

Beiträge zur Sensorik redox-aktiver Gase

Dissertation

Bernhard Kamp

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung

Stuttgart

2002

Beiträge zur Sensorik redox-aktiver Gase

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde
eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Bernhard Kamp

aus Lemgo

Hauptberichter Prof. Dr. J. Maier

Mitberichter Prof. Dr. E. Roduner

Tag der mündlichen Prüfung 6.9.2002

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung

Stuttgart

2002

it's the little things that kill

tearing at my brains again

aus dem Song „Little Things“ von Bush

Nicht nur der Teufel, auch die Wahrheit steckt im Detail.

Rolf Hochhuth

Abstract	1
1 Einleitung und Zielsetzung.....	5
2 Grundlagen	8
2.1 Grundbegriffe der Sensorik.....	8
2.1.1 Begriffe und Definitionen.....	8
2.1.2 Prinzipien von Gassensoren.....	9
2.2 Chemische Diffusion von Sauerstoff in Zinndioxid.....	15
2.2.1 Materialeigenschaften und Kristallstruktur des Zinndioxids.....	15
2.2.2 Die Defektchemie des Zinndioxids.....	16
2.2.3 Theorie des Transports im Festkörper, Selbstdiffusionskoeffizienten von Defekten	20
2.2.4 Theorie der chemischen Diffusion von Sauerstoff in Zinndioxid.....	22
2.2.5 Chemische Diffusion ohne Berücksichtigung interner Defektreaktionen.....	24
2.2.6 Chemische Diffusion unter Berücksichtigung von internen Defektreaktionen.....	26
2.2.7 Der Austausch von Sauerstoff an Metalloxid-Oberflächen.....	28
2.2.8 Experimentelle Methoden zur Bestimmung von chemischen Diffusionskoeffizienten	30
2.2.9 Eindimensionale Diffusion aus einer erschöpflichen Quelle.....	32
2.2.10 Lösungen von Diffusionsgleichungen.....	33
2.3 Elektronenspinresonanzspektroskopie.....	37
2.3.1 Relaxation, Signalsättigung und Linienbreiten.....	37
2.3.2 Spinresonanz an Mehrelektronensystemen im kristallinen Festkörper.....	40
2.4 Drift bei Taguchi-Sensoren	44
2.5 Protonenleitende Perowskite als Elektrolyte für amperometrische Stickoxidsensoren.....	46
2.5.1 Die Perowskitstruktur, Protonenleitung in Perowskiten	46
2.5.2 Thermodynamik und Kinetik von elektrochemischen Reaktionen.....	47
2.5.3 Die Detektion von Stickoxiden mit amperometrischen Sensoren	49
2.5.4 Beispiele von auf Protonenleitern basierenden Sensoren.....	52
3 Experimentelles.....	53
3.1 Chemische Diffusion von Sauerstoff in SnO₂	53
3.1.1 Präparation von SnO ₂ -Einkristallen	53
3.1.2 Chemische Zusammensetzung der Proben	54
3.1.3 Probenbearbeitung.....	56
3.1.4 Leitfähigkeits-Relaxationsexperimente.....	56
3.1.5 Elektronenspinresonanz-Experimente.....	58
3.2 Protonenleitende Perowskite als Elektrolyte für amperometrische Stickoxidsensoren.....	61
3.2.1 Präparation der Perowskit-Keramiken	61
3.2.2 Präparation der Elektroden, Wasser-Beladung des Elektrolyten.....	62
3.2.3 Polarisations- und EMK-Messungen	64
3.2.4 Leitfähigkeitsmessungen	66

3.2.5 Thermogravimetrische Untersuchungen an BCN-Proben.....	66
3.2.6 Infrarot-Reflektionsmessungen an BCN-Proben	67
4 Ergebnisse und Diskussion	68
4.1 Chemische Diffusion von Sauerstoff in Zinndioxid	68
4.1.1 Leitfähigkeitsmessungen	68
4.1.2 ESR-Relaxationsexperimente	77
4.1.3 Vergleich der Diffusionskoeffizienten aus ESR- und Leitfähigkeitsexperimenten, Orientierungsabhängigkeit	81
4.1.4 Chemische Diffusionskoeffizienten bei variierenden Dotiergehalten von redox- aktiven Substanzen.....	82
4.1.5 Bestimmung von Elektronenkonzentrationen und von Gleichgewichtskonstanten der Trapping-Gleichgewichte.....	86
4.1.6 Vergleich der gemessenen Diffusionskoeffizienten mit theoretischen Rechnungen	89
4.1.7 Interpretation der Abhängigkeit der Elektronenkonzentration von der Probenvorbehandlung	93
4.1.8 Vergleich gemessener Diffusionskoeffizienten mit Literaturdaten	99
4.1.9 Driftprozesse bei Taguchi-Sensoren	101
4.2 Protonenleitende Perowskite als Elektrolyte für amperometrische Stickoxidsensoren.....	106
4.2.1 Auswahl eines geeigneten Elektrolytmaterials	106
4.2.2 Verhalten unterschiedlich präparierter Platinelektroden auf BCN	107
4.2.3 Ionische und elektronische Leitfähigkeiten der BCN-Keramik.....	110
4.2.4 EMK-Messungen	113
4.2.5 Polarisationsexperimente an Platinelektroden	117
4.2.6 Polarisationsexperimente an Goldelektroden	125
4.2.7 Bleibende Veränderungen der Elektrodeneigenschaften durch Stickoxide	126
4.2.8 Diskussion der Ursachen für die beobachtete Stickoxidselektivität	130
4.2.9 Mechanische Eigenschaften des Elektrolyten.....	131
4.2.10 Bewertung der Anwendbarkeit des BCN bzw. anderer perowskitischer Protonenleiter als Elektrolyt für amperometrische Sensoren	132
4.2.11 Relevanz der Polarisationsmessungen für die Brennstoffzellenanwendung	133
5 Zusammenfassung.....	135
Literatur	139
Danksagung	148
Lebenslauf.....	149
Anhang.....	150
A.1 Die Kröger-Vink-Notation	150
A.2 Materialparameter des Zinndioxids.....	151
A.3 Materialparameter des Barium-Calcium-Niobats $Ba(Ca_{0.39}Nb_{0.61})O_{2.91} \cdot xH_2O$ (BCN).....	152

A.4	<i>MAPLE[®]-Programm zur Erstellung einer Regressionsgleichung für die Anpassung von Diffusionskoeffizienten bei Verwendung der Stabgeometrie</i>	153
A.5	<i>Ergänzende Informationen zu EMK-Berechnungen in Abschnitt 2.5.2.....</i>	154
A.6	<i>Effektive Massen der Elektronen im Leitungsband des Zinndioxids.....</i>	155
A.7	<i>Experiment zur Reproduzierbarkeit des dritten Leitfähigkeits-Relaxationsvorgangs</i>	155
A.8	<i>ESR-Experimente an stark Eisen-dotierten Proben</i>	156
A.9	<i>Änderung der Konzentration von Elektronenlöchern in Perowskiten bei Einbau von Wasser</i>	157
	Symbolverzeichnis.....	158

ABSTRACT

Chemical Diffusion of Oxygen in Tin Dioxide

Taguchi-type sensors have found widespread use for the detection of redox-active gases. Most of these devices are based on tin dioxide $\text{SnO}_{2-\delta}$, an n-type (electron) conductor. A major drawback of Taguchi-sensors is their tendency to exhibit signal-drift. This effect can largely be attributed to conductivity changes caused by the material's varying degree of oxygen excorporation. In this reaction a regular oxygen ion O_O leaves the material and oxygen vacancies $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ and electrons e' are generated (the latter giving rise to the n-type conductivity) $\text{O}_\text{O} \rightleftharpoons \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} + 2e' + 1/2 \text{O}_2$. In the bulk of the material, these defects are transported by chemical diffusion. The latter is thereby of great importance for the kinetics of the processes which cause signal drift of Taguchi sensors. However, there have been no systematic investigations regarding the dependence of the respective chemical diffusion coefficient D^δ on temperature, oxygen partial pressure, dopant content and crystal orientation (tetragonal rutile structure). In this work, these aspects were investigated since they are of fundamental importance for the understanding of drift processes in Taguchi sensors. The results of these investigations were evaluated in the context of the sensor.

The first method employed for measuring chemical diffusion coefficients was that of conductivity relaxation. In this technique, the conductivity of a single crystal is monitored in situ after a sudden change in oxygen partial pressure. It was found that the conductivity response was far more complex than expected from the standard defect model. Instead of just a single relaxation process, three such processes were found, each on a different time scale. Examining the conductivity's dependence on oxygen partial pressure and on sample thickness, it was concluded that the first (fastest) process cannot be attributed to the chemical diffusion of oxygen. Since the relative change in conductivity was found to decrease with increasing sample thickness, it was concluded that it was an effect originating from the sample's surface. The second relaxation process was attributed to chemical diffusion of oxygen. This was done by examining the conductivity's dependence on oxygen partial pressure and the relationship between relaxation time and sample-thickness. For the third process it was observed that it changed the conductivity in the same direction as the preceding chemical diffusion of oxygen. As a consequence, the overall change in conductivity was larger than the value expected from a simple defect model.

In order to confirm that the second relaxation process could be attributed to chemical diffusion of oxygen, an additional relaxation technique - EPR-relaxation - was employed. This ex-situ method uses electron paramagnetic resonance (EPR) to monitor the concentration of a redox-active dopant (i.e. iron(III) Fe_{Sn}' or manganese(IV) Mn_{Sn}) after a sudden change in oxygen partial pressure. A relaxation process was observed which has a relaxation time matching that of the second relaxation process in conductivity relaxation experiments. It was thus confirmed that this second process can indeed be attributed to chemical diffusion of oxygen. As in the conductivity experiments, an additional, slower process was also found with the EPR method. Since EPR yields a signal that is averaged over the entire bulk of the sample, it can be concluded that this slow process is not a surface effect (From the conductivity experiments alone this conclusion could not be drawn.). It must therefore result from a complication in the defect chemistry of SnO_2 . As cause for this effect the following was suggested: Tin vacancies V_{Sn}'''' which are formed by the Schottky equilibrium can act as electron donors according to $\text{V}_{\text{Sn}}'''' \rightleftharpoons \text{V}_{\text{Sn}}^{(4-v)'} + ve'$. The Schottky equilibrium thus influences the concentration of electrons. Defect models based on this

assumption yield a stronger oxygen partial pressure dependence of the conductivity than models neglecting partial ionization of Schottky defects. This is in agreement with experimental observations from conductivity and EPR-experiments.

A significant dependence of the chemical diffusion coefficient on crystal orientation or content of dopants was not found. For the temperature dependence of the chemical diffusion coefficient D^δ the following relationship was determined:

$$D^\delta = \exp(-3.9 \pm 1.8) \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \exp\left(-\frac{(1.1 \pm 0.2) \text{eV}}{kT}\right).$$

Internal redox reactions exhibit a significant influence on the velocity of chemical diffusion in oxides. An example is the equilibrium between iron(III) ($\text{Fe}_{\text{Sn}'}$) and iron(II) ($\text{Fe}_{\text{Sn}''}$) in tin dioxide: $\text{Fe}_{\text{Sn}'} + e' \rightleftharpoons \text{Fe}_{\text{Sn}''}$. Reactions of this type can slow down chemical diffusion drastically (trapping effect). To investigate this for the case of SnO_2 , a model describing the dependence of the chemical diffusion coefficient on the electron concentration was used. A "simple" defect model was assumed, taking only oxygen vacancies, electrons and the internal redox-reactions of dopants into account. Partial ionization of Schottky defects was neglected. For a quantitative description, equilibrium constants of relevant trapping-equilibria were required and could be determined using a combined EPR- and conductivity-method. The following standard free enthalpies were obtained: $\text{Fe}_{\text{Sn}'}/\text{Fe}_{\text{Sn}''}$: 0.35 eV, $\text{Mn}_{\text{Sn}^x}/\text{Mn}_{\text{Sn}'}$: 0.76 eV, $\text{Cr}_{\text{Sn}^x}/\text{Cr}_{\text{Sn}'}$: 0.86 eV (This standard free enthalpy is usually referred to as the distance between the respective levels in the band gap and the conduction band.). Using these values, the model yielded a significant dependence of the chemical diffusion coefficient on electron concentration. This result was compared with relaxation experiments which were carried out in a wide range of oxygen partial pressures (7×10^{-17} atm to 1 atm) corresponding to a large variation in electron concentration. Contradicting the "simple" defect model, the experimental chemical diffusion coefficient was not found to vary significantly with electron concentration. This can also be explained by the presence of redox-active tin vacancies which act as additional traps for electrons.

The above mentioned temperature dependence of the chemical diffusion coefficient D^δ was used to predict chemical diffusion coefficients for typical operating temperatures of Taguchi sensors. It needs to be considered that the crystals used in this work and actual Taguchi sensors will differ in type and concentration of their respective dopants. However, the observation that the chemical diffusion coefficient did not vary with electron concentration or dopant type or concentration can be used to derive the following conclusion: The chemical diffusion coefficients measured in this work are the lower limits of the values that will be found in other samples with different dopant contents. Using the relationship $\tau = L_c^2 / 2D^\delta$ it is thus possible to estimate upper limits for characteristic times τ at which drift processes decay (L_c = characteristic length, in this case i.e. the radius of a SnO_2 grain in the sensor). For this calculation, it is assumed that the chemical diffusion is rate determining for the drift-process. However, the characteristic times calculated from the chemical diffusion coefficients are much shorter than those reported for actual sensors. As cause for this it is proposed that the surface exchange reaction of oxygen is rate determining for the drift process and not chemical diffusion.

Proton Conducting Perovskites as Electrolytes for Amperometric Nitrous Oxide Sensors

Amperometric sensors detect gases by measuring the electronic current generated by an electrochemical reaction. The second part of this work investigates whether proton conducting perovskites can be used as solid-state electrolytes for amperometric sensors for the detection of nitrous oxides.

In order to select a suitable material, the properties of four perovskites were investigated: a barium cerate $\text{Ba}(\text{Y}_{0.15}\text{Ce}_{0.85})\text{O}_{2.93}$, a barium stannate $\text{Ba}(\text{Y}_{0.33}\text{Sn}_{0.66})\text{O}_{2.84}$, a barium zirconate $\text{Ba}(\text{Y}_{0.1}\text{Zr}_{0.9})\text{O}_{2.95}$ and a barium calcium-niobate $\text{Ba}(\text{Ca}_{0.39}\text{Nb}_{0.61})\text{O}_{2.91}$ (BCN). The barium cerate and barium stannate were found to be unsuitable since they were not sufficiently stable in air. The barium zirconate was found to be very difficult to handle due to its brittleness. The barium calcium-niobate was thus selected because of its stability in air and its superior mechanical properties compared to the barium zirconate.

Prior to this work there was little knowledge on the influence of grain boundaries on the electronic and protonic conductivities of BCN. This however is of significant importance for sensor applications since the electronic conductivity short-circuits the electrochemical cell. By means of the DC four point method, it was found that the protonic conductivity was strongly reduced by grain boundaries (bulk conductivity at 250°C: $8.8 \times 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, total conductivity of the ceramics: $8.6 \times 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$). The electronic conductivity, on the other hand, was not influenced detectably by the grain boundaries. It can thus be concluded that the electronic transference number of BCN ceramics is higher than the value expected from investigations of bulk properties only. At 500°C for example, it is found that the electronic transference number reaches 20%. The material can thus be regarded as a mixed conductor at this temperature, which restricts its usefulness as a solid electrolyte.

Polarisation experiments were conducted using platinum- and gold-electrodes on BCN in different atmospheres (moist argon atmosphere as well as O_2 , CO, NO and NO_2 containing atmospheres). At appropriate potentials, nitrous oxides could be reduced selectively on both electrodes. The selectivity was found to be temperature-dependent. At 350°C and below the selectivity towards NO_2 is quite high, but drops considerably above this temperature. Similar to the behavior in the presence of NO_2 , an electrochemical reduction is observed when NO is added to the test gas. The selectivity towards nitrous oxides is most likely due to the superficial decomposition of BCN in the presence of these gases: Using infrared spectroscopy in the reflectance mode, the formation of nitrates could be detected on BCN after exposure to NO_2 . Carbon monoxide did not cause a noticeable electrochemical reduction or oxidation. However, a strong cross-sensitivity towards hydrogen was found. As would be expected, the oxidation of H_2 yields higher current densities on platinum electrodes than on gold electrodes.

Providing a thermodynamically defined reference potential turned out to be difficult. In measurements using H_2 - and O_2 -concentration cells with platinum electrodes, deviations from the Nernst voltage were found. In oxygen atmospheres the deviations turned out to be stronger than in hydrogen atmospheres. The deviations could not be explained by electronic conductivity or thermovoltages only. Additional electrochemical reactions of unknown nature must influence the potential. This is not surprising, however, since the polarisation experiments have shown that the electrochemical activity of oxygen is quite low. This finding did not have an adverse effect on the polarisation experiments conducted in this work since it was found that a sufficiently constant (though not thermodynamically defined) reference potential could be provided using a platinum-air electrode.

The mechanical and chemical stability of BCN was found to be low. One problem was that the material became brittle after some time of use. The most probable reason for this is the formation of cavities as reported by Schober et al. This effect is caused by gaseous hydrogen. Additionally, it was found that the material is thermodynamically unstable against

the decomposition into earth alkaline nitrates. However, it was observed that this reaction proceeds very slowly after a thin reaction layer (about 5-10 monolayers) has been generated. Whether this passivation is sufficient to ensure that the material can be practically applied, needs to be examined closely.

In a final evaluation, it was concluded that the utilization of a proton conducting perovskite for the detection of nitrous oxides is promising, if selectivity enhancement by formation of earth alkaline nitrates is used. The resulting amperometric sensors can have a simpler construction than the ones presently in application. However, to achieve this goal, perovskites with improved properties over BCN will be needed. Especially important in this respect are improvements in mechanical and chemical stability as well as a reduction in electronic conductivity.

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

In der Technik werden zunehmend elektronische Regelungen angewendet, für die zur Bereitstellung der Eingangsgrößen Sensoren notwendig sind. Sensoren finden daher starkes Interesse in Forschung und Industrie. Zahlreiche Gase wie z.B. CO, H₂, Stickoxide oder Kohlenwasserstoffe lassen sich mit chemischen Gassensoren anhand von Reduktions- bzw. Oxidationsreaktionen detektieren. Die redox-Eigenschaften der nachzuweisenden Gase werden auch von den im Folgenden betrachteten amperometrischen Sensoren und resistiven Sensoren vom Taguchi-Typ benutzt. Diese Arbeit befaßt sich mit zwei Themenblöcken, die für diese beiden Sensorprinzipien relevant sind:

Zum einen wird die chemische Diffusion von Sauerstoff im häufigsten Basismaterial der Taguchi-Sensoren - dem Zinndioxid - betrachtet. Diese Eigenschaft ist von Bedeutung für das Driftverhalten dieser Sensoren. Zum anderen werden perowskitische Protonenleiter in Hinblick auf ihre Eignung als Elektrolyt amperometrischer Gassensoren untersucht. Diese beiden Sensorprinzipien lassen sich für die Detektion von Stickoxiden und anderer redox-aktiver Gase verwenden. Insbesondere bei den Untersuchungen an den perowskitischen Protonenleitern wird die Detektion von Stickoxiden von großer Relevanz sein.

Anwendungen von Stickoxidsensoren

In den vergangenen Jahren wurde die Entwicklung von Stickoxidsensoren besonders stark vorangetrieben /Men00, Yam94/. Stickoxidsensoren werden für die Überwachung von Verbrennungsvorgängen und bei der Verfolgung des Stickoxidgehaltes in der Luft benötigt. Bei Kraftfahrzeugen muß in Hinblick auf steigende Rohölpreise und den Klimaschutz ein möglichst geringer Verbrauch an Kraftstoff angestrebt werden. Dies kann erreicht werden, indem die Motoren möglichst mager betrieben werden, das heißt bei einem möglichst hohen Luft-Kraftstoff-Verhältnis. Der damit verbundene erhöhte Stickoxid-Ausstoß soll durch geeignete Abgasnachbehandlungsverfahren (Speicher-Katalysator, "Selective Catalytic Reduction") vermindert werden, um auch zukünftige strengere Abgasnormen erfüllen zu können. Für letztere Verfahren werden jedoch geeignete Stickoxidsensoren zur Überwachung und Steuerung benötigt /Wei00/.

Sensoren zur Bestimmung des Stickoxidgehalts in der Luft finden heute bereits Verwendung bei der Steuerung von Automobil-Klimaanlagen. Sie werden hier benötigt, um den Schadstoffgehalt im Fahrzeuginnenraum gering halten zu können. Angestrebt sind auch Anwendungsfelder wie die Smog-Warnung in Städten und die Lüftungssteuerung in Tunneln /Pij99/.

Taguchi-Sensoren und chemische Diffusion von Sauerstoff in Zinndioxid

Für die Messung des atmosphärischen Stickoxidgehalts werden häufig Taguchi-Sensoren benutzt. Diese Sensoren bestehen aus einer beheizbaren porösen Schicht eines halbleitenden Oxids wie dem Zinndioxid. Diese Schicht ändert ihren Widerstand in Gegenwart reduzierender oder oxidierender Gase (resistives Meßprinzip). Der Sensortyp hat den Vorteil, sehr empfindlich und preisgünstig in der Herstellung zu sein. Durch geeignete Wahl der Arbeitstemperatur und der Dotierung lassen sich die Selektivitäten für bestimmte Gase steigern /McA87, Göp91/.

Ein Problem stellt jedoch die Neigung dieses Sensortyps zur Signaldrift dar. Dieses Problem kann auf Änderungen in der Stöchiometrie des Zinndioxids SnO_{2-δ} zurückgeführt werden. Die Leitfähigkeit der Substanz geht auf ihren Sauerstoffmangel zurück. Der Ausbau

von Sauerstoff aus dem stöchiometrischen Material SnO₂ hinterläßt Sauerstoffleerstellen und Leitungselektronen /Mai88, Miz90, Li92/. Letztere bewirken die Leitfähigkeit des Materials. Der Ausgleich von Gradienten in der Sauerstoff-Stöchiometrie erfolgt durch chemische Diffusion von Sauerstoff. Chemische Diffusion ist daher von grundlegender Bedeutung für durch Stöchiometrie-Änderungen ausgelöste Leitfähigkeits-Änderungen des Materials, wie sie bei der Drift von Taguchi-Sensoren auftreten. Trotz der großen technischen Relevanz dieses Prozesses gibt es jedoch bisher keine bekannten systematischen Ansätze zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von Temperatur und Dotiergehalt des Materials.

Chemische Diffusion von Sauerstoff in Oxiden wurde erstmals von Carl Wagner /Wag33, Wag75/ im Zusammenhang mit Anlaufprozessen bei Metallen modelliert. Im Falle des Zinndioxids ist der Vorgang als gemeinsamer Transport von Sauerstoffleerstellen und Leitungselektronen zu verstehen. In jüngerer Zeit wurde die Wagnersche Theorie der chemischen Diffusion dahingehend erweitert, daß auch chemischer Transport modelliert werden kann, wenn für die transportierten Defekte interne Quellen und Senken existieren /Mai93/. Beispielsweise kann ein Eisen(III)-Ion in einem Oxid als eine Senke für Leitungselektronen betrachtet werden, wenn es in ein Eisen(II)-Ion übergehen kann. Dies wirkt sich in einer Verlangsamung der chemischen Diffusion aus und wird als "Trappingeffekt" bezeichnet.

Im Rahmen dieser Arbeit wird der chemische Diffusionskoeffizient des Sauerstoffs in Zinndioxid als Funktion der Temperatur gemessen. Für diese Untersuchungen werden Einkristalle des SnO₂ verwendet, um eine definierte Geometrie zur Verfügung zu haben. Da das SnO₂ in der anisotropen Rutilstruktur kristallisiert, ist zu betrachten, ob der chemische Diffusionskoeffizient richtungsabhängig ist. Aus dem Einfluß des Sauerstoff-Partialdrucks auf den chemischen Diffusionskoeffizienten lassen sich Rückschlüsse auf den Einfluß interner Defektreaktionen (Trappingeffekt) auf den chemischen Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffs ziehen. Daher wird diese Partialdruckabhängigkeit experimentell aufgenommen und mit Modellrechnungen verglichen. Ergänzend dazu wird der Einfluß von Art und Konzentration redox-aktiver Dotierungen untersucht. Die gefundenen Daten für den chemischen Diffusionskoeffizienten werden im Kontext der Taguchi-Sensoren bewertet, um somit ein besseres Verständnis des Driftprozesses bei diesen Sensoren zu erlangen.

Amperometrische Sensoren zur Stickoxid-Detektion auf Basis von protonenleitenden Perowskiten

Im zweiten Teil der Arbeit wird als ein weiterer wichtiger Sensortyp der amperometrische Sensor für redox-aktive Gase behandelt. Beim amperometrischen Prinzip wird das Gas anhand eines Stromflusses detektiert, der durch eine elektrochemische Reaktion entsteht. Diese findet in der Regel an der Dreiphasengrenze zwischen einem Festkörperelektrolyten (das heißt einem Ionenleiter), der Elektrode und dem Meßgas statt. Im Falle der Stickoxid-Detektion an einem Protonenleiter als Elektrolyten wäre z.B. folgende Reaktion denkbar: $\text{NO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$. Amperometrische Sensoren erlangen zunehmend technische Bedeutung in der Gassensorik, so etwa als Sauerstoff- oder Stickoxidsensoren für das Abgas von Verbrennungsmotoren /Kle91, Som95/. Die größte Schwierigkeit bei der Detektion von Stickoxiden ist die Querempfindlichkeit zum Sauerstoff. Für die Anwendung bei der Sensorik von Verbrennungsabgasen wurde von Somov et al. /Som95/ ein Sensorprinzip vorgeschlagen, welches dieses Problem durch die Verwendung von zwei Arbeitselektroden löst. Dieses Prinzip ist inzwischen zur Serienreife gelangt. Diese Sensoren haben jedoch den Nachteil, vergleichsweise komplex im Aufbau zu sein und eine aufwendige Auswerteelektronik zu benötigen.

Protonenleitende Perowskite sind in den vergangenen Jahren sehr intensiv untersucht worden. Bei diesen Materialien werden durch eine geeignete Akzeptor-Dotierung Sauerstoffleerstellen geschaffen, die in befeuchteter Atmosphäre durch Einlagerung von

Wasser aufgefüllt werden können. Die dabei entstehenden protonischen Defekte (OH⁻-Ionen) bewirken die Protonenleitfähigkeit dieser Materialien /Kre98/. Vertreter dieser Substanzklasse sind Yttrium-dotiertes Bariumcerat, Yttrium-dotiertes Bariumzirkonat oder Calcium-dotiertes Barium-Calcium-Niobat. Auf diesem Gebiet existieren umfangreiche Grundlagenuntersuchungen zur Thermodynamik des Wassereinbaus und der Protonenleitfähigkeit verschiedener Materialien (siehe z. B. /Kre99, Boh99/).

Der wichtigste Vorteil dieser Materialien ist, daß sie ihre protonenleitenden Eigenschaften auch bei Anwendungstemperaturen von über 100°C behalten. Bei diesen Temperaturen sind die bisher benutzten protonenleitenden Polymer-Elektrolyte nicht verwendbar. Diese Materialien erhalten ihre protonische Leitfähigkeit durch flüssiges Wasser, das in Form einer mikroskopisch in dem Material verteilten Phase vorliegt. Das Wasser kann das Material schon bei vergleichsweise geringer Temperatur verlassen. Potentielle Anwendungen der Perowskite sind Elektrolyte für Brennstoffzellen und Wasserstoff-Separationsprozesse /Kre97, Nor99/. Auch die Anwendung als Elektrolyt für elektrochemische Sensoren ist Gegenstand aktueller Forschungen /Iwa91, Le00, Kat00/.

Bisher wurde jedoch nicht untersucht, ob sich perowskitische Protonenleiter als Elektrolyte für Stickoxidsensoren eignen. Dafür müssen zunächst Voruntersuchungen gemacht werden, um einen geeigneten Perowskit auszuwählen. Mit diesem Material werden Polarisationsmessungen in verschiedenen Gasatmosphären durchgeführt. Hierbei wird die Potential-Abhängigkeit des durch elektrochemische Reaktionen hervorgerufenen Stromflusses vermessen. Die Gasatmosphären enthalten neben Sauerstoff und Stickoxiden auch weitere potentiell störende Gase wie Wasserstoff oder Kohlenmonoxid. Ergänzend dazu muß die Stabilität des Elektrolyten unter Einsatzbedingungen und der Einfluß elektronischer Überführung bei Verwendung von Perowskit-Keramiken betrachtet werden. Abschließend wird bewertet, ob der Einsatz perowskitischer Protonenleiter in der Technik aussichtsreich erscheint.

2 GRUNDLAGEN

2.1 Grundbegriffe der Sensorik

2.1.1 Begriffe und Definitionen

Für den Begriff "Sensor" gibt es keine einheitliche Definition. Das IEC (International Engineering Consortium) schlägt folgende Formulierung vor: "Ein Sensor ist das primäre Element einer Meßkette, das eine variable Eingangsgröße in ein geeignetes Meßsignal umsetzt" /Schau92/.

Gassensoren dienen der Bestimmung der Konzentration einer oder mehrerer Komponenten von Gasgemischen. Sie finden Anwendungen unter anderem auf dem Gebiet der Verfolgung der Luftverschmutzung, als Abgassensoren zur Regelung und Überwachung von Verbrennungsmotoren oder Feuerungsanlagen, als Brandmelder oder als Atemsensoren für medizinische Zwecke /Göp91/.

Für Gassensoren gelten vielfältige Anforderungen, die oft nicht alle gleichzeitig erfüllt werden können. So sollen Sensoren einerseits möglichst genau, empfindlich, langlebig, driftstabil und selektiv für eine bestimmte Komponente des Analyten sein. Andererseits müssen in der Regel wirtschaftliche Aspekte beachtet werden. Dies betrifft neben den reinen Material- und Herstellungskosten auch den Aufwand, der für die Weiterleitung und Auswertung des Signals notwendig ist.

Im Folgenden werden einige Begriffe definiert, die die Qualität von Sensoren charakterisieren. Eine vollständigere Betrachtung zu diesem Thema findet sich unter /Tab90/.

Unter dem Begriff Genauigkeit ε versteht man die Differenz zwischen dem wahren Wert X_w der Ausgangsgröße und dem von einem Sensor angezeigten Wert X . Häufig wird die relative Genauigkeit bezogen auf den Vollausschlag X_{voll} des Sensors angegeben, so daß sich folgende Beziehung ergibt

$$\varepsilon = \frac{X - X_w}{X_{voll}} \quad . \quad (2.1)$$

Der Begriff Sensitivität bezeichnet das inkrementale Verhältnis zwischen der Eingangsgröße Y (z. B. eine zu messende Konzentration) und der Ausgangsgröße X des Sensors:

$$S = \frac{dX}{dY} \quad (2.2)$$

Der Definition von Kaiser /Kai72/ folgend, wird ein Sensor (-system) als "selektiv" bezeichnet, wenn sich mehrere im Analyten befindlichen Komponenten unabhängig voneinander bestimmen lassen. Ein Sensor (-system) verhält sich "spezifisch" wenn es nur auf eine Komponente des Analyten reagiert. Allerdings werden diese Begriffe in der Praxis selten exakt verwendet. Für die Selektivität gibt es je nach Art des Sensors unterschiedliche mathematische Ausdrücke. Eine auf einer Matrix von partiellen Sensitivitäten beruhende einheitliche mathematische Definition der Begriffe Sensitivität und Selektivität wird von Kaiser /Kai72/ vorgeschlagen.

Als "Drift" bezeichnet man:

a) eine zeitliche Änderung der Sensitivität S , die nicht auf eine Änderung einer Eingangsgröße Y zurückgeht. Die Ansprechzeit des Sensors kann herangezogen werden, um ein genaueres Kriterium für die Unterscheidung zwischen Drift und Ansprechverhalten des Sensors zu bilden /Mai00a/. Drift ist demnach eine Änderung der Sensitivität, die zu einer Zeit auftritt, die groß gegenüber der Ansprechzeit des Sensors ist.

b) im Falle $Y = 0$ eine Änderung der Ausgabegröße (Basisliniendrift)

Drift ist ein sehr häufiges Problem in der Sensorik. Sie kann die Folge von der Vergiftung des Sensors mit unerwünschten Stoffen sein. Kurzzeitige Drifteffekte können auch innerhalb einer Equilibrierzeit nach dem Einschalten des Sensors auftreten. Häufig müssen Drifteffekte manuell oder mit Hilfe der nachgeschalteten Auswerteelektronik korrigiert werden. Dies kann mit Hilfe von Referenzmessungen an bekannten Zusammensetzungen des Analyten geschehen /Göp91/.

2.1.2 Prinzipien von Gassensoren

Im Folgenden sollen ohne Anspruch auf Vollständigkeit einige der wichtigsten Prinzipien von Gassensoren geschildert werden. Die für redox-aktive Gase verwendbaren Sensoren vom Taguchi- und amperometrischen Typ werden dabei ausführlich behandelt, da die Ergebnisse dieser Arbeit für diese beiden Prinzipien relevant sind.

Kalorimetrische Sensoren

Kalorimetrische Sensoren nutzen in der Regel die Reaktionswärme aus, die bei der Verbrennung der nachzuweisenden Gase entsteht. Das bekannteste Beispiel ist der in Abbildung 2.1a dargestellte Pellistor-Sensor, der aus einem gewundenen Platindraht besteht, welcher von einem Keramik-Pellet umgeben wird. Der Draht dient einerseits als Heizung und andererseits durch seinen temperaturabhängigen Widerstand der Temperaturmessung. Das Pellet ist mit einer katalytisch aktiven Schicht versehen. Auf dieser reagieren brennbare Gase wie z.B. Methan unter Wärmeentwicklung mit dem Luftsauerstoff, wodurch das Pellet zusätzlich erwärmt wird. Dies kann auf zwei Wegen nachgewiesen werden: Entweder durch die Erhöhung des Widerstands der Platin-Wendel bei konstanter Heizleistung oder durch die verringerte Heizleistung, die zur Aufrechterhaltung einer konstanten Temperatur notwendig ist. Vorteilhaft an diesem Sensortyp sind seine geringen Kosten. Jedoch sind Pellistor-Sensoren wenig selektiv und die Vergiftung der Katalysator-Schicht kann zu einem Nachlassen der Empfindlichkeit führen /Jon91/.

Chemisch sensitive Feldeffekttransistoren (ChemFET)

Das Prinzip eines chemisch sensitiven Feldeffekttransistors ist in Abbildung 2.1b dargestellt. Der Feldeffekttransistor basiert auf einem p-leitenden Silizium-Substrat, in das zwei n-leitende Bereiche (Source und Drain) eingebracht sind. Die Strecke aus p-leitenden Material, welche zwischen Source und Drain liegt, ist zunächst mit einer isolierenden Schicht aus SiO_2 und dann mit einer Elektrode (Gate) bedeckt. Wenn zwischen Source und Drain eine Spannung angelegt wird, kann zunächst kein Strom fließen, da zumindest einer der beiden dazwischenliegenden pn-Übergänge blockierend wirkt. Legt man jedoch ein positives Potential an das Gate an, so werden in der Randschicht des Substrats die Löcher angereichert und die Elektronen angereichert. Ist das Potential groß genug, so kommt es in der Randschicht zur "Inversion". Das heißt die Elektronen werden Majoritätsladungsträger und die Randschicht wird n-leitend. Dadurch wird ein Stromfluß zwischen Source und Gate möglich.

Bei einem ChemFET ist das Gate mit einem für die nachzuweisende Spezies selektiven Adsorbens belegt (bzw. das Gate selbst ist das Adsorbens). Die adsorbierten Gasmoleküle erzeugen bzw. besitzen ein Dipolmoment. Dieses wiederum bewirkt eine Änderung des effektiven Gate-Potentials und wirkt damit auf Ausdehnung und Elektronenkonzentration der Inversionsrandschicht. So wird der Stromfluß bei konstantem äußeren Potential von der Konzentration der nachzuweisenden Spezies abhängig. In der Praxis wird jedoch meist die für konstanten Stromfluß notwendige Potentialänderung gemessen. Ein einfaches Beispiel ist ein ChemFET, der mit einem Rhodium-Gate ausgestattet ist und als Wasserstoff-Sensor verwendet werden kann /Lun75/. Wasserstoff kann durch das Rhodium hindurch diffundieren und so bis zur SiO₂-Oberfläche gelangen. Infolge der Adsorption des Wasserstoffs an der Rh/SiO₂-Grenzfläche bildet sich ein Dipolfeld, das das Signal beeinflusst. Vorteilhaft an ChemFETs ist ihre hohe Empfindlichkeit und ihre vielfältige Verwendbarkeit bei Nutzung verschiedener Adsorbentien /Lun91/.

Massensensitive akustische Sensoren

Massensensitive Sensoren beruhen auf akustischen Schwingungen, die mit Hilfe eines elektrischen Wechselfelds in oder auf einem piezoelektrischen Substrat angeregt werden. Gase werden anhand der Massenzunahme nachgewiesen, die eintritt, wenn sie auf der Oberfläche des Substrats oder auf einer aufgetragenen Beschichtung adsorbiert werden. Dies kann sich auf die Frequenz akustischer Schwingungen oder auf die Laufzeit akustischer Wellen auswirken. Man unterscheidet zwischen Sensoren die auf Bulk-akustischen Wellen (BAW) und Oberflächen-Wellen (SAW) basieren. Vorteilhaft an solchen Sensoren ist ihre sehr hohe Empfindlichkeit und die Möglichkeit, Selektivitäten durch geeignete Adsorbentien zu steuern. Allerdings neigen diese Sensoren zur Drift infolge von Verschmutzungseffekten /Nie91/.

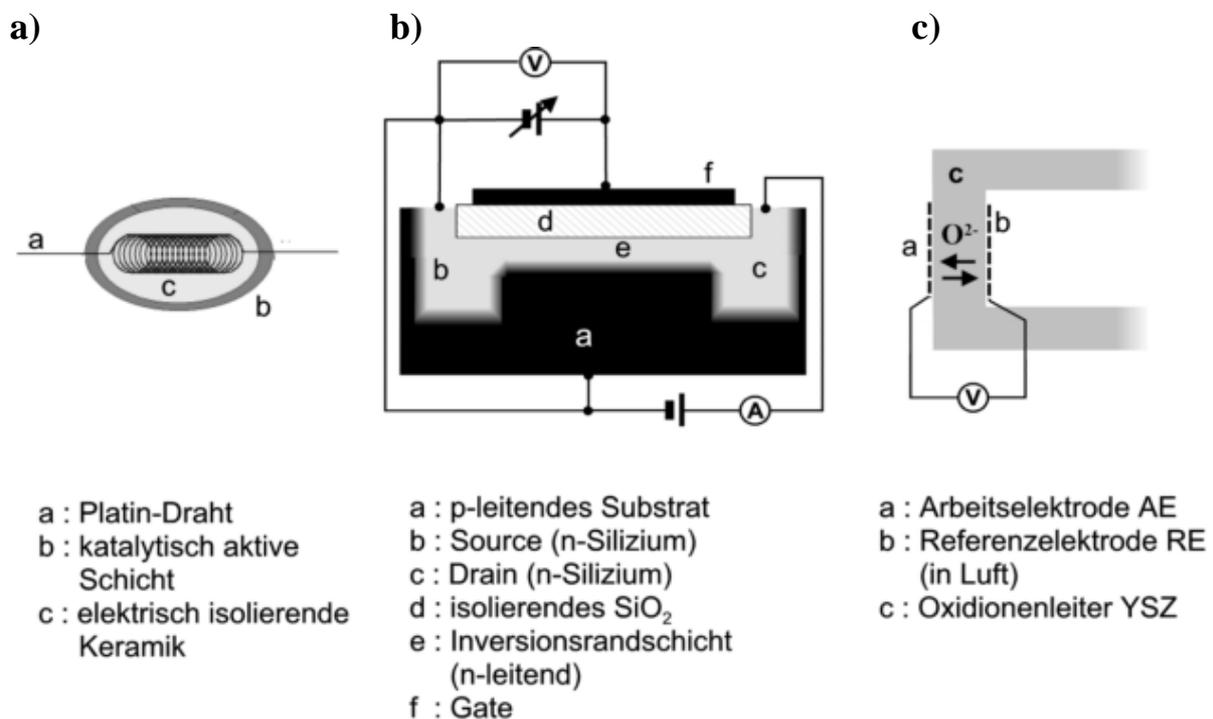


Abbildung 2.1: Gassensorprinzipien: a) Pellistor-Sensor, b) chemisch sensitiver Feldeffekttransistor ChemFET, c) Lambdasonde (Potentiometrischer Sauerstoff-Sensor)

Bulk-resistive Sensoren

Bulk-resistive Sensoren finden vor allem als bei hohen Temperaturen einsetzbare Sauerstoffsensoren Verwendung. Materialien wie SrTiO_3 /Men99/ oder TiO_2 /Zhe00/ bauen abhängig vom Sauerstoff-Partialdruck in der Umgebung Sauerstoff aus ihrem Kristallgitter aus (siehe auch Abschnitt 2.2.2, wo ein vergleichbarer Vorgang für das SnO_2 beschrieben wird). Die so entstehenden Defekte wie Sauerstoffleerstellen tragen gegenüber dem regulären Gitter eine effektive elektrische Ladung. Diese Ladung wird bei den genannten Oxiden durch elektronische Ladungsträger (Elektronen oder Löcher) ausgeglichen. Eine Änderung des Sauerstoff-Partialdrucks äußert sich damit auch in einer Änderung der elektronischen Leitfähigkeit. Sensoren dieses Typs bestehen aus porösen Dickschichten der jeweiligen Oxide auf einem Träger und können als Sauerstoff-Sensor (Lambdasonde) im Autoabgas verwendet werden.

Sensoren vom Taguchi-Typ

Resistive Sensoren vom Taguchi-Typ bestehen aus porösen Sinterkörpern oder Schichten aus halbleitenden Metalloxiden. Im weitaus häufigsten Fall n-leitender Materialien vermindert sich der elektrische Widerstand bei Anwesenheit reduzierender Gase, während er sich in Atmosphären mit oxidierenden Gasen erhöht. Im Unterschied zu Bulk-resistiven Sensoren ist für den Meßeffect die Widerstandsänderung einer Randschicht der Keramikkerne verantwortlich. Die weiteste Verbreitung als Basismaterial hat das Zinndioxid, allerdings finden in letzter Zeit auch vermehrt andere Oxide in der Literatur Erwähnung. Hierbei ist insbesondere das Wolframoxid WO_3 (siehe z. B. /Ino95, Mar01/) zu nennen. Im Folgenden werden jedoch speziell Sensoren auf Zinndioxid-Basis diskutiert.

Die Funktionsweise des Sensors beruht auf der Chemisorption von Sauerstoff an der Oberfläche der Metalloxid-Körner /Schie91, McA87/ (siehe Abbildung 2.2). Dies ist mit einem partiellen Elektronenübertrag verbunden und es bilden sich negativ geladene Sauerstoff-Spezies wie das O^- -Radikal oder das Hyperoxid-Radikal O_2^- /Cha80,Lan87/. Die aufgenommenen Elektronen stammen aus dem Zinndioxid. Dadurch bildet sich in dem Material eine an Elektronen verarmte Randschicht (elektronisch blockierende Raumladungszone, Schottky-Barriere), die damit weniger leitfähig ist als der Bulk des SnO_2 . Der Stromfluß muß beim Übergang von einem Korn zum nächsten diese Raumladungszonen passieren. Der Gesamtwiderstand der Keramik ist durch die Verarmungsrandschichten bestimmt.

Es sollte angemerkt werden, daß diese Schilderung eine gewisse Vereinfachung der Verhältnisse darstellt. Neben den doppelten Schottky-Barrieren können auch "necks" bei teilweise zusammengewachsenen Körnern zum Gesamtwiderstand beitragen. Des weiteren ist es möglich, daß die SnO_2 -Körner so klein sind, daß ihr Durchmesser geringer wird als die Ausdehnung der Raumladungszone (Debye-Länge). In diesem Fall kann man nicht mehr von einer Verarmungsrandschicht sprechen, da die Elektronen im ganzen Korn annähernd gleichmäßig verarmt sind.

Die Empfindlichkeit gegenüber anderen Gasen als Sauerstoff kommt dadurch zustande, daß diese Elektronenkonzentration und Ausdehnung der Schottky-Barriere verändern. Reduzierende Gase wie CO oder H_2 erhöhen die Elektronenkonzentration in der Raumladungszone und vermindern ihre Ausdehnung. Oxidierende Gase haben den umgekehrten Effekt. Der Mechanismus, der hinter der CO -Empfindlichkeit des Sensors steht, ist in Abbildung 2.2 kurz skizziert. CO reagiert mit adsorbierten O^- -Radikalen zu CO_2 . Die freigesetzten Elektronen gelangen zurück ins SnO_2 und vermindern den Einfluß der doppelten

Schottky-Barriere, was sich in einer Erhöhung der Sensor-Leitfähigkeit widerspiegelt /Lan87, Har88/.

Die Wechselwirkung von SnO₂-Oberflächen mit Stickoxiden ist komplexer als mit CO und auch weniger gründlich untersucht. Stickstoffdioxid wirkt als Elektronenakzeptor auf der Zinndioxid-Oberfläche. Durch NO₂ gebildete Adsorbate auf SnO₂ wurden von Leblanc et al. /Leb00/ mittels Infrarotspektroskopie in diffuser Reflektion und Thermodesorption untersucht. Es wurden ausschließlich einzählige (bis ca. 150°C) und zweizählige (bis ca. 400°C) Nitrate-Spezies (NO₃⁻) gefunden. Dies legt nahe, daß der Einfluß des NO₂ auf die Leitfähigkeit direkt auf zusätzliche negative Oberflächenladungen von NO₃⁻-Ionen zurückgeht. Ruhland et al. /Ruh98/ schlagen dagegen die Bildung von zusätzlichen O⁻-Radikalen infolge einer Dissoziation von NO₂ zu NO bzw. die Bildung von Nitrito-Ionen NO₂⁻ vor. Der von Ruhland et al. beobachtete Vergiftungseffekt bei hohen Temperaturen (400°C) ist möglicherweise durch die von Leblanc et al. beobachteten zweizählige Nitrate-Spezies zu erklären.

NO kann je nach Bedingungen zu einer Erhöhung als auch zu einer Erniedrigung der Leitfähigkeit führen /Aki96, Ruh98/. Dies wird von Akiyama et al. /Aki96/ dadurch erklärt, daß sowohl positiv geladene Nitrosyl-Ionen (NO⁺) als auch negativ geladene Nitrosyl- (NO⁻) und Nitrito-Ionen (NO₂⁻) auf der SnO₂-Oberfläche existieren. Allerdings erlaubt die von Akiyama et al. verwendete Kombination aus Leitfähigkeitsmessungen und einer Thermodesorptionstechnik keine zweifelsfreie Identifizierung der Adsorbate.

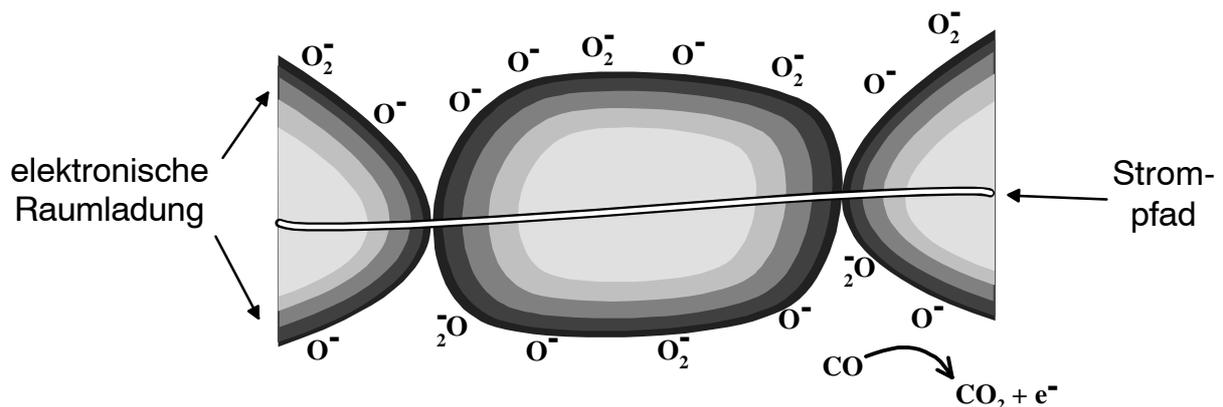


Abbildung 2.2: Schema der Funktionsweise eines Taguchi-Sensors.

Die Vorteile von Taguchi-Sensoren sind ihr niedriger Preis und die Möglichkeit, durch geeignete Dotierung bzw. durch Auswahl der Arbeitstemperatur die Selektivität des Sensors zu beeinflussen. Problematisch ist die Neigung dieser Sensoren zu Signaldrift. Letztere Eigenschaft ist ein wesentliches Thema dieser Arbeit und wird in Abschnitt 2.4 eingehender diskutiert.

Potentiometrische Sensoren

Bei potentiometrischen Sensoren wird der Partialdruck eines Gases anhand der elektrischen Potentialdifferenz einer elektrochemischen Zelle bestimmt. Das bekannteste Beispiel ist die (Sprung-) Lambdasonde, die im Abgasstrang von Verbrennungsmotoren als Sauerstoff-Sensor verwendet wird (siehe Abbildung 2.1c). Diese Lambdasonde besteht aus einer Keramik aus Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) auf der zwei Platinelektroden aufgebracht sind. Das YSZ dient als Sauerstoffionenleiter. Eine der Elektroden befindet sich in dem zu vermessenden Gas; die andere in einem abgetrennten Referenzgasraum, der Luft

enthält und daher über einen definierten Sauerstoff-Partialdruck verfügt. Das Meßsignal ist die elektromotorische Kraft EMK zwischen den beiden Elektroden, die sich nach der Nernst-Gleichung ergibt (siehe auch Abschnitt 2.5.2):

$$EMK = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p(O_2)_{AE}}{p(O_2)_{RE}}$$

mit R = allgemeine Gaskonstante,
 T = Temperatur,
 F = Faradaykonstante,
 $p(O_2)_{AE}$, $p(O_2)_{RE}$: Sauerstoff-Partialdruck an Arbeits- bzw. Referenzelektrode.

Da diese Sonden Betriebstemperaturen von ca. 800°C haben, sind sie im Abgasstrang von Verbrennungsmotoren verwendbar. Sie dienen der Messung des stöchiometrischen Verhältnisses λ zwischen Kraftstoff und Luft. Gegenüber amperometrischen Sensoren zur Sauerstoffmessung haben sie den Nachteil, nur eine sehr ungenaue Information über den Sauerstoffgehalt des Abgases zu liefern. Dies liegt in der logarithmischen Beziehung zwischen Konzentration und Signal begründet. Mit einem potentiometrischen Sensor läßt sich in der praktischen Anwendung nur die deutliche Änderung des Sauerstoff-Partialdrucks (um mehrere Größenordnungen) detektieren, die bei Über- oder Unterschreitung des Punkts mit $\lambda = 1$ eintritt.

Neben der potentiometrischen Sensoren, die wie die beschriebene Lambdasonde eine thermodynamisch definierte EMK messen, finden auch Mischpotentialsensoren technische Anwendung. Bei diesen wird durch geeignete Wahl des Elektrodenmaterials erreicht, daß eine bestimmte Gaskomponente selektiv nachgewiesen wird. So können z. B. Kohlenwasserstoffe im Automobilabgas neben dem in deutlich höherer Konzentration auftretenden Sauerstoff nachgewiesen werden /Mos00/. Die Bildung von Mischpotentialen ist ein kinetischer Effekt der ausführlicher in Abschnitt 2.5.2 behandelt wird.

Amperometrische Sensoren

Bei einem amperometrischer Gassensor wird die zu bestimmende Gaskomponente in einer elektrochemischen Reaktion umgesetzt und der fließende Strom gemessen. Ein typischer Sensor basiert auf einem Festkörperelektrolyten (bei dieser Arbeit ein Protonenleiter), auf dem sich eine Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode befinden. Die eigentliche Nachweisreaktion läuft an der Arbeitselektrode ab. An dieser kann ein Potentiostat mit Hilfe der Referenzelektrode ein konstantes Potential einstellen. In der Regel muß hierzu die Referenzelektrode einer definierten Atmosphäre ausgesetzt und vom Gasraum der Arbeitselektrode abgetrennt werden. Um Polarisationseffekte zu vermeiden, wird ihr Potential stromlos gemessen. Die Gegenelektrode dient dazu, den Stromkreis mit der Arbeitselektrode zu schließen. Unter der Voraussetzung, daß die Polarisationseffekte an der Gegenelektrode nicht unzulässig stark sind, können Gegen- und Referenzelektrode zusammengelegt werden. Dann ist auch kein Potentiostat, sondern nur eine Konstantspannungsquelle zur Versorgung des Sensors notwendig.

Die Diffusionsbarriere besteht aus porösem Material oder einer dichten Platte mit einem einzelnen Loch. In dieser wird der Sauerstoff in der Regel durch Knudsendiffusion transportiert. Das heißt, daß die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle den Poren- bzw. Loch-Dimensionen entspricht. Bestimmt dieser Vorgang allein den Stromfluß, so strebt die Stromstärke mit zunehmender Überspannung einem Grenzstrom j_{Kn} entgegen. Diesen Grenzwert erhält man im Falle der "Ein-Loch"-Diffusionsbarriere zu /Usu87/:

$$j_{\text{Kn}} = \frac{4F}{RT} \frac{D_{\text{Kn}} A}{L} p(\text{O}_2) \quad (2.3)$$

mit A, L : Lochquerschnittsfläche bzw. Lochlänge
 D_{Kn} = Knudsen-Diffusionskoeffizient ($\propto T^{1/2}$).

Die Diffusionsbarriere ermöglicht eine - aus der Sicht des Anwenders in der Regel wünschenswerte - lineare Beziehung zwischen dem Partialdruck des Analyten und Ausgangssignal. Weiterhin wird das Signal weitgehend von den leicht veränderlichen Bedingungen an der Dreiphasengrenze zwischen Elektrolyt, Elektrode und Gasphase unabhängig und dadurch besser reproduzierbar /Kle91/.

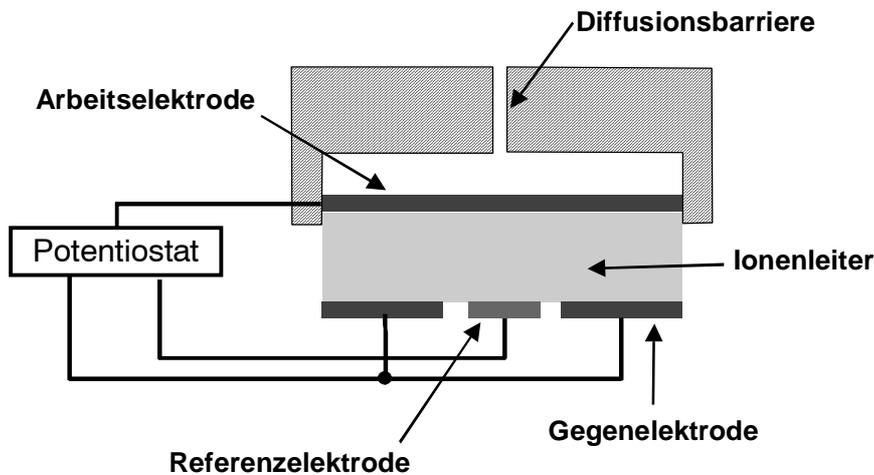


Abbildung 2.3: Aufbau eines amperometrischen Gassensors

Weite technische Verbreitung haben heute amperometrische Sauerstoffsensoren als Abgassensoren in der Automobiltechnik gefunden. Diese Sensoren verwenden Yttriumstabilisiertes Zirkonoxid (YSZ) als Elektrolyt und besitzen auf Platin basierende Elektroden. Sie erlauben eine deutlich genauere Bestimmung des Sauerstoffgehalts im Abgas als potentiometrische Sensoren, haben allerdings auch einen komplexeren Aufbau und sind daher wesentlich teurer. In den vergangenen Jahren haben die Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten auf dem Gebiet der Stickoxid-Detektion mit amperometrischen Sensoren stark zugenommen. Dies liegt in der Notwendigkeit der Abgasnachbehandlung für Mager- und Dieselmotoren zur Reduktion der NO_x -Emissionen begründet. Auf dieses Thema wird näher in Abschnitt 2.5.3 eingegangen.

2.2 Chemische Diffusion von Sauerstoff in Zinndioxid

Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente zur chemischen Diffusion von Sauerstoff in Zinndioxid sind relevant für das Verhalten (insbesondere die Drift) von Taguchi-Sensoren. Bevor auf den Zusammenhang zwischen chemischer Diffusion und Signaldrift bei Taguchi-Sensoren eingegangen wird, sollen im Folgenden zunächst Eigenschaften des Zinndioxids und der Transport in oxidischen Festkörpern diskutiert werden. Des Weiteren werden Meßverfahren geschildert, die zur Bestimmung von chemischen Diffusionskoeffizienten verwendet werden können. Dabei wird insbesondere auf die Elektronenspinresonanz-Spektroskopie eingegangen.

2.2.1 Materialeigenschaften und Kristallstruktur des Zinndioxids

Zinndioxid kommt in der Natur als Kassiterit vor. Es wird neben der später diskutierten Anwendung in der Sensorik als Material für leitfähige Schichten und als Trübungsmittel für Glasuren und Emaillen verwendet. Die unter Normalbedingungen stabile Modifikation des Zinndioxids ist die des tetragonalen Rutiltyps. Neben SnO_2 können u.a. TiO_2 und PbO_2 in dieser Struktur kristallisieren /Hol85/. Die Gitterparameter des Zinndioxids betragen $a = 0.47372 \text{ nm}$ und $c = 0.31864 \text{ nm}$ /Gme72/. In diesem Gittertyp ist das Sn^{4+} -Kation leicht verzerrt oktaedrisch von O^{2-} -Ionen umgeben (siehe Abbildung 2.4). Ein für die ESR-Spektroskopie wichtiges Merkmal ist, daß die beiden Zinn-Ionen in der Elementarzelle (eines in der Mitte, das andere auf den Ecken dargestellt) magnetisch nicht äquivalent sind. Für die Diffusionsexperimente ist die durch die tetragonale Struktur hervorgerufene Anisotropie wichtig. Generell wird bei Kristallen vom Rutiltyp beobachtet, daß die Diffusion entlang der c-Achse etwas rascher erfolgt als senkrecht dazu /Moo98, Sas85/. Dies liegt darin begründet, daß entlang der c-Achse relativ offene "Kanäle" existieren, die insbesondere die Kationen-Diffusion erleichtern. Dies läßt sich in Abbildung 2.4b erkennen. Zwischen den O^{2-} -Ionen der beiden Elementarzellen besteht ein Zwischenraum, der z. B. den vergleichsweise schnellen Transport von Kationen beim Rutil (TiO_2) /Sas85/ erlaubt.

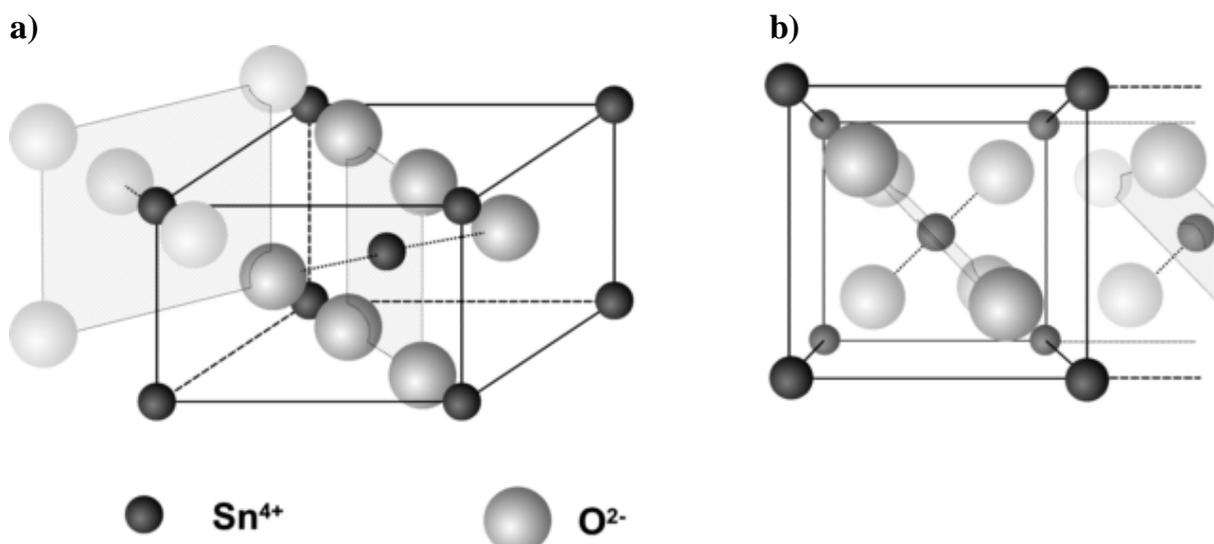


Abbildung 2.4: Die Rutilstruktur: a) Blick auf die (100)-Ebene, b) Blick auf die (001)-Ebene (nach /Wel62/)

SnO₂ ist ein n-Halbleiter /Sam73/ und hat eine Bandlücke von 3.6 eV bei 7K /Rei98/. Bei hohen Temperaturen bzw. niedrigen Sauerstoff-Partialdrücken tendiert das Material zur Sublimation. Es bildet sich gasförmiges Zinn(II)-Oxid:



Wobei der Index "Ob" für die Oberfläche des Materials steht. Für die Reaktion läßt sich folgendes Massenwirkungsgesetz aufstellen:

$$K_{\text{Sub}} = \frac{p(\text{SnO}) p(\text{O}_2)^{1/2}}{a(\text{SnO}_{2,\text{Ob}})} \quad (2.5)$$

mit K_{Sub} = Massenwirkungskonstante des Sublimations-Gleichgewichts
 $a(\text{SnO}_{2,\text{Ob}})$ = Aktivität des Zinndioxids an der Oberfläche
 $p(\text{O}_2)$, $p(\text{SnO})$: Partialdruck des jeweiligen Gases.

SnO existiert nicht nur in der Gasphase, sondern auch als metastabiler Festkörper, von dem drei Modifikationen bekannt sind. Neben dem Zinndioxid und Zinnmonoxid existieren noch weitere im Allgemeinen metastabile Oxide (Sn₅O₆, Sn₃O₄, Sn₂O₃). Für das trikline Sn₃O₄ gibt es in der älteren Literatur widersprüchliche Angaben bezüglich der Stabilität /Han58, Gme72/. Li et al. /Li92/ haben jedoch in jüngerer Zeit mit Hilfe der coulometrischen Titration freie Bildungsenthalpien der Verbindung ermittelt. Mit diesen Ergebnissen läßt sich errechnen, daß Sn₃O₄ nur in einem schmalen Bereich niedriger Sauerstoff-Partialdrücke oberhalb von ca. 800°C als stabile Phase existieren sollte (siehe auch Gleichungen 3.4 und 3.5 in Abschnitt 3.1.4).

2.2.2 Die Defektchemie des Zinndioxids

Unter Punktdefekten versteht man nulldimensionale Störungen des perfekten Gitterverbandes. Der folgende Abschnitt befaßt sich mit der Einführung der beim Zinndioxid relevanten Punktdefekte, ihren Entstehungsreaktionen und den für die Berechnung der Defektkonzentrationen verwendeten Massenwirkungsgesetze. Letztere führen auch zu den experimentell überprüfbareren Abhängigkeiten der Defektkonzentrationen vom Sauerstoff-Partialdruck.

Zur Bezeichnung solcher Punktdefekte wird im Folgenden die Kröger-Vink-Notation /Krö56/ verwendet, die in Anhang A.1 erläutert wird. Im Falle des Zinndioxids sind Sauerstoffleerstellen $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, Leitungselektronen e' und Dotierionen die relevanten Defekte /Mai88, Sam73, Miz90/. Bei letzteren kann es sich um Akzeptoren A', A'', A''', ..., Donatoren D', D'', D'''... oder neutrale Traps N^x handeln.

Die n-Leitfähigkeit des Zinndioxids SnO_{2-δ} ist Folge des Ausbaus von Sauerstoff aus dem Kristallverband, wobei sich Sauerstoffleerstellen und Leitungselektronen bilden:



Das zugehörige Massenwirkungsgesetz lautet:

$$K_O = [V_O^{\bullet\bullet}] [e']^2 p(O_2)^{1/2} \quad (2.7)$$

mit $p(O_2)$ = Sauerstoff-Partialdruck in der Gasphase
 K_O = Massenwirkungskonstante des Sauerstoff-Ausbaugleichgewichts.

Die eckigen Klammern bezeichnen Konzentrationen. Soweit nicht anders geschildert, werden im Folgenden Konzentrationen immer normiert auf die nominelle Konzentration an Zinnatomen angegeben (das heißt als mol / (mol Sn)). Die Reaktions-Enthalpie und -Entropie des Sauerstoff-Ausbaugleichgewichts 2.6 lassen sich mit Hilfe der Daten von Li et al. /Li92/ und Mizusaki et al. /Miz90/ ermitteln (siehe Anhang A.2). Hieraus und mit Hilfe des Sauerstoff-Partialdrucks, unterhalb dem Reduktion des Materials zu Sn_3O_4 erfolgt ($\approx 10^{-15}$ atm, Gleichung 3.5), läßt sich beispielhaft für eine Temperatur von 900°C eine Phasenbreite des $SnO_{2-\delta}$ von $\delta_{\text{maximal}} = [V_O^{\bullet\bullet}]_{\text{maximal}} \approx 0.03$ errechnen.

Für das Schottky-Gleichgewicht beim SnO_2 gilt:



Geht man davon aus, daß die Aktivität des Zinndioxids im Bulk unveränderlich ist, ergibt sich folgendes Massenwirkungsgesetz:

$$K_S' = a(SnO_{2,Ob}) [V_{Sn}''''][V_O^{\bullet\bullet}]^2 \quad (2.9)$$

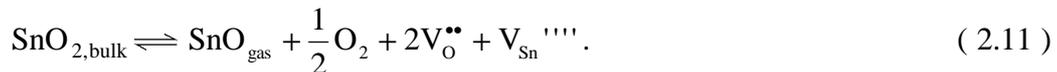
mit K_S' = Massenwirkungskonstante des Schottky-Gleichgewichts.

Sieht man zusätzlich auch die Aktivität des Zinndioxids an der Oberfläche als konstant an, läßt sich folgende Formulierung verwenden:

$$K_S = [V_{Sn}''''][V_O^{\bullet\bullet}]^2 \quad (2.10)$$

mit $K_S = \frac{K_S'}{a(SnO_{2,Ob})}$ = effektive Massenwirkungskonstante des Schottky-Gleichgewichts.

Sakurai und Takizawa /Sak71/ haben erstmals eine Kopplung des Schottky-Gleichgewichtes mit dem Sublimationsgleichgewicht 2.4 formuliert:



Das zugehörige Massenwirkungsgesetz lautet:

$$K_{S,Sub} = p(SnO_{gas}) p(O_2)^{1/2} [V_O^{\bullet\bullet}]^2 [V_{Sn}''''] \quad (2.12)$$

mit $K_{S,Sub} = K_S' K_{Sub}$ = Massenwirkungskonstante der Kopplung zwischen Sublimationsreaktion und Schottky-Gleichgewicht.

Die folgende Betrachtung zur Partialdruckabhängigkeit der Konzentration der Leitungselektronen soll dadurch vereinfacht werden, daß die Schottky-Fehlordnung vernachlässigt wird. Dieses Thema wird in Abschnitt 4.1.7 wieder aufgegriffen. Es werden zunächst einwertige Donator- und Akzeptor-Verunreinigungen, die nicht redox-aktiv sind, betrachtet. Die Konzentrationen der einzelnen Defekte sind über die Elektroneutralitätsbeziehung 2.13 verknüpft:

$$[A'] + [e'] = 2[V_O^{**}] + [D'] \quad (2.13)$$

Die Kopplung des Sauerstoff-Ausbaugleichgewichtes 2.6 mit der Elektroneutralitätsbeziehung liefert Ausdrücke für die Elektronenkonzentrationen bzw. ihre Abhängigkeit vom Sauerstoff-Partialdruck. Da die Elektronenbeweglichkeit in guter Näherung als konstant angenommen werden kann, sind diese Konzentrationen proportional der Leitfähigkeit. Es lassen sich folgende Grenzfälle betrachten:

a) Intrinsischer Fall

Falls die Konzentrationen an Verunreinigungen hinreichend gering sind, werden die durch das Sauerstoff-Ausbaugleichgewicht erzeugten Sauerstoffleerstellen und Elektronen in der Elektroneutralitätsbeziehung dominieren. Dann vereinfacht sich die Elektroneutralitätsbeziehung zur $[e'] = 2[V_O^{**}]$ und man erhält mit Gleichung 2.7:

$$\sigma \propto [e'] = (2K_O)^{1/3} p(O_2)^{-1/6} \quad (2.14)$$

b) Akzeptor-dotierter Fall

Falls die Konzentration der Akzeptoren gegenüber der der Elektronen und Donatoren überwiegt ($[A'] \gg [e']$, $[A'] \gg [D']$), vereinfacht sich Gleichung 2.13 zu $[A'] = 2[V_O^{**}]$ und man erhält:

$$\sigma \propto [e'] = \sqrt{\frac{2K_O}{[A']}} p(O_2)^{-1/4} \quad (2.15)$$

c) Donator-dotierter Fall

In dem Fall der überwiegenden Donator-Dotierung mit $[D'] \gg [A']$, $[D'] \gg [V_O^{**}]$ wird die Elektronenkonzentration durch die Donatorkonzentration fixiert. Aus der Elektroneutralitätsbeziehung erhält man:

$$\sigma \propto [e'] = [D'] = \text{konstant.} \quad (2.16)$$

Das heißt, man beobachtet keine Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Sauerstoff-Partialdruck.

Allgemein erhält man also eine Beziehung

$$\sigma \propto [e'] \propto p(O_2)^{-n}. \quad (2.17)$$

Die Zahl n wird im Folgenden als Exponent der Sauerstoff-Partialdruckabhängigkeit bezeichnet.

In Bezug auf die in dieser Arbeit durchgeführten Elektronenspinresonanz-Experimente und auf den in Abschnitt 2.2.6 beschriebenen Trapping-Effekt sind redox-aktive Verunreinigungen von Bedeutung. Das Verhalten dieser Dotierstoffe bei Variation des Sauerstoff-Partialdrucks wird am Beispiel der Eisendotierung beschrieben. Eisen wird in SnO₂ auf Zinnplätzen eingebaut /Dus88, Spe68/ und wirkt als ein Akzeptor. Für das redox-Gleichgewicht ("Trapping-Gleichgewicht") zwischen Eisen(II) und Eisen(III) gilt:



Die zugehörige Gleichgewichtskonstante K_{Fe} ergibt sich als:

$$K_{\text{Fe}} = \frac{[e'][\text{Fe}_{\text{Sn}}']}{[\text{Fe}_{\text{Sn}}'']} \quad (2.19)$$

Die Konzentrationen $[\text{Fe}_{\text{Sn}}'']$ und $[\text{Fe}_{\text{Sn}}']$ hängen außerdem über die Massenerhaltung zusammen:

$$[\text{Fe}_{\text{Sn}}''] + [\text{Fe}_{\text{Sn}}'] = [\text{Fe}] \quad (2.20)$$

mit $[\text{Fe}] =$ Gesamtkonzentration an Eisen.

Durch Kombination der Gleichungen 2.19 und 2.20 erhält man

$$[\text{Fe}_{\text{Sn}}'] = \frac{[\text{Fe}]}{\frac{[e']}{K_{\text{Fe}}} + 1} \quad (2.21)$$

Durch Kombination von Gleichung 2.21 mit dem Sauerstoff-Ausbaugleichgewicht 2.7 und der Elektroneutralitätsbeziehung

$$[A'] + [\text{Fe}_{\text{Sn}}'] + 2[\text{Fe}_{\text{Sn}}''] + [e'] = 2[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] + [D^{\bullet}] \quad (2.22)$$

läßt sich die Eisen(III)-Konzentration als Funktion des Sauerstoff-Partialdrucks erhalten. Je nachdem welche Defekte dominieren, lassen sich verschiedene Grenzfälle unterscheiden, von denen zwei hier betrachtet werden sollen:

a) Akzeptor-dotierter Fall ($[A'] = 2[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$) :

$$[\text{Fe}_{\text{Sn}}'] = \frac{[\text{Fe}]}{\frac{1}{K_{\text{Fe}}} \sqrt{\frac{2K_{\text{O}}}{[A']}} p(\text{O}_2)^{-1/4} + 1} \quad (2.23)$$

b) intrinsischer Fall ($[e'] = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$) :

$$[Fe_{Sn}'] = \frac{[Fe]}{\frac{1}{K_{Fe}} \sqrt[3]{2K_O} p(O_2)^{-1/6} + 1} \quad (2.24)$$

Sowohl für Gleichung 2.23 als auch für Gleichung 2.24 gilt im Grenzfall hoher Sauerstoff-Partialdrücke ($p(O_2) \rightarrow \infty$) :

$$[Fe_{Sn}'] = [Fe] = \text{konstant.} \quad (2.25)$$

Für niedrige Sauerstoff-Partialdrücke ($p(O_2) \rightarrow 0$) gilt dagegen:

$$[Fe_{Sn}'] \propto p(O_2)^m \quad (2.26)$$

mit a) Akzeptor-dotierter Fall: $m = 1/4$,

b) intrinsischer Fall: $m = 1/6$.

2.2.3 Theorie des Transports im Festkörper, Selbstdiffusionskoeffizienten von Defekten

Durch einen Stofftransport (oder Komponententransport) werden Gradienten $\nabla \tilde{\mu}$ im elektrochemischen Potential $\tilde{\mu}$ dieses Stoffes (bzw. dieser Komponente) ausgeglichen. Dieser Abschnitt befaßt sich zunächst mit grundlegenden Transportgleichungen, die auf die Diffusion einzelner Defekte und die elektrische Leitfähigkeit durch geladene Defekte angewendet werden. Der Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Diffusionskoeffizient wird aufgezeigt.

Für den Fluß $J_i = \frac{1}{A} \frac{\partial n_i}{\partial t}$ eines Stoffes oder einer Komponente i durch eine Fläche A gilt allgemein (n_i = Molzahl des Stoffes i):

$$J_i = -\beta_i \nabla \tilde{\mu}_i = -\beta_i \nabla (\mu_i + z_i F \phi) \quad (2.27)$$

mit β_i = allgemeiner Transportkoeffizient der Komponente i

μ_i = chemisches Potential der Komponente i

ϕ = elektrisches Potential

$\tilde{\mu}_i$ = elektrochemisches Potential der Komponente i

z_i = Ladung der Komponente i .

Gleichung 2.27 ist eine allgemeine Beziehung für den Transport, aus der sich zum Beispiel die Diffusion neutraler Teilchen (Ficksches Gesetz) und auch die elektrische Leitfähigkeit (Ohmsches Gesetz) als Spezialfälle ergeben. Es soll /Mai00/ folgend kurz auf diese beiden Fälle eingegangen werden:

a) Ficksches Gesetz:

Im Falle der Diffusion neutraler Teilchen in einem Konzentrationsgradienten gilt $z_i = 0$ und daher $\nabla \tilde{\mu}_i = \nabla \mu_i$. Mit dem Ausdruck für das chemische Potential im Idealzustand $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i$ geht Gleichung 2.27 über in:

$$J_i = -\frac{kT\beta_i}{c_i} \nabla c_i \quad (2.28)$$

mit $c_i =$ Konzentration des Stoffes i .

Für kleine Konzentrationsänderungen entspricht dies dem Fickschen Gesetz. Durch den Vergleich mit dem Fickschen Gesetz $J_i = -D_i \nabla c_i$ erhält man für den Diffusionskoeffizienten

$$D_i = \frac{kT}{c_i} \beta_i \quad (2.29)$$

b) Ohmsches Gesetz

Nimmt man an, daß im chemischen Potential kein Gradient vorliegt ($\nabla \mu_i = 0$), sondern nur im elektrischen Potential, so erhält man

$$J_i = -\beta_i z_i F \nabla \phi \quad (2.30)$$

Dies läßt sich durch die Konvertierung der Stoffstromdichte J_i in die partielle elektrische Stromdichte j_i leicht in das Ohmsche Gesetz $j_i = -\sigma_i \nabla \phi$ überführen (Der Begriff "partiell" macht deutlich, daß es sich um Teilleitfähigkeiten bzw. Teilstromdichten der Komponente i handelt). Für die partielle Leitfähigkeit σ_i gilt:

$$\sigma_i = z_i^2 F^2 \beta_i \quad (2.31)$$

Gleichungen 2.29 und 2.31 lassen erkennen, daß der Diffusionskoeffizient D_i und die Leitfähigkeit σ_i als unterschiedliche Ausprägungen des allgemeinen Transportkoeffizienten β_i auffaßbar sind. Es ist daher möglich, eine Leitfähigkeit in einen Diffusionskoeffizienten D_i (im Folgenden mit Selbstdiffusionskoeffizient der Komponente i bezeichnet) zu konvertieren und umgekehrt. Dies geschieht mit der Nernst-Einstein-Gleichung, die sich durch Gleichsetzen der Beziehungen für den Diffusionskoeffizienten 2.29 und für die partielle Leitfähigkeit 2.31 erhalten läßt:

$$D_i = \frac{\sigma_i RT}{z_i^2 F^2 c_i} \quad (2.32)$$

Mit der Definition der Drift-Beweglichkeit u_i (im Folgenden kurz Beweglichkeit genannt)

$$u_i = \frac{\sigma_i}{z_i F c_i} \quad (2.33)$$

ergibt sich folgende alternative Formulierung der Nernst-Einstein-Gleichung:

$$D_i = \frac{u_i RT}{z_i F} \quad (2.34)$$

Diese Beziehung zeigt die Äquivalenz zwischen Beweglichkeit und Selbstdiffusionskoeffizienten auf.

2.2.4 Theorie der chemischen Diffusion von Sauerstoff in Zinndioxid

Im Falle des Zinndioxids ist chemische Diffusion von Sauerstoff der simultane Transport von Sauerstoffleerstellen $V_O^{\bullet\bullet}$ und Leitungselektronen e' . Der zugeordnete Diffusionskoeffizient ist der chemische Diffusionskoeffizient D^δ . Dieser Abschnitt befaßt sich damit, wie D^δ mit den Selbstdiffusionskoeffizienten von Sauerstoffleerstellen $D_{V_O^{\bullet\bullet}}$ bzw. Elektronen $D_{e'}$ unter verschiedenen defektchemischen Gegebenheiten zusammenhängt. Es wird zunächst auf das reine Zinndioxid eingegangen. Der zweite Teil beschreibt den Einfluß interner Trapping-Gleichgewichte die infolge der Dotierung mit redox-aktiven Stoffen auftreten können. Das Konzept der chemischen Kapazität wird verwendet, um die geschilderten Zusammenhänge anschaulich zu interpretieren.

Durch den gleichgerichteten Transport zweier entgegengesetzt geladener Spezies bleibt der Gesamtprozeß der chemischen Diffusion ladungsneutral. Der Vorgang resultiert in einer Stöchiometrie-Änderung beim Zinndioxid $\text{SnO}_{2-\delta}$; das heißt, es erfolgt eine Änderung des Sauerstoffgehaltes innerhalb der Phasenbreite des Materials. Es wird im Folgenden zunächst die Gesamtheit aus transportierten Sauerstoffleerstellen und elektronischen Ladungsträgern betrachtet. Diese Gesamtheit wird durch eine "virtuelle" neutrale Sauerstoffspezies O repräsentiert, die formal durch folgende Reaktion entsteht /Wag75/:



Die Kinetik eines Transportprozesses läßt sich wiederum mit einer Fluß-Triebkraft-Beziehung beschreiben. Für den Transport des neutralen Sauerstoffs gilt

$$J_O = -D^\delta \nabla[O] \quad (2.36)$$

mit D^δ = chemischer Diffusionskoeffizient des Sauerstoffs
 J_O = Fluß des neutralen Sauerstoffs
 $\nabla[O]$ = Gradient der Konzentration des Sauerstoffs (Triebkraft).

Durch Anwendung der Onsager-Gleichungen auf die Teilflüsse von Elektronen und Sauerstoffleerstellen und unter Berücksichtigung der durch die Elektroneutralitätsbedingung geforderten Kopplung dieser beiden Flüsse läßt sich für den chemischen Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffs allgemein angeben /Wag75/:

$$D^\delta = -\frac{1}{4F^2} \sigma_O \frac{\partial \mu_O}{\partial [O]} = -\frac{kT}{4F^2} \frac{\sigma_O}{[O]} \frac{\partial \ln a_O}{\partial \ln [O]} \quad (2.37)$$

Die Größe σ_O wird als effektive ambipolare Leitfähigkeit des Sauerstoffs bezeichnet. Sie setzt sich aus den partiellen Leitfähigkeiten der relevanten Defekte zusammen:

$$\sigma_O = \frac{\sigma_{e'} \cdot \sigma_{V_O^{**}}}{\sigma_{e'} + \sigma_{V_O^{**}}} \quad (2.38)$$

mit $\sigma_{V_O^{**}}$ = partielle Leitfähigkeit der Sauerstoffleerstellen
 $\sigma_{e'}$ = partielle Leitfähigkeit der Leitungselektronen.

Im rechten Teil von Gleichung 2.37 wird die formale Ähnlichkeit mit der Nernst-Einstein-Beziehung 2.32 deutlich. Es handelt sich bei Gleichung 2.37 ebenfalls um die Konvertierung eines Diffusionskoeffizienten in eine Leitfähigkeit. Allerdings taucht zusätzlich der Korrekturterm $\partial \ln a_O / \partial \ln [O]$ auf, der als thermodynamischer Faktor des neutralen Sauerstoffs bezeichnet wird. Gleichung 2.37 ist für die nachfolgenden Betrachtungen von grundlegender Bedeutung. Sie wird als Ausgangspunkt für die Ableitung der Ausdrücke für den chemischen Diffusionskoeffizienten unter verschiedenen defektchemischen Gegebenheiten verwendet.

Zuvor sollen jedoch die Faktoren σ_O und $\partial \mu_O / \partial [O]$ im mittleren Teil der Gleichung 2.37 interpretiert werden:

σ_O kann als eine Leitfähigkeit des gekoppelten Transports von Sauerstoffleerstellen und elektronischen Ladungsträgern aufgefaßt werden. Die Verbindung der beiden Leitfähigkeiten gleicht dem 2. Kirchhoffschen Gesetz für die serielle Schaltung zweier Widerstände. Es ist einleuchtend, daß bei einem gekoppelten Transport zweier Komponenten die Gesamtleitfähigkeit durch die der langsamer transportierten Komponente (hier V_O^{**}) dominiert wird. Dies findet seine Entsprechung in Gleichung 2.38, denn für $\sigma_{V_O^{**}} \gg \sigma_{e'}$ gilt: $\sigma_O \approx \sigma_{V_O^{**}}$.

Der Faktor $\partial \mu_O / \partial [O]$ stellt zunächst eine sehr abstrakte Größe dar, jedoch läßt er sich mit Hilfe des Konzepts der "chemischen Kapazität" /Jam01/ anschaulich interpretieren. Die chemische Kapazität bezüglich des neutralen Sauerstoffes κ_O eines Raumbereiches mit dem Volumen V wird als

$$\kappa_O = 4Ve^2 \left(\frac{\partial \mu_O}{\partial [O]} \right)^{-1} \quad (2.39)$$

formuliert /Jam01/. Diese Größe κ_O kann als die "Bereitschaft" interpretiert werden, mit der Sauerstoff in das Volumen ein/oder ausgebaut wird. Um ein Beispiel zu geben, hat das nicht-Daltonide Eisenoxid $Fe_2O_{3-\delta}$ bei gleichem Volumen eine deutlich höhere chemische Kapazität κ_O als Aluminiumoxid Al_2O_3 , das nur eine äußerst geringe Phasenbreite hat.

Durch Kombination der Gleichungen 2.37 und 2.39 läßt sich für den chemischen Diffusionskoeffizienten formulieren:

$$D^\delta \propto \frac{\sigma_O}{\kappa_O}. \quad (2.40)$$

Der chemische Diffusionskoeffizient setzt sich daher aus einem Leitfähigkeitsanteil und einem Kapazitätsanteil zusammen. Die Bedeutung dieser Aussage soll mit Abbildung 2.5 veranschaulicht werden. Der Niveausgleich einer Flüssigkeit in kommunizierenden Gefäßen entspricht der Angleichung der Konzentration [O] durch chemische Diffusion in einem Oxid. Dargestellt ist eine Momentaufnahme eines Ausgleichsvorganges, wie er zuvor

durch das Zugeben von Flüssigkeit in den linken Behälter hervorgerufen worden sein kann. Das entspricht der Erhöhung der Konzentration [O] am Probenrand in Folge eines Anstiegs des Sauerstoff-Partialdrucks. Die Dauer des Niveauegleichs wird nun nicht nur von den Strömungswiderständen (entspricht $1/\sigma_O$) der Engstellen bestimmt. Entscheidend ist auch die Größe der Behältervolumina (Kapazität), welche durch ihre Pufferwirkung den Transport entlang der Serie von Behältern beeinflussen¹. Bei größeren Behältern wird der Ausgleichsvorgang langsamer verlaufen als bei kleineren Behältern. In analoger Weise wird auch die chemische Diffusion von Sauerstoff in einem Material mit hoher chemischer Kapazität κ_O gegenüber einem Material mit geringer chemischer Kapazität tendenziell vermindert sein.

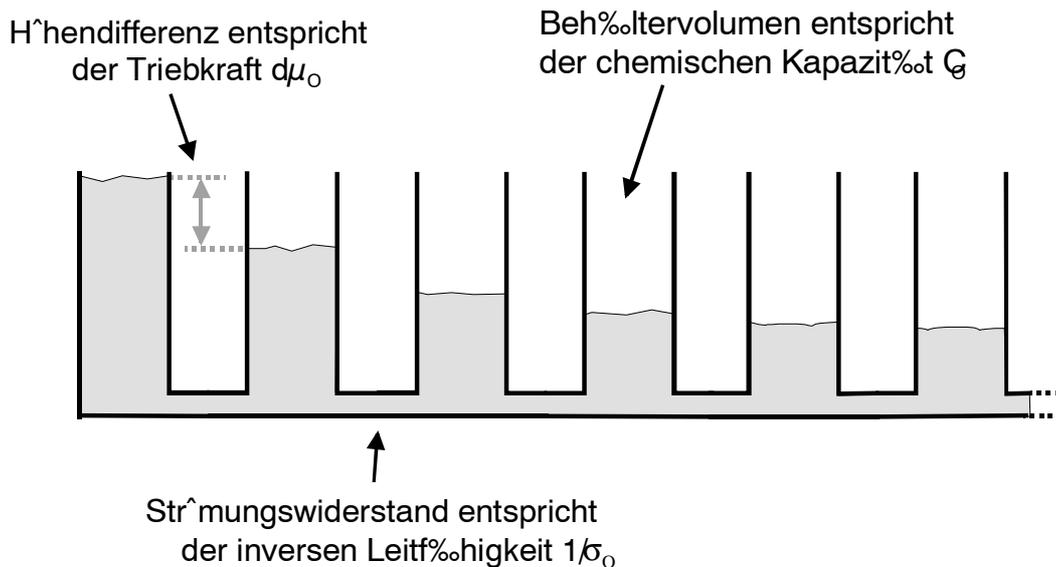


Abbildung 2.5: Modell für die chemische Diffusion von Sauerstoff in Oxiden: Niveauegleich einer Flüssigkeit in kommunizierenden Gefäßen

Es sei an dieser Stelle noch erwähnt, daß der Aspekt der chemischen Kapazität von besonderer Bedeutung ist, wenn man chemische Diffusion in Gegenwart redox-aktiver Dotierungen betrachtet. Dies wird unten eingehender diskutiert.

2.2.5 Chemische Diffusion ohne Berücksichtigung interner Defektreaktionen

Ausgehend von Gleichung 2.37 wird im Folgenden der chemische Diffusionskoeffizient als Funktion der Selbstdiffusionskoeffizienten von Sauerstoffleerstellen und Elektronen hergeleitet.

Der Term $(\partial\mu_O/\partial[O])$ läßt sich mit Hilfe der Reaktionsgleichung 2.35 in die Beiträge der Sauerstoffleerstellen und Elektronen auftrennen. Es ergibt sich für das chemische Potential des neutralen Sauerstoffs (unter Annahme lokalen Gleichgewichts und bei Verwendung virtueller chemischer Potentiale /Krö56/):

$$\mu_O = \mu_{O_{\delta}} - \mu_{V_{O^{\cdot\cdot}}} - 2\mu_{e'}. \quad (2.41)$$

¹ Da in Gleichung 2.40 eine differentielle Kapazität ($\propto \partial\mu_O/\partial[O]$) enthalten ist, ist das Analogon der kommunizierenden Gefäße (mit absoluten Kapazitäten) nicht vollständig korrekt.

Mit $\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln[i]$ und den aus der Stöchiometrie von Gleichung 2.35 gegebenen Beziehungen $\delta[O] = -\delta[V_O^{\bullet\bullet}] = -1/2 \delta[e']$ erhält man /Mai93/:

$$D^\delta = \frac{kT}{4F^2} \frac{\sigma_{e'} \sigma_{V_O^{\bullet\bullet}}}{\sigma_{e'} + \sigma_{V_O^{\bullet\bullet}}} \left(\frac{1}{[V_O^{\bullet\bullet}]} \frac{\partial \ln a_{V_O^{\bullet\bullet}}}{\partial \ln[V_O^{\bullet\bullet}]} + \frac{4}{[e']} \frac{\partial \ln a_{e'}}{\partial \ln[e']} \right) \quad (2.42)$$

mit $a_{V_O^{\bullet\bullet}} =$ Aktivität der Sauerstoffleerstellen
 $a_{e'} =$ Aktivität der Leitungselektronen.

Es wird angenommen, daß die Änderungen der Konzentration der Oxidionen O_O^x gering gegenüber ihrer Gesamtkonzentration sind. Somit kann ihr chemisches Potential als konstant angenommen werden. Die Aktivitätskoeffizienten lassen sich für hinreichend geringe Defektkonzentrationen gleich 1 setzen.

Im Falle des Zinndioxids gilt weiterhin, daß die elektronische Leitfähigkeit praktisch immer deutlich höher als die ionische Leitfähigkeit ist ($\sigma_{e'} \gg \sigma_{V_O^{\bullet\bullet}}$). Daraus folgt:

$$\sigma_O \approx \sigma_{V_O^{\bullet\bullet}} \quad (2.43)$$

Zusammen mit der Nernst-Einstein-Beziehung für die Sauerstoffleerstellen

$$\sigma_{V_O^{\bullet\bullet}} = \frac{4F^2 D_{V_O^{\bullet\bullet}} [V_O^{\bullet\bullet}]}{RT} \quad (2.44)$$

läßt sich Gleichung 2.42 zu folgendem Ausdruck umformulieren:

$$D^\delta = D_{V_O^{\bullet\bullet}} \left(1 + \frac{4[V_O^{\bullet\bullet}]}{[e']} \right) \quad (2.45)$$

Im speziellen Falle des Akzeptor-dotierten SnO_2 gilt, daß die Elektronenkonzentration deutlich geringer als die der Sauerstoffleerstellen bzw. Akzeptoren ist. So erhält man unter gleichzeitiger Verwendung der Elektroneutralitätsbeziehung $[A'] \approx 2[V_O^{\bullet\bullet}]$:

$$D^\delta \approx \frac{2D_{V_O^{\bullet\bullet}} [A']}{[e']} \quad (2.46)$$

Mit Gleichung 2.15 für die Elektronenkonzentration im Akzeptor-dotierten Fall erhält man

$$D^\delta \approx D_{V_O^{\bullet\bullet}} \sqrt{\frac{2[A']^3}{K_O}} p(\text{O}_2)^{1/4} \quad (2.47)$$

Im intrinsischen Fall, das heißt mit der Elektroneutralitätsbeziehung $[e'] = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$, läßt sich Gleichung 2.45 zu

$$D^\delta \approx 3D_{V_O^{\bullet\bullet}} \quad (2.48)$$

vereinfachen.

2.2.6 Chemische Diffusion unter Berücksichtigung von internen Defektreaktionen

Die Gleichungen 2.45 bis 2.48 setzen voraus, daß die beiden transportierten Spezies $V_O^{\bullet\bullet}$ und e' keinen internen Defektreaktionen unterliegen. Das heißt, es dürfen für diese Spezies keine Quellen oder Senken existieren /Mai93/. Dies ist jedoch beim im Folgenden beispielhaft diskutierten Eisen-dotierten Zinndioxid der Fall. Eine Elektronensenke ist hier durch das Trapping-Gleichgewicht



gegeben. Es wird zunächst angenommen, die Konzentrationen der Eisen-Spezies Fe_{Sn}'' und Fe_{Sn}' seien deutlich größer als die der Elektronen ("starkes Trapping"). Dies bedeutet auch, daß eine Zunahme der Konzentration der Sauerstoffleerstellen $[V_O^{\bullet\bullet}]$ nicht durch ein Mehr an Leitungselektronen kompensiert wird, sondern durch eine Zunahme der Eisen(II)-Konzentration $[Fe_{Sn}'']$. Durch Kombination der Reaktionsgleichungen 2.35 und 2.17 erhält man:



Es soll wiederum ein Ausdruck für den chemischen Diffusionskoeffizienten als Funktion der Defektkonzentrationen und Leitfähigkeits-Diffusionskoeffizienten erhalten werden. Da die Vorgehensweise analog zu der im vorherigen Kapitel beschrieben ist, wird die Herleitung verkürzt dargestellt. Basis der Betrachtung ist abermals Gleichung 2.37. Die durch den Transport von Sauerstoffleerstellen bewegte positive Ladung kann durch den Transport von Elektronen *oder* durch Transport von Eisen-Defekten kompensiert werden. Da jedoch angenommen werden kann, daß die partielle Leitfähigkeit der Elektronen sehr viel höher ist als die der Eisendefekte, gilt auch hier die Beziehung $\sigma_O \approx \sigma_{V_O^{\bullet\bullet}}$.

Der Faktor $(\partial\mu_O/\partial[O])$ läßt sich gemäß der Reaktionsgleichung 2.49 mit folgenden Ausdruck für das chemische Potential des neutralen Sauerstoffs auswerten:

$$\mu_O = \mu_{O_O} - \mu_{V_O^{\bullet\bullet}} - 2\mu_{Fe_{Sn}''} + 2\mu_{Fe_{Sn}'} \quad (2.50)$$

Weiterhin gilt aufgrund der Stöchiometrie der Gleichung 2.49 und aufgrund der Elektroneutralität:

$$\delta[O] = \delta[V_O^{\bullet\bullet}] = 1/2 \delta[Fe_{Sn}'] = -1/2 \delta[Fe_{Sn}''] \quad (2.51)$$

Durch Einsetzen in Gleichung 2.37 ergibt sich (unter Verwendung der Nernst-Einstein-Beziehung und unter Annahme verdünnter Defekte):

$$D^\delta = D_{V_o^{\bullet\bullet}} \left(1 + \frac{4[V_o^{\bullet\bullet}]}{[Fe_{Sn}']} + \frac{4[V_o^{\bullet\bullet}]}{[Fe_{Sn}'']} \right) \quad \text{für } [Fe_{Sn}'] \gg [e'] \text{ und } [Fe_{Sn}'] \gg [e'] \quad (2.52)$$

Die Ähnlichkeit dieses Ausdrucks mit Gleichung 2.45 ist augenfällig. Wichtig ist, daß anstelle der geringen Elektronenkonzentrationen nun die deutlich größeren Konzentrationen der Eisen-Spezies im Nenner stehen. Das heißt, daß der chemische Diffusionskoeffizient insgesamt vermindert ist. Es sei an dieser Stelle nochmals angemerkt, daß Gleichung 2.52 nur für den Fall des starken Trappings gilt, bei dem die Elektronenkonzentration geringer ist als die beider Eisen-Defekte.

Die Verminderung des chemischen Diffusionskoeffizienten durch den Trapping-Effekt läßt sich qualitativ im Rahmen des Konzeptes der chemischen Kapazität interpretieren. Die Eisen-Dotierung bewirkt, daß die chemische Kapazität des SnO_2 bezüglich des Sauerstoffs ansteigt. Dies entspricht im Bild des Niveausausgleichs bei Flüssigkeiten (Abbildung 2.5) einer Vergrößerung der Gefäße. Der Anstieg der chemischen Kapazität führt nach Gleichung 2.40 zur Verminderung des Diffusionskoeffizienten.

Wenn eine der beiden Eisen-Spezies dominiert, erhält man (unter der Voraussetzung, daß beide Spezies immer noch eine höhere Konzentration als die Leitungselektronen haben):

Fall a):

$$D^\delta \approx \frac{4D_{V_o^{\bullet\bullet}}[V_o^{\bullet\bullet}]}{[Fe_{Sn}'']} \quad \text{für } [Fe_{Sn}'] \gg [Fe_{Sn}'] \gg [e'] \quad (2.53)$$

Fall b):

$$D^\delta \approx \frac{4D_{V_o^{\bullet\bullet}}[V_o^{\bullet\bullet}]}{[Fe_{Sn}']} \quad \text{für } [Fe_{Sn}'] \gg [Fe_{Sn}'] \gg [e'] \quad (2.54)$$

Insbesondere Fall a) ist von Bedeutung, da die betreffenden Verhältnisse für den größten Teil des in dieser Arbeit experimentell abgedeckten Sauerstoff-Partialdruckbereichs gelten. Um die Partialdruckabhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten zu gewinnen, läßt sich Gleichung 2.53 mit dem Trapping-Gleichgewicht (Gleichung 2.18) kombinieren. Weiterhin erhält man die Sauerstoffleerstellenkonzentration über die Elektroneutralitätsbeziehung $2[V_o^{\bullet\bullet}] = [Fe_{Sn}'] + [A']_r \approx [Fe] + [A']_r$. Hierbei ist $[A']_r$ die effektive Konzentration der neben dem Eisen vorliegenden übrigen Akzeptor-Verunreinigungen. Dadurch ergibt sich

$$D^\delta \approx \frac{2K_{Fe} D_{V_o^{\bullet\bullet}} ([Fe]_0 + [A']_r)}{[Fe]_0} \frac{1}{[e']} \quad \text{für } [Fe_{Sn}'] \gg [Fe_{Sn}'] \gg [e'] . \quad (2.55)$$

Bzw. mit dem Sauerstoff-Ausbaugleichgewicht 2.7:

$$D^\delta \approx \frac{8K_{Fe} D_{V_o^{\bullet\bullet}} ([Fe]_0 + [A']_r)^{3/2}}{\sqrt{K_o} [Fe]_0} p(O_2)^{1/4} \quad \text{für } [Fe_{Sn}'] \gg [Fe_{Sn}'] \gg [e'] . \quad (2.56)$$

Es wurde bereits erwähnt, daß die Gleichungen 2.52 bis 2.56 nur für den Fall des starken Trappings, das heißt für $[Fe_{Sn}'] \gg [e']$ und $[Fe_{Sn}'''] \gg [e']$ gelten. Ist die Eisenkonzentration zu gering (bzw. die Elektronenkonzentration zu groß), so wird die Ladung zusätzlicher Sauerstoffleerstellen nicht allein durch weitere Fe_{Sn}'' ausgeglichen, sondern auch durch eine Zunahme der Elektronenkonzentration. Es gilt statt Gleichung 2.51 die folgende allgemeinere Beziehung:

$$\delta[V_O^{\bullet\bullet}] = 1/2 \delta[Fe_{Sn}'''] + 1/2 \delta[e'] = -\delta[O] \quad (2.57)$$

Fe_{Sn}' und e' lassen zusammen als eine Einheit e^* ("konservatives Ensemble") betrachten /Mai93/. Die chemische Diffusion des Sauerstoffs wird dann als der gleichzeitige Transport von Sauerstoffleerstellen und der virtuellen Spezies e^* interpretiert. Durch Anwendung der Gleichung 2.57 auf die Gleichung 2.37 läßt sich wiederum die Abhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten von den Defektkonzentrationen erhalten. Der Herleitung von Maier /Mai93/ folgend, ergibt sich folgende Beziehung für den chemischen Diffusionskoeffizienten (für verdünnte Defekte und unter der Annahme einer dominierenden elektronischen Leitfähigkeit):

$$D^\delta = D_{V_O^{\bullet\bullet}} \left(1 + \frac{4[V_O^{\bullet\bullet}]}{[e']} \chi \right) \quad (2.58)$$

wobei der Trapping-Faktor χ gegeben ist durch:

$$\chi = \left(1 + \frac{K_{Fe}[Fe]}{(K_{Fe} + [e'])^2} \right)^{-1} \quad (2.59)$$

Für den Fall, daß mehrere Trapping-Gleichgewichte nebeneinander vorliegen, muß der Trappingfaktor modifiziert werden. Bei zwei Trapping-Gleichgewichten



erhält man für den Trapping-Faktor /Mai96/:

$$\chi = \left(1 + \frac{K_{T1}[T_1]}{(K_{T1} + [e'])^2} + \frac{K_{T2}[T_2]}{(K_{T2} + [e'])^2} \right)^{-1} \quad (2.61)$$

$[T_1]$ und $[T_2]$ sind die Gesamtkonzentrationen der jeweiligen Dotierstoffe.

2.2.7 Der Austausch von Sauerstoff an Metalloxid-Oberflächen

Für die Kinetik des Sauerstoffaustausches eines Oxides ist nicht allein die chemische Diffusion von Bedeutung, sondern auch die Oberflächenaustauschreaktion. Im Folgenden werden zunächst Elementarschritte der Oberflächenaustauschreaktion beschrieben. Anschließend wird kurz auf die quantitative Beschreibung der Kinetik dieser Reaktion eingegangen.

Die Oberflächenaustauschreaktion besteht aus einer komplexen Abfolge von Einzelschritten. Es sind weiterhin verschiedene parallele Pfade möglich. Welche Teilreaktionen bei einem spezifischen Oxid tatsächlich ablaufen und welche Schritte geschwindigkeitsbestimmend sind, hängt u. a. von der Art des Oxides, dem Sauerstoff-Partialdruck und von der Temperatur ab. Häufig wird gefunden, daß poröse Metallbeschichtungen den Sauerstoffaustausch katalysieren. Abbildung 2.6 stellt einen der möglichen Reaktionspfade dar. Dieses Schema kann jedoch aufgrund der Komplexität des Themas nur der Einführung der Begriffe dienen und sollte nicht als universell anwendbarer Mechanismus interpretiert werden [Mai00].

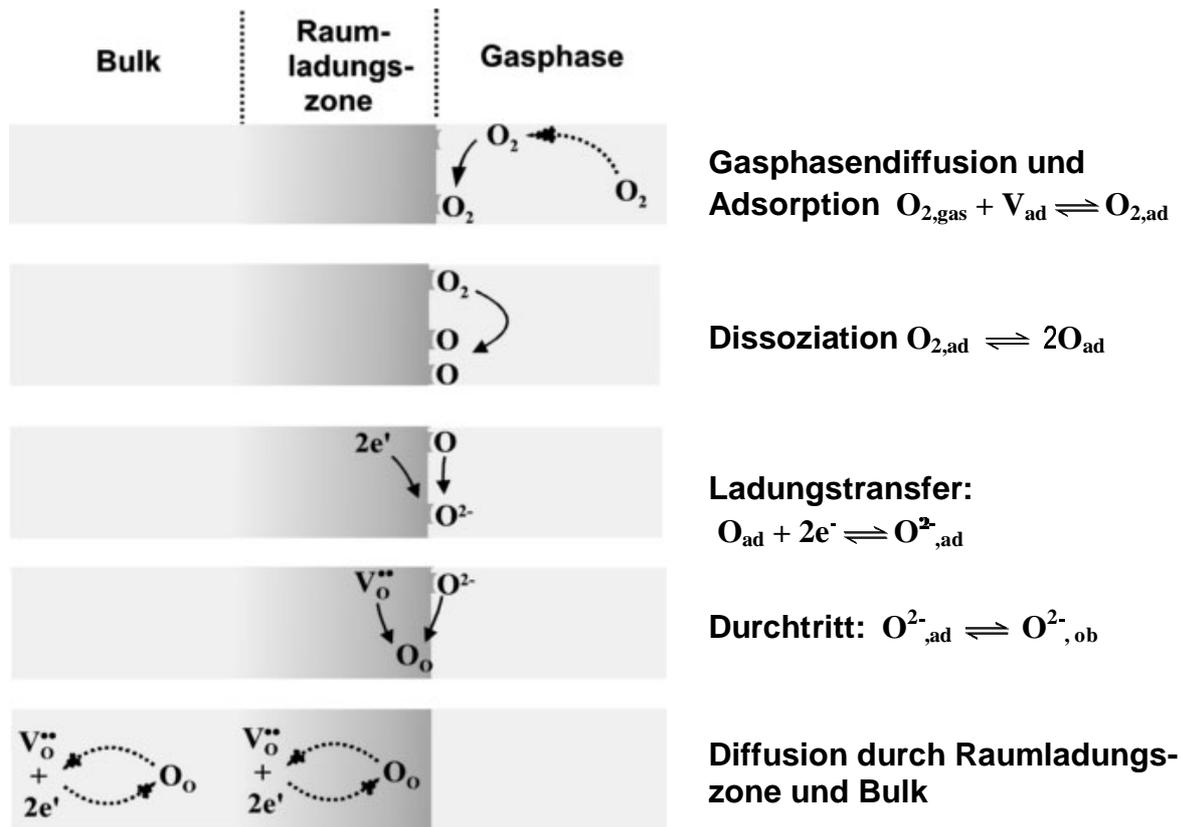


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Einzelschritte der Einbaureaktion von Sauerstoff bei einem Oxid

Zur Beschreibung des Sauerstoffflusses J_O beim Oberflächenaustausch wird in der Regel die folgende Beziehung verwendet, die auf die lineare irreversible Thermodynamik zurückgeht:

$$j_O = k^\delta \left([V_O^{**}]_{ob} - [V_O^{**}]_{GG} \right) \quad (2.62)$$

wobei k^δ = effektive Ratenkonstante des Oberflächenaustauschs

$[V_O^{**}]_{ob}$ = Konzentration an Sauerstoffleerstellen in der äußersten Schicht des Bulks

$[V_O^{**}]_{GG}$ = Sauerstoffleerstellenkonzentration die sich im Gleichgewicht mit dem Sauerstoff-Partialdruck im (oberflächennahen) Gas ergäbe

Es ist anzumerken, daß dieser lineare Ansatz nur in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts angewendet werden kann. Das heißt, der Betrag der Triebkraft $|\Delta G|$ der Reaktion muß gering gegenüber der thermischen Energie kT sein. Gleichung 2.62 gilt damit nur für Relaxationsexperimente mit hinreichend kleinen Änderungen im Sauerstoff-Partialdruck.

2.2.8 Experimentelle Methoden zur Bestimmung von chemischen Diffusionskoeffizienten

Dieser Abschnitt soll einen kurzen Überblick der experimentellen Methoden geben, die verwendet werden können, um chemische Diffusionskoeffizienten zu messen. Dabei wird speziell auf Sauerstoff-Diffusion in Oxiden eingegangen. Eine ausführlichere Darstellung findet sich unter /Mai00/.

Die meisten Methoden, die zur Bestimmung von chemischen Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffs in Oxiden verwendet werden, sind Relaxations-Experimente mit Sauerstoff-Partialdrucksprüngen. Bei diesen wird nach einer plötzlichen $p(\text{O}_2)$ -Änderung in der Umgebung der Probe ein geeignetes Meßsignal in Abhängigkeit von der Zeit beobachtet. Dieses Meßsignal muß eindeutig von der Sauerstoff-Defektkonzentration der Probe abhängen. Durch eine Regressionsmethode wird aus der gemessenen Zeitabhängigkeit der chemische Diffusionskoeffizient ermittelt.

Leitfähigkeits-Relaxation

Sehr häufig werden Leitfähigkeits-Relaxationsexperimente zur Messung chemischer Diffusionskoeffizienten verwendet. Bei dieser Methode werden durch den Sauerstoff-Austausch ausgelöste Änderungen der Elektronen- oder Löcher-Konzentration anhand der Leitfähigkeit verfolgt. Diese Experimente werden auch in Abschnitt 2.2.10 diskutiert. Die Methode wurde auch in dieser Arbeit angewendet und hat den Vorteil, daß sie experimentell mit relativ geringem Aufwand durchzuführen ist.

Spektroskopische Methoden

Bei Oxiden, die mit redox-aktiven Ionen dotiert sind, gibt es oft verschiedene Möglichkeiten, die Änderung der Konzentration einer Valenzstufe des Dotierions zu verfolgen. Beim Eisen-dotierten Zinndioxid zum Beispiel läßt sich die Reaktion 2.49 ausnutzen:



Durch Verfolgung der Konzentration $[\text{Fe}_{\text{Sn}}']$ bzw. $[\text{Fe}_{\text{Sn}}'']$ kann man auf die Änderung der Sauerstoffstöchiometrie schließen (Die Änderung der Sauerstoffstöchiometrie wird wie in Abschnitt 2.2.4 beschrieben durch Konzentrationsänderungen der "virtuellen" Sauerstoffspezies O beschrieben.). In der Regel ist die Methode auf einen Sauerstoff-Partialdruckbereich begrenzt, bei dem einerseits eine Änderung der Konzentration der betrachteten Valenzstufe beobachtbar ist (das heißt keine Sättigung gemäß Gleichung 2.25), und in dem andererseits die Konzentrationsänderung dieser Spezies noch meßbar ist.

Zur Verfolgung dieser Konzentrationsänderungen sind spektroskopische Methoden geeignet. So haben Sasaki und Maier /Sas00/ die ESR-Spektroskopie angewendet, um chemische Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in Eisen-dotiertem Strontiumtitanat bzw. Mangan-dotierten Zirkonoxid zu messen. Dabei wurden Konzentrationsänderungen der ESR-

aktiven Spezies $\text{Fe}_{\text{Ti}}^{\cdot}$ und $\text{Mn}_{\text{Zr}}^{\cdot}$ bestimmt. Diese Methode wird auch in dieser Arbeit benutzt, da die ESR-Spektroskopie als sehr empfindliche Methode auch auf Substanzen mit nur geringen Dotierkonzentrationen anwendbar ist. Die Abschnitte 2.3 und 3.1.5 gehen hierauf näher ein.

Eine weitere Möglichkeit zur Verfolgung der Konzentrationsänderungen redox-aktiver Spezies besteht in der optischen Spektroskopie im sichtbaren bis ultravioletten Wellenlängenbereich (UV-Vis). Das ist insbesondere dann von Vorteil, wenn mit Hilfe eines bildgebenden Verfahrens ein ortsaufgelöstes Konzentrationsprofil in der Probe bestimmt werden kann [Den97]. Letzteres erlaubt eine gleichzeitige Messung von k^{δ} und D^{δ} , was mit anderen Methoden nur sehr schwer möglich ist. Voraussetzung ist eine gasdichte und optisch transparente Versiegelung der Stirnseiten der Probe (siehe Abbildung 2.7a).

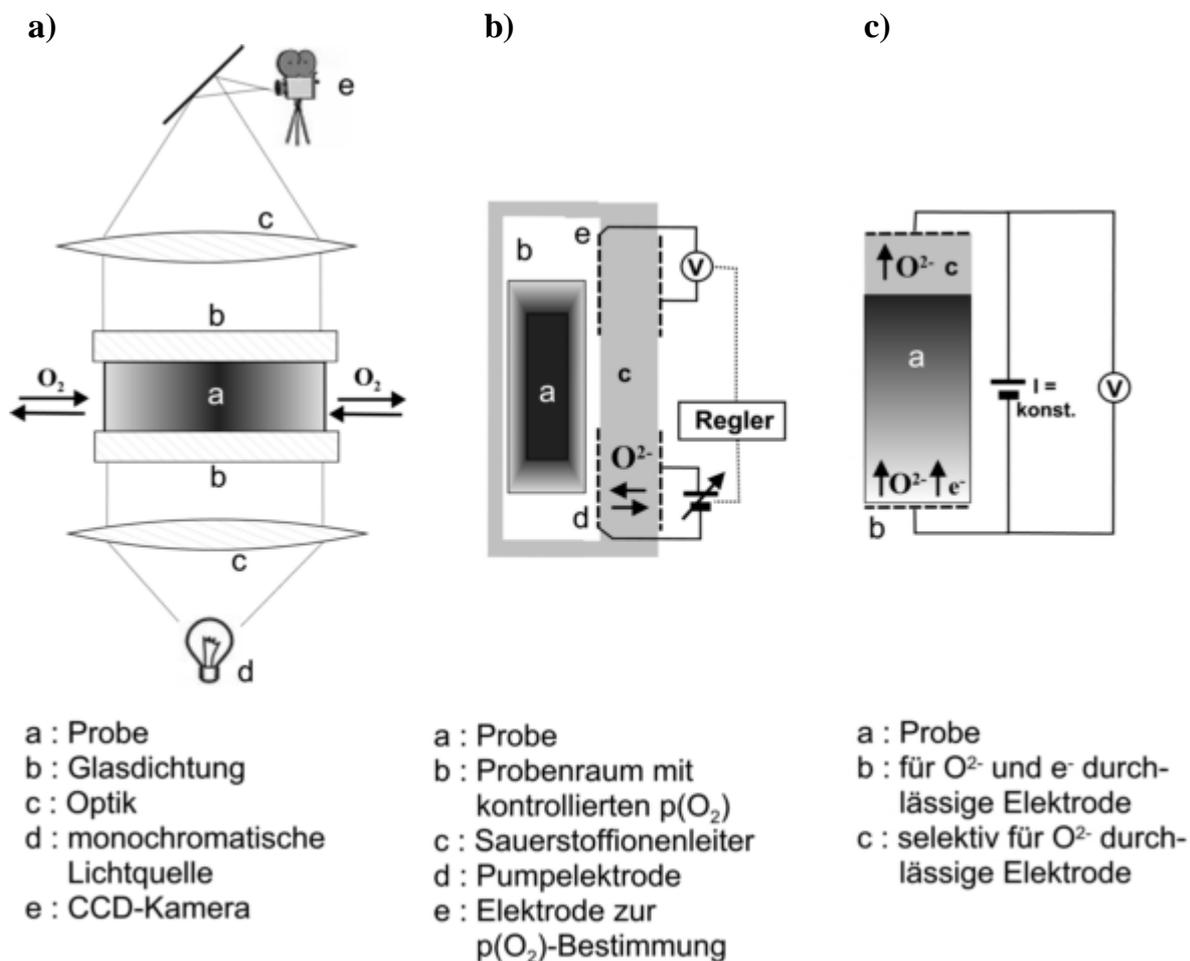


Abbildung 2.7: Methoden zur Bestimmung von chemischen Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in Oxiden. a) Ortsaufgelöste Spektroskopie, b) Coulometrische Titration, c) Wagner-Hebb-Polarisation

Coulometrische Titration

Bei der Coulometrischen Titration kann die durch das Oxid ausgetauschte Sauerstoffmenge direkt gemessen werden. Die Probe wird in eine gasdicht abgetrennten Kammer eingebracht. In diese kann mit Hilfe einer Sauerstoff-Ionenleitenden Keramik (in der Regel Yttriumstabilisiertes Zirkonoxid, YSZ), auf der Elektroden aufgebracht sind, Sauerstoff durch einen Pumpstrom hinein- oder heraustransportiert werden. Eine weitere Elektrode wird dazu

verwendet, den Sauerstoff-Partialdruck in der Kammer zu kontrollieren, indem die Nernst-Spannung gegenüber einer Referenz-Atmosphäre verfolgt wird (siehe Abbildung 2.7b). Durch Verwendung einer Regelung läßt sich ein gewünschter Sauerstoff-Partialdruck einstellen bzw. in einem Relaxationsexperiment sprunghaft ändern. Durch genaue Verfolgung des zur Einhaltung des $p(\text{O}_2)$ -Sollwerts notwendigen Pumpstroms läßt sich auf die zeitliche Änderung des Sauerstoff-Gehaltes in der Probe schließen. Hieraus ergibt sich der chemische Diffusionskoeffizient. Vorteilhaft an dieser Methode ist, daß auch Informationen über die absolute Sauerstoff-Defektkonzentration (die Abweichung δ von der daltoniden Zusammensetzung der Probe) gewonnen werden. Dafür ist allerdings ein Bezugspunkt mit bekanntem δ notwendig. Ein Beispiel für eine solche Messung findet sich unter /ten97/.

Stöchiometrische Polarisierung

Bei der Methode der stöchiometrischen Polarisierung wird die Probe mit zwei Elektroden versehen, von der mindestens eine entweder für elektronische Ladungsträger oder für Sauerstoff-Ionen blockierend ist. Am bekanntesten ist hierbei die Wagner-Hebb-Polarisierung mit nur einer selektiv blockierenden Elektrode. Als Beispiel soll eine Elektrode aus YSZ besprochen werden, die für elektronische Ladungsträger blockierend wirkt. Bei dem Experiment wird mittels eines Galvanostaten ein konstanter Strom durch die Probe geleitet. Mit einem Voltmeter wird nach dem Einschalten des Stroms die Spannung verfolgt. Zu Beginn des Experiments setzt sich der Strom aus den Anteilen von Sauerstoff-Defekten und elektronischen Ladungsträgern zusammen. Da die YSZ-Elektrode jedoch auf elektronische Ladungsträger blockierend wirkt, können diese die Probe nicht verlassen. Es kommt damit unter Einfluß der Potentialdifferenz zur Ausbildung eines räumlichen Profils der elektronischen Defektkonzentration. Da die lokale Elektroneutralität gegeben sein muß, ändern sich ionisches und elektronisches Defektkonzentrationsprofil gleichzeitig.

Da die elektronischen Ladungsträger an der YSZ-Elektrode blockiert werden, sinkt der elektronische Anteil des Stroms ab. Um einen konstanten Stromfluß aufrechtzuerhalten, muß daher die Spannung gesteigert werden. Nach einiger Zeit stellt sich ein stationäres Profil der Defektkonzentration ein, und der elektronische Stromfluß kommt ganz zum Erliegen. Dies äußert sich auch in einer unveränderlichen Spannung. Der chemische Diffusionskoeffizient ergibt sich aus der Zeitabhängigkeit der Spannung. Neben dem beschriebenen Einschaltvorgang kann auch der Spannungsabfall nach dem Ausschalten des Stromes verfolgt werden, um den Diffusionskoeffizienten zu ermitteln. Die Methode wird nicht sehr häufig angewendet, da es oft schwierig ist, selektiv blockierende Elektroden zu präparieren. Des weiteren muß sichergestellt sein, daß ein Austausch von Sauerstoff nur an den dafür vorgesehenen Elektroden stattfinden kann.

2.2.9 Eindimensionale Diffusion aus einer erschöpflichen Quelle

Der einfachste Fall eines Diffusionsprozesses ist der der eindimensionalen Diffusion aus einer erschöpflichen punktförmigen Quelle. Dies ist z. B. physikalisch näherungsweise realisiert, wenn auf einem Silberdraht ein Goldpunkt aufgebracht wird, der sich beim Erhitzen in dem Silber verteilt. Als Form der Konzentrationsprofile $c(x,t)$ das sich dabei einstellt, ergibt sich die Gauss-Verteilung. Als Maß für die Strecke, die die Teilchen bei diesem Vorgang zurücklegen, kann das mittlere Verschiebungsquadrat $\overline{x^2}$ des Diffusionsweges x herangezogen werden. Diese Größe ist nichts weiter als die Standardabweichung der Teilchenpositionen. Das mittlere Verschiebungsquadrat ist proportional der Dauer des Diffusionsprozesses:

$$\overline{x^2} = 2Dt \quad (2.63)$$

In Gleichung 2.63 taucht ein wichtiges Charakteristikum von Diffusionsprozessen auf, die quadratische Abhängigkeit zwischen der Diffusionsstrecke und der Diffusionszeit. Wie die weiteren Betrachtungen bestätigen werden, gilt dieser Zusammenhang auch für andere Geometrien als die hier beschriebene. Gleichung 2.63 kann auch dazu verwendet werden, ohne genaue Kenntnis der Geometrie eine grobe Schätzung von Diffusionswegen bzw. Diffusionszeiten vorzunehmen.

2.2.10 Lösungen von Diffusionsgleichungen

Im Folgenden wird geschildert, wie die Regressionsgleichungen erhalten werden, anhand derer sich die Diffusionskoeffizienten aus den Ergebnissen der in dieser Arbeit durchgeführten Relaxationsexperimente ermitteln lassen. Dabei wird zunächst auf den Einfluß der experimentellen Methode und dann auf verschiedene Probengeometrien eingegangen.

Bei diesen Experimenten wird eine Probe definierter Geometrie bei einem bestimmten Sauerstoff-Partialdruck zunächst equilibriert. Danach wird eine sprunghafte Änderung im Sauerstoff-Partialdruck vorgenommen und mit einer Meßmethode ein zeitabhängiges Signal aufgenommen. Im Falle dieser Arbeit handelt es sich bei diesen Meßmethoden um ESR-Spektroskopie und Leitfähigkeitsbestimmungen. Zunächst soll betrachtet werden, wie sich die Art der Meßmethode auf die zeitliche Abhängigkeit des Signals auswirkt, bevor die von der Geometrie der Proben abhängigen Regressionsgleichungen abgeleitet werden.

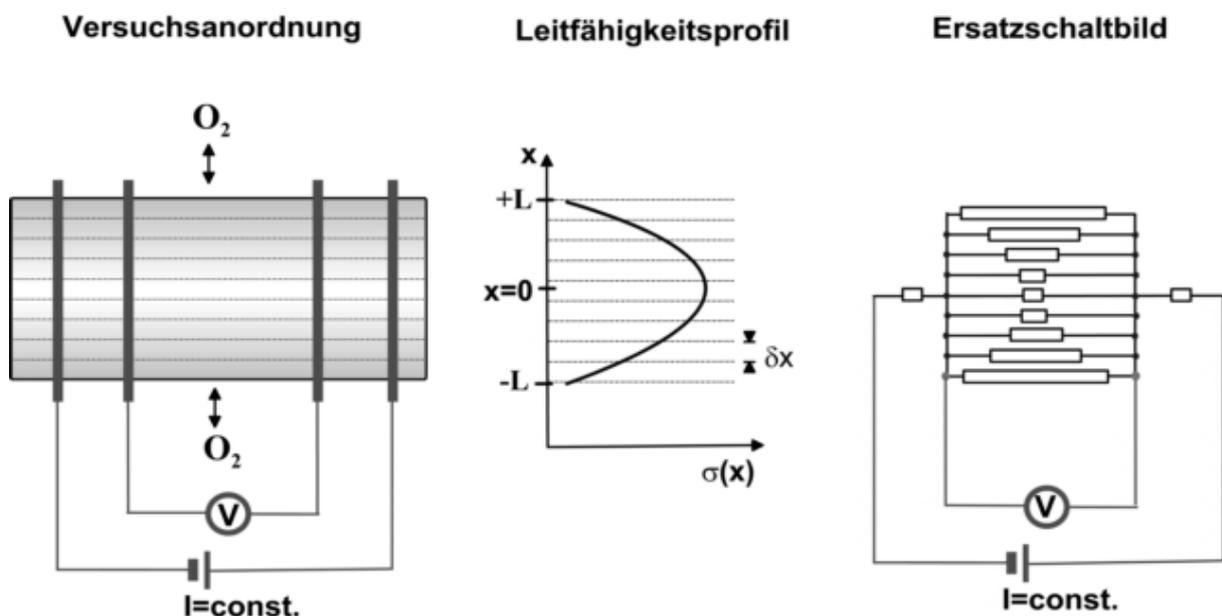


Abbildung 2.8: Zur Bestimmung mittlerer Konzentrationen aus einem Konzentrationsprofil am Beispiel einer Plättchenprobe im Leitfähigkeits-Relaxationsexperiment mit 4-Punkt-Messung

Es muß berücksichtigt werden, daß beide Meßmethoden kein ortsaufgelöstes, sondern ein über das Probenvolumen gemittelt Signal liefern. Das führt dazu, daß die aus der Literatur /Car59/ erhaltenen ortsabhängigen Konzentrationsprofile in geeigneter Weise integriert werden müssen. Wie bei dieser Integration vorgegangen wird, ist von der Art des Experiments abhängig /Mai00/. Dies wird in Abbildung 4.1 für den Fall eines Leitfähigkeits-

Relaxationsexperiments unter Verwendung einer Plättchenprobe und der 4-Punkt-Methode verdeutlicht. In diesem Fall zerlegt man die Probe gedanklich in infinitesimal kleine Scheiben, die parallel zu der Fläche liegen, an der der Sauerstoff ausgetauscht wird. Innerhalb einer Scheibe ist die Sauerstoffleerstellenkonzentration (und damit auch die Leitfähigkeit) konstant. In der vorgegebenen Meßanordnung fließen die Teilstöme durch die Scheibchen parallel zueinander. Das heißt, nach dem 1. Kirchhoffschen Gesetz müssen bei der Integration zur Ermittlung der Gesamtleitfähigkeit die Einzelleitfähigkeiten addiert werden. Es gilt daher für die mittlere Leitfähigkeit $\bar{\sigma}$:

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{2L} \int_{-L}^{+L} \sigma(x) dx \quad (2.64)$$

mit L = halbe Dicke der Probe
 x = Ortskoordinate.

Gleichung 2.64 gilt nicht, wenn die Leitfähigkeit in Richtung der Sauerstoffdiffusion gemessen wird. Dies ist der Fall wenn die Elektroden auf den großen Flächen der Probe angebracht sind. Dann sind die Scheibchen gleicher Sauerstoffleerstellenkonzentration in Serie zueinander geschaltet. Das heißt, die Widerstände bzw. inversen Leitfähigkeiten (proportional zu $1/c$) müssen addiert werden.

Im Falle der ESR-Experimente muß die Addition bzw. Integration in gleicher Weise wie anfangs geschildert durchgeführt werden. Das gesamte ESR-Signal der Probe setzt sich additiv aus den Signalen der einzelnen Scheibchen gleicher Konzentration zusammen. Dies gilt solange alle dieser Raumbereiche der gleichen Mikrowellenleistung ausgesetzt sind. Da die Mikrowellen von der Probe jedoch nur wenig abgeschwächt werden, ist dies der Fall.

Wie in Abschnitt 2.2.4 diskutiert wurde, ist die chemische Diffusion der gleichzeitige elektroneutrale Transport von Sauerstoffleerstellen und Elektronen. Die relevante Konzentration $[O]$ ist daher die der "virtuellen" neutralen Sauerstoffspezies O . Unter anderem aus Gründen der Übersichtlichkeit ist es sinnvoll, eine normierte Konzentration ψ einzuführen /Car59/:

$$\psi_{t,x} = \frac{[O]_{t,x} - [O]_0}{[O]_{\infty} - [O]_0} \quad (2.65)$$

mit den Indizes:

t,x : Zeit- und ortsabhängiger Wert der Konzentration

0 : homogene Konzentration vor dem Partialdrucksprung

∞ : homogene Konzentration lange Zeit nach dem Partialdrucksprung

Ein Problem der Messung der chemischen Diffusionskoeffizienten besteht darin, daß die relevante Konzentration des neutralen Sauerstoffs $[O]$ in der Regel nur indirekt bestimmt werden kann - in dieser Arbeit durch die Leitfähigkeit bzw. durch ein ESR-Signal. Es muß also der Zusammenhang zwischen der gemessenen Größe und der Sauerstoffleerstellenkonzentration gefunden werden. Im Falle der Leitfähigkeit ergibt sich aus der Stöchiometrie der Reaktionsgleichung 2.35 die Beziehung $\delta[O] = -1/2 \delta[e^-]$. Da Nenner und Zähler der Definition 2.65 der normierten Konzentration nur *Änderungen* von $[O]$ enthalten, läßt sich Gleichung 2.65 auch schreiben:

$$\Psi_{t,x} = \frac{[e']_{t,x} - [e']_0}{[e']_{\infty} - [e']_0} = \frac{\sigma_{t,x} - \sigma_0}{\sigma_{\infty} - \sigma_0} \quad (2.66)$$

Es wird im rechten Teil von Gleichung 2.66 angenommen, daß die Elektronenbeweglichkeit von der Elektronenkonzentration unabhängig ist.

Im Falle der ESR-Experimente kann in ähnlicher Weise vorgegangen werden. Allerdings wird hier die Stöchiometrie der Gleichung 2.49 zugrunde gelegt. Es wird vorausgesetzt, daß die Konzentration der Elektronen $[e']$ klein gegenüber der der Eisen(III)-Ionen $[Fe_{Sn}']$ ist. Des weiteren kann die Intensität I des ESR-Signals als proportional zu $[Fe_{Sn}']$ angenommen werden, so daß man für die normierte Konzentration folgenden Ausdruck erhält:

$$\Psi_{t,x} = \frac{[Fe_{Sn}']_{t,x} - [Fe_{Sn}']_0}{[Fe_{Sn}']_{\infty} - [Fe_{Sn}']_0} = \frac{I_{t,x} - I_0}{I_{\infty} - I_0}. \quad (2.67)$$

Integration des Konzentrationsprofils: Ebene, unendlich ausgedehnte Platte

Für den Fall sehr dünner ebener Proben (die Dicke der Probe ist klein gegenüber ihrer Breite und Tiefe), läßt sich näherungsweise eine unendlich ausgedehnte Platte annehmen. Man vernachlässigt dadurch die Eindiffusion von den kleinen Flächen der Probe. Das Konzentrationsprofil läßt sich aus /Car59/ entnehmen:

$$\Psi_{t,x} = \frac{4}{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{2k+1} \exp\left(-\frac{D^{\delta}(2k+1)^2\pi^2 t}{4L^2}\right) \cos\left(\frac{(2k+1)\pi x}{2L}\right). \quad (2.68)$$

Zur Bestimmung einer mittlern Gesamtkonzentration M muß, wie oben erläutert, über den Ort integriert werden:

$$M(t) = \frac{1}{2L} \int_{-L}^{+L} \Psi(x) dx. \quad (2.69)$$

Das Ergebnis ist

$$M(t) = \frac{8}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{(2k+1)^2} \exp\left(-\frac{D^{\delta}(2k+1)^2\pi^2 t}{4L^2}\right) \sin\left(\frac{(2k+1)\pi}{2}\right). \quad (2.70)$$

Gleichung 2.70 kann zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten aus gemessenen Sprungantworten $M(t)$ mit einem Programm zur nichtlinearen Fehlerquadratminimierung verwendet werden. Dafür muß k auf einen endlichen Bereich $0 \leq k \leq z$ begrenzt werden. Für die Auswertung von realen Messungen hat sich ein Wert von $z = 6$ als ausreichend erwiesen; höhere Glieder mit $k > 6$ beeinflussen des Ergebnis nur geringfügig.

Integration des Konzentrationsprofils: Stabgeometrie

In diesem Fall wird nur die Eindiffusion von den 2 kleinsten Flächen der Probe vernachlässigt. Das Konzentrationprofil ergibt sich laut /Car59/ multiplikativ aus zwei Konzentrationsprofilen ebener Platten:

$$\Psi_{x,y,t} = \Psi_{x,t} \Psi_{y,t} \quad (2.71)$$

$$\text{mit } \Psi_{\xi,t} = \frac{4}{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{2k+1} \exp\left(-\frac{D^\delta (2k+1)^2 \pi^2 t}{4L_\xi^2}\right) \cos\left(\frac{(2k+1)\pi\xi}{2L_\xi}\right).$$

ξ steht für die beiden Ortskoordinaten x und y . L_y und L_x sind die beiden Halbdicken der Probe. Die Integration erfolgt nach:

$$M(t) = \frac{1}{2L_y} \int_{-L_y}^{+L_y} \frac{1}{2L_x} \int_{-L_x}^{+L_x} \Psi_{x,y,t} \, dx dy. \quad (2.72)$$

Die Lösung läßt sich mit dem Programm Maple[®] erhalten und ist zu lang um hier gezeigt zu werden. Die Maple[®]-Routine ist jedoch in Anhang A.4 aufgelistet. Die Lösung läßt sich wiederum in einem Programm zur nichtlinearen Fehlerquadratminimierung verwenden. Es hat sich auch hier als ausreichend erwiesen, für k den Wertebereich $0 \leq k \leq z$ mit $z = 6$ zu verwenden.

Relaxationsexperimente bei Oberflächenaustauschlimitierung

Falls der Oberflächenaustausch von Sauerstoff sehr viel langsamer als die nachfolgende Bulk-Diffusion ist, ist die Konzentration an Sauerstoffleerstellen im Inneren der Probe während eines Relaxationsexperimentes ortsunabhängig. Aus Gleichung 2.62 ergibt sich für die Zeitabhängigkeit der Konzentration folgender Zusammenhang:

$$M(t) = \exp\left(-k^\delta \frac{A}{V} t\right) \quad (2.73)$$

mit A, V = Oberfläche und Volumen der Probe

Für den Fall einer dünnen Platte wird daraus:

$$M(t) = \exp\left(-\frac{k^\delta}{2L} t\right) \quad (2.74)$$

mit L = halbe Dicke der Platte.

Der Vergleich mit Gleichung 2.64 oder Gleichung 2.70 zeigt, daß im Falle der Oberflächenaustauschlimitierung die Zeitkonstante des Vorgangs nicht quadratisch, sondern linear von den Probedimensionen abhängt. Dies führt bei Diffusionsexperimenten dazu, daß bei Vergrößerung von Probedimensionen die Zeitkonstante eines Diffusionsprozesses schneller wächst als die eines Oberflächenaustauschprozesses. Das heißt, daß bei genügend großen Proben stets Diffusionsvorgänge limitierend für den Sauerstoffaustausch werden. Ein quantitatives Kriterium für den Übergang von Oberflächenaustausch-Kontrolle zu Diffusionskontrolle ist durch folgenden Zusammenhang gegeben:

$$k^\delta L \approx D^\delta \quad (2.75)$$

2.3 Elektronenspinresonanzspektroskopie

Dieser Abschnitt führt die Methode der Elektronenspinresonanz (ESR) zunächst für den einfachen Fall des freien Elektrons ein, um dann auf grundlegende Aspekte der Meßtechnik einzugehen. Die Unterkapitel geben eine detailliertere Beschreibung, wobei das Augenmerk auf der Festkörper-ESR liegt.

Grundlage der Elektronenspinresonanz ist die Wechselwirkung des aus dem Spin resultierenden magnetischen Moments einer paramagnetischen Spezies mit einem Magnetfeld, im einfachsten Fall die Wechselwirkung des freien Elektrons (Spinquantenzahl $S = 1/2$). Im magnetischen Feld sind die beiden möglichen Spinzustände eines einzelnen Elektrons (magnetische Spinquantenzahl M_S : $+1/2$, $-1/2$) nicht mehr entartet. Es kommt daher zu einer feldabhängigen Aufspaltung in zwei Energieniveaus (Zeeman-Aufspaltung). Bei einem ESR-Experiment wird der so entstehende Energieabstand ΔE durch Absorption eines Photons überwunden („Anregung des Spinsystems“). In umgekehrter Richtung kann der Energieabstand durch erzwungene Emission überwunden werden (Das umgebene Strahlungsfeld löst die Emission eines Photons aus). Die Frequenz der Strahlung liegt im Falle der ESR im Bereich der Mikrowellen. Für die Resonanzfrequenz ν bzw. den Energieabstand der Niveaus ΔE gilt /Atk90/:

$$\Delta E = h\nu = g\beta B_0 \quad (2.76)$$

mit β = Bohrsches Magneton

h = Plancksches Wirkungsquantum

g = gyromagnetisches Verhältnis (für ein freies Elektron gilt $g = 2.0023$).

Aus messtechnischen Gründen wird in einem typischen ESR-Experiment die Stärke der Mikrowellenabsorption in Abhängigkeit von der Feldstärke ermittelt ("Feldsweep"). Die Mikrowellenfrequenz bleibt konstant. Dafür wird die Probe in einem im Magnetfeld angebrachten Hohlraumresonator ("Cavity") platziert, der über Wellenleiter an die Mikrowellenquelle und den Detektor angekoppelt ist. Mit letzterem wird die durch die Cavity reflektierte Strahlungsintensität I bestimmt. Nähert man sich beim Feldsweep der Resonanzfeldstärke (siehe Gleichung 2.76), wird am Detektor eine Änderung der Intensität beobachtet, die im Resonanzfall maximal ist. Die Resonanzkurve (Spektrum) hat, wie im Folgenden gezeigt, meist die Form einer Lorentz- oder Gauss-Kurve. Aus messtechnischen Gründen wird üblicherweise das Spektrum in Form der ersten Ableitung der Absorption/Frequenzabhängigkeit aufgenommen /Atk90, Pil90/.

2.3.1 Relaxation, Signalsättigung und Linienbreiten

Im Folgenden wird kurz auf einige dynamische Aspekte der ESR eingegangen, da sie für das Verständnis der Spektren insbesondere in Bezug auf die Form und Intensität der Linien wichtig sind. Für detaillierte Darstellungen sei auf /Poo67, Pil90/ verwiesen.

Die Besetzung der oben angegebenen zeemanaufgespaltenen Energieniveaus entspricht der Boltzmann-Verteilung, die bei Einstrahlung von Mikrowellen gestört wird. Bei starker Anregung des Spinsystems bzw. hoher Mikrowellenleistung können sich Absorption und erzwungene Emission von Mikrowellenquanten die Waage halten, und es würde keine Netto-Absorption beobachtet. Allerdings wird durch Relaxationsprozesse die aufgenommene Energie strahlungslos dissipiert, und es resultiert effektiv eine Absorption von Strahlung in der Probe. Solange die Energiedissipation deutlich schneller ist als die Anregung durch

Mikrowellenstrahlung, nimmt die Absorptionsintensität mit der Wurzel der eingestrahlten Leistung I_0 zu. Für hohe Leistungen werden jedoch die Relaxationsprozesse zu langsam, und man beobachtet, daß die Absorptionsintensität von I_0 unabhängig wird. Die Sättigung des ESR-Signals ist also die Folge der Gleichverteilung zwischen den beiden Niveaus /Alt64/.

Die Relaxation des Spinsystems erfolgt durch Abgabe thermischer Energie an die Umgebung. Dies kann durch verschiedene Vorgänge geschehen, deren effektive Geschwindigkeit mit der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 beschrieben wird. Die Geschwindigkeit der Relaxationsvorgänge hat auch Einfluß auf die Breite der ESR-Linien. Dies läßt sich anhand der folgenden Verknüpfung zwischen der Unbestimmtheit von Zeit und Energie verstehen:

$$\Delta_U E \Delta_{Ut} \approx h/2\pi \quad (2.77)$$

$\Delta_U E$ = Unbestimmtheit der Energie

Δ_{Ut} = Unbestimmtheit der Zeit (hier Lebensdauer des angeregten Zustands)

h = Plancksches Wirkungsquantum.

Die Relaxation gibt eine Lebensdauerverteilung des angeregten Zustands vor, die sich als Unbestimmtheit der Zeit auffassen läßt. Nach Gleichung 2.77 ist damit auch die Unbestimmtheit der Energie dieses Zustands gegeben. Diese wirkt sich über die Resonanzbedingung 2.76 direkt auf die Linienbreite aus. Jedoch bestimmt die Lebensdauer des angeregten Zustands nicht allein die Linienbreite. Hinzu kommen zusätzliche Effekte die folgendermassen klassifiziert werden:

- a) homogene Linienverbreiterung: Die homogene Linienverbreiterung entsteht durch lokale zeitliche Fluktuationen des Magnetfelds, die unter anderem durch umgebende Spins verursacht werden. Auch hier wird zur quantitativen Beschreibung eine Relaxationszeit verwendet, obwohl die homogene Verbreiterung nicht auf Lebensdauereffekte zurückgeht. Es handelt sich dabei um die sogenannte Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 . In Feststoffen ist im Gegensatz zu Flüssigkeiten meist die Spin-Spin-Relaxationszeit und nicht die Spin-Gitter Relaxationszeit bestimmend für die Linienbreite.
- b) inhomogene Linienverbreiterung: Die inhomogene Linienverbreiterung entsteht durch Effekte wie z. B. Inhomogenitäten im Magnetfeld oder nicht aufgelöste Hyperfeinwechselwirkungen.

Je nach Art des zugrunde liegenden Mechanismus können sich unterschiedliche Linienformen ergeben. Weit verbreitet sind Gauss- und Lorentz-förmige Linien. Bei homogener Verbreiterung entstehen meist Lorentz-förmige Linien. Inhomogen verbreiterte Linien setzen sich aus einer Überlagerung von vielen homogen verbreiterten Linien zusammen und haben häufig Gauss-förmige Gestalt /Wer72/.

Die Fläche unter der Absorptionskurve ist proportional der Zahl der Spins in der Probe (wenn auch nicht allein von dieser abhängig). Diese Fläche muß aus dem üblichen ESR-Spektrum - das wie bereits erwähnt die erste Ableitung der Absorptionskurve darstellt - durch Ermittlung des Doppelintegrals bestimmt werden. Näherungsweise kann die Fläche auch nach

$$I = I_{PP} w^2 \quad (2.78)$$

mit I_{PP} = Abstand der Extrema in der ersten Ableitung des Spektrums
 w = Linienbreitenparameter

erhalten werden. Jedoch ist die genaue Bestimmung der absoluten Zahl der Spins mit der ESR-Methode extrem schwierig. Dies liegt in der hohen Zahl und schweren Zugänglichkeit

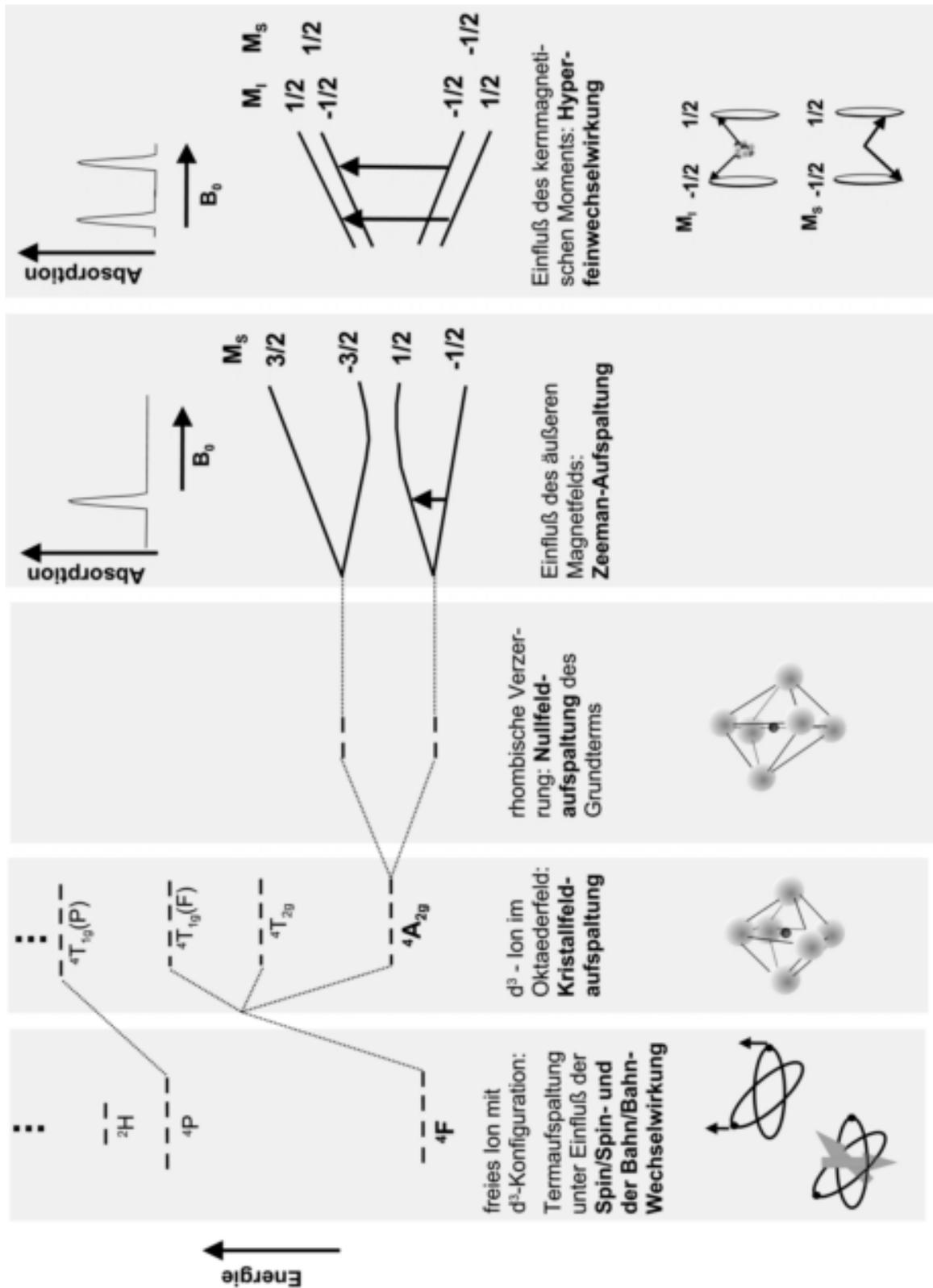


Abbildung 2.9: Wechselwirkungen, die die Struktur der Spektren von Übergangsmetallionen in Festkörpern beeinflussen. Beispiel eines d^3 -Ions der ersten Übergangsmetallreihe im rhombisch verzerrten oktaedrischen Kristallfeld

der Parameter, die bekannt sein müssen, begründet. So werden - um ein Beispiel zu nennen - elektronische, Rotations- und Schwingung-Zustandssummen des paramagnetischen Teilchens benötigt. Eine genauere Darstellung des Problems findet sich unter /Gol81/. Eine Bestimmung der relativen Anzahl der Spins ist jedoch mit einem geeigneten Standardmaterial möglich /Mab92, Sas00/.

2.3.2 Spinresonanz an Mehrelektronensystemen im kristallinen Festkörper

Das zur Einführung benutzte Bild des freien Elektrons im Magnetfeld stellt für die ESR an Übergangsmetallionen in Festkörpern (z. B. die in dieser Arbeit relevanten Mn^{4+} oder Fe^{3+} -Ionen in SnO_2) eine viel zu grobe Vereinfachung dar. Bevor im hinteren Teil des Abschnitts auf das "Aussehen" der Festkörperspektren eingegangen wird, müssen zunächst einige grundlegende Wechselwirkungen beschrieben werden. Diese bestimmen die Lage der Energieniveaus zwischen denen die Mikrowellenstrahlung Übergänge anregen kann. Es wird auch kurz auf den zur empirischen Beschreibung von ESR-Spektren häufig verwendeten Spin-Hamiltonian eingegangen.

Die Elektronen eines paramagnetischen Ions im Festkörper unterliegen zahlreichen Wechselwirkungen u. a. mit anderen Elektronen des selben Ions, Elektronen umgebender Ionen und dem Spin des Atomkerns. Die vollständige quantenmechanische Behandlung dieses Vielteilchensystems wäre äußerst komplex und schwierig. Aus diesem Grunde ist nicht möglich, eine allgemeingültige und einheitliche Darstellung anzugeben, mit der die ESR-Spektren aller Übergangsmetalle beschrieben werden könnten. Es kann daher im Folgenden nur auf das Beispiel eines Übergangsmetallions aus der ersten Reihe mit d^3 -Konfiguration eingegangen werden und die Darstellung muß sich auf die wichtigsten Aspekte beschränken. Für ausführlichere Behandlungen der ESR an Übergangsmetallionen im Festkörper sei auf Fachliteratur wie z. B. von Pilbrow /Pil90/ verwiesen. Das hier verwendete Beispiel lehnt sich eng an die Verhältnisse bei Mn^{4+} -Ionen auf Zinnplätzen im Zinndioxid /Fro64/ an (bis auf eine Vereinfachung bei der Hyperfeinstruktur und das Vernachlässigen der Superhyperfeinstruktur). In Abbildung 2.9 wird für dieses System ein Überblick über die für die Beschreibung der Spektren wichtigsten Effekte gegeben. Die Struktur des dargestellten Spektrums bzw. Aufspaltungsschemas sollten keinesfalls als allgemeingültig interpretiert werden.

Die relevanten Wechselwirkungen

Die verschiedenen - noch zu beschreibenden - Wechselwirkungen führen zu einer Folge von Energiezuständen E_i des Ions, die sich als Lösungen der Schrödinger-Gleichung $H'\Psi = E \Psi$ ergeben (Ψ = Wellenfunktion). Der Hamiltonoperator H' ist in dem hier beschriebenen Beispiel mit folgender Summe anzunähern /Alt64, Poo87/:

$$H' = H_0 + H_{Kf} + H_{Asy} + H_{LS} + H_{Ze} + H_{Hf} \quad (2.79)$$

H_0 faßt verschiedene Beiträge zusammen, die beim freien Ion eine Rolle spielen. Allerdings sind die Hamilton-Operatoren der Spin-Bahn-Kopplung H_{LS} und der Hyperfeinwechselwirkung H_{Hf} ausgenommen. H_0 enthält die kinetischen und Coulomb-Energien der Elektronen sowie die Spin/Spin- sowie Bahn/Bahn-Kopplungsenergien und die interelektronischen Abstoßungsenergien. Voraussetzung für die hier benutzte Separation zwischen den Spin/Spin- sowie Bahn/Bahn-Kopplungsenergien und der Spin/Bahn-Kopplungsenergie (H_{LS}) ist, daß die Spin-Bahn-Wechselwirkung mit der Russel-Saunders-Näherung beschreibbar ist. Das heißt, man muß annehmen können, daß die Einzelektronenspins s_i

zunächst untereinander zum Gesamtspin \vec{S}' koppeln. Unabhängig davon bildet sich aus den einzelnen Bahndrehimpulsen \vec{I} der Gesamtbahndrehimpuls \vec{L} . Die Wechselwirkung zwischen \vec{L} und \vec{S}' kann danach behandelt werden. Letzteres geht mit dem Operator der Spin/Bahn-Wechselwirkung

$$H_{LS} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}' \quad (2.80)$$

mit $\lambda =$ Spin-Bahn-Kopplungskonstante

ein. Die Russel-Saunders-Kopplung ist bei der ersten Übergangsmetallreihe eine gute Näherung /Huh88/.

H_{Kf} beschreibt den Einfluß eines unverzerrten Kristallfelds. Im einfachsten Fall ist dies mit Coulomb-Wechselwirkung zwischen den d-Elektronen und den umliegenden Ionen erfaßbar (Kristallfeldtheorie). Beim Mangan auf Zinnplätzen im SnO_2 wird ein oktaedrisches Kristallfeld durch die umgebenen O^{2-} -Ionen zugrunde gelegt. H_{Asy} berücksichtigt Verzerrungen des Kristallfelds. Diese können sich z. B. infolge der Kristallstruktur selbst oder durch den Einfluß der effektiven Ladung bzw. durch den abweichenden Radius des Dotierions ergeben. Im Falle des Zinndioxids ist der Oktaeder in aller Regel rhombisch verzerrt.

Der Einfluß des äußeren Magnetfeldes geht mit dem elektronischen Zeeman-Hamiltonian

$$H_{Ze} = \beta \vec{S}' \cdot \vec{g}' \cdot \vec{B} \quad (2.81)$$

in die Summe ein. Die Wechselwirkungsenergie zwischen Kernspin und äußeren Magnetfeld (nuklearer Zeeman-Term) ist eher gering und wird hier vernachlässigt.

Die Kopplung zwischen dem Gesamtspin und dem Kernspin \vec{I} wird als Hyperfeinwechselwirkung bezeichnet. Der zugehörige Hamilton-Operator lautet (im isotropen Fall):

$$H_{Hf} = A' \vec{S}' \cdot \vec{I} \quad (2.82)$$

mit $A' =$ Hyperfein-Kopplungskonstante.

Neben den genannten können noch weitere Effekte die Gesamtenergie des Systems beeinflussen, die hier ausgelassen werden. Dazu gehören die Superhyperfeinwechselwirkung mit dem Kernspin benachbarter Ionen, die Wechselwirkung mit Quadrupolmomenten einiger Atomkerne und die bei konzentrierten Spin-Systemen relevante Wechselwirkung mit weiteren Spins in der Umgebung /Alt64, Mab92, Pil90, Poo67, Poo87/.

Der Spin-Hamilton-Operator

Es wurde eingangs erwähnt, daß die Wechselwirkung eines paramagnetischen Ions mit seiner Umgebung im Festkörper ein sehr komplexes Problem darstellt. Für die meisten Übergangsmetallionen im Festkörper ist es daher praktisch nicht möglich, einen exakten Hamilton-Operator aufzustellen bzw. eine Lösung der resultierenden Eigenwertgleichung zu erhalten. Für die empirische Beschreibung von ESR-Spektren wird statt des bisher behandelten Hamilton-Operators H' häufig der sogenannte Spin-Hamiltonian H benutzt. Bei diesem wird der Spinzustand des Ions im Festkörper mit dem sogenannten "effektiven Spin" S beschrieben. Bei dieser Näherung werden die für das freie Ion gefundenen Werte für den Gesamtspin

S' bzw. die magnetischen Gesamtspinquantenzahl M_S' auch zur Bezeichnung der Zustände des Ions im Festkörper verwendet.

Für das Mangan(IV) in Zinndioxid läßt sich ein Operator folgender Gestalt verwenden (ohne Berücksichtigung der Superhyperfeinwechselwirkung) /Hou67/:

$$H = D[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] + E[S_x^2 - S_y^2] + \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} \quad (2.83)$$

mit $S = \text{effektiver Gesamtspin} = 3/2$
 S_x, S_y, S_z : Komponenten des eff. Gesamtspins entlang der jeweiligen Achsen.

Die Parameter D und E beschreiben die Nullfeldaufspaltung. Ihre Werte und Vorzeichen geben Auskunft über die Symmetrie der Umgebung des paramagnetischen Teilchens. Der Tensor des gyromagnetischen Verhältnisses \vec{g} ist hier eine effektive Größe, die insbesondere vom Gesamtbahnmoment abhängig ist. Dies kann für $L > 0$ erhebliche Abweichungen vom g-Wert des freien Elektrons bewirken. Im Falle des Mangan(IV) gilt jedoch $L = 0$. Bei anderen Systemen müssen abhängig vom Gesamtspin und der Symmetrie der Umgebung des paramagnetischen Teilchens andere Ausdrücke für den Spin-Hamiltonian verwendet werden /Alt64, Mab92, Pil90, Poo67, Poo87/.

Die Struktur der Spektren

Nun soll anhand von Abbildung 2.9 kurz umrissen werden, wie die beschriebenen Wechselwirkungen die Form (Feinstruktur bzw. Hyperfeinstruktur) des Spektrums bestimmen. Dafür werden zunächst die für ESR-Übergänge relevanten Auswahlregeln angegeben. Anschließend wird für das Beispiel-System schrittweise beschrieben wie die elektronische Struktur des Ions selbst, seine Umgebung und der Kernspin das ESR-Spektrum hervorrufen.

Für einen ESR-Übergang in einem isolierten Atom bzw. Ion gelten die folgenden allgemeinen Auswahlregeln:

$$\Delta M_S = \pm 1 \quad \text{und} \quad \Delta M_I = 0 \quad (2.84)$$

mit $M_S = \text{magnetische Gesamtspinquantenzahl}$
 $M_I = \text{magnetische Quantenzahl des Kernspins.}$

Diese Regeln gelten streng nur für isolierte Teilchen. Allerdings haben sie auch für den effektiven Spin der Übergangsmetallionen im Festkörper noch eine gewisse Gültigkeit. So können in Festkörpern auch "verbotene" Übergänge auftreten, jedoch haben diese in der Regel eine schwächere Intensität.

Die Spin/Spin- und die Bahn/Bahn-Wechselwirkung bewirken, daß sich für das Mehr-elektronensystem eines freien Ions verschiedene Energie-Terme ergeben, die sich durch die relative Orientierung der Spins bzw. Bahndrehimpulse unterscheiden. Diese Terme spalten unter dem Einfluß des Kristallfelds weiter auf. Die Energieaufspaltungen, die sich durch Spin/Spin-Wechselwirkungen und die Kristallfeldaufspaltung ergeben sind in der Regel so groß, daß sie sich im optischen Bereich des Spektrums bewegen. Bei den üblichen Temperaturen ist fast nur der Grundzustand besetzt (im betrachteten Beispiel der vierfach entartete $^4A_{2g}$ -Term). Aus diesen beiden Gründen ist nur die weitere Aufspaltung des Grundterms für die ESR-Spektren relevant.

Die Entartung des Grundterms wird häufig durch die sogenannte Nullfeldaufspaltung aufgehoben. Im vorliegenden Beispiel ist dies eine Folge der Verzerrung des oktaedrischen

Kristallfelds. Die Einwirkung des Magnetfelds spaltet die beiden resultierenden Dublett-Terme weiter auf (Zeeman-Aufspaltung). Unter Berücksichtigung der Auswahlregeln 2.84 ergibt sich in diesem Energieschema nur ein "erlaubter" Übergang ($M_S: -1/2 \rightarrow +1/2$). Das resultierende Spektrum vernachlässigt zunächst die Hyperfeinwechselwirkung. Seine Struktur wird als Feinstruktur bezeichnet.

Das Vorhandensein und die Größe der Nullfeldaufspaltung sind von großer Bedeutung für die Feinstruktur der Spektren. So würde ein geringerer Betrag der Nullfeldaufspaltung zusätzliche "erlaubte" Übergänge ($M_S: -3/2 \rightarrow -1/2$ und $M_S: +1/2 \rightarrow 3/2$) bewirken. Beim vollständigen Wegfall der Nullfeldaufspaltung würden dagegen 4 äquidistante Niveaus auftreten, die nur eine Linie im Spektrum ergäben.

Die unterschiedlichen Orientierungen zwischen Elektronenspin \vec{S} und Kernspin \vec{I} bewirken bei den Spektren eine Aufspaltung in Multiplets mit $2I+1$ Linien. Dies wird als Hyperfeinstruktur bezeichnet. Das in Abbildung 2.9 gezeigte Schema vereinfacht die Verhältnisse gegenüber dem realen Mn^{4+} . Es wird angenommen, daß sämtliche Ionen einen Kernspin von $I = 1/2$ haben. Tatsächlich kommt Mangan in der Natur nur als ^{55}Mn mit einem Kernspin von $5/2$ vor. Dies resultiert in charakteristischen Linien-Sextetts.

Eine wichtige Eigenschaft der ESR-Spektren von Einkristallen ist ihre Abhängigkeit von der Orientierung des Magnetfeldes. Bei einem Spin $3/2$ -System wie dem Mangan(IV) tritt dieser Effekt nur dann auf, wenn das Kristallfeld verzerrt ist. Beim Zinndioxid ist dies in aller Regel der Fall und es werden stark winkel-abhängige Spektren beobachtet. Eine Besonderheit der Rutil-Struktur des SnO_2 ist das Vorliegen zweier magnetisch nicht identischer Zinnplätze. Der eine Zinnplatz befindet sich in der Mitte der in Abbildung 2.4 dargestellten Elementarzelle, während der andere sich auf den Ecken befindet. Die beiden Plätze lassen sich durch Drehung von 90° um die $[001]$ -Achse ineinander überführen und sind magnetisch äquivalent wenn das Feld senkrecht zur (100) , (010) bzw. (001) -Ebene steht. Dies führt zu zwei Linien im Spektrum, die sich in den genannten Ebenen überschneiden.

Elektronenspinresonanz-Spektren lassen sich in aller Regel nur an Systemen mit ungerader Elektronenzahl (das heißt mit halbzahligem Spin) beobachten. Die Erklärung hierfür liegt im Kramerschen Theorem. Dieses besagt, daß bei diesen Spin-Systemen Grundzustände auftreten, die mindestens zweifach entartet sind. Diese können im Magnetfeld so aufspalten, daß Übergänge bei den in der ESR üblichen Energien auftreten. Bei gerader Elektronenzahl ergeben sich dagegen fast immer nicht entartete Grundzustände. Die Abstände zwischen den nicht entarteten Niveaus sind in der Regel zu groß, um mit Mikrowellenstrahlung anregbar zu sein /Alt64, Mab92, Pil90, Poo67, Poo87/.

2.4 Drift bei Taguchi-Sensoren

Ein großes Problem bei der technischen Anwendung von Taguchi-Sensoren ist ihre Neigung zu Signaldrift. Der folgende Abschnitt legt dar, weshalb die chemische Diffusion von Sauerstoff Drifteffekte in Taguchi-Sensoren auslöst. Anschließend wird ein weiterer Vorgang erläutert, der ebenfalls zu Drift führen kann. Es handelt sich dabei um die Migration von Sauerstoffleerstellen im elektrischen Feld der Raumladungszone.

Als Ursache für Driftvorgänge wird die Chemisorption von Wasser auf dem Material und Vergiftungserscheinungen genannt /McA87, Pij99, Schie91/. Es kann jedoch als gesichert angesehen werden, daß der Ein- bzw. Ausbau von Sauerstoff aus dem SnO₂ zumindest als weitere Ursache für die Signal-Drift genannt werden muß. Der Sauerstoffaustausch mit der Umgebung kann folgende Ursachen haben:

- a) Änderungen im Sauerstoff-Partialdruck in der Umgebung. Dies ist bei der technischen Verwendung der Sensoren nicht von großer Bedeutung, da die meisten Taguchi-Sensoren aufgrund ihrer Querempfindlichkeit zum Sauerstoff in Umgebungen (Luft) verwendet werden, wo sich der Partialdruck dieses Gases nicht ändert.
- b) Temperaturwechsel im Betrieb, durch die das Sauerstoff-Ausbaugleichgewicht verschoben wird. Dies ist technisch von großer Bedeutung, da Temperaturwechsel zwangsläufig bei der Inbetriebnahme bzw. beim Abschalten von Sensoren auftreten. Des weiteren wird häufig versucht, durch Temperaturwechsel die Selektivität der Sensoren während des Betriebs zu verändern.
- c) Die Sensoren werden meist bei höherer Temperatur hergestellt, als sie betrieben werden. Dadurch wird nach der Inbetriebnahme Sauerstoff in das Material eingebaut, und es kann eine Drift zu höheren Widerständen erwartet werden.

So haben Blaustein et al. /Bla99/ SnO₂-Sinterpellets unterschiedlichen thermischen Vorbehandlungen im Temperaturbereich von 700-1100°C ausgesetzt und anschließend Sprungantworten auf Wechsel im Sauerstoff-Partialdruck verfolgt. Es wurde gefunden, daß die Sprungantworten deutlich von der thermischen Vorbehandlung abhängen. Des weiteren wurde die Drift im Signal der Eindiffusion von Sauerstoff zugeschrieben.

Kissine et al. /Kis99/ fanden, daß bei Dotierung von SnO₂ mit Kupfer ein Sensor-material erzeugt wird, daß keine Signal-Drift mehr aufweist. Dies läßt sich dadurch erklären, daß die entstanden Cu(I)-Ionen auf Zwischengitterplätzen als Donatoren wirken und somit die Elektronenkonzentration unabhängig von Sauerstoff-Ausbaugleichgewicht fixieren (siehe Gleichung 2.16). Die technische Nutzbarkeit dieses Effekts muß allerdings bezweifelt werden. Infolge der Abnahme der Debye-Länge der Raumladungszone bei Donator-Dotierung ist mit einem Rückgang der Empfindlichkeit der Sensoren zu rechnen /Yam91/.

Abbildung 4.22 zeigt ein Beispiel von Signaldrift, die durch Temperaturwechsel ausgelöst wird. Man erkennt, daß bei hohen Temperaturen (450°C bzw. 500°C) das der CO-Konzentration folgende Signal zusätzlich durch eine Drift überlagert ist. Der Richtungswechsel der Drift (zum Ansteigen des Widerstands) bei der Abkühlung des Sensors von 550°C auf 500°C läßt sich durch die Verschiebung des Sauerstoff-Ausbaugleichgewichtes erklären (nicht jedoch durch eine langsame Chemisorption von Wasser, was zu einem Ansteigen der Leitfähigkeit /Schie91/ führen sollte).

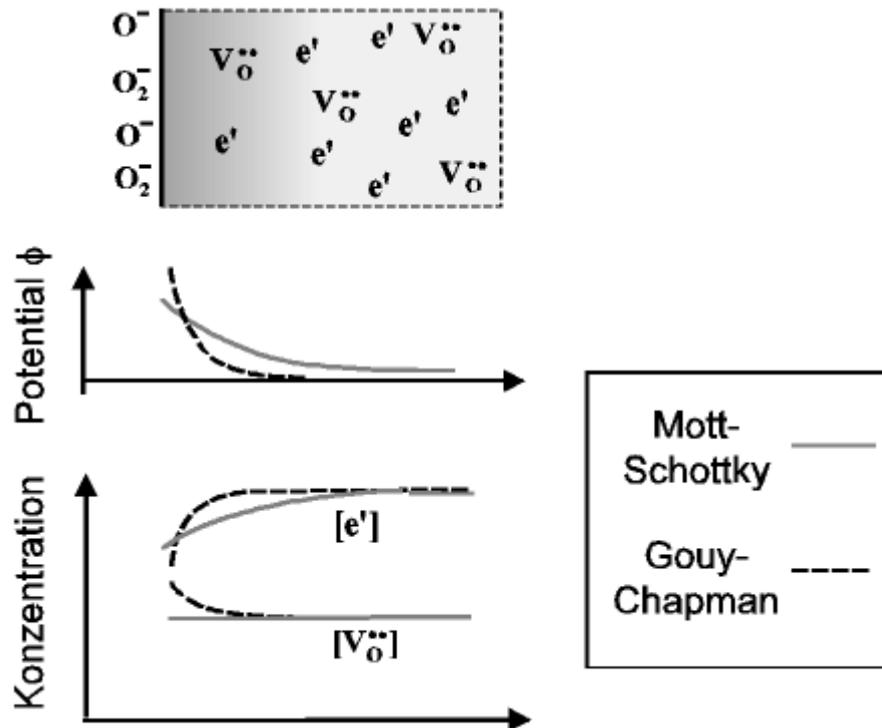


Abbildung 2.10: Raumladungsprofile im Fall beweglicher (Gouy-Chapman) und im Fall unbeweglicher (Mott-Schottky) Sauerstoffleerstellen bei einem Taguchi-Sensor

Neben der chemischen Diffusion von Sauerstoff kann auch die Beweglichkeit der Sauerstoffleerstellen (bzw. die Selbstdiffusion von Sauerstoffleerstellen, siehe Abschnitt 2.2.3) zu Drifteffekten bei Taguchi-Sensoren führen. Jede Signaländerung, die durch einen Wechsel in der Gaszusammensetzung hervorgerufen wird, setzt eine Änderung im Raumladungspotential voraus. Dies ruft neben einer Migration der schnell diffundierenden Elektronen auch den entsprechenden Vorgang bei den langsamer diffundierenden Sauerstoffleerstellen hervor. Da jedoch die Elektronenkonzentration und die Sauerstoffleerstellenkonzentration miteinander verknüpft sind, ergibt sich aus diesem Prozeß eine weitere Änderung des Profils der Elektronenkonzentration und damit der Leitfähigkeit. Dieser Vorgang wird nachfolgend mit Drift durch "feldinduzierte Migration" bezeichnet. Diese Wechselwirkung beweglicher Sauerstoffleerstellen mit dem Raumladungspotential wurde von Rantala et al. /Ran96/ beschrieben. Man spricht dabei vom Übergang eines Raumladungsprofils vom Mott-Schottky-Typ (nur der verarmte Ladungsträger beweglich) zum Gouy-Chapman-Typ (beide Majoritätsladungsträger beweglich) /Mai00/. Die Veränderung der Potential- und Konzentrationsprofile ist in Abbildung 2.10 skizziert. Infolge der geringeren Ausdehnung der Raumladungszone liegt im Gouy-Chapman-Fall der geringere elektrische Widerstand vor. Hieraus läßt sich die Richtung des Drifteffektes ableiten. Wenn z. B. nach einer Erhöhung der Konzentration eines oxidierenden Gases sich das Raumladungspotential erhöht, wird zunächst der Widerstand infolge der stärkeren Elektronen-Verarmung zunehmen (normaler Meßeffect). Wenn dann die Sauerstoffleerstellen sich infolge ihrer langsameren Selbstdiffusion umverteilen, wird der Widerstand teilweise wieder zurückdriften. Im Falle einer Erniedrigung des Raumladungspotentials ist mit dem umgekehrten Vorgang zu rechnen.

Es ist anzumerken, daß die Drift durch feldinduzierte Migration im Gegensatz zur Drift durch chemische Diffusion nicht einen Austausch von Sauerstoff an der Oberfläche des Materials voraussetzt.

2.5 Protonenleitende Perowskite als Elektrolyte für amperometrische Stickoxidsensoren

2.5.1 Die Perowskitstruktur, Protonenleitung in Perowskiten

In Abbildung 2.11 ist die Elementarzelle eines Perowskits dargestellt. Diese Kristallstruktur tritt bei Mischoxiden der Summenformel ABO_3 auf, wenn relativ große A-Kationen und kleine B-Kationen nebeneinander vorliegen. Die B-Kationen befinden sich inmitten von Oktaedern aus Oxidionen. Die A-Kationen sind mit jeweils 8 dieser Oktaeder über deren Flächen in Kontakt /Hol85, Wel61/. Beim in dieser Arbeit besonders relevanten Barium-Calcium-Niobat (BCN) $Ba_3(CaNb_2)O_9$ /Lia94, Now95/ weisen die beiden B-Kationen eine partielle Ordnung auf. In der (111)-Ebene werden alternierend Schichten mit B-Platz-Besetzung durch Nb^{5+} und mit zufälliger Verteilung von Nb^{5+} und Ca^{2+} gefunden /Lin97, Boh99/.

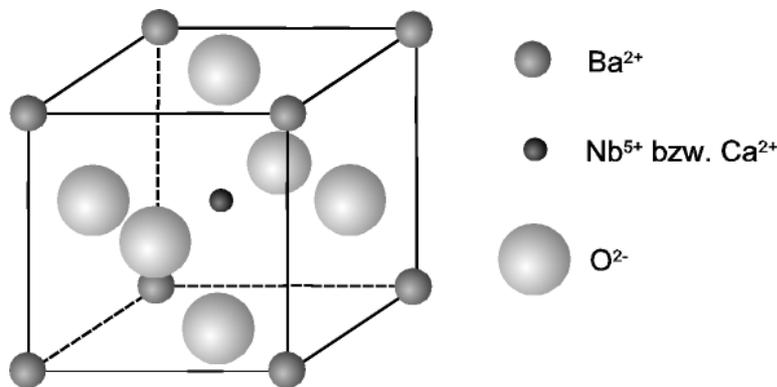


Abbildung 2.11: Die Perowskitstruktur

In vielen Perowskiten wird eine Akzeptor-Dotierung durch die Bildung von Sauerstoff-leerstellen kompensiert. Durch den Einbau von Wasser nach Gleichung 2.85 lassen sich diese Leerstellen zumindest teilweise wieder auffüllen. Es entstehen protonische Defekte OH_O^\bullet , und es tritt Protonenleitung auf.



Der ratenbestimmende Schritt im Leitungsmechanismus ist die Übertragung eines Protons von einem Hydroxid-Ion OH_O^\bullet auf ein benachbartes Oxid-Ion O_O . Dies geschieht dann, wenn sich diese beiden Ionen infolge thermischer Bewegung so nahe kommen, daß ein barriereloser Übergang möglich wird /Kre98/.

Der klassische Vertreter der Substanzklasse der perowskitischen Protonenleiter ist das Yttrium-dotierte Bariumcerat $Ba(Ce_{1-x}Y_x)O_{3-x/2}$. Im Falle des BCN /Lia94, Now95/ werden die Sauerstoffleerstellen nicht durch Dotierung mit einem zusätzlichen niedervalenten Kation geschaffen, sondern dadurch, daß das Verhältnis von Calcium zu Niob erhöht wird. Es wird meist die Zusammensetzung $Ba_3(Ca_{1.18}Nb_{1.82})O_{9.8}$ verwendet, die auch als "BCN18" bezeichnet wird.

2.5.2 Thermodynamik und Kinetik von elektrochemischen Reaktionen

Dieser Abschnitt befaßt sich zunächst mit der thermodynamischen Beschreibung elektrochemischer Gleichgewichte (Nernst-Gleichung), um dann auf die Kinetik elektrochemischer Gasreaktionen an Festkörperelektrolyten einzugehen. Zum Schluß wird die Bildung von Mischpotentialen im Falle mehrerer potential-einstellender Reaktionen diskutiert.

Die "Elektromotorische Kraft" EMK ist die Potentialdifferenz einer elektrochemischen Zelle, die sich messen läßt, wenn kein Strom fließt. Ist



die zugehörige Gesamt-Zellreaktion, so ergibt sich die elektromotorische Kraft aus der Nernst-Gleichung zu

$$\text{EMK} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Ox}_c]^c [\text{Red}_d]^d}{[\text{Ox}_a]^a [\text{Red}_b]^b} \quad (2.87)$$

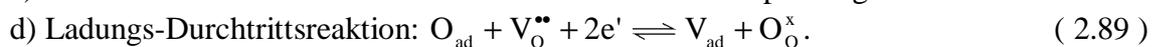
mit z = Zahl der in Gleichung 2.86 übertragenen Elektronen
 E^0 = Standardpotential
 F = Faradaykonstante.

Die Kinetik von elektrochemischen Gasreaktionen an Festkörperelektrolyten beinhaltet ähnliche Elementarschritte wie die in Abschnitt 2.2.7 beschriebene Sauerstoffaustauschreaktion. Das in der Literatur am eingehendsten (aber keineswegs vollständig) untersuchte Beispiel ist das der Reduktion von Sauerstoff an Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid bzw. ihre Umkehrreaktion. Diese Reaktion spielt z. B. bei amperometrischen Sauerstoffsensoren eine große Rolle. Für den Mechanismus werden folgende Teilschritte vorgeschlagen /Mit99, Miz87/:

a) Gasphasendiffusion: Die freie Gasphasendiffusion ist in der Regel so schnell, daß ihr Einfluß nicht geschwindigkeitsbestimmend wird. Bei amperometrischen Sensoren wird eine Limitierung durch Gasdiffusion mit Hilfe einer Diffusionsbarriere erzielt. Dies wird in Abschnitt 2.1.2 eingehender diskutiert.



c) Oberflächendiffusion des atomaren Sauerstoffs zur Dreiphasengrenze



Ist dieser Schritt geschwindigkeitsbestimmend, so gilt für die Stromdichte j die Butler-Vollmer-Gleichung:

$$j = j_0 \left[\exp\left(-\frac{\alpha\eta F}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)\eta F}{RT}\right) \right] \quad (2.90)$$

mit α = Symmetriefaktor
 j_0 = Austauschstromdichte.

Dabei ist die Überspannung η die Differenz zwischen dem tatsächlich an der Elektrode herrschenden Potential und dem (nach der Nernst-Gleichung für $j=0$ berechenbaren) Gleichgewichtspotential. Als Näherung für große Überspannungen ergibt sich die Tafel-Gleichung:

$$j = j_0 \exp\left(-\frac{\alpha\eta F}{RT}\right) \quad (2.91)$$

Der Mechanismus bzw. geschwindigkeitsbestimmende Schritt einer elektrochemischen Gasreaktion an einem Festkörperelektrolyten ist oft sehr schwer zu ermitteln. Dies liegt unter anderem daran, daß oft nicht nur ein einzelner Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist und daß unterschiedliche Mechanismen oft nicht durch den Zusammenhang zwischen Stromdichte und Überspannung oder Partialdruckabhängigkeiten identifiziert werden können. So wird häufig ein Tafel-Verhalten der Stromdichten gefunden. Dies muß jedoch nicht unbedingt auf eine Limitierung durch die Durchtrittsreaktion hinweisen. Z. B. kann die Adsorptionsreaktion zumindest in Teilbereichen der Polarisationskurve eine logarithmische Abhängigkeit der Stromdichte von der Überspannung hervorrufen /Miz87/. Parsons /Par51/ betrachtete eine Kinetik aus mehreren aufeinanderfolgenden Schritten, die einen Elektrontransfer beinhalten und von denen ein Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist. Es ergibt sich in einem solchen Fall für die $j(\eta)$ -Beziehung stets näherungsweise eine Gleichung vom Butler-Vollmer-Typ.

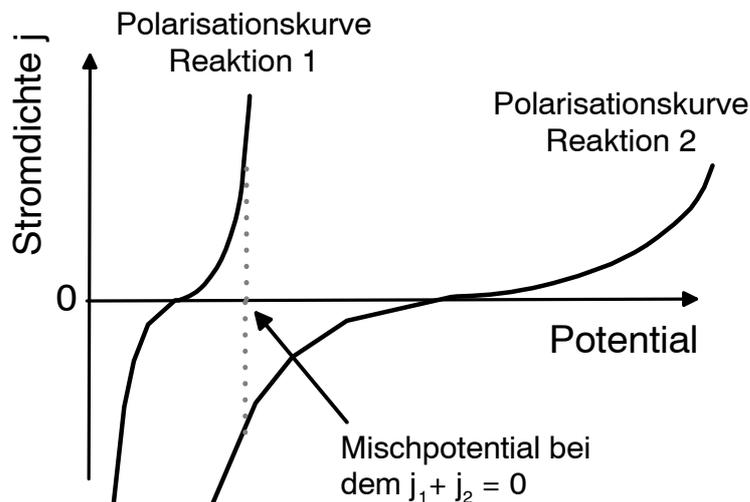


Abbildung 2.12: Bildung eines Mischpotentials bei zwei elektrochemischen Reaktionen.

Auch bei stromlosen Potentialmessungen können kinetische Effekte relevant werden. Dies kann dann gegeben sein, wenn mehrere elektrochemische Reaktionen gleichzeitig das Elektrodenpotential einstellen. In diesem Fall ist zwar die Summe der durch die Reaktionen verursachten Stromdichten gleich Null, nicht jedoch die einzelnen Stromdichten. Das heißt, es laufen ständig elektrochemische Reaktionen an der Elektrode ab. Wie in Abbildung 2.12 skizziert ist, wird das Potential, bei dem die Gesamtstromdichte Null ist - das Mischpotential - vornehmlich von der Reaktion mit der steileren Polarisationskurve bestimmt.

2.5.3 Die Detektion von Stickoxiden mit amperometrischen Sensoren

Dieser Abschnitt geht auf das Problem der Querempfindlichkeit zum Sauerstoff ein, das sich bei der Verwendung von amperometrischen Sensoren für die Detektion von Stickoxiden stellt. Dabei wird auf die Thermodynamik und die Kinetik der beteiligten elektrochemischen Reaktionen der Stickoxide bzw. des Sauerstoffs eingegangen. Es werden sowohl die Verhältnisse an Protonen-leitenden als auch an Sauerstoffionen-leitenden Elektrolyten geschildert. Anschließend wird die derzeit technisch umgesetzte Lösung des Querempfindlichkeits-Problems beschrieben - das von Somov et al. /Som95/ vorgeschlagene Prinzip eines Stickoxid-Sensors auf Basis eines Zirkonoxid-Elektrolyten mit zwei Arbeitselektroden.

Die Detektion von Stickoxiden ist von großer technischer Bedeutung. Das bekannteste Anwendungsbeispiel ist die Sensorik der Abgase von Mager- und Dieselmotoren /Men00/. Die Detektion von Stickoxiden mit amperometrischen Sensoren wird durch die Querempfindlichkeit zum Sauerstoff gestört. Die thermodynamischen Gegebenheiten, die diesem Problem zugrunde liegen, werden in Abbildung 2.13 verdeutlicht. In Anlehnung an /Rei95/ sind dort Gleichgewichts-Elektrodenpotentiale² von Redoxreaktionen der Stickoxide (Gleichung 2.92a-c) neben denen von Sauerstoff/Wasser (Gleichung 2.93) und Wasserstoff (Gleichung 2.94) aufgetragen.



Das in Abbildung 2.13 ebenfalls gezeigte Potential der Reaktion 4.42 wird erst in Abschnitt 4.2.8 diskutiert werden.

Da die Gleichungen 2.92 bis 2.94 Protonen und Elektronen enthalten, deren Konzentrationen schwer zugänglich sind, sind Einzelelektrodenpotentiale dieser Reaktionen kaum zu berechnen. Um dieses Problem zu umgehen, werden in Abbildung 2.13 EMKs einer gesamten elektrochemischen Zelle verwendet. Für deren Referenzseite wird festgesetzt, daß das Potential durch das Redoxgleichgewicht Sauerstoff/Wasser 2.93 eingestellt wird. Das Einzelelektrodenpotential dieser Reaktion ist dann definitionsgemäß Null. Auf der Arbeitselektroden-seite soll die jeweils untersuchte elektrochemische Reaktion (Gleichung 2.92 bis 2.94) ablaufen. Die Vorgehensweise zur Berechnung der Potentiale wird nachfolgend anhand eines Beispiels erläutert: Durch Addition des redox-Gleichgewichts zwischen NO und NO₂ 2.92 und des Referenzgleichgewichts 2.93 erhält man folgende Gesamt-Zellreaktion:



² Wenn angebracht, werden die Konzentrationen bzw. Partialdrücke von Produkten (z. B. NO₂) und Edukten (z. B. NO) der Redoxreaktion gleichgesetzt, so daß sie sich bei der Berechnung der Potentiale (wie in Gleichung 2.96) wegekürzen. Ist dies nicht möglich, werden die Partialdrücke bzw. Konzentrationen so gewählt, daß sie möglichst den beim Einsatz der Sensoren auftretenden Werten entsprechen. Eine genaue Auflistung dieser Werte findet sich in Tabelle A.1 im Anhang A.5.

Die weiteren Gesamt-Zellreaktionen (Gleichung 2.92b bis 2.94) sind in Anhang A.5 dargestellt. Die zu Gleichung 2.95 gehörige EMK ergibt sich nach

$$\text{EMK} = -\frac{\Delta_r G}{zF} = -\frac{1}{zF} \left(\Delta_r G^0 + RT \ln \left(\frac{p(\text{NO}) p(\text{O}_2)^{1/2}}{p(\text{NO}_2) (p^0)^{1/2}} \right) \right) \quad (2.96)$$

mit $\Delta_r G$ = freie Reaktionsenthalpie
 $\Delta_r G^0$ = freie Standard-Reaktionsenthalpie
 $p(\text{NO}), p(\text{NO}_2), p(\text{O}_2)$: Partialdrücke der jeweiligen Gase
 p^0 = Standarddruck = 1 atm.

Die freie Standard-Reaktionsenthalpie $\Delta_r G^0$ wird mit Hilfe der thermodynamischen Daten aus /Bar73/ und /Wag82/ berechnet. In Übereinstimmung mit der üblichen Konvention bedeuten tiefere Potentiale stärker reduzierende Bedingungen an der Elektrode.

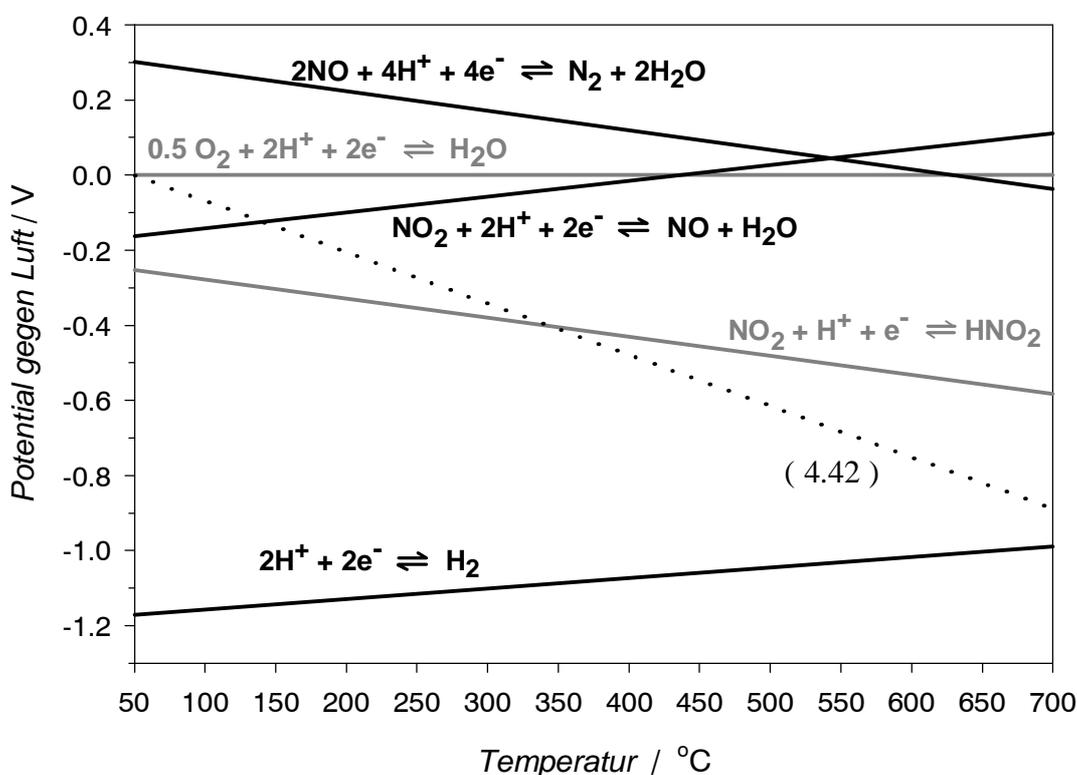


Abbildung 2.13: Temperaturabhängigkeit der Elektrodenpotentiale verschiedener Redoxreaktionen an Protonenleitern. (Das ebenfalls gezeigte Potential der Reaktion 4.42 wird im Abschnitt 4.2.8 diskutiert)

Es ist wichtig anzumerken, daß zu jeder der Reaktionen 2.92 bis 2.94 eine äquivalente Gleichung existiert, die bei einem amperometrischen Sensor mit Sauerstoffionenleiter relevant ist (siehe /Rei95/). Man kann für diesen Fall als Referenzreaktion das Redoxgleichgewicht $1/2 \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}^{2-}$ annehmen. Damit gelangt man für protonenleitende und Sauerstoffionenleitende Elektrolyten zu exakt den selben Gesamt-Zellreaktionen. Daher sind nachfolgende Aussagen über die *Thermodynamik* der Redoxreaktionen der Stickoxide auf beide

Arten von Elektrolyten anwendbar. Ein Vergleich der Einzelzellreaktionen am Protonenleiter und Sauerstoffionenleiter ist in Tabelle A.2 in Anhang A.5 zu finden. Eine gewisse Ausnahme stellt die Gleichung 2.92b dar, zu der es das Äquivalent $2 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{HNO}_2 + \text{O}^{2-}$ gibt. Letztere Reaktion findet jedoch in der Literatur zu NO_x -Sensoren auf Basis eines Sauerstoffionenleiters keine Erwähnung.

Es sollte zu Abbildung 2.13 angemerkt werden, daß NO und NO_2 über die Reaktion $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + 1/2 \text{O}_2$ miteinander im Gleichgewicht stehen. Gibt man in einem Experiment beispielsweise reines NO_2 vor, so wird sich dieses bei einer Temperatur von ca. 450°C zur Hälfte in NO und O_2 zersetzen (errechnet mit thermodynamischen Daten aus /Bar73/).

Die Bedeutung von Abbildung 2.13 soll an einem Beispiel erläutert werden. Dabei wird zur Vereinfachung angenommen, daß keine anodische Oxidation der beschriebenen Gaspezies möglich ist. Geht man von einer Arbeitstemperatur von 250°C aus, so kann oberhalb eines Potentials von 0.2 V kein Strom durch die Arbeitselektrode fließen (Das heißt es kann keines der betroffenen Gase reduziert werden). Senkt man das Potential ab, so wird ab 0.2 V NO zu N_2 reduziert und der Betrag der Stromdichte nimmt zu. Bei Senkung des Arbeitselektroden-Potentials auf 0 V wird zusätzlich Sauerstoff reduziert und die Stromdichten der beiden Reduktionsreaktionen überlagern sich. Wird das Potential weiter erniedrigt, so kommen nacheinander die bei noch tiefer gelegenen Potentialen gelegenen Reaktionen hinzu.

Man erkennt, daß die Reduktionsreaktionen des NO_2 (Gleichungen 2.92a, 2.92b) bei tieferen oder zumindest ähnlichen Potentialen erfolgen wie die Sauerstoff-Reduktion. Das heißt, daß in einem amperometrischen Sensor immer eine Überlagerung der Reduktion des NO_2 und der des Sauerstoffs beobachtet wird. Die Stärke der Störung durch den Sauerstoff hängt neben den geschilderten thermodynamischen Gegebenheiten entscheidend von der Kinetik der Sauerstoff- und Stickoxidreduktion bzw. von der Konzentration dieser Gase ab. Die Sauerstoff-Konzentration ist in der Regel deutlich höher als die der Stickoxide. Dies trägt dazu bei, daß bei einfachen amperometrischen Sensoren auf Basis eines Sauerstoffionenleiters das Sauerstoffsignal überwiegt.

Die NO -Zersetzung 2.92c sollte bei höheren Potentialen als die Sauerstoff-Reduktion einsetzen. Jedoch zeigt die Erfahrung mit amperometrischen Sensoren auf Oxid-Ionenleiterbasis, daß diese Reaktion kinetisch sehr anspruchsvoll ist und erst bei hohen Temperaturen und/oder hohen Überspannungen abläuft. Die NO -Zersetzung läßt sich daher ebenfalls nicht von der Sauerstoffreduktion trennen.

Ein denkbarer Lösungsansatz für das Problem der Querempfindlichkeit besteht darin, daß man ein bzgl. der Stickoxide kinetisch selektives Arbeitselektrodenmaterial verwendet. Es ist jedoch bisher für Sauerstoffionenleiter nicht gelungen, ein technisch verwendbares Material für diesen Zweck zu finden /Men00/. Daher ist an einfachen Sensoren mit Sauerstoffionenleitern wie dem YSZ der Signalanteil des Sauerstoffs immer sehr viel größer als der der Stickoxide.

Die genannten Probleme werden von dem von Somov /Som95/ vorgeschlagenen Prinzip dadurch überwunden, daß zwei Arbeitselektroden verwendet werden. Der Aufbau des Sensors ist in Abbildung 2.14 dargestellt. An der ersten Elektrode wird zunächst der Sauerstoff fast vollständig aus dem Gas herautitriert, wobei möglichst wenig NO zersetzt werden sollte. An der zweiten Elektrode wird dann NO durch Reduktion zum Stickstoff nachgewiesen. Dieses Prinzip kann unter Verwendung von YSZ als Sauerstoff-Ionenleiter mit Platinelektroden realisiert werden. Nachteil des Systems ist seine relativ hohe Komplexität mit zwei Pumpelektroden. Des weiteren kann die NO -Zersetzung an der ersten Elektrode nicht vollständig unterdrückt werden. Dies setzt die Empfindlichkeit des Prinzips herab. Die Minderung des Einflusses dieser Reaktion macht weiterhin eine präzise Temperatureinstellung an der ersten Elektrode notwendig.

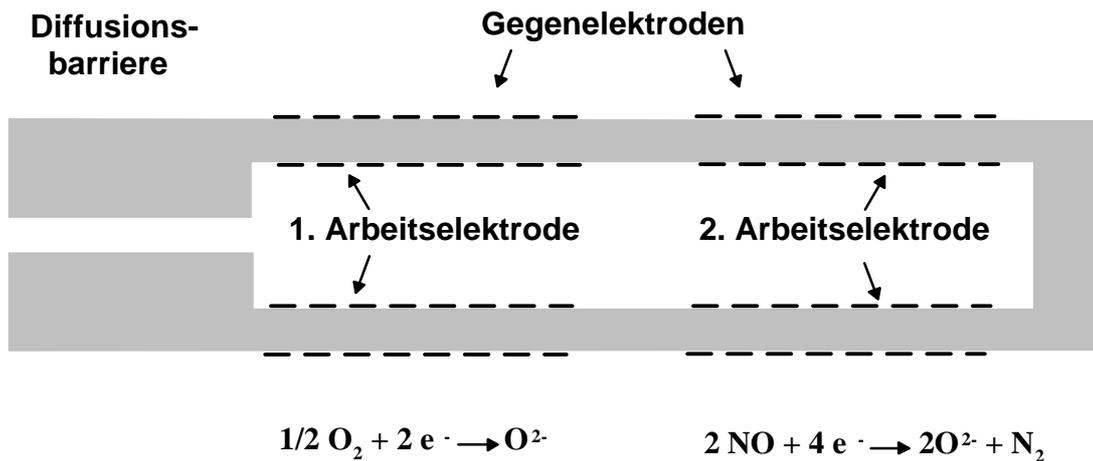


Abbildung 2.14: Von Somov et al. /Som95/ vorgeschlagenes Prinzip eines amperometrischen Stickoxidsensors

2.5.4 Beispiele von auf Protonenleitern basierenden Sensoren

Dieser Abschnitt nennt einige Beispiele in der Literatur, bei denen protonenleitende Perowskite für die Sensorik verschiedener Gase verwendet wurden.

Die naheliegendste Anwendung für Protonenleiter in der Sensorik ist die als Festkörperelektrolyt in einem potentiometrischen Wasserstoffsensoren. Ein solcher Sensor, basierend auf Neodym-dotierten Bariumcerat wurde von Iwahara et al. /Iwa91/ vorgestellt. An der Referenzelektrode wird ein Gas mit bekannter H_2 -Konzentration benutzt. Der Sensor zeigt bei tiefen Temperaturen (200°C) eine sehr gute Selektivität und funktioniert auch unter relativ "trockenen" Bedingungen ($0.1 \text{ Torr H}_2\text{O}$).

Ebenfalls auf einem Cerat basiert auch ein potentiometrischer Feuchtesensoren /Kat00/, welcher den durch das Knallgasgleichgewicht eingestellte Wasserstoff-Partialdruck mißt. Dieses Prinzip setzt demnach einen fixierten Sauerstoff-Partialdruck voraus wie er in Umgebungsluft gegeben ist. Die Referenzelektrode befindet sich in einem Gasraum mit reinem Wasserstoff, der durch eine zusätzliche Pumpelektrode bereitgestellt wird.

Ein von Le et al. /Le00/ vorgeschlagener Methansensoren basiert auf einem Mischpotential-Prinzip. Auf einem Elektrolyten aus Indium-dotiertem Calciumzirkonat befindet sich eine Arbeitselektrode aus einem Nickel-Cermet und eine Referenzelektrode aus porösen Platin. Das Nickel-Cermet weist eine wesentlich höhere katalytische Aktivität als Platin bzgl. der Umsetzung von Methan in CO und Wasserstoff auf. Die resultierende Konzentrationsdifferenz des Wasserstoffs erzeugt das Meßsignal.

Ein amperometrischer Stickoxidsensoren von Alberti et al. /Alb96/ basiert auf einem Zirkoniumphosphat-Elektrolyten und wird bei Raumtemperatur betrieben. An Arbeitselektroden aus Gold oder Graphit ließen sich NO und NO_2 im unteren ppm-Bereich detektieren. NO wurde bei anodischer Polarisation an der Arbeitselektrode oxidiert, während NO_2 durch Reduktion umgesetzt werden konnte.

3 EXPERIMENTELLES

3.1 Chemische Diffusion von Sauerstoff in SnO₂

3.1.1 Präparation von SnO₂-Einkristallen

Herstellung schwach Eisen-dotierter Proben

Schwach mit Silizium, Aluminium und Eisen dotierte SnO₂-Einkristalle wurden von Professor Helbig an der Universität Erlangen zur Verfügung gestellt. Die Herstellung erfolgte mittels eines Gasphasen-Transportverfahrens. Bei diesem wurde pulverförmiges SnO₂ in einer Aluminiumoxid-Apparatur auf 1600°C erhitzt und mit einem wasserstoffhaltigen Gasstrom als Zinn(II)-Oxid (SnO) transportiert. Dabei wurde das Sublimationsgleichgewicht 2.4 ausgenutzt. Nach einer gewissen Transportstrecke wurde der Gasstrom mit Sauerstoff versetzt, so daß sich SnO₂ Kristalle bildeten. Die Proben waren farblos. Weitere Details zur Herstellung finden sich unter /Hel76/. Es wurden Proben aus den mit Z-30 und Z-34 bezeichneten Ansätzen verwendet.

Herstellung nominell undotierter und Eisen- bzw. Chrom-dotierter Proben

Nominell undotierte und gezielt mit Eisen und Chrom dotierte Einkristalle wurden mithilfe eines Gasphasen-Transportverfahrens nach Reed et al. /Ree62/ erzeugt. Es wurde die in Abbildung 3.1 gezeigte Quarzampulle mit einem durch einen Quarzstab verengten Hals benutzt. Sie wurde mit metallischen Zinn (3g, Schrot, Alpha Aesar, Karlsruhe) befüllt und in einem Röhrenofen für 20 Tage auf eine Temperatur von 1330°C gebracht. Die Ampulle war so plaziert, daß sich ihr Boden mit dem metallischen Zinn genau in der Ofenmitte befand. Die Temperatur fiel aufgrund des Ofengradienten zum Hals der Ampulle hin ab. Die Aufheizrate betrug 200°C/h, die Abkühlrate betrug 50°C/h. Die Dotierung wurde durch Einbringen von Fe₂O₃ (14 mg, Probenansatz Fe-4) bzw. Cr₂O₃ (7 mg, Probenansatz Cr-5) in die Ampulle erzielt.

Bei dem Transportprozeß wird das metallische Zinn am Boden der Ampulle zunächst zu gasförmigen Zinn(II)-Oxid oxidiert:



Dieses diffundiert dann in Richtung des Ampullenhalses und reagiert nach einer gewissen Wegstrecke aufgrund der abfallenden Temperatur zu Zinn(IV)-Oxid:



Das metallische Zinn ist nicht nur das Edukt für die Bildung des Zinndioxids; es dient gleichzeitig dazu, durch Reaktion 3.1 den Sauerstoff-Partialdruck zu verringern. Somit liegt im Bodenbereich der Ampulle nach dem Gleichgewicht 2.4 genügend SnO für den Transport vor. Der enge Ampullenhals hat die Funktion, die durch Diffusion bedingte Sauerstoffzufuhr zu begrenzen.

Es bildeten sich Kristalle verschiedener Morphologien. Am häufigsten vertreten waren Nadeln von weniger als einem Millimeter Durchmesser und bis zu 10 mm Länge. Weiterhin entstanden Plättchen mit Durchmessern von ca. 5 mm und Dicken von ca. 1 mm die in der

Regel mit anderen Kristallen verwachsen waren. Es wurde beobachtet, daß die größeren Flächen der Plättchen in der Regel eine (101)-Orientierung hatten.

Die Eisen-Dotierung führte zu einer rostbraunen Färbung der Proben, während die Chrom-dotierten Kristalle violett gefärbt waren. Neben den gezielt zugeführten Verunreinigungen enthielten die Proben zusätzlich Silizium (siehe auch Abschnitt 3.1.2, Tabelle 3.1)

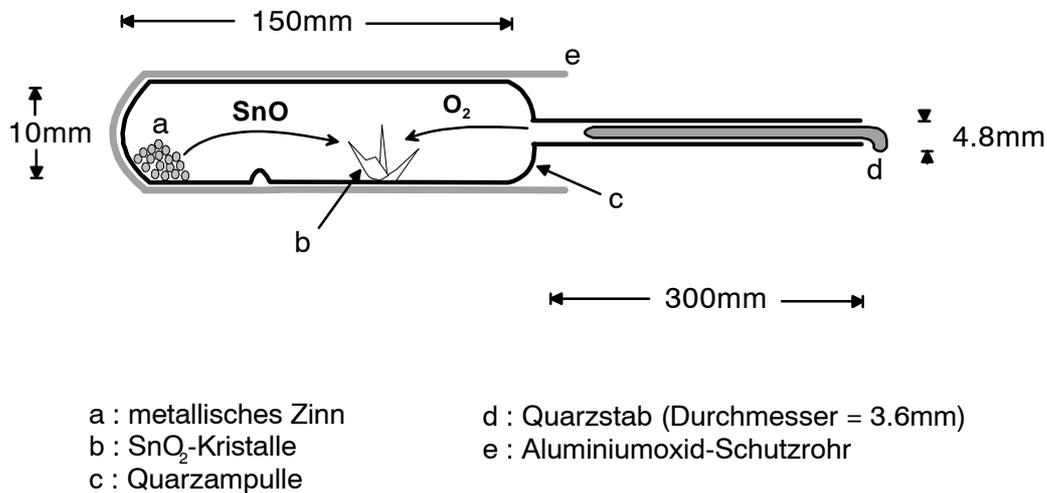


Abbildung 3.1: Ampulle zur Zucht von Zinndioxid-Einkristallen

Herstellung Mangan-dotierter Proben

Da das im vorherigen Abschnitt beschriebene Verfahren zur Herstellung von dotierten Kristallen führte bei der Dotierung mit Mangan nicht zum Erfolg. Es wurden nur sehr kleine Nadeln erhalten. Schwach Eisen-dotierte Kristalle (Probenansatz Z-30) wurden vollständig mit Mn(II)-Oxid (Alpha, 99.5%) umgeben und in einen Röhrenofen eingebracht. Dort wurden sie unter einer Sauerstoff / Stickstoff-Mischung mit einem Sauerstoff-Partialdruck von 1.2×10^{-4} atm (Hausstickstoff, Sauerstoffgehalt wurde mit einer Lambdasonde bestimmt) für 14 Tage auf 1200°C erhitzt. Der niedrige Sauerstoff-Partialdruck wurde gewählt, um eine Beschleunigung der Diffusion der Dotier-Kationen zu erreichen. Aus der Literatur über das isostrukturelle Rutil ist bekannt /Sas85/, daß niedervalente Metallionen (z. B. Fe²⁺, Mn²⁺) schneller diffundieren als höhervalente Ionen (z. B. Cr³⁺, Zr⁴⁺).

Die Kristalle wurden durch die Mangan-Dotierung gelb gefärbt. Daher ließ sich durch optische Mikroskopie an einem Querschnitt durch einem Kristall überprüfen, ob die Dotierung das Material vollständig durchdrungen hatte.

3.1.2 Chemische Zusammensetzung der Proben

Die chemische Analyse der Zinndioxid-Kristalle erwies sich als schwierig. Gründe hierfür waren die geringen Dotierkonzentrationen, die vergleichsweise geringe zur Verfügung stehende Probenmenge und die Unlöslichkeit des SnO₂ in wässrigen Säuren.

Die Substanzen wurden mit Hilfe der ICP-AES-Methode (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy) analysiert (Firma Pascher Analytik, Remagen, Deutschland). In der Vorbehandlung wurden die Proben in einem Borcarbid-Mörser zerkleinert. Anschließend erfolgte ein Schmelzaufschluß mit Natriumtetraborat (Suprapurqualität). Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt. Zusätzlich zu

der ICP-AES-Methode wurden die wellenlängendispersive Röntgenmikrobereichsanalyse (WDX), die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und die Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS, OFU GmbH, Hamburg, Deutschland) angewendet. Jedoch lagen die Konzentrationen der Verunreinigungen bei der WDX und RFA meist unter oder dicht an der Nachweisgrenze, so daß entweder keine oder nur unzuverlässige Ergebnisse erzielt wurden. Die SNMS lieferte an unbearbeiteten Kristallen der Ansätze Z-30, Z-34 und Mn-I höhere Konzentrationen als die ICP-AES. Jedoch ließen sich diese Ergebnisse nicht an zermörserten Proben reproduzieren. Bei letzteren Proben ließen sich keine Spuren der in Tabelle 3.1 aufgeführten Elemente finden. Letzteres Ergebnis ist mit den ICP-AES-Ergebnissen vereinbar, da die von der ICP-AES-Methode bestimmten Konzentrationen unter der Nachweisgrenze der SNMS liegen. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß die Oberfläche der Kristalle stärker verunreinigt war als der Bulk.

Proben-ansatz	[Al]	[Ca]	[Fe]	[Mn]	[Si]	Bezeichnung
Z-30	4×10^{-5}	8×10^{-6}	8×10^{-5}	3×10^{-6}	1×10^{-4}	schwach Eisen-dotiert
Z-34	1×10^{-5}	1×10^{-5}	5×10^{-5}	3×10^{-6}	5×10^{-5}	schwach Eisen-dotiert
Mn-I	6×10^{-5}	1×10^{-5}	6×10^{-5}	5×10^{-5}	4×10^{-5}	Mangan-dotiert
Fe-4	2×10^{-5}	4×10^{-6}	5×10^{-4}	$< 3 \times 10^{-6}$	4×10^{-3}	stark Eisen-dotiert

Tabelle 3.1: Konzentration an Dotierstoffen in SnO₂-Einkristallen. Konzentrationen sind als Teilchenzahlen normiert auf die Teilchenzahl an Zinnatomen angegeben.

Die eben geschilderte Inhomogenität machte es notwendig, zu überprüfen, ob die aus den Rohkristallen herausgeschnitten Proben homogen waren. Eine ortsaufgelöste Analysenmethode mit ausreichender Nachweisgrenze stand nicht zur Verfügung. Jedoch ermöglicht die in Abschnitt 2.3 bzw. 3.1.5 beschriebene Elektronenspinresonanz (ESR) die empfindliche Detektion geringer Mengen von Eisen. Es wird in verschiedenen Proben aus unterschiedlichen Rohkristallen immer eine fast gleiche Intensität³ des Eisen(III)-Signals gefunden (siehe Tabelle 3.2). Damit läßt sich belegen, daß der Bulk der Kristalle homogen sein muß. Die Ursache für die erhöhte Verunreinigungskonzentration an der Oberfläche liegt wahrscheinlich in der Methode, mit der die Kristalle gezüchtet wurden. Bei dem verwendeten Gasphasenreaktionsverfahren wurden die Kristalle solange gleichmäßig mit Verunreinigungen aus der Apparatur dotiert, wie gasförmiges SnO antransportiert wurde. Nachdem der Vorrat an Edukt (SnO₂-Pulver) erschöpft war, wuchsen die Kristalle nicht mehr weiter, waren jedoch nach wie vor der hohen Temperatur ausgesetzt. Hierdurch konnten weitere Verunreinigungen in die Oberfläche eingebaut werden.

Probe	ESR II	ESR VII	ESR VIII	ESR IX
Intensität x Probenmasse ⁻¹	17 g ⁻¹	15 g ⁻¹	19 g ⁻¹	16 g ⁻¹

Tabelle 3.2: Verhältnis von Signalintensität³ zu Probenmasse für das Eisen(III)-Signal verschiedener Proben aus dem Probenansatz Z-30.

³ Unter der "Intensität" wird an dieser Stelle die auf den Standard bezogene gemittelte Intensität des Eisen(III)-Signals der volloxidierten Probe verstanden (siehe Abschnitt 3.1.5): $\text{Intensität} = I_{\text{av}}^{\text{ox}} / I_{\text{av, std}}^{\text{ox}}$

Bei den nominell undotierten Proben wurde keine ICP-Analyse durchgeführt. Allerdings ließ sich mit der ESR-Methode der ungefähre Eisen-Gehalt der Proben abschätzen. Die auf die Probenmasse bezogene Intensität des ESR-Signals ist ca. 1.4-fach größer als die der Proben aus dem Ansatz Z-30. Damit ergibt sich eine Eisen-Konzentration von $[\text{Fe}] = 1.1 \times 10^{-4}$.

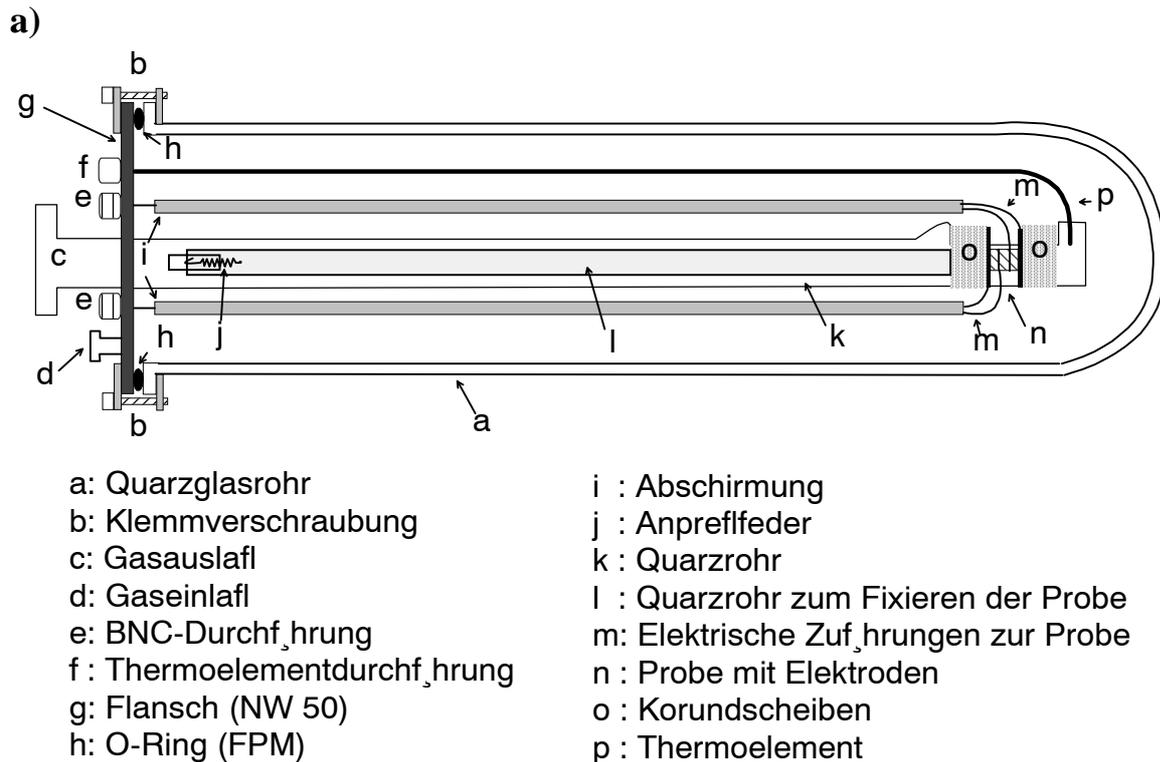
3.1.3 Probenbearbeitung

Um Proben definierter Geometrie und Orientierung zu erhalten, wurden die Einkristalle an einem Vierkreis-Röntgen-Diffraktometer orientiert und dann geschnitten. Zur Prüfung auf Einkristallinität wurden an verschiedenen Stellen der Probe Laue-Aufnahmen (in Reflektion) angefertigt. Die Kristalle wurden mit Siliziumcarbid-Papier (Korngröße #1000) abgeschliffen. Sie wurden nicht poliert, um zu vermeiden, daß die Sauerstoffaustausch-Kinetik durch die Geschwindigkeit des Oberflächenaustauschs limitiert wurde. Dennoch beeinflusste bei Relaxationsexperimenten bei relativ tiefer Temperatur ($< 800^\circ\text{C}$) unter CO/CO_2 -Atmosphäre der Oberflächenaustausch die Ergebnisse. Um dies zu umgehen, wurden die Proben mit einer sehr dünnen Platin-Schicht besputtert (Dicke = 25 nm) und anschließend über Nacht bei 800°C getempert. Die Platin-Schicht agglomerierte zu „Inseln“ mit ca. $0.2 \mu\text{m}$ Durchmesser, die den Ein- und Ausbau von Sauerstoff an der Oberfläche katalysierten. Die Platinpartikel bildeten keine zusammenhängenden Strompfade, so daß die Leitfähigkeitsmessungen und ESR-Messungen nicht gestört wurden.

3.1.4 Leitfähigkeits-Relaxationsexperimente

Chemische Diffusionskoeffizienten wurden aus der zeitabhängigen Leitfähigkeitsänderung nach einem Sprung im Sauerstoff-Partialdruck ermittelt. Die Leitfähigkeiten wurden mit Gleichstrommessungen in einer 4-Punkt-Anordnung erhalten. Durch die Verwendung dieser Methode lassen sich Bulk-Leitfähigkeiten ohne den Einfluß von Elektroden-Widerständen messen. Zur Kompensation von Thermospannungen und um eine Polarisation der Probe zu vermeiden, wurden 4 Messpunkte bei unterschiedlichen Stromstärken und Stromrichtungen verwendet. Der Widerstand der Probe ergab sich aus der Geradensteigung der resultierenden Strom-Spannungs-Abhängigkeit durch lineare Regression. Für die Vorgabe einer definierten Stromstärke wurde eine Konstant-Stromquelle (Keithley 220, Keithley Instruments Inc., Cleveland, USA) benutzt. Die Spannung wurde mit einem hochohmigen Multimeter (Keithley 2000, Keithley Instruments) gemessen. Beide Geräte waren mit einem Meßrechner gesteuert.

Es wurde eine stabförmige Probe (Abmessungen $6.5 \text{ mm} * 1.9 \text{ mm} * 1.9 \text{ mm}$, Abstand der inneren Elektroden zur Spannungsmessung: 3.8 mm, Probenansatz Z-34) und eine plättchenförmige Probe (Abmessungen $5.0 \text{ mm} * 2.0 \text{ mm} * 0.3 \text{ mm}$, Abstand der inneren Elektroden: 3.8 mm, Probenansatz Z-30) verwendet. Die Plättchenprobe war zuvor so orientiert worden, daß die größte Fläche der Probe der (110)-Ebene entsprach. Die Längsachse entsprach der [001]-Richtung. Die Stabprobe konnte in Ermangelung eines hinreichend großen Einkristalls nicht orientiert werden. Die Proben wurden durch Anpressen von Gold-Bleichen bzw. Drähten kontaktiert (siehe Abbildung 3.2b). Sie befanden sich in einer Anordnung aus Quarzglas (siehe Abbildung 3.2a). Diese wiederum befand sich in einem elektrisch beheizten Röhrenofen mit Temperaturregler. Die Temperatur wurde direkt an der Probe mit einem Thermoelement gemessen.



b)

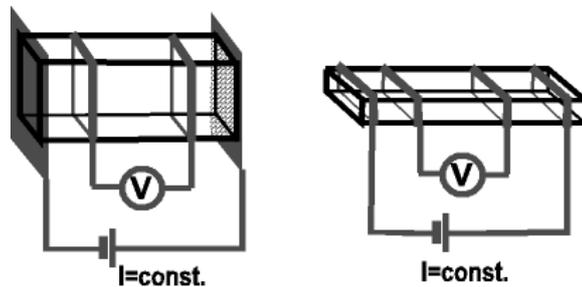


Abbildung 3.2: Meßanordnung für Leitfähigkeits-Relaxationsexperimente; a) Meßapparatur; b) Proben-Geometrie und -Kontaktierung

Sauerstoff-Partialdrücke zwischen 5×10^{-5} atm und 1 atm ließen mit Hilfe einer Gasmischapparatur aus Gasflußreglern (Modell FC280S, Tylan General TCA GmbH, Eching, Deutschland) einstellen. Es wurden Sauerstoff (99.998%, Messer-Griesheim GmbH, Duisburg, Deutschland), reiner Stickstoff (99.999%, Messer-Griesheim) und eine Mischung von Sauerstoff (10^3 ppm) in Stickstoff (99.995%, Messer-Griesheim) als Ausgangsgase verwendet. Die eingestellten Sauerstoff-Partialdrücke wurden mit Hilfe einer Lambdasonde (Betriebtemperatur 800°C , Luftreferenz, Eigenbau) kontrolliert. Diese befand sich am Gasauslaß der Messanordnung und konnte zusätzlich zur Verfolgung der Geschwindigkeit des Gasaustausches in der Meßapparatur verwendet werden.

Niedrige Partialdrücke (weniger als 10^{-5} atm) wurden mit Hilfe von CO / CO₂ / Ar-Gasmischungen eingestellt. Hierbei wurde das Gasphasengleichgewicht



ausgenutzt. Der Sauerstoff-Partialdruck ließ sich aus den eingestellten Kohlenmonoxid- und Kohlendioxid-Partialdrücken und den thermochemischen Daten /Bar73/ der Reaktion 3.2 berechnen:

$$p(\text{O}_2) = \left[\frac{p(\text{CO})}{p(\text{CO}_2)} \exp(34.00 \times 10^3 \text{ K} / T - 10.46) \right]^{-2} \text{ atm.} \quad (3.3)$$

Die verwendeten Ausgangsgase waren reines Kohlendioxid (99.9995%, Messer-Griesheim) und Mischungen aus Kohlenmonoxid (500 ppm und 10%) in Argon (99.999%, Messer-Griesheim). Eine Überprüfung der Sauerstoff-Partialdrücke durch eine Lambdasonde ließ sich in diesem Fall nicht durchführen, da die verfügbaren Sonden mit Platinelektroden versehen waren. An solchen Elektroden werden im verwendeten Temperaturbereich in CO/CO₂-Gemischen Abweichungen von der thermodynamisch bestimmten EMK gefunden /Gut99/.

Es mußte berücksichtigt werden, daß das Zinndioxid unterhalb bestimmter Sauerstoff-Partialdrücke zu metallischem Zinn oder zum Sn₃O₄ reduziert wird. Im Falle der Reduktion zum metallischen Zinn läßt sich aus den thermochemischen Daten /Bar73, Pet58/ der Sauerstoff-Partialdruck, unterhalb dessen diese Reaktion abläuft, berechnen:

$$p(\text{O}_2) = \exp(-69.3 \times 10^3 \text{ K} / T + 24.2) \text{ atm.} \quad (3.4)$$

Für die Reduktion zum Sn₃O₄ erhält man mit Daten aus /Li92/

$$p(\text{O}_2) = \exp(-72.8 \times 10^3 \text{ K} / T + 27.5) \text{ atm.} \quad (3.5)$$

Es wurde Sorge getragen, daß der aus Gleichung 3.4 bzw. 3.5 errechnete Sauerstoff-Partialdruck nicht unterschritten wurde.

3.1.5 Elektronenspinresonanz-Experimente

Spektrometer und Probeneinbau

Es wurde ein Bruker-EMX-Spektrometer (Bruker Analytik GmbH, Rheinstetten, Deutschland) mit X-Band (9.5 MHz) Mikrowellenbrücke (ER 041XG, Bruker) verwendet. Eine Niedertemperatur-Cavity (Typ ER218, Bruker) wurde benutzt, und es wurde bei Raumtemperatur gemessen. Die Cavity war mit einem Goniometer versehen. Die Proben wurden in Standard-ESR-Röhrchen eingebracht und mit Hilfe von Quarzhaltern (zylindrische Quarzstäbe mit zur Probe passendem Einschnitt) fixiert. Die Spektren wurden mit einer Modulationsfrequenz von 100 kHz und einer Modulationsamplitude von 1 Gauss aufgenommen.

Relaxationsmessungen

Bei den Relaxationsmessungen wurden die Proben zunächst bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Sauerstoff-Partialdruck equilibriert. Nach einer Änderung im Sauerstoff-Partialdruck wurde die Variation eines ESR-Signals von Eisen(III)- bzw. Mangan(IV) verfolgt. Es fanden Proben aus den Kristallisationsansätzen Z-30 bzw. Mn-I Verwendung. Die

Temperaturbehandlung der Probe erfolgte in einem unten geschlossenen Quarzrohr (Durchmesser = 6 mm) mit einem eingelassenen Innenrohr zur Gaszuführung. Das an einem Stativ befestigte Quarzrohr konnte in einen Röhrenofen mit Temperaturregler eingeführt werden. Die Messungen erfolgten ex-situ bei Raumtemperatur. Das heißt, in den Proben wurde vor der Messung durch schnelles Abkühlen die Sauerstoffleerstellenkonzentration eingefroren und danach in das ESR-Spektrometer eingebracht. Durch visuelle Beobachtung der Abnahme der Wärmestrahlung der Probe nach dem Abschrecken läßt sich schließen, daß die Temperatur innerhalb ca. einer Sekunde um mehrere hundert Grad Celsius verringert wurde.

Sauerstoff-Partialdrücke

Die Anordnung war mit einer Gasmischapparatur bestehend aus 2 Gasflußreglern (Modell FC260S, Tylan General TCA GmbH, Eching, Deutschland) verbunden. Sauerstoff-Partialdrücke zwischen 10^{-5} atm und 1 atm wurden mit Hilfe von reinem Sauerstoff (99.998%, Messer-Griesheim GmbH, Duisburg, Deutschland), Preßluft (Hausleitung), Argon (ca. 99.9998%, Hausleitung) und einer Mischung von Sauerstoff (100 ppm) in Argon (99.999%, Messer-Griesheim) eingestellt. Die Sauerstoff-Partialdrücke konnten mit Hilfe einer Lambdasonde überprüft werden. Niedrigere Partialdrücke (weniger als 10^{-5} atm) wurden wie in Abschnitt 3.1.4 beschrieben mit Hilfe von CO/CO₂-Gasmischungen eingestellt.

Zinndioxid neigt nach Reaktion 2.4 dazu, in Form von Zinn(II)-oxid zu sublimieren. Diesem Effekt wurde dadurch entgegengewirkt, daß die mit Platinfolie umwickelte Probe während des Temperns mit reinen Zinndioxid (99.995%, Acros Organics, New Jersey, USA) umgeben wurde. Da dieses Material aus sehr festen und groben (Durchmesser ca. 2 mm) SnO₂-Körnern bestand, wurde die Probe nicht durch SnO₂-Staub verunreinigt. Diese Maßnahme diente dazu, die Gaskonvektion an der Probe zu vermindern, was die Kinetik der Sublimationsreaktion verlangsamt. Zusätzlich wurde der SnO-Partialdruck in der Probenumgebung erhöht, wodurch die Triebkraft zur Sublimation des Zinndioxids vermindert wurde.

Bestimmung der relativen Signalintensitäten

Die Intensitäten der ESR-Signale wurden sowohl aus der Peak-to-Peak-Intensität I_{PP} als auch der Doppelintegral-Intensität DI bestimmt. Die Auswertung der Signale geschah mit dem Programm Win-EPR (Bruker). Die Peak-to-Peak-Intensität ist nur dann proportional der Konzentration der jeweiligen ESR-aktiven Spezies, wenn die Signalbreite konstant bleibt. Um dies zu überprüfen, wurde für die untersuchten redox-aktiven Spezies die Halbhöhenbreite des einfach integrierten Meßsignals im voll oxidierten (d.h. gemäß Gleichung 2.25 größtmögliche Intensität) und im reduzierten Zustand (d.h. verminderte Signalintensität) verglichen. Diese Halbhöhenbreiten änderten sich nicht durch die Reduktion bzw. Oxidation der Proben. Die Werte I_{PP} und DI wurden zu einer mittleren Intensität I_{av} zusammengefaßt. Es wurde ein Gewichtungsfaktor a verwendet, der berücksichtigt, daß der vom Auswerteprogramm gelieferte Zahlenwert des Doppelintegrals wesentlich größer ist als der der Peak-to-Peak-Intensität

$$I_{av} = I_{PP} + a DI . \quad (3.6)$$

Der Faktor a mußte für jede mit dem ESR detektierte Spezies (Fe_{Sn}^{\cdot} , Mn_{Sn}^x , Cr_{Sn}^{\cdot} , Fe_{Ti}^{\cdot}) einzeln bestimmt werden.

Da die Bestimmung absoluter Konzentrationen mit der ESR schwierig ist /Mab92/, werden im Folgenden die Konzentrationen der gemessenen Spezies als relative Werte angegeben. Das gemessene Signal wurde jeweils auf das Signal bezogen, daß an der gleichen

Probe im vollständig oxidierten Zustand (das heißt z. B. gemäß Gleichung 2.25 alles Eisen als Fe_{Sn}') gemessen wurde.

Bei den Messungen der Fe_{Sn}' -Intensität an den schwach Eisen-dotierten Proben nahmen die Q-Werte der ESR-Cavity mit zunehmender Reduktion der Probe ab. Dies war bedingt durch die relativ hohe Leitfähigkeit der SnO_2 -Proben. Um den Effekt des Q-Wertes auf die Signalintensität zu eliminieren, wurden die Signale zusätzlich auf ein Standard-Signal normiert. Der Standard bestand aus einer Eisen-dotierten (2×10^{-3} mol Fe pro mol Ti) Strontiumtitanat-Keramik. Diese wurde unmittelbar neben der Zinndioxid-Probe im ESR-Röhrchen platziert. Die relativen Intensitäten I ergeben sich aus den nach Gleichung 3.6 erhaltenen Werten für I_{av} zu

$$I = \frac{I_{\text{av}} / I_{\text{av, std}}}{I_{\text{av}}^{\text{ox}} / I_{\text{av, std}}^{\text{ox}}} \quad (3.7)$$

Der Index „std“ bezieht sich auf den Standard ($\text{Fe}:\text{SrTiO}_3$), der Index „ox“ bezieht sich die vollständig oxidierte Probe.

Untersuchungen zum Skin-Effekt

Bei ESR-Experimenten mit schwach Eisen-dotierten Proben wurde eine hohe Leitfähigkeit der Proben bemerkt. Daher war es notwendig zu überprüfen, ob die Signalstärke durch den Skin-Effekt beeinflusst wird. Der Skin-Effekt verhindert bei sehr leitfähigen Substanzen das vollständige Eindringen der Mikrowellenstrahlung in die Probe. Um zu überprüfen, ob dies der Fall ist, wurden zwei verschiedene Experimente durchgeführt.

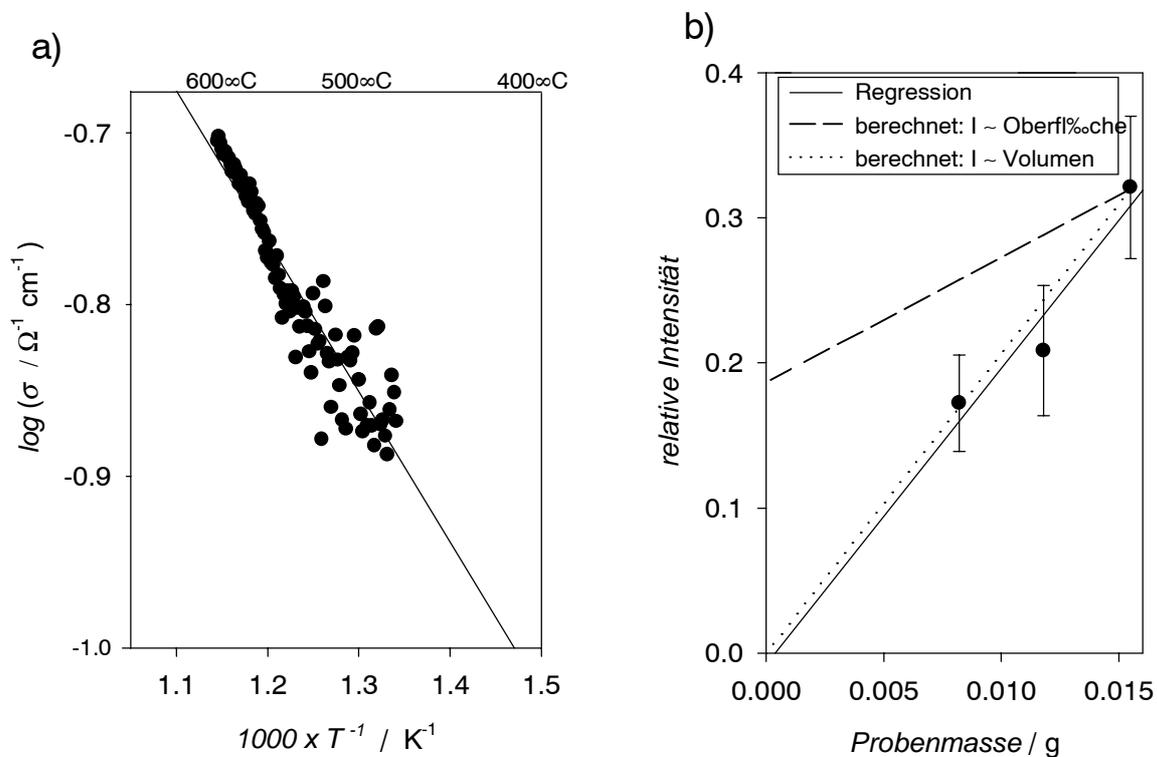


Abbildung 3.3: Messungen zum Skin-Effekt: a) Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit einer stark reduzierten Probe ($I = 12\%$). b) Abhängigkeit der Signalintensität bei einer reduzierten Probe bei Verminderung der Probendicke

Im ersten Experiment wurde eine Probe (Abmessungen: 0.30 mm * 1.90 mm * 5.0 mm) stark reduziert, so daß die Intensität I des Fe_{Sn}'-Signals nur noch 12% betrug. Anschließend mußte die Leitfähigkeit der Probe unter den Meßbedingungen, das heißt bei Raumtemperatur bestimmt werden. Dies geschah mit Hilfe der 4-Punkt-Gleichstrom-Methode. Die direkte Bestimmung der Leitfähigkeit bei Raumtemperatur war nicht möglich, da bei dieser geringen Temperatur sehr hohe Elektrodenwiderstände auftraten. Daher wurde die Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur bestimmt und mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung auf Raumtemperatur extrapoliert. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit σ ist in Abbildung 3.3a dargestellt. Durch Extrapolation auf Raumtemperatur wird eine Leitfähigkeit von $3.0 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ erhalten. Als Skin-Tiefe wird die Strecke bezeichnet, nach der die Mikrowellenintensität auf $1/e$ der Ausgangsintensität abgefallen ist. Sie errechnet sich nach [Poo67]:

$$d_{\text{skin}} = \sqrt{\frac{2}{\sigma \mu_0 \mu_r \omega}} \quad (3.8)$$

wobei μ_0 = magnetische Permeabilität des Vakuums
 μ_r = relative Permeabilitätszahl von Zinndioxid (≈ 1)
 ω = Kreisfrequenz der Mikrowellenstrahlung.

Man erhält einen Wert von $d_{\text{skin}} = 9.4$ mm. Dies ist wesentlich größer als die halbe Probendicke von 0.15 mm. Das heißt, die Mikrowellenstrahlung durchdringt die Probe gleichmäßig.

Zusätzlich wurde überprüft, ob die Signalintensität linear vom Probenvolumen abhängt, oder ob sich eine Abhängigkeit von der Probenoberfläche ergibt. Dazu wurde eine Plättchenprobe (anfängliche Abmessungen 2.3 mm * 1.5 mm * 0.65 mm) zunächst reduziert ($I = 32\%$) und anschließend durch Abschleifen der beiden größten Probenflächen abgetragen. Dabei nahm das Probenvolumen stärker ab als die Probenoberfläche. Die gestrichelte Linie in Abbildung 3.3b zeigt, wie die Signalintensität ausgehend von der unverkleinerten Probe abnähme, wenn das Signal lediglich aus der Probenoberfläche stammen würde. Die gepunktete Linie zeigt die Berechnung unter der Annahme, daß das Signal aus dem ganzen Volumen stammt. Die tatsächlich gemessenen Werte (durchgezogene Linie und Meßpunkte) folgen den unter der zweiten Annahme berechneten Werten. Es kann daher gefolgert werden, daß der Skin-Effekt die gemessene Signalintensität nicht wesentlich beeinflusst.

3.2 Protonenleitende Perowskite als Elektrolyte für amperometrische Stickoxidsensoren

3.2.1 Präparation der Perowskit-Keramiken

Die protonenleitenden Perowskite wurden über die konventionelle Karbonat-Route präpariert. Details der Präparationsbedingungen befinden sich in Tabelle 3.2. Die Karbonate bzw. Oxide der entsprechenden Metalle wurden in einem Mörser vermengt und anschließend für 2 h bei 1100°C entcarbonatisiert. Die entstandenen Pulver wurden für eine Stunde in einer Zirkonoxid-Kugelmühle gemahlen. Anschließend wurden die Substanzen über Nacht in einem Aluminiumoxid-Tiegel calciniert (siehe Tabelle 3.3 für Calcinationstemperaturen). Die so entstandenen Pulver wurden erneut für 2 h in der Zirkonoxid-Mühle gemahlen. Die Umsetzung zum Perowskit wurde durch Röntgenbeugung (Debye-Scherrer Aufnahme) überprüft. Die Substanzen wurden in Kautschuk-Formen isostatisch (Presse PW100, Paul Weber Pressen, Kolbendurchmesser = 170 mm) zu zylindrischen Grünlingen gepreßt. Der

Preßdruck betrug 3.5×10^7 Pa für 60 s. Anschließend wurden die Grünlinge in ein Aluminiumoxid-Schiffchen gelagert und in einem Hochtemperatur-Röhrenofen unter Argon-Atmosphäre gesintert (Aufheizrate = $100^\circ\text{C} / \text{h}$, Abkühlrate = $50^\circ\text{C} / \text{h}$). Wenn möglich wurden die Proben auf Keramikreste gleicher Zusammensetzung gebettet. Dies verhinderte, daß der Grünling mit dem Aluminiumoxid des Schiffchens reagiert. Die Keramiken wurden danach in Scheiben von 2 mm Dicke und ca. 16 mm Durchmesser zersägt. Zur Bestimmung der Dichte der Proben wurden über die Probenabmessungen die Probenvolumina berechnet und mit den Probenmassen zu einer geometrischen Dichte verrechnet. Die Dichten wurden mit den theoretischen Dichten verglichen, die sich aus Röntgendaten ergaben.

Beim Barium-Calcium-Niobat (BCN) wurden zusätzlich die Probenvolumina mit einem Gaspyknometer ermittelt, um mit der Probenmasse die pyknometrische Dichte zu erhalten. Waren beide Dichten näherungsweise identisch, konnte davon ausgegangen werden, daß die Keramiken nur wenig offene Porosität aufwiesen und daher gasdicht waren.

Beim Yttrium-dotierten BaZrO_3 gelang es nicht, Proben mit einer höheren Dichte als 76% zu erhalten. Dies lag an der Sprödigkeit des Materials, die zur Folge hatte, daß dichte Proben die Tendenz hatten, schon beim Abkühlen nach dem Sinterprozeß zu zerspringen. Es liessen sich somit nur Proben mit offener Porosität herstellen.

Substanz	Calcinations-Temperatur	Sinter-Temperatur / Dauer	Dichte in % der theoretischen Dichte
$\text{Ba} (\text{Ca}_{0.39}\text{Nb}_{0.61}) \text{O}_{2.91}$ (BCN)	1400°C	$1625^\circ\text{C} / 20\text{h}$	94
$\text{Ba} (\text{Y}_{0.15}\text{Ce}_{0.85}) \text{O}_{2.93}$	1200°C	$1650^\circ\text{C} / 10\text{h}$	90
$\text{Ba} (\text{Y}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}) \text{O}_{2.95}$	1300°C	$1660\text{-}1675^\circ\text{C} / 30\text{h}$	76
$\text{Ba} (\text{Y}_{0.33}\text{Sn}_{0.66}) \text{O}_{2.84}$	1450°C	$1650^\circ\text{C} / 10\text{h}$	87

Tabelle 3.3: Präparationsbedingungen für Protonenleiterkeramiken

3.2.2 Präparation der Elektroden, Wasser-Beladung des Elektrolyten

Platinelektroden auf verschiedenen Perowskiten

Zunächst wurde versucht, Platinelektroden mit Hilfe von Einbrennplatin (Produktnummer: 64020540, Degussa AG, Hanau, Deutschland) auf die keramischen Protonenleiter aufzubringen. Dafür wurden zunächst die durch Sägen erzeugten Keramikscheiben mit Siliziumcarbidgepapier (#1000) abgeschliffen. Nach Auftragen der Platinpaste mit einem Pinsel wurden die Proben getrocknet und anschließend bei hoher Temperatur getempert. Die genauen Einbrenn-Temperaturen und Dauern sind in Tabelle 3.4 aufgelistet. Diese Methode führte jedoch nicht bei allen Materialien zu brauchbaren Ergebnissen. Insbesondere beim $\text{BaCa}_{0.39}\text{Nb}_{0.61}\text{O}_{2.91}$ (BCN) und beim $\text{BaY}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{2.95}$ hafteten die Elektroden schlecht und es wurden in elektrochemischen Messungen sehr hohe Elektrodenwiderstände gefunden. Beim BCN wurde der Versuch unternommen, durch eine Steigerung der Einbrenntemperatur von 1100°C auf 1500°C bessere Elektroden zu erhalten. Dies führte zu kaum erniedrigten Elektrodenwiderständen. Es wurde beobachtet, daß die Keramiken bei hohen Einbrenntemperaturen blau verfärbt wurden.

Diese Probleme konnten gelöst werden, indem Platin auf das BCN aufgesputtert wurde (300nm, im Argon-Plasma, beidseitig). Da die aufgesputterten Elektroden dicht sind, mußte eine 3-Phasengrenze zwischen dem Elektrolyten, der Elektrode und der umliegenden

Gasphase durch eine thermische Nachbehandlung erzeugt werden. Dabei agglomeriert das Platin so, daß ein poröses Platinnetzwerk entsteht. Die Temperbedingungen mußten genau eingestellt werden. Bei zu hoher Temperatur bzw. Temperdauer entstanden isolierte „Platininseln“, die keine Kontaktierung der gesamten Elektrodenfläche zuließen. Bei zu niedriger Temperatur bzw. Temperdauer blieben die Platinschichten dicht. Durch rasterelektronische (REM)-Aufnahmen konnte überprüft werden, ob die Elektroden porös waren. Mit einer Widerstandsmessung zwischen zwei Spitzen mittels eines Multimeters ließ sich feststellen, ob noch ein durchgehendes Platin-Netzwerk bestand.

Es wurden folgende Temperbedingungen verwendet:

Temperatur = 900°C
 Temperdauer = 4 h
 Aufheiz- und Abkühlrate = 100°C / h
 Argonatmosphäre.

Um die Gegen- und Referenzelektrode zu präparieren, wurde auf einer Seite der Probe die Elektrode durch teilweises Abschleifen der Platinschicht mit Siliziumcarbidpapier unterteilt. Die so erhaltene Referenzelektrode befand sich in der Probenmitte und war näherungsweise kreisförmig mit einem Durchmesser von ca. 1 mm.

Material	Einbrenntemperatur	Einbrenndauer
BaCa _{0.39} Nb _{0.61} O _{2.91}	900-1500°C	4 h
BaY _{0.1} Zr _{0.9} O _{2.95}	900°C	4 h
Ba (Y _{0.33} Sn _{0.66}) O _{2.84}	900°C	4 h
Ba (Y _{0.15} Ce _{0.85}) O _{2.93}	1000°C	4 h

Tabelle 3.4: Einbrennbedingungen für Platinelektroden

Die Protonenleiter-Pillen mit Platinelektroden wurden unter bei Raumtemperatur befeuchteten Argon (Wasser-Partialdruck ca. 0.02 atm) mit Wasser beladen. Die Proben wurden zunächst für 12 h bei einer Temperatur von 600°C getempert (Aufheizrate = 100°C / h). Anschließend wurden sie langsam (30°C / h) auf die Temperatur von 200°C gebracht. Danach wurde rasch abgekühlt.

Goldelektroden auf BCN

Die Goldelektroden wurden aufgesputtert (300nm, im Argon-Plasma, einseitig) und durch anschließendes Tempern in Argon in die poröse Form gebracht. Um zu vermeiden, daß das Gold bei einem späteren Hydratisierungsschritt weiter agglomeriert, wurde die Argonatmosphäre mit einer Waschflasche bei Raumtemperatur befeuchtet. Dadurch konnte der spätere Hydratisierungsschritt eingespart werden.

Die Temperbedingungen waren: Aufheizen mit 100°C / h
 Tempern für 2 h bei 640°C
 Abkühlen mit 150°C / h auf 550°C
 Abkühlen mit 8°C / h auf Raumtemperatur

Auf der Rückseite der Probe befanden sich eine Gegen- und Referenzelektrode aus Platin, die zuvor durch die oben beschriebene Methode hergestellt worden war.

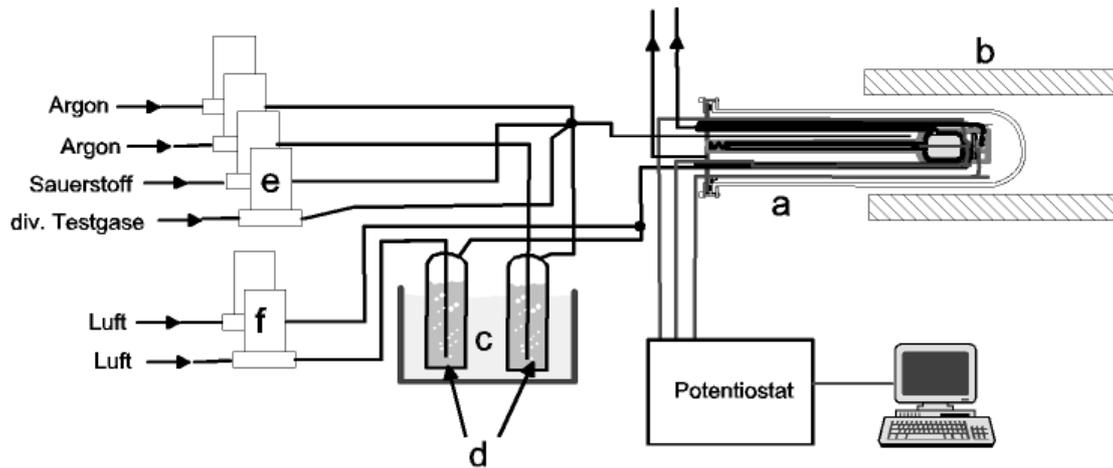
3.2.3 Polarisations- und EMK-Messungen

Für die Aufnahme von Polarisationskurven in verschiedenen Gasatmosphären wurde die in Abbildung 3.4 gezeigte Apparatur verwendet. Die Proben wurden so in die Vorrichtung eingebaut, daß sich Arbeits- und Gegenelektrode im Testgasraum befanden. Die Referenzelektrode befand sich in einem durch eine Golddichtung abgetrennten Gasraum, in dem sich in der Regel befeuchtete Luft befand. Die Golddichtung wurde durch eine Feder stark gegen die Probe gepreßt. Die Dichtung diente gleichzeitig als Kontakt für die Gegenelektrode. Die Referenzelektrode wurde durch Anpressen eines Aluminiumoxidröhrchens mit einer Goldkugel an der Spitze kontaktiert. Die Arbeitselektrode wurde ebenfalls mit Hilfe von Golddrähten kontaktiert, die gleichzeitig die Kraft der Anpreßfedern aufnahmen. Die elektrische Verbindung zum Potentiostaten (Modell 1286, Solartron/Schlumberger Technologies, Farnborough, Großbritannien) erfolgte durch in Aluminiumoxid geführte Platindrähte. Da das Stromstärkensignal des Potentiostaten durch die Ofensteuerung gestört wurde, wurde der Stromfluß durch die Arbeitselektrode mit Hilfe eines getrennten Multimeters (Keithley 220, Keithley Instruments Inc., Cleveland, USA) erfaßt. Die Signale vom Potentiostaten und vom Multimeter wurden mit Hilfe eines Meßrechners erfaßt.

Die Gasversorgung erfolgte mit Hilfe einer Gasmischapparatur bestehend aus Massendurchflußreglern (Modell FC260S, Tylan General TCA GmbH, Eching, Deutschland). Der Gasraum an Arbeits- und Gegenelektrode wurde mit einem Argon-Gasstrom (ca. 99.9998%, Hausleitung) versorgt. 20% des Gasstroms wurden in einer bei 15°C temperierten Gaswaschflasche befeuchtet. Dies resultiert in einem Wasser-Partialdruck von 3.4×10^{-3} atm. Dem Gasstrom konnte nach Bedarf Sauerstoff (99.999%, Messer-Griesheim, GmbH, Duisburg, Deutschland), Stickstoffmonoxid (5×10^4 ppm und 200 ppm in 99.999% Argon, Messer-Griesheim), Stickstoffdioxid (5×10^4 ppm und 100 ppm in 99.999% Argon, Messer-Griesheim) sowie Kohlenmonoxid (10^5 ppm in 99.999% Argon, Messer-Griesheim) zugemischt werden. Der Gesamtvolumenstrom betrug $100 \text{ cm}^3/\text{min}$. Die Zumischung von O_2 , NO, NO_2 bzw. CO konnte durch Verminderung des Volumenstroms an trockenem Argon kompensiert werden. Der Gasraum an der Referenzelektrode wurde in der Regel mit Luft versorgt, von der ebenfalls 20% bei 15°C befeuchtet wurden.

Messungen der elektromotorischen Kraft (EMK) in befeuchteten Wasserstoff- und Sauerstoff-Atmosphären erfolgten mit Hilfe des auch für die Polarisationsexperimente benutzten Versuchsaufbaus. Die EMK wurde mit dem oben genannten Keithley-Multimeter bestimmt. Es wurde durch kurzfristiges Kurzschließen des Stromkreises und Wiederanschießen des Multimeters überprüft, ob der gemessene Wert reproduzierbar war. In Experimenten mit Sauerstoff-Konzentrationszellen wurde auf der Referenzseite Luft (Preßluft aus Hausleitung) verwendet. Auf der Arbeitselektroden-seite wurden mit Hilfe von Preßluft, Argon (Hausleitung) und reinem Sauerstoff (99.999%, Messer-Griesheim) verschiedene Sauerstoff-Partialdrücke zwischen 0.01 atm und 0.5 atm eingestellt. Der Wasser-Partialdruck betrug auf beiden Seiten 3.4×10^{-3} atm. Im Falle der Wasserstoff-Konzentrationszellen wurde die Referenzseite 0.04 atm Wasserstoff in Argon ausgesetzt. Aufgrund der hohen Neigung des Wasserstoffs zur Leckage wurden auf der Arbeitselektroden-seite Wasserstoff-Partialdrücke (0.025 atm bis 0.04 atm) eingestellt, die sich nur wenig vom Partialdruck an der Arbeitselektrode unterschieden. Es wurden Argon (Hausleitung) sowie ein Gasgemisch aus Argon und 5% Wasserstoff ("Schweißargon", Messer-Griesheim) verwendet. Der Wasser-Partialdruck betrug auf beiden Seiten 3.4×10^{-3} atm.

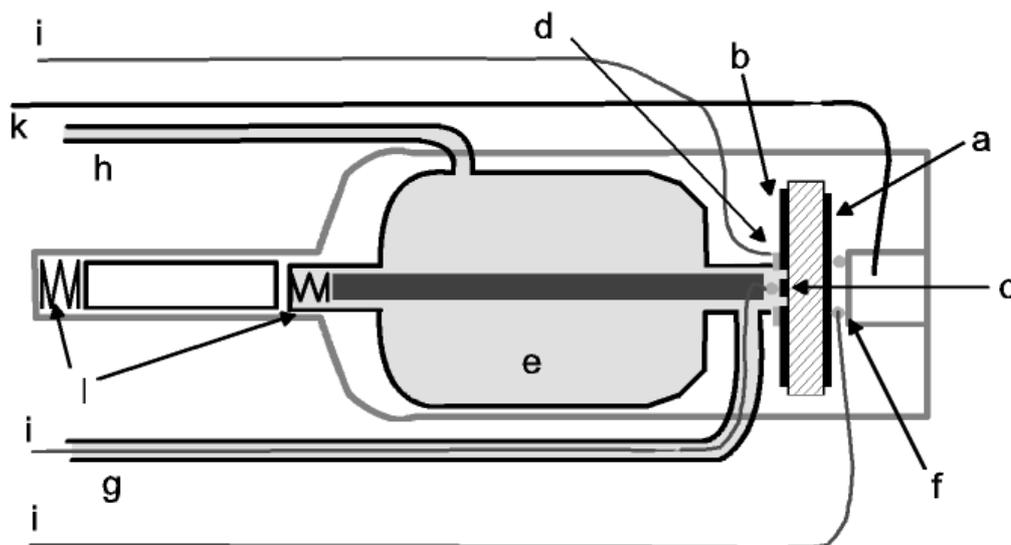
a)



a : Quarzhalterung mit Probe
 b : Röhrenofen
 c : Thermostatisierbad
 d : Gaswaschflaschen mit Wasser

e : Gasdurchflußregler für Gasraum
 an Arbeits- und Gegenelektrode
 f : Gasdurchflußregler für Gasraum
 an Referenzelektrode

b)



a : Arbeitselektrode
 b : Gegenelektrode
 c : Referenzelektrode mit Goldkontakt
 d : Golddichtung und Gegenelektrodenkontakt
 e : Gasraum der Referenzelektrode

f : Goldkontakt an Arbeitselektrode
 g : Gaseinlaß zu Referenzelektrode
 h : Gasauslaß von Referenzelektrode
 i : elektrische Zuführungen
 k : Thermoelement
 l : Anpreßfedern

Abbildung 3.4: Aufbau für elektrochemische Messungen an perowskitischen Protonenleitern:
 a) gesamte Apparatur, b) Detailansicht des Probenhalters

3.2.4 Leitfähigkeitsmessungen

Zur Bestimmung der Gesamtleitfähigkeit von BCN im trockenen und befeuchteten Zustand wurde die 4-Punkt-Anordnung für Gleichstrom verwendet. Die Probe bestand aus einer 2 mm dicken Scheibe aus BCN-Keramik. Diese war auf beiden Seiten mit vier streifenförmigen Elektroden versehen, die aus porösen Platinelektroden (aufgesputtert und getempert) bestanden. Die Elektroden wurden durch mit Leitsilber angeklebte Golddrähte kontaktiert. Der sonstige Meßaufbau mitsamt Elektronik war identisch mit der für SnO₂-Proben verwendeten Apparatur (siehe Abschnitt 3.1.4). Für Messungen in befeuchteter Atmosphäre war die Probe einem Gasgemisch aus Argon und 5% Wasserstoff ("Schweißargon", Messer-Griesheim) ausgesetzt. Die Befeuchtung erfolgte durch eine Gaswaschflasche (bei Raumtemperatur, ca. 20°C). Die Messungen mit trockenen Proben erfolgten in einer Atmosphäre aus reinem Sauerstoff. Um den Wasser-Partialdruck so gering wie möglich zu halten, wurde zusätzlich ein mit Phosphorpentoxid (Sicapent[®], Merck, Darmstadt, Deutschland) befülltes Schiffchen in den Probenraum gebracht. Um sicher zu gehen, daß die Proben-Zusammensetzung sich im Gleichgewicht mit der Gasphase befand, wurden beim Durchfahren des Temperaturprogramms zwei verschiedene Abkühlgeschwindigkeiten verwendet (0.2°C/min und 3°C/min) und die Ergebnisse verglichen.

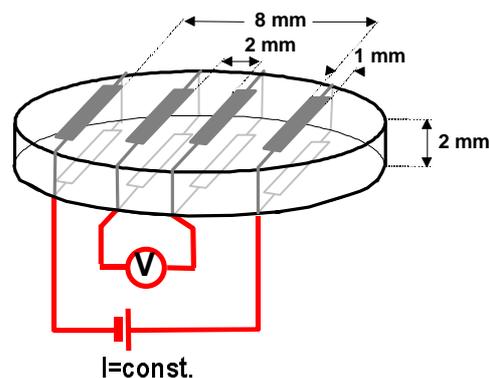


Abbildung 3.5: Probenkontaktierung zur Bestimmung der Gesamtleitfähigkeit aus Korngrenz- und Bulk-Beiträgen bei BCN

3.2.5 Thermogravimetrische Untersuchungen an BCN-Proben

Zur Ermittlung des Umsatzes von BCN bei der teilweisen Zersetzung durch eine stickoxidhaltige Atmosphäre wurde die Methode der thermogravimetrischen (TG) Analyse gekoppelt mit Infrarotspektroskopie des TG-Spülgases angewendet. Es wurde eine Netzsch Thermowaage (Typ STA 449C, Netzsch Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland) und ein Fouriertransform-Infrarotspektrometer (Typ Vektor 22, Bruker Analytik GmbH, Rheinstetten, Deutschland) verwendet. Die Probensubstanzen bestanden aus BCN-Pulvern, die bis zum Calcinierschritt gemäß Abschnitt 3.2.1 hergestellt wurden. Anschließend wurden die Pulver nochmals gemahlen (Kugelmühle, 2 h), über Nacht auf 1500°C erhitzt und abermals gemahlen. Dadurch sollte vermieden werden, daß Reste von nicht abreagierten Barium- bzw. Calcium-Oxid vorlagen. Die Proben wurden vor den TG-Untersuchungen bei 350°C befeuchteter (3.4×10^{-3} atm H₂O) Luft ausgesetzt, die 2000 ppm NO₂ enthielt. Kalibrierfaktoren für die quantitative Bestimmung von NO, NO₂, H₂O und CO₂ aus den Infrarot-Spektren wurden durch die Zersetzung bekannter Mengen von Pb(NO₃)₂ (für NO₂), Ba(NO₂)₂ (für NO), CuSO₄ x 5H₂O (für H₂O) und PbCO₃ (für CO₂) erhalten. Die

Substanzen befanden sich während der thermogravimetrischen Untersuchungen einem Aluminiumoxid-Tiegel und waren mit einem Argon-Strom umspült. Der Gasstrom trug die flüchtigen Zersetzungsprodukte in die beheizte (130°C) Gasküvette (ZnSe-Fenster) des Infrarot-Spektrometers. Die Aufheizrate betrug 4°C/min.

Im Anschluß an die TG-Messungen erfolgte die Bestimmung der spezifischen Oberflächen der Pulver mit der BET-Adsorptionsmethode. Dafür wurden die Pulver zweifach im Vakuum auf 140°C erhitzt, um adsorbiertes Wasser auszutreiben. Anschließend wurde die spezifische Oberfläche durch über die Adsorptionsisotherme von Stickstoff bei 77.4 K und 0.1 atm - 0.3 atm ermittelt. Hierfür wurde das Gerät "Autosorb-1" (Quantachrome Inc., Syosset, NY, USA) verwendet. Typische Werte für spezifische Oberflächen lagen bei ca. 1 m²/g.

3.2.6 Infrarot-Reflektionsmessungen an BCN-Proben

Eine optisch polierte BCN Keramik wurde nach der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Methode mit NO₂ behandelt. Anschließend wurden Infrarotspektren in diffuser Reflektion mit einem Bruker IFS66-Spektrometer (Bruker Analytik GmbH, Rheinstetten, Deutschland) aufgenommen. Zu Vergleichszwecken wurden zusätzlich Spektren an Pulvern von Ca(NO₃)₂ * xH₂O und einem Gemisch von Ba(NO₃)₂ und Ca(NO₃)₂ * xH₂O aufgenommen. Das reine Calciumnitrat wurde durch Entwässerung von Ca(NO₃)₂ * 4 H₂O bei 150°C im Trockenschrank gewonnen und anschließend gemörsert. Zur Herstellung des Gemisches wurden beide Substanzen im Molverhältnis Ba:Ca = 1:0.39 in Wasser gelöst. Danach wurde die Lösung bei 150°C eingedampft und im Mörser gemahlen.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 Chemische Diffusion von Sauerstoff in Zinndioxid

4.1.1 Leitfähigkeitsmessungen

Der folgende Abschnitt befaßt sich mit den Ergebnissen von Leitfähigkeits-Relaxationsmessungen an den schwach Eisen-dotierten Proben. Entgegen der Erwartungen des in Abschnitt 2.2.2 beschriebenen defektchemischen Modells wurden statt nur eines Relaxationsprozesses drei solche Vorgänge mit verschiedenen Abklingzeiten gefunden. Es wird anhand der Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Sauerstoff-Partialdruck und der Abhängigkeit des Abklingverhaltens von den Probenabmessungen der zweite Prozeß als chemische Diffusion von Sauerstoff identifiziert. Die Eigenschaften der beiden anderen Relaxationsprozesse werden diskutiert, um Hinweise auf ihren Ursprung zu erhalten. Abschließend wird die Temperaturabhängigkeit der chemischen Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffs aus den Leitfähigkeitsmessungen an verschiedenen Proben beschrieben.

Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen bei verschiedenen Temperaturen

Abbildung 4.1 zeigt die Zeitabhängigkeit der Leitfähigkeit der Stabprobe (Querschnitt 1.9 mm x 1.9 mm) bei einem einzigen Relaxationsexperiment auf drei verschiedenen Zeitskalen. Die Probentemperatur betrug 900°C. Die schwarzen Linien geben den Verlauf einer errechneten Leitfähigkeit $\sigma_{\text{theo}}(t)$ an, die sich aus

$$\sigma_{\text{theo}}(t) = \sigma(t=0) \left(\frac{p(\text{O}_2, t=0)}{p(\text{O}_2, t)} \right)^{-n} \quad (4.1)$$

ergibt. Gleichung 4.1 resultiert aus Gleichung 2.17. $\sigma(t=0)$ und $p(\text{O}_2, t=0)$ sind die Leitfähigkeit und der Sauerstoff-Partialdruck vor dem Partialdruck-Sprung; $p(\text{O}_2, t)$ ist der mit der Lambdasonde verfolgte tatsächliche Sauerstoff-Partialdruck am Ausgang der Apparatur. n ist der Exponent der Sauerstoff-Partialdruckabhängigkeit der Leitfähigkeit aus Gleichung 2.17. Es werden Kurven sowohl für den intrinsischen Fall ($n = 1/6$, Gleichung 2.14) als auch für den akzeptor-dotierten Fall ($n = 1/4$, Gleichung 2.15) gezeigt. Mit Hilfe der $\sigma_{\text{theo}}(t)$ Kurve läßt sich leicht verfolgen, ob der Gasaustauschprozeß in der Apparatur rasch genug war, um die Kinetik eines Vorgangs nach dem Sprung erfassen zu können. Des weiteren kann abgelesen werden, ob die Änderung der Leitfähigkeit derjenigen entspricht, die sich aus dem einfachen defektchemischen Modell für den intrinsischen Fall oder dem akzeptordotierten Fall ergibt. Die graue Linie stellt die Kurve dar, die mit der aus Gleichung 2.72 erhaltenen Regressionsgleichung angepaßt wurde.

Es zeigt sich, daß die beobachtete Sprungantwort komplizierter ist, als nach dem einfachen defektchemischen Modell aus Kapitel 2.2.2 zu erwarten. Wäre die Eindiffusion von Sauerstoff der einzige Vorgang, der nach dem Sprung abläuft, würde nur ein Relaxationsprozeß erwartet werden. Es wurden jedoch 3 Prozesse gefunden.

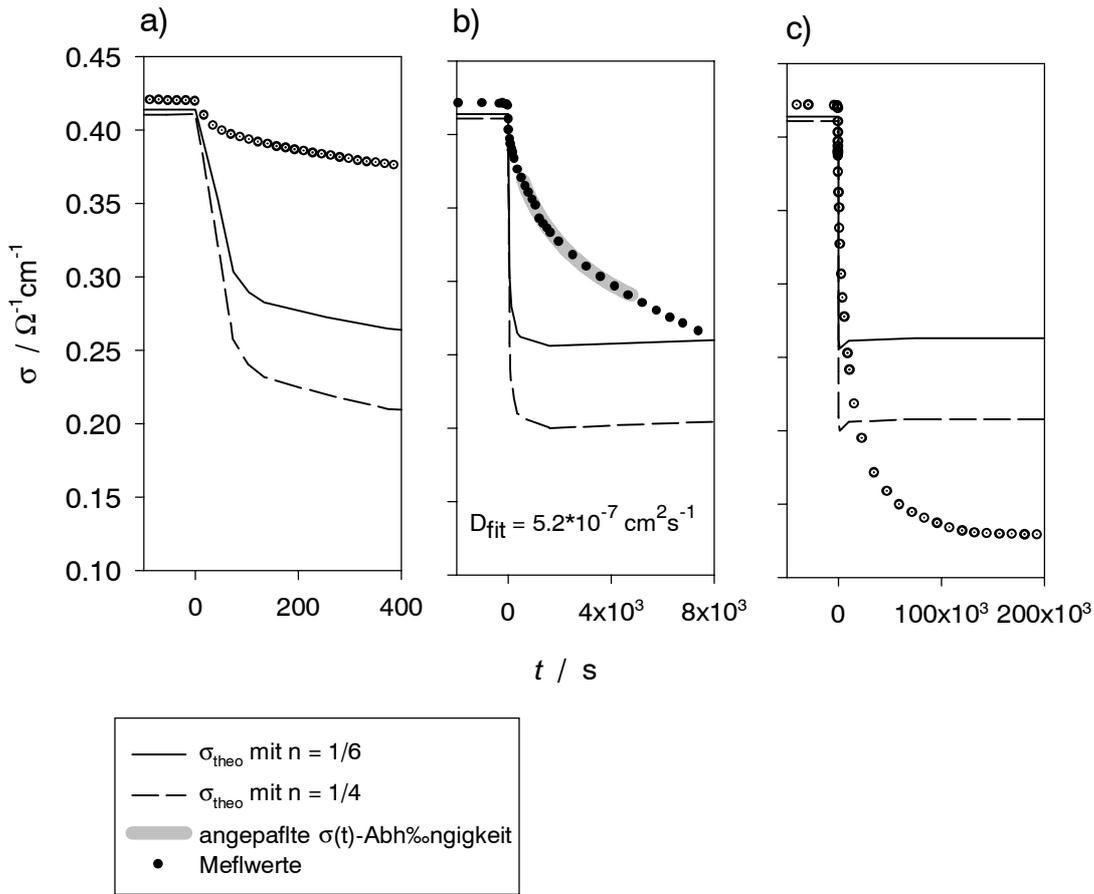


Abbildung 4.1: Leitfähigkeits-Relaxationsexperiment an der Stabprobe bei 900°C, Sprung von $p(\text{O}_2) = 0.05 \text{ atm}$ auf 1 atm.

Der erste Prozeß (im Folgenden auch als Anfangsprozess bezeichnet) klingt innerhalb der ersten 100 s ab und ist so schnell, daß er zeitlich nicht von den Gasaustauschprozessen der Apparatur getrennt werden kann. Dies kann aus Abbildung 4.1a durch Vergleich der tatsächlich gemessenen Leitfähigkeiten und der σ_{theo} -Werte ersehen werden. Die σ_{theo} -Kurve klingt langsamer ab als der Anfangsprozess. Es ist schwierig, das genaue zeitliche Ende dieses Vorgangs festzulegen, da es einen fließenden Übergang in den zweiten Prozeß gibt. Der Vergleich zwischen der theoretisch erwarteten Änderung der Leitfähigkeit (intrinsisch oder Akzeptor-dotiert, siehe Kapitel 2.2.2) und der experimentell beobachteten Änderung kann Hinweise zu der Frage liefern, ob sich bei dem Anfangsprozess um die chemische Diffusion von Sauerstoff handelt. Die in Abbildung 4.1a gezeigte Änderung des σ_{theo} -Wertes ist wesentlich größer als die Änderung der gemessenen Leitfähigkeitswerte während des Anfangsprozesses. Dies deutet darauf hin, daß es sich nicht um die chemische Diffusion von Sauerstoff handelt. Neben dem visuellen Vergleich der gemessenen Werte für die Leitfähigkeit und der σ_{theo} -Kurve kann auch der Exponent der Partialdruckabhängigkeit n aus Gleichung 2.17 benutzt werden. Dieser Exponent errechnet sich nach

$$n = - \frac{\log\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)}{\log\left(\frac{p(\text{O}_2)_1}{p(\text{O}_2)_2}\right)}. \quad (4.2)$$

σ_1 und $p(\text{O}_2)_1$ sind die Leitfähigkeit und der Sauerstoff-Partialdruck zu Beginn des Prozesses. σ_2 und $p(\text{O}_2)_2$ sind die entsprechenden Werte am Ende des Prozesses. Für das n des ersten Prozesses läßt sich ein Wert von ungefähr 0.025 abschätzen. Dies ist wesentlich kleiner als die Werte von $1/6$ ($= 0.167$, Gleichung 2.14, intrinsischer Fall) bzw. $1/4$ (Gleichung 2.15, Akzeptor-dotierter Fall), die nach dem defektchemischen Modell erwartet würden. Beim Vergleich mehrerer Experimente zeigt sich außerdem, daß das Ausmaß der Leitfähigkeitsänderung nicht reproduzierbar ist. Dies legt nahe, daß es sich bei dem ersten Prozeß nicht um die chemische Diffusion von Sauerstoff handelt.

Der zweite Prozeß läuft innerhalb von ca. 8000 s ab (Abbildung 4.1b). Dieser Vorgang geht in einen dritten Prozeß über, wodurch eine genaue Bestimmung der Abklingdauer stark erschwert wird. Für den zweiten Vorgang werden mit Gleichung 2.73 die Werte für D^δ , σ_1 und σ_2 angepaßt. Es wurden nur die Meßwerte zwischen 500 s und 5000 s benutzt, um einen Einfluß des ersten und dritten Prozesses so gering wie möglich zu halten. Aus den Werten für σ_1 und σ_2 ergibt sich $n = 0.16$. Diese Zahl stimmt in etwa mit dem Wert von $1/6$ überein, der aus Gleichung 2.14 erwartet würde. Dies legt nahe, daß es sich bei diesem Prozeß um die chemische Diffusion von Sauerstoff handelt. Der Diffusionskoeffizient ergibt sich zu $5.2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$.

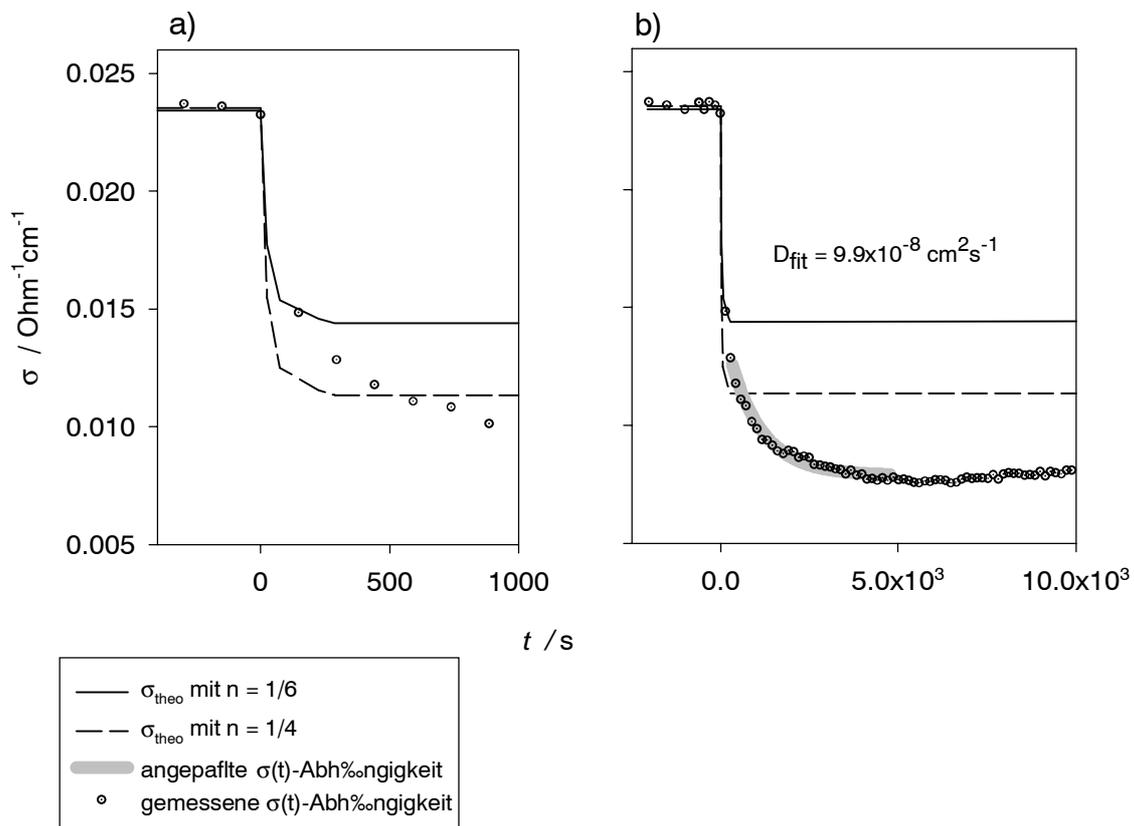


Abbildung 4.2: Leitfähigkeits-Relaxationsexperiment an der Plättchenprobe bei 900°C, Sprung von $p(\text{O}_2) = 0.05 \text{ atm}$ auf 1 atm

Der dritte Prozeß klingt innerhalb eines Zeitraums von ca. $2 \times 10^5 \text{ s}$ ab (siehe Abbildung 4.1c). Der über die angepassten Werte für σ_1 und σ_2 erhaltene Wert für n beträgt 0.31. Dies ist deutlich größer als der Wert von $1/4$ der aus dem defektchemischen Modell maximal zu erwarten ist. Nimmt man alle drei Prozesse zusammen, errechnet sich ein effektives n von $1/2.5$.

Abbildung 4.2 zeigt ein Leitfähigkeits-Relaxationsexperiment an der Plättchenprobe (Dicke = 0.3 mm). Man erkennt auch hier wiederum den Anfangsprozess, der innerhalb der Gasverweilzeit der Apparatur verläuft. Allerdings ist hier die Leitfähigkeitsänderung deutlich stärker ausgeprägt als bei dem Experiment mit der Stabprobe. Für diesen ersten Prozeß errechnet sich der Exponent der Partialdruckabhängigkeit zu $n = 0.19$. Für den zweiten Prozeß wurde ein Exponent der Partialdruckabhängigkeit von $n = 0.16$ gefunden. Dies entspricht in etwa dem Wert von $1/6$, der für den intrinsischen Fall (Gleichung 2.14) erwartet würde. Langfristigere Driftprozesse wurden bei diesem Experiment nicht bis zum vollständigen Abklingen verfolgt, deuten sich aber in Abbildung 4.2 zwischen 5×10^5 s und 1×10^6 s durch ein Abfallen der Leitfähigkeit an.

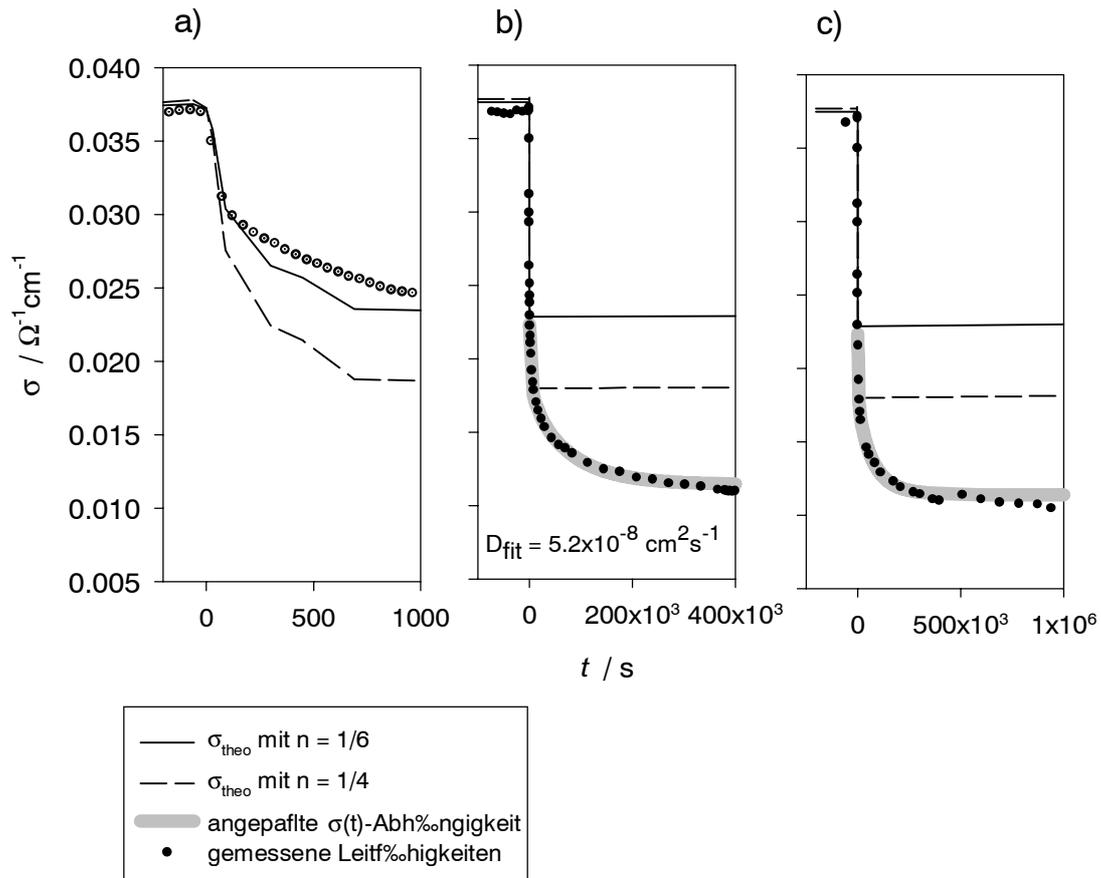


Abbildung 4.3: Leitfähigkeits-Relaxationsexperiment an der Stabprobe bei 800°C , Sprung von $p(\text{O}_2) = 0.05$ atm auf $p(\text{O}_2) = 1$ atm

Erniedrigt man die Temperatur auf 800°C , so lassen sich ebenfalls 3 Prozesse identifizieren. Dies wird hier für ein Experiment an der Stabprobe gezeigt. Im Unterschied zum entsprechenden Versuch bei 900°C sind die einzelnen Vorgänge zeitlich besser voneinander getrennt. Man beobachtet einen relativ starken Sprung in der Leitfähigkeit zu Beginn des Experiments (Abbildung 4.3a). Der Exponent der Partialdruckabhängigkeit läßt sich zu $n = 0.1$ abschätzen. Der Prozeß ist wiederum so schnell, daß er sich zeitlich nicht von der Gasverweilzeit in der Apparatur trennen läßt.

Der zweite Prozeß dagegen ist bei dieser Temperatur langsamer als bei 900°C . Aus den angepassten Anfangs- und Endleitfähigkeiten ergibt sich $n = 0.19$. Dies liegt zwischen den Werten von $1/4$ bzw. $1/6$, die aus dem defektchemischen Modell erwartet würden. Nimmt man an, daß es sich bei dem zweiten Prozeß um die chemische Diffusion von Sauerstoff handelt, ergibt sich ein Diffusionskoeffizient von $5.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Der dritte Prozeß deutet sich in Abbildung 4.3c nur als langsames Abfallen der Leitfähigkeit zwischen 5×10^5 s und 10^6 s an. Eine deutliche Drift der Meßwerte wird allerdings sichtbar, wenn man die Leitfähigkeit über einen längeren Zeitraum verfolgt. Dies wird in Abbildung 4.4 an einer Meßreihe bestehend aus mehreren Sauerstoff-Partialdrucksprüngen gezeigt. Insbesondere in den Zeiträumen zwischen 0 s und 10^6 s und zwischen 2×10^6 s und 3×10^6 s erkennt man deutlich eine Drift der Leitfähigkeiten zu geringeren Werten. Jedoch ist der Effekt im Verlauf der Messungen nicht immer gleich stark. Der Einschub in Abbildung 4.4 zeigt für die gleichen Messungen die Partialdruckabhängigkeit der Leitfähigkeit in einer doppelt logarithmischen Auftragung. Aus der Steigung der Geraden läßt sich der Exponent n der Sauerstoff-Partialdruckabhängigkeit ablesen. Man erhält einen Wert von 0.24. Dies ist etwas geringer als der aus Gleichung 2.15 (akzeptor-dotierter Fall) erwartete Wert von $1/4$. Der Endwert der Leitfähigkeit der in Abbildung 4.3 gezeigten Messung (bei 1 atm O_2) wurde bei der Bestimmung der Steigung nicht verwendet. Dies liegt darin begründet, daß bei dieser Messung die Änderung der Leitfähigkeit durch den Anfangsprozess deutlich stärker als bei den anderen Messungen war.

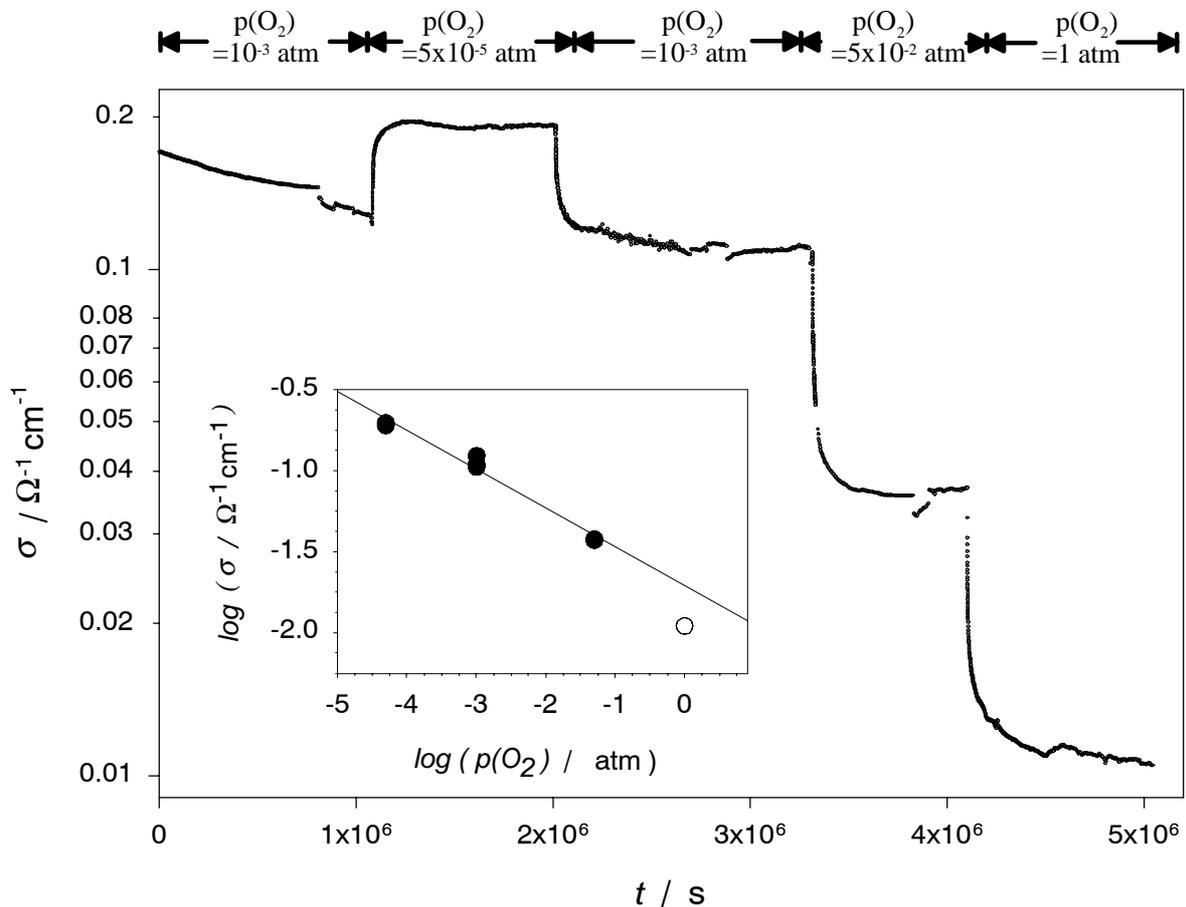


Abbildung 4.4: Leitfähigkeit im Verlauf mehrerer Relaxationsexperimente bei 800°C an der Stabprobe, Einschub: Partialdruckabhängigkeit der Leitfähigkeit

Interpretation des Anfangsprozesses

Der Anfangsprozess der Leitfähigkeitsänderung war auch bei tiefen Temperaturen (650°C) noch so schnell, daß er nicht vom Gasverweilzeitverhalten der Meßapparatur getrennt werden konnte. Der schnelle Ablauf des Vorgangs deutet darauf hin, daß er an der Oberfläche der Probe stattfindet. Da die Oberfläche in unmittelbaren Kontakt mit der Gasphase steht, sollte sie zuerst auf Änderungen in der Gaszusammensetzung reagieren.

Temperatur	$\Delta\sigma_{\text{rel}}$, Stabprobe	$\Delta\sigma_{\text{rel}}$, Plättchenprobe
800°C	0.17	0.85
	0.21	0.35
900°C	0.07	0.31
970°C	0.05	0.49
Mittelwert	0.10 ± 0.08	0.47 ± 0.15

Tabelle 4.1: Relative Leitfähigkeitsänderungen beim Anfangsprozess in Leitfähigkeits-Relaxationsexperimenten

Dies läßt sich überprüfen, indem man Relaxationsexperimente an Proben unterschiedlicher Dicke betrachtet. Da das Verhältnis von Oberfläche A zu Volumen V mit der Probendicke abnimmt, sollten die Leitfähigkeitsänderungen an der dünnen Plättchenprobe ($A/V = 80.7 \text{ cm}^{-1}$) stärker ausfallen als an der dickeren Stabprobe ($A/V = 24.4 \text{ cm}^{-1}$). In Tabelle 4.1 werden die anfänglichen Leitfähigkeitsänderungen (1. Prozeß) aus Experimenten an der Stab- und der Plättchenprobe gezeigt. Zur besseren Vergleichbarkeit werden ausschließlich Partialdrucksprünge zwischen den Sauerstoff-Partialdrücken 0.05 atm als Anfangswert und 1 atm als Endwert aufgeführt. Des weiteren werden die Leitfähigkeitsänderungen wie folgt normiert:

$$\Delta\sigma_{\text{rel}} = \frac{\Delta\sigma}{\sigma_1} \quad (4.3)$$

mit $\Delta\sigma_{\text{rel}}$ = relative Leitfähigkeitsänderung durch den Anfangsprozess
 σ_1 = Leitfähigkeit vor Beginn des Relaxationsexperimentes
 $\Delta\sigma$ = Leitfähigkeitsänderung durch den Anfangsprozess.

Es wird deutlich, daß bei dem ersten Prozeß bei der dünneren Plättchenprobe deutlich stärkere Leitfähigkeitsänderungen als bei der dickeren Stabprobe gefunden wurden. Dies untermauert, daß es sich bei dem Anfangsprozess um einen Vorgang an der Oberfläche der Probe handelt und nicht um die Bulk-Diffusion von Sauerstoff. Bedingt dadurch, daß die Leitfähigkeiten der Proben mit der Vierpunktmethode gemessen wurden, kann es sich nicht um einen Elektrodeneffekt oder die Änderung der Leitfähigkeit einer isolierenden Randschicht⁴ handeln. Der Effekt kann vielmehr als die Sauerstoff-Partialdruck-abhängige Änderung der Leitfähigkeit einer hochleitenden Randschicht interpretiert werden.

⁴ Eine Randschicht mit relativ geringer Leitfähigkeit wäre parallel zum Bulk mit relativ hoher Leitfähigkeit "geschaltet" (vergleiche Ersatzschaltbild in Abbildung 2.8) und würde damit kaum einen Beitrag zur Gesamtleitfähigkeit leisten.

Interpretation des zweiten Relaxationsprozesses

Bei der Beschreibung der oben gezeigten Experimente wurde erwähnt, daß die Änderung der Leitfähigkeit vom Sauerstoff-Partialdruck für den zweiten Prozeß mit den aus dem defektchemischen Modell (Gleichung 2.17) erwarteten Abhängigkeiten vereinbar war. Dies legt nahe, daß es sich bei diesem Prozeß um die Änderung der Sauerstoffstöchiometrie infolge der chemischen Diffusion von Sauerstoff im Bulk des Materials handelt. Dies soll durch einen Vergleich von Relaxationsexperimenten an Proben unterschiedlicher Dicke überprüft werden. Zu diesem Zweck wird die Größe $\theta = t / L^2$ eingeführt. L ist gleich der halben Probendicke. Im Fall der Stabprobe kann der Sauerstoff von 2 zusätzlichen Seiten in die Probe eindiffundieren. Daher muß θ bei dieser Geometrie zu $\theta = 2t / L^2$ korrigiert werden. Wenn es sich bei einem Vorgang um einen Diffusionsprozeß handelt, so muß sein auf der θ -Skala dargestellter Verlauf von der charakteristischen Länge unabhängig sein. Im Falle der Plättchengeometrie läßt sich dies anhand von Gleichung 2.70 verstehen (siehe Abschnitt 2.2.10). Substituiert man im Exponentialterm der Gleichung t / L^2 durch θ , so taucht keine charakteristische Länge L mehr auf. Das heißt, die $M(\theta)$ -Abhängigkeit ist von den Probenabmessungen unabhängig.

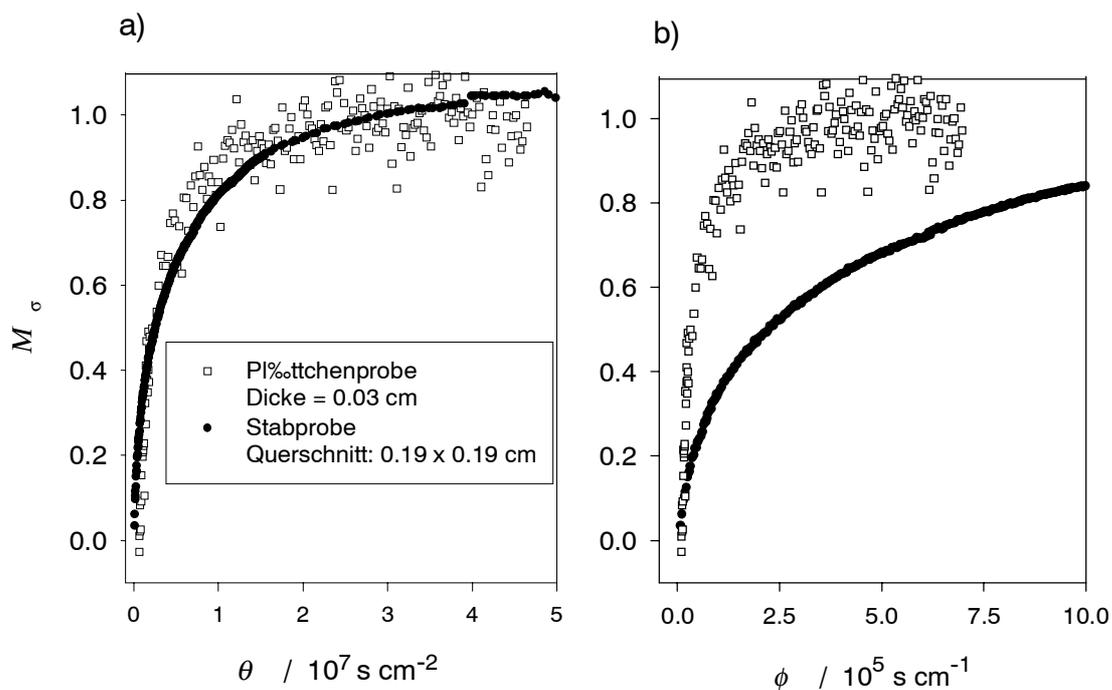


Abbildung 4.5: Vergleich von Leitfähigkeitsrelaxationsexperimenten (nur zweiter Prozeß) an Proben unterschiedlicher Dicke (800°C)

Ist für die Stöchiometrieänderung der Probe die Oberflächenaustauschreaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, so tritt die Größe $\phi = t / L$ (Stabprobe) und $\phi' = 2t / L$ an die Stelle der Größe θ . Das heißt, im Falle der Oberflächeneinbau- bzw. Ausbaulimitierung liefert eine Auftragung der Leitfähigkeit gegen ϕ ein von der Probendicke unabhängiges Ergebnis (siehe Gleichung 2.74 in Abschnitt 2.2.10).

In Abbildung 4.5a sind die mittlere normierte Leitfähigkeitsänderungen M_σ (nach Gleichung 2.69) aus Relaxationsexperimenten an der Stab- und Plättchenprobe gegen θ

aufgetragen. Abbildung 4.5b zeigt M_σ in Abhängigkeit von ϕ (Stabprobe) und ϕ' (Plättchenprobe). Die Größe M_σ dient der besseren Vergleichbarkeit der Leitfähigkeitsdaten und ist definiert als

$$M_\sigma = \frac{\sigma(t) - \sigma_2}{\sigma_2 - \sigma_1} \quad (4.4)$$

mit σ_1 = Anfangsleitfähigkeit des 2. Prozesses
 σ_2 = Endleitfähigkeit des 2. Prozesses.

Ebenfalls zum Zwecke der besseren Vergleichbarkeit wurde der erste Relaxationsprozeß aus den Daten eliminiert. Die gute Übereinstimmung zwischen den an der Stab- und der Plättchenprobe gemessenen Werten auf der θ -Skala bestätigt, daß es sich bei dem betrachteten zweiten Relaxationsprozeß tatsächlich um die chemische Diffusion von Sauerstoff im Bulk des Kristalls handelt. Wie die deutlich schlechtere Übereinstimmung auf der ϕ -Skala zeigt, ist die Oberflächenaustauschreaktion nicht geschwindigkeitsbestimmend. Letzteres Ergebnis wird auch dadurch bestätigt, daß das Aufbringen eines Platinkatalysators keinen meßbaren Effekt auf die Dauer des Relaxationsvorgangs hatte (siehe Abschnitt 3.1.3). Allerdings sollte angemerkt werden, daß bei Experimenten unter CO/CO₂-Atmosphäre (ohne Platinkatalysator auf der Oberfläche der Probe, 800°C) die Oberflächenaustauschreaktion geschwindigkeitsbestimmend werden kann. Dies wird in Abschnitt 4.1.2 eingehender diskutiert.

Experimentelle Hinweise auf die Natur des dritten Relaxationsprozesses

Zu dem langsamsten Relaxationsprozeß ist anzumerken, daß er - wenn dies durch eine genügend hohe Temperatur bzw. eine hinreichend lange Relaxationszeit erlaubt wurde - die Leitfähigkeit in der gleichen Richtung veränderte wie auch der Sauerstoff-Austausch gemäß Gleichung 2.6. Das heißt unter Einbeziehung des dritten Prozesses findet man einen höheren Exponenten n der Sauerstoff-Partialdruckabhängigkeit der Leitfähigkeit (siehe Gleichung 2.17) als den Wert der nach dem in Abschnitt 2.2.2 diskutierten Defektmodell erwartet wird.

Ein vergleichbares Ergebnis wird auch beobachtet, wenn die Änderung der Elektronenkonzentration nicht durch eine Variation des Sauerstoff-Partialdrucks, sondern durch eine Temperaturänderung herbeigeführt wird. Die Lage des Sauerstoff-Ausbaugleichgewichts 2.6 ist temperaturabhängig. Da die Enthalpie dieser Reaktion positiv ist (siehe Anhang A.2), bewirkt eine Temperaturerhöhung nach der van't Hoff'schen Reaktionsisobaren eine Verschiebung des Gleichgewichts nach rechts. Das heißt, es wird mehr Sauerstoff ausgebaut und die Leitfähigkeit erhöht sich. Behandelt man eine SnO₂-Probe über längere Zeit bei höherer Temperatur, so beobachtet man, daß es wiederum einen langsameren Vorgang gibt, der die Leitfähigkeit in die gleiche Richtung ändert wie das Sauerstoff-Ausbaugleichgewicht. Eine einkristalline Probe aus dem Ansatz Z-30 wurde zunächst bei 1100°C getempert (7 Tage an Luft). Anschließend wurde die Probe bei 800°C einer Sauerstoff-Atmosphäre ausgesetzt und nach dem Abklingen des zweiten Relaxationsprozesses eine Leitfähigkeit von $3.6 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bestimmt. Danach wurde die gleiche Prozedur nach einem Temperschritt bei 1300°C (2 Tage an Luft) wiederholt, und es wurde eine Leitfähigkeit von $7.7 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ermittelt.

Diese Beobachtungen werden für die in Kapitel 4.1.7 diskutierte Interpretation des dritten Prozesses von Bedeutung sein.

Temperaturabhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten aus Leitfähigkeits-Relaxationsexperimenten

In Abbildung 4.6 sind die an den zweiten Prozeß der Leitfähigkeits-Relaxationsexperimente angepaßten chemischen Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur darstellt. Es wurde das durch Gleichung 2.70 bzw. 2.72 beschriebene Regressionsmodell benutzt. Die Anfangs- und Endwerte der Leitfähigkeiten wurden mit angepaßt. Die Temperaturabhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten wurde mit der Arrhenius-Gleichung beschrieben:

$$D^\delta = D_0^\delta \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (4.5)$$

mit $D_0^\delta = \exp(-5.0 \pm 3.0) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $E_A = (1.1 \pm 0.3) \text{ eV}$.

Dabei wurden die Werte für D_0^δ und E_A getrennt für die Stab- und Plättchenprobe angepaßt und anschließend gemittelt. Die großen Fehler in der Aktivierungsenergie sind wahrscheinlich auf Schwierigkeiten bei der Anpassung der Diffusionskoeffizienten zurückzuführen. Insbesondere bei der Stabprobe waren bei hoher Temperatur die einzelnen Relaxationsprozesse schwer voneinander zu trennen.

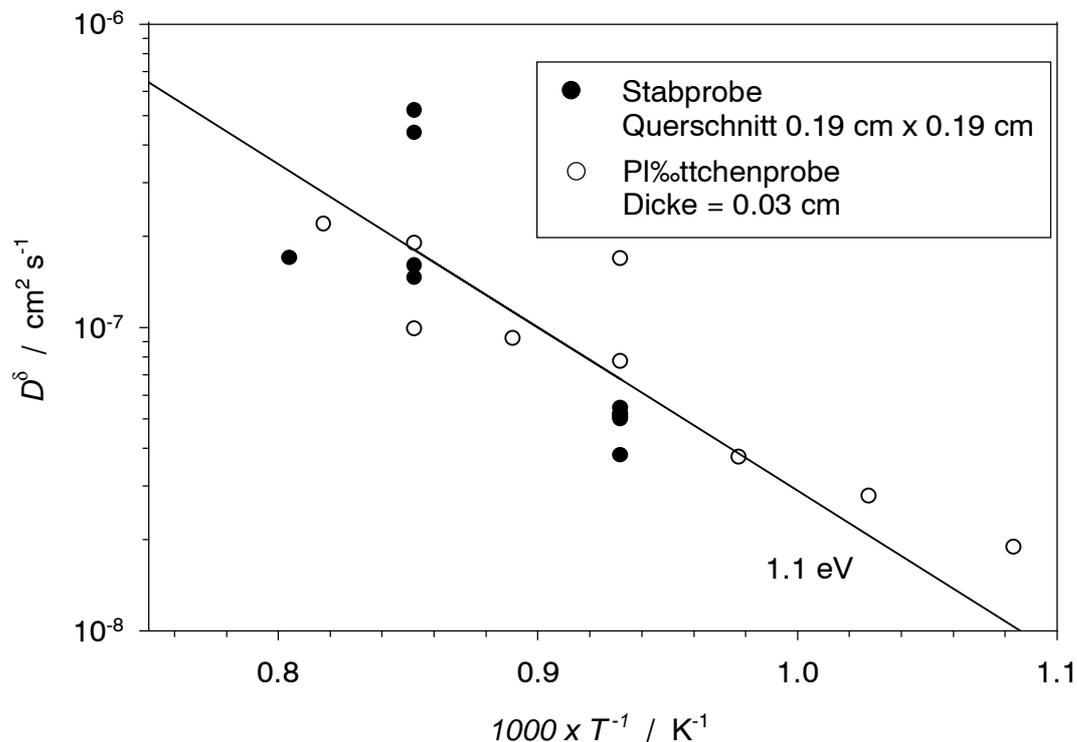


Abbildung 4.6: Diffusionskoeffizienten aus Leitfähigkeits-Relaxationsexperimenten

4.1.2 ESR-Relaxationsexperimente

Da die Leitfähigkeits-Relaxationsexperimente zu Ergebnissen führten, die für sich genommen schwer zu interpretieren waren, wurde als weitere unabhängige Methode die der ESR-Relaxationsmessung verwendet. Es soll zunächst auf Experimente eingegangen werden, bei denen schwach Eisen-dotierte Proben (Ansatz Z-30, 8×10^{-5} mol Fe / mol Sn) verwendet wurden. Es wird zuerst die Identifikation des vom Eisen(III) stammenden Signals diskutiert. Weiterhin wird gezeigt, daß sich mit der angewendeten ex-situ-Methode chemische Diffusionskoeffizienten bestimmen lassen und es wird die Beobachtung diskutiert, daß bei tiefen Temperaturen unter CO/CO₂-Atmosphäre nicht die chemische Diffusion die Relaxation des ESR-Signals bestimmte, sondern die Oberflächenaustauschreaktion. Anschließend wird auf die Bestimmung des chemischen Diffusionskoeffizienten eingegangen. Zusätzlich zur chemischen Diffusion wird auch hier ein weiterer, langsamerer Prozeß gefunden, der die Elektronenkonzentration in dem Material beeinflusst.

Identifikation des Signals von Eisen(III) auf Zinnplätzen

Abbildung 4.7a zeigt ein ESR-Spektrum einer oxidierten (1 Tag bei 800°C, 0.2 atm O₂) Probe, wobei das Magnetfeld senkrecht zur (110)-Ebene steht. Neben mehreren kleineren Peaks zeigt das Spektrum zwei größere Signale, die sich durch ihre Winkelabhängigkeit dem Eisen(III)-Ion zuordnen lassen. Die Probe wurde um die kristallographische [001]-Achse gedreht und die erhaltene Abhängigkeit der magnetischen Resonanzfeldstärke vom Winkel mit Literaturdaten /Dus88, Spe68/ verglichen. Dies ist in Abbildung 4.7b gezeigt. Die beiden intensivsten Signale stammen vom selben ESR-Zentrum, das von Dusausoy et al. /Dus88/ mit Sn* bezeichnet wurde. Es ist einem Eisen(III)-Ion auf einem regulären Zinn-Gitterplatz zuzuordnen /Dus88, Spe68/. Daß zwei Linien beobachtet werden, folgt aus dem Vorhandensein zweier magnetisch nicht äquivalenter Zinnplätze in der Rutilstruktur (siehe Abschnitt 2.3.2). Von Rhein /Rhe72/ wurde anhand einer Analyse der Hyperfeinwechselwirkung des Fe⁵⁷ gefunden, daß das Eisen sich bei diesem Zentrum in einem vollständigen Sauerstoff-Oktaeder befindet. Das heißt, es liegt keine Assoziation mit einer Sauerstoffleerstelle in der ersten Koordinationssphäre vor.

Überprüfung der Anwendbarkeit von ex-situ-Messungen

Die Messungen zur Sauerstoff-Partialdruckabhängigkeit der Eisen(III)-Konzentration und die ESR-Relaxationsmessungen wurden ex-situ durchgeführt. Das heißt, die Spektren wurden aufgenommen, nachdem die Proben von der Meßtemperatur (>700°C) auf Raumtemperatur abgeschreckt wurden. Es ist zu klären, ob die Eisen(III)-Konzentration durch das Abkühlen der Probe merklich beeinflusst worden sein kann. Bei einer Temperaturerniedrigung wird erwartet, daß die Besetzung des Leitungsbandes zurückgeht, während die des tiefer gelegenen Fe_{Sn'} / Fe_{Sn''}-Niveaus ansteigt. Das heißt, daß die Eisen(III)-Konzentration zurückgeht. Wie in Abschnitt 4.1.5 geschildert wird, kann durch Leitfähigkeitsmessungen die Elektronenkonzentration bestimmt werden, wenn die Beweglichkeit der Elektronen bekannt ist. Mit dieser Methode wurde an einer stark reduzierten Probe bei 800°C (Ansatz Z-30, I = 19%) eine Elektronenkonzentration von 6×10^{-6} mol / mol Sn bestimmt. Die Dotierkonzentration des Eisens beträgt [Fe] = 8×10^{-5} mol / mol Sn. Dadurch, daß die Konzentration der Elektronen deutlich geringer als die der Eisen-Ionen ist, kann sich durch das Abschrecken nur eine kleine Änderung der Eisen(III)-Konzentration ergeben.

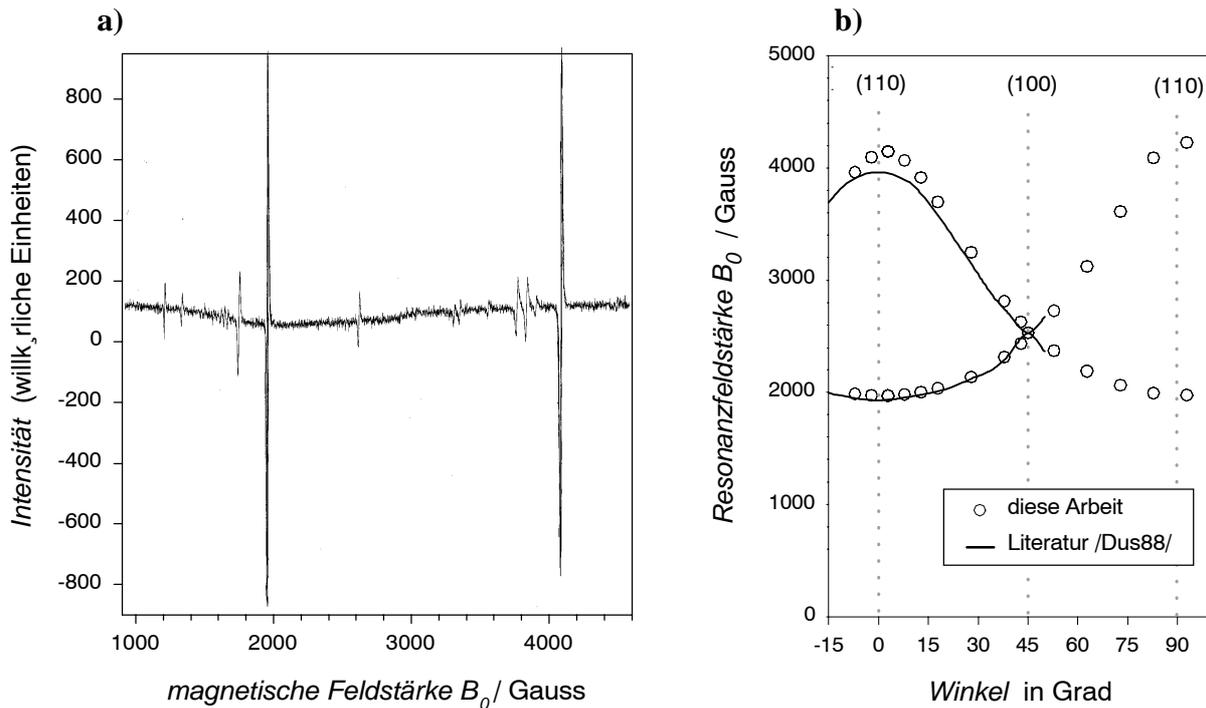


Abbildung 4.7: a) ESR-Spektrum von schwach Eisen-dotierten SnO_2 , magnetisches Feld parallel zur [110]-Achse, b) Winkelabhängigkeit der Resonanzfeldstärke der beiden intensivsten Linien in der (001)-Ebene

Einfluß der Oberflächen-Austauschreaktion bei Verwendung von CO/CO_2 -Gasmischungen

Zumindest bei vergleichsweise tiefen Temperaturen ($< 900^\circ\text{C}$) war es notwendig, die Messungen bei tiefen Sauerstoff-Partialdrücken durchzuführen, die mit CO/CO_2 -Gasmischungen einstellbar waren. Dies lag darin begründet, daß erst bei stark reduzierten Proben eine $p(\text{O}_2)$ -Abhängigkeit der Eisen(III)-Konzentration nach Gleichung 2.26 gegeben war.

Es wurde beobachtet, daß in CO/CO_2 -Atmosphären bei 800°C die Geschwindigkeit des Sauerstoff-Austauschs der Proben durch Oberflächen-Austauschreaktion begrenzt wurde. Wenn die Oberfläche einer Probe wie in Abschnitt 3.1.3 beschrieben mit Platininseln versehen wurde, ging die Relaxationszeit bei 800°C circa um einen Faktor 10 zurück. Für die effektive Ratenkonstante k^δ des Oberflächenaustauschs bei unmodifizierter Oberfläche wurde durch Anpassen von Gleichung 2.73 ein Wert von 3.5×10^{-7} cm/s gefunden (ohne Platinbedampfung, Sprung von 375 ppm CO, 25% CO_2 in Argon auf 250 ppm CO, 50% CO_2 in Argon, 800°C). Wie Leitfähigkeits-Relaxationsexperimente zeigen, ist dieser Effekt bei hohen Sauerstoff-Partialdrücken (10^{-5} atm bis 1 atm) nicht beobachtbar. Die mit Platin-katalysator gemessenen Relaxationszeiten sind um einen Faktor 1.4 geringer als die mit unmodifizierter Oberfläche. Diese Abweichung ist mit Meßfehlern erklärbar. Des weiteren wurde bei Temperaturen über 800°C keine deutliche Verringerung der Relaxationszeiten mehr gefunden. Bei 900°C wurde in CO/CO_2 -Atmosphären (Sauerstoff-Partialdrücke 2×10^{-15} atm bis 5×10^{-9} atm) nach dem Aufbringen des Platinkatalysators eine um den Faktor 1.3 verringerte Relaxationszeit gefunden. Auch dies ist durch Meßfehler erklärbar. Aus dem Vergleich der Beobachtungen bei 800°C und 900°C kann geschlossen werden, daß die Aktivierungsenergie der Oberflächenaustauschreaktion größer ist als die der chemischen Diffusion.

Abhängigkeit des ESR-Signals vom Sauerstoff-Partialdruck und Ergebnisse von Relaxationsexperimenten

Abbildung 4.8 zeigt die Reaktion des ESR-Signals von Eisen(III)-Ionen in SnO_2 auf einen Sprung im Sauerstoff-Partialdruck (von 2.86×10^{-17} atm auf 4.47×10^{-19} atm). An die Meßdaten kann das Regressionsmodell für Bulk-Diffusion (Gleichung 2.70) mit guter Übereinstimmung angepaßt werden. Obwohl in Abbildung 4.9 nur ein Relaxationsvorgang gezeigt wird, gibt es noch einen zweiten, langsameren Prozeß, der das ESR-Signal beeinflusst. Es war experimentell nicht durchführbar, diesen Prozeß ähnlich wie bei den Leitfähigkeitsexperimenten durch einfaches Verfolgen des Eisen(III)-Signals über längere Zeit zu dokumentieren. Dies lag darin begründet, daß eine sinnvolle Messung des ESR-Signals nur in einem kleinen "Fenster" möglich war, in dem einerseits die Probe nicht voll oxidiert war, andererseits aber das Signal noch stark genug war, um auswertbar zu sein. Der Driftvorgang führte nach kurzer Zeit dazu, daß dieses "Fenster" verlassen wurde.

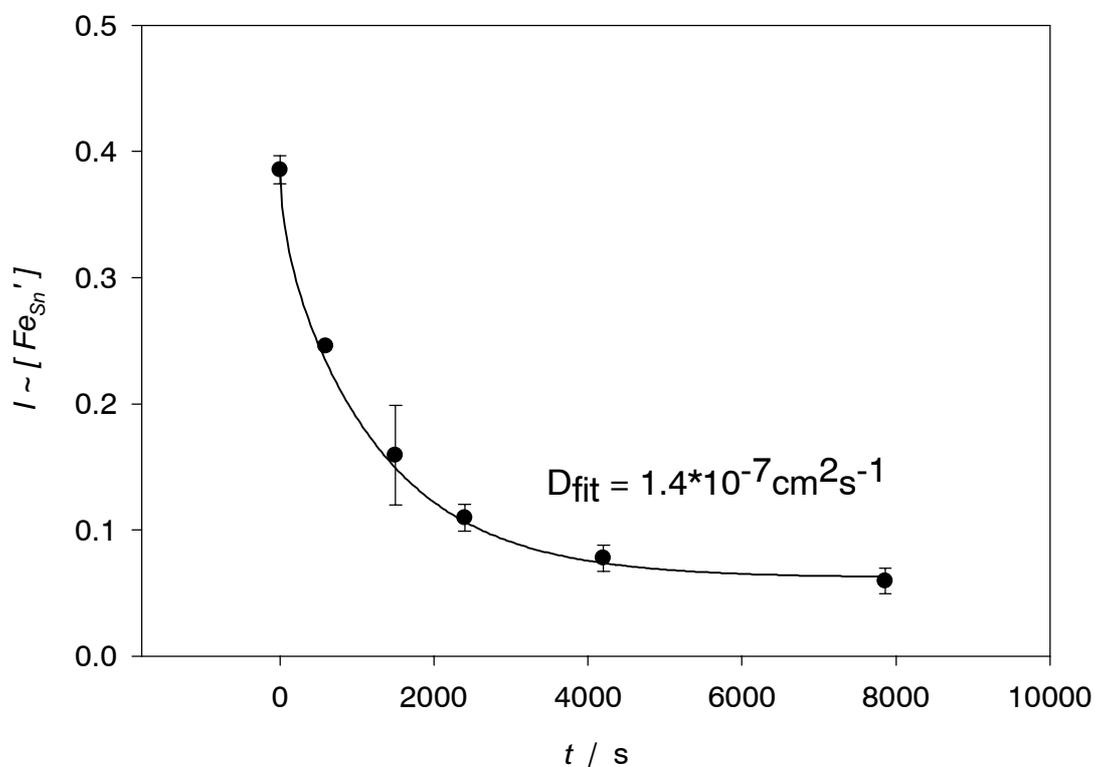


Abbildung 4.8: ESR-Relaxationsexperiment (Probe ESRII, 730°C , $p(\text{O}_2)$: 2.86×10^{-17} atm $\rightarrow 4.47 \times 10^{-19}$ atm)

Alternativ bestand aber die Möglichkeit, nach reduzierender und oxidierender Vorbehandlung der Probe möglichst rasch eine Partialdruckabhängigkeit des Eisen(III)-Signals aufzunehmen. Dies ist aus Abbildung 4.9 gezeigt. Die Probe wurde zunächst für längere Zeit (5 Tage) unter reduzierenden Bedingungen (900°C , $p(\text{O}_2) = 5 \times 10^{-11}$ atm) getempert. Anschließend wurde eine Behandlung unter oxidierenden Bedingungen (5 Tage, 900°C , Luft) vorgenommen. Vor dieser Prozedur und nach jedem der geschilderten Behandlungsschritte wurde mit Hilfe der ESR eine Sauerstoff-Partialdruckabhängigkeit der Fe_{Sn} -Konzentration aufgenommen. Die Probe wurde für 0.5 h unter der jeweiligen Atmosphäre getempert, abgeschreckt und anschließend vermessen. Diese Temperzeit war damit deutlich kürzer als die Dauer der Vorbehandlung, aber länger als die Zeit, die zur

Relaxation des ersten nach dem Sauerstoff-Partialdrucksprung ablaufenden Prozesses (bei 900°C, ca. 15 min) benötigt wird.

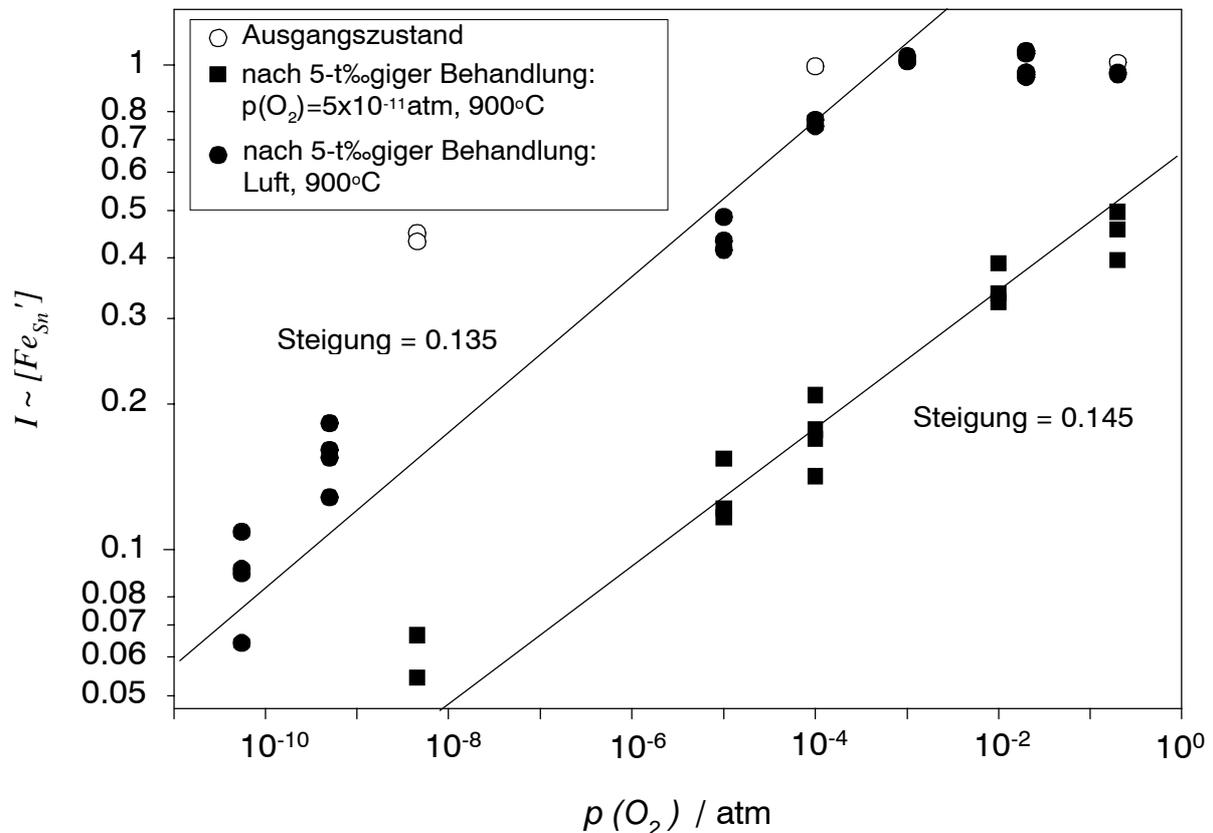


Abbildung 4.9: Partialdruckabhängigkeiten des ESR-Signals von Fe_{Sn}' nach Vorbehandlung unter reduzierenden und oxidierenden Bedingungen

Es zeigt sich, daß die einzelnen Partialdruckabhängigkeiten nach jedem individuellen Vorbehandlungsschritt mit dem einfachen defektchemischen Modell (Gleichung 2.17) übereinstimmen. Für hohe Sauerstoff-Partialdrücke erreicht die Fe_{Sn}' -Konzentration einen Sättigungswert. Für hinreichend geringe Sauerstoff-Partialdrücke ist ein Rückgang des Signals zu beobachten. In diesem Bereich findet man in der doppelt-logarithmischen Auftragung eine Steigung, die mit dem aus Gleichung 2.14 erwarteten Steigung von $1/6$ für den intrinsischen Fall vereinbar ist. Nicht mit dem einfachen defektchemischen Modell zu vereinbaren ist jedoch die Verschiebung der Partialdruckabhängigkeit des ESR-Signals von Fe_{Sn}' durch die Vorbehandlung. Man beobachtet, daß sich die Intensitäts-Partialdruck-Kurve bei einer reduzierenden Vorbehandlung auf der Abszisse (Sauerstoff-Partialdruckachse) zu höheren Partialdrücken verschiebt. Dies entspricht einer Erhöhung der Elektronenkonzentration in der Probe. Bei einer Vorbehandlung unter oxidierenden Bedingungen ist der umgekehrte Effekt zu beobachten. Bei dem hier beschriebenen Effekt handelt es sich um einen langsameren Vorgang als die chemische Diffusion von Sauerstoff. Die Änderung der Elektronenkonzentration infolge des Effekts geht in die gleiche Richtung wie die Änderung infolge des dritten Prozesses bei den Leitfähigkeits-Relaxationsexperimenten. Daher ist davon auszugehen, daß der Prozeß mit dem langsamsten Vorgang in den Leitfähigkeits-Relaxationsexperimenten identisch ist.

Es ist weiterhin wichtig anzumerken, daß mit der ESR-Methode ein Signal gemessen wird, das das gesamte Probenvolumen erfaßt. Im Falle der Leitfähigkeits-Relaxationsexperimente wäre als Erklärung für den dritten Prozeß eine langsame Änderung der Ober-

flächenleitfähigkeit denkbar. Das Vorhandensein des Effektes bei den ESR-Experimenten schließt diese Erklärung jedoch aus. Es muß sich um eine Komplizierung der Bulk-Defektchemie in SnO_2 handeln. Diese Interpretation wird zusätzlich dadurch unterstützt, daß der gleiche Effekt auch bei ESR-Experimenten an Mangan-dotierten Proben gefunden wird (siehe Abschnitt 4.1.4). Ein Modell zur Erklärung des Effekts wird in Abschnitt 4.1.7 vorgestellt.

4.1.3 Vergleich der Diffusionskoeffizienten aus ESR- und Leitfähigkeitsexperimenten, Orientierungsabhängigkeit

Abbildung 4.10a zeigt die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten, die mit der ESR-Methode gemessen wurden, neben den mit Leitfähigkeits-Relaxationsexperimenten gemessenen Werten. Es zeigt sich, daß die mit der ESR-Methode bestimmten Diffusionskoeffizienten relativ stark streuen. Sie liegen im Mittel etwas über den Werten, die bei Leitfähigkeits-Relaxationsexperimenten gemessen wurden. Die gefundene Aktivierungsenergie aus den ESR-Experimenten von (0.9 ± 0.4) eV stimmt im Rahmen der Fehler mit dem Wert aus Leitfähigkeits-Relaxationsexperimenten von (1.1 ± 0.3) eV überein. Die mit ESR bestimmten Diffusionskoeffizienten unterstützen, daß es sich bei dem zweiten Prozeß aus den Leitfähigkeits-Relaxationsexperimenten um die chemische Diffusion von Sauerstoff handelt. Bei 800°C wurden aus den einzelnen Relaxationsprozessen bei Leitfähigkeitsexperimenten folgende effektive Diffusionskoeffizienten bestimmt:

1. Prozeß: $> 3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 2. Prozeß: $7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 3. Prozeß: $7 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$

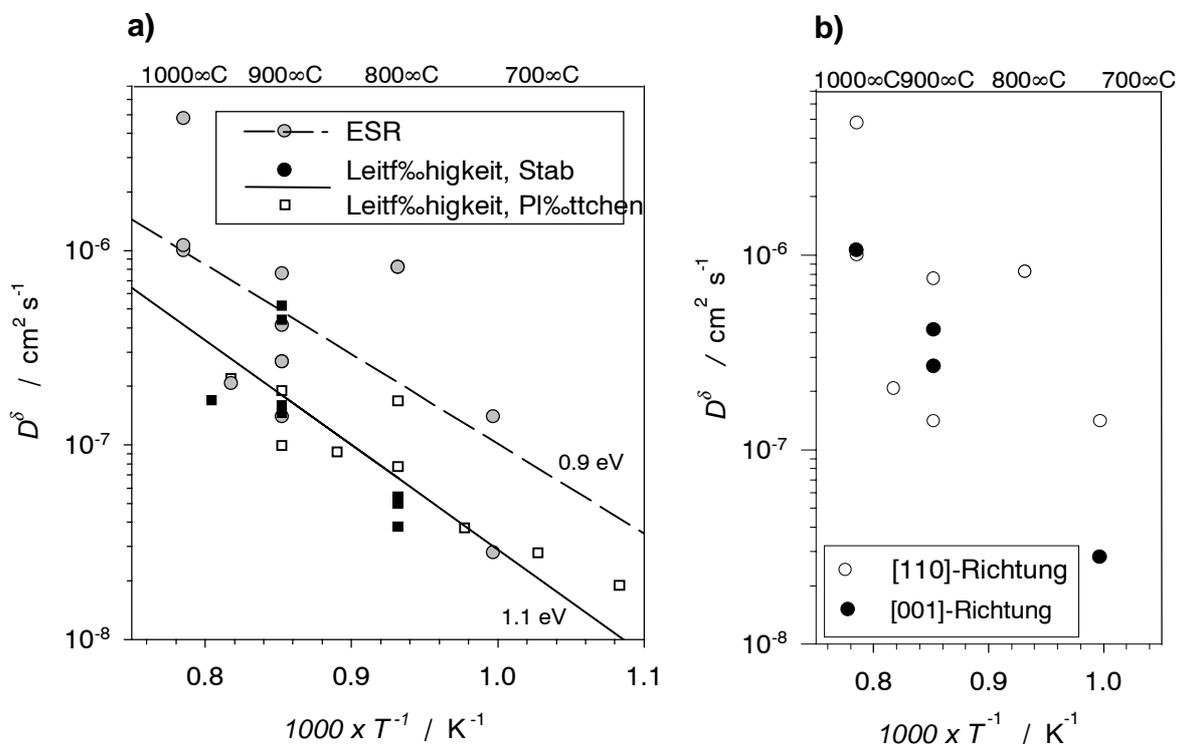


Abbildung 4.10: a) Vergleich der Temperaturabhängigkeiten von chemischen Diffusionskoeffizienten aus ESR- und Leitfähigkeitsexperimenten, b) Vergleich von Diffusionskoeffizienten entlang der [110] und [001]-Richtung

Der aus den ESR-Relaxationsexperimenten ermittelte Diffusionskoeffizient (interpoliert aus der Temperaturabhängigkeit) liegt bei $2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ und ist am besten mit dem zweiten Leitfähigkeits-Relaxationsprozeß vereinbar.

Abbildung 4.10b vergleicht die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temperatur für Diffusion entlang der [001]-Richtung mit den Werten für Diffusion entlang der [110]-Richtung. Im Rahmen der Meßgenauigkeit sind keine Unterschiede zwischen den beiden Richtungen festzustellen. Ein Vergleich dieses Befunds mit Angaben aus der Literatur ist nicht direkt möglich, da keine entsprechenden Daten für das Zinndioxid verfügbar sind. Die Betrachtung von Diffusionskoeffizienten beim Titanoxid in der Rutilmodifikation ermöglicht jedoch eine Plausibilisierung des Ergebnisses. Bei der Rutilstruktur existieren entlang der c-Achse relativ durchlässige "Kanäle" die den Transport in dieser Richtung erleichtern /Moo98/ (siehe auch Abbildung 2.4b). Moore et al. /Moo98, Sas85/ finden bei Diffusionsexperimenten mit O^{18} -Tracern, daß der Diffusionskoeffizient entlang der c-Achse um einen Faktor 5 höher ist als senkrecht zu dieser Richtung. Igushi und Yajima /Igu72/ beobachten bei Experimenten zur chemischen Diffusion in TiO_2 einen Verhältnis von ca. 1.5 zwischen den Diffusionskoeffizienten entlang der c und a-Achse. Allerdings ist der Vergleich zwischen chemischen Diffusionskoeffizienten beim Zinndioxid und beim Rutil mit gewisser Vorsicht zu betrachten, da im TiO_2 neben Sauerstoffleerstellen /Ges99/ vermutlich auch Titan-Interstitials /Igu72, Bau 76/ als Defekte vorliegen /Moo98/. Daher kann nicht notwendigerweise vom gleichen Mechanismus ausgegangen werden. Die Literaturergebnisse deuten jedoch darauf hin, daß eher eine geringe Richtungsabhängigkeit zu erwarten ist, die bedingt durch die Meßfehler nicht detektierbar war.

4.1.4 Chemische Diffusionskoeffizienten bei variierenden Dotiergehalten von redox-aktiven Substanzen

Es wurde überprüft, ob sich der chemische Diffusionskoeffizient von Sauerstoff in Zinndioxid durch eine Dotierung mit redox-aktiven Substanzen verändert. Dazu wurden zusätzlich zu den schwach Eisen-dotierten Kristallen weitere Proben vermessen. Es standen Einkristalle mit erhöhter Eisenkonzentration und Mangan-dotierte Proben zur Verfügung, an denen ESR-Relaxationsexperimente durchgeführt wurden. Im Folgenden wird zunächst das für die Relaxationsmessungen verwendete Multipllett von ESR-Signalen einem Mangan(IV)-Ion auf einem Zinn-Platz zugeordnet. Anschließend wird auf die Ergebnisse der eigentlichen Diffusionsmessungen eingegangen. Es wird beschrieben, daß die Abhängigkeit des Mn_{Sn}^x -Signals vom Sauerstoff-Partialdruck in ähnlicher Weise von der Probenvorbehandlung abhängt wie zuvor beim Fe_{Sn} -Signal geschildert. Es werden die Ergebnisse der Messungen an stark Eisen-dotierte Proben gezeigt. Abschließend folgt ein Vergleich der gemessenen Diffusionskoeffizienten bei verschiedenen Dotiergehalten.

Mangan-dotierte Proben

Abbildung 4.11a zeigt ein ESR-Spektrum eines Mangan-dotierten (Proben-Ansatz Mn-I, $[\text{Mn}] = 5 \times 10^{-5} \text{ mol} / \text{mol Sn}$) SnO_2 -Einkristalls in der (001)-Ebene. Aufgrund der charakteristischen Hyperfeinstruktur von 6 Linien /Pil90/ lassen sich die Signalgruppen bei ca. 1000 Gauss und 4500 Gauss leicht als die eines Mangan-Ions identifizieren. Abbildung 4.11b zeigt die Winkelabhängigkeit der gemessenen Signale in der (001)-Ebene. Weiterhin sind zum Vergleich Literaturwerte von From et al. /Fro64/ (bei 23.7MHz gemessen) angegeben. Die Hyperfeinwechselwirkung führt zur Aufspaltung des Signals in ein Sextett. Die Superhyperfeinkopplung mit benachbarten Zinnkernen führt zu einer weiteren Aufspaltung der einzelnen Linien in Tripletts (siehe insert in Abbildung 4.11a). Des weiteren sind sowohl die Hyper-

feinwechselwirkung als auch die Superhyperfeinwechselwirkung stark anisotrop /Fro64/. Mit dem verwendeten X-Band-Spektrometer konnten die entstandenen Multipletts nicht bei allen Winkeln aufgelöst werden. Aus diesem Grund sind im Unterschied zu den Literaturdaten nicht immer eine Bestimmung der Schwerpunkte der Signalgruppen möglich. Dennoch ist aus Abbildung 4.11b abzulesen, daß die beiden bei tieferem Feld auftretenden Signalgruppen mit der Literatur übereinstimmen. Aus der beobachteten Winkelabhängigkeit kann geschlossen werden, daß es sich um ein Mangan-Ion auf einem Zinnplatz handelt /Fro64/. Die Aufspaltung in zwei Multipletts rührt von den zwei magnetisch nicht äquivalenten Zinnplätzen des SnO_2 her. Die beiden Multipletts bei höherem Feld (3000 Gauss - 5000 Gauss) stimmen dagegen nicht mit den Literaturdaten überein. Dies ist auf Abweichungen in der Orientierung der Proben oder auf die gegenüber der Literatur veränderte Meßfrequenz zurückzuführen. Aus der bei dieser Signalgruppe beobachteten Symmetrie kann wiederum gefolgert werden, daß es sich um ein Mangan-Ion auf einem Zinnplatz handelt.

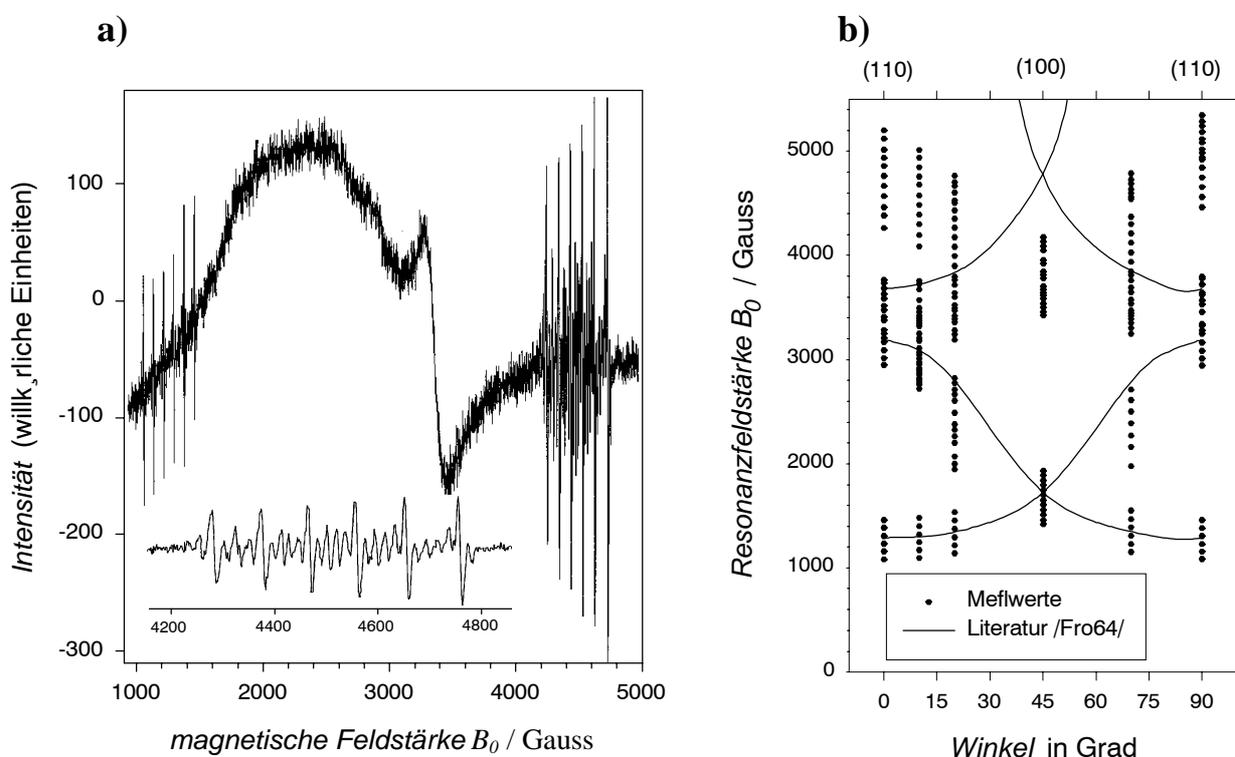


Abbildung 4.11: ESR-Spektroskopie an Mangan-dotierten Zinndioxid: a) ESR-Spektrum von Mangan-dotiertem SnO_2 , magnetisches Feld parallel zur $[001]$ -Achse, b) Winkelabhängigkeit der Mangan-Signale in der (001) -Ebene.

Um die beste Trennung der einzelnen Signale erzielen zu können, wurde für die Diffusionsmessungen die bei höchsten Feld beobachtete Signalgruppe verwendet. Die Spektren wurden in der (001) -Ebene aufgenommen.

Es ist zu klären, welche Valenz des Mangans die Signalgruppe bei höchstem Feld erzeugt. Mit der ESR sind nach dem Kramerschen Theorem (siehe Abschnitt 2.3.2) nur die Ionen beobachtbar, die über eine ungeradzahlig Elektronenzahl verfügen. Daher könnte es sich nur um die Spezies Mn^{2+} , Mn^{4+} und Mn^{6+} handeln. Es wurde beobachtet, daß das betrachtete ESR-Signal bei Reduktion der Probe verschwindet. Es kann angenommen werden, daß bei der Reduktion die Valenz des Mangans um eine Einheit vermindert wurde. Dadurch läßt sich ausschließen, daß das beobachtete Spektrum von Mn^{2+} stammt, da Mangan nicht in der Oxidationsstufe +I vorkommt /hol85/. Aus der Symmetrie von ESR-Winkelabhängigkei-

ten ist bekannt, daß Mangan-Ionen in Zinndioxid Zinnionen substituieren /Fro64/. Anhand der Ionenradien läßt sich plausibel machen, daß das Redoxpaar Mn^{4+}/Mn^{3+} und nicht Mn^{6+}/Mn^{5+} vorliegt. Die Radien für Mn^{4+} (60 pm /Har74/, 67 pm /Huh88/) und Mn^{3+} (66 pm /Har74/, 78.5 pm /Huh88/) sind ähnlich dem des Sn^{4+} (71 pm /Har74/, 83 pm /Huh88/) bzw. etwas geringer. Die Ionenradien des Redoxpaars Mn^{6+}/Mn^{5+} (Mn^{5+} : 47 pm, Mn^{6+} : 39.5 pm /Huh88/) sind jedoch deutlich geringer als der des Sn^{4+} . Daher ist das Valenzpaar Mn^{4+}/Mn^{3+} aus sterischen Gründen günstiger als Mn^{5+}/Mn^{6+} . Weiterhin würde die Substitution von Zinn durch Mn^{6+} zu einen zweifach geladenen Defekt führen. Dies wäre ungünstiger als ein einfach geladener oder neutraler Defekt wie er bei Mn^{4+}/Mn^{3+} resultiert. Daher kann für Mangan-dotiertes SnO_2 folgende Trappingreaktion als relevant betrachtet werden:



Das zugehörige Massenwirkungsgesetz lautet:

$$K_{Mn} = \frac{[Mn_{Sn}^x] [e']}{[Mn_{Sn}'] } \quad (4.7)$$

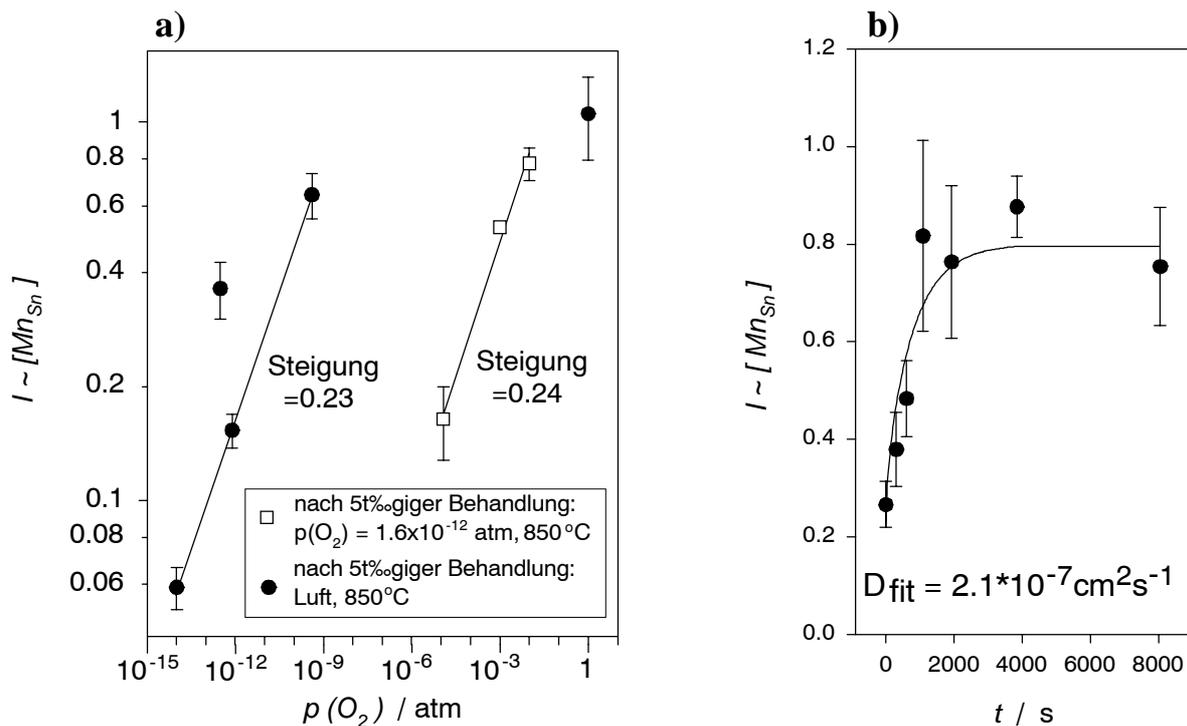


Abbildung 4.12: a) Partialdruckabhängigkeit des ESR-Signals von Mn_{Sn}^x bei $850^\circ C$ nach Vorbehandlung unter reduzierenden und oxidierenden Bedingungen; b) ESR-Relaxationsexperiment bei $800^\circ C$, $p(O_2)$: $1.7 \times 10^{-13} atm \rightarrow 1.3 \times 10^{-11} atm$

Abbildung 4.12a zeigt die Partialdruckabhängigkeit des ESR-Signals von Mn_{Sn}^x . Die Sauerstoff-Partialdruckabhängigkeit der Signalintensität ist auch hier von der Vorbehandlung der Probe abhängig. Die Ergebnisse stimmen also diesbezüglich mit den an schwach Eisen-dotierten Proben erhaltenen Resultaten überein. Der Effekt der Vorbehandlung geht in die gleiche Richtung wie bei den Eisen-dotierten Proben, das heißt eine Vorbehandlung unter

reduzierenden Bedingungen verschiebt die $p(\text{O}_2)$ -Abhängigkeit des Signals auf der Abzissenachse zu höheren Partialdrücken. Die individuellen Steigungen der Partialdruckabhängigkeiten stimmen mit dem einfachen Defektmodell (Gleichung 2.23) überein. Abbildung 4.12b zeigt ein Beispiel für eine ESR-Relaxationsmessung unter Verwendung des $\text{Mn}_{\text{Sn}}^{\text{x}}$ -Signal. Die bei solchen Messungen bestimmten chemischen Diffusionskoeffizienten unterscheiden sich nicht erkennbar von den zuvor an schwach Eisen-dotierten Proben gemessenen Werten.

Stark Eisen-dotierte Proben

Die stark Eisen-dotierten Proben enthielten in etwa eine ca. zehnfach höhere Konzentration an diesem Element als die schwach Eisen-dotierten Proben (siehe Tabelle 3.1 in Kapitel 3.1.2). Es wurde wie zuvor bei den schwach Eisen-dotierten Proben das ESR-Signal des mit Sn^* bezeichneten Zentrums ausgewertet. Es ergab sich eine überraschend geringe Abhängigkeit des ESR-Signals vom Sauerstoff-Partialdruck. Der Exponent m der Sauerstoff-Partialdruckabhängigkeit des ESR-Signals gemäß Gleichung 2.27 beträgt nur 0.05. Das ist lediglich 1/5 des gemäß Gleichung 2.23 zu erwartenden Wertes von 1/4. Ein solches Ergebnis wurde bei allen anderen Proben (schwach Eisen-dotiert bzw. Mangan-dotiert) nicht beobachtet. Es konnte nicht geklärt werden, wodurch dieser Effekt zustande kommt. Die an der stark Eisen-dotierten Probe gemessenen Diffusionskoeffizienten liegen etwas höher als die an den schwach Eisen-dotierten Proben gemessenen. Die bei den stark Eisen-dotierten Proben gefundene Aktivierungsenergie von 1.0 eV stimmt dagegen gut mit den Werten bei den anderen Proben überein.

Abhängigkeit der chemischen Diffusionskoeffizienten von der Dotierung

Abbildung 4.13 zeigt die Temperaturabhängigkeiten von Diffusionskoeffizienten, die an den unterschiedlich dotierten Proben gemessen wurden. Zum Vergleich sind nochmals die Ergebnisse aus Leitfähigkeits-Relaxationsexperimenten angegeben. Tabelle 4.2 zeigt die zugehörigen Arrhenius-Parameter, die durch lineare Regression an den Meßdaten ermittelt wurden. Es konnten keine deutlichen Änderungen der Diffusionskoeffizienten durch die zusätzliche Dotierung mit Mangan oder die erhöhte Eisenkonzentration festgestellt werden. Daher wurden die gemessenen Diffusionskoeffizienten als ein einheitliches Datenkollektiv betrachtet, und es wurden eine Mittelwert für die Parameter E_A und D_0^δ unter Berücksichtigung aller Daten berechnet.

Dotierung	Methode	E_A / eV	$\ln (D_0^\delta / \text{cm}^2\text{s}^{-1})$
schwach Eisen-dotiert	Leitfähigkeit, Stab	1.4 ± 0.3	-2.0 ± 3.5
schwach Eisen-dotiert	Leitfähigkeit, Plättchen	0.8 ± 0.1	-7.9 ± 1.4
schwach Eisen-dotiert	ESR	0.9 ± 0.4	-5.5 ± 3.6
Mangan-dotiert	ESR	1.4 ± 0.3	-6.6 ± 3.5
stark Eisen-dotiert	ESR	1.0 ± 0.3	-3.7 ± 2.9
alle Daten		1.1 ± 0.2	-3.9 ± 1.8

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der Temperaturabhängigkeiten der gemessenen chemischen Diffusionskoeffizienten

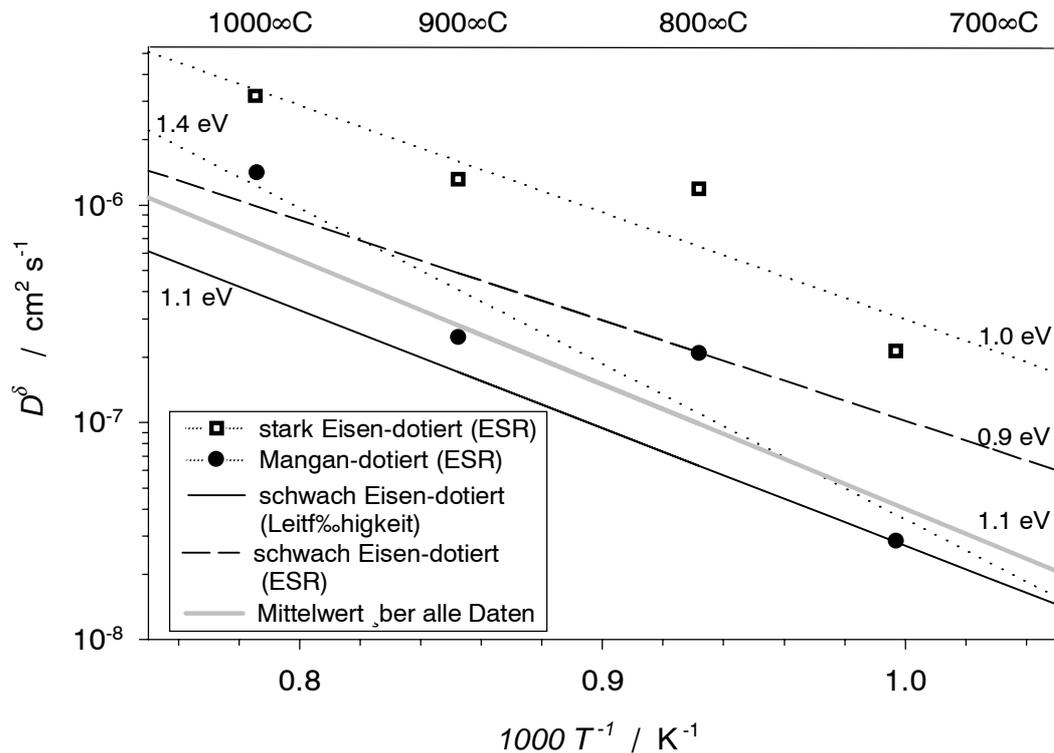


Abbildung 4.13: Temperaturabhängigkeit von Diffusionskoeffizienten an Mangan-dotierten und stark Eisen-dotierten Proben. Zum Vergleich: Temperaturabhängigkeiten aus Experimenten an schwach Eisen-dotierten Proben

4.1.5 Bestimmung von Elektronenkonzentrationen und von Gleichgewichtskonstanten der Trapping-Gleichgewichte

In diesem Abschnitt wird geschildert, wie Elektronen-Beweglichkeiten verwendet wurden, um aus Leitfähigkeiten Elektronenkonzentrationen errechnen. Dafür wird zunächst dargelegt, daß die benötigte Driftbeweglichkeit aus Literaturdaten zur Hall-Beweglichkeit entnommen werden kann. Anschließend wird geschildert, wie mit Hilfe der so bestimmten Elektronenkonzentrationen Gleichgewichtskonstanten von Trapping-Gleichgewichten erhalten wurden.

Die Elektronenkonzentrationen wurden aus Leitfähigkeiten bei 800°C gemäß Gleichung 4.8 ermittelt:

$$[e'] = \frac{\sigma}{u_e \cdot e} \quad (4.8)$$

mit e = Elementarladung.

Für die Beweglichkeit u_e der Elektronen wurden Literaturdaten der Hall-Beweglichkeit verwendet, die in Tabelle 4.3 aufgelistet sind. Die Werte bei 800°C wurden jeweils durch Extrapolation der Temperaturabhängigkeit der u_e -Werte erhalten. Ferner wurde Fonstad und Rediker /Fon71/ folgend das Verhältnis zwischen Hall-Beweglichkeit und Drift-Beweglichkeit zu 1.18:1 angenommen.

$u_{e'}$ / $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ bei 800°C	Dotierung	Quelle
20.3	3.3×10^{-6} mol Sb / mol Sn	/Fon71/
21.2	1.3×10^{-3} mol Al / mol Sn	/van68/
39	3×10^{-4} mol Sb / mol Sn	/Mor65/
ca. 25	7×10^{-6} mol Cl / mol Sn	/Nag65/

Tabelle 4.3: Drift-Elektronenbeweglichkeiten $u_{e'}$ ermittelt aus Hall-Messungen. Daten wurden anhand der Temperaturabhängigkeit auf 800°C extrapoliert

Im Folgenden soll für die in dieser Arbeit verwendeten SnO_2 -Einkristalle gezeigt werden, daß die Verwendung von Literaturwerten der Hall-Beweglichkeiten für die Drift-Beweglichkeiten in Gleichung 4.8 möglich ist. Eine Voraussetzung ist, daß die Beweglichkeit der Leitungselektronen nicht durch Hopping-Prozesse (kleine Polaronen) begrenzt ist /Emi82, Mot71/. Dies ist beim SnO_2 erfüllt. Fonstadt und Rediker /Fon71/ sowie van Daal /van68/ finden, daß bei genügend hoher Temperatur ($> \text{ca. } 250^\circ\text{C}$) die Elektronenbeweglichkeit durch Streuung an optischen Phononen bestimmt wird. Daß kleine Polaronen keine Rolle spielen, ließ sich auch dadurch bestätigen, daß bei hohen elektronischen Ladungsträger-Konzentrationen keine starke Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit gefunden wird. Für einen stark reduzierten Kristall (schwach Eisen-dotierte Probe, $p(\text{O}_2) = 5 \times 10^{-11}$ atm für 4 Tage) wurde keine signifikante Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit festgestellt ($0.004 \text{ eV} \pm 0.005 \text{ eV}$ im Temperaturbereich von 150°C bis 320°C).

Des weiteren muß sichergestellt sein, daß die in dieser Arbeit verwendeten Proben nicht deutlich stärker dotiert sind als die Kristalle, an denen die Literaturdaten zu Hall-Beweglichkeiten bestimmt wurden. Dies könnte bewirken, daß an den in dieser Arbeit verwendeten Kristallen (im Gegensatz zur Literatur) die Elektronenbeweglichkeit durch Streuung an Verunreinigungen bestimmt ist. Die Gesamtkonzentration an Verunreinigungen beträgt für die schwach Eisen-dotierten (Ansatz Z-30) und Mangan-dotierten Kristalle (Ansatz Mn-I) ca. 2×10^{-4} Atome pro Zinnatom. Dies ist weniger, als van Daal /van68/ in seinen ebenfalls Akzeptor-dotierten Kristallen findet (1.4×10^{-3} Atome pro Zinn-Atom). Die hier betrachtete Temperatur von 800°C ist sehr viel höher als die ungefähre Temperatur von ca. 250°C , ab der bei dem von van Daal vermessenen Kristall die Phononenstreuung dominiert. Daher kann es als gesichert angesehen werden, daß auch in den Kristallen vom Ansatz Z-30 bzw. Mn-I die Beweglichkeit durch Phononenstreuung bestimmt wird.

Da die von van Daal, Fonstad und Rediker sowie von Nagasawa und Shinoya /Nag65/ angegebenen Beweglichkeiten recht gut übereinstimmen, wurden die etwas abweichenden Werte von Morgan und Wright /Mor65/ nicht berücksichtigt. Da weiterhin bei der Messung von Nagasawa und Shinoya (bis 300°C) nur ein relativ geringer Temperaturbereich betrachtet wurde, fanden nur die Beweglichkeiten von van Daal sowie von Fonstadt und Rediker (Mittelwert $u_{e'} = 20.8 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) Verwendung.

Mit Hilfe der so gefundenen Elektronenbeweglichkeiten konnten aus Leitfähigkeiten Elektronenkonzentrationen errechnet werden. Dies wurde dazu benutzt, Gleichgewichtskonstanten K_i für das Trapping von Elektronen an redox-aktiven Verunreinigungen zu gewinnen. Die K_i -Werte wurden durch Einsetzen der Konzentrationen in die entsprechenden Massenwirkungsgesetze erhalten (z. B. Gleichung 2.18 für Trapping an Eisen(III)-Ionen):

$$K_{\text{Fe}} = \frac{[\text{Fe}_{\text{Sn}}'] [\text{e}']}{[\text{Fe}_{\text{Sn}}'']} \quad (4.9)$$

Dafür wurden bei geeigneten Sauerstoff-Partialdrücken (von der Vorbehandlung der Kristalle abhängig) die Leitfähigkeit in-situ bei 800°C gemessen. Das Verhältnis der Konzentrationen von oxidiert und reduzierter Form des jeweiligen Ions wurde ex-situ mittels ESR-Messungen bestimmt. Tabelle 4.4 zeigt die so bestimmten K_i -Werte. Weiterhin sind die nach

$$\Delta\mu_i^0 = -kT \ln\left(\frac{K_i}{[Z]}\right) \quad (4.10)$$

mit $[Z]$ = effektive Zustandsdichte des Leitungsbands in mol / mol Sn

erhaltenen freien Standard-Reaktionsenthalpien dort aufgeführt. Letztere entsprechen dem Abstand des jeweiligen Niveaus von der Leitungsbandunterkante. Die effektive Zustandsdichte des Leitungsbands $[Z]$ wurden nach folgender Beziehung aus /Mai00/ erhalten:

$$[Z] = 2 \left(\frac{2\pi}{h^2} m^* kT \right)^{3/2} \frac{M(\text{SnO}_2)}{\rho N_A} \quad (4.11)$$

mit $M(\text{SnO}_2)$ = Molmasse des Zinndioxids,
 h = Plancksches Wirkungsquantum,
 m^* = effektive Masse des Elektrons,
 ρ = Dichte des Zinndioxids,
 N_A = Avogadro-Konstante.

Die effektive Elektronenmasse m^* wurde aus der Literatur entnommen. Tabelle A.3 in Anhang A.6 zeigt die auf die Masse des freien Elektrons m_e bezogenen Literaturwerte für m^* . Für die Rechnung wurde der Mittelwert von $m_e / m^* = 0.34$ verwendet. Hieraus ergibt sich bei 800°C nach Gleichung 4.10 eine effektive Zustandsdichte von $[Z] = 1.2 \times 10^{-3}$ mol / mol Sn.

Dotierion (oxidiert / reduziert)	$K_i / (\text{mol} / \text{mol Sn})$ bei 800°C	$\Delta\mu_i^0 / \text{eV}$
$\text{Fe}_{\text{Sn}}' / \text{Fe}_{\text{Sn}}''$	2.7×10^{-5}	0.35
$\text{Mn}_{\text{Sn}}^x / \text{Mn}_{\text{Sn}}'$	3.3×10^{-7}	0.76
$\text{Cr}_{\text{Sn}}^x / \text{Cr}_{\text{Sn}}'^{5)}$	9.8×10^{-8}	0.86

Tabelle 4.4: Trapping-Gleichgewichte redox-aktiver Dotierionen in SnO_2

Die in Tabelle 4.4 und Abbildung 4.14 angegebenen Werte für Eisen- und Chrom-Dotierungen bestätigt die von Tunheim et al. /Tun70/ qualitativ angegebene Reihenfolge dieser Störstellen in der Bandlücke. Es ist anzumerken, daß der für das Chrom angegebene Wert sich auf das von Hikata et al. /Hik92/ mit EPR(II) bezeichnete Zentrum bezieht. Dieses Zentrum wird von den selben Autoren einem Assoziat von zwei Sauerstoff-Leerstellen mit einem Chrom(III)-Ion auf einem Zinn-Platz zugeordnet. Das ebenfalls beobachtete EPR(I)-Zentrum des Chrom(III) ließ sich nur bei sehr geringen Sauerstoff-Partialdrücken reduzieren. Seine Lage in der Bandlücke wurde nicht bestimmt.

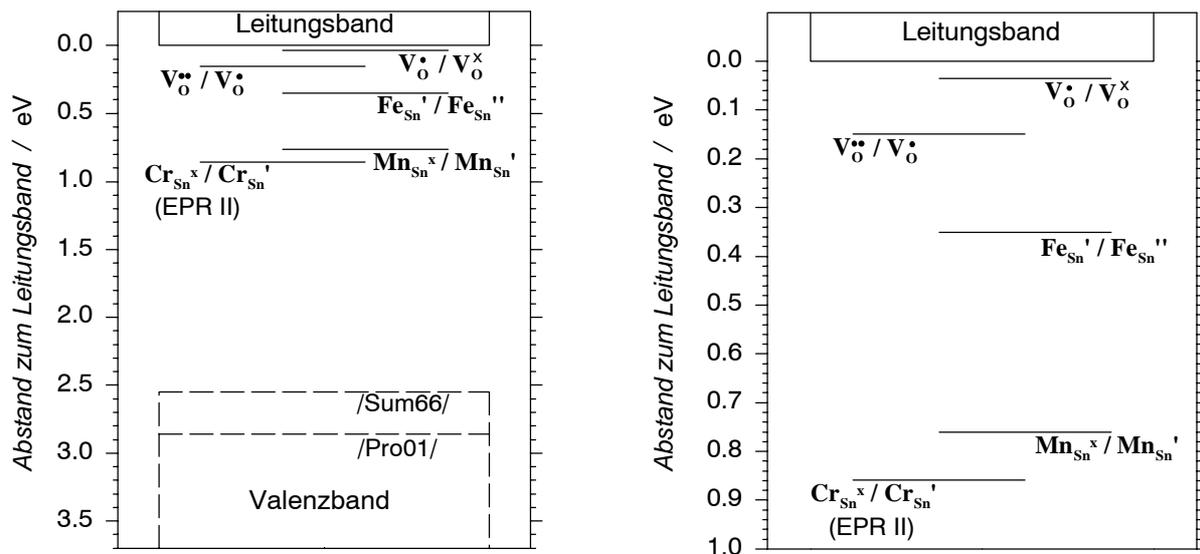


Abbildung 4.14: Lage der durch die Dotierung mit Eisen, Mangan und Chrom⁵ entstehenden Störstellen in der Bandlücke des Zinndioxids bei 800°C. Zusätzlich sind auch die von /Sam73/ übernommenen Donor-Niveaus der Sauerstoffleerstellen eingezeichnet.

Abbildung 4.14 zeigt das so erhaltene Bandschema des Zinndioxids bei 800°C. Die Abbildung zeigt auch die von Samson und Fonstadt /Sam73/ bestimmten Niveaus der Ionisierungsreaktionen der Sauerstoffleerstellen. Die Energie der Leitungsbandunterkante wurde zu 0 eV definiert. Die Lage des Valenzbands in diesem Schema wurde aus den von /Sum65/ und /Pro01/ angegebenen Temperaturabhängigkeiten (optische Messungen) der Bandlücke erhalten. Diese Literaturwerte führen jedoch zu deutlich unterschiedlichen Werten für die Bandlücke bei hohen Temperaturen.

4.1.6 Vergleich der gemessenen Diffusionskoeffizienten mit theoretischen Rechnungen

In diesem Abschnitt wird überprüft, ob der chemische Diffusionskoeffizient sich mit dem in Abschnitt 2.2.2 beschriebenen Defektmodell des Zinndioxids und dem Modell der chemischen Diffusion aus Abschnitt 2.2.6 beschreiben läßt. Dabei wird die experimentell ermittelte Abhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten von der Elektronenkonzentration mit dem Ergebnis einer theoretischen Rechnung verglichen.

Schwach Eisen-dotierte Proben

Ob die gemessenen chemischen Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in einem Oxid mit einem Defektmodell bzw. mit der Theorie der chemischen Diffusion beschrieben werden können, läßt sich in der Regel anhand der Sauerstoff-Partialdruckabhängigkeit von D^{δ} überprüfen. Da jedoch die zuvor beschriebenen Experimente gezeigt haben, daß sowohl die Leitfähigkeit als auch die Konzentration von Eisen(III)-Ionen (und damit die Elektronenkonzentration) von der Vorbehandlung der Proben abhängen, erscheint die Auftragung gegen den Sauerstoff-Partialdruck nicht als sinnvoll. Statt des Sauerstoff-Partialdrucks wird hier die aus Leitfähigkeiten errechnete Elektronenkonzentration verwendet. Die Elektronenkonzentrationen wurden mit der in Abschnitt 4.1.5 beschriebenen Methode aus den Leitfähigkeiten

⁵ für das EPR(II)-Zentrum; siehe /Hik92/

errechnet. Abbildung 4.15 zeigt bei 800°C an schwach Eisen-dotierten gemessene Diffusionskoeffizienten in einer Auftragung gegen die Elektronenkonzentration.

Die gemessenen Werte für D^δ werden in Abbildung 4.15 mit dem errechneten Verhältnis aus dem chemischen Diffusionskoeffizienten D^δ und dem Diffusionskoeffizienten der Sauerstoffleerstellen $D_{V_O^{\bullet\bullet}}$ verglichen. Die verwendeten Proben enthielten neben Eisen noch andere nicht redox-aktive Akzeptoren in vergleichbarer Konzentration (siehe Tabelle 3.1) und Spuren von Mangan. Daher wurden bei der Berechnung zwei Trapping-Gleichgewichte berücksichtigt. Die theoretischen Werte für $D^\delta/D_{V_O^{\bullet\bullet}}$ wurden nach den Gleichungen 2.61 (mit Trapping an Fe_{Sn}' und Mn_{Sn}^x) 2.58 (Trapping nur an Fe_{Sn}') und 2.45 (ohne Trapping) ermittelt. Es wurden die in Abschnitt 4.1.5 beschriebenen Gleichgewichtskonstanten der Trapping-Gleichgewichte verwendet. Die Konzentrationen der Dotierstoffe wurden Tabelle 3.1 entnommen. Die Sauerstoffleerstellenkonzentration in Gleichung 2.58 bzw. 2.45 wurde mit Hilfe der folgenden Elektroneutralitätsbeziehung erhalten:

$$[A'] + [Fe_{Sn}'] + 2[Fe_{Sn}''] + [Mn_{Sn}'] + [e'] = 2[V_O^{\bullet\bullet}] \quad (4.12)$$

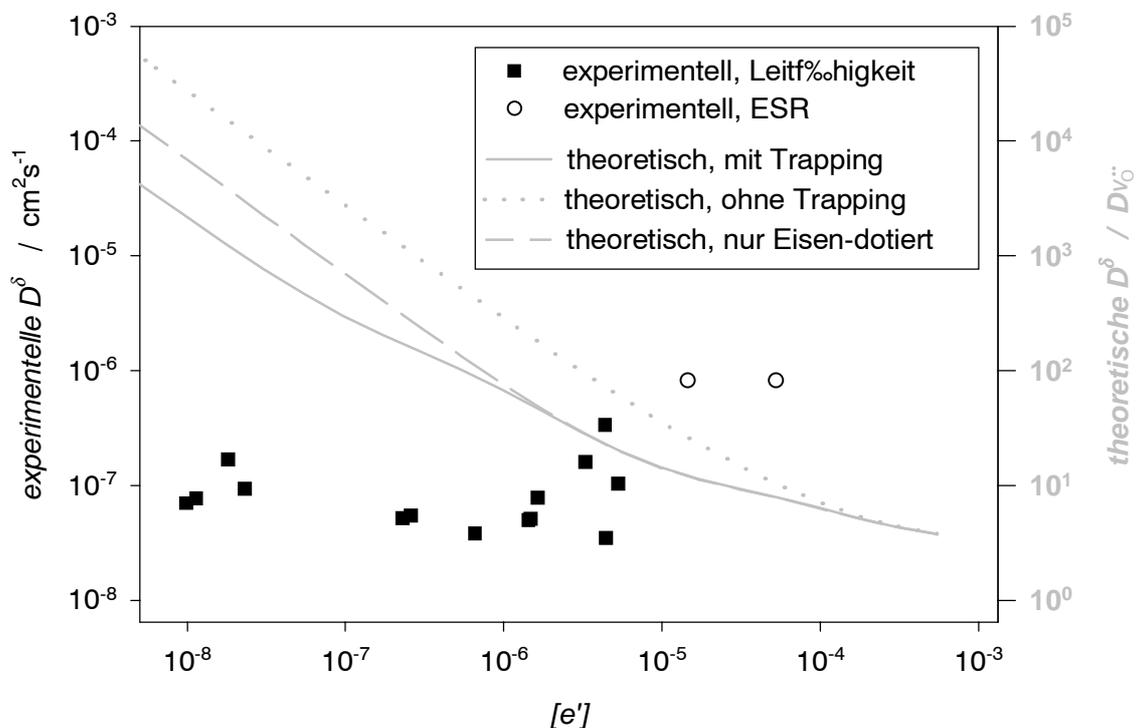


Abbildung 4.15: Chemische Diffusionskoeffizienten als Funktion der Elektronenkonzentration $[e']$ für schwach Eisen-dotierte Proben. Weiterhin: Nach Gleichung 2.58 bzw. 2.45 berechnetes Verhältnis zwischen chemischem Diffusionskoeffizienten und Sauerstoffleerstellen-Diffusionskoeffizienten

Die Änderung der Eisen- und Mangan-Valenz wurde mit Hilfe des Trapping-Gleichgewichts 2.18 bzw. 4.7 und der Massenerhaltung für $[Fe]$ und $[Mn]$ berücksichtigt. Es ergab sich folgenden Beziehung:

$$\frac{D^\delta}{D_{V_O^{\bullet\bullet}}} = 1 + 2 \frac{[A'] + [Fe_{Sn}'] + 2[Fe_{Sn}''] + [Mn_{Sn}'] + [e']}{[e']} \chi \quad (4.13)$$

mit dem Trapping-Faktor (siehe Gleichung 2.61):

$$\chi = \left(1 + \frac{K_{\text{Mn}}[\text{Mn}]}{(K_{\text{Mn}} + [e'])^2} + \frac{K_{\text{Fe}}[\text{Fe}]}{(K_{\text{Fe}} + [e'])^2} \right)^{-1} \quad (4.14)$$

Es wurde in Erwägung gezogen, daß das Trapping von Elektronen an Sauerstoffleerstellen ($V_{\text{O}}^{\bullet} \rightleftharpoons V_{\text{O}}^{\bullet\bullet} + e'$) einen zusätzlichen Einfluß auf den chemischen Diffusionskoeffizienten haben könnte. Hierzu wurde eine Rechnung durchgeführt, in der der Trapping-Faktor (Gleichung 4.14) durch einen zusätzlichen Term zur Berücksichtigung dieses Gleichgewichts ergänzt wurde. Die Gleichgewichtskonstante des Trapping-Gleichgewichts wurde nach Gleichung 4.10 aus dem von Samson und Fonstadt /Sam73/ angegebenen $\Delta\mu_{\text{i}}^0$ -Wert von 0.15 eV erhalten. Es wurde gefunden, daß der chemische Diffusionskoeffizient nur geringfügig (maximal um 20%) durch das zusätzliche Trapping-Gleichgewicht vermindert würde.

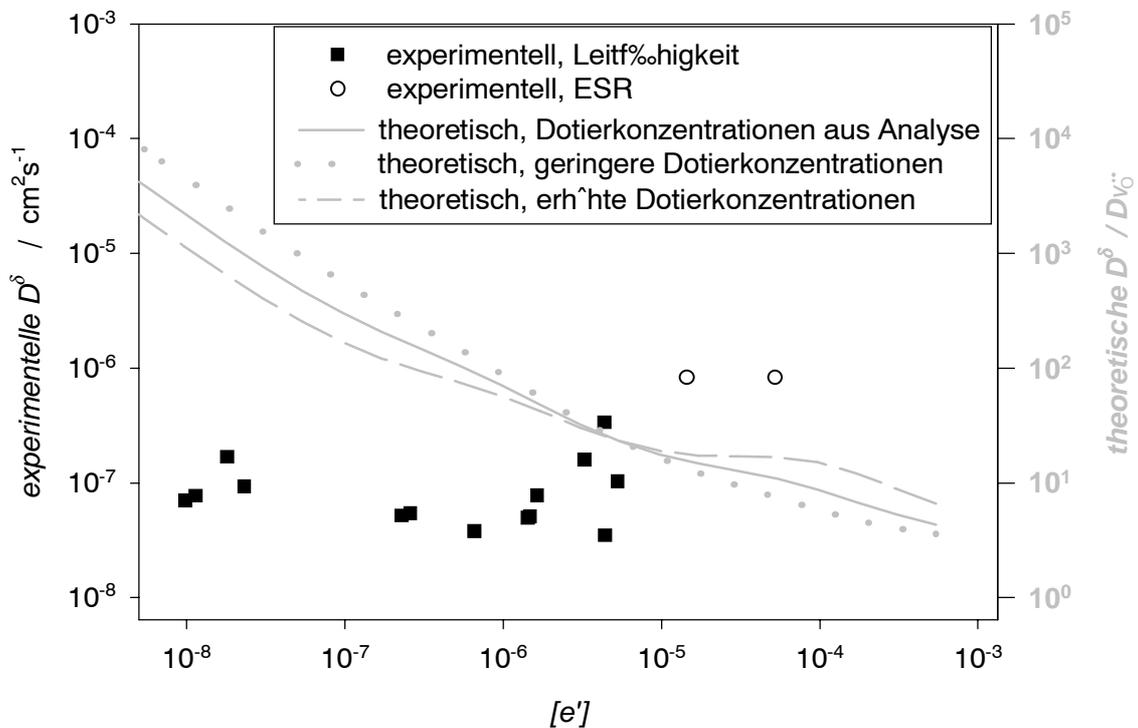


Abbildung 4.16: Einfluß von Ungenauigkeiten der Bestimmung des Dotiergehalts auf die theoretisch berechneten Diffusionskoeffizienten (gemäß Gleichung 4.13). Es wird der schwach Eisen-dotierte Probenansatz betrachtet. Die Konzentration der Eisen-Dotierung wird um den Faktor 3 bzw. 1/3, die der Mangan-Dotierung um den Faktor 5 bzw. 1/5 variiert.

Wie aus Abbildung 4.15 zu erkennen ist, sagt die in Abschnitt 2.2.6 beschriebene Theorie für niedrige Elektronenkonzentrationen eine starke Abhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten von der Elektronenkonzentration voraus. Die Steigung der Auftragung von $\log(D^{\delta})$ gegen $\log[e']$ sollte für geringe Elektronenkonzentrationen nach Gleichung 2.55 einen Wert von -1 annehmen. Weiterhin ist aus Abbildung 4.15 zu ersehen,

daß für die schwach Eisen-dotierten Proben ein relativ geringer Einfluß des Trappings auf den chemischen Diffusionskoeffizienten erwartet wird.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen jedoch, daß der chemische Diffusionskoeffizient von der Elektronenkonzentration nahezu unabhängig ist. Es wurde überprüft, ob die beobachteten Abweichungen eine Folge von fehlerhaften Werten der Dotierkonzentration sein könnten. Dazu wurden die Berechnung von D^δ/D_{V_0} für verschiedene Eisen- und Mangankonzentrationen wiederholt. Die sich aus der chemischen Analyse ergebenden Werte für den Eisengehalt mit dem Faktor 3 bzw. 1/3 multipliziert und die Werte für den Mangangehalt mit dem Faktor 5 bzw. 1/5 multipliziert. Für den Mangangehalt wurde ein größerer Faktor angenommen, da aufgrund der geringeren Absolutkonzentration ein größerer Fehler erwartet werden kann. Die Werte von D^δ/D_{V_0} ändern sich durch diese Variation der Dotiergehalte um nicht mehr als ein Faktor 2. Dies ist in Abbildung 4.16 dargestellt.

Der mögliche Einfluß von Fehlern bei der Analyse ist damit als zu gering zu bewerten, um die Abweichungen zwischen dem oben angeführten Modell und den experimentellen Werten erklären zu können. Eine Erklärung für diese Abweichungen wird in Abschnitt 4.1.7 vorgeschlagen.

Mangan-dotierte Proben

Abbildung 4.17 zeigt Meßwerte für die Abhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten von der Elektronenkonzentration für die Mangan-dotierten Proben. Diese enthielten neben Mangan ($[Mn] = 5 \times 10^{-5} \text{ mol/mol Sn}$) auch Eisen ($[Fe] = 6 \times 10^{-5} \text{ mol/mol Sn}$) und weitere Akzeptoren (siehe Tabelle 3.1). Die oben beschriebenen theoretischen Berechnungen wurden in gleicher Weise auch für Mangan-dotiertes SnO_2 durchgeführt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Abbildung 4.17 dargestellt.

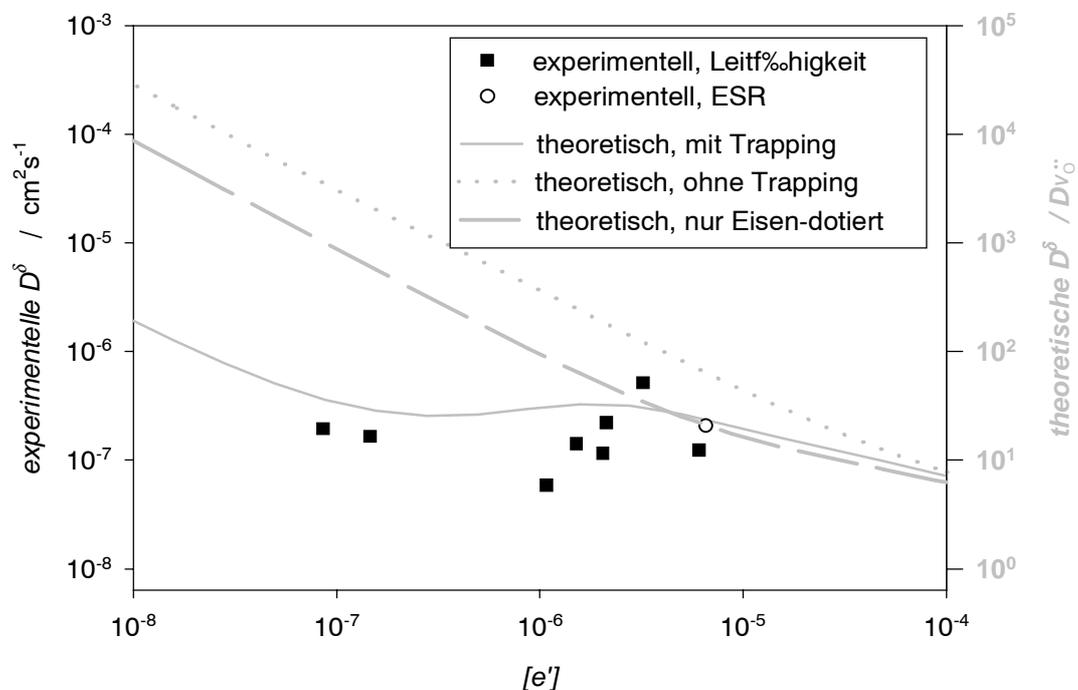


Abbildung 4.17: Chemische Diffusionskoeffizienten als Funktion der Elektronenkonzentration $[e']$ für Mangan-dotierte Proben. Weiterhin: Nach Gleichung 4.13 berechnetes Verhältnis zwischen chemischem Diffusionskoeffizienten und Leerstellendiffusionskoeffizienten

Auch hier wiederum wird keine signifikante Abhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten von der Elektronenkonzentration beobachtet. Der Absolutwert des chemischen Diffusionskoeffizienten ist mit den Werten beim Eisen vergleichbar. Obwohl die Konzentration der Mangan-Dotierung und die der Eisendotierung fast gleich sind ($[Fe] = 6 \times 10^{-5}$, $[Mn] = 5 \times 10^{-5}$, siehe Tabelle 3.1) zeigt die Rechnung, daß der Einfluß des Trapping-Effektes infolge der Mangandotierung deutlich stärker sein sollte als der der Eisendotierung. Das Gleichgewicht Mn^{4+}/Mn^{3+} liegt ca. 0.4 eV tiefer in der Bandlücke als das Gleichgewicht $Fe_{Sn}^{\cdot}/Fe_{Sn}^{\cdot}$. Daher ist in dem Partialdruckbereich, bei dem das Mangan-Ion redox-aktiv ist, die Elektronenkonzentration geringer. Somit kann die Mangan-Dotierung effektiver den chemischen Diffusionskoeffizienten vermindern /Mai00/. Die beobachtete Unabhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten von der Elektronenkonzentration ist im Falle der Mangandotierung mit dem Ergebnis der theoretischen Rechnungen vereinbar.

4.1.7 Interpretation der Abhängigkeit der Elektronenkonzentration von der Probenvorbehandlung

Wie in die ESR- bzw. Leitfähigkeits-Messungen gezeigt haben, wird die Elektronenkonzentration in den Zinndioxid-Proben neben dem Sauerstoff-Ausbaugleichgewicht 2.7 und dem Gehalt an Dotierstoffen noch von einem anderen bisher nicht bekannten Effekt beeinflusst. Dieser Abschnitt befaßt sich zunächst mit der Frage, ob der Effekt eine intrinsische Eigenschaft des Zinndioxids ist, oder ob es sich nur eine spezielle Eigenschaft der verwendeten Proben handelt. Anschließend wird ein Modell vorgeschlagen, das basierend auf der Annahme, daß Schottky-Fehlstellen vorliegen, den Effekt erklärt. Dabei wird besonderes Augenmerk auf die Sauerstoff-Partialdruckabhängigkeit der Elektronenkonzentration gelegt, die in Anwesenheit von Schottky-Fehlstellen erwartet wird. Abschließend wird der Einfluß der Sublimationsreaktion 2.4 auf die Bildung von Schottky-Fehlstellen diskutiert.

Reproduzierbarkeit des zusätzlichen Effekts auf die Elektronenkonzentration

Zunächst stellt sich die Frage, ob dieser Effekt nur eine spezielle Eigenschaft der in dieser Arbeit verwendeten Proben ist, oder ob es sich um ein Charakteristikum des Zinndioxids handelt. Dazu wurde ein Leitfähigkeits-Relaxationsexperiment an einer Probe unternommen, für die eine andere Zusammensetzung an Dotierstoffen erwartet wird als bei den in dieser Arbeit zumeist verwendeten schwach Eisen dotierten Proben. Es wurde eine mit dem Gasphasen-Transportverfahren nach Reed et al. /Ree62/ hergestellte Probe verwendet. Das Ergebnis des Relaxationsexperimentes wird in Abbildung A1 in Anhang A.7 dargestellt. Es zeigt sich wiederum neben dem dem Sauerstoffausbau nach Gleichung 2.7 zuzuordnenden Vorgang eine Drift des Signals. Dies entspricht den Beobachtungen, die an den schwach Eisen-dotierten Kristallen gemacht wurden. Dies unterstützt, daß der zusätzliche Effekt eine intrinsische Eigenschaft des Zinndioxids ist.

Erklärungsmodell unter Einbeziehung von Schottky-Fehlstellen

Neben der Bildung von Sauerstoff-Leerstellen über das Gleichgewicht 2.7 werden für n-leitende binäre Oxide zwei weitere Arten von Defektbildungsreaktionen diskutiert. Es handelt sich um die Bildung von Metall-Ionen auf Zwischengitterplätzen nach der Beziehung $Sn_{Sn}^x + 2O_O^x \rightleftharpoons Sn_i^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4e' + O_2$ oder um das Schottky-Gleichgewicht 2.8. Die Bildung von Zinn-Defekten im Zwischengitter wird für das SnO_2 anhand der Partialdruckabhängigkeit von Leitfähigkeit /Mai88/ und Probenmasse /Miz90/ ausgeschlossen. Es soll im Folgenden

diskutiert werden, ob Schottky-Fehlstellen, deren Auftreten bei höheren Temperaturen von Sakurai und Takizawa /Sak71/ vorgeschlagen wurde, für die Abhängigkeit der Elektronenkonzentration von der Vorbehandlung der Proben bzw. den Drift-Effekt der Leitfähigkeit verantwortlich sein können. Dafür werden die Partialdruckabhängigkeiten der Elektronenkonzentration betrachtet. Wie in Abschnitt 4.1.1 geschildert wurde, bewirkt der unbekannte Effekt eine Erhöhung des Exponenten der Partialdruckabhängigkeit n auf Werte von über $1/4$.

In Anwesenheit von Schottky-Fehlstellen kann folgende Elektroneutralitätsbeziehung verwendet werden:

$$[A'] + [e'] + 4[V_{Sn}'''''] = 2[V_O^{**}] + [D'] \quad (4.15)$$

Es wird angenommen, daß die Schottky-Fehlstellen dominieren, so daß diese Beziehung in $2[V_{Sn}'''''] = [V_O^{**}]$ übergeht. Das Massenwirkungsgesetz des Schottky-Gleichgewichts (siehe Gleichung 2.8) lautet

$$K_S = [V_{Sn}'''''] [V_O^{**}]^2 \quad (4.16)$$

mit K_S = effektive Gleichgewichtskonstante des Schottky-Gleichgewichts.

Es wird an dieser Stelle nur das Schottky-Gleichgewicht gemäß $SnO_{2,bulk} \rightleftharpoons SnO_{2,ob} + 2V_O^{**} + V_{Sn}'''''$ (Gleichung 2.8) verwendet und nicht Gleichung 2.11, in der das Schottky-Gleichgewicht und die Sublimations-Reaktion 2.4 (SnO-Bildung) miteinander gekoppelt sind. Auf diesen Aspekt wird am Ende dieses Abschnitts näher eingegangen. Mit dem Sauerstoff-Ausbaugleichgewicht 2.7 erhält man aus Gleichung 4.16:

$$[e'] = \left(\frac{K_O^3}{2K_S} \right)^{1/6} p(O_2)^{-1/4}. \quad (4.17)$$

Das heißt, die Partialdruckabhängigkeit bei Anwesenheit von Schottky-Fehlstellen ist nicht größer als im Akzeptor-dotierten Fall nach Gleichung 2.15 erwartet. Die bei Leitfähigkeits-experimenten beobachteten höheren Exponenten der Partialdruckabhängigkeit von deutlich mehr als $1/4$ lassen sich so nicht erklären.

Es erscheint jedoch plausibel, daß ein derart hochgeladener Defekt wie eine vierfach negativ geladene Zinn-Leerstellen nicht stabil ist, sondern durch Abgabe von Elektronen weiterreagiert, am einfachsten nach:



Das zugehörige Massenwirkungsgesetz lautet:

$$K_{TS} = \frac{[V_{Sn}'''''] [e']}{[V_{Sn}''''']} \quad (4.19)$$

mit K_{TS} = Gleichgewichtskonstante für das Trapping an Zinn-Leerstellen.

Anschaulich läßt die dreifach geladene Zinnleerstelle so interpretieren, daß eines der Oxid-Ionen in der Umgebung der Zinn-Leerstelle eines seiner Elektronen abgibt und in ein O⁻-Ion übergeht. Dies kann formal auch als ein getrapptes Loch aufgefaßt werden. Es wird für die Elektroneutralitätsbeziehung angenommen, daß die Konzentration der dreifach geladenen Zinnleerstellen dominiert ($3[V_{Sn}'''] = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$). Man erhält dann zusammen mit dem Sauerstoff-Ausbaugleichgewicht 2.7 und den Gleichungen 4.19 und 4.16 folgende Beziehung:

$$[e'] = \sqrt[5]{\frac{2K_O^3}{3K_S K_{TS}}} p(O_2)^{-3/10} . \quad (4.20)$$

Geht man nicht von genau einem freigesetzten Elektron, sondern nach



von einer beliebigen Anzahl v aus, so erhält man folgende allgemeinere Beziehung:

$$[e'] = \left(\frac{2K_O^3}{vK_S K_{TS}} \right)^{1/6-v} p(O_2)^{-3/12-2v} . \quad (4.22)$$

Man erkennt, daß der Exponent für der Partialdruckabhängigkeit der Elektronenkonzentration n größer sein kann als der aus dem klassischen defektchemischen Modell erwartete Wert zwischen 1/4 und 1/6. Dies stimmt mit den Beobachtungen der Leitfähigkeits- und ESR-Experimenten überein, die in Kapitel 4.1.1 bzw. 4.1.2 beschrieben sind.

Wichtig ist auch die Betrachtung des Falls, der eintritt, wenn die Temperatur hoch genug ist, um das Sauerstoff-Ausbaugleichgewicht einzustellen, bei dem aber das Schottky-Gleichgewicht nur noch mit vernachlässigbarer Geschwindigkeit erreicht wird. Dies wird als "teileingefrorener Zustand" beschrieben. Es soll im Folgenden ein Ausdruck für die Elektronenkonzentration als Funktion des Sauerstoff-Partialdrucks erhalten werden. Man kann die Konzentration der Schottky-Fehlstellen als unveränderlich annehmen und die Bedingung

$$[V_{Sn}'''] = [V_{Sn}''']_E = \text{konstant} \quad (4.23)$$

anstelle des Schottky-Gleichgewichts verwenden. Der Index "E" bezieht sich auf den teileingefrorenen Zustand. Unter Berücksichtigung des Sauerstoff-Ausbaugleichgewichts 2.7 und der Elektroneutralitätsbeziehung $3[V_{Sn}''']_E = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$ erhält man folgenden Ausdruck:

$$[e'] = \sqrt{\frac{2K_O}{3[V_{Sn}''']_E}} p(O_2)^{-1/4} \quad (4.24)$$

Der so erhaltene Exponent der Sauerstoff-Partialdruckabhängigkeit ist nicht von dem im Falle der Akzeptor-dotierten Probe zu unterscheiden. Dieses Ergebnis stimmt mit zuvor beschriebenen experimentellen Beobachtungen überein. Wenn die Messung so schnell durchgeführt wird, daß der Langzeitprozeß nicht ins Gleichgewicht kommt, lassen sich die Partialdruckabhängigkeiten von der Leitfähigkeit (siehe Abschnitt 4.1.1) und des ESR-

Signals (Abschnitt 4.1.2) nicht von dem nach konventionellen Modell erwarteten Verhalten unterscheiden.

Daß der zusätzliche Effekt langsamer ist als die Gleichgewichtseinstellung der Sauerstoff-Ausbaureaktion, läßt sich in dem hier angegebenen Modell ebenfalls erklären. Die Einstellung des Schottky-Gleichgewichts setzt den Transport von Zinnleerstellen durch den Kristall voraus. Aufgrund der hohen effektiven Ladung der Zinnleerstellen kann erwartet werden, daß diese deutlich langsamer transportiert werden als die Sauerstoff-Leerstellen.

Zusammenfassend läßt sich die Aussage treffen, daß die in Abschnitt 4.1.1 bzw. 4.1.2 beschriebenen Effekte, die zusätzlich zum Sauerstoff-Ausbaugleichgewicht die Konzentration an Leitungselektronen beeinflussen, durch die Anwesenheit von Schottky-Fehlstellen erklärbar sind.

Weiterhin liefert dieses Modell eine mögliche Erklärung für die beobachtete Unabhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten von der Elektronenkonzentration: Die Schottky-Fehlstellen stellen nämlich nach Gleichung 4.21 zusätzliche Elektronentraps dar. Vorzugsweise dann, wenn eines oder mehrere dieser Defektgleichgewichte tiefer in der Bandlücke als das Niveau Fe_{Sn}'/Fe_{Sn}'' liegt, wird der Diffusionskoeffizient unabhängig von der Elektronenkonzentration nahe dem Diffusionskoeffizient der Sauerstoffleerstellen "fixiert". Die Schottky-Fehlstellen würden sich in ähnlicher Weise auf den chemischen Diffusionskoeffizienten auswirken, wie die Mangan-Dotierung, deren Effekt in Abschnitt 4.1.6 berechnet wurde (siehe Abbildung 4.17).

Der Einfluß der Gasphase auf die Konzentration von Schottky-Fehlstellen

Es soll schließlich noch auf die Kopplung zwischen Sublimationsgleichgewicht und Schottky-Gleichgewicht eingegangen werden. Es geht dabei um die Frage, wie sich diese Kopplung auf die Konzentration von Schottky-Fehlstellen bzw. Elektronen auswirken kann. Befindet sich die Sublimationsreaktion 2.4 im Gleichgewicht, so ergibt sich aus Gleichung 2.10 (Schottky-Gleichgewicht) und Gleichung 2.12 (Schottky-Gleichgewicht mit Sublimationsgleichgewicht gekoppelt) der selbe Ausdruck für die Konzentration der Schottky-Fehlstellen⁶:

$$[V_{Sn}'''''] = \left(\frac{K_S}{4} \right)^{1/3} \quad (4.25)$$

Es wird hierbei angenommen, daß Zinn- und Sauerstoff-Leerstellen die Elektroneutralitätsbeziehung dominieren ($2[V_{Sn}'''''] = [V_O^{''}]$). Um die Betrachtung zu vereinfachen, wird die Abgabe von Elektronen durch die Zinnleerstellen nach Gleichung 4.19 zunächst nicht berücksichtigt. In diesem Fall ist die Gleichgewichts-Konzentration an Schottky-Fehlstellen nur von der Temperatur abhängig. Kann jedoch nicht davon ausgegangen werden, daß diese Sublimationsreaktion im Gleichgewicht ist, so ergibt sich aus Gleichung 2.12 folgende Beziehung (wiederum unter der Annahme, daß $2[V_{Sn}'''''] = [V_O^{''}]$):

$$[V_{Sn}'''''] = \left(\frac{K_{S,Sub}}{4} \right)^{1/3} p(SnO)^{-1/3} p(O_2)^{-1/6} \quad (4.26)$$

⁶ Dies läßt sich leicht prüfen, indem man das Sublimationsgleichgewicht 2.5 in Gleichung 4.26 einsetzt.

In diesem Fall resultiert also neben der Temperaturabhängigkeit noch eine weitere Abhängigkeit vom Sauerstoff-Partialdruck und SnO-Partialdruck.

Dies ist deshalb von Bedeutung, weil davon ausgegangen werden muß, daß sich die Sublimationsreaktion 2.4 nicht bei allen in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten im Gleichgewicht befindet. So war die Probe bei den Leitfähigkeits-Relaxationsexperimenten ständig einem Gasstrom ausgesetzt, der nicht mit gasförmigen Zinnmonoxid gesättigt war und der somit SnO abtransportieren konnte. Deshalb entsprach der SnO-Partialdruck an der Probenoberfläche nicht notwendigerweise dem Gleichgewichtswert. Dies kann sich möglicherweise auf die Konzentration der Schottky-Fehlstellen auswirken. Abbildung 4.18 soll den Zusammenhang zwischen Schottky-Fehlstellen und der Gasphasenkonzentration an SnO verdeutlichen. Nach dem Bildungsgleichgewicht von Schottky-Fehlstellen 2.9 stehen die Aktivitäten von Zinn- und Sauerstoffleerstellen im Inneren der Probe im Gleichgewicht mit der Aktivität $a(\text{SnO}_{2,\text{Ob}})$ des Zinndioxids auf der Oberfläche des Materials. Diese ist wiederum über die Sublimationsreaktion $\text{SnO}_{2,\text{Ob}} \rightleftharpoons \text{SnO}_{\text{Gas}} + 1/2 \text{O}_2$ an die Partialdrücke des SnO und O_2 gekoppelt. Schließlich diffundiert das gasförmige SnO durch die oberflächennahe Grenzschicht der Gasphase in die freie Gasphase.

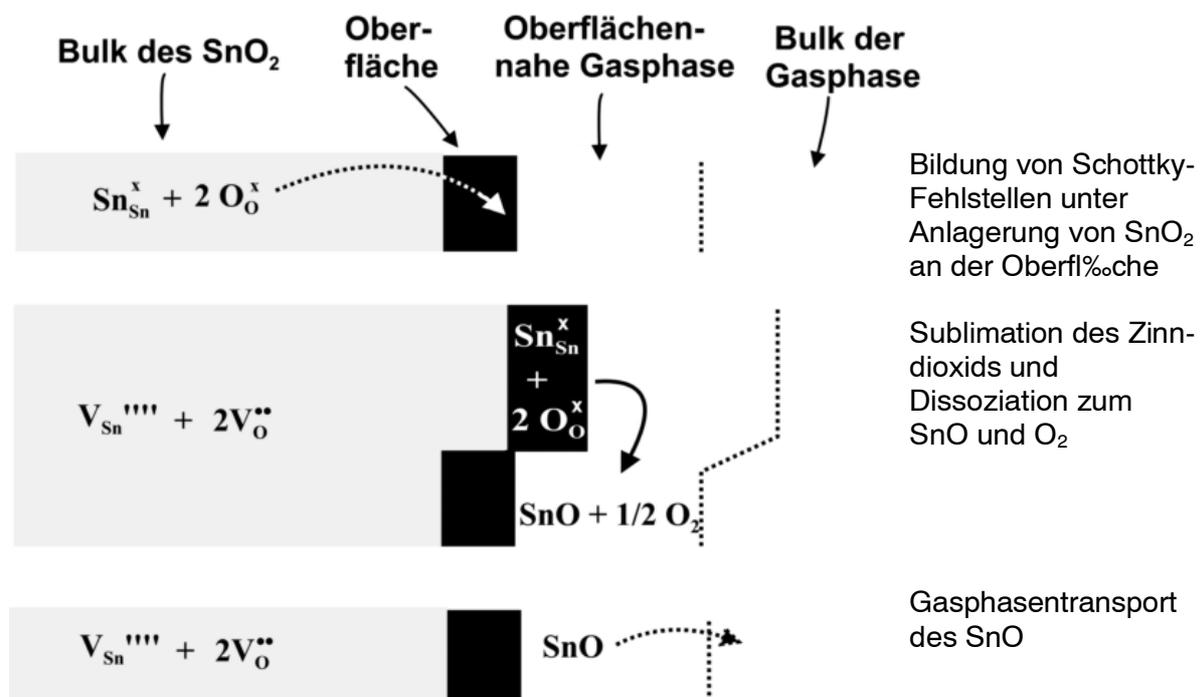


Abbildung 4.18: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Bildung von Schottky-Fehlstellen und der Sublimation des Zinndioxids.

Die Kinetik dieser Einzelschritte bestimmt, ob die Konzentration der Schottky-Fehlstellen nach Gleichung 4.26 vom SnO-Partialdruck abhängt, oder ob gemäß Gleichung 4.25 keine solche Abhängigkeit beobachtet wird. Je nachdem welcher der in Abbildung 4.18 angegebenen Schritte geschwindigkeitsbestimmend für die Gesamtreaktion ist, lassen sich folgende Fälle unterscheiden:

- a) Ist der Transport durch die oberflächennahe Grenzschicht der Gasphase oder die Sublimationsreaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion, so sind ist die Bildungsreaktion von Schottky-Fehlstellen näherungsweise im Gleichgewicht. $a(\text{SnO}_{2,\text{Ob}})$ entspricht damit dem Gleichgewichtswert, und die Konzentration der Schottky-Fehlstellen ist nach Gleichung 4.25 nur von der Temperatur abhängig.

b) Ist die Bildung von Schottky-Defekten geschwindigkeitsbestimmend, so ergibt sich eine Änderung der Aktivität des SnO₂ an der Oberfläche. Die Konzentration der Schottky-Fehlstellen ist nach Gleichung 4.26 vom SnO- und Sauerstoff-Partialdruck in der unmittelbaren Umgebung der Probe abhängig.

Um experimentelle Hinweise darauf zu erhalten, welcher der beiden erwähnten Fälle tatsächlich vorliegt, soll nochmals auf die Ergebnisse von Leitfähigkeits-Relaxationsexperimenten eingegangen werden. Nimmt man an, die Sublimationsreaktion 2.4 an der Oberfläche des Oxids sei nicht im Gleichgewicht, so ergibt sich mit der Kopplung zwischen Schottky-Gleichgewicht und Sublimationsgleichgewicht folgende Beziehung für die die Partialdruckabhängigkeit der Leitfähigkeit (unter Verwendung der Gleichungen 2.7, 4.19 und der Elektroneutralitätsbeziehung $3[V_{Sn}'''] = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$) :

$$\sigma \propto [e'] = \left(\frac{2K_O^3}{3K_{S,Sub} K_{TS}} \right)^{1/5} p(\text{SnO})^{1/5} p(\text{O}_2)^{-1/5}. \quad (4.27)$$

Der Partialdruck des Zinnmonoxids hängt in schwer vorhersehbarer Weise von den kinetischen Verhältnissen beim Transport in der Oberflächen-nahen Grenzschicht der Gasphase ab. Es ist zu erwarten, daß die Leitfähigkeit damit auch von kaum kontrollierbaren experimentellen Bedingungen wie dem Gasfluß um die Probe abhängig wird.

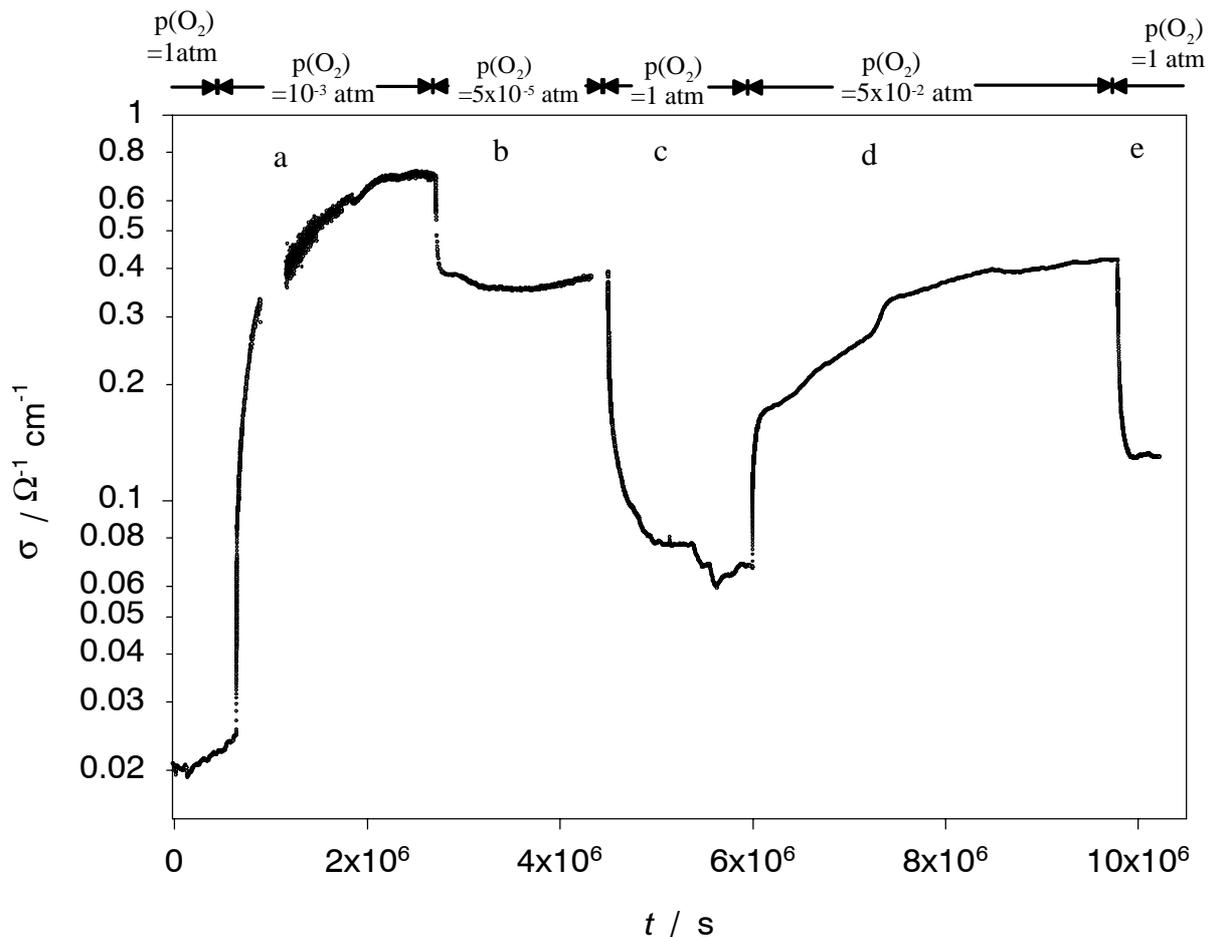


Abbildung 4.19: Folge von Relaxationsexperimenten an der Stabprobe bei 900°C.

Bei Relaxationsexperimenten bei 900°C war es möglich, auch das Abklingen des langsamsten Relaxationsvorgangs abzuwarten. Daher können diese Experimente Hinweise zur Beantwortung der Frage liefern, ob die Sublimationsreaktion an der Oberfläche des Oxids sich näherungsweise im Gleichgewicht befand.

Abbildung 4.19 zeigt eine Folge von Relaxationsexperimenten bei 900°C an der Stabprobe. Tabelle 4.5 zeigt zu den selben Versuchen die anhand von Gleichung 4.2 ermittelten Exponenten n der Sauerstoff-Partialdruckabhängigkeit für den zweiten und dritten Relaxationsvorgang. Man erkennt, daß die Werte von n stark schwanken. Die Experimente c und e bzw. die Experimente a und b+c (Kombination der Experimente b und c) haben den gleichen (bzw. vertauschten) Anfangs- und End-Wert für $p(O_2)$. Für den Fall, daß die Sublimationsreaktion im Gleichgewicht ist, würde erwartet, daß die Sauerstoff-Partialdruckabhängigkeit für diese Experimente gleich ist. Dies ist jedoch nicht der Fall. Des weiteren ist aus Abbildung 4.19 zu ersehen, daß "spontane" Änderungen in der Leitfähigkeit auftraten (z. B. bei ca. 7.2×10^6 s), die nicht durch Änderungen im Sauerstoff-Partialdruck verursacht wurden. Hierzu sollte angemerkt werden, daß die Änderungen der Leitfähigkeit infolge des Anfangsprozesses (das heißt innerhalb der Gasverweilzeit) bei dieser Temperatur und Probendicke vergleichsweise gering waren. Die Exponenten der Sauerstoff-Partialdruckabhängigkeit für den Anfangsprozess sind ebenfalls in Tabelle 4.5 angegeben. Diese Beobachtung legt nahe, daß die diskutierten Leitfähigkeitsänderungen nicht auf den Einfluß einer Oberflächenleitfähigkeit zurück gehen. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die bei 900°C durchgeführten Relaxationsexperimente darauf hinweisen, daß bei den Leitfähigkeits-Relaxationsexperimenten die Bildung von Schottky-Defekten der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der in Abbildung 4.18 dargestellten Gesamtreaktion war

Experiment	a	b	c	d	e	b+c
$p(O_2) / \text{atm}$	1 → 10^{-3}	10^{-3} → 5×10^{-2}	5×10^{-2} → 1	1 → 5×10^{-2}	5×10^{-2} → 1	10^{-3} → 1
n (Anfangsvorgang)	0.033	0.016	0.015	0.054	0.025	
n (2. und 3. Relaxations- vorgang)	0.45	0.15	0.51	0.55	0.36	0.30

Tabelle 4.5: Exponenten n der Sauerstoff-Partialdruck-Abhängigkeit der Leitfähigkeit für verschiedene Relaxationsexperimente bei 900°C an der Stabprobe. Es sind sowohl Werte für den Anfangsprozess der Relaxation als auch für den zweiten und dritten Relaxationsprozess angegeben.

4.1.8 Vergleich gemessener Diffusionskoeffizienten mit Literaturdaten

Dieser Abschnitt diskutiert die in dieser Arbeit gemessenen chemischen Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffs im Kontext von Literaturergebnissen. Die experimentellen Bedingungen bzw. Vorgehensweisen bei den anderen Arbeiten werden beleuchtet, um auftretende Widersprüche zu erklären.

Abbildung 4.20 zeigt die in dieser Arbeit gemessenen Diffusionskoeffizienten neben Literaturdaten. Es ist anzumerken, daß diese Arbeit der einzige bekannte Ansatz ist, Temperaturabhängigkeiten von chemischen Diffusionskoeffizienten in SnO_2 zu messen. Die weiteren in der Literatur berichteten Diffusionskoeffizienten eher als "Nebenprodukt" anderer

Forschungen zu betrachten. Eine Ausnahme stellt dabei die Veröffentlichung von Advani et al. /Adv80/ dar, bei der jedoch nur ein chemischer Diffusionskoeffizient bei einer einzelnen Temperatur berichtet wird.

Samson und Fonstadt /Sam73/ beobachteten die Sauerstoff-Partialdruckabhängigkeit der Leitfähigkeit von nominell undotierten Zinndioxid-Einkristallen. Sie erwähnen in ihrer Studie die ungefähren Equilibrierzeiten, die zur Einstellung einer konstanten Leitfähigkeit bei 1100°C notwendig waren. Hieraus berechnet sich ein Diffusionskoeffizient von etwa $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Der Wert ist bei Berücksichtigung der Fehler mit der in dieser Arbeit erhaltenen Temperaturabhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten vereinbar, aus der sich ein Wert von ca. $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ errechnet.

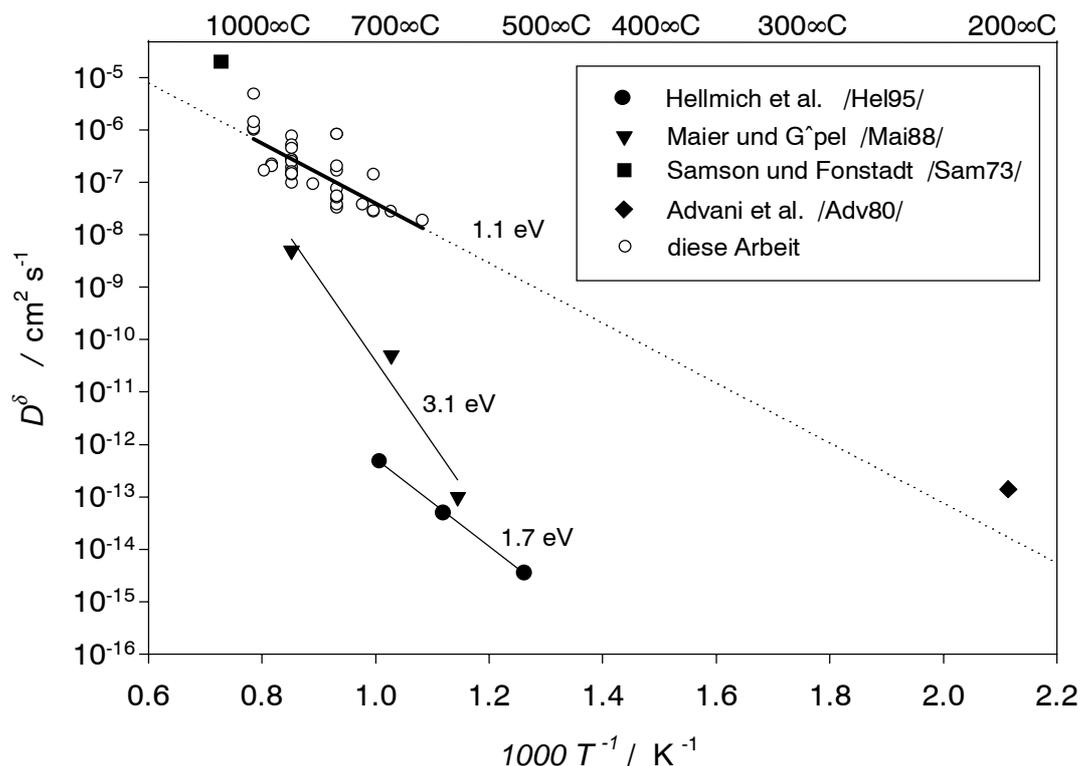


Abbildung 4.20: Vergleich gemessener Diffusionskoeffizienten mit Literaturdaten

Die Sauerstoff-Partialdruckabhängigkeit der Leitfähigkeit wurde auch von Maier und Göpel /Mai88/ untersucht. Allerdings wurden Pulverpresslinge aus SnO_2 mit unterschiedlichen Dotierungen benutzt. Auch hier wurden wiederum Diffusionskoeffizienten aus Equilibrierzeiten abgeschätzt. Es wurden Partikelgrößen aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Proben zugrunde gelegt. Die so für den Temperaturbereich zwischen 600°C und 900°C abgeschätzten Diffusionskoeffizienten sind sehr viel geringer als die in dieser Arbeit gefundenen. Weiterhin ist die von Maier und Göpel angegebene Aktivierungsenergie von 3.1 eV deutlich höher als der Wert von 1.1 eV, der bei dieser Arbeit gefunden wurde. Die Zusammensetzung der Proben ist bei beiden Studien ähnlich. Eine plausible Erklärung für die Abweichungen zwischen den Ergebnissen ist darin zu finden, daß bei den Messungen von Maier und Göpel die Geschwindigkeit des Sauerstoffaustauschs nicht durch die chemische Diffusion bestimmt ist, sondern durch die Oberflächeneinbaureaktion. Wie in Abschnitt 2.2.10 beschrieben, nimmt die Tendenz zur Einbaulimitierung zu, wenn kleinere Proben verwendet werden. Die charakteristische Länge bei den von Maier und Göpel verwendeten Pulverpartikeln beträgt nur ca. 1 µm. Dies ist deutlich geringer als die charakteristische

Probenlänge bei den in dieser Arbeit verwendeten Einkristallen ($\geq 150 \mu\text{m}$). Bei letzteren wurde dennoch bei Temperaturen von 800°C und niedrigem Sauerstoff-Partialdruck (CO/CO₂-Gasgemische) eine Limitierung durch die Oberflächenaustauschreaktion gefunden (siehe Abschnitt 4.1.2). Daher erscheint es realistisch, daß dieser Fall bei den von Maier und Göpel durchgeführten Experimenten ebenfalls eintritt. Die Aktivierungsenergie, die von den letztgenannten Autoren beobachtet wird, ist mit 3.1 eV deutlich höher als der in dieser Arbeit beobachtete Wert von 1.1 eV. Dies unterstützt die These, daß bei den von Maier und Göpel durchgeführten Experimenten die Relaxationszeiten durch den Oberflächenaustausch bestimmt wurden. Wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben wird, wurde bei Experimenten in CO/CO₂-Atmosphäre beobachtet, daß die Aktivierungsenergie der Oberflächenaustauschreaktion höher sein muß als die der chemischen Diffusion von Sauerstoff.

Hellmich et al. /Hel95/ haben Diffusionskoeffizienten aus der Kinetik der Oxidation von kugelförmigen Partikeln aus Zinnmetall ermittelt. Hierbei wurden im Temperaturbereich zwischen 500°C und 700°C nochmals geringere Diffusionskoeffizienten gefunden als nach Maier und Göpel erwartet. Die Aktivierungsenergie liegt mit 1.7 eV zwischen den in dieser Arbeit und dem von Maier und Göpel gefundenen Wert. Da die verwendeten Zinnkugeln einen Durchmesser von ca. $1 \mu\text{m}$ hatten, ist auch hier als Erklärung für die Abweichungen zu dieser Arbeit die Oberflächeneinbaulimitierung zu nennen.

Der von Advani et al. /Adv80/ angegebene Diffusionskoeffizient von $1.4 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei 200°C wurde durch ein Leitfähigkeits-Relaxationsexperiment an einem Zinndioxid-Dünnschicht-Film ermittelt. Dieser Wert ist mit den in dieser Arbeit gefundenen Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten vereinbar. Jedoch kann auch für die Messung von Advani et al. nicht ausgeschlossen werden, daß die Kinetik des Sauerstoffaustauschs durch die Oberflächenaustausch-Reaktion bestimmt ist. Es ist außerdem denkbar, daß es sich bei den beobachteten Leitfähigkeitsänderungen um einen Effekt der in Kapitel 2.4 beschriebenen Raumladungszone handelt. Des weiteren sind die Partikel in dem Zinndioxid-Film mit ca. $0.01 \mu\text{m}$ kleiner als die Schichtdicke von $0.05 \mu\text{m}$ die als charakteristische Länge des Diffusionsprozesses angenommen wurde. Über die Gasdichtheit oder die Korngrenzeigenschaften der Filme ist nichts bekannt. Bei offener Porosität oder bei schneller Korngrenzdifffusion muß der Korndurchmesser und nicht die Filmdicke als charakteristische Länge des Diffusionsprozesses angenommen werden. Dadurch ergäbe sich ein um den Faktor 25 geringerer Diffusionskoeffizient.

4.1.9 Driftprozesse bei Taguchi-Sensoren

Wie in Abschnitt 2.4 beschrieben wurde, bewirken Änderungen in der Sauerstoffstöchiometrie Driftprozesse in Taguchi-Sensoren. Im Folgenden sollen die Meßwerte für die chemischen Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in SnO₂ benutzt werden, um Informationen über die Dauer von Driftprozessen bei Taguchi-Sensoren und ihren Mechanismus zu erhalten. Die mit den chemischen Diffusionskoeffizienten vorhergesagten Abklingzeiten sind deutlich kürzer als die tatsächlich an Sensoren gefundenen. Dies wird dadurch erklärt, daß die Dauer von Driftprozessen durch die Oberflächenaustauschreaktion begrenzt wird. Für in der Praxis angewendete Taguchi-Sensoren kann nicht erwartet werden, daß sie den gleichen Dotiergehalt haben wie die in dieser Arbeit benutzten SnO₂-Einkristalle. Es wird daher erörtert, welchen Einfluß der Dotiergehalt auf den chemischen Diffusionskoeffizienten bzw. auf Driftdauern haben kann. Abschließend wird diskutiert welche Einzelschritte der Oberflächenaustauschreaktion geschwindigkeitsbestimmend sein können.

Die Dauer von Driftprozessen bei Taguchi-Sensoren

Änderungen im Sauerstoff-Partialdruck oder der Temperatur können Driftprozesse in Taguchi-Sensoren einleiten. Die Größe τ ist die charakteristische Zeit des Diffusionsvorgangs der in einem Raumbereich mit der charakteristischen Dicke L_c stattfindet. Ist allein Diffusion geschwindigkeitsbestimmend für die Drift, so ist τ die Zeit, in der $1 - \exp(-1) = 63\%$ der Änderung der Leitfähigkeit des Sensors durch Drift stattgefunden haben. Im Falle des Taguchi-Sensors sind für die Länge L_c sowohl der Radius eines Zinndioxid-Kornes als auch die Dicke der elektronischen Raumladungszone relevant. τ lässt sich analog zu Gleichung 2.63 mit

$$\tau(T, L) \approx \frac{L_c^2}{2 D^\delta(T)} \quad (4.28)$$

abschätzen. Die Temperatur-Abhängigkeit von D^δ kann mit der Arrhenius Gleichung 4.5 beschrieben werden. Es werden die aus sämtlichen Daten gemittelten Arrhenius-Parameter in Tabelle 4.2 benutzt. In Abbildung 4.21 sind die so ermittelten charakteristischen Zeiten t_{eq} gegen die charakteristische Länge L_c bei verschiedenen Betriebstemperaturen des Sensors aufgetragen. Um den Bezug zu realen Taguchi-Sensoren zu verdeutlichen, sind in dem Diagramm außerdem Wertebereiche für die Korngröße /End 96, Ghi92, Göp89, Kis99/ und die Debye-Länge der elektronischen Raumladungszone /Oga82, Ran96/ angegeben.

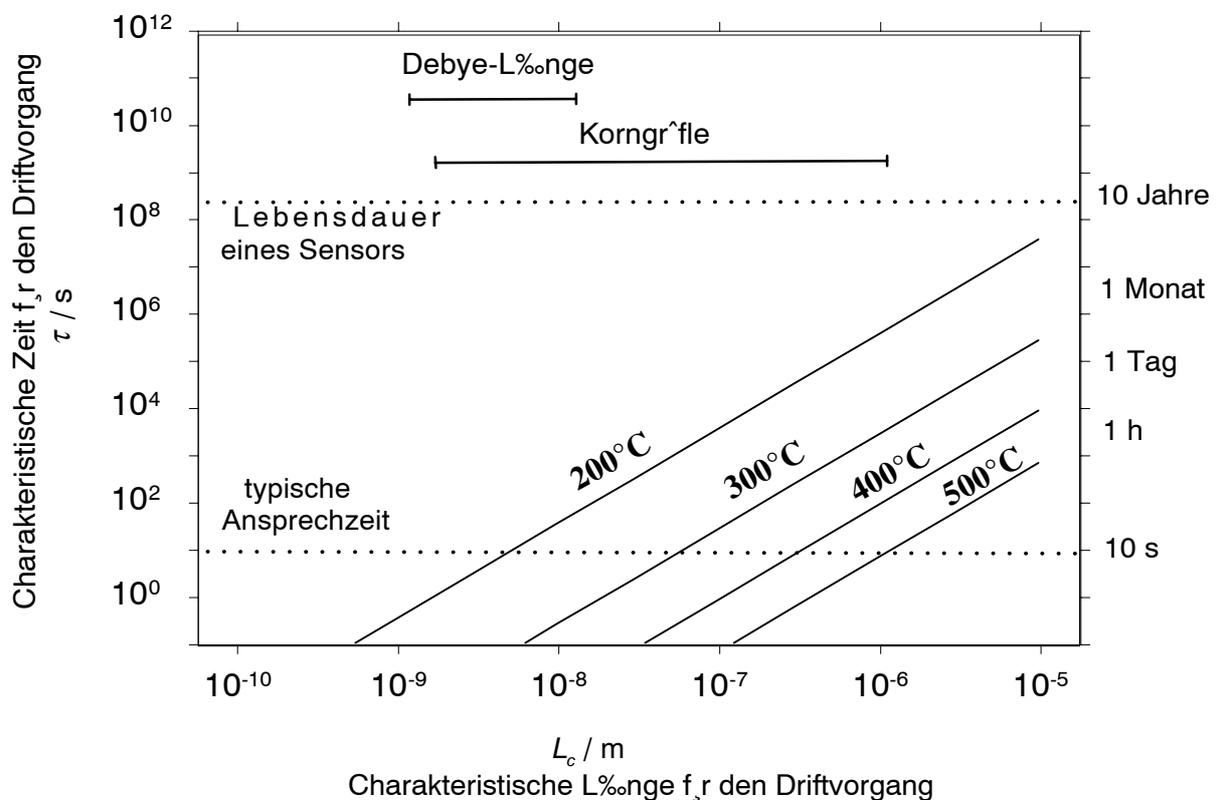


Abbildung 4.21: Dauer von Driftprozessen in Taguchi-Sensoren als Funktion der charakteristischen Länge und der Temperatur

Die Bedeutung dieses Diagramms soll hier an einem Beispiel erläutert werden. Ein Sensor soll im Betrieb einer Temperaturänderung von 400°C auf 300°C unterworfen werden. Da sich dabei die Gleichgewichtskonzentration an Sauerstoffleerstellen in dem Material verringert, wird Sauerstoff in das Material hineindiffundieren. Es wird ein Kornradius von 10^{-7} m angenommen. Der Sensor würde nach Abbildung 4.21 eine Drift mit einer charakteristischen Zeit von einer Minute zeigen. Das heißt, daß ca. 63% der Leitfähigkeitsänderung nach dem Temperatursprung innerhalb dieser Minute stattfinden.

Es sollte erwähnt werden, daß die Abbildung 4.21 nicht auf auf Drift durch feldinduzierte Migration von Sauerstoffleerstellen (siehe Kapitel 2.4) angewendet werden kann. Dies liegt darin begründet, daß die verwendeten chemischen Diffusionskoeffizienten nicht für diesen Prozeß relevant sind.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist, daß bei der Berechnung der in Abbildung 4.21 angegebenen Werte angenommen wurde, daß die Dauer von Driftprozessen durch die chemische Diffusion und nicht durch den Oberflächenaustausch von Sauerstoff mit der Gasphase bestimmt ist. Die in der Literatur beschriebenen charakteristischen Zeiten /Bla99, Ruh98, Kis99/ sind länger als die in Abbildung 4.21 beschriebenen Werte. So berichten Kissine et al. /Kis99/ von charakteristischen Zeiten, die länger als sieben Stunden sind. Die Betriebstemperatur betrug hier 400°C und die Korngrößen wurden mit ca. 10^{-7} m angegeben. Unter diesen Bedingungen wird mit der in dieser Arbeit gemessenen Temperaturabhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten eine Drift-Zeit von ca. 2 s vorhergesagt. Eine Erklärung für diese Abweichungen ist darin zu finden, daß in der Regel beim Taguchi-Sensor die Geschwindigkeit der Oberflächenaustauschreaktion wesentlich geringer ist als die der chemischen Diffusion. Da diese beiden Reaktionen in Serie aufeinander folgen, bestimmt somit die Oberflächenaustauschreaktion die Geschwindigkeit des Sauerstoffaustauschs (siehe auch Kapitel 4.1.8). Dies erscheint realistisch, wenn man berücksichtigt, daß der Sensor aus sehr kleinen Partikeln besteht und daß die Betriebstemperatur deutlich geringer ist als die Meßtemperatur bei den in dieser Arbeit durchgeführten Relaxationsexperimenten.

Diskussion des Einflusses des Dotiergehalts

Es soll nun auf die Frage eingegangen werden, ob die hier genannten Ergebnisse auch auf SnO₂-Sensoren übertragbar sind, deren Dotiergehalt sich deutlich von dem der in dieser Arbeit verwendeten Proben unterscheidet. In Abschnitt 4.1.6 wurde geschildert, daß für den chemischen Diffusionskoeffizienten nahezu keine Abhängigkeit von der Elektronenkonzentration bzw. dem Sauerstoff-Partialdruck beobachtet wurde. Dies wurde in Abschnitt 4.1.7 dadurch erklärt, daß der chemische Diffusionskoeffizient durch mehrere Trapping-Gleichgewichte näherungsweise auf den konstanten Wert von $D_{V_o^{\bullet\bullet}}$ gesenkt wird:

$$D^{\delta} = D_{V_o^{\bullet\bullet}} \left(1 + \frac{4[V_o^{\bullet\bullet}]}{[e']} \chi \right) \quad (2.58)$$

$$\Rightarrow D^{\delta} \approx D_{V_o^{\bullet\bullet}} \quad \text{für} \quad \frac{4[V_o^{\bullet\bullet}]}{[e']} \chi \ll 1$$

Wichtig ist, daß der chemische Diffusionskoeffizient durch den Trapping-Effekt nicht den Wert von $D^{\delta} \approx D_{V_o^{\bullet\bullet}}$ unterschreiten kann.

In dem durch Gleichung 2.14 beschriebenen intrinsischen Fall ($2[V_o^{\bullet\bullet}] = [e']$) beträgt der chemische Diffusionskoeffizient unabhängig von der Elektronenkonzentration das

dreifache des Selbstdiffusionskoeffizienten der Sauerstoffleerstellen. Ist das Material Donor-dotiert ($[D^\bullet] = [e'] \gg [V_O^{\bullet\bullet}]$), so gilt wiederum die Näherung $D^\delta \approx D_{V_O^{\bullet\bullet}}$. Der einzig verbleibende Fall ist der der nicht redox-aktiven Akzeptordotierung. Bei diesem liegt der chemische Diffusionskoeffizient nach Gleichung 2.46 höher als der der Sauerstoff-Leerstellen:

$$D^\delta \approx \frac{2D_{V_O^{\bullet\bullet}}[A']}{[e']} \quad \text{für} \quad [A'] = 2[V_O^{\bullet\bullet}] \gg [e'] . \quad (2.46)$$

Zusammenfassend kann damit die Aussage getroffen werden, daß der in dieser Arbeit gemessene chemische Diffusionskoeffizient einen Unterwert für die möglichen Diffusionskoeffizienten beim Zinndioxid liefert. Daraus ergibt sich für Taguchi-Sensoren, daß die charakteristischen Zeiten τ für durch chemische Diffusion bestimmte Driftdauern nur geringer sein können als die in Abbildung 4.21 gezeigten Werte.

Der Mechanismus der Oberflächenaustauschreaktion beim Zinndioxid

Im Folgenden werden aus Literaturangaben über Reaktionen an der SnO₂-Oberfläche Rückschlüsse über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Oberflächenaustauschreaktion des Sauerstoffs gezogen. Wesentlich ist hierbei die Beobachtung, daß die Sensor-Ansprechzeit sowohl für Sauerstoff als auch für andere redox-aktive Gase wie CO geringer ist als die Zeit, in der Driftprozesse equilibrieren.

Als auf der SnO₂-Oberfläche chemisorbierte Sauerstoffspezies wurden O_{2,ad}⁻ (Hyperoxidradikal) und O_{ad}⁻ identifiziert /Cha80, Lan87/. Dies legt folgenden Mechanismus für den Sauerstoffaustausch nahe:



Die Indizes "gas", "ad" und "Ob" beschreiben jeweils die Spezies in der Gasphase, im adsorbierten Zustand und in der Oberflächen-nahen Schicht des Zinndioxid-Bulks. Da für das SnO₂ angenommen werden kann, daß Leitungselektronen e' gegenüber Löchern h[•] dominieren, wird für die oben angegebenen Reaktionsgleichungen davon ausgegangen, daß nur Leitungselektronen als Reaktionspartner zur Verfügung stehen.

Blaustein et al. /Bla99/ beobachteten an SnO₂-Sinterpellets nach einem plötzlichen Sprung im Sauerstoff-Partialdruck eine anfangs schnelle Änderung der Leitfähigkeit. Dieser Prozeß wurde von einer langsameren Drift gefolgt. Daraus resultiert, daß mindestens eine der Reaktionen mit elektronischem Ladungstransfer dem für die Drift geschwindigkeitsbestimmenden Schritt vorangeht. Wenn von der Gültigkeit des Reaktionsschemas 4.29 ausgegangen wird, heißt dies, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Oberflächeneinbaureaktion nach dem in Gleichung 4.29b beschriebenen Schritt folgen muß. Dies läßt sich auch mit Hilfe der von Sberveglieri et al. /Sbe89/ angegebenen Daten zur Geschwindigkeit des Chemisorption von O₂ bestätigen. Die Autoren haben im Temperaturbereich von ca. 150°C bis 450°C nach Sprüngen im Sauerstoff-Partialdruck die Leitfähigkeit von SnO₂-Dünn-

schichtfilmen verfolgt. Der Adsorptionsvorgang kam bei 400°C nach ca. 0.5 min ins Gleichgewicht während der Desorptionsvorgang ca. 10 min benötigte. Dies ist wesentlich kürzer als z. B. die von Kissine et al. /Kis99/ für 400°C beschriebene Driftdauer von mehr als 7 Stunden.

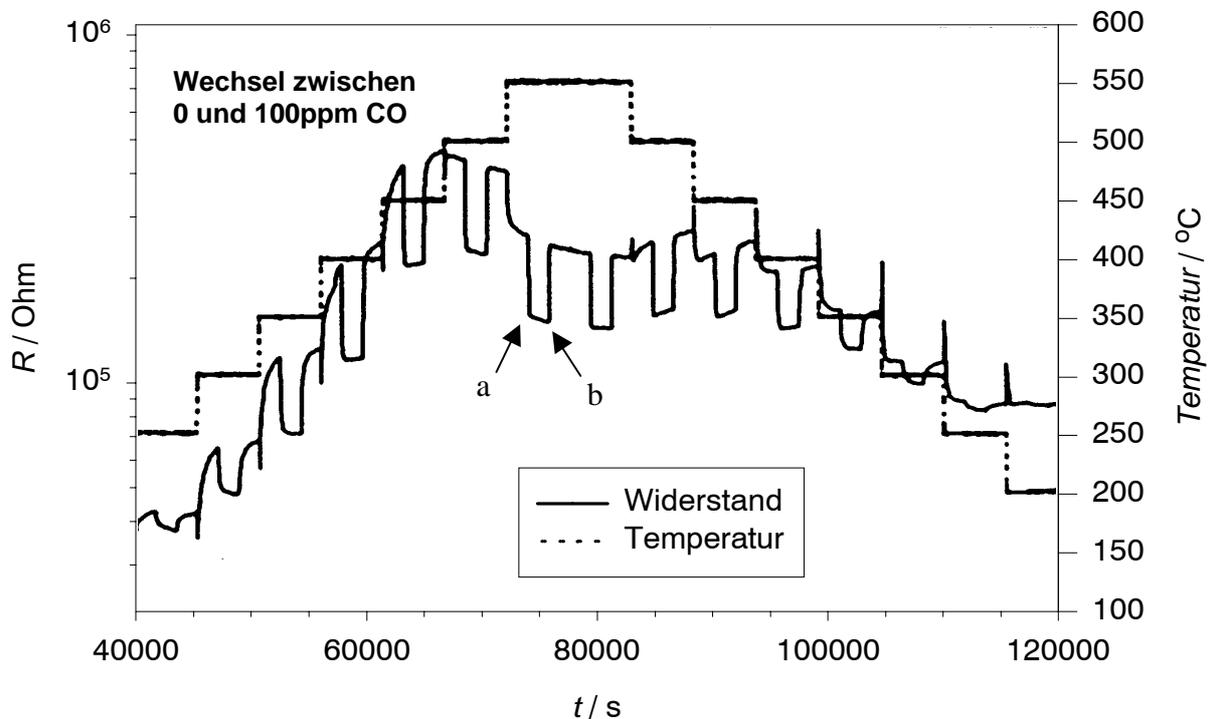


Abbildung 4.22: Durch Temperaturwechsel ausgelöste Drift in einem Taguchi-Sensor bei gleichzeitigen Änderungen der CO-Konzentration. Aus /Ruh98/, Reproduktion mit freundlicher Genehmigung von Dr. G. Müller, DaimlerChrysler AG

Durch die Betrachtung des Mechanismus der Oxidation von CO an SnO₂-Oberflächen lassen sich die Zahl der Schritte, die geschwindigkeitsbestimmend sein können, weiter eingrenzen. Diese Reaktion verläuft hauptsächlich unter Beteiligung der Spezies O_{ad}⁻ und nicht über das Hyperoxid-Radikal O_{2,ad}⁻ /Lan87, Har88/:



Im Folgenden wird ein in der Sensorik häufig unternommenes Experiment betrachtet: Ein Taguchi-Sensor wird zunächst reiner Luft ausgesetzt. Dann wird für begrenzte Zeit auf eine CO-haltige Atmosphäre umgeschaltet und anschließend wieder mit reiner Luft gespült. Eine entsprechende Messung ist in Abbildung 4.22 gezeigt. Die Markierung „a“ bezeichnet dabei einen Wechsel von 0 ppm auf 100 ppm CO, während „b“ den umgekehrten Wechsel markiert. Nach dem letzten Schritt stellt sich relativ rasch wieder näherungsweise der ursprüngliche Wert der Leitfähigkeit ein. Das bedeutet, daß die O_{ad}⁻-Konzentration schnell reequilibriert. Dieser Prozeß könnte grundsätzlich über zwei Pfade erfolgen:

1. Durch die Reduktion 4.29c des Hyperoxid-Radikals O_{2,ad}⁻; in diesem Falle wäre die Gasphase die Sauerstoffquelle für die CO-Oxidation
2. Durch die Oxidation 4.29d adsorbierter Oxid-Ionen; hier würde der verbrauchte Sauerstoff aus dem Bulk des Zinndioxids stammen

Die zweite Option ist unplausibel, da hierbei das SnO_2 durch das CO reduziert würde. Das heißt, Zinndioxid wäre nicht Katalysator der CO-Oxidation, sondern das Oxidationsmittel. Dadurch müßte sich die Stöchiometrie des SnO_2 und damit die Leitfähigkeit des Materials in einer CO-Atmosphäre fortwährend ändern, und es wäre kein stabiles Signal zu erwarten. Daraus läßt sich folgern, daß die Reequilibration der O_{ad}^- -Konzentration über den Teilschritt 4.29c erfolgt. Beispiele aus der Literatur /Ruh98, Schie91/ belegen, daß dieser Vorgang wesentlich schneller ist als ein Driftprozeß. Meßdaten von Ruhland et al. /Ruh98/ hierzu werden in Abbildung 4.22 gezeigt. Bei einer Temperatur von 500°C ($t > 80000 \text{ s}$) sieht man vor dem Punkt „a“ bzw. nach dem Punkt „b“ deutlich einen Driftprozeß, der auf den Sauerstoffeinbau infolge der vorausgehenden Temperaturerniedrigung zurückzuführen ist. Es ist klar erkennbar, daß die Signalerholung nach dem Wechsel von 100 ppm CO (geringerer Widerstand) auf 0 ppm CO (höherer Widerstand) sehr viel schneller ist als die Dauer des Driftvorgangs. Durch diese Argumentation läßt sich bestätigen, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Sauerstoffeinbaureaktion nach dem Teilschritt 4.29c folgen sollte.

Daher läßt sich der Schluß ziehen, daß die Geschwindigkeit der Sauerstoffeinbaureaktion sehr wahrscheinlich entweder durch die Bildung des Oberflächen-adsorbierten Oxid-Ions (Teilschritt 4.29d) oder durch die Durchtrittsreaktion 4.29e limitiert ist. Denkbar wäre auch, daß die beiden Schritte 4.29d und 4.29e synchron verlaufen.

4.2 Protonenleitende Perowskite als Elektrolyte für amperometrische Stickoxidsensoren

4.2.1 Auswahl eines geeigneten Elektrolytmaterials

Um für den Einsatz als Elektrolyt in einem amperometrischen Sensor geeignet zu sein, muß ein Material in der Regel zumindest gegen Luft stabil (oder hinreichend inert) sein. Das bedeutet, daß der Elektrolyt sich nicht in Gegenwart von Feuchtigkeit und Kohlendioxid zersetzen sollte. Im Folgenden wird beschrieben, wie verschiedene perowskitische Protonenleiter auf Zersetzung unter Luft getestet wurden.

Zur Verwendung als protonenleitender Festkörperelektrolyt für die NO_x -Sensorik wurden verschiedene Perowskite in Betracht gezogen. Es handelte sich um die Yttrium-dotierten Keramiken von Bariumcerat $\text{Ba}(\text{Y}_{0.15}\text{Ce}_{0.85})\text{O}_{2.93}$, Bariumstannat $\text{Ba}(\text{Y}_{0.33}\text{Sn}_{0.66})\text{O}_{2.84}$ und Bariumzirkonat $\text{Ba}(\text{Y}_{0.1}\text{Zr}_{0.9})\text{O}_{2.95}$ sowie um Barium-Calcium-Niobat $\text{BaCa}_{0.39}\text{Nb}_{0.61}\text{O}_{2.91}$ (BCN).

Das Bariumcerat erwies sich als ungeeignet, da es sich bei niedrigen Temperaturen (250°C) in Gegenwart von Wasserdampf zersetzte. Dabei bildete sich innerhalb weniger Tage eine ca. 0.5mm dicke Schicht aus einer gelben pulvrigen Substanz auf der Pille. Ein Röntgenbeugungsexperiment (Debye-Scherrer Aufnahme) zeigte, daß diese Substanz amorph ist. Es handelt sich wahrscheinlich um ein Gemisch von Hydroxiden bzw. Oxid-Hydraten.

Das Bariumstannat zersetzte sich bei 250°C nicht durch Feuchtigkeit. Jedoch wurde ein deutlicher Anstieg des Widerstandes der Platinelektroden beobachtet, wenn das Material für eine Woche bei 250°C Luft ausgesetzt wurde. Dies ist sehr wahrscheinlich auf Zersetzung zum Bariumcarbonat zurückzuführen.

Beim Bariumzirkonat wurde weder Zersetzung durch CO_2 aus der Luft noch durch Feuchtigkeit beobachtet. Allerdings erwiesen sich die mechanischen Eigenschaften des Yttrium-dotierten BaZrO_3 für die weiteren Versuche als ungeeignet. Das Material war so spröde, daß es nicht gelang, dichte Proben zu sintern. Die Pellets zersprangen jeweils beim

Abkühlen von der Sintertemperatur auf Raumtemperatur. Möglicherweise lassen sich diese mechanischen Probleme vermeiden, indem man statt des reinen Yttrium-dotierten BaZrO₃ ein Mischoxid mit BaCeO₃ verwendet. Hierzu sind kürzlich von Kreuer und Fuchs /Kre02/ Grundlagenuntersuchungen durchgeführt worden. Dabei wurde gefunden, daß durch Ersetzen von 5% des Zirkons mit Cer eine Substanz mit vergleichbarer protonischer Leitfähigkeit aber deutlich verbesserten mechanischen Eigenschaften entsteht.

BaCa_{0,39}Nb_{0,61}O_{2,91} (BCN) schließlich erwies sich als hinreichend beständig und verarbeitbar um für weitere Versuche verwendet werden zu können.

4.2.2 Verhalten unterschiedlich präparierter Platinelektroden auf BCN

Im Folgenden wird der Einfluß der Präparationsmethode von Platinelektroden auf ihren Widerstand diskutiert. Dabei wird auf morphologische Aspekte und den Einfluß von Verunreinigungen in Einbrenn-Pasten eingegangen.

Die zunächst zur Präparation von Platinelektroden auf BCN angewandte Technik unter Verwendung von Einbrennplatin war nicht erfolgreich. Es wurden sehr hohe Elektrodenwiderstände gefunden. Des weiteren waren die Messungen langwierig, da sich nach einer Potentialänderung nur langsam ein konstanter Stromfluß einstellte. Durch die Verwendung von aufgesputterten Elektroden konnten diese Probleme gelöst werden. Abbildung 4.23 zeigt Impedanzspektren von BCN-Proben mit den beiden unterschiedlichen Typen von Platinelektroden. Es ist zu ersehen, daß die mit Einbrennplatin hergestellten Elektroden im Vergleich zu den aufgesputterten Elektroden zu sehr hohen Elektrodenwiderständen führen. Der Elektrodenwiderstand in Wasserstoff-haltiger Atmosphäre sinkt in etwa um 3 Größenordnungen, wenn aufgesputterte Elektroden verwendet werden.

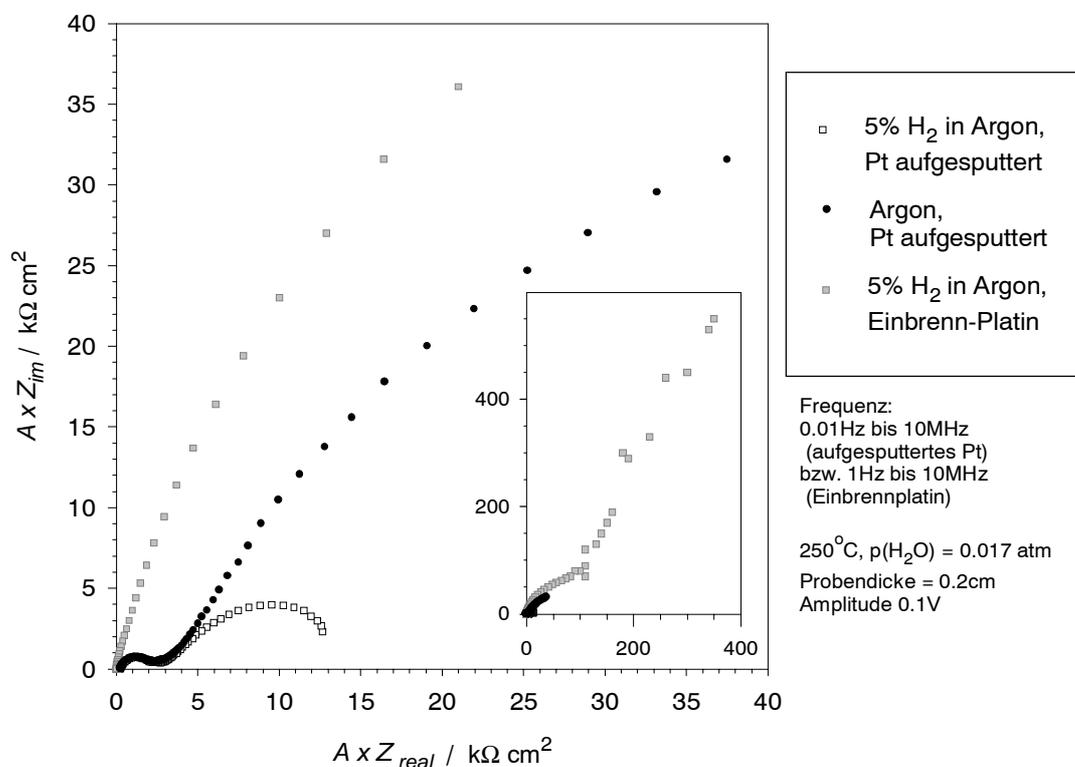


Abbildung 4.23: Impedanzspektren von BCN mit Platinelektroden. Einschub: gleiche Spektren bei veränderter Skalierung

Diese Änderungen sind zu groß, um durch Unterschiede in der Porosität der Elektroden und damit deren Dreiphasenlänge verstanden werden zu können. Abbildung 4.24 zeigt mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) aufgenommene Bilder von beiden Typen der Platinelektroden. Man erkennt, daß die Elektroden aus aufgesputtertem Platin feiner strukturiert sind. Mit Hilfe von Bildbearbeitungssoftware (Picture-Publisher V7a, Micrographx Inc, Dallas, USA) lassen sich charakteristische Längen von Dreiphasengrenzen näherungsweise abschätzen. Die auf die Fläche normierten Werte betragen für die eingebrannten Elektrode $0.3 \mu\text{m}^{-1}$ und für die aufgesputterte Elektrode $1 \mu\text{m}^{-1}$. Dieser Unterschied von einem Faktor drei ist zu gering, um zu erklären, daß die beiden Elektrodentypen sich in ihren Elektrodenwiderständen um drei Größenordnungen unterscheiden.

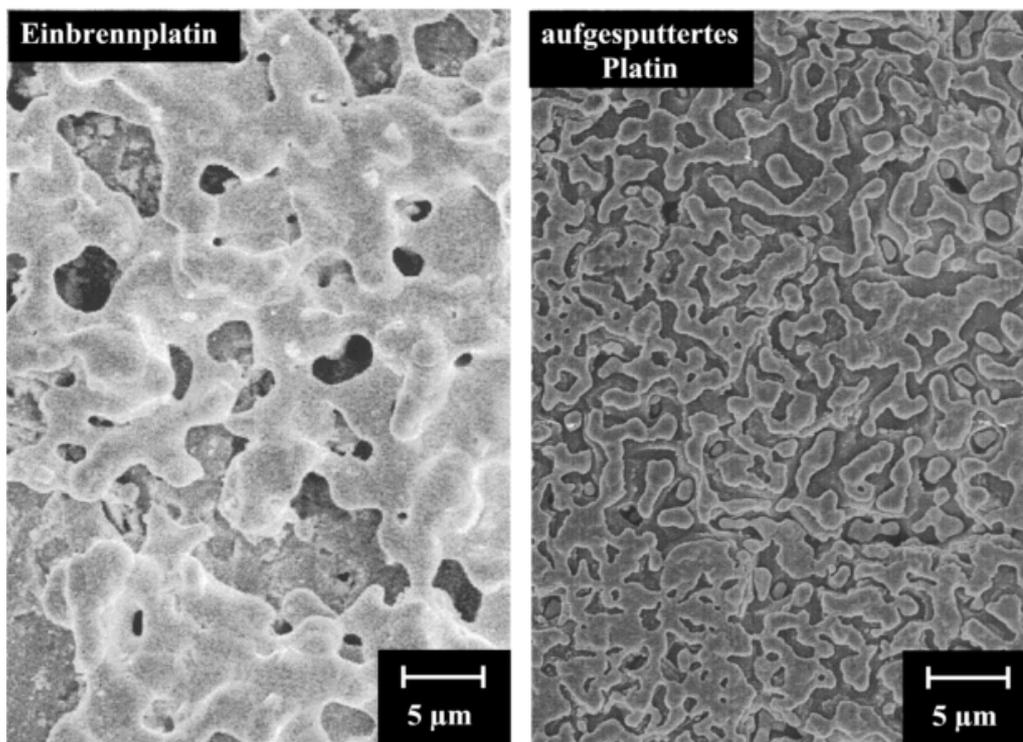


Abbildung 4.24: Vergleich der Morphologien von Elektroden aus Einbrennplatin und aufgesputtertem Platin.

Eine mögliche Erklärung für die schlechten Eigenschaften der eingebrannten Platinelektroden ist, daß diese zum Großteil nicht flächig auf dem BCN-Substrat aufliegen. Zwischen dem Platin und dem Substrat können sich Poren befinden, die in der Aufsicht im REM nicht sichtbar wären. Dies hätte eine reduzierte Dreiphasenlänge zur Folge. Diese Vermutung wird dadurch unterstützt, daß die mechanische Haftung der eingebrannten Elektroden deutlich schlechter war als die der aufgesputterten Elektroden. Einen weiteren Hinweis liefert eine in Abbildung 4.25 gezeigte REM-Aufnahme, bei der die Platinelektroden nicht in direkter Aufsicht, sondern unter einem Kippwinkel von 45° betrachtet werden. Man erkennt unter dem Platinfilm Hohlräume und an einigen Stellen (mit Pfeilen markiert) sind frei stehende "Brücken" aus Platin entstanden. Allerdings ermöglicht auch diese Ansicht nicht, die tatsächliche Dreiphasenlänge zwischen Platin und BCN zu ermitteln. Daß die Dreiphasenlänge jedoch nur ca. $1/1000$ des bei den aufgesputterten Elektroden erzielten Wertes erreicht, erscheint als unwahrscheinlich. Die Kontaktfläche zwischen Platin und BCN müßte

dann (unter der Annahme geometrischer Ähnlichkeit) bei den eingebrannten Elektroden ca. 10^6 -mal geringer als die entsprechende Fläche bei aufgesputterten Elektroden sein. Es erscheint wenig plausibel, daß bei einer so geringen Kontaktfläche zwischen Platin und dem Elektrolytmaterial noch Haftung möglich ist.

Neben geometrischen Einflüssen muß also noch ein zusätzlicher Effekt die Austauschstromdichte bei den Elektroden aus Einbrennplatin vermindern. Eine plausible Erklärung besteht darin, daß in der Platin-Paste enthaltene Verunreinigungen beim Einbrennen an der Dreiphasengrenze isolierende Produktphasen mit dem BCN bilden. Dadurch würde die Protonendurchtrittsreaktion behindert. Laut Backhaus und Trichet /Bac00/ wurden bei Platinelektroden auf YSZ starke Schwankungen der Phasengrenz-Eigenschaften beim Einsatz unterschiedlicher Platinqualität beobachtet. Dies wurde durch eine Phasengrenzreaktion zwischen Verunreinigungen im Platin und dem Oxid erklärt. Beim Einbrennen der Paste kommt es zur Eindiffusion von Sauerstoff in das Platin. Der Anstieg der Sauerstoffaktivität kann dazu führen, daß die im Platin einlegierten Verunreinigungen Oxide bilden. Können diese nicht mehr in ausreichendem Maße im Platin gelöst werden, kommt es zur Aussegregation der Verunreinigungen. Diese reagieren an der Dreiphasengrenze mit dem Zirkonoxid. Dabei bilden sich isolierende Mischphasen /Bac00/. Ein ähnlicher Vorgang könnte auch beim BCN zum Tragen kommen.

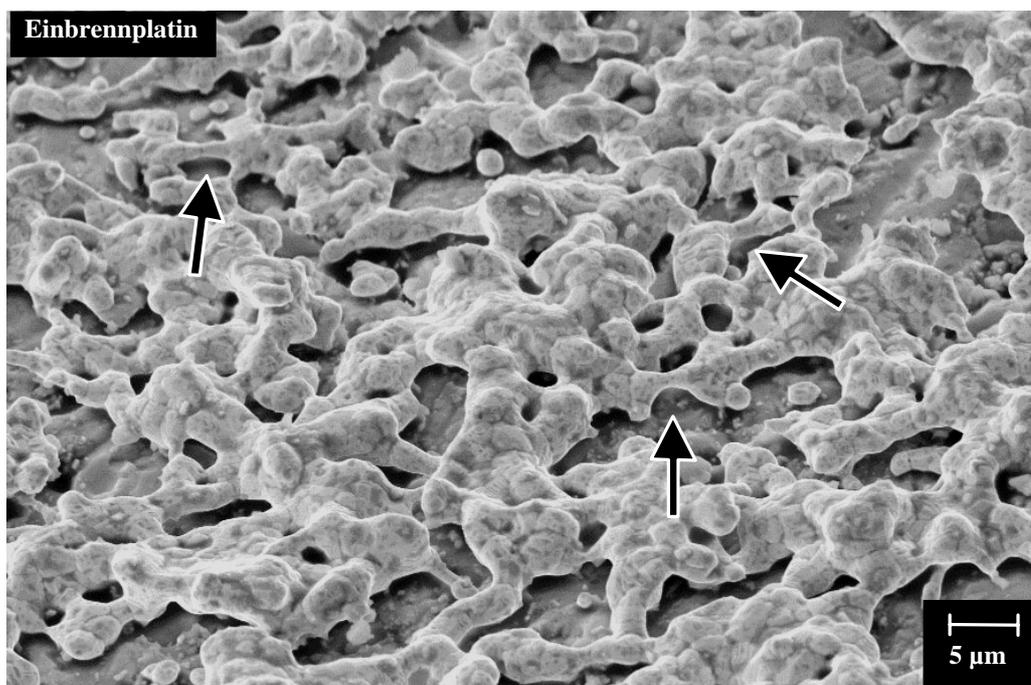


Abbildung 4.25: REM-Aufnahmen von mit Einbrennplatin hergestellten Elektroden auf BCN unter einem Kippwinkel von 45° . Die Pfeile deuten auf Stellen hin, an denen besonders deutlich wird, daß der Platinfilm nicht vollständig auf dem Substrat aufliegt.

4.2.3 Ionische und elektronische Leitfähigkeiten der BCN-Keramik

Dieser Abschnitt befaßt sich mit den Beiträgen von ionischen und elektronischen Ladungsträgern (vorrangig Protonen und Elektronenlöcher) zur Gesamtleitfähigkeit der BCN-Keramik. Dabei wird insbesondere auf den Einfluß der Korngrenzen eingegangen. Die erhaltenen Daten ermöglichen Aussagen zu ionischen Überföhrungszahlen und damit auch zur Verwendbarkeit der BCN-Keramik als Festkörperelektrolyt bei verschiedenen Temperaturen.

Bei den in Abbildung 4.23 gezeigten Impedanzspektren mit aufgesputterten Platinelektroden ist es möglich, zwischen dem Korngrenzbeitrag und dem Elektrodenbeitrag zum elektrischen Widerstand zu unterscheiden. Der kleinere linke Halbkreis im Spektrum kann mit hoher Wahrscheinlichkeit den Korngrenzen zugeordnet werden. Dies wird dadurch belegt, daß dieser Halbkreis - im Gegensatz zu dem rechten Halbkreis - nicht von der Gaszusammensetzung oder einer angelegten Biasspannung (nicht gezeigt) abhängt. Es kann sich beim linken Halbkreis auch nicht um den Bulkwiderstand des BCN handeln, da sich aus der Kapazität eine Dielektrizitätskonstante von 36000 errechnet. Dieser Wert ist zu hoch, um durch den Bulkkapazität erklärt werden zu können. Man erkennt in Abbildung 4.23, daß trotz der Verwendung einer Atmosphäre mit hohem Wasserstoffanteil (5%) der Elektrodenwiderstand gegenüber dem Korngrenzwiderstand dominiert. Es sollte angemerkt werden, daß die Unterscheidung zwischen Korngrenz- und Elektrodenhalbkreis nur an einigen wenigen Elektroden mit besonders guter Qualität möglich war. An den meisten Elektroden wurden höhere Elektrodenwiderstände beobachtet, und die beiden Halbkreise überlagerten sich.

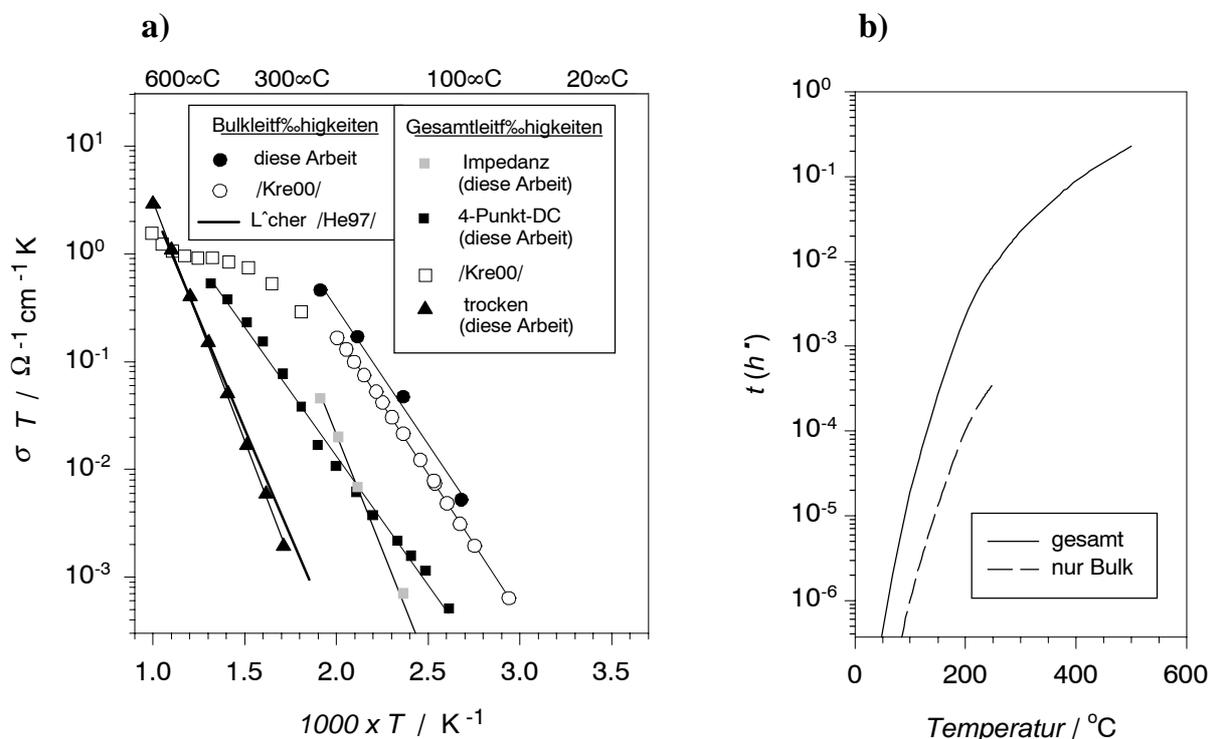


Abbildung 4.26: a) Bulk- und Gesamt-Leitfähigkeiten (gesamt: Korngrenzen und Bulk) von BCN in trockener (1 atm O₂, in Gegenwart von P₂O₅) und befeuchteter Umgebung (p(H₂O) = 0.030 atm); b) Aus Bulk- und Gesamtleitfähigkeiten errechnete elektronische Überföhrungszahlen

Der Bulkhalkreis wird durch Induktivitätseffekte im Meßaufbau maskiert. Er wird erst bei tieferen Temperaturen ($< \text{ca. } 150^\circ\text{C}$) sichtbar. Dennoch ließ sich auch bei höheren Temperaturen der Bulk-Widerstand bestimmen. Dieser wurde als Realteil der Impedanz bei der Frequenz des rechten Abszissenabschnitts des Bulkhalkreises ermittelt. Die Bulkleitfähigkeit beträgt in etwa das zehnfache der Korngrenzleitfähigkeit. Die Temperaturabhängigkeiten der Leitfähigkeiten von Bulk und die Gesamtleitfähigkeiten aus Bulk und Korngrenzen sind in Abbildung 4.26a dargestellt. Die in dieser Arbeit gemessenen Bulkleitfähigkeiten stimmen recht gut mit den von Kreuer und Fuchs /Kre00/ und den von Bohn et al. /Boh99/ (nicht gezeigt) beschriebenen Werten überein.

Wie bereits erwähnt ist die Trennung zwischen Elektrodenwiderstand und dem Gesamtwiderstand aus Bulk und Korngrenzen mit der Impedanzmethode schwierig. Mit Gleichstrommessungen nach der Vierpunktmethode lassen sich jedoch zuverlässig Elektrodeneffekte ausschalten. Abbildung 4.26a zeigt die mit dieser Methode gemessenen Gesamtleitfähigkeiten aus Bulk- und Korngrenzeinflüssen neben den entsprechenden Werten aus impedanzspektroskopischen Messungen. Im untersuchten Temperaturbereich nehmen die Gesamtleitfähigkeiten aus Impedanz- und Vierpunktmessungen ähnliche Werte an. Jedoch ist die Aktivierungsenergie, die sich aus den Impedanzmessungen ergibt, höher als die aus den Vierpunktmessungen. Diese Abweichungen resultieren wahrscheinlich aus geringen Unterschieden in den Bedingungen der Probenpräparation. Die in dieser Arbeit bestimmten Gesamtleitfähigkeiten weichen deutlich von den von anderen Autoren gemessenen Werten ab. Während in dieser Arbeit bei 300°C Werte von $9.4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ (Vierpunktmethode) gemessen wurden, berichten Kreuer und Fuchs bei gleicher Temperatur von $6.5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ und Bohn et al. von $7 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$. Hierzu muß allerdings angemerkt werden, daß nur bei den in dieser Arbeit durchgeführten Vierpunktmessungen gesichert ist, daß es sich bei den angegebenen Leitfähigkeiten um Gesamtleitfähigkeiten aus Bulk- und Korngrenz-Beiträgen handelt. Bohn et al. haben Impedanzmessungen durchgeführt und nur 2 Halbkreise im Impedanzspektrum beobachtet. Der zweite Halbkreis wurde als Korngrenzwiderstand interpretiert. Es wird nicht erwähnt, ob und wie zwischen Elektroden- und Korngrenzwiderstand unterschieden wurde. Kreuer und Fuchs haben 3 Halbkreise im Impedanzspektrum beobachtet und den mittleren Halbkreis den Korngrenzen zugeordnet. Es kann als wahrscheinlich angesehen werden, daß die von Bohn et al. beschriebenen Korngrenzwiderstände stark durch Elektrodenwiderstände verfälscht sind. Die Abweichungen zwischen den in dieser Arbeit bestimmten Gesamtleitfähigkeiten und den von Kreuer und Fuchs gemessenen Werten sind wahrscheinlich wiederum auf geringe Unterschiede in den Bedingungen der Probenpräparation zurückzuführen.

Die an der trockenen Probe gemessene Leitfähigkeit ist fast identisch mit der Bulk-Löcherleitfähigkeit. Letztere wurde anhand der von He et al. /He97/ gemessenen Daten auf den in dieser Arbeit betrachteten Temperaturbereich extrapoliert. Die Werte stimmen auch gut mit den von Bohn et al. /Boh99/ beschriebenen Bulk-Leitfähigkeiten im trockenen Zustand überein. Daraus ergibt sich, daß die Korngrenzbeiträge zur elektronischen Leitfähigkeit in der betrachteten Keramik gering sind. Dies wiederum ist von Bedeutung für die Verwendbarkeit des Materials als Festkörperelektrolyt. Um als Elektrolyt geeignet zu sein, muß die elektronische Überföhrungszahl $t(\text{h}^\bullet)$ möglichst gering sein. Diese Größe berechnet sich aus den Leitfähigkeiten der Protonen $\sigma(\text{OH}_\text{O}^\bullet)$ und der Elektronenlöcher $\sigma(\text{h}^\bullet)$ nach:

$$t(\text{h}^\bullet) = \frac{\sigma(\text{h}^\bullet)}{\sigma(\text{h}^\bullet) + \sigma(\text{OH}_\text{O}^\bullet)} . \quad (4.31)$$

Die Leitfähigkeiten durch Elektronen und Sauerstoffleerstellen werden vernachlässigt, da diese unter den hier betrachteten Bedingungen ($p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$, Temperatur $< 600^\circ\text{C}$) gering

sind /He97/. Die elektronische Überföhrungszahl einer mit Wasser beladenen Probe kann mit folgender Beziehung aus den oben angegebenen Leitfähigkeitsdaten für trockene und befeuchtete Gasumgebungen berechnet werden:

$$t(h^\bullet) = \frac{\gamma \sigma_{\text{trocken}}}{\sigma_{\text{feucht}}} \quad (4.32)$$

$$\text{mit } \gamma = \frac{[h^\bullet]_{\text{feucht}}}{[h^\bullet]_{\text{trocken}}} = \sqrt{1 - \frac{[\text{OH}_\text{O}^\bullet]}{[A']}} \quad (4.33)$$

γ ist dabei ein Korrekturfaktor der berücksichtigt, daß beim Wassereinbau in die Probe Elektronenlöcher vernichtet werden. Die Herleitung der Gleichung 4.33 wird im Anhang A.9 beschrieben. Die protonische Defektkonzentration $[\text{OH}_\text{O}^\bullet]$ berechnet sich nach /Kre99/ zu:

$$\begin{aligned} [\text{OH}_\text{O}^\bullet]_{\text{rel}} &= \frac{[\text{OH}_\text{O}^\bullet]}{[S]} \\ &= \frac{1}{[S]} \frac{3K_{\text{H}_2\text{O}} p - \sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}} p \{9K_{\text{H}_2\text{O}} p - 6K_{\text{H}_2\text{O}} p[S] + K_{\text{H}_2\text{O}} p[S]^2 + 24[S] - 4[S]^2\}}}{K_{\text{H}_2\text{O}} p - 4} \end{aligned} \quad (4.34)$$

wobei p für den Wasser-Partialdruck $p(\text{H}_2\text{O})$ steht und $[S]$ die Sättigungskonzentration der protonischen Defekte ist, bei welcher alle für den Wassereinbau verfügbaren Sauerstoff-Leerstellen aufgefüllt worden sind. Die Gleichgewichtskonstante $K_{\text{H}_2\text{O}}$ des Wasser-Einbaugleichgewichtes 2.85 wurde nach

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \exp\left(\frac{\Delta_r S_{\text{H}_2\text{O}}^0}{R} - \frac{\Delta_r H_{\text{H}_2\text{O}}^0}{RT}\right) \quad (4.35)$$

erhalten. Die Standard-Reaktions-Enthalpie $\Delta_r H_{\text{H}_2\text{O}}^0$ und -Entropie $\Delta_r S_{\text{H}_2\text{O}}^0$ des Wasser-Einbaugleichgewichtes bei BCN betragen laut Kreuzer /Kre99/ -68.7 kJ/mol bzw. $-108.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Die Sättigungskonzentration $[S]$ beträgt $0.165 \text{ mol / mol Ba}$. In der neueren Literatur /Kre99/ wird im Gegensatz zu älteren Veröffentlichungen /He97, Now95/ angegeben, daß diese Größe beim BCN gleich der effektiven Konzentration $[A']$ der Akzeptordotierung ist. Aufgrund der Zunahme des Wassergehalts mit sinkender Temperatur nimmt der Korrekturfaktor γ bei tiefen Temperaturen kleine Werte an (ca. 0.06 bei 100°C). Bei hohen Temperaturen dagegen ist die Abnahme der Löcherkonzentration durch den Wassereinbau kaum noch von Bedeutung ($\gamma = 0.97$ bei 500°C).

Abbildung 4.26b zeigt mit Gleichung 4.33 berechnete elektronische (das heißt Löcher-) Überföhrungszahlen. Angegeben sind sowohl aus den Gesamtleitfähigkeiten der Keramik (Vierpunktmessungen) als auch aus Bulk-Leitfähigkeiten. Bedingt dadurch, daß Korngrenzen die protonische, nicht aber die elektronische Leitfähigkeit vermindern, sind die protonischen Überföhrungszahlen der Keramik geringer als die entsprechenden Bulk-Überföhrungszahlen. Für die Berechnung wurde angenommen, daß auch für die befeuchtete Probe der Korngrenzbeitrag zur Leitfähigkeit der Löcher gering ist. Bei der Keramik werden bei einer Temperatur von 500°C elektronische Überföhrungszahlen von 20% erreicht. Damit

muß das Material eher als Mischleiter denn als Protonenleiter betrachtet werden. Der Einsatz als Festkörperelektrolyt ist bei diesen Temperaturen kaum noch sinnvoll. Es ist ferner zu beachten, daß die Präparationsbedingungen der Keramik über die Korngrenz Widerstände die elektronischen Überführungszahlen beeinflussen. Das heißt, daß bei einer Keramik mit schlechten ionischen Korngrenzleitfähigkeiten eine weitere Verminderung der protonischen Überführungszahl erwartet werden kann.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sollen im Licht von EMK-Messungen diskutiert werden, die Du und Nowick /Du96/ an trockenen Proben bei bis zu 800°C durchgeführt haben. Sie fanden auch bei diesen hohen Temperaturen, daß bedingt durch eine hohe Sauerstoffionenleitfähigkeit die elektronische Überführungszahl gering ist. Dies steht in scheinbarem Widerspruch zu den Ergebnissen dieser Arbeit bzw. den Ergebnissen von He et al. /He97/. Die von Du und Nowick berichtete Dominanz der ionischen Überführung ist jedoch sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Proben zur Trocknung unter reduzierenden Bedingungen (CO/CO₂-Mischung) vorbehandelt wurden. Hierdurch wurde die Löcherleitfähigkeit verringert. Bei Sensoren muß in der Regel davon ausgegangen werden, daß sie in Umgebungen mit hohem Sauerstoff-Partialdruck betrieben werden. Daher sind die Ergebnisse dieser Arbeit für diesen Anwendungsfall als aussagekräftiger zu werten.

4.2.4 EMK-Messungen

Abbildung 4.27 vergleicht Ergebnisse von EMK-Messungen an Pt-Elektroden auf BCN mit theoretischen Werten, die aus der Nernst-Gleichung errechnet wurden. Es wurden sowohl EMKs an Sauerstoff- als auch an Wasserstoff-Konzentrationszellen betrachtet. Die errechneten Werte wurden für die Sauerstoff-Konzentrationszelle nach

$$\text{EMK}_{\text{theo}} = \frac{RT}{z_{\text{theo}} F} \ln \frac{p(\text{O}_2)_{\text{RE}} p(\text{H}_2\text{O})_{\text{AE}}}{p(\text{O}_2)_{\text{AE}} p(\text{H}_2\text{O})_{\text{RE}}} \quad (4.36)$$

erhalten, Die Indizes "AE" und "RE" bezeichnen jeweils die Partialdrücke auf der Arbeits- und Referenzelektroden-seite. Der Gleichung (4.36) liegt die Reaktionsgleichung 2.93 zugrunde. Die Zahl z_{theo} der übertragenen Elektronen ist in diesem Fall gleich vier. Für die Wasserstoff-Konzentrationszelle gilt analog (mit der Reaktionsgleichung 2.94)

$$\text{EMK}_{\text{theo}} = \frac{RT}{z_{\text{theo}} F} \ln \frac{p(\text{H}_2)_{\text{AE}}}{p(\text{H}_2)_{\text{RE}}} \quad (4.37)$$

mit $z_{\text{theo}} = 2$.

Im Falle der Sauerstoffatmosphären bei 450°C unterscheiden sich die Nernst-Spannungen deutlich von den errechneten Werten. Dies wird im Folgenden mit Hilfe der Zahl z quantifiziert. Der theoretische erwartete Wert der Zahl z_{theo} und der tatsächlich gemessene Wert z_{eff} weichen voneinander ab. z_{eff} wurde aus der Steigung der Auftragung der EMK gegen den Logarithmus des jeweiligen Gaspartialdrucks ermittelt. Für das Beispiel der Wasserstoff-Konzentrationszelle ergibt sich z_{eff} nach:

$$\frac{1}{z_{\text{eff}}} = \frac{F}{RT} \frac{\partial \text{EMK}}{\partial \ln \left(\frac{p(\text{H}_2)_{\text{AE}}}{p(\text{H}_2)_{\text{RE}}} \right)} \quad (4.38)$$

Es sollte angemerkt werden, daß z_{eff} keine Aussage über die Zahl der übertragenen Elektronen bei den jeweiligen Elektrodenreaktionen trifft. z_{eff} dient lediglich dazu, die Abweichungen vom Nernst-Verhalten zu quantifizieren. Im Falle der Sauerstoff-Konzentrationszelle hängen die EMK-Werte deutlich weniger von dem Sauerstoff-Partialdruck ab als mit der Nernstgleichung vorhergesagt. Dies spiegelt sich darin wider, daß der gemessenen Wert von $z_{\text{eff}} = 22.0$ nicht mit dem theoretisch erwarteten Wert von $z_{\text{theo}} = 4$ übereinstimmt. Im Falle der Wasserstoffkonzentrationszelle wird eine Abweichung der Absolutwerte der EMK von den theoretisch berechneten EMK-Werten beobachtet. Man findet dagegen bei dieser Temperatur eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenem und theoretischem Wert von z .

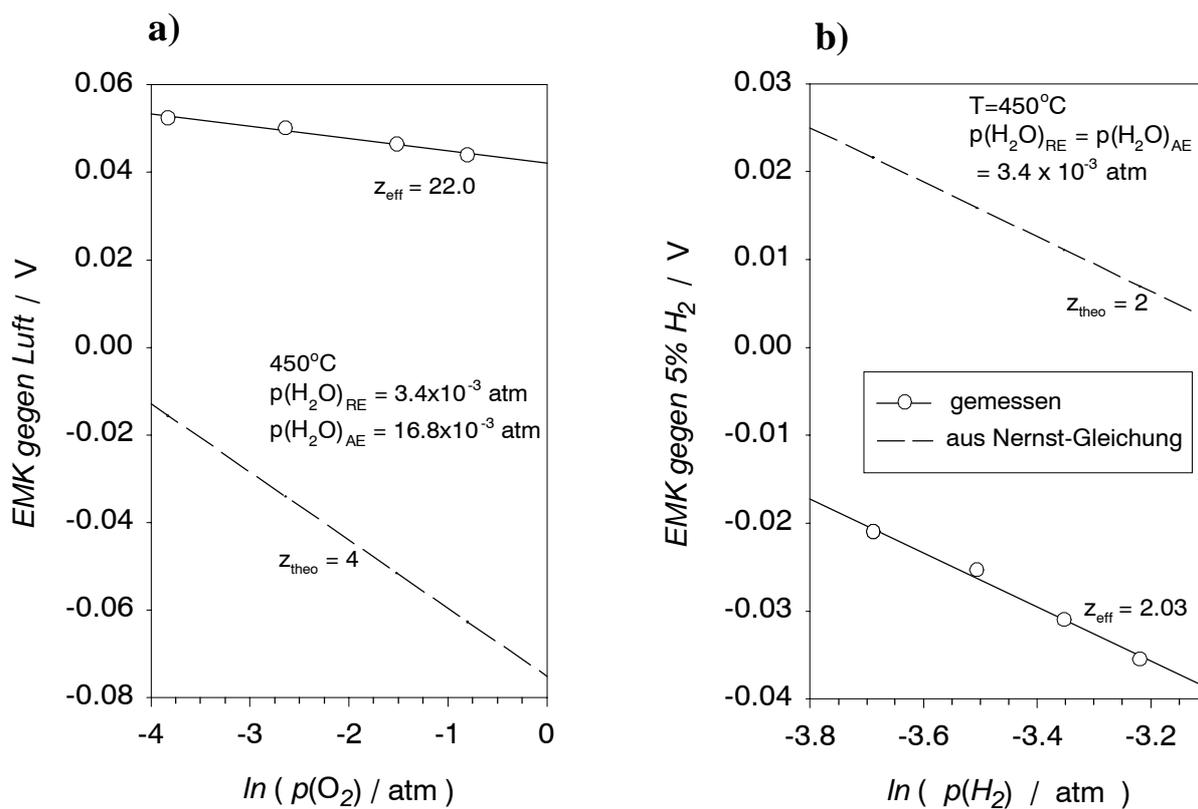


Abbildung 4.27: EMK-Messungen an Platinelektroden, a) Sauerstoff-Konzentrationszelle
b) Wasserstoff-Konzentrationszelle

In Abbildung 4.28 ist dargestellt, wie sich die Abweichung zwischen gemessener und Nernst-EMK abhängig von der Temperatur verhält. Dabei wird das Verhältnis des theoretisch vorhergesagten zum tatsächlich gemessenen Wert von z_{eff} gegen die Temperatur aufgetragen. Die gemessenen z_{eff} -Werte wurden wiederum aus der Steigung der Auftragung der EMK gegen den Logarithmus des Partialdrucks des jeweiligen Gases bestimmt. Im Falle der Sauerstoff-Konzentrationszelle findet man im größten Teil des untersuchten Temperaturbereichs (350°C bis 550°C) sehr große Abweichungen von der Nernst-Gleichung. Lediglich bei 250°C nähert sich der gemessene Wert von z dem theoretischen Wert an. Auch bei den Wasserstoff-Konzentrationszellen werden deutliche Abweichungen zwischen dem gemessenen und dem theoretischen Wert für z beobachtet (abgesehen von den Messungen bei 450°C). Allerdings sind die Abweichungen geringer als bei der Sauerstoff-Konzentrationszelle.

Für diese Abweichungen können mehrere Effekte verantwortlich sein:

- a) *Elektronische Überführung* im Elektrolyten würde die EMK vermindern
- b) *Einwirkung zusätzlicher potentialeinstellender Reaktionen*: Insbesondere dann, wenn die Austauschstromdichte der Reaktion 2.93 bzw. 2.94 gering ist, ist es möglich, daß das gemessene Potential nicht allein durch diese Reaktionen bestimmt wird. Es kann sich bei dem gemessenen Wert vielmehr um ein Mischpotential handeln, in das auch eine unbekannte elektrochemische Störreaktion eingeht.
- c) *Thermospannungen*: Das gemessene Potential kann durch Thermospannungen überlagert sein, die durch Temperaturdifferenzen im experimentellen Aufbau hervorgerufen werden.

Die Auswirkung von Thermospannungen U_{thermo} ist zu gering, um die beschriebenen Abweichungen erklären zu können. Seebeck-Koeffizienten α können für Metalle einige hunderstel Millivolt pro Kelvin und für Halbleiter wenige Zehntel Millivolt pro Kelvin annehmen. Da die beiden Kontakt-Drähte, die den heißen Bereich des Ofens verlassen, aus dem gleichen Material (Gold) bestanden, können nur Temperaturdifferenzen im unmittelbaren Probenbereich Thermospannungen hervorrufen. Geht man davon aus, daß die Temperaturdifferenzen ΔT einige Kelvin betragen, so ergeben sich mit der Beziehung $U_{\text{thermo}} = \alpha \Delta T$ maximale Thermospannungen von wenigen Millivolt. Auch sollten Thermospannungen eine Verschiebung der EMK um einen konstanten Wert bewirken. Dies kann sich nicht auf das Verhältnis $z_{\text{theo}}/z_{\text{eff}}$ auswirken, da dieses nach Gleichung 4.38 aus der Steigung der $\ln(c)$ -Abhängigkeit der EMK ermittelt wurde.

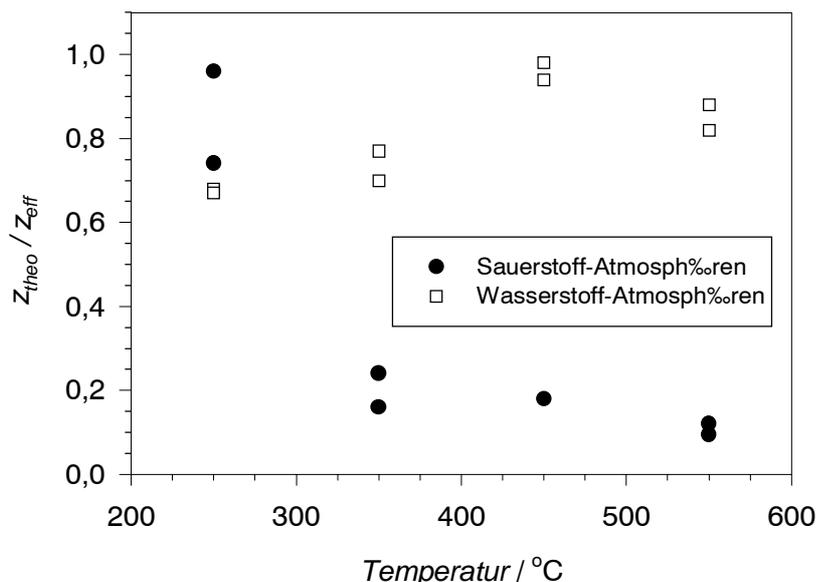


Abbildung 4.28: Abweichungen gemessener EMK-Werte in Wasserstoff- und Sauerstoff-Atmosphären von mit der Nernst-Gleichung theoretisch berechneten Werten.

Die elektronische Überführung kann nicht allein die in Abbildung 4.28 dargestellten Abweichungen von der theoretisch berechneten EMK verantwortlich sein. Dies läßt sich daraus schließen, daß die gemessene Potentialdifferenz sich von der theoretisch vorgesagten durch ihr Vorzeichen unterscheidet. Es muß also einen Einfluß zusätzlicher potentialeinstellender Reaktionen geben. Besonders im Fall der Sauerstoff-Konzentrationszelle ist dies nicht überraschend. Wie die in Abschnitt 4.2.5 gezeigten Polarisationsexperimente zeigen werden, beobachtet man bei Redoxreaktionen des Sauerstoffs nur geringe Stromdichten. Dies erhöht die Tendenz einer Störreaktion, sich bei der Mischpotentialbildung durchzusetzen (siehe Abschnitt 2.5.2). Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß die elektronische Überführung einen zusätzlichen Effekt auf die EMK-Werte ausübt. Dies wird durch Beobach-

tungen bei den in Abschnitt 4.2.5 geschilderten Polarisationsexperimenten unterstützt. Bei diesen Experimenten wurde beobachtet, daß elektronische Überführung einen merklichen Anteil am Stromfluß haben kann.

Bei EMK-Messungen an Platinelektroden auf BCN kamen Du und Nowick /Du93/ ebenfalls zu dem Ergebnis, daß für Temperaturen von weniger als 600°C an einer Sauerstoff-Konzentrationszelle keine Nernst-Spannung messbar ist.

Es wurde versucht, durch Verwendung von Silber als Elektrodenmaterial eine höhere katalytische Aktivität bezüglich des Sauerstoffs zu schaffen. Silber ist erfahrungsgemäß ein guter Katalysator für Redoxreaktionen des Sauerstoffs. Dies wurde durch Auftragen eines dünnen Films aus Leitsilber (Produkt Nr. 62000007, Demetron GmbH, Hanau) auf die poröse Platinelektrode und anschließendes Tempern realisiert. Die an dieser Elektrode gemessenen EMK stimmten jedoch nicht besser mit der Nernst-Spannung überein als die zuvor an Platinelektroden gemessenen Werte.

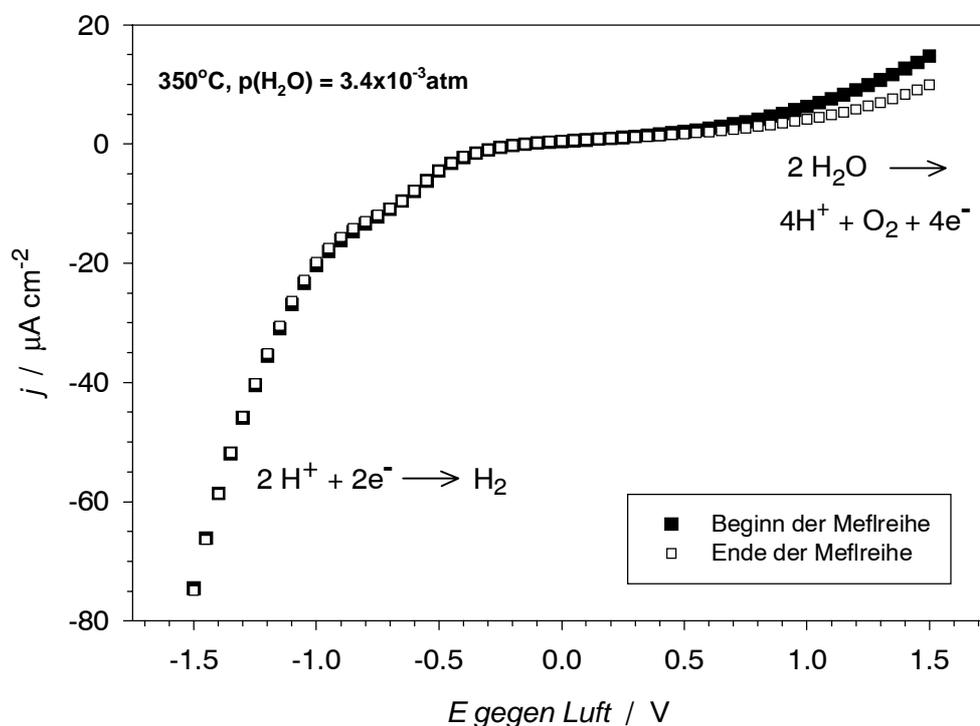


Abbildung 4.29: An Platinelektroden auf BCN aufgenommene Polarisationskurven in Argon / Wasserdampf-Atmosphäre. Die Übereinstimmung der beiden vor und nach einer Meßreihe in Stickoxid-haltiger Atmosphäre (zeitlicher Abstand 10 Tage) aufgenommenen Kurven zeigt die Konstanz des Referenzpotentials.

Die beobachteten Abweichungen der EMK-Werte von den Nernst-Spannungen führen zu Schwierigkeiten bei der Verwendung von Gaselektroden als Referenz. Es ist nicht gewährleistet, daß sich an der Referenzelektrode ein thermodynamisch definiertes Potential einstellt. Es ist allerdings für die Verwendung dieser Elektroden als Referenz zunächst ausreichend, wenn die Elektroden ein über die Messzeit konstantes Potential liefern. Daß dies der Fall ist, wird in Abbildung 4.29 für Luft als Referenzgas an Platinelektroden demonstriert. Es werden Polarisationskurven in Argon vor und nach einer Meßreihe (bestehend aus 10 Messungen in Atmosphären mit verschiedenen NO_2 -Gehalt) miteinander verglichen. Es wird nicht beobachtet, daß die Potentialskalen bei den beiden Polarisationsmessungen gegen-

einander verschoben wurden (Die Stromdichten im anodischen Bereich der Polarisationskurven waren nicht reproduzierbar, wodurch die Abweichungen im rechten Teil der beiden Polarisationskurven zustande kommen). Es konnte daher eine Platin-Luft-Elektrode als Referenz benutzt werden. Diese wurde gegenüber einer Wasserstoff-Referenzelektrode bevorzugt, da es bei Wasserstoff eine große Tendenz zur Leckage des Referenzgases gab.

4.2.5 Polarisationsexperimente an Platinelektroden

Dieser Abschnitt befaßt sich mit dem Polarisationsverhalten von Platinelektroden auf BCN in Gegenwart verschiedener Gase (Sauerstoff, Stickoxide, Wasserstoff und Kohlenmonoxid). Die Ergebnisse werden in Bezug auf eine mögliche Anwendung für die Sensorik von Stickoxiden diskutiert. Dabei wird besonderes Augenmerk auf die Sauerstoff-Querempfindlichkeit und ihre Temperaturabhängigkeit gelegt. Auch wird der Einfluß der elektronischen Überführung auf die mögliche Nachweisgrenze amperometrischer Stickoxid-Sensoren auf Basis von BCN betrachtet. Ein wichtiger Aspekt ist auch der Einfluß des Wasser-Partialdrucks auf die Polarisationskurven, da in der praktischen Anwendung von Sensoren mit schwankenden Wassergehalten im Testgas gerechnet werden muß.

Polarisationsmessungen in Sauerstoff- und Stickoxid-haltigen Atmosphären bei verschiedenen Temperaturen

Die in Abbildung 4.29 gezeigten Polarisationskurven zeigen das elektrochemische Verhalten von Platinelektroden ohne die Anwesenheit von reaktiven Gasen wie Stickoxiden oder Sauerstoff. Die Zunahme der Stromdichte bei tiefen Potentialen ($< -0.5\text{ V}$) ist auf die Bildung von Wasserstoff aus den im BCN vorhandenen Protonen zurückzuführen (Gleichung 2.94). Bei hohen Potentialen ($> +0.5\text{ V}$) setzt die Bildung von Sauerstoff aus Wasser gemäß Gleichung 2.93 ein. Der zwischen diesen beiden Reaktionen liegende Bereich ist für den Sensorbetrieb sinnvoll nutzbar, da hier das Meßsignal nicht durch ein aus der H_2 - bzw. O_2 -Bildung resultierendes Hintergrundsignal überlagert wird.

In Abbildung 4.30 wird die Abhängigkeit der beobachteten Polarisationskurven von der Temperatur dargestellt. Es werden befeuchtete Argonatmosphären mit zusätzlichem Sauerstoff und Stickstoffdioxid sowie die "reine" befeuchtete Argonatmosphäre betrachtet. Bei tiefen Temperaturen ($\leq 350^\circ\text{C}$) erkennt man, daß sich die Polarisationskurve in Sauerstoffatmosphäre nur wenig von der in Argon unterscheidet. Bei 250°C sind die Kurven fast identisch. Bei den Kurven in den NO_2 -haltigen Atmosphären sieht man dagegen deutlich, daß eine Reduktionsreaktion einsetzt. Bei 500°C dagegen sind die Verhältnisse umgekehrt. In Anwesenheit von Stickstoffdioxid beobachtet man zwar einen Anstieg der kathodischen Stromdichte. Jedoch ist der Anstieg durch die Sauerstoffkonzentration größer.

Das heißt, daß bei tiefen Temperaturen eine deutliche Selektivität bzgl. des Stickstoffdioxids erzielt werden kann. Bei hohen Temperaturen (500°C) geht dieser Effekt wieder verloren. Letzteres ist nicht überraschend, da mit ansteigender Temperatur zu erwarten ist, daß kinetische Effekte eine zunehmend geringere Rolle spielen. Es kommt dann stärker zum Tragen, daß die (thermodynamisch berechneten) Elektrodenpotentiale der Sauerstoffreduktion (2.93) denen der beiden denkbaren Reduktionsreaktionen des NO_2 (2.92a, 2.92b) bzw. der eines Erdalkalinitrats (4.42) sehr ähnlich sind (Der Einfluß einer möglichen Nitratbildung wird in Abschnitt 4.2.8 diskutiert.). Da die Sauerstoffkonzentration 100-fach höher als die Konzentration des Stickoxids ist, ist im Falle einer "thermodynamischen Kontrolle" bei der Reduktion des O_2 die höhere Stromdichte zu erwarten.

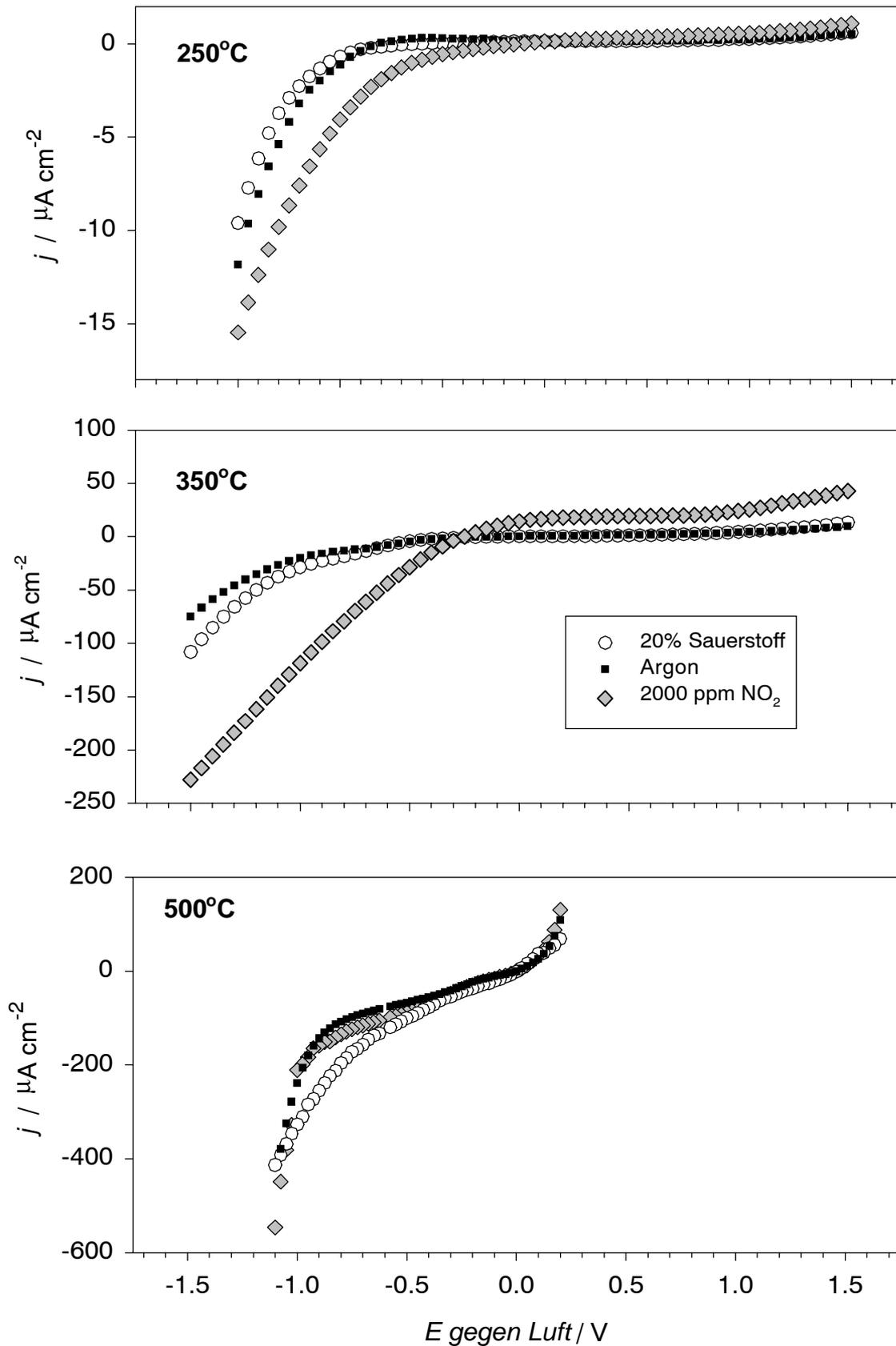


Abbildung 4.30: Polarisationskurven in reinem Argon und in Sauerstoff- bzw. Stickoxid-haltiger Atmosphäre (Platinelektroden auf BCN). Bei abnehmender Temperatur wird ein deutlicher Trend zu erhöhter Stickoxid-Selektivität beobachtet.

Abbildung 4.31 zeigt das Verhältnis zwischen den Stromdichten in Sauerstoff- bzw. Stickstoffdioxid-haltiger Atmosphäre und der Stromdichte in befeuchteter Argon-Atmosphäre für den Potentialbereich in dem Reduktion der betreffenden Gase stattfindet (350°C). Der relative Anstieg der Stromdichte durch den Sauerstoff $j(\text{O}_2) / j(\text{Ar})$ ist im Potentialbereich von -0.4 V bis -0.6 V annähernd gleich Eins und steigt bei kleineren Potentialen nur geringfügig auf ca. 1.5 an. Im Falle der stickoxidhaltigen Atmosphäre erkennt man, daß für Potentiale zwischen -0.4 V und -1 V das Verhältnis $j(\text{NO}_2) / j(\text{Ar})$ näherungsweise konstant bei ca. 6 bleibt. Bei kleineren Potentialen als -1 V gewinnt die H_2 -Bildung (Gleichung 2.94) zunehmend stärkeren Einfluß, so daß $j / j(\text{Ar})$ sinkt. Das heißt, daß für die NO_2 -Detektion das recht große "Potentialfenster" zwischen -1 V und -0.4 V am besten nutzbar ist.

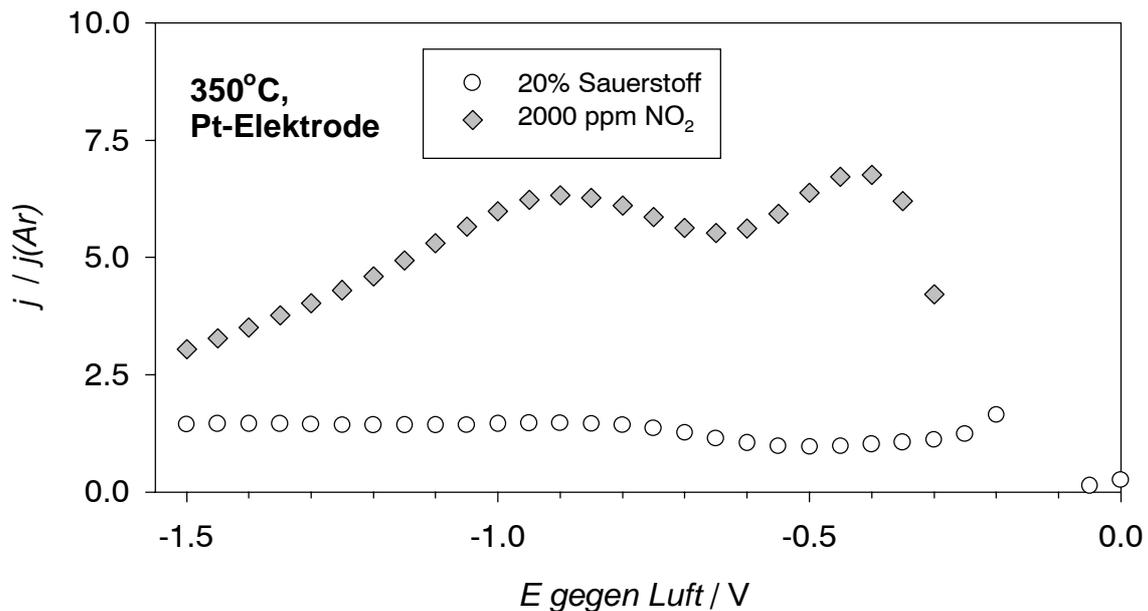


Abbildung 4.31: Verhältnis der Stromdichten in Sauerstoff- bzw. Stickstoffdioxid-haltiger Atmosphäre zur Stromdichte in befeuchteter Argon-Atmosphäre.

Der durch das Stickoxid bedingte Anstieg der Stromdichte im anodischen Bereich der Polarisationskurven läßt sich durch den Zerfall des NO_2 zum NO durch die Reaktion $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + 1/2 \text{O}_2$ in der Gasphase erklären. Das gebildete NO kann elektrochemisch wieder zu NO_2 oxidiert werden. Dies wird dadurch unterstützt, daß sich die in Abbildung 4.33 gezeigten Polarisationskurven in Gegenwart von NO_2 und NO stark ähneln.

Es sollte an dieser Stelle erwähnt werden, daß beim erstmaligen Einwirken von Stickstoffdioxid auf die Elektrode ein deutlicher Rückgang der Stromdichten beobachtet wird. Auf diesen Effekt wird näher in Abschnitt 4.2.8 eingegangen.

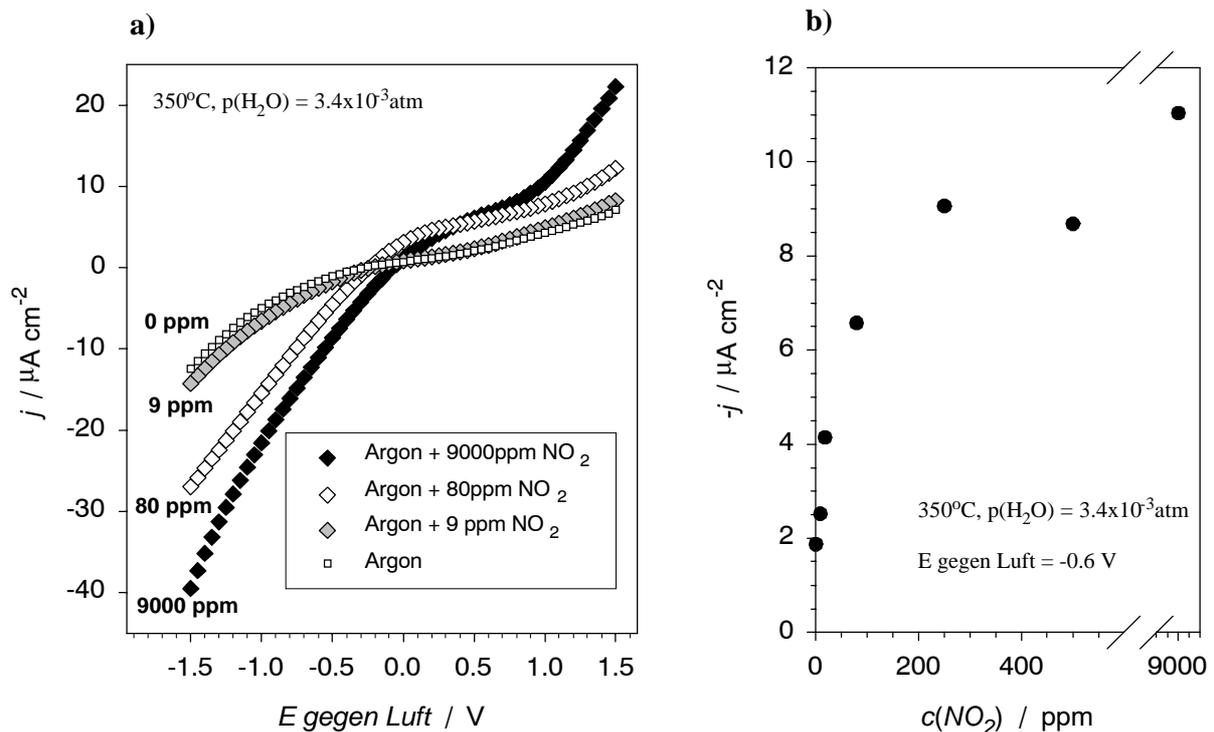


Abbildung 4.32: Elektrochemisches Verhalten von Stickstoffdioxid in unterschiedlichen Konzentrationen an Platinelektroden a) Polarisationskurven, b) Konzentrationsabhängigkeit bei konstantem Potential

Abbildung 4.32a zeigt Polarisationskurven, die bei unterschiedlichen Konzentrationen von NO_2 aufgenommen wurden. Abbildung 4.32b stellt die Konzentrationsabhängigkeit der Stromdichte bei konstantem Potential dar. Es wurde ein Potential von -0.6 V gegen Luft gewählt, um einen möglichst geringen Einfluß der Reduktion des Sauerstoffs 2.93 und einen möglichst großen Meßeffect durch die Reduktion des Stickoxids zu erzielen (siehe Abbildung 4.31). Im kathodischen Teil der Polarisationskurven wächst die Stromdichte mit ansteigender Konzentration bis zu einer Konzentration von ca. 200 ppm an und geht dann in eine Sättigung über. Bei tiefen NO_2 -Konzentrationen unterscheidet sich die Polarisationskurve in 9 ppm NO_2 kaum noch von der in Argon. Dies bedeutet, daß die Nachweisgrenze eines amperometrischen Sensors mit gleichem Elektrodenmaterial und gleichem Elektrolyten diese Konzentration nicht unterschreiten könnte.

Der Einfluß elektronischer Überführung auf die Nachweisgrenze

Es soll im Folgenden diskutiert werden, wodurch die zuvor beschriebene Beschränkung der Nachweisgrenze für NO_2 zustande kommt. Wie in Abbildung 4.32b zu sehen ist, geht die Stromdichte in Argon nicht auf Null zurück, sondern es werden immer noch ca. 2 mA/cm^2 gemessen (bei -0.6 V gegen Luft). Würden in stickoxidfreier Atmosphäre geringere Stromdichten beobachtet, so ließen sich auch noch geringere Stickoxidkonzentrationen als ca. 10 ppm detektieren. Eine naheliegende Erklärung für diesen Stromfluß ist das Vorhandensein elektronischer Überführung. In Tabelle 4.6 sind bei verschiedenen Temperaturen in befeuchteter Argonatmosphäre gemessene Stromdichten aufgelistet. Es wurde wiederum die Stromdichte bei einem Potential von -0.6 V gegen Luft betrachtet⁷. Zum Vergleich sind aus

⁷ Da diese Werte an Proben gemessen wurden, die noch nicht einer stickoxidhaltigen Atmosphäre ausgesetzt waren, ist die Stromdichte bei 350°C höher als der Wert in Abbildung 4.32b.

elektronischen Leitfähigkeiten $\sigma_{h^{\bullet}}$ berechnete Stromdichten $j(h^{\bullet})$ angegeben, die nach $j(h^{\bullet}) = \frac{\sigma_{h^{\bullet}} \cdot U_{AE/GE}}{L}$ berechnet wurden ($L = \text{Probendicke}$). $U_{AE/GE}$ ist dabei die Spannung zwischen Arbeits- und Gegenelektrode, welche ebenfalls in Tabelle 4.6 aufgeführt ist. Die Leitfähigkeiten wurden aus den in Abschnitt 4.2.3 bestimmten Bulk- und Korngrenz-Leitfähigkeiten $\sigma_{h^{\bullet}}^*$ berechnet. Dabei wurde berücksichtigt, daß die Polarisationsmessungen in befeuchteten Argon-Atmosphären mit geringeren Sauerstoff-Partialdrücken $p(O_2)$ und vergleichsweise hohen Wasser-Partialdrücken durchgeführt wurden, während $\sigma_{h^{\bullet}}^*$ durch Experimente in trockenen reinem Sauerstoff bestimmt wurde. Für die Korrektur wurde daher folgende Beziehung verwendet:

$$\sigma_{h^{\bullet}} = \gamma \sigma_{h^{\bullet}}^* \left(\frac{p(O_2)}{1 \text{ atm}} \right)^{1/4}$$

mit $\gamma = \text{Verhältnis der Elektronenlöcher-Konzentration in befeuchteter und trockener Atmosphäre (siehe Abschnitt 4.2.4)}$.

Der Sauerstoff-Partialdruck $p(O_2)$ in der befeuchteten Argon-Atmosphäre war durch Leckage aus dem Gasraum der Referenzelektrode bestimmt. Mit einer Lambdasonde wurden Werte von ca. 10^{-3} atm gemessen.

Temperatur	$ j(-0.6 \text{ V}) $ befeuchtete Argon- Atmosphäre	$j(h^{\bullet})$ aus elektronischer Bulk- und Korngrenz- leitfähigkeit	$j(2\text{-Punkt})$ 2-Punkt-Messung an trockener Probe	$U_{AE/GE}$
250°C	0.15 $\mu\text{A cm}^{-2}$	3.5 $\mu\text{A cm}^{-2}$	0.17 $\mu\text{A cm}^{-2}$	1.7 V
350°C	7.9 $\mu\text{A cm}^{-2}$	13 $\mu\text{A cm}^{-2}$	5.6 $\mu\text{A cm}^{-2}$	1.7 V
450°C	100 $\mu\text{A cm}^{-2}$	460 $\mu\text{A cm}^{-2}$	41 $\mu\text{A cm}^{-2}$	1.5 V
500°C	77 $\mu\text{A cm}^{-2}$	550 $\mu\text{A cm}^{-2}$	4.7 $\mu\text{A cm}^{-2}$	0.78 V

Tabelle 4.6: Einfluß elektronischer Überführung auf die Stromdichte in Abwesenheit von Stickoxiden.

Die aus den Bulk- und Korngrenz-Leitfähigkeiten berechneten Stromdichten $j(h^{\bullet})$ sind deutlich größer als die bei den Polarisationsexperimenten in befeuchteter Argonatmosphäre gefundenen Werte. Dies kann durch den Einfluß eines elektronischen Elektrodenwiderstands erklärt werden. Um letzteres zu bestätigen, wurden zwei-Punkt-Gleichstrom-Messungen an trockenen Proben durchgeführt. Aus den Proben wurde dafür nach der in Abschnitt 3.2.4 beschriebenen Prozedur das Wasser entfernt. Die bei der Spannung $U_{AE/GE}$ ermittelten Stromdichten $j(2\text{-Punkt})$ sind ebenfalls in Tabelle 4.6 angegeben. Diese Werte stimmen bei 250°C und 350°C recht gut mit den Stromdichten aus den Messungen in befeuchteter Atmosphäre überein. Nur bei höheren Temperaturen sind die Stromdichten in befeuchteter Argon-Atmosphäre höher als $j(2\text{-Punkt})$. Dies kann durch Reduktion von Lecksauerstoff erklärt werden. Es kann damit als bestätigt angesehen werden,

daß die vergleichsweise hohen Stromdichten in Abwesenheit von Stickoxiden durch elektronische Überführung bedingt ist.

Polarisationsmessung in Kohlenmonoxid- und Wasserstoff-haltigen Atmosphären

Im Folgenden soll auf den für die Anwendung eines amperometrischen Sensors wichtigen Punkt der Querempfindlichkeit eingegangen werden. Abbildung 4.33 zeigt Polarisationskurven sowohl in den schon oben beschriebenen Atmosphären als auch in Kohlenmonoxid- bzw. Stickstoffmonoxid-haltigen Gasmischungen. Die Polarisationskurve in CO-haltiger Atmosphäre ist kaum von der in Argon gemessenen zu unterscheiden. Das heißt, es kann erwartet werden, daß ein entsprechender Sensor keine Querempfindlichkeit zum CO aufweist. In Gegenwart von NO wird ein deutlicher Anstieg der Stromdichten sowohl im kathodischen als auch im anodischen Bereich der Polarisationskurven beobachtet. Es wird ein ähnlicher Kurvenverlauf wie beim NO₂ beobachtet. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß geringe Mengen an Lecksauerstoff (aus dem Gas im Referenzelektrodenraum) mit dem NO zu NO₂ reagieren. Ein ähnlicher Vorgang wäre auch bei der Anwendung eines Sensors zu erwarten. In der Regel ist die Summe aus NO₂ und NO die relevante Meßgröße, da beide Gase in Gegenwart von Sauerstoff über die Gleichung $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + 1/2 \text{O}_2$ miteinander equilibrieren. Daher ist eine Querempfindlichkeit zum Stickstoffmonoxid als weniger kritisch zu werten. Unter den Versuchsbedingungen führte allerdings die Reduktion des NO bei gleicher Konzentration nur in etwa zur Hälfte des beim NO₂ beobachteten Anstiegs der Stromdichte.

Deutlich höhere Stromdichten als in den oben genannten Gasen lassen sich in Wasserstoff-haltigen Atmosphären erzielen. Abbildung 4.34 zeigt Polarisationskurven in einer Argon-/ Wasserstoffmischung im Vergleich mit in befeuchtetem Argon bzw. in befeuchteter Luft aufgenommenen Daten. Es ist nicht möglich, Austauschstromdichten nach Butler-Volmer (Gleichung 2.90) von der jeweiligen elektrochemischen Reaktionen in Argon, 20% Sauerstoff bzw. 5% Wasserstoff anzugeben. Dies liegt darin begründet, daß das Referenzpotential nicht thermodynamisch definiert ist und daß die logarithmische Auftragung der Stromdichten gegen das Potential keine linearen Verläufe liefert. Daher kann zu einem quantitativen Vergleich nur die Stromdichte bei einem konstanten Potential herangezogen werden. Die Stromdichte bei einem Potential von +1.5 V (gegen 5% Wasserstoff) ist in 5% Wasserstoff ca. um einen Faktor 30 höher als in Argon bzw. 20% Sauerstoff.

In Bezug auf die Sensoranwendung ist daher anzumerken, daß Wasserstoff zu einer großen Querempfindlichkeit führt. Dies läßt sich auch kaum durch Wahl eines geeigneten Potentials an der Arbeitselektrode umgehen, da sich in Anwesenheit von Wasserstoff kein ausgedehnter Potentialbereich findet, bei dem die Stromdichte ungefähr gleich Null ist.

Im Bereich hoher Potentiale (> ca. 0.5 V) beobachtet man, daß die Stromdichte linear mit dem Potential verläuft. Das läßt sich dadurch erklären, daß der Stromfluß durch den ohmschen Widerstand der Keramik limitiert wird. Dies ist möglich, da sich Arbeits- und Referenzelektrode auf entgegengesetzten Seiten der Keramikpille befinden. Die aus der Steigung der j(E)-Auftragung ermittelte Leitfähigkeit von $3.1 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ stimmt recht genau mit dem aus Vierpunktmessungen ermittelten Wert von $3.1 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (siehe auch Abschnitt 4.2.3) überein. Das heißt, es kann hier tatsächlich von einer Limitierung der Stromdichte durch die Leitfähigkeit der Keramik ausgegangen werden. Jedoch setzt diese Limitierung erst bei einem Potential von mehr als ca. 0.7 V ein.

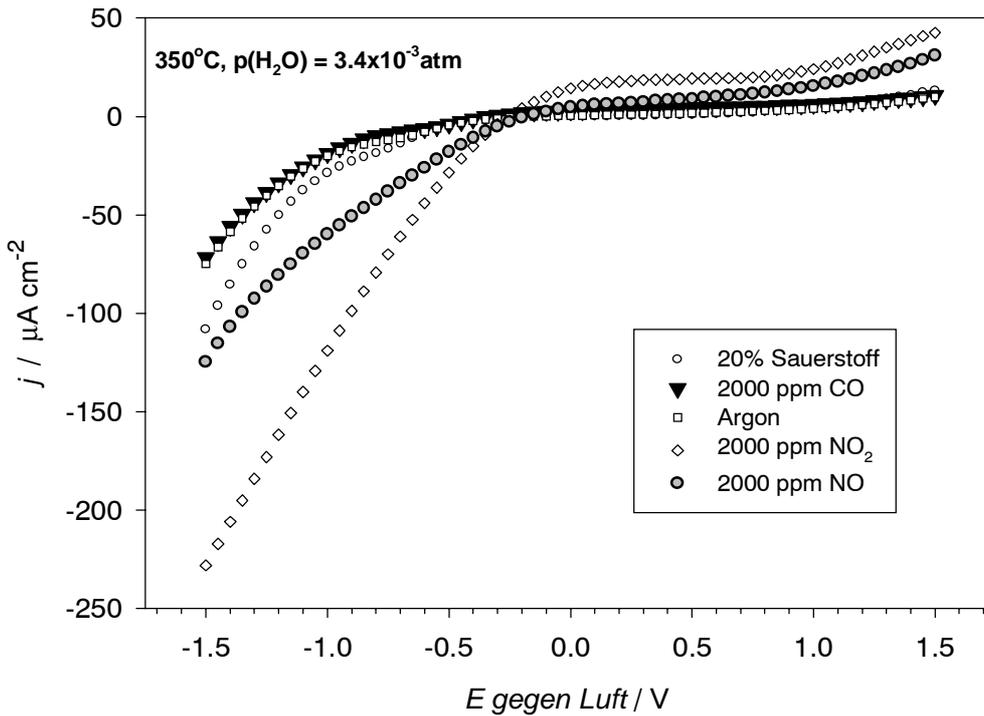


Abbildung 4.33: Vergleich von Polarisationskurven in Gegenwart der Gase CO, NO, NO_2 und O_2

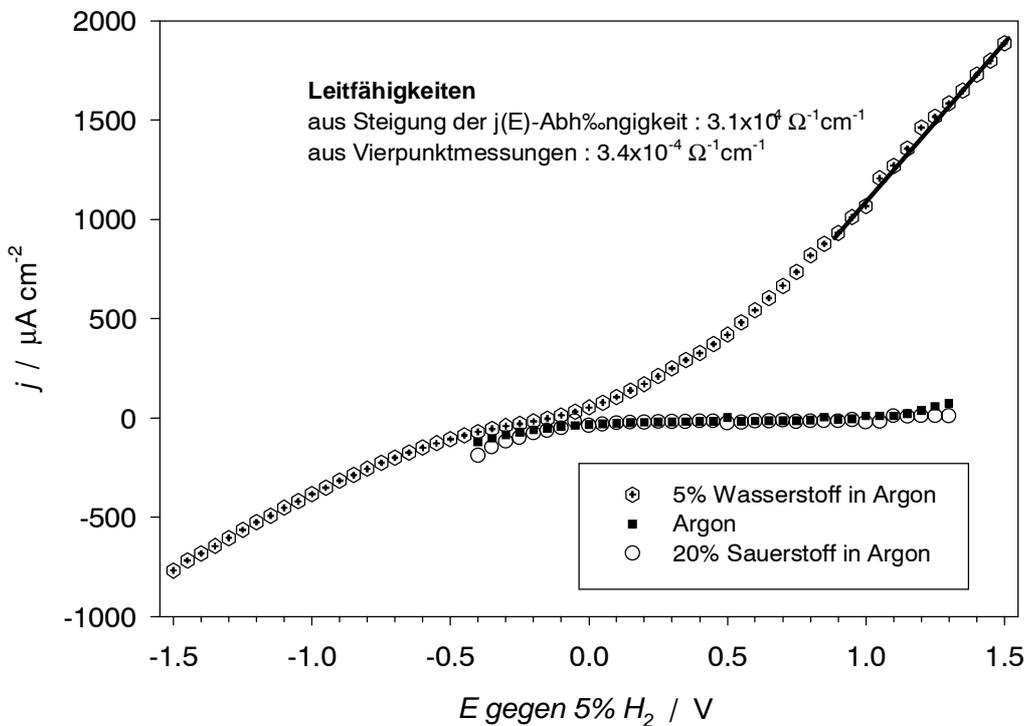


Abbildung 4.34: Polarisationskurven bei Verwendung von Platinelektroden in wasserstoffhaltiger Atmosphäre. Der Anstieg im anodischen Teil Polarisationskurve wird erst bei Potentialen von mehr als 0.7 V durch die Leitfähigkeit des Elektrolyten begrenzt

Der Einfluß des Wasser-Partialdrucks

Bei der praktischen Anwendung von Sensoren ist mit starken Schwankungen im Wasser-Partialdruck $p(\text{H}_2\text{O})$ des vermessenen Testgases zu rechnen. Da die Konzentration von protonischen Defekten in keramischen Protonenleitern sich mit dem Wassergehalt der umgebenen Atmosphäre ändert, ist zu überprüfen, ob sich dies auf das Polarisationsverhalten der Gaselektroden auswirkt.

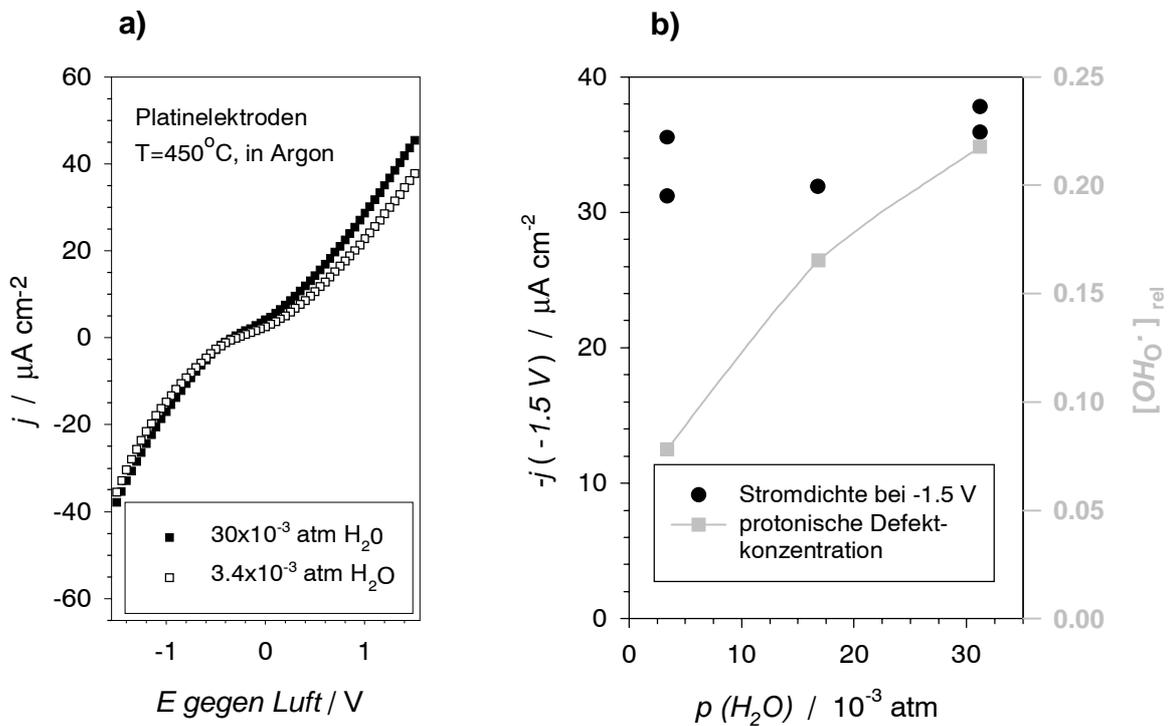


Abbildung 4.35: Einfluß des Wasser-Partialdrucks auf das Polarisationsverhalten in Argonatmosphären. a) Polarisationskurven bei unterschiedlichen Wassergehalten, b) Vergleich der durch unterschiedliche Wasser-Partialdrücke hervorgerufenen Variationen von kathodischer Stromdichte und protonischer Defektkonzentrationen

Die protonische Defektkonzentration erreicht bei tiefen Temperaturen schon bei geringen Wasser-Partialdrücken $p(\text{H}_2\text{O})$ eine Sättigung. Daher wurden Polarisationskurven bei der relativ hohen Temperatur von 450°C aufgenommen, um eine möglichst große Variation der protonischen Defektkonzentration zu erzielen. Diese Messungen werden in Abbildung 4.35 gezeigt. Als Beispiel wurden Polarisationskurven an Platinelektroden in reinem Argon vermessen. Abbildung 4.35a) zeigt zwei Polarisationskurven bei um einen Faktor 10 verschiedenen Wasser-Partialdrücken. Man erkennt, daß die beiden Kurven insbesondere im kathodischen Bereich fast identisch sind. In Abbildung 4.35b) ist die Stromdichte bei konstanten Potential gegen den Wasser-Partialdruck aufgetragen. Zum Vergleich sind zusätzlich die mit Gleichung 4.34 errechneten relativen (das heißt auf die Sättigungskonzentration $[S]$ bezogenen) protonischen Defektkonzentrationen $[\text{OH}_\text{O}^\bullet]_{\text{rel}}$ im Diagramm aufgetragen. Obwohl bei der Änderung des Wasser-Partialdrucks eine deutliche Variation der Protonenkonzentration erwartet wird, wird keine signifikante Variation der Stromdichte beobachtet. Es ist allerdings anzumerken, daß für eine endgültige Aussage über

den Einfluß des Wassergehaltes Untersuchungen bzgl. der Querempfindlichkeit bei allen relevanten Gasen (das heißt O_2 , NO_2 , NO , CO) durchgeführt werden müssen.

4.2.6 Polarisationsexperimente an Goldelektroden

Dieser Abschnitt befaßt sich mit dem Polarisationsverhalten von Goldelektroden in verschiedenen Gasatmosphären. Dabei ist insbesondere der Vergleich mit den Eigenschaften von Platinelektroden wichtig.

Abbildung 4.36 zeigt an Goldelektroden aufgenommene Polarisationskurven in verschiedenen Gasatmosphären. Obwohl die auf die Fläche normierte Dreiphasenlänge von $0.9 \mu m^{-1}$ bei der Goldelektrode in etwa der bei der Platinelektrode ($1 \mu m^{-1}$) entspricht, sind die beobachteten Stromdichten ca. um einen Faktor 5 geringer. Sonst weisen die Ergebnisse eine deutliche Ähnlichkeit mit denen auf, die zuvor an den Platinelektroden erhalten wurden. Es wird wiederum gefunden, daß die Stromdichten im kathodischen Bereich der Polarisationskurve in Gegenwart von Sauerstoff nur relativ schwach zunehmen. Die Zunahme durch NO_2 ist wesentlich stärker. Wie bei den Platinelektroden kann keine Reaktion auf das CO festgestellt werden, dagegen gibt es wiederum eine deutliche Reaktion auf NO . Im anodischen Bereich der Polarisationskurven bewirken sowohl NO als auch NO_2 einen Anstieg der Stromdichten. Es wurde wie bei Platinelektroden beim erstmaligen Einwirken von Stickstoffdioxid auf die Elektrode ein Rückgang der Stromdichten beobachtet.

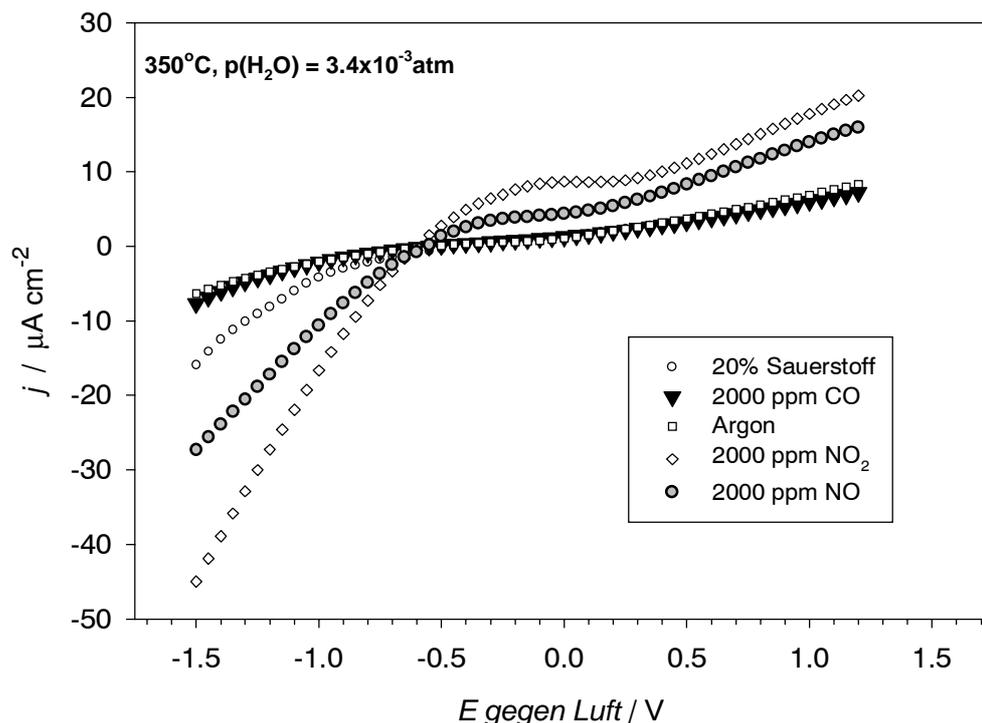


Abbildung 4.36: Polarisationskurven an Goldelektroden in verschiedenen Atmosphären

Daß für verschiedene Elektrodenmaterialien ähnliche Ergebnisse bzgl. der Reaktion auf Stickoxide bzw. Sauerstoff gefunden werden, deutet darauf hin, daß nicht das Elektrodenmaterial, sondern das Elektrolytmaterial für die Selektivität bzgl. des Stickoxids verantwortlich ist. Dies wird in Abschnitt 4.2.8 eingehender diskutiert.

Abbildung 4.37 zeigt in wasserstoffhaltiger Atmosphäre (5%) aufgenommene Polarisationskurven an Goldelektroden im Vergleich mit Polarisationskurven in 20%

Sauerstoff und reinem Argon. Der durch den Wasserstoff bedingte Anstieg der Stromdichte im anodischen Bereich ist vergleichsweise gering. Die erzielten Stromdichten sind um etwa zwei Größenordnungen geringer als die mit Platinelektroden erhaltenen. Dies ist mit der im Vergleich zum Gold größeren Tendenz des Platins zur dissoziativen Adsorption von Wasserstoff erklärbar /Gme39, Gme54/.

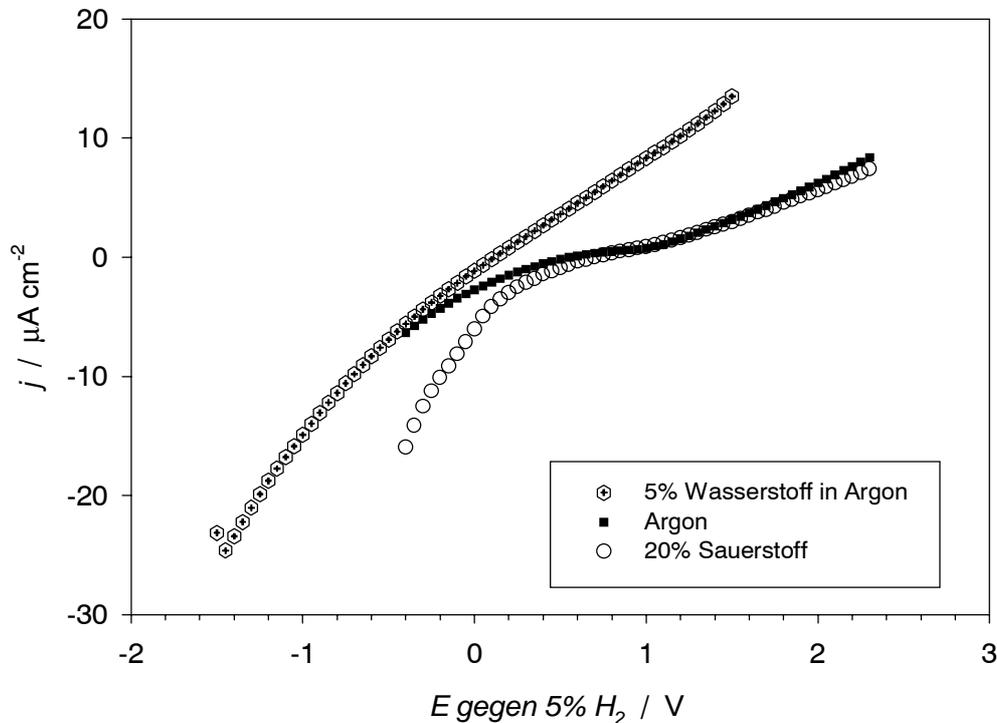


Abbildung 4.37: Polarisationskurven bei Verwendung von Goldelektroden in wasserstoffhaltiger Atmosphäre.

4.2.7 Bleibende Veränderungen der Elektrodeneigenschaften durch Stickoxide

Nach dem ersten Kontakt der Protonenleiterkeramik mit NO₂-haltiger Atmosphäre wurde ein bleibender Rückgang der Stromdichten beobachtet. In diesem Kapitel wird als Ursache des Effekts die Zersetzung einer Oberflächenschicht des BCN unter Bildung eines Erdalkalinitrats aufgezeigt. Dies ließ sich aus den Ergebnissen von thermogravimetrischen Untersuchungen und Infrarot-Messungen in diffuser Reflektion schließen. Der Zerfall des BCN in Stickoxid-Atmosphären kam bereits nach Bildung einer dünnen Produktschicht zum Erliegen. Die Zusammensetzung und Eigenschaften des Zersetzungsprodukts werden in Hinblick auf diese Beobachtung diskutiert.

Wie an der Polarisationskurve in Abbildung 4.38 zu sehen ist, ging die kathodische Stromdichte infolge der Einwirkung der Stickoxidatmosphäre ca. um einen Faktor 3 zurück. Der Rückgang war irreversibel und betraf sowohl für die Stromdichten in NO_x-haltiger Atmosphäre selbst als auch die in anderen Gasen. Nach einiger Zeit (ca. 3-4 h bei 350°C) in Stickoxidatmosphäre stellte sich ein stationärer Zustand ein, und es wurde kein weiterer Rückgang der Stromdichten mehr beobachtet.

Im Folgenden werden zunächst Ergebnisse thermogravimetrischer und infrarotspektroskopischer Analysen vorgestellt. Diese Analysen wurden an BCN-Proben

durchgeführt, die einer NO₂-haltigen Atmosphäre ausgesetzt worden waren. Diese Resultate sollen weiter unten interpretiert werden.

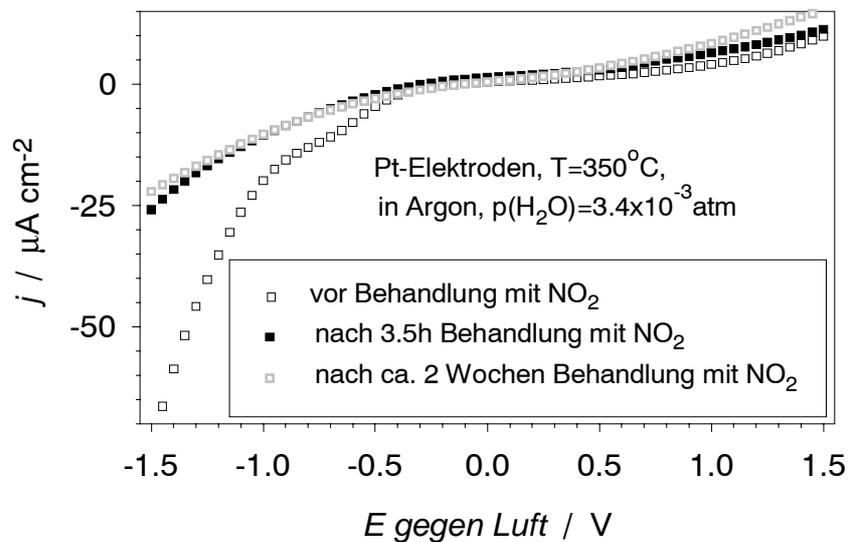


Abbildung 4.38: Bleibende Veränderung der Elektrodeneigenschaften nach dem Kontakt mit einer stickoxidhaltigen (2000 ppm) Atmosphäre

In Abbildung 4.39 sind in diffuser Reflexion aufgenommene Infrarotspektren einer BCN-Keramik dargestellt. Es sollte angemerkt werden, daß diese Methode ein oberflächen-selektives Verfahren ist. Es werden Spektren an der unbehandelten Probe und nach einer Behandlung mit einer NO₂-haltigen Atmosphäre gezeigt (350°C, 2000 ppm NO₂, p(H₂O) = 3.4x10⁻³ atm). Ferner sind Vergleichsspektren angegeben. Man erkennt, daß nach der NO₂-Behandlung zusätzliche Peaks bei 1355 cm⁻¹ und 1430 cm⁻¹ und ein Dip bei 1775 cm⁻¹, auftauchen. Diese stimmen mit den Literaturdaten für Bariumnitrat überein (1350 cm⁻¹, 1420 cm⁻¹ und 1770 cm⁻¹, /Nyq96/). Dagegen enthält das Spektrum der BCN-Keramik keinen Hinweis auf die Anwesenheit von Calciumnitrat. Dies ist aus dem Vergleich mit den Spektren eines Gemisches aus Bariumnitrat und Calciumnitrat (Molverhältnis wie im BCN 1:0.39) bzw. mit dem Spektrum des reinen Ca(NO₃)₂·xH₂O zu erkennen. Das Calciumnitrat sollte einen zusätzlichen Peak bei 1800 cm⁻¹ hervorrufen, der nicht beobachtet wird. Jedoch ist anzumerken, daß die Intensität dieses Peaks vom Hydratisierungsgrad des hygroskopischen Calciumnitrates abhängt. So ist der Peak beim Ca(NO₃)₂·4H₂O nur noch sehr schwach /Nyq96/. Der Wassergehalt an der Probenoberfläche ist experimentell kaum zu kontrollieren und es ist daher nicht vollständig auszuschließen, daß neben Bariumnitrat auch Calciumnitrat vorliegt.

Um weitergehende Informationen über das Verhalten von BCN gegenüber Stickoxidhaltigen Atmosphären zu erhalten, wurden Untersuchungen mit gekoppelter Thermogravimetrie/Infrarotspektroskopie durchgeführt. Dies sollte quantitative Aussagen über die Menge des umgesetzten BCN ermöglichen. Die verwendeten Pulverproben wurden zuvor für unterschiedlich lange Zeiten befeuchteter und NO₂-haltiger Luft ausgesetzt (siehe Abschnitt 3.2.5). Neben Wasser und CO₂ wurden auch NO bzw. NO₂ in den Infrarotspektren des Spülgases gefunden. Die Temperatur von ca. 400°C, bei der die Freisetzung von Stickoxiden einsetzt, ist niedriger als die mit dem gleichen Temperaturprogramm beobachtete Zersetzungstemperatur der reinen Nitrate des Bariums (560°C) oder des Calciums (520°C). Jedoch wurde gefunden, daß die Freisetzung von Stickoxiden aus Bariumnitrat schon bei tieferer Temperatur (470°C) einsetzt, wenn BCN in der Kugelmühle mit der Substanz

vermahlen wird. Die Stickoxidbildung ab ca. 400°C ist daher vereinbar mit der Zersetzung von fein verteiltem Barium- und Calciumnitrat auf BCN.

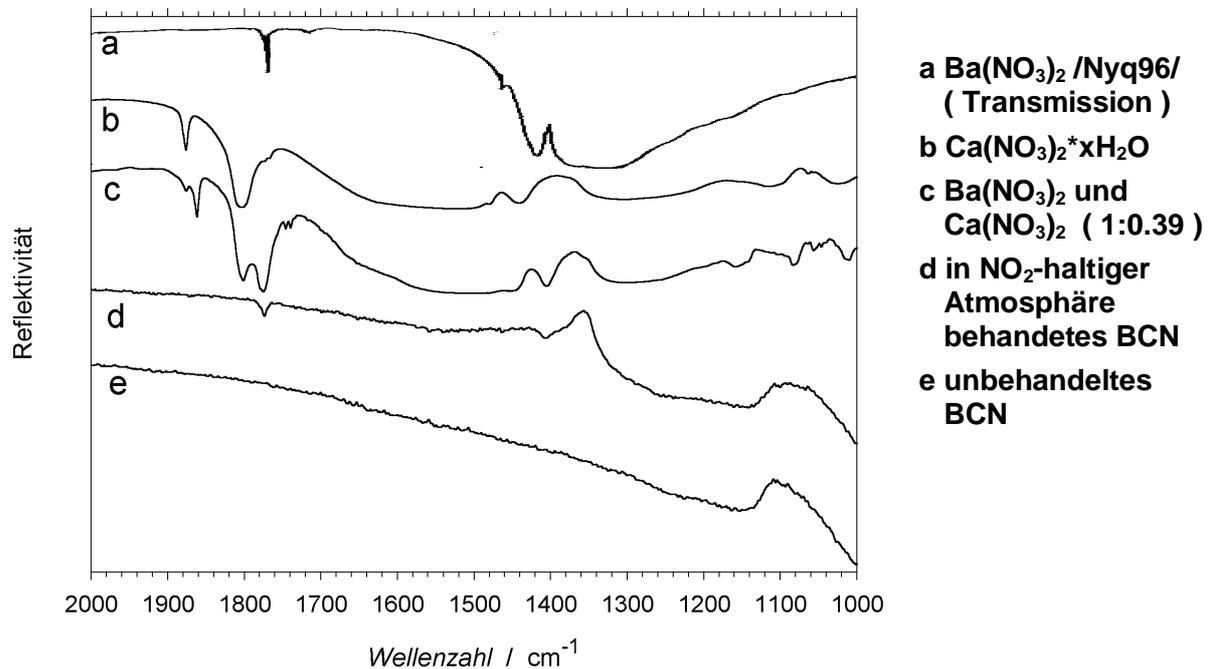


Abbildung 4.39: Infrarot-Reflektionsspektren von BCN bevor (e) und nachdem (d) die Keramik einer NO₂-haltigen Atmosphäre ausgesetzt war.

Bei der Auswertung der thermogravimetrischen Ergebnisse wurden die Massenverluste durch Wasser und Kohlendioxid mit Hilfe der Infrarotspektren vom Gesamt-Massenverlust abgezogen. Somit wurde für den Umsatz des BCN nur der durch die Freisetzung von NO₂ bzw. NO bedingte Massenverlust berücksichtigt. Für die thermische Zersetzung eines Erdalkali-Nitrats (Erd(NO₃)₂) während der TG-Messung kann folgende Reaktion zugrunde gelegt werden:



Der Umsatz U_{Zer} bei der Zersetzung des Ba(Ca_{0.39}Nb_{0.61})O_{2.91} durch die NO₂-haltige Atmosphäre errechnet sich aus den mit der TG bestimmten relativen Massenverlusten $\Delta m / m(\text{BCN})$ wie folgt:

$$U_{\text{Zer}} = \frac{\Delta m}{m(\text{BCN})} \times \frac{M(\text{BCN})}{2M(\text{NO}_2) + 1/2 M(\text{O}_2)} \quad (4.40)$$

wobei Δm = durch Freisetzung von Stickoxiden verursachter Massenverlust
 $m(\text{BCN})$ = Einwaage an BCN in der TG
 M = Molmasse der jeweiligen Substanz.

Es wird angenommen, daß nur Bariumnitrat entsteht, wenn BCN der Stickoxid-haltigen Atmosphäre ausgesetzt wird. Wie oben erwähnt wurde, liefern die Infrarotspektren keinen direkten Hinweis auf die Bildung von Calciumnitrat. Jedoch kann die Bildung der Substanz auch nicht vollständig ausgeschlossen werden. Sollte neben Barium auch Calciumnitrat

vorliegen, müßte der Umsatz mit einem Faktor 1 / 1.39 korrigiert werden. Dieser Fehler wird nicht als gravierend für die folgenden Betrachtungen eingeschätzt.

Tabelle 4.7 zeigt für verschieden lange Behandlungsdauern die mit der TG-Methode bestimmten Umsätze der Zersetzung durch die Stickoxidatmosphäre. Es fällt auf, daß der Umsatz des BCN vergleichsweise gering ist (unter einem Prozent) und daß auch nach langer Reaktionszeit (ein Monat) kein signifikanter Anstieg beobachtet wird. Es ist aufschlußreich, die mit Hilfe der spezifischen Oberfläche der untersuchten Pulver (aus der BET-Adsorption von N₂ bestimmt) abzuschätzen, wie tief die zersetzte Schicht in das BCN hereinreicht. Es wird angenommen, daß diese Reaktionsschicht homogen dick ist. Die auf die Länge einer BCN-Elementarzelle $a = 4.17 \times 10^{-10}$ m (aus Debye-Scherrer Aufnahmen von /Kre00/) normierte Tiefe der Reaktionsschicht L/a läßt sich nach

$$\frac{L}{a} = \frac{U_{\text{Zer}} a^2 N_A}{A_O M(\text{BCN})} \quad (4.41)$$

mit A_O = auf die Probenmasse normierte Oberfläche des Pulvers
 N_A = Avogadro-Konstante

errechnen. Wie aus Tabelle 3.1 zu ersehen ist, erreicht die Reaktionsschicht unabhängig von der Zeit der Behandlung mit NO₂-haltiger Luft nur die Dicke weniger Elementarzellen.

Zeit in NO ₂ -haltiger Atmosphäre	U_{Zer}	L/a
1d	5.1×10^{-3}	4.3
5d	5.3×10^{-3}	8.2
7d	3.2×10^{-3}	4.5
30d	4.2×10^{-3}	4.7

Tabelle 4.7: Umsatz der Zersetzung U_{Zer} von BCN durch eine Stickoxid-haltige Atmosphäre und abgeschätzte Tiefen der abreagierten Schicht L/a (normiert auf die Länge der Elementarzelle a).

Zusammenfassend läßt sich damit schließen, daß BCN unter den in einer NO₂-haltigen Atmosphäre gegenüber der Nitrat-Bildung instabil ist. Dies ergibt sich aus der Beobachtung der charakteristischen Banden des Ba(NO₃)₂ bei den IR-Reflektionsmessungen. Die bei der TG-Untersuchung beobachtete Freisetzung von NO₂ und NO und der beobachtete bleibende Rückgang der Stromdichten in den elektrischen Messungen sind vereinbar mit dieser Aussage. Die Beobachtung, daß der Rückgang der elektrischen Stromdichten nach kurzer Zeit zum Stillstand kommt, und der geringe Umsatz lassen jedoch den Schluß zu, daß die Zersetzungsreaktion nach der Abreaktion einer sehr dünnen Schicht (ca. 4-5 Elementarzellen) zum Erliegen kommt oder nur noch sehr langsam fortschreitet. Im Folgenden sollen zwei Erklärungen für die letztere Beobachtung diskutiert werden.

a) Es ist denkbar, daß die bei der Zersetzung entstehenden Produkte einen dichten Film bilden, der einen weiteren Zutritt von Stickoxid an das BCN verhindert. Dies erscheint jedoch unwahrscheinlich, da mit der Aufnahme von Nitrationen in die Substanz ein erheblicher Volumeneffekt eintreten muß. Als Produkte kommen die Substanzen Bariumnitrat, Nioboxid sowie Calciumoxid oder Calciumnitrat in Frage. Es kann damit gerechnet werden, daß Nb₂O₅ und CaO bzw. Ca(NO₃)₂ zusätzlich noch eine gewisse

Menge an Wasser aufnehmen. Unter Annahme einer idealen Mischung läßt sich für das angenommene Zerfallsprodukt ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 * 0.61 \text{Nb}_2\text{O}_5 * 0.39 \text{CaO}$) ein Molvolumen von $106 \text{cm}^3/\text{mol}$ abschätzen (errechnet über Dichten aus /Mer01/). Bedingt durch die Oxid-Hydrat-Bildung wird der tatsächliche Wert jedoch voraussichtlich noch höher liegen. Dieses Molvolumen ist mehr als doppelt so groß wie das des BCN von $44 \text{cm}^3/\text{mol}$ (erhalten aus der Gitterkonstante über Debye-Scherrer Aufnahmen von /Kre00/).

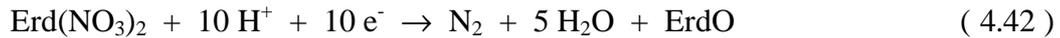
- b) Schober et al. /Schob00/ berichten, daß BCN in Wasser schon bei Raumtemperatur Barium- und Calcium-Kationen verliert. Die Autoren schließen, daß zunächst ein Oxid-Hydrat des Niobs zurückbleibt, welches sich im Anschluß in amorphes Nb_2O_5 und Wasser umwandelt. Bemerkenswert ist, daß diese Reaktion nicht zu auffälligen morphologischen Änderungen führt. Das entstehende Nioboxid-Hydrat bzw. mit Wasser vermischte Nioboxid hat offensichtlich ein ähnliches Volumen wie das zuvor vorhandene BCN. Es liegt nahe, daß bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten ein ähnlicher Vorgang des "Auslaugens" von Erdalkali-Ionen stattfindet.

Bei dem durch die Reaktion mit NO_2 entstandenen Produkten kann es sich - neben dem ausgelaugten Erdalkalinitrat - wiederum um ein Nioboxid-Hydrat handeln. Es erscheint jedoch aufgrund der IR-Ergebnisse wahrscheinlicher, daß das Produkt ein Mischoxid aus Calcium- und Nioboxid ist. Für CaNb_2O_6 sind thermodynamische Daten von Dneprova und Rezhukhina /Dne68/ bestimmt worden. Es läßt sich errechnen, daß die Verbindung bei der Versuchstemperatur von 350°C gegen die Zersetzung zum Nitrat stabil ist (freie Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r G^0 = +134 \text{kJ/mol}$). Als Ursache für das unterschiedliche Verhalten von Barium und Calcium ist die stärkere Tendenz des Bariums zur Nitrat-Bildung zu nennen (freie Enthalpien der Nitrat-Bildungs-Reaktion 4.39: $\Delta_r G^0(\text{Barium}) = 239 \text{kJ/mol}$, $\Delta_r G^0(\text{Calcium}) = 109 \text{kJ/mol}$, Daten aus /Bar73/). Interessant ist, daß CaNb_2O_6 Hydrate bildet, die in thermogravimetrischen Untersuchungen von Krylov und Alekseev /Kry55/ erst bei ca. 500°C vollständig entwässert wurden. Dies kann erklären, daß auch nach der Zersetzung der Oberfläche des Protonenleiters durch das Stickoxid keine vollständige Blockade der Protonenleitung eintrat. Das Molvolumen des angenommenen Produkts $0.61 \text{CaNb}_2\text{O}_6 * 0.39 \text{CaO}$ wird mit $28.2 \text{cm}^3/\text{mol}$ abgeschätzt und ist daher dem des BCN ähnlicher als das des unter a) angenommenen Produkts.

Es bleibt zu klären, ob die beobachtete Passivierung des BCN in Stickoxidatmosphären ausreicht, um das Material so lange vor dem Zerfall zum Nitrat zu schützen, daß ein technischer Einsatz in der Sensorik möglich ist.

4.2.8 Diskussion der Ursachen für die beobachtete Stickoxidselektivität

Es wurde bereits geschildert, daß die Polarisationsmessungen an Gold- und Platinelektroden zu sehr ähnlichen Ergebnissen führen (siehe Abschnitt 4.2.6). Es liegt daher nahe, daß die in dieser Arbeit beobachtete gute Stickoxidselektivität nicht auf das Elektrodenmaterial, sondern auf den Elektrolyten BCN zurückzuführen ist. Es erscheint weiterhin plausibel, daß dies in Verbindung mit der Bildung von Bariumnitrat auf dem Material steht. Kobayashi et al. /Kob00/ haben die elektrochemische Reduktion von Stickoxiden (NO in befeuchteter und O_2 -haltiger Atmosphäre) an dem perowskitischen Protonenleiter $\text{SrZr}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ untersucht. Dabei fanden sie, daß sich bei Verwendung von Platinelektroden keine deutliche Reduktion des Stickoxidgehalts erzielen ließ. Der elektrochemische Wirkungsgrad der NO -Reduktion ließ sich jedoch deutlich verbessern, indem ein Katalysator aus Strontiumoxid und Aluminiumoxid auf der Kathodenseite aufgebracht wurde. Als Produkt wurde durch Gaschromatographie Stickstoff identifiziert. Kobayashi et al. schlagen daher vor, daß das Erdalkali-Oxid ErdO gemäß folgender Reaktion reduziert wird:



Es kann aufgrund der Bildung von Bariumnitrat auf BCN als sehr wahrscheinlich angesehen werden, daß bei den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen ein ähnlicher Prozeß ablief. Dies läßt sich auch damit stützen, daß bei Temperaturen von mehr als 450°C in Anwesenheit von NO₂ nur noch ein vergleichsweise geringer Anstieg der Stromdichten gefunden wird (siehe Abbildung 4.30). Dies läßt sich dadurch erklären, daß das Bariumnitrat unter diesen Bedingungen nicht mehr gebildet wird. Mit Hilfe der thermodynamischen Daten aus /Bar73/ läßt sich für Ba(NO₃)₂ errechnen, daß die Substanz ab ca. 410°C zum NO und BaO zerfällt (2000 ppm NO, 10⁻³ atm O₂). Zu einem übereinstimmenden Ergebnis kommen auch Kobayashi et al. Sie finden, daß ab einer Temperatur von ca. 450°C der Wirkungsgrad der Stickoxid-Reduktion deutlich abnimmt und bei 500°C fast Null wird.

Abbildung 2.13 zeigt neben der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtspotentiale der Redoxreaktionen der gasförmigen Stickoxide auch die entsprechenden Werte für Reaktion 4.42 (im Falle des Bariumnitrats). Man erkennt, daß die Reduktion des Bariumnitrats aus thermodynamischer Sicht erst bei tieferen Potentialen als die Reduktion des Sauerstoffs erfolgt. Das heißt, daß die Verbesserung der Detektierbarkeit der Stickoxide durch die Nitratbildung nicht thermodynamisch bedingt ist. Vielmehr sollte der Effekt so interpretiert werden, daß der Zwischenschritt der Nitratbildung eine katalytische Aktivierung der elektrochemischen Reduktion der Stickoxide bewirkt. Die in Abschnitt 4.2.5 bzw. 4.2.6 diskutierte geringe Aktivität bezüglich der Sauerstoff-Reduktion bleibt von der Nitratbildung dagegen unbeeinflusst, so daß sich letztendlich eine Selektivitätssteigerung bezüglich der Stickoxide ergibt.

4.2.9 Mechanische Eigenschaften des Elektrolyten

Die mechanischen Eigenschaften des Elektrolyten BCN waren problematisch. Es wurde beobachtet, daß die Keramik nach einiger Zeit (ca. ein Monat) unter den Bedingungen der Polarisationsmessungen versprödete. Die Proben konnten dann leicht mit dem Finger zerbrochen werden oder zerfielen von selbst in wenige Millimeter große Bruchstücke.

Mögliche Ursachen für diese Probleme sind in dem hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Materials von 12.3x10⁻⁶ K⁻¹ /Tie99/ und in dem großen Volumeneffekt bei der Wasseraufnahme bzw. Abgabe zu finden (die Gitterkonstante ist bei vollständig beladenen BaCa_{0.39}Nb_{0.61}O_{2.91} um ca. 0.2% größer als im wasserfreien Zustand /Mon96/). Den wichtigsten Einfluß hat jedoch wahrscheinlich ein Effekt, der von Schober et al. /Schob99/ mittels TEM untersucht wurde. In den Korngrenzen des BCN bilden sich unter Einfluß von Wasserstoff Hohlräume, welche die mechanische Festigkeit der Keramik stark schwächen. Durch diesen Effekt kann auch die in dieser Arbeit gemachte Beobachtung erklärt werden, daß bei hohen kathodischen Stromdichten (das heißt bei H₂-Bildung) die Elektroden zusammen mit der obersten Schicht des BCN abplatzten. Es ist als wahrscheinlich anzusehen, daß auch eine langsame H₂-Bildung bei geringen Stromdichten das Material über längere Zeiträume schwächt.

4.2.10 Bewertung der Anwendbarkeit des BCN bzw. anderer perowskitischer Protonenleiter als Elektrolyt für amperometrische Sensoren

In diesem Abschnitt soll die technische Anwendbarkeit des BCN bzw. der perowskitischen Protonenleiter für die Sensorik von Stickoxiden diskutiert werden. Dabei wird insbesondere auf die Abgassensorik und der Detektion von Stickoxiden in der Umgebungsluft eingegangen.

Durch Verwendung des protonenleitenden Perowskites BCN als Elektrolyt ist es gelungen, Stickoxide selektiv gegenüber Sauerstoff und Kohlenmonoxid zu detektieren. Dies gestattet den relativ einfachen Aufbau amperometrischer Sensoren zur NO_x-Detektion ohne Verwendung zweier Pumpelektroden, welche beim gegenwärtig technisch umgesetzten Abgassensor-Prinzip /Som95/ benutzt werden. Die Stickoxidselektivität geht wahrscheinlich auf die oberflächliche Bildung von Erdalkalinitraten zurück. Dies begrenzt den Temperaturbereich, in dem die selektive Detektion von Stickoxiden gelingt, auf Temperaturen, bei denen noch Erdalkalinitrate existieren können. Diese sind kleiner als ca. 450°C. Eine zusätzliche Einschränkung stellt die Zunahme der elektronischen Überföhrungszahl dar, die bei hohen Temperaturen unakzeptabel große Werte annimmt. So wird bei 500°C eine elektronische Überföhrungszahl von ca. 20% erreicht.

Bei automobilen Anwendungen muß dies aufgrund von bei Vollastbedingungen möglichen höheren Abgastemperaturen von über 500°C zu Einschränkungen föhren. Typische Abgastemperaturen sind jedoch mit ca. 250°C bis 350°C deutlich geringer. Allerdings sollte angemerkt werden, daß dies für die derzeit wichtigste Anwendung - der Detektion eines Stickoxiddurchbruchs beim Speicherkatalysator - nicht ein großer Nachteil sein muß. Der Speicherkatalysator nimmt die Stickoxide ebenfalls in Form von Nitraten auf (insbesondere ist Bariumnitrat vorhanden). Dadurch kommt es oberhalb einer Temperatur von ca. 450°C auch dann zum Durchbruch von Stickoxiden, wenn die maximale Speicherfähigkeit des Katalysators noch nicht erschöpft ist /Fri99/. Der NO_x-Durchbruch ist damit schon an der Abgastemperatur erkennbar und der Stickoxidsensor liefert kaum noch eine zusätzliche Information. Problematisch könnte jedoch die Temperaturregelung eines solchen auf perowskitischen Protonenleitern basierenden Sensors sein: Es ist nur eine vergleichsweise geringe Temperaturdifferenz zur schwankenden Abgastemperatur vorhanden. Für Anwendungen bei der Detektion des atmosphärischen Stickoxidgehalts ist die Beschränkung auf Temperaturen von weniger als ca. 450°C kein technisches Problem.

Die erzielbare Nachweisgrenze wurde bei den Polarisationsmessungen auf ca. 10 ppm eingegrenzt. Dies ist für Anwendungen bei der Abgassensorik (Konzentrationsbereich ca. 50 ppm bis 2000 ppm) ausreichend. Zur Bestimmung des atmosphärischen Stickoxidgehalts (Konzentrationen in Städten ca. 10⁻³ ppm bis 10 ppm) ist dies jedoch zu gering. Wie in Abschnitt 4.2.5 diskutiert, ist eine Verringerung der elektronischen Leitfähigkeit Voraussetzung dafür, daß die Nachweisgrenze gesenkt werden kann. Dies ist jedoch nur durch Verwendung eines anderen Elektrolyten als BCN möglich.

Bei der praktischen Anwendung von BCN kann die thermodynamische Instabilität des Materials gegenüber der Zersetzung zum Nitrat problematisch werden. Allerdings kommt der Zerfall des Materials, wie in Abschnitt 4.2.7 geschildert, nach kurzer Reaktionszeit durch einen kinetischen Effekt zum Erliegen. Ob dies ausreicht, um einen langzeitstabilen Sensor bauen zu können, müßte überprüft werden. Die mangelhafte mechanische Stabilität des Materials ist sehr wahrscheinlich auf die von Schober et al. /Schob99/ beschriebene Veränderung der Korngrenzen durch Wasserstoff zurückzuführen. Ob dies durch Maßnahmen wie Veränderungen der Präparationsprozedur oder durch gezieltes Dotieren der Korngrenzphasen abgestellt werden kann, müßte recht aufwendig untersucht werden.

Zusätzlicher Forschungsaufwand ist notwendig, wenn die Anwendung des Sensors eine abgetrennte Referenzelektrode mit konstantem Potential erfordert. Dies ist dann der Fall, wenn der flache Teil der Polarisationskurve des Sensors (in dem der Strom durch Gasdiffusion in der Diffusionsbarriere begrenzt ist) nicht ausreichend groß ist, so daß Schwankungen im Referenzpotential zum Verlassen dieses Bereichs führen können. Die von Oxidionenleitern bekannte Luftreferenz kann nicht ohne weiteres auf Protonenleiter übertragen werden. Bei Protonenleitern muß an der Referenzelektrode eine definierte Wasserstoffkonzentration vorliegen, die in Luft durch das Knallgasgleichgewicht $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$ definiert ist und daher vom schwankenden Wasser-Partialdruck abhängt. Weiterhin wurde gefunden, daß an Platin bzw. Silber-Platin-Elektroden auf BCN im verwendeten Temperaturbereich von 250°C bis 500°C kein thermodynamisch definiertes Potential eingestellt werden konnte (siehe Abschnitt 4.2.4). Wenn diese Probleme auftreten, können sie z. B. dadurch gelöst werden, daß eine gepumpte Referenz verwendet wird. Dies wurde von Katahira et al. /Kat00/ bereits für einen Wasserstoff-Sensor auf Basis eines perowskitischen Protonenleiters vorgeschlagen. Bei der gepumpten Referenz wird eine konstante Wasserstoff-Konzentration (100%) durch einen kontinuierlichen Pumpstrom bereitgestellt.

Zusammenfassend läßt sich die Einschätzung geben, daß die Verwendung des BCN für die amperometrische Detektion von Stickoxiden in der Technik zu erheblichen Problemen führen würde. Der Einsatz perowskitischer Protonenleiter in Kombination mit einer durch Bildung von Erdalkali-Nitraten erzielten Katalyse der Stickoxidreduktion ist jedoch ein Weg zu einem selektiven und im Aufbau vergleichsweise einfachen amperometrischen Sensor für Stickoxide. Die Erreichung dieses Ziels erscheint jedoch nur dann realistisch, wenn Elektrolytmaterialien mit höherer chemischer und mechanischer Stabilität und geringerer elektronischer Leitfähigkeit verfügbar sind.

4.2.11 Relevanz der Polarisationsmessungen für die Brennstoffzellenanwendung

Die Polarisationsmessungen in Sauerstoff- und Wasserstoff-Atmosphären können Hinweise in Bezug auf eine mögliche Brennstoffzellenanwendung des BCN liefern. Perowskitische Protonenleiter sind insbesondere für den Einsatz bei "mittleren Temperaturen" interessant, das heißt im Bereich oberhalb der Einsatztemperatur der Polymerbrennstoffzelle (ca. 80°C) und unterhalb der meist auf YSZ basierenden Hochtemperaturbrennstoffzelle (ca. 800°C-1000°C). Aus den in Abschnitt 4.2.5 gezeigten Polarisationsmessungen läßt sich ableiten, daß geringe Stromdichtezunahmen durch Sauerstoff im kathodischen Bereich zu sehr hohen Elektrodenwiderständen führen würden. Geht man von einer Wasserstoff-/Luft-Brennstoffzelle aus (thermodynamisch berechnete Potentialdifferenz ca. 1.1 V) und nimmt an, daß die Kathodenreaktion (Gleichung 2.93) den Stromfluß begrenzt, lassen sich aus den in Abschnitt 4.2.5 beschriebenen Polarisationskurven in Sauerstoff erzielbare Kurzschlußstromdichten abschätzen. Dabei wird die Differenz der Polarisationskurven in Argon und 20% Sauerstoff benutzt. Die so abgeschätzten Kurzschlußstromdichten betragen ca. 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ bei 350°C, bzw. ca. 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ bei 500°C. Zum Vergleich: Mit modernen Hochtemperaturbrennstoffzellen lassen sich bei Betriebsspannungen von 0.6 V - 0.9 V Stromdichten von bis zu 800 mA/cm^2 erzielen /Bad96/.

Auch wenn der kathodische Elektrodenwiderstand dominiert, ist der anodische Elektrodenwiderstand nicht zu vernachlässigen, wie die in Abschnitt 4.2.5 beschriebenen Polarisationsmessungen in Wasserstoff-haltigen Atmosphären zeigen. Erst bei relativ hohen Potentialen (> 0.7 V) war der Stromfluß durch die Leitfähigkeit des Elektrolyten kontrolliert. Trotz der Verwendung von Platinelektroden - die erfahrungsgemäß besonders "gute" Wasserstoffelektroden sind - konnte bei 350°C keine Reversibilität der Elektrode erzielt

werden. Es wäre bei dieser Temperatur auch auf der Anodenseite mit durch die Elektrodenkinetik bedingten Leistungs-Verlusten zu rechnen.

Die Entwicklung von Elektrodenmaterialien mit ausreichender katalytischer Aktivität - besonders auf der Kathodenseite - ist daher als vorrangige Aufgabe bei der Entwicklung von Brennstoffzellen auf der Basis perowskitischer Protonenleiter anzusehen.

5 ZUSAMMENFASSUNG

Chemische Diffusion von Sauerstoff in Zinndioxid

Resistive Sensoren vom Taguchi-Typ sind sehr verbreitet in der Sensorik redox-aktiver Gase. Das häufigste Basismaterial dieser Sensoren ist das Elektronen-leitende Zinndioxid. Ein großes Problem bei der Anwendung von Taguchi-Sensoren ist ihre Neigung zu Signaldrift. Als wichtigste Ursache hierfür werden Leitfähigkeitsänderungen infolge von Änderungen des Sauerstoffgehalts des SnO_2 angesehen. Diese gehen auf die Sauerstoffausbaureaktion zurück, bei der ein reguläres Oxidion O_O das Gitter verläßt und sich Leitungselektronen e' und Sauerstoffleerstellen $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ bilden: $\text{O}_\text{O} \rightleftharpoons \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} + 2e' + 1/2 \text{O}_2$. Der Transport dieser Defekte im Inneren des Materials erfolgt durch chemische Diffusion. Diese ist damit von großer Relevanz für das Drift-Verhalten der Taguchi-Sensoren. Bisher gibt es keine systematischen Untersuchungen zur Abhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten D^δ von der Temperatur, dem Sauerstoff-Partialdruck, dem Dotiergehalt des Kristalls und der kristallographischen Orientierung (tetragonale Rutilstruktur). Diese Aspekte sind von grundlegender Bedeutung für das Verständnis von Driftvorgängen beim Taguchi-Sensor und wurden daher in dieser Arbeit untersucht. Die Ergebnisse wurden abschließend im Kontext des Taguchi-Sensors bewertet.

Dafür wurden zunächst Leitfähigkeits-Relaxationsexperimente durchgeführt, bei denen an SnO_2 -Einkristallen nach einem plötzlichen Sprung im Sauerstoff-Partialdruck die Änderung der Leitfähigkeit in situ verfolgt wurde. Die Sprungantwort war wesentlich komplizierter als nach dem gängigen Defektmodell erwartet. Statt eines Relaxationsprozesses wurden 3 solche Vorgänge auf verschiedenen Zeitskalen beobachtet (siehe Abbildung 4.1). Für den schnellsten dieser Prozesse wurde ausgeschlossen, daß es sich um chemische Diffusion handelt. Dies geschah durch Betrachtung der Abhängigkeit der Leitfähigkeitsänderungen vom Sauerstoff-Partialdruck und der Probendicke. Da die anfängliche Leitfähigkeitsänderung bei dünneren Proben deutlich ausgeprägter war als bei dickeren Proben wurde geschlossen, daß es sich um einen Oberflächeneffekt handelt. Anhand der Sauerstoff-Partialdruckabhängigkeit und der Änderung des zeitlichen Verhaltens der Leitfähigkeit mit der Probendicke wurde der zweite Vorgang als der chemische Diffusion von Sauerstoff identifiziert. Der dritte Prozeß führte nach einem Wechsel im Sauerstoff-Partialdruck zu einer Änderung der Leitfähigkeit, die die gleiche Richtung wie die Änderung durch den Sauerstoff-Austausch bzw. die chemische Diffusion in der Probe hatte. Daraus ergab sich, daß die Gesamtänderung der Leitfähigkeit durch alle Relaxationsvorgänge deutlich größer war als nach einem einfachen defektchemischen Modell erwartet.

Um zu bestätigen, daß der zweite Relaxationsvorgang aus den Leitfähigkeitsmessungen tatsächlich der chemischen Diffusion ist, wurden als zusätzliche Methode ESR-Relaxationsexperimente verwendet. Bei diesen wurde nach einem Sprung im Sauerstoff-Partialdruck die Änderung des ESR-Signals eines redox-aktiven Dotierions (Fe_{Sn}' bzw. Mn_{Sn}^x) verfolgt. Durch diese Messungen konnte anhand der Abklingzeiten des Relaxationsvorgangs bestätigt werden, daß der 2. Prozeß bei der Leitfähigkeitsrelaxation der chemischen Diffusion ist. Wie bei den Leitfähigkeitsexperimenten wurde jedoch auch hier ein zusätzlicher Vorgang gefunden, der langsamer ist als die chemische Diffusion. Da die ESR-Methode ein über das gesamte Probenvolumen gemitteltes Signal liefert, läßt dies den Schluß zu, daß es sich nicht um einen Vorgang an der Oberfläche des Materials handelt (Dies war aus den Leitfähigkeitsexperimenten allein nicht abzuleiten.). Dieser langsamste Relaxationsvorgang muß daher auf eine Komplizierung der Defektchemie des Zinndioxids zurückgehen. Als Erklärung für diesen Effekt wurde vorgeschlagen, daß durch das Schottky-Gleichgewicht gebildete Zinnleerstellen $\text{V}_{\text{Sn}}^{\bullet\bullet}$ durch Abgabe von Elektronen nach

$V_{\text{Sn}}^{\prime\prime\prime} \rightleftharpoons V_{\text{Sn}}^{(4-v)\prime} + v e'$ die Konzentration an Leitungselektronen beeinflussen. Defektchemische Modelle auf Basis dieser Annahme zeigen, daß dieses Modell in der Lage ist, die Erhöhung der Sauerstoff-Partialdruckabhängigkeit der Leitfähigkeit durch den langsamsten Relaxationsprozeß zu erklären.

Es wurde keine deutliche Abhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten von der Dotierung oder von der Kristallorientierung gefunden. Die Temperaturabhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten D^δ ließ sich mit der Beziehung

$$D^\delta = \exp(-3.9 \pm 1.8) \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \exp\left(-\frac{(1.1 \pm 0.2)\text{eV}}{kT}\right)$$

beschreiben.

Ein wichtiger Aspekt der chemischen Diffusion von Sauerstoff in Oxiden ist der Einfluß interner redox-Reaktionen wie z. B. das Gleichgewicht zwischen Eisen(III) (Fe_{Sn}') und Eisen(II) (Fe_{Sn}''): $\text{Fe}_{\text{Sn}}' + e' \rightleftharpoons \text{Fe}_{\text{Sn}}''$. Solche Reaktionen können die chemische Diffusion des Sauerstoffs verlangsamen (Trappingeffekt). Um dies für den Fall des SnO_2 zu untersuchen, wurde ein Modell erstellt, daß die Abhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten von der Elektronenkonzentration in dem Material beschreibt. Dabei wurde das "konventionelle" Modell der Defektchemie des SnO_2 verwendet, in welches das Sauerstoff-Einbaugleichgewicht und Trapping-Gleichgewichte redox-aktiver Dotierionen eingehen. Es mußten zunächst Gleichgewichtskonstanten relevanter redox-Gleichgewichte ermittelt werden. Dafür kam eine kombinierte ESR- und Leitfähigkeits-Methode zum Einsatz. Für die Standardwerte der freien Enthalpien der Trappinggleichgewichte wurden bei einer Temperatur von 800°C folgende Werte ermittelt: $\text{Fe}_{\text{Sn}}' / \text{Fe}_{\text{Sn}}''$: 0.35 eV, $\text{Mn}_{\text{Sn}}^x / \text{Mn}_{\text{Sn}}'$: 0.76 eV, $\text{Cr}_{\text{Sn}}^x / \text{Cr}_{\text{Sn}}'^5$: 0.86 eV (Die freie Standardenthalpie der Trappinggleichgewichte kann auch als Abstand der jeweiligen Störstellen zum Leitungsband betrachtet werden.). Basierend auf diesen Werten wurde eine deutliche Abhängigkeit des chemische Diffusionskoeffizienten von der Konzentration der Leitungselektronen berechnet. Das Ergebnis dieser Rechnung wurde mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Bei einer Reihe von Relaxationsmessungen, in denen der Sauerstoff-Partialdruck über einen weiten Bereich (7×10^{-17} atm bis 1 atm, 800°C) variiert wurde, ließ sich keine signifikante Abhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten von der Elektronenkonzentration beobachten. Dieses Ergebnis stand daher im Widerspruch zu dem numerischen Modell. Auch diese Beobachtung weist darauf hin, daß für die Beschreibung der Defektchemie des SnO_2 Sauerstoffleerstellen, Leitungselektronen und Dotierionen nicht allein ausreichen. Diese Unabhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten von der Elektronenkonzentration kann wiederum durch die oben erwähnte redox-Aktivität der Zinnleerstellen erklärt werden.

Die ermittelte Temperaturabhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten wurde verwendet, um chemische Diffusionskoeffizienten bei typischen Arbeitstemperaturen von Taguchi-Sensoren vorherzusagen. Es ist allerdings zu berücksichtigen, daß in der Technik verwendete Taguchi-Sensoren sich in aller Regel in Art und Konzentration der verwendeten Dotierstoffe von den in dieser Arbeit verwendeten Einkristallen unterscheiden. Legt man jedoch zugrunde, daß die in dieser Arbeit gemessenen chemischen Diffusionskoeffizienten von der Konzentration an Leitungselektronen und dem Gehalt an redox-aktiven Verunreinigungen unabhängig sind, so läßt sich schließen, daß die in dieser Arbeit ermittelten chemischen Diffusionskoeffizienten die Untergrenze der bei anderen Dotiergehalten möglichen Werte darstellen. Durch eine Abschätzung mit Hilfe der Beziehung $\tau = L_c^2 / 2D^\delta$ lassen sich somit für Taguchi-Sensoren Mindestwerte für charakteristische Zeiten τ von Driftprozessen angeben (L_c = charakteristische Länge, in diesem Fall z.B. der Radius der SnO_2 -

Körner im Sensor). Man muß dafür annehmen, daß die chemische Diffusion des Sauerstoffs geschwindigkeitsbestimmend für den Driftvorgang ist. Jedoch sind die so gefundenen charakteristischen Zeiten wesentlich geringer als in der Literatur angegebene Werte für reale Driftvorgänge an Taguchi-Sensoren. Dies läßt sich dadurch erklären, daß nicht die chemische Diffusion geschwindigkeitsbestimmend für den Sauerstoffaustausch des Sensor-Materials ist, sondern die Oberflächenaustauschreaktion, durch die Sauerstoff zwischen der Oberfläche des Materials und der Gasphase ausgetauscht wird.

Protonenleitende Perowskite als Elektrolyte für amperometrische Stickoxidsensoren

Amperometrische Sensoren bestimmen die Konzentrationen von Gasen anhand von Strömen, die durch elektrochemische Reaktionen hervorgerufen werden. Im zweiten Teil der Arbeit wurde die Verwendbarkeit von perowskitischen Protonenleitern für den Einsatz als Elektrolyt in amperometrischen Sensoren untersucht. Es wurden zunächst ein Bariumcerat $\text{Ba}(\text{Y}_{0.15}\text{Ce}_{0.85})\text{O}_{2.93}$, ein Bariumstannat $\text{Ba}(\text{Y}_{0.33}\text{Sn}_{0.66})\text{O}_{2.84}$, ein Bariumzirkonat $\text{Ba}(\text{Y}_{0.1}\text{Zr}_{0.9})\text{O}_{2.95}$ und ein Barium-Calcium-Niobat $\text{Ba}(\text{Ca}_{0.39}\text{Nb}_{0.61})\text{O}_{2.91}$ (BCN) als Elektrolyt in Betracht gezogen. Das Bariumcerat und Bariumstannat waren jedoch wegen ihrer mangelnden chemischen Stabilität gegen Luft nicht geeignet. Das Bariumzirkonat war wegen seiner Sprödigkeit nicht ausreichend handhabbar. Somit wurde das Barium-Calcium-Niobat ausgewählt, da dieses Material an Luft stabil ist und bessere mechanische Eigenschaften als das Bariumzirkonat hat.

Über den Einfluß von Korngrenzen auf die elektronischen und protonischen Leitfähigkeiten einer BCN-Keramik war bisher wenig bekannt. Dies ist jedoch von Bedeutung für die Verwendung des Materials als Elektrolyt für Festkörpersensoren und für andere Anwendungen, da elektronische Überführung die elektrochemische Zelle "kurzschließt". Mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen nach der Vierpunktmethode wurde gefunden, daß die protonische Leitfähigkeit durch die Korngrenzen stark vermindert wurde (Bulkleitfähigkeit bei 250°C : $8.8 \times 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, Gesamtleitfähigkeit aus Korngrenzen und Bulk: $8.6 \times 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$). Die elektronische Leitfähigkeit wurde jedoch kaum verändert. Die Korngrenzen steigern damit die elektronische Überführungszahl über den Wert, der aus Messungen von Bulk-Eigenschaften des Materials erwartet wird. Es wurde gefunden, daß bei einer Temperatur von ca. 500°C die elektronische Überführungszahl ca. 20% annimmt. Das Material ist dann eher als gemischter Leiter anzusehen und dürfte bei dieser Temperatur kaum noch als Festkörperelektrolyt verwendbar sein.

Es wurden Polarisationsmessungen in verschiedenen Atmosphären (befeuchtete Argon-Atmosphäre, sowie O_2 , CO -, NO -, NO_2 -haltige Atmosphären) durchgeführt. Dabei wurde gefunden, daß sich mit Platin- und Gold-Elektroden auf BCN Stickoxide selektiv reduzieren lassen. Die Selektivität der NO_2 -Detektion an Platinelektroden ist temperaturabhängig. Bei Temperaturen von 350°C und darunter lassen sich hohe Selektivitäten erzielen. Bei höheren Temperaturen gehen diese deutlich zurück. Bei Anwesenheit von Stickstoffmonoxid wird ähnlich wie beim NO_2 eine Reduktionsreaktion beobachtet. Als wahrscheinliche Ursache für die Stickoxidselektivität wurde die oberflächliche Zersetzung des BCN unter Bildung von Nitraten angeführt. Es konnte keine detektierbare Reduktion oder Oxidation von Kohlenmonoxid festgestellt werden. Eine starke Querempfindlichkeit wird jedoch gegenüber Wasserstoff gefunden. Diese ist erwartungsgemäß an Platinelektroden stärker als an Goldelektroden.

Als schwierig hat sich die Bereitstellung eines thermodynamisch definierten Referenzpotentials erwiesen. Wie EMK-Messungen an Konzentrationszellen mit Platinelektroden zeigten, wurde sowohl in Wasserstoff- als auch in Sauerstoff-Atmosphären Abweichungen von der Nernst-EMK gefunden. Die Abweichungen waren im Falle der Sauerstoff-Atmosphäre größer als bei Wasserstoff-Konzentrationszellen. Die Abweichungen waren zu

groß, um durch elektronische Überführung oder den thermoelektrischen Effekt erklärbar zu sein und wurden daher auf zusätzliche potential-einstellende Reaktionen unbekannter Natur zurückgeführt. Dies ist nicht überraschend, wenn man bedenkt, daß bei den Polarisationsmessungen nur eine geringe elektrochemische Aktivität des Sauerstoffs gefunden wird. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Polarisationsmessungen war dieses Ergebnis jedoch nicht problematisch, da gefunden wurde, daß eine Platin-Luft-Referenzelektrode eine hinreichend reproduzierbares Potential lieferte, um für Messungen geeignet zu sein.

Die chemische und mechanische Stabilität des BCN hat sich als gering erwiesen. So versprödete das Material nach längerer Verwendung. Als Ursache für diesen Effekt wurde die von Schober et al. untersuchte Hohlraumbildung in den Korngrenzen des Materials diskutiert. Dieser Effekt wird durch gasförmigen Wasserstoff ausgelöst. Außerdem war BCN nicht thermodynamisch stabil gegenüber der Zersetzung zum Erdalkali-Nitrat. Es wurde allerdings beobachtet, daß diese Reaktion nach der Bildung einer sehr dünnen Reaktionsschicht (ca. 5-10 Elementarzellen) nur noch sehr langsam voranschreitet. Ob diese Passivierung ausreicht, um die technische Nutzbarkeit des BCN für die Stickoxidsensorik zu gewährleisten, müßte eingehend geprüft werden.

Abschließend wird der Einsatz perowskitischer Protonenleiter in Kombination mit einer durch Bildung von Erdalkali-Nitraten erzielten Katalyse der Stickoxidreduktion als ein aussichtsreicher Weg zu einem selektiven und im Aufbau vergleichsweise einfachen amperometrischen Sensor für Stickoxide bewertet. Zur technischen Umsetzung dieses Ziels sind jedoch Elektrolytmaterialien mit verbesserten Eigenschaften gegenüber dem Barium-Calcium-Niobat notwendig. Wichtig sind dabei vor allem eine höhere chemische und mechanische Stabilität sowie geringere elektronische Leitfähigkeiten.

LITERATUR

- /Alb96/ G. Alberti, F. Cherubini, R. Palombari, Amperometric Solid-State Sensor for NO and NO₂ based on Protonic Conduction, *Sensors and Actuators B*, 37 (1996) 131-134
- /Adv80/ G.N. Advani et al., Oxygen Vacancy Diffusion in SnO₂-Thin Films, *Int. J. Electronics*, 48 (1980) 403-411
- /Aki96/ M. Akiyama et al., Characterisation and Control of Adsorbates of Nitrogen Mono-Oxide on Tin Dioxide Surface, *Denki Kagaku*, 64 (1986) 1285-1292
- /Alt64/ S.A. Altschuler, B.M. Kosyrew, *Paramagnetische Elektronenresonanz*, Verlag Harry Deutsch, Zürich, 1964
- /Atk90/ P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 1. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1990
- /Bac00/ M. Backhaus, M-F. Trichet, Interfacial Chemistry at Metal Electrode- Oxide Electrolyte Contacts, Proceedings zu "Interfacial Kinetics and Elektrochemie", Schloß Ringberg, Tegernsee, 2000, *Solid State Ionics*, in press
- /Bad96/ S.P.S. Badwal, K. Foger, Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Review, *Ceramics International*, 22 (1996) 257-265
- /Bar73/ I. Barin, O. Knacke, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer Verlag, Berlin, 1973
- /Bau76/ J.F. Baumard, Chemical Diffusivity of Oxygen in Oxygen Deficient Rutile for Compositions Close to TiO₂, *Solid State Comm.*, 20 (1976) 859-862
- /Bla99/ G. Blaustein, M.S. Castro, C.M. Aldao, Influence of Frozen Distributions of Oxygen Vacancies on Tin Oxide Conductance, *Sensors and Actuators B*, 55 (1999) 33-37.
- /Boh99/ H.G. Bohn et al., The High Temperature Proton Conductor Ba₃Ca_{1.18}Nb_{1.82}O_{9.8}. Part I. Electrical Conductivity, *Solid State Ionics* 117, (1999) 219-228
- /Car59/ H.S. Carslaw, J.C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, 2.Auflage, Clarendon Press, Oxford (UK), 1959
- /Cha80/ S.-C. Chang, Oxygen Chemisorption on Tin Dioxide: Correlations Between Electrical Conductivity and EPR-Measurements, *J. Va. Sci. Technol.*, 17 (1980) 366- 369
- /Eni82/ D. Enim, Small Polarons, *Physics Today*, 35,6 (1982) 34-40
- /Den97/ I. Denk, F. Noll, J. Maier, In Situ Profiles of Oxygen Diffusion in SrTiO₃: Bulk Behavior and Boundary Effects, *J. Am Ceram. Soc.*, 80 (1997) 279-285
- /Dne68/ V.G. Dneprova, T.N. Rezukhina, Thermodynamic Properties of some Calcium

Niobates, Dokl. Akad. Nauk USSR, 178 (1968) 135-142 (russisch), siehe auch: Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, System Nr. 49, Teil B3, Niob, VCH, Weinheim/Bergstr., 1957

- /Du96/ Y. Du, A.S. Nowick, Galvanic Cell Measurements on a Fast Proton Conducting Complex Perovskite Electrolyte, Solid State Ionics, 91 (1996) 85-91
- /Dus88/ Y. Dusausoy, R. Ruck, J.M.Gaite, Study of the Symmetry of Fe³⁺ Sites in SnO₂ by Electron-Paramagnetic Resonance, Phys.Chem. Minerals, 15 (1988) 300-303.
- /End96/ H.E. Endres et al., A Thin-Film SnO₂ Sensor System For Simultaneous Detection of CO and NO₂ with Neural Signal Evaluation, Sensors and Actuators B, 35-36 (1996) 353-357
- /Fon71/ C.G. Fonstad, R.H. Rediker, Electrical Properties of High-Quality Stannic Oxide Crystals, J. Appl. Phys, 42 (1971) 2911-2918
- /Fre90/ C.M. Freeman, C.R.A. Catlow, Computer Modelling Study of Defect and Dopant States in SnO₂, J. Solid State Chem., 85 (1990) 65-75
- /Fri99/ E. Fridell et al., NO_x-Storage in Barium-Containing Catalysts, Journal of Catalysis, 183 (1999) 196-209
- /Fro64/ W.H. From, P.B. Dorain, C. Kiguchi, Hyperfine and Superhyperfine Structure of Manganese in SnO₂, Phys. Rev. A, 135 (1964) A710-A714
- /Ges99/ U. Gesenhues, T. Rentschler, Crystal Growth and Defect Structure of Al³⁺-Doped Rutile, Journal of Solid State Chemistry, 143 (1999) 210-218
- /Ghi92/ G. Ghiotti, A. Chiorino, W.X. Pan, L. Marchese, A Comparative-Study of SnO₂ and CrO_x/SnO₂ Powders - Their Microstructures and their Different Response To CO, NO, H₂ and CH₄ Atmospheres, Sensors and Actuators B, 7 (1992) 691-699.
- /Gme39/ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, System Nr. 68, Teil C1, Platin, VCH, Weinheim/Bergstr., 1939
- /Gme54/ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, System Nr. 62, Gold, VCH, Weinheim/Bergstr., 1954
- /Gme72/ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, System Nr. 46, Teil C1, Zinn, VCH, Weinheim/Bergstr., 1972
- /Gol81/ I.B. Goldberg, Specialist Periodical Report, Electron Spin Resonance, The Royal Society of Chemistry, London, Vol. 6, Seiten 1-23, 1981
- /Göp89/ W. Göpel, K. Schierbaum, H.-D. Wiemhöfer, J. Maier, Defect Chemistry of Tin(IV)-Oxide in Bulk and Boundary-Layers, Solid State Ionics, 32/33 (1989) 440-443
- /Göp91/ W. Göpel, K.-D. Schierbaum in: Sensors - A Comprehensive Survey, Band 2, Teil I, Ed. W. Göpel et al., VCH, Weinheim, 1991

- /Gut99/ U. Guth, Universität Greifswald, persönliche Kommunikation mit R. Merkle
- /Han58/ M. Hansen, K. Anderko, Constitution of Binary Alloys, Second Edition, McGraw-Hill, New York, 1958
- /Har74/ H.-D. Hardt, Die periodischen Eigenschaften der chemischen Elemente, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1974
- /Har88/ P.G. Harrison, M.J. Willett, The Mechanism of Operation of Tin(IV) Oxide Carbon Monoxide Sensors, Nature 332 (1988) 337-339
- /He97/ T. He, K.D. Kreuer, Yu. M. Baikov, J. Maier, On the Properties of a Proton Conducting Ca-Doped Ba₃(CaNb₂)O₉ Single Crystal, Proc. 5th Int. Symp. SOFC, Aachen, Germany, June 1997
- /Hel76/ B. Thiel, R. Helbig, Growth of SnO₂ Single-Crystals by a Vapour Phase Reaction Method, J. Crystal Growth, 32 (1976) 259-264
- /Hel95/ W. Hellmich et al., The Kinetics of Formation of Gas-Sensitive RGTO-SnO₂ Films, Thin Solid Films 263 (1995) 231-237
- /Hik92/ H. Hikita et al., Analytical Determination of the Local Oxygen Structure around Cr³⁺ in SnO₂ Rutile-Type Crystals by Use of Electron Paramagnetic Resonance, Phys. Rev., 46 (1992) 14381-14386
- /Hol85/ A.F. Hollemann, E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.-100. Auflage Walter de Gruyter Verlag, Berlin, 1985
- /Hou67/ S.L. Hou, R.W. Summit, R.F. Tucker, Electron Paramagnetic Resonance and Optical Spectra of Cr³⁺ in SnO₂ Single Crystals, Phys. Rev., 154 (1967) 258-265
- /Huh88/ J.E. Huheey, Anorganische Chemie, De Gruyter, Berlin/New York, 1988
- /Igu72/ E. Igushi, K. Yajima, Diffusion of Oxygen Vacancies in Reduced Rutile, J. Phys. Soc. Japan, 32(1972) 1415-1421
- /Ino95/ T. Inoue, Metal Oxide Semiconductor NO₂ Sensor, Sensors and Actuators B, 24-25 (1995) 388-391
- /Iwa91/ H. Iwahara et al., Nernstian Hydrogen Sensor Using a BaCeO₃-Based, Proton-Conducting Ceramics Operative at 200°C-900°C, J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 295-299
- /Jam01/ J. Jamnik, J. Maier, Generalized Equivalent Circuits for Mass and Charge Transport: Chemical Capacitance and its Implications, Phys. Chem. Chem. Phys., 2 (2001) 1668-1678
- /Jon91/ T.A. Jones, A. Walsh, in: Sensors - A Comprehensive Survey, Band 2, Teil I, Ed. W. Göpel et al., VCH, Weinheim, 1991
- /Kai72/ H. Kaiser, Zur Definition von Selektivität, Spezifität und Empfindlichkeit von

Analysenmethoden, Fresenius Z. analyt. Chem., 260 (1972) 252

- /Kat00/ K. Katahira et al., A Solid Electrolyte Steam Sensor With an Electrochemically Supplied Hydrogen Standard Using Proton-Conducting Oxides, Sensors and Actuators B, 67 (2000) 189-193
- /Kis99/ V.V. Kissine, S.A. Voroshilov, V.V. Sysoev, A comparative study of SnO₂ and SnO₂: Cu Thin Films for Gas Sensor Applications, Thin Solid Films, 348 (1999) 304-311
- /Kle91/ M. Kleitz et al. in: Sensors - A Comprehensive Survey, Band 2, Teil I, Ed. W. Göpel et al., VCH, Weinheim, 1991
- /Kob00/ T. Kobayashi et al., Reduction of Nitrogen Oxide by Steam Electrolysis Cell Using a Protonic Conductor SrZr_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-α} and the Catalyst Sr/Al₂O₃, Solid State Ionics, 134 (2000) 241-247
- /Koc63/ H. Koch, Zum optischen Verhalten halbleitender Zinndioxydschichten im nahen Ultrarot bei Zimmertemperatur, Phys. Stat. Sol., 3 (1963) 1619-1628
- /Kre99/ Aspects of the Formation and Mobility of Protonic Charge Carriers and the Stability of Perovskite-Type Oxides, Solid State Ionics, 125 (1999) 285-302
- /Kre00/ K.D. Kreuer, A. Fuchs, persönliche Kommunikation 2000
- /Kre02/ K.D. Kreuer, A. Fuchs, persönliche Kommunikation 2002
- /Kre96/ K.D. Kreuer et al., Water Solubility, Proton and Oxygen Diffusion in Acceptor Doped BaCeO₃: A Single Crystal Analysis, Solid State Ionics 86-88 (1996) 613-620
- /Kre97/ K.D. Kreuer, On the Development of Proton Conducting Materials for Technological Applications, Solid State Ionics, 97 (1997) 1-15
- /Kre98/ K.D. Kreuer et al., On Proton Transport in Perovskite-Type Oxides and Plastic Hydroxides, Berichte der Bunsen-Gesellschaft - Physical Chemistry Chemical Physics, 102 (1998) 552-559
- /Krö56/ F.A. Kröger, H.J. Vink, in: Solid State Physics Vol III, Hrsg.: F. Seitz, D. Turnbull, Academic Press, New York, 1956
- /Kry55/ E.I. Krylov, Yu.I. Alekseev, The Metaniobates of Calcium and Barium and their Hydrates, J. Gen. Chem. USSR, 25 (1955) 1013-1016
- /Lan87/ V. Lantto, P. Romppainen, Electrical Studies on the Reactions of CO with Different Oxygen Species on SnO₂ Surfaces, Surf. Sci., 192 (1987) 243-264
- /Le00/ J. Le, L.N. van Rij, J. Schoonman, Catalytic Methane Sensor Using a Ni-CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-α} Cermet Electrode, J Electrochem Soc 147 (2000) 4345-4350
- /Leb00/ E. Leblanc et al., NO_x Adsorption onto Dehydroxylated or Hydroxylated Tin

Dioxide Surface, Sensors and Actuators B, 62 (2000) 67-72

- /Li92/ Y. Li-Zi, S. Zhi-Thong, W. Chang-Zheng, A Study of the Nonstoichiometry of Tin Oxides by Coulometric Titration, *Solid State Ionics*, 50 (1992) 203-208
- /Lia94/ Liang K.C, Du Y, Nowick A.S., Fast High-Temperature Proton Transport in Nonstoichiometric Mixed Perovskites, *Solid State Ionics*, 69 (1996) 117-120
- /Lin97/ K. Lind et al., Investigation of the Atomic Arrangement in the High-Temperature Proton Conductor $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82}\text{O}_9 + y\text{D}_2\text{O}$, *Physica B*, 234-236 (1997) 937-939
- /Lun75/ I. Lundström et al., Hydrogen-Sensitive Pd-Gate MOS-Transistor, *J. Appl. Phys.*, 46 (1975): 3876-3881
- /Lun91/ I. Lundström et al. in: *Sensors - A Comprehensive Survey, Band 2, Teil I*, Ed. W. Göpel et al., VCH, Weinheim, 1991
- /Mab92/ F.E. Mabbs, D. Collison, *Electron Paramagnetic Resonance of d Transition Metal Compounds*, Elsevier, Amsterdam, 1992
- /Mai00/ J. Maier, *Festkörper - Fehler und Funktion: Prinzipien der Physikalischen Festkörperchemie*, Teubner Studienbücher Chemie, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart, 2000.
- /Mai00a/ J. Maier, *Electrochemical Sensors*, in "Oxygen Ion and Mixed Conductors and Their Technological Applications", Ed. H.L. Tuller, Kluwer Academic Publishers, 2000
- /Mai88/ J. Maier, W. Göpel, Investigations of the Bulk Defect Chemistry of Polycrystalline Tin(IV) Oxide, *J. Solid State Chem.*, 72 (1988) 293-302
- /Mai93/ J. Maier, Mass Transport in the Presence of Internal Defect Reactions - Concept of Conservative Ensembles: Teil I bis IV, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993) 1212-1232
- /Mai96/ J. Maier, W. Münch, Chemical Transport in Mixed Conductors: Application to the Model Materials SrTiO_3 and ZrO_2 , *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 2143-2149
- /Mar01/ B.T. Marquis, J.F. Vetelino: A Semiconducting Metal Oxide Sensor Array for the Detection of NO_x and NH_3 , *Sensors and Actuators B*, 77 (2001) 100-110
- /McA87/ J.F. McAleer et al., Tin Oxide Gas Sensors, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 83 (1987) 1323-1346
- /Men99/ W. Menesklou et al., High Temperature Oxygen Sensors Based on Doped SrTiO_3 , *Sensors and Actuators B*, 59 (1999) 184-189
- /Men00/ F. Menil, V. Coillard, C. Lucat, Critical Review of Nitrogen Monoxide Sensors for Exhaust Gases of Lean Burn Engines, *Sensors and Actuators B*, 67 (2000) 1-23
- /Mer01/ Laborkatalog Merck, Merck Eurolab GmbH, Darmstadt, 2001

- /Mit99/ A. Mitterdorfer, L.J. Gauckler, Identifikation of the Reaction Mechanism of the Pt, O₂(g) | Ytria-Stabilized Zirconia System, Solid State Ionics, 117 (1999) 187-202
- /Miz87/ J. Mizusaki et al., Electrode Reaction at Pt, O₂(g)/Stabilized Zirconia Interfaces, Part I: Theoretical Considerations of Reaction Model, Solid State Ionics, 22 (1987) 313-322
- /Miz90/ J. Mizusaki et al., High Temperature Gravimetric Study on Nonstoichiometry and Oxygen Adsorption of SnO₂, J. Solid State Chem., 88 (1990) 443-450
- /Mon96/ T. Mono, T. Schober, Lattice Parameter Change in Water Exposed Ba₃Ca_{1.18}Nb_{1.82}O_{9.8}, Solid State Ionics, 91 (1996) 155-159
- /Moo98/ D.K. Moore, D.J. Cherniak, E.B. Watson, Oxygen Diffusion in Rutile from 750 to 1000 degrees C and 0.1 to 1000 MPa, Am. Mineral., 7-8 (1998) 700-711
- /Mor65/ D.F. Morgan, D.A. Wright, Electrical Properties of Single Crystals of Antimony-Doped Stannic Oxide, Brit. J. Appl. Phys., 17 (1965) 337-340
- /Mos00/ T. Moser et al., Sensor in planarer Dickschichttechnik zur Messung von Kohlenwasserstoffen im Abgas von Kraftfahrzeugen, VDI Berichte, 1530 (2000) 159-167
- /Mot71/ N.F. Mott, E.A. Davis, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, Claradon Press, Oxford, UK, 1971
- /Nag65/ M. Nagasawa, S. Shinoya, Electron Effective Mass of SnO₂, J. Phys. Soc. Japan, 20 (1965) 1093
- /Nie91/ M.S. Nieuwenhuizen, A. Venema in: Sensors - A Comprehensive Survey, Band 2, Teil I, Ed. W. Göpel et al., VCH, Weinheim, 1991
- /Nor99/ T. Norby, Solid State Protonic Conductors: Principles, Properties, Progress and Prospects, Solid State Ionics, 125 (1999) 1-11
- /Now95/ S. Nowick, Y. Du, High Temperature Protonic Conductors with Perovskite-Related Structures, Solid State Ionics, 77 (1995) 137-146
- /Nyq96/ R.A. Nyquist, R.O. Kagel, The Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts, Volume 4, Academic Press, San Diego, 1996
- /Oga82/ H. Ogawa, M. Nishikawa, A. Abe, Hall Measurement Studies and an Electrical-Conduction Model of Tin Oxide Ultrafine Particle Films, J. Appl. Phys., 53 (1982) 4448-4455.
- /Par51/ R. Parsons, General Equations for the Kinetics of Electrode Processes, T. Faraday Soc., 47 (1951): 1332-1344
- /Pet58/ H. Peters und H.-H. Möbius, Elektrochemische Untersuchung der Gleichgewichte CO + 1/2 O₂ ⇌ CO₂ und C + CO₂ ⇌ 2 CO, Z. Phys. Chem. 209 (1958) 298-309

- /Pij99/ C. Pijolat et al., Gas Detection for Automotive Pollution Control, Sensors and Actuators B, 59 (1999) 195-200
- /Pil90/ J.R. Pilbrow, Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance, Clarendon Press, Oxford, UK, 1990
- /Poo67/ C.P. Poole, Electron Spin Resonance, Interscience Publishers, New York, 1967
- /Poo87/ C.P. Poole, H.A. Farach, Theory of Magnetic Resonance, Wiley-Interscience Publication, New York, 1987
- /Pro01/ P.L. Provenzano et al., Flame-excited Luminescence in the Oxides Ta₂O₅, Nb₂O₅, TiO₂, ZnO and SnO₂, J. of Luminescence, 92 (2001) 297-305
- /Rad99/ M. Radecka, P. Sobas, M. Rekas M, Ambipolar diffusion in TiO₂, Solid State Ionics, 119 (1999) 55-60
- /Ran96/ T.S. Rantala, V. Lantto, T.T. Rantala, Effects of Mobile Donors on Potential Distribution in Grain Contacts of Sintered Ceramic Semiconductors, J. Appl. Phys., 79 (1996) 9206-9212.
- /Ree62/ T.B. Reed, J.T. Roddy, A.N. Mariano, Vapor Growth of Tin Oxide Crystals, J. Appl. Phys., 33 (1962) 1014-1015
- /Rei95/ G. Reinhardt, S.I. Somov, U. Schönauer, U. Guth, W. Göpel, Solid Electrolytes for Gas Sensing at High Temperatures. Multi Electrode Setup to Analyze Gas Mixtures Digest of Technical Papers, Eurosenors IX and Transducers, 95 (1995) 799-802
- /Rei98/ K. Reimann, M. Steube, Experimental Determination of the Electronic Band Structure of SnO₂, Solid State Communications, 105 (1998) 649-652
- /Rhe72/ W. Rhein, Elektronen-Spin-Resonanz und ENDOR-Messungen an Fe³⁺ und Cr³⁺ in Zinndioxid, Z. Naturforsch., 27a (1972) 741-749
- /Ruh98/ B. Ruhland, Th. Becker, G. Müller, Gas-Kinetic Interactions of Nitrous Oxides With SnO₂ Surfaces, Sensors and Actuators B, 50 (1998) 85-94
- /Sak71/ T. Sakurai, T. Takizawa, Thermal Expansion of SnO₂ at High Temperatures, High Temp. High Press., 3 (1971) 325-331.
- /Sam73/ S. Samson, C.G. Fonstadt, Defect Levels in Stannic Oxide, J. Appl. Phys., 44 (1973) 4618-4621
- /Sas00/ K. Sasaki, J. Maier, In Situ EPR Studies of Chemical Diffusion in Oxides, Phys. Chem. Chem. Phys., 2 (2000) 3055-3061.
- /Sas85/ J. Sasaki, N.L. Peterson, K. Hoshino, Tracer Impurity Diffusion in Single-Crystal Rutile, J. Phys. Chem. Solids, 46 (1985) 1267-1283
- /Sbe89/ G. Sberveglieri et al., Electrical Studies on Oxygen Ionosorption at Ambient Pressure on SnO₂(In) Thin Films, Applied Surface Science, 40 (1989) 169-174

- /Schau92/ H. Schaumburg, Sensoren, Teubner Verlag, Stuttgart, 1992
- /Schie91/ K.D. Schierbaum, U. Weimar, W. Göpel, U. Komalowski, Conductance, Work Function and Catalytic Activity of SnO₂-Based Gas Sensors, Sensors and Actuators B, 3 (1991) 205-214.
- /Schob99/ The High Temperature Proton Conductor Ba₃Ca_{1.18}Nb_{1.82}O_{9.8}. Part II., Electrochemical Cell Measurements and TEM, Solid State Ionics 118, (1999) 173-178
- /Schob00/ T. Schober et al., Cation Loss of BaCa_{0.393}Nb_{0.606}O_{2.91} in Aqueous Media: Amorphization at Room Temperature, J. Solid State Chem., 149 (2000) 262-275
- /Som95/ S.I. Somov et al., Separation of Electrode Reactions in Multi Electrode Amperometric Sensors, Ionics, 1 (1995) 514-520
- /Spe68/ G. Sperlich, Z. Naturforsch., Elektronenspinresonanz an SnO₂: Fe³⁺, 23 (1968) 1967-1970
- /Sum66/ R. Summit, N.F. Borelli, Temperature Dependence of the Ultraviolet Absorption Edges in SnO₂, J. Appl. Phys., 37 (1966) 2200
- /Tab90/ M. Tabib-Azar in Sensors - A Comprehensive Survey, Volume 1, Ed. W. Göpel et al., VCH, Weinheim, 1990
- /ten97/ J.E. tenElshof, M.H.R. Lankhorst, H.J.M. Bouwmeester, Chemical Diffusion and Oxygen Exchange of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-delta}, Solid State Ionics, 99 (1997) 15-22
- /Tie99/ F. Tietz, Forschungszentrum Jülich, persönliche Kommunikation
- /Tun70/ J.A. Tunheim et al., EPR of Ni³⁺ in Stannic Oxide and Oxidation-Reduction Effects on the EPS Spectra Observed in Flux-Grown Crystals, J. Phys. Chem. Solids, 31 (1970) 1991-1996
- /Usu98/ T. Usui et al., Output Characteristics of Gas-Polarographic Oxygen-Sensor Using a Zirconia Electrolyte in the Knudsen Diffusion Region, Jap. J. of Appl. Phys., 26 (1987) L2061-L2064
- /van68/ H.J. van Daal, Polar Optical Mode Scattering of Electrons in SnO₂, Solid State Comm., 6 (1968) 5-9
- /Wag33/ C. Wagner, Beitrag zur Theorie des Anlaufprozesses, Z. Phys. Chem., B21 (1933) 25
- /Wag75/ C. Wagner, Equations for Transport in Solid Oxides and Sulfides of Transition Metals, Progress in Solid State Chemistry, 10 (1975) 3-16
- /Wag82/ D. Wagman et al., The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties, in J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 11, Supplement No.2, 1982

- /Wei00/ W. Weisweiler, Entfernung von Stickoxiden aus Sauerstoff enthaltenden Automobil-Abgasen, Chemie Ingenieur Technik, 72 (2000) 441-449
- /Wel82/ A.F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 3. Auflage, University Press, Oxford, 1962
- /Wer72/ J. E. Wertz, Electron Spin Resonance, McGraw-Hill, New York, 1972
- /Yam91/ N. Yamazoe, New Approaches for Improving Semiconductor Gas Sensors, Sensors and Actuators B, 5 (1991) 7-19
- /Yam94/ N. Yamazoe, N. Miura, Environmental Gas Sensing, Sensors and Actuators B, 20 (1994) 95-102
- /Zhe00/ L.Y. Zheng, M.X. Xu, T.X. Xu, TiO_{2-x} Thin Films as Oxygen Sensor, Sensors and Actuators B, 66 (2000) 28-30

DANKSAGUNG

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Professor Maier herzlich bedanken, der mich zur Durchführung dieser Arbeit in seiner Arbeitsgruppe aufgenommen hat. Seine stete Diskussionsbereitschaft und seine kompetenten Ratschläge waren sicherlich unverzichtbar.

Herrn Professor Roduner an der Universität Stuttgart danke ich herzlich für die Übernahme des Koreferats.

Mein besonderer Dank gilt Rotraut Merkle, die diese Arbeit sehr engagiert unterstützt hat. Sie hat mit ihre geduldigen Art und mit ihrem Sachverstand bei der Lösung vieler Probleme entscheidend mitgeholfen. Sie hat auch das Büro mit mir geteilt und ihre Toleranz gegen meinen mangelnden Ordnungssinn war über-schwäbisch. Rotrauts Vorgänger Hans-Jürgen Schlüter fiel diese Toleranz - trotz seiner Bemühungen, sich an Schwaben zu akklimatisieren - sicherlich leichter. Auch bei ihm möchte ich mich für seinen freundschaftlichen und fachkundigen Rat in der ersten Phase der Arbeit besonders bedanken.

Klaus-Dieter Kreuzer, Jürgen Fleig, Norbert Nicoloso, Janez Jamnik, Eugen Kotomin, Roger De Souza und Kazunari Sasaki haben mit ihrer Diskussionsbereitschaft und ihrem fachlichen Beistand sehr geholfen. Vielen Dank dafür !

Bei Herrn Lauck von der Kristallzucht möchte ich mich sehr herzlich für die Herstellung von Zinndioxid-Einkristallen bedanken. Herr Professor Helbig an der Universität Erlangen hat mir freundlicherweise weitere Zinndioxid-Kristalle überlassen.

Bei Herrn Professor Denninger, Norbert Nicoloso und Herrn Albrecht Hofstätter möchte ich mich vielfach für Diskussionen zu Fragen der Elektronenspinresonanz bedanken.

Die Techniker der Abteilung Maier waren für diese Arbeit unverzichtbar. Annette Fuchs, Uwe Traub, Peter Senk, Willi Kussmaul, Michael Haseidl, Udo Klock, Gabi Götz und Laszlo Viczian haben stets bereitwillig ihre Dienste zur Verfügung gestellt. Für Peters Witze bin ich jedoch nur im begrenzten Umfang dankbar. Er wird es mir hoffentlich verzeihen.

Auch den Mitarbeitern der Servicegruppen Glastechnik, Technologie, Kristallpräparation und Tieftemperatur gilt mein herzlicher Dank für ihre Unterstützung.

Unsere engagierte Sekretärin Sofia Weiglein hat bei der Umschiffung der bürokratischen Hindernisse geholfen. Vielen Dank dafür !

Für Korrekturen ein großes "Dankeschön" an Kerstin Sakel, Martin Bauer und Katrin Breitrück.

Meinen Mitdoktoranden Stefan Rodewald, Martin Ise, Annett Spangenberg, Matthias Leonhardt, Volker Brichzin und Frank Allmendinger danke ich für Diskussionen und für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Zu letzterer haben auch viele der bereits genannten Personen und Hans-Georg Herz, Wolfram Münch und Barbara Reichert beigetragen.

LEBENS LAUF

Bernhard Kamp
geboren am 11.10.1969 in Lemgo
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung

1976-1980	Grundschule in Hohenhausen/Lippe
1980-1986	Realschule in Hohenhausen/Lippe
1986-1989	Engelbert-Kämpfer-Gymnasium in Lemgo
Mai 1989	Abitur

Militärdienst

Juni 1989 - Januar 1990	Grundwehrdienst bei einer Luftwaffeneinheit (vorzeitige Entlassung aufgrund einer Sonderregelung für die dritten Söhne einer Familie)
-------------------------	---

Hochschulausbildung

Oktober 1990 - August 1996	Studium der Chemie an der Uni-GH-Paderborn
Oktober 1993 - Mai 1994	Austauschstudent an der University of Waterloo, Kanada
Januar 1996 - August 1996	Diplomarbeit an der University of Waterloo, Thema: "The Dynamic Response of a Continuous Suspended-Cell Culture to Shock loads in Phenol and Shifts in Temperature", Betreuer: Professor C.W. Robinson
August 1996	Diplom in Chemie
seit August 1997	Dissertation am Max-Planck-Institut für Festkörper- forschung in Stuttgart, Arbeitsgruppe Professor J. Maier

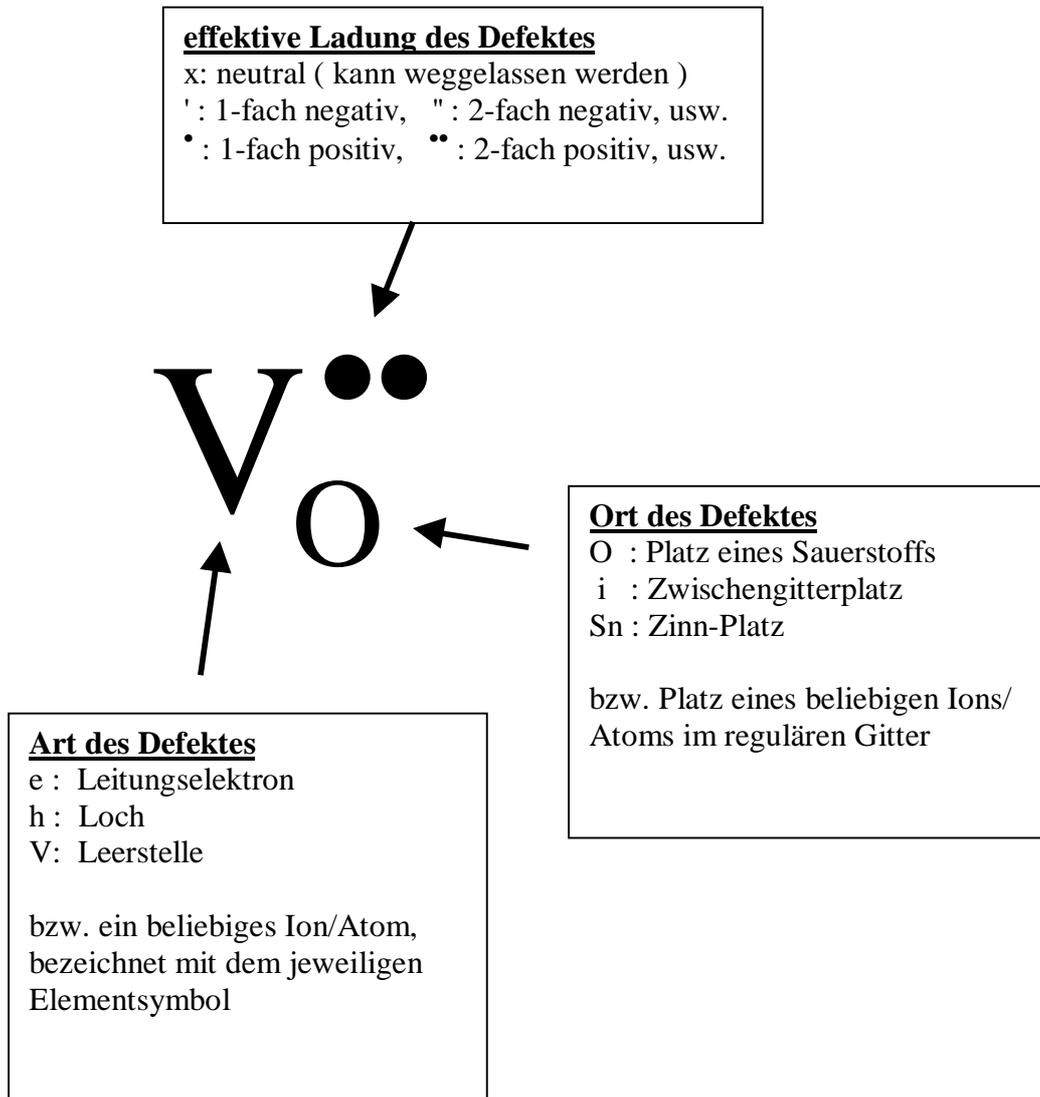
Berufstätigkeit

Februar 1990 - September 1990	Arbeit in einer Möbelfabrik
Dezember 1996 - Juli 1997	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Uni-GH- Paderborn, Arbeit an einem Projekt zur Abwassertechnik
seit Oktober 2000	Mitarbeiter der Robert Bosch GmbH in Stuttgart, Arbeit an Sensoren für Diesel-Fahrzeuge

ANHANG

A.1 Die Kröger-Vink-Notation

nach /Krö56/



A.2 Materialparameter des Zinndioxids

Dichte	$\rho = 7.0 \text{ g/cm}^3$	/Gme72/
Elementarzelle:	$a = 0.47372 \text{ nm}$ $c = 0.31864 \text{ nm}$ (Rutilstruktur)	/Gme72/
Relative Dielektrizitätskonstante:	$\epsilon_r = 9$ (parallel zur c-Achse) $\epsilon_r = 14$ (senkrecht zur c-Achse)	/van68/ /van68/
Bildungs-Gleichgewicht: ($\text{Sn} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SnO}_2$) ^{a)} :	$\Delta_r H^0 = -576 \text{ kJ/mol}$ $\Delta_r S^0 = -201 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	/Bar73/ /Bar73/
Sauerstoff-Ausbau-Gleichgewicht ($\text{O}_\text{O} \rightleftharpoons \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} + 2e' + 1/2\text{O}_2$) ^{a)} :	$\Delta_r H^0 = 292 \text{ kJ/mol}$ 305 kJ/mol 352 kJ/mol $\Delta_r S^0 = 28 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $39 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	/Miz90/ /Li92/ /Fre90/ (theoretisch) /Miz90/ /Li92/
Schottky-Gleichgewicht ($\text{SnO}_{2,\text{bulk}} \rightleftharpoons \text{SnO}_{2,\text{surf}} + 2\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} + \text{V}_{\text{Sn}}^{\text{''''}}$):	$\Delta_r H^0 = 500 \text{ kJ/mol}$	/Fre90/ (theoretisch)
Bandlücke (7 K): 3.60 eV		/Rei98/
Störstellen in der Bandlücke (Abstand zum Leitungsband):	$\text{Fe}_{\text{Sn}}' / \text{Fe}_{\text{Sn}}'' : 0.35 \text{ eV}$ $\text{Mn}_{\text{Sn}}^x / \text{Mn}_{\text{Sn}}' : 0.76 \text{ eV}$ $\text{Cr}_{\text{Sn}}^x / \text{Cr}_{\text{Sn}}' : 0.86 \text{ eV}$ ^{b)} $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} / \text{V}_\text{O}^\bullet : 0.15 \text{ eV}$ $\text{V}_\text{O}^\bullet / \text{V}_\text{O}^x : 0.035 \text{ eV}$	diese Arbeit diese Arbeit diese Arbeit /Sam73/ /Sam73/
Effektive Masse der Elektronen im Leitungsband $m^*/m_e = 0.34$		Mittelwert aus div. Quellen (siehe Anhang A.6)

a) bezogen auf 1 atm Standarddruck

b) für das EPR(II)-Zentrum, siehe /Hik92/

A.3 Materialparameter des Barium-Calcium-Niobats $Ba(Ca_{0.39}Nb_{0.61})O_{2.91} \cdot xH_2O$ (BCN)

Dichte	$\rho = 5.86 \text{ g/cm}^3$ im trockenen Zustand	/Kre00/
Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient	$12.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	/Tie99/
Elementarzelle:	$a = 0.417 \text{ nm}$ im trockenen Zustand, Perowskitstruktur	/Kre00/
thermodynamische Daten des Wasser-Einbaugleichgewichts ^{a)} ($V_O^{\bullet\bullet} + H_2O + O_O \rightleftharpoons 2 OH_O^{\bullet}$):	$\Delta H_{H_2O} = -68.7 \text{ kJ/mol}$ $\Delta S_{H_2O} = -108.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [S] = 0.165 mol / mol Ba	/Kre99/
Bulk-Leitfähigkeit:	$\sigma = 3.4 \times 10^4 \text{ T}^{-1} \exp(-0.5 \text{ eV}/kT) \text{ K } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ im vollständig mit Wasser beladenen Zustand	diese Arbeit

a) bezogen auf 1 atm Standarddruck

A.4 MAPLE[®]-Programm zur Erstellung einer Regressionsgleichung für die Anpassung von Diffusionskoeffizienten bei Verwendung der Stabgeometrie

```
>
> # Diffusion im Stab, nicht quadratisch
>
> restart;
>
> fx:=4/Pi*sum('(-1)**n/(2*n+1)*exp(-
Df*(2*n+1)**2*Pi**2*t/4/lx**2)*cos((2*n+1)*Pi/2/lx*x)', 'n'=0..6);
>
> fy:=4/Pi*sum('(-1)**n/(2*n+1)*exp(-
Df*(2*n+1)**2*Pi**2*t/4/ly**2)*cos((2*n+1)*Pi/2/ly*y)', 'n'=0..6);
>
> sigma_q:=evalf((s0-s1)*1/2/ly*int((1/2/lx*(int((fx*fy), x=-
lx..lx))), y=-ly..ly)+s1);
>
```

Bedeutung der Variablen:

sigma_q = Regressionsgleichung für $\sigma(t)$

s0 = Leitfähigkeit zu Beginn des Relaxationsvorgangs σ_0

s1 = Leitfähigkeit am Ende des Relaxationsvorgangs σ_∞

lx = halbe Breite des Stabs L_x

ly = halbe Höhe des Stabs L_y .

A.5 Ergänzende Informationen zu EMK-Berechnungen in Abschnitt 2.5.2

Halbzellreaktion	Gesamtzellreaktion	Partialdrücke bzw. Konzentrationen
2.92a	$\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + 1/2 \text{O}_2$	$p(\text{O}_2) = 0.2 \text{ atm}, p(\text{NO}_2) = p(\text{NO})$
2.92b	$2 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{HNO}_2 + 1/2 \text{O}_2$	$p(\text{O}_2) = 0.2 \text{ atm}, p(\text{NO}_2) = p(\text{NO}_2),$ $p(\text{H}_2\text{O}) = 3.4 \times 10^{-3} \text{ atm}$
2.92c	$2 \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + 1/2 \text{O}_2$	$p(\text{O}_2) = 0.2 \text{ atm}, p(\text{N}_2) = 0.8 \text{ atm},$ $p(\text{NO}) = 10^{-5} \text{ atm}$
2.94	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$	$p(\text{O}_2) = 0.2 \text{ atm}, p(\text{H}_2\text{O}) = p(\text{H}_2)$
4.42	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{BaO} + \text{N}_2 + 5/2 \text{O}_2$	$p(\text{O}_2) = 0.2 \text{ atm}, p(\text{N}_2) = 0.8 \text{ atm},$ $a(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = a(\text{BaO}) = 1$

Tabelle A.1: Bei der Berechnung von Elektrodenpotentialen für Abbildung 2.13 verwendete Konzentrationen bzw. Partialdrücke

Anm.: Wo sinnvoll, wurden die Partialdrücke von Produkten und Edukten der Redoxreaktionen gleichgesetzt. Standarddruck $p^0 = 1 \text{ atm}$.

Halbzellreaktion bei protonenleitenden Elektrolyten		Halbzellreaktion bei Sauerstoffionen-leitenden Elektrolyten
2.92a	$\text{NO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O}^{2-}$
2.92b	$\text{NO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{HNO}_2$	$2 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{HNO}_2 + \text{O}^{2-}$
2.92c	$2\text{NO} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$2\text{NO} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2 + 2\text{O}^{2-}$
2.93	$1/2 \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	$1/2 \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}^{2-}$
2.94	$2 \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}^{2-} + \text{H}_2$

Tabelle A.2: Äquivalenz von Redoxreaktionen an protonenleitenden und Sauerstoffionen-leitenden Elektrolyten

A.6 Effektive Massen der Elektronen im Leitungsband des Zinndioxids

Literatur	m^*/m_e	Methode
/van68/	0.30	Temperaturabhängigkeit des Hall-Effekts / Leitfähigkeit
/Mor65/	(0.1)	Messungen von Hall- und Seebeck-Effekt
/Nag65/	0.35	Messungen von Hall- und Seebeck-Effekt
/Koc63/	0.35 0.28	Infrarot-Absorption und Hall-Messungen Infrarot-Dispersion
/Fon71/	0.39	Temperaturabhängigkeit des Hall-Effekts / Leitfähigkeit
Mittelwert	0.34	

Tabelle A.3: Verhältnis von effektiver Elektronenmasse im Leitungsband m^* zur freien Elektronenmasse m_e ($m_e = 9.11 \times 10^{-31}$ kg). Der Wert von /Mor65/ wurde bei der Bildung des Mittelwerts nicht berücksichtigt.

A.7 Experiment zur Reproduzierbarkeit des dritten Leitfähigkeits-Relaxationsvorgangs

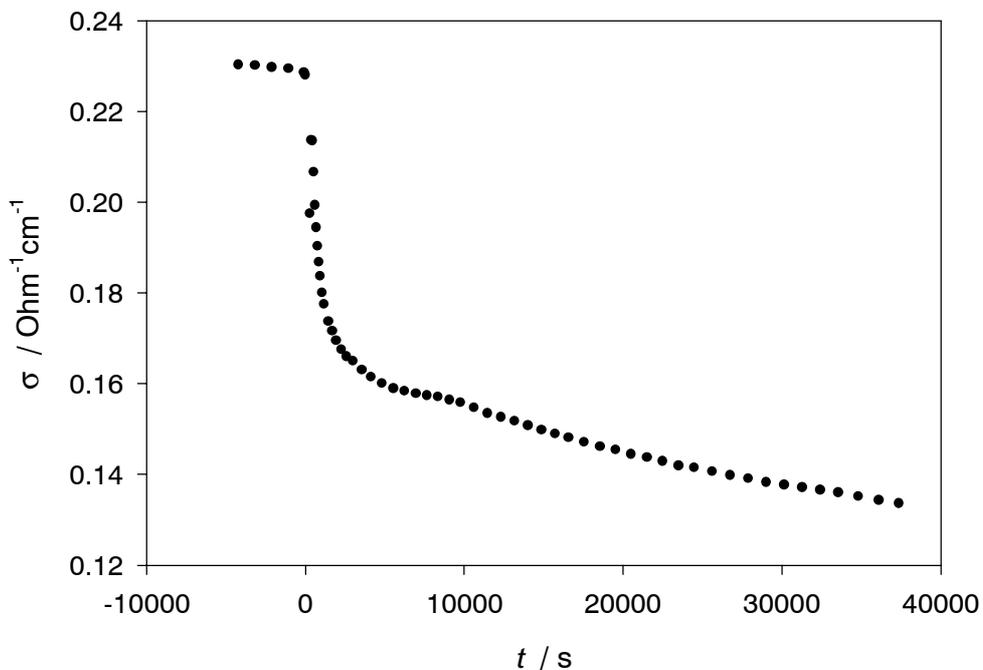


Abbildung A.1: Drift der Leitfähigkeit überlagert mit einem Sauerstoff-Partialdrucksprung (10^{-3} atm \rightarrow 0.05 atm) an einer nominell undotierten Probe bei 900°C

A.8 ESR-Experimente an stark Eisen-dotierten Proben

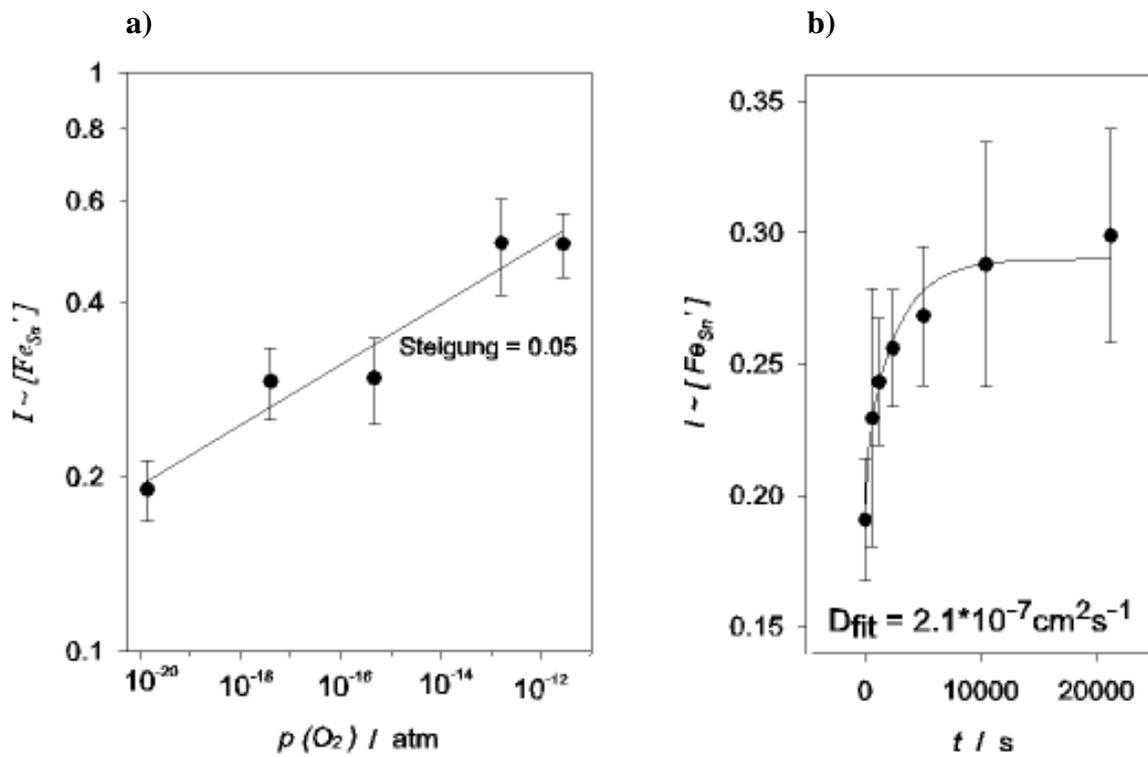
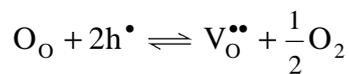


Abbildung A.2: ESR-Experimente an stark Eisen-dotierten Proben a) Partialdruckabhängigkeit des ESR-Signals von Fe_{Sn}' , b) Relaxationsexperiment bei 730°C .

A.9 Änderung der Konzentration von Elektronenlöchern in Perowskiten bei Einbau von Wasser

Es wird hier die Herleitung von Gleichung 4.33 angegeben, die das Verhältnis γ zwischen der Konzentration von Elektronenlöchern in befeuchteter ($[h^\bullet]_{\text{feucht}}$) und trockener ($[h^\bullet]_{\text{trocken}}$) Atmosphäre angibt. Gleichung 4.33 wird in Abschnitt 4.2.3 zur Berechnung von ionischen und elektronischen Überföhrungszahlen verwendet.

Für einen perowskitischen Protonenleiter mit Löchern als dominierenden elektronischen Ladungsträgern läßt sich folgende Beziehung für das Sauerstoff-Ausbaugleichgewicht aufstellen:



Das zugehörige Massenwirkungsgesetz lautet:

$$K_O = \frac{[V_O^{\bullet\bullet}] p(O_2)^{1/2}}{[h^\bullet]^2}$$

Die Elektroneutralitätsbeziehung lautet (bei Vernachlässigung der Minoritätsladungsträger):

$$[A'] = [OH_O^\bullet] + 2[V_O^{\bullet\bullet}]$$

Durch Kombination dieser beiden Beziehungen erhält man:

$$[h^\bullet] = \sqrt{\frac{1}{2}([A'] - [OH_O^\bullet]) K_O p(O_2)^{1/2}}$$

Für das Verhältnis γ zwischen der Konzentration von Elektronenlöchern in befeuchteter ($[h^\bullet]_{\text{feucht}}$) und trockener ($[h^\bullet]_{\text{trocken}}$) Atmosphäre erhält man daraus (da in trockener Atmosphäre $[OH_O^\bullet] = 0$):

$$\gamma = \frac{[h^\bullet]_{\text{feucht}}}{[h^\bullet]_{\text{trocken}}} = \sqrt{1 - \frac{[OH_O^\bullet]}{[A']}} \quad (4.33)$$

SYMBOLVERZEICHNIS

A	Fläche
a	Länge einer Elementarzelle bzw. Gewichtungsfaktor bei der Bestimmung gemittelter Intensitäten
$a_e, a_{V_O}, a(\text{SnO}_2)$	Aktivität des jeweiligen Defekts oder Stoffs
A_O	auf Probenmasse normierte Fläche
B	Magnetfeld
c_i	Konzentration eines Stoffes oder einer Komponente i
D	Diffusionskoeffizient
D_0^δ	präexponentieller Faktor bei der Temperaturabhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten
D_{fit}	mit Regressionsmodell angepaßter Diffusionskoeffizient
DI	Doppelintegralintensität
D_i, D_{V_O}, D_e	Selbstdiffusionskoeffizient des jeweiligen Defekts
d_{skin}	Skin-Tiefe
D^δ	chemischer Diffusionskoeffizient
e	Elementarladung
E	Energie
E^0	Standardpotential
E_A	Aktivierungsenergie
EMK	Elektromotorische Kraft
F	Faradaykonstante
g	gyromagnetisches Verhältnis
H	Hamilton-Operator
h	Plancksches Wirkungsquantum
I	Intensität
I_{PP}	Peak-to-Peak Intensität
j	Stromdichte
j_0	Austauschstromdichte
j_i	partielle elektrische Stromdichte eines Stoffes oder einer Komponente i
J_i, J_O, \dots	Fluß des jeweiligen Stoffes oder Komponente
K	Massenwirkungskonstante
k	Boltzmannkonstante
$K_{\text{Fe}}, K_{\text{Mn}}$	Massenwirkungskonstante eines Trapping-Gleichgewichts des jeweiligen Dotierions
K_O	Massenwirkungskonstante des Sauerstoff-Ausbaugleichgewichts
K_S'	Massenwirkungskonstante des Schottky-Gleichgewichts

K_S	= $K_S'/a(\text{SnO}_{2,\text{ob}})$ effektive Massenwirkungskonstante des Schottky-Gleichgewichts
K_{Sub}	Massenwirkungskonstante des Schottky-Gleichgewichts
$K_{S,\text{Sub}}$	Massenwirkungskonstante für die gekoppelte Reaktion aus Schottky-Gleichgewicht und Sublimationsgleichgewicht
K_{TS}	Massenwirkungskonstante des Trapping-Gleichgewichts an Zinn-Leerstellen
k^δ	Ratenkonstante des Oberflächenaustauschs von Sauerstoff
L	Gesamtbahndrehimpuls bzw. Länge
L_c	charakteristische Länge
m	Masse bzw. Exponent der Sauerstoff-Partialdruckabhängigkeit der Konzentration von $[\text{Fe}_{\text{Sn}}]$ bzw. $[\text{Mn}_{\text{Sn}}^x]$
$M(\text{SnO}_2), M(\text{BCN}), \dots$	Molmasse der jeweiligen Substanz
m_e	Elektronenmasse
m^*	effektive Masse eines Elektrons im Leitungsband
$M(t)$	mittlere normierte Konzentration
M_I	magnetische Quantenzahl des Kernspins
M_S	magnetische Gesamtspinquantenzahl
n	Exponent der Sauerstoff-Partialdruckabhängigkeit der Elektronenkonzentration
N_A	Avogadro-Konstante
n_i	Molzahl eines Stoffes oder einer Komponente i
$p(\text{O}_2), p(\text{H}_2), p(\text{H}_2\text{O}), \dots$	Partialdruck des jeweiligen Gases
p^0	Standarddruck
R	Gaskonstante
S	Gesamtspin bzw. Sensitivität eines Sensors
s	Einzelspin eines Elektrons
t	Zeit
T	Temperatur in Kelvin
$t(\text{OH}_\text{O}^\bullet), t(\text{h}^\bullet), \dots$	Überföhrungszahl des jeweiligen Defekts
$u_e, u_{V_\text{O}^\bullet}, \dots$	Beweglichkeit des jeweiligen Defekts
V	Volumen
w	Linienbreitenparameter
X	Ausgangsgröße eines Sensors
x	Ortskoordinate
X_{voll}	Ausgangsgröße eines Sensors bei Vollausschlag
X_w	wahrer Wert der Ausgangsgröße eines Sensors
Y	Eingangsgröße eines Sensors
y	Ortskoordinate
z	Zahl der übertragenen Elektronen

Z_{theo}	theoretisch erwarteter Wert für die Zahl der übertragenen Elektronen
Z_{eff}	gemessener Wert für die Zahl der übertragenen Elektronen
Z_i	Ladung einer Komponente i
$[\text{Fe}_{\text{Sn}}^{\bullet}], [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}], [e'] \dots$	Eckige Klammern bezeichnen die Konzentration des jeweiligen Defekts, quantitative Konzentrationsangaben sind - wenn nicht anders angegeben - normiert auf die Konzentration an Zinn-Atomen (d.h. als mol/mol Sn) bzw. an Barium-Atomen.
$[\text{Fe}], [\text{Mn}], [\text{Al}] \dots$	Gesamt-Dotierkonzentration des jeweiligen Elements
$[\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}]_{\text{rel}}$	auf die Sättigungskonzentration $[\text{S}]$ bezogene Konzentration an protonischen Defekten
$[\text{S}]$	Sättigungskonzentration an protonischen Defekten
$[\text{V}_{\text{Sn}}^{\text{'''}}]_{\text{E}}$	Konzentration an dreifach ionisierten Zinn-Leerstellen im teileingefrorenem Zustand
∇	Gradient
$[\text{A}']_{\text{r}}$	effektive Konzentration nicht redox-aktiver Akzeptor-Dotierungen
$[\text{Z}]$	effektive Zustandsdichte des Leitungsbands
$[\text{V}_{\text{Sn}}^{\text{'''}}]_{\text{E}}$	eingefrorene Konzentration an dreifach-ionisierten Zinn-Leerstellen
α	Symmetriefaktor
β	Bohrsches Magneton
β_i	allgemeiner Transportkoeffizient
χ	Trapping-Faktor
δ	Abweichung des Sauerstoffgehaltes des $\text{SnO}_{2-\delta}$ von der Daltoniden Zusammensetzung SnO_2
Δ	Änderung einer Größe
$\Delta_{\text{r}}G$	Freie Reaktionsenthalpie
$\Delta_{\text{r}}G^0$	Freie Standard-Reaktionsenthalpie
$\Delta_{\text{r}}H^0$	Standard-Reaktionsenthalpie
$\Delta_{\text{r}}H^0$	Standard-Reaktionsentropie
ε	Genauigkeit
ϕ	elektrisches Potential
γ	Verhältnis der Elektronenlöcher-Konzentration in befeuchteter und trockener Atmosphäre
η	Überspannung
κ_{O}	chemische Kapazität bezüglich des neutralen Sauerstoffs
λ	Spin-Bahn-Kopplungskonstante
μ_i^0	Standard-chemisches Potential eines Stoffes oder einer Komponente
$\tilde{\mu}_i$	elektrochemisches Potential eines Stoffes oder einer Komponente
μ_0	magnetische Permeabilität des Vakuums
μ_i	chemisches Potential eines Stoffes oder einer Komponente
μ_{r}	relative Permeabilitätszahl

ν	Resonanzfrequenz
ρ	Dichte
σ	Leitfähigkeit
$\sigma_e, \sigma_{V_o^{..}}$	partielle Leitfähigkeit des jeweiligen Defekts
σ_0	effektive ambipolare Leitfähigkeit des Sauerstoffs
σ_{theo}	aus Sauerstoff-Partialdruck errechnete theoretische Leitfähigkeit
σ_1	Leitfähigkeit zu Beginn eines Relaxationsvorgangs
σ_2	Leitfähigkeit am Ende eines Relaxationsvorgangs
τ	charakteristische Zeit für einen Driftvorgang bei einem Taguchi-Sensor (bei Diffusionslimitierung)
ω	Kreisfrequenz
ψ	normierte Konzentration (ortsabhängig)
Ψ	Wellenfunktion

