

Metalloxid-beschichtete  
piezoelektrische Resonatoren  
für die selektive Gassensorik bei  
hohen Temperaturen

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Doktorgrades

der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

SEBASTIAN SCHLACK, M.Sc.

aus Hannover

genehmigt von der Fakultät für Natur- und  
Materialwissenschaften  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung:

22.12.2021

Dekan

PROF. DR.-ING. JOACHIM DEUBENER

Vorsitzende der Promotionskommission

PROF. DR. RER. NAT. SABINE BEUERMANN

Betreuer

PROF. DR.-ING. HOLGER FRITZE

Gutachter

PROF. DR.-ING. RALF MOOS

Zusammenfassung der Dissertation:

## **Metalloxid-beschichtete piezoelektrische Resonatoren für die selektive Gassensorik bei hohen Temperaturen**

von SEBASTIAN SCHLACK, M.SC.

Hochtemperaturstabile, resonante Nanowaagen aus Langasit und Catangasit werden mit gassensitiven, Metalloxid-basierten Sensorschichten versehen. Die Nanowaagen ermöglichen es, Massenänderungen bis in den Nanogramm-Bereich aufzulösen und können zum einen als gravimetrische Gassensoren (Mikrowaage-Modus) im Temperaturbereich bis mindestens 1000 °C eingesetzt werden. Zum anderen können durch ein angepasstes Elektroden-Layout auch die Leitfähigkeitsänderungen der Sensorschichten erfasst werden (Leitfähigkeits-Modus). Die simultane Messung gravimetrischer und elektrischer Eigenschaftsänderungen der Metalloxide ist ein wertvoller Informationsgewinn im Vergleich zu konventionellen chemoresistiven Metalloxid-basierten Gassensoren, der ergänzende Schlussfolgerungen auf die Gasatmosphäre ermöglicht.

Ein potielles Anwendungsgebiet derartiger Sensoren ist die Überwachung der Ofenatmosphäre von Entbinderungen, in denen organische Bestandteile, aus zum Beispiel pulvermetallurgisch hergestellten Bauteilen, thermisch in einer Argon-Schutzgasatmosphäre entfernt werden. Dabei werden gasförmige Kohlenwasserstoff-Verbindungen freigesetzt, deren Konzentrationsverlauf Rückschlüsse auf den Fortschritt der Entbinderung erlauben.

Methan und Ethen sind zwei Gasspezies, denen bei speziell ausgewählten Prozessen eine besondere Rolle zufällt. Ein anwendungsbezogenes Ziel dieser Dissertation ist es, Resonanzfrequenzverschiebungen von Nanowaagen, die im Mikrowaage- und Leitfähigkeits-Modus betrieben werden, in Methan- und Ethen-haltigen Atmosphären zu untersuchen. Zur Detektion dieser Gase werden  $\text{Pr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$  ( $x = 0,1$  bis  $0,2$ ) beschichtete Nanowaagen im Mikrowaage- und  $\text{SnO}_2$  und  $\text{TiO}_{2-\delta}$  beschichtete Nanowaagen im Leitfähigkeits-Modus verwendet. Die Gase senken in Abhängigkeit ihrer Konzentration (Untersuchungsbereich: 50 ppm<sub>V</sub> bis 10 000 ppm<sub>V</sub>) den Sauerstoffpartialdruck im Ofen ab. In diesem Zusammenhang ändern die Metalloxide ihre Masse bzw. Dichte und elektrische Leitfähigkeit, wodurch eine Verschiebung der Resonanzfrequenz der Nanowaage hervorgerufen wird. Im Mikrowaage-Modus kann mit einer 5 MHz-Catangasit-Nanowaage bei 700 °C eine Massenauflösung von 51 ng erreicht werden. Damit kann der Sauerstoffaus- und -einbau einer  $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-\delta}$ -Sensorschicht

(337  $\mu\text{g}$ ) in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes verfolgt und die entsprechende (Sauerstoff)Nichtstöchiometrie bestimmt werden. Im Leitfähigkeits-Modus wird mit steigender Konzentration reduzierender Gase stets eine Verringerung der Resonanzfrequenz im Bereich weniger kHz beobachtet. Als Ursachen werden zwei Erklärungsansätze diskutiert. Erstens die Änderung der radialen Verteilung der Massensensitivität. Zweitens, das Auftreten der piezoelektrischen Versteifung der Langasit-/Catangasit-Substrate im Bereich außerhalb der Metallelektrode.

Für Gasmischungen aus Methan und Ethen wird eine temperatur- und konzentrationsabhängige Verschiebung der Resonanzfrequenz beobachtet. Mit  $\text{Pr}_{0,2}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-\delta}$ - und  $\text{TiO}_{2-\delta}$ -Sensorschichten, die im Mikrowaage- bzw. Leitfähigkeits-Modus betrieben werden, ist es möglich Methan und Ethen selektiv zu detektieren, in dem die Resonanzfrequenzverschiebungen beider Resonatoren in der Form eines Kennlinienfelds dargestellt werden. Dazu werden die Resonanzfrequenzverschiebungen in Abhängigkeit voneinander aufgetragen. Die Selektivität gegenüber konventionellen Metalloxid-Gassensoren beruht dabei auf dem Informationsgewinn durch die Erfassung der Massenänderung der  $\text{Pr}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$ -Sensorschicht.

Der Gassensor konnte auch im industriellen Umfeld erfolgreich betrieben werden. Dazu werden Störeinflüsse auf die Resonanzfrequenz mit einer Nanowaage ohne Sensorschicht kompensiert.

Abstract:

## **Metaloxide coated piezoelectric resonators for selective gas sensing at high temperatures**

by SEBASTIAN SCHLACK, M.Sc.

High-temperature stable resonant nanobalances of langasite and catangasite are coated with gas-sensitive metal oxide-based sensor films. The nanobalances resolve mass changes down to the nanogram range and can be used as gravimetric gas sensors (microbalance mode) in the temperature range up to at least 1000 °C. Furthermore, the conductivity changes of the sensor films can be evaluated by an adapted electrode layout (conductivity mode). The simultaneous measurement of gravimetric and electrical property changes of the metal oxides is a valuable gain of information compared to conventional chemoresistive metal oxide based gas sensors that provides more details about the gas atmosphere.

A potential area of application of this sensor is the monitoring of the furnace atmosphere of debinding processes, in which organic components are thermally removed in argon inert gas atmosphere from, for example, components manufactured by powder metallurgy. During this process, an increasing number of gaseous hydrocarbon compounds are released, whose concentration allows to draw conclusions about the progress of debinding.

Methane and ethene are two gas species of relevance for certain processes. One application-oriented aim of this dissertation is to investigate the physical reasons of the resonance frequency shift of nanobalances, which are operated in microbalance and conductivity mode, in methane and ethene containing atmospheres. To detect these gases, nanobalances are coated with  $\text{Pr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$  ( $x = 0.1$  to  $0.2$ ) or  $\text{SnO}_2$ -/ $\text{TiO}_{2-\delta}$  sensor films and operated in microbalance or conductivity mode, respectively. The increase of the concentration of these gases (50 ppm<sub>V</sub> to 10 000 ppm<sub>V</sub>) results in equivalent reduction of the oxygen partial pressure in the furnace. Thereby, the metal oxides change their mass or density and electrical conductivity, causing a shift in the resonance frequency of the nanobalance. In microbalance mode, a 5 MHz-Catangasite nanobalance can achieve a mass resolution of 51 ng even at 700 °C. Thus, the oxygen incorporation/release of a  $\text{Pr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$  sensor film (337 µg) is successfully tracked as a function of the oxygen partial pressure and the corresponding oxygen nonstoichiometry can be determined. In conductivity mode, a decrease of the resonance frequency about a few kHz is observed for increasing concentrations of reducing gas species. Two explanations are discussed. First,

the broadening of the Gaussian distributed mass sensitivity. Secondly, the occurrence of piezoelectric stiffening of the langasite/catangasite substrates in the area below the  $\text{SnO}_2$  or  $\text{TiO}_{2-\delta}$  sensor films, respectively.

For gas mixtures of methane and ethene, temperature- and concentration-dependent shifts of the resonance frequency are observed. Using  $\text{TiO}_{2-\delta}$  and  $\text{Pr}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$  sensor films, which are operated in microbalance and conductivity mode respectively, methane and ethene can be detected selectively. Therefore, the resonance frequency shifts of both resonators are plotted versus each other. The selectivity compared to conventional metal oxide gas sensors is based on the gain of information provided by the mass change of the  $\text{Pr}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$  sensor film.

The gas sensor is successfully operated in industrial environments by compensating cross sensitivities on the resonance frequency with a nanobalance without a sensor film.

# Inhaltsverzeichnis

|   |            |
|---|------------|
| <b>1. Einleitung</b>  | <b>1</b>   |
| 1.1. Motivation . . . . .   | 1          |
| 1.2. Zielstellung . . . . .   | 2          |
| 1.3. Einordnung der Arbeit . . . . .  | 4          |
| <b>2. Stand der Forschung</b>   | <b>5</b>   |
| 2.1. Selektive Gasdetektion mittels FTIR-Spektroskopie . . . . .  | 5          |
| 2.2. Metalloxid-basierte Gassensoren . . . . .  | 8          |
| 2.3. Piezoelektrische Volumenscherschwinger . . . . .   | 12         |
| 2.4. Simultane Detektion gravimetrischer und elektrischer... . . . .  | 33         |
| <b>3. Experimente</b>   | <b>51</b>  |
| 3.1. Probenpräparation und Charakterisierung . . . . .  | 51         |
| 3.2. Untersuchung von Resonanzfrequenzverschiebungen in ver... . . . .  | 57         |
| 3.3. Messung der elektrischen Leitfähigkeit dünner Metalloxid-Schichten . . . . .   | 61         |
| 3.4. Bestimmung des Temperaturkoeffizienten . . . . .   | 64         |
| 3.5. Messung der Resonanzfrequenzverschiebung in Abhängigkeit der Zielgaskonzentration und in Zielgasmischungen . . . . . | 64         |
| 3.6. Resonanzfrequenzverschiebungen bei der Entbinderung . . . . .  | 65         |
| 3.7. Datenerfassung und -aufbereitung . . . . .   | 69         |
| <b>4. Ergebnisse und Diskussion</b>   | <b>79</b>  |
| 4.1. Morphologie der Sensorschichten . . . . .  | 79         |
| 4.2. Elektrische Leitfähigkeit von $\text{TiO}_{2-\delta}$ -Sensorschichten . . . . .                                     | 81         |
| 4.3. Sauerstoff-Nichtstöchiometrie von $\text{Pr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ . . . . .                          | 87         |
| 4.4. Resonanzfrequenzverschiebungen in $\text{CH}_4$ und $\text{C}_2\text{H}_4$ -Atmosphären . . . . .                    | 99         |
| 4.5. Untersuchung der Resonanzfrequenzverschiebung bei der Entbinderung . . . . .   | 147        |
| <b>5. Zusammenfassung und Ausblick</b>  | <b>161</b> |

|  |            |
|--|------------|
| <b>A. Zeitliche Glättung der Messdaten</b>   | <b>165</b> |
| A.1. Quadratische Regression . . . . .   | 165        |
| A.2. Lösung des linearen Gleichungssystems zur Bestimmung<br>der Fitparameter einer quadratischen Regression . . . . . | 166        |
| <b>B. Ergänzende Informationen zu den Experimenten</b>   | <b>167</b> |
| B.1. Politur der CTGS-Einkristall-Substraten . . . . .   | 167        |
| B.2. Einstellung der Gaskonzentration . . . . .  | 168        |
| B.3. Mehrfachprobenhalter für Untersuchungen an der TUC .  | 169        |
| B.4. Portabler Probenhalter für Experimente bei den Projekt-<br>partnern . . . . .                                     | 170        |
| B.5. Resonanzfrequenzverschiebungen bei der Entbinderung im<br>Laborofen . . . . .                                     | 171        |
| B.6. Resonanzfrequenzverschiebungen im Entbinderungs-ofen .  | 171        |
| <b>C. Fehlerrechnung</b>   | <b>173</b> |
| C.1. Gaskonzentration . . . . .  | 173        |
| C.2. Temperaturmessung . . . . .   | 175        |
| C.3. Sauerstoffpartialdruck . . . . .  | 180        |
| C.4. Berechnung der Resonanzfrequenz aus Materialdaten . . .   | 181        |
| C.5. Elektrische Leitfähigkeit . . . . .   | 181        |
| C.6. Temperaturkompensierte Resonanzfrequenz . . . . .   | 182        |
| C.7. Massensensitivität und Masse . . . . .  | 182        |
| C.8. Sauerstoff-Nichtstöchiometrie . . . . .   | 183        |
| <b>D. Temperaturkoeffizienten</b>  | <b>185</b> |
| <b>E. Ersatzschaltbildparameter</b>  | <b>187</b> |
| <b>F. Abkürzungen und Formelzeichen</b>  | <b>189</b> |



# 1. Einleitung

Die kommerzielle Verfügbarkeit qualitativ hochwertiger, hochtemperaturstabiler, piezoelektrischer Einkristalle, wie z. B. Langasit ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ , LGS) und Catangasit ( $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ , CTGS), ermöglichen es, resonante Nanowaagen mit Auflösungen im Nanogramm=Bereich zu realisieren, die bei Temperaturen bis mindestens  $1000^\circ\text{C}$  betrieben werden können [1–5]. Werden diese zum Beispiel mit gassensitiven Sensorschichten versehen, lassen sie sich als gravimetrische Gassensoren nutzen. Die Sensitivität dieser Sensoren liegt in Abhängigkeit der verwendeten Metalloxide und Resonanzfrequenz der Nanowaage im unteren  $\text{ppm}_V$ -Bereich<sup>1</sup>. Mit einem solchen Anwendungsprofil sind sie für zahlreiche Labor- und Industrieanwendungen attraktiv.

## 1.1. Motivation

Ein potentielles Anwendungsgebiet ist die Überwachung der Gasatmosphären bei der Produktion von Bauteilen aus Hochleistungswerkstoffen, wie zum Beispiel Titan oder Kohlenstoff, die vorzugsweise mit endkonturnahen Herstellungsverfahren produziert werden. Bei der Formgebung werden organische Additive hinzugegeben, die im Anschluss im Rahmen eines Wärmebehandlungsprozesses wieder entfernt werden müssen (Entbinderung). Nach dem Stand der Technik wird dieser Prozessschritt noch empirisch erprobt. Die Vorgehensweise zur Bestimmung des Temperatur-Zeit-Programms der Entbinderung beginnt dabei mit Laboruntersuchungen, die im Anschluss auf den industriellen Maßstab übertragen werden müssen. Dieses Vorgehen ist zeitaufwändig, kostenintensiv und fehleranfällig. Zudem werden Gase, die bei der Verbrennung der organischen Binderbestandteile entstehen, nach dem aktuellen Stand der Technik bisher nicht betrachtet. Durch die Messung der Gasfreisetzung ergibt sich zum

---

<sup>1</sup>parts per million; Anteile in Millionen bezogen auf das Volumenmischungsverhältnis

## 1. Einleitung

einen die Möglichkeit, ein tieferes Verständnis der thermochemischen Prozesse zu entwickeln. Zum anderen bietet es die Möglichkeit den Fortschritt der Entbinderung zu kontrollieren. Daraus resultiert ein hohes Energieeinsparpotential, weil die Entbinderungstemperaturen gezielter angefahren und unnötige Haltezeiten vermieden werden können. Durch die potentiell schonendere Entbinderung wird zudem eine Verbesserung der Produktqualität und dadurch eine Verminderung der Ausschussmenge erwartet.

Der Trend in der Bauteilfertigung bewegt sich zudem im Rahmen der additiven Fertigung in Richtung von Kleinstserien, Einzelstücken und Sonderanfertigungen [6]. Auch dabei werden organische Binder eingesetzt, die thermisch entfernt werden müssen. Der Aufwand zur empirischen Untersuchung der Temperatur-Zeit-Programme steht jedoch in keinem Verhältnis zum Nutzen, da sich prinzipiell für jede Werkstoff-, Geometrie- und Binder-Kombination die Entbinderungstemperaturen und -zeiten ändern können.

Bei der Entbinderung organischer Additive markiert vor allem die Freisetzung von Kohlenwasserstoff-Verbindungen (CH) den Start und das Ende der Entbinderungsphasen. Dies kann zum Beispiel durch die Messungen der Absorption von Schwingungen der CH-Seitenketten dieser Gase mit einem Fourier-Transformation-Infrarot-Spektrometer (FTIR-Spektrometer) überwacht und zur Prozessoptimierung verwendet werden [7–9]. Die Absorption der IR-Strahlung stammt unter anderem von Schwingungen der CH-Seitenketten von Methan- und Ethen-Molekülen. Metalloxid-basierte Gassensoren, deren elektrische Leitfähigkeit von der Gaskonzentration der Umgebung abhängt, bieten beispielsweise gegenüber der IR-Spektroskopie eine vielversprechende Alternative zur Detektion von Methan und Ethen. Die Leitfähigkeitsänderung ist dabei primär mit einer Änderung der Defektzustände verbunden, was ebenfalls Auswirkungen auf die Masse der Metalloxide haben kann, indem Gasteilchen auf/von der Metalloxid-Oberfläche adsorbieren/desorbieren oder Sauerstoff aus dem Metalloxid ein- bzw. ausgebaut wird.

## 1.2. Zielstellung

Die Änderungen der Resonanzfrequenz piezoelektrischer Resonatoren, die mit dünnen Metalloxid-Schichten versehen sind, sollen in Methan- ( $\text{CH}_4$ ) und Ethen- ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) haltigen, reduzierenden Atmosphären und bei hohen

Temperaturen untersucht werden. Folgende Fragestellungen sollen beantwortet werden:

- Senkt die chemische Reaktion von  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  mit dem Rest-Sauerstoff in Argon-Schutzgasatmosphären die Sauerstoffaktivität bzw. den Sauerstoffpartialdruck soweit ab, dass sich dadurch die elektrische Leitfähigkeit und Masse der Metalloxid-Sensorschichten ändert, sodass sich dies als Resonanzfrequenzverschiebung beobachten lässt?
- Leitfähigkeitsänderungen der Metalloxid-Sensorschichten werden mit Hilfe eines speziellen Elektroden-Layouts detektiert. Sie führen zu einer Vergrößerung der Elektrodenfläche. Welche Effekte beeinflussen die Resonanzfrequenzverschiebung in diesem Betriebsmodus?
- Wirken sich Gasmischungen von  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  anders auf die Resonanzfrequenzverschiebung aus als nur eine Gasspezies?
- Welche Konsequenzen ergeben sich für Anwendungen im Bereich der Gassensorik hinsichtlich Selektivität, Sensitivität, Temperatur- und Konzentrationsbereiche?

Unter der Berücksichtigung möglicher zukünftiger Anwendungen im Bereich der Gassensorik bei hohen Temperaturen sollen im ersten Schritt Metalloxid-Sensorschichten identifiziert werden, die bis mindestens  $900\text{ }^\circ\text{C}$  und auch in stark reduzierenden, Methan- und Ethen-haltigen Gasatmosphären stabil sind, empfindlich über einen großen Temperaturbereich auf diese Gase reagieren und dabei große Leitfähigkeits- und Massenänderungen aufweisen.

Zur Untersuchung der Leitfähigkeits- und Massenänderungen wird eine Gasmischanlage aufgebaut, mit der die Herstellung von Gasmischungen in einem weiten Konzentrationsbereich (wenige  $\text{ppm}_\text{V}$  bis mehrere  $1000\text{ ppm}_\text{V}$ ) möglich ist. Zudem wird ein bestehender Messaufbau für die Vermessung resonanter Nanowaagen erweitert, sodass bis zu sechs Sensorschichten unter identischen Bedingungen charakterisiert werden können.

Für nicht isotherme Messbedingungen, wie sie auch im Anwendungsfall zu erwarten sind, verschiebt sich die Resonanzfrequenz zusätzlich aufgrund des Temperatureinflusses. Es wird erprobt, ob Temperatureinflüsse durch Vergleich mit einer Referenz-Nanowaage ohne Sensorschicht kompensiert werden können. In diesem Zusammenhang werden die Resonanzfrequenzverschiebungen bei der Entbinderung Titan- und Kohlenstoff-basierter Werkstoffe untersucht.

## 1. Einleitung

Die Einsatzgrenzen der verwendeten Sensorschichten inklusive Nanowaagen werden auf Grundlage der experimentellen Erkenntnisse hinsichtlich der Gaskonzentrationen, Sauerstoffpartialdrücke und Temperaturen abgeschätzt.

### 1.3. Einordnung der Arbeit

Die Forschungsarbeiten zu dieser Dissertation wurden größtenteils im Rahmen des Verbundprojektes KONAIR – *Konzentrationsabhängige Industrieofen-Regelung* – durchgeführt, das vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie gefördert wurde. Die Untersuchung von materialwissenschaftlichen Fragestellungen für die Detektion von zum Beispiel Methan und Ethen bei hohen Temperaturen stellte den Schwerpunkt des Teilprojektes SENSORSCHICHT- UND SENSORENENTWICKLUNG IM LABOR-MASSTAB (Förderkennzeichen 03ET1467B) dar. Innerhalb dieses Teilprojektes wurden unter anderem Leitfähigkeits- und Massenänderungen von Titanoxid bzw. Praseodym-dotierten Ceroxid-Sensorschichten im industriellen Umfeld der Projektpartner untersucht.

## 2. Stand der Forschung

Die Analyse von Gasmischungen und Spurengasen ist ein umfangreiches Forschungsfeld und es existieren viele verschiedene Analysetechniken. Für die Untersuchung von Entbinderungsprozessen wird bisher im Labormaßstab oft die Fourier-Transformation-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) eingesetzt. Diese ist aber aufgrund notwendiger optischer Wege nur schwer zur Überwachung von Entbinderungen in einem industriellen Umfeld einsetzbar. Aus diesem Grund wird untersucht, ob ein Gassensor basierend auf hochtemperaturstabilen piezoelektrischen Resonatoren und gassensitiven Metalloxid-Sensorschichten geeignet ist, um Entbinderungsprozesse zu beobachten. Dieses Kapitel soll zunächst einen kurzen Überblick über die FTIR-Spektroskopie geben und im Anschluss die erforderlichen Grundlagen zu Metalloxid-basierten Gassensoren und piezoelektrischen Resonatoren vermitteln, die in dieser Arbeit verwendet werden.

### 2.1. Selektive Gasdetektion mittels FTIR-Spektroskopie

Optische Messverfahren bieten sich aufgrund der hohen Selektivität zur Identifikation von Gasspezies im Labormaßstab an. Die Selektivität beruht auf der spezifischen Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung und den Gasmolekülen. Diese werden abhängig von der Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung zu Molekülschwingungen und -rotationen angeregt. Dadurch vermindert sich die Intensität  $I_0$  der transmittierten elektromagnetischen Strahlung. Durch Messung der Absorption als Funktion der Wellenlänge können Gasmoleküle identifiziert werden. Die Frequenzen einer Vielzahl von Molekülschwingungen verschiedener Gase liegen im Infrarotbereich [10].

### 2.1.1. Funktionsweise der Gasdetektion mit FTIR-Spektroskopie

Die Absorption von monochromatischer IR-Strahlung folgt dem Lambert-Beerschen-Gesetz [11]

$$I = I_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot L) \quad (2.1)$$

mit der Ausgangsintensität  $I_0$ , der gemessenen Intensität  $I$ , dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  und der Länge des optischen Weges  $L$  der IR-Strahlung. Die Absorption des durchstrahlten Volumens

$$\alpha(\lambda, T, p) = a(\lambda, T, p) \cdot \frac{p_i}{\hat{R} \cdot T} \quad (2.2)$$

hängt von der Wellenlänge  $\lambda$  der IR-Strahlung, der Gaszusammensetzung im Volumen, der Temperatur  $T$ , dem Totaldruck  $p$ , der universellen Gaskonstante  $\hat{R}$ , dem Absorptionsquerschnitt  $a$  und dem Partialdruck einer Gasspezies  $p_i$  ab [12]. Verschiedene Gasspezies zeigen unterschiedliche Absorptionsspektren, die in Datenbanken wie zum Beispiel *hitran*<sup>2</sup> verfügbar sind. Zur selektiven Gasdetektion müssen Wellenzahl-Bereiche ausgewählt werden, in denen die optische Absorption der Zielgase möglichst keine Interferenzen mit anderen Gasen aufweisen. Für Methan kann zum Beispiel der Wellenzahl-Bereich von  $3085,33 \text{ cm}^{-1}$  bis  $3085,18 \text{ cm}^{-1}$  [9] oder alternativ  $2938,24 \text{ cm}^{-1}$  bis  $2938,01 \text{ cm}^{-1}$  [12] ausgewählt werden. Ein Wellenzahl-Bereich, der vernachlässigbare Interferenzen zu Molekülschwingungen anderer Gasspezies aufweist, wird als Fingerprint-Bereich bezeichnet. In diesem Bereich kann die Absorptionskurve ( $\alpha$  (Wellenzahl)) mit Hilfe einer Lorentz-Funktion beschrieben werden [10]. Die Konzentration (Anzahl der Moleküle pro Volumen) der Gasspezies ergibt sich aus der Fläche unterhalb der Absorptionskurve in diesen Bereichen [13]. Der Vorteil bei der Auswertung der Fläche unterhalb der Absorptionskurve besteht darin, dass die von der Temperatur oder dem (Partial)Druck verursachte Peak-Verbreiterungen im Absorptionsspektrum automatisch berücksichtigt werden, wenn der Fingerprint-Bereich messtechnisch auflösbar ist [14].

---

<sup>2</sup>high-resolution transmission molecular absorption database, <https://hitran.org>

## 2.1.2. Nachteile für industrielle Anwendungen, messtechnische Herausforderungen und Alternativen

Beim Einsatz der optischen Spektrometer im industriellen Umfeld bestehen jedoch wesentliche Nachteile im Hinblick auf die Systemintegration und Empfindlichkeit bei hohen Temperaturen und unter Vakuumbedingungen. Die Notwendigkeit optischer Wege für den IR-Strahl erfordert optische Ein- und Ausgänge, die permanent vor Verschmutzung geschützt werden müssen. Die Systemintegration wird dadurch stark erschwert, weil neben einer konstruktiven Lösung für eine Fensterspülung, auch sicherheitsrelevante Aspekte für die Hochtemperaturstabilität der optischen Fenster betrachtet werden müssen. Ein weiteres Problem ist die Entstehung von Ruß, die den Strahlengang erheblich beeinflussen kann.

Die Fingerprint-Bereiche sind nicht zwangsläufig über einen Temperatur-Bereich bis 1000 °C gültig und bestehenden Datenbanken mangelt es aktuell noch an Daten für hohe Temperaturen [14].

Die Empfindlichkeit der FTIR-Spektrometrie hängt neben messtechnischen Aspekten wie Auflösungsvermögen des verwendeten Detektors sowie Intensität und Monochromie der eingekoppelten IR-Strahlung von der Absorption ab. Die Absorptionskurve im Fingerprint-Bereich einzelner, angeregter Molekülschwingungen verbreitert sich beispielsweise im Vakuum und hängt neben der Gaszusammensetzung der Umgebung [13] von der absoluten Zahl der Moleküle ab. Die Auswirkungen einer Druckabsenkung oder Temperaturerhöhung kann näherungsweise mit dem idealen Gasgesetz abgeschätzt werden. Die Konzentration als Anzahl der Gasteilchen  $x_{\text{Gas}}$  bei einem gegebenen und konstanten Volumen  $V$  ändert sich gemäß des idealen Gasgesetzes mit dem Druck  $p$ , der Temperatur  $T$  und der Boltzmann-Konstante  $k_B$

$$\frac{x_{\text{Gas}}}{V} = \frac{p}{k_B \cdot T}. \quad (2.3)$$

Wenn unter atmosphärischen Bedingungen eine Konzentration von zum Beispiel 1 ppm<sub>V</sub> auflösbar ist, reduziert sich die Anzahl der Gasteilchen im gleichen Volumen bei nur 10 mbar Gesamtdruck um den Faktor 100 und die Auflösung verschlechtert sich auf 100 ppm<sub>V</sub>.

Eine der wichtigsten Messgrößen bei Verbrennungsprozessen ist die Sauerstoffkonzentration bzw. -aktivität. Elektrochemische Sensoren wie die Lambda-Sonde erreichen gegenüber optischen Systemen eine deutlich geringere Nachweisgrenze für Sauerstoff. Eine Lambda-Sonde kann bei hohen Temperaturen Sauerstoffaktivitäten über mehrere Dekaden nachweisen [15], zum Beispiel bis  $1 \times 10^{-15}$  bar bei  $1000^\circ\text{C}$  [16], während optische Systeme auf Basis der IR-Absorption Grenzen von ca. 9 ppm aufweisen [17]. Auch bei der Entbinderung spielt die Sauerstoffaktivität eine wichtige Rolle, da sie zum Beispiel das Gasgleichgewicht von Kohlenstoffmono- (CO) und Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) oder Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) und Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) beeinflusst.

Die Kosten von FTIR-Systemen übersteigen zudem die Kosten alternativer Gasmesssysteme, wie zum Beispiel potentiometrischer Gassensoren, um ein Vielfaches. Müssen mehrere Gasspezies überwacht werden, steigen die Kosten weiter an [13]. Für industrielle Anwendungen ist der Kostendruck besonders hoch und für die in KONAIR geplante Verwertung in kleinen Entbinderungsöfen nicht darstellbar.

## 2.2. Metalloxid-basierte Gassensoren

Metalloxide werden zur Detektion von zum Beispiel brennbaren Gasen oder flüchtigen organischen Verbindungen eingesetzt, weil sich ihre elektrische Leitfähigkeit in Anwesenheit dieser Gase ändert. Die Vorteile von Metalloxid-basierten Gassensoren sind der konzeptionell einfache Aufbau, die kostengünstigen und einfachen Herstellungsmöglichkeiten und eine hohe Sensitivität. Detektion vom ppm-Bereich (parts per million) bis in den ppb-Bereich (parts per billion) ist möglich. Ein Nachteil von Metalloxid-basierten Gassensoren ist ihre geringe Selektivität, die jedoch zum Beispiel durch Dotierung mit Edelmetallen wie Platin (Pt) oder Palladium (Pd) erheblich verbessert werden kann [18]. Im Electrospinning-Verfahren hergestellte und mit 30 % Pd dotierte nanokristalline  $\text{SnO}_2$ - Fasern ermöglichen zum Beispiel die Detektion von 50 ppbv Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) [19]. Weiterhin erlauben die thermische und chemische Stabilität vieler Metalloxide den Einsatz bei hohen Temperaturen ( $> 1000^\circ\text{C}$ ) und in reduzierenden Atmosphären. Die Einsatzgrenzen verschiedener Metalloxid-Verbindungen variieren jedoch.

Metalloxid-basierte Gassensoren werden meist in Form von dünnen Sen-



sorschichten ausgeführt, die auf mechanisch stabile, möglichst inerte und hochohmige Substrate aufgebracht und elektrisch kontaktiert werden. Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  eines Metalloxids kann mit der Gleichung

$$\sigma = \sum_i q_i \cdot n_i \cdot \mu_i \quad (2.4)$$

beschrieben werden, in der  $q_i$  die Ladung pro Ladungsträger,  $n_i$  die Ladungsträgerkonzentration und  $\mu_i$  die Mobilität der Ladungsträger sind. Ladungsträger können Elektronen, Löcher oder Ionen sein. Interaktionen mit Gasmolekülen aus der Umgebung beeinflussen im Wesentlichen  $n_i$ , wodurch Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit des Metalloxids mit der Konzentration einer Gasspezies verknüpft werden können. Metalloxide können dabei grob in Oberflächen- bzw. Korngrenzen- und Volumenleiter unterteilt werden. Oberflächen- und Korngrenzeneffekte beruhen auf der Adsorption von Gasmolekülen aus der Atmosphäre auf der Metalloxid-Oberfläche, wodurch sich in vielen Fällen die Konzentration freier Elektronen ändert. An der Oberfläche entsteht eine Raumladungszone, die zu einer Verbiegung des Leitungsbandes führt. Dies stellt in polykristallinen Schichten eine Potentialbarriere dar und wirkt sich somit auf den Stromfluss aus [20]. Dabei dominieren chemisorbierte Spezies die Leitfähigkeitsänderungen für Temperaturen bis ca. 500 °C [21]. Die Chemisorption von Sauerstoffionen in Form von  $O_{(\text{ads})}^-$  oder  $O_{2(\text{ads})}^-$  sind von essentieller Bedeutung für Metalloxid-Oberflächen, da sie die stabilsten Adsorbate des Sauerstoffs sind und stark die Kinetik der Sauerstoff-Austauschprozesse beeinflussen [21]. Der Einfluss von Volumeneffekten hängt von der Zeitkonstanten bis zur Einstellung des Gleichgewichtes und der dominierenden Ladungsträgersorte ab. Für die elektrische Leitfähigkeit von Metalloxiden sind neben Elektronen und Löchern vor allem Sauerstoffionen die entscheidenden Ladungsträger. Für Temperaturen oberhalb von etwa 700 °C wird die elektrische Leitfähigkeit oft durch die Sauerstoffaustauschreaktionen zwischen der Atmosphäre und dem Gitter dominiert [21].

### 2.2.1. Oberflächen- und Korngrenzenleitfähigkeit

Die Kristallstruktur von Metalloxid-Oberflächen unterscheidet sich von ihrem Volumenmaterial, um die Valenzen der Oberflächenatome zu sättigen und so die Oberflächenenergie zu minimieren. Die Anlagerung von Gaspartikeln an der Metalloxid-Oberfläche ist mit einer weiteren Absenkung

## 2. Stand der Forschung

der Oberflächenenergie verbunden und damit thermodynamisch getrieben. Die Bindung der Gasteilchen an der Oberfläche kann physikalischer (Physisorption, Van-der-Waals-Bindung) oder chemischer (Chemisorption, ionische oder kovalente Bindung) Natur sein. Die Bindungsenergien der Physi- und Chemisorption von Sauerstoff und kurzkettigen Kohlenwasserstoffen auf Metalloxiden und Platin liegen im Bereich von  $21 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\text{CH}_4$ ) bzw. bis maximal ca.  $400 \text{ kJ mol}^{-1}$  [22, 23]. Ab ca.  $170^\circ\text{C}$  desorbieren physi- bzw. ab ca.  $400^\circ\text{C}$  chemisorbierte Spezies verstärkt [21], da ab dieser Temperatur die thermische Energie ausreicht, um die Bindung an der Oberfläche zu lösen. Die Chemisorption von Gasteilchen kann mit dem Übergang von Ladungsträgern verbunden sein. Zum Beispiel stellen in Anwesenheit von Wasserdampf chemisorbierte OH-Gruppen in n-leitendem Zinnoxid Elektronendonatoren dar [24]. Dadurch sinkt die Ladungsträgerkonzentration und die Leitfähigkeit der Oberfläche ist gegenüber dem Volumen erniedrigt. Die Gesamtleitfähigkeit nimmt dabei ebenfalls ab.

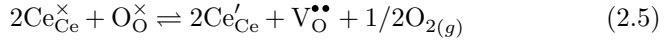
In Gassensoren werden Metalloxide bevorzugt in Form von dünnen Schichten (wenige  $10 \text{ nm}$  bis einige  $\mu\text{m}$ ) ausgeführt, weil aufgrund des hohen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses die Oberflächeneffekte einen signifikanten Beitrag zur Gesamtleitfähigkeit liefern. Die Veränderung der Gesamtleitfähigkeit kann messtechnisch erfasst und mit der Gaskonzentration korreliert werden.

Die Chemisorption von Gasteilchen ist temperaturabhängig und wird durch die Bildung von Oberflächendefekten beeinflusst. Für eine (110)- $\text{TiO}_{2-\delta}$ -Oberfläche erhöht sich die Desorptionstemperatur von chemisorbiertem Kohlenmonoxid ( $\text{CO}$ ), wenn an der Oberfläche Sauerstofflücken vorliegen [25].

### 2.2.2. Volumenleitfähigkeit

Der Austausch von Sauerstoff zwischen der Gasatmosphäre und den Metalloxiden ist mit einer Folge von Reaktionen verbunden, die unter anderem den Sauerstofftransport zur Oberfläche, die Adsorption/Desorption auf/von der Oberfläche, die Migration der adsorbierten Sauerstoffionen auf der Oberfläche und die Diffusion von Sauerstoffionen und Punktdefekten umfassen. Der Ein- und Ausbau von Sauerstoffionen in das oder aus dem Gitter des Metalloxids kann dabei mit einer Änderung der Ladungsträgerkonzentration verbunden sein, die sich aus der Einhaltung der Elektroneutralität ergibt. Beteiligte Ladungsträger sind Elektronen, Lö-

cher und Ionen. Als Beispiel soll das Defektgleichgewicht für den Ausbau von Sauerstoffionen aus Ceroxid in Kröger-Vink-Notion [26] angegeben werden [27]:



Die elektrische Leitfähigkeit von Ceroxid erhöht sich im Zuge des Sauerstoffausbaus, weil zum einen zusätzliche Sauerstofflücken ( $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ) entstehen, wodurch der diffusive Transport von Sauerstoffionen im Ceroxid erhöht wird. Zum anderen werden die Elektronen des ausgebauten Sauerstoffs auf die Cerionen übertragen, wodurch diese von  $\text{Ce}^{4+}$  zu  $\text{Ce}^{3+}$  reduziert werden. Diese Elektronen sind im 4f-Band angesiedelt und tragen als kurzreichweitige Polaronen zur Leitfähigkeit bei [28].

### 2.2.3. Herausforderungen im Sensorverhalten

Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  von Metalloxiden wird durch weitere Einflussgrößen bestimmt, deren Auswirkungen bei der Gassensorik berücksichtigt werden müssen. Sie kann zum Beispiel exponentiell von der Temperatur abhängen und über den Ansatz

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B \cdot T}\right) \cdot p_{\text{O}_2}^m \quad (2.6)$$

beschrieben werden. Dabei sind  $\sigma_0$  der präexponentielle Faktor,  $E_A$  die Aktivierungsenergie,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur und  $p_{\text{O}_2}^m$  der Sauerstoffpartialdruck. Der Exponent  $m$  nimmt häufig Werte im Bereich von  $-1/6$  bis  $-1/4$  an [29]. Es muss sichergestellt werden, dass experimentelle oder einsatzbedingte Temperaturschwankungen bei der Auswertung berücksichtigt werden.

Das Ansprechverhalten, zum Beispiel die Ansprechzeit, ist stark von der Morphologie der Sensorschichten abhängig. Die Korngröße, Korngrößenverteilung, Porengröße und -verteilung, die Oberflächenterminierung sowie Punktdefekte, wie Leerstellen oder Fremdatome, können das Sensorverhalten verändern.

Metalloxide können ihren dominierenden Leitfähigkeitsmechanismus in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes ändern. Beim Übergang von der  $n$ - zur  $p$ -Leitfähigkeit können Minima in der Gesamtleitfähigkeit entstehen, wie es zum Beispiel für  $\text{TiO}_{2-\delta}$  bei ca.  $850^\circ\text{C}$  und  $p_{\text{O}_2}$  ca.  $10^{-3}$  bar

beobachtet wird [30]. Werden Metalloxide in einem Partialdruckbereich betrieben, in dem die Gesamtleitfähigkeit ein Minimum aufweist, können uneindeutige Signale auftreten. Am Minimum entspricht die elektrische Leitfähigkeit der intrinsischen Leitfähigkeit des Metalloxids. Oft wird ein Abflachen des Minimums beobachtet, das durch den Beitrag der Ionenleitung verursacht wird. Das Abflachen des Minimums erweitert den  $p_{\text{O}_2}$ -Bereich des Übergangs von  $n$ - zur  $p$ -Leitfähigkeit, siehe zum Beispiel [30] für  $\text{TiO}_{2-\delta}$ .

Kinetische Limitierungen von Oberflächenreaktionen beeinflussen das Sensorschichtverhalten entscheidend. Zum Beispiel ist die Sauerstoff-Desorption von Metalloxid-Oberflächen unterhalb von  $500\text{ °C}$  stark gehemmt [31–33]. Weiterhin kann sich die Gasphasenkinetik auf das Signalverhalten der Sensorschicht auswirken, da die Chemisorption, speziell die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Gasmoleküle vor der Metalloxid-Oberfläche, auch von der Strömungsgeschwindigkeit der Gase abhängig ist [34].

Die Signale von Metalloxid-basierten Gassensoren reagieren zum Beispiel querempfindlich auf Feuchte bzw. Wasserdampf, was umfänglich für Zinnoxid untersucht wurde [24].

## 2.3. Piezoelektrische Volumenschwinger

### 2.3.1. Grundlagen

Der piezoelektrische Effekt beschreibt die Eigenschaft eines Materials sich bei gerichteter mechanischer Verformung zu polarisieren (direkter piezoelektrischer Effekt) oder sich unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes zu deformieren (indirekter piezoelektrischer Effekt). Ein piezoelektrischer Einkristall kann durch Anlegen eines periodischen elektrischen Feldes zu mechanischen Schwingungen angeregt werden [35]. Das elektrische Wechselfeld wird dazu durch eine elektrische Wechselspannung aufgeprägt, die über Elektroden angelegt wird. Die Elektroden werden dazu (in den meisten Fällen) auf den Einkristall aufgebracht.

Die mechanische Auslenkung unter Einfluss eines elektrischen Feldes kann aus den elektromechanischen Eigenschaften wie den piezoelektrischen Koeffizienten und elastische Modulen bestimmt werden. Es ist möglich, verschiedene Schwingungsformen (Längen-, Biege-, Flächen- oder Vo-

lumenscherschwingung) anzuregen, wenn die Kristallorientierung, die geometrischen Abmessungen des Einkristalls und die Anregungsfrequenz der Wechsellspannung geeignet gewählt sind. Die Schwingungsformen können dabei in Oberflächen- und Volumenwellen unterteilt werden.

Die Anregung und Auswertung von Oberflächenwellen setzt den Einsatz filigraner Interdigitalelektroden voraus, deren eingeschränkte Temperaturstabilität ein Nachteil für geplante Einsatztemperaturen von bis zu 1000 °C darstellt. Interdigitalelektroden aus dünnen Schichten einer Platin-Rhodium Legierung (PtRh, mit 10 % Rh-Anteil) sind beispielsweise nur bis ca. 700 °C thermisch langzeitstabil [36, 37]. Die Temperaturstabilität kann verbessert werden, indem sie mit Metalloxiden wie zum Beispiel  $ZrO_2$  gemischt [37] oder mit Schutzschichten aus Metalloxiden wie  $SiO_2$  [38] oder  $SiAlON$  [37] abgedeckt werden. Diese Ansätze sind vielversprechend, um die Temperaturstabilität zu erhöhen. Aber für Anwendungen in reduzierenden Atmosphären, in denen sich zum Beispiel die elektrische Leitfähigkeit der Metalloxide stark ändern kann, könnten sich die Einsatzgrenzen wieder zu geringeren Temperaturen verschieben. Für Volumenwellen dagegen können vollflächige, einige Mikrometer dicke und damit temperaturstabilere Elektroden eingesetzt werden. Sie sind aus diesem Grund für die vorliegende Arbeit gewählt worden.

Die Schwingung kann sich zudem weiter im umgebenden Medium ausbreiten (hier eine Gasatmosphäre) und es können ungewollte Resonanzen bei der Ausbreitung longitudinaler Wellen auftreten [39]. Für Volumenscherschwingungen müssen in Gasatmosphären keine Kompressionswellen berücksichtigt werden [4, 39], weshalb sie zu bevorzugen sind. Dabei ist die Verwendung von einkristallinen, piezoelektrischen Materialien förderlich, da sie im Vergleich zu polykristallinen Materialien den Vorteil einer besseren Schwingungsgüte bieten. Weiterhin sollte für eine kreisrunde Scheibe bei der Anregung einer Volumenscherschwingung der Elektrodendurchmesser mindestens um den Faktor 10 größer sein als die Scheibendicke (Polarisationsrichtung parallel zur Scheibendicke), um Abweichungen von der Schwingungsform zu vermeiden [40, 41]. Die weiteren Ausführungen beschränken sich auf die Beschreibung von einkristallinen, piezoelektrischen Volumenscherschwingern.

Abbildung 2.1 zeigt den schematischen Aufbau eines piezoelektrischen Volumenscherschwingers, der im Weiteren als Resonator bezeichnet wird. Dieser befindet sich in mechanischer Resonanz, wenn sich eine stehende Welle im Resonatormaterial ausbildet. Dies ist der Fall, wenn er mit seiner mechanischen Eigenfrequenz angeregt wird, die aus der Resonatordicke  $d_R$

## 2. Stand der Forschung

und der Schallgeschwindigkeit des Resonatormaterials berechnet werden kann. Wird die Schallgeschwindigkeit über die Materialdichte  $\rho_R$  und den entsprechenden Schermodul  $c_{66}$  ausgedrückt, kann die Resonanzfrequenz  $f_R$  mit

$$f_R = \frac{N}{2 \cdot d_R} \cdot \sqrt{\frac{c_{66}}{\rho_R}} \quad (2.7)$$

berechnet werden [35].

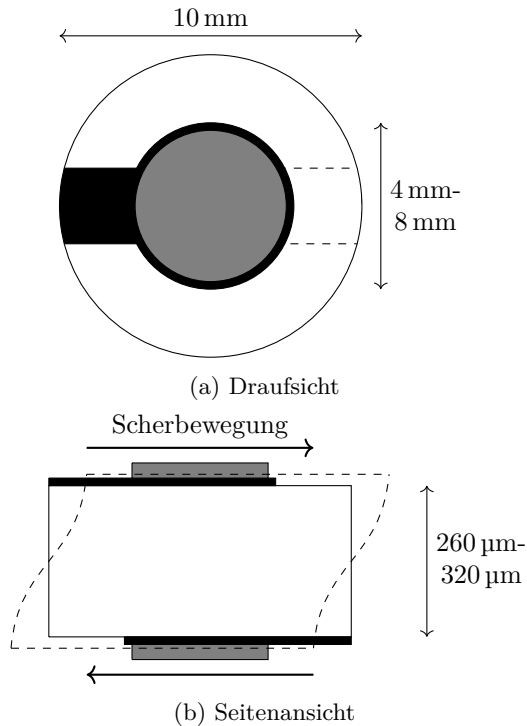


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung eines piezoelektrischen Resonators (weiß) im Mikrowaage-Modus. Auf den Elektroden (schwarz) werden die Sensorschichten (grau) aufgebracht. Der Elektrodendurchmesser ist größer als der Sensorschichtdurchmesser.

$N \in \mathbb{N}$  entspricht der Schwingungsmode, wobei nur ungerade Schwingungsmoden auftreten können (1, 3, 5, ...), da die Oberflächen gegeneinander verscheren. Die Indizierung tensorieller Größen, wie dem Schermodul  $c_{66}$ , erfolgt nach der VOIGT-Notation. Die Resonanzfrequenz ist zudem aufgrund der Temperaturabhängigkeit des Schermoduls, der Dichte und der thermischen Ausdehnung ebenfalls von der Temperatur abhängig.

Lagern sich Fremdatome an der Oberfläche des Resonators an, beeinflusst dies ebenfalls die Resonanzfrequenz, weil sich zum einen die effektive Resonatordicke ändert und zum anderen die Materialeigenschaften der Fremdatome anders sind. Dabei können bei guter Haftung der Schicht die abweichenden mechanischen Eigenschaften zwischen dem Resonatormaterial und der Fremdschicht vernachlässigt werden, wenn die Masse der Fremdschicht 2% der schwingenden Resonatormasse nicht übersteigt [42], weil das Fremdmaterial an der Oberfläche bis zu dieser Grenze vernachlässigbare Scherdeformationen erfährt.

Die Elektroden selbst stellen ebenfalls eine Fremdschicht dar. Sie bestimmen einerseits die Querschnittsfläche des Einkristalls, die zu Scherschwingungen angeregt wird, und verändern gleichzeitig die effektive Resonatordicke und damit die Resonanzfrequenz. In dem Bereich, in dem sich die Elektroden befinden, unterscheidet sich die Eigenfrequenz im Vergleich zum nicht beschichteten Randbereich. Zum einen wegen der aufgetragenen Elektrodenmasse, zum anderen wegen der piezoelektrischen Versteifung (siehe Kapitel 2.3.3). Die akustische Welle koppelt dadurch schlechter in den Randbereich ein und bleibt im Wesentlichen auf die Elektrodenfläche begrenzt. Dieses Phänomen wird als Energy-Trapping bezeichnet [43, 44] und rechtfertigt es, die Resonatoren im Randbereich zur elektrischen Kontaktierung mechanisch zu klemmen.

Einkristalliner Quarz ( $\alpha$ -Quarz, meist AT- oder BT-Schnitt, siehe zum Beispiel [35]) ist ein sehr bekanntes Beispiel für einen Volumenschwinger, der beispielsweise zur Schichtdickenbestimmung in Ablationsprozessen [35], zur Viskositätsbestimmung von Flüssigkeiten [45] oder zur Feuchtemessung [46] verwendet werden kann. Im letzteren Fall wird eine hygroskopische Fremdschicht auf den Quarz-Resonator aufgebracht, die mit der Umgebung (in diesem Fall der Feuchte/Wasser) interagiert. Die Fremdschicht erfüllt in diesem Fall die Funktion einer Sensorschicht, deren sich ändernde Materialeigenschaften über die Messung der Resonanzfrequenz verfolgt werden können. In der vorliegenden Arbeit werden Metalloxide als Sensorschichten eingesetzt, um Gase zu detektieren. Quarz kann allerdings wegen seiner Phasenumwandlung von  $\alpha$ - zu  $\beta$ -Quarz bei 573 °C

nicht oberhalb dieser Phasenumwandlungstemperatur verwendet werden. Die Schwingung wird außerdem mit steigender Temperatur zunehmend stärker gedämpft. Für Sensoranwendungen liegt die Einsatztemperatur daher noch wesentlich tiefer [47].

### 2.3.2. Einkristalline piezoelektrische Materialien für Hochtemperaturanwendungen

Piezoelektrische Einkristalle der Langasit-Familie sind aussichtsreiche Kandidaten für Hochtemperatur-Sensoranwendungen bis 1000 °C und auch noch darüber hinaus. Darunter sind Langasit ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ , LGS) und Catangasit ( $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ , CTGS) aktuell die geeignetsten Vertreter, da sie zum einen in guter Qualität kommerziell verfügbar sind (u. a. Institut für Kristallzüchtung in Berlin, SICCAS in Shanghai und Fomos Materials in Moskau) und zum anderen die Einsatzgrenzen der Kristalle umfassend erforscht sind [4, 5, 48–53].

LGS und CTGS können bis kurz vor ihre jeweiligen Schmelztemperaturen von 1470 °C und 1360 °C piezoelektrisch angeregt werden [5, 51]. Sie sind in reduzierenden Atmosphären stabil. LGS ist zum Beispiel in nominell wasserstofffreien Atmosphären bei 1000 °C bis zu einem Sauerstoffpartialdruck von  $1 \times 10^{-17}$  bar und in wasserstoffhaltigen Atmosphären bei 800 °C immer noch bis zu einem Sauerstoffpartialdruck von  $1 \times 10^{-13}$  bar stabil [51]. Mit 10 MHz-LGS-Resonatoren können dabei bei 800 °C Massensensitivitäten erreicht werden, die 60 % der Massensensitivität eines 10 MHz-Quarz-Resonators bei Raumtemperatur entsprechen [54]. Für CTGS-Resonatoren ist die Massensensitivität unter identischen Bedingungen größer. Ein Vergleich der Massensensitivitäten von 5 MHz-Resonatoren aus Quarz, LGS und CTGS ist in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Die Kristalle sind zudem langzeitstabil, was für Sensoranwendungen erforderlich ist. Die Resonanzfrequenz von 4,5 MHz-CTGS-Resonatoren, die mit Platin-Siebdruck Elektroden versehen sind, driftet bei 1000 °C und an Luft innerhalb von 8500 h um nur 0,4 % [53].

Die Resonanzfrequenz von piezoelektrischen Resonatoren aus LGS und CTGS verschiebt sich mit der Temperatur. Dabei zeigen LGS und CTGS im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis mindestens 1000 °C näherungsweise eine parabolische bzw. lineare Temperaturabhängigkeit [52].

Beide einkristallinen Materialien haben für die geplanten Sensoranwen-



Tabelle 2.1.: Massensensitivität  $S_m$  von Quarz, LGS und CTGS für 5 MHz-Resonatoren bei verschiedenen Temperaturen. Die Daten sind [4] und [52] entnommen.

| Material | Massensensitivität<br>$\text{cm}^2 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1}$ |        |
|----------|--|--------|
|          | 20 °C  | 800 °C |
| Quarz    | 47,7   | -      |
| LGS      | 32,4   | 31,8   |
| CTGS     | 34,6   | 35,7   |

dungen ihre jeweiligen Vorzüge und werden daher verwendet. LGS bietet zum Beispiel die Möglichkeit Temperatur- und/oder kalorische Effekte durch Messung verschiedener Schwingungsmoden zu kompensieren [4]. CTGS dagegen weist eine um ca. zwei Größenordnungen höhere Güte der Schwingung auf [52], wodurch die Resonanzfrequenz besonders bei Temperaturen über 600 °C mit einer geringeren Unsicherheit bestimmt werden kann.

Ein interessantes Material für künftige Sensoranwendungen im Hochtemperaturbereich sind einkristalline Aluminiumnitrid-Volumenkristalle. Sie zeigen bis zur Schmelztemperatur oberhalb von 2000 °C keine Phasenumwandlung, haben eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit und weisen wenige intrinsische Defekte auf [55, 56]. In Form von Volumenkristallen widerstehen AlN-Resonatoren auch oxidierenden Atmosphären, weil sich an der Oberfläche eine passivierende Oxidschicht bildet [57]. Sie sind in hinreichender Qualität jedoch aktuell nur eingeschränkt verfügbar.

### 2.3.3. Eindimensionales physikalisches Modell

Das Schwingungsverhalten von LGS kann durch ein eindimensionales physikalisches Modell beschrieben werden [4]. Da CTGS eine isomorphe Kristallstruktur aufweist, ist dieses Modell ebenfalls für CTGS gültig. Alle Ausführungen in diesem Kapitel beziehen sich auf die in [4] dargestellten Ergebnisse und behandeln  $y$ -Schnitte von LGS und/oder CTGS.

Ein elektrisches Feld entlang der  $y$ -Achse von LGS und CTGS führt zu einer Auslenkung in  $x$ -Richtung der Einkristalle, was einer Scherbewegung entspricht. Eine periodische Anregung der Einkristalle führt dementspre-

## 2. Stand der Forschung

chend zu einer Scherschwingung, die über lineare piezoelektrische Gleichungen, Newtons Bewegungsgleichung und die Maxwell-Gleichung beschrieben werden kann. Der Einfluss der Materialeigenschaften aufgebracht, umweltsensitiver Fremdschichten auf das Schwingungsverhalten des Einkristalls kann dabei im Rahmen einer eindimensionalen Betrachtung der Scherschwingung berücksichtigt werden [4]. Das eindimensionale physikalische Modell beschreibt die Wellenbewegung der Scherschwingung. Einschränkungen, die sich aus der eindimensionalen Betrachtungsweise ergeben, sind tolerabel [4]. Eine ausführliche Beschreibung ist zum Beispiel in [4] zu finden. Im Betrieb muss die Anregungsspannung entsprechend so gewählt werden, dass ein linearer Zusammenhang zwischen der elektrischen Polarisation und der mechanischen Deformation bestehen bleibt.

In dem eindimensionalen physikalischen Modell werden mechanische und dielektrische (Energie-)Verluste bei der (Energie-)Umwandlung der elektrischen Anregung in mechanische Deformation in Form von komplexen Größen ausgedrückt [4]. Das komplexe Schermodul  $\hat{c}_{66}$  und die Dielektrizitätskonstante  $\hat{\varepsilon}_{22}$  des Resonators lauten:

$$\hat{c}_{66} = c_{66} + j \cdot \omega \cdot \eta_R \quad (2.8)$$

$$\hat{\varepsilon}_{22} = \varepsilon_{22} - j \cdot \frac{\sigma_R}{\omega} \quad (2.9)$$

In Gleichung 2.8 und 2.9 sind  $j$  die imaginäre Einheit ( $j = \sqrt{-1}$ ),  $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$  die Kreisfrequenz und  $\eta_R$  sowie  $\sigma_R$  die Viskosität und die elektrische Leitfähigkeit des Resonatormaterials. Im weiteren wird die Indizierung der Materialkonstanten des piezoelektrischen Resonators (Schermodul  $c$ , dielektrische  $\varepsilon$  und piezoelektrische Konstante  $e$ , elektrische Leitfähigkeit  $\sigma_R$ , Viskosität  $\eta_R$  etc.) mit dem Index R abgekürzt.

Die Wellengleichung der Dickenscherschwingung, die aus dem eindimensionalen physikalischen Modell abgeleitet werden kann, umfasst eine piezoelektrische Versteifung des Schermoduls, die sich aus der Verschiebung von Ladungen (Ionen) bei der Schwingung ergibt. Als neue Größe wird das piezoelektrisch versteifte Schermodul  $\underline{c}_R$  eingeführt:

$$\underline{c}_R = \hat{c}_R + \frac{e_R^2}{\hat{\varepsilon}_R}. \quad (2.10)$$

In Gleichung 2.10 ist  $e_R = e_{26}$  die piezoelektrische Konstante des Reso-

nators. Das eindimensionale Modell ermöglicht die Ermittlung der Materialparameter des Resonators und der Sensorschichten, die einen entscheidenden Einfluss auf die Resonanzfrequenz nehmen. Die wichtigsten Materialparameter des Resonators sind die Dicke  $d_R$ , das Schermodul  $c_R$ , die piezoelektrische  $e_R$  und dielektrische Konstante  $\varepsilon_R$  und die Dichte  $\rho_R$ . Von den Sensorschichteigenschaften haben die Dicke  $d_F$  und Dichte  $\rho_F$  den größten Einfluss auf die Resonanzfrequenz [4].

Neben der Beschreibung der mechanischen Schwingung ist vor allem das elektrische Verhalten der angeregten Einkristalle von vordergründigen Interesse, denn in der unmittelbaren Nähe der mechanischen Resonanz verringert sich auch der elektrische Widerstand des Resonators auf ein Minimum. Die Materialeigenschaften von piezoelektrischen Resonatoren können nach dem IEEE Standard 176-1987 [40] aus dem Impedanzspektrum bestimmt werden, solange die Energieverluste der Scherschwingung des Kristalls gering sind [58]. Beiträge zur Energiedissipation sind zum Beispiel die Ausbreitung der Scherschwingung außerhalb der Elektroden oder Imperfektionen des Einkristalls, die eine Ausbreitung der Scherwelle stören. Zum Beispiel führen die anelastische Relaxation von Punktdefekten in 4,5 MHz- und 5,8 MHz-CTGS-Resonatoren bei ca. 80 °C und 450 °C zu einem erhöhten Energieverlust der Scherschwingung [59]. Ab Temperaturen von ca. 650 °C dominieren dagegen Energieverluste durch die steigende Volumenleitfähigkeit von CTGS [59].

Die Resonanzfrequenz  $f_R$  entspricht der Frequenz am Minimum des Betrages der Impedanz ( $f(|Z|_{\min})$ ). Unter der Voraussetzung, dass die Verluste der Schwingung gering sind, entspricht  $f(|Z|_{\min})$  der Frequenz am Maximum der Konduktanz  $G$  (Serienresonanzfrequenz), also

$$f(G_{\max}) \approx f(|Z|_{\min}). \quad (2.11)$$

Dies ist vorteilhaft für die Datenauswertung, da es zur Bestimmung der Resonanzfrequenz genügt eine Lorentz-Funktion (siehe Gleichung 2.12) an den gemessenen Konduktanzpeak anzufitten [60].

$$G = \frac{2 \cdot \hat{A}}{\pi} \cdot \frac{(\Delta f)_R}{4 \cdot (f - f_R)^2 + (\Delta f)_R^2} + G_0 \quad (2.12)$$

In Gleichung 2.12 repräsentiert  $\hat{A}$  die Fläche unterhalb der Kurve,  $f$  die Frequenz,  $f_R$  die Resonanzfrequenz,  $(\Delta f)_R$  die Halbwertsbreite des Kon-

## 2. Stand der Forschung

duktanzpeaks und  $G_0$  einem Offset. Die Abbildungen 2.2a und 2.2b zeigen das Impedanzspektrum und die Konduktanz in der Nähe der Resonanz. Der Parameter  $\hat{A}$  wird im Weiteren nicht diskutiert. In Abbildung 2.2 fallen  $f(|Z|_{\min})$  und  $f(G_{\max})$  zusammen.

Die Impedanz  $Z$  eines piezoelektrischen Resonators für eine Anregungsfrequenz  $\omega$  kann auf Basis des eindimensionalen physikalischen Modells aus den Materialeigenschaften des Resonator-, Elektroden- und Sensor-schichtmaterials berechnet werden [4].

$$Z_m(w) = \frac{d_R}{j \cdot \omega \cdot A_R \cdot \hat{\epsilon}_R} \cdot \left( \frac{\alpha_R \cdot (1 - \zeta_F^2 + 2 \cdot \zeta_F^2 \cdot \cot(\alpha_R))}{2 \cdot k^2 (\zeta_F + \tan(\frac{\alpha_R}{2}))} - 1 \right) \quad (2.13)$$

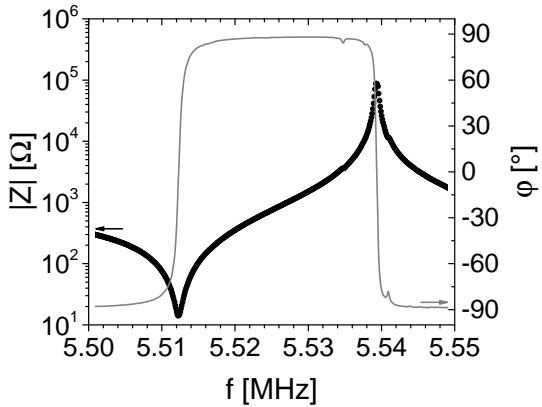
In Gleichung 2.13 werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

$$k^2 = \frac{e_R^2}{\hat{\epsilon}_R \cdot \hat{c}_R} \quad (2.14)$$

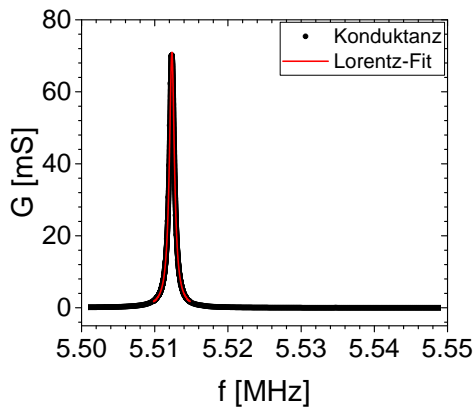
$$\alpha_R = \omega \cdot d_R \cdot \sqrt{\frac{\rho_R}{\hat{c}_R}} \quad (2.15)$$

$$\alpha_F = \omega \cdot d_F \cdot \sqrt{\frac{\rho_F}{\hat{c}_F}} \quad (2.16)$$

$$\zeta_F = \frac{\sqrt{\rho_F \cdot \hat{c}_F}}{\sqrt{\rho_R \cdot \hat{c}_F}} \cdot \tan(\alpha_F). \quad (2.17)$$



(a) Betrag und Phase der Impedanz



(b) Konduktanz und Lorentz-Fit

Abbildung 2.2.: Impedanzspektrum eines piezoelektrischen Resonators in der Nähe der mechanischen Resonanz. Dargestellt sind (a) Betrag der Impedanz und Phasenwinkel, sowie (b) die Konduktanz in Abhängigkeit der Anregungsfrequenz.

## Butterworth-van-Dyke Ersatzschaltbild

Neben der analytischen Lösung für das eindimensionale physikalische Modell ist es nützlich, die elektromechanischen Größen eines Resonators mit Hilfe eines elektrischen Ersatzschaltbildes zu beschreiben. Ein Vorteil dieser Betrachtung ist, dass zum Beispiel der numerische Aufwand für die Bestimmung der Ersatzschaltbildparameter geringer und trotzdem eine Berechnung der elektromechanischen Parameter möglich ist [4]. Volumenschwingungen werden üblicherweise mit dem Butterworth-van-Dyke Ersatzschaltbild (BvD EC) beschrieben [44], was in Abbildung 2.3a dargestellt ist. Es besteht aus einem akustischen Arm mit dem Widerstand  $R_m$ , der Kapazität  $C_m$  und der Induktivität  $L_m$  sowie einem statischen Arm, der aus einem Volumenwiderstand  $R_B$  und einer Volumenkapazität  $C_B$  besteht. Der akustische Arm repräsentiert die Schwingungseigenschaften, während der statische Arm die Volumeneigenschaften des Resonators widerspiegelt. Eine ausführliche Beschreibung des BvD EC, auch für hohe Temperaturen, und die Zusammenhänge zum eindimensionalen physikalischen Modell sind zum Beispiel in [4] zu finden.

## Mechanisches Ersatzschaltbild

Der akustische Arm des BvD EC kann analog mit einem mechanischen Ersatzschaltbild beschrieben werden, das aus einer Masse, einer Feder und einem Dämpfer besteht [44]. Feder und Dämpfer sind darin parallel verschaltet. Abbildung 2.3b zeigt das mechanische Ersatzschaltbild. Die Ersatzschaltbildparameter des elektrischen und mechanischen Ersatzschaltbildes hängen dabei folgendermaßen zusammen: Die Induktivität  $L_m$  entspricht der Masse  $m$ , die Kapazität  $C_m$  entspricht der reziproken Federkonstanten  $1/\kappa$  und der ohmsche Widerstand  $R_m$  der Dämpfungskonstanten  $\xi$  [44]. Für  $m$ ,  $\kappa$  und  $\xi$  gelten für den Grundton [61]

$$m = \frac{\rho_R \cdot A_R \cdot d_R}{2} \quad (2.18)$$

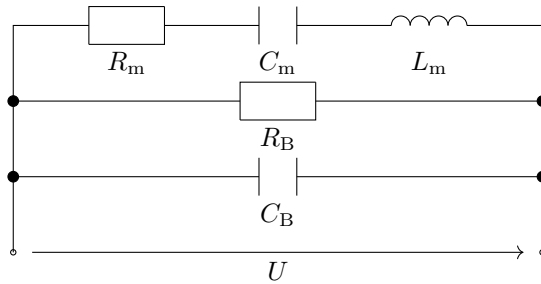
$$\kappa = \frac{\pi^2 \cdot A_R \cdot c_R}{2 \cdot d_R} \quad (2.19)$$

$$\xi = \frac{\pi}{2} \cdot A_R \cdot (c_R \cdot \rho_R)^{1/2} \cdot \frac{Im(c_R)}{Re(c_R)}. \quad (2.20)$$

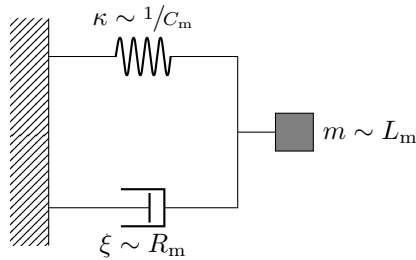
### 2.3. Piezoelektrische Volumenscherschwinger

Für  $c_R$  kann dabei, abhängig von der elektrischen Anregung, das Schermodul  $\hat{c}_R$  oder das piezoelektrisch versteifte Schermodul  $\underline{c}_R$  in Gleichung 2.19 eingesetzt werden.  $A_R$  ist die effektive Resonatorfläche, die im folgenden Kapitel diskutiert wird. Im ungedämpften Fall ergibt sich für die Resonanzfrequenz  $f_R = \frac{\omega_n}{2\cdot\pi}$ .

$$\omega_n = \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{\pi}{d_R} \cdot \sqrt{\frac{c_R}{\rho_R}}. \quad (2.21)$$



(a)



(b)

Abbildung 2.3.: (a) Butterworth-van-Dyke Ersatzschaltbild (BvD EC) zur Beschreibung der Impedanz eines piezoelektrischen Volumenschwingers. (b) Mechanische Darstellung für den akustischen Arm des BvD EC. Die Masse entspricht der Spule, die Feder dem Kondensator und der Dämpfer dem ohmschen Widerstand. Im zugehörigen mechanischen Ersatzschaltbild sind Feder, Dämpfer und Masse parallel verschaltet.

## Amplitudenverteilung und effektive Resonatorfläche

Das eindimensionale physikalische Modell beschreibt einen geometrisch unendlich ausgedehnten Resonator, bei dem die Amplitude der Scherschwingung für eine gegebene Position in  $y$ -Richtung über die gesamte Resonatorfläche konstant ist. Ein geometrisch endlicher und insbesondere teilweise beschichteter (Elektroden, Sensorschichten) Resonator weist näherungsweise eine gaußförmige Verteilung der Schwingungsamplitude auf [62]. Die Modellierung eines endlichen Resonators erfordert daher die Einführung des Modellparameters der effektiven Resonatorfläche  $A_R$ , in der eine konstante Amplitude angenommen wird. In Abbildung 2.4a ist  $A_R$  graphisch verdeutlicht. Die Anregung der Welle reicht etwas über die Elektrodenfläche hinaus [4].

Dass die Scherschwingung im wesentlichen auf die Elektrodenfläche beschränkt ist, hängt mit dem Energy-Trapping zusammen [43, 44]. Für Anregungsfrequenzen  $f$ , die zwischen der Resonanzfrequenz  $f_R$  unterhalb der Elektrode und der Eigenfrequenz  $f_E$  außerhalb der Elektrode liegen ( $f_R < f < f_E$ ), wird ein geringer Anteil der Scherwelle in den Bereich außerhalb der Elektrode transmittiert. Die Amplitude  $u$  der Scherwelle klingt jedoch exponentiell ab, was mit dem Ansatz

$$u = u_0 \cdot \exp\left(-\frac{d_r}{\beta}\right) \quad (2.22)$$

beschrieben werden kann [63, 64]. In Gleichung 2.22 sind  $u_0$  die maximale Amplitude am Rand der Elektrode,  $d_r$  der Abstand der transmittierten Wellen vom Elektrodenrand und  $\beta$  der Abklingkoeffizient. Die Situation ist in Abbildung 2.4b dargestellt. Für  $\beta$  gilt [64, 65]

$$\beta = \frac{d_R}{2 \cdot \pi} \sqrt{\frac{f_E}{f_E - f}} \quad (2.23)$$

mit der Resonatordicke  $d_R$ , der Eigenfrequenz außerhalb der Elektrode  $f_E$  und der Anregungsfrequenz  $f$ . Der Abklingkoeffizient  $\beta$  ergibt sich aus den Randbedingungen verschwindender mechanischer Spannung im Zentrum und an den Oberflächen des piezoelektrischen Resonators [65] und berücksichtigt keine Materialdämpfung unterhalb oder außerhalb der Elektrode. Ansonsten würde sich im Grenzfall einer Anregungsfrequenz  $f$  nahe  $f_E$  die Welle nahezu ungedämpft mit einer Amplitude von ca.  $u_0$



in den Bereich außerhalb der Elektrode ausbreiten. Jedoch wird sowohl für Raumtemperatur als auch bei hohen Temperaturen beobachtet, dass die Scherschwingung im Wesentlichen auf die Elektrodenfläche begrenzt ist. Bei Raumtemperatur erniedrigt sich die Scheramplitude eines 5 MHz-LGS-Resonators (Elektrodenradius 2 mm) nach ca. 2 mm außerhalb der Elektrode auf ca. 5 % der Maximalamplitude im Zentrum des Resonators. Bei 600 °C ist die Ausbreitung in den Bereich außerhalb der Elektrode im Vergleich dazu nochmal deutlich geringer und beträgt weniger als 1 mm [66, 67]. Die Einkopplung der Welle in den Bereich außerhalb der Elektroden und dessen Bedeutung für die in dieser Arbeit verwendeten Resonatoren wird näher in Kapitel 4.4.2 betrachtet. Die Amplitudenverteilung höherer Moden (3./5./... Mode) ist im Vergleich zur Grundmode stärker auf die Elektrodenflächen begrenzt [67].

### Q-Faktor

Die Umwandlung der elektrischen Energie (Anregung) in mechanische Energie (Deformation) wird allgemein auch als elektromechanische Kopplung bezeichnet [68]. Bei der Energieumwandlung treten stets Verluste auf, die mit dem Q-Faktor (Gütefaktor) beschrieben werden. In seiner allgemeinsten Form gibt er das Verhältnis von gespeicherter ( $E_S$ ) zu dissipierter Energie  $E_D$  an.

$$Q^{-1} = 2 \cdot \pi \cdot \frac{E_S}{E_D} \quad (2.24)$$

Ist  $Q^{-1}$  klein, dann treten geringe Verluste auf und die elektrische Anregungsenergie wird zu großen Teilen in mechanische Deformation umgewandelt. Für komplexe Größen, wie sie im eindimensionalen physikalischen Modell verwendet werden, ist

$$Q^{-1} = \arctan \left( \frac{\text{Im}(\underline{c}_R)}{\text{Re}(\underline{c}_R)} \right) \quad (2.25)$$

die fundamentalste Ausdrucksweise zur Beschreibung der mechanischen Verluste [50]. In Gleichung 2.25 ist anstelle des Schermoduls  $c_R$  bereits das piezoelektrisch versteifte Schermodul  $\underline{c}_R$  eingesetzt, sodass darin auch Beiträge der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma_R$  oder der Viskosität  $\eta_R$  zu den Verlusten berücksichtigt sind [50]. Ein weiterer Ansatz zur Bestimmung

## 2. Stand der Forschung

des Q-Faktors ist die Berechnung aus der Resonanzfrequenz  $f_R$  und der Halbwertsbreite  $(\Delta f)'_R$  des Konduktanz-Peak [68] mit  $(\Delta f)'_R \approx 0,64 \cdot (\Delta f)_R$  aus Gleichung 2.12 [4].

$$Q = \frac{f_R}{(\Delta f)'_R} \quad (2.26)$$

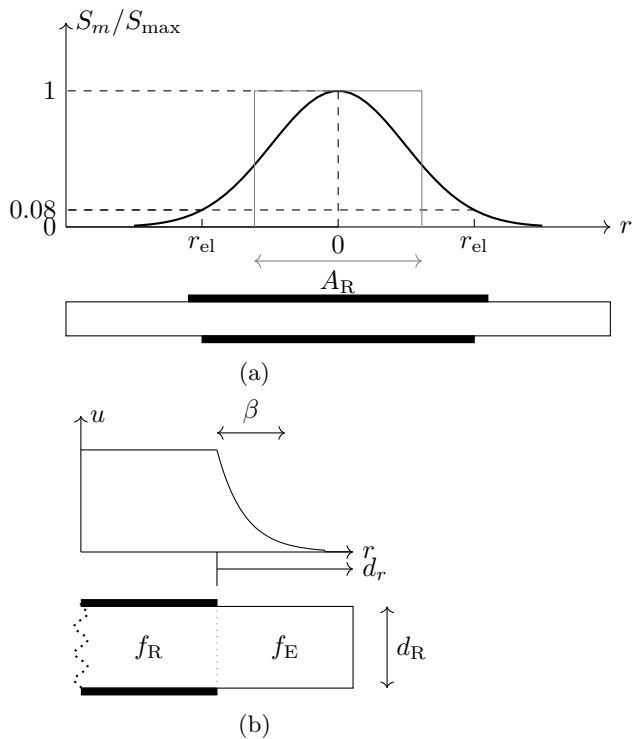


Abbildung 2.4.: (a) Radiale Verteilung der Massenempfindlichkeit für die Grundmode und Veranschaulichung der effektiven Resonatorfläche. (b) Exponentieller Abfall der Scherschwingungsamplitude  $u$  am Rand der Elektrode.

## Massensensitivität und Massenauflösung

Die Änderung der Resonatordicke kann im Rahmen des Sauerbrey-Modells als Anlagerung oder Verlust von Masse interpretiert werden. Die Massen- und entsprechende Dickenänderung sind in diesem Zusammenhang über die Dichte miteinander verknüpft. Die Änderung der Resonanzfrequenz  $f_R$  durch eine Anlagerung von Masse durch zum Beispiel Fremdatome auf der Resonatoroberfläche oder der Massenverlust durch Änderungen der Sauerstoffstöchiometrie einer aufgetragenen Fremdschicht wird als Massensensitivität  $S_m$  bezeichnet. Aus der Definition

$$S_m = -A_R \cdot \frac{\partial f_R}{\partial m} \quad (2.27)$$

kann über den Zusammenhang von Masse  $m$ , Fläche  $A_R$ , Dicke  $d$  und Dichte  $\rho$  ( $\rho = \frac{m}{A \cdot d}$ ) die Massensensitivität aus der Resonanzfrequenz bestimmt werden. Es ergibt sich [4]:

$$S_m = \frac{2 \cdot N \cdot f_R^2}{\sqrt{c_R \cdot \rho_R}}. \quad (2.28)$$

Für radialsymmetrische Elektroden ist die Massensensitivität  $S_m$  in guter Näherung gaußförmig über die angeregte Resonatorfläche verteilt [69] und kann mit der Gleichung

$$S_m = S_{\max} \cdot \exp(-w \cdot r^2) \quad (2.29)$$

beschrieben werden. In Gleichung 2.29 ist  $S_{\max}$  die maximale Massensensitivität,  $w$  beschreibt die Verbreiterung des Gauß-Profiles und  $r$  ist der Radius. Die Massensensitivität ist im Zentrum der Elektrode maximal und nimmt zum Rand hin ab. Für  $w$  gilt

$$w = -\frac{\ln(S_m/S_{\max})}{r_{\text{el}}^2} \quad (2.30)$$

mit dem Elektrodenradius  $r_{\text{el}}$ . Für Resonatoren, die Volumenschwinger ausführen und in Luft betrieben werden, hat  $S/S_{\max}$  am Rand der Elektrode einen nahezu konstanten Wert, zum Beispiel  $S/S_{\max} = 0,08$  [69]. Die Massensensitivität ragt dabei aufgrund der mechanischen Kopplung

## 2. Stand der Forschung

der Bereiche zwischen und neben der Elektrode und teilweise durch elektrische Streufelder im Randbereich etwas über den Elektrodenrand hinaus [69].

Vergrößert sich die angeregte Resonatorfläche bzw. der effektive Elektrodenradius  $r_{\text{el}}^{\text{eff.}}$ , nimmt  $w$  zu und die gaußförmige Verteilung der Massensensitivität  $S_m$  ändert sich. Ist die Masse homogen über die Resonatoroberfläche verteilt, hat dies keine Auswirkungen auf die Resonanzfrequenz. Bei einer inhomogenen Massenverteilung dagegen wirkt sich die Masse im Zentrum der Elektrode stärker auf die Scherschwingung aus. Ist die Masse im Zentrum größer als am Rand, führt dies zu einer Erniedrigung der Resonanzfrequenz. Es gilt

$$\Delta f = \frac{1}{\pi \cdot r_{\text{R}}^2} \cdot \int_0^{r_{\text{R}}} m(r) \cdot S_m(r) \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \cdot dr. \quad (2.31)$$

Die Resonanzfrequenzverschiebung  $\Delta f_0$  aufgrund der verbreiterten Massensensitivität kann aus Gleichung 2.31 mit

$$\Delta f_0 = \Delta f(r_{\text{el}}^{\text{eff.}}) - \Delta f(r_0) \quad (2.32)$$

bestimmt werden [70], wobei  $r_{\text{el}}^{\text{eff.}}$  und  $r_0$  die effektiven Elektrodenradien für einen Mess- und einen Referenzzustand sind.

Die Massenauflösung  $R_m$  beschreibt die geringste messbare Massenänderung und hängt von der Genauigkeit der Resonanzfrequenzbestimmung  $\Delta(f_{\text{R}})$  und der Massensensitivität  $S_m$  ab [4]:

$$R_m = \left| \frac{\Delta(f_{\text{R}})}{S_m} \right|. \quad (2.33)$$

Aus der Resonanzfrequenz und deren Unsicherheit bei der Bestimmung kann daher die absolute Massenauflösung zu

$$\Delta(m) = R_m \cdot A_{\text{R}} \quad (2.34)$$

bestimmt werden, wobei der temperaturabhängige Einfluss der effektiven Resonatorfläche zu berücksichtigen ist. Ein 5 MHz-CTGS-Resonator erreicht bei 700 °C bei einer Genauigkeit der Resonanzfrequenzbestimmung von 4 Hz eine Massenauflösung von ca. 121 ng cm<sup>-1</sup>. Für einen Elektro-

dendurchmesser von 6 mm ergibt sich mit  $A_R = 0,225 \cdot A_{el}$  eine minimal auflösbare Masse von 8 ng, was ca. einer Monolage Sauerstoff entspricht.

#### 2.3.4. Temperaturkompensation

Die Resonanzfrequenz  $f_R$  ist temperaturabhängig, was im Wesentlichen auf die temperaturabhängigen Materialkonstanten (Schermodul, Dichte) und im geringen Maße auf die dielektrische Konstante und den piezoelektrischen Koeffizient zurückgeführt werden kann. Die Temperaturkoeffizienten eines 5 MHz-LGS- oder CTGS-Resonators liegen in der Größenordnung von  $-200 \text{ Hz K}^{-1}$ . Temperaturschwankungen von 0,05 K führen dementsprechend zu Schwankungen der Resonanzfrequenz von 10 Hz, wodurch zum Beispiel die Massenauflösung stark beeinflusst wird. Werden die Resonatoren unter Messbedingungen kontinuierlich erwärmt, was für die angestrebte Anwendung teilweise der Fall ist, überlagern die Temperatureffekte alle anderen Sensoreffekte und überschreiten diese gegebenenfalls sogar. Temperatureffekte müssen aus diesem Grund kompensiert werden. Für die angestrebte Sensoranwendung müssen Temperatureffekte in einem Bereich von mehreren 100 K kompensiert werden.

Mögliche Methoden zur Temperaturkompensation sind die Verwendung temperaturkompensierter Kristallschnitte, die Messung und Korrelation verschiedener Schwingungsmoden [71] oder die zusätzliche Messung der Temperatur in unmittelbarer Nähe des Resonators. Die Verwendung von temperaturkompensierten Kristallschnitten ist ungeeignet, da diese nicht für die erforderlichen Temperaturbereiche von Raumtemperatur bis ca.  $1000^\circ\text{C}$  verfügbar sind. Die Messung von verschiedenen Schwingungsmoden, wie zum Beispiel der Grund- und 3. Mode, ist aufgrund der Verwendung von Siebdruck-Elektroden erschwert. Aufgrund der großen Rauigkeit von Siebdruck-Elektroden weisen die Impedanzspektren in der Nähe der Resonanz höherer Moden ( $> 1.$ ) oft zahlreiche Nebenmoden auf, was die Auswertung der Resonanzfrequenz dieser Moden erheblich erschwert. Zudem erniedrigt sich bei dieser Kompensationsmethode die Massensensitivität  $S_m$ . Zum Beispiel werden bei Verwendung des Grundtons und der 3. Mode für 5 MHz-LGS-Resonatoren Erniedrigungen um ca. 80 % beobachtet [72]. Die Kompensationsmethode ist außerdem nur anwendbar, wenn sich die Temperaturabhängigkeit der Temperaturkoeffizienten der verschiedenen Schwingungsmoden unterscheidet. Dies wurde zum Beispiel für LGS bei  $600^\circ\text{C}$  beobachtet [4, 72], kann jedoch nicht auf alle Temperaturen verallgemeinert werden.

## 2. Stand der Forschung

Eine rechnerische Temperaturkompensation, die auf der Messung der Temperatur in unmittelbarer Nähe des Resonators mit einem Thermoelement beruht [4], bietet dagegen die Möglichkeit, Temperatureffekte im gesamten erforderlichen Temperaturbereich von 20 °C bis ca. 1000 °C, jeweils in kleinen Temperaturbereichen von  $\pm 10$  K um eine Arbeitstemperatur  $T_0$ , zu kompensieren und wird deshalb als erfolversprechendste Methode angesehen. Neben der gemessenen Temperatur muss der Temperaturkoeffizient  $\alpha_T$  des Resonators bekannt sein. Die temperaturkompensierte Resonanzfrequenz  $f_{TK}$  ist definiert als

$$f_{TK} = f_R - \alpha_T \cdot (T - T_0). \quad (2.35)$$

Für LGS und CTGS ist der Temperaturkoeffizient  $\alpha_T$  über den abzudeckenden Temperaturbereich nicht konstant. Für kleine Temperaturbereiche ist Gleichung 2.35 aber eine geeignete und praktikable Näherung. Für LGS ist sie zum Beispiel nur in einem Temperaturbereich von  $\pm 10$  K um die Arbeitstemperatur  $T_0$  anwendbar [4]. Für CTGS sollte der Temperaturbereich wegen der näherungsweise linearen Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz größer sein als bei LGS.

### 2.3.5. Wägung dünner Schichten

G. Sauerbrey verwendete erstmals Schwingquarze zur Mikrowägung dünner Schichten [35], die dazu auf einem Quarzresonator aufgebracht werden müssen. Aus der Verschiebung der Resonanzfrequenz vor und nach der Schichtaufbringung kann die Schichtmasse pro Fläche bestimmt werden, die aufgebracht wurde. Mit der Annahme, dass der Einfluss akustischer Eigenschaften einer Fremdschicht an der Resonatoroberfläche (Schwingungsbauch) vernachlässigbar ist, hat Sauerbrey ein einfaches Modell entwickelt, in dem die aufgetragenen Schichtmassen direkt proportional zur Resonanzfrequenzverschiebung ist. Die Annahme ist damit begründet, dass die Fremdschicht am Schwingungsbauch keine Scherdeformation erfährt, weshalb die elastischen Eigenschaften der Fremdschicht die Ausbreitung der akustischen Welle nicht beeinflussen. Die Fremdschicht wirkt als träge Masse. Dieses Modell ist gültig für aufgetragene Schichtmassen, die 2 % der schwingenden Resonatormasse nicht übersteigen [42]. Ein modifiziertes Sauerbrey-Modell, bei dem die Resonanzfrequenz des beschichteten Resonators den Bezugspunkt bildet, ermöglicht die Auswertung von Massenänderungen bis zu 10 % und ist als Period-Measurement-Method

bekannt [42, 73]. Unter Einbeziehung der akustischen Eigenschaften der Fremdschicht können Massenänderungen bis zu 70 % der schwingenden Resonatormasse bestimmt werden [42].

In dem Sauerbrey-Modell wird nicht die absolute Masse bestimmt, sondern diese ist auf die schwingende Resonatorfläche bezogen (Massenbelegung). Zur Berechnung absoluter Massenänderungen muss die Massenbelegung (Einheit  $\mu\text{g cm}^{-2}$ ) mit der schwingenden Resonatorfläche multipliziert werden. Aufgrund der radialen Amplitudenverteilung bzw. des gaußförmigen Profils der Massenempfindlichkeit wirken sich Änderungen der Schichtmasse im Randbereich geringer aus als im Zentrum der Scherschwingung. Aus diesem Grund muss bei der Berechnung der absoluten Massenänderungen stets die effektive Resonatorfläche  $A_R$  berücksichtigt werden. Für Hochtemperaturanwendungen können die in Kapitel 2.3.2 genannten piezoelektrischen Materialien verwendet werden.

### Sauerbrey-Modell

Eine homogen auf dem Resonator aufgebrauchte Schicht führt zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz

$$\frac{\Delta f_R}{f_R} = -\frac{\Delta d_R}{d_R}. \quad (2.36)$$

Die aufgebrauchte Schicht verlängert den Weg der akustischen Welle und damit die Resonanzbedingung. Die Änderung der Resonatordicke kann über die Dichte in eine Massenänderung umgerechnet werden. Unter Verwendung der Definition für die Massensensitivität  $S_m$  (siehe Gleichung 2.27) kann die Masse der aufgebrauchten Schicht aus der Messung der Resonanzfrequenzverschiebung berechnet werden (Gleichung 2.37 wird als Sauerbrey-Gleichung bezeichnet).

$$\Delta m = -A_R \cdot \frac{\Delta f_R}{S_m} \quad (2.37)$$

## Auswertung von Massenänderungen auf Basis des physikalischen Modells

Für die Berechnung der absoluten Massenänderungen ist die Kenntnis der effektiven Resonatorfläche  $A_R$  erforderlich. Diese ist abhängig vom piezoelektrischen Material, der Elektrodenfläche und der Temperatur. In der Literatur sind Werte für die effektive Resonatorfläche nur unzureichend dokumentiert. Die Massensensitivität kann aus der Resonanzfrequenz bestimmt werden (Gl. 2.28), wenn die Dichte und das Schermodul bekannt sind. Experimentelle Daten für die Dichte und den Schermodul verschiedener hochtemperaturtauglicher piezoelektrischer Materialien sind für einen Temperaturbereich von Raumtemperatur bis ca. 1000 °C verfügbar [53, 74, 75]. Experimentelle Daten für die Massensensitivität  $S_m$  sind dagegen seltener dokumentiert, im Besonderen oberhalb der Raumtemperatur.

Mit dem eindimensionalen physikalischen Modell können die effektive Resonatorfläche und die Massensensitivität aus dem Impedanzspektrum in der Nähe der Resonanzfrequenz bestimmt werden, wenn die Materialparameter der Resonatoren (Dichte, Schermodul, elektrische Leitfähigkeit, Viskosität, Dielektrizitätskonstante, piezoelektrische Konstante) und die Messbedingungen (Elektroden- und Fremdschichtfläche, Temperatur, elektrischer Widerstand der Zuleitungen und Streukapazität) verfügbar sind [4]. An den gemessenen Real-  $Re(Z)$  und Imaginärteil  $Im(Z)$  der Impedanz wird das eindimensionale physikalische Modell mit dem Levenberg-Marquard-Algorithmus an die Messdaten angefitet. Dabei wird das Abweichungsquadrat zwischen den Messdaten und den Daten des Modells minimiert. Eine ausführliche Beschreibung zur Bestimmung freier Parameter (hier effektive Resonatorfläche und Massensensitivität) mit Hilfe des eindimensionalen physikalischen Modells sind in [4], Kapitel 6, beschrieben.

Weiterhin können durch Anfiten der Materialparameter an das eindimensionale physikalische Modell die Schichtdicke  $d_F$  oder die Schichtdichte  $\rho_F$  ermittelt werden. Solange die Schicht an der Elektrode haftet, ist die Schichtfläche bekannt und aus der Dichteänderung  $\Delta\rho_F$  kann die Massenänderung direkt bestimmt werden.

Die Anpassung erfolgt über einen Bereich vor der Resonanz bis nach der Antiresonanz. Für die Daten in Abbildung 2.2a würden zum Beispiel die Messpunkte im gesamten dargestellten Bereich verwendet werden (von 5,50 MHz bis 5,55 MHz).



## **2.4. Simultane Detektion gravimetrischer und elektrischer Eigenschaftsänderungen von Metalloxiden zur Gasanalyse**

Metalloxide können ihre elektrische Leitfähigkeit in Anwesenheit reduzierender Gasspezies ändern. Die Interaktion zwischen den Metalloxiden und den Gasspezies in der umgebenden Atmosphäre ist dabei stets mit einer Anlagerung von Gasmolekülen an der Metalloxid-Oberfläche oder Änderungen der Sauerstoffstöchiometrie des Metalloxids verbunden. Neben dem elektrischen Effekt treten demnach ebenfalls stets gravimetrische Effekte auf.

Konventionelle Metalloxid-Gassensoren werten nur Änderungen der Leitfähigkeit aus und berücksichtigen die gravimetrischen Effekte, d. h. Massenänderungen, nicht. Die Auswertung dieser zusätzlichen Information kann jedoch die Selektivität der Metalloxid-basierten Gassensoren erhöhen. Mit der simultanen Messung gravimetrischer und elektrischer Änderungen von Cer- und Titanoxid können zum Beispiel die Gase Wasserstoff und Kohlenmonoxid bei hohen Temperaturen (600 °C) unterschieden werden [76–79].

Der erweiterte Messansatz erfordert demnach die Verwendung von mindestens zwei Resonatoren, auf die Metalloxide als funktionelle Fremdschichten aufgebracht werden und als Sensorschichten dienen. Das Layout der Elektroden und Sensorschichten ermöglicht es dabei, die elektrischen und gravimetrischen Eigenschaftsänderungen der Metalloxide unabhängig voneinander zu bestimmen. Das Resonator-Layout zur Auswertung der gravimetrischen Effekte wird als Mikrowaage-Modus bezeichnet. Änderungen der elektrischen Eigenschaften werden im Leitfähigkeits-Modus ausgewertet. Beide Betriebsmodi werden im Folgenden genauer beschrieben.

### 2.4.1. Mikrowaage-Modus

Im Mikrowaage-Modus wird die Sensorschicht beidseitig aufgebracht und der Sensorschicht-Durchmesser ist geringer als der Elektroden-Durchmesser. Dies entspricht der Mikrowägung dünner Schichten, siehe Abbildung 2.1.

Standardmäßig werden LGS- oder CTGS-Resonatoren verwendet, deren Resonanzfrequenz (Grundton/1. Mode) bei 5 MHz liegen. Aus Gleichung 2.28 ergibt sich, dass die Massensensitivität, abhängig vom Resonatormaterial und der Temperatur, im Bereich von ca.  $30 \text{ Hz cm}^2 \mu\text{g}^{-1}$  bis  $35 \text{ Hz cm}^2 \mu\text{g}^{-1}$  liegt. Die kommerziell erhältlichen piezoelektrischen Substrate, die in dieser Arbeit verwendet werden, haben einen Durchmesser von 10 mm. Verwendete Elektroden im Mikrowaage-Modus haben einen Durchmesser von 5 mm bzw. 6 mm. Unter der Berücksichtigung der effektiven Resonatorfläche erreichen die Resonatoren im Mikrowaage-Modus eine Auflösung im Bereich von ca.  $5 \text{ Hz ng}^{-1}$ , womit beispielsweise die Adsorption von Sub-Monolagen Sauerstoff auf der Sensorschicht-Oberfläche gemessen werden können. Im Mikrowaage-Modus hat die Leitfähigkeit der Sensorschichten keinen Einfluss auf die Resonanzfrequenz.

#### Gastteilchenadsorption

Die Adsorption von Gastteilchen (atomar oder molekular) auf der Sensorschichtoberfläche ist als Erhöhung der Massenbelegung zu betrachten, was nach der Sauerbrey-Gleichung eine Änderung der Resonanzfrequenz bewirkt.

Mit Gleichung 2.28 und der molaren Masse des Gases kann das Auflösungsvermögen für die Gastteilchenadsorption abgeschätzt werden. Dabei ist die molare Masse der Gasspezies  $M_{\text{Gas}}$  für die Teilchenanzahl maßgeblich. Mit  $\Delta m = m_{\text{Gas}} = M_{\text{Gas}} \cdot n_{\text{Gas}}$  folgt aus der Sauerbrey-Gleichung für die Teilchenanzahl  $x_{\text{Gas}}$  pro Fläche

$$\frac{x_{\text{Gas}}}{A_{\text{R}}} = \frac{N_{\text{A}}}{M_{\text{Gas}}} \cdot \frac{\Delta f_{\text{R}}}{S_m}. \quad (2.38)$$

Für  $\text{CH}_4$  oder O mit einer molaren Masse von  $16 \text{ g mol}^{-1}$ , einer angenommenen Frequenzunsicherheit von 4 Hz und einem Elektrodendurch-

messer von 6 mm ergibt sich bei einer Massensensitivität von  $33 \text{ Hz cm}^2 \mu\text{g}^{-1}$  (ca. 5 MHz-LGS oder CTGS-Resonator bei  $700^\circ\text{C}$ ) eine nachweisbare Teilchenbelegung von ca.  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Ausgehend von einer kubischen  $\text{CeO}_2$ - (111)-Oberfläche mit einer Gitterkonstanten von 0,541 nm [80], auf der Adsorbate nur an den Sauerstoffionen anbinden, können ca.  $6,8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  Gasteilchen adsorbieren. Damit können bei  $700^\circ\text{C}$  ca. 1,5 Monolagen  $\text{CH}_4$  bzw. O aufgelöst werden.

Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung poröser Schichtstrukturen, da die effektive Oberfläche der Metalloxid-Sensorschichten wesentlich größer ist als die geometrische Sensorschichtoberfläche und Gasteilchen auch in den Poren adsorbiert werden können [81–83]. Die Fähigkeit Gas zu adsorbieren, wird üblicherweise als Menge des adsorbierten Gases pro Gewichtseinheit des Adsorbens, hier die Sensorschicht, angegeben. Die Größenordnung der Adsorption liegt im  $\text{mg g}^{-1}$ -Bereich. Zum Beispiel adsorbiert mesoporöses Siliziumdioxid zwischen ca.  $60 \text{ mg g}^{-1}$  und  $180 \text{ mg g}^{-1}$  von volatilen organischen Verbindungen, abhängig von der effektiven Oberfläche der verwendeten Proben [81].

Für eine Sensorschicht, die zum Beispiel in der Lage ist, nur  $10 \text{ mg g}^{-1}$  eines Zielgases zu adsorbieren, ergeben sich bei typischen Schichtmassen von  $300 \mu\text{g}$  im Mikrowaage-Modus Massenänderungen von bis zu  $3 \mu\text{g}$ . Eine solche Massenänderung entspricht in etwa dem 25-fachen des Auflösungsvermögens eines 5 MHz-CTGS-Resonators bei  $700^\circ\text{C}$ .

Die Ablagerung größerer Gasteilchen, wie zum Beispiel von Rußpartikeln, sind ebenfalls über eine Verschiebung der Resonanzfrequenz messbar [72].

## Stöchiometrieänderungen

Das Auflösungsvermögen der (Sauerstoff)Nichtstöchiometrie kann in analoger Weise bestimmt werden. Für eine  $\text{Pr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ -Sensorschicht (PCO-Sensorschicht) mit einem Anteil von 10 % Praseodym ergibt sich für die Sauerstoff-Nichtstöchiometrie/das Sauerstoffdefizit [84]

$$\frac{\Delta m}{m_{\text{PCO}}} = \frac{\Delta M_\delta}{M_{\text{PCO}}}. \quad (2.39)$$

## 2. Stand der Forschung

Unter Nutzung der relativen Massenänderung  $\Delta m/m_{\text{PCO}}$  und der molaren Massen  $M_\delta$  und  $M_{\text{PCO}}$  ergibt sich mit

$$\Delta M_\delta = -\Delta\delta \cdot M_{\text{O}} \quad (2.40)$$

für die (Sauerstoff)Nichtstöchiometrie-Änderung bzw. die Änderung des Sauerstoffdefizits  $\Delta\delta$

$$\Delta\delta = -\frac{M_{\text{PCO}}}{M_{\text{O}}} \cdot \frac{\Delta m}{m_{\text{PCO}}}. \quad (2.41)$$

Die kleinste messbare Massenänderung  $\Delta$  ( $\Delta m$ ) ist nach Gl. 2.34 von der Massenauflösung  $R_m$ , der effektiven Resonatorfläche  $A_{\text{R}}$  bzw. der Elektrodenfläche  $A_{\text{el}}$  und der Schichtmasse  $m_{\text{PCO}}$  abhängig. Dabei ist  $R_m$  letztendlich von der Resonanzfrequenz  $f_{\text{R}}$  und den Materialparametern  $\epsilon_{\text{R}}$  und  $\rho_{\text{R}}$  abhängig. Für eine Gesamtschichtmasse von z. B. 250  $\mu\text{g}$  (je 125  $\mu\text{g}$  auf der Vorder- und Rückseite des Resonators) ergibt sich für einen 5 MHz-Resonator bei 700 °C mit einer effektiven Resonatorfläche von  $A_{\text{R}} = 0,225 \cdot A_{\text{el}}$  und einer angenommenen Unsicherheit bei der Bestimmung der Resonanzfrequenz  $f_{\text{R}}$  von 4 Hz eine Auflösung der kleinsten messbaren Stöchiometrieänderung  $\Delta$  ( $\delta$ ) von ca.

$$\Delta(\Delta\delta) = 0,0004. \quad (2.42)$$

Zum Vergleich: Für eine  $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-\delta}$ -Schicht werden für  $p_{\text{O}_2}$  größer als  $1 \times 10^{-15}$  bar Nichtstöchiometrien bis maximal 0,05 erwartet [85], was ca. zwei Größenordnungen oberhalb der Auflösungsgrenze liegt.

### 2.4.2. Leitfähigkeits-Modus

Im Leitfähigkeits-Modus wird der Resonator einseitig mit einer Metalloxid-Sensorschicht beschichtet, sodass diese die Elektrode überlappt. Der Durchmesser der Gegenelektrode entspricht dem Sensorschichtdurchmesser, wie in Abbildung 2.5 dargestellt. Erhöht die Anwesenheit einer reduzierenden Gasspezies die elektrische Leitfähigkeit der Metalloxid-Sensorschicht, wird eine Resonanzfrequenzverschiebung  $\Delta f_{\text{R}}$  beobachtet, die bei steigender Gaskonzentration monoton fallend ist [76–79]. Für die Ursachen der Resonanzfrequenzverschiebung existieren zwei Erklärungsansätze, die

mit der lateralen Ausbreitung der Volumenscherswelle in den Bereich außerhalb der Elektrode zusammenhängen. Zum einen führt die Ausbreitung zu einer Verbreiterung der radialen Verteilung der Massenempfindlichkeit  $S_m$ , sodass sich die Masse der Elektrode aufgrund der inhomogenen Masseverteilung stärker auf die Schwingung auswirkt [76–79]. Zum anderen könnte sich die Resonanzfrequenz aufgrund der Einkopplung selbst verändern, weil sich die mechanische Eigenfrequenz, die elektrische Anregung und die piezoelektrische Versteifung im Bereich außerhalb der Elektrode im Vergleich zum Bereich unter der Elektrode deutlich unterscheiden.

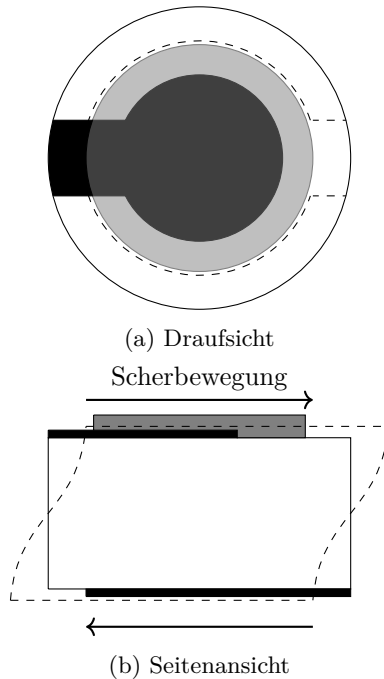


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung eines piezoelektrischen Resonators (weiß) im Leitfähigkeits-Modus. Auf die Elektrode mit dem kleineren Durchmesser (schwarz) wird die Sensorschicht (grau) aufgebracht, sodass diese die Elektrode überlappt. Der Sensorschichtdurchmesser entspricht dem der gegenüberliegenden Elektrode (gestrichelt eingezeichnet).

Die mechanische Eigenfrequenz außerhalb der Elektrode ist größer, weil hier die Massenbelegung deutlich geringer ist. Die elektrische Anregung ist, verglichen mit der Platin-Elektrode, wesentlich geringer. Zudem beeinflusst sie auch das Auftreten der piezoelektrischen Versteifung im Bereich außerhalb der Elektrode. Eine Steigerung der elektrischen Anregung führt zur piezoelektrischen Versteifung des Schermoduls, wodurch sich die Eigenfrequenz im Bereich außerhalb der Elektrode ebenfalls erhöht.

Die Situation kann als Kopplung zweier Oszillatoren mit unterschiedlichen Eigenfrequenzen betrachtet werden, die über eine Kopplungskonstante miteinander verbunden sind und sich so gegenseitig beeinflussen können. Da die Oszillatoren mit derselben Frequenz angeregt werden, wird sich in dem gekoppelten System eine neue Eigenfrequenz einstellen.

### Änderung des effektiven Elektrodenradius durch

#### Leitfähigkeitssteigerung der Sensorschichten

Die Auswirkungen der Leitfähigkeitssteigerung auf den effektiven Elektrodenradius  $r_{\text{el}}^{\text{eff}}$  kann mit einem Widerstandsnetzwerk als elektrisches Ersatzschaltbild, siehe Abbildung 2.6, beschrieben werden [72]. Die Einflüsse der Sensorschichtleitfähigkeit, Resonator-, Elektroden- und Sensorschichtdicke sowie die des Elektroden- und Sensorschichtdurchmessers auf die Änderung der angeregten Resonatorfläche werden mit Hilfe des Volumenwiderstands  $R_{\text{B}}$  des Resonators beurteilt, wobei  $R_{\text{B}}$  zwischen einem maximalen Widerstand  $R_{\text{B,max}}$  mit

$$R_{\text{B,max}} = \frac{1}{\sigma_{\text{R}}} \cdot \frac{d_{\text{R}}}{A_{\text{el}}} \quad (2.43)$$

bei nicht leitfähiger Sensorschicht und einem minimalen Widerstand  $R_{\text{B,min}}$  mit

$$R_{\text{B,min}} = \frac{1}{\sigma_{\text{R}}} \cdot \frac{d_{\text{R}}}{A_{\text{Sensorschicht}}} \quad (2.44)$$

bei hochleitfähiger Sensorschicht liegt, mit  $\sigma_{\text{R}}$  und  $d_{\text{R}}$  der elektrischen Leitfähigkeit bzw. Dicke des Resonatormaterials. Zur Beschreibung des Resonators mit dem Widerstandsnetzwerk aus Abbildung 2.6 wird dieser in Ringe gleicher Flächen zerlegt, um einen Spannungsteiler aufzubauen,

dessen Widerstände  $R_{\text{Res}}$  identisch sind. Der Stromfluss entlang von  $R_{\text{Res}}$  hängt damit von dem Spannungsabfall in lateraler Richtung entlang der Sensorschichtwiderstände  $R_{S_x}$  ab. Die Anzahl der Ringe wird so gewählt, dass deren Breite (ca.  $10\ \mu\text{m}$  bis  $30\ \mu\text{m}$ ) weniger als ein Zehntel der Resonatordicke ( $260\ \mu\text{m}$  bis  $320\ \mu\text{m}$ ) entspricht und ein Ring mit dem Rand der Platinelektrode zusammenfällt.

Die Widerstände  $R_{S_x}$  in Abbildung 2.6 ändern zum Rand hin die geometrischen Abmessungen. Die Breite der Ringe wird geringer und die vom Strom durchflossene Fläche, die sich aus Sensorschichtdicke und Mantelfläche des Ringes ergibt, nimmt zu. Der elektrische Widerstand  $R_{S_x}$  berechnet sich aus dem Außenradius  $r_a$  und Innenradius  $r_i$  sowie der Sensorschichtdicke  $d_s$  und der spezifischen Leitfähigkeit des Sensorschichtmaterials  $\sigma_S$ . Es gilt [86]

$$R_{S_x} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot d_s \cdot \sigma_S} \cdot \ln \left( \frac{r_a}{r_i} \right). \quad (2.45)$$

Die Widerstände  $R_{\text{Res}}$  repräsentieren die Teil-Widerstände des Resonatormaterials, hier LGS oder CTGS. Der Widerstand der Platinelektroden wird in diesem Modell als null angenommen, da er in Relation zu den Schicht- bzw. Resonatormaterial sehr gering ist.

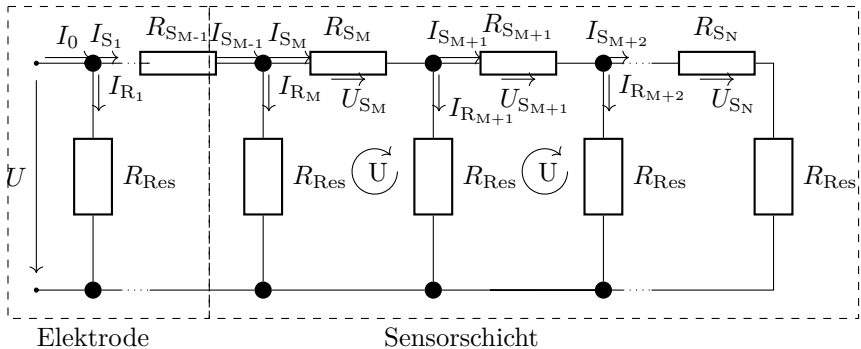


Abbildung 2.6.: Ersatzschaltbild (Widerstandsnetzwerk) zur Beschreibung der Änderung der effektiven Elektrodenfläche für Resonatoren im Leitfähigkeits-Modus bei Steigerung der Sensorschicht-Leitfähigkeit.

Randeffekte werden nicht berücksichtigt [72]. Zur Berechnung der Resonanzfrequenzverschiebung aus der Änderung des effektiven Elektrodenradius werden jedoch in dieser Arbeit die Parameter des akustischen Arms aus dem BvD EC verwendet, siehe Kapitel 2.3.3, da diese den Widerstand im Resonanzfall besser widerspiegeln [70, 72].

### Änderung der radialen Verteilung der Massensensitivität und Masse

Das Layout der Elektroden- und Sensorschichten führt bei einer Vergrößerung des effektiven Elektrodenradius aufgrund der unterschiedlichen Massen der Elektrode und der Metalloxid-Sensorschicht zu einer inhomogenen Massenverteilung auf dem piezoelektrischen Substrat. Die schwere Platin-Elektrode ist im Zentrum lokalisiert. Im Bereich außerhalb der Elektrode befindet sich nur die vergleichsweise leichte Metalloxid-Sensorschicht.

Die Vergrößerung des Elektrodendurchmessers wirkt sich nachweislich auf die ohmschen, kapazitiven und induktiven Materialeigenschaften des Resonators aus, wie zum Beispiel den Volumenwiderstand  $R_B$  oder die Volumen- und akustische Kapazität  $C_B$  bzw.  $C_m$  des piezoelektrischen Resonators [70, 72]. Diese Parameter sind u. a. von der dielektrischen Konstante abhängig [4, 70, 72]. Für einen LGS-Resonator, der im Leitfähigkeits-Modus betrieben wird und mit einer 50 nm  $\text{TiO}_{2-\delta}$ -Sensorschicht versehen ist, kann für den Verlauf der akustischen Kapazität  $C_m$  in Abhängigkeit des  $p_{\text{O}_2}$  bei 600 °C ein wurzelförmiger Zusammenhang zwischen dem Radius der Platin-Elektrode  $r_{\text{el}}$  und dem effektiven Elektrodenradius  $r_{\text{el}}^{\text{eff}}$  angegeben werden [70].

$$\frac{r_{\text{el}}^{\text{eff.}}}{r_{\text{el}}} = \sqrt{\chi} \quad (2.46)$$

Eine steigende Sensorschichtleitfähigkeit führt zu einer Vergrößerung des effektiven Elektrodenradius  $r_{\text{el}}^{\text{eff}}$  und dies zu einer Verbreiterung der gaußförmigen Verteilung der Massensensitivität  $S_m$ . Da die Masse bei vergrößerten effektivem Elektrodenradius im Zentrum konzentriert ist, wirkt sich die Masse der Elektrode stärker auf die Scherschwingung aus. Dadurch wird eine Resonanzfrequenzabnahme hervorgerufen. Sie kann mit den Gleichungen 2.31 und 2.32 berechnet werden.



## Auftreten der piezoelektrischen Versteifung im Resonatorvolumen außerhalb der Platin-Elektrode

Mit steigender Sensorschichtleitfähigkeit wird auch das Resonatorvolumen außerhalb der Platin-Elektrode zu Volumenscherswingungen angeregt. Die Bereiche unterhalb der Platin-Elektrode und Sensorschicht unterscheiden sich jedoch in den Eigenfrequenzen und der elektrischen Anregung. Die Eigenfrequenzen hängen von zwei Faktoren ab. Erstens, von der Massenbelegung auf der Oberfläche des piezoelektrischen Substrats. Diese ist üblicherweise im Bereich der Elektrode wesentlich größer. Zweitens, von der piezoelektrischen Versteifung des Schermoduls. Im Bereich unterhalb der Platin-Elektrode tritt bei elektrischer Anregung stets eine piezoelektrische Versteifung des Schermoduls auf. Außerhalb der Platin-Elektrode ist die elektrische Anregung des Resonatorvolumens abhängig von der Sensorschichtleitfähigkeit. Ohne Anregungsspannungen tritt keine piezoelektrische Versteifung des Schermoduls auf, weil kein externes elektrisches Feld vorliegt, das den Piezokristall zusätzlich polarisiert [68]. Mit steigender Anregungsspannung steigt auch die Polarisation und damit auch der Effekt der piezoelektrischen Versteifung.

Die Änderung der Eigenfrequenz aufgrund der Massenbelegung kann mit dem Sauerbrey-Modell, siehe Gleichung 2.37, bestimmt werden. Die Auswirkung der piezoelektrischen Versteifung auf das Schermodul kann mit dem elektromechanischen Kopplungsfaktor  $k^2$

$$k^2 = \frac{e_R^2}{\hat{c}_R \cdot \hat{\epsilon}_R} \quad (2.47)$$

aus der Gleichung

$$\underline{c}_R = \hat{c}_R \cdot (1 + k^2) \quad (2.48)$$

berechnet werden [4]. Für CTGS wird  $k^2$  aus den Materialdaten von [53, 59] bestimmt und beträgt ca. 2%. Mit Gleichung 2.7 ergibt sich daraus für einen 5 MHz-CTGS-Resonator ohne piezoelektrische Versteifung des Schermoduls eine Resonanzfrequenzerhöhung von ca. 50 kHz auf 5,05 MHz mit auftretender piezoelektrischer Versteifung. Eine aufgetragene Fremdschicht senkt dagegen die Resonanzfrequenz ab. Die Auswirkungen der Massenbelegung und piezoelektrischen Versteifung des Schermoduls sind demnach gegensätzlich. Für eine Masse der Platinelektroden von ca. 142  $\mu\text{g}$ , was bei beidseitiger Beschichtung einer Schichtdicke von jeweils

## 2. Stand der Forschung

ca. 337 nm entspricht, gleichen sich die Effekte aus.

Der Kopplungsfaktor  $k^2$  in Gleichung 2.47 gilt für verlustfreie Resonatoren. Er hängt jedoch neben den Materialeigenschaften des Resonators zusätzlich von dessen Geometrie ab, weshalb abweichend ein effektiver Kopplungsfaktor  $k_{\text{eff}}^2$  definiert wird als [40]

$$k_{\text{eff}}^2 = 1 - \left( \frac{f_s}{f_p} \right)^2 \quad (2.49)$$

mit der Frequenz am Minimum und Maximum des Betrages der Impedanz  $f_s$  bzw.  $f_p$ .  $k_{\text{eff}}^2$  kann auch aus der Kapazität des akustischen Arms  $C_m$  und der Volumenkapazität  $C_B$  des BvD EC bestimmt werden [87]

$$k_{\text{eff}}^2 = \frac{(N \cdot \pi)^2}{8} \cdot \frac{C_m}{C_B}. \quad (2.50)$$

Da sich die Kapazitäten  $C_B$  und  $C_m$  bei steigender Sensorschichtleitfähigkeit unterschiedlich vergrößern [70], ändert sich auch  $k_{\text{eff}}^2$  und damit verschiebt sich die Resonanzfrequenz. Weiterhin trägt die geringere Anregungsspannung unterhalb der Sensorschicht dazu bei, dass die Amplitude  $u$  der Volumenscherwelle, und damit auch die Massensensitivität  $S_m$ , im Vergleich zum Bereich unterhalb der Platin-Elektrode geringer sind. Die Sensorschicht weist damit eine effektive Masse auf, die durch die lokale Massenempfindlichkeit bestimmt wird. Abbildung 2.7 illustriert schematisch die Lage der Eigenfrequenzen unterhalb der Platin-Elektrode ( $f_E^{\text{el}}$ ) und der Sensorschicht ( $f_E^{\text{s}}$ ) für verschiedene Massenbeladungen und mit bzw. ohne piezoelektrischer Versteifung im Bereich außerhalb der Platin-Elektrode. Wenn der Resonator in der Nähe von  $f_E^{\text{el}}$  angeregt wird, hängt die Einkopplung der Volumenscherwelle von der Eigenfrequenz im Bereich außerhalb der Elektrode ab. Liegt  $f_E^{\text{el}}$  zwischen  $f_E^{\text{s}}(\hat{c}_R) < f_E^{\text{el}} < f_E^{\text{s}}(\underline{c}_R)$ , dann koppelt ein geringer Anteil der Welle in den Bereich außerhalb der Elektrode ein. Die Amplitude nimmt jedoch exponentiell ab [43, 63, 64].

Insgesamt kann das Resonator-Layout im Leitfähigkeits-Modus bei steigender Sensorschichtleitfähigkeit als Kopplung von zwei Oszillatoren betrachtet werden, deren Eigenfrequenzen und Amplituden verschieden sind. Beide Oszillatoren schwingen bei einer gemeinsamen Frequenz. Die Einkopplung der Welle in den Bereich außerhalb der Elektrode hängt von dem Unterschied der Eigenfrequenzen und damit auch von der Sensorschicht-

leitfähigkeit ab. Durch die Kopplung wird sich eine neue Eigenfrequenz ergeben, die von den Eigenfrequenzen und Amplituden beider Oszillatoren abhängt.

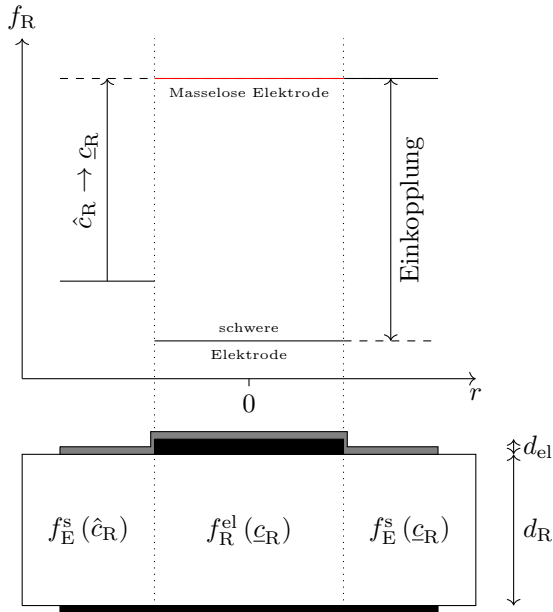


Abbildung 2.7.: Schematische Darstellung der Eigenfrequenzen unterhalb  $f_E^{el}$  und außerhalb der Elektrode  $f_E^s$ . Dargestellt sind verschiedene Situationen. Zum einen für eine hypothetisch masselose Elektrode und eine schwere Elektrode. Zum anderen mit und ohne piezoelektrischer Versteifung des Schermoduls im Bereich außerhalb der Elektrode.

### Gravimetrische Effekte im Leitfähigkeits-Modus

Die gravimetrischen Effekte (Adsorption/Desorption oder Stöchiometrieänderungen) bei der Änderung der Sensorschicht-Leitfähigkeit treten auch im Leitfähigkeits-Modus auf. Der Einfluss der gravimetrischen Effekte kann bei bekannter Resonanzfrequenz abgeschätzt werden. Bei der Unterscheidung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid mit diesem Sensorprinzip wurde beobachtet, dass gravimetrische Effekte nur einen Anteil von ca. 10 % an der gesamten Resonanzfrequenzverschiebung im Leitfähigkeits-Modus ausmachen [72]. Aus diesem Grund sollen gravimetrische Effekte im Leitfähigkeits-Modus vernachlässigt werden.

#### 2.4.3. Auswahl der Sensorschichtmaterialien

Als Sensorschichtmaterialien werden Metalloxide verwendet. Die Interaktion zwischen einer Metalloxid-Oberfläche und einem Gasteilchen ist jedoch materialspezifisch. Zum Beispiel unterscheiden sich die Adsorptionsmechanismen, auftretende Oberflächenreaktionen oder auch die katalytische Aktivität [88]. Oberflächenreaktionen können dabei mit oder ohne Beteiligung der Bestandteile des Metalloxids ablaufen. Reduzierende Gase können zum Beispiel mit oberflächlich adsorbiertem oder Gittersauerstoff reagieren, was beispielsweise umfänglich für  $\text{SnO}_2$  erforscht ist [89]. Die Bindungsenergien der Gase an der Metalloxid-Oberfläche und die Defektbildungsenergien sind daher wichtige Auswahlkriterien für die Sensorschichtmaterialien.

Die Interaktion zwischen den Metalloxiden und Gasteilchen ist weiterhin stark von der Morphologie der Metalloxide abhängig. Zum Beispiel haben Korngröße und Oberflächenbeschaffenheit (Oberflächenrauigkeit) einen erheblichen Einfluss auf Änderungen der Leitfähigkeit [18, 21]. Die Herstellung von Sensorschichten in Form von amorphen, eindimensionalen, zweidimensionalen oder nanokristallinen Strukturen ist für die angestrebten Einsatztemperaturen des Sensors jedoch ungünstig. Durch die hohen Einsatztemperaturen sind Kristallumwandlungsprozesse (Kristallit-/Kornwachstum, Phasenumwandlungen) zu erwarten. Entstehende Schichtspannungen und sich ändernde physikalische Vorgänge bei der Interaktion zwischen Gasteilchen und der Metalloxid-Oberfläche (die maßgeblich durch die Mikrostruktur/das Gefüge bestimmt wird) können unvorhersehbare Einflüsse auf die Resonanzfrequenz aufweisen. Metalloxide, deren Selektivität und Sensitivität bezüglich einer Gasspezies auf dem Mi-

kro- oder Makrogefüge beruht, scheiden aus diesem Grund als geeignete Sensormaterialien aus.

Die Metalloxide  $\text{SnO}_{2-\delta}$ ,  $\text{TiO}_{2-\delta}$  und  $(\text{Pr,Ce})\text{O}_{2-\delta}$  werden auf Grundlage einer umfassenden Literaturrecherche als Sensorschichten ausgewählt. Die einzelnen Metalloxide unterscheiden sich dabei in ihren physikalischen Eigenschaften dahingehend, dass die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit durch verschiedene Mechanismen zustande kommt. Die chemischen Reaktionen zwischen den Metalloxiden und Gasspezies werden im Folgenden beschrieben. Defektgleichgewichte sind in der Kröger-Vink [26] Schreibweise notiert.

Die gravimetrischen Effekte für  $\text{SnO}_{2-\delta}$ - und  $\text{TiO}_{2-\delta}$ -Sensorschichten sind erwartungsgemäß gering. Für beide Materialien werden für die angegebenen Einsatztemperaturen sehr geringe Nichtstöchiometrien von  $\delta < 0,001$  erwartet [90–93]. Fordert man die Einhaltung der 2%-Grenze zur Anwendung der Sauerbrey-Gleichung und einem Sensorschichtdurchmesser von 5 mm, können die Sensorschichtmassen für einem 5 MHz-CTGS-Resonator maximal ca. 573  $\mu\text{g}$  betragen. Die erwarteten Änderungen der Sensorschichtmasse für  $\text{SnO}_{2-\delta}$ - und  $\text{TiO}_{2-\delta}$ -Sensorschichten betragen für diese Bedingungen ca. 61 ng bzw. 115 ng. Dies liegt oberhalb der Auflösungsgrenze für einen 5 MHz-Resonator, die ca. 5 ng beträgt. Die erwarteten Resonanzfrequenzverschiebungen betragen jedoch nur ca. 45 Hz für  $\text{SnO}_{2-\delta}$  bzw. 86 Hz für  $\text{TiO}_{2-\delta}$ -Sensorschichten. Hinzu kommen gravimetrische Effekte durch Adsorptions- und Desorptions-Effekte. Allerdings verlieren diese Effekte für hohe Temperaturen ( $> 500\text{ }^\circ\text{C}$ ) zunehmend an Relevanz, da die Bindungsenergie von Gasteilchen durch die thermische Anregung überwunden wird [21]. Für  $\text{SnO}_{2-\delta}$ , dessen Leitfähigkeitsänderung eng mit der Desorption von Sauerstoff zusammenhängt, ist die Desorption bereits ab ca.  $400\text{ }^\circ\text{C}$  thermisch dominiert [93]. Da  $\text{SnO}_{2-\delta}$  nur bei Temperaturen eingesetzt wird, bei denen die Oberflächeneffekte dominieren und die Nichtstöchiometrie vernachlässigt werden kann, soll es im Weiteren mit  $\text{SnO}_2$  abgekürzt werden.

Für  $\text{Pr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$  mit  $x = 0,1$  bis  $0,2$  (PCO) Sensorschichten können dagegen unter den selben Bedingungen wegen der vergleichsweise hohen erreichbaren Sauerstoffdefizite von  $\delta = 0,05$  bis  $0,1$  [94] Massenänderungen im Mikrogramm-Bereich erwartet werden.  $\text{Pr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$  kann zwar potentiell auch für den Betrieb im Leitfähigkeits-Modus verwendet werden, da die Selektivitätssteigerung gegenüber konventionellen Metalloxid-basierten Gassensoren auf der zusätzlichen Auswertung gravimetrischer Effekte beruht, werden Resonatoren mit PCO-Sensorschichten vorzugs-

## 2. Stand der Forschung

weise im Mikrowaage- und  $\text{SnO}_2$ - und  $\text{TiO}_{2-\delta}$ -Sensorschichten vorzugsweise im Leitfähigkeits-Modus betrieben.

### Zinnoxid

$\text{SnO}_2$  ändert seine Oberflächen- bzw. Korngrenzenleitfähigkeit, wenn Gasatome oder -Moleküle auf der Oberfläche adsorbieren. Die Oberfläche von  $\text{SnO}_2$  ist an Luft aus thermodynamischen Gründen Sauerstoff terminiert und damit negativ geladen. Dies führt zu einer Verbiegung des Leitungs- und des Valenzbandes in der Nähe der Oberfläche. Die Bänder verbiegen sich aufgrund der negativen Ladung. Zum einen sinkt dadurch die Ladungsträgerkonzentration der Elektronen an der Oberfläche. Zum anderen stellt die Bandverbiegung in polykristallinen  $\text{SnO}_2$  eine Barriere für den Elektronentransport dar. Die Raumladungszone erstreckt sich auf den Kontaktbereich zweier Körnern und die Elektronen müssen diese Energiebarriere überwinden, um auf ein benachbartes Korn übergehen zu können [95]. Zusätzlich adsorbieren in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre Sauerstoffmoleküle an der Oberfläche, wobei dem  $\text{SnO}_2$  weitere Elektronen aus dem Volumen entzogen werden. Reduzierende Gase reagieren mit den Sauerstoffionen an der Oberfläche, wodurch gebundene Elektronen zurück ins Leitungsband übergehen und die Bandverbiegung vermindert wird. Die elektrische Leitfähigkeit von  $\text{SnO}_2$  erhöht sich dadurch [24].

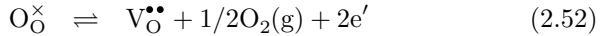
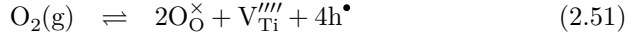
### Titanoxid

$\text{TiO}_{2-\delta}$  ändert durch den Ausbau von Sauerstoffionen seine Volumenleitfähigkeit. Die Konzentration der dominierenden Defektreaktionen sind dabei von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck abhängig. Die folgende Beschreibung der Defektgleichgewichte ist auf reduzierende Atmosphären beschränkt, da diese den angestrebten Einsatzbedingungen entsprechen.

Mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck wird Sauerstoff ausgebaut und die Ladungsträgerkonzentration der Elektronen nimmt zu. Die Mechanismen zur elektrischen Kompensation beim Ausbau von Sauerstoffionen aus dem Kristall sind in der Literatur dokumentiert, siehe zum Beispiel [29, 30] oder [96]. In reduzierenden Atmosphären wird der Sauerstoffausbau durch die Zunahme der Elektronenkonzentration kompensiert, wobei drei verschiedene Mechanismen stattfinden können [29]. Die Be-

trachtung erfolgt für schwach, stark und extrem reduzierende Atmosphären. Unter diesen Bedingungen ist stets ein Kompensationsmechanismus dominant, wobei die Übergänge von einem in einen anderen Bereich fließend sind. Die Übergangsbereiche sind zudem temperaturabhängig. Für diese Arbeit sind nur der schwach reduzierende und der stark reduzierende Bereich interessant.

Die relevanten Defektgleichgewichte für schwach und stark reduzierende Atmosphären sind [29]



mit den zugehörigen Gleichgewichtskonstanten  $K_{\text{V}_{\text{Ti}}^{\prime\prime\prime}}$ ,  $K_{\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}$  und  $K_i$ ,

$$K_{\text{V}_{\text{Ti}}^{\prime\prime\prime}} = [\text{V}_{\text{Ti}}^{\prime\prime\prime}] \cdot p^4 \cdot p_{\text{O}_2}^{-1} \quad (2.54)$$

$$K_{\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}} = [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \cdot n^2 \cdot p_{\text{O}_2}^{-1/2} \quad (2.55)$$

$$K_i = n \cdot p \quad (2.56)$$

die sich aus Anwendung des Massenwirkungsgesetzes ergeben [29].

In schwach (Gleichung 2.57) bzw. stark reduzierenden Atmosphären (Gleichung 2.58) gelten die Neutralitätsbedingungen [29]

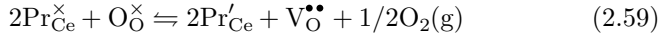
$$[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = 2 \cdot [\text{V}_{\text{Ti}}^{\prime\prime\prime}] \quad (2.57)$$

$$[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = \frac{1}{2} \cdot n \quad (2.58)$$

woraus sich durch Umstellen der Gleichungen 2.54, 2.55 und 2.56 für schwach reduzierende Atmosphären eine  $p_{\text{O}_2}$ -Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration der Elektronen  $n \sim p_{\text{O}_2}^{-1/4}$  ergibt [29]. Aus Gleichung 2.4 folgt, dass bei konstanter Mobilität der Ladungsträger die Leitfähigkeit  $\sigma$  in diesem Bereich eine identische  $p_{\text{O}_2}$ -Abhängigkeit aufweist. Für stark reduzierende Atmosphären folgt  $n \sim p_{\text{O}_2}^{-1/6}$  und damit  $\sigma \sim p_{\text{O}_2}^{-1/6}$ .

### Praseodym dotiertes Ceroxid

$\text{Pr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$  mit  $x = 0,1$  bis  $0,2$  ändert seine Volumenleitfähigkeit ebenfalls durch den Ausbau von Sauerstoffionen aus dem Gitter. Die Pr-Konzentrationen sind für  $x = 0,1$  bis  $0,2$  so groß, dass sich ein Mischoxid bildet. Die Pr-Atome erlauben signifikante Sauerstoff-Nichtstöchiometrien bereits bei vergleichsweise hohen  $p_{\text{O}_2}$ . Schon in einem Sauerstoffpartialdruckbereich von  $1 \times 10^{-1}$  bar bis  $1 \times 10^{-6}$  bar können Sauerstoffdefizite von bis zu  $\delta = x/2$  erreicht werden [85]. Der Ausbau von Sauerstoff aus der PCO-Sensorschicht kann mit der Defektreaktion



beschrieben werden [27] und wird durch die Reduktion der Pr-Ionen elektrisch ausgeglichen (Neutralitätsbedingung) [85]. Die zugehörige Reaktionskonstante ist

$$K(T) = \frac{[\text{Pr}'_{\text{Ce}}]^2 \cdot [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}{[\text{Pr}_{\text{Ce}}^{\times}]^2 \cdot [\text{O}_{\text{O}}^{\times}]} \quad (2.60)$$

Die Neutralitätsbedingung

$$2 \cdot [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = [\text{Pr}'_{\text{Ce}}] + e' \quad (2.61)$$

kann für hohe Pr-Konzentrationen ( $x > 0,002$  [94]) und ausreichend hohe Sauerstoffpartialdrücke vereinfacht werden zu

$$2 \cdot [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = [\text{Pr}'_{\text{Ce}}] \quad (2.62)$$

Diese Näherung gilt beispielsweise bei  $700^\circ\text{C}$  bis zu einem  $p_{\text{O}_2}$  von  $10^{-3}$  bar [84]. Daraus ergibt sich der Zusammenhang

$$\delta \sim [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \sim p_{\text{O}_2}^{-1/6} \quad (2.63)$$

Unterhalb von  $p_{\text{O}_2}$  ca.  $1 \times 10^{-6}$  bar liegen alle Pr-Ionen in reduzierter Form vor und ein weiterer Sauerstoffausbau kann zunächst nicht stattfinden [94]. Erst wenn der  $p_{\text{O}_2}$  unterhalb von  $1 \times 10^{-15}$  bar absinkt, kann durch die Reduktion der Cer-Ionen von  $\text{Ce}^{4+}$  zu  $\text{Ce}^{3+}$  weiterer Sauerstoff ausgebaut werden [94, 97]. Im Bereich von ca.  $10^{-15}$  bar  $< p_{\text{O}_2} < 10^{-6}$  bar



#### 2.4. *Simultane Detektion gravimetrischer und elektrischer...*

entsteht ein  $p_{\text{O}_2}$  unabhängiges Plateau, in dem die Sauerstoff-Nichtstöchiometrie  $\delta$ , unabhängig von dem Praseodym-Anteil, konstant bleibt [94].



# 3. Experimente

## 3.1. Probenpräparation und Charakterisierung

### 3.1.1. Einkristalline piezoelektrische Substrate

Die piezoelektrischen Einkristall-Substrate Langasit (LGS,  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ) und Catangasit (CTGS,  $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ ) sind kommerziell erhältlich. Die in dieser Arbeit verwendeten Einkristalle wurden entweder von SIC-CAS (Shanghai, China) oder Fomos Materials (Moskau, Russland) gezüchtet. Sie werden in Form dünner Scheiben mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Dicke von ca. 250  $\mu\text{m}$  bis 320  $\mu\text{m}$  bezogen, aus denen in den weiteren Präparationsschritten die Resonatoren gefertigt werden. Die Einkristall-Scheiben sind so geschnitten, dass die kristallographische  $y$ -Achse des Einkristalls parallel zum Normalenvektor der Scheibenoberfläche steht, damit die daraus gefertigten Resonatoren zu Volumenschwingungen angeregt werden können. Ihre Eigenfrequenz (Grundton/1. Mode) beträgt ca. 5 MHz. Die Einkristall-Scheiben von SIC-CAS sind bereits herstellerseitig poliert und geläppt. Sie haben eine Oberflächenrauigkeit kleiner als 10 nm und können ohne weitere mechanische Oberflächenbehandlung beschichtet werden. Die Einkristall-Scheiben von Fomos Materials weisen eine Oberflächenrauigkeit im  $\mu\text{m}$ -Bereich auf und müssen zunächst poliert werden.

#### Politur der Einkristalle

Zur Herstellung planparalleler Flächen wird die Politur der CTGS-Einkristall-Scheiben mit einer Planetenpoliermaschine durchgeführt. Details zur Durchführung der Politur und den verwendeten Polierpasten sind im Anhang B.1 zu finden. Nach der Politur beträgt die Oberflächenrauigkeit

### 3. Experimente

weniger als 5 nm und die CTGS-Einkristall-Scheiben sind leicht konvex gekrümmt. Der Rand ist etwa 3  $\mu\text{m}$  dünner als das Zentrum, in dem die Elektrode platziert wird.

#### **Thermische Stabilisierung der CTGS-Einkristalle**

Die elektrische Leitfähigkeit und die Resonanzfrequenz von den kommerziell erworbenen CTGS-Einkristallen driften bei 1000 °C in den ersten ca. 300 h bis 500 h [52, 53]. Vor der Verwendung als piezoelektrisches Substrat für die Sensoren müssen die CTGS-Einkristall-Scheiben daher thermisch stabilisiert werden, damit die elektrische Leitfähigkeit und Resonanzfrequenz im weiteren Verlauf der Untersuchungen nicht driften. Sie werden dazu bei 1100 °C an Luft geglüht, um die erforderliche Glühdauer bis zur Stabilisierung auf 264 h zu verkürzen.

#### **3.1.2. Einkristalline Aluminiumoxid-Substrate**

Für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit von dünnen Schichten werden diese auf einkristalline Aluminiumoxid-Substrate (Saphir, SG-10x0.8, Situs Technicals GmbH, Deutschland) aufgebracht, die einen Durchmesser von 10 mm und eine Dicke von 0,8 mm aufweisen. Die Substrate sind vom Hersteller beidseitig poliert und weisen eine Oberflächenrauigkeit kleiner als 5 nm auf.

#### **3.1.3. Schichtherstellung**

Die piezoelektrischen Einkristalle dienen als Substrate und werden, wie die Aluminiumoxid-Substrate auch, zunächst mit Metallelektroden und im Anschluss mit den Metalloxid-Sensorschichten beschichtet. Als Beschichtungsverfahren werden Siebdruck und gepulste Laserablation (Pulsed Laser Deposition, PLD) eingesetzt.

Tabelle 3.1.: Verwendete Pulver und Pulvergemische zur Herstellung der PLD-Targets der Sensorschichtmaterialien.

| Sensorschicht                                       | Pulver                     | Reinheit [%] | Hersteller    | Menge [g] |
|---|----------------------------|--------------|---------------|-----------|
| $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-\delta}$ | $\text{CeO}_2$             | 99,99        | Chempur       | 9,294     |
|   | $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ | 99,90        | MaTeck        | 1,021     |
| $\text{Pr}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$ | $\text{CeO}_2$             | 99,99        | Chempur       | 8,262     |
|   | $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ | 99,90        | MaTeck        | 2,041     |
| $\text{SnO}_2$                                      | $\text{SnO}_2$             | 99,90        | Alfa Aesar    | -         |
| $\text{TiO}_{2-\delta}$                             | $\text{TiO}_2$             | 99,99        | Sigma-Aldrich | -         |

### Siebdruck

Im Siebdruckverfahren werden hochtemperaturstabile Platin-Elektroden mit 2  $\mu\text{m}$  bis 4  $\mu\text{m}$  Schichtdicke hergestellt. Für den Siebdruck wird bleifreie Platinpaste (Nr. 6412 0410, Firma Ferro Inc., USA) verwendet. Die schlüsellochförmige Elektrodengeometrie wird über Edelstahl-Siebe mit einer Maschenweite von 20  $\mu\text{m}$  (Koenen GmbH, Deutschland) realisiert. Die Platin-Paste wird händisch mit Hilfe eines Gummi-Rakels durch das Sieb gedrückt. Im Anschluss wird die Platin-Paste eingebrannt, indem der Einkristall an Luft bei 1000  $^\circ\text{C}$  für eine Stunde wärmebehandelt wird. Der Wärmebehandlungsprozess wird mit einer Heizrate von 3  $\text{K min}^{-1}$  und einer Haltestufe bei 150  $^\circ\text{C}$  für 30 min durchgeführt. Das Herstellungsverfahren bedingt eine hohe Oberflächenrauigkeit der Elektroden von ca. 1  $\mu\text{m}$ .

### Gepulste Laserablation

Die Metalloxid-Sensorschichten werden mittels gepulster Laserablation hergestellt. Dazu wird ein KrF-Excimer-Laser (COMPex 205, Coherent Inc., USA) mit einer Wellenlänge von 248 nm und einer Pulsdauer von 25 ns verwendet. Teilweise werden auch Elektroden mittels gepulster Laserablation hergestellt, wenn für die Anwendung glatte Elektroden gefordert sind. Abscheidungen werden im Hochvakuum (Basisdruck kleiner  $2 \times 10^{-6}$  mbar) durchgeführt. Die Pulsfrequenzen und Pulsenergien liegen zwischen 10 Hz bis 30 Hz und 200 mJ bis 350 mJ. Die Dauer der Ablation richtet sich nach der geforderten Schichtdicke. Typische Abscheidengeschwindigkeiten für die Metalloxid-Sensorschichten und die Elektroden

### 3. Experimente

betragen  $1 \mu\text{m h}^{-1}$  bis  $2 \mu\text{m h}^{-1}$  bzw.  $200 \text{ nm h}^{-1}$  bis  $300 \text{ nm h}^{-1}$ . Die Stöchiometrie, insbesondere der Kationen der Metalloxide, bleibt bei diesem Herstellungsverfahren weitestgehend erhalten. Sauerstoffdefizite der Schichten, die aus dem geringem Sauerstoffpartialdruck bei der Ablation resultieren, werden im Anschluss an den Ablationsprozess ausgeglichen, in dem die Schichten an Luft mit einer Heizgeschwindigkeit von  $1 \text{ K min}^{-1}$  auf  $800^\circ\text{C}$  bis  $950^\circ\text{C}$  erwärmt und ohne Haltestufe mit derselben Heizgeschwindigkeit abgekühlt werden. Die kreis- und schlüssellochförmigen Schichtgeometrien werden über entsprechende Aussparungen in Schattenmasken aus Edelstahl erzeugt.

Für die Abscheidung von Elektroden wird ein Platin/Rhodium-Target (Pt/Rh-Target) mit einem Anteil von 20% Rhodium und einer Reinheit von 99,99% (m&k GmbH, Deutschland) verwendet. Die Targets für die Sensorschichten werden aus hochreinen Pulvern bzw. Pulvergemischen hergestellt. Die Reinheit der verwendeten Ausgangspulver und die Mischungsverhältnisse können Tabelle 3.1 entnommen werden. Die Pulver bzw. stöchiometrischen Pulvergemische werden mit 55 MPa uniaxial zu Tabletten mit 13 mm Durchmesser gepresst. Das verwendete Presswerkzeug besteht aus gehärtetem Werkzeugstahl. Im Anschluss werden die Tabletten an Luft bei  $1300^\circ\text{C}$  gesintert. Die Temperatur wird zunächst mit  $3 \text{ K min}^{-1}$  auf  $1100^\circ\text{C}$  und im Weiteren mit  $1 \text{ K min}^{-1}$  auf  $1300^\circ\text{C}$  erhöht. Ohne Haltezeit wird die Temperatur mit identischen Heizraten auf Raumtemperatur abgesenkt. Die Tabletten werden auf einer Unterlage aus Aluminiumoxid (Degussit Al23 mit einer Reinheit von 99,7%, Friatec AG, Deutschland) gesintert.

#### 3.1.4. Schichtdicken- und Rauigkeitsbestimmung mittels taktile Oberflächenprofilometrie

Schichtdicken werden mittels taktile Oberflächenprofilometrie gemessen. Verwendet wird das taktile Oberflächenprofilometer Ambios XP2 der Firma Ambios Technologies mit einer vertikalen Auflösung von  $1,5 \text{ \AA}$  ( $15 \text{ \AA}$ ) im  $10 \mu\text{m}$ -Messbereich ( $100 \mu\text{m}$ -Messbereich), einer Reproduzierbarkeit von  $10,3 \text{ \AA}$  und einer Wiederholbarkeit von ca.  $20 \text{ nm}$  [98]. Die Profilometernadel (Durchmesser:  $2 \mu\text{m}$ ) wird mehrmals und an verschiedenen Positionen der Probe vom Substrat auf die Schicht (oder umgekehrt) bewegt. Die Höhenauslenkung der Nadel wird über einen Höhenstandard ( $1 \mu\text{m}$ ) kalibriert. Die Schichtdicke wird als Höhe der Kante zwischen Substrat und

Schicht angenommen und mit der zum Profilometer zugehörigen Software XP2 bestimmt. Eine statistische Verteilung über alle gemessenen Positionen wird ausgewertet. Der Mittelwert wird als Schichtdicke angegeben und die Standardabweichung als statistische Schwankungen der Schichtdicke. Die Scanlänge beträgt stets zwischen 0,5 mm bis 2 mm, die Scangeschwindigkeit  $0,05 \text{ mm s}^{-1}$  und der Anpressdruck der Profilometernadel liegt zwischen 10 mN und 50 mN.

Aus dem Oberflächenprofil der Schichten wird deren Rauheit bestimmt, indem die Höhenauslenkungen statistisch ausgewertet werden. Das Messgerät kann die arithmetische und quadratische Rauigkeit ausgeben. Zur Bestimmung der Schichtraugigkeiten werden Höhenprofile über dem gesamten Schichtdurchmesser an mehreren Stellen der Probe gemessen. Die Schichtraugigkeit wird als Mittelwert aller Messwerte angegeben.

#### **3.1.5. Untersuchung der Sensorschicht-Morphologie mittels Rasterelektronenmikroskopie**

Die Oberflächentopographie der Sensorschichten, die auf den Resonatoren aufgebracht sind, werden mittels Rasterelektronenmikroskopie abgebildet. Verwendet wird eine Omicron NanoSAM mit einer lateralen Auflösung von 5 nm und einer Informationstiefe von wenigen nm [99]. Die Oberflächentopographie wird im Ultrahochvakuum von ca.  $1 \times 10^{-8}$  mbar bei einer Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahles von 5 kV und einem Strom von 1,5 nA aufgenommen. Zur Vermeidung von Aufladungseffekten werden die Proben mit Silberleitlack auf einem Edelstahlträger befestigt. Die Bildgebung wird mit den Sekundärelektronen realisiert.

Die Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop werden erst im Anschluss an die Experimente zum Einfluss der Gase auf die Resonanzfrequenz durchgeführt. Im Ergebnis kann eine Kontamination der Sensorschichten mit Inhaltsstoffen des Silberleitlacks, insbesondere Silber, als Verunreinigung mit Einfluss auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Metalloxid-Sensorschichten ausgeschlossen werden.

#### 3.1.6. Bestimmung der Resonanzfrequenz durch Netzwerkanalyse

Zur Bestimmung der Resonanzfrequenz wird das Impedanzspektrum der Resonatoren in unmittelbarer Nähe der mechanischen Resonanz mit dem Hochgeschwindigkeitsnetzwerkanalysator E5100A (highspeed network analyzer, NWA, Hewlett-Packard (aktuell Keysight Technologies), USA) gemessen. Der NWA misst in Transmission mit einem angeschlossenen Leistungsteiler 11850C (Agilent, USA) gegen eine interne Referenz. Der Einfluss von Leitungswiderständen und Streukapazitäten wird über eine Dreipunkt-Kalibrierung mit einem offenen Kontakt, einem Kurzschluss und einem bekannten Widerstand ( $47,3\ \Omega$ ) minimiert. Der NWA gibt den Real- und Imaginärteil der Impedanz als Funktion der vorgegebenen Frequenz aus. Das Impedanzspektrum wird mit einer Messweite von ca. 5 kHz um das Konduktanzmaximum und einer Bandbreite von 200 Hz aufgezeichnet. Die Anzahl der Messpunkte wird im Sensorbetrieb mit 400 und zur Bestimmung der Sensorschichtmassen mit 1600 pro Spektrum vorgegeben. Das Messgerät kann über eine in der Arbeitsgruppe entwickelte Steuerungssoftware bedient und der Messvorgang automatisiert wiederholt werden.

Die Resonanzfrequenz wird aus dem Impedanzspektrum gemäß den Ausführungen in Kapitel 2.3.3 bestimmt. Dazu wird die Software EC-Fit verwendet [100]. Die Software passt die Lorentz-Funktion (Gleichung 2.12) mit einem Levenberg-Marquardt-Algorithmus an die Messdaten an. Zur Bestimmung der Resonanzfrequenz werden 10 bis 30 Datenpunkte um das Konduktanzmaximum für den Fit verwendet.

#### 3.1.7. Messung der Impedanz zur Bestimmung der Leitfähigkeit dünner Metalloxid-Schichten

Die Impedanz von dünnen Schichten wird mit einem Solatron SI1260 in Kombination mit dem Dielektrischen Interface SI1296 (Solatron Analytical, Vereinigtes Königreich) gemessen. Die Kombination ermöglicht es, Impedanzen von bis zu  $300\ \text{M}\Omega$  zu messen. Impedanzen für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit dünner Schichten werden in einem Bereich von ca. 1 Hz bis 3 MHz bei einer Anregungsamplitude von 0,05 V gemessen. Die Integrationszeit beträgt stets 1 s.



## **3.2. Untersuchung von Resonanzfrequenzverschiebungen in verschiedenen Gasatmosphären**

### **3.2.1. Zweistufige Gasmischsysteme**

Die Zusammensetzungen der Testgase werden mit Hilfe von Massenflussreglern eingestellt, die an verschiedene Gasquellen (Gasflaschen) angeschlossen sind. Die eingestellten Konzentrationen werden über 6 mm Edelstahlrohre und Teflonschläuche zum Ofen weitergeleitet. Die Gasmischungen werden durch 40 cm lange Edelstahl-Kapillaren in und aus den Ofen geleitet. Zur Einstellung der Zielgaskonzentration und Zielgasmischungen sind die Massenflussregler gemäß Abbildung 3.1 verschaltet. Zur Einstellung von Zielgaskonzentrationen einer Gasspezies im Bereich von 50 ppm<sub>v</sub> bis 10 000 ppm<sub>v</sub> wird genau diese Verschaltung verwendet. Sie umfasst zwei Mischungsstufen mit Argon. Für die Einstellung von Zielgasmischungen aus zwei Gasspezies wird die Argon-Quelle nur an den MFC 50 und eine weitere Argon-Zielgas-Mischung an den MFC 20 angeschlossen. In einer ersten Stufe werden die beiden Argon-Zielgas-Mischungen gemischt und in einem zweiten Schritt mit Argon verdünnt.

Die Massenflussregler (mass flow controller, MFC, G-Series, MKS Instruments GmbH, Deutschland) sind vom Hersteller für den Durchfluss von Argon kalibriert. Werden andere Gase oder Gasmischungen verwendet, müssen die effektiven Massendurchflüsse mit Hilfe von Gaskorrekturfaktoren bestimmt werden. Die Berechnung und Unsicherheiten der Gaskonzentrationen sind in Kapitel 3.7.2 und im Anhang B.2 beschrieben.

### **3.2.2. Messvorrichtung zur simultanen Charakterisierung mehrerer Proben**

Ein neu konstruierter Mehrfachprobenhalter ermöglicht es, bis zu sechs Resonatoren unter identischen Bedingungen (Gaszusammensetzung, Temperatur, Sauerstoffpartialdruck) zu charakterisieren. Der Mehrfachpro-

### 3. Experimente

benhalter besteht aus einem Messtopf aus Edelstahl (316 L, VAb GmbH, Deutschland) und einem Aluminiumoxid-Rohr (Degussit Al23 mit einer Reinheit von 99,7%, Friatec AG, Deutschland). Der Messtopf ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

Der KF 40-Flansch an der Vorderseite des Messtopfes wird über einen zusätzlichen Edelstahladapter, in dem das Aluminiumoxid-Rohr eingespannt wird, mit dem KF 40-Anschluss eines Rohrofens gasdicht verbunden. Es gibt zwei seitlich abgehende Flansche (KF 16, KF 25), an die Druckmessvorrichtungen, Vakuumpumpen und/oder der Gasausgang angeflanscht werden können. Gegenüber dem Ofenanschluss sind acht PIN-BNC Verbindungen (BNC Standard Typen 500 V, 241-BNC, Allectra GmbH, Deutschland) eingeschweißt, von denen sechs zur Installation der Temperaturmessung vorgesehen sind.

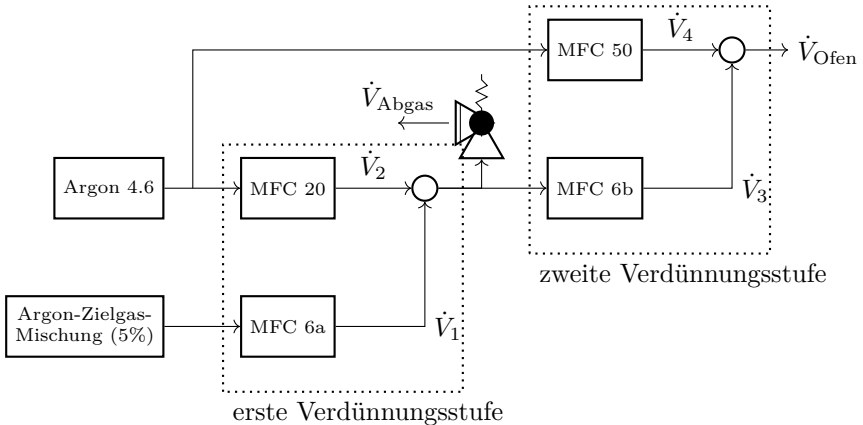


Abbildung 3.1.: Gasmischsystem für die Untersuchung der Verschiebung der Resonanzfrequenz in Abhängigkeit der Zielgaskonzentration einzelner Gasspezies mit zweistufiger Verdünnung. Die Bezeichnungen MFC50/20/6 geben den maximalen Durchfluss an. Der minimal regelbare Durchfluss beträgt 2 % vom maximalen Durchfluss.

Der Messtopf wird mit zwei DN 100-Deckeln und Spannpratzen gasdicht

verschlossen. In dem unteren Deckel sind vier elektrische Durchführungen mit je vier Pins aus Molybdän eingeschweißt (Leistungsdurchführung, 264-08MO500-4, Allectra GmbH, Deutschland). Auf der Vakuumseite werden Platindrähte zur Impedanzmessungen der einzelnen Resonatoren mit Steckverbindern aus einer Beryllium-Kupfer-Legierung (Power Push on, 360-PPO-1.0, Allectra GmbH, Deutschland) angeschlossen. Auf der atmosphärischen Seite (Luft) werden die Durchführungen mit zwei HF-Relais verschaltet, die eine Umschaltung zwischen den Kanälen/Proben erlauben.

Das Aluminiumoxid-Rohr reicht bis in die Mitte des Rohrrofens hinein. Am Ende des Rohres befinden sich die Resonatoren auf einer Aluminiumoxid-Platte. In dem Rohr werden die elektrischen Verbindungen über zwei sechsfach Kapillaren zu den Resonatoren ans Ende des Rohres geführt. Es werden jeweils zwei Resonatoren übereinander platziert. Aluminiumoxid-Ringe mit 10 mm Außen- und 9 mm Innendurchmesser klemmen die Resonatoren im Randbereich und garantieren den elektrischen Kontakt zwischen den Platindrähten und Elektroden der Resonatoren. Ein Federmechanismus im Messtopf erzeugt den dazu erforderlichen Anpressdruck.

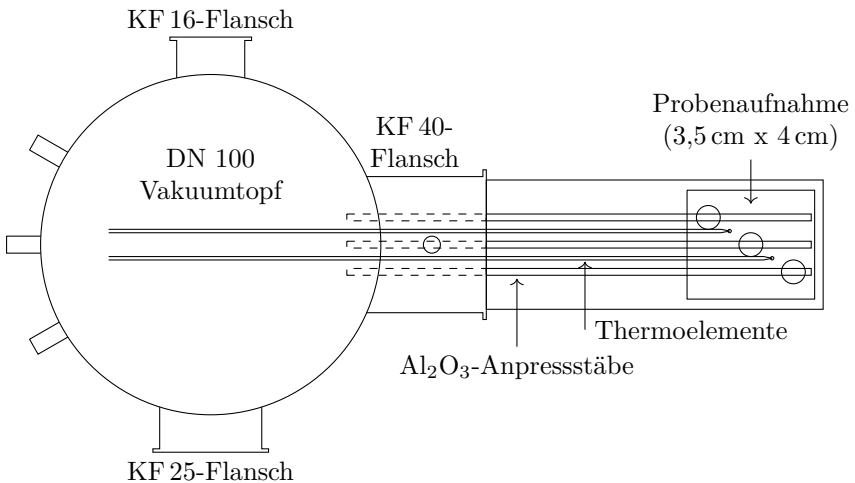


Abbildung 3.2.: Mehrfachprobenhalter zur Charakterisierung von bis zu sechs Resonatoren.

#### Temperaturmessung

Die Temperatur in der unmittelbaren Nähe der Proben wird mit zwei Thermoelementen vom Typ S bestimmt. Dazu wird die Thermospannung an den Schenkeln der Thermoelemente mit einem digitalen Voltmeter gemessen (DVM 2000, Keithley Instruments, USA). Die gemessene Thermospannung wird über ein Polynom 9. Grades in einen Temperaturunterschied zwischen Mess- und Vergleichsstelle umgerechnet. Die verwendeten Koeffizienten des Polynoms sind vom National Institute for Standards and Technology (NIST) veröffentlicht [101]. Die Temperatur an der Vergleichsstelle wird mit einem Pt100-Widerstandsthermometer bestimmt. Dazu wird der elektrische Widerstand des Pt100-Elementes ebenfalls mit dem DVM 2000 gemessen. Die Temperatur wird aus der Kennlinie des Pt100-Elementes bestimmt, die auf Basis eines Polynoms 2. Ordnung beschrieben werden kann. Die verwendeten Koeffizienten entsprechen den Vorgaben der DIN IEC 751 (DIN EN 60751). Die Temperaturkoeffizienten für das Thermoelement vom Typ S und die Temperaturkoeffizienten für das Pt100-Element für Temperaturen  $> 0^\circ\text{C}$  können der Tabelle D.1 entnommen werden. Die Berechnung der Temperaturen erfolgt auf Basis der Gleichungen D.1 und D.2.

#### Sauerstoffpartialdruckmessung und -regelung

Der Sauerstoffpartialdruck ( $p_{\text{O}_2}$ ) kann einerseits mittels einer Lambda-Sonde überwacht werden, welche sich in unmittelbarer Nähe zu den Resonatoren befindet. Gemessen wird die Nernst-Spannung  $U_{\text{N}}$  zwischen Ofenatmosphäre und Luft. Die Luftseite dient als Referenz  $p_{\text{O}_2}^{\text{Ref}}$ . Die gemessene Nernst-Spannung wird mittels der Nernst-Gleichung

$$U_{\text{N}} = \frac{\hat{R} \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2}^{\text{Ref}}} \right) \quad (3.1)$$

in Abhängigkeit der Ofentemperatur in den entsprechenden Sauerstoffpartialdruck umgerechnet. Dabei ist  $F$  die Faraday-Konstante. Der  $p_{\text{O}_2}$  kann für alle Resonatoren als identisch angesehen werden.

Der Sauerstoffpartialdruck im Ofen kann andererseits geregelt werden. Zur Regelung wird entweder eine Mischung aus 0,25 %  $\text{CH}_4/\text{Ar}$  oder 0,5 %  $\text{H}_2/\text{Ar}$  in den Ofen geleitet. Die Verbrennung bzw. die Lage des Gasgleich-

gewichtetes der Gasmischung bestimmt den  $p_{\text{O}_2}$ . Mittels einer Sauerstoffionenpumpe wird ein zusätzlicher Sauerstoffstrom generiert, der in den Gasstrom eingeleitet wird. Dieser zusätzliche Sauerstoffstrom verschiebt die Lage des Gasgleichgewichtes. Der Aufbau und das Funktionsprinzip der verwendeten Sauerstoffionenpumpe sind ausführlich in [16] beschrieben. Sie besteht aus einem halbseitig geschlossenen Rohr aus Yttriumstabilisiertem Zirkonoxid (YSZ), einem Sauerstoffionenleiter, der oberhalb von etwa 500 °C durch Anlegen einer Pumpspannung selektiv Sauerstoff aus der Umgebung in die Gasversorgung des Ofens transportiert. Das YSZ-Rohr ist auf den inneren und äußeren Mantelflächen mit zwei porösen Elektrodenpaaren bedruckt. Eine präzise Steuerungselektronik ermöglicht es, die Pumpspannung und den Pumpstrom sehr definiert einzustellen und die Nernst-Spannung zu messen. Auf diese Weise kann der  $p_{\text{O}_2}$  über eine PID-Regelung eingestellt werden. Für die  $p_{\text{O}_2}$ -Regelung im Ofen wird ein zweiter PID-Regelkreis verwendet, der die externe Sauerstoffionenpumpe und die Lambda-Sonde im Ofen umfasst. Die Sauerstoffpartialdruckregelung ermöglicht eine Regelgenauigkeit von  $\log(p_{\text{O}_2}) < 0,02$  [16].

#### 3.2.3. Gesamtaufbau

Abbildung 3.3 zeigt schematisch den Gesamtaufbau für die Experimente. Der Probenhalter und die Lambda-Sonde werden über KF40-Flansche an die Enden eines gasdichten Rohrofens montiert. Dazu befindet sich im Inneren ein Quarzglasrohr, das mit den Flanschen verklebt ist. Die Flansche sind wassergekühlt, damit der Klebstoff nicht verkohlt.

## 3.3. Messung der elektrischen Leitfähigkeit dünner Metalloxid-Schichten

Dünne Metalloxid-Schichten und Elektroden werden mittels PLD bzw. Siebdruck auf einkristalline Aluminiumoxid-Substrate aufgebracht. Die Schichtabfolge ist in Abbildung 3.4a dargestellt. Mittels Impedanzspektroskopie wird die elektrische Leitfähigkeit zwischen den Elektroden ermittelt. Diese hängt nur von der dünnen Metalloxid-Schicht ab, weil die

### 3. Experimente

Aluminiumoxid-Substrate auch bei hohen Temperaturen eine vernachlässigbare elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Die Impedanzen  $Z$  werden in Abhängigkeit der Anregungsfrequenz gemessen und in einem Nyquist-Plot (Imaginärteil in Abhängigkeit des Realteils der Impedanz) dargestellt. Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  kann aus dem Volumenwiderstand  $R_B$  und den geometrischen Abmessungen (Elektrodenabstand  $l$ , Breite  $b$  und Schichtdicke  $d$ ) berechnet werden. Im Nyquist-Plot ergeben sich Halbkreise, die mit einem Ersatzschaltbild, bestehend aus einem Leitungswiderstand  $R_L$  und einer Parallelschaltung aus Volumenwiderstand  $R_B$  und Constant Phase Element (CPE) gemäß Abbildung 3.4b, beschrieben werden können. Die Impedanz, die sich für das Ersatzschaltbild ergibt, wird mit einem Levenberg-Marquardt-Algorithmus an die Messdaten angepasst und liefert die Werte für  $R_L$ ,  $R_B$  und das CPE. Das CPE berücksichtigt die Abflachung des Halbkreises in realen Systemen. Für den Fit wird die Software EC-Fit verwendet. Mit diesen Daten kann die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  mit Gleichung 3.2 berechnet werden.

$$\sigma = \frac{1}{R_B} \cdot \frac{l}{b \cdot d} \quad (3.2)$$

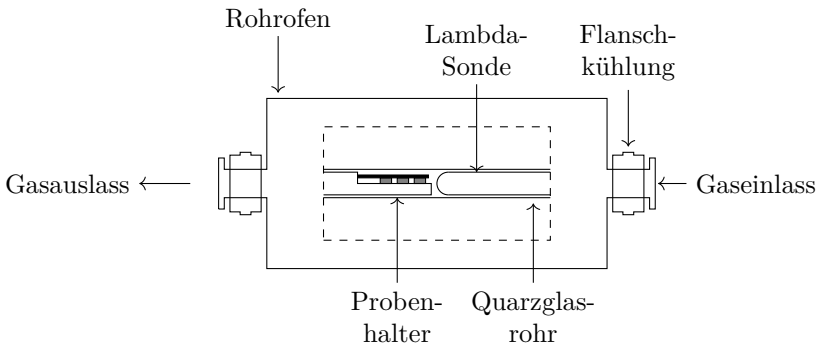
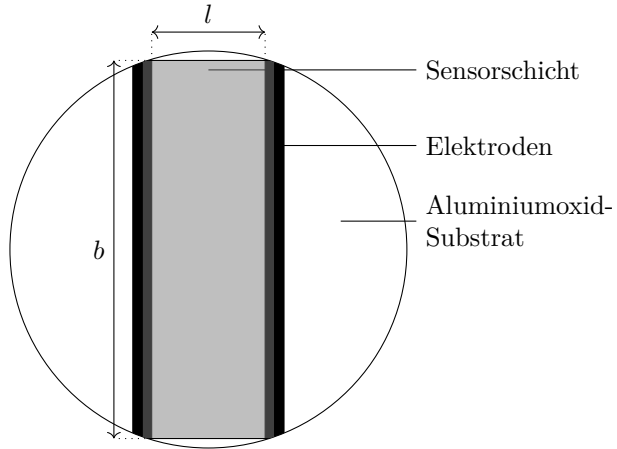
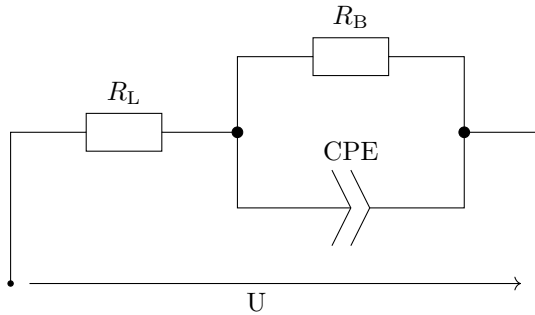


Abbildung 3.3.: Versuchsaufbau zur Untersuchung der Sensorschichten unter Laborbedingungen. Auf der rechten Seite wird die Lambda-Sonde in den Ofenraum eingeführt und das Gas eingeleitet. Auf der linken Seite wird der Probenhalter montiert und das Gas herausgeleitet. Gasein- und -auslass finden über 40 cm lange Edelstahl-Kapillaren statt.

### 3.3. Messung der elektrischen Leitfähigkeit dünner Metalloxid-Schichten



(a) Probengeometrie (Aufsicht)



(b) Elektrisches Ersatzschaltbild

Abbildung 3.4.: Probengeometrie und elektrisches Ersatzschaltbild zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit.

### 3.4. Bestimmung des Temperaturkoeffizienten

Der Temperaturkoeffizient  $\alpha_T$  der Resonanzfrequenz eines Resonators wird nach Möglichkeit ohne Sensorschicht bestimmt, in dem die Resonanzfrequenzverschiebungen in Abhängigkeit der Temperaturänderung gemessen werden. Die Heizrate beträgt stets  $1 \text{ K min}^{-1}$ . Der Mehrfachprobenhalter inklusive der Messgeräte für die Impedanz- und Temperaturmessung wird zur Aufnahme der Messdaten genutzt. Der Temperaturkoeffizient  $\alpha_T$  wird bestimmt, indem für einen Temperaturbereich von maximal  $\pm 10 \text{ K}$  um eine Bezugstemperatur  $T_0$  die Messdaten mit der linearen Funktion aus Gleichung 3.3 beschrieben werden.

$$f_R = \alpha_T \cdot T + f_R^0 \quad (3.3)$$

### 3.5. Messung der Resonanzfrequenzverschiebung in Abhängigkeit der Zielgaskonzentration und in Zielgasgemischungen

Die Resonanzfrequenzverschiebungen in Abhängigkeit der Art und Konzentration der Zielgase werden in einem Temperaturbereich zwischen  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  jeweils isotherm bestimmt. Die Gasatmosphären werden mit dem zweistufigen Gasmischsystem erzeugt. Die Konzentrationen der Zielgase werden in einem Bereich von  $50 \text{ ppm}_V$  bis  $10\,000 \text{ ppm}_V$  variiert. Die Zielgase bzw. Gasgemischungen werden vom Gasmischsystem aus über Teflonschläuche in die beheizte Sauerstoffionenpumpe geleitet, wo das Gas vorgewärmt und ins Gleichgewicht gebracht wird. Von der Sauerstoffionenpumpe aus wird die Gasgemischung über  $40 \text{ cm}$  lange Edelstahl-Kapillaren in den Rohrofen ein- und über eine entsprechende Kapillare und eine Waschflasche mit Silikonöl aus dem Rohrofen ausgeleitet. Der Gasdurchfluss wird mit dem Gasmischsystem auf  $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  eingestellt. Der komplette Austausch der Ofenatmosphäre dauert damit rechnerisch ca.  $25 \text{ min}$ .



Es werden sechs Resonatoren inklusive der Sensorschichten gleichzeitig charakterisiert, wobei die Messung der Impedanzspektren nacheinander stattfindet. Als Referenzzustand wird die Resonanzfrequenz bei der jeweiligen Temperatur und in Argon-Atmosphäre (99,996 %) herangezogen. Die Resonanzfrequenz wird dazu unter den Referenzbedingungen so lange gemessen, bis diese einen konstanten Wert erreicht hat. Der Mittelwert der Resonanzfrequenz im stationären Zustand wird als Referenzwert  $f_R^{\text{Ref}}$  verwendet. Jede Zielgasatmosphäre wird für mindestens 5 h oder, nach Möglichkeit, bis die Resonanzfrequenzen aller Resonatoren einen stationären Zustand erreicht haben, gehalten.

## 3.6. Resonanzfrequenzverschiebungen bei der Entbinderung

Die Verschiebung der Resonanzfrequenz bei der Gasfreisetzung während der Entbinderung von Kohlenstoff- und Titan-basierten Werkstoffen wird im Rahmen des KONAIR Projektes bei den Industriepartnern untersucht. Es werden die Entbinderungsprozesse von einem laminierten Carbonfaser verstärktem Kohlenstoff (Carbon-Fibre-Reinforced Carbon, CFC) und einem pulvermetallurgischen Titan-basierten Bauteil betrachtet. Dabei werden stets zwei verschiedene Sensorschichten verwendet, von denen eine im Mikrowaage- und die andere im Leitfähigkeits-Modus betrieben wird. Ein dritter Resonator ohne Sensorschicht dient als Referenz. Da die Experimente zur Entbinderung der Werkstoffe bei Projektpartnern durchgeführt werden, wird ein portabler Versuchsaufbau realisiert, in dem drei Resonatoren betrieben werden können. Zur Untersuchung werden 4,8 MHz CTGS-Resonatoren verwendet.

### 3.6.1. Aufbau des Sensorkopfes

Die Resonatoren werden an einem Ende eines Aluminiumoxid-Trägerrohres (alle Bauteile aus Aluminiumoxid sind Degussit Al23 mit einer Reinheit von 99,7 %, Friatec AG, Deutschland) mit 10,2 mm Innen- und 15,0 mm Außendurchmesser positioniert. In diesem Bereich werden die Rohrwände auf zwei gegenüberliegenden Seiten in einer Länge und Breite von 60 mm bzw. 8 mm herausgefräst, damit ein umfassender Gasaustausch

### 3. Experimente

zwischen den Sensorschichten und der Atmosphäre gewährleistet ist. Die Resonatoren werden aufrecht gestellt und mit Zylindern aus Aluminiumoxid gestützt. Die Zylinder haben eine Höhe von 5 mm und einen Außen- bzw. Innendurchmesser von 10 mm bzw. 9 mm. Zum Gasaustausch sind in die Zylinderwände Löcher mit 3 mm Durchmesser gebohrt. Abbildung 3.5 zeigt den schematischen Aufbau des Sensorkopfes.

Im Bereich der Resonatoren ist ein 50 cm langer Widerstandsdraht (spezifischer Widerstand  $20,5 \Omega \text{ m}^{-1}$ , Drahtstärke 0,32 mm) aus Kanthal A1 gewickelt. Zur Führung des Widerstandsdrahtes sind Vertiefungen (ca. 1 mm) in den Mantel des Aluminiumoxid-Trägerrohres gesägt. Der Widerstandsdraht dient zur externen Erwärmung und soll die Ablagerung von Ruß auf den Resonatoroberflächen minimieren. An den Widerstandsdraht wird eine elektrische Leistung von ca. 2,5 W bis 26 W angelegt, was die Kondensation von Ablagerungen minimiert. Zur Überwachung der Temperatur ist ein Thermoelement Typ S in der Nähe der Resonatoren montiert. Die Thermoperle ist mit Keramikkleber ummantelt. Die Konstruktion wird über den KF 50-Flansch an den Labor- bzw. Entbinderungs-ofen befestigt. Die elektrischen Kontaktierungen der Resonatoren und der Widerstandsheizung sowie eine genaue Beschreibung der konstruktiven Umsetzung sind in Anhang B.3 zu finden. Für die Impedanzmessungen wird der Probenhalter zusammen mit dem NWA in dem Labor- bzw. Entbinderungs-ofen kalibriert. Die Impedanzspektren werden während der Entbinderung mit 400 Datenpunkten pro Spektrum und einer Bandbreite von 200 Hz aufgezeichnet.

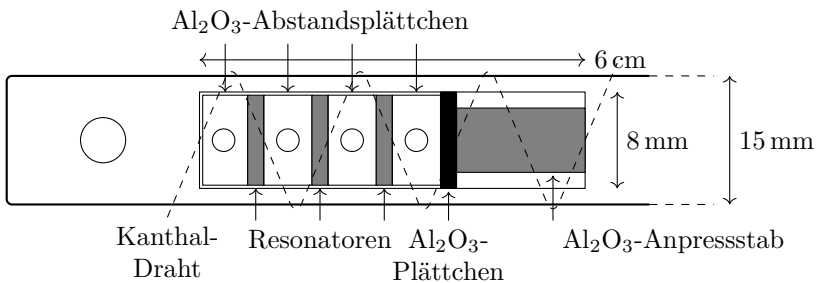


Abbildung 3.5.: Sensorkopf für die Untersuchung der Resonanzfrequenzverschiebung bei der Entbinderung von Titan- und Kohlenstoff-basierten Werkstoffen im Labor- und Entbinderungs-ofen.

### 3.6.2. Resonanzfrequenzverschiebungen im Laborofen

Ein Versuchsaufbau, der die parallele Messung der Gaskonzentration im Ofen mittels IR-Spektroskopie und Metalloxid-basierten, resonanten Gassensoren ermöglicht, wurde temporär am Fraunhofer Institut für Angewandte Materialforschung (IFAM) in Dresden realisiert. Der resonante Gassensor wurde dazu in das dort bestehende Messsystem mit IR-Spektrometer integriert. Abbildung 3.6 zeigt die wichtigsten Komponenten des Versuchsaufbaus.

Die Wärmebehandlungsprozesse werden in einem Rohröfen durchgeführt. Die Resonatoren sind direkt über dem Bauteil positioniert. Der IR-Strahl wird über dem Aluminiumoxid-Trägerrohr des portablen Probenhalters geführt. Eine detaillierte Beschreibung des Versuchsaufbaus ist im Anhang B.5 zu finden.

Praseodym-dotiertes Ceroxid und Titanoxid werden als Sensorschichten verwendet. Ein dritter Resonator ohne eine Metalloxid-Schicht dient als Referenz. Die Eigenschaften der verwendeten Proben sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Untersucht wird die Entbinderung eines CFC-Bauteils in einer Stickstoff-5.0-Schutzgasatmosphäre. Das Bauteil wird auf einer Unterlage aus Aluminiumoxid wärmebehandelt und mit einer Heizgeschwindigkeit von  $3 \text{ K min}^{-1}$  auf  $800 \text{ °C}$  erwärmt.

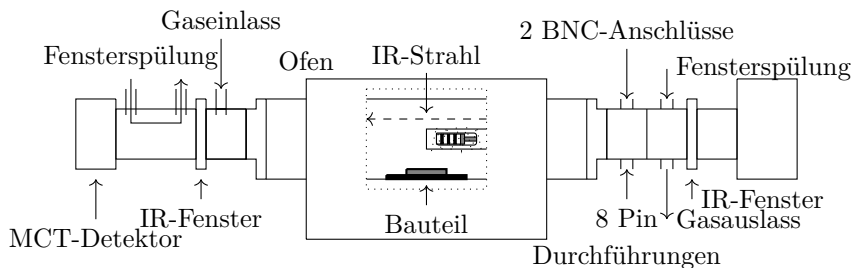


Abbildung 3.6.: Versuchsaufbau zur Messung der Gaskonzentration während der Entbinderung eines CFC-Bauteils. Die Gaskonzentration wird parallel mit einem IR-Spektrometer und den resonanten Gassensoren gemessen. Der Versuchsaufbau wurde temporär am Fraunhofer IFAM realisiert.

### 3. Experimente

Tabelle 3.2.: Eigenschaften der Sensorelemente für den Test im Laborofen.

| Sensorschicht                                       | Schichtmasse<br>[ $\mu\text{g}$ ] | Messmodi      | Resonanzfrequenz<br>[MHz] |
|---|-----------------------------------|---------------|---------------------------|
| $\text{Pr}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$ | 146                               | Mikrowaage    | 4,81                      |
| $\text{TiO}_{2-\delta}$                             | 30                                | Leitfähigkeit | 4,77                      |
| -   | -                                 | Referenz      | 4,94                      |

Der Prozess beinhaltet eine Haltezeit von 30 min bei 800 °C. Die Abkühlung erfolgt ohne Temperaturregelung. Die Heizleistung zur Unterdrückung der Rußablagerung beträgt ca. 2,5 W, wodurch die Temperatur am Sensorkopf um ca. 2 K bis 5 K gegenüber der Ofentemperatur erhöht ist.

#### 3.6.3. Resonanzfrequenzverschiebungen im Entbinderungs-ofen

Der Aufbau zur Untersuchung der Resonanzfrequenzverschiebung wird im Abgasstrang der Entbinderungsstrecke des Entbinderungs-ofens installiert. Der Abgasstrang ist auf 200 °C temperiert und hat einen Innendurchmesser von 18 mm. Details zum Versuchsaufbau sind im Anhang B.6 beschrieben. Praseodym dotiertes Ceroxid und Titanoxid werden wieder als Sensorschichten verwendet. Ein dritter Resonator wird mit einer Aluminiumoxid-Schutzschicht beschichtet und dient als Referenz. Die Eigenschaften der verwendeten Proben sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Die Entbinderung findet bei einem geregelten Unterdruck statt, die von einer Ringpumpe aufrechterhalten wird. Zusätzlich wird der Ofenraum stets mit  $21\text{min}^{-1}$  Argon 5.0 gespült. Der Abgasstrang, in dem sich der Sensor befindet, wird während der Entbinderung auf 200 °C temperiert. Der Ofen wird mit einer Bauteilmenge von ca. 20 g beladen. Ablagerungen an den Resonator-Oberflächen werden unterdrückt, indem eine direkte Anströmung der Sensorschicht-Oberfläche vermieden wird. Zusätzlich werden die Resonatoren erwärmt. Dazu wird eine Heizleistung von ca. 26 W angelegt, wodurch die Temperatur am Sensorkopf ca. 120 K über der Temperatur im Abgasstrang liegt.

Tabelle 3.3.: Eigenschaften der Sensorschichten für den Test im Entbinderungssofen.

| Sensorschicht                                       | Schichtmasse<br>[ $\mu\text{g}$ ] | Messmodi      | Resonanzfrequenz<br>[MHz] |
|---|-----------------------------------|---------------|---------------------------|
| $\text{Pr}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$ | 118                               | Mikrowaage    | 4,53                      |
| $\text{TiO}_{2-\delta}$                             | 114                               | Leitfähigkeit | 4,61                      |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$                             | 94                                | Referenz      | 4,92                      |

## 3.7. Datenerfassung und -aufbereitung

Die Messgeräte (Netzwerkanalysator, Impedanzanalysator, Digitales Multimeter) werden mit entsprechender Computersoftware über einen Personal Computer gesteuert. Die Messungen werden automatisiert und periodisch ausgeführt. Die Messdaten werden in Form von Textdateien gespeichert und jeder Messwert ist mit einem Zeitstempel versehen. Die Messdaten werden im Anschluss mit Tabellenkalkulationsprogrammen (Origin, Excel) weiter bearbeitet.

### 3.7.1. Zeitliche Glättung der Messdaten

Aufgrund der zahlreichen Einflüsse auf die Resonanzfrequenz (Gaskonzentration, Temperatur,  $p_{\text{O}_2}$ ) und den leicht schwankenden Messbedingungen, besonders bei Entbinderungsversuchen, werden statistische Schwankungen der gemessenen Resonanzfrequenzen, falls erforderlich, geglättet. Die Resonanzfrequenz wird zu diesem Zweck in Abhängigkeit der Zeit dargestellt, siehe zum Beispiel Abbildung 3.7a. Für vergleichbare 5 MHz-CTGS-Resonatoren ändert sich die Resonanzfrequenz an Luft und bei 1000 °C innerhalb von ca. 333 d (8000 h) um weniger als 0,5 % [53]. Damit kann die Resonanzfrequenz für Zeithorizonte von wenigen Tagen und insbesondere für Zeitabstände zwischen zwei Impedanzmessungen von einigen Sekunden als zeitunabhängig angenommen werden.

Der Datenpunkt  $y_i$  zum Zeitpunkt  $t_i$  wird geglättet, in dem eine quadratische Regression  $\hat{y}(t)$  für die Datenpunkte von  $y_{i-\frac{N-1}{2}}$  bis  $y_{i+\frac{N-1}{2}}$  durchgeführt und der Funktionswert  $\hat{y}_i$  zum Zeitpunkt  $t_i$  berechnet wird. Insgesamt werden  $N$  Datenpunkte in die quadratische Regression einbezogen, wobei  $N$  ungerade zu wählen ist, sodass die Anzahl der Datenpunkte

### 3. Experimente

vor und nach  $y_i$  gleich viele sind. Abbildung 3.7a veranschaulicht das Vorgehen bei der zeitlichen Glättung für einen Datenpunkt. Die Glättung wird stets für den gesamten Datensatz von  $y_i$  vorgenommen, wobei die ersten und letzten  $\frac{N-1}{2}$  Datenpunkte des Datensatzes wegfallen. Für die quadratische Regression wird die Gleichung

$$\hat{y}(t) = a \cdot t^2 + b \cdot t + c \quad (3.4)$$

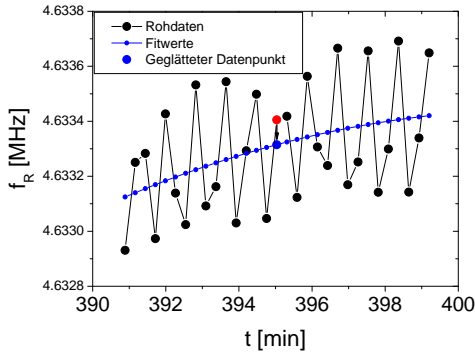
verwendet. Die Funktion  $\hat{y}(t)$  wird mittels Methode der kleinsten Quadrate über die Minimierung von

$$V(a, b, c) = \sum_{i=0}^{N-1} (y_i - \hat{y}_i)^2 = \sum_{i=0}^{N-1} (y_i - a \cdot t_i^2 - b \cdot t_i - c)^2 \quad (3.5)$$

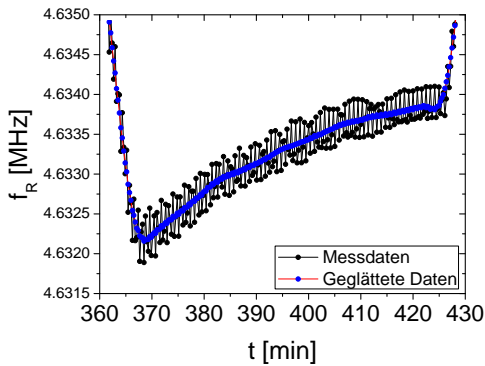
mit  $N$  als der Anzahl der Datenpunkte, die angepasst werden sollen, bestimmt. Die Koeffizienten  $a$ ,  $b$  und  $c$  werden aus den Bedingungen

$$\frac{\partial V}{\partial a} = \frac{\partial V}{\partial b} = \frac{\partial V}{\partial c} = 0 \quad (3.6)$$

abgeleitet. Die Rechnung zur Bestimmung von  $a$ ,  $b$  und  $c$  ist im Anhang A.1 zu finden. Die Anzahl der Datenpunkte  $N$  wird gegebenenfalls reduziert, wenn Sprünge im zeitlichen Verlauf der Messdaten erkennbar sind, sodass Datenpunkte nach dem Sprung nicht in die Regression einbezogen werden.



(a)



(b)

Abbildung 3.7.: (a) Vorgehen bei der zeitlichen Glättung eines Datenpunktes. Die Messdaten (schwarz) inklusive des Datenpunktes, der geglättet werden soll (rot markiert), werden mit einer parabolischen Funktion mit der Methode der kleinsten Quadrate angefitet und der geglättete Datenpunkt (blau) aus der Funktion an der Stelle  $t_i$  bestimmt. (b) Beispiel für die erfolgreiche Glättung der Messdaten.

### 3.7.2. Fehlerbetrachtung

Die Fehlerabschätzung erfolgt auf Basis der verwendeten Gleichungen zur Berechnung der betrachteten physikalischen Größen. Zur einheitlichen Notation der Messunsicherheiten sollen an dieser Stelle die wichtigsten Größen kurz eingeführt werden. Eine Messgröße, wie zum Beispiel die Gaskonzentration  $c_i$ , soll an dieser Stelle stellvertretend mit  $x$  notiert werden.

Die Fehlerbetrachtung umfasst den absoluten Fehler einer Messgröße  $\Delta(x)$  und den relativen Fehler der Messgröße

$$\varepsilon_x = \frac{\Delta(x)}{x}. \quad (3.7)$$

Der absolute Fehler wird aus dem totalen Differential der entsprechenden Gleichung bestimmt. Das totale Differential für eine Messgröße, die gemäß

$$x = f(x_0, x_1, \dots, x_n) \quad (3.8)$$

von  $n$  verschiedenen Variablen abhängt, ist

$$\Delta(x) = \sum_{j=0}^n \left| \frac{\partial x}{\partial x_j} \right| \cdot \Delta(x_j). \quad (3.9)$$

Weitere Fehlerquellen werden in den jeweiligen Unterkapiteln zu den einzelnen Messgrößen diskutiert. Messunsicherheiten verwendeter Messgeräte werden aus den Datenblättern der Hersteller entnommen. Die ausführliche Darstellung der Rechenschritte und Unsicherheiten sind im Anhang C aufgeführt. An dieser Stelle sollen die Ergebnisse der Fehlerbetrachtung für die relevanten Messgrößen zusammengefasst dargestellt werden.

### Gaskonzentration

Für die Fehlerabschätzung der Gaskonzentrationen  $c_1$  und  $c_2$  werden die totalen Fehlerdifferenziale von Gl. B.4 und B.5 gebildet und daraus mit den relativen Fehlern für die Ausgangsgaskonzentration  $\varepsilon_{c_i^0}$  und der ein-



Tabelle 3.4.: Mess- und Regelungsunsicherheiten der Massenflussregler laut Herstellerangaben von mks Instruments [102] und für repräsentative Messbedingungen (Gaskonzentrationen zwischen 50 ppm<sub>V</sub> bis 10 000 ppm<sub>V</sub> und Raumtemperatur von ca. (24 ± 2) K). Die Bezeichnungen der MFC entsprechen denen aus Abbildung 3.1.

| MFC    | $\Delta(\dot{V}_i)$<br>[cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> ] |
|--------|---|
| 6a, 6b | 0,01 bis 0,07   |
| 20     | 0,02 bis 0,12   |
| 50     | 0,18 bis 0,22   |

zelen Massendurchflüsse  $\varepsilon_{\dot{V}_i}$  die relativen Fehler  $\varepsilon_{c_1}$  und  $\varepsilon_{c_2}$  zu

$$\varepsilon_{c_1} = \varepsilon_{c_1^0} + \frac{\dot{V}_2}{\dot{V}_1 + \dot{V}_2} (\varepsilon_{\dot{V}_1} + \varepsilon_{\dot{V}_2}) + \frac{\dot{V}_4}{\dot{V}_3 + \dot{V}_4} (\varepsilon_{\dot{V}_3} + \varepsilon_{\dot{V}_4}) \quad (3.10)$$

$$\varepsilon_{c_2} = \varepsilon_{c_2^0} + \frac{\dot{V}_1}{\dot{V}_1 + \dot{V}_2} (\varepsilon_{\dot{V}_1} + \varepsilon_{\dot{V}_2}) + \frac{\dot{V}_4}{\dot{V}_3 + \dot{V}_4} (\varepsilon_{\dot{V}_3} + \varepsilon_{\dot{V}_4}) \quad (3.11)$$

bestimmt. Die relativen Fehler der Massendurchflüsse  $\varepsilon_{\dot{V}_i}$  ergeben sich laut Hersteller für Durchflüsse größer als 20 % der Vollskala zu

$$\begin{aligned} \Delta(\dot{V}_i)^2 = & \left( \frac{\dot{V}_{i,\text{set}}}{10^2} \right)^2 + \left( 3 \cdot \frac{\dot{V}_i}{10^3} \right)^2 + \left( \frac{\dot{V}_{i,\text{max}}}{10^3} \right)^2 + \left( 5 \cdot \frac{\dot{V}_{i,\text{max}}}{10^4} \right)^2 \\ & + \left( 8 \cdot \frac{\dot{V}_i \cdot \Delta T}{10^4} \right)^2 + \left( 2 \cdot \frac{\dot{V}_i \cdot \Delta p}{10^4} \right)^2 \end{aligned} \quad (3.12)$$

In Gl. 3.12 entsprechen  $\dot{V}_{\text{set}}$ ,  $\dot{V}_{\text{max}}$ ,  $\dot{V}_i$ ,  $\Delta T$  und  $\Delta p$  den eingestellten/ vorgegebenen, maximalen und erreichten Massendurchfluss und der Abweichung zwischen der Umgebungs- und Kalibriertemperatur (24 °C) bzw. vom vorgegebenen Einlassdruck zwischen 10 psi bis 40 psi. Der Fall für Durchflüsse kleiner als 20 % der Vollskala kann analog berechnet werden und wird nicht extra angegeben. Die vom Hersteller angegebenen Mess- und Regelungsunsicherheiten sind in Tabelle C.1 aufgelistet. Typische Unsicherheiten der Massendurchflüsse  $\Delta(\dot{V}_i)$  sind in Tabelle 3.4 zusammen-

### 3. Experimente

gefasst. Die Unsicherheit der Ausgangskonzentration der Gasmischungen beträgt laut Hersteller 1 %. Daraus ergeben sich typischerweise Unsicherheiten der Gaskonzentrationen zwischen 3 % ( $c > 1000 \text{ ppm}_V$ ) und 13 % (50  $\text{ppm}_V$ ).

#### Temperaturmessung

Die Temperaturmessung setzt sich aus der Messung der Thermospannung eines Typ S Thermoelementes und der Widerstandsmessung eines Pt100-Elementes zusammen, das die absolute Temperatur an der Klemmstelle des Thermoelementes außerhalb des Ofens misst. Die Unsicherheit summiert sich über die Fehler der einzelnen Beiträge auf.

$$\Delta(T) = \Delta(T_{\text{TypS}}) + \Delta(T_{\text{Pt100}}) \quad (3.13)$$

Die Unsicherheit der Temperaturmessung wird aus den totalen Differentialen der Gleichungen D.1 und D.2 bestimmt, die von den Messunsicherheiten der Spannungs- und Widerstandsmessung abhängen. Zusätzlich werden die vom Hersteller angegebenen absoluten Temperaturgenauigkeiten berücksichtigt. Für das Thermoelement Typ S beträgt diese laut beigefügten Kalibrierzertifikat (Johnson Metthey Noble Metals, Großbritannien) des Herstellers (m&K Edelmetall GmbH, Deutschland)  $\pm 0,6 \text{ K}$ . Das Pt100-Element ist mit der Toleranzklasse A angegeben.

Für die Angabe der absoluten Temperatur summieren sich die Unsicherheiten der Beiträge durch das Thermoelement und Pt100 auf ca. 1,24 K. Die absolute Temperatur ist jedoch für diese Arbeit von geringerer Bedeutung als die Angabe der relativen Temperaturgenauigkeit, mit der Temperaturschwankungen charakterisiert werden. Darin können Beiträge durch die Unsicherheit der Temperaturkoeffizienten und die Temperaturgenauigkeit des Thermoelementes vernachlässigt werden. Die Unsicherheit von Temperaturschwankungen beträgt 0,37 K.

#### Sauerstoffpartialdruckmessung

Die Lambda-Sonde zur Messung des Sauerstoffpartialdruckes konvertiert eine gemessene Nernst-Spannung in eine Sauerstoffpartialdruckdifferenz zwischen der Ofenatmosphäre und einer Referenz. Als Referenz dient die

Luft im Labor, deren Sauerstoffanteil mit konstant 20,9% angenommen wird. Aus der bekannten Referenz wird der Sauerstoffpartialdruck in der Ofenatmosphäre berechnet. Die Unsicherheit wird aus Gleichung 3.1 bestimmt, indem diese nach  $p_{O_2}$  umgestellt und davon das totale Differential gebildet wird. Für den relativen Fehler des Sauerstoffpartialdruckes,  $\varepsilon_{p_{O_2}}$ , ergibt sich

$$\varepsilon_{p_{O_2}} = \varepsilon_{p_{O_2}^{\text{Ref}}} + \ln \left( \frac{p_{O_2}}{p_{O_2}^{\text{Ref}}} \right) \cdot [\varepsilon_{U_N} + \varepsilon_F + \varepsilon_R + \varepsilon_T]. \quad (3.14)$$

Der relative Fehler kann mit maximal ca. 10% abgeschätzt werden.

## Impedanzmessung und Berechnung der Resonanzfrequenz aus

### Materialdaten

Die Kombination vom Impedanzanalysator SI1260A und dielektrischen Interface SI1296A ermöglicht es, Ströme, Impedanzen und Kapazitäten bis 1 fA, 300 M $\Omega$  und 1 pF zu messen. Im Messbereich von 1 Hz bis 1 MHz hat der Frequenzgenerator des SI1260 eine vom Messbereich abhängige Frequenzauflösung zwischen 10  $\mu$ Hz bis 100 mHz mit einer Unsicherheit von  $\pm 100$  ppm und einer Stabilität von  $\pm 10$  ppm bei  $\pm 1$  K [103]. In diesem Messbereich liegt die Genauigkeit der Impedanzmessung laut Herstellerangaben bei typischerweise  $< 0,2\%$  bis  $< 2\%$  am Rande des Messbereichs [104]. Die genauen Spezifikationen sind in den Gebrauchsanweisungen der Geräte hinterlegt, siehe [103, 104].

Die genauen Spezifikationen für den NWA E5100A sind ebenfalls im Datenblatt hinterlegt [105]. Der NWA ist mit einem temperierten Schwingquarz-Standard ausgerüstet, um die Resonanzfrequenz möglichst genau und langzeitstabil messen zu können. Mit diesem wird bei  $(23 \pm 5)^\circ\text{C}$  eine Genauigkeit von  $\pm 1$  ppm, eine Stabilität von  $\pm 2,5 \times 10^{-9}$  /8h und eine Auflösung von 1 mHz für die Frequenzeinstellung und -messung erreicht [105].

Die Unsicherheit bei der Berechnung der Resonanzfrequenz aus Materialdaten mit der Gleichung 2.7 kann aus dem totalen Differential bestimmt

### 3. Experimente

werden.

$$\Delta(f_R) = \left| \frac{\partial f_R}{\partial d_R} \right| \cdot \Delta(d_R) + \left| \frac{\partial f_R}{\partial \hat{c}_R} \right| \cdot \Delta(\hat{c}_R) + \left| \frac{\partial f_R}{\partial \rho_R} \right| \cdot \Delta(\rho_R) \quad (3.15)$$

Alternativ kann ebenfalls das piezoelektrisch versteifte Schermodul  $c_R$  in 2.7 eingesetzt werden. Der absolute Fehler der berechneten Resonanzfrequenz aus den Materialdaten  $\Delta(f_R)$  liegt im Bereich von 0,1 MHz bis 0,2 MHz, was bei 5 MHz-Resonatoren einen relativen Fehler  $\varepsilon_{f_R}$  von 2 % bis 4 % ergibt.

### Elektrische Leitfähigkeit

Mit dem elektrischen Ersatzschaltbild aus Abbildung 3.4b werden die Messdaten sehr gut wiedergegeben. Aus diesem Grund wird die Unsicherheit der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  aus der Bildung des totalen Differential von Gleichung 3.2 bestimmt:

$$\Delta(\sigma) = \left| \frac{\partial \sigma}{\partial R_B} \right| \cdot \Delta(R_B) + \left| \frac{\partial \sigma}{\partial l} \right| \cdot \Delta(l) + \left| \frac{\partial \sigma}{\partial b} \right| \cdot \Delta(b) + \left| \frac{\partial \sigma}{\partial d} \right| \cdot \Delta(d). \quad (3.16)$$

Die relativen Fehler der Widerstandsmessung von  $R_B$  und den geometrischen Abmessungen der Probe ( $l$ ,  $b$  und  $d$ ) summieren sich zum relativen Fehler der Leitfähigkeitsmessung:

$$\varepsilon_\sigma = \varepsilon_{R_B} + \varepsilon_l + \varepsilon_b + \varepsilon_d \quad (3.17)$$

Für  $\varepsilon_{R_B}$  wird gemäß Abschnitt 3.7.2 eine Unsicherheit von 2 % angenommen. Geometrische Abmessungen werden mit dem Profilometer bestimmt. Die absoluten Messunsicherheiten betragen 10  $\mu\text{m}$  für  $l$  und  $b$  sowie 20,3 nm für die Schichtdicke  $d$ . Die statistischen Schwankungen sind für  $l$  und  $d$  vernachlässigbar, für  $d$  beträgt sie 0,2  $\mu\text{m}$ . Damit ergibt sich eine Unsicherheit von 6,0 % für die Leitfähigkeitsmessung. Die Unsicherheit durch die Anpassung des Impedanzspektrums mit dem Ersatzschaltbild ist darin nicht berücksichtigt.

## Temperaturkoeffizient

Der Temperaturkoeffizient  $\alpha_T$  kann aus den Unsicherheiten der Resonanzfrequenzbestimmung und relativen Genauigkeit der Temperaturmessung ermittelt werden. Dazu wird die größtmögliche und kleinstmögliche Steigung bestimmt, die sich aus den Messdaten und deren Unsicherheiten ergeben. Das Temperaturintervall  $\Delta T$  wird üblicherweise auf  $\pm 10$  K gewählt. Mit  $\Delta(f_R) = 4$  Hz [4],  $\Delta(T) = 0,37$  K und einen Temperaturkoeffizienten  $\alpha_T$  von  $200 \text{ Hz K}^{-1}$  ergibt sich eine Unsicherheit  $\Delta(\alpha_T)$  von ca.  $8 \text{ Hz K}^{-1}$ , was einem relativen Fehler  $\varepsilon_{\alpha_T}$  von 4 % entspricht.

## Temperaturkompensierte Resonanzfrequenz

Zur Fehlerabschätzung wird das totale Differential von Gleichung 2.35 bestimmt, wobei  $\Delta(T_0) = 0$  gilt, da die Bezugstemperatur  $T_0$  willkürlich gewählt wird und somit schwankungsfrei ist. Damit ergibt sich für die Unsicherheit der temperaturkompensierten Resonanzfrequenz

$$\Delta(f_{TK}) = \Delta(f_R) + |T_0 - T| \cdot \Delta(\alpha_T) + |-\alpha_T| \cdot \Delta(T). \quad (3.18)$$

In den Experimenten wird eine Abweichung zwischen Mess- und Bezugstemperatur,  $T$  bzw.  $T_0$ , von maximal 2 K beobachtet. Mit den Unsicherheiten der Resonanzfrequenzbestimmung von 4 Hz [4], der relativen Temperaturgenauigkeit von 0,37 K und einem Temperaturkoeffizienten von  $|\alpha_T| = 200 \text{ Hz K}^{-1}$  ergibt sich  $\Delta(f_{TK}) = 94$  Hz. Den größten Einfluss hat dabei die relative Temperaturgenauigkeit (74 Hz). Diese kann verringert werden, in dem Temperaturschwankungen innerhalb der Messunsicherheit mathematisch geglättet werden. Zu diesem Zweck wird ein SAVITZKY-GOLAY-Filter 2. Ordnung verwendet. Erfahrungsgemäß kann  $\Delta(T)$  auf unter 0,1 K reduziert werden, womit sich  $\Delta(f_{TK})$  in isothermen Labor-Experimenten auf 40 Hz reduzieren lässt.

## Massensensitivität und Masse

Die Massensensitivität  $S_m$  hängt von der Resonanzfrequenz, dem piezoelektrisch versteiften Schermodul  $c_R$  und der Dichte  $\rho_R$  ab. Die Bildung des totalen Differentials von Gleichung 2.28 führt zum relativen Fehler

### 3. Experimente

(Rechnung siehe Anhang C.7)

$$\varepsilon_{S_m} = 2 \cdot \varepsilon_{f_R} + \frac{1}{2} \cdot \varepsilon_{c_R} + \frac{1}{2} \cdot \varepsilon_{\rho_R}. \quad (3.19)$$

Die Unsicherheiten der Resonanzfrequenz (ca.  $1,6 \times 10^{-4} \%$ ), des piezoelektrisch versteifeten Schermoduls (ca. 2,2% bis 4,1%) und der Dichte des Resonators (ca. 1%) summieren sich zu einem Fehler  $\varepsilon_{S_m}$  von maximal ca. 2,6% auf.

Für die Bestimmung der Masse mit Gleichung 2.37 wird angenommen, dass sich die Unsicherheit der geometrischen Elektrodenfläche  $A_{el}$  direkt auf die effektive Resonatorfläche  $A_R$  überträgt. Die Bildung des totalen Differentials von Gleichung 2.37 führt zum relativen Fehler (Rechnung siehe Anhang C.7)

$$\varepsilon_{\Delta m} = \varepsilon_{A_{el}} + \varepsilon_{\Delta f_R} + \varepsilon_{S_m}. \quad (3.20)$$

Für kreisförmige Siebdruck-Elektroden kann für den Elektrodenradius herstellungsbedingt eine Unsicherheit von 0,005 cm angenommen werden. Daraus ergibt sich für einen Elektrodenradius von 0,30 cm eine Unsicherheit der Elektrodenfläche von 3,3%. Zusammen mit den Unsicherheiten der Resonanzfrequenzbestimmung und der Massensensitivität summiert sich  $\varepsilon_{\Delta m}$  auf ca. 5,9%.

#### Sauerstoff-Nichtstöchiometrie

Für die Bestimmung der Unsicherheit der Nichtstöchiometrie  $\Delta$  ( $\Delta\delta$ ) mit Gleichung 2.41 werden die Unsicherheiten der molaren Massen  $M_i$  der Elemente der Sensorschicht und des Sauerstoffs nicht berücksichtigt, weil diese Daten im Vergleich zur Massenänderung  $\Delta m$  und Schichtmasse  $m$  mit einer deutlich geringeren Unsicherheit behaftet sind. Die Bildung des totalen Differentials von Gleichung 2.41 führt zum relativen Fehler

$$\varepsilon_{\Delta\delta} = \varepsilon_{\Delta m} + \varepsilon_m. \quad (3.21)$$

Da die Schichtmassen ebenfalls über die Messung einer Resonanzfrequenzverschiebung bestimmt werden, beträgt  $\varepsilon_{\Delta\delta}$  ca. 11,8%.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

Aufgrund der Ausführungen in Kapitel 2.4.3 beschränken sich die Ergebnisse und Diskussion auf SnO<sub>2</sub>- und TiO<sub>2-δ</sub>-Sensorschichten, die im Leitfähigkeits- bzw. Pr<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub>-Sensorschichten (PCO) mit  $x = 0,1$  bis  $0,2$ , die im Mikrowaage-Modus betrieben werden.

Zunächst werden vorbereitend die Morphologie der Sensorschichten und die Temperatur- und  $p_{O_2}$ -Abhängigkeiten der elektrischen Leitfähigkeit von TiO<sub>2-δ</sub> sowie der Sauerstoff-Nichtstöchiometrie von Pr<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub> betrachtet. Der Fokus des Kapitels liegt auf der Beschreibung und Deutung der Resonanzfrequenzverschiebungen von piezoelektrischen Resonatoren, die im Leitfähigkeits- bzw. Mikrowaage-Modus in CH<sub>4</sub>- und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-haltigen Atmosphären unter Labor- und industriellen Bedingungen betrieben werden.

### 4.1. Morphologie der Sensorschichten

Die Oberflächenbeschaffenheit der Sensorschichten ist durch die Rauigkeit der Siebdruck-Elektroden geprägt. Aus Messungen der Sensorschichtdicke auf Resonatoren mit glatten Platin PLD-Elektroden (Schichtdicke wenige 100 nm) ist bekannt, dass die Sensorschichtdicken ca. 1 μm bis 2 μm betragen. Die Sensorschichten sind jedoch für Resonatoren im Mikrowaage-Modus ca. um den Faktor 3 bis 4 und für den Leitfähigkeits-Modus um den Faktor 10 dünner als die Platinsiebdruck-Elektroden. Daher ist die Messung der Sensorschichtdicken auf Platin-Siebdruck-Elektroden nur eingeschränkt möglich. Die Rauigkeit liegt im Durchschnitt bei ca. 1 μm.

Abbildung 4.1 zeigt repräsentative Oberflächen von PCO-, TiO<sub>2-δ</sub>-, SnO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten, die auf CTGS-Resonatoren mit Siebdruck-Elektroden aufgebracht sind. Zunächst zeigen die Aufnahmen, dass an den Oberflächen mindestens zwei Materialien vorliegen. Im Hintergrund sind,

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

etwas dunkler und unschärfer, die Platin-Elektroden und im Vordergrund die jeweiligen Schichten erkennbar. Im Fall von  $\text{TiO}_{2-\delta}$  ist die Elektrode besonders gut sichtbar. Für die anderen Schichten sind nur kleinere, dunklere Löcher erkennbar. Die Schichten bedecken die Elektrode demnach nicht vollständig. Außerdem ragen einzelne Spitzen der Elektroden aus den Schichten heraus. Im Fall von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sind diese als helle Punkte sichtbar. Für  $\text{Pr}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$  und  $\text{TiO}_{2-\delta}$  sind sie als hell bzw. dunkel graue Bereiche auf den Schichten erkennbar. Da Platin katalytisch wirkt, müssen diese Pt-Spitzen bei der Dateninterpretation berücksichtigt werden.

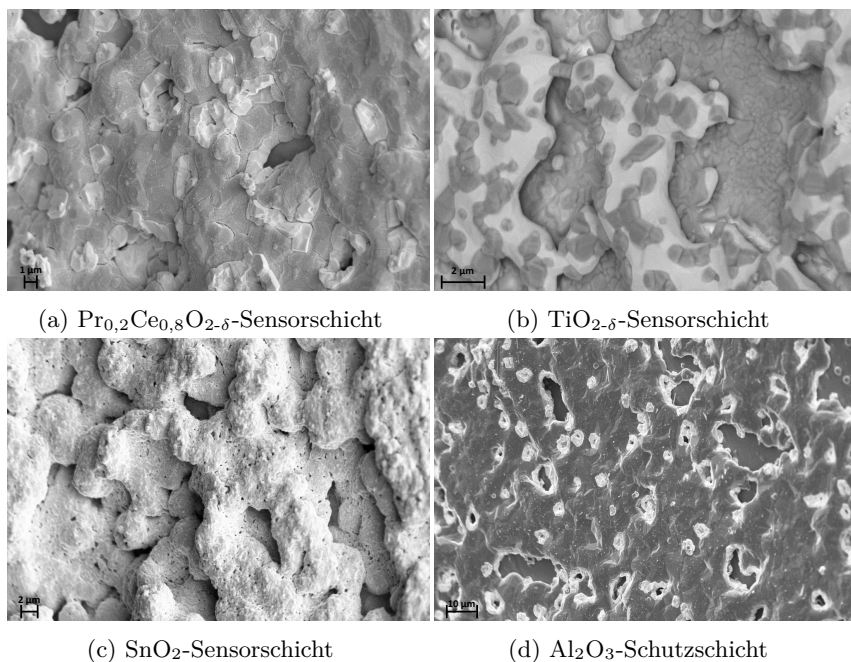


Abbildung 4.1.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen repräsentativer Sensor- und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schutzschichten. Eine Beschreibung ist im Text zu finden.

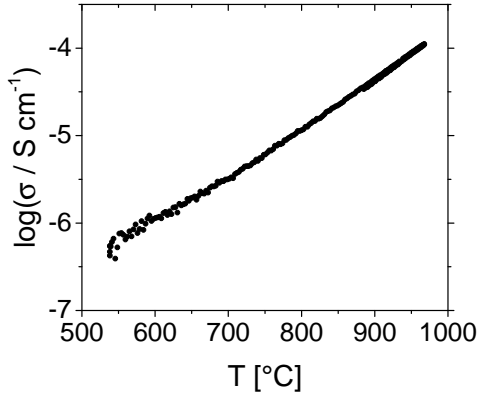


## 4.2. Elektrische Leitfähigkeit von $\text{TiO}_{2-\delta}$ -Sensorschichten

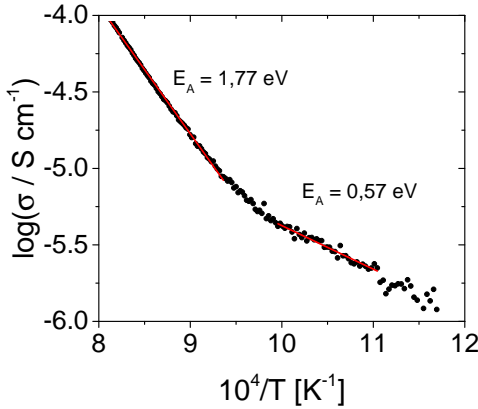
### 4.2.1. Temperaturabhängigkeit

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{TiO}_{2-\delta}}$  einer dünnen  $\text{TiO}_{2-\delta}$ -Schicht ( $5,5 \mu\text{m}$ ) in einer Argon-Atmosphäre ist in Abbildung 4.2a dargestellt. Die Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit beträgt  $\pm 1 \text{ K min}^{-1}$  und der  $p_{\text{O}_2}$   $10^{-3,5}$  bar. Mit steigender Temperatur erhöht sich  $\sigma_{\text{TiO}_{2-\delta}}$ , wobei in der Arrhenius-Darstellung, siehe Abbildung 4.2b, im Bereich von  $730^\circ\text{C}$  bis  $790^\circ\text{C}$  eine Änderung der Aktivierungsenergie von  $0,57 \text{ eV}$  auf  $1,77 \text{ eV}$  ersichtlich ist. Diese hängt mit der Bildung von elektrisch geladenen ionischen Defekten zusammen [29]. Für niedrige Temperaturen sind Elektronen die dominierenden Ladungsträger und die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit wird von deren Mobilität bestimmt. Bei genügend hohen Temperaturen, wenn zwischen der Sauerstoffaktivität der umgebenden Gasatmosphäre und der  $\text{TiO}_{2-\delta}$ -Schicht Gleichgewichtszustände erreicht werden, bilden sich verstärkt Sauerstoffleerstellen. Diese dominieren dann bei hohen Temperaturen die elektrische Leitfähigkeit des  $\text{TiO}_{2-\delta}$  [29, 96].

Die ermittelten Leitfähigkeiten liegen in einer Größenordnung mit Literaturdaten [29, 96]. Die Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{TiO}_{2-\delta}}$  und deren Aktivierungsenergien  $E_A$  hängen jedoch von einer Vielzahl an Einflussparametern ab, wie zum Beispiel der Korngröße [106], dem umgebenden  $p_{\text{O}_2}$  [29] und der Heizgeschwindigkeit [96], aber auch von der Konzentration elektrisch aktiver Defekte durch Dotierung/Verunreinigung oder eingefrorenen Zuständen [29]. Letzteres wird von der thermischen und atmosphärischen Historie der  $\text{TiO}_{2-\delta}$ -Probe mitbestimmt. Ionische Defekte, wie zum Beispiel die Sauerstoffleerstellen, können durch schnelles Abkühlen erhalten bleiben, weil das thermodynamische Gleichgewicht aufgrund kinetischer Limitierungen bei geringeren Temperaturen nicht erreicht werden kann [29]. Leichte Abweichungen zu Literaturdaten können daher von Verunreinigungen, dem Schichtgefüge, Referenzzuständen oder unterschiedlichen Messbedingungen hervorgerufen werden. Die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  wird nicht dargestellt, da die Werte der ermittelten Kapazitäten der Probe mit der Streukapazität des Versuchsaufbaus vergleichbar sind. Diese wird zum Beispiel durch die elektrischen Zuleitungen und das Substrat verursacht.



(a)



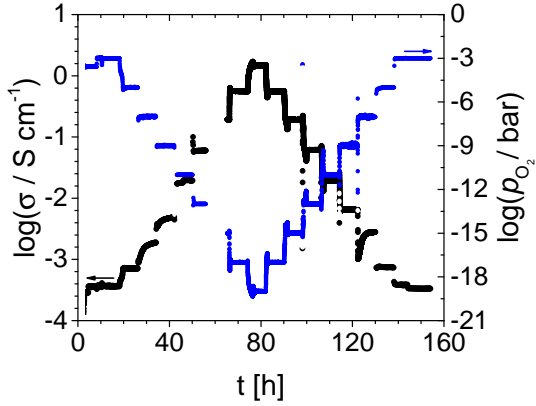
(b)

Abbildung 4.2.: (a) Änderung der elektrischen Leitfähigkeit einer  $\text{TiO}_{2-\delta}$ -Schicht in Abhängigkeit der Temperatur. (b) Arrhenius-Darstellung der Messdaten. Die angegebene Aktivierungsenergie  $E_A$  für die Elektronenleitung bei niedrigen Temperaturen bezieht sich auf Gleichung 2.6 mit  $\ln(\sigma/\sigma_0) \sim E_A$ . Die Aktivierungsenergie für die Sauerstoffionenleitung bei hohen Temperaturen wird aus  $\sigma \cdot T$  vs.  $T^{-1}$  bestimmt.

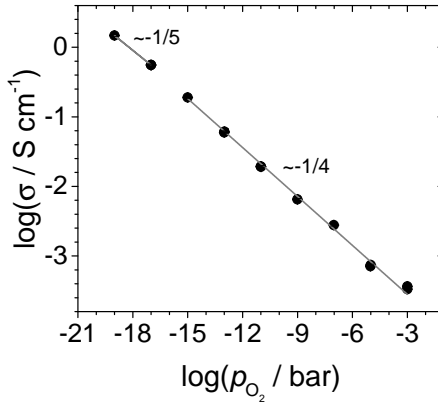
### 4.2.2. $p_{\text{O}_2}$ -Abhängigkeit bei 850 °C in geregelten $\text{H}_2/\text{Ar}$ -Atmosphären

Die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{TiO}_{2-\delta}}$  in Abhängigkeit des  $p_{\text{O}_2}$  ist in Abbildung 4.3a dargestellt. Der  $p_{\text{O}_2}$  wird stufenweise von  $10^{-3}$  bar auf  $10^{-19}$  bar und zurück variiert. Ausgewertet werden die Leitfähigkeiten für stationäre Zustände. Die Daten vom Hin- und Rückweg der Messung sind im Rahmen der Messunsicherheit gleich. Auf dem Hinweg werden jedoch im Bereich zwischen  $10^{-9}$  bar und  $10^{-5}$  bar noch keine stationären Zustände erreicht (zeitlicher Anstieg bzw. Abfall der elektrischen Leitfähigkeit ist bei konstantem  $p_{\text{O}_2}$  größer als  $10 \mu\text{S cm}^{-1} \text{h}^{-1}$ ), weshalb diese Datenpunkte nicht für die weitere Auswertung verwendet werden.

In der doppeltlogarithmischen Auftragung, siehe Abbildung 4.3b, ergibt sich im Bereich von  $10^{-3}$  bar bis  $10^{-15}$  bar eine Steigung von ca.  $-1/4$ . Die Steigung entspricht den Erwartungen an das Defektmodell, wenn die Bildung von Sauerstoffleerstellen durch Titan-Leerstellen elektrisch kompensiert wird und Sauerstoffionen die dominierenden Ladungsträger sind [29, 30]. Erst für noch geringere  $p_{\text{O}_2}$  werden Sauerstoffleerstellen durch die Abgabe von Elektronen ins Leitungsband elektrisch kompensiert, die Steigung verringert sich auf  $-1/6$  und Elektronen bestimmen die Leitfähigkeit [29]. Der Übergang von einem zum anderen Kompensationsmechanismus vollzieht sich jedoch nicht abrupt, sondern erfolgt bei ca. 850 °C im Bereich von ca.  $10^{-17}$  bar bis  $10^{-15}$  bar [30]. Für  $p_{\text{O}_2} < 10^{-15}$  bar sind nur zwei Datenpunkte bei  $10^{-17}$  bar und  $10^{-19}$  bar vorhanden. Diese zeigen eine Steigung von ca.  $-1/5$ , was plausibel ist für den Übergang der Steigung von  $-1/4$  auf  $-1/6$ .



(a)



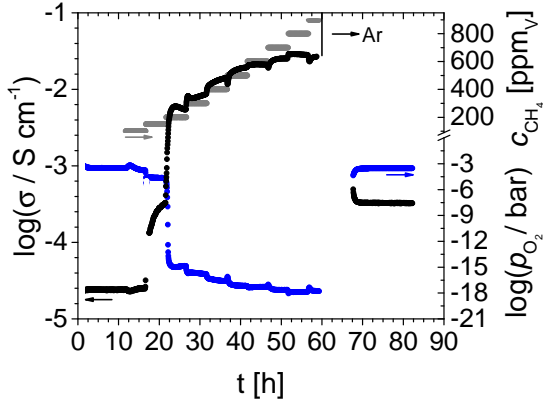
(b)

Abbildung 4.3.: (a) Vorgegebener  $p_{\text{O}_2}$  und elektrische Leitfähigkeit einer  $5,5 \mu\text{m}$  dicken  $\text{TiO}_{2-\delta}$ -Schicht für einen geregelten  $p_{\text{O}_2}$  in einer  $0,5\%$   $\text{H}_2/\text{Ar}$ -Atmosphäre bei  $850^\circ\text{C}$ . (b) Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{TiO}_{2-\delta}}$  vom  $p_{\text{O}_2}$ . Die Fehlerbalken entsprechen dem relativen Fehler der Messung und sind in dieser Darstellung kleiner als die Datenpunkte.

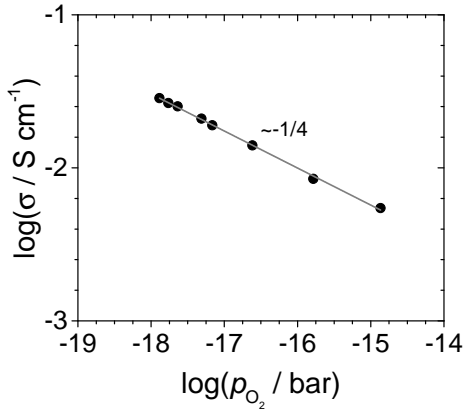
### 4.2.3. $p_{\text{O}_2}$ -Abhängigkeit bei 850 °C in $\text{CH}_4/\text{Ar}$ - Atmosphären

Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{TiO}_{2-\delta}}$  in Abhängigkeit der  $\text{CH}_4$ -Konzentration und des sich daraus ergebenden (gemessenen)  $p_{\text{O}_2}$  sind in den Abbildungen 4.4a und 4.4b dargestellt. Die Verbrennung des  $\text{CH}_4$  führt zu einer starken Absenkung des  $p_{\text{O}_2}$ . In nominell  $\text{CH}_4$ -freien Argon-Atmosphären wird ein  $p_{\text{O}_2}$  von  $10^{-3,5}$  bar beobachtet. 900 ppm<sub>v</sub>  $\text{CH}_4$  senken den  $p_{\text{O}_2}$  auf ca.  $10^{-18}$  bar ab, wobei der  $p_{\text{O}_2}$  bereits für 200 ppm<sub>v</sub>  $\text{CH}_4$  sprunghaft auf ca.  $10^{-15}$  bar abfällt. Für  $p_{\text{O}_2} < 10^{-15}$  bar wird in der doppeltlogarithmischen Darstellung von Abbildung 4.4b eine Steigung von  $-1/4$  beobachtet.

Im  $p_{\text{O}_2}$ -Bereich von ca.  $3,2 \times 10^{-5}$  bar bis ca.  $10^{-15}$  bar ändert sich der  $p_{\text{O}_2}$  innerhalb weniger Minuten um mehrere Größenordnungen. Hier werden für die Leitfähigkeitsdaten keine stationären Zustände beobachtet. Auch in  $\text{H}_2/\text{Ar}$ -Atmosphären wird insbesondere im Bereich von  $10^{-9}$  bar bis  $10^{-5}$  bar der Gleichgewichtszustand auch nach mehreren Stunden noch nicht erreicht, was durch den Transport (Oberflächenaustausch, Diffusion) und/oder durch die starke  $p_{\text{O}_2}$ -Absenkung bzw. Leitfähigkeitssteigerung verursacht sein kann. Für die Messung in  $\text{CH}_4$ -Atmosphären befinden sich die Messwerte für  $10^{-15}$  bar daher sehr wahrscheinlich noch weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht. Auf eine Darstellung dieser Daten wird aus diesem Grund verzichtet.



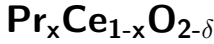
(a)



(b)

Abbildung 4.4.: (a)  $p_{\text{O}_2}$  und elektrische Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{TiO}_{2-\delta}}$  einer  $5,5 \mu\text{m}$  dicken  $\text{TiO}_{2-\delta}$ -Schicht beim Einleiten von  $\text{CH}_4$  in eine Argon-Atmosphäre in Abhängigkeit der Zeit. (b) Abhängigkeit der  $\sigma_{\text{TiO}_{2-\delta}}$  vom  $p_{\text{O}_2}$ .

## 4.3. Sauerstoff-Nichtstöchiometrie von



### 4.3.1. Temperaturabhängigkeit

Die Sauerstoff-Nichtstöchiometrie  $\delta$  von PCO ist neben dem Sauerstoffpartialdruck auch von der Temperatur abhängig ( $\delta(p_{\text{O}_2}, T)$ ), weil die Gleichgewichtskonstante  $K$  mit

$$K = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{H}{k_B \cdot T}\right), \quad (4.1)$$

für den Sauerstoffausbau/-einbau und die Praseodym-Oxidation/-Reduktion temperaturabhängig sind. In Gleichung 4.1 umfasst  $H$  die Enthalpie der Sauerstoffleerstellenbildung ( $H_r$ ) und der Reduktion der Praseodymionen ( $H_{\text{Pr}}$ ), wobei gilt

$$H = H_r + 2 \cdot H_{\text{Pr}}. \quad (4.2)$$

$H_r$  ist dabei selbst von  $\delta$  abhängig, es gilt

$$H_r = H_r^0 + f \cdot \delta \quad (4.3)$$

mit  $f$  als linearem Koeffizienten [27, 94]. Die entropischen Beiträge zur freien Gibbs-Energie aus Gleichung 4.1 sind im präexponentiellen Faktor  $K_0$  berücksichtigt [94]. Für Sauerstoffpartialdrücke, bei denen die Bildung der Sauerstoffleerstellen durch die Reduktion der Praseodymionen elektrisch kompensiert werden und die Neutralitätsbedingung

$$[\text{Pr}'_{\text{Ce}}] = 2 \cdot [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \quad (4.4)$$

gilt, kann mit den Gleichungen 2.60, 4.1, 4.2 und 4.3 mit den Bedingungen

$$[\text{O}_{\text{O}}^{\times}] + [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = 2 \cdot [\text{Pr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2] \quad (4.5)$$

$$[\text{Pr}_{\text{Ce}}^{\times}] + [\text{Pr}'_{\text{Ce}}] = x \cdot [\text{Pr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2] \quad (4.6)$$

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.1.: Thermodynamische Daten für die Defektbildung in  $\text{Pr}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_2$ . Entnommen aus [94].

| Größe   | Einheit                                   | Wert                           |
|---|---|--------------------------------|
| $f$   | eV  | $-3,02 \pm 0,60$               |
| $H_{0,r}$   | eV  | $3,99 \pm 0,04$                |
| $K_{0,r}$   | $\text{atm}^{\frac{1}{2}} \text{cm}^{-6}$ | $(5,1 \pm 0,2) \cdot 10^{48}$  |
| $H_{0,Pr}$  | eV  | $1,43 \pm 0,03$                |
| $K_{0,Pr}$  | $\text{cm}^{-3}$                          | $(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-23}$ |
| $M_{\text{Pr}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_2}$    | $\text{g mol}^{-1}$                       | 172,276                        |
| $\rho_{\text{Pr}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_2}$ | $\text{g cm}^{-3}$                        | 7,21                           |

die Konzentration der Sauerstoffleerstellen  $[V_0^{\bullet\bullet}]$  numerisch berechnet werden [94]. In dieser Arbeit wird die Gleichung 4.7 zur Berechnung der Sauerstoffleerstellenkonzentration verwendet, die sich aus der Defektreaktion zum Ausbau von Sauerstoff ergibt, siehe Gleichung 2.59. Diese hat bis zu drei verschiedene Lösungen für  $[V_0^{\bullet\bullet}]$ , wobei nur reale Lösungen sinnvoll sind, die zu  $\delta < \frac{x}{2}$  führen.

$$K = \frac{4 \cdot [V_0^{\bullet\bullet}]^3}{(2 \cdot [\text{Pr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2] - [V_0^{\bullet\bullet}]) \cdot (x \cdot [\text{Pr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2] - 2 \cdot [V_0^{\bullet\bullet}])^2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (4.7)$$

Die Berechnung von  $[V_0^{\bullet\bullet}]$  wird numerisch mit der Software MATHEMATICA durchgeführt. Die Konzentration des PCOs und der Praseodymionen werden mit Hilfe der Dichte  $\rho$  und der molaren Massen  $M$  bestimmt.

$$[\dots] = \frac{\rho}{M} \cdot N_A. \quad (4.8)$$

Mit der Definition für die Sauerstoff-Nichtstöchiometrie

$$\delta = \frac{[V_0^{\bullet\bullet}]}{[\text{Pr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2]} \quad (4.9)$$

kann aus der Sauerstoffleerstellenkonzentration die Nichtstöchiometrie berechnet werden. Da die rechte Seite von Gleichung 4.7 implizit über die Enthalpie  $H$  von  $\delta$  abhängt, erfolgt die Berechnung von  $\delta$  iterativ. Als Startwerte für die Sauerstoffleerstellenkonzentration  $[V_0^{\bullet\bullet}]^{(0)}$  bei Raumtemperatur werden Werte zwischen  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  bis  $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  ge-



testet und für die Berechnung von  $H^{(0)}$  benutzt. Die daraus resultierende Sauerstoffleerstellenkonzentration  $[V_0^{\bullet\bullet}]^{(1)}$  wird im nächsten Iterationsschritt für die Berechnung von  $H^{(1)}$  verwendet, um  $[V_0^{\bullet\bullet}]^{(2)}$  zu bestimmen. Die Iteration wird so oft wiederholt ( $N$ -mal), bis  $(\delta^{(N)} - \delta^{(N-1)})/\delta^{(N)} < 10^{-5}$  erreicht ist. Für alle getesteten Startwerte konvergiert das Iterationsverfahren gegen die gleichen Werte für  $\delta$ . Die Berechnung wird für  $\text{Pr}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$  mit den in [94] angegebenen thermodynamischen Daten durchgeführt, die in Tabelle 4.1 zusammengefasst sind. Dabei gilt für die Gleichgewichtskonstante  $K_0 = K_{0,r} \cdot K_{0,\text{Pr}}^2$ . Die Ergebnisse für drei verschiedene  $p_{\text{O}_2}$  sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Ab  $200^\circ\text{C}$  beginnt  $\delta$  leicht zu steigen, wobei signifikante Steigerungen erst ab  $400^\circ\text{C}$  auftreten. Für geringere  $p_{\text{O}_2}$  ist  $\delta$  größer. Bei  $900^\circ\text{C}$  erreicht  $\delta$  für  $p_{\text{O}_2}$  von  $0,205\text{ atm}$ ,  $10^{-3}\text{ atm}$  bzw.  $10^{-4}\text{ atm}$  Werte von  $0,071$ ,  $0,092$  bzw.  $0,095$ .

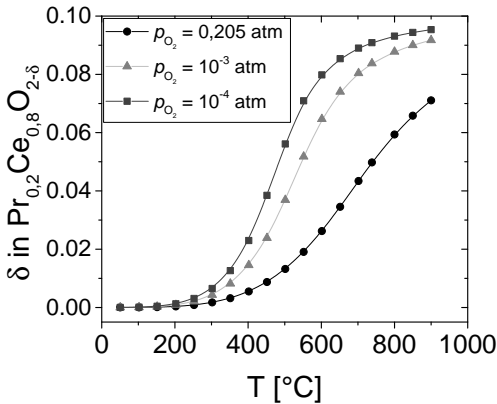


Abbildung 4.5.: Berechnete Sauerstoff-Nichtstöchiometrie  $\delta$  von  $\text{Pr}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$  in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Sauerstoffpartialdrücke ( $p_{\text{O}_2} = 0,205\text{ atm}$ ,  $10^{-3}\text{ atm}$  und  $10^{-4}\text{ atm}$ ) basierend auf dem Defektmodell beschrieben in [85]. Zur Berechnung von  $\delta$  werden Gleichung 4.7 und die thermodynamischen Daten aus Tabelle 4.1 verwendet.

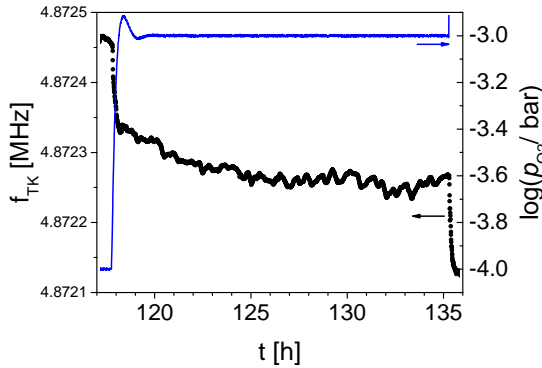
### 4.3.2. $p_{\text{O}_2}$ -Abhängigkeit

#### Auswertung auf Basis des Sauerbrey-Modells

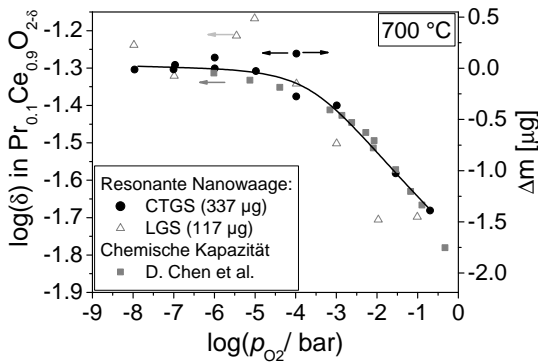
Als Nachweis, dass der Sauerstoffausbau in  $\text{Pr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ -Sensorschichten mittels resonanter Nanowaage gemessen werden kann, wird der Sauerstoffausbau einer  $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-\delta}$ -Schicht (337  $\mu\text{g}$ ) mit einer CTGS- und LGS-Nanowaage bei 700 °C zwischen  $10^{-8}$  bar und 0,2 bar bestimmt und mit Literaturwerten verglichen.

Abbildung 4.6a zeigt exemplarisch die Verschiebung der temperaturkompensierten Resonanzfrequenz, wenn sich der Sauerstoffpartialdruck von  $10^{-4}$  bar auf  $10^{-3}$  bar erhöht. Innerhalb der ersten 30 min nach der Sauerstoffpartialdruckerhöhung (bei ca. 118 h) kann eine entsprechende Absenkung der temperaturkompensierten Resonanzfrequenz beobachtet werden. Dies entspricht einer Massenzunahme, die durch eine Aufnahme von Sauerstoff erklärt werden kann. Es werden keine Versuche unternommen, die Redoxkinetik zu untersuchen. Für die verwendete Schicht und die experimentellen Bedingungen ist der Sauerstoffaustausch an der Oberfläche der Zeit bestimmende Prozess [107]. Für eine 6  $\mu\text{m}$  bis 7  $\mu\text{m}$  dicke  $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-\delta}$ -Schicht auf einem 5,2 MHz-GaPO<sub>4</sub>-Resonator werden im  $p_{\text{O}_2}$ -Bereich bis  $10^{-4}$  bar Reduktions-/Oxidationsprozesse von einigen Sekunden (ca. 20 s bis 30 s) beobachtet [108], was um mehrere Größenordnungen geringer ist als die Regelung des  $p_{\text{O}_2}$  in Anspruch nimmt. Die Redoxkinetik wird in dem dargestellten Experiment daher überwiegend durch den Versuchsaufbau bestimmt.

Anschließend wird für die nächsten sieben Stunden (bis 125 h) eine langsame, aber kontinuierliche Abnahme der temperaturkompensierten Resonanzfrequenz beobachtet. Die Ursache dieser langsamen Abnahme ist unklar. Sie könnte potentiell mit der Relaxation von Schichtspannungen zusammenhängen, die von der chemischen Expansion der PCO-Schicht verursacht werden und möglicherweise einen Einfluss auf die Resonanzfrequenz haben. Für  $\text{Pr}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$ -Schichten (Schichtdicke ca. 500 nm) sind beispielsweise bei 700 °C und 1 bar Schichtspannungen bis zu 300 MPa dokumentiert [109]. Die temperaturkompensierte Resonanzfrequenz bleibt ab ca.  $t > 125$  h für mehrere Stunden konstant, weshalb dieser Wert als Gleichgewichtswert betrachtet werden kann. In diesem Beispiel wird der Mittelwert der temperaturkompensierten Resonanzfrequenz zwischen 130 h bis 135 h für die Berechnung der Massenzunahme verwendet.



(a)



(b)

Abbildung 4.6.: (a) Änderung der temperaturkompensierten Resonanzfrequenz  $f_{\text{TK}}$  und geregelter Sauerstoffpartialdruck  $p_{\text{O}_2}$  in Abhängigkeit der Zeit  $t$  für eine  $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-\delta}$ -Schicht mit einer Masse von 337  $\mu\text{g}$ [84]. (b) Sauerstoff-Nichtstöchiometrie  $\delta$  in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks  $p_{\text{O}_2}$  inklusive Vergleich mit einer LGS-Nanowaage und Literaturdaten [84], die mittels Messung der chemischen Kapazität ermittelt wurden [107]. Die rechte Achse zeigt zusätzlich die zugehörigen Massenänderungen  $\Delta m$  für die CTGS-Nanowaage (schwarze Datenpunkte).

Abbildung 4.6b zeigt die berechnete Nichtstöchiometrie für den gesamten vermessenen Sauerstoffpartialdruck-Bereich bei 700 °C unter Verwendung einer CTGS- und einer LGS-Nanowaage, auf denen die  $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-\delta}$ -Schichten doppelseitig aufgebracht sind. Es ist erkennbar, dass die Nichtstöchiometrie ein Plateau erreicht, wenn der Sauerstoffpartialdruck unter  $10^{-5}$  bar absinkt. Dieses Verhalten kann mit einer vollständigen Reduktion aller  $\text{Pr}^{4+}$ - zu  $\text{Pr}^{3+}$ -Ionen erklärt werden, das zu einer Nichtstöchiometrie von  $\delta \approx 0,05$  bzw.  $\log(\delta) \approx -1,3$  führt [110]. Ein weiterer Sauerstoffausbau ist gehemmt, bis die Reduktion von  $\text{Ce}^{4+}$ - zu  $\text{Ce}^{3+}$ -Ionen möglich wird, um die Neutralitätsbedingung zu erfüllen. Dies ist bei 700 °C aber erst für deutlich geringere Sauerstoffpartialdrücke als  $10^{-15}$  bar zu erwarten [94, 110]. Da mit der Nanowaage Änderungen der Nichtstöchiometrie gemessen werden, wird für  $p_{\text{O}_2} = 10^{-8}$  bar der Wert von  $\delta = 0,05$  als Referenz verwendet. Die Ergebnisse werden mit Literaturwerten verglichen, die mittels Messung der chemischen Kapazität ermittelt wurden [107, 111]. Sowohl bei den hier beschriebenen Messungen mit der CTGS/LGS-Nanowaage, als auch bei der Messung der chemischen Kapazität, sind die PCO-Schichten auf Platin-Elektroden aufgebracht, die mittels gepulster Laserablation hergestellt wurden. Der größte Unterschied zwischen den Experimenten mit der Nanowaage und den Messungen der chemischen Kapazität besteht in der Einstellung des Sauerstoffdefizits in den PCO-Schichten. Bei der Nanogravimetrie wird der  $p_{\text{O}_2}$  der Umgebungsatmosphäre geändert. Für die Untersuchungen der chemischen Kapazität werden die Elektroden und PCO-Schichten auf Einkristalle aus 8 mol % Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid aufgebracht, mit denen durch Anlegen einer elektrischen Pumpspannung die Sauerstoffaktivität in der  $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-\delta}$ -Schicht eingestellt wird [107]. Die Datensätze zeigen eine gute Übereinstimmung im  $p_{\text{O}_2}$ -Bereich von  $10^{-8}$  bar bis 0,2 bar. Das  $p_{\text{O}_2}$ -unabhängige Plateau für Sauerstoffpartialdrücke kleiner als  $10^{-5}$  bar sowie die Abnahme der Nichtstöchiometrie gemäß Gleichung 2.63 für steigende  $p_{\text{O}_2}$  untermauern, dass mit der Nanowaage Stöchiometrieänderungen gemessen werden, wie sie für dünne PCO-Schichten zu erwarten sind. Diese sind nämlich geringer als für Volumenproben [111].

Die Massenauflösung für diese Messung kann aus Gleichung 2.34 berechnet werden. Für die Abschätzung der Unsicherheit der Resonanzfrequenzbestimmung werden die Schwankungen aus Abbildung 4.6a im Bereich von 128 h bis 135 h verwendet, die ca.  $\pm 10$  Hz betragen. Zusammen mit der Massensensitivität für CTGS-Resonatoren (Gleichung 2.28) bei 700 °C

folgt eine Massenauflösung von 51 ng für diese Messung. Die Unsicherheit der Resonanzfrequenzbestimmung wird unter anderem von der Temperaturkompensation und der Regelgenauigkeit der Sauerstoffionenpumpe verursacht. Der Gesamtfehler von  $\pm 10$  Hz ist jedoch dabei wahrscheinlich zusätzlich durch die Relaxation von Schichtspannungen beeinflusst.

### Auswertung auf Basis des eindimensionalen physikalischen Modells

Der Aus- und Einbau von Sauerstoff in PCO ist neben einer Änderung der Schichtmasse auch mit einer chemischen Expansion verbunden [110], die eine Dickenänderung verursacht. In Konsequenz ändert sich damit die Dichte einer PCO-Schicht. Auf Basis des eindimensionalen physikalischen Modells können die Änderungen der Schichtdichte oder -dicke bestimmt werden, womit zusätzlich zur Sauerstoff-Nichtstöchiometrie auch die chemische Expansion der PCO-Schicht beschrieben werden kann.

Im Fall von PCO bewirkt ein Ausbau von Sauerstoffionen aus dem Gitter eine Längenausdehnung, da sich die positiv geladenen Cerionen/Praseodymionen durch eine fehlende Anziehung von Sauerstoffionen stärker abstoßen [112, 113]. Für die PCO-Schicht bedeutet dies allgemein eine Längenänderung in alle Richtungen. Solange eine Schicht jedoch auf einem Substrat haftet, ändert sich überwiegend die Schichtdicke (Die damit einhergehenden auftretenden mechanischen Spannungen an der Grenzfläche Schicht/Resonator sollen an dieser Stelle nicht betrachtet werden). Die chemische Expansion  $\varepsilon_C$  (Dickenänderung) von PCO-Volumenproben beträgt im Temperatur- und  $p_{\text{O}_2}$ -Bereich von 650 °C bis 900 °C und  $10^{-18}$  bar bis 0,205 bar maximal ca. 0,4 % und es gilt [110]

$$\varepsilon_C = \alpha_C \cdot \Delta\delta \quad (4.10)$$

mit  $\alpha_C$  dem chemischen Expansionskoeffizienten und  $\Delta\delta$  der Änderung der Nichtstöchiometrie. Für  $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-\delta}$  beträgt  $\alpha_C$  ca. 0,087 [110]. Für Schichtdicken im Bereich weniger Mikrometer ergeben sich damit Dickenänderungen von wenigen Nanometern. Für die Massenänderung gilt Gleichung 2.41, wobei sich für eine  $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-\delta}$ -Schicht ein Verhältnis der molaren Massen von Sauerstoff und PCO zu 0,093 ergibt. Für eine Massen- und Längenänderung ergeben sich damit aus den Gleichungen

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

2.41 und 4.10

$$\frac{\Delta m}{m} = 0,093 \cdot \Delta\delta \quad (4.11)$$

$$\varepsilon_C = 0,087 \cdot \Delta\delta. \quad (4.12)$$

Da die Koeffizienten in den Gleichungen 4.11 und 4.12 ähnlich sind, tragen sowohl die Massenänderung als auch die chemische Expansion gleichermaßen zur Dichteänderung bei.

Zur Berechnung der Dichteänderung wird von einer kreisförmigen Schicht ausgegangen, die sich in lateraler Richtung aufgrund der Haftung an die Elektrode nicht ausdehnt. Dies hat zur Folge, dass in lateraler Richtung der Schicht mechanische Spannungen entstehen, die zu einer stärkeren Schichtausdehnung in Richtung der Schichtdicke führen, die für geringe Dehnungen mit dem Ansatz

$$\varepsilon_{d_F} = \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \cdot \varepsilon_C = \tilde{\alpha}_C \cdot \Delta\delta \quad (4.13)$$

beschrieben werden kann [112, 113]. Dabei sind  $\varepsilon_{d_F}$  und  $\nu$  die Dehnung in Richtung der Schichtdicke und die Poissonzahl, für die im Fall von  $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-\delta}$  einen Wert von ca. 0,33 angenommen werden kann [112]. Für die Dichteänderung ergibt sich mit Gleichung 4.13

$$\Delta\rho^{\text{PCO}} = \rho - \rho_0 = \frac{m_{\text{PCO}} + \Delta m}{A \cdot d_0 \cdot (1 + \varepsilon_{d_F})} - \frac{m_{\text{PCO}}}{A \cdot d_0} = -\rho_0 \cdot \left( \frac{\frac{M_{\text{O}}}{M_{\text{PCO}}} + \tilde{\alpha}_C}{\frac{1}{\Delta\delta} + \tilde{\alpha}_C} \right) \quad (4.14)$$

Zunächst soll der Einfluss der Dichte- und Schichtdicken-Änderung mit dem eindimensionalen physikalischen Modell simuliert werden. Zum einen sollen die Einflüsse getrennt betrachtet werden, indem jeweils nur eine der beiden Größen variiert und die andere konstant gehalten wird. Zum anderen werden beide Größen gleichzeitig variiert, d.h. in der Simulation werden für eine angenommene Nichtstöchiometrie von z.B. 0,01 die theoretische Dichte- und Dickenänderung der PCO-Schicht berechnet und mit dem eindimensionalen physikalischen Modell das Impedanzspektrum und daraus die Resonanzfrequenz bestimmt. Im Anschluss an die Simulation wird das eindimensionale Modell auch an Messdaten angepasst. Die Bestimmung wird für den CTGS-Resonator durchgeführt, der

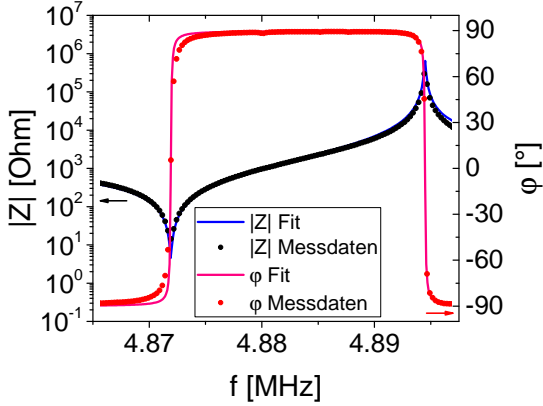
für die Berechnung der Nichtstöchiometrie bei  $700^\circ\text{C}$  auf der Basis des Sauerbrey-Modells verwendet wurde. Dieser ist beidseitig mit identischen  $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-\delta}$ -Schichten versehen und wird im Mikrowaage-Modus betrieben. Das Impedanzspektrum wird im Bereich von ca.  $0,05\text{ MHz}$  vor der Resonanz bis ca.  $0,03\text{ MHz}$  nach der Antiresonanz mit dem eindimensionalen, physikalischen Modell aus [4] angefitet, indem zum einen Literaturwerte für die Materialeigenschaften von CTGS bei  $700^\circ\text{C}$  und zum anderen aus der Probencharakterisierung bekannte Schichteigenschaften wie Schichtdicke und -dichte verwendet werden. Die Schichtdicke wird mittels Profilometrie und Schichtmasse aus der Resonanzfrequenzverschiebung vor und nach der Schichtabscheidung berechnet und beträgt bei Raumtemperatur  $6,196\text{ g cm}^{-3}$ . Mit dem eindimensionalen physikalischen Modell wird eine Schichtdicke von  $6,199\text{ g cm}^{-3}$  bei Raumtemperatur und  $6,187\text{ g cm}^{-3}$  bei  $700^\circ\text{C}$  ermittelt. Die Dichte ist aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Nichtstöchiometrie bei  $700^\circ\text{C}$  folgerichtig etwas geringer. Die effektive Resonatorfläche  $A_R$ , die Resonatordicke  $d_R$  (inklusive Elektrodendicke  $d_{\text{el}}$ ) und die Viskosität  $\eta_R$  von CTGS sowie die Streukapazität sind unbekannte Parameter, die im ersten Schritt des Fits ermittelt werden. Wird das gemessene Impedanzspektrum hinreichend genau durch das eindimensionale physikalische Modell wiedergegeben, siehe Abbildung 4.7a, werden für die Simulation die Dichte und Dicke der PCO-Schicht variiert. Als hinreichendes Kriterium wird für die Resonanzfrequenz eine Abweichung zwischen Messdaten und eindimensionalen physikalischen Modell von weniger als  $5\text{ Hz}$  akzeptiert, wenn gleichzeitig die mittlere Abweichung von  $|Z|$  für alle in den Fit einbezogenen Datenpunkte im Bereich von ca.  $1\ \Omega$  liegt.

Für die Simulation werden die Dichte- ( $\Delta\rho^{\text{PCO}}$ ) und Längenänderungen mit den Gleichungen 4.13 und 4.14 vorgegeben, wobei  $\Delta\delta$  zwischen  $\Delta\delta = 0,00$  bis  $\Delta\delta = 0,05$  in äquidistanten Schrittweiten variiert wird. Zur Bestimmung der Resonanzfrequenz  $f_R$  wird das Konduktanz-Maximum der simulierten Impedanzspektren mit einer Lorentz-Funktion gefittet.

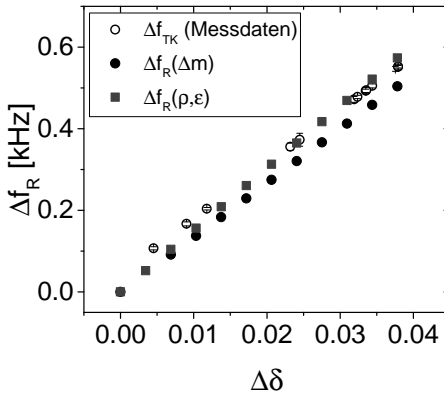
Abbildung 4.7b zeigt die Ergebnisse der Simulation und vergleicht diese mit Messdaten aus Kapitel 4.3.2 und der Resonanzfrequenzverschiebung, die sich aus der Sauerbrey-Gleichung (siehe Gleichung 2.37) ergibt ( $\Delta f_R(\Delta m(\Delta\delta))$ ). Dabei wird die vorgegebene Nichtstöchiometrieänderung  $\Delta\delta$  mit Hilfe von Gleichung 2.41 in eine Massenänderung  $\Delta m$  konvertiert und in Gleichung 2.37 eingesetzt. Schichtdicke und -dichte haben einen erkennbaren Einfluss auf die Resonanzfrequenz. Werden beide Größen vorgegeben, ergeben sich für die Resonanzfrequenzverschiebung in Abhängigkeit der Stöchiometrie-Änderung nur geringe Abweichungen zu

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

den Messdaten. Beide Größen müssen daher berücksichtigt werden, um die Einflüsse der Schichtdichte und -dicke auf die Resonanzfrequenz korrekt zu beschreiben.



(a)



(b)

Abbildung 4.7.: (a) Gemessenes und mit dem eindimensionalen Modell angepasstes Impedanzspektrum für einen 5 MHz-CTGS-Resonator. (b) Einfluss der Dichte- und Schichtdickenänderung einer  $\text{Pr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ -Schicht auf die Resonanzfrequenz eines 5 MHz-CTGS-Resonators.



Zwischen der Resonanzfrequenzverschiebung  $\Delta f_{\text{R}}$  und der Nichtstöchiometrie-Änderung  $\Delta\delta$  sowie der Expansion der Schicht  $\varepsilon_{d_{\text{F}}}$  besteht ein linearer Zusammenhang:

$$\varepsilon_{d_{\text{F}}} = \alpha_{\varepsilon_{d_{\text{F}}}} \cdot \Delta f_{\text{R}} + \varepsilon_{d_{\text{F}}}^0 \quad (4.15)$$

$$\Delta\delta = \alpha_{\Delta\delta} \cdot \Delta f_{\text{R}} + \Delta\delta^0 \quad (4.16)$$

Aus der Simulation ergeben sich für die Koeffizienten  $\alpha_{\varepsilon_{d_{\text{F}}}}$ ,  $\varepsilon_{d_{\text{F}}}^0$ ,  $\alpha_{\Delta\delta}$  und  $\Delta\delta^0$  Werte von  $(1,139\,24 \pm 0,000\,02) \times 10^{-5} \text{ Hz}^{-1}$ ,  $(1,5 \pm 0,5) \times 10^{-7}$ ,  $(6,5961 \pm 0,0005) \times 10^{-5} \text{ Hz}^{-1}$  und  $(2,8 \pm 1,5) \times 10^{-6}$ . Mit Gleichung 4.13 kann aus der Ausdehnung der Schicht  $\varepsilon_{d_{\text{F}}}$  die chemische Expansion  $\varepsilon_{\text{C}}$  bestimmt werden.

Zur Bestimmung der Nichtstöchiometrie und chemischen Expansion aus den gemessenen Resonanzfrequenzverschiebungen werden zwei Ansätze verfolgt. Zum einen werden die Gleichungen 4.15 und 4.16 aus der Simulation genutzt, zum anderen werden weitere Impedanzspektren mit den eindimensionalen physikalischen Modell angepasst. Die erste Herangehensweise hat den Vorteil, dass die gemessene Resonanzfrequenzverschiebung ohne viel Aufwand in die Nichtstöchiometrie und chemische Expansion umgerechnet werden kann. Zudem können Temperatureinflüsse berücksichtigt werden, indem die temperaturkompensierte Resonanzfrequenzverschiebung  $\Delta f_{\text{TK}}$  verwendet wird. Ein Nachteil ist, dass die Gleichungen 4.15 und 4.16 nur für die Probe gültig sind, die für die Simulation verwendet wurde. Diese Einschränkung gilt nicht für den zweiten Ansatz, wenn das eindimensionale physikalische Modell an die Impedanzspektren bei verschiedenen  $p_{\text{O}_2}$  angepasst wird.

Beim Fitten hat sich allerdings herausgestellt, dass die Änderung der Schichtdicke und -dicke nicht beide gleichzeitig ermittelt werden können, da die beiden Größen voneinander abhängig sind (siehe auch Gleichung 4.14). Es ist allerdings möglich jeweils einen der beiden Größen konstant zu halten und entweder die Dichte  $\rho_{\text{F}}^*$  oder die Schichtdicke  $d_{\text{F}}^*$  zu ermitteln. Die entsprechende Dichte- bzw. Schichtdickenänderung wird dabei überschätzt, was jedoch bei bekannter chemischer Expansion bzw. Dichteänderung korrigiert werden kann. Aus der Dichte- bzw. Schichtdickenänderung können die entsprechenden Massenänderungen (Massenänderungen pro Fläche) bestimmt werden. Diese sind in Tabelle 4.2 für zwei verschiedene  $p_{\text{O}_2}$  aufgelistet. Die Werte der Massenänderung pro Flä-

Tabelle 4.2.: Berechnung der Massenänderung aus der Anpassung des physikalischen Modells an die Impedanzspektren. Fit für die Schichtdichte  $\rho_F^*$  bei konstanter Schichtdicke und Fit der Schichtdicke  $d_F^*$  bei konstanter Schichtdichte für verschiedene  $p_{O_2}$ . Die Referenzdichte und -dicke (0,208 bar und 700 °C) betragen  $6183 \text{ kg m}^{-3}$  und  $3,847 \text{ }\mu\text{m}$ .

| $\log(p_{O_2}/\text{bar})$ | Fit von $\rho_F^*$<br>( $d_F = \text{const.}$ ) |                                       | Fit von $d_F^*$<br>( $\rho_F = \text{const.}$ ) |                                       |
|----------------------------|---|---------------------------------------|---|---------------------------------------|
|                            | $\rho_F^*$<br>$\text{kg m}^{-3}$                | $\Delta m/A$<br>$\mu\text{g cm}^{-2}$ | $d_F^*$<br>$\mu\text{m}$                        | $\Delta m/A$<br>$\mu\text{g cm}^{-2}$ |
| -3                         | 6196  | -5,373                                | 3,838   | -5,375                                |
| -6                         | 6164  | -7,186                                | 3,835   | -7,187                                |

che sind für die Fits von  $\rho_F^*$  und  $d_F^*$  nahezu identisch, weshalb es bei der Auswertung der Nichtstöchiometrie bzw. chemischen Expansion genügt nur  $\rho_F^*$  oder  $d_F^*$  zu fitten. Die Anpassung des physikalischen Modells an die Impedanzspektren ist wegen der Anzahl der Fitparameter vergleichsweise deutlich zeitaufwändiger. Temperatureffekte können nur berücksichtigt werden, indem auch die Resonatorparameter ( $c_R$ ,  $\varepsilon_R$ ,  $e_T$ , etc.) für jedes Impedanzspektrum neu angepasst werden. Um die Dichteänderung und daraus die Nichtstöchiometrie zu bestimmen, wird in dieser Arbeit die Schichtdicke konstant gehalten.

In Abbildung 4.8 sind die Ergebnisse für die Bestimmung der Nichtstöchiometrie mit der Gleichung 4.16 und für die Anpassung repräsentativer Impedanzspektren mit dem eindimensionalen physikalischen Modell dargestellt. Die Nichtstöchiometrie wird mit Hilfe von Gleichung 4.14 berechnet, wobei die Ausdehnung der Schicht  $\varepsilon_{d_F}$  in Abhängigkeit des  $p_{O_2}$  mit Literaturdaten der chemischen Expansion aus [110] und Gleichung 4.13 bestimmt wird. Der Fit  $\rho_F^*$  überschätzt die Dichteänderung und muss daher um den Faktor  $(1/1 + \varepsilon_{d_F})$  korrigiert werden. Die Datensätze zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten und der Auswertung auf Basis des Sauerbrey-Modells im  $p_{O_2}$ -Bereich von  $10^{-8}$  bar bis  $10^{-3}$  bar. Das eindimensionale physikalische Modell konnte allerdings aufgrund von Störeinflüssen durch Temperaturschwankungen nicht erfolgreich an das Impedanzspektrum bei einem  $p_{O_2}$  von 0,2 bar angepasst werden. Aus diesem Grund ist dieser Datenpunkt nicht in Abbildung 4.8 dargestellt.

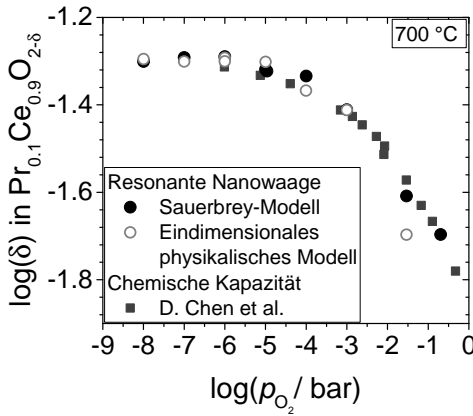


Abbildung 4.8.: Nichtstöchiometrie für eine  $\text{Pr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ -Schicht bestimmt aus der Massenänderung auf Basis des Sauerbrey-Modells, aus der Dichte- und Schichtdicken-Änderung auf Basis des eindimensionalen physikalischen Modells und mittels Messung der chemischen Kapazität (Literaturwerte) [107].

## 4.4. Resonanzfrequenzverschiebungen in $\text{CH}_4$ und $\text{C}_2\text{H}_4$ -Atmosphären

Die Experimente werden in Argon 4.6 als Trägergas durchgeführt. Aufgrund der angegebenen Reinheit des Gasherstellers (Linde AG, Deutschland) können demnach maximal 0,004 % Verunreinigungen in Form von Sauerstoff oder anderen Gasen auftreten. Wird dieser Prozentsatz als Abschätzung für die Basis-Sauerstoffkonzentration im Trägergas verwendet, ergibt sich ein Wert von 40 ppm<sub>v</sub> Sauerstoff in der Ofenatmosphäre. Bedingt durch diese geringe Sauerstoffkonzentration senkt sich der Sauerstoffpartialdruck bereits durch die Zugabe geringer Mengen einer reduzierenden Gasspezies stark ab.

### 4.4.1. Querempfindlichkeiten

#### Temperaturabhängige Leitfähigkeitsänderungen im Leitfähigkeits-Modus

Aus Gleichung 2.6 ist ersichtlich, dass die elektrische Leitfähigkeit der Metalloxid-Sensorschicht exponentiell mit der Temperatur ansteigt. Für Resonatoren, die im Mikrowaage-Modus betrieben werden, hat dies keine Bedeutung. Für Resonatoren, die im Leitfähigkeits-Modus betrieben werden, führt dies zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz  $\Delta f_{\text{th}}^\sigma$ , die nicht durch die Gasatmosphäre verursacht wird. Die Resonanzfrequenzverschiebung kann abgeschätzt werden, indem sie als Funktion der elektrischen Leitfähigkeit dargestellt wird und die partiellen Ableitungen gebildet werden.

$$\Delta f_{\text{th}}^\sigma = \frac{\partial f_{\text{R}}}{\partial A_{\text{R}}} \cdot \frac{\partial A_{\text{R}}}{\partial \sigma} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial T} \cdot \Delta T \quad (4.17)$$

In Gleichung 4.17 beschreibt die partielle Ableitung der Resonanzfrequenz  $f_{\text{R}}$  nach der effektiven Resonatorfläche  $A_{\text{R}}$  den Einfluss der Vergrößerung der Elektrodenfläche durch die Leitfähigkeitszunahme der Sensorschicht. Sie kann aus dem Widerstandsnetzwerk abgeschätzt werden, was in Kapitel 4.4.2 erläutert wird.

#### Temperaturabhängige Sauerstoffstöchiometrie im Mikrowaage-Modus

Der temperaturabhängige Massenverlust durch den Ausbau von Sauerstoff aus Metalloxiden soll am Beispiel von PCO verdeutlicht werden. Für Titan- und Zinnoxid müssen diese Effekte bei gravimetrischen Messungen nicht berücksichtigt werden, weil die temperaturabhängige Nichtstöchiometrien von  $\text{TiO}_{2-\delta}$  und  $\text{SnO}_2$  bei den hier gewählten Bedingungen vernachlässigbar gering sind, siehe auch Argumentation in Kapitel 2.4.3. Die temperaturabhängige Resonanzfrequenzverschiebung  $\Delta f_{\text{th}}^\delta$  für eine PCO-Sensorschicht kann aus der Massenabnahme durch die Sauerstofffreisetzung auf Grundlage der Sauerbrey-Gleichung 2.37 und der Gleichung 2.41 zur Berechnung der Nichtstöchiometrie aus

$$\Delta f_{\text{th}}^\delta = m_{\text{PCO}} \cdot \frac{M_{\text{O}}}{M_{\text{PCO}}} \cdot \frac{S_m(T)}{A_{\text{R}}(T)} \cdot \Delta \delta(T) \quad (4.18)$$

berechnet werden. Es ist zu berücksichtigen, dass neben der Nichtstöchiometrie auch die Massensensitivität  $S_m$  und die effektive Resonatorfläche  $A_R$  temperaturabhängige Größen sind. Da  $S_m$  und  $A_R$  stark von den Resonatorparametern, wie zum Beispiel der Resonanzfrequenz  $f_R$  und der Sensorschichtmasse, abhängen, wird  $\Delta f_{th}^\delta$  an dieser Stelle nicht allgemein diskutiert, sondern auf die Berechnung für einen verwendeten Resonator in Kapitel 4.5.2 verwiesen.

### Katalysierte chemische Reaktionen am Thermoelement

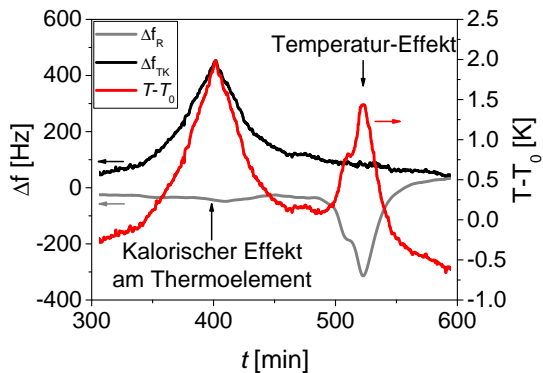
Die Temperaturmessung in unmittelbarer Nähe des Resonators ist erforderlich, um temperaturbedingte Resonanzfrequenzschwankungen zu kompensieren. Temperatureffekte würden sonst den eigentlichen Messeffekt aufgrund des großen Temperaturkoeffizienten überlagern (5 MHz-CTGS-Resonator im Temperaturbereich von 200 °C bis 1000 °C ca.  $-200 \text{ Hz K}^{-1}$  für den Grundton). Bei der Auswahl des Thermoelements ist zu berücksichtigen, dass einige Thermoelement-Materialien eine katalytische Wirkung auf die zu untersuchenden Zielgase haben. Ein Thermoelement vom Typ S (Platin- und Platin/Rhodium-Schenkel) katalysiert beispielsweise die Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Gasen wie Methan oder Ethen, wobei zum einen Verbrennungswärme freigesetzt wird und zum anderen die Thermoperle kontaminiert wird. Die Freisetzung von Verbrennungswärme führt zu einer Temperaturerhöhung an der Thermoperle und damit zu einer verfälschten Temperaturmessung am Resonator. Diese Effekte können ebenfalls an den Platin-Elektroden der Resonatoren auftreten, was im nächsten Unterkapitel diskutiert wird. Entscheidend ist, dass sich die Effekte am Thermoelement und den Platin-Elektroden unterscheiden können, sodass die kalorischen Effekte am Thermoelement die Anwendung der Temperaturkompensation beeinflussen. Abbildung 4.9a zeigt die Auswirkungen katalytischer Reaktionen am Thermoelement. Bei ca. 400 min ist gegenüber der mittleren Temperatur ein Temperaturanstieg erkennbar. Da zeitgleich für  $\Delta f_R$  keine Verschiebung beobachtet wird, ändert sich die Temperatur im Ofen bzw. am Resonator nicht. Am Thermoelement tritt eine Temperaturerhöhung auf, die bei der Freisetzung von Wärme bei einer katalytischen Verbrennung der Zielgase hervorgerufen werden könnte. Folglich führt die Anwendung des Schemas zur Temperaturkompensation nicht zum Erfolg, d. h.  $\Delta f_{TK}$  zeigt starke Schwankungen. Bei ca. 525 min dagegen ist ersichtlich, dass die Temperaturkompensation erfolgreich ist, wenn sich die Ofentemperatur tatsächlich ändert. Die verwendeten Ther-

moelemente vom Typ S werden daher in allen weiteren Experimenten gekapselt eingesetzt, auch wenn dadurch Temperaturschwankungen leicht zeitverzögert gemessen werden. Alternativ können Thermoelemente vom Typ N oder K verwendet werden, da diese nach DIN EN 60584 keine Platinschenkel nutzen.

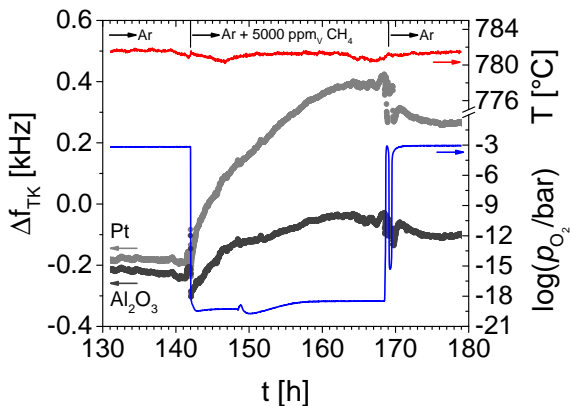
### **Katalysierte chemische Reaktionen an Platin-Elektroden**

Die katalytische Wirkung von Platin tritt auch an den Elektroden der Resonatoren auf. Wird die Verbrennung von Methan oder Ethen an der Elektrode katalysiert, erhöht die dabei freigesetzte Wärmemenge die Temperatur des piezoelektrischen Substrates. Dieses Prinzip wird beispielsweise direkt genutzt, um Phasenumwandlungen dünner Schichten zu detektieren [114], da Temperaturänderungen einen direkten Einfluss auf die Resonanzfrequenz haben. Katalysierte, exotherme chemische Reaktionen an der Platinelektrode verringern aufgrund des negativen Temperaturkoeffizienten die Resonanzfrequenz.

Abbildung 4.9b zeigt die Verschiebung der Resonanzfrequenz für zwei verschiedene Resonatoren. Ein Resonator ist beidseitig mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schutzschichten beschichtet. Der andere Resonator ist ohne zusätzliche Metalloxid-Schichten, sodass die Platin-Elektroden direkt mit der Atmosphäre interagieren können. Für eine Temperatur von  $450^\circ\text{C}$  werden keine Unterschiede zwischen den Resonanzfrequenzverläufen der verschiedenen Resonatoren beobachtet. Bei  $782^\circ\text{C}$  ist dagegen ein deutlicher Einfluss erkennbar. Beim Einleiten von Methan ab ca. 141 h beginnen sich die Resonanzfrequenzen beider Resonatoren zu verschieben und erst nach weiteren ca. 25 h erreichen sie einen stationären Zustand. Dabei ist die Resonanzfrequenzverschiebung für den Resonator ohne Metalloxid-Schicht deutlich größer als die für den Resonator mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schutzschicht. Letztere beträgt ca. 200 Hz, die dadurch erklärt werden kann, dass, wie aus Abbildung 4.1d ersichtlich ist, die Platin-Siebdruck-Elektroden aufgrund der hohen Rauigkeit nicht vollständig durch die Metalloxid-Schicht bedeckt werden. Der zusätzliche Einfluss katalysierter chemischer Reaktionen an freiliegenden Resonator-Elektroden auf die Resonanzfrequenz kann mit einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schutzschicht daher deutlich verringert werden und wird für die weiteren Experimente genutzt.



(a)



(b)

Abbildung 4.9.: (a) Resonanzfrequenz-  $\Delta f$  und temperaturkompensierte Resonanzfrequenzänderung  $\Delta f_{\text{TK}}$  eines Resonators mit  $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-\delta}$ -Sensorschicht bei  $370^\circ\text{C}$ . (b) Resonanzfrequenzverschiebung  $\Delta f$  für Resonatoren mit beidseitiger  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schutzschicht und ohne Metalloxid-Schicht bei  $783^\circ\text{C}$  und verschiedenen Methan-Konzentrationen.

### 4.4.2. Resonanzfrequenzverschiebungen im Leitfähigkeits-Modus

Die Auswirkungen der  $\text{CH}_4$ - und  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Konzentrationen auf die Resonanzfrequenz von Resonatoren, die im Leitfähigkeits-Modus betrieben werden und mit  $\text{SnO}_2$ - bzw.  $\text{TiO}_{2-\delta}$ -Sensorschichten versehen sind, werden in den repräsentativen Abbildungen 4.17 und 4.20 dargestellt. Zu Beginn des Unterkapitels 4.4.2 werden vorbereitend die Einkopplung der Scherwelle in den Bereich außerhalb der Elektrode, der effektiv angeregte Elektrodenradius und das Auftreten der piezoelektrischen Versteifung unterhalb der Sensorschicht diskutiert, auf deren Grundlage im Anschluss die beobachteten Resonanzfrequenzverschiebungen für Resonatoren im Leitfähigkeits-Modus beschrieben werden.

Für alle untersuchten Sensorschichten wird eine Abnahme der temperaturkompensierten Resonanzfrequenz festgestellt, wenn ein bestimmter Grenzwert der Gaskonzentration überschritten wird. Für  $\text{CH}_4$  liegt dieser beispielsweise bei  $850\text{ }^\circ\text{C}$  bei  $200\text{ ppm}_V$ . Ursache für die Verschiebungen der temperaturkompensierten Resonanzfrequenz ist eine Vergrößerung des effektiven Elektrodenradius  $r_{\text{el}}^{\text{eff}}$ . Wie sich dies auf die Resonanzfrequenz auswirkt, wird in den folgenden Unterkapiteln ausgeführt.

#### Einkopplung der Welle

Die Ausbreitung der Scherwelle ist größtenteils auf den Bereich der Elektrode beschränkt, ein geringer Anteil koppelt jedoch in den Bereich außerhalb der Elektrode ein [43]. Die Scheramplitude klingt am Rand der Elektrode exponentiell ab und die Stärke des Abfalls hängt von der Differenz der Eigenfrequenzen der Bereiche unter- und außerhalb der Elektrode ab [43, 64]. Diese ändert sich jedoch mit steigender Sensorschichtleitfähigkeit, da bei ausreichender elektrischer Anregung eine piezoelektrische Versteifung des Schermoduls auftritt. Ab welcher elektrischen Spannung Scherwellen angeregt werden, wird im Kapitel 4.4.2 diskutiert.

Durch die piezoelektrische Versteifung des Schermoduls im Bereich außerhalb der Elektrode wird dessen Eigenfrequenz ansteigen. Aus Gleichung 2.22 folgt im Allgemeinen, dass der Abklingkoeffizient  $\beta$  geringer wird und sich die Scherwelle weniger im Bereich außerhalb der Elektrode ausbreitet. Allerdings tritt ein Sonderfall auf, wenn die Elektroden so dünn (leicht) sind, dass die Eigenfrequenz unterhalb der Elektrode durch das Auftreten



der piezoelektrischen Versteifung größer ist, als die Eigenfrequenz außerhalb der Elektrode ohne Auftreten piezoelektrischer Versteifung. In diesem Fall können sich bei zunehmender piezoelektrischer Versteifung außerhalb der Elektrode die beiden Eigenfrequenzen zunächst annähern, wodurch der Abklingkoeffizient größer wird. Wie sich der Abklingkoeffizient bei zunehmenden Auftreten der piezoelektrischen Versteifung im Bereich außerhalb der Elektrode ändert, ist von der Elektrodenmasse abhängig. Abbildung 4.10 zeigt, wie die Amplitude  $u$  einer akustischen Welle mit der Resonanzfrequenz  $f_R$  im Bereich außerhalb der Elektrode abklingt. Dargestellt sind drei Situationen: 1), für dünne (leichte) Elektroden, sodass die Eigenfrequenz  $f_E^{el}$  unterhalb der Elektrode größer ist als die Eigenfrequenz  $f_E^s$  außerhalb der Elektrode ( $f_E^{el} > f_E^s$ ). 2), für den Fall dicker (schwerer) Elektroden, sodass  $f_E^{el} < f_E^s$ . 3), für  $f_E^{el} \approx f_E^s$ , wobei im Bereich außerhalb der Elektrode keine piezoelektrische Versteifung auftritt, also  $f_E^{el}(d_R, d_{el}, c_R) \approx f_E^s(d_R, \hat{c}_R)$ . Für alle drei Situationen ist zusätzlich dargestellt, wie sich die akustische Welle ohne (schwarze Linien) und mit (graue Linien) auftretender piezoelektrischer Versteifung im Bereich außerhalb der Elektrode ausbreitet. Die Berechnung ist für einen  $310 \mu\text{m}$  dicken CTGS-Resonator mit einer Dichte von  $4,577 \text{ g cm}^{-3}$  ( $\rho_{CTGS}$  bei  $600^\circ\text{C}$ ) durchgeführt. Die entsprechenden Elektrodenstärken  $d_{el}$  für die drei Situationen sind  $100 \text{ nm}$ ,  $4 \mu\text{m}$  und  $681 \text{ nm}$ .

Die Elektrodenstärke hat einen wesentlichen Einfluss auf die Ausbreitung der akustischen Welle in den Bereich außerhalb der Elektrode. Es ergeben sich für die drei dargestellten Situationen entsprechend drei unterschiedliche Konsequenzen für einen Resonator, der im Leitfähigkeits-Modus betrieben wird. Materialdämpfung bzw. akustische Verluste sind in dieser Rechnung nicht berücksichtigt. Als Kriterium für die Eindringtiefe der Welle in den Bereich außerhalb der Elektrode wird angenommen, dass diese abgeklungen ist, wenn sich die Amplitude auf 1% ihres Maximalwertes im Zentrum der Elektrode erniedrigt hat.

Für den Fall dünner Elektroden koppelt die akustische Welle besser in den Bereich außerhalb der Elektrode ein, wenn dort eine piezoelektrische Versteifung auftritt. Ohne bzw. mit Auftreten piezoelektrischer Versteifung ist die Amplitude erst nach ca.  $2,5 \text{ mm}$  bzw.  $5,9 \text{ mm}$  außerhalb der Elektrode vollständig abgeklungen. In diesem Fall verbreitert sich der effektive Elektrodenradius, wenn mit steigender Sensorschichtleitfähigkeit die elektrische Anregung und damit die piezoelektrische Versteifung zunehmen. Für den Fall dicker Elektroden ist die akustische Welle aufgrund der stark unterschiedlichen Eigenfrequenzen in den Bereichen unterhalb und außerhalb der Elektrode stark auf den Bereich unterhalb der Elektro-

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

de beschränkt. Die Amplitude ist bereits nach ca. 1 mm abgeklungen. Die piezoelektrische Versteifung in dem Bereich außerhalb der Elektrode hat für dicke (schwere) Elektroden einen sehr geringen Einfluss auf den effektiven Elektrodenradius. Im dritten Fall, wenn  $f_E^{el} \approx f_E^s$  gilt, kann sich die Welle ohne Auftreten piezoelektrischer Versteifung im Bereich außerhalb der Elektrode theoretisch ungedämpft nach außen hin ausbreiten. Dieses Ergebnis ist dem Umstand geschuldet, dass der Abklingkoeffizient  $\beta$  keine Materialdämpfung berücksichtigt und ist daher nicht zutreffend. Tritt piezoelektrische Versteifung im Bereich außerhalb der Elektrode auf, dann ist die Amplitude nach ca. 2,3 mm abgeklungen. Für einen Resonator, der im Leitfähigkeits-Modus betrieben wird, ergibt sich daraus bei steigender Sensorschichtleitfähigkeit eine scheinbare Abnahme des effektiven Elektrodenradius.

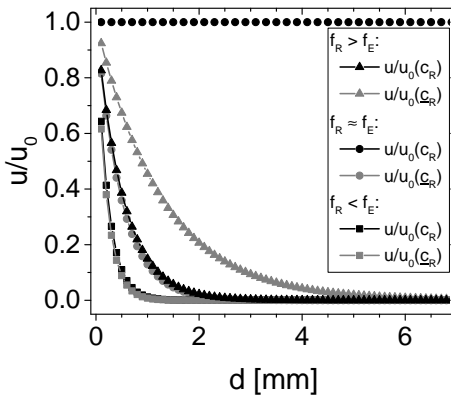


Abbildung 4.10.: Abklingen der Amplitude  $u$  im Bereich außerhalb der Elektrode. Dargestellt sind drei Situationen: 1.)  $f_R > f_E$  (dünne/leichte Elektroden), 2.)  $f_R < f_E$  (dicke/schwere Elektroden) und 3.)  $f_R \approx f_E$ . Für alle drei Fälle wird zusätzlich unterschieden, ob (schwarze Datenpunkte) oder ob keine (graue Datenpunkte) piezoelektrische Versteifung außerhalb der Elektrode auftritt.

**Effektiv elektrisch angeregter Elektrodenradius  $r_{el}^{UA}$** 

Der effektive Elektrodenradius  $r_{el}^{eff.}$  für den Stromdurchfluss durch den Resonator gibt den Bereich an, bis zu dem sich die Scherschwingungen mit der Resonanzfrequenz  $f_E^{el}$  (Eigenfrequenz unterhalb der Platin-Elektrode) in den Bereich außerhalb der Elektrode ausbreitet.  $r_{el}^{eff.}$  hängt neben der Einkopplung der Welle auch von der effektiv elektrisch angeregten Fläche bzw. dem effektiv elektrisch angeregten Elektrodenradius  $r_{el}^{UA}$  ab. Die beiden Größen  $r_{el}^{eff.}$  und  $r_{el}^{UA}$  sind nicht identisch. Dies ist zum Beispiel daran erkennbar, dass sich die Werte für den Volumenwiderstand  $R_B$  unterscheiden, abhängig davon, ob sie mit Hilfe des BvD EC aus der Impedanz in der Nähe der Resonanz oder mittels Impedanzspektroskopie im Bereich von 1 Hz bis 1 MHz bestimmt werden [70]. Ursache dafür ist das Energy-Trapping [70].

Der effektiv elektrisch angeregte Elektrodenradius  $r_{el}^{UA}$  kann über das Widerstandsnetzwerk gemäß Abbildung 2.6 und Kapitel 2.4.2 beschrieben werden und hängt von der elektrischen Anregung  $U_A$  ab. Der bisherige Ansatz, die Vergrößerung der effektiv elektrisch angeregten Elektrodenfläche über die Änderung des Volumenwiderstandes  $R_B$  zu beschreiben, schließt jedoch zum einen die notwendige Anregungsspannung  $U_A$  nicht ein, zum anderen vernachlässigt sie den Fakt, dass der Resonator in Resonanz betrieben wird und in diesem Zustand einen deutlich geringen elektrischen Widerstand (Impedanz) aufweist. Weiterhin unterscheiden sich die Eigenfrequenzen unter- und außerhalb der Elektrode, weshalb auch die Resonatorwiderstände  $R_{Res}$  im Widerstandsnetzwerk unter- und außerhalb der Elektrode ebenfalls verschieden sind. Aus physikalischer Sicht ist der Ansatz, die Vergrößerung der effektiv elektrisch angeregten Elektrodenfläche über ein Widerstandsnetzwerk und den Volumenwiderstand  $R_B$  zu beschreiben, daher unzureichend motiviert. Eine verbesserte Beschreibung ist die Betrachtung der radialen Verteilung der elektrischen Anregung  $U_A$ , da diese die Volumenscherschwingung ursächlich hervorruft. Jedoch kann unterhalb einer minimalen elektrischen Anregungsspannung  $U_{Amin}$  an den Oxid-Elektroden keine Volumenscherschwingung mehr beobachtet werden. Dies hängt einerseits vom endlichen Q-Faktor des Resonators ab. Andererseits spielt auch der Messbereich des Impedanzanalysators, mit dem die Impedanz bzw. Konduktanz in der Nähe der Resonanzfrequenz gemessen wird, für  $U_{Amin}$  eine Rolle. Die effektiv elektrisch angeregte Elektrodenfläche beschränkt sich in dieser Betrachtung auf den Bereich, in dem der Spannungsabfall in radialer Richtung der Elektrode zu Anregungsspannungen an der Elektrode größer als  $U_{Amin}$  führt. Im Folgenden

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

werden zunächst der Spannungsabfall im Widerstandsnetzwerk und im Anschluss die experimentelle Bestimmung von  $U_{A_{\min}}$  beschrieben, um im Anschluss die radiale Verteilung der Anregungsspannung und den effektiv angeregten Elektrodenradius  $r_{el}^{U_A}$  für einen LGS-Resonator zu bestimmen.

In diesem Modell wird der Spannungsabfall in radialer Richtung der Sensorschicht betrachtet, da dieser erwartungsgemäß um mehrere Größenordnungen höher ist als der innerhalb der Platin-Siebdruck-Elektrode. Dazu wird der Resonator bis zum Rand der Sensorschicht in Ringe gleicher Flächen zerlegt. Der Spannungsabfall  $U_{S_M}$  für einen Ring unterhalb der Sensorschicht wird aus dem Ohmschen Gesetz bestimmt.

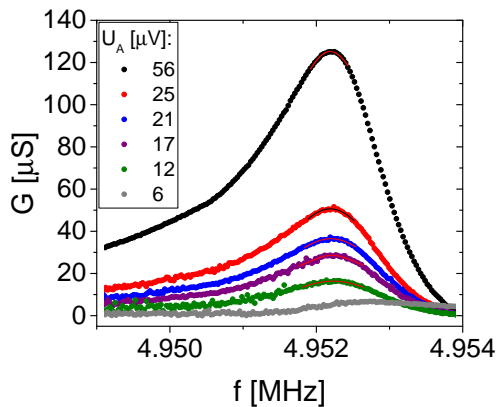
$$U_{S_M} = R_{S_M} \cdot I_{S_M} \quad (4.19)$$

Der Schichtwiderstand  $R_{S_M}$  kann mit Gleichung 2.45 berechnet werden. Der Strom  $I_{S_M}$  kann aus der Anwendung der Kirchhoffschen Gesetze (Maschen- und Knotenregel) bei bekannter Anregungsspannung  $U_0$  bestimmt werden. Es ergibt sich ein Gleichungssystem mit  $2 \cdot N + 1$  Gleichungen für  $2 \cdot N + 1$  Unbekannte ( $I_0, I_{S_1}, I_{S_2}, \dots, I_{S_N}, I_{R_1}, I_{R_2}, \dots, I_{R_N}$ ), wobei sich  $I_0$  aus der Anregungsspannung  $U_0$  und dem Gesamtwiderstand  $R$  des Widerstandsnetzwerkes ergibt.

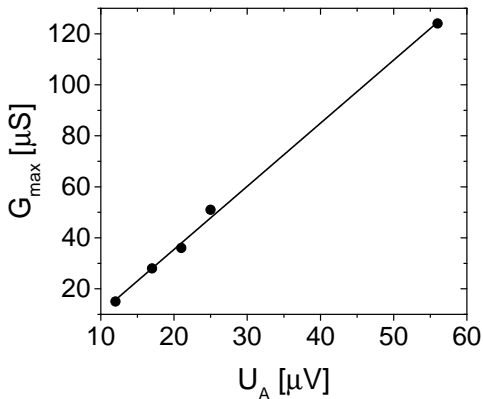
Die Resonatorwiderstände  $R_{\text{Res}}$  in Resonanz können mit dem eindimensionalen physikalischen Modell bestimmt werden. Zu diesem Zweck wird mit Gleichung 2.13 die Impedanz für die Frequenz am Konduktanz-Maximum bestimmt ( $Z(f(G_{\max}))$ ). Der Realteil dieser Impedanz wird in der Berechnung der radialen Verteilung der Anregungsspannung als  $R_{\text{Res}}$  verwendet.

Für die experimentelle Bestimmung von  $U_{A_{\min}}$  wird der Konduktanz-Peak in Abhängigkeit der Anregungsspannung  $U_A$  betrachtet, da dieser zur Auswertung der Resonanzfrequenz verwendet wird. Dazu werden an dieser Stelle die Verschiebungen der Peak-Lage und Peak-Höhe für unterschiedliche Anregungsspannungen verglichen. Als Probe wird ein Resonator verwendet, der im Leitfähigkeits-Modus beschichtet ist. Die Messung findet allerdings bei Raumtemperatur statt, sodass die Sensorschicht sehr hochohmig ist und keinen Einfluss auf den Elektrodenradius nimmt. Abbildung 4.11a zeigt die Konduktanz  $G$  in der Nähe der Resonanz für verschiedene Anregungsspannungen  $U_A$ . Es ist erkennbar, dass mit abnehmender Anregungsspannung  $U_A$  die Ausprägung des Konduktanz-Peaks abnimmt. Für  $U_A \geq 12 \mu\text{V}$  kann der Konduktanz-Peak noch mit einer Lorentz-Funktion beschrieben werden. Es wird beobachtet, dass die Reso-

nanzfrequenz  $f_R$  mit steigender Anregungsspannung tendenziell ab- und das Konduktanz-Maximum ( $G_{\max}$ ) zunimmt, siehe Abbildung 4.11b.



(a)



(b)

Abbildung 4.11.: Konduktanz  $G$  in der Nähe der Resonanzfrequenz für verschiedene Anregungsspannungen  $U_A$ . (b) Abhängigkeit der Resonanzfrequenz  $f_R$  und des Konduktanz-Maximums  $G_{\max}$  von der Anregungsspannung  $U_A$ .

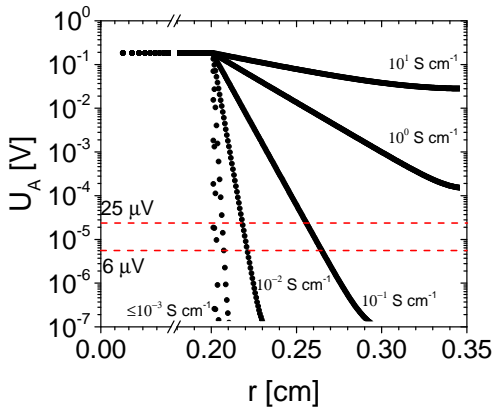
#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Die Abnahme der Resonanzfrequenz  $f_R$  beträgt für Anregungsspannungen von  $6\ \mu\text{V}$  auf bis zu  $56\ \mu\text{V}$  ca.  $-30\ \text{Hz}$ . Konträr zu dieser Beobachtung wäre für größere Anregungsspannungen eine stärkere piezoelektrische Versteifung und damit eigentlich eine Zunahme der Resonanzfrequenz erwartet worden. Für  $G_{\text{max}}$  ist die Abnahme in erster Näherung linear.

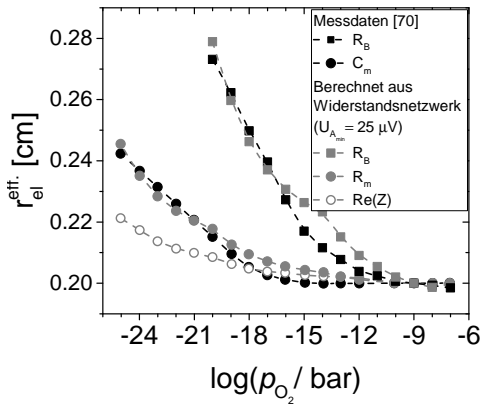
Oberhalb von  $U_A = 25\ \mu\text{V}$  bleibt die Resonanzfrequenz näherungsweise konstant, sodass die piezoelektrische Versteifung ab dieser Anregungsspannung vollständig auftreten sollte. Aus diesem Grund wird im Weiteren von einer minimalen Anregungsspannung  $U_{A_{\text{min}}} = 25\ \mu\text{V}$  ausgegangen.

Die Anregungsspannung  $U_0$ , die in den Experimenten anliegt, wird aus den Einstellungen des Netzwerkanalysators abgeleitet. Der Netzwerkanalysator gibt eine feste Leistung  $P$  von  $1\ \text{mW}$  vor. Die Spannung  $U_0$  ergibt sich aus dem Produkt von Widerstand  $R$  und Leistung  $P$  ( $U_0 = \sqrt{R \cdot P}$ ). Damit kann das Gleichungssystem für das Widerstandsnetzwerk gelöst und die effektiv elektrisch angeregte Resonatorfläche bestimmt werden.

Abbildung 4.12a zeigt die mit Hilfe des Widerstandsnetzwerkes berechnete radiale Verteilung der Anregungsspannung für verschiedene Sensorschichtleitfähigkeiten  $\sigma_S$  mit einem Elektroden- und Sensorschichtradius von  $0,20\ \text{cm}$  bzw.  $0,35\ \text{cm}$ . Als Resonatorwiderstand unterhalb und außerhalb der Elektrode wird der Realteil der Impedanz für die Frequenz am Konduktanz-Maximum angenommen und mit Hilfe des eindimensionalen physikalischen Modells berechnet. Die elektrischen Impedanzen dieser beiden Bereiche unterscheiden sich aufgrund der unterschiedlichen akustischen Impedanzen der aufgetragenen Schichten. Für die elektrische Leitfähigkeit des Resonatormaterials wird ein Wert von  $2,11 \times 10^{-6}\ \text{S cm}^{-1}$  verwendet, was dem Wert von LGS bei einer Temperatur von  $600\ ^\circ\text{C}$  entspricht [48]. Für eine Sensorschichtleitfähigkeit von  $10^{-7}\ \text{S cm}^{-1}$  beträgt der effektiv elektrisch angeregte Elektrodenradius  $0,20062\ \text{cm}$ . Für Sensorschichtleitfähigkeiten von ca.  $10^{-3}\ \text{S cm}^{-1}$  bis ca.  $1\ \text{S cm}^{-1}$  ist der Einfluss auf den elektrisch angeregten Elektrodenradius am stärksten. Ab ca.  $1\ \text{S cm}^{-1}$  ist der komplette Bereich unterhalb der Sensorschicht zu Scherschwingungen angeregt. Für größere Sensorschichtleitfähigkeiten sind die elektrischen Leitfähigkeiten der Sensorschicht und des Elektrodenmaterials in der selben Größenordnung. Die für das Widerstandsnetzwerk getroffene Annahme, dass  $R_{\text{Pt}} = 0\ \Omega$  gilt, ist dann nicht mehr plausibel.



(a)



(b)

Abbildung 4.12.: (a) Radiale Verteilung der Anregungsspannung über der Resonatorfläche (berechnet). (b) Änderung des effektiv elektrisch angeregten Elektrodenradius in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes. Die schwarzen Datenpunkte sind Messwerte aus [70]. Die grauen Datenpunkte sind mit Hilfe des Widerstandsnetzwerkes berechnet. Zum einen für den Fall, dass der Resonatorwiderstand dem ohmschen Widerstand  $R_m$  ( $\sim C_m^{-1}$ ) des BvD entspricht (runde, graue Symbole), zum anderen für den Fall, dass der Resonatorwiderstand dem Volumenwiderstand  $R_B$  entspricht (quadratische, graue Symbole). Zusätzlich ist die Situation dargestellt, dass der Resonatorwiderstand dem Realteil der Impedanz für die Frequenz am Konduktanz-Maximum entspricht (offene Symbole).

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Der effektive Elektrodenradius  $r_{\text{el}}^{\text{eff}}$  und der effektiv elektrisch angeregte Elektrodenradius  $r_{\text{el}}^{\text{UA}}$  können aus den elektrischen Bauteilen des BvD EC bestimmt werden [70]. In Abbildung 4.12b sind Messdaten nach [70] mit den Berechnungsergebnissen für  $r_{\text{el}}^{\text{eff}}$  mit Hilfe des Widerstandsnetzwerkes dargestellt. Darin sind der effektive Elektrodenradius  $r_{\text{el}}^{\text{eff}}$  der Kapazität  $C_m$  des akustischen Arms und des Volumenwiderstands  $R_B$  vom statischen Arm des BvD in Abhängigkeit des  $p_{\text{O}_2}$  dargestellt. Diese unterscheiden sich aufgrund des Energy-Trappings. In der Abbildung werden Messdaten aus [70] verwendet (schwarze Symbole) und mit berechneten Werten aus dem Widerstandsnetzwerk verglichen (graue Symbole). Bei der Berechnung der effektiven Elektrodenradien  $r_{\text{el}}^{\text{eff}}$  der einzelnen Bauteile werden verschiedene Resonatorwiderstände  $R_{\text{Res}}$  verwendet. Um  $r_{\text{el}}^{\text{eff}}$  der Kapazität  $C_m$  zu berechnen, wird  $R_{\text{Res}} = R_m$  angenommen, weil in Resonanz der ohmsche Widerstand im Wesentlichen durch  $R_m$  bestimmt wird [4] und dieser durch  $C_m$  ausgedrückt werden kann ( $R_m = \eta_{\text{R}}/c_{\text{R}} \cdot C_m$ ) [4, 70]. Für den Volumenwiderstand wird  $R_{\text{Res}} = R_B$  verwendet. In allen Berechnungen wird berücksichtigt, dass sich die Resonatorwiderstände  $R_{\text{Res}}$  bei einer gegebenen Anregungsfrequenz unter- und außerhalb der Elektrode unterscheiden, da die Eigenfrequenzen dieser Bereiche verschieden sind. Die Messdaten aus [70] und die berechneten Werte zeigen insgesamt eine gute Übereinstimmung. Die leichten Abweichungen, insbesondere bei hohen  $p_{\text{O}_2}$ , werden möglicherweise durch Streuungen der elektrischen Leitfähigkeit von verschiedenen  $\text{TiO}_{2-\delta}$ -Schichten verursacht. Für die betrachtete Messung kann der effektiv elektrisch angeregte Elektrodenradius des verwendeten LGS-Resonators daher gut mit Hilfe des Widerstandsnetzwerkes beschrieben werden.

In [70] wird angegeben, dass die Resonanzfrequenzverschiebung des LGS-Resonators am besten durch den effektiven Elektrodenradius der Kapazität  $C_m$  wiedergegeben wird. Eine mögliche Erklärung dafür ist die bereits oben genannte Begründung, dass in Resonanz näherungsweise  $R_{\text{Res}} = R_m \sim C_m^{-1}$  gilt. Diese Näherung kann jedoch verbessert werden, indem der Volumenwiderstand des Resonators in Resonanz mit betrachtet wird. Aus diesem Grund ist in Abbildung 4.12b zusätzlich die Situation dargestellt, dass der Resonatorwiderstand  $R_{\text{Res}}$  dem Realteil der Impedanz für die Frequenz am Konduktanz-Maximum entspricht (offene Symbole), also  $R_{\text{Res}} = \text{Re}(Z(f(G_{\text{max}})))$ . Dieser wird mit Hilfe des eindimensionalen physikalischen Modells (Gleichung 2.13) bestimmt. Der Verlauf von  $r_{\text{el}}^{\text{eff}}$ , für diese Situation, liegt unterhalb von  $r_{\text{el}}^{\text{eff}}$  von  $C_m$ . Resonanzfrequenzverschiebungen, die sich für diese beiden Situationen ergeben, sind in Abbildung 4.13 dargestellt. Die Abbildung beinhaltet zusätzlich Messda-



ten aus [70]. Resonanzfrequenzverschiebungen, die sich aus dem effektiven Elektrodenradius von  $C_m$  ergeben, zeigen Abweichungen, besonders für  $p_{\text{O}_2} > 10^{-18}$  bar und  $p_{\text{O}_2} < 10^{-20}$  bar (siehe auch [70]). Die Resonanzfrequenzverschiebungen, die dagegen mit Hilfe des Widerstandsnetzwerkes für  $R_{\text{Res}} = \text{Re}(Z(f(G_{\text{max}})))$  berechnet werden, geben den Verlauf der Messdaten besser wieder.

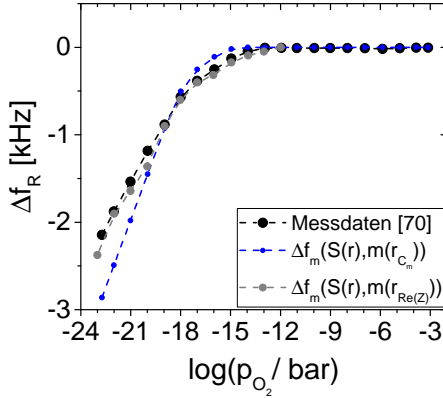


Abbildung 4.13.: Resonanzfrequenzverschiebung für einen LGS-Resonator mit  $\text{TiO}_{2-\delta}$ -Sensorschicht bei  $600^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit des  $p_{\text{O}_2}$ . Dargestellt sind Messdaten aus [70] (schwarze Symbole) und berechnete Resonanzfrequenzverschiebungen, die sich aus den effektiven Elektrodenradien der Kapazität des akustischen Arms  $C_m$  und aus dem Widerstandsnetzwerk ergeben. Für Letzteres werden die Elektrodenradien der offenen Symbole aus Abbildung 4.12b verwendet.

### Abschätzung des Einflusses der piezoelektrischen Versteifung im Bereich außerhalb der Elektrode mit einem mechanischen Ersatzschaltbild

Mit steigender Sensorschichtleitfähigkeit nimmt die elektrische Anregung im Bereich außerhalb der Elektrode zu, sodass auch dieser zu Scherschwingungen angeregt wird. Bisher wurde die Auswirkung dieses Einflusses auf die Resonanzfrequenz noch nicht betrachtet, weshalb er auf Basis des mechanischen Ersatzschaltbildes, siehe Kapitel 2.3.3, grob abgeschätzt wird. Im Rahmen eines einfachen Modells werden die schwingenden Bereiche unter- und außerhalb der Elektrode als zwei gekoppelte Oszillatoren mit verschiedenen Massen, Feder- und Dämpfungskonstanten betrachtet. Auch die Dämpfungskonstanten unterscheiden sich, da diese nach Gleichung 2.20 von der Resonatorfläche abhängen. Die Eigenfrequenzen der Oszillatoren unterscheiden sich ebenfalls. Das mechanische Ersatzschaltbild eines piezoelektrischen Resonators wird dementsprechend so erweitert, dass zwei mechanische Resonatoren über eine Parallelschaltung aus Feder und Dämpfer verbunden sind. Abbildung 4.14 zeigt das erweiterte mechanische Ersatzschaltbild. Die Federkonstanten  $\kappa_1$ ,  $\kappa_{12}$  und  $\kappa_2$ , Dämpfungskonstanten  $\xi_1$ ,  $\xi_{12}$  und  $\xi_2$  sowie Massen  $m_1$  und  $m_2$  können mit den Gleichungen 2.19, 2.20 und 2.18 berechnet werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass sich die geometrischen Abmessungen und das Schermodul für die verschiedenen Ersatzschaltbildelemente unterscheiden. Tabelle 4.3 fasst die verwendeten Materialparameter zur Bestimmung der Ersatzschaltbildelemente zusammen. Die effektiv elektrisch angeregte Resonatorfläche außerhalb der Elektrode  $A_R^{UA}$  beschreibt die Resonatorfläche des Oszillators mit der Masse  $m_2$ . Der effektive Elektrodenradius  $r_{el}^{eff.}$  beschreibt die Fläche des Oszillators mit der Masse  $m_1$ .

Die Massen  $m_1$  und  $m_2$  werden durch die periodischen Kräfte  $F_1$  und  $F_2$  zu Schwingungen angeregt. In den Gleichungen 4.20 und 4.21 sind die Bewegungsgleichungen der Massen  $m_1$  und  $m_2$  zusammengefasst [115].  $u_1$  und  $u_2$  sind die Auslenkungen der Massen  $m_1$  bzw.  $m_2$ .

$$m_1 \cdot \ddot{u}_1 + (\xi_1 + \xi_{12}) \cdot \dot{u}_1 - \xi_{12} \cdot \dot{u}_2 + (\kappa_1 + \kappa_{12}) \cdot u_1 - \kappa_{12} \cdot u_2 = F_1 \quad (4.20)$$

$$m_2 \cdot \ddot{u}_2 + (\xi_2 + \xi_{12}) \cdot \dot{u}_2 - \xi_{12} \cdot \dot{u}_1 + (\kappa_2 + \kappa_{12}) \cdot u_2 - \kappa_{12} \cdot u_1 = F_2. \quad (4.21)$$

#### 4.4. Resonanzfrequenzverschiebungen in $\text{CH}_4$ und $\text{C}_2\text{H}_4$ -Atmosphären

Die Bewegungsgleichungen können mit dem Ansatz  $u_i = u_{i0} \cdot \exp(i \cdot \omega \cdot t)$  gelöst werden, wobei von einer cosinusförmigen Anregungskraft  $F_1 = F_{10} \cdot \cos(\omega \cdot t)$  ausgegangen wird [115]. Zwischen den Anregungskräften  $F_1$  und der Schwingung der Massen  $m_1$  und  $m_2$  besteht eine Phasenverschiebung. In dieser Arbeit interessiert, wie sich die Ersatzschaltbildparameter auf die Lage der Resonanzfrequenz auswirken. Die Lösungen beschränken sich daher auf die Frequenzabhängigkeit der Amplituden der Scherschwingung der Massen  $m_1$  und  $m_2$ . Die Frequenz, bei der die Schwingungsamplitude von  $m_1$  maximal wird, wird als Resonanzfrequenz des gekoppelten Systems betrachtet. Es sei darauf hingewiesen, dass in dieser Betrachtung die Kräfte  $F_1$  und  $F_2$  keinen, die Dämpfungskonstanten einen vernachlässigbaren und die Kopplungskonstante  $\kappa_{12}$  ebenfalls keinen Einfluss auf die Lage der Resonanzfrequenz der Masse  $m_1$  haben [115].

Die Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit der Sensorschicht hat zwei Auswirkungen. Zum einen erhöht sich die elektrische Anregung außerhalb der Elektrode, wodurch sich das Schermodul in diesem Bereich piezoelektrisch versteift. Zum anderen vergrößert sich die elektrisch angeregte Resonatorfläche für die Masse  $m_2$ , sodass sich im Rahmen des mechanischen Ersatzschaltbildes die Ersatzschaltbildparameter, also die Federkonstante  $\kappa_2$ , die Dämpfungskonstante  $\xi_2$  und die Masse  $m_2$ , erhöhen.

Abbildung 4.15a zeigt die Amplitude der Schwingung der Masse unterhalb der Elektrode ( $m_1$ ) in Abhängigkeit der Anregungsfrequenz für zwei verschiedene effektive Elektrodenradien. Erstens für  $r_{\text{el}}^{\text{UA}} = r_{\text{el}} = 0,20 \text{ cm}$  und zweitens für einen erhöhten effektiven Elektrodenradius von  $r_{\text{el}}^{\text{UA}} = 0,27 \text{ cm}$ .

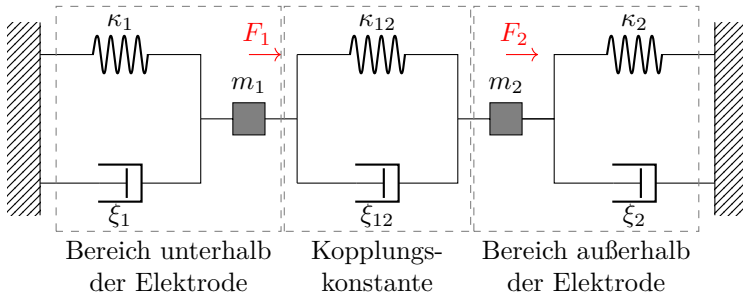


Abbildung 4.14.: Erweitertes mechanisches Ersatzschaltbild für einen piezoelektrischen Resonator im Leitfähigkeits-Modus.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.3.: Verwendete Materialkonstanten zur Bestimmung der Ersatzschaltbildparameter  $\kappa_1$ ,  $\kappa_{12}$ ,  $\kappa_2$ ,  $\xi_1$ ,  $\xi_{12}$ ,  $\xi_2$ ,  $m_1$  und  $m_2$ . Außerdem gilt  $d_R^{\text{eff.}} = d_R + d_{\text{el}} \cdot \frac{\rho_{\text{el}}}{\rho_R}$

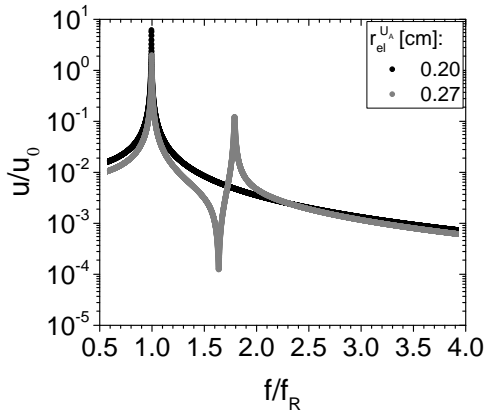
| Konstante  | $\kappa_1$          | $\kappa_{12}$     | $\kappa_2$                   | $\xi_1$           | $\xi_{12}$        | $\xi_2$                      | $m_1$               | $m_2$ |
|------------|---------------------|-------------------|------------------------------|-------------------|-------------------|------------------------------|---------------------|-------|
| Dicke      | $d_R^{\text{eff.}}$ | $d_R$             | $d_R$                        | -                 | -                 | -                            | $d_R^{\text{eff.}}$ | $d_R$ |
| Schermodul | $\underline{c}_R$   | $\underline{c}_R$ | $\hat{c}_R, \underline{c}_R$ | $\underline{c}_R$ | $\underline{c}_R$ | $\hat{c}_R, \underline{c}_R$ | -                   | -     |

Für die Berechnung werden die Materialkonstanten  $c_R$ ,  $\varepsilon_R$ ,  $e_R$ ,  $\rho_R$  und  $\sigma_R$  von LGS für 600 °C, eine Resonator- bzw. Elektrodendicke von 275  $\mu\text{m}$  und 400 nm sowie eine Elektrodendichte von 21,5 g  $\text{cm}^{-3}$  verwendet. Die Anregungsspannung  $U_A$  im Bereich der Elektrode beträgt 0,184 V. Die Berechnung berücksichtigt den Fall, dass im Bereich außerhalb der Elektrode eine piezoelektrische Versteifung vorliegt. Die Amplitude der Schwingung beträgt im Resonanzfall ca. 0,26 nm, was in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten von 0,15 nm für 5,04 MHz-LGS-Resonatoren ist [66]. Die Zahlenwerte, die sich für die Berechnung der Ersatzschaltbildparameter von Abbildung 4.15a ergeben, sind in Tabelle E.1 zusammengefasst. Für die Resonanzfrequenz ist eine geringe, positive Verschiebung erkennbar. Zudem bilden sich ein Antiresonanzpeak bei ca.  $1,63 \cdot f_R$  und ein zweiter Resonanzpeak bei ca.  $1,79 \cdot f_R$  aus. Die Amplitude dieser Peaks ist stark von der Dämpfung und der Masse  $m_2$  abhängig. Sie sind im dargestellten Bereich nicht immer sichtbar. Da in den Experimenten die Verschiebung der Resonanzfrequenz ausgewertet wird, liegt der Fokus der weiteren Diskussion auf eben dieser.

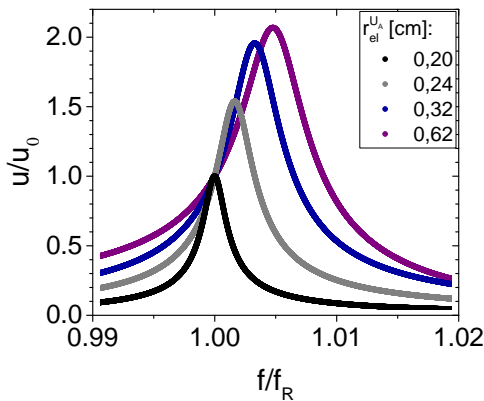
Der Einfluss der Vergrößerung des effektiv elektrisch angeregten Elektrodennradius  $r_{\text{el}}^{U_A}$  ist in den Abbildungen 4.15b und 4.16a für den Fall mit piezoelektrischer Versteifung der Federkonstanten  $\kappa_2$  dargestellt. Zur Bestimmung der Resonanzfrequenz des gekoppelten Systems wird eine Lorentz-Funktion, siehe Gleichung 2.12, in einem Bereich von ca.  $\pm 1$  kHz um das Maximum an die Amplituden angepasst. Das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  der Fits beträgt nahezu 1, was die Verwendung von Gleichung 2.12 zur Bestimmung der Resonanzfrequenz rechtfertigt.

Die Resonanzfrequenz des gekoppelten Systems wird beeinflusst von der Lage der Eigenfrequenz des Oszillators, der den Bereich außerhalb der Elektrode beschreibt. In den Abbildungen 4.15b und 4.16a ist der Fall dargestellt, dass die Eigenfrequenz des Bereichs außerhalb der Elektrode,  $f_E^s$ , größer ist als die Eigenfrequenz des Bereichs unterhalb der Elektrode,  $f_E^{\text{el}}$ . Dieser Fall trifft auf die meisten der verwendeten Resonatoren

zu, da die aufgebrachten Siebdruck-Elektroden die Eigenfrequenz stark absenken. Die Resonanzfrequenz des gekoppelten Systems,  $f_R$ , liegt erwartungsgemäß zwischen den Eigenfrequenzen  $f_E^{\text{el}}$  und  $f_E^{\text{s}}$  und verschiebt



(a)



(b)

Abbildung 4.15.: (a) Normierte Amplitude der Scherwelle der Masse unterhalb der Elektrode ( $m_1$ ) in Abhängigkeit der Anregungsfrequenz  $f$ . (b) Normierte Amplitude in der Nähe der (ersten) Resonanz für verschiedene effektive Elektrodenradien  $r_{\text{el}}^{\text{eff.}}$ .

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

sich mit steigendem, effektiven Elektrodenradius in Richtung  $f_E^s$ . Dabei erhöhen sich in dem dargestellten Fall die Amplitude  $u$  und Halbwertsbreite des Resonanzpeaks. Für sehr große effektive Elektrodenradien von ca. 0,8 cm erreicht  $f_R$  scheinbar einen Sättigungswert, der etwas geringer ist als  $f_E^s$ .

Effektive Elektrodenradien, die in den Experimenten beobachtet werden, sind jedoch deutlich geringer. Aufgrund der Abmessungen der verwendeten Resonator-, Elektroden- und Sensorschichtdurchmesser sind effektive Elektrodenradien von maximal 0,35 cm möglich. Für einen Elektroden- und Sensorschichtradius von 0,20 cm bzw. 0,35 cm wird bei leitfähiger Sensorschicht zum Beispiel ein effektiver Elektrodenradius von maximal ca. 0,208 cm beobachtet [70] (siehe auch vorheriges Kapitel 4.4.2). Neben der Zunahme des effektiven Elektrodenradius haben zwei weitere Effekte einen signifikanten Einfluss auf die Resonanzfrequenz des gekoppelten Systems. Zum einen bewirkt die Zunahme der Scheramplitude im Bereich außerhalb der Elektrode, dass sich die radiale Verteilung der Massensensitivität ändert. Aufgrund der inhomogenen Massenverteilung bei einem verbreiterten Elektrodenradius wirkt sich die Masse der Elektrode stärker auf die Scherschwingung aus. Dadurch erhöht sich die Masse  $m_1$  scheinbar und die Eigenfrequenz  $f_E^{el}$  nimmt ab. Zum anderen ändert sich der effektive elektromechanische Kopplungsfaktor  $k_{eff}^2$ , wodurch sich die Federkonstante  $\kappa_2$  ändert.

Für einen 5 MHz-LGS-Resonator mit  $TiO_{2-\delta}$ -Sensorschicht kann mit Hilfe der Daten für  $C_B$ ,  $C_m$  aus [70] und Gleichung 2.50 eine Zunahme von  $k_{eff}^2$  mit sinkendem  $p_{O_2}$  und damit steigender elektrischer Leitfähigkeit der  $TiO_{2-\delta}$ -Sensorschicht bestimmt werden. Bei der Nutzung von Gleichung 2.50 muss berücksichtigt werden, dass diese für das Layout im Leitfähigkeits-Modus modifiziert werden muss. Bei der Herleitung von Gleichung 2.50 wird davon ausgegangen, dass die Querschnittsflächen der Kondensatoren des akustischen und statischen Arms im BvD EC identisch sind [87]. Im Leitfähigkeits-Modus unterscheiden sich die Querschnittsflächen jedoch. Der effektive elektromechanische Kopplungsfaktor wird daher angenommen als

$$k_{eff}^2 = \frac{(N \cdot \pi)^2}{8} \cdot \frac{C_B}{C_m} \cdot \frac{A_{C_m}}{A_{C_B}} \quad (4.22)$$

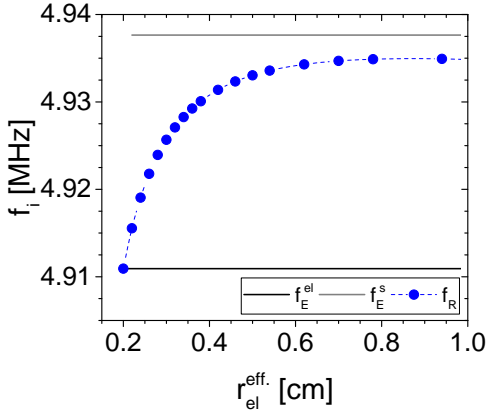
mit den Querschnittsflächen  $A_{C_m}$  und  $A_{C_B}$  der Kondensatoren des akustischen bzw. statischen Arms. Eine Zunahme des elektromechanischen Kopplungsfaktors  $k_{eff}^2$  für den Bereich außerhalb der Elektrode bewirkt eine Zunahme der Federkonstanten  $\kappa_2$  in diesem Bereich und damit auch

der Eigenfrequenz  $f_E^s$  und der Resonanzfrequenz  $f_R$  des gekoppelten Systems. Mit den Resonatorparametern der Probe aus [70] und den Änderungen der Resonatoreigenschaften (ca. 5 MHz-LGS-Resonator, Resonatordicke 275  $\mu\text{m}$ , Elektrodenradius 0,20 cm, Elektrodendicke 400 nm,  $TiO_{2-\delta}$ -Sensorschichtradius 0,35 cm,  $TiO_{2-\delta}$ -Sensorschichtdicke 50 nm) wird beispielhaft die Verschiebung der Resonanzfrequenz des gekoppelten Systems bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.16b für zwei Situationen dargestellt. Erstens ohne (offene Symbole) und zweitens mit (geschlossene Symbole) Berücksichtigung der scheinbaren Massenzunahme der Elektrode. Diese wird additiv auf die Masse  $m_1$  aufgeschlagen, in dem diese mit Hilfe von Gleichung 2.31 und den Elektrodenradius sowie dem effektiven Elektrodenradius als Integrationsgrenzen berechnet wird.

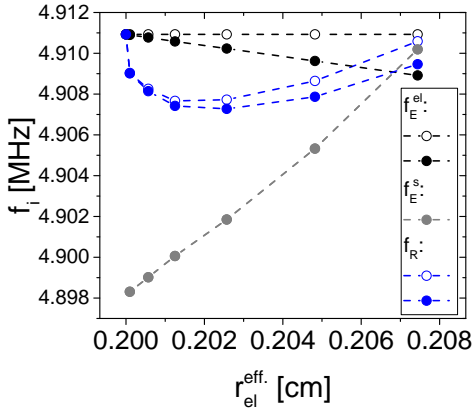
Im ersten Fall ist  $f_E^{el}$  konstant und im zweiten Fall nimmt  $f_E^{el}$  mit steigendem effektiven Elektrodenradius ab. Für beide Fälle steigt  $f_E^s$ , weil sich mit steigender Sensorschichtleitfähigkeit die elektrische Anregung und damit  $k_{eff}^2$  erhöht. Die Resonanzfrequenz  $f_R$  des gekoppelten Systems liegt stets zwischen  $f_E^s$  und  $f_E^{el}$ . Für die verwendeten Resonatorparameter wirkt sich bei geringem effektiven Elektrodenradien  $r_{el}^{eff}$  die Zunahme von  $\kappa_2$  im Zuge der piezoelektrischen Versteifung des Bereichs außerhalb der Elektrode deutlich stärker auf  $f_R$  aus, als die scheinbare Massenzunahme. Bis zu einem effektiven Elektrodenradius  $r_{el}^{eff}$  von ca. 0,2005 cm ist die Berücksichtigung der scheinbaren Massenzunahme der Elektrode vernachlässigbar. Für steigende  $r_{el}^{eff}$  ist  $f_R$  bei Berücksichtigung der scheinbaren Massenzunahme der Elektrode etwas geringer. Bis zu einem  $r_{el}^{eff}$  von ca. 0,203 cm nimmt  $f_R$  ab. Steigt  $r_{el}^{eff}$  weiter, nimmt  $f_R$  wieder etwas zu.

Die Resonanzfrequenz des gekoppelten Systems  $f_R$  und die Eigenfrequenz außerhalb der Elektrode  $f_E^s$  nähern sich mit steigendem  $r_{el}^{eff}$  an. Die Einkopplung der Welle in den Bereich außerhalb der Elektrode wird dadurch besser, d.h. der Abklingkoeffizient  $\beta$  wird geringer. Bei Berücksichtigung der scheinbaren Massenzunahme der Elektrode schneiden sich  $f_R$  und  $f_E^s$  bei ca. 0,207 cm. An diesem Punkt sollte die Einkopplung am stärksten sein. Für größere  $r_{el}^{eff}$  wird die Einkopplung wieder schlechter. Bezogen auf einen Referenzzustand mit einem effektiven Elektrodenradius von 0,2 cm ergeben sich Resonanzfrequenzverschiebungen von maximal ca.  $-3,65$  kHz. Die Größenordnung stimmt mit den beobachteten Messergebnissen überein, ist jedoch etwas zu groß [70]. Eine mögliche Ursache dafür könnte sein, dass die Einkopplung der Welle in den Bereich außerhalb der Elektrode noch nicht adäquat berücksichtigt wird. In diesem Punkt besteht Forschungsbedarf, um das Modell weiter zu verbessern.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



(a)



(b)

Abbildung 4.16.: (a) Eigenfrequenzen der Bereiche unter- ( $f_E^{el}$ , schwarze Linie) und außerhalb der Elektrode ( $f_E^s$ , graue Linie) sowie die Resonanzfrequenz des gekoppelten Systems ( $f_R$ , blaue Symbole) in Abhängigkeit des effektiven Elektrodenradius  $r_{el}^{eff}$ . Ab ca.  $r_{el}^{eff} = 0,8$  cm ändert sich  $f_R$  scheinbar nicht mehr und bleibt kleiner als  $f_E^s$ . (b) Dargestellt sind die Änderungen von  $f_E^{el}$  (schwarze Symbole),  $f_E^s$  (graue Symbole) und der Frequenz des gekoppelten Systems  $f_R$  (blaue Symbole) in Abhängigkeit des effektiven Elektrodenradius  $r_{el}^{eff}$  für einen 5 MHz-LGS-Resonator aus [70].



### Beobachtete Resonanzfrequenzverschiebung

Um die Ursachen für die beobachteten Resonanzfrequenzverschiebungen zu diskutieren, werden die Effekte der inhomogenen Massenverteilung und der piezoelektrischen Versteifung unabhängig voneinander betrachtet. Die Resonanzfrequenzverschiebung aufgrund der veränderten radialen Massensensitivität  $S_m$  und der Masse  $m$  werden mit den Gleichungen 2.28, 2.29, 2.30, 2.31 und 2.32 bestimmt. Für die Auswirkungen der Anregung von Scherschwingungen im Zusammenhang mit dem Auftreten der piezoelektrischen Versteifung im Bereich außerhalb der Elektrode, wird im Weiteren der Extremfall diskutiert, dass im Bereich der Elektrode eine ( $f_R(c_R)$ ) und im Bereich der Sensorschicht keine piezoelektrische Versteifung ( $f_R(c_R)$ ) stattfinden. Beide Effekte könnten auftreten. A priori ist jedoch nicht bekannt, wie stark sich die Effekte unter den jeweiligen Messbedingungen auf die Resonanzfrequenz auswirken.

**SnO<sub>2</sub>-Sensorschicht bei 600 °C** Abbildung 4.17a zeigt die Resonanzfrequenzverschiebung  $\Delta f_{\text{TK}}$  für eine SnO<sub>2</sub>-Sensorschicht bei 600 °C. Als Referenzzustand wird eine Argon-Atmosphäre herangezogen. Für eine CH<sub>4</sub>-Konzentration von 50 ppm<sub>V</sub> wird eine  $\Delta f_{\text{TK}}$  von ca. -250 Hz beobachtet. Bevor die Konzentration auf 100 ppm<sub>V</sub> erhöht wird, erreicht  $\Delta f_{\text{TK}}$  keinen stationären Zustand. Bis 1500 ppm<sub>V</sub> wird eine stetige Abnahme von  $\Delta f_{\text{TK}}$  beobachtet. Wird die Konzentration von 1500 ppm<sub>V</sub> auf 3000<sub>V</sub> erhöht, erniedrigt sich  $\Delta f_{\text{TK}}$  sprunghaft von ca. -1200 Hz auf ca. -1750 Hz. Für größere CH<sub>4</sub>-Konzentrationen von bis zu 10 000 ppm<sub>V</sub> wird keine weitere Änderung von  $\Delta f_{\text{TK}}$  festgestellt. Nachdem kein CH<sub>4</sub> mehr in den Ofen eingeleitet wird, nimmt  $\Delta f_{\text{TK}}$  wieder ab. Dabei erreicht  $\Delta f_{\text{TK}}$  in den ersten 2 h einen Wert von ca. -750 Hz. Auch nach weiteren ca. 12 h ist die Resonanzfrequenz noch nicht konstant (nicht mehr in Abbildung 4.17a dargestellt). Die Resonanzfrequenzverschiebung  $\Delta f_{\text{TK}}$  beträgt dann immer noch -500 Hz. In Abbildung 4.18a sind die stationären Werte für die Resonanzfrequenzverschiebungen  $\Delta f_{\text{TK}}$  des Resonators mit SnO<sub>2</sub>-Sensorschicht in Abhängigkeit der CH<sub>4</sub>-Konzentration dargestellt. Mit steigender CH<sub>4</sub>-Konzentration nimmt die elektrische Leitfähigkeit der SnO<sub>2</sub>-Sensorschicht zu, weshalb zunächst die elektrischen Eigenschaften von dünnen SnO<sub>2</sub>-Schichten diskutiert werden sollen.

Üblicherweise werden Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit von dünnen SnO<sub>2</sub>-Schichten, wie sie in der Gassensorik zum Einsatz kommen, durch die Adsorption von Sauerstoffionen an der Oberfläche hervorgerufen [93]. Für SnO<sub>2</sub> ist jedoch bereits ab Temperaturen von 400 °C

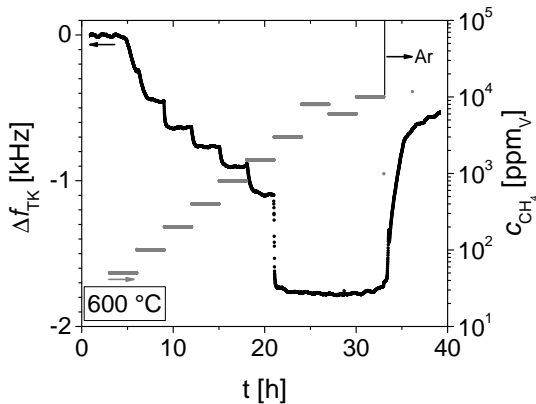
der oberflächlich gebundene Sauerstoff grÖßtenteils desorbiert [93], weshalb keine Änderungen der elektrischen Eigenschaften durch Oberflächen- oder Korngrenzeneffekte erwartet werden können. Weiterhin können Einflüsse von gravimetrischen Effekten durch Stöchiometrieänderungen der SnO<sub>2</sub>-Sensorschicht vernachlässigt werden. Bei 600 °C liegt der Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck für die Reduktion zu metallischem Zinn bei ca. 10<sup>-16</sup> bar, was um 16 Größenordnungen über dem Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck von TiO<sub>2-δ</sub> liegt [116]. Dieser  $p_{\text{O}_2}$  kann bei den durchgeführten Experimenten unterschritten werden. Für Volumenmaterialien sind für Temperaturen bis 1200 °C Sauerstoff-Nichtstöchiometrien  $\delta$  in SnO<sub>2-δ</sub> im Bereich von 0,0001 bis 0,0006 dokumentiert [117, 118], die deutlich unterhalb der Auflösungsgrenze des verwendeten Resonators liegen. Die Sauerstoff-Nichtstöchiometrie hat jedoch einen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit [92]. Die beobachteten Resonanzfrequenzverschiebungen werden daher wahrscheinlich durch die Zunahme der Volumenleitfähigkeit von SnO<sub>2</sub> hervorgerufen. Bei der Reduktion von SnO<sub>2</sub> erhöht sich die Ladungsträgerkonzentration der Elektronen, wodurch die elektrische Leitfähigkeit zunimmt [118].

Für die verwendete Probe ist die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{SnO}_2}$  von der CH<sub>4</sub>-Konzentration bzw. des  $p_{\text{O}_2}$  unbekannt, weshalb die Zunahme des Elektrodendurchmessers bzw. die Resonanzfrequenzverschiebung nicht mit Hilfe des Widerstandsnetzwerkes abgeschätzt werden kann.

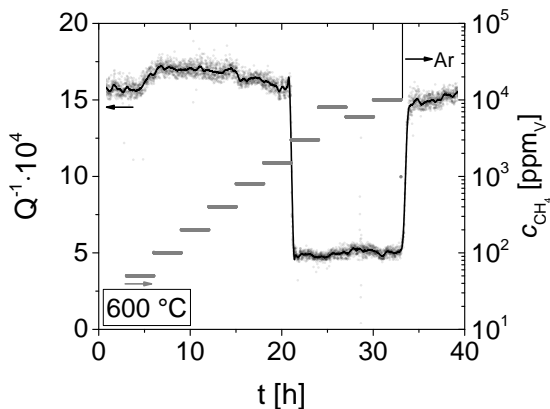
Alternativ wird die Resonanzfrequenzverschiebung mit einer Potenzfunktion der Form

$$y = a + b \cdot x^{1/2} \quad (4.23)$$

gefittet, um zu prüfen, ob ein wurzelförmiger Verlauf für die Resonanzfrequenzverschiebung vorliegt, siehe Abbildung 4.18a, wie er für TiO<sub>2-δ</sub>-Schichten bei 600 °C beobachtet wurde [70]. Dies würde auf eine Änderung der Resonanzfrequenz aufgrund einer Änderung der radialen Verteilung der Massenempfindlichkeit des Resonators hindeuten [70]. Für den Fit der Messdaten mit Gleichung 4.23 wird die Software ORIGIN genutzt, die einen Levenberg-Marquardt-Algorithmus zur Anpassung verwendet.



(a)

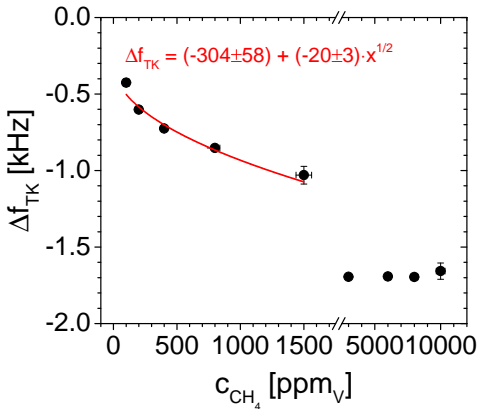


(b)

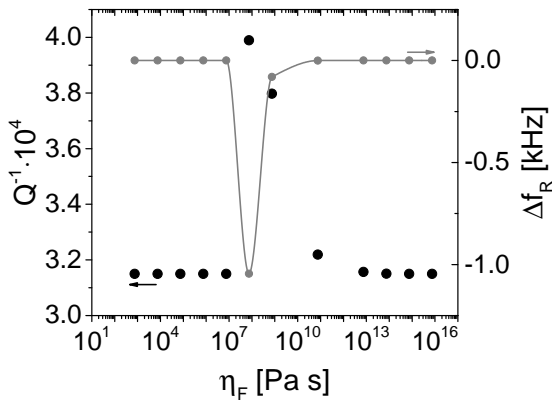
Abbildung 4.17.: Änderung der temperaturkompensierten Resonanzfrequenz  $\Delta f_{\text{TK}}$  (a) und des Q-Faktors (b) eines Resonators mit  $\text{SnO}_2$ -Sensorschicht bei Variation der Methankonzentration ( $600\text{ }^\circ\text{C}$ ). Die Sensorschicht (Durchmesser  $0,4\text{ cm}$ ) überlappt die Elektrode des Resonators (Durchmesser  $0,7\text{ cm}$ ), sodass eine Steigerung der Leitfähigkeit von  $\text{SnO}_2$  zu einer Verbreiterung der Elektrodenfläche und damit zu einer Absenkung der Resonanzfrequenz führt.

Das Modell beschreibt die Messdaten gut und stimmt unter Berücksichtigung der Fehlerbalken im ausgewerteten Bereich von ca. 100 ppm<sub>V</sub> bis 1500 ppm<sub>V</sub> mit den Messdaten überein, siehe Abbildung 4.18a. Auch das Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ ) der Potenz-Funktion 4.23 untermauert mit einem Wert von über 0,93 einen wurzelförmigen Zusammenhang von  $\Delta f_{\text{TK}}$  und der CH<sub>4</sub>-Konzentration.

Für eine CH<sub>4</sub>-Konzentration von 3000 ppm<sub>V</sub> wird im Vergleich zu den geringeren Konzentrationen ein unerwartet hoher  $\Delta f_{\text{TK}}$  beobachtet. Für noch größere Konzentrationen bleibt  $\Delta f_{\text{TK}}$  nahezu konstant. Der Sprung bei 3000 ppm<sub>V</sub> könnte im Zuge einer Phasenumwandlung von SnO<sub>2</sub> hin zu einer Verbindung mit einem unterstöchiometrischen Sn-O-Verhältnis bei niedrigen  $p_{\text{O}_2}$  erklärt werden, wie es zum Beispiel in [72] und [18] beschrieben wird. Die CH<sub>4</sub>-Konzentration von 3000 ppm<sub>V</sub> könnte den  $p_{\text{O}_2}$  so stark absenken, dass SnO<sub>2</sub> signifikant reduziert wird und die elektrische Leitfähigkeit aus diesem Grund stärker ansteigt. Eine Reduktion des SnO<sub>2</sub> könnte außerdem dessen Viskosität absenken, was sich möglicherweise auf die Schwingungseigenschaften des Resonators und damit auf die Resonanzfrequenz und den Q-Faktor auswirkt. Im Bereich bis 1500 ppm<sub>V</sub> CH<sub>4</sub> ist keine Korrelation des Q-Faktors zur Methan-Konzentration erkennbar, siehe Abbildung 4.17b. Für 3000 ppm<sub>V</sub> CH<sub>4</sub> verringert sich der Q-Faktor jedoch um ca. den Faktor 3. Aus diesem Grund wird der Einfluss der Sensorschicht-Viskosität auf den Q-Faktor und die Resonanzfrequenz mit dem eindimensionalen physikalischen Modell simuliert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.18b dargestellt. Zur Simulation wird das Impedanzspektrum des entsprechenden Resonators für die Messbedingungen (600 °C, Ar-Atmosphäre) möglichst gut mit dem eindimensionalen physikalischen Modell abgebildet. Eine Schwierigkeit ist dabei die hohe Dämpfung der Schwingung. Der Fit-Wert der Viskosität des Resonatormaterials (CTGS) beträgt 0,57 Pa s. Der Simulationsparameter der Viskosität der SnO<sub>2</sub>-Schicht wird über einen sehr großen Bereich von 10<sup>1</sup> Pa s bis 10<sup>16</sup> Pa s variiert. Literaturdaten für die Viskosität von dünnen SnO<sub>2</sub>-Schichten bei 600 °C konnten nicht gefunden werden. Zum Vergleich: Ab einer Viskosität von 10<sup>12</sup> Pa s werden Glasschmelzen aus verschiedenen oxidischen Materialien wie SiO<sub>2</sub>, MgO oder CaO als Festkörper betrachtet [119]. Die Viskosität von SiO<sub>2</sub> beträgt bei 1000 °C noch 10<sup>17,8</sup> Pa s [120]. Viskositäten im Bereich von 10<sup>7</sup> Pa s <  $\eta_{\text{F}}$  < 10<sup>11</sup> Pa s entsprechen eher denen einer dünnen Polymerschicht. Deren viskoelastischen Eigenschaften wirken sich nachweislich auf die Impedanz eines Volumenscherschwingers aus [121].



(a)



(b)

Abbildung 4.18.: Änderung der temperaturkompensierten Resonanzfrequenz  $\Delta f_{\text{TK}}$  bei Variation der  $\text{CH}_4$ -Konzentrationen für eine  $\text{SnO}_2$ -Sensorschicht bei  $600^\circ\text{C}$ . (a)  $\Delta f_{\text{TK}}$  in Abhängigkeit der  $\text{CH}_4$ -Konzentration inklusive Fit mit einer Potenz-Funktion (rot). Die Fehlerbalken geben die statistischen Schwankungen im stationären Zustand an. (b) Simulation des Einflusses der Viskosität der  $\text{SnO}_2$ -Sensorschicht auf den Q-Faktor und die Resonanzfrequenz.

Das Impedanzspektrum wird jeweils mit einer Lorentz-Funktion (Gleichung 2.12) angefitet, um Resonanzfrequenz und Halbwertsbreite aus der Konduktanz zu ermitteln. Die Simulation mit dem eindimensionalen physikalischen Modell zeigt, dass die Viskosität im Bereich von ca.  $10^7$  Pa s bis  $10^{13}$  Pa s einen Einfluss auf den Q-Faktor und die Resonanzfrequenz hat. Der Q-Faktor ändert sich jedoch nur maximal um den Faktor 1,25. Außerdem findet eine merkliche Verringerung des Q-Faktors nur statt, wenn sich die Viskosität der SnO<sub>2</sub>-Schicht im Bereich von  $10^7$  Pa s  $< \eta_F < 10^{11}$  Pa s befindet. Die Resonanzfrequenz kann sich dabei um bis zu 1 kHz ändern.

Falls die Viskosität der SnO<sub>2</sub>-Sensorschicht unter den gegebenen Messbedingungen (600 °C, über 1000 ppm<sub>V</sub> CH<sub>4</sub>) im Bereich von  $10^7$  Pa s bis  $10^{11}$  Pa s liegt und von der CH<sub>4</sub>-Konzentration bzw. dem  $p_{O_2}$  abhängt, könnte eine Viskositätsänderung zur Verminderung des Q-Faktors und der Resonanzfrequenz beitragen.

An dieser Stelle soll betrachtet werden, wie sich im Rahmen des erweiterten mechanischen Ersatzschaltbildes für einen piezoelektrischen Resonator im Leitfähigkeits-Modus eine angeregte Scherwelle im Bereich außerhalb der Elektrode auf die Lage der Resonanzfrequenz  $f_R$  der gekoppelten Oszillatoren auswirken würde. Die Eigenfrequenzen unter-  $f_E^{el}$  und außerhalb der Elektrode  $f_E^s$  werden mit Gleichung 2.7 aus Materialparametern berechnet, wobei  $f_E^s$  für die Fälle mit und ohne piezoelektrischer Versteifung des Schermoduls betrachtet wird.  $f_E^{el}$  und  $f_E^s$  ohne ( $c_R$ ) bzw. mit piezoelektrischer Versteifung ( $c_{R'}^s$ ) betragen 6,065 MHz, 6,516 MHz bzw. 6,615 MHz. Aus den Unsicherheiten der Materialdaten, insbesondere der mittels Profilometrie bestimmten Elektroden- und Sensorschichtdicke, ergibt sich dabei für die berechnete Resonanzfrequenz eine Unsicherheit von ca. 0,2 MHz. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.19 veranschaulicht. Der Abklingkoeffizient  $\beta$  ändert sich beim Auftreten der piezoelektrischen Versteifung von 0,000 38 cm auf 0,000 35 cm.

Sollte sich mit steigender elektrischer Leitfähigkeit der SnO<sub>2</sub>-Sensorschicht die Scherschwingung außerhalb der Elektrode mit seiner höheren Eigenfrequenz stärker auf die Lage der Resonanzfrequenz des gekoppelten Systems auswirken, ist eine Zunahme der Resonanzfrequenz zu erwarten. Die Abnahme des Abklingkoeffizienten  $\beta$  beim Auftreten der piezoelektrischen Versteifung führt ebenfalls zu einer Resonanzfrequenzzunahme, da die Massen der Elektrode durch eine engere radiale Verteilung der Mas-

sensensitivität scheinbar abnimmt. Aus der Definition

$$\Delta f_R = f_R - f_R^{\text{Referenz}} \quad (4.24)$$

sollte sich eine positive Resonanzfrequenzverschiebung  $\Delta f_R$  ergeben. Wäre der Resonator anstatt der Siebdruck- nur mit einer 300 nm dicken PLD-Elektrode beschichtet, würde  $f_R$  im Bereich der Elektrode und mit piezoelektrischer Versteifung ( $\underline{c}_R$ ) 6,576 MHz betragen. Für diesen Fall könnte es unter den oben genannten Bedingungen (Zunahme der piezoelektrischen Versteifung mit steigender Sensorschichtleitfähigkeit und bessere Einkopplung der Schwingung in den Bereich außerhalb der Elektrode) zu einer Absenkung von  $f_R$  bzw.  $\Delta f_R$  kommen.

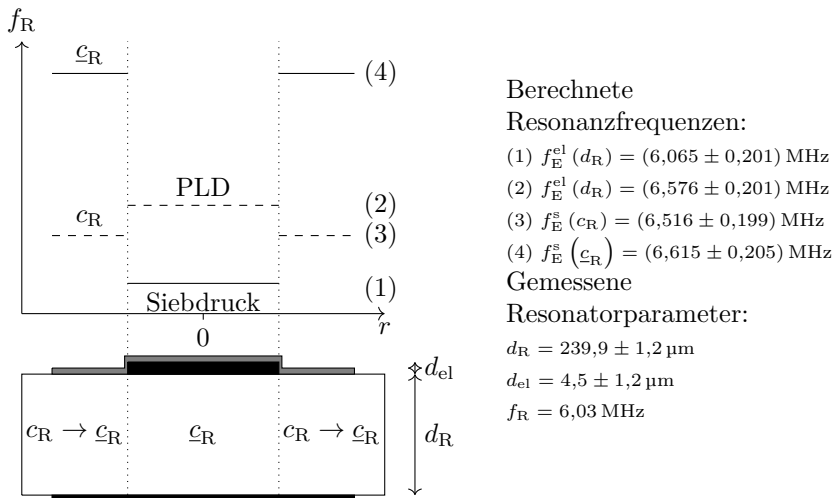


Abbildung 4.19.: Einfaches Modell zur Abschätzung der Auswirkung einer Zunahme des mittleren, piezoelektrisch versteiften Schermoduls bei steigender Sensorschichtleitfähigkeit im Leitfähigkeits-Modus.

**TiO<sub>2-δ</sub>-Sensorschicht bei 850 °C** Abbildung 4.20 zeigt die Resonanzfrequenzverschiebungen für TiO<sub>2-δ</sub>-Sensorschichten, die bei 850 °C in CH<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> haltigen Atmosphären betrieben werden. Für diese Messung ist zusätzlich der  $p_{\text{O}_2}$  dargestellt. Mit steigenden CH<sub>4</sub>- und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Konzentrationen wird stets eine Absenkung des  $p_{\text{O}_2}$  beobachtet, wobei zwischen den Gasen Unterschiede in der Auswirkung auf den  $p_{\text{O}_2}$  erkennbar sind. Für CH<sub>4</sub>-Konzentration kleiner als 200 ppm<sub>V</sub> wird kein Einfluss auf den  $p_{\text{O}_2}$  beobachtet. 200 ppm<sub>V</sub> CH<sub>4</sub> senken den  $p_{\text{O}_2}$  schlagartig auf 10<sup>-15</sup> bar ab. Jede weitere Steigerung der CH<sub>4</sub>-Konzentration bewirkt eine weitere Abnahme des  $p_{\text{O}_2}$ . Bei 10 000 ppm<sub>V</sub> CH<sub>4</sub> beträgt der  $p_{\text{O}_2}$  10<sup>-18</sup> bar.

Für den zeitlichen Verlauf von  $p_{\text{O}_2}$  und  $\Delta f_{\text{TK}}$  ist für beide Gase eine starke Korrelation erkennbar.  $\Delta f_{\text{TK}}$  beträgt bis zu ca. -3 kHz für einen  $p_{\text{O}_2}$  von ca. 10<sup>-20</sup> bar.

Nachdem kein CH<sub>4</sub> mehr eingeleitet wird, bleibt jedoch eine Verschiebung von ca. -200 Hz bestehen, die nicht durch Temperatureffekte verursacht sein kann. Die Resonanzfrequenzverschiebung wird im Wesentlichen vom  $p_{\text{O}_2}$  dominiert. Die bleibende Verschiebung weist aber auf weitere Wechselwirkungen zwischen TiO<sub>2-δ</sub> und CH<sub>4</sub> hin und könnte entweder durch eine bleibende Leitfähigkeitssteigerung oder eine Massenzunahme verursacht werden. Eine Frequenzverschiebung von -200 Hz entspricht für diesen Resonator unter den experimentellen Bedingungen einer Massenzunahme von ca. 0,4 µg, die z.B. durch Rußablagerung denkbar sind.

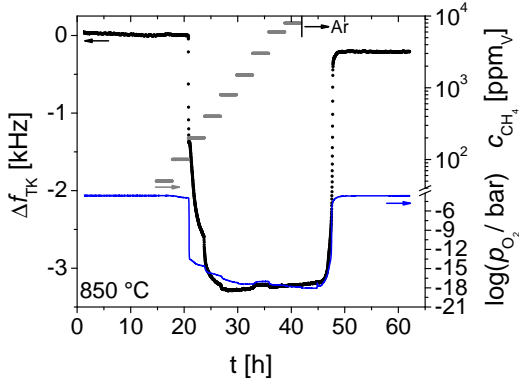
Für die TiO<sub>2-δ</sub>-Sensorschicht in der C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Atmosphäre werden die Daten der  $p_{\text{O}_2}$ -Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeiten (siehe Kapitel 4.2) zur Abschätzung des effektiven Elektrodenradius  $r_{\text{el}}^{\text{eff}}$  auf Grundlage des Widerstandsnetzwerkes genutzt, um daraus die Resonanzfrequenzverschiebungen  $\Delta f_{\text{R}}$  zu bestimmen. Die zur Berechnung von  $r_{\text{el}}^{\text{eff}}$  und  $\Delta f_{\text{R}}$  verwendeten Resonatorparameter sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Die Werte von  $r_{\text{el}}^{\text{eff}}$  liegen zwischen 0,300 25 cm bei ca. ein  $p_{\text{O}_2}$  von  $3,2 \times 10^{-4}$  bar und 0,306 63 cm bei ca. ein  $p_{\text{O}_2}$  von 10<sup>-18</sup> bar.

Die Resonanzfrequenzverschiebung  $\Delta f_{\text{R}}$  wird zum einen mit dem mechanischen Modell nach Abbildung 4.14 ( $\Delta f_{\text{MSD}}$ ) und zum anderen mit Hilfe von Gleichung 2.31 berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.21 dargestellt. Die Resonanzfrequenzverschiebungen  $\Delta f_{\text{MSD}}$ , die sich aus dem mechanischen Ersatzschaltbild für einen Resonator im Leitfähigkeits-Modus ergeben, liegen maximal bei ca. -200 Hz. Die Eigenfrequenz außerhalb der Elektrode ( $f_{\text{E}}^{\text{s}}$ ) ist aufgrund der schweren Siebdruck-Elektrode bereits ohne Auftreten der piezoelektrischen Versteifung größer als die Eigenfrequenz unterhalb der Elektrode ( $f_{\text{E}}^{\text{el}}$ ). Dieser Umstand führt dazu,

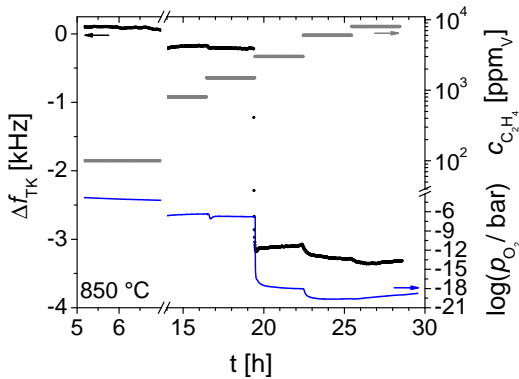


#### 4.4. Resonanzfrequenzverschiebungen in $\text{CH}_4$ und $\text{C}_2\text{H}_4$ -Atmosphären

dass die Resonanzfrequenz des gekoppelten Systems ( $f_R$ ) bei sinkendem  $p_{\text{O}_2}$  ansteigen sollte. Die scheinbare Massenerhöhung der Siebdruck-Elektrode bewirkt dagegen eine Verringerung der Resonanzfrequenz, die betragsmäßig etwas größer ist als die Resonanzfrequenzzunahme durch den Einfluss der Eigenfrequenz des Bereichs außerhalb der Elektrode.



(a)  $\text{CH}_4$



(b)  $\text{C}_2\text{H}_4$

Abbildung 4.20.: Änderung der temperaturkompensierten Resonanzfrequenz  $\Delta f_{\text{TK}}$  eines Resonators mit  $\text{TiO}_{2-\delta}$ -Sensorschicht bei Variation der (a)  $\text{CH}_4$ -Konzentration  $c_{\text{CH}_4}$  und (b)  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Konzentration  $c_{\text{C}_2\text{H}_4}$  bei  $850^\circ\text{C}$ .

Tabelle 4.4.: Daten zur Berechnung der Resonanzfrequenzverschiebung mit dem Widerstandsnetzwerk. Der Wert von  $\sigma_{\text{CTGS}}$  gilt für 850 °C [59].

| Größe                        | Einheit            | Wert                  |
|------------------------------|--------------------|-----------------------|
| $d_{\text{R}}$               | $\mu\text{m}$      | 291,4                 |
| $r_{\text{el}}$              | cm                 | 0,2975                |
| $r_{\text{Schicht}}$         | cm                 | 0,3551                |
| $d_{\text{Schicht}}$         | nm                 | 148                   |
| $d_{\text{Platinelektrode}}$ | $\mu\text{m}$      | 2,215                 |
| $\sigma_{\text{CTGS}}$       | $\text{S cm}^{-1}$ | $1,23 \times 10^{-7}$ |

Als Ergebnis ergibt sich die sehr geringe Frequenzänderung von ca.  $-200$  Hz. Gemessen werden dagegen Resonanzfrequenzverschiebungen  $\Delta f_{\text{R}}$  bis ca.  $-3,1$  kHz. Das beschriebene mechanische Ersatzschaltbild repräsentiert an dieser Stelle die Resonanzfrequenzverschiebungen dieses Resonators nicht ausreichend. Die Resonanzfrequenzverschiebungen  $\Delta f_m$ , die mit Hilfe von Gleichung 2.31 berechnet werden, zeigen für  $p_{\text{O}_2}$  kleiner als  $10^{-16}$  bar, deutliche Abweichungen zu den Messdaten. Die gemessenen Resonanzfrequenzverschiebungen  $\Delta f_{\text{TK}}$  zeigen ab einem  $p_{\text{O}_2}$  von ca.  $10^{-16}$  bar keine signifikanten Änderung mehr.  $\Delta f_m$  sinkt dagegen auf bis zu ca.  $-7$  kHz ab.

Dass die Messdaten nicht zufriedenstellend mit den Modellen beschrieben werden, kann verschiedene Gründe haben. Zum einen könnten die Abweichungen mit der Einkopplung der Scherwelle in den Bereich außerhalb der Elektrode zusammenhängen. Diese ist aufgrund der stark verschiedenen Eigenfrequenzen der Bereiche unter- und außerhalb der Elektrode sehr gering. Der Abklingkoeffizient liegt bei ca. 0,025 cm. Daraus ergibt sich, dass die Amplitude der Scherwelle nach ca. 0,115 cm (bei einem Radius von 0,465 cm) auf 1 % ihrer Amplitude  $u_0$  am Rand der Elektrode abgeklungen ist. Die mit dem Widerstandsnetzwerk berechnete Änderung des effektiven Elektrodenradius beträgt ca. 0,0064 cm. Bei diesem Wert wäre die Amplitude außerhalb der Elektrode auf ca. 77,5 % von  $u_0$  gesunken. Bei der Berechnung des Abklingkoeffizienten wurde bisher entsprechend der Beschreibungen in [64] von einer konstanten, mittleren Amplitude ausgegangen und nicht berücksichtigt, dass diese näherungsweise gaußförmig verteilt und am Rand wesentlich geringer ist als im Zentrum der Elektrode. Daher wird an dieser Stelle ein Extremfall diskutiert.

#### 4.4. Resonanzfrequenzverschiebungen in $\text{CH}_4$ und $\text{C}_2\text{H}_4$ -Atmosphären

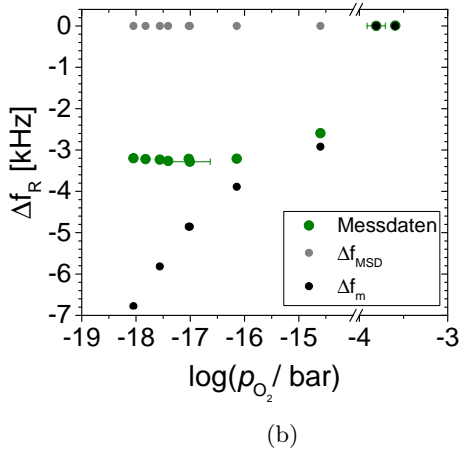
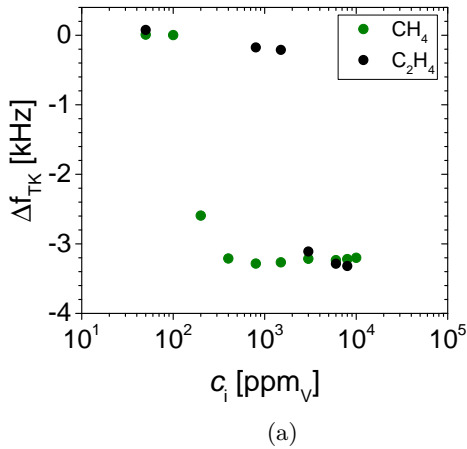


Abbildung 4.21.: (a) Änderung der temperaturkompensierten Resonanzfrequenz  $\Delta f_{\text{TK}}$  eines Resonators mit  $\text{TiO}_{2-\delta}$ -Sensorschicht bei Variation der  $\text{CH}_4$ - bzw.  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Konzentrationen bei  $850^\circ\text{C}$ . (b) Resonanzfrequenzverschiebung in Abhängigkeit des  $p_{\text{O}_2}$ . Die Vergrößerung des effektiven Elektrodenradius  $r_{\text{el}}^{\text{eff}}$  wird mit Hilfe des Widerstandsnetzwerkes berechnet. Aus  $r_{\text{el}}^{\text{eff}}$  werden die Resonanzfrequenzverschiebungen bestimmt, die sich aus dem mechanischen Ersatzschaltbild ( $\Delta f_{\text{MSD}}$ ) und Gleichung 2.31 ( $\Delta f_{\text{m}}$ ) ergeben.

Beträgt die Amplitude am Rand der Elektrode zum Beispiel nur noch 5,5% von der maximalen Amplitude im Zentrum der Elektrode, was ein plausibler Wert ist für den verwendeten Resonator [66, 67], ergibt sich eine Änderung des effektiven Elektrodenradius von ca. 0,0063 cm. Die Amplitude wäre in diesem Fall bei einem Radius von 0,35663 cm auf 1% von  $u_0$  abgesunken. Der effektive Elektrodenradius kann demnach mit dem Widerstandsnetzwerk grob abgeschätzt werden. Die beiden Situationen werden in Abbildung 4.22 schematisch dargestellt.

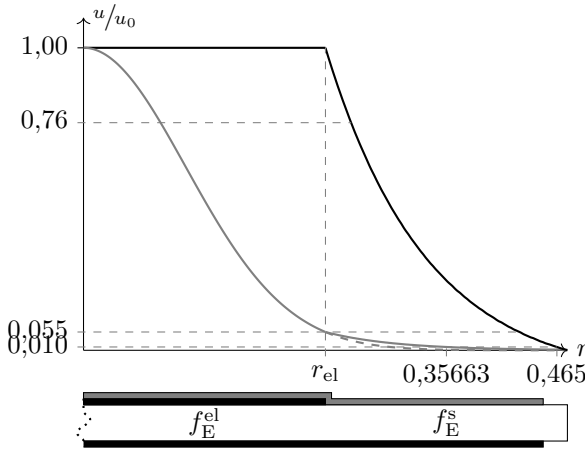


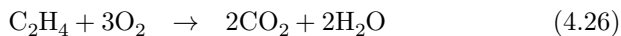
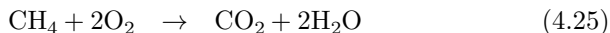
Abbildung 4.22.: Abklingen der Scheramplitude im Bereich außerhalb der Elektrode. Eingezeichnet sind zwei Fälle: Annahme einer konstanten, mittleren Scheramplitude im Bereich der Elektrode (schwarz) und eine gaußförmige Amplitudenverteilung mit  $u/u_0 = 0,055$  am Rand der Elektrode (grau). Für beide Fälle sind die effektiven Elektrodenradien angegeben, bei der die Scherwellenamplitude außerhalb der Elektrode auf 1% der Amplitude am Elektrodenrand abgesunken ist.

Die gemessenen Resonanzfrequenzverschiebungen können dagegen nicht aus den ermittelten effektiven Elektrodenradien bestimmt werden. Aus dieser Sicht wäre es zur Klärung der Ursachen für die Resonanzfrequenzverschiebung im Leitfähigkeits-Modus hilfreich, die Amplitudenverteilung der Probe zu messen, was zum Beispiel mittels Laser-Doppler-Vibrometrie möglich wäre [67]. Außerdem wäre es vorteilhaft, die elektrische Leitfähigkeit der verwendeten  $\text{TiO}_{2-\delta}$ -Sensorschicht bei der Berechnung des effektiven Elektrodenradius zu verwenden, da das Gefüge einen großen Einfluss auf die absoluten Werte der elektrischen Leitfähigkeit nehmen kann. Für CTGS-Resonatoren, die mit Platin-Siebdruck-Elektroden versehen sind, besteht daher weiterer Forschungsbedarf, um die Ursachen der Resonanzfrequenzverschiebung zu klären.

### 4.4.3. Resonanzfrequenzverschiebungen im Mikrowaage-Modus

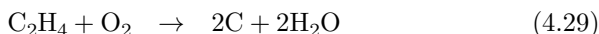
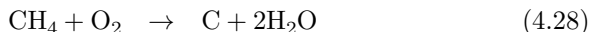
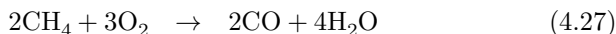
Resonanzfrequenzverschiebungen im Mikrowaage-Modus werden nur für  $\text{Pr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ -Sensorschichten mit  $x = 0,1$  bis  $0,2$  (PCO) dargestellt. Zum einen, da nur PCO für den Betrieb im Mikrowaage-Modus vorgesehen ist (siehe auch Argumentation aus Kapitel 2.4.3). Zum anderen, weil für die  $\text{SnO}_2$ - und  $\text{TiO}_{2-\delta}$ -Sensorschichten, wie erwartet, keine signifikanten Resonanzfrequenzverschiebungen im Mikrowaage-Modus beobachtet werden.

Die Auswirkung von  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  auf die Resonanzfrequenz von Resonatoren, die mit PCO-Sensorschichten versehen sind, werden in den Abbildungen 4.23 und 4.24 dargestellt. Aufgrund der Schutzgasatmosphären (Argon 4.6), liegt zunächst ein  $p_{\text{O}_2}$  von etwa  $10^{-3}$  bar vor. Daher können bei der Verbrennung von  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  ggf. unterschiedliche Reaktionsverläufe auftreten, die bei der Interpretation der Resonanzfrequenzänderung berücksichtigt werden müssen. Für ein ausreichendes Sauerstoff-Angebot (hoher  $p_{\text{O}_2}$ ) treten die Reaktionen



auf. Für ein ungenügendes  $\text{O}_2$  Angebot (niedriger  $p_{\text{O}_2}$ ) dagegen, können

auch folgende Reaktionsverläufe auftreten:



Neben gasförmigen Kohlendioxid und Wasser können bei einem unzureichenden Sauerstoffangebot ebenfalls Kohlenmonoxid (CO) oder Kohlenstoff (C) in Form von Ruß entstehen. Die Ablagerung von Ruß hat einen gravimetrischen Einfluss auf die Resonanzfrequenz.

Die Resonanzfrequenzverschiebungen  $\Delta f_{\text{TK}}$  von Resonatoren mit PCO-Sensorschichten werden für verschiedene  $\text{CH}_4$  bzw.  $\text{C}_2\text{H}_4$  Konzentrationen und bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Bereits ab  $385^\circ\text{C}$  werden signifikante  $\Delta f_{\text{TK}}$  beobachtet, siehe Abbildung 4.23a. Bei dieser Temperatur schwankt die temperaturkompensierte Resonanzfrequenz für geringe  $\text{CH}_4$  Konzentrationen um einen stationären Wert. Ab einer  $\text{CH}_4$ -Konzentration von  $6000 \text{ ppm}_V$  ist jedoch ein sprunghafter Anstieg von  $\Delta f_{\text{TK}}^{(3)}$  erkennbar. Der obere Index (3) gibt in diesem Fall an, dass die 3. Mode betrachtet wird. Für den Grundton werden dagegen keine signifikanten  $\Delta f_{\text{TK}}$  beobachtet, was mit der deutlich geringeren Massensensitivität  $S_m$  begründet werden kann.  $S_m$  ist für die 3. Mode um den Faktor 9 größer. Die Auswertung von Obertönen sind jedoch durch die Verwendung von unebenen Siebdruck-Elektroden nur in wenigen Fällen möglich.

Mit steigender Temperatur werden auch Änderungen der temperaturkompensierten Resonanzfrequenz des Grundtons nachgewiesen, siehe Abbildung 4.23b. Bei  $585^\circ\text{C}$  korreliert die  $\text{CH}_4$ -Konzentration mit der Absenkung des  $p_{\text{O}_2}$  und der Verschiebung der temperaturkompensierten Resonanzfrequenz  $\Delta f_{\text{TK}}$ . Für  $2500 \text{ ppm}_V \text{ CH}_4$  senkt sich der  $p_{\text{O}_2}$  auf ca.  $10^{-24} \text{ bar}$  ab, was zu einer Verschiebung von  $\Delta f_{\text{TK}}$  um ca.  $300 \text{ Hz}$  führt. Bei einer Resonanzfrequenz von  $5,158 \text{ MHz}$  und den experimentellen Bedingungen entspricht dies einer Massenabnahme von  $0,79 \mu\text{g}$ . Eine vollständige Reduktion von  $\text{Pr}^{4+}$  bewirkt eine Massenabnahme von  $1,38 \mu\text{g}$  durch den Ausbau von Sauerstoff. Unter Berücksichtigung des Referenzzustandes von  $\delta = 0,014$  in Argon, der sich auf Basis des Defektmodells für  $585^\circ\text{C}$  und  $p_{\text{O}_2} = 3,2 \times 10^{-4} \text{ bar}$  anhand einer numerischen Rechnung ergibt, wird noch eine Massenabnahme von  $\Delta\delta = 0,05 - 0,014 = 0,036$  erwartet, was einer Massenabnahme von ca.  $0,91 \mu\text{g}$  entspricht. Die beobachtete Massenabnahme von  $0,79 \mu\text{g}$  liegt also  $0,12 \mu\text{g}$  unterhalb der erwarteten Massenabnahme bei vollständiger Pr-Reduktion. Eine Ursa-

che dafür könnten Ablagerungen von Kohlenstoff sein, die bei der Verbrennung von  $\text{CH}_4$  mit unzureichendem Sauerstoffangebot auftreten können, siehe Gleichung 4.28. Tendenziell sinkt  $\Delta f_{\text{TK}}$  über den gesamten Messzeitraum, wenn also mehr  $\text{CH}_4$  eingeleitet wird, um ca.  $-20$  Hz, was ca.  $0,05 \mu\text{g}$  entspricht. Eine weitere Massenabnahme durch die Reduktion der Cerionen wird bei  $585^\circ\text{C}$  auch für  $10^{-24}$  bar noch nicht erwartet [111]. Nachdem kein  $\text{CH}_4$  mehr eingeleitet wird, steigt der  $p_{\text{O}_2}$  wieder auf  $3,2 \times 10^{-4}$  bar an.  $\Delta f_{\text{TK}}$  erreicht ca. 100 min danach einen konstanten Wert von ca.  $-50$  Hz, was einer Massenzunahme der Sensorschicht von ca.  $0,13 \mu\text{g}$  entspricht. Diese Beobachtung stützt die oben aufgestellte Hypothese, dass eine Ablagerung, wahrscheinlich von Kohlenstoff, stattgefunden hat. Unter Berücksichtigung der statistischen Schwankungen der  $f_{\text{TK}}$  von ca.  $\pm 10$  Hz entspricht dies der Differenz zwischen der gemessenen ( $0,79 \mu\text{g}$ ) und erwarteten Massenabnahme ( $0,91 \mu\text{g}$ ) von  $0,12 \mu\text{g}$ .

Der Einfluss von  $\text{C}_2\text{H}_4$  wird bei einer Schichtmasse von  $210 \mu\text{g}$  bereits für  $460^\circ\text{C}$  beobachtet, siehe Abbildung 4.24a. Ab  $100 \text{ ppm}_V$   $\text{C}_2\text{H}_4$  steigt die Resonanzfrequenz langsam an, bis bei einer Konzentration von  $10\,000 \text{ ppm}_V$  eine Resonanzfrequenzverschiebung  $\Delta f_{\text{TK}}$  von ca.  $70$  Hz erreicht wird, was einer Massenabnahme von ca.  $0,26 \mu\text{g}$  bzw. einer Sauerstoff-Stöchiometrieänderung von  $\Delta\delta = 0,013\,22$  entspricht. Nachdem kein  $\text{C}_2\text{H}_4$  mehr in den Ofen eingeleitet wird, sinkt  $\Delta f_{\text{TK}}$  nach einer Verzögerung von ca.  $170$  min schlagartig auf ein Niveau von  $5$  Hz ab. Die atmosphärisch induzierte Resonanzfrequenzverschiebung befindet sich noch nahe an der Rauschgrenze. Aus diesem Grund ist nicht eindeutig ersichtlich, ob die Resonanzfrequenzverschiebung für eine eingestellte  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Konzentration bereits vor der Konzentrationserhöhung nach  $60$  min stationäre Zustände einnimmt. Der Trend, dass sich die Resonanzfrequenz mit steigender  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Konzentration erhöht, ist jedoch ersichtlich.

Bei einer Temperatursteigerung um  $50\text{K}$  auf  $510^\circ\text{C}$  werden bereits deutlich größere Resonanzfrequenzverschiebungen  $\Delta f_{\text{TK}}$  beobachtet. Bei einer Konzentration von  $300 \text{ ppm}_V$   $\text{C}_2\text{H}_4$  verschiebt sich die Resonanzfrequenz, bezogen auf den Referenzzustand in Argon, um ca.  $800$  Hz, was einer Massenabnahme von  $2,48 \mu\text{g}$  entspricht. Für größere  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Konzentrationen wird keine weitere Resonanzfrequenzverschiebung beobachtet.  $\Delta f_{\text{TK}}$  bleibt nahezu unverändert auf dem Niveau von  $800$  Hz. Für diese PCO-Schicht sollten jedoch maximal Verschiebungen von  $1,38 \mu\text{g}$  bzw. unter Berücksichtigung des Referenzzustandes  $1,18 \mu\text{g}$  bzw.  $380$  Hz auftreten, da der Sauerstoffausbau unter diesen Messbedingungen eigentlich noch nicht durch die Reduktion von Cerionen kompensiert werden kann [111].

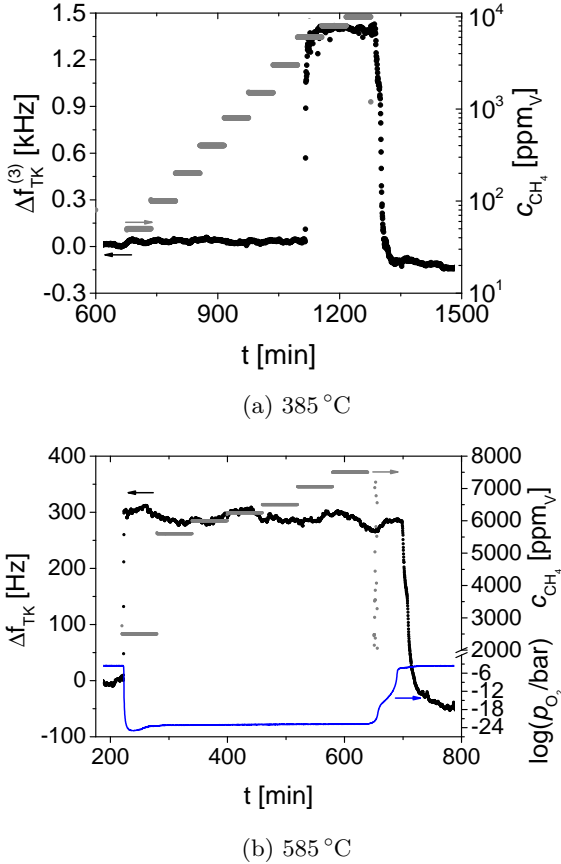


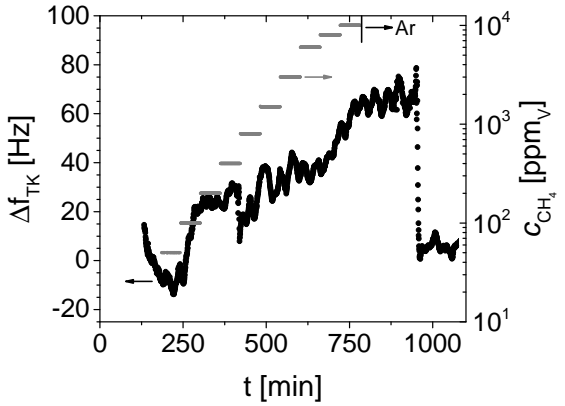
Abbildung 4.23.: Verschiebungen der temperaturkompensierten Resonanzfrequenz  $\Delta f_{\text{TK}}$  für Resonatoren mit  $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-\delta}$ -Sensorschichten im Mikrowaage-Modus sowie eingestellte  $\text{CH}_4$ -Konzentrationen und gemessene  $p_{\text{O}_2}$ .



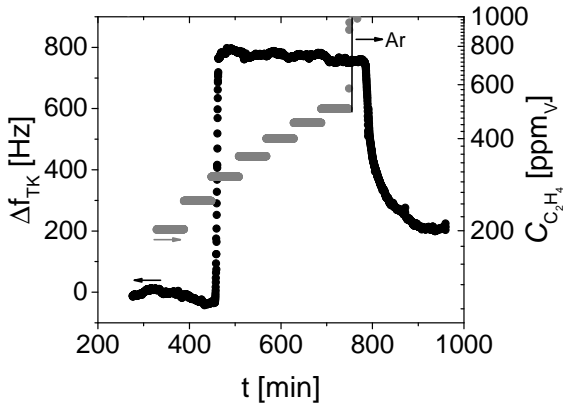
#### 4.4. Resonanzfrequenzverschiebungen in $\text{CH}_4$ und $\text{C}_2\text{H}_4$ -Atmosphären

Zudem ist  $\Delta f_{\text{TK}}$  für  $510^\circ\text{C}$  und  $300\text{ ppm}_V \text{ C}_2\text{H}_4$  größer als  $\Delta f_{\text{TK}}$  für  $585^\circ\text{C}$  und  $2500\text{ ppm}_V \text{ CH}_4$ , obwohl es sich um dieselbe Probe bei vergleichbaren Referenzatmosphären handelt. Aus diesem Grund scheiden auftretende Schichtspannungen, ein höherer Praseodym-Anteil und elektrochemisch aktive Verunreinigungen als Ursache für den übermäßigen Frequenzsprung aus. Weiterhin bleibt, nachdem kein  $\text{C}_2\text{H}_4$  mehr in den Ofen eingeleitet wird, eine Verschiebung von  $200\text{ Hz}$  bestehen, was einer Massenabnahme von  $0,62\text{ }\mu\text{g}$  entspricht.

Eine Frequenzverschiebung bzw. Massenabnahme von mindestens  $220\text{ Hz}$  bzw.  $0,68\text{ }\mu\text{g}$  kann nicht auf den mit der Reduktion von Pr-Ionen kompensierten Sauerstoffausbau zurückgeführt werden. Ursachen könnten mit der Temperatur und/oder den Gasspezies zusammenhängen. Es könnte sich zum einen um eine lokale Temperaturänderung an der Oberfläche der  $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-\delta}$ -Sensorschichten handeln. Bereits eine Temperaturänderung von ca.  $1\text{ K}$  ruft eine entsprechende Resonanzfrequenzverschiebung um  $220\text{ Hz}$  hervor. Zum anderen ist für PCO mit einem Anteil von  $20\%$  Praseodym eine temperaturabhängige, katalytische Wirkung bei der Reaktion von  $\text{CH}_4$  zu  $\text{CO}$  bekannt, bei der Gittersauerstoff mit adsorbierten  $\text{CH}_4$ -Molekülen reagiert. Die maximale katalytische Wirkung liegt zwischen  $490^\circ\text{C}$  und  $510^\circ\text{C}$  [122]. Gleichzeitig wird beobachtet, dass mit Platin dotiertes  $\text{Pr}_{0,4}\text{Ce}_{0,6}\text{O}_{2-\delta}$  unter denselben Bedingungen eine erhöhte Konzentration von  $\text{Ce}^{3+}$  aufweist [122]. Die übermäßige Frequenzverschiebung könnte demnach eine katalytische Ursache haben, bei dem sich die Aktivität des Gittersauerstoffs ändert, sodass bereits bei diesen Bedingungen Cerionen zur elektrischen Kompensation von Sauerstoffleerstellen beitragen könnten.



(a) 460 °C



(b) 510 °C

Abbildung 4.24.: Verschiebungen der temperaturkompensierten Resonanzfrequenz  $\Delta f_{TK}$  für Resonatoren mit  $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-\delta}$ -Sensorschichten im Mikrowaage-Modus.

#### 4.4.4. Untersuchung von $\text{CH}_4$ -/ $\text{C}_2\text{H}_4$ -Gasgemischen

In  $\text{CH}_4$ -/ $\text{C}_2\text{H}_4$ -Gasgemischen können zusätzliche thermochemische Prozesse und Interaktionen zwischen  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  mit den Sensorschichtoberflächen auftreten als bei nur einer Gasspezies. Aus diesem Grund werden die Auswirkungen von Gasmischungen auf die Resonanzfrequenz untersucht. Da die thermochemischen Prozesse und Interaktionen temperaturabhängig sein können und die Einsatztemperatur des Sensors einen Bereich von mehreren  $100^\circ\text{C}$  abdecken soll, werden die Untersuchungen für verschiedene Temperaturen wiederholt. Abbildung 4.25 zeigt die temperaturkompensierten Resonanzfrequenzverschiebungen  $\Delta f_{\text{TK}}$  für Resonatoren mit  $\text{TiO}_{2-\delta}$ -Sensorschicht im Leitfähigkeits- und  $\text{Pr}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$ -Sensorschicht im Mikrowaage-Modus in der Darstellung als Datencluster/Kennlinienfeld. In dieser Darstellungsform werden die  $\Delta f_{\text{TK}}$  beider Sensorschichten in Abhängigkeit voneinander aufgetragen, um ein Unterscheidungsmerkmal für die beiden Gase zu identifizieren, das für eine Clusteranalyse verwendet werden kann. Mit diesem Ansatz können zum Beispiel die Gase  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$  selektiv detektiert werden [76]. Im Datencluster können die Datenpunkte in voneinander abgegrenzte Bereiche unterteilt werden, die von der  $\text{CH}_4$ - und  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Konzentration abhängen. Zum Beispiel schließt in Abbildung 4.25a die rote Umkreisung alle Datenpunkte ein, die sich bei einer  $\text{CH}_4$ -Basiskonzentration von  $200 \text{ ppm}_V$  und steigender  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Konzentration ergeben. Es werden Temperatur und konzentrationsabhängige  $\Delta f_{\text{TK}}$  beobachtet.

Für die Resonanzfrequenzverschiebungen der  $\text{TiO}_{2-\delta}$ -Sensorschicht wird mit steigender Temperatur und  $\text{CH}_4$ - bzw.  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Konzentration eine Abnahme der Resonanzfrequenz festgestellt. Dieser Trend wird nur für eine Basiskonzentration von  $100 \text{ ppm}_V$   $\text{CH}_4$  bei  $700^\circ\text{C}$  unterbrochen, was mit einem leicht abweichenden  $p_{\text{O}_2}$  im Referenzzustand ( $p_{\text{O}_2}$  in Argon-Atmosphäre) gegenüber den Messungen bei höheren  $\text{CH}_4$ -Konzentrationen begründet werden kann. Es werden bei  $700^\circ\text{C}$  gegenüber  $500^\circ\text{C}$  größere Resonanzfrequenzverschiebungen  $\Delta f_{\text{TK}}$  beobachtet, siehe Abbildung 4.25b. Dies könnte mit dem Beitrag von Sauerstoffleerstellen zur elektrischen Leitfähigkeit begründet sein, die, abhängig vom  $p_{\text{O}_2}$ , bei ca.  $700^\circ\text{C}$  beginnt [29].

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

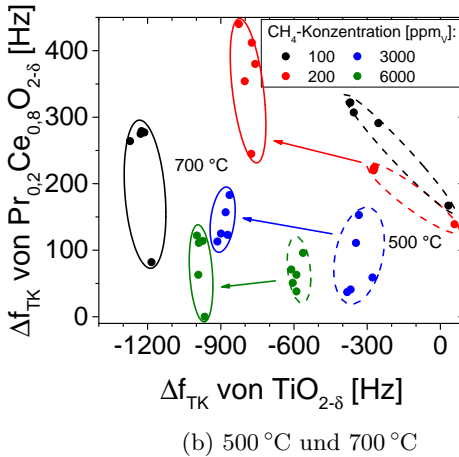
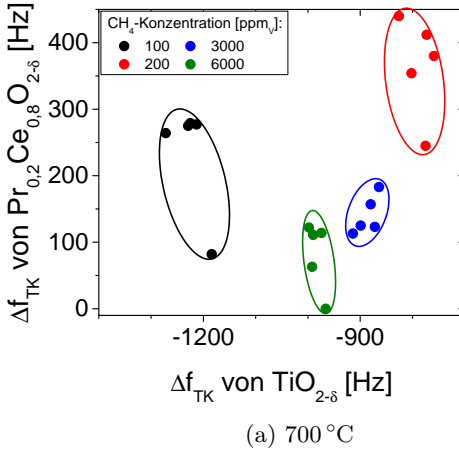


Abbildung 4.25.: Resonanzfrequenzverschiebungen  $\Delta f_{TK}$  für  $\text{Pr}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$ - und  $\text{TiO}_{2-\delta}$ -Sensorschichten bei (a) variierenden Methan- und Ethen-Konzentrationen und (b) zusätzlich bei verschiedenen Temperaturen. Für fixierte Methan-Konzentrationen von 100 ppm<sub>v</sub>, 200 ppm<sub>v</sub>, 3000 ppm<sub>v</sub> und 6000 ppm<sub>v</sub> wird die Ethen-Konzentration schrittweise von ca. 250 ppm<sub>v</sub> bis 8000 ppm<sub>v</sub> erhöht. Vor jeder Änderung der Methan-Konzentration wurden die Sensorschichten in 20 % O<sub>2</sub>/Ar-Atmosphäre regeneriert. Eine Auftragung der Resonanzfrequenzverschiebung in Abhängigkeit voneinander (Kennlinienfeld) führt zu einem Unterscheidungsmerkmal der Gaszusammensetzung.

Für die  $\text{Pr}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$ -Sensorschicht wird eine Verringerung von  $\Delta f_{\text{TK}}$  mit steigender  $\text{CH}_4$ -Basiskonzentration beobachtet. Bei  $500^\circ\text{C}$  ist  $\Delta f_{\text{TK}}$  stets positiv, was insgesamt auf eine Massenabnahme hindeutet. Bei  $700^\circ\text{C}$  ist  $\Delta f_{\text{TK}}$  für eine Basiskonzentration von  $6000\text{ ppm}_V$ , trotz leicht geringerer  $p_{\text{O}_2}$  gegenüber den geringeren  $\text{CH}_4$ -Konzentrationen, am geringsten. Die Resonanzfrequenz könnte demnach von konkurrierenden Prozessen beeinflusst werden, die sich gegensätzlich auf die Resonanzfrequenz auswirken. Eine Massenabnahme durch den Ausbau von Sauerstoff aus der PCO-Schicht führt zu einer Resonanzfrequenzsteigerung. Bilden sich Ablagerungen auf der Resonatoroberfläche, senkt dies die Resonanzfrequenz ab. Außerdem kann eine Temperaturerhöhung bzw. -absenkung an der Resonatoroberfläche die Resonanzfrequenz senken bzw. erhöhen.

Ein eindeutiger Trend, wie sich  $\Delta f_{\text{TK}}$  mit steigender Temperatur verschiebt, ist nicht erkennbar. Für  $200\text{ ppm}_V\text{ CH}_4$  ist die  $\Delta f_{\text{TK}}$  bei  $700^\circ\text{C}$  um ca.  $200\text{ Hz}$  größer als bei  $500^\circ\text{C}$ . Für  $3000\text{ ppm}_V$  und  $6000\text{ ppm}_V\text{ CH}_4$  dagegen sind die  $\Delta f_{\text{TK}}$  für die verschiedenen Temperaturen ungefähr gleich.

Für  $500^\circ\text{C}$  und  $700^\circ\text{C}$  werden gegenüber dem Referenzzustand in Argon maximale  $\Delta f_{\text{TK}}$  von ca.  $300\text{ Hz}$  bzw.  $450\text{ Hz}$  beobachtet, was Massenabnahmen von  $1,11\text{ }\mu\text{g}$  bzw.  $1,02\text{ }\mu\text{g}$  entspricht. Unter Berücksichtigung der Referenzzustände von  $\delta = 0,037$  und  $\delta = 0,080$ , siehe Abbildung 4.5, werden maximale Massenänderungen von  $1,76\text{ }\mu\text{g}$  bzw.  $\Delta f_{\text{TK}} = 475\text{ Hz}$  und  $0,55\text{ }\mu\text{g}$  bzw.  $\Delta f_{\text{TK}} = 240\text{ Hz}$  erwartet. Für  $500^\circ\text{C}$  liegt die beobachtete  $\Delta f_{\text{TK}}$  unter, aber für  $700^\circ\text{C}$  dagegen deutlich über der theoretisch möglichen  $\Delta f_{\text{TK}}$ , die ein Sauerstoffausbau hervorruft, der von der Pr-Reduktion kompensiert wird. Für  $500^\circ\text{C}$  kann die Ursache nicht mit Sicherheit angegeben werden, weil der  $p_{\text{O}_2}$  nicht bekannt ist. Für  $700^\circ\text{C}$  sinkt der  $p_{\text{O}_2}$  jedoch auf ca.  $10^{-21}\text{ bar}$  ab, sodass eine weitere Massenabnahme durch einen Sauerstoffausbau möglich ist, der durch die Reduktion von Cerionen kompensiert wird [111].

Dass sich  $\Delta f_{\text{TK}}$  für die PCO-Sensorschicht mit steigender  $\text{CH}_4$ -Konzentration verringert, könnte mit der Verbrennung von  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  zusammenhängen. Wird bei der Verbrennung Wärme an der Resonatoroberfläche freigesetzt, senkt sich die Resonanzfrequenz aufgrund des negativen Temperaturkoeffizienten ab. Gleichzeitig erniedrigt sich der  $p_{\text{O}_2}$ , sodass andere Reaktionsverläufe auftreten können, bei denen Ruß entsteht (siehe Gleichung 4.28 und 4.29). Lagern sich Rußpartikel auf der Sensorschichtoberfläche ab, führt die zu einer zusätzlichen Erniedrigung der Resonanzfrequenz. Erforderliche Rußpartikelmengen zur Absenkung

von  $\Delta f_{\text{TK}}$  um 200 Hz liegen bei weniger als  $0,5 \mu\text{g}$ , was bei einer Dichte von ca.  $1,8 \text{ g cm}^{-3}$  [123] einer Schichtdicke von ca.  $1,4 \mu\text{m}$  bei vollflächiger Beschichtung entspricht.

Entsprechende Ablagerungen von Rußschichten oder -resten werden jedoch nach Beendigung der Experimente nicht beobachtet. Sie können trotzdem nicht mit Gewissheit ausgeschlossen werden, da besonders geringe Mengen auf der rauen Oberfläche der Siebdruck-Elektroden schwer nachweisbar sind. Das Zusammenspiel von Sauerstoffausbau, Temperatureffekten und Rußablagerungen an der Resonatoroberfläche könnte die Ursache sein, weshalb sich kein eindeutiger Trend für die Verschiebung von  $\Delta f_{\text{TK}}$  mit steigender Temperatur abzeichnet.

Die Ergebnisse aus Abbildung 4.25 demonstrieren weiterhin einen praktischen Nutzen für die Anwendung des Sensorkonzeptes, denn die Darstellung im Kennlinienfeld ermöglicht es die Gase  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  selektiv zu detektieren.

#### 4.4.5. Anwendungsgrenzen der $\text{TiO}_{2-\delta}$ - und $\text{Pr}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$ -Sensorschichten

Im Folgenden soll abgeschätzt werden, in welchem Temperatur- und  $p_{\text{O}_2}$ -Bereich die verwendeten Sensorschichten angewendet werden können. Die Anwendungsgrenzen von  $\text{TiO}_{2-\delta}$ -Sensorschichten im Leitfähigkeits- und  $\text{Pr}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$ -Sensorschichten im Mikrowaage-Modus sind erreicht, wenn atmosphärisch induzierte Resonanzfrequenzverschiebungen unterhalb der Auflösungsgrenze der Resonanzfrequenzbestimmung liegen. Die Auflösungsgrenze für die Resonanzfrequenzbestimmung von 5 MHz-Resonatoren liegt bei 4 Hz [4]. Da Resonanzfrequenzverschiebungen  $\Delta f_{\text{R}}$  betrachtet werden, verdoppelt sich die Auflösungsgrenze auf  $\Delta(\Delta f_{\text{R}}) = 8 \text{ Hz}$ .

Die Anwendungsgrenzen sind von einer Vielzahl an Faktoren abhängig, die sich zum Beispiel in Resonator- und Sensorschichtparameter einteilen lassen. Von diesen soll jedoch an dieser Stelle vor allem Letztere bewertet werden. Detaillierte Untersuchungen zu den Einsatzgrenzen der Resonatormaterialien LGS und CTGS finden sich u.a. in [4, 51, 53, 59]. Die folgenden Betrachtungen berücksichtigen daher 5 MHz-CTGS-Resonatoren, die mit  $\text{TiO}_{2-\delta}$ -Sensorschichten im Leitfähigkeits- und  $\text{Pr}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$ -Sensorschichten im Mikrowaage-Modus betrieben werden. Als Referenzzustand wird wieder eine Argon-Schutzgasatmosphäre (Reinheit 99,996 %) verwendet.

mit einem  $p_{O_2}$  von  $10^{-3}$  bar betrachtet. Die Anwendungsgrenzen werden in Abhängigkeit der Sensorschichtparameter in Form eines Temperatur- und eines  $p_{O_2}$ -Bereichs angegeben.

### TiO<sub>2</sub>-Sensorschichten im Leitfähigkeits-Modus

Für TiO<sub>2- $\delta$</sub> -Sensorschichten sind die Temperaturober- und  $p_{O_2}$ -Untergrenzen von der Verbreiterung des Elektrodendurchmessers abhängig. Diese hängt jedoch stark von den Abmessungen der Elektrode und Sensorschicht sowie der Resonatordicke und -leitfähigkeit ab. Weitere Einflussparameter sind die Elektrodenmasse und die Resonanzfrequenz. Da zum Beispiel die Resonanzfrequenz und die elektrische Leitfähigkeit des Resonators temperaturabhängig sind, verschieben sich auch die Anwendungsgrenzen mit der Temperatur. Aus diesen Gründen werden bei der Betrachtung zwei Einschränkungen eingeführt. Zum einen werden für die Berechnung die Daten eines Resonators verwendet, der in Kapitel 4.5.2 noch genauer betrachtet wird. Die Resonatorparameter sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Zum anderen wird eine Abschätzung für die maximal angedachte Anwendungstemperatur von 1000 °C durchgeführt.

Der effektive Elektrodenradius ändert sich in Abhängigkeit der Sensorschichtleitfähigkeit, auch wenn eine Leitfähigkeitsänderung von der Temperatur hervorgerufen wird. Dadurch ist der effektive Elektrodenradius im Referenzzustand, also in Argon-Atmosphäre, für verschiedene Temperaturen unterschiedlich. Zum Beispiel ändert sich für TiO<sub>2- $\delta$</sub>  die elektrische Leitfähigkeit zwischen 600 °C und 800 °C von ca.  $10^{-6}$  S cm<sup>-1</sup> bis  $10^{-5}$  S cm<sup>-1</sup>. Dies bewirkt eine Steigerung des effektiven Elektrodenradius um ca. den Faktor 1,005. Eine scheinbare Massenzunahme der Elektrode verschiebt die Resonanzfrequenz dabei um ca. -3,9 kHz. Der maximal mögliche effektive Elektrodenradius entspricht dem Sensorschichtradius, der 0,4 cm beträgt. Auch bei 1000 °C, wo die elektrische Leitfähigkeit der TiO<sub>2- $\delta$</sub> -Sensorschicht ca.  $10^{-4}$  S cm<sup>-1</sup> ist, wird der maximal mögliche effektive Elektrodenradius erst für ca. 1 S cm<sup>-1</sup> erreicht, wenn sich die elektrische Leitfähigkeit der Sensorschicht in einer Größenordnung mit dem des Elektrodenmaterials befindet. Bei 1000 °C ist dies erst für  $p_{O_2}$  unterhalb von  $10^{-14}$  bar [30] der Fall. Die TiO<sub>2- $\delta$</sub> -Sensorschicht sollte demnach bis 1000 °C und einem  $p_{O_2}$  von  $10^{-14}$  bar eingesetzt werden können. Für einen LGS-Resonator wird die Anwendungsgrenze jedoch für einen  $p_{O_2}$  in dieser Größenordnung von der Stabilität des Resonatormaterials bestimmt [4]. Die Temperaturuntergrenze wird aus den Ergebnissen der Ex-

Tabelle 4.5.: Resonatorparameter für die Berechnung der Anwendungsgrenzen bei 1000 °C (a) und zur Berechnung der temperaturabhängigen Resonanzfrequenzverschiebung einer TiO<sub>2-δ</sub>-Sensorschicht im Leitfähigkeits-Modus zwischen 100 °C bis 900 °C (b). Die Leitfähigkeit von CTGS und TiO<sub>2-δ</sub> bei einem p<sub>O<sub>2</sub></sub> von 10<sup>-3</sup> bar sind [124] und [30] entnommen.

| Größe                                    | Einheit            | Resonatorparameter   |               |
|--|--------------------|----------------------|---------------|
|  |                    | (a)                  | (b)           |
| Resonanzfrequenz                         | MHz                | 4,8                  | 4,63 bis 4,77 |
| Elektroden Durchmesser                   | cm                 | 0,2 bzw. 0,4         | 0,2 bzw. 0,4  |
| Sensorschicht Durchmesser                | cm                 | 0,4                  | 0,4           |
| Resonator dicke                          | µm                 | 291                  | 288           |
| Schichtdicke                             | nm                 | 148                  | 362           |
| Elektroden dicke                         | µm                 | 2,2                  | 5,9           |
| El. Leitfähigkeit von CTGS               | S cm <sup>-1</sup> | 6 × 10 <sup>-7</sup> | -             |
| El. Leitfähigkeit von TiO <sub>2-δ</sub> | S cm <sup>-1</sup> | 2 × 10 <sup>-4</sup> | -             |

perimente abgeleitet. Erste Resonanzfrequenzverschiebungen werden ab ca. 300 °C beobachtet. Für 100 nm bis 200 nm dünne, poröse und nanokristalline TiO<sub>2-δ</sub>-Schichten sind in der Literatur Leitfähigkeitsänderungen in Abhängigkeit der Gasatmosphäre bereits ab 200 °C dokumentiert, wobei die Zeitdauer bis zur Einstellung des Gleichgewichts dann jedoch ca. 30 min beträgt [125].

Die p<sub>O<sub>2</sub></sub>-Obergrenze ist erreicht, wenn das TiO<sub>2-δ</sub> den Übergang von der n- zur p-Leitfähigkeit vollzieht, da in diesem Bereich mehrdeutige Signale zu erwartet sind. Der p<sub>O<sub>2</sub></sub>-Bereich für den np-Übergang verschiebt sich mit steigender Temperatur zu höheren p<sub>O<sub>2</sub></sub> und liegt zum Beispiel bei 800 °C bei 10<sup>-2,6</sup> bar [29, 30]. Für die Messungen in Schutzgasatmosphären, die einen deutlich geringeren p<sub>O<sub>2</sub></sub> aufweisen, stellt der Übergangsbereich daher nur Einschränkung beim Referenzzustand dar.

### Pr<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2-δ</sub>-Sensorschichten im Mikrowaage-Modus

Die Anwendungsgrenzen von Pr<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2-δ</sub>-Sensorschichten im Mikrowaage-Modus ergeben sich zum einen aus der Dauer bis zur Einstellung des Defektgleichgewichtes zwischen Sauerstoff aus der Umgebung und den Sauerstoffionen im PCO (siehe auch Gleichung 2.59). Zum anderen aus



der Temperaturabhängigkeit des Sauerstoffausbaus. In diesem Zusammenhang müssen die Sensorschichtdicke und -masse berücksichtigt werden. Die beiden Größen sind, selbstverständlich, über die Dichte und den Radius der Schicht miteinander verknüpft. Für die Abschätzung der Anwendungsgrenze gelten folgende Einschränkungen: Es werden die in dieser Arbeit verwendeten Elektroden- und Sensorschichtdurchmesser von 6 mm bzw. 5 mm verwendet und die Sensorschichtmasse muss die Sauerbrey-Bedingung erfüllen. Weiterhin wird nur der Sauerstoffausbau berücksichtigt, der durch die Reduktion von  $Pr^{4+}$  zu  $Pr^{3+}$  kompensiert wird, da dieser Prozess bei vergleichsweise hohen  $p_{O_2}$  von mehr als  $10^{-9}$  bar stattfindet [94].

Die Temperaturuntergrenze wird durch die Transportprozesse bestimmt. Dabei spielen die Sauerstoffdiffusion im  $Pr_{0,2}Ce_{0,8}O_{2-\delta}$  und der Sauerstoffaustausch an der Oberfläche mit der umgebenden Atmosphäre die entscheidenden Rollen. Zum Beispiel ist aus Abbildung 4.5 ersichtlich, dass bei einem Sauerstoffpartialdruck von  $10^{-3}$  bar bereits bei  $400^\circ C$  eine Nichtstöchiometrie von ca. 0,01452 vorliegt. Allerdings hängt der Zeitpunkt, zu dem dieser Zustand erreicht wird, auch davon ab, in welcher Zeitdauer der Sauerstofftransport von der Schicht in die Atmosphäre stattfindet.

Zur Beurteilung, ob die Sauerstoffionen-Diffusion oder der Sauerstoffaustausch an der Oberfläche geschwindigkeitsbestimmend ist, kann die charakteristische Dicke  $L_c$  mit

$$L_c = \frac{D_O}{k_s} \quad (4.30)$$

betrachtet werden, wobei  $D_O$  der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff im PCO und  $k_s$  der Sauerstoffaustauschkoeffizient sind [126]. Für PCO mit einem Anteil von 20 % Praseodym beträgt  $L_c$  bei  $670^\circ C$  ca.  $2,20 \times 10^3 \mu m$  [127], wobei  $L_c > d_{PCO}$  bedeutet, dass der Sauerstoffaustausch an der Oberfläche geschwindigkeitsbestimmend ist [126]. Dies ist demnach auch für die vorliegende Schichtdicke von ca.  $1 \mu m$  gegeben. Die Zeitkonstante  $\tau_s$  für den Sauerstoffaustausch an der Oberfläche kann mit

$$\frac{1}{\tau_s} = \frac{k_{chem} \cdot \bar{A}}{\bar{V}} \quad (4.31)$$

bestimmt werden [128], wobei  $k_{chem}$  der chemische Sauerstoffaustauschko-

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

effizient der Oberfläche ist. Dabei sind  $\bar{A}$  die spezifische Oberfläche und  $\bar{V}$  das Volumen ohne Poren. Für die Abschätzung von  $\tau_s$  wird hier angenommen, dass es sich um eine kompakte Schicht handelt.  $k_{\text{chem}}$  ist über den thermodynamischen Faktor  $\gamma$  mit dem Sauerstoffaustauschkoeffizienten  $k_s$  verknüpft [129]:

$$k_{\text{chem}} = \gamma \cdot k_s. \quad (4.32)$$

Dieser kann mit

$$\gamma \approx \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial \ln(p_{\text{O}_2})}{\partial \ln([O_O^x])} \quad (4.33)$$

bestimmt werden [129]. Der funktionelle Zusammenhang zwischen  $p_{\text{O}_2}$  und der Konzentrationen des Gittersauerstoffs  $[O_O^x]$  ist durch das Defektmodell gegeben. Der thermodynamische Faktor  $\gamma$  hängt von  $T$  und  $p_{\text{O}_2}$  ab und kann aus den Berechnungen der Sauerstoff-Nichtstöchiometrie  $\delta(T, p_{\text{O}_2})$  mit Gleichung 4.7 bestimmt werden, da die Rechnungen für verschiedene Sauerstoffpartialdrücke durchgeführt werden können. Für PCO mit 20 % Praseodym werden für  $p_{\text{O}_2}$  von  $10^{-3}$  bar und Temperaturen von  $550^\circ\text{C}$  bis  $700^\circ\text{C}$  thermodynamische Faktoren zwischen 120 bis 266 berechnet, was in derselben Größenordnung von  $\gamma = 200$  liegt, wie es in [130] für  $\text{Pr}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$ -Partikel bei  $500^\circ\text{C}$  bis  $700^\circ\text{C}$  angegeben wird.

Für die Berechnung von  $\tau_s$  werden die Daten von  $k_s$  aus [127], Abbildung 10 b, verwendet. Es bleibt zu bemerken, dass der Sauerstoffaustausch an der Oberfläche ebenfalls von  $T$  und  $p_{\text{O}_2}$  abhängig ist [108, 127] und dokumentierte Literaturwerte um bis zu sechs Größenordnungen schwanken, wie es zum Beispiel in [130] zusammengefasst wird. Mit steigender Temperatur und sinkendem Sauerstoffpartialdruck vollzieht sich der Sauerstoffaustausch an der Oberfläche schneller. Die Anforderung an den Sensor, die Gaskonzentration einmal pro Minute bestimmen zu können, wird ab ca.  $650^\circ\text{C}$  erfüllt.

Die Temperaturobergrenze für die Anwendung von  $\text{Pr}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$  ergibt sich aus dem temperaturabhängigen Sauerstoffausbau. Zum Beispiel liegt bei  $1000^\circ\text{C}$  und einem  $p_{\text{O}_2}$  von  $10^{-3}$  bar bereits eine Nichtstöchiometrie von  $\delta = 0,094$  vor, siehe auch Abbildung 4.5. Dieser Wert ist dem  $p_{\text{O}_2}$  unabhängigen Bereich der Sauerstoff-Nichtstöchiometrie, in dem  $\delta = 0,1$  gilt, weil alle Pr-Ionen bereits reduziert vorliegen, schon sehr nahe. Für diesen Referenzzustand wären nur noch Sauerstoff-Nichtstöchiometrie-Änderungen  $\Delta\delta$  von 0,006 zu erwarten. Ob diese aufgelöst werden kann, hängt von der Massenauflösung des verwendeten Resonators und der Sensorschichtmasse ab.

#### 4.5. Untersuchung der Resonanzfrequenzverschiebung bei der Entbinderung

Für einen CTGS-Resonator, der bei 1000 °C mit einer Resonanzfrequenz von 4,8 MHz schwingt, liegt die Massenauflösung  $\Delta(m)$  unter Berücksichtigung der temperaturabhängigen Materialparameter von CTGS bei ca. 20 ng. Für eine Schichtmasse von 30  $\mu\text{g}$  wäre für  $\Delta\delta = 0,006$  noch eine Massenänderung von ca. 17 ng bzw. eine Resonanzfrequenzverschiebung von weniger als 8 Hz zu erwarten, was sich etwas unterhalb der Auflösungsgrenze befindet. Für die Experimente werden Schichtmassen verwendet, die bis um den Faktor 10 größer sind. Die entsprechende Resonanzfrequenzverschiebung läge bei ca. 80 Hz. Die so ermittelte Temperaturobergrenze liegt für die verwendeten Sensorschichtmassen über 1000 °C. Sie kann jedoch nicht genauer angegeben werden, da erforderliche Materialdaten von CTGS und  $\text{Pr}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$  im Temperaturbereich über 1000 °C nicht verfügbar sind.

Ein weiterer Sauerstoffausbau ist erst möglich, wenn dieser durch die Reduktion der Cerionen von  $\text{Ce}^{4+}$  zu  $\text{Ce}^{3+}$  elektrisch kompensiert werden kann. Dies ist bei einer Temperatur von 700 °C aber erst bei einem  $p_{\text{O}_2}$  von weniger als  $10^{-15}$  bar der Fall [94]. Bei der Interpretation der Messdaten muss dies berücksichtigt werden. Die Reduktion der Cerionen kann jedoch durch katalytische Effekte beeinflusst werden und bereits bei geringeren Temperaturen bzw.  $p_{\text{O}_2}$  auftreten [122].

## 4.5. Untersuchung der Resonanzfrequenzverschiebung bei der Entbinderung

Der Gassensor soll zur *In-situ*-Überwachung von Wärmebehandlungsprozessen eingesetzt werden. Dabei soll der Sensorkopf im oder nahe am Ofenraum positioniert werden. Der Sensor arbeitet im Anwendungsfall daher unter nicht-isothermen Messbedingungen. Die Wärmebehandlungsprozesse werden zudem in Schutzgasatmosphären und teilweise bei abgesenktem Totaldruck durchgeführt. Die Reaktionsprodukte bei der Entbinderung können sich zudem auf den Sensoroberflächen ablagern und das Messsignal zusätzlich beeinflussen. Ablagerungen werden konstruktiv und durch eine zusätzliche Erwärmung der Resonatoren vermindert.

### 4.5.1. Kompensation mit Vergleichsresonator unter nicht-isothermen Messbedingungen

Thermische und kalorische Einflüsse sollen mit einem Vergleichsresonator identifiziert werden. Dazu werden die Resonanzfrequenzen des Resonators mit Sensorschicht und der Vergleichsresonator auf 5 MHz normiert. Es muss sichergestellt sein, dass die Resonanzfrequenz des Vergleichsresonators nicht durch die Gasatmosphäre beeinflusst wird, was durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichtschichten erreicht werden kann. Außerdem müssen die Messbedingungen möglichst identisch sein. Ist die Temperatur des Vergleichsresonators um 1 K verschoben, so ergibt sich eine Verschiebung der Resonanzfrequenz von ca. 200 Hz. Ein Resonanzfrequenz-Offset  $\Delta f_{\text{Offset}}$  zwischen zwei Resonatoren kann durch einen Temperatur-Offset  $\Delta T_{\text{Offset}}$ , Unterschiede im Temperaturkoeffizienten  $\alpha_T$ , der Heizgeschwindigkeit und dem zeitlichen Offset zwischen zwei Impedanzmessungen entstehen.

Der Temperatur-Offset  $\Delta T_{\text{Offset}}$  resultiert aus dem räumlichen Abstand der Resonatoren und einer inhomogenen Temperaturverteilung am Sensorkopf. Für Experimente, die im Laborofen an der TUC durchgeführt werden, ist der Temperatur-Offset bekannt und kann vernachlässigt werden. Für die Messungen, die bei externen Projektpartnern aus KONAIR (Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung, MUT Advanced Heating GmbH) durchgeführt wurden, ist das Temperaturprofil am Sensorkopf unbekannt. Weiterhin kann die zusätzliche Probenheizung des portablen Sensorkopfes ein inhomogenes Temperaturprofil verursachen.

Unterschiede im Temperaturkoeffizienten bewirken einen zunehmenden Resonanzfrequenz-Offset  $\Delta f_{\text{Offset}}$  mit steigender Temperatur. Diese Einflüsse werden jedoch im Vorfeld über die Messung der Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz in Argon-Atmosphäre abgeschätzt.

Der zeitliche Abstand zwischen zwei Impedanzmessungen, bzw. die Änderung der Sensortemperatur in diesem Zeitraum, bewirken ebenfalls ein  $\Delta f_{\text{Offset}}$ .

Zusammenfassend ist es für die Kompensation mit dem Vergleichsresonator daher erforderlich, die Resonanzfrequenzen auf einen gemeinsamen Zeitpunkt zu interpolieren. Da die Resonanzfrequenz in einem kleinen Temperaturintervall in guter Näherung linear von der Temperatur abhängt, wird eine lineare Interpolation angewendet. Dabei kann davon ausgegangen werden, dass aufgrund der geringen Resonatordicken und

der hohen Wärme- bzw. Temperaturleitfähigkeit die Resonatortemperaturen nur geringe und gleichbleibende Abweichungen zur Ofentemperatur aufweisen. Das thermische Gleichgewicht (99,999 97 %) zwischen der Ofenatmosphäre und einem 5 MHz-LGS-Resonator bei 700 °C und einer Steigerung der Ofentemperatur um 1 K ist nach nur ca. 0,055 s ausgeglichen [131–133].

Die Temperatur am Sensorkopf ändert sich jedoch, aufgrund der Temperaturregelung nicht linear, sondern oftmals eher stufenförmig. Dies führt dazu, dass bei der Interpolation der zeitversetzten Messdaten auf einen gemeinsamen Zeitpunkt ein zusätzliches Rauschen erzeugt wird. Dieses wird aber über die zeitliche Glättung der Messdaten, siehe Kapitel 3.7.1, erfolgreich minimiert.

### 4.5.2. Entbinderung im Laborofen

Abbildung 4.26 zeigt die FTIR-Signale für die Gase Kohlenmonoxid (CO), Methan (CH<sub>4</sub>), Ethen (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) und Wasser (H<sub>2</sub>O) sowie die zeitlich geglätteten und mittels Referenzresonator kompensierten Resonanzfrequenzverschiebungen für Resonatoren mit TiO<sub>2-δ</sub>- bzw. Pr<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2-δ</sub>-Schicht, die im Leitfähigkeits- bzw. Mikrowaage-Modus betrieben werden. Zusätzlich sind die Summen von Sauerstoff (O) und Wasserstoff mit Kohlenstoff (H+C) für die atomaren Anteile und bezogen auf die Gaszusammensetzung dargestellt, um die Häufigkeit des Auftreffens und der Adsorption der Gasteilchen auf der Sensorschicht-Oberfläche im Verlauf der Entbinderung vergleichen zu können. Außerdem wird noch der Sauerstoff-Anteil (O-Anteil, Summe der Sauerstoffatome normiert auf die Summe aller atomaren Bestandteile) dargestellt, da der  $p_{O_2}$  die elektrische Leitfähigkeit von TiO<sub>2-δ</sub> bzw. die Sauerstoff-Nichtstöchiometrie von Pr<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2-δ</sub> bestimmt.

Zu Beginn der Entbinderung, bis ca. 175 min (215 °C), wird verstärkt H<sub>2</sub>O freigesetzt. Im weiteren Verlauf wird zunächst die Freisetzung von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und CO, ab ca. 205 min (ca. 310 °C) auch die von CH<sub>4</sub> beobachtet. Es sind Maxima der Gasfreisetzung erkennbar, die in Tabelle 4.6 zusammengefasst werden. Der atomare Anteil von Sauerstoff (O) wird von der H<sub>2</sub>O-Konzentration bestimmt und hat ein ausgeprägtes Maximum bei ca. 230 min (ca. 390 °C). Die atomaren Anteile von Wasserstoff und Kohlenstoff dagegen steigen bis ca. 175 min (215 °C) an und verbleiben bis zum Ende der Messung auf einem nahezu konstanten Wert. Für den O-An-

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

teil ergibt sich daraus eine nahezu konstante Abnahme bis zum Ende der Messung. In der Haltephase bei 800 °C, bleibt der O-Anteil konstant.

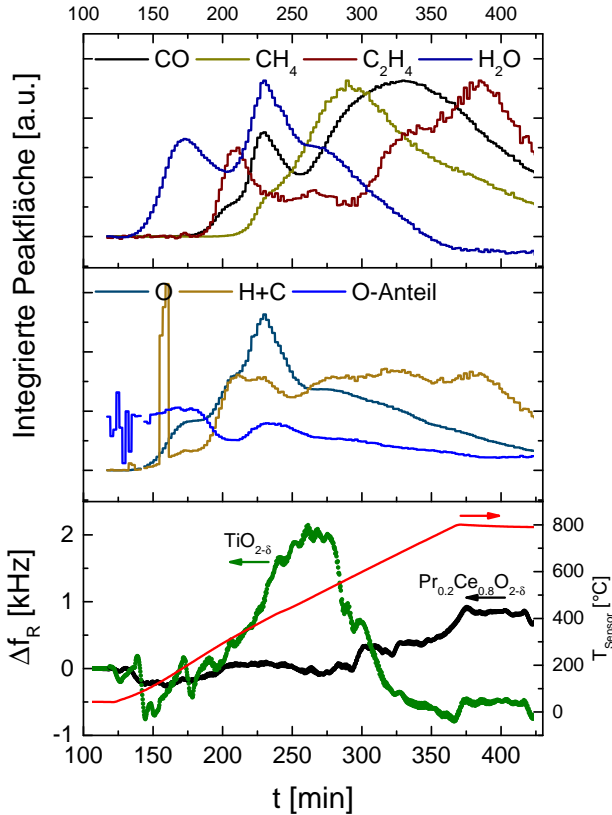


Abbildung 4.26.: Resonanzfrequenzverschiebung  $\Delta f_R$  für eine TiO<sub>2-δ</sub>- (grün) und Pr<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2-δ</sub>-Sensorschicht (schwarz) bei steigender Temperatur. Die Signale von Kohlenmonoxid, Methan, Ethen und Wasser wurde simultan mittels IR-Spektroskopie ermittelt (Messung und Auswertung vom IFAM durchgeführt).

#### 4.5. Untersuchung der Resonanzfrequenzverschiebung bei der Entbinderung

Für beide Resonatoren werden im Verlauf der Entbinderung signifikante Verschiebungen der Resonanzfrequenz beobachtet. Die Interpretation wird auf Temperaturen beschränkt, die oberhalb der in Kapitel 4.4.5 ermittelten Temperaturuntergrenzen liegen. Diese betragen für den Resonator mit  $\text{TiO}_{2-\delta}$ -Sensorschicht im Leitfähigkeits-Modus ca.  $300^\circ\text{C}$  und für den Resonator mit  $\text{Pr}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$ -Sensorschicht im Mikrowaage-Modus ca.  $650^\circ\text{C}$ . Diese Temperaturen werden bei der Entbinderung nach ca. 202 min und 317 min erreicht.

Für den Resonator mit  $\text{TiO}_{2-\delta}$ -Sensorschicht im Leitfähigkeits-Modus wird zunächst ein Anstieg von  $\Delta f_{\text{R}}$  beobachtet, der bei ca. 260 min ( $479^\circ\text{C}$ ) ein Maximum von ca. 2 kHz erreicht. Im weiteren Verlauf sinkt  $\Delta f_{\text{R}}$  auf ca.  $-0,73$  kHz ab. Während der Haltephase bei  $800^\circ\text{C}$  bleibt auch  $\Delta f_{\text{R}}$  nahezu konstant.

Für den Resonator mit PCO-Sensorschicht im Mikrowaage-Modus wird bei 321 min ( $660^\circ\text{C}$ ) ein stärkerer Anstieg der Resonanzfrequenz beobachtet. Die FTIR-Daten zeigen die Anwesenheit von  $\text{CH}_4$  und  $\text{CO}$ , das zu diesem Zeitpunkt seine maximale Konzentration erreicht, siehe Abbildung 4.26. Die Resonanzfrequenzverschiebung erreicht bei 326 min ( $675^\circ\text{C}$ ) ein Plateau, das bei  $(385 \pm 5)$  Hz für ca. 18 min bestehen bleibt. Nach 344 min ( $728^\circ\text{C}$ ) steigt die Resonanzfrequenzverschiebung weiter. Dies ist konsistent mit den FTIR-Daten, die einen weiteren Anstieg der  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Konzentration anzeigen. In der Haltephase bei ca.  $800^\circ\text{C}$  bleibt auch die Resonanzfrequenzverschiebung nahezu konstant, was mit dem konstanten O-Anteil korreliert.

Zunächst sollen die temperaturabhängigen Einflüsse der elektrischen Leitfähigkeit der  $\text{TiO}_{2-\delta}$ -Sensorschicht und der Sauerstoff-Nichtstöchiometrie der  $\text{Pr}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$ -Sensorschicht auf die Resonanzfrequenzverschiebungen diskutiert werden. Dies hat zum Ziel, den atmosphärischen Einfluss der Resonanzfrequenzverschiebung qualitativ deutlicher herauszustellen. Im Anschluss werden die Verläufe der Resonanzfrequenzverschiebung interpretiert.

Tabelle 4.6.: Maxima der Gasfreisetzung für die Gase CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>O für die Entbinderung des CFC-Werkstoff am Fraunhofer IFAM.

| Gasspezies                    | Zeitpunkt<br>min | Temperatur<br>°C |
|-------------------------------|------------------|------------------|
| CO                            | 229              | 389              |
| CO                            | 329              | 685              |
| CH <sub>4</sub>               | 289              | 566              |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 210              | 327              |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 386              | 796              |
| H <sub>2</sub> O              | 173              | 194              |
| H <sub>2</sub> O              | 230              | 392              |

### Temperaturabhängige Leitfähigkeitsänderungen der TiO<sub>2</sub>- Sensorschicht

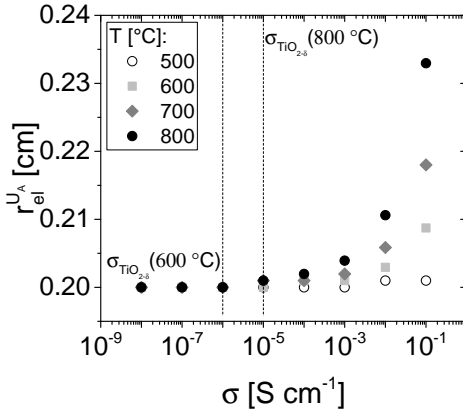
Die temperaturabhängige Änderung der elektrischen Leitfähigkeit von TiO<sub>2-δ</sub> bewirkt unter nicht isothermen Messbedingungen eine zusätzliche Resonanzfrequenzverschiebung  $\Delta f_{\text{th}}^{\sigma}$ . Mit Hilfe des Widerstandsnetzwerkes kann die Verbreiterung des effektiven Elektrodenradius  $r_{\text{el}}^{\text{eff}}$  in Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der TiO<sub>2-δ</sub>-Sensorschicht als Funktion der Temperatur grob abgeschätzt werden. Die Abschätzung berücksichtigt nicht die Einkopplung der Welle in den Bereich außerhalb der Siebdruck-Elektrode. Aufgrund der hohen Elektrodendicke von 5,9 μm unterscheiden sich die Eigenfrequenzen unter- und außerhalb der Siebdruck-Elektrode sehr stark, weshalb die Einkopplung nur sehr gering ist. Der Abklingkoeffizient  $\beta$  beträgt nur ca. 0,0044 cm. Der tatsächliche effektive Elektrodenradius sollte aus diesem Grund geringer sein als die angegebenen, abgeschätzten Werte.

Die erforderlichen, temperaturabhängigen Materialparameter des CTGS-Resonators werden aus [5, 52, 53, 59, 124] entnommen. Die elektrische Leitfähigkeit wird zwischen  $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$  und  $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$  variiert. Die verwendeten Resonatorparameter sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Die Ergebnisse der Berechnung sind in Abbildung 4.27a dargestellt. Schlussfolgerungen, die sich aus der Abschätzung ergeben, sind nur für die verwendeten Resonator- und Sensorschichtparameter gültig.

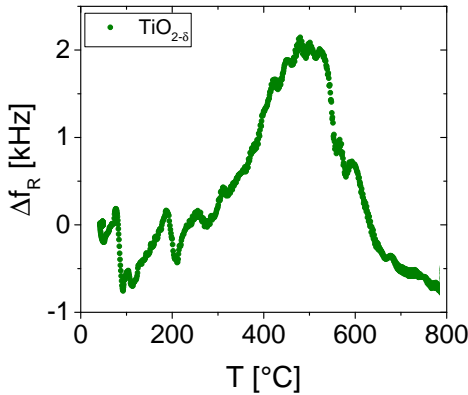


#### 4.5. Untersuchung der Resonanzfrequenzverschiebung bei der Entbinderung

Ein signifikanter Einfluss der Sensorschichtleitfähigkeit auf  $r_{\text{el}}^{\text{eff}}$  ist erst ab Leitfähigkeiten größer als  $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  erkennbar. Für Temperaturen  $\leq 500 \text{ °C}$  sogar erst ab ca.  $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ . Die elektrische Leitfähigkeit von



(a)



(b)

Abbildung 4.27.: (a) Änderung des effektiven Elektrodenradius in Abhängigkeit der Sensorschichtleitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen. (b) Resonanzfrequenzverschiebung des Resonators mit  $\text{TiO}_{2-\delta}$ -Sensorschicht in Abhängigkeit der Temperatur am Sensorkopf.

dünnen  $\text{TiO}_{2-\delta}$ -Schichten in einer Argonschutzgasatmosphäre beträgt weniger als  $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  unterhalb von  $600^\circ\text{C}$  und ca.  $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  bei  $800^\circ\text{C}$  (siehe Kapitel 4.2). Für den verwendeten Resonator sind daher nur zwischen  $600^\circ\text{C}$  und  $800^\circ\text{C}$  Einflüsse der temperaturabhängigen Leitfähigkeitssteigerung der  $\text{TiO}_{2-\delta}$ -Sensorschicht zu erwarten. Resonanzfrequenzverschiebungen, die unterhalb von  $600^\circ\text{C}$  auftreten, werden durch die Gasatmosphäre verursacht.

### Temperaturabhängige Änderungen der Nichtstöchiometrie der PCO-Sensorschicht

Die Resonanzfrequenz des Resonators mit PCO-Sensorschicht verschiebt sich durch den Sauerstoffausbau, wobei dieser zum einen temperaturabhängig und zum anderen von der Sauerstoffpartialdruckabsenkung durch die Freisetzung reduzierender Gase im Ofen verursacht wird. Zur Abschätzung des temperaturabhängigen Beitrages wird die Temperaturabhängigkeit der Sauerstoff-Nichtstöchiometrien aus Abbildung 4.5 genutzt. Mit den Gleichungen 2.28, 2.37 und 2.41 kann für die bekannte Schichtmasse von  $146 \mu\text{g}$  die temperaturabhängige Resonanzfrequenzverschiebung  $\Delta f_{\text{th}}^\delta$ , siehe Gleichung 4.18, abgeschätzt werden. Dabei sind die Temperaturabhängigkeiten der Resonanzfrequenz  $f_{\text{R}}$ , der Massensensitivität  $S_m$ , der physikalischen Parameter ( $c_{66}$ ,  $e_{26}$ ,  $\varepsilon_{22}$  und  $\rho$ ) und der effektiven Resonatorfläche  $A_{\text{R}}$  zu berücksichtigen.

$$\Delta f_{\text{th}}^\delta = m_{\text{PCO}} \cdot \frac{M_{\text{O}}}{M_{\text{PCO}}} \cdot \frac{S_m(T)}{A_{\text{R}}(T)} \cdot \Delta\delta(T) \quad (4.34)$$

Die effektive Resonatorfläche  $A_{\text{R}}$  wird mit Hilfe des eindimensionalen physikalischen Modells bestimmt. Dazu wird das Modell schrittweise an die gemessenen Impedanzspektren (Betrag und Phase) angepasst. Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{R}}$ , Dichte  $\rho_{\text{R}}$ , dielektrische Konstante  $\varepsilon_{\text{R}}$ , piezoelektrische Konstante  $e_{\text{R}}$  und Schermodul  $c_{\text{R}}$  von CTGS werden der Literatur entnommen [52, 53, 59]. Die Resonatordicke  $d_{\text{R}}$ , sowie die Elektrodenfläche  $A_{\text{el}}$ , die Schichtdicke  $d_{\text{F}}$  und die Schichtdichte  $\rho_{\text{F}}$  sind aus der Probencharakterisierung bekannt (Platin-Elektroden und PCO-Schicht werden als eine Schicht betrachtet,  $d_{\text{F}}$ ,  $c_{\text{F}}$  und  $\rho_{\text{F}}$ ). Die Streukapazität und Viskosität des Resonatormaterials sind unbekannt und werden daher, wie die effektive Resonatorfläche  $A_{\text{R}}$ , als freie Fit-Parameter betrachtet. Der Ein-

#### 4.5. Untersuchung der Resonanzfrequenzverschiebung bei der Entbinderung

fluss der Viskosität der Schicht  $\eta_F$  und des Imaginärteils der piezoelektrischen Konstante können unter den gegebenen Bedingungen vernachlässigt werden [4]. Sie werden daher null gesetzt.

Der Fit wird folgendermaßen durchgeführt: Zunächst wird das Modell ans Impedanzspektrum bei 50 °C angepasst, in dem zunächst die Parameter  $d_R$ ,  $c_{66}$ ,  $e_{26}$ ,  $\varepsilon_{22}$  sowie die Elektrodenfläche  $A_{el}$  unter Einhaltung der Fehlergrenzen für die Literatur- und Messwerte variiert werden, bis eine optimale Übereinstimmung zu den gemessenen Impedanzspektren vorliegt. Dann werden in dieser Reihenfolge die Streukapazität, die Schichteigenschaften (zeigen nur einen sehr geringen Einfluss auf  $f_R$ ), die Viskosität des CTGS-Resonators  $\eta_R$  und als letztes die effektive Resonatorfläche  $A_R$  gefittet. Die Anpassung des eindimensionalen physikalischen Modells an die Impedanzspektren lässt sich jedoch nur zwischen Raumtemperatur und ca. 400 °C durchführen. Für höhere Temperaturen ist die Antiresonanz stark gedämpft. Die Impedanzspektren lassen sich bei der Anzahl der freien Fitparameter nur noch uneindeutig und/oder unvollständig anpassen. Bei Raumtemperatur beträgt das Verhältnis von Elektrodenfläche  $A_{el}$  zu effektiver Resonatorfläche  $A_R$  ( $A_R/A_{el}$ ) ca. 0,491 und bleibt bis ca. 300 °C nahezu unverändert. Für 350 °C und 400 °C werden Verhältnisse von 0,468 und 0,461 ermittelt. Für höhere Temperaturen kann  $A_R/A_{el}$  für diesen Resonator nicht angegeben werden. Für Temperaturen über 400 °C wird  $A_R/A_{el}$  von einem vergleichbaren CTGS-Resonator verwendet. Die Ergebnisse der Berechnung von  $\Delta f_{th}^\delta$  sind im nächsten Kapitel in Abbildung 4.28 dargestellt.

### Interpretation des Sensorschichtverhaltens

Im Folgenden sollen die Verschiebungen der Resonanzfrequenz für die  $TiO_{2-\delta}$ - und PCO-Sensorschichten unter Berücksichtigung der im Vorfeld gewonnenen Erkenntnisse genauer interpretiert werden.

Für den Resonator mit  $TiO_{2-\delta}$ -Sensorschicht im Leitfähigkeits-Modus wird mit steigender Temperatur und Gaskonzentration im Ofen eine Absenkung der Resonanzfrequenz gegenüber dem Referenzzustand erwartet. Zunächst werden zwei Ausschläge bei ca. 93 °C und ca. 210 °C beobachtet, die mit der steigenden Wasserkonzentration korrelieren. Die Resonanzfrequenzverschiebungen  $\Delta f_R$  sind negativ. Oberhalb von ca. 300 °C steigt  $\Delta f_R$  jedoch auf bis zu ca. 2 kHz an. Dieser Anstieg korreliert mit den steigenden  $CH_4$ ,  $C_2H_4$  und CO-Konzentrationen. Ab ca. 550 °C kehrt sich

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

der Verlauf von  $\Delta f_R$  um und sinkt im Weiteren auf ca.  $-0,73$  kHz ab. Die Konzentration von  $\text{CH}_4$  nimmt oberhalb dieser Temperatur ebenfalls ab, die  $\text{CO}$ -Konzentration erreicht sein Maximum bei ca.  $700$  °C und die  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Konzentration nimmt bis  $800$  °C weiter zu.

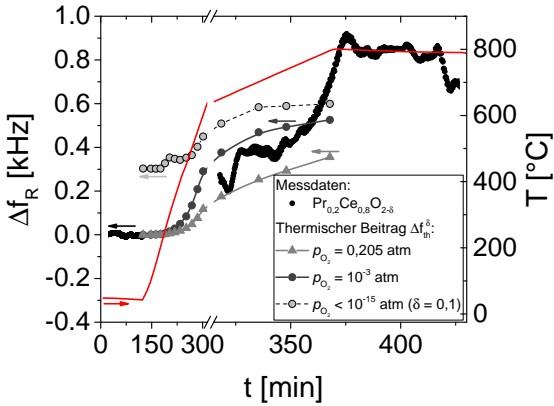
Eine positive Resonanzfrequenzverschiebung kann durch die Anregung von Scherschwingungen des Bereichs außerhalb der Siebdruck-Elektrode verursacht werden. Analog zu den Ausführungen in Kapitel 4.4.2 entsteht bei steigender Sensorschichtleitfähigkeit ein System aus zwei gekoppelten Oszillatoren mit verschiedenen Eigenfrequenzen. Zum einen der Bereich unterhalb der Elektrode mit  $f_E^{\text{el}}$ , zum anderen der Bereich außerhalb der Elektrode mit  $f_E^{\text{s}}$ . Die Resonanzfrequenz des gekoppelten Systems  $f_R$  liegt zwischen  $f_E^{\text{el}}$  und  $f_E^{\text{s}}$ . Mit steigender Sensorschichtleitfähigkeit nimmt der effektive Elektrodenradius zu. Dadurch wirkt sich die Scherschwingung außerhalb der Elektrode stärker auf  $f_R$  aus. Für den betrachteten Resonator ist  $f_E^{\text{s}} > f_E^{\text{el}}$  ( $\Delta f = 0,47$  MHz), weshalb  $f_R$  mit zunehmender Sensorschichtleitfähigkeit ansteigen wird. Dieser Effekt könnte zunächst dominieren, da wegen  $f_R \ll f_E^{\text{s}}$  die Einkopplung der Welle in den Bereich außerhalb der Siebdruck-Elektrode sehr gering sein sollte (Abklingkoeffizient  $\beta$  ca.  $0,0044$  cm). Der Effekt, dass bei verbreitertem Elektrodenradius die radiale Verteilung der Massensensitivität, bei dann vorliegender inhomogener Massenverteilung auf der Resonatoroberfläche, zu einer scheinbaren Massenzunahme der Siebdruck-Elektrode führt, könnte daher zunächst nur eingeschränkt auftreten. Dies würde eine Absenkung der Resonanzfrequenz  $f_R$  hervorrufen.

Ab ca.  $550$  °C beginnt sich  $\Delta f_R$  wieder abzusinken. In etwa bei dieser Temperatur nimmt auch der Einfluss der Sensorschichtleitfähigkeit auf den effektiven Elektrodenradius  $r_{\text{el}}^{\text{eff}}$  deutlich zu (siehe auch Abbildung 4.27a). Die Auswirkungen der Eigenfrequenz  $f_E^{\text{s}}$ , sowie der scheinbaren Massenzunahme der Siebdruck-Elektrode auf die Resonanzfrequenz können bei zunehmenden effektiven Elektrodenradien nicht als unabhängig voneinander betrachtet werden. Steigt die Resonanzfrequenz  $f_R$  und nähert sich  $f_E^{\text{s}}$ , verbessert sich auch die Einkopplung der Scherwelle in den Bereich außerhalb der Siebdruck-Elektrode, was die Resonanzfrequenz wieder absenkt. Für eine Abschätzung, welcher dieser Effekte dominiert und welche Resonanzfrequenz sich einstellt, sind weitere Untersuchungen erforderlich.

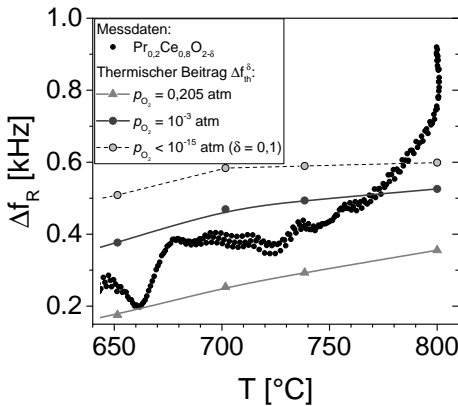
Die gemessene Resonanzfrequenzverschiebung und der Anteil des temperaturabhängigen Sauerstoffausbaus der PCO-Sensorschicht zeigt Abbildung 4.28a.

#### 4.5. Untersuchung der Resonanzfrequenzverschiebung bei der Entbinderung

Die Darstellung und Diskussion der Messergebnisse sind auf den Beginn der Messung und Temperaturen oberhalb von ca. 650 °C beschränkt. Erst



(a)



(b)

Abbildung 4.28.: Gemessene Resonanzfrequenzverschiebung für eine  $\text{Pr}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$ -Sensorschicht im Mikrowaage-Modus und Einfluss des temperaturabhängigen Sauerstoffausbaus aus der Sensorschicht auf die Messergebnisse.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

ab dieser Temperatur kann erwartet werden, dass die atomaren Transportprozesse (Diffusion und Oberflächenaustausch) schnell genug ablaufen, damit sich unter Berücksichtigung der Aufheizgeschwindigkeit die Sauerstoff-Nichtstöchiometrie nahe am Gleichgewicht befindet.

Zu Beginn der Messung, wenn die Temperatur konstant ist und noch keine Gasfreisetzung mit dem FTIR-Spektrometer beobachtet wird, bleibt auch die Resonanzfrequenz konstant. Die statistischen Schwankungen betragen ca.  $\pm 8,5$  Hz.

Für die Diskussion sind in Abbildung 4.28 zusätzlich die Resonanzfrequenzverschiebungen aufgrund des temperaturabhängigen Ausbaus von Sauerstoff für drei verschiedene Situationen dargestellt. 1.), für eine Atmosphäre von Luft ( $p_{\text{O}_2} = 0,205$  bar). 2.), für eine Schutzgasatmosphäre mit  $p_{\text{O}_2} = 10^{-3}$  bar und 3.) für den Fall, dass die PCO-Sensorschicht eine Sauerstoff-Nichtstöchiometrie von  $\delta = 0,1$  erreicht und eine vollständige Reduktion der Praseodymionen vorliegt. Die drei Kurven verlaufen sowohl in Abhängigkeit der Zeit als auch der Temperatur, siehe Abbildung 4.28, streng monoton steigend. Der Basis- $p_{\text{O}_2}$ , der im Ofen vorliegt wenn keine Gase freigesetzt werden, ist unbekannt. Er kann jedoch aus dem Verlauf der Resonanzfrequenzverschiebung  $\Delta f_{\text{R}}$  abgeschätzt werden. Die gemessenen Resonanzfrequenzverschiebungen liegen bis ca. 365 min unterhalb von  $\Delta f_{\text{th}}^{\delta}$  ( $p_{\text{O}_2} = 10^{-3}$  atm), jedoch oberhalb von  $\Delta f_{\text{th}}^{\delta}$  ( $p_{\text{O}_2} = 0,205$  atm). Der Basis- $p_{\text{O}_2}$  im Ofen sollte daher, wenn keine zusätzlichen Gase freigesetzt werden, zwischen 0,205 bar und  $10^{-3}$  bar liegen.

Eine Gasfreisetzung äußert sich als deutlich stärkerer Anstieg der Resonanzfrequenzverschiebung, verglichen mit dem temperaturabhängigen Beitrag der Sauerstoff-Nichtstöchiometrie zu  $\Delta f_{\text{R}}$ . Dies ist zum Beispiel in Abbildung 4.28b bei ca. 660 °C besonders deutlich erkennbar. Der stärkere Anstieg der Resonanzfrequenz kann nicht durch eine Temperatursteigerung erklärt werden und die FTIR-Daten zeigen die Anwesenheit von  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{CO}$ . Zudem erreicht  $\text{CO}$  ungefähr bei dieser Temperatur seine maximale Konzentration. Der beobachtete Resonanzfrequenzanstieg sollte daher atmosphärisch verursacht sein.

Die Resonanzfrequenzverschiebung erreicht bei 675 °C ein Plateau, das bis 728 °C bestehen bleibt. Im Anschluss wird wieder ein stärkerer Anstieg beobachtet, der mit der steigenden  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Konzentration korreliert und daher atmosphärisch verursacht sein sollte. Bei 774 °C ist die gemessene Resonanzfrequenzverschiebung  $\Delta f_{\text{R}}$  erst größer als der temperaturabhängige Beitrag der Sauerstoff-Nichtstöchiometrie bei einem  $p_{\text{O}_2}$  von  $10^{-3}$  bar. Letztlich ist  $\Delta f_{\text{R}}$  ab ca. 787 °C größer als die maximal mögli-

#### 4.5. Untersuchung der Resonanzfrequenzverschiebung bei der Entbinderung

che Resonanzfrequenzverschiebung, für die der Sauerstoffausbau mit einer Praseodym-Reduktion kompensiert werden kann. Ein weiterer Sauerstoffausbau ist möglich, wenn der Sauerstoffpartialdruck auf mindestens ca.  $10^{-15}$  bar absinkt und durch die Reduktion der Cerionen von 4+ auf 3+ kompensiert wird [94]. Die weitere Sauerstoffpartialdruckabsenkung wäre durch die steigende Ethen-Konzentration möglich.

Die Resonanzfrequenzverschiebung erreicht bei 798 °C (381 min) ein weiteres Plateau bei 840 Hz mit Schwankungen von  $\pm 15$  Hz, siehe Abbildung 4.28a. Dies entspricht einer Massenabnahme von  $(-1,91 \pm 0,04)$   $\mu\text{g}$ . Bei ca. 418 min beginnt die Resonanzfrequenzverschiebung zu sinken, was in guter zeitlicher Korrelation mit den abnehmenden Gaskonzentrationen steht. Im weiteren Verlauf wird die Messung der Resonanzfrequenz gestört, was für alle Resonatoren beobachtet wird (nicht gezeigt). Dies könnte durch die einsetzende Rußablagerung auf den Resonatoroberflächen verursacht werden, die nach der Ofenfahrt beobachtet werden konnte.

### 4.5.3. Entbinderung im Demonstrationsofen

Die Einsatzfähigkeit der CTGS-Resonatoren und der Einfluss der Gasfreisetzung auf die Resonanzfrequenz im industriellen Umfeld wird am Beispiel der Entbinderungen eines titanbasierten Bauteils demonstriert. Abbildung 4.29 zeigt die Resonanzfrequenzverschiebungen  $\Delta f_R$  für Resonatoren mit  $\text{TiO}_{2-\delta}$ - und  $\text{Pr}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$ -Sensorschichten im Leitfähigkeits- bzw. Mikrowaage-Modus. Die Darstellung ist auf die Prozesszeit beschränkt, in der die Entbinderung des Titanbauteils erfahrungsgemäß stattfindet. Die CTGS-Resonatoren befinden sich im Abgasstrang des Ofens, weshalb die Temperatur am Sensor (ca. 330 °C) nicht der Ofentemperatur entspricht. Die  $\Delta f_R$  werden über die Differenz zu einem Referenzresonator bestimmt, der beidseitig mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schutzschichten versehen ist. Mit dieser Auswertungsmethode werden im dargestellten Bereich Temperaturschwankungen effektiv kompensiert.

Für die  $\text{Pr}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$ -Sensorschicht werden keine signifikanten  $\Delta f_R$  beobachtet. Nur bei 378 min ist ein leichter Ausschlag um ca. 15 Hz erkennbar. Die Dauer der Diffusion von  $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-\delta}$  beträgt bei 330 °C ca. 30 s. Für den Sauerstoffaustausch an der Oberfläche sind für diese vergleichsweise geringe Temperatur jedoch keine Literaturdaten für PCO verfügbar. Im Temperaturbereich von 100 °C bis 500 °C ist jedoch für die

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

meisten Metalloxide, die als Gassensoren eingesetzt werden, der Sauerstoffaustausch an der Oberfläche der Zeit bestimmende Schritt des Sensormechanismus [21]. Aus diesem Grund ist wahrscheinlich die Sensortemperatur zu gering, um mit der PCO-Sensorschicht die Gasfreisetzung zu beobachten.

Gleichzeitig kann aus dem Verlauf von  $\Delta f_R$  der PCO-Sensorschicht geschlossen werden, dass entweder keine Ablagerungen auf der Sensor-schichtoberfläche auftreten oder diese über die Kompensation mit dem Referenzresonator ebenfalls kompensiert werden. Für die  $\text{TiO}_{2-\delta}$ -Sensorschicht wird eine ausgeprägte Verschiebung von  $\Delta f_R$  beobachtet, die ca. bei 335 min beginnt und bei 380 min ein Minimum von  $-2$  kHz erreicht.  $\Delta f_R$  steigt im Anschluss wieder an und erreicht ca. bei 317 min ein Plateau bei  $-1$  kHz, das für ca. 25 min erhalten bleibt. Bei 415 min springt  $\Delta f_R$  wieder auf das Basisniveau von  $\Delta f_R = 0$  Hz zurück. Es ist bekannt, dass die Entbinderung des Werkstoffes zu dieser Prozesszeit stattfindet, sodass die Änderung von  $\Delta f_R$  sehr wahrscheinlich atmosphärisch induziert ist. Damit wird demonstriert, dass mit einer  $\text{TiO}_{2-\delta}$ -Sensorschicht im Leitfähigkeits-Modus die Gasfreisetzung bei der Entbinderung über die Messung der Resonanzfrequenzverschiebung  $\Delta f_R$  eines piezoelektrischen Resonators erfasst werden kann.

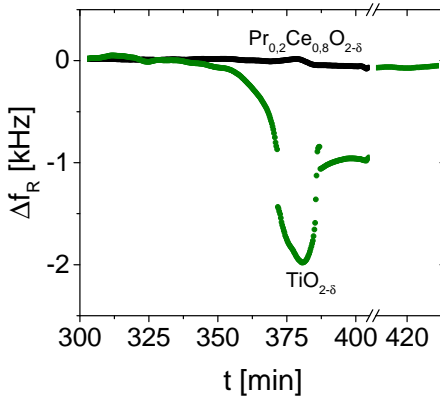


Abbildung 4.29.: Resonanzfrequenzverschiebungen  $\Delta f_R$  für die Entbinderung eines Titan-Bauteils im KONAIR-Demonstrations-ofen.



# 5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Dissertation sind die Auswirkungen von Methan- und Ethen-haltigen Argon-Atmosphären auf mit gassensitiven Sensorschichten versehene piezoelektrische Resonatoren untersucht worden. Ziel war ein Verständnis für die Effekte der Masse- und Leitfähigkeitsänderungen der Sensorschichten auf die Resonanzfrequenz aufzubauen. Als Resonatoren werden 5 MHz-Langasit- und/oder Catangasit-Einkristalle verwendet.

Die Resonatoren werden mit Metalloxid-basierten Sensorschichten versehen, die mit den Gasspezies bzw. der umgebenden Gasatmosphäre interagieren und dabei ihre Masse und/oder elektrische Leitfähigkeit ändern. Dies wird über eine Verschiebung der Resonanzfrequenz detektiert. Als Sensorschichten werden  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_{2-\delta}$  und  $\text{Pr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$  mit  $x = 0,1$  bis  $0,2$  verwendet. Die Wechselwirkungen zwischen der Gasatmosphäre und den Sensorschichten ändern primär deren Defektzustände, was Auswirkungen auf die Masse und elektrische Leitfähigkeit der Sensorschichten haben kann. Massenänderungen können damit verbunden sein, dass Gasteilchen auf/von der Metalloxidoberfläche adsorbieren/desorbieren oder Sauerstoff aus dem Metalloxid ein- bzw. ausgebaut wird. Leitfähigkeitsänderungen werden durch Änderungen der Ladungsträgerkonzentration von Elektronen, Löchern oder Ionen verursacht, die durch Adsorbate und/oder Defektreaktionen hervorgerufen werden.

Das Elektroden-Layout der piezoelektrischen Resonatoren ermöglicht es, Massen- und Leitfähigkeitsänderungen der Sensorschichten weitgehend getrennt voneinander zu erfassen. Im Mikrowaage-Modus werden Massenänderungen detektiert. Zur Bestimmung der Massenänderung werden zwei Modelle verwendet. Zum einen das Sauerbrey-Modell, in dem Massenänderungen und Resonanzfrequenzverschiebungen linear verknüpft sind. Zum anderen ein eindimensionales physikalisches Modell, mit dem Dich-

teänderungen der Sensorschichten bestimmt werden können.

Im Leitfähigkeits-Modus überlappt die Metalloxid-Sensorschicht die Elektrode. Bei einer Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit verbreitert sich daraufhin der Elektrodenradius und das zu Scherschwingungen angeregte Resonatorvolumen vergrößert sich. Als Konsequenz verschiebt sich die Resonanzfrequenz. Als Ursachen kommen eine Verbreiterung der gaußförmig verteilten Massensensitivität und die Anregung von Scherschwingungen sowie das Auftreten der piezoelektrischen Versteifung im Bereich außerhalb der Elektrode in Betracht. Die Verbreiterung des Elektrodenradius in Abhängigkeit der Sensorschichtleitfähigkeit und Resonatorparameter, wie zum Beispiel Resonatordicke oder Elektrodenradius, wird mit einem Widerstandsnetzwerk beschrieben und grob abgeschätzt. Die Auswirkungen der Anregung von Scherschwingungen und dem Auftreten der piezoelektrischen Versteifung im Bereich außerhalb der Elektrode werden mit einem mechanischen Ersatzschaltbild für Resonatoren im Leitfähigkeits-Modus beschrieben. Die Situation wird als System aus zwei gekoppelten Oszillatoren betrachtet, deren Eigenfrequenzen in den Bereichen außerhalb  $f_E^s$  und unterhalb der Elektrode  $f_E^{el}$  aufgrund unterschiedlicher Massenbelastungen und elektrischer Anregung verschieden sind. Das Auftreten der piezoelektrischen Versteifung bei hinreichender elektrischer Anregung im Bereich außerhalb der Elektrode erhöht  $f_E^s$ . Gleichzeitig steigt der Einfluss von  $f_E^s$  auf die Lage der Resonanzfrequenz des gekoppelten Systems  $f_R$ , wenn sich das angeregte Resonatorvolumen außerhalb der Elektrode bei steigender Sensorschichtleitfähigkeit erhöht.

Die Gase Methan und Ethen senken den Sauerstoffpartialdruck in Argon-Atmosphären so stark ab, dass Änderungen der Masse und elektrischen Leitfähigkeit der Metalloxid-Sensorschichten als Resonanzfrequenzverschiebung der piezoelektrischen Resonatoren beobachtet werden können.

In Mikrowaage-Modus werden  $\text{Pr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ -Sensorschichten eingesetzt, da diese vergleichsweise große (Sauerstoff-)Nichtstöchiometrien  $\delta$  von  $x/2$  erreichen können. Die (Sauerstoff-)Nichtstöchiometrie ist zum einen abhängig von der Temperatur, zum anderen hängt sie vom Sauerstoffpartialdruck der Umgebung ab und wird so von der Konzentration reduzierender Gasspezies beeinflusst. Mit einem 5 MHz-Cantagazit-Resonator kann die Nichtstöchiometrie einer  $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-\delta}$ -Schicht (337  $\mu\text{g}$ ) auch bei hohen Temperaturen (700 °C) korrekt bestimmt werden. Der verwendete CTGS-Resonator ermöglicht ein Auflösungsvermögen von 51 ng, was einer Sauerstoff-Nichtstöchiometrie von 0,001 63 entspricht. Der Aus- bzw. Einbau

von Sauerstoff wird dabei für Sauerstoffpartialdrücke  $> 10^{-9}$  bar durch das Redoxpaar  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$  elektrisch kompensiert. Auch unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Sauerstoff-Nichtstöchiometrie kann für vergleichbare Schichten die Einsatztemperatur, bei der noch Sauerstoff-Nichtstöchiometrieänderungen der Schicht aufgelöst werden können, auf mindestens  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  erhöht werden. Mit Hilfe des eindimensionalen physikalischen Modells kann die Änderung der Dichte und Schichtdicke der PCO-Schicht in Abhängigkeit des  $p_{\text{O}_2}$  ermittelt werden, wodurch zusätzlich zu der Sauerstoff-Nichtstöchiometrie auch die chemische Expansion der PCO-Schicht erfolgreich ermittelt werden kann.

Im Leitfähigkeits-Modus werden  $\text{SnO}_2$ - und  $\text{TiO}_{2-\delta}$ -Sensorschichten verwendet. In Abhängigkeit der Methan- und Ethen-Konzentration ( $50\text{ ppm}_V$  bis  $10\,000\text{ ppm}_V$ ) wird stets eine Verringerung der Resonanzfrequenz im Bereich von ca.  $-0,2\text{ kHz}$  bis  $-3,5\text{ kHz}$  beobachtet. Die Zunahme des effektiven Elektrodenradius kann für einen  $5\text{ MHz}$ -LGS-Resonator mit  $400\text{ nm}$  Platin-Elektrode und  $50\text{ nm}$   $\text{TiO}_{2-\delta}$ -Sensorschicht korrekt mit einem Widerstandsnetzwerk beschrieben werden. Die beobachteten Resonanzfrequenzverschiebungen können mit Hilfe der Verbreiterung der näherungsweise gaußförmig verteilten Massensensitivität erklärt werden. Für dickere Platin-Siebdruck-Elektroden wird der effektive Elektrodenradius korrekt abgeschätzt.

Für Gasmischungen aus Methan und Ethen kann eine temperatur- und konzentrationsabhängige Verschiebung der Resonanzfrequenz beobachtet werden. Mit  $\text{Pr}_{0,2}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-\delta}$ - und  $\text{TiO}_{2-\delta}$ -Sensorschichten, die im Mikrowaage- bzw. Leitfähigkeits-Modus betrieben werden, ist es möglich die Gase Methan und Ethen selektiv zu detektieren.

An Platin-Elektroden werden kalorische Effekte beobachtet, die aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz im Rahmen dieser Arbeit einen unerwünschten Quereinfluss haben. Mit der Abdeckung freiliegender Platin-Elektroden mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schutzschichten kann dies erfolgreich minimiert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Anwendung der piezoelektrischen Resonatoren im Bereich der *in-situ*-Gassensorik von Entbinderungsprozessen untersucht. Die Resonanzfrequenz wird dabei zum Beispiel durch die kontinuierliche Erwärmung gestört, weshalb der Einfluss von Methan und Ethen auf die Resonanzfrequenz stark überlagert wird. Temperatureinflüsse konnten mit einem Vergleichsresonator ohne Sensorschicht erfolgreich kompensiert werden, sodass der Einfluss der Gasatmosphäre während der Entbinderungsprozesse auf die Resonanzfrequenz der piezoelek-

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

trischen Resonatoren bis 900 °C erfolgreich ausgewertet werden konnte.

Die physikalisch-chemischen Prozesse an den Metalloxid-Oberflächen mussten im Rahmen der Dissertation der Literatur entnommen werden. Um ein tieferes Verständnis für den Einfluss der Metalloxid-Sensorschichten auf die Resonanzfrequenz der piezoelektrischen Resonatoren zu erlangen, wären zwei Erweiterungen des experimentellen Aufbaus sehr aufschlussreich. Zum einen die Überwachung der Gaskonzentration unmittelbar an der Metalloxidoberfläche, zum anderen die Identifikation der Adsorbate auf der Metalloxidoberfläche. Dies wäre besonders im Hinblick auf die katalytische Wirkung von Metalloxiden auf chemische Reaktionen und Gasgleichgewichte sinnvoll. Diese Erkenntnisse wären auch erstrebenswert, um eine Kommerzialisierung des Sensorkonzeptes voranzutreiben.

# A. Zeitliche Glättung der Messdaten

## A.1. Quadratische Regression

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial V}{\partial a} &= 2 \cdot \sum_{i=0}^{N-1} (y_i - a \cdot t_i^2 - b \cdot t_i - c) \cdot (-t_i^2) \\
 &= 2 \cdot \sum_{i=0}^{N-1} -y_i \cdot t_i^2 + a \cdot t_i^4 + b \cdot t_i^3 + c \cdot t_i^2 \\
 &= 2 \cdot \sum_{i=0}^{N-1} -y_i \cdot t_i^2 + 2 \cdot a \cdot \sum_{i=0}^{N-1} t_i^4 + 2 \cdot b \cdot \sum_{i=0}^{N-1} t_i^3 + 2 \cdot c \cdot \sum_{i=0}^{N-1} t_i^2 \\
 &\stackrel{!}{=} 0 \\
 \rightarrow & a \cdot \sum_{i=0}^{N-1} t_i^4 + b \cdot \sum_{i=0}^{N-1} t_i^3 + c \cdot \sum_{i=0}^{N-1} t_i^2 = \sum_{i=0}^{N-1} y_i \cdot t_i^2 \quad (\text{A.1})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial V}{\partial b} &= 2 \cdot \sum_{i=0}^{N-1} (y_i - a \cdot t_i^2 - b \cdot t_i - c) \cdot (-t_i) \\
 &= 2 \cdot \sum_{i=0}^{N-1} -y_i \cdot t_i + a \cdot t_i^3 + b \cdot t_i^2 + c \cdot t_i \\
 &= 2 \cdot \sum_{i=0}^{N-1} -y_i \cdot t_i + 2 \cdot a \cdot \sum_{i=0}^{N-1} t_i^3 + 2 \cdot b \cdot \sum_{i=0}^{N-1} t_i^2 + 2 \cdot c \cdot \sum_{i=0}^{N-1} t_i \\
 &\stackrel{!}{=} 0
 \end{aligned}$$

## A. Zeitliche Glättung der Messdaten

$$\rightarrow a \cdot \sum_{i=0}^{N-1} t_i^3 + b \cdot \sum_{i=0}^{N-1} t_i^2 + c \cdot \sum_{i=0}^{N-1} t_i = \sum_{i=0}^{N-1} y_i \cdot t_i \quad (\text{A.2})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial V}{\partial c} &= 2 \cdot \sum_{i=0}^{N-1} (y_i - a \cdot t_i^2 - b \cdot t_i - c) \cdot (-1) \\ &= 2 \cdot \sum_{i=0}^{N-1} -y_i + a \cdot t_i^2 + b \cdot t_i + c \\ &= 2 \cdot \sum_{i=0}^{N-1} -y_i + 2 \cdot a \cdot \sum_{i=0}^{N-1} t_i^2 + 2 \cdot b \cdot \sum_{i=0}^{N-1} t_i + 2 \cdot c \cdot \sum_{i=0}^{N-1} 1 \\ &\stackrel{!}{=} 0 \\ \rightarrow a \cdot \sum_{i=0}^{N-1} t_i^2 + b \cdot \sum_{i=0}^{N-1} t_i + c \cdot \sum_{i=0}^{N-1} 1 &= \sum_{i=0}^{N-1} y_i \quad (\text{A.3}) \end{aligned}$$

## A.2. Lösung des linearen Gleichungssystems zur Bestimmung der Fitparameter einer quadratischen Regression

Die Gleichungen A.1, A.2 und A.3 stellen ein lineares Gleichungssystem dar, das algebraisch gelöst werden kann. In Matrix-Schreibweise ergibt sich

$$\underbrace{\begin{pmatrix} \sum t_i^4 & \sum t_i^3 & \sum t_i^2 \\ \sum t_i^3 & \sum t_i^2 & \sum t_i \\ \sum t_i^2 & \sum t_i & N-1 \end{pmatrix}}_{\mathbf{t}} \cdot \underbrace{\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}}_{\mathbf{x}} = \underbrace{\begin{pmatrix} \sum x_i^2 \cdot y_i \\ \sum x_i \cdot y_i \\ \sum y_i \end{pmatrix}}_{\mathbf{b}} \quad (\text{A.4})$$

Für Gleichung 3.4 können die Koeffizienten direkt algebraisch bestimmt werden, in dem die inverse Matrix von  $\mathbf{t}$  in Gleichung A.4 gebildet und das Gleichungssystem  $\mathbf{x} = \mathbf{t}^{-1} \cdot \mathbf{b}$  gelöst wird. Dieses Verfahren wird für jeden Datenpunkt der Messdaten, bis auf die ersten und letzten  $\frac{N-1}{2}$  Datenpunkte durchgeführt.

## **B. Ergänzende Informationen zu den Experimenten**

### **B.1. Politur der CTGS-Einkristall-Substraten**

Die Politur wird mit einer nicht kommerziellen Planetenpoliermaschine durchgeführt, die von der Feinmechanischen Werkstatt des Institutes für Energieforschung und Physikalische Technologien der TU Clausthal konzipiert und gefertigt wurde. Das Planetenwerk und der Politurteller drehen sich gegensätzlich, um einen homogenen Abtrag zu erzielen. Die Einkristalle werden zur Politur mit Crystalbond (Crystalbond 509-3A, Aremco Products Inc., USA) auf zylinderförmige, planparallele Metallträger aufgeklebt, die in die Planetenpoliermaschine eingesetzt werden. Die Einkristalle werden in vier Schritten mit 15  $\mu\text{m}$ , 6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$  und 1  $\mu\text{m}$  Diamantpoliturpasten (40-6255/40-6249/40-6246/40-6243 MetaDi II, Buehler, USA) und dem zugehörigen Schmiermittel (MetaDi Fluid 40-6032, Buehler, USA) auf den Poliertüchern TEXMED C (40-1108, Buehler, USA; verwendet für 15  $\mu\text{m}$  bis 3  $\mu\text{m}$ ) bzw. MICROCLOTH (40-7218, Buehler, USA; verwendet für 1  $\mu\text{m}$ ) poliert. Jede Polierstufe umfasst 10 min Politur mit anschließender 3 min Reinigung mit destilliertem Wasser im Ultraschallbad. Der Einkristall wird abgeklebt, in dem der Metallträger auf der Heizplatte erwärmt wird bis sich der Crystalbond verflüssigt. Zur Entfernung von Kleberesten wird der Einkristall für jeweils 3 min mit Aceton und anschließend mit Ethanol im Ultraschallbad behandelt. Die Prozedur wird im Anschluss für die zweite Einkristallseite wiederholt.

Tabelle B.1.: Molekulare Strukturfaktoren für verschiedene Gase aus [102].

| Molekulare Struktur         | S     |
|-----------------------------|-------|
| Einatomige Gase             | 1,030 |
| Zweiatomige Gase            | 1,000 |
| Dreiatomige Gase            | 0,941 |
| Poly-Atomige Gase ( $> 3$ ) | 0,880 |

## B.2. Einstellung der Gaskonzentration

### B.2.1. Gaskorrekturfaktor

Der effektive Durchfluss  $\dot{V}_{\text{eff}}$  errechnet sich, in dem der eingestellte Durchfluss mit dem Gaskorrekturfaktor (Gas Correction Factor, GCF) korrigiert wird. Der GCF berechnet sich laut Hersteller der Massenflussregler nach

$$\text{GCF} = 0,3106 \cdot \frac{a_1 \cdot S_1 + a_2 \cdot S_2 + \dots + a_n \cdot S_n}{a_1 \cdot \rho_1 \cdot c_{p1} + a_2 \cdot \rho_2 \cdot c_{p2} + \dots + a_n \cdot \rho_n \cdot c_{pn}} \quad (\text{B.1})$$

mit  $a_i$  Anteil des Gasdurchflusses (fractional flow),  $S_i$  molekularer Strukturfaktor (molecular structure factor) (siehe Tabelle B.1),  $\rho_i$  Dichte unter Standardbedingungen (standard density) und  $c_{pi}$  Wärmekapazität bei  $T = T_x$  (specific temperature). Für  $a_i$  muss die Bedingung

$$\sum_i a_i = 1 \quad (\text{B.2})$$

erfüllt sein. Der Massendurchfluss eines Gases, das nicht dem Kalibriergas (hier Argon) entspricht, kann dann aus

$$\dot{V}_{\text{eff}} = \frac{\text{GCF Messgas}}{\text{GCF Kalibriergas}} \cdot \dot{V} \quad (\text{B.3})$$

bestimmt werden.



## B.2.2. Gaskonzentration

Die Konzentration der Schlüsselgasspezies ergibt sich aus den Massendurchflüssen des zweistufigen Gasmischsystems. Für den Betrieb der zweistufigen Verdünnung und der Gasmischung können die Gaskonzentrationen mit

$$c_1 = c_1^0 \cdot \frac{\dot{V}_1}{\dot{V}_1 + \dot{V}_2} \cdot \frac{\dot{V}_3}{\dot{V}_3 + \dot{V}_4} \quad (\text{B.4})$$

$$c_2 = c_2^0 \cdot \frac{\dot{V}_2}{\dot{V}_1 + \dot{V}_2} \cdot \frac{\dot{V}_3}{\dot{V}_3 + \dot{V}_4} \quad (\text{B.5})$$

berechnet werden. Wie in Abbildung 3.1 ersichtlich, werden die Gasflaschen/Gasreservoirs der Gasspezies 1 und 2 an die Massenflussregler MFC6a bzw. MFC20 angeschlossen.

## B.3. Mehrfachprobenhalter für Untersuchungen an der TUC

Auf der atmosphärischen Seite (Luft) werden die elektrischen Durchführungen des Mehrfachprobenhalters mit zwei HF-Relais verschaltet, die eine Umschaltung zwischen den Kanälen/Proben erlauben. Die elektrischen Durchführungen sind über Lüsterklemmen, RG 174-Kabel und SMB-Stecker mit zwei HF-Relais verbunden. Diese werden über RG 174-Kabel mit zwei BNC-Schraubkontakten verbunden und an die Messgeräte (Netzwerkanalysator, Impedanzanalysator) angeschlossen. Die HF-Relais sind so verschaltet, dass das Impedanzspektrum eines Resonators gemessen werden kann. Die HF-Relais werden über eine 24 V/7 A achtfach-Relaiskarte (Nr. 19 77 20, Conrad Electronic SE, Deutschland) gesteuert. Die Relaiskarte kann über eine Steuersoftware (selbstgeschriebenes Programm in C#) bedient werden. Die atmosphärische Seite ist zusätzlich mit Edelstahlblechen geschirmt. Wird der Probenhalter an den Ofen angeflanscht, wird der Messtopf im hinteren Bereich zusätzlich gestützt.

## B.4. Portabler Probenhalter für Experimente bei den Projektpartnern

Platindrähte werden an der Außenwand des Aluminiumoxid-Trägerrohres von einem zum anderen Rohrende geführt. Sie werden durch Kapillaren am Anfang, in der Mitte und am Ende des Rohres in Position gehalten, die mit einem hochtemperaturstabilen Keramik-Kleber (Sauereisenzement Nr. 2 mit Sauereisenzement-Flüssigkeit Nr. 2A, Sepp Zeug GmbH & Co. KG, Deutschland) befestigt sind. Bohrungen an beiden Rohrenden führen die Platindrähte ins Rohrinne. Ans Ende der Platindrähte sind an Platinfädchen angeschweißt, die zur besseren Kontaktierung der Resonatoren dienen.

Der Widerstandsdraht ist an Edelstahl-Drähte geschweißt, die ebenfalls an der Rohraußenwand über angeklebte Halterung aus Aluminiumoxid zum anderen Rohrende geführt werden.

Im Inneren des Trägerrohres wird ein Thermoelement Typ S und ein Aluminiumoxid-Anpressstab mit 4 mm Außendurchmesser bis zu den Resonatoren geführt. Der Anpressstab drückt auf ein Aluminiumoxid-Plättchen, das vor dem ersten Zylinder platziert ist. Im vorderen Bereich des Trägerrohres befinden sich zwei weitere gegenüberliegende Bohrungen, über die ein weiterer Aluminiumoxid-Stab eingesetzt werden kann, der das Herausfallen der Resonatoren und Zylinder verhindert und zum Aufbau des Gegendrucks des Anpressstabes dient. Abbildung 3.5 zeigt den schematischen Aufbau der Resonatorhalterung. Das Aluminiumoxid-Trägerrohr wird am anderen Ende in ein KF 50-Kreuzstück mit zwei seitlichen KF 40-Flanschen aufgenommen (KF 50/40 KR, Edelstahl 304L, VAb Vakuum-Anlagenbau GmbH, Deutschland). In das Kreuzstück ist eine metallische Aufnahme für das Aluminiumoxid-Trägerrohr eingeschweißt. In die Aufnahme ist ein Federmechanismus integriert, mit dem der Druck des Anpressstabes über eine Madenschraube eingestellt wird. Die Platin- und Edelstahldrähte werden getrennt voneinander über die KF 40-Flansche nach außen geführt. Die KF 40-Flansche werden dazu mit Blindflanschen abgedichtet, in die auf der einen Seite zwei vakuumtaugliche BNC-Anschlüsse mit Edelstahlpins und auf der anderen Seite eine Pin-Durchführung mit 8 Pins aus Kupfer eingeschweißt sind. Die Platin- und Edelstahldrähte werden über Lüsterklemmen aus einer Kupfer-Beryllium Legierung (Power Push on, 360-PPO-1.0, Allectra GmbH, Deutschland) mit den Pins verbunden.

## B.5. Resonanzfrequenzverschiebungen bei der Entbinderung im Laborofen

In Abbildung 3.6 sind die wichtigsten Komponenten des Versuchsaufbaus schematisch dargestellt. Die Entbinderung wird in einem Rohrofen mit einem Arbeitsrohr aus Quarz-Glas durchgeführt. An den Enden des Arbeitsrohrs sind Metall-Flansche montiert, die einen Anschluss von weiteren KF 50-Bauteilen ermöglichen. Strahlenschutzbleche aus Edelstahl an beiden Enden des Quarz-Rohres dienen der Wärmeisolation und verhindern, dass die Temperatur der Metallflansche während des Ofenbetriebs zu stark steigt.

Direkt an den KF 50-Flansch des Ofeneingangs wird das KF 50-Kreuzstück für die Sensorintegration angebracht. An das Ende des Kreuzstücks wird ein KF 50-Zwischenstück montiert, in das ein 6 mm-Gasauslass mit Swagelok-Anschluss geschweißt ist. Das Zwischenstück wird mit einem optischen Fenster aus Kaliumbromid (KBr) abgeschlossen. Vor dem Fenster befindet sich ein zusätzlicher Gaseinlass in dem ein KF 50-Zwischenstück, das zur Fensterspülung mit Argon dient. Hinter dem optischen Fenster ist das FTIR positioniert.

In das Zwischenstück ist ein 6 mm-Rohr mit Swagelok-Anschluss geschweißt, das als Gaseinlass dient, um Schutzgasatmosphären im Ofenraum zu erzeugen. Das KBr-Fenster wird über eine Welle und ein weiteres Zwischenstück mit dem Eintrittsfenster eines Halbleiter-Detektor aus Quecksilber-Cadmium-Tellurid (mercury cadmium telluride, MCT-Detektor) verbunden. Auch das Austrittsfenster und der Bereich zwischen dem Detektor und dem optischen Ausgang werden mit Argon 4.6 gespült.

## B.6. Resonanzfrequenzverschiebungen im Entbinderungsofen

Der Sensorkopf zur Untersuchung der Resonanzfrequenzverschiebung wird im Abgasstrang der Entbinderungsstrecke des Entbinderungsofens installiert. Dazu ist ein CF 25-Flansch seitlich an den Abgasstrang montiert. Der Abgasstrang hat einen Innendurchmesser von 18 mm. An den CF 25-

Flansch wird ein Adapter angebracht, der das Anflanschen des DIN KF 50-Kreuzstückes der Sensorhalterung ermöglicht. Der Adapter ist so konstruiert, dass das Ende eines Aluminiumoxid-Rohrs mit einer Länge von 36 cm und einem Außen- und Innendurchmesser von 15 mm und 10 mm in den Abgasstrom hineinragt.

Das Messequipment befindet sich in einer staubdichten Schutzbox, die zudem über einen Ventilator (RKK 100, Helios GmbH, Deutschland) gekühlt wird. Der Ventilator saugt die Umgebungsluft durch eine Filtermatte an. Der Gasauslass auf der gegenüberliegenden Seite des Ventilators ist ebenfalls mit einer Filtermatte abgedeckt. In den Deckel der Schutzbox sind BNC-Einschraubverbindungen montiert, die im Inneren mit den Messgeräten und dem Netzteil verbunden sind. Außerhalb werden sie an die elektrischen Kontakte am KF 50-Kreuzstück angeschlossen. Über einen kleinen seitlichen Ausgang wird das Kabel für eine Mehrfachsteckdose durch eine Schaumstoffmatte nach außen geführt, um das Messequipment, den Ventilator und den Laptop zur Steuerung der Messgeräte mit Strom zu versorgen.

Die Entbinderung findet bei einem geregelten Unterdruck statt, die von einer mit Diesel befüllten Ringpumpe aufrechterhalten wird. Zusätzlich wird stets mit Argon 5.0 gespült. Der Abgasstrang, in dem sich der Sensor befindet, wird während der Entbinderung auf 200 °C temperiert. Jede Ofenfahrt beginnt mit einer Start- und endet mit einer Abschlussinertisierung. Bei der Startinertisierung wird das Ofenvolumen zunächst auf 5 mbar evakuiert. Dieser erste Schritt dient der Entfernung des Sauerstoffes. Im Anschluss wird das Ofenvolumen mit Argon 5.0 auf 80 mbar Überdruck geflutet und ein Überdrucktest durchgeführt. Das Ofenvolumen wird im Anschluss auf 3 mbar evakuiert und ein Unterdrucktest durchgeführt. Die Startinertisierung ist bei bestandenen Drucktest abgeschlossen und das einprogrammierte Ofenprogramm wird aus dem Vakuum heraus gestartet. Die Startinertisierung dauert ca. 10 min. Bei der Abschlussinertisierung wird der Ofen nochmals evakuiert und mit Argon 5.0 auf Atmosphärendruck geflutet. Der Ofen wird mit einer Bauteilmenge von ca. 20 g beladen und an den Widerstandsdraht des Probenhalters werden ca. 26 W Heizleistung angelegt.

# C. Fehlerrechnung

## C.1. Gaskonzentration

Für die Fehlerabschätzung werden die totalen Fehlerdifferenziale von Gl. B.4 und B.5 gebildet, um die relativen Fehler zu bestimmen.

$$\Delta(c_i) = \left| \frac{\partial c_i}{\partial c_i^0} \right| \cdot \Delta(c_i^0) + \sum_{i,j} \left| \frac{\partial c_i}{\partial \dot{V}_j} \right| \cdot \Delta(\dot{V}_j) \quad (\text{C.1})$$

Mit den relativen Fehlern für die Ausgangsgaskonzentration  $\varepsilon_{c_i^0}$  und der einzelnen Massendurchflüsse  $\varepsilon_{\dot{V}_i}$  ergibt sich aus Gleichung C.1

$$\begin{aligned} \Delta(c_1) &= \left| \frac{\partial c_1}{\partial c_1^0} \right| \cdot \Delta(c_1^0) + \left| \frac{\partial c_1}{\partial \dot{V}_1} \right| \cdot \Delta(\dot{V}_1) + \left| \frac{\partial c_1}{\partial \dot{V}_2} \right| \cdot \Delta(\dot{V}_2) \\ &+ \left| \frac{\partial c_1}{\partial \dot{V}_3} \right| \cdot \Delta(\dot{V}_3) + \left| \frac{\partial c_1}{\partial \dot{v}_4} \right| \cdot \Delta(\dot{V}_4) \\ \Delta(c_1) &= \left| \frac{\dot{V}_1}{\dot{V}_1 + \dot{V}_2} \cdot \frac{\dot{V}_3}{\dot{V}_3 + \dot{V}_4} \right| \cdot \Delta(c_1^0) \\ &+ \left| c_1^0 \cdot \frac{\dot{V}_2}{(\dot{V}_1 + \dot{V}_2)^2} \cdot \frac{\dot{V}_3}{\dot{V}_3 + \dot{V}_4} \right| \cdot \Delta(\dot{V}_1) \\ &+ \left| c_1^0 \cdot \frac{-\dot{V}_1}{(\dot{V}_1 + \dot{V}_2)^2} \cdot \frac{\dot{V}_3}{\dot{V}_3 + \dot{V}_4} \right| \cdot \Delta(\dot{V}_2) \\ &+ \left| c_1^0 \cdot \frac{\dot{V}_1}{\dot{V}_1 + \dot{V}_2} \cdot \frac{\dot{V}_4}{(\dot{V}_3 + \dot{V}_4)^2} \right| \cdot \Delta(\dot{V}_3) \\ &+ \left| c_1^0 \cdot \frac{\dot{V}_1}{\dot{V}_1 + \dot{V}_2} \cdot \frac{-\dot{V}_3}{(\dot{V}_3 + \dot{V}_4)^2} \right| \cdot \Delta(\dot{V}_4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta(c_1) &= \left| \frac{c_1}{c_1^0} \right| \cdot \Delta(c_1^0) + \left| \frac{c_1 \cdot \dot{V}_2}{\dot{V}_1 \cdot (\dot{V}_1 + \dot{V}_2)} \right| \cdot \Delta(\dot{V}_1) + \left| \frac{-c_1}{\dot{V}_1 + \dot{V}_2} \right| \cdot \Delta(\dot{V}_2) \\ &+ \left| \frac{c_1 \cdot \dot{V}_4}{\dot{V}_3 \cdot (\dot{V}_3 + \dot{V}_4)} \right| \cdot \Delta(\dot{V}_3) + \left| \frac{-c_1}{\dot{V}_3 + \dot{V}_4} \right| \cdot \Delta(\dot{V}_4)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{\Delta(c_1)}{c_1} &= \left| \frac{1}{c_1^0} \right| \cdot \Delta(c_1^0) + \left| \frac{\dot{V}_2}{\dot{V}_1 + \dot{V}_2} \right| \cdot \frac{\Delta(\dot{V}_1)}{\dot{V}_1} + \left| \frac{-\dot{V}_2}{\dot{V}_1 + \dot{V}_2} \right| \cdot \frac{\Delta(\dot{V}_2)}{\dot{V}_2} \\ &+ \left| \frac{\dot{V}_4}{\dot{V}_3 + \dot{V}_4} \right| \cdot \frac{\Delta(\dot{V}_3)}{\dot{V}_3} + \left| \frac{-\dot{V}_4}{\dot{V}_3 + \dot{V}_4} \right| \cdot \frac{\Delta(\dot{V}_4)}{\dot{V}_4}\end{aligned}\quad (\text{C.2})$$

$$\varepsilon_{c_1} = \varepsilon_{c_1^0} + \frac{\dot{V}_2}{\dot{V}_1 + \dot{V}_2} (\varepsilon_{\dot{V}_1} + \varepsilon_{\dot{V}_2}) + \frac{\dot{V}_4}{\dot{V}_3 + \dot{V}_4} (\varepsilon_{\dot{V}_3} + \varepsilon_{\dot{V}_4})\quad (\text{C.3})$$

$$\begin{aligned}\Delta(c_2) &= \left| \frac{\partial c_2}{\partial c_2^0} \right| \cdot \Delta(c_2^0) + \left| \frac{\partial c_2}{\partial \dot{V}_1} \right| \cdot \Delta(\dot{V}_1) + \left| \frac{\partial c_2}{\partial \dot{V}_2} \right| \cdot \Delta(\dot{V}_2) \\ &+ \left| \frac{\partial c_2}{\partial \dot{V}_3} \right| \cdot \Delta(\dot{V}_3) + \left| \frac{\partial c_2}{\partial \dot{V}_4} \right| \cdot \Delta(\dot{V}_4)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta(c_2) &= \left| \frac{\dot{V}_1}{\dot{V}_1 + \dot{V}_2} \cdot \frac{\dot{V}_3}{\dot{V}_3 + \dot{V}_4} \right| \cdot \Delta(c_2^0) \\ &+ \left| c_2^0 \cdot \frac{-\dot{V}_2}{(\dot{V}_1 + \dot{V}_2)^2} \cdot \frac{\dot{V}_3}{\dot{V}_3 + \dot{V}_4} \right| \cdot \Delta(\dot{V}_1) \\ &+ \left| c_2^0 \cdot \frac{\dot{V}_1}{(\dot{V}_1 + \dot{V}_2)^2} \cdot \frac{\dot{V}_3}{\dot{V}_3 + \dot{V}_4} \right| \cdot \Delta(\dot{V}_2) \\ &+ \left| c_2^0 \cdot \frac{\dot{V}_1}{\dot{V}_1 + \dot{V}_2} \cdot \frac{\dot{V}_4}{(\dot{V}_3 + \dot{V}_4)^2} \right| \cdot \Delta(\dot{V}_3) \\ &+ \left| c_2^0 \cdot \frac{\dot{V}_1}{\dot{V}_1 + \dot{V}_2} \cdot \frac{-\dot{V}_3}{(\dot{V}_3 + \dot{V}_4)^2} \right| \cdot \Delta(\dot{V}_4)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta(c_2) &= \left| \frac{c_2}{c_2^0} \right| \cdot \Delta(c_2^0) + \left| \frac{-c_2}{\dot{V}_1 + \dot{V}_2} \right| \cdot \Delta(\dot{V}_1) + \left| \frac{-c_2 \cdot \dot{V}_1}{\dot{V}_2 \cdot (\dot{V}_1 + \dot{V}_2)} \right| \cdot \Delta(\dot{V}_2) \\ &+ \left| \frac{c_1 \cdot \dot{V}_4}{\dot{V}_3 \cdot (\dot{V}_3 + \dot{V}_4)} \right| \cdot \Delta(\dot{V}_3) + \left| \frac{-c_2}{\dot{V}_3 + \dot{V}_4} \right| \cdot \Delta(\dot{V}_4)\end{aligned}$$

$$\frac{\Delta(c_2)}{c_2} = \left| \frac{1}{c_2^0} \right| \cdot \Delta(c_2^0) + \left| \frac{-\dot{V}_1}{\dot{V}_1 + \dot{V}_2} \right| \cdot \frac{\Delta(\dot{V}_1)}{\dot{V}_1} + \left| \frac{\dot{V}_1}{\dot{V}_1 + \dot{V}_2} \right| \cdot \frac{\Delta(\dot{V}_2)}{\dot{V}_2} \\ + \left| \frac{\dot{V}_4}{\dot{V}_3 + \dot{V}_4} \right| \cdot \frac{\Delta(\dot{V}_3)}{\dot{V}_3} + \left| \frac{-\dot{V}_4}{\dot{V}_3 + \dot{V}_4} \right| \cdot \frac{\Delta(\dot{V}_4)}{\dot{V}_4} \quad (\text{C.4})$$

$$\varepsilon_{c_2} = \varepsilon_{c_2^0} + \frac{\dot{V}_1}{\dot{V}_1 + \dot{V}_2} (\varepsilon_{\dot{V}_1} + \varepsilon_{\dot{V}_2}) + \frac{\dot{V}_4}{\dot{V}_3 + \dot{V}_4} (\varepsilon_{\dot{V}_3} + \varepsilon_{\dot{V}_4}) \quad (\text{C.5})$$

für die relativen Fehler der Gaskonzentrationen  $c_1$  und  $c_2$ . Es bleibt zu beachten, dass die relativen Fehler für die Massendurchflüsse  $\varepsilon_{\dot{V}_i}$  vom Massendurchfluss, den Massenflussreglereinstellungen und den experimentellen Bedingungen (Raumtemperatur, Einlassdruck des Gases) abhängen. Die Unsicherheiten der Massenflussregler ergeben sich aus der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung für die vom Hersteller angegebenen Mess- und Regelsicherheiten. Diese sind in Tabelle C.1 aufgelistet.

Die Unsicherheit der Massendurchflüsse größer als 20% der Vollskala beträgt damit

$$\Delta(\dot{V}_i)^2 = \left( \frac{\dot{V}_{i,\text{set}}}{10^2} \right)^2 + \left( 3 \cdot \frac{\dot{V}_i}{10^3} \right)^2 + \left( \frac{\dot{V}_{i,\text{max}}}{10^3} \right)^2 + \left( 5 \cdot \frac{\dot{V}_{i,\text{max}}}{10^4} \right)^2 \\ + \left( 8 \cdot \frac{\dot{V}_i \cdot \Delta T}{10^4} \right)^2 + \left( 2 \cdot \frac{\dot{V}_i \cdot \Delta p}{10^4} \right)^2. \quad (\text{C.6})$$

In Gl. 3.12 entsprechen  $\dot{V}_{\text{set}}$ ,  $\dot{V}_{\text{max}}$ ,  $\dot{V}_i$ ,  $\Delta T$  und  $\Delta p$  den eingestellten/ vorgegebenen, maximalen und erreichten Massendurchfluss und der Abweichung zwischen der Umgebungs- und Kalibriertemperatur (24 °C) bzw. vom vorgegebenen Einlassdruck zwischen 10 psi bis 40 psi. Der Fall für Durchflüsse kleiner als 20% der Vollskala kann analog berechnet werden und wird nicht extra angegeben.

## C.2. Temperaturmessung

Die Unsicherheit der Temperaturmessung wird aus den totalen Differentialen der Gleichungen D.1 und D.2 bestimmt, die von den Messunsicherheiten der Spannungs- und Widerstandsmessung abhängen. Zusätzlich werden die vom Hersteller angegebenen absoluten Temperaturgenau-

Tabelle C.1.: Mess- und Regelungsunsicherheiten der Massenflussregler laut Herstellerangaben von mks Instruments [102].

| Fehlerart/Fehlerklasse | Wert   |
|------------------------|--|
| Genauigkeit            | $\pm 1,00\%$ Eingest. Durchfluss (20 % bis 100 %)<br>$\pm 0,20\%$ Vollskala (2 % bis 20 % Vollskala) |
| Reproduzierbarkeit     | $\pm 0,30\%$ Durchfluss  |
| Auflösung              | $\pm 0,10\%$ Vollskala   |
| Temperaturkoeffizient  | $\pm 0,05\%$ Vollskala $\pm 0,08\%$ Durchfluss/ °C   |
| Einlassdruck           | $\pm 0,20\%$ Durchfluss/ psi   |

igkeiten berücksichtigt. Für das Thermoelement Typ S beträgt diese laut beigefügten Kalibrierzertifikat (Johnson Metthey Noble Metals, Großbritannien) des Herstellers (m&K Edelmetall GmbH, Deutschland)  $\pm 0,6$  K. Das Pt100-Element ist mit der Toleranzklasse A angegeben.

Die Messung der Temperatur an den Schenkeln der Thermoelemente mit dem Pt100-Element unterliegt systematischen Fehlern durch die räumliche Trennung des Messortes und den (temperaturabhängigen) elektrischen Leitungswiderständen. Die Entfernung zwischen dem Pt100-Mess-element und den Thermoelement-Drähten beträgt ungefähr 1 cm. Temperaturabweichungen, bedingt durch örtlich verschiedene Temperaturen, können nicht korrigiert werden. Sie sollten aber in gasförmigen Atmosphären im Vergleich zu den Messtemperaturen von mehreren 100 °C vernachlässigbar sein. Die Zuleitungswiderstände können in gewissen Grenzen durch Messung bestimmt und vom Gesamtwiderstand abgezogen werden. Abweichungen entstehen durch Lötkontakte zwischen dem Pt100-Element- und den Kupferleitungen, welche allerdings vernachlässigbar gering sind. Kupfer selbst ändert seine elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur. Inklusive der BNC-Einschweißbuchse liegt ein Leitungswiderstand von weniger als  $0,6 \Omega$  vor.

$$R_{\text{ges}} = R_{\text{Zuleitungen}} + R_{\text{Pt100}} \quad (\text{C.7})$$

$$\frac{\partial R_{\text{ges}}}{\partial T} = \frac{\partial R_{\text{Zuleitungen}}}{\partial T} + \frac{\partial R_{\text{Pt100}}}{\partial T} \quad (\text{C.8})$$

$$\frac{\partial R_{\text{ges}}}{\partial T} \approx R_{\text{Zuleitungen}} \cdot A_{\text{Cu}} + R_{0,\text{Pt100}} \cdot (A_{\text{Pt}} + B_{\text{Pt}} \cdot T) \quad (\text{C.9})$$



$$\frac{\partial R_{\text{ges}}}{\partial T} \approx 0,6 \Omega \cdot 4,3 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} + \quad (\text{C.10})$$

$$100 \Omega \cdot (3,908 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} - 5,802 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-2} \cdot T)$$

$$\frac{\partial R_{\text{ges}}}{\partial T} (T = 30 \text{ } ^\circ\text{C}) \approx 0,00258 \Omega \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} + 3,908 \times 10^{-1} \Omega \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \quad (\text{C.11})$$

$$-5,802 \times 10^{-7} \Omega \text{ } ^\circ\text{C}^{-2} \cdot 30 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\frac{\partial R_{\text{ges}}}{\partial T} (T = 30 \text{ } ^\circ\text{C}) \approx \underbrace{0,00258 \Omega \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}}_{\text{Zuleitungen}} + \underbrace{0,39078 \Omega \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}}_{\text{Pt100}} \quad (\text{C.12})$$

Bei einem Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit von Kupfer in Höhe von  $4,3 \Omega \text{ K}^{-1}$  [123] ist der Einfluss von Temperaturänderungen im Bereich um  $30 \text{ } ^\circ\text{C}$  auf den Gesamtwiderstand durch das Pt100-Element immer noch um zwei Größenordnungen größer, als durch die Kupferzuleitungen. Eine Verbesserung der Widerstandsmessung könnte durch die Verwendung eines Pt1000 oder durch eine Vierleitermessung erzielt werden.

Die Thermospannung wird mit einem digitalen Multimeter gemessen (DVM 2000, Keithley Instruments, USA). Der Hersteller gibt für Gleichspannungsmessungen bis  $100 \text{ mV}$  eine Auflösung von  $0,1 \mu\text{V}$  und eine Genauigkeit von  $40 \text{ ppm}$  des Messwertes plus  $35 \text{ ppm}$  des Messbereichs für  $90 \text{ d}$  bei  $(23 \pm 5) \text{ } ^\circ\text{C}$  an [134]. Daraus folgt eine Temperaturmessung bis  $1000 \text{ } ^\circ\text{C}$  ( $\approx 10 \text{ mV}$ ) eine maximale Unsicherheit von  $0,75 \text{ mV}$ . Die gemessene Thermospannung wird mit einem vom „National Institute of Standards and Technology“ (NIST) veröffentlichten Polynom 9. Ordnung in einen Temperaturunterschied umgerechnet. Vom NIST wird angegeben, dass dieses Polynom im Temperaturintervall von  $250 \text{ } ^\circ\text{C}$  bis  $1200 \text{ } ^\circ\text{C}$  eine gemessene Thermospannung mit einer Unsicherheit von  $\pm 0,02 \text{ } ^\circ\text{C}$  in einen Temperaturunterschied konvertiert. Es ergibt sich

$$\Delta (T_{\text{TypS}}) = \sum_{i=0}^9 \left( \left| \frac{\partial T_{\text{TypS}}}{\partial t_i} \right| \cdot \Delta (t_i) \right) + \left| \frac{\partial T_{\text{TypS}}}{\partial U} \right| \cdot \Delta (U) \quad (\text{C.13})$$

$$\Delta (T_{\text{TypS}}) = \sum_{i=0}^9 |t_i \cdot U^i| \cdot \Delta (t_i) + |i \cdot t_i \cdot U^{i-1}| \cdot \Delta (U) \quad (\text{C.14})$$

mit den Temperaturkoeffizienten  $t_i$ . Die erste Summe von Gleichung C.13 entspricht der Unsicherheitsangabe vom NIST, sodass Gleichung C.14 ver-

einfach werden kann zu

$$\Delta(T_{\text{TypS}}) = 0,04 + \sum_{i=0}^9 |i \cdot t_i \cdot U^{i-1}| \cdot \Delta(U). \quad (\text{C.15})$$

Analog kann durch die Bildung des totalen Differentials von Gleichung D.2 der Fehler für das Pt100-Element bestimmt werden:

$$\begin{aligned} \Delta(T_{\text{Pt100}})_{\text{calc}} &= \left| \frac{\partial T_{\text{Pt100}}}{\partial R} \right| \cdot \Delta(R) + \left| \frac{\partial T_{\text{Pt100}}}{\partial R_0} \right| \cdot \Delta(R_0) \\ &+ \left| \frac{\partial T_{\text{Pt100}}}{\partial A} \right| \cdot \Delta(A) + \left| \frac{\partial T_{\text{Pt100}}}{\partial B} \right| \cdot \Delta(B) \quad (\text{C.16}) \\ &= \left| \mp \frac{\frac{1}{R_0 \cdot B}}{2 \cdot \sqrt{\frac{R-R_0}{R_0 \cdot B} + \left(\frac{A}{2 \cdot B}\right)^2}} \right| \cdot \Delta(R) \\ &+ \left| \pm \frac{\frac{R}{R_0^2 \cdot B}}{2 \cdot \sqrt{\frac{R-R_0}{R_0 \cdot B} + \left(\frac{A}{2 \cdot B}\right)^2}} \right| \cdot \Delta(R_0) \\ &+ \left| -\frac{1}{2 \cdot B} \pm \frac{\frac{A}{2 \cdot B^2}}{2 \cdot \sqrt{\frac{R-R_0}{R_0 \cdot B} + \left(\frac{A}{2 \cdot B}\right)^2}} \right| \cdot \Delta(A) + \\ &+ \left| \frac{A}{2 \cdot B^2} \pm \frac{\frac{R_0-R}{R_0 \cdot B^2} - \frac{A^2}{4 \cdot B^3}}{2 \cdot \sqrt{\frac{R-R_0}{R_0 \cdot B} + \left(\frac{A}{2 \cdot B}\right)^2}} \right| \cdot \Delta(B) \end{aligned}$$

Aus den Unsicherheiten für den gemessenen Widerstand  $\Delta(R)$ , den Ausgangswiderstand  $\Delta(R_0)$  und der Koeffizienten  $\Delta(A)$  und  $\Delta(B)$  kann die Unsicherheit der Temperatur des Pt100-Element für die Umrechnung aus dem gemessenen Widerstand angegeben werden. Die Unsicherheiten von  $R_0$  und den Koeffizienten  $A$  und  $B$  werden vom Hersteller nur in Form der Toleranzklasse nach DIN EN 60751 angegeben. Damit  $\Delta(R_0)$ ,  $\Delta(A)$  und  $\Delta(B)$  nicht mehrfach zum Fehler der Temperaturmessung beitragen,

wird nur der Term

$$\Delta(T_{\text{Pt100}})_{\text{calc}} = \left| \frac{\partial T_{\text{Pt100}}}{\partial R} \right| \cdot \Delta(R) = \left| \mp \frac{\frac{1}{R_0 \cdot B}}{2 \cdot \sqrt{\frac{R - R_0}{R_0 \cdot B} + \left(\frac{A}{2 \cdot B}\right)^2}} \right| \cdot \Delta(R) \quad (\text{C.17})$$

für die Unsicherheit bei Berechnung der Temperatur verwendet. Die Unsicherheit der Widerstandsmessung mit dem DVM 2000 beträgt laut Herstellerangaben für den Messbereich bis 1 k $\Omega$  80 ppm des Messwertes plus 10 ppm des Messbereiches für 90 d bei  $(23 \pm 5)^\circ\text{C}$  bei einer Auflösung von 100 m $\Omega$  [134]. Das ergibt bei einer Erwärmung des Topfes auf maximal  $40^\circ\text{C}$  eine Unsicherheit der Widerstandsmessung von ca. 0,0812  $\Omega$ . Das verwendete Pt100-Element hat die Toleranzklasse A woraus sich ein Fehler von

$$\Delta(T_{\text{Pt100}})_{\text{Tol}} = \pm(0,15 + 0,002 \cdot |T|) \quad (\text{C.18})$$

ergibt. Die Gesamtunsicherheit für das Pt100-Element ergibt sich aus

$$\Delta(T_{\text{Pt100}}) = \Delta(T_{\text{Pt100}})_{\text{calc}} + \Delta(T_{\text{Pt100}})_{\text{Tol}}, \quad (\text{C.19})$$

wobei zur Berechnung von  $\Delta(T_{\text{Pt100}})_{\text{Tol}}$  die Temperatur  $T + \Delta(T_{\text{Pt100}})_{\text{calc}}$  verwendet wird. Die Koeffizienten, die vom NIST veröffentlicht sind und die für die Berechnung genutzt werden, sind im Anhang D aufgelistet. Die Unsicherheiten der Beiträge durch das Thermoelement und das Pt100 summieren sich auf ca. 1,24 K. Für die relative Temperaturgenauigkeit können Beiträge durch die Unsicherheit der Temperaturkoeffizienten und die Temperaturgenauigkeit des Thermoelementes vernachlässigt werden. Die relative Temperaturgenauigkeit beträgt 0,37 K. Einfluss des elektrischen Widerstands der Zuleitungen auf die Temperaturmessung.

### C.3. Sauerstoffpartialdruck

$$p_{\text{O}_2} = p_{0_2}^{\text{Ref}} \cdot \exp\left(\frac{4 \cdot U_{\text{N}} \cdot F}{R \cdot T}\right) \quad (\text{C.20})$$

$$\begin{aligned} \Delta(p_{0_2}) &= \left| \frac{\partial p_{0_2}}{\partial p_{0_2}^{\text{Ref}}} \right| \cdot \Delta(p_{0_2}^{\text{Ref}}) + \left| \frac{\partial p_{0_2}}{\partial U_{\text{N}}} \right| \cdot \Delta(U_{\text{N}}) \\ &+ \left| \frac{\partial p_{0_2}}{\partial F} \right| \cdot \Delta(F) + \left| \frac{\partial p_{0_2}}{\partial R} \right| \cdot \Delta(R) + \left| \frac{\partial p_{0_2}}{\partial T} \right| \cdot \Delta(T) \quad (\text{C.21}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta(p_{0_2})}{p_{0_2}} &= \left| \frac{1}{p_{0_2}^{\text{Ref}}} \right| \cdot \Delta(p_{0_2}^{\text{Ref}}) + \left| \frac{4 \cdot F}{R \cdot T} \right| \cdot \Delta(U_{\text{N}}) + \left| \frac{4 \cdot U_{\text{N}}}{R \cdot T} \right| \cdot \Delta(F) \\ &+ \left| \frac{4 \cdot U_{\text{N}} \cdot F}{R^2 \cdot T} \right| \cdot \Delta(R) + \left| \frac{4 \cdot U_{\text{N}} \cdot F}{R \cdot T^2} \right| \cdot \Delta(T) \quad (\text{C.22}) \end{aligned}$$

Aus dem Zusammenhang

$$\ln\left(\frac{p_{0_2}}{p_{0_2}^{\text{Ref}}}\right) = \frac{4 \cdot U_{\text{N}} \cdot F}{R \cdot T} \quad (\text{C.23})$$

der sich aus Gleichung 3.1 ergibt, und der Definition für den relativen Fehler  $\varepsilon$  kann der relative Fehler für den Sauerstoffpartialdruck  $\varepsilon_{p_{0_2}}$  angegeben werden mit

$$\begin{aligned} \varepsilon_{p_{0_2}} &= \left| \frac{1}{p_{0_2}^{\text{Ref}}} \right| \cdot \Delta(p_{0_2}^{\text{Ref}}) + \left| \frac{\ln\left(\frac{p_{0_2}}{p_{0_2}^{\text{Ref}}}\right)}{U_{\text{N}}} \right| \cdot \Delta(U_{\text{N}}) + \left| \frac{\ln\left(\frac{p_{0_2}}{p_{0_2}^{\text{Ref}}}\right)}{F} \right| \cdot \Delta(F) \\ &+ \left| \frac{\ln\left(\frac{p_{0_2}}{p_{0_2}^{\text{Ref}}}\right)}{R} \right| \cdot \Delta(R) + \left| \frac{\ln\left(\frac{p_{0_2}}{p_{0_2}^{\text{Ref}}}\right)}{T} \right| \cdot \Delta(T) \quad (\text{C.24}) \end{aligned}$$

$$\varepsilon_{p_{0_2}} = \varepsilon_{p_{0_2}^{\text{Ref}}} + \ln\left(\frac{p_{0_2}}{p_{0_2}^{\text{Ref}}}\right) \cdot [\varepsilon_{U_{\text{N}}} + \varepsilon_F + \varepsilon_R + \varepsilon_T] \quad (\text{C.25})$$

## C.4. Berechnung der Resonanzfrequenz aus Materialdaten

$$\varepsilon_{f_R} = \varepsilon_{d_R} + \frac{1}{2} \cdot \varepsilon_{\hat{c}_R} + \frac{1}{2} \cdot \varepsilon_{\rho_R} \quad \text{bzw.} \quad \varepsilon_{f_R} = \varepsilon_{d_R} + \frac{1}{2} \cdot \varepsilon_{\underline{c}_R} + \frac{1}{2} \cdot \varepsilon_{\rho_R} \quad (\text{C.26})$$

und für  $\varepsilon_{\underline{c}_R}$  ergibt sich für das totale Differential von Gleichung 2.10:

$$\varepsilon_{\underline{c}_R} = \frac{\Delta(\hat{c}_R) + 2 \cdot \frac{\varepsilon_R^2}{\varepsilon_R} \cdot \Delta(e_R) + \frac{\varepsilon_R^2}{\varepsilon_R^2} \cdot \Delta(\varepsilon_R)}{\underline{c}_R}. \quad (\text{C.27})$$

## C.5. Elektrische Leitfähigkeit

$$\begin{aligned} \Delta(\sigma) &= \left| \frac{\partial \sigma}{\partial R_B} \right| \cdot \Delta(R_B) + \left| \frac{\partial \sigma}{\partial l} \right| \cdot \Delta(l) + \left| \frac{\partial \sigma}{\partial b} \right| \cdot \Delta(b) \\ &+ \left| \frac{\partial \sigma}{\partial d} \right| \cdot \Delta(d) \end{aligned} \quad (\text{C.28})$$

$$\begin{aligned} &= \left| -\frac{1}{R_B^2} \cdot \frac{l}{b \cdot d} \right| \cdot \Delta(R_B) + \left| \frac{1}{R_B} \cdot \frac{1}{b \cdot d} \right| \cdot \Delta(l) \\ &+ \left| -\frac{1}{R_B} \cdot \frac{l}{b^2 \cdot d} \right| \cdot \Delta(b) + \left| -\frac{1}{R_B} \cdot \frac{l}{b \cdot d^2} \right| \cdot \Delta(d) \end{aligned} \quad (\text{C.29})$$

$$\begin{aligned} &= \left| -\frac{\sigma}{R_B} \right| \cdot \Delta(R_B) + \left| \frac{\sigma}{l} \right| \cdot \Delta(l) + \left| -\frac{\sigma}{b} \right| \cdot \Delta(b) \\ &+ \left| -\frac{\sigma}{d} \right| \cdot \Delta(d) \end{aligned} \quad (\text{C.30})$$

$$\varepsilon_\sigma = \frac{D(\sigma)}{\sigma} \quad (\text{C.31})$$

$$= \frac{\Delta(R_B)}{R_B} + \frac{\Delta(l)}{l} + \frac{\Delta(b)}{b} + \frac{\Delta(d)}{d} \quad (\text{C.32})$$

$$\varepsilon_\sigma = \varepsilon_{R_B} + \varepsilon_l + \varepsilon_b + \varepsilon_d \quad (\text{C.33})$$

## C.6. Temperaturkompensierte

### Resonanzfrequenz

Die mittels Messung der Temperatur kompensierte Resonanzfrequenz  $f_{\text{TK}}$  berechnet sich nach [4]

$$f_{\text{TK}} = f - \alpha_T \cdot (T - T_0) = f - \alpha_T \cdot T + \alpha_T \cdot T_0. \quad (\text{C.34})$$

Zur Fehlerabschätzung wird das totale Differential bestimmt, wobei  $\Delta(T) = \Delta(T_0)$  und  $|\alpha_T| = |\alpha_T|$  gelten.

$$\Delta(f_{\text{TK}}) = \left| \frac{\partial f_{\text{TK}}}{\partial f_{\text{R}}} \right| \cdot \Delta(f_{\text{R}}) + \left| \frac{\partial f_{\text{TK}}}{\partial \alpha_T} \right| \cdot \Delta(\alpha_T) + \left( \left| \frac{\partial f_{\text{TK}}}{\partial T} \right| + \left| \frac{\partial f_{\text{TK}}}{\partial T_0} \right| \right) \cdot \Delta(T) \quad (\text{C.35})$$

## C.7. Massensensitivität und Masse

### C.7.1. Massensensitivität

$$\Delta(S_m) = \left| \frac{\partial S_m}{\partial f_{\text{R}}} \right| \cdot \Delta f_{\text{R}} + \left| \frac{\partial S_m}{\partial \underline{c}_{\text{R}}} \right| \cdot \Delta \underline{c}_{\text{R}} + \left| \frac{\partial S_m}{\partial \rho_{\text{R}}} \right| \cdot \Delta \rho_{\text{R}} \quad (\text{C.36})$$

$$\begin{aligned} \Delta(S_m) &= \left| \frac{2 \cdot N \cdot f_{\text{R}}}{\sqrt{\underline{c}_{\text{R}} \cdot \rho_{\text{R}}}} \right| \cdot \Delta f_{\text{R}} + \left| -\frac{2 \cdot N \cdot f_{\text{R}}^2}{2 \cdot \sqrt{\underline{c}_{\text{R}} \cdot \rho_{\text{R}} \cdot \underline{c}_{\text{R}}}} \right| \cdot \Delta \underline{c}_{\text{R}} \\ &+ \left| -\frac{2 \cdot N \cdot f_{\text{R}}^2}{2 \cdot \sqrt{\underline{c}_{\text{R}} \cdot \rho_{\text{R}} \cdot \rho_{\text{R}}}} \right| \cdot \Delta \rho_{\text{R}} \end{aligned}$$

$$\Delta(S_m) = \left| \frac{2 \cdot S_m}{f_{\text{R}}} \right| \cdot \Delta f_{\text{R}} + \left| -\frac{S_m}{2 \cdot \underline{c}_{\text{R}}} \right| \cdot \Delta \underline{c}_{\text{R}} + \left| -\frac{S_m}{2 \cdot \rho_{\text{R}}} \right| \cdot \Delta \rho_{\text{R}}$$

$$\frac{\Delta(S_m)}{|S_m|} = 2 \cdot \frac{\Delta f_{\text{R}}}{f_{\text{R}}} + \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta \underline{c}_{\text{R}}}{\underline{c}_{\text{R}}} + \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta \rho_{\text{R}}}{\rho_{\text{R}}}$$

$$\varepsilon_{S_m} = 2 \cdot \varepsilon_{f_{\text{R}}} + \frac{1}{2} \cdot \varepsilon_{\underline{c}_{\text{R}}} + \frac{1}{2} \cdot \varepsilon_{\rho_{\text{R}}} \quad (\text{C.37})$$

## C.7.2. Masse

$$\begin{aligned}\Delta(\Delta m) &= \left| \frac{\partial \Delta m}{\partial A_{\text{el}}} \right| \cdot \Delta(A_{\text{el}}) + \left| \frac{\partial \Delta m}{\partial \Delta f_{\text{R}}} \right| \cdot \Delta(\Delta f_{\text{R}}) \\ &+ \left| \frac{\partial \Delta m}{\partial S_m} \right| \cdot \Delta(S_m)\end{aligned}\quad (\text{C.38})$$

$$\begin{aligned}\Delta(\Delta m) &= \left| \frac{\Delta f_{\text{R}}}{S_m} \right| \cdot \Delta(A_{\text{el}}) + \left| A_{\text{el}} \cdot \frac{1}{S_m} \right| \cdot \Delta(\Delta f_{\text{R}}) \\ &+ \left| A_{\text{el}} \cdot \frac{\Delta f_{\text{R}}}{\partial S_m^2} \right| \cdot \Delta(S_m)\end{aligned}\quad (\text{C.39})$$

$$\begin{aligned}\Delta(\Delta m) &= \left| A_{\text{el}} \cdot \frac{\Delta f_{\text{R}}}{S_m} \right| \cdot \frac{\Delta(A_{\text{el}})}{A_{\text{el}}} + \left| A_{\text{el}} \cdot \frac{\Delta f_{\text{R}}}{S_m} \right| \cdot \frac{\Delta(\Delta f_{\text{R}})}{\Delta f_{\text{R}}} \\ &+ \left| A_{\text{el}} \cdot \frac{\Delta f_{\text{R}}}{S_m} \right| \cdot \frac{\Delta(S_m)}{S_m}\end{aligned}\quad (\text{C.40})$$

$$\begin{aligned}\Delta(\Delta m) &= |\Delta m| \cdot \frac{\Delta(A_{\text{el}})}{A_{\text{el}}} + |\Delta m| \cdot \frac{\Delta(\Delta f_{\text{R}})}{\Delta f_{\text{R}}} \\ &+ |\Delta m| \cdot \frac{\Delta(S_m)}{S_m}\end{aligned}\quad (\text{C.41})$$

$$\frac{\Delta(\Delta m)}{|\Delta m|} = \frac{\Delta(A_{\text{el}})}{A_{\text{el}}} + \frac{\Delta(\Delta f_{\text{R}})}{\Delta f_{\text{R}}} + \frac{\Delta(S_m)}{S_m}\quad (\text{C.42})$$

$$\varepsilon_{\Delta m} = \varepsilon_{A_{\text{el}}} + \varepsilon_{\Delta f_{\text{R}}} + \varepsilon_{S_m}\quad (\text{C.43})$$

## C.8. Sauerstoff-Nichtstöchiometrie

$$\Delta(\Delta \delta) = \left| \frac{\partial \delta}{\partial \Delta m} \right| \cdot \Delta(\Delta m) + \left| \frac{\partial \delta}{\partial m} \right| \cdot \Delta(m)\quad (\text{C.44})$$

$$\begin{aligned}\Delta(\Delta \delta) &= \left| \frac{M_{\text{Schicht}}}{M_{\text{O}}} \cdot \frac{1}{m} \right| \cdot \Delta(\Delta m) \\ &+ \left| \frac{M_{\text{Schicht}}}{M_{\text{O}}} \cdot \frac{\Delta m}{m^2} \right| \cdot \Delta(m)\end{aligned}\quad (\text{C.45})$$

$$\Delta(\Delta \delta) = \left| \frac{M_{\text{Schicht}}}{M_{\text{O}}} \cdot \frac{\Delta m}{m} \right| \cdot \frac{\Delta(\Delta m)}{\Delta m}$$

$$+ \left| \frac{M_{\text{Schicht}}}{M_{\text{O}}} \cdot \frac{\Delta m}{m} \right| \cdot \frac{\Delta(m)}{m} \quad (\text{C.46})$$

$$\Delta(\Delta\delta) = |\delta| \cdot \frac{\Delta(\Delta m)}{\Delta m} + |\delta| \cdot \frac{\Delta(m)}{m} \quad (\text{C.47})$$

$$\frac{\Delta(\Delta\delta)}{|\Delta\delta|} = \frac{\Delta(\Delta m)}{\Delta m} + \frac{\Delta(m)}{m} \quad (\text{C.48})$$

$$\varepsilon_{\Delta\delta} = \varepsilon_{\Delta m} + \varepsilon_m \quad (\text{C.49})$$



## D. Temperaturkoeffizienten

Formeln zur Berechnung der Temperatur  $T$  aus der gemessenen Thermospannung  $U$  des Thermoelement Typ S beziehungsweise dem elektrischen Widerstand  $R$  des Pt100-Element.

$$T_{\text{TypS}} = \sum_{i=0}^9 t_i \cdot U^i \quad (\text{D.1})$$

$$T_{\text{Pt100}} = -\frac{A}{2 \cdot B} \pm \sqrt{\frac{R - R_0}{R_0 \cdot B} + \left(\frac{A}{2 \cdot B}\right)^2}. \quad (\text{D.2})$$

D. Temperaturkoeffizienten

Tabelle D.1.: Inverse Temperaturkoeffizienten für Thermoelemente vom Typ S und das Pt100 Element [101]

| Thermoelement Typ S: T = -50 °C - 250 °C  |                                   |                     |
|---|-----------------------------------|---------------------|
| Inverser Temperaturkoeffizient            | Wert                              | Einheit             |
| $t_0$                                     | 0,000 000 00                      | °C                  |
| $t_1$                                     | $1,849\,494\,60 \times 10^2$      | °C mV <sup>-1</sup> |
| $t_2$                                     | $-8,005\,040\,62 \times 10^1$     | °C mV <sup>-2</sup> |
| $t_3$                                     | $1,022\,374\,30 \times 10^2$      | °C mV <sup>-3</sup> |
| $t_4$                                     | $-1,522\,485\,92 \times 10^2$     | °C mV <sup>-4</sup> |
| $t_5$                                     | $1,888\,213\,43 \times 10^2$      | °C mV <sup>-5</sup> |
| $t_6$                                     | $-1,590\,859\,41 \times 10^2$     | °C mV <sup>-6</sup> |
| $t_7$                                     | $8,230\,278\,80 \times 10^1$      | °C mV <sup>-7</sup> |
| $t_8$                                     | $-2,341\,819\,44 \times 10^1$     | °C mV <sup>-8</sup> |
| $t_9$                                     | 2,797 862 60                      | °C mV <sup>-9</sup> |
| Thermoelement Typ S: T = 250 °C - 1200 °C |                                   |                     |
| Inverser Temperaturkoeffizient            | Wert                              | Einheit             |
| $t_0$                                     | $1,291\,507\,177 \times 10^1$     | °C                  |
| $t_1$                                     | $1,466\,298\,863 \times 10^2$     | °C mV <sup>-1</sup> |
| $t_2$                                     | $-1,534\,713\,402 \times 10^1$    | °C mV <sup>-2</sup> |
| $t_3$                                     | $0,314\,594\,597\,3 \times 10^1$  | °C mV <sup>-3</sup> |
| $t_4$                                     | $-4,163\,257\,839 \times 10^{-1}$ | °C mV <sup>-4</sup> |
| $t_5$                                     | $3,187\,963\,771 \times 10^{-2}$  | °C mV <sup>-5</sup> |
| $t_6$                                     | $-1,291\,637\,500 \times 10^{-3}$ | °C mV <sup>-6</sup> |
| $t_7$                                     | $2,183\,475\,087 \times 10^{-5}$  | °C mV <sup>-7</sup> |
| $t_8$                                     | $-1,447\,379\,511 \times 10^{-7}$ | °C mV <sup>-8</sup> |
| $t_9$                                     | $8,211\,272\,125 \times 10^{-9}$  | °C mV <sup>-9</sup> |
| Pt100 Element: T > 0 °C                   |                                   |                     |
| Inverser Temperaturkoeffizient            | Wert                              | Einheit             |
| R <sub>0</sub>                            | 100                               | Ω                   |
| A   | $3,908\,02 \times 10^{-3}$        | °C <sup>-1</sup>    |
| B   | $-5,802 \times 10^{-7}$           | °C <sup>-2</sup>    |

## E. Ersatzschaltbildparameter

Tabelle E.1.: Verwendete Materialkonstanten zur Bestimmung der Ersatzschaltbildparameter  $\kappa_1$ ,  $\kappa_{12}$ ,  $\kappa_2$ ,  $\xi_1$ ,  $\xi_{12}$ ,  $\xi_2$ ,  $m_1$  und  $m_2$ . Außerdem gilt  $d_{\text{R}}^{\text{eff.}} = d_{\text{R}} + d_{\text{el}} \cdot \frac{\rho_{\text{el}}}{\rho_{\text{R}}}$ . Die angegebenen Werte beziehen sich auf die Berechnung der Schwingung in Abbildung 4.15a und sind stark gerundet.

| Konstante     | Einheit                       | Wert              |
|---------------|-------------------------------|-------------------|
| $\kappa_1$    | $\text{kg s}^{-1}$            | $9,5 \times 10^9$ |
| $\kappa_{12}$ | $\text{kg s}^{-1}$            | $9,6 \times 10^9$ |
| $\kappa_2$    | $\text{kg s}^{-1}$            | $7,9 \times 10^9$ |
| $\xi_1$       | $\text{kg m}^2 \text{s}^{-1}$ | 0,57              |
| $\xi_{12}$    | $\text{kg m}^2 \text{s}^{-1}$ | 0,57              |
| $\xi_2$       | $\text{kg m}^2 \text{s}^{-1}$ | 0,47              |
| $m_1$         | $\mu\text{g}$                 | 10,0              |
| $m_2$         | $\mu\text{g}$                 | 8,2               |



# F. Abkürzungen und Formelzeichen

## Abkürzungen

|        |   |
|--------|---|
| BvD EC | Butterworth-van-Dyke Ersatzschaltbild   |
| CTGS   | Catangasit ( $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ )                   |
| CFC    | Kohlenstoffaserverstärkter Kohlenstoff<br>(Carbon-fiber-reinforced carbon)          |
| FTIR   | Fourier-Transformations Infrarot-Spektroskopie                                      |
| GCF    | Gaskorrekturfaktor (Gas correction factor)  |
| IR     | Infrarot  |
| LGS    | Langasit ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ )                                |
| MCT    | Halbleiter-Detektor aus Quecksilber-Cadmium-Tellurid<br>(mercury cadmium telluride) |
| MFC    | Massenflussregler (Mass flow controller)  |
| NWA    | Netzwerkanalysator  |
| PCO    | Praseodym dotiertes Ceroxid   |
| PLD    | Gepulste Laserablation (Pulsed laser deposition)                                    |

## Formelzeichen

| Symbol          | Einheit                 | Bedeutung                                   |
|-----------------|-------------------------|---|
| $A$             | $^{\circ}\text{C}^{-1}$ | Temperaturkoeffizient für das Pt100-Element |
| $A_{\text{el}}$ | $\text{cm}^2$           | Elektrodenfläche                            |

F. Abkürzungen und Formelzeichen

|                              |                                   |   |
|------------------------------|-----------------------------------|---|
| $A_R$                        | $\text{cm}^2$                     | Effektive Resonatorfläche   |
| $\hat{A}$                    |                                   | Fitparameter der Lorentz-Funktion   |
| $\bar{A}$                    | $\text{m}^2$                      | Spezifische Oberfläche  |
| $a$                          | $\text{m}^2$                      | Absorptionsquerschnitt  |
| $a_i$                        |                                   | Anteil des Gasdurchflusses  |
| $B$                          | $^\circ\text{C}^{-2}$             | Temperaturkoeffizient für das Pt100-Element   |
| $b$                          | m                                 | Breite  |
| $C$                          | F                                 | Kapazität   |
| $C_B$                        | F                                 | Volumenkapazität  |
| $c_p$                        | $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ | Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck   |
| $c_i$                        | ppm <sub>v</sub>                  | Konzentration der Gasspezies i bezogen auf das Volumen  |
| $c_i^0$                      | %                                 | Ausgangskonzentration der Gasspezies i  |
| $c_{ij}$                     | $\text{N m}^{-2}$                 | Mechanische Steifigkeit/Elastizitätsmodul   |
| $c_R, c_{66}$                | $\text{N m}^{-2}$                 | Schermodul der verwendeten LGS/CTGS-Resonatoren   |
| $\hat{c}_R$                  | $\text{N m}^{-2}$                 | Komplexes Schermodul  |
| $\underline{c}_R$            | $\text{N m}^{-2}$                 | Piezoelektrisch versteiftes Schermodul  |
| $D_i$                        | $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$       | Diffusionskoeffizient der Komponente i  |
| $D_O$                        | $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$       | Diffusionskoeffizient der Sauerstoffionen   |
| $D_{V_{O^{\bullet\bullet}}}$ | $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$       | Diffusionskoeffizient der Sauerstoffleerstellen   |
| $d_i$                        | m                                 | Dicke von i   |
| $d_{ij}$                     | $\text{C N}^{-1}$                 | Inverse piezoelektrische Konstante  |
| $d_R$                        | m                                 | Resonatordicke  |
| $d_F$                        | m                                 | Sensorschichtdicke  |
| $d_F^*$                      | m                                 | Fit der Sensorschichtdicke mit dem eindimensionalen physikalischen Modell bei konstanter Schichtdicke |
| $d_r$                        | m                                 | Abstand der transmittierten Scherwelle zum Elektrodenrand   |
| $E_A$                        | eV                                | Aktivierungsenergie   |
| $E_D$                        | J                                 | Dissipierte Energie   |
| $E_g$                        | J                                 | Aktivierungsenergie   |
| $E_s$                        | J                                 | Gespeicherte Energie  |
| $e'$                         |                                   | Elektron in Kröger-Vink-Notation  |
| $e_{ij}$                     | $\text{C cm}^{-2}$                | Piezoelektrische Konstante  |
| $e_R, e_{26}$                | $\text{C cm}^{-2}$                | Piezoelektrische Konstante der verwendeten LGS/CTGS-Resonatoren                                       |
| $\hat{e}_R$                  | $\text{C cm}^{-2}$                | Komplexe piezoelektrische Konstante   |
| $F$                          | $\text{C mol}^{-1}$               | Faraday-Konstante ( $96\,485 \text{ C mol}^{-1}$ )  |

|                    |                     |  |
|--------------------|---------------------|--|
| $f$                | Hz                  | Frequenz   |
| $f_R$              | Hz                  | Resonanzfrequenz   |
| $f_{TK}$           | Hz                  | Temperaturkompensierte Resonanzfrequenz                            |
| $f_R^0$            | Hz                  | Resonanzfrequenz bei der Arbeitstemperatur                         |
| $G$                | S                   | Konduktanz (Realteil der Admittanz)                                |
| $G_0$              | S                   | Offset der Konduktanz im Lorentz-Fit                               |
| $G_{\max}$         | S                   | Maximum der Konduktanz   |
| $h^\bullet$        |                     | Defektelektron in Kröger-Vink-Notation                             |
| $H$                | J mol <sup>-1</sup> | Enthalpie  |
| $H_i$              | J mol <sup>-1</sup> | Enthalpie der Komponente/ des Prozesses $i$                        |
| $H^0$              | J mol <sup>-1</sup> | Enthalpie unter Standardbedingungen                                |
| $I, I_0$           | a.u.                | Intensität, Ausgangsintensität                                     |
| $Im(\dots)$        |                     | Imaginärteil von ...   |
| $j$                |                     | Imaginäre Einheit  |
| $K_j$              |                     | Gleichgewichtskonstante der Reaktion mit der Spezies $j$           |
| $K_0$              |                     | Präexponentieller Faktor der Gleichgewichtskonstante               |
| $k_B$              | eV K <sup>-1</sup>  | Boltzmann-Konstante ( $8,617 \times 10^{-5}$ eV K <sup>-1</sup> )  |
| $k^2$              |                     | Elektromechanischer Kopplungsfaktor                                |
| $k_{\text{eff}}^2$ |                     | Effektiver elektromechanischer Kopplungsfaktor                     |
| $k_{\text{chem}}$  | cm s <sup>-1</sup>  | Chemischer Sauerstoffaustauschkoeffizient der Oberfläche           |
| $k_s$              | cm s <sup>-1</sup>  | Austauschkoeffizient für den Sauerstoffaustausch an der Oberfläche |
| $l$                | m                   | Länge  |
| $L$                | m                   | Optische Weglänge  |
| $L_c$              | µm                  | Charakteristische Dicke  |
| $M_i$              | g mol <sup>-1</sup> | Molare Masse der Spezies $i$                                       |
| $m_i$              | g                   | Masse von $i$  |
| $N$                |                     | Nummer der Schwingungsmode   |
| $N_A$              | mol <sup>-1</sup>   | Avogadro-Konstante ( $6,023 \times 10^{23}$ mol <sup>-1</sup> )    |
| $n_i$              | cm <sup>-3</sup>    | Ladungsträgerkonzentration der Komponente $i$                      |
| $n_e$              | cm <sup>-3</sup>    | Ladungsträgerkonzentration der Elektronen                          |
| $nil$              |                     | nichts   |
| $p$                | N m <sup>-2</sup>   | Totaldruck   |
| $p_i$              | N m <sup>-2</sup>   | Partialdruck der Komponente $i$                                    |
| $p_{O_2}$          | N m <sup>-2</sup>   | Sauerstoffpartialdruck   |
| $p_h$              | cm <sup>-3</sup>    | Ladungsträgerkonzentration der Löcher                              |
| $Q$                |                     | Güte des Resonators (Q-Faktor)                                     |
| $q_i$              | C                   | Ladung der Spezies $i$   |

## F. Abkürzungen und Formelzeichen

|                               |                                   |   |
|-------------------------------|-----------------------------------|---|
| $R$                           | $\Omega$                          | Elektrischer Widerstand   |
| $R_0$                         | $\Omega$                          | Elektrischer Widerstand des Pt100-Element bei 0 °C (100 $\Omega$ )  |
| $\hat{R}$                     | $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ | Universelle Gaskonstante (8,314 $\text{J mol}^{-1} \text{K}$ )  |
| $R_B$                         | $\Omega$                          | Volumenwiderstand   |
| $R_{S_x}$                     | $\Omega$                          | Sensorschicht-Widerstand  |
| $R_{\text{Res}}$              | $\Omega$                          | Resonator-Widerstand  |
| $R_m$                         | $\text{Hz } \mu\text{g}^{-1}$     | Massenauflösung   |
| $Re(\dots)$                   |                                   | Realteil von ...  |
| $r$                           | m                                 | Radius  |
| $r_a, r_i$                    | m                                 | Äußerer und innerer Radius  |
| $r_{\text{el}}$               | m                                 | Elektrodenradius  |
| $r_{\text{el}}^{\text{eff.}}$ | m                                 | Effektiver Elektrodenradius   |
| $r_0$                         | m                                 | Radius bei Referenzbedingungen  |
| $S_m$                         | $\text{Hz cm}^2 \mu\text{g}^{-1}$ | Massensensitivität  |
| $S_{\text{max}}$              | $\text{Hz cm}^2 \mu\text{g}^{-1}$ | Maximale Massensensitivität im Zentrum eines LGS-CTGS-Resonators ( $y$ -Schnitt) mit radialer Elektrodengeometrie |
| $S_\rho$                      | $\text{Hz g cm}^{-3}$             | Sensitivität bezüglich der Resonatordichte  |
| $S^0$                         | $\text{J mol}^{-1}$               | Entropie unter Standardbedingungen  |
| $S_i$                         |                                   | Molekularer Strukturfaktor der Gasspezies $i$   |
| $t$                           | s                                 | Zeit  |
| $t_i$                         | $^{\circ}\text{CV}^{-n}$          | Temperaturkoeffizient des Thermoelement Typ S   |
| $T$                           | K                                 | Temperatur  |
| $T_{\text{TypS}}$             | K                                 | Temperaturunterschied am Thermoelement Typ S  |
| $T_{\text{Pt100}}$            | K                                 | Temperatur des Pt100-Elements   |
| $T_0$                         | K                                 | Nominelle Arbeitstemperatur   |
| $U$                           | V                                 | Elektrische Spannung  |
| $U_N$                         | V                                 | Nernst-Spannung   |
| $u$                           | m                                 | Amplitude der Scherschwingung   |
| $u_0$                         | m                                 | Maximale Amplitude der Scherschwingung  |
| $V$                           | $\text{m}^3$                      | Volumen   |
| $\bar{V}$                     | $\text{m}^3$                      | Volumen ohne Poren  |
| $\dot{V}$                     | $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$     | Volumenstrom  |
| $\dot{V}_{i, \text{set}}$     | $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$     | Angestrebter Volumenstrom der Komponente $i$ in MFC-Einstellungen   |
| $\dot{V}_{i, \text{max}}$     | $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$     | Maximaler Volumenstrom des MFC (Vollskala)  |
| $\dot{V}_{\text{eff}}$        | $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$     | Effektiver Volumenstrom   |



|                             |                    |  |
|-----------------------------|--------------------|--|
| $V_i^j$                     | $\text{cm}^{-3}$   | Leerstelle auf Gitterplatz $i$ mit Ladung $j$ gegenüber einem nominellen Gitterplatz in Kröger-Vink-Notation   |
| $x_{\text{Gas}}$            |                    | Anzahl der Gasteilchen   |
| $Y$                         | S                  | Admittanz  |
| $y_i$                       |                    | Datenpunkt   |
| $\hat{y}(\dots)$            |                    | Regressionsfunktion  |
| $\hat{y}_i$                 |                    | Funktionswert von $\hat{y}(\dots)$   |
| $Z$                         | $\Omega$           | Impedanz   |
| $ Z _{\min}$                | $\Omega$           | Minimum des Betrags der Impedanz   |
| $\alpha$                    | $\text{m}^{-1}$    | Absorptionskoeffizient   |
| $\alpha_T$                  | $\text{Hz K}^{-1}$ | Temperaturkoeffizient  |
| $\alpha_C$                  |                    | Chemischer Ausdehnungskoeffizient  |
| $\tilde{\alpha}_C$          |                    | Durch Querkontraktion verstärkter chemischer Ausdehnungskoeffizient  |
| $\alpha_{\varepsilon_{dF}}$ | $\text{Hz}^{-1}$   | (Linearer) Koeffizient der Resonanzfrequenzverschiebung in Abhängigkeit der Ausdehnung der Sensorschichtdicke  |
| $\alpha_{\Delta\delta}$     | $\text{Hz}^{-1}$   | (Linearer) Koeffizient der Resonanzfrequenzverschiebung in Abhängigkeit Nichtstöchiometrie   |
| $\beta$                     | m                  | Abklingkoeffizient   |
| $\gamma$                    |                    | Thermodynamischer Faktor   |
| $\Delta$                    |                    | Differenz  |
| $\Delta f_{\text{Offset}}$  | Hz                 | Resonanzfrequenzunterschied zwischen zwei Resonatoren bei der Kompensation mit einem Vergleichsresonator, der nicht durch die Atmosphäre verursacht wird |
| $\Delta T_{\text{Offset}}$  | K                  | Temperaturunterschied zwischen zwei Resonatoren bei der Kompensation mit einem Vergleichsresonator   |
| $\Delta f_R$                | Hz                 | Resonanzfrequenzverschiebung   |
| $\Delta f_{TK}$             | Hz                 | Temperaturkompensierte Resonanzfrequenzverschiebung  |
| $\Delta f_{th}^\sigma$      | Hz                 | Resonanzfrequenzverschiebung aufgrund der temperaturabhängigen Leitfähigkeitssteigerung der Metalloxid-Sensorschicht                                     |
| $\Delta f_{th}^\delta$      | Hz                 | Resonanzfrequenzverschiebung aufgrund der temperaturabhängigen Sauerstoff-Nichtstöchiometrieänderung der Metalloxid-Sensorschicht                        |

## F. Abkürzungen und Formelzeichen

|                                      |  |  |
|--------------------------------------|--|--|
| $\Delta (\dots)$                     |  | Unsicherheit einer Messgröße   |
| $\Delta\delta$                       |  | Nicht-Stöchiometrieänderung  |
| $\delta$                             |  | Nichtstöchiometrie in chemischen Summenformeln (Sauerstoffdefizit)                                     |
| $\epsilon_0$                         | $\text{A s V}^{-1} \text{m}^{-1}$        | Dielektrische Feldkonstante<br>( $8,854 \times 10^{-12} \text{A s V}^{-1} \text{m}^{-1}$ )             |
| $\epsilon_{ij}$                      | $\text{A s V}^{-1} \text{m}^{-1}$        | Dielektrische Konstante der verwendeten LGS/CTGS-Resonatoren   |
| $\epsilon_{\text{R}}, \epsilon_{22}$ | $\text{A s V}^{-1} \text{m}^{-1}$        | Dielektrische Konstante  |
| $\hat{\epsilon}_{\text{R}}$          | $\text{A s V}^{-1} \text{m}^{-1}$        | Komplexe dielektrische Konstante/Permittivität   |
| $\epsilon_i$                         |  | Relativer Fehler   |
| $\eta_{\text{R}}$                    | $\text{Pa s}$                            | Viskosität des Resonatormaterials  |
| $\eta_{\text{F}}$                    | $\text{Pa s}$                            | Viskosität der Dünnschicht   |
| $\kappa$                             | $\text{kg s}^{-2}$                       | Federkonstante   |
| $\epsilon_{\text{C}}$                |  | Chemische Ausdehnung   |
| $\epsilon_{d_{\text{F}}}$            |  | Ausdehnung der Sensorschichtdicke  |
| $\lambda$                            | $\text{m}$                               | Wellenlänge  |
| $\mu$                                | $\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ | Beweglichkeit  |
| $\nu$                                |  | Poissonzahl  |
| $\xi$                                | $\text{kg s}^{-1}$                       | Dämpfungskonstante im mechanischen Ersatzschaltbild des piezoelektrischen Resonators                   |
| $\rho$                               | $\text{g cm}^{-3}$                       | Dichte   |
| $\rho_{\text{R}}$                    | $\text{g cm}^{-3}$                       | Dichte des Resonatormaterials  |
| $\rho_{\text{F}}$                    | $\text{g cm}^{-3}$                       | Dichte der Dünnschicht   |
| $\rho_{\text{F}}^*$                  | $\text{g cm}^{-3}$                       | Fit der Sensorschichtdichte mit dem eindimensionalen physikalischen Modell bei konstanter Schichtdicke |
| $\sigma_i$                           | $\text{S m}^{-1}$                        | Spezifische Leitfähigkeit von $i$  |
| $\sigma_0$                           | $\text{S m}^{-1}$                        | Präexponentieller Faktor der spezifischen Leitfähigkeit von Metalloxiden                               |
| $\sigma_{\text{R}}$                  | $\text{S m}^{-1}$                        | Spezifische Leitfähigkeit des Resonatormaterials   |
| $\tau_s$                             | $\text{s}$                               | Zeitkonstante für den Sauerstoff-Austausch an der Oberfläche   |
| $\chi$                               |  | Verhältnis vom effektiven zu geometrischen Elektrodenradius (zum Quadrat)                              |
| $\omega$                             | $\text{Hz}$                              | Kreisfrequenz  |

# Literatur

- [1] F. Yu, F. Chen, S. Hou, H. Wang, Y. Wang, S. Tian, C. Jiang, Y. Li, X. Cheng und X. Zhao, „High-temperature piezoelectric single crystals: Recent developments“, in *2016 Symposium on Piezoelectricity, Acoustic Waves, and Device Applications (SPAWDA)*, 2016, S. 1–7. DOI: 10.1109/SPAWDA.2016.7829944.
- [2] H. Zu, H. Wu und Q. Wang, „High-Temperature Piezoelectric Crystals for Acoustic Wave Sensor Applications“, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, Vol. 63, Nr. 3, S. 486–505, 2016. DOI: 10.1109/TUFFC.2016.2527599.
- [3] M. I. Shah und T. Saha, „Optimal Design of TSM Langasite Resonator for high-temperature Applications: A Review“, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, S. 1–1, 2020. DOI: 10.1109/TUFFC.2020.3033704.
- [4] H. Fritze, „High-temperature bulk acoustic wave sensors“, *Measurement Science and Technology*, Vol. 22, S. 012002–012030, 2011. DOI: 10.1088/0957-0233/22/1/012002.
- [5] Y. Suhak, M. Schulz, D. Richter und H. Fritze, „High-temperature Acoustical and Electrical Properties of LGS, LGT and CTGS Resonators“, *Solid State Phenomena*, Vol. 230, S. 267–272, 2014. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.230.267.
- [6] A. Haleem und M. Javaid, „Additive Manufacturing Applications in Industry 4.0: A Review“, *Journal of Industrial Integration and Management*, Vol. 4, S. 1930001-1-1930001–29, 2019. DOI: 10.1142/S2424862219300011.
- [7] P. Quadbeck, B. Schreyer, A. Strauß, T. Weißgräber und B. Kieback, „In-Situ Monitoring of Gas Atmospheres During Debinding and Sintering of PM Steel Components“, in *PM2010 World Congress - Sintering: New Furnace Concepts & Control*, 2010.
- [8] P. Quadbeck, A. Strauß, B. Schreyer und U. Jehring, „Abschlussbericht zum Wachstumskern THale PM“, Bundesministerium für Bildung und Forschung, Techn. Ber., 2011.

- [9] P. Quadbeck, A. Strauß, S. Müller und B. Kieback, „Atmosphäre monitoring in a continuous sintering belt furnace“, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 231, S. 406–411, 2016. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2016.01.015.
- [10] J. D. Ingle und S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, 1. Aufl. Prentice Hall, 1988.
- [11] A. Beer, „Bestimmung der Absorption des roten Lichts in farbigen Flüssigkeiten“, *Annalen der Physik*, Vol. 162, S. 78–88, 1852. DOI: 10.1002/andp.18521620505.
- [12] S. H. Pyun, J. Cho, D. F. Davidson und R. K. Hanson, „Interference-free mid-IR laser absorption detection of methane“, *Measurement Science and Technology*, Vol. 22, S. 025 303–025 312, 2011. DOI: 10.1088/0957-0233/22/2/025303.
- [13] J. Hodgkinson und R. P. Tatam, „Optical gas sensing: A review“, *Measurement Science and Technology*, Vol. 24, S. 012 004–012 063, 2013. DOI: 10.1088/0957-033/24/1/012004.
- [14] C. S. Goldenstein, R. M. Spearrin, J. B. Jeffries und R. K. Hanson, „Infrared laser-absorption sensing for combustion gases“, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 60, S. 132–176, 2016. DOI: 10.1016/j.pecs.2016.12.002.
- [15] U. Guth, P. Shuk und C. McGuire, „Gas sensing technologies in combustion. A comprehensive review“, *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, Vol. 10, S. 103–110, 2020. DOI: 10.5599/jese.743.
- [16] M. Schulz, J. Brillo, C. Strenzel und H. Fritze, „Oxygen partial pressure control for microgravity experiments“, *Solid State Ionics*, Vol. 225, S. 332–336, 2012. DOI: 10.1016/j.ssi.2012.04.008.
- [17] P. Shuk, C. McGuire und E. Brosha, „Methane Gas Sensing Technologies in Combustion - A Comprehensive Review“, *Sensors & Transducers*, Vol. 219, S. 1–10, 2019.
- [18] G. Eranna, B. C. Joshi, D. P. Runthala und R. P. Gupta, „Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors - A Comprehensive Review“, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, Vol. 29, S. 111–188, 2004. DOI: 10.1080/10408430490888977.

- [19] D.-J. Yang, I. Kamienschick, D. Y. Youn, A. Rothschild und I.-D. Kim, „Ultrasensitive and Higly Selective Gas Sensors based on Electrospun SnO<sub>2</sub> Nanofibers Modified by Pd Loading“, *Advanced Funtional Materials*, Vol. 20, S. 4258–4264, 2010. DOI: 10.1002/adfm.201001251.
- [20] N. Barsan, M. Schweizer-Berberich und W. Göpel, „Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO<sub>2</sub> gas sensors: a status report“, *Fresenius' Journal Analytical Chemistry*, Vol. 365, S. 287–304, 1999. DOI: 10.1007/s002160051490.
- [21] I.-D. Kim, A. Rothschild und H. L. Tuller, „Advances and new directions in gas-sensing devices“, *Acta Materialia*, Vol. 61, S. 974–1000, 2013. DOI: 10.1016/j.jactamat.2012.10.041.
- [22] A. Bielanski und J. Haber, „Oxygen in Catalysis on Transition Metal Oxides“, *Catalysis Reviews Science and Engineering*, Vol. 19, S. 1–41, 1979. DOI: 10.1080/03602457908065099.
- [23] M. Salemron und G. A. Somorjal, „Desorption, Decomposition, and Deuterium Exchange Reactions of Unsaturated Hydrocarbons (Ethylene, Acetylene, Propylene, and Butenes) on the Pt(111) Crystal Face“, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 86, S. 341–350, 1982. DOI: 10.1021/j100392a013.
- [24] N. Barsan und U. Weimar, „Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors: the example of CO sensing with SnO<sub>2</sub> sensors in the presence of humidity“, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 15, R813–R839, 2003. DOI: 10.1088/0953-8984/15/20/201.
- [25] A. Linsberger, G. Lu und J. T. Yates, „CO Chemisorption an TiO<sub>2</sub> (110): Oxygen Vacancy Site Influence on CO Adsoprtion“, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 103, S. 9438–9443, 1995. DOI: 10.1063/1.470005.
- [26] H. Schmalzried, *F. A. Kröger: The Chemistry of Imperfect Crystals*. North-Holland Publishing Company, 1964.
- [27] T. S. Stefanik und H. L. Tuller, „Nonstoichiometry and Defect Chemistry in Praseodymium-Cerium Oxide“, *Journal of Electroceramics*, Vol. 13, S. 799–803, 2004. DOI: 10.1007/s10832-004-5195-7.

- [28] H. L. Tuller und A. S. Nowick, „Small Polaron Electron Transport in Reduced CeO<sub>2</sub> Single Crystals“, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 38, S. 859–867, 1977. DOI: 10.1016/0022-3697(77)90124-X.
- [29] M. K. Nowotny, L. R. S. nd T Bak und J. Nowotny, „Defect Chemistry of Titanium Dioxide. Application of Defect Engineering in Processing of TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysts“, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 112, S. 5275–5300, 2008. DOI: 10.1021/jp077275m.
- [30] U. Balachandran und N. G. Eror, „Electrical conductivity in nonstoichiometric titanium dioxide at elevated temperatures“, *Journal of Materials Science*, Vol. 23, S. 2676–2682, 1988. DOI: 10.1007/BF00547436.
- [31] J. Fleig, R. Merkle und J. Maier, „The  $p_{O_2}$  dependence of oxygen surface coverage and exchange current density of mixed conducting oxide electrodes: model considerations“, *Journal of Physical Chemistry and Chemical Physics*, Vol. 9, S. 2713–2723, 2007. DOI: 10.1039/b618765j.
- [32] R. Merkle und J. Maier, „Wie wird Sauerstoff in Oxide eingebaut? Kinetische Studie einer simplen Feststoffreaktion am Modellmaterial SrTiO<sub>3</sub>“, *Angewandte Chemie*, Vol. 120, S. 3936–3958, 2008. DOI: 10.1002/ange.200700987.
- [33] S. B. Adler, X. Y. Chen und J. R. Wilson, „Mechanism and rate laws for oxygen exchange on mixed-conducting oxide surfaces“, *Journal of Catalysis*, Vol. 245, S. 91–109, 2007. DOI: 10.1016/j.cat.2006.09.019.
- [34] H.-J. Ji, T. C. Davenport, M. J. Ignatowich und S. M. Haile, „Gas-phase vs material kinetic limits on the redox response of nonstoichiometric oxides“, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 19, S. 7420–7430, 2017. DOI: 10.1039/c7cp00449d.
- [35] G. Sauerbrey, „Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und Mikrowägung“, *Zeitschrift für Physik*, Vol. 155, S. 206–222, 1959. DOI: 10.1007/BF01337937.
- [36] D. Richter, S. Sakharov, E. Forsen, E. Mayer, L. Reindl und H. Fritze, „Thin Film Electrodes for High-Temperature Surface Acoustic Wave Devices“, *Procedia Engineering*, Vol. 25, S. 168–171, 2011. DOI: 10.016/j.proeng.2011.12.042.

- [37] M. P. da Cunha, T. Moonlight, R. Lad, D. Frankel und G. Bernhard, „High-temperature sensing technology for applications up to 1000°C“, in *SENSORS, 2008 IEEE*, 2008, S. 752–755. DOI: 10.1109/ICSENS.2008.4716550.
- [38] H. Weng, F. L. Duan und Z. Xie, „LiNbO<sub>3</sub>-based SAW Sensors Capable to Measure up to 1100 °C“, *IEEE Sensors Journal*, Vol. 20, S. 12 679–12 683, 2020. DOI: 10.1109/JSEN.2020.3002861.
- [39] V. M. Mecae, „Loaded vibrating quartz sensors“, *Sensors and Actuators A*, Vol. 40, S. 1–27, 1994. DOI: 10.1016/0924-4247(94)85026-7.
- [40] IEEE, „IEEE Standard on Piezoelectricity“, *ANSI/IEEE Std 176-1987*, S. 1–74, 1988. DOI: 10.1109/IEEESTD.1988.79638.
- [41] D. E. 50324, Deutsches Institut für Normung, Techn. Ber., 2002.
- [42] E. Benes, „Improved quartz crystal microbalance technique“, *Journal of Applied Physics*, Vol. 56, S. 608–626, 1984. DOI: 10.1063/1.333990.
- [43] W. Shockley, D. R. Curran und D. J. Koneval, „Energy Trapping and Related Studies of Multiple Electrode Filter Crystals“, in *17th Annual Symposium on Frequency Control*, 1963, S. 88–126. DOI: 10.1109/FREQ.1963.201255.
- [44] D. A. BATTERY und M. D. Ward, „Measurement of Interfacial Processes at Electrode Surfaces with the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance“, *Chemical Reviews*, Vol. 92, S. 1355–1379, 1992. DOI: 10.1021/cr00014a006.
- [45] F. Pascal-Delannoy, B. Sorli und A. Boyer, „Quartz Crystal Microbalance (QCM) used as humidity sensor“, *Sensors and Actuators*, Vol. 84, S. 285–291, 2000. DOI: 10.1016/S0924-4247(00)00391-5.
- [46] D. C. Ash, M. J. Joyce, C. Barnes, C. J. Booth und A. C. Jefferies, „Viscosity measurement of industrial oils using the droplet quartz crystal microbalance“, *Measurement Science and Technology*, Vol. 14, S. 1955–1962, 2003. DOI: 10.1088/0957-0233/14/11/013.
- [47] R. W. Cernosek, J. R. Bigbie, M. T. Anderson, J. H. Small und P. S. Sawyer, *High-temperature hydrocarbon gas sensing with mesoporous SiO<sub>2</sub> thin films on TSM resonators*, Solid-State Sensor and Actuator Workshop, Hilton Head Island, SC, 8-11 November, 1998.

- [48] H. Fritze, H. Seh, H. L. Tuller und G. Borchardt, „Operation limits of langasite high-temperature nanobalances“, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 21, S. 1473–1477, 2001. DOI: 10.1016/S0955-2219(01)00044-9.
- [49] H. Fritze, M. Schulz, H. Seh und H. L. Tuller, „Sensor application-related defect chemistry and electromechanical properties of langasite“, *Solid State Ionics*, Vol. 177, S. 2313–2316, 2006. DOI: 10.1016/j.ssi.2006.02.008.
- [50] H. Fritze, *Electromechanical Properties and Defect Chemistry of High-Temperature Piezoelectric Materials*. Clausthal University of Technology, 2007, Habilitation.
- [51] H. Fritze, „High-temperature piezoelectric crystals and devices“, *Journal of Electroceramics*, Vol. 26, S. 122–161, 2011. DOI: 10.1007/s10832-011-9639-6.
- [52] Y. Suhak, M. Schulz, H. Wulfmeier, W. L. Johnson, A. Sotnikov, H. Schmidt, S. Ganschow, D. Klimm und H. Fritze, „Langasite-Type Resonant Sensors for Harsh Environments“, *MRS Advances*, Vol. 1, S. 1513–1518, 2016. DOI: 10.1557/adv.2016.109.
- [53] Y. Suhak, M. Schulz, W. L. Johnson, A. Sotnikov, H. Schmidt und H. Fritze, „Electrochemical properties and charge transport of  $\text{Ca}_3\text{-TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$  (CTGS) single crystals at elevated temperatures“, *Solid State Ionics*, Vol. 317, S. 221–228, 2018. DOI: 10.1016/j.ssi.2018.01.032.
- [54] H. Fritze, O. Schneider, H. Seh, H. L. Tuller und G. Borchardt, „High-temperature bulk acoustic wave properties of langasite“, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 5, S. 5207–5214, 2003. DOI: 10.1039/b307503f.
- [55] G. Yu, „Aluminium Nitride (AlN)“, in *Properties of Advanced Semiconductors*, M. Levinshstein, S. Rumyantsev und M. Shur, Hrsg., Wiley und Sons, 2001, Kap. 2.
- [56] I. Kogut, C. Hartmann, I. Gamov, Y. Suhak, M. Schulz, S. Schröder, J. Wollweber, A. Dittmar, K. Irmscher, T. Straubinger, M. Bickermann und H. Fritze, „Electromechanical losses in carbon- and oxygen-containing bulk AlN single crystals“, *Solid State Ionics*, Vol. 343, S. 115072–115082, 2019. DOI: 10.1016/j.ssi.2019.115072.



- [57] D. A. Parks, S. Zhang und B. R. Tittmann, „High-temperature (>500 °C) ultrasonic transducers: an experimental comparison among three candidate piezoelectric materials“, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, Vol. 60, Nr. 5, S. 1010–1015, 2013. DOI: 10.1109/TUFFC.2013.2659.
- [58] K. W. Kwok, H. L. W. Chan und C. L. Choy, „Evaluation of the material parameters of piezoelectric materials by various methods“, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, Vol. 44, S. 733–742, 1997. DOI: 10.1109/58.655188.
- [59] Y. Suhak, W. L. Johnson, A. Sotnikov, H. Schmidt und H. Fritze, „Transport and Electromechanical Properties of  $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$  Piezoelectric Single Crystals at Extreme Temperatures“, *MRS Advances*, Vol. 4, S. 515–521, 2019. DOI: 10.1557/adv.2019.16.
- [60] A. Bund und G. Schwitzgebel, „Signal oscillations of a piezoelectric quartz crystal in liquids caused by compressional waves“, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 364, S. 189–194, 1998. DOI: 10.1016/S0003-2670(98)00201-3.
- [61] D. Johannsmann, „Viscoelastic, mechanical, and dielectric measurements on complex samples with the quartz crystal microbalance“, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 10, S. 4516–4534, 2008. DOI: 10.1039/b803960g.
- [62] G. Sauerbrey, „Messung von Plattenschwingungen sehr kleiner Amplitude durch Lichtmodulation“, *Zeitschrift für Physik*, Vol. 178, S. 457–471, 1964. DOI: 10.1007/BF01379475.
- [63] R. Oltra und I. Efimov, „Local Sensitivity of an Electrochemical Quartz Crystal Microbalance: Spatial Localization of the Low Frequency Mode“, *Review of Scientific Instruments*, Vol. 66, S. 1136–1141, 1995. DOI: 10.1063/1.1145993.
- [64] I. Efimov, A. R. Hillmann und J. W. Schultze, „Sensitivity Variation of the Electromechanical Quartz Crystal Microbalance in Response to Energy Trapping“, *Electrochimica Acta*, Vol. 51, S. 2572–2577, 2006. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.11.028.
- [65] W. Shockley, D. R. Curran und D. J. Koneval, „Trapped-Energy Modes in Quartz Crystal Filters“, *The Journal of the Acoustical Society of America*, Vol. 41, S. 981–993, 1967. DOI: <https://doi.org/10.1121/1.1910453>.

- [66] S. Schmidtchen, „Aufbau eines Laser-Vibrometer-Messsystem zur Hochtemperatur-Charakterisierung von Sensorkomponenten“, Diss., Technische Universität Clausthal, 2013.
- [67] S. Schmidtchen, D. Richter und H. Fritze, „Variation of the vibration profile of piezoelectric resonant sensors with different electrode conductivity at high-temperatures“, *Sensors and Actuators B*, Vol. 187, S. 247–253, 2013. DOI: 10.1016/j.snb.2012.11.015.
- [68] T. Ikeda. 1990, Fundamentals of Piezoelectricity.
- [69] B. A. Martin und H. E. Hager, „Velocity profile on quartz crystals oscillating in liquids“, *Journal of Applied Physics*, Vol. 65, S. 2630–2635, 1989. DOI: 10.1063/1.342772.
- [70] H. Fritze, D. Richter und H. L. Tuller, „Simultaneous detection of atmosphere induced mass and conductivity variations using high-temperature resonant sensors“, *Sensors and Actuators B*, Vol. 111–112, S. 200–206, 2005. DOI: 10.1016/j.snb.2005.06.036.
- [71] J. R. Vig, „Temperature Insensitive Dual-Mode Resonant Sensors-A Review“, *IEEE Sensors*, Vol. 1, S. 62–68, 2001. DOI: 10.1109/JSEN.2011.923588.
- [72] D. Richter, „Selektiver Gassensor auf der Basis hochtemperaturstabiler piezoelektrischer Langasitresonatoren“, Diss., Technische Universität Clausthal, 2010.
- [73] K. H. Behrndt, „Long-Term Operation of Crystal Oscillators in Thin-Film Deposition“, *Journal of Vacuum Science and Technology*, Vol. 8, S. 622–626, 1971. DOI: 10.1116/1.1316376.
- [74] M. Schulz und H. Fritze, „Electromechanical properties of langasite resonators at elevated temperatures“, *Renewable Energy*, Vol. 33, S. 336–341, 2008. DOI: 10.1016/j.renene.2007.05.016.
- [75] M. Schulz, J. Sauerwald, D. Richter und H. Fritze, „Electromechanical properties and defect chemistry of high-temperature piezoelectric materials“, *Solid State Ionics*, Vol. 15, S. 157–161, 2009. DOI: 10.1007/s11581-008-0284-2.
- [76] D. Richter, H. Fritze, T. Schneider, P. Hauptmann, N. Bauersfeld, K.-D. Kramer, K. Wiesner, M. Fleischer, G. Karle und A. Schubert, „Integrated high-temperature gas sensor systems based on bulk acoustic wave resonators“, *Sensors and Actuators B*, Vol. 118, S. 466–471, 2006. DOI: 10.1016/j.snb.2006.04.041.

- [77] D. Richter, J. Sauerwald, E. Ansorge, B. Schmidt und H. Fritze, „Miniaturized Resonant Gas Sensors for High-Temperature Applications“, in *IEEE Sensors 2008*, 2008. DOI: 10.1109/ICSENS.2008.4716740.
- [78] D. Richter und H. Fritze, „Resonante Sensoren für die In-situ-Gasanalytik bei hohen Temperaturen“, *Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 80, S. 1831–1835, 2008. DOI: 10.1002/cite.200800119.
- [79] D. Richter, J. Sauerwald und H. Fritze, „Selectivity Improvement of High-Temperature Resonant Gas Sensors Using Micro Machined Membrane Arrays“, in *Proceedings SENSOR 2009*, 2009. DOI: 10.5162/sensor09/v1/b5.3.
- [80] D. Ma, Z. Lu, Y. Tang, T. Li, Z. Tang und Z. Yang, „Effect of lattice strain on the oxygen vacancy formation and hydrogen adsorption at CeO<sub>2</sub>(111) surface“, *Physics Letters A*, Vol. 378, Nr. 34, S. 2570–2575, 2014, ISSN: 0375-9601. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2014.07.006>. Adresse: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375960114006793>.
- [81] C. T. Hung und H. Bai, „Adsorption behaviors of organic vapors using mesoporous silica particles made by evaporation induced self-assembly method“, *Chemical Engineering Science*, Vol. 63, S. 1997–2005, 2008. DOI: 10.1016/j.ces.2008.01.002.
- [82] W. S. Chiang, E. Fratini, P. Baglioni, J. H. Chen und Y. Liu, „Pore Size Effect on Methane Adsorption in Mesoporous Silica Materials Studied by Small-Angle Neutron Scattering“, *Langmuir*, Vol. 32, S. 8849–8857, 2016. DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b02291.
- [83] C. Yeom und Y. Kim, „Mesoporous alumina with high capacity for carbon monoxide adsorption“, *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 35, S. 587–593, 2018. DOI: 10.1007/s11814-017-0309-5.
- [84] S. Schröder, D. Chen, H. L. Tuller und H. Fritze, „Thin-Film Nano-Thermogravimetry Applied to Praseodymium-Cerium Oxide Films at High-Temperatures“, *Applied Physics Letters*, Vol. 112, S. 213 502–213 506, 2018. DOI: 10.1063/1.5025389.
- [85] S. R. Bishop, T. S. Stefanik und H. L. Tuller, „Electrical conductivity and defect equilibria of Pr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>2-δ</sub>“, *Physical Chemistry and Chemical Physics*, Vol. 13, S. 10 165–10 173, 2011. DOI: 10.1039/c0cp02920c.

- [86] W. Demtröder, *Experimentalphysik 2 - Elektrizität und Optik*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009, ISBN: 978-3-540-68210-3. DOI: 10.1007/978-3-540-68219-6.
- [87] D. Johannsmann, *The Quartz Crystal Microbalance in Soft Matter Research - Fundamentals and Modeling*, 1. Aufl. Springer, 2015. DOI: 10.1007/978-3-319-07836-6.
- [88] G. Korotcenkov, „Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?“, *Materials Science and Engineering B*, Vol. 139, S. 1–23, 2007.
- [89] D. Kohl, „Surface Processes in the Detection of Reducing Gases with SnO<sub>2</sub>-Based Devices“, *Sensors and Actuators*, Vol. 18, S. 71–113, 1989. DOI: 10.1016/0250-6874(89)87026-X.
- [90] D.-K. Lee, J.-I. Jeon, M.-H. Kim, W. Choi und H.-I. Yoo, „Oxygen nonstoichiometry ( $\delta$ ) of TiO<sub>2- $\delta$</sub> -revisited“, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 178, S. 185–193, 2005. DOI: 10.1016/j.jssc.2004.07.034.
- [91] J.-F. Marucco, J. Gautron und P. Lemasson, „Thermogravimetric and Electrical Study of Non-Stoichiometric Titanium Dioxide TiO<sub>2-x</sub> between 800 and 1100 degreeCelsius“, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 42, S. 363–367, 1981. DOI: 10.1016/0022-3697(81)90043-3.
- [92] A. Alassi, M. Benammar und D. Brett, „Quartz Crystal Microbalance Electronic Interfacing System: A Review“, *Sensors*, Vol. 2799, S. 1–41, 2017. DOI: 10.3390/s17122799.
- [93] O. Sachlara, „Impedanzspektroskopie and SnO<sub>2</sub>-Dickschicht-Sensoren“, Diss., Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 2005.
- [94] S. R. Bishop and T. S. Stefanik and H. L. Tuller, „Defects and transport in Pr<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2- $\delta$</sub> : Composition trends“, *Journal of Materials Research*, Vol. 27, S. 2009–2016, 2012. DOI: 10.1557/jmr.2012.130.
- [95] M. J. Madou und S. R. Morrison, *Chemical Sensing with Solid-State Devices*. Academic Press Inc., San Diego, CA, 1989.
- [96] T. Bak, J. Nowotny und J. Stranger, „Electrical properties of TiO<sub>2</sub>: equilibrium vs dynamic electrical conductivity“, *Ionics*, Vol. 16, S. 673–679, 2010. DOI: 10.1007/s11587-010-0477-3.

- [97] H. L. Tuller und A. S. Nowick, „Defect Structure and Electrical Properties of Nonstoichiometric CeO<sub>2</sub> Single Crystals“, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 126, S. 2019–217, 1979. DOI: 10.1149/1.2129007.
- [98] Ambios Technology, *XP Series Stylus Profiler - User Manual*, 2006.
- [99] Omicron NanoTechnology GmbH, *NanoSAM Lab - Scanning Auger with Ultimate Resolution*, 530-V01/Oct.06, 2006.
- [100] *Die Software ECFit wurde in der AG „Hochtemperatur-Sensorik“ von H. Fritze entwickelt*, Version vom 07.05.2020.
- [101] National Institute of Standards and Technology, *NIST ITS-90 Thermocouple Database, NIST Standard Reference Database 60, Version 2.0*, Gaithersburg, MD. 20899, 2020.
- [102] *MKS G-Series Digital Mass Flow Controller Instruction Manual*, 1046210-001, Rev A, MKS Instruments, Inc., Jan. 2013.
- [103] Solartron Analytical, *1260A Impedance/Gain-Analyzer - Operating Manual*, Issue CB, Januar 1996, 2017.
- [104] —, *1296A Dielectric Interface - User Guide*, Issue CC, November 2017, 2017.
- [105] Keysight Technologies Inc., *E5100A Network Analyzer - Data Sheet*, Nr. 5966-2888E, 2017.
- [106] B. Huber, H. Gnaser und C. Ziegler, „Electrical properties of nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub> thin films with different crystallite size“, *Surface Science*, Vol. 566-568, S. 419–424, 2004. DOI: 10.1016/j.susc.2004.05.081.
- [107] D. Chen, S. R. Bishop und H. L. Tuller, „Non-stoichiometry in Oxide Thin Films: A Chemical Capacitance Study of the Praseodymium-Cerium Oxide System“, *Advanced Functional Materials*, Vol. 23, S. 2168–2174, 2013. DOI: 10.1002/adfm.201202104.
- [108] P. Simons, H.-I. Ji, T. C. Davenport und S. M. Haile, „A Piezomicrobalance system for high-temperature mass relaxation characterization of metal oxides: A case study of Pr-doped ceria“, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 100, S. 1161–1171, 2017. DOI: 10.1111/jace.14652.
- [109] Y. Kuru, D. Marrocchelli, S. R. Bishop, D. Chen, B. Yildiz und H. L. Tuller, „Anomalous Chemical Expansion Behaviour of Pr<sub>0.2</sub>-Ce<sub>0.8</sub>O<sub>2-δ</sub> Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition“, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 159, F799–F803, 2012. DOI: 10.1149/2.016212jes.

- [110] S. R. Bishop, H. L. Tuller, Y. Kuru und B. Yildiz, „Chemical expansion of nonstoichiometric  $\text{Pr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ : Correlation with defect equilibrium model“, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 31, S. 2351–2356, 2011. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.05.034.
- [111] D. Chen and S. R. Bishop and H. L. Tuller, „Nonstoichiometry in Oxide Thin Films Operating under Anodic Conditions: A Chemical Capacitance Study of the Praseodym-Cerium Oxide System“, *Chemistry of Materials*, Vol. 26, S. 6622–6627, 2014. DOI: 10.1021/cm503440v.
- [112] S. R. Bishop, D. Chen, J. Sheth, S. T. Misture, B. W. Sheldon, J. J. Kim und H. L. Tuller, „Impact of size scale on electro-chemo-mechanical coupling properties in MIECs: Bulk and thin film  $(\text{Pr,Ce})\text{O}_{2-\delta}$ “, *ECS Transactions*, Vol. 61, S. 31–36, 2014. DOI: 10.1149/06101.0031ecst.
- [113] J. Sheth, D. Chen, J. J. Kim, W. J. Bowman, P. A. Crozier, H. L. Tuller, S. T. Misture, S. Zdzieszynski, B. W. Sheldon und S. R. Bishop, „Coupling of strain, stress and oxygen non-stoichiometry in thin films  $\text{Pr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ “, *Nanoscale*, Vol. 8, S. 16499–16510, 2016. DOI: 10.1039/c6nr04083g.
- [114] H. Wulfmeier, D. Albrecht, S. Ivanov, J. Fischer, S. Ulrich, A. Bund und H. Fritze, „High-temperature thin-film calorimetry: a new developed method applied to lithium ion battery materials“, *Journal of Material Science*, Vol. 48, S. 6585–6596, 2013. DOI: 10.1007/s10853-013-7455-x.
- [115] A. Bower und J. Xu, *Introduction to vibrating system with many degrees of freedom*, Lehrmaterialen an der Brown University, Eingesehen am 02.10.2020, 15:33 Uhr. Adresse: [https://www.brown.edu/Departments/Engineering/Courses/En4/Notes/vibrations\\_mdof/vibrations\\_mdof.htm](https://www.brown.edu/Departments/Engineering/Courses/En4/Notes/vibrations_mdof/vibrations_mdof.htm).
- [116] N. N. Greenwood und A. Earnshaw, *Chemistry of Elements*, 2. Aufl. Butterworth-Heinemann, 1997.
- [117] J. Mizusaki, H. Koinuma, J.-I. Shimoyama, M. Kawasaki und K. Fueki, „High-Temperature Gravimetric Study on nonstoichiometry and Oxygen Adsorption of  $\text{SnO}_2$ “, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 88, S. 443–450, 1990. DOI: 10.1016/0022-4596(90)90240-x.

- [118] I. A. Alagdal und A. R. West, „Oxygen non-stoichiometry, conductivity and gas sensor response on SnO<sub>2</sub> pellets“, *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 3, S. 23 213–23 219, 2015. DOI: 10.1039/c5ta05818j.
- [119] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 14. Aufl. John Wiley & Sons Inc., 2006.
- [120] N. P. Bansil und R. H. Doremus, *Handbook of Glass Properties*, 1. Aufl. Academic Press Inc., 1986.
- [121] R. Lucklum, C. Behling und P. Hauptmann, „Role of Mass Accumulation and Viscoelastic Film Properties for the Response of Acoustic-Wave-Based Chemical Sensors“, *Analytical Chemistry*, Vol. 71, S. 2488–2496, 1999. DOI: 10.1021/ac9812451.
- [122] H. Borchert, Y. V. Frolova, V. V. Kaichev, I. P. Prosvirin, G. M. Alikina, A. I. Likashevich, V. I. Zaikovskii, E. M. Moroz, S. N. Trukhan, Y. P. Ivanov, E. A. Paukshits, V. I. Kukhtiyarov und V. A. Sadykov, „Electronic and Chemical Properties of Nanostructured Cerium Dioxide Doped with Praseodymium“, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 109, S. 5728–5738, 2005. DOI: 10.1021/jp045828c.
- [123] J. Rumble, Hrsg., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 99th. Cleveland, Ohio: CRC Press, 2018.
- [124] Y. Suhak, M. Schulz, A. Sotnikov, H. Schmidt und H. Fritze, „Electrical, Electromechanical and Piezoelectric Properties of Ca<sub>3</sub>-TaGa<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>14</sub> Resonators at Elevated Temperatures“, *Acta Physica Polonica A*, Vol. 133, S. 1069–1073, 2018. DOI: 10.12693/APhysPolA.133.1069.
- [125] A. Rothschild, F. Edelman, Y. Komem und F. Cosandey, „Sensing behavior of TiO<sub>2</sub> thin films exposed to air at low temperatures“, *Sensors and Actuators B*, Vol. 67, S. 282–289, 2000. DOI: 10.1016/S0925-4005(00)00523-2.
- [126] J. E. ten Elshof, H. J. M. Bouwmeester und H. Verweij, „Oxygen transport through La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub> membranes. I. Permeation in air/He gradients“, *Solid State Ionics*, Vol. 81, S. 97–109, 1995. DOI: 10.1016/0167-2738(95)00177-8.
- [127] D. Chen, S. R. Bishop und H. L. Tuller, „Praseodymium-cerium oxide thin film cathodes: Study of oxygen reduction reaction kinetics“, *Journal of Electroceramics*, Vol. 28, S. 62–69, 2012. DOI: 10.1007/s10832-011-9678-z.

- [128] G. J. la O und Y. Shao-Horn, „Oxygen Surface Exchange Kinetics on Sr-Substituted Lanthanum Manganite and Ferrite Thin-Film Microelectronics“, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 156, B816–B824, 2009. DOI: 10.1149/1.3123214.
- [129] M. Mosleh, M. Sogaard und P. V. Hendriksen, „Kinetics and Mechanisms of Oxygen Surface Exchange on  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$  Thin Films“, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 156, B441–B457, 2009. DOI: 10.1149/1.3062941.
- [130] M. Schaube, R. Merkle und J. Maier, „Oxygen exchange kinetics on systematically doped ceria: a pulsed isotope exchange study“, *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 7, S. 21 854–21 866, 2019. DOI: 10.1039/c9ta05908c.
- [131] A. Omelcenko, H. Wulfmeier, D. Albrecht, W. E. Mofid, S. Ivanov, A. Bund und H. Fritze, „Thin-film calorimetry: In-situ characterization of materials for lithium-ion batteries“, *International Journal of Materials Research*, Vol. 108, S. 904–919, 2017. DOI: 10.3139/146.111551.
- [132] A. Omelcenko, H. Wulfmeier und H. Fritze, „Planare resonante Temperatursensoren für die Hochtemperatur-Dünnschichtkalorimetrie“, *Technisches Messen*, Vol. 85, S. 1–12, 2018. DOI: 10.1515/teme-2017-0084.
- [133] H. Wulfmeier, A. Omelcenko, D. Albrecht, D. Klimm, W. E. Mofid, M. Strafela, S. Ulrich, A. Bund und H. Fritze, „Thermal Stability of Materials for Thin-film Electrochemical Cells Investigated by Thin-Film Calorimetry“, *MRS Advances*, Vol. 1, S. 1043–1049, 2016. DOI: 10.1557/adv.2016.72.
- [134] Keithly Instruments Inc., *Model 2000 Multimeter - Users Manual*, 2000-900-01 Rev. H, 2003.



# Danksagung

Mein größter Dank richtet sich an Herrn Prof. Dr. Holger Fritze für die Betreuung dieser Promotion und die damit verbundene umfassende wissenschaftliche Ausbildung und, dass ich mit seiner Unterstützung an diesem innovativen Thema forschen durfte. Die zahlreichen fachlichen und sehr fruchtbaren Diskussionen mit ihm haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Bereits während meines Studium habe ich in der Arbeitsgruppe Hochtemperatur-Sensorik die Möglichkeiten erhalten, aktiv an der Forschung mitzuwirken. Davon habe ich fachlich und persönlich sehr profitiert, was aus meiner Sicht wesentlich zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen hat.

Herrn Prof. Dr. Moos vom Lehrstuhl für Funktionsmaterialien der Universität Bayreuth danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ich möchte mich bei allen Projektpartnern von KonAIR für die konstruktive Zusammenarbeit bedanken. Im Besonderen danke ich Gregor Klabisch, Peer Geiseler und Alexander Strauß für ihre Unterstützung der Messungen mit dem Gassensor vor Ort.

Ich danke allen meinen Kollegen für die gute Zusammenarbeit. Ein großer Dank geht an Dr. Hendrik Wulfmeier für sein offenes Ohr, seine Ratschläge, wenn Experimente nicht die gewünschte Klarheit brachten, und für den wertvollen wissenschaftlichen Beistand auch schon während meines Studiums. Ich möchte mich außerdem bei Dr. Michal Schulz bedanken, dass er mich für die Welt des Programmierens begeistert hat und für seine Unterstützung bei der Programmierung von Messgeräten.

Besonderer Dank gebührt Kerstin Jur, die mich bei der Beantragung von KonAIR in die Sach- und Personalkostenplanung eingebunden hat und mich damit auf einen wichtigen Aspekt des Forschungsmanagements vorbereitet hat. Gleichzeitig bin ich Tanja Kuhfuß dankbar, dass sie mir und auch dem Rest der Arbeitsgruppe die Forschung erleichtert, indem sie uns die administrativen Aufgaben so zuverlässig abnimmt.

Ich danke Bernd Wittenberg, Sascha Jobke und Eike Schnorbus, ohne

deren Zutun all die experimentellen Aufbauten und auch der Gassensor nur eine Idee auf einem Blattpapier geblieben wären.

Meinen Eltern Dirk und Angelika, meiner Schwester Sina, Tante Petra, Onkel Bernd und meinen Schwiegereltern Gabi und Andreas, sowie den anderen Familienmitgliedern und meinen Freunden gilt ein großer Dank, dafür, dass ihr in den anstrengenden Zeiten immer für mich da gewesen seid und mich unterstützt habt. Nicht nur während meiner Promotion, sondern in meinem ganzen Leben.

Vor allem möchte ich meiner Frau Tanja Schlack danken. Dafür, dass ich mich immer auf dich verlassen konnte und du mich nach allen Kräften unterstützt hast, damit diese Arbeit ein erfolgreiches Ende nehmen kann. Du bereicherst mein Leben. Danke.

# Im Rahmen der Promotion entstandene Publikationen

S.Schröder und H. Fritze, „Langasite-based Microbalance for Determination of the Non-stoichiometry in Praseodymium-Cerium Oxide Thin Films at Elevated Temperatures“, *SENSOR/IRS<sup>2</sup> 2017*, 30.05-01.06.2017, Nürnberg, DOI:10.5162/sensor2017/A4.4

S.Schröder und H. Fritze, „Gassensor zur Konzentrationsüberwachung von Methan bei Wärmebehandlungsprozessen“, *13. Dresdener Sensor Symposium*, 04.-07.12.2017, Dresden, DOI:10.5162/13dss2017/1.7

S. Schröder, H. Fritze, S. R. Bishop, D. Chen und H. L Tuller, „Thin-film nano-thermogravimetry applied to praseodymium-cerium oxide films at high-temperature“, *Applied Physics Letters*, Vol. 112, S. 213502-213507, 2018. DOI: 10.1063/1.5025389

S.Schröder und H. Fritze, „Resonant Gas Sensor for Control of Heat Treatment Processes“, *Sensoren und Messsysteme – IGT/GMA-Fachtagung*, 26.-27.06.2018, Nürnberg Konferenzbandbeitrag in ITG-Fb. 281: Sensoren und Messsysteme

S.Schröder und H. Fritze, „Combined Conductivity and Gravimetric Resonant Gas Sensor for High-Temperature Applications“, *TRANSDUCERS 2019/Eurosensors XXXIII*, 23.-27.06.2019, Berlin, DOI: 10.1109/TRANSDUCERS.2019.8808747

S.Schröder und H. Fritze, „Selective Piezoelectric Gas Sensor for Hydrocarbons“, *Euromat 2019*, 01.-05.09.2019, Stockholm

S.Schröder und H. Fritze, „Resonant Sensor for In-Situ Gas Detection in Heat Treatment Processes“, *Sensor and Measurement Science International 2021*, 03.-06.05.2021, Nürnberg, DOI: 10.5162/SMSI2020/P1.9