

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5924

Untersuchung von kompakten und granularen Wolframoxid-Schichten als Gassensoren

G. Schütt

**Institut für Instrumentelle Analytik
Projekt Mikrosystemtechnik**

Juni 1997

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5924

**Untersuchung von kompakten und granularen
Wolframoxid-Schichten als Gassensoren**

Günter Schütt

Institut für Instrumentelle Analytik

Projekt Mikrosystemtechnik

von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe (TH) genehmigte

Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1997

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

UNTERSUCHUNG VON KOMPAKTEN UND GRANULAREN WOLFRAMOXID-SCHICHTEN ALS GASSENSOREN

Kurzfassung

Gassensoren auf der Basis halbleitender Metalloxide sind zur Überwachung gasförmiger Komponenten in der Luft geeignet, da sie empfindlich sowohl oxidierende als auch reduzierende Gase nachweisen können. Die elektrische Leitfähigkeit dieser Gassensoren wird durch Art und Zusammensetzung der umgebenden Atmosphäre bestimmt.

Wolframtrioxid WO_3 ist als gasempfindliches Material bekannt. Dabei werden üblicherweise Sinterkörper aus Pulvern als Sensoren verwendet. Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der orientierenden Untersuchung morphologisch unterschiedlich präparierter Schichten aus WO_3 im Hinblick auf ihre gassensorische Leistung. Ein Aspekt der Untersuchungen war, ob eine bestimmte Morphologie Vorteile bei der empfindlichen Detektion von NO_2 bietet.

Mit einem Sprühtrocknungsverfahren wurden granuläre Schichten aus größenfraktionierten WO_3 -Mikropartikeln hergestellt. Die mittleren Partikeldurchmesser der fünf Größenfraktionen wurden zu Werten zwischen 0,13 und 0,88 μm bestimmt. Die mikrogranularen WO_3 -Schichten wurden bezüglich ihrer Eigenschaften als Gassensoren mit kompakten WO_3 -Sensoren verglichen, die mit einem RF-Sputterverfahren präpariert worden waren. Um die Vorteile der hergestellten WO_3 -Sensorschichten gegenüber Zinndioxid darstellen zu können, wurden ebenso kompakte SnO_2 -Schichten untersucht.

Die Dicke kompakter WO_3 -Schichten wurde zu etwa 400 nm bestimmt. Untersuchungen mit Sekundärneutralmassenspektrometrie und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie ergaben, daß sowohl kompakte als auch mikrogranuläre Sensorschichten weitgehend aus WO_3 bestanden.

Zur Prüfung der gassensorischen Eigenschaften wurden die WO_3 -Sensoren bei Temperaturen zwischen 200 und 500 °C Atmosphären mit definierten Konzentrationen von NO_2 , Propan, Methan, Benzol, Kohlenmonoxid, Ethanol sowie Wasserdampf ausgesetzt. Es wurde gefunden, daß mikrogranuläre WO_3 -Sensoren bei Temperaturen um 200 °C sehr empfindlich und selektiv NO_2 detektierten und im Bereich um 350 °C ein Maximum der Empfindlichkeit für Propan aufwiesen. Bei WO_3 -Sensoren wurden für alle Gase fast immer Nachweisgrenzen unter einem ppm ermittelt. Mikrogranuläre WO_3 -Sensoren zeigten in der Regel größere Gasempfindlichkeiten als kompakte.

Es wurde gezeigt, daß mikrogranuläre WO_3 -Sensoren NO_2 qualitativ erkennen konnten, solange in der Atmosphäre weniger als etwa 100 ppm Propan oder weniger als etwa 1 ppm Ethanol vorhanden waren. Mikrogranuläre WO_3 -Sensoren besaßen eine nur moderate Empfindlichkeit gegen wechselnde Luftfeuchte. Untersuchungen mikrogranularer WO_3 -Sensoren ergaben bei 225 °C und 50 % relativer Luftfeuchte eine gegenüber trockener Atmosphäre vergrößerte Selektivität bezüglich NO_2 . Bei der Untersuchung der Langzeitstabilität während etwa eines Monats wiesen mikrogranuläre WO_3 -Sensoren bereits nach zwei Tagen ein stabiles NO_2 -Signal auf.

Die Ansprechzeiten mikrogranularer WO_3 -Sensoren lagen auch bei Temperaturen von etwa 225 °C oft im Bereich mehrerer Minuten, so daß die Sensoren beispielsweise für Langzeitüberwachungen geeignet waren. Kompakte WO_3 -Sensoren zeigten oft kürzere Ansprechzeiten als mikrogranuläre.

Mikrogranuläre WO_3 -Sensoren erwiesen sich als empfindlich und gleichzeitig hoch selektiv für NO_2 . Unter diesem Gesichtspunkt waren mikrogranuläre WO_3 -Schichten den zum Vergleich hergestellten Sensoren auf Basis des häufig verwendeten Zinndioxids überlegen. Mikrogranuläre WO_3 -Sensoren bieten somit gute Voraussetzungen zur Entwicklung einfacher und billiger Sensoren zur Bestimmung verbrennungsbedingter Emissionen in der Luft.

INVESTIGATION OF COMPACT AND GRANULAR TUNGSTEN OXIDE FILMS AS GAS SENSORS

Abstract

Gas sensors on the basis of semiconducting metal oxides are suitable for monitoring gaseous components in the air as they can sensitively detect both oxidising and reducing gases. The electric conductivity of these gas sensors is determined by the type and composition of the surrounding atmosphere.

Tungsten trioxide WO_3 is known as a gas-sensitive material. Usually sintered elements based on powders are used as sensors. The main stress in this work was the orientating investigation of morphologically differently prepared WO_3 films with regard to their gas-sensing properties. One aspect of the investigations was whether a certain morphology shows advantages for sensitive detection of NO_2 .

A spray-drying process served to produce granular films of size-fractionated WO_3 micro-particles. The mean particle diameters of the five size-fractions were determined to values between 0.13 and 0.88 μm . The microgranular WO_3 films were compared, concerning their properties as gas sensors, with compact WO_3 sensors, which had been prepared with a rf-sputtering process. To show the advantages of the produced WO_3 films over tin dioxide, compact SnO_2 films also were investigated.

The thickness of compact WO_3 films was determined to about 400 nm. Examinations with secondary neutral mass spectrometry and x-ray photoelectron spectroscopy showed that a large degree of both compact and microgranular gas sensor films consisted of WO_3 .

For examining the gas sensing properties in the temperature range between 200 and 500 °C, the WO_3 films were exposed to atmospheres containing defined concentrations of NO_2 , propane, methane, benzol, carbon monoxide, ethanol, and steam. It was found that microgranular WO_3 sensors detected sensitively and selectively NO_2 at temperatures about 200 °C and showed a maximum of the sensitivity for propane at approximately 350 °C. For all gases, the detection limits of WO_3 sensors were almost always determined to less than 1 ppm. Normally, microgranular WO_3 sensors showed higher gas sensitivities than compact ones.

It was shown that microgranular WO_3 sensors could recognize NO_2 qualitatively as the atmosphere contained less than 100 ppm propane or 1 ppm ethanol. Microgranular WO_3 sensors showed only moderate sensitivity to changing humidity. Examinations of microgranular WO_3 sensors at 225 °C and 50 % relative humidity yielded increased selectivity for NO_2 . When investigating the long-term stability during approximately one month, microgranular WO_3 sensors showed stable signals for NO_2 already after two days.

Even at only 225 °C, the response times of microgranular WO_3 sensors lay in the range of several minutes. So the sensors were suitable for applications like long-term monitoring. Compact WO_3 sensors often showed shorter response times than microgranular ones.

Microgranular WO_3 sensors proved to detect NO_2 simultaneously sensitively and highly selectively. From this point of view, microgranular WO_3 films were superior to sensors on the basis of the commonly used tin dioxide. Therefore microgranular WO_3 sensors show a good basis for developing simple and cheap sensors for determining emissions in the air originating in combusting processes.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Funktionsprinzip von Gasdetektoren aus halbleitenden Metalloxiden	3
2.2	Leistungsparameter von Sensoren	5
2.2.1	Sensorsignal, Ansprech- und Abklingzeit	5
2.2.2	Nachweisgrenzen	6
2.2.3	Signalmuster und Unterscheidbarkeit von Gasen	6
2.3	Materialeigenschaften von Wolframoxid WO_3	7
2.4	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)	8
2.5	Sekundärneutralmassenspektrometrie (SNMS)	9
2.6	Interferenzmikroskopie	11
2.7	Röntgenbeugung	12
3	Experimentelles	13
3.1	Herstellung kompakter WO_3 -Sensoren und -Sensorfelder	13
3.1.1	Herstellung kompakter Sensoren	13
3.1.2	Prinzipieller Aufbau von Sensorfeldern	14
3.1.3	Herstellung von Sensorfeldern	14
3.2	Herstellung mikrogranularer WO_3 -Sensoren	17
3.2.1	Elektrische Kontaktierung mikrogranularer Sensoren	17
3.2.2	Sprühtrocknungsverfahren	18
3.2.3	Größenklassifikation mit Kaskadenimpaktor	19
3.2.4	Temperaturbehandlung	20
3.3	Untersuchung der Gasempfindlichkeit	20
3.3.1	Auswahl und Erzeugung der Testatmosphären	20
3.3.2	Prüfstand für Sensoren und Sensorfelder	22
3.3.2.1	Halterung für Sensoren	22
3.3.2.2	Halterung für Sensorfelder	23
3.3.3	Messung der elektrischen Leitfähigkeit	24
3.3.4	Vorbereitung und Durchführung der sensorischen Prüfung	25
3.4	Bestimmung von Partikelgrößen granularer WO_3 -Schichten	27
3.5	Chemische Analyse	28
3.5.1	Untersuchungen mit SNMS	28
3.5.2	Untersuchungen mit XPS	29
4	Vorbereitende Untersuchungen	31
4.1	Morphologie von WO_3 -Schichten	31
4.1.1	Visuelle Prüfung	31
4.1.2	Bestimmung der Schichtdicken kompakter WO_3 -Sensoren	31

4.1.3	Kristallinität kompakter WO ₃ -Schichten	32
4.1.4	Partikelstruktur und Verteilung der Partikelgrößen granularer WO ₃ -Schichten	33
4.1.4.1	Partikelstruktur	33
4.1.4.2	Verteilung der Partikelgrößen	34
4.1.4.3	Diskussion	37
4.2	Elementanalyse mit SNMS	38
4.2.1	Vergleich der Elementkonzentrationen kompakter und granularer WO ₃ -Sensoren	38
4.2.2	Tiefenverteilung der Elemente in einem kompakten Sensorfeld	39
4.3	Untersuchungen der Oxidationszustände mit XPS	41
4.3.1	Vergleich kompakter und granularer Sensoren	41
4.3.2	Analyse nach einer Exposition mit NO ₂	43
4.4	Strom-Spannungs-Charakteristik von WO ₃ -Schichten	44
5	Sensorische Prüfung von WO₃-Schichten	47
5.1	Temperatureinfluß auf das Nachweisverhalten granularer WO ₃ -Sensoren	47
5.1.1	Temperaturabhängigkeit der Sensorsignale bezüglich NO ₂ und Propan	47
5.1.1.1	Temperaturabhängigkeit der Sensorsignale bezüglich NO ₂	47
5.1.1.2	Temperaturabhängigkeit der Sensorsignale bezüglich Propan	48
5.1.1.3	Temperaturabhängigkeit der Signale für Propan und NO ₂ von SnO ₂ -Sensoren	49
5.1.1.4	Diskussion der Selektivität bezüglich NO ₂ und Propan von WO ₃ - und SnO ₂ -Sensoren	51
5.1.2	Temperaturabhängigkeit des Nachweisverhaltens bezüglich Kohlenmonoxid und Ethanol	51
5.1.2.1	Temperaturabhängigkeit des Sensorsignals bezüglich Kohlenmonoxid	52
5.1.2.2	Temperaturabhängigkeit des Sensorsignals bezüglich Ethanol	53
5.1.2.3	Temperaturabhängigkeit der Ansprech- und Abklingzeiten bezüglich Ethanol	54
5.2	Kompakte WO ₃ -Sensoren	56
5.2.1	Abhängigkeit der Signale kompakter WO ₃ -Sensoren von der Konzentration	56
5.2.2	Diskussion des Nachweisverhaltens bezüglich NO ₂	58
5.2.3	Einfluß der Herstellungstemperatur	59
5.3	Kompakte WO ₃ -Sensorfelder	62

5.3.1	Abhängigkeit der Signale kompakter WO_3 -Sensorfelder von der Konzentration	62
5.3.2	Unterscheidbarkeit von Gasen mit WO_3 -Sensorfeldern . .	65
5.3.3	Reproduzierbarkeit der Herstellung von WO_3 -Sensorfeldern	68
5.3.4	Wiederholte Detektion von NO_2 mit einem WO_3 -Sensorfeld	69
5.4	Granulare WO_3 -Schichten	71
5.4.1	Detektionsverhalten granularer WO_3 -Sensoren bei 225 sowie 350 °C	71
5.4.1.1	Abhängigkeit der Signale von der Konzentration von NO_2 , Propan, Benzol und Methan bei 350 und 225 °C	71
5.4.1.2	Diskussion des Nachweisverhaltens	73
5.4.1.3	Ansprech- und Abklingzeiten bei 225 und 350 °C	74
5.4.1.4	Einfluß der Partikelgröße auf die Signale bei 350 °C	75
5.4.1.5	Einfluß der Belegungsdichte von WO_3 -Sensoren	77
5.4.2	Querempfindlichkeiten	80
5.4.2.1	Einfluß des Sauerstoffgehalts	80
5.4.2.2	Detektionsverhalten in feuchter Atmosphäre . .	82
5.4.2.2.1	Empfindlichkeit für Luftfeuchte	82
5.4.2.2.2	Konzentrationsabhängigkeit der Signale bei konstanter Luftfeuchte von 50 %	83
5.4.2.2.3	Vergleich mit Detektionsverhalten in trockener Atmosphäre für NO_2 , Propan und Benzol	86
5.4.2.2.4	Ansprech- und Abklingzeiten bezüglich Benzol	87
5.4.3	Beeinflussung der NO_2 -Detektion durch weitere Gase . .	88
5.4.4	Langzeitstabilität	91
5.4.4.1	Gasempfindlichkeit	92
5.4.4.2	Erkennbarkeit des Alterungszustand	93
5.4.4.3	Ansprech- und Abklingzeiten	95
6	Diskussion	97
6.1	Vergleich kompakter und granularer WO_3 -Sensoren	97
6.2	Eignung von WO_3 -Sensoren zur Erfassung von Luftverunreinigungen	102
6.2.1	Urbane Konzentrationen gasförmiger Schadstoffe aus Verbrennungsprozessen	102
6.2.2	Einsatz von WO_3 -Sensoren zur Bestimmung von Schadstoffen in der Atmosphäre	103
6.3	Perspektive	104
7	Zusammenfassung	107

Literatur	111
Anhang	117
Sputterparameter	117

Abbildungsverzeichnis

1	Einfluß der Partikelgröße und der Raumladungszone auf die Kontakte zwischen Partikeln	4
2	Strahlengang eines Interferenzmikroskop nach Mireau und resultierendes Interferenzstreifensystem	11
3	Skizze der Versuchsanordnung bei der Drehkristallmethode	12
4	Nicht maßstabsgetreue, vereinfachte Skizze der Interdigitalstruktur	14
5	Skizze eines Sensorfelds	15
6	Schema der Heizung eines Sensorfelds	15
7	Skizze eines granularen Sensors	17
8	Herstellung von Partikelschichten	18
9	Prinzip einer Stufe des Kaskadenimpaktors	19
10	Anordnung des Sensorhalters für vier Sensoren im Ofen zur Temperierung	22
11	Skizze des Sensorhalters	23
12	Skizze der Expositionskammer für Sensorfelder	24
13	Verlauf des elektrischen Widerstands eines granularen WO_3 -Sensors während Exposition mit unterschiedlichen Propan-Konzentrationen bei 350 °C	25
14	Relative Leitfähigkeiten dreier granularer WO_3 -Sensoren bei 220 bzw. 350 °C bei Zufluß eines Prüfgasstroms mit einer zertifizierten Konzentration von etwa 2000 ppm Propan oder eines simulierten Prüfgasstroms aus synthetischer Luft	26
15	Wiedergabe eines Profilogramms eines Sputterkraters in einer kompakten WO_3 -Schicht	31
16	Röntgendiffraktogramm einer kompakten WO_3 -Schicht	33
17	REM-Aufnahme einer granularen WO_3 -Partikelschicht	34
18	Vergleich der Größenverteilungen von WO_3 -Partikeln. Es werden Verteilungen verglichen, bei denen Parameter der Aerosolerzeugung variiert worden waren	36
19	Verteilungsfunktion der Partikelgröße in Impaktorstufe 2, hergestellt mit Düseneinstellung 2	36
20	Verteilungsfunktion der Partikelgrößen vor Eintritt in den Kaskadenimpaktor bei Düseneinstellung 2	37
21	Mittlere SNMS-Intensitätsverhältnisse und Standardabweichungen granularer und kompakter WO_3 -Schichten im Vergleich mit in Indium eingepreßtem WO_3 -Pulver	38
22	SNMS-Tiefenprofil eines kompakten WO_3 -Sensorfelds	40
23	Nicht maßstabsgetreue Skizze des Querschnitts eines WO_3 -Sensorfelds mit Platinelektroden	40
24	Vergleich von XPS-Spektren kompakter und granularer Sensoren mit Standards	41

25	Vergleich der W 4f-Peaks aus den XPS-Spektren eines granularen WO ₃ -Sensors vor und nach Exposition mit NO ₂	43
26	Strom-Spannungs-Kennlinie eines kompakten WO ₃ -Sensors . . .	45
27	Relative Leitfähigkeiten zweier granularer WO ₃ -Sensoren bezüglich 5 ppm NO ₂ in Abhängigkeit von der Temperatur	47
28	Temperaturabhängigkeit der Signale zweier granularer WO ₃ -Sensoren für 170 ppm Propan im Vergleich mit den Kehrwerten der relativen Leitfähigkeiten für 5 ppm NO ₂	49
29	Temperaturabhängigkeit der Mediane der relativen Leitfähigkeiten von vier kompakten SnO ₂ -Sensoren für 170 ppm Propan im Vergleich mit den Kehrwerten der Mediane von relativen Leitfähigkeiten für 5 ppm NO ₂	50
30	Temperaturabhängigkeit des Medians der Signale für 2000 ppm Kohlenmonoxid von drei granularen WO ₃ -Sensoren im Vergleich mit dem Kehrwert der mittleren relativen Leitfähigkeit für 5 ppm NO ₂	52
31	Temperaturabhängigkeit des Medians der Signale für 1000 ppm Ethanol dreier granularer WO ₃ -Sensoren im Vergleich mit dem Kehrwert der mittleren relativen Leitfähigkeit für 5 ppm NO ₂ .	53
32	Temperaturabhängigkeit der Mediane von Ansprechzeiten dreier granularer WO ₃ -Sensoren bezüglich Ethanol in Konzentrationen von 10 und 1000 ppm	54
33	Kalibrierkurven zweier kompakter WO ₃ -Sensoren bei 350 °C für NO ₂ , Propan und Methan	56
34	Kalibrierkurven eines kompakten WO ₃ -Sensors bei 225 °C für NO ₂ und Propan	57
35	Kalibrierkurven kompakter WO ₃ -Sensoren bei 350 °C	60
36	Mediane der relativen Leitfähigkeiten der Sensorstrecken eines kompakten WO ₃ -Sensorfelds für Propan oder 3 ppm NO ₂ . Die Temperaturen an den Enden des Sensorfelds betragen entweder einheitlich 250 °C oder 250 und 200 °C.	62
37	Mediane der Ansprechzeiten eines kompakten WO ₃ -Sensorfelds bezüglich NO ₂ und Propan bei einer Temperatur von jeweils 250 °C an beiden Enden des Sensorfelds	64
38	Normierte Signalmuster eines kompakten WO ₃ -Sensorfelds bezüglich 3 ppm NO ₂ und 2000 ppm Propan bei einer Temperatur von 250 °C an beiden Enden	66
39	Normierte Signalmuster eines kompakten WO ₃ -Sensorfelds bezüglich 3 ppm NO ₂ und 2000 ppm Propan mit einem Temperaturgradienten von 200 bis 250 °C	66
40	Vergleich der normierten Signalmuster dreier kompakter WO ₃ -Sensorfelder für jeweils 2000 ppm Propan bei Temperaturen von 250 °C an den Enden der Sensorfelder.	68

41	Mediane der relativen Leitfähigkeiten bezüglich aller Sensorstrecken eines WO_3 -Sensorfelds bei dreimaliger Exposition mit jeweils 4,5 ppm NO_2 und Temperaturen von 220 und 250 °C an den Enden des Sensorfelds	69
42	Kalibrierkurven für sechs WO_3 -Sensoren bei 350 °C für NO_2 , Propan, Benzol und Methan. Es sind die Mediane der relativen Leitfähigkeiten der Sensoren dargestellt	71
43	Kalibrierkurven für vier WO_3 -Sensoren bei 225 °C für NO_2 , Propan und Benzol. Es sind die Mediane, Maxima und Minima der relativen Leitfähigkeiten der Sensoren dargestellt	72
44	Mediane, Maxima und Minima der Ansprechzeiten granularer WO_3 -Sensoren bezüglich NO_2 und Propan bei 225 und 350 °C .	74
45	Vergleich der Sensorsignale granularer WO_3 -Sensoren mit unterschiedlichen Größenverteilungen der Partikel bei 350 °C und Gaskonzentrationen von jeweils 20 ppm NO_2 , Propan, Benzol und Methan	76
46	Vergleich der relativen Leitfähigkeiten bei 225 °C für 1,5 ppm NO_2 , 2000 ppm Propan und 100 ppm Benzol von jeweils zwei granularen WO_3 -Sensoren mit Belegungsdichten von 1,8 bzw. 2,4 mg/cm ² bei 225 °C	78
47	Vergleich der Ansprechzeiten für 1,5 ppm NO_2 , 2000 ppm Propan und 100 ppm Benzol von jeweils zwei granularen WO_3 -Sensoren mit Belegungsdichten von 1,8 bzw. 2,4 mg/cm ² bei 225 °C . . .	78
48	Abhängigkeit der relativen Leitfähigkeit eines granularen WO_3 -Sensors bezüglich 1,4 ppm NO_2 und 1000 ppm Propan bei 350 °C in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt der kontaminierten Atmosphäre	80
49	Relative Leitfähigkeiten für wechselnde Luftfeuchte. Es sind die Mediane der relativen Leitfähigkeiten von vier granularen WO_3 -Sensoren bei 225 °C und zwei granularen WO_3 -Sensoren bei 350 °C dargestellt	82
50	Kalibrierkurven für drei WO_3 -Sensoren bei 350 °C und 50 % relativer Luftfeuchte für NO_2 , Propan, Benzol und Methan. Es sind die Mediane, Maxima und Minima der relativen Leitfähigkeiten der Sensoren dargestellt	84
51	Kalibrierkurven für drei WO_3 -Sensoren bei 225 °C und 50 % relativer Luftfeuchte für NO_2 , Propan, Benzol und Methan. Es sind die Mediane, Maxima und Minima der relativen Leitfähigkeiten der Sensoren dargestellt	84
52	Vergleich der Mediane der Signale granularer WO_3 -Sensoren bezüglich 2 ppm NO_2 und jeweils 500 ppm Propan und Benzol bei 225 und 350 °C. Es werden Sensoren in trockener Atmosphäre und bei 50 % relativer Feuchte verglichen	86

53	Ansprechzeiten granularer WO_3 -Sensoren bei 225 und 350 °C in feuchter und trockener Atmosphäre	88
54	Mediane der relativen Leitfähigkeiten von vier granularen WO_3 -Sensoren für Ethanol und 1 ppm NO_2 sowie Mischungen aus 1 ppm NO_2 mit Ethanol bei 350 °C	89
55	Mediane der relativen Leitfähigkeiten von vier granularen WO_3 -Sensoren für Propan und 1 ppm NO_2 sowie Mischungen aus 1 ppm NO_2 mit Propan bei 350 °C	89
56	Ansprechzeiten vier granularer WO_3 -Sensoren bei 350 °C für Mischungen von 1 ppm NO_2 mit Ethanol oder Propan im Vergleich mit den Ansprechzeiten für die reinen Gase	91
57	Mediane der Signale von vier granularen WO_3 -Sensoren bei 225 °C bezüglich jeweils 1,2 ppm NO_2 , 1000 ppm Propan, 100 ppm Benzol und 100 % relativer Luftfeuchte über einen Zeitraum von etwa zwei Monaten	92
58	Veränderungen der Widerstände granularer WO_3 -Sensoren in reiner Atmosphäre bei 225 °C während eines Zeitraums von etwa zwei Monaten	94
59	Mediane, Maxima und Minima der Ansprechzeiten vier granularer WO_3 -Sensoren bei 225 °C für 1,2 ppm NO_2 nach einer Standzeit von 25 Tagen, für 2000 ppm Propan und 100 ppm Benzol nach einer Standzeit von jeweils 16 Tagen	95
60	Vergleich von als Signalen dienenden relativen Leitfähigkeiten für 5 ppm NO_2 und 200 ppm Propan von kompakten und granularen WO_3 -Sensoren sowie von SnO_2 -Sensoren bei 225 und 350 °C	97
61	Vergleich der Ansprechzeiten für NO_2 und Propan von kompakten und granularen WO_3 -Sensoren sowie von SnO_2 -Sensoren bei 225 und 350 °C	100
62	Mediane, Maxima und Minima der Abklingzeiten kompakter und granularer WO_3 - sowie SnO_2 -Sensoren im Vergleich bei 225 und 350 °C	100

Tabellenverzeichnis

1	Aufstellung der verwendeten vorverdünnten Prüfgase	21
2	Größenverteilungen von WO_3 -Partikeln	35
3	Bindungsenergien von W $4f_{7/2}$ -Peaks	42
4	Mediane aus den Signalen von vier kompakten SnO_2 -Sensoren für 5 ppm NO_2 und 170 ppm Propan bei verschiedenen Betriebstemperaturen	50
5	Parameter der in den Abbildungen 33 und 34 dargestellten Ausgleichskurven	57
6	Mediane der Ansprech- und Abklingzeiten kompakter WO_3 -Sensoren bezüglich NO_2 , Propan und Methan gemittelt über Sensoren und Konzentrationen	58
7	Signale eines kompakten WO_3 -Sensors in Abhängigkeit von der NO_2 -Konzentration bei 350 °C	58
8	Mittelwert der Signale zweier kompakter WO_3 -Sensoren für ausgesuchte Konzentrationen und Parameter der in Abbildungen 35 dargestellten Ausgleichskurven	60
9	Mediane der relativen Leitfähigkeiten der Sensorstrecken des in Abbildung 36 vorgestellten kompakten WO_3 -Sensorfelds bezüglich 200 und 2000 ppm Propan bei Temperaturen an den Enden des Sensorfelds von 250 °C sowie bei Temperaturen an den Enden von 250 und 200 °C. Weiterhin sind die Parameter der Ausgleichskurven angegeben, die den Zusammenhang des Medians des Sensorsignals S von der Konzentration c beschreiben	63
10	Mediane der relativen Leitfähigkeiten bezüglich aller Sensorstrecken eines kompakten WO_3 -Sensorfelds bei dreimaliger Exposition mit jeweils 4,5 ppm NO_2	69
11	Mediane der relativen Leitfähigkeiten von sechs granularen WO_3 -Sensoren bezüglich NO_2 , Propan, Benzol und Methan bei 350 °C sowie Mediane der relativen Leitfähigkeiten von vier weiteren granularen WO_3 -Sensoren bezüglich NO_2 , Propan und Benzol bei 225 °C. Die in den zugehörigen Abbildungen dargestellten Ausgleichsfunktionen werden angegeben	72
12	Vergleich der Sensorsignale granularer WO_3 -Sensoren mit unterschiedlichen Größenverteilungen der Partikel bei 350 °C und Gaskonzentrationen von jeweils 20 ppm NO_2 , Propan, Benzol und Methan	76
13	Mittlere relative Leitfähigkeiten für 1,5 ppm NO_2 , 2000 ppm Propan und 100 ppm Benzol von jeweils zwei granularen WO_3 -Sensoren bei 225 °C mit Belegungsdichten von 1,8 bzw. 2,4 mg/cm ²	79

14	Mittlere relative Leitfähigkeiten aus zweifacher Messung eines granularen WO_3 -Sensors bezüglich 1,4 ppm NO_2 und 1000 ppm Propan bei 350 °C in Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts der kontaminierten Atmosphäre	81
15	Mediane der relativen Leitfähigkeiten aus drei granularen WO_3 -Sensoren bezüglich NO_2 , Propan, Benzol und Methan bei 350 °C sowie Mediane der relativen Leitfähigkeiten aus drei weiteren granularen WO_3 -Sensoren bezüglich NO_2 , Propan und Benzol bei 225 °C und einer relativen Luftfeuchte von jeweils 50 %. Die Parameter der in den zugehörigen Abbildungen eingezeichneten Ausgleichskurven sind ebenfalls angegeben	85
16	Mediane der relativen Leitfähigkeiten von vier granularen WO_3 -Sensoren bezüglich 1 ppm NO_2 , Ethanol und Propan sowie Mischungen aus 1 ppm NO_2 mit Ethanol bzw. Propan bei 350 °C .	90
17	Vergleich der Mediane der Signale von vier granularen WO_3 -Sensoren bei 225 °C bezüglich jeweils 1,2 ppm NO_2 , 1000 ppm Propan, 100 ppm Benzol und 100 % relativer Luftfeuchte über einen Zeitraum von etwa zwei Monaten	93
18	Mediane der Ansprechzeiten granularer und kompakter WO_3 -Sensoren für NO_2 im Vergleich mit Ansprechzeiten von WO_3 -Gassensoren in der Literatur	101

Symbolverzeichnis

- G : elektrische Leitfähigkeit
 G_o : elektrische Leitfähigkeit in reiner Atmosphäre
 R : elektrischer Widerstand
 R_o : elektrischer Widerstand in reiner Atmosphäre
 S : Sensorsignal $S = \frac{G}{G_o} = \frac{R_o}{R}$

1 Einleitung

Prozeßkontrolle, Gefahrenschutz, Umweltüberwachung und Gesundheitsfürsorge erfordern eine ständige Kontrolle gasförmiger Komponenten in der Luft. Häufig sollen diese Aufgaben in Massenprodukten durch kostengünstige Sensoren ausgeführt werden. Für Anwendungen wie Überwachung von Motorabgasen [1, 2], Kontrolle der Luftreinheit in Fahrzeugen oder Innenräumen [2], Lecksuchgeräten für Gasleitungen [2] oder Detektion brennbarer Gase [2–4] werden Gassensoren unterschiedlicher analytischer Leistung benötigt. Weiterhin sind meist geringer Energiebedarf, niedriges Gewicht und kleine Baugröße erforderlich. Grundsätzlich setzt aber die Verwendung als Massenprodukt immer niedrige Kosten sowohl für Anschaffung als auch Betrieb voraus.

Gassensoren auf der Basis halbleitender Metalloxide sind für solche Anwendungen geeignet, da sie einerseits kostengünstig herstellbar sind und andererseits empfindlich sowohl oxidierende als auch reduzierende Gase nachweisen können. Die elektrische Leitfähigkeit dieser Gassensoren wird durch Art und Zusammensetzung der umgebenden Atmosphäre bestimmt und ist somit als Meßgröße zur chemischen Charakterisierung der Atmosphäre einsetzbar. Die einfache Aufnahme der Meßsignale durch Bestimmung der Leitfähigkeit sowie die verhältnismäßig leicht zu realisierende Bauform als Mikrosystem tragen zur preiswerten Herstellung von Gassensoren dieses Typs bei.

Ein Nachteil von Gassensoren auf der Basis halbleitender Metalloxide liegt in ihrer geringen Selektivität. Ein Ansatz zur Steigerung der Selektivität liegt im Aufbau von Sensorarrays [5], die durch Verwendung unterschiedlicher Sensoren charakteristische Signalmuster für Gase erzeugen. Im einfachsten Fall werden mehrere gleichartige Sensoren bei unterschiedlichen Temperaturen betrieben. In einigen Untersuchungen konnten die Empfindlichkeiten, Selektivitäten und Geschwindigkeiten von Gassensoren auf der Basis halbleitender Metalloxide durch Variation von Kristallit- [6–9] und Partikelgrößen [10, 11] beeinflußt werden.

Wolframoxid WO_3 ist als gasempfindliches Material bekannt [12]. Als Sensoren werden üblicherweise Sinterkörper aus Pulvern verwendet. Neben der Eignung von WO_3 für Lebensmittelkontrollen [13–15] wurde in früheren Untersuchungen die exzellente Empfindlichkeit für NO_2 [16–19] nachgewiesen. Beispielsweise sind Sensoren aus WO_3 in der Lage, Abgase von Dieselmotoren zu detektieren. Diese Anwendung ist mit den weitverbreiteten Sensoren aus Zinn-dioxid [4] nur unzureichend durchführbar [20, 21].

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der orientierenden Untersuchung morphologisch unterschiedlich präparierter Schichten aus Wolframoxid WO_3 im Hinblick auf ihre gassensorische Leistung. Ein Aspekt der Untersuchungen war, ob eine bestimmte Morphologie Vorteile bei der empfindlichen Detektion von NO_2 bietet.

Mit einem Sprühtrocknungsverfahren wurden granulare Schichten aus größenfraktionierten WO_3 -Mikropartikeln hergestellt. Die Partikelgrößen betragen

weniger als $1\ \mu\text{m}$. Die granularen WO_3 -Schichten wurden bezüglich ihrer Eigenschaften als Gassensoren mit kompakten WO_3 -Sensoren verglichen, die mit einem RF-Sputterverfahren hergestellt worden waren. Um die Vorteile der hergestellten WO_3 -Sensorschichten gegenüber Zinndioxid darstellen zu können, wurden ebenso kompakte SnO_2 -Schichten untersucht.

Anhand von Sensorarrays aus RF-gesputterten kompakten WO_3 -Schichten, sogenannten Sensorfeldern, wurden Vorversuche zur Unterscheidbarkeit von Gasen durchgeführt. Durch inhomogene Temperaturverteilungen im Sensorfeld sollten charakteristische Signalmuster erzielt werden. Die Sensorfelder zeichneten sich durch ihren einfachen, monolithischen Aufbau [22] gegenüber konventionellen Arrays aus mehreren diskreten Gassensoren aus.

Neben einer eingehenden Prüfung der sensorischen Eigenschaften wurden die Strukturen der WO_3 -Schichten mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Röntgenbeugung untersucht. Zur chemischen Charakterisierung wurden Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) sowie Sekundärneutralmassenspektrometrie (SNMS) herangezogen. Die Ergebnisse der gassensorischen Untersuchungen sollen zur Beurteilung über die Eignung von Wolframoxid-schichten als Sensoren für gasförmige urbane Schadstoffe dienen.

2 Grundlagen

2.1 Funktionsprinzip von Gasetektoren aus halbleitenden Metalloxiden

In dieser Arbeit wurden unterschiedliche Schichten von Wolframoxid WO_3 hergestellt und auf ihre gassensorischen Eigenschaften untersucht. WO_3 ist ein n-halbleitendes Metalloxid, dessen elektrische Leitfähigkeit von der Zusammensetzung der umgebenden Atmosphäre beeinflusst wird. Um Reversibilität und akzeptable Ansprechzeiten zu erhalten, muß das Metalloxid auf Temperaturen von mehreren hundert Grad Celsius erwärmt werden.

Die Funktion von Gasetektoren aus n-halbleitenden Metalloxiden beruht auf mehreren temperaturabhängigen Mechanismen. An der Oberfläche des Metalloxids sind negativ geladene Sauerstoffionen adsorbiert, die untereinander und mit den Sauerstoffmolekülen der Atmosphäre im Gleichgewicht stehen. Die zur Ionisation nötigen Elektronen werden dem Leitungsband des halbleitenden Metalloxids entnommen, so daß die Ladungsträgerdichte und somit die elektrische Leitfähigkeit durch Sauerstoff vermindert wird. Sinkt bei Veränderungen der umgebenden Atmosphäre die Zahl der Sauerstoffionen an der Oberfläche des Metalloxids durch Verdrängung oder chemische Reaktion, werden wieder Elektronen ins Leitungsband des n-halbleitenden Metalloxids abgegeben. Andererseits können Kontaminationen der Atmosphäre auch die Ladung der adsorbierten Sauerstoffionen beeinflussen (z. B. O^- oder O^{2-}). Es ist klar, daß diese Mechanismen nur in sauerstoffhaltigen Atmosphären ablaufen können. Bei Temperaturen oberhalb etwa $500\text{ }^\circ\text{C}$ können Sauerstoff-Atome aus der Gasphase auch in das Innere des Halbleiters diffundieren, Fehlstellen im Kristallgitter besetzen und damit die Zahl der freien Ladungsträger beeinflussen. Wird NO_2 an der Oberfläche des Metalloxids adsorbiert, so bildet sich ein neues elektronisches Band aus, das energetisch niedriger als das Leitungsband des Metalloxids liegt und somit Ladungsträger aus dem Leitungsband aufnimmt [23, 24]. Daraus resultiert eine verminderte elektrische Leitfähigkeit.

Für die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit G von der Konzentration eines reduzierenden Gases findet man das folgende empirische Potenzgesetz [25]:

$$\frac{G}{G_o} = 1 + f c_r^\alpha \quad (1)$$

- c_r : Konzentration des kontaminierenden Gases
- f, α : gas- und metalloxidabhängige Konstanten
- G : elektrische Leitfähigkeit
- G_o : Leitfähigkeit in reiner Atmosphäre

In vielen Fällen kann anstelle Gleichung 1 die folgende Näherung benutzt wer-

den:

$$\frac{G}{G_0} = f c_r^\alpha \quad (2)$$

Die meisten Gase, zum Beispiel Alkane und Alkohole, bewirken eine Verringerung der Konzentration der adsorbierten Sauerstoffionen und erhöhen somit die elektrische Leitfähigkeit. Bei brennbaren Gasen beträgt der Exponent α aus Gleichung 1 üblicherweise etwa 0,5 [26].

Offensichtlich ist der Mechanismus der Gasdetektion nicht sehr selektiv bezüglich verschiedener Gase. Ein Ausweg besteht darin, mehrere Sensoren zu verwenden, die in ihrem Empfindlichkeitsmuster differieren. Bei Exposition mit einem Gas erhält man so von einem Sensorarray ein für das betreffende Gas charakteristisches Signalmuster. Die Variation der Empfindlichkeit der einzelnen Sensoren kann beispielsweise allein durch unterschiedliche Betriebstemperaturen erreicht werden.

Durch die an der Oberfläche des n-halbleitenden Metalloxids adsorbierten Sauerstoffionen entsteht im Metalloxid an der Grenze zur Gasphase eine Raumladungszone mit verringerter Elektronendichte und verringerter elektrischer Leitfähigkeit, so daß eine Potentialbarriere senkrecht zur Grenzschicht besteht [27]. Die elektrische Leitfähigkeit des Metalloxids setzt sich aus einer Oberflächen- sowie einer Volumenleitfähigkeit zusammen, wobei näherungsweise nur erstere durch wechselnde Atmosphären beeinflusst wird.

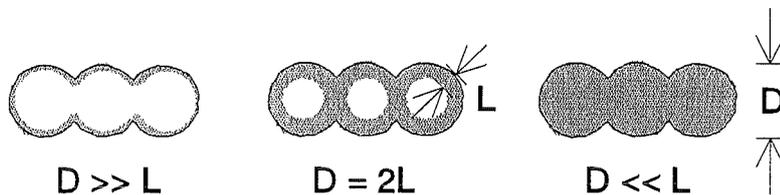


Abbildung 1: Einfluß des Partikeldurchmessers D und der Ausdehnung der Raumladungszone L auf die Kontakte zwischen Partikeln gemäß [7]. Die Raumladungszone ist schraffiert dargestellt.

Schichten mit kristalliner Struktur bestehen aus einer Vielzahl von Kristalliten, granulare Schichten aus vielen mikroskopisch kleinen Partikeln. Sie weisen gasumspülte Kontakte zwischen den einzelnen Kristalliten und Partikeln auf. Diese Kontakte können die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Partikelgröße und der Ausdehnung der Raumladungszone stark beeinflussen. Zur Verdeutlichung wird das folgende einfache Modell von Xu, Yamazoe et al. am Beispiel von Nanopartikeln herangezogen [7] (vgl. auch Abbildung 1).

Der Großteil der Partikel berührt sich nicht in einen einzigen Punkt, sondern in einer Kontaktfläche, deren Größe gegenüber dem Partikelquerschnitt nicht vernachlässigt werden kann. Es können drei Fälle unterschieden werden, wie eine Raumladungszone der Ausdehnung L Kontakte zwischen Partikeln mit Durchmesser D beeinflusst. Bei großen Partikeln ist $D \gg L$ und die Raumladungszone füllt nur einen geringen Teil der Kontaktfläche aus und hat nur

geringen Einfluß auf dessen elektrische Leitfähigkeit. Bei kleineren Partikeln, für die $D \approx 2L$ gilt, kann der gesamte Querschnitt des Kontakts durch die Raumladungszone ausgefüllt werden. Die Leitfähigkeit ganz kleiner Partikel, bei denen die Raumladungszone das gesamte Partikel ausfüllt, d. h. $D \ll L$, wird somit komplett durch die an der Oberfläche des Partikels adsorbierten Ionen bestimmt, es gibt keine Volumenleitfähigkeit mehr.

Das Verhältnis der gasumspülten Oberfläche zum Volumen ist bei mikrogranularen Schichten größer als bei kompakten Schichten. Man erwartet bei granularen Schichten erhöhte Empfindlichkeiten. Durch Variation von Partikelgrößen kann die Zahl von Kontakten zwischen Partikeln und die Ausdehnung der Raumladungszone beeinflusst werden. Daraus könnten sich Möglichkeiten zur Steuerung von Empfindlichkeiten und Geschwindigkeiten ergeben.

2.2 Leistungsparameter von Sensoren

Gasempfindlichkeiten werden durch Sensorsignale und Nachweisgrenzen charakterisiert. Die Ansprech- und Abklingzeiten werden als Maße für die Geschwindigkeit von Sensoren herangezogen. Ebenso werden Parameter definiert, die die Fähigkeit eines Sensors zur Unterscheidung von Gasen beschreiben.

2.2.1 Sensorsignal, Ansprech- und Abklingzeit

Als Sensorsignal wird im folgenden die relative Leitfähigkeit S bezogen auf einen Referenzzustand verwendet [25]. Als Referenz dient zweckmäßigerweise die elektrische Leitfähigkeit in reiner Atmosphäre.

$$S = \frac{G_g}{G_o} = \frac{R_o}{R_g} \quad (3)$$

G_o : elektrische Leitfähigkeit in reiner Atmosphäre

G_g : elektrische Leitfähigkeit in kontaminierter Atmosphäre

R_o : elektrischer Widerstand in reiner Atmosphäre

R_g : elektrischer Widerstand in kontaminierter Atmosphäre

Für das Sensorsignals S ergeben sich somit folgende Eigenschaften:

$$0 < S < \infty$$

$$S = 1 \quad \text{falls keine Änderung der Leitfähigkeit}$$

$$S > 1 \quad \text{falls Zunahme der Leitfähigkeit (fast alle Gase)}$$

$$S < 1 \quad \text{falls Abnahme der Leitfähigkeit, z. B. bei NO}_2$$

Die Ansprechzeit wird als die Zeit definiert, nach der 90 Prozent des stationären Sensorsignals erreicht werden, wie es sich nach längerer Gasexposition einstellt. Analog wird mit Abklingzeit die Zeitspanne bezeichnet, nach der das Sensorsignal auf 10 Prozent des stationären Ausgangswerts abgefallen ist.

2.2.2 Nachweisgrenzen

Laut [28] ist die Nachweisgrenze eine Entscheidungsgrenze für das Vorhandensein eines Gases. In dieser Arbeit wurde folgende übliche Definition verwendet: An der Nachweisgrenze beträgt die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit das Dreifache der mittleren Rauschamplitude der Leitfähigkeitsmessung. Der Zusammenhang zwischen der mittleren Rauschamplitude der Leitfähigkeitsmessung und der mittleren Rauschamplitude der relativen Leitfähigkeit lautet wie folgt:

$$\Delta G_r = \frac{\hat{G}_r}{\bar{G}} \quad (4)$$

ΔG_r : mittlere Rauschamplitude der relativen Leitfähigkeit
 \hat{G}_r : mittlere Rauschamplitude der Leitfähigkeitsmessung
 \bar{G} : mittlere Leitfähigkeit, gemittelt aus rauschenden Messwerten

Zur Bestimmung der Nachweisgrenzen wurde die relative Leitfähigkeitsänderung L der Sensoren benutzt, die unter Benutzung der Bezeichnungen aus Gleichung 3 wie folgt definiert war:

$$L = \begin{cases} \frac{G_g}{G_o} - 1 = S - 1 & \text{falls Leitfähigkeitserhöhung} \\ \frac{G_o}{G_g} - 1 = S^{-1} - 1 & \text{falls Leitfähigkeitserniedrigung} \end{cases} \quad (5)$$

Aus (1) und (5) folgt somit

$$L_{Ng} = f c_{Ng}^\alpha = \begin{cases} \frac{3\Delta G_r}{G_o} & \text{falls Leitfähigkeitserhöhung} \\ \frac{3\Delta G_r}{G_g} & \text{falls Leitfähigkeitserniedrigung} \end{cases} \quad (6)$$

ΔG_r : mittlere Rauschamplitude der relativen Leitfähigkeit
 c_{Ng} : Konzentration an der Nachweisgrenze
 L_{Ng} : rel. Leitfähigkeitsänderung an der Nachweisgrenze

Die Parameter α und f wurden durch Anpassen der gemessenen Kalibrierkurven an (1) abgeschätzt. Durch Extrapolation wurde die Nachweisgrenze bestimmt.

2.2.3 Signalmuster und Unterscheidbarkeit von Gasen

Bei einem Sensorfeld mit N Sensorstrecken erhält man N Signale. Eine Auswertung von Signalmustern kann eine Gaserkennung ermöglichen. Dazu wird

das Sensorsignal der i -ten Sensorstrecke S_i auf den Median aller Sensorsignale normiert.

$$M_i = \frac{S_i}{\text{Median}(S_1 \dots S_i \dots S_N)} \quad (7)$$

M_i : normiertes Sensorsignal der i -ten Sensorstrecke

S_i : Sensorsignal der i -ten Sensorstrecke

Der Median wird verwendet, weil er keine bestimmte Verteilungsfunktion der Meßwerte voraussetzt und gegen Ausreißer weniger empfindlich ist als das arithmetische Mittel. Zeigen zwei Gase gleiche normierte Signalmuster, können die Empfindlichkeiten durchaus verschieden sein.

Als Maß für den Unterschied zweier normierter Signalmuster a und b mit jeweils N Signalen wird ihr euklidisches Abstandsquadrat d definiert:

$$d = \sum_{i=1}^N (M_i^a - M_i^b)^2 \quad (8)$$

M_i^a : i -tes normiertes Sensorsignal bezügl. Muster a

M_i^b : i -tes normiertes Sensorsignal bezügl. Muster b

Es gilt somit $d \geq 0$, wobei $d = 0$ genau dann, wenn die Signalmuster identisch sind. Zeigt die i -te Sensorstrecke eines Sensorfelds keine Gasempfindlichkeit, so wird bei der Berechnung des Abstandsquadrats das zugehörige normierte Sensorsignal gleich eins gesetzt. Wiederholte Exposition mit einem Gas liefert nicht identische Muster, sondern die Muster weisen Fluktuationen auf. Diese Fluktuationen legen einen Mindestabstand zweier Signalmuster fest, die als unterscheidbar gelten sollen.

2.3 Materialeigenschaften von Wolframoxid WO_3 [29, 30]

Wolframoxid WO_3 ist ein stabiles Oxid von Wolfram, das bei vollständiger Oxidation des Metalls in heißer Luft entsteht. WO_3 ist von anderen Wolframoxiden leicht an der Farbe unterscheidbar [29, 31]:

WO_3 : gelb-grün $WO_{2,88}$: blau
 $WO_{2,77}$: violett WO_2 : braun

Die Dichte hängt stark von der Herstellung ab und beträgt nach Literaturangaben zwischen 5,3 und 7,2 g/cm³. WO_3 sublimiert unter Normaldruck bei etwa 930 °C.

Amorphes WO_3 durchläuft oberhalb etwa 315°C einen irreversiblen Phasenübergang zur kristallinen Phase [32], Kristallines WO_3 tritt bei Raumtemperatur meist als monokline Modifikation auf. Daneben existieren orthorhombische und trikline Modifikationen. Die Elementarzellen enthalten vier WO_3 -Moleküle. Die Gitterkonstanten betragen zwischen 3 und 7 Å. Die Abstände zwischen Sauerstoff-Atomen belaufen sich auf etwa 2,5 bis 3,0 Å, zwischen Wolfram- und Sauerstoff-Atomen auf etwa 1,9 Å. Kristalline WO_3 -Schichten zeigen wesentlich größere Gasempfindlichkeiten als amorphe Schichten [33].

2.4 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie [34] ist eine Anwendung des photoelektrischen Effekts: Photonen ausreichender Energie können Elektronen, die sogenannten Photoelektronen, aus der Atomhülle herauslösen. Aus dem Energieerhaltungssatz folgt für die kinetische Energie E_{kin} der Photoelektronen:

$$E_{kin} = \frac{hc}{\lambda} - E_b \quad (9)$$

- E_b : Bindungsenergie des Photoelektrons
- λ : Wellenlänge des Lichts
- c : Lichtgeschwindigkeit
- h : Plancksches Wirkungsquantum

Ist die Wellenlänge des Lichts bekannt, so kann das Element bzw. Orbital durch die Messung von E_{kin} identifiziert werden, da E_b charakteristisch für das Element und Orbital ist, aus dem das Photoelektron stammt. Bei XPS werden Röntgenphotonen verwendet, deren Energie ausreicht, Elektronen aus inneren Orbitalen zu emittieren. Die Bindungsenergien innerer Orbitale weisen element-spezifische Bindungsenergien auf, die in geringem Maße vom chemischen Bindungszustand abhängig sind. Eine chemische Bindung bewirkt eine Änderung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Valenzelektronen und verändert somit die Abschirmung der Elektronen in den inneren Orbitalen, deren Bindungsenergie sich dadurch um maximal einige Elektronenvolt verschiebt. Diese geringe Verschiebung von E_b ermöglicht eine Aussage über die Oxidationsstufe. Die Orbitale werden durch die Hauptquantenzahl n , das Symbol der Quantenzahl für den Bahndrehimpuls l und durch die Quantenzahl j für den Gesamtdrehimpuls bezeichnet, z. B. $2p_{1/2}$.

Als Anregungsquelle kann die charakteristische Röntgenstrahlung eines geeigneten Elements benutzt werden, die bei Elektronenbeschuss entsteht und eine viel größere Intensität als die gleichzeitig erzeugte Bremsstrahlung aufweist. Somit kann Röntgenstrahlung näherungsweise als monochromatisch angesehen werden und für die Durchführung von XPS ohne Monochromator eingesetzt werden. Zur Aufnahme eines XPS-Spektrums wird die Zahl der Photoelektronen

als Funktion der kinetischen Energie der Photoelektronen gemessen. Man beobachtet kein scharfes Signal, sondern das Signal hat eine gewisse Breite, die vor allem eine Folge der Linienbreite des Röntgenlichts und der begrenzten Auflösung des Energieanalysators für die Photoelektronen ist. Die Röntgenphotonen können tief in die Probe eindringen. Die inelastische mittlere freie Weglänge der Photoelektronen, d. h. die Weglänge zwischen Stößen mit Energieverlust, in der Probe ist jedoch so kurz, daß die aus tieferen Schichten der Probe stammenden Elektronen die Probe, wenn überhaupt, nicht mit der ursprünglichen kinetischen Energie verlassen können. Die Intensität der Photoelektronen, die keine inelastische Stöße durchgeführt haben, nimmt mit der Austrittstiefe mit einem Exponentialgesetz ab. Die inelastische mittlere freie Weglänge beträgt 0,4 bis 4 nm [34]. XPS ist somit eine oberflächenempfindliche Meßmethode. Die aus der Tiefe kommenden Photoelektronen, die durch inelastische Stöße Energie abgegeben haben, verursachen einen Untergrund.

2.5 Sekundärneutralmassenspektrometrie (SNMS)

Die Sekundärmassenspektrometrie diente der tiefenaufgelösten chemischen und Elementaranalyse von Festkörpern. Die Proben werden mit Ionen beschossen, wodurch Sekundärteilchen aus der Probenoberfläche herausgelöst werden. Dieser Prozeß wird Zerstäubung oder Sputtern genannt. Dabei wird die Probe schichtweise abgetragen und sie kann somit im Gegensatz zu XPS auch in der Tiefe analysiert werden. Bei den Sekundärteilchen handelt es sich neben Elektronen, Photonen sowie mehratomigen Neutralteilchen und Ionen weit überwiegend um neutrale Atome [35]. Die Massenanalyse dieser Sekundärteilchen wird Sekundärmassenspektrometrie genannt. Da Atome und Ionen in Festkörpern nur eine sehr geringe mittlere freie Weglänge besitzen, ist diese Methode sehr oberflächenempfindlich. In der dynamischen Betriebsweise wird durch ständigen Materialabtrag und zeitaufgelöste Messung eine tiefenaufgelöste Analyse ermöglicht. Somit können Zeitprofile aufgenommen und Grenzflächen untersucht werden. Bei bekanntem Tiefenvorschub können die Zeit- in Tiefenprofile umgerechnet werden. Werden Ionen analysiert, so spricht man von Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS), werden die Neutralteilchen untersucht, so handelt es sich um Sekundärneutralmassenspektrometrie (SNMS). In dieser Arbeit wurde SNMS benutzt, da damit quantitative Bestimmungen von Elementen möglich sind.

Mit der in dieser Arbeit verwendeten Apparatur INA-3 der Firma Leybold wurde die sogenannte Plasma-SNMS durchgeführt. In der Probenkammer befindet sich ein Plasma, das elektrodenlos aufrechterhalten wird: Über die Spule eines Schwingkreises wird ein hochfrequentes elektromagnetisches Feld eingekoppelt. Ein homogenes Magnetfeld, das durch Helmholtzspulen erzeugt wird, erhöht die Dichte des Plasmas. Die Probe liegt auf niedrigerem elektrischen Potential als das Plasma, dadurch werden Ionen aus dem Plasma zur Probe hin

beschleunigt und zerstäuben diese. Neutrale oder negativ geladene Sekundärteilchen können die auf negativem Potential liegende Probe verlassen. Neutralteilchen stoßen mit den freien Elektronen des Plasmas und werden nachionisiert. Geeignete elektrische Linsen, die sogenannte Ionenoptik, lenken nur positiv geladene Ionen, nämlich die nachionisierten Neutralteilchen, in das Quadrupol-Massenspektrometer hinein. Dabei werden gleichzeitig thermische Ionen und hochenergetische, reflektierte Primärionen aus dem Strom der nachionisierten Neutralteilchen ausgeblendet.

SNMS eignet sich für die quantitative Elementbestimmung und zur Messung der Tiefenverteilungen der Elemente. Weist der Strom der zerstäubten Teilchen die gleiche Zusammensetzung wie die Probe auf, spricht man vom Zerstäubungsgleichgewicht. Für die Intensität aller Isotope eines Elements X gilt im Zerstäubungsgleichgewicht [36]:

$$I(X) = I_p \cdot c_X \cdot Y_{tot} \cdot \alpha_X \cdot \beta_X \cdot g \cdot T_X = I_p \cdot c_X \cdot Y_{tot} \cdot D^\circ(X) \quad (10)$$

I_p :	Primärteilchenstrom
c_X :	atomare Konzentration des Elements X
Y_{tot} :	Gesamtsputterausbeute der Probe [Atome/Primärion]
α_X :	effektive Ionisierungswahrscheinlichkeit neutral emittierter Atome
β_X :	Anteil neutral emittierter Atome am gesamten Emissionsstrom
g :	Geometriefaktor
T_X :	Transmissionsfunktion des Spektrometers
$D^\circ(X)$:	absoluter Detektionsfaktor

Zur Bestimmung von Konzentrationen wird mit relativen Detektionsfaktoren gearbeitet, die mit Substanzen bekannter Zusammensetzung (hier die Elemente X und R) leicht aus der folgenden, aus Gleichung (10) abgeleiteten Beziehung bestimmt werden können:

$$\frac{I(X)}{I(R)} = \frac{c_X \cdot D^\circ(X)}{c_R \cdot D^\circ(R)} = \frac{c_X}{c_R} \cdot D_R(X) \quad (11)$$

$I(X)$:	isotopenkorrigierte Intensität des Elements X
$I(R)$:	Intensität des Referenzelements R
c_X, c_R :	Konzentrationen von X und R
D° :	absoluter Detektionsfaktor
$D_R(X)$:	relativer Detektionsfaktor von X bezüglich R

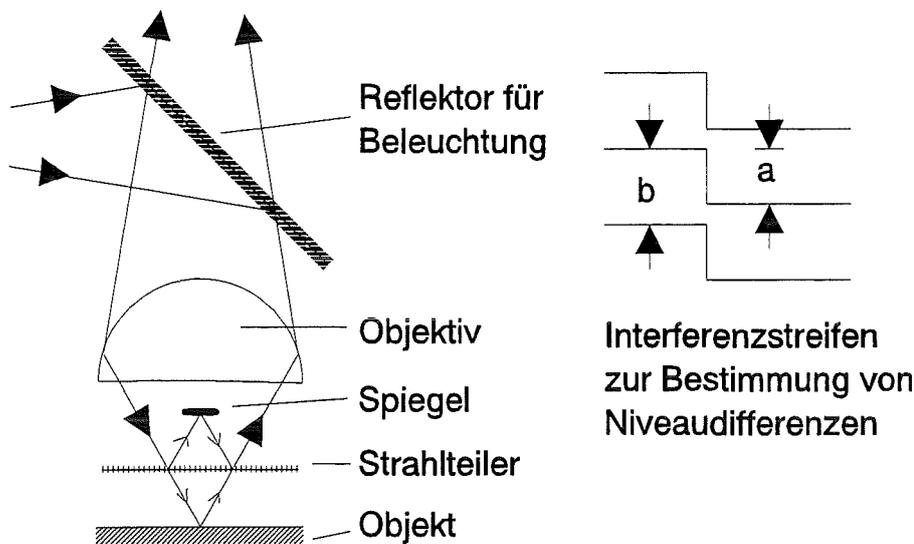


Abbildung 2: Strahlengang eines Interferenzmikroskops nach Mireau zur Bestimmung von Höhenunterschieden. Rechts ist ein Interferenzstreifensystem dargestellt: Die Interferenzmaxima haben den Abstand b , eine Kante im Objekt verursacht eine Versetzung der Interferenzstreifen um die Strecke a .

2.6 Interferenzmikroskopie [37]

Abstände in der Größenordnung der Wellenlänge von Licht können oft durch optische Interferenzmethoden bestimmt werden. Abbildung 2 zeigt den Strahlengang eines Interferenzmikroskop nach Mireau. Der fokussierte, monochromatische Strahl einer Lichtquelle wird am Strahlteiler in einen Referenz- und Probenstrahl aufgeteilt. Der Probenstrahl wird vom Objekt reflektiert und am Strahlteiler wieder mit dem Referenzstrahl vereinigt. Der Spiegel ist gegenüber dem Objekt geringfügig geneigt, das entstehende streifenförmige Interferenzsystem wird durch das Okular des Mikroskops betrachtet. Aus einer Vertiefung des Objekts mit der Höhendifferenz d folgt ein Gangunterschied $\Delta = 2d$, der eine Versetzung der Interferenzstreifen um die Strecke a verursacht (vgl. Abbildung 2). Man findet den folgenden Zusammenhang zwischen Höhendifferenz und Streifenverschiebung:

$$d = \frac{a}{2b} \lambda \quad (12)$$

- d : Höhendifferenz des Objekts
- a : Streifenverschiebung
- b : Streifenabstand
- λ : Wellenlänge des Lichts

Der Kontrast der Interferenzstreifen ist umso größer, je ähnlicher die Reflexionsvermögen von Objekt und Spiegel sind. Besteht ein Objekt aus verschiedenen

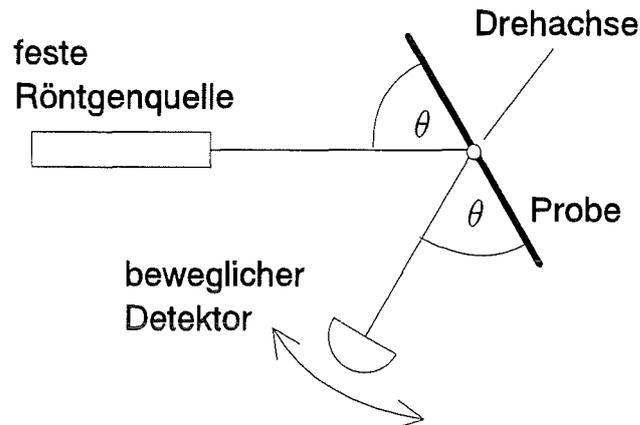


Abbildung 3: Skizze der Versuchsanordnung bei der Drehkristallmethode, Details siehe Text

Materialien, müssen besonders bei empfindlichen Messung genauer als 10 nm Differenzen der Phasensprünge am Objekt berücksichtigt werden.

2.7 Röntgenbeugung

Die Abstände von Netzebenen in Kristallgittern sind von der Größenordnung ähnlich der Wellenlänge von Röntgenstrahlung, nämlich $\approx 1 \text{ \AA}$. Somit kann die Struktur von Kristallgittern anhand von Beugungseffekten mit Röntgenstrahlen untersucht werden. Das Auftreten von Interferenzmaxima in Abhängigkeit von der Wellenlänge der Röntgenstrahlung und dem Beugungswinkel wird durch die Braggsche Gleichung beschrieben [38]:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (13)$$

- n : ganze Zahl
- λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung
- d : Abstand der Netzebenen
- θ : Beugungswinkel

Abbildung 3 zeigt eine Prinzipskizze für eine Untersuchung der Röntgenbeugung mit einer Drehkristallmethode. Die Strahlungsquelle liefert monochromatische Röntgenstrahlung. Wie aus Gleichung (13) folgt, muß zur Beobachtung von Interferenzmaxima der Einfallswinkel θ durch eine Drehung des Kristalls variiert werden. Einen Winkel θ , bei dem ein Maximum beobachtet wird, bezeichnet man als Glanzwinkel. Der Röntgen-Detektor wird so geführt, daß nur Röntgenstrahlung detektiert wird, für die der Ausfallswinkel gleich dem Einfallswinkel auf die Probe ist. Aus der Wellenlänge λ und den Glanzwinkeln können die Abstände von Netzebenen bestimmt werden.

3 Experimentelles

3.1 Herstellung kompakter WO₃-Sensoren und -Sensorfelder

3.1.1 Herstellung kompakter Sensoren

Um eine Art WO₃-Sensoren zu realisieren, wurden kompakte Wolframoxid-Schichten durch ein reaktives RF-Magnetron-Sputterverfahren hergestellt. Dabei wurde ein WO₃-Target benutzt und als Sputtergas diente eine Mischung aus Argon und Sauerstoff. Die Parameter sind im Anhang aufgeführt. Als Substrat dienten polierte Quarzglasplättchen (SUPRASIL 1, HERAEUS, Hanau). Poliertes Quarzglas eignet sich wegen seiner guten elektrischen Isolation und der Temperaturbeständigkeit als Träger für gasempfindliche Schichten, deren Einsatz hohe Temperaturen erfordert. Im nächsten Arbeitsgang wurden die kompakten WO₃-Schichten zwei Stunden bei 700 °C getempert, um Kristallinität und dadurch eine erhöhte Gasempfindlichkeit zu erreichen (vgl. Abschnitt 2.3).

Abschließend wurden die zur Kontaktierung der gasempfindlichen Schicht benötigten etwa 50 nm dicken Platinelektroden in einem Maskenprozeß mit einem Hochfrequenz-Sputtergerät (BALZERS SCD 040) aufgebracht. Das für die Elektroden verwendete Platin oxidiert nur wenig und diffundiert nicht in die gasempfindliche Schicht. WO₃ besitzt an reiner Luft eine geringe elektrische Leitfähigkeit [33, 39]. Um eine sicher meßbare Leitfähigkeit der WO₃-Schichten zu erhalten, wurde eine Elektrodenanordnung gewählt, die geringe Abstände der Elektroden und einen großen Leitungsquerschnitt ermöglicht. Abbildung 4 zeigt eine Skizze der verwendeten Elektroden mit einer Interdigitalstruktur, bei der die Elektroden kammförmig ineinandergreifen. Die Skizze zeigt jedoch nur eine vereinfachte Kammstruktur, da nicht alle der 10 Lamellen dargestellt sind. Der lichte Abstand der Elektroden betrug 0,3 mm. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit einer kompakten WO₃-Schicht kann folgendermaßen aus der Leitfähigkeit abgeschätzt werden:

$$\sigma = G \cdot \frac{l}{A} = G \cdot \frac{l}{(n-1) \cdot b \cdot d} \quad (14)$$

- σ : spezifische elektrische Leitfähigkeit
- G : elektrische Leitfähigkeit
- l : Länge des Leiters
- A : Leiterquerschnitt
- n : Anzahl der Lamellen der Interdigitalstruktur
- b : Lamellenlänge
- d : Schichtdicke

Bei einer Schichtdicke von 400 nm ergibt sich für die verwendete Interdigitalstruktur der Faktor $\frac{l}{(n-1) \cdot b \cdot d}$ zu etwa 15000 m⁻¹.

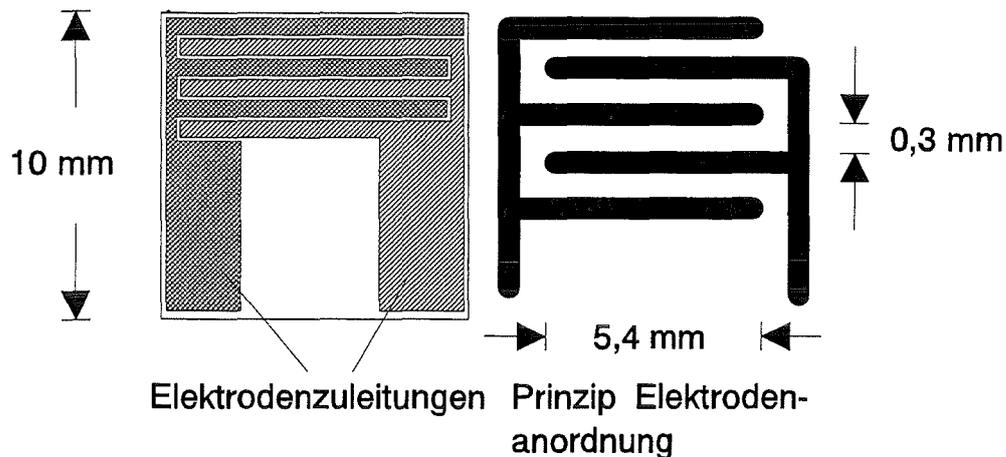


Abbildung 4: Nicht maßstabsgetreue, vereinfachte Skizze der Interdigitalstruktur. In der rechten Skizze sind nur 5 anstelle der 10 tatsächlich vorhandenen Lamellen dargestellt.

3.1.2 Prinzipieller Aufbau von Sensorfeldern

Eine Weiterentwicklung kompakter Sensoren sind Sensorfelder, die aus einer zusammenhängenden gassensitiven Schicht bestehen und durch 41 separate parallele Elektroden kontaktiert werden [40, 41]. Die Elektroden unterteilen die gassensitive Schicht in 40 Sensorstrecken, deren elektrische Leitfähigkeiten unabhängig voneinander bestimmt werden können (siehe Abbildung reffig:princhip).

Die Vorteile dieser Anordnung gegenüber Arrays aus diskreten Sensoren liegen in der einfacheren Herstellung, der Eignung für Mikrosysteme, einer vergrößerten Zahl von Sensorstrecken und einer somit erhöhten Redundanz und Ausfallsicherheit. Durch die große Nähe der Sensorstrecken ist eine einheitliche Exposition mit zu untersuchenden Atmosphären mit geringem Aufwand zu erreichen. Auf der Unterseite des Substrats sind vier getrennt regelbare Heizmäander für die Temperierung des Sensorfelds angebracht (siehe Abbildung reffig:prinhzg). Bei Bedarf kann auf dem Sensorfeld somit eine inhomogene Temperaturverteilung eingestellt werden, was die Unterscheidung verschiedener Gase ermöglichen kann (vgl. Abschnitt 2.1).

3.1.3 Herstellung von Sensorfeldern

Als Substrat für die Sensorfelder dient eine runde, beidseitig oxidierte (100)-Einkristallscheibe aus Silizium, ein sogenannter Wafer, mit einem Durchmesser von 76 mm, auf der gleichzeitig 26 Sensorstrukturen hergestellt werden. Eine SiO_2 -Schicht auf Vorder- und Rückseite des Wafers dient zur elektrischen Isolation. Der Wafer ist auf einer Seite poliert. Zur Deposition der gassensitiven WO_3 -Schicht, der Elektroden und der Heizmäander wurde der Wafer zusammen mit Schattenmasken aus Nickelfolie in eine Halterung aus Edelstahl eingebaut. Als erster Herstellungsschritt wurde die WO_3 -Schicht auf die polierte Seite des

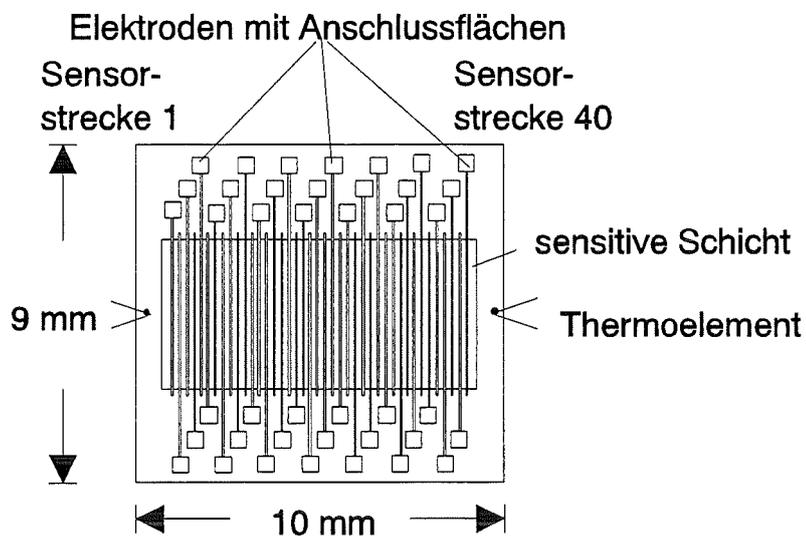


Abbildung 5: Skizze eines Sensorfelds, die die Anordnung der sensitiven Schicht, der Elektrodenstruktur sowie der NiCr-Ni-Thermoelemente zeigt. Die Platinelektroden sind 0,04 mm breit. Der Abstand zwischen den Elektroden beträgt 0,15 mm.

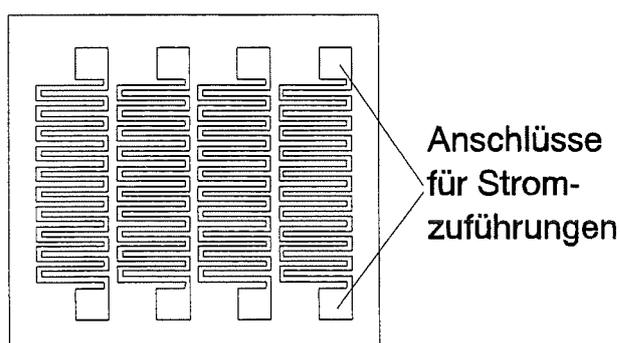


Abbildung 6: Schematische Anordnung der Heizmäander zur Temperierung eines Sensorfelds. Die Heizmäander befinden sich auf der Unterseite des Substrates.

Wafers aufgebracht. Gleich anschließend, noch vor dem Aufbringen der Elektroden erfolgte die Temperaturbehandlung, da die Elektrodenstrukturen oberhalb von 500 °C nicht ausreichend temperaturstabil gewesen wären. Diesen beiden ersten Arbeitsgänge wurden unter den gleichen Bedingungen wie bei kompakten Sensorschichten durchgeführt (siehe Abschnitt 3.1.1). Die RF-gesputterten Elektroden bestanden aus 1 μm dicken Platinstreifen. Im Bereich der Kontaktflächen für die elektrischen Zuleitungen war das Substrat zuvor mit einer 30 nm starken Titanschicht versehen worden, die als Haftvermittler diente. Abschließend mußten die Kontaktflächen noch mit einer 1 μm dicken Goldschicht versehen werden, um für die Zuleitungen aus dünnem Golddraht gute Haftung zu erzielen. Zusätzliche Abdeckungen beim Sputtern verhinderten, daß Titan oder Gold auf die WO_3 -Schicht gelangen und als Dotierung wirken konnten.

Auf die andere, nicht polierte Seite des Wafers wurden die Strukturen der Heizmäander in der gleichen Reihenfolge und Stärke wie bei den Elektroden auf der Oberseite aufgebracht: 30 nm Titan als Haftvermittler zwischen der SiO_2 -Isolationsschicht und der gesamten 1 μm dicken Platinschicht. Die zur Befestigung der Zuleitungen benötigte wieder 1 μm starke Goldschicht durfte ebenfalls nur im Bereich der Kontaktflächen aufgebracht werden, da sonst der elektrische Widerstand der Heizmäander zu gering geworden wäre.

Die 26 Sensorstrukturen wurde mit einem Laserschneider vereinzelt. In Untersuchungen von Ehrmann [40] wurde gefunden, wie durch Unterschneidungen der Abdeckmaske beim Sputtern der Elektroden geringe Mengen von Platin zwischen die Elektroden auf die gassensitive Schicht gelangen und durch 20 Sekunden langes Ionen-Ätzen mit einem Argon-Plasma entfernt werden können. Dementsprechend wurde mit Ionen einer Energie von 400 eV bei einer Stromdichte von etwa 1,0 mA/cm² nachgesputtert. Unter diesen Bedingungen beträgt der Tiefenvorschub circa 0,4 nm/s [42]. Es wurde somit eine etwa 8 nm starke Platinschicht entfernt.

Dann wurden die 9×10 mm großen Sensorchips in PGA 120-Gehäuse aus Keramik der Firma SHINKO (Typ CA-P12002-PU.REV2) eingebaut. Die verwendeten Gehäuse besaßen ausreichend viele Anschlüsse, die mittels 30 μm dicker Golddrähte mit den Kontaktflächen des Sensorfelds verbunden wurden, ohne die Zuleitungsdrähte zu überkreuzen. Die Kontaktierung erfolgte mit einem Ultraschallschweißverfahren, dem sogenannten Bonden. Es wurde ein halbautomatisches Bondgerät der Firma WEST-BOND (Anaheim, USA) benutzt. Zur Vorbereitung wurden in die Gehäuse mit einem Laser Löcher gebohrt, in die Keramikröhrchen des Typs Degussit AL 23 der Firma FRIEDRICHSFELDE (Mannheim) eingesetzt wurden. Die Röhrchen dienten als Durchführungen für die elektrischen Heizungszuleitungen und als Abstandshalter, um den Wärme fluß vom heißen Sensorfeld zum Gehäuse zu minimieren. Daraus ergab sich ein Abstand von etwa 2 mm zwischen Sensorchip und Gehäuse.

Die Sensorchips wurden mit den Heizmäandern nach unten in die Gehäuse eingebaut. Dazu wurden die Heizmäander vor dem Einbau mit Zuleitungen ver-

sehen und diese mit einem Keramikkleber (THERMOKITT ROTH, Karlsruhe) auf den Kontaktflächen fixiert. Die Zuleitungen wurden durch die Röhrchen geführt und mit den zugehörigen Anschlüssen des Gehäuses verbunden. Das Sensorfeld wurde mit einem Keramikkleber an den oberen Enden der Keramikröhrchen fixiert. Sobald der Keramikkleber abgebunden hatte, konnten die elektrischen Verbindungen der Elektroden der gassensitiven Schicht und den zugehörigen Anschlüssen des Gehäuses mit einem Bond-Verfahren hergestellt werden. Zur Messung der Temperaturverteilung des Sensorchips wurden zwei NiCr-Ni-Thermoelemente an den Schmalseiten der Oberseite angebracht und mit Leitsilber der Firma PLANO (Marburg) fixiert.

3.2 Herstellung mikrogranularer WO_3 -Sensoren

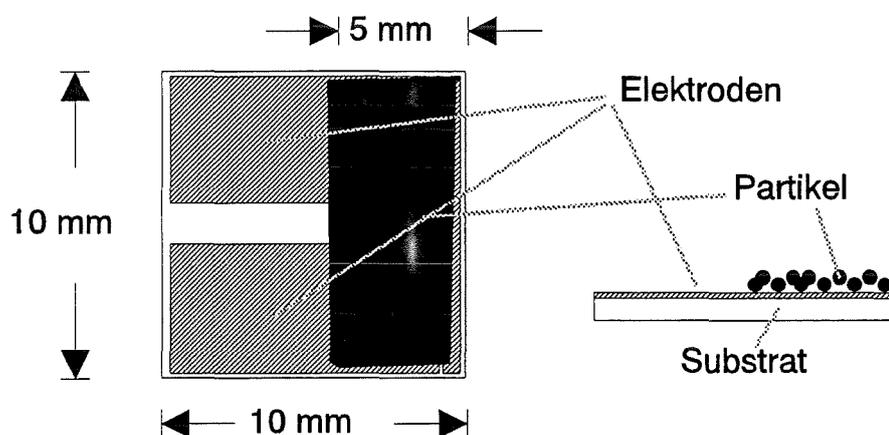


Abbildung 7: Nicht maßstabsgetreue Skizze eines granularen Sensors in Auf- und Seitenansicht

In einem Sprühtrocknungsverfahren wurde eine wässrige Lösung von Ammonium(meta)wolframat ($5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$, purum, FLUKA) mit einer Düse versprüht und das dabei entstehende Aerosol getrocknet. Die so erzeugten Partikel aus Ammonium(meta)wolframat wurden in einem Kaskadenimpaktor größenfraktioniert auf Quarzglasplättchen abgeschieden. Eine abschließende Temperaturbehandlung wandelte die Partikel chemisch in WO_3 um. Ein ähnliches Verfahren wurde erstmals in [10] für die Herstellung von Fe_2O_3 -Partikeln ausgehend von einer Eisen(II)oxalat-Lösung vorgestellt. Abbildung 7 zeigt eine Skizze eines fertigen granularen Sensors der Größe 10×10 mm.

3.2.1 Elektrische Kontaktierung mikrogranularer Sensoren

Die granularen Schichten waren besonders stoßempfindlich, bei Erschütterungen platzten leicht Partikel ab. Hätten sich diese Partikel unter der Platinelektrode befunden, wäre die feine Elektrodenstruktur (lichter Abstand und Breite

der Elektroden jeweils ca. 0,3 mm) beschädigt und möglicherweise unterbrochen worden. Deshalb wurden bereits vor dem Abscheiden der Partikel die zur Kontaktierung der gasempfindlichen Schicht benötigten, in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Platinelektroden auf ein poliertes Quarzglasplättchen (SUPRASIL 1, HERAEUS) aufgebracht, so daß sich die Elektroden unterhalb der granularen Schicht befanden.

3.2.2 Sprühtrocknungsverfahren

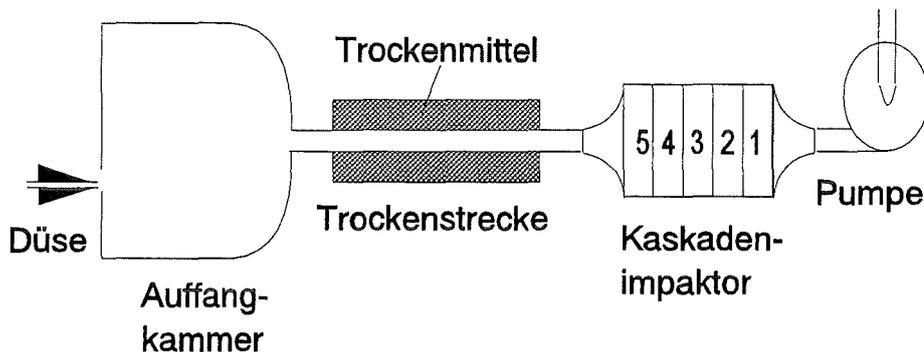


Abbildung 8: Prinzip der benutzten Anordnung zur Herstellung sprühgetrockneter, größenfraktionierter Partikelschichten

Abbildung 8 zeigt die Anordnung des Sprühtrocknungsverfahrens. Die Düse zur Erzeugung von Aerosolen ist ähnlich einer Farbspritzpistole aufgebaut und wurde mit Stickstoff (Reinheit 99,99 %, MESSER-GRIESHEIM) betrieben. Die Funktion der Düse beruht auf der Zerstäubung eines Flüssigkeitsstroms mittels eines schnellen Gasstroms [43]. Die Aerosoldüse besteht im wesentlichen aus zwei konzentrischen Röhren. Der Gasstrom durch das äußere Röhren wird durch eine Düse beschleunigt, der entstehende Unterdruck saugt durch das innere Röhren aus dem Vorratsgefäß Flüssigkeit an, die durch den Gasstrom zerstäubt wird. Gas- und Flüssigkeitsstrom können jeweils durch Einstellschrauben begrenzt werden. Zur Herstellung granularer WO_3 -Schichten wurde eine Lösung von Ammonium(meta)wolframat in entmineralisiertem Wasser verwendet, die Ammonium(meta)wolframat-Konzentration betrug 40 g/l. Die Auffangkammer beinhaltete ein Volumen von etwa 20 Litern. An sie schloß sich die ca. 1 m lange Trockenstrecke an. Die Trockenstrecke war teilweise mit dem Trockenmittel Silicagel (MERCK) gefüllt, so daß der Dampfdruck so niedrig gehalten wurde, daß die Aerosoltröpfchen trockneten und feste Partikel entstanden. Ein in der Trockenstrecke mittig angebrachtes rohrförmiges Edelnstahlnetz gewährleistete eine geradlinige Führung des Aerosolstroms. Der Kaskadenimpaktor der Firma GIV (Breuberg) schied die Partikel in fünf Größenfraktionen auf die Substrate ab, wobei die größten Partikel in der ersten, die kleinsten in der letzten vom Aerosolstrom durchströmten Impaktorstufe abgeschieden wurden. In jeder

Impaktorstufe konnten jeweils maximal drei Quarzglasplättchen in passenden Vertiefungen in der Prallplatte untergebracht werden. Der Aerosolstrom von der Auffangkammer durch die Trockenstrecke und den Kaskadenimpaktor wurde von einer Pumpe erzeugt und durch eine unterhalb der letzten Impaktorstufe befindliche kritische Düse auf 150 l/min eingestellt.

3.2.3 Größenklassifikation mit Kaskadenimpaktor

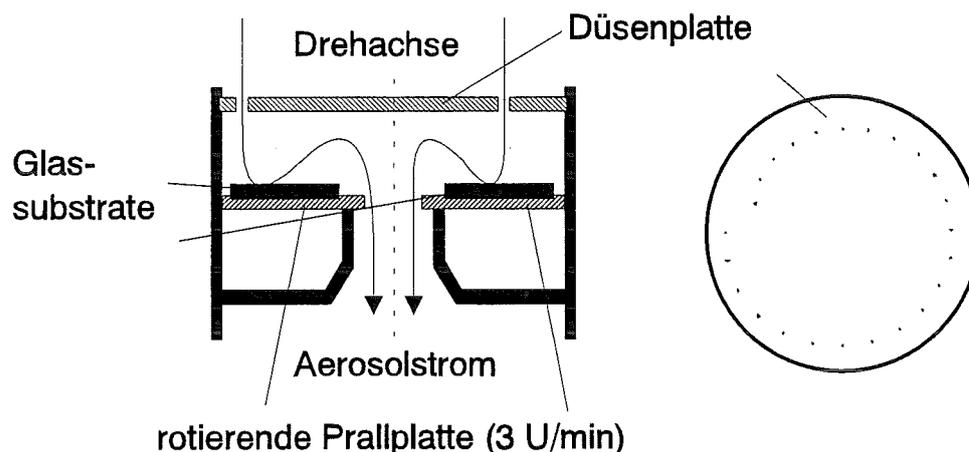


Abbildung 9: Prinzip einer Stufe des Kaskadenimpaktors. Die Prallplatte wird von einem Elektromotor mit ca. 6 Umdrehungen pro Minute angetrieben.

Wie aus Abbildung 9 ersichtlich, beruht die Funktion einer Impaktorstufe auf der Umlenkung eines partikelbeladenen Gasstroms: die Partikel werden durch die Zentripetalkraft aus dem Aerosolstrom heraus beschleunigt, die Stoke'sche Reibung bremst diese Bewegung. Zu schwere Teilchen können dem Gasstrom nicht mehr folgen und werden auf der Prallplatte abgeschieden. Der in Gleichung (15) definierte sogenannte Trägheitsparameter Φ_p [44] ist ein Maß, ob ein Partikel abgeschieden werden kann. Ist der Trägheitsparameter Φ_p eines Partikels größer als ein von der Geometrie der Impaktorstufe abhängiger Wert Φ , wird das Partikel abgeschieden. Mit kleiner werdendem Umlenkradius r nimmt Φ ab, so daß immer kleinere Partikel abgeschieden werden können.

$$\Phi_p = \frac{D_p^2 \cdot \rho_p \cdot C \cdot U_g}{18 \cdot \eta_g \cdot W_g} \quad (15)$$

- D_p : Partikeldurchmesser
- ρ_p : Massendichte der Partikel
- C : Schlupfkorrektur
- U_g : Geschwindigkeit des Aerosolstroms
- η_g : Zähigkeit des Gases
- W_g : Durchmesser des Aerosolstroms

Der verwendete Kaskadenimpaktor besaß auf den einzelnen Stufen jeweils zwischen 12 und 100 spiralförmig angeordnete Düsen für den Aerosolstrom und zusätzlich rotierende Prallplatten. Durch die Rotation deponierte jede einzelne Düse Partikel auf einem kreisförmigen Streifen, der nur wenig breiter als der Durchmesser der Düse war. Benachbarte Düsen waren gegeneinander nur so weit versetzt, daß sich die Bereiche, in denen Partikel deponiert wurden, überlappten. So wurde erreicht, daß die abgeschiedenen Partikel sich auf einen etwa 5 mm breiten Streifen gleichmäßig verteilten.

3.2.4 Temperaturbehandlung

Nach der Deposition wurde als abschließender Arbeitsgang mindestens 12 Stunden lang eine Temperaturbehandlung bei 700 °C durchgeführt. Zweck war einerseits die möglichst vollständige chemische Umwandlung des Ammonium(meta)-wolframat in WO_3 , andererseits sollte ähnlich wie bei kompakten WO_3 -Schichten sichergestellt werden, daß die WO_3 -Partikel eine kristalline Struktur aufwiesen. Die Schichten, die sich auf Raumtemperatur befanden, wurden in den bereits aufgeheizten Ofen eingebracht bzw. am Ende der Temperaturbehandlung binnen weniger Minuten wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. So sollten eventuelle Einflüsse der Aufheiz- und Abkühlphasen auf die Schichten minimiert werden.

3.3 Untersuchung der Gasempfindlichkeit

Der Meßstand zur Untersuchung der Gasempfindlichkeit bestand aus den Komponenten zur Aufbereitung des Gasgemischs, dem Aufbau zur Temperierung der Sensoren sowie dem digitalen Multimeter zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Sensoren. Der Meßstand ist eine Weiterentwicklung einer in früheren Arbeiten benutzten Apparatur [10, 45].

3.3.1 Auswahl und Erzeugung der Testatmosphären

In dieser Arbeit sollten Gassensoren zur Detektion von Schadstoffen aus Verbrennungsprozessen entwickelt werden. Bei diesen Prozessen entstehen typischerweise Stickoxide NO_x und Kohlenmonoxid. Abgase der Verbrennung von Erdgas und Erdöl enthalten flüchtige organische Komponenten, die zu großen Teilen aus Alkanen wie z. B. Methan oder Propan bestehen [46]. Im Zusammenhang mit Verkehrsemissionen ist Benzol ein wichtiger Schadstoff, der im Kraftstoff enthalten ist. Alkohole wie Ethanol können sehr hohe Signale verursachen und sind somit Beispiele für möglichst große Störeinflüsse.

Die zu untersuchenden Sensoren und Sensorfelder konnten wahlweise reinen oder kontaminierten Atmosphären ausgesetzt werden. Normalerweise enthielten diese Atmosphären keine Luftfeuchte, bei Bedarf stand jedoch ein Befeuchter zur

Gas	Konzentration	Trägergas	Hersteller
synthet. Luft			MESSER-GRIESHEIM
NO ₂	15, 2000 ppm	synth. Luft	AIR-LIQUIDE
Propan	2200 ppm		
CO	2000 ppm		
Methan	500 ppm	N ₂	
Ethanol			
Benzol			

Tabelle 1: Aufstellung der verwendeten vorverdünnten Prüfgase

Verfügung. Die nicht kontaminierte Atmosphäre bestand aus 20 % Sauerstoff und 80 % Stickstoff, sogenannter kohlenwasserstofffreier synthetischer Luft, die Druckgasflaschen entnommen wurde. Die Sensoren und Sensorfelder wurden einem konstantem Strom reiner oder kontaminierter Atmosphäre von 1,5 Litern pro Minute ausgesetzt.

Zur Erzeugung kontaminierter Atmosphären waren in Druckgasflaschen gelieferte vorverdünnte Prüfgase vorhanden, so daß durch Mischen von Strömen eines vorverdünnten Prüfgases und von Strömen synthetischer Luft in unterschiedlichen Verhältnissen Atmosphären verschiedener Testgaskonzentrationen erzeugt werden konnten. Vorverdünnte Prüfgase konnten nochmals maximal um einen Faktor von etwa 500 verdünnt werden. Die Konzentrationen der vorverdünnten Prüfgase waren zertifiziert, die Ungenauigkeiten betrugten nur wenige Prozent. Tabelle 1 zeigt eine Liste der verwendeten Prüfgase. Durch Zumischen synthetischer Luft, die in einer Waschflasche aus Teflon (Firma BOHLENDER, Lauda-Königshofen) befeuchtet wurde, konnten variable Luftfeuchten eingestellt werden.

Die Einstellung der Gasströme erfolgte mit Kleinstmengen durchflußmessern der Firma KOBOLD (Hofheim): Die Einstellung des Durchflusses erfolgte mittels eines Nadelventils. Zur Anzeige der Gasströme diente ein senkrecht stehendes, konisches Glasröhrchen, in dem sich ein Schwebkörper befand. Die Steighöhe des Schwebkörpers wurde durch den Staudruck, die Auftriebs- und die Gewichtskraft bestimmt und war ein Maß für den Gasstrom. Die Skalen waren für einen absoluten Druck von 1,2 bar geeicht, der durch Leitungsdruckminderer (AIR-LIQUIDE) eingestellt wurde. Alle Leitungen des Mischsystems waren aus Edelstahl oder Teflon. Die benötigten Gasströme wurden möglichst nah am Sensorhalter (siehe Abschnitt 3.3.2) zusammengeführt, um eine möglichst schnelle Gemischbildung zu gewährleisten. Zur Kontrolle der NO₂-Konzentration und der relativen Luftfeuchte standen eine elektrochemische Meßzelle der Firma MST (Frankfurt) bzw. ein Hygrometer der Firma TESTO (Lenzkirch) zur Verfügung. Untersuchungen von SnO₂-Sensoren zeigten Ansprechzeiten von etwa 10 Sekun-

den sowohl für Propan als auch NO_2 . Somit dauerte die Gemischbildung für diese Gase höchstens 10 Sekunden. Mit Hilfe der NO_2 -Meßzelle und eines Flammen-Ionisations-Detektor (Modell 3-100, J. U. M.) zum Nachweis brennbarer Gase wurde geprüft, daß der Wechsel von kontaminierter zu reiner Atmosphäre etwa gleich lang dauerte. Der Flammen-Ionisations-Detektor hatte eine Ansprechzeit unter einer Sekunde, die NO_2 -Meßzelle eine unter 30 Sekunden.

Absperrventile verhinderten, daß Kontaminationen in nicht benutzte Leitungen gelangten. Bei jedem Wechsel des Prüfgases wurde die Apparatur gründlich gespült, um an den Wänden der Leitungen adsorbierte Gase zu entfernen. Es waren Spülventile vorhanden, die verhinderten, daß Spülgas zum Sensorhalter gelangen konnte. Es wurde ein Spülverfahren verwendet, das auch die Reinigung der Totvolumina wie z. B. in den Manometerfedern der Leitungsdruckminderer gewährleistete: Gas wurde mit einem absoluten Druck von 2,5 bar in die zu reinigende Leitung eingelassen, alle Ventile wurden geschlossen. Nach etwa zwei Minuten wurde das Spülgas abgelassen. Zur kompletten Reinigung wurde dieser Vorgang mindestens 10 mal wiederholt.

3.3.2 Prüfstand für Sensoren und Sensorfelder

Bei Messungen werden die Sensoren und Sensorfelder abwechselnd reinen oder unterschiedlich kontaminierten Gasströmen ausgesetzt. Die Sensoren und Sensorfelder müssen so montiert werden, daß sie nicht mit der Umgebungsluft in Berührung kommen können, aber sowohl eine Temperierung als auch die elektrische Kontaktierung möglich ist. Die Betriebstemperatur der Sensoren und Sensorfelder lag im Bereich von 200 bis 500 bzw. 250 °C.

3.3.2.1 Halterung für Sensoren

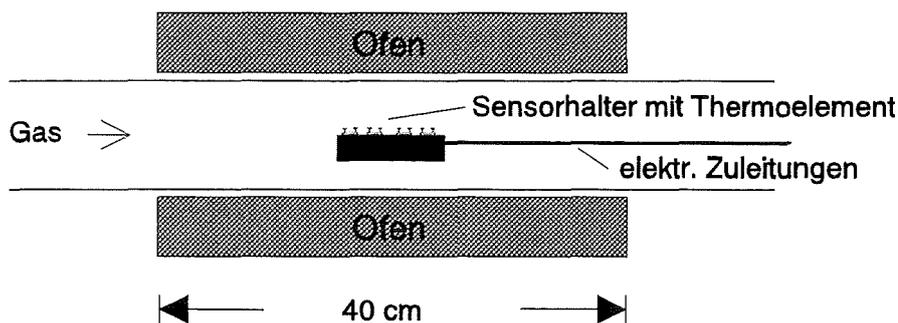


Abbildung 10: Anordnung des Sensorhalters für vier Sensoren im Ofen zur Temperierung

Der in Abbildung 10 skizzierte Aufbau zur Montage von Sensoren bestand aus einem Rohrofen mit einem Rohr aus Quarzglas (Innendurchmesser 3 cm) mit einem mittig innenliegenden Formstück aus Aluminium. Auf diesem waren vier Sensoren linear angeordnet und durch Federkontakte mit Platinspitzen kontak-

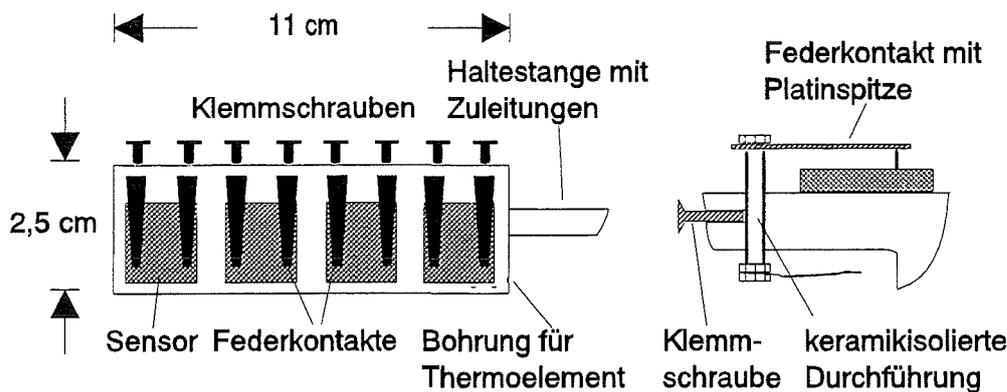


Abbildung 11: Skizze des Sensorhalters für vier Sensoren in der Aufsicht und eine schematische Darstellung der Federkontakte

tiert und gleichzeitig mechanisch fixiert (vgl. Abbildung 11). Der etwa 40 cm lange Rohrofen diente als Heizung. Zur Temperaturregelung diente ein Gerät der Firma EMTRONIC (Dettenhausen), die Temperaturmessung erfolgte mit einem am Formstück montierten NiCr-Ni-Thermoelement. Mit Hilfe von PT-100-Widerständen wurde geprüft, daß die Temperatur auf ± 1 °C genau geregelt werden konnte und die Temperaturunterschiede zwischen einzelnen Sensoren maximal $\pm 1,6$ °C betragen. Die Testgase wurden durch den Ofen vorgewärmt und strömten die Sensoren von der Seite an.

Die elektrischen Zuleitungen zu den Sensoren wurden über eine Durchführung aus Keramik geleitet, die sich am Ende des Rohres befand, so daß der Gasstrom erst an die Sensoren strömte, bevor er mit den Leitungen in Berührung kam. Eine geerdete, auf der Außenseite angebrachte Metallummantelung des Quarzglasrohres diente als elektrische Abschirmung.

3.3.2.2 Halterung für Sensorfelder

Die Sensorfelder besaßen auf der Unterseite Heizmäander zur Temperierung, so daß die Expositionskammer nur Kontaminationen durch die Umgebungsluft verhindern mußte: Eine beidseitig kupferkaschierte Epoxidharzplatine (Durchmesser: 10 cm) diente als Grundplatte. Auf ihr befand sich mittig eine IC-Fassung aus Kunststoff, in den das Gehäuse eines Sensorfelds gesteckt und so die elektrischen Verbindungen hergestellt werden konnten. Auf die Grundplatte wurde eine etwa halbkugelige Glasglocke mit Anschlüssen für Zu- und Ableitung von Gasen festgespannt, so daß ein Behälter mit einem Innendurchmesser von 6 cm entstand, in dem das Sensorfeld unterschiedlichen Atmosphären ausgesetzt werden konnte. Der Gasstrom wurde über ein Glasrohr geführt, das kurz oberhalb der sensitiven Schicht des Sensorfelds endete (vgl. Abbildung 12). Der auf Raumtemperatur befindliche Gasstrom traf somit senkrecht auf das Sensorfeld.

Die Temperaturregelung und -überwachung erfolgte mit einem Gerät vom

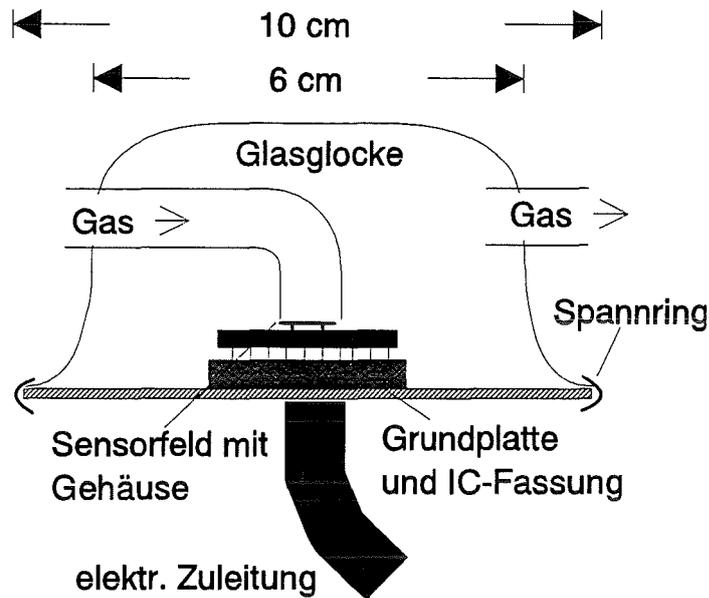


Abbildung 12: Skizze der Expositions-kammer für Sensorfelder

Typ Thermo Quattro der Firma NOVOCONTROL (Hundsagen). Dieses Gerät ermöglichte die gleichzeitige Auswertung der rechts und links auf dem Sensorfeld angebrachten Thermo-elemente. Abhängig von der Ansteuerung der vier Heizmänder eines Sensorfelds konnte wahlweise eine möglichst gleichmäßige Temperatur oder ein Temperaturgradient eingestellt werden.

3.3.3 Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Die elektrischen Leitfähigkeiten der Sensoren und Sensorfelder wurden durch Zweipunkt-Gleichstrommessungen mit einem digitalen Multimeter 2001 der Firma KEITHLEY bestimmt. Dieses Gerät benutzt eine Konstantstromquelle, die mit maximal 4,7 Volt betrieben wird. Zur zweipoligen Umschaltung der Sensorstrecken standen der integrierte 20-polige Meßstellenumschalter und das 80-polige Modell 7001/7011 C des gleichen Herstellers zur Verfügung. Alle Leitungen waren abgeschirmt. Die Aufnahme der Meßwerte wurde von einem selbst entwickelten Computerprogramm über einen IEEE-Bus gesteuert.

Die Leitfähigkeiten von Sensoren wurden sequentiell nacheinander bestimmt. Jeweils ein Sensor war mit dem Meßgerät verbunden, die Anschlüsse der übrigen Sensoren waren offen. Die Messung der Leitfähigkeit eines Sensors dauerte maximal eine Sekunde. Nach der Messung der Leitfähigkeiten von bis zu vier Sensoren wurde eine Wartezeit eingefügt, um eine Zyklusdauer von etwa 10 Sekunden zu erreichen. Während dieser Zeit waren die Anschlüsse aller Sensoren offen. Bei Sensorfeldern wurde bei der Leitfähigkeitsmessung gleich verfahren, jedoch betrug die Dauer eines Zyklus wegen der Zahl von 40 Sensorstrecken circa 40 Sekunden.

3.3.4 Vorbereitung und Durchführung der sensorischen Prüfung

Vor der ersten Messung wurden die Sensoren mindestens einen ganzen Tag lang konditioniert, indem sie in Reinluftatmosphäre im Sensorhalter bei Betriebstemperatur gelagert wurden. Dabei wurden große Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit beobachtet, die vermutlich auf Desorption von Wasser zurückzuführen waren. Nach Veränderungen der Betriebstemperatur wurde die Messung frühestens nach 12 Stunden begonnen, so daß die Sensoren sicher im thermischen Gleichgewicht waren. Um eine eventuelle Drift zu vermeiden, wurden bereits während der Konditionierung Messungen der Leitfähigkeit durchgeführt und so an die Sensoren die Meßspannung angelegt.

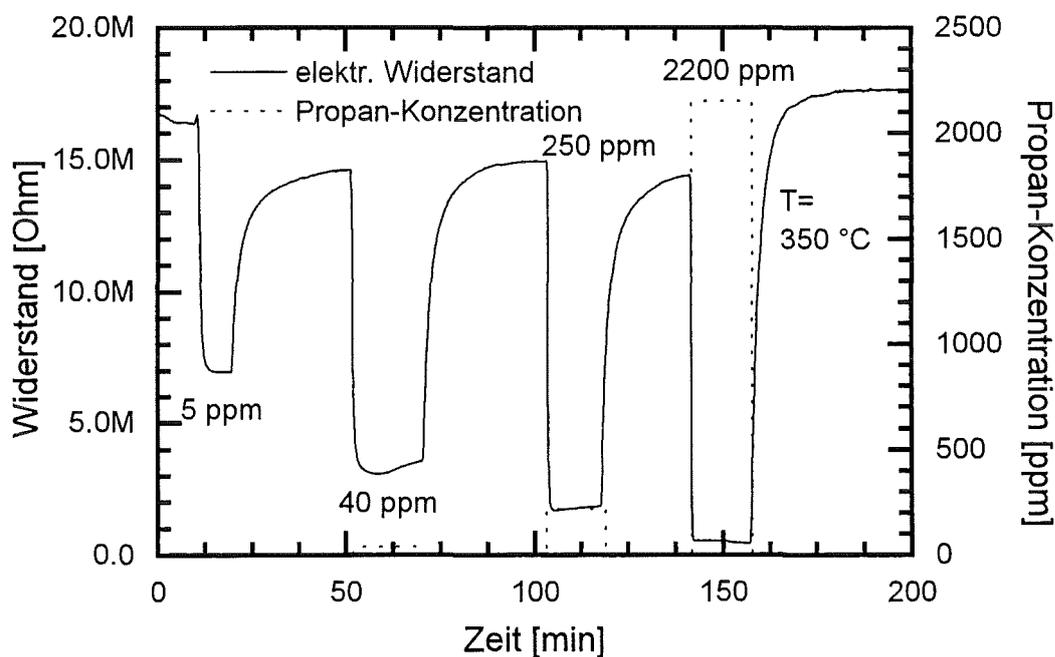


Abbildung 13: Verlauf des elektrischen Widerstands eines granularen WO_3 -Sensors während Exposition mit unterschiedlichen Propan-Konzentrationen bei 350 °C

Während einer Messungen wurden die Sensoren bzw. das Sensorfeld im Probenhalter abwechselnd einer reinen und kontaminierten Atmosphäre ausgesetzt. Sobald die Sensoren in reiner Atmosphäre stabile elektrische Leitfähigkeiten zeigten, konnte die Zusammensetzung der Atmosphäre geändert werden. Abbildung 13 zeigt den zeitlichen Verlauf des elektrischen Widerstands eines granularen WO_3 -Sensors während einer Messung mit Propan bei 350 °C . Die elektrischen Leitfähigkeiten in reiner und kontaminierter Atmosphäre wurden kurz vor Beginn bzw. während der Exposition mit Testgas bestimmt. Dazu wurden Zeiträume gewählt, in denen die Sensoren stabile Leitfähigkeiten zeigten. Um Rauschen zu eliminieren, wurde über jeweils mehrere aufeinanderfolgende Meßpunkte gemittelt. Sollten mehrere Messungen mit verschiedenen Testgas-

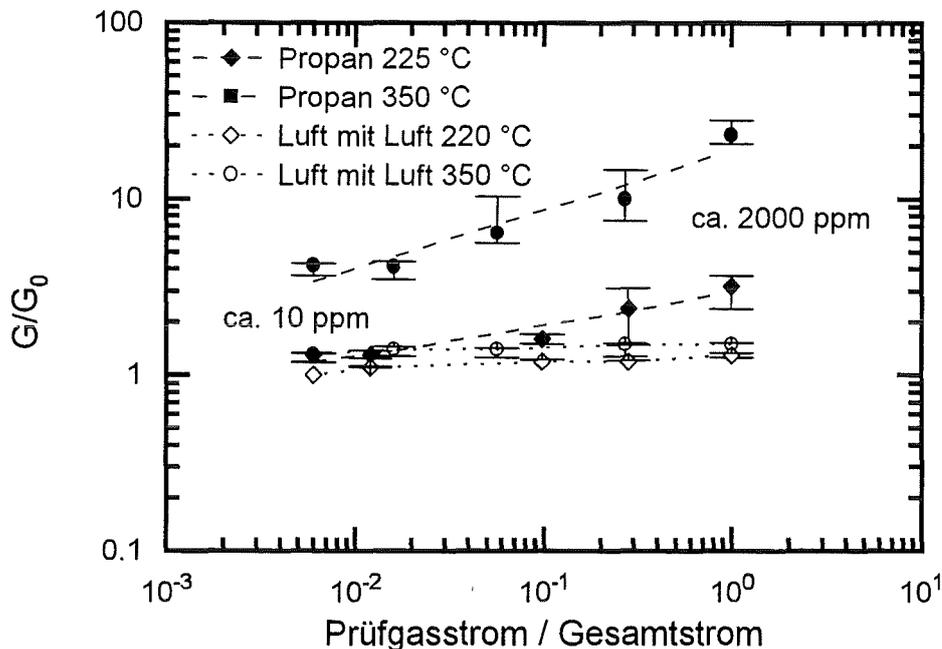


Abbildung 14: Relative Leitfähigkeiten dreier granularer WO_3 -Sensoren bei 220 bzw. 350 °C bei Zufluß eines Prüfgasstroms mit einer zertifizierten Konzentration von etwa 2000 ppm Propan oder eines simulierten Prüfgasstroms aus synthetischer Luft. Dargestellt sind die Mediane der relativen Leitfähigkeiten der drei Sensoren. Die Balken markieren die Maxima und Minima. Die Linien dienen der Verdeutlichung.

konzentrationen durchgeführt werden, so wurde die Konzentration von einem Testgaspuls zum nächsten kontinuierlich vergrößert.

Anhand dreier granularer WO_3 -Sensoren wurde geprüft, daß die Störeinflüsse des Gasmischsystems die Detektion eines Testgases nicht überlagerten. Dazu wurde bei Betriebstemperaturen von 220 und 350 °C die Abhängigkeit der Signale von Propan-Konzentrationen zwischen etwa 10 und 2000 ppm untersucht. Die mit Propan kontaminierten Atmosphären wurden durch Verdünnen eines Prüfgasstroms bestehend aus Propan und synthetischer Luft hergestellt. Anschließend wurde den Atmosphären anstelle des propanhaltigen Prüfgasstroms im selben Verhältnis synthetische Luft zugemischt. Zumischung synthetischer Luft bewirkte eine geringe Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit der WO_3 -Sensoren. Abbildung 14 zeigt die Mediane, Maxima und Minima der als Signal dienenden relativen Leitfähigkeiten von drei granularen WO_3 -Sensoren bei Exposition mit Propan sowie bei Zumischung synthetischer Luft bei 220 und 350 °C. Der Median der Signale bei Zumischung von Luft betrug bei 220 °C maximal 1,3 und maximal 1,5 bei 350 °C. Im Konzentrationsbereich von 10 bis 2000 ppm Propan betragen die Mediane der Signale bei einer Temperatur von 350 °C zwischen 4,2 und 23, bei einer Temperatur von 220 °C zwischen 1,3 und 3,2. Demzufolge trat bei 350 °C eine nur geringe Störung der Propan-

Detektion auf, bei 220 °C waren die Propan-Signale bei Konzentrationen größer etwa 25 ppm deutlich von den Störsignalen verschieden. Die Leitfähigkeitsänderungen beim Zumischen von synthetischer Luft könnten durch Schwankungen von Druck oder Temperatur bei der Einstellungen von Gasgemischen hervorgerufen worden sein. Die vermutlich durch Einflüsse des Gasmischsystems hervorgerufenen Leitfähigkeitsänderungen beim Zumischen von Luft sind meist klein im Vergleich zu denen bei Exposition mit Propan, so daß Einflüsse des Gasmischsystems vernachlässigt werden können.

In Abbildung 14 fällt auf, daß bei einer Temperatur von 350 °C die WO_3 -Sensoren bei einem Verhältnis des Propan-Prüfgasstroms zum Gesamtstrom von sowohl 0,006 als auch 0,016 im Median gleiche Signale zeigen. Die Verhältnisse der Gasströme entsprechen Propan-Konzentrationen von 12 bzw. 32 ppm. Vermutlich können so starke Verdünnung eines Prüfgases nur unzureichend kontrolliert werden, so daß große Unsicherheiten bei der Konzentration bestehen.

3.4 Bestimmung von Partikelgrößen granularer WO_3 -Schichten

Um nicht auf sphärische Partikel beschränkt zu sein, wurde als Maß für die Partikelgröße der Heywood-Durchmesser [47] gewählt. Der Heywood-Durchmesser eines Partikels ist der Durchmesser eines Kreises, der die gleiche Fläche wie die Projektion des Partikels einnimmt. Als mittlere Größe der in einer Stufe des Impaktors abgeschiedenen Partikel wird der Median verwendet. Das 0,05- und das 0,95-Quantil [48] werden zur Beschreibung der Breite der Verteilung benutzt: 5 bzw. 95 Prozent aller Messwerte sind kleiner oder gleich dem 0,05- und dem 0,95-Quantil. Somit legen das 0,05- und das 0,95-Quantil ein Intervall fest, in dem sich 90 Prozent aller Werte befinden.

Zur Bestimmung der Partikelgrößen einer granularen WO_3 -Schicht wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) repräsentative Aufnahmen der Partikelschicht erstellt. Die Primärelektronenenergie lag im Bereich zwischen 10 und 25 kV. Es wurde ein Gerät der Firma ISI (Typ SR50A) verwendet, das die Aufnahme schwarzweißer Sofortbilder im Format 10,2 · 12,7 cm (POLAROID) ermöglichte.

Für die Größenbestimmung wurden Partikel ausgewählt, die andere nicht berührten, um eine zuverlässige Durchmesserbestimmung zu gewährleisten. Diese Voraussetzung war in den Randbereichen granularer Schichten erfüllt. Es wurde geprüft, daß dort die Partikel die gleiche Größenverteilung wie in zentralen Bereichen der Partikelschichten aufwiesen. Die Vergrößerung lag im Bereich 1000 bis 10000-fach, so daß auch bei kleinen Partikeln die Fläche ausreichend genau bestimmt werden und gleichzeitig für statistische Betrachtungen ausreichend viele Partikel gezählt werden konnten.

Die REM-Bilder wurden in einen Rechner eingelesen, um die Auswertung mit dem Bildverarbeitungsprogramm ANALYSIS der Firma SIS durchführen zu

können. Damit der Rechner selbsttätig die Flächen der auf einem REM-Bild sichtbaren Partikel bestimmen konnte, mußten die in den Rechner eingelesenen Bilder erst so bearbeitet werden [49], daß nur noch zwei Graustufen verblieben: die Partikel sollten in der hellen, der Hintergrund in der dunklen Graustufe dargestellt werden.

Zur Bestimmung der Verteilungsfunktion wurden die Partikel abhängig von ihrem Durchmesser in Größenfraktionen eingeteilt und die Zahl der zu einer Fraktion gehörigen Partikel bestimmt. Die Längen der Größenfraktionen, d. h. die Differenzen aus dem jeweils größtem und kleinsten Durchmesser, waren nicht bei allen Fraktionen gleich. Deshalb mußte die Anzahl der zu einer Größenfraktion gehörigen Partikel normiert werden, indem die Anzahl durch die Länge der zugehörigen Größenfraktion dividiert wurde [50]. Aus der Verteilungsfunktion der Partikelgrößen kann die Anzahl der zu einer Größenfraktion gehörigen Partikel in der gesamten Schicht abgeschätzt werden:

$$N_i = n_i \frac{m}{M} = n_i \frac{\frac{\pi}{6} \varrho \sum_j n_j d_j^3}{M} \quad (16)$$

N_i : Gesamtzahl zur Größenfraktion i gehöriger Partikel

n_k : Anzahl zur Größenfraktion k gehöriger vermessener Partikel

d_k : mittlerer Partikeldurchmesser der Größenfraktion k

m : Masse der vermessenen Partikel

M : Masse der gesamten Partikelschicht

ϱ : Massendichte der Partikel

Nach Auswiegen einer deponierten WO_3 -Schicht ergibt sich die Zahl der abgeschiedenen Partikel durch Aufsummieren der mit Gleichung 16 bestimmten Partikelzahlen über alle Größenfraktionen. Daraus folgt sofort die Flächendichte, das ist die Zahl aller Partikel einer Schicht pro Flächeneinheit. Durch Summation der Anzahlen der Partikel über die fünf Impaktorstufen ergibt sich die Verteilungsfunktion der Partikelgrößen vor Eintritt in den Kaskadenimpaktor (vgl. Abschnitt 3.2). Da nur widersprüchliche Literaturangaben vorliegen, wurde die Dichte von WO_3 durch Auswiegen eines bekannten Volumens zu $7,2 \text{ g/cm}^3$ bestimmt.

3.5 Chemische Analyse

3.5.1 Untersuchungen mit SNMS

Die Untersuchungen mit Plasma-SNMS wurden mit einer INA-3 der Firma LEYBOLD durchgeführt. Das Plasma wurde mit Argon (Reinheit 99,999 %, MESSER-GRIESHEIM) betrieben. In der Plasmakammer herrschte ein Druck von

$7,5 \cdot 10^{-3}$ mbar, die HF-Leistung betrug 190 W bei einem Strom durch die Helmholtzpulen von 5,3 A. Das Probenpotential wurde zu -360 V gewählt. Unter Berücksichtigung eines Plasmapotentials von etwa 40 V ergab sich eine Beschußenergie der Ionen von 400 eV. Diese Energie gewährleistet für den eingestellten Abstand der Probe vom Plasma von 3,6 mm einen gleichmäßigen Abtrag und eine größtmögliche Tiefenauflösung [51].

3.5.2 Untersuchungen mit XPS

Es wurde ein Analysesystem vom Typ Escalab der Firma VAKUUM GENERATORS verwendet. Zur Anregung wurde Magnesium K_{α} -Strahlung verwendet. Die Röntgenröhre wurde mit einer Leistung von 200 Watt bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV betrieben. Zur Detektion der Photoelektronen in Abhängigkeit von der Elektronenenergie diente ein hemisphärischer Analysator der mit konstanter Pass-Energie betrieben wurde. Um eine möglichst hohe Auflösung der Peaks der Hauptkomponenten O 1s und W 4f zu erhalten, wurde die Pass-Energie zu 20 eV gewählt, bei den übrigen Peaks wurden 50 eV gewählt. Der Untergrundabzug erfolgte nach der Shirley-Methode [52].

Die Proben wurden vor der Untersuchung im Vakuum etwa eine Stunde lang auf 200 °C erhitzt, um organische Kontaminationen der Oberfläche zu desorbieren. Die Reinigung der Standardproben aus Wolframblech (GOODFELLOW) vor der XPS-Untersuchung erfolgte jedoch durch einstündiges Sputtern mit Argonionen einer kinetischen Energie von 5 kV (Ionenkanone: LEYBOLD IQ11). Bei einer angenommenen Erosionsrate von 0,15 nm/s [51] ergibt sich somit ein Abtrag von größenordnungsmäßig 500 nm.

4 Vorbereitende Untersuchungen

4.1 Morphologie von WO_3 -Schichten

4.1.1 Visuelle Prüfung

Wegen ihrer geringen Dicke im Bereich mehrerer hundert Nanometer, d. h. in der Größenordnung der Wellenlänge des sichtbaren Lichts, wurde die Farbe von kompakten WO_3 -Schichten durch Interferenz-Effekte und somit auch durch optische Eigenschaften des Substrats bestimmt. Es wurden nur sehr wenige Newtonringe beobachtet, ein Hinweis, daß die Schichten gleichmäßig dick waren. Kompakte WO_3 -Schichten auf Quarzglas waren farblos. Kompakte WO_3 -Schichten auf oxidierten Siliziumplättchen wiesen bedingt durch das Substrat eine bräunliche Farbe auf.

Granuläre WO_3 -Schichten hatten eine gelb-grüne Farbe. Gemäß den Ausführungen in Abschnitt 2.3 ist dies ein deutlicher Hinweis, daß sie aus WO_3 bestanden.

4.1.2 Bestimmung der Schichtdicken kompakter WO_3 -Sensoren

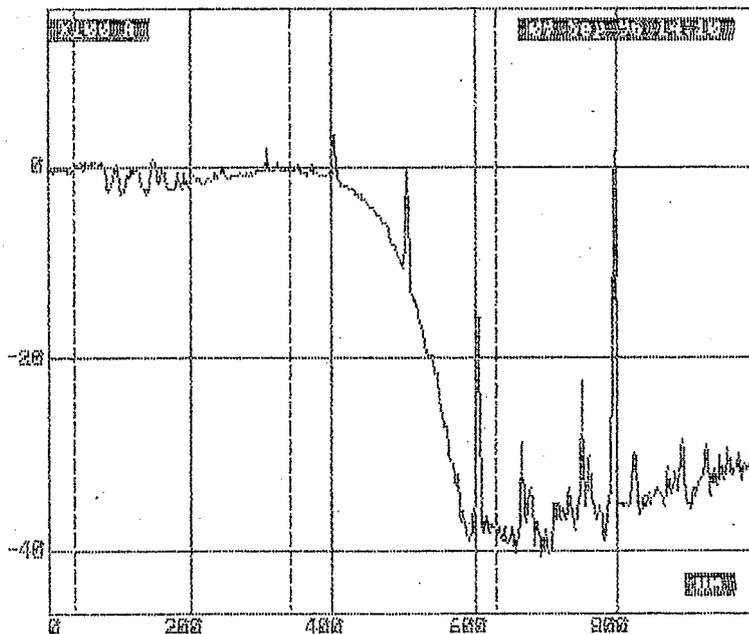


Abbildung 15: Wiedergabe eines Profilogramms eines Sputterkraters in einer kompakten WO_3 -Schicht. Die Maßzahlen an der Ordinate geben die Tiefe in Vielfachen von 100 \AA an. Die Einheit der Abszisse beträgt $1 \mu\text{m}$. Die Kratertiefe beträgt etwa 330 nm .

Es wurden kompakte WO_3 -Schichten auf polierten Quarzglassubstraten durch RF-Sputtern wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben hergestellt. Zur Dickenbestimmung einer WO_3 -Schicht wurde mit Plasma-SNMS ein Tiefenprofil angefertigt,

das bei Erreichen des Substrates abgebrochen wurde. Die kinetische Energie der Argonionen betrug 400 eV bei einer Stromdichte von 1,0 mA/cm². Die Tiefe des dabei entstandenen Kraters war gleich der Schichtdicke. Zur Messung der Kratertiefe standen zwei Methoden zur Verfügung: ein auf mechanischer Abtastung mit einer feinen Nadel beruhendes Profilometerverfahren [37] sowie ein optisches Mireau-Interferenzverfahren (vgl. Abschnitt 2.6). Profilometrie wurde mit einem Gerät der Firma TENCO vom Typ P-2 durchgeführt, weiterhin stand ein Mikroskop mit einer Mireau-Interferenzeinrichtung der Firma ZEISS zur Verfügung. Es wurden zwei kompakte WO₃-Schichten untersucht. Die Tiefe der Krater wurde mit beiden Methoden an jeweils mehreren Stellen gemessen und das arithmetische Mittel berechnet. Die Untersuchungen mit dem Profilometer lieferten Schichtdicken von 393 nm ± 15 %, die optischen Untersuchungen Schichtdicken von 409 nm ± 14 %. Wiederholte Vermessung der Tiefe eines Sputterkraters ergaben bei beiden Verfahren Genauigkeiten um 15 %. Im Rahmen der Meßgenauigkeit lieferten die beiden Methoden somit gleiche Ergebnisse. Schwankungen könnten durch unebene Kraterböden oder lateral variierende Schichtdicken verursacht werden.

Zusammen mit den Sputterzeiten wurde für jede einzelne Dickenmessung ein Tiefenvorschub bestimmt. Der mittlere Tiefenvorschub bezogen auf eine Stromdichte von 1 mA/cm² ergab sich zu 0,4 nm/s ± 15 %. Dieser Wert stimmt mit der mittleren Erosionsrate anorganischer Stoffe von 0,4 nm/s ± 40 % [42] überein.

4.1.3 Kristallinität kompakter WO₃-Schichten

Amorphes WO₃ durchläuft oberhalb etwa 315 °C einen irreversiblen Phasenübergang zur kristallinen Phase [32]. Mittels Röntgendiffraktometrie wurde die Kristallinität kompakter WO₃-Schichten untersucht. Mit einem Pulverdiffraktometer D500 der Firma SIEMENS wurden Untersuchungen mit einer in Abschnitt 2.7 erläuterten Drehkristallmethode durchgeführt. Dabei wurde Cu K_α-Strahlung mit einer Wellenlänge von 1,54 Å bei einer Beschleunigungsspannung von 45 kV benutzt. Zur Detektion der an der Probe reflektierten Röntgenstrahlung diente ein Szintillationszähler.

Gesputterte, jedoch nicht getemperte WO₃-Schichten zeigten keine Röntgenreflexe, d. h. die Schichten waren amorph. Abbildung 16 zeigt das Röntgendiffraktogramm einer kompakten Schicht auf einem oberflächlich oxidierten Silizium-Wafer, die 16 Stunden bei 600 °C getempert worden war. Die getemperte WO₃-Schicht zeigte eine Vielzahl von Reflexen, die einzelnen Netzebenen von WO₃ zugeordnet wurden [53]. Bei einem doppelten Einfallswinkel von etwa 70° erkennt man einen Reflex, der vom einkristallinen Silizium-Substrat herrührt und einen Satelliten bei ca. 60° besitzt. Die kompakten WO₃-Schichten waren somit zunächst amorph und konnten erst durch eine zusätzliche Temperaturbehandlung kristallin erhalten werden, was Voraussetzung für eine Gasempfindlichkeit ist (vgl. Abschnitt 2.3).

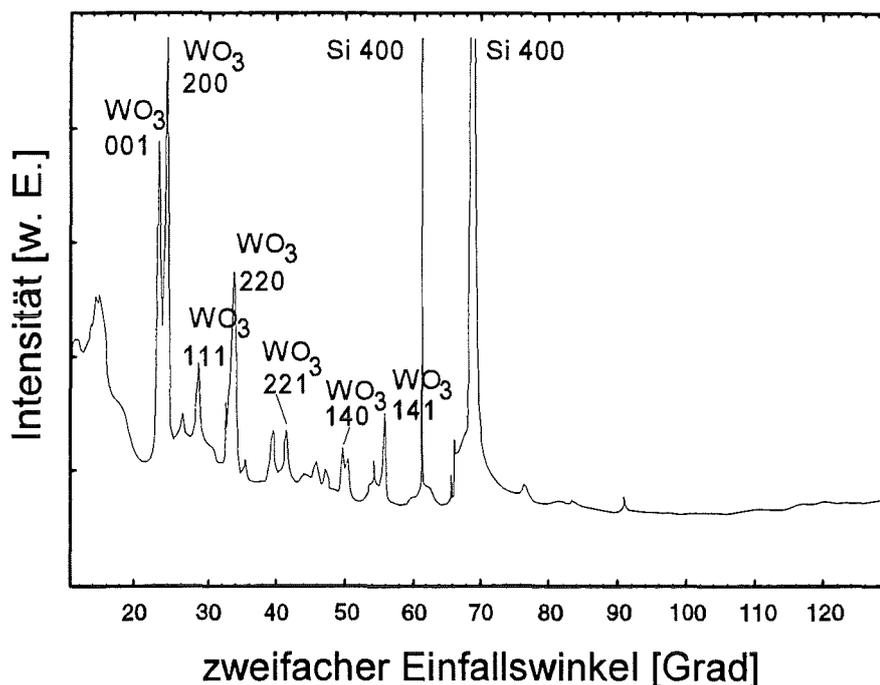


Abbildung 16: Röntgendiffraktogramm einer kompakten WO_3 -Schicht, die bei 600 °C getempert wurde. Die Zahlen neben den Peaks geben die zugehörigen Netzebenen an. Das Substrat bestand aus einem oberflächlich oxidierten Silizium-Wafer.

4.1.4 Partikelstruktur und Verteilung der Partikelgrößen granularer WO_3 -Schichten

Mit dem in Abschnitt 3.2 beschriebenen Sprühtrocknungsverfahren wurden granulare WO_3 -Schichten hergestellt und auf ihre Morphologie untersucht. Dabei wurden Parameter der Düse für die Aerosolerzeugung variiert und der Einfluß auf die Verteilung der Partikelgrößen der abgeschiedenen Schichten untersucht. Die Verteilung der Partikelgrößen auf einer Impaktorstufe ist das Produkt aus der Größenverteilung, die aus dem Sprühtrocknungsverfahren resultiert, und dem Trennvermögen des Kaskadenimpaktors.

4.1.4.1 Partikelstruktur

Auf allen fünf Stufen des Kaskadenimpaktors wurden Partikel deponiert. Bereits nach 10 Minuten waren die abgeschiedenen Schichten in vier der fünf Impaktorstufen so dicht, daß sie eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit zeigten, um als granularer Gasetektor verwendet werden zu können. Lediglich auf der Impaktorstufe, auf der die größten Partikel abgeschieden wurden, mußte 90 Minuten lang deponiert werden. Trotz ihrer unterschiedlichen Partikelgrößen wiesen alle granularen Schichten die gleiche Struktur auf, wie sie auf dem REM-Bild in Abbildung 17 zu erkennen ist: Die einzelnen Partikel waren weitgehend sphärisch,

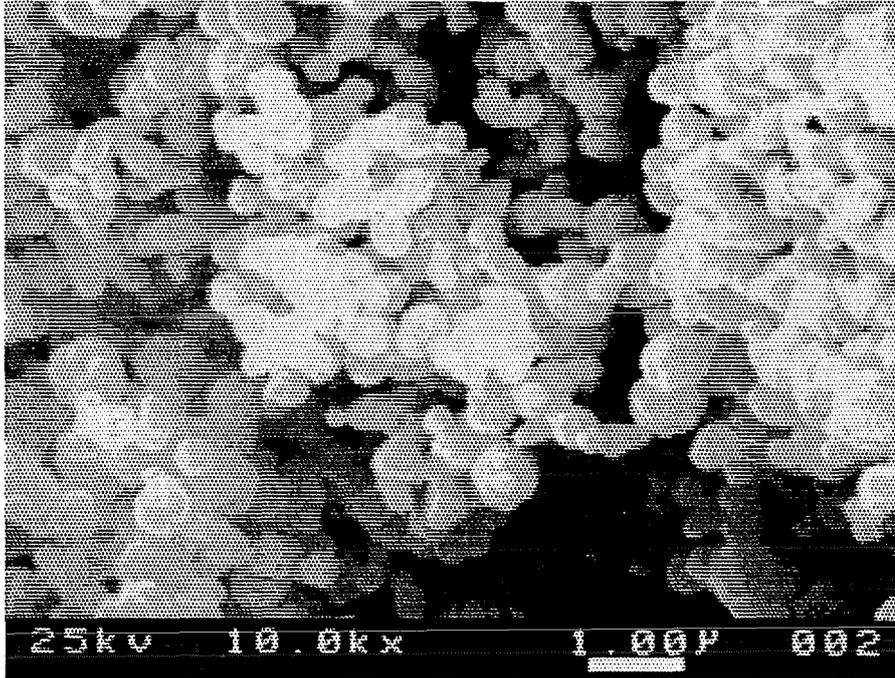


Abbildung 17: REM-Aufnahme einer granularen WO_3 -Partikelschicht mit einem mittleren Partikeldurchmesser von $0,37 \mu m$

jedoch nicht gleichmäßig auf dem Substrat verteilt, sondern in Haufen zusammengeballt. Es existierte eine Vielzahl solcher haufenartigen Zusammenballungen, so daß die granularen Schichten stark zerklüftet, aber trotzdem deckend waren. Wegen der Vielzahl von Partikellagen kann man annehmen, daß die Schichtdicken mindesten einige $10 \mu m$ betragen.

Die Bildung von Zusammenballungen der Partikel wurde vermutlich durch Verwirbelungen, die an Unebenheiten der Prallplatten im Kaskadenimpaktor wie z. B. an den Kanten der Substrate entstehen konnten, unterstützt. Außerdem dürften Partikel leichter aus dem Aerosolstrom abgeschieden werden, wenn sie an bereits abgeschiedenen Partikeln und nicht direkt auf dem verhältnismäßig glatten Substrat niedergehen.

4.1.4.2 Verteilung der Partikelgrößen

Die Verteilung der Partikelgrößen wurden mit dem in Abschnitt 3.4 vorgestellten Verfahren bestimmt. Die Parameter der Aerosoldüse waren Druck und Menge des Treibgases Stickstoff sowie Konzentration und Fluß der zu zerstäubenden Lösung mit dem Ausgangsstoff der Partikelherstellung. Der Überdruck des Stickstoffs betrug immer 2,0 bar und es wurde immer eine Lösung von 40 g Ammonium(meta)wolframat in 1 Liter entmineralisiertem Wasser versprüht, um gemäß dem in Abschnitt 3.2 vorgestellten Verfahren nach einer anschließenden Temperung granuläre WO_3 -Schichten zu erhalten. Die Einstellungen des Stick-

Fraktion	0,05-Quantil [μm]	mittlere Größe [μm]	0,95-Quantil [μm]	Flächendichte [$\text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$]
Stufe 1	0,07	0,13	0,26	$2,0 \cdot 10^{10}$
Stufe 2	0,07	0,22	0,39	$2,0 \cdot 10^{10}$
Stufe 3	0,18	0,37	0,62	$6,15 \cdot 10^9$
Stufe 4	0,58	0,86	1,27	$1,26 \cdot 10^8$
Stufe 5	0,61	0,88	1,47	$4,22 \cdot 10^6$

Tabelle 2: Daten der Größenverteilungen von WO_3 -Partikeln, hergestellt mit DüsenEinstellung 2

stoffstroms und der Menge der zerstäubten Lösung wurden an den willkürlich geteilten Skalen an der Düse wie folgt eingestellt:

DüsenEinstellung 1: kleiner Stickstoffstrom, geringer Flüssigkeitsstrom

DüsenEinstellung 2: großer Stickstoffstrom, gleicher Flüssigkeitsstrom wie bei DüsenEinstellung 1

DüsenEinstellung 3: gleicher Stickstoffstrom wie bei DüsenEinstellung 2, großer Flüssigkeitsstrom

Abbildung 18 zeigt die Größenverteilungen der Partikel, die in den einzelnen Impaktorstufen abgeschieden worden waren, abhängig von der Einstellung der Aerosoldüse. Tabelle 2 zeigt die Daten der Größenverteilung von Partikeln, die mit DüsenEinstellung 2 hergestellt worden waren.

Die Größenfraktionen überlappten, weil der Kaskadenimpaktor unterschiedliche Partikelgrößen nicht scharf trennt. Die größten Partikel wurden in der Stufe des Kaskadenimpaktors abgeschieden, die als erste durchlaufen wurde (Stufe 5), die kleinsten in der letzten Stufe (Stufe 1). Es wurden Partikel mit Größen zwischen $0,05 \mu\text{m}$ und $1,95 \mu\text{m}$ abgeschieden. Lediglich der Median der Partikelgrößen in Stufe 5 konnte durch Variation der Einstellungen der Aerosoldüse beeinflusst werden, die Breite der Verteilung in dieser Größenfraktion änderte sich nicht wesentlich. Die mittleren Partikelgrößen und die 0,05-Quantile nahmen bei den Stufen 1 bis 3 jeweils nur wenig zu. Es fällt jedoch eine starke Zunahme der mittleren Partikelgröße zwischen den Stufen 3 und 4 auf. Dies ist vermutlich auf die Trennfunktion des benutzten Kaskadenimpaktors zurückzuführen.

Anscheinend konnte durch eine Variation der Parameter der Aerosolerzeugung hauptsächlich die Zahl großer Partikel beeinflusst werden, so daß sich die Größenverteilungen kleinerer Partikel nur wenig unterschieden. Bei den vier kleineren Stufen erscheinen die vom Kaskadenimpaktor erzeugten Größenfraktionen unabhängig von der Verteilungsfunktion des angebotenen Aerosolstroms.

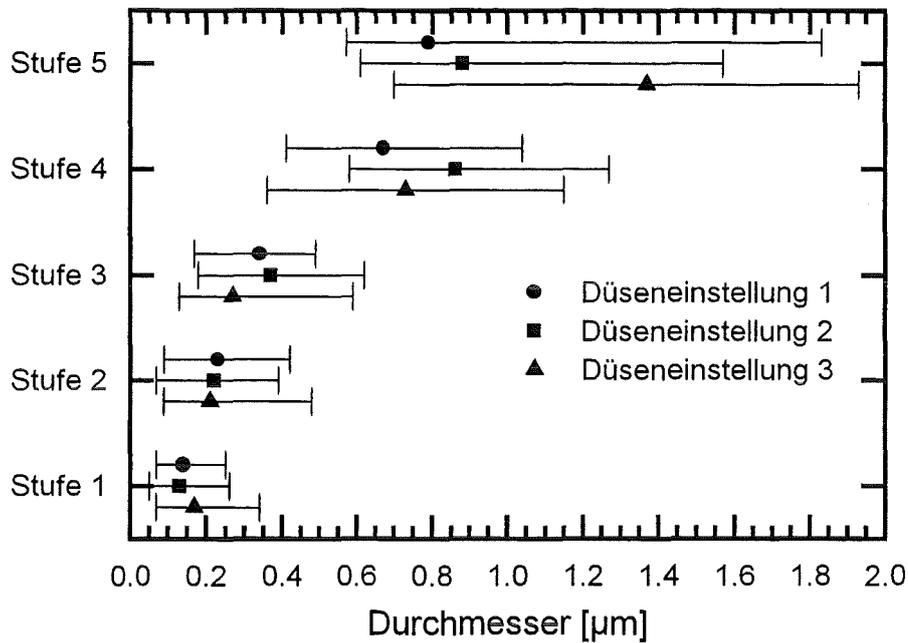


Abbildung 18: Vergleich der Größenverteilungen von WO_3 -Partikeln. Es werden Verteilungen verglichen, bei denen Parameter der Aerosolerzeugung variiert worden waren (Details siehe Text). Die Punkte stellen die Mediane der Partikelgröße dar. Die Balken markieren die 0,05- und 0,95-Quantile.

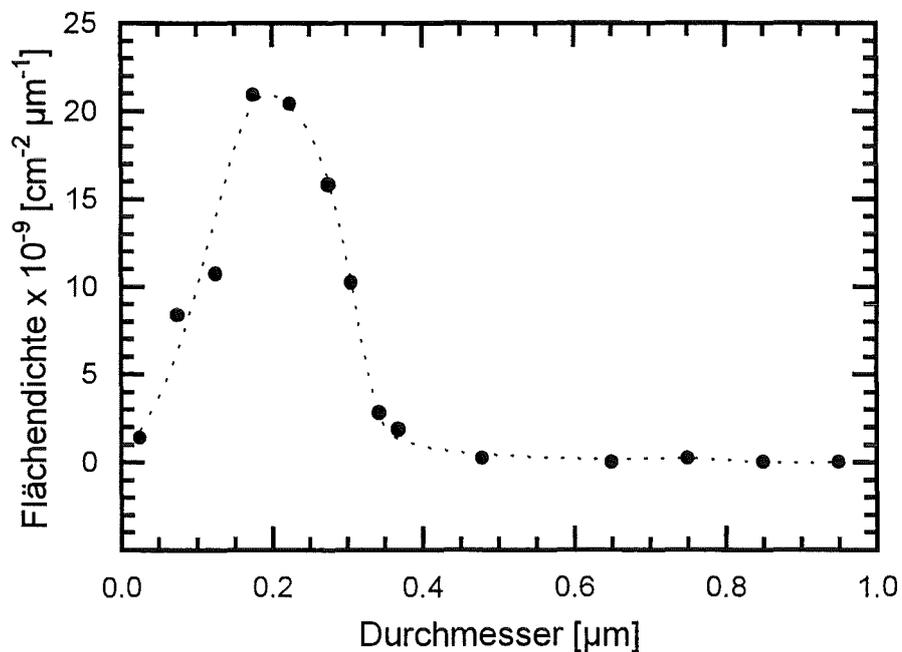


Abbildung 19: Verteilungsfunktion der Partikelgröße in Impaktorstufe 2, hergestellt mit Düsenstellung 2. Die Linie dient der Verdeutlichung.

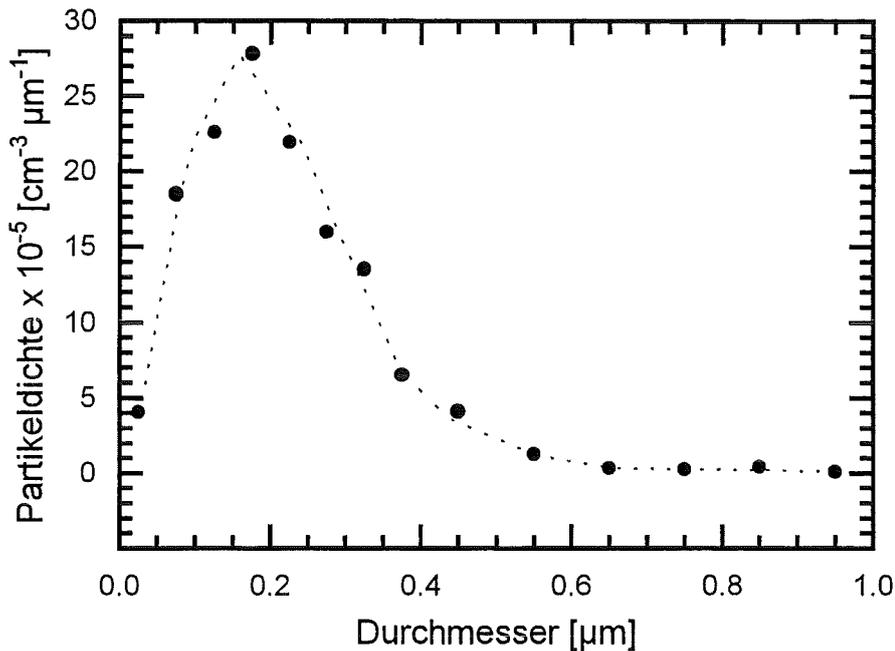


Abbildung 20: Verteilungsfunktion der Partikelgrößen vor Eintritt in den Kaskadenimpaktor bei Düseinstellung 2. Die Linie dient der Verdeutlichung.

Die Flächendichte von Partikeln aus einer Impaktorstufe, das ist die Anzahl aller Partikel einer bestimmten Größenfraktion pro Flächeneinheit einer granularen Schicht, weist eine asymmetrische, monomodale Verteilung auf, die zu großen Partikeln weit ausläuft (Abbildung 19). Die Partikeldichte in der Trockenstrecke ist die Anzahl von Partikeln pro Volumeneinheit des Aerosolstroms vor dem Eintritt in den Kaskadenimpaktor. Die Addition der Verteilungen aller Impaktorstufen lieferte die Verteilungsfunktion der Partikeldichte in der Trockenstrecke (Abbildung 20). Diese Verteilungsfunktion der Partikeldichte war ebenso monomodal und lief asymmetrisch zu großen Partikeln weit aus.

4.1.4.3 Diskussion

Größenfraktionierte granuläre WO_3 -Sensorschichten, die mit dem aus Abschnitt 3.2 bekannten Sprühtrocknungsverfahren hergestellt werden, weisen Bereiche mit dicht gepackten, weitgehend sphärischen Partikeln auf. Da sich die Größen der Partikel in einzelnen Größenfraktionen nur verhältnismäßig wenig voneinander unterscheiden, können vermutlich höhere Packungsdichten als bei breiten Größenverteilungen erreicht werden. Daraus resultiert eine Vielzahl von intergranularen Kontakten, deren besondere Bedeutung in Abschnitt 2.1 dargestellt wurde. Man kann annehmen, daß aufgrund der näherungsweise sphärischen Form der WO_3 -Partikel auch bei sehr dichter Packung genügend Hohlräume

existieren, durch die Gas an die Oberflächen von Partikeln im Inneren einer Partikel-Schicht gelangen kann.

4.2 Elementanalyse mit SNMS

4.2.1 Vergleich der Elementkonzentrationen kompakter und granularer WO_3 -Sensoren

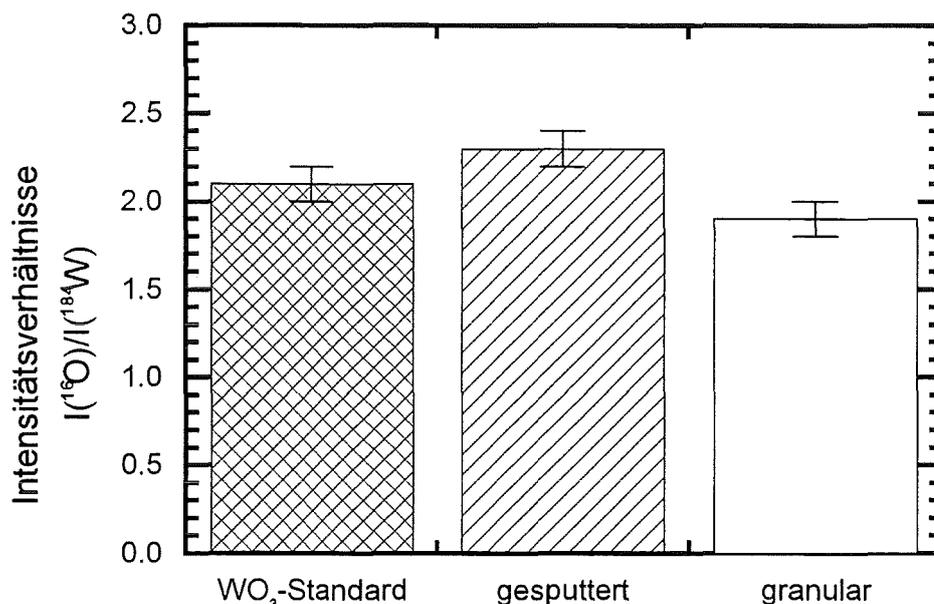


Abbildung 21: Mittlere SNMS-Intensitätsverhältnisse aus Tiefenprofilen von ^{16}O zu ^{184}W zweier granularer und zweier gesputterter kompakter WO_3 -Schichten im Vergleich mit in Indium eingepreßtem WO_3 -Pulver. Die Balken markieren die Standardabweichungen.

Zur Bestimmung der Elementkonzentration granularer und kompakter WO_3 -Sensoren wurden Untersuchungen mit Plasma-SNMS durchgeführt. Es wurden deckende granulare und kompakte WO_3 -Schichten untersucht, die zur Verhinderung elektrischer Aufladung auf Substraten aus Aluminiumblech (STREM CHEMICALS, Typ 5N5) aufgebracht worden waren. Die granularen WO_3 -Schichten besaßen eine mittlere Partikelgröße von $0,22 \mu m$. Als Vergleich dienten Standardproben aus in Indiumfolie eingepreßtem WO_3 -Pulver (Reinheit 99,5 %, RIEDEL-DE-HAËN). Bei Übersichtsspektren granularer WO_3 -Schichten wurden keine kohlenstoff- oder stickstoffhaltigen Kontaminationen gefunden. Es wurden Zeitprofile bei einer Energie der Argon-Primärionen von 400 eV aufgenommen, ein aus der Vermessung von Blindproben bekannter konstanter Untergrund abgezogen und nach der Einstellung des Sputtergleichgewichts nach etwa 100 Sekunden die Intensitätsverhältnisse ^{16}O zu ^{184}W bestimmt. ^{184}W ist mit einem Anteil von 30,7 % das häufigste Isotop von Wolfram [54]. Anhand der WO_3 -Standardproben wurde der relative Detektionsfaktor von Wolfram bezüglich

Sauerstoff zu $4,56 \pm 1$ % bestimmt. Wie in Abbildung 21 zu erkennen ist, betrug das Intensitätsverhältnis O zu ^{184}W bei den granularen Schichten $1,9 \pm 5$ %, $2,3 \pm 4$ % bei den kompakten Schichten und $2,1 \pm 5$ % bei den WO_3 -Standards. Die Intensitätsverhältnisse unterschieden sich maximal um 17 %. Daraus ergibt sich ein Konzentrationsverhältnis O zu W von 2,7 bei granularen und 3,2 bei kompakten WO_3 -Schichten. Die granularen und kompakten Schichten bestanden somit im Rahmen der Meßgenauigkeit aus WO_3 .

4.2.2 Tiefenverteilung der Elemente in einem kompakten Sensorfeld

Mit Plasma-SNMS wurden Tiefenprofile kompakter WO_3 -Sensorfelder unter den selben Bedingungen wie bei den in Abschnitt 4.2.1 vorgestellten Untersuchungen aufgenommen. Abbildung 22 zeigt die Tiefenverteilung der Elemente Wolfram, Silizium und Sauerstoff eines kompakten WO_3 -Sensorfelds. Als Substrat diente ein Silizium-Wafer mit einer etwa 500 nm starken Deckschicht aus SiO_2 . Zur Umrechnung der Zeit- in eine Tiefenskala wurde der aus Abschnitt 4.1.2 bekannte Tiefenvorschub von 0,4 nm/s verwendet.

Zur Interpretation der Intensitätsverläufe in Abbildung 22 muß man sich den schichtweisen Aufbau der kompakten Sensorfelder verdeutlichen, wie er in der nicht maßstabsgetreuen Skizze aus Abbildung 23 dargestellt ist: Die kompakte WO_3 -Schicht war auf einen Silizium-Wafer aufgebracht, der eine etwa 500 nm starke isolierende Schicht aus SiO_2 aufwies. Auf der Oberseite der kompakten WO_3 -Schicht waren die etwa 1000 nm dicken Platinelektroden aufgebracht. Die Elektroden waren etwa 40 μm breit und hatten untereinander Abstände von etwa 150 μm . Aus Untersuchungen mit ortsaufgelöster Augerelektronen-Spektroskopie ist bekannt, daß beim Aufbringen der Elektroden Platin in Bereiche unterhalb der Abdeckmaske gelangte [40]. Man darf sich für die Platinelektroden keinen rechteckigen Querschnitt vorstellen, sondern es ist anzunehmen, daß sie sich an der Unterseite verbreitern wie in Abbildung 23 übertrieben dargestellt. Während der Aufnahme des Tiefenprofils wurden die Verbreiterungen nach und nach abgetragen, so daß ständig WO_3 neu an die Oberfläche kam. Deshalb steigt die Intensität des Wolframs langsam an. Die Intensität des Sauerstoffs nahm in geringerem Maße als die Intensität des Wolframs zu. Zu Beginn des Tiefenprofils wurden auf den Oberflächen der Platinelektroden und der Probenhalterung befindliche Oxidschichten abgetragen. Wegen des Abtrags der Platinelektroden war die Übergangsbreite groß, da der Boden des Sputterkraters nicht eben war. Deswegen nimmt auch nach Überschreiten der Schichtgrenze die Intensität des Wolfram nicht sofort auf Null ab, sondern fällt langsam ab. Bereits zu Beginn des Tiefenprofils wurde ein Silizium-Signal beobachtet, das vermutlich aus Randbereichen des Sensorfelds, die nicht mit WO_3 bedeckt waren, stammt.

Die Schichtdicke wurde definiert als die Tiefe, bei der die Intensität des Wolframs auf die Hälfte abgefallen war. Die Übergangsbreite war definitionsgemäß diejenige Strecke, während der die Wolfram-Intensität von 84 auf 16 % ihres

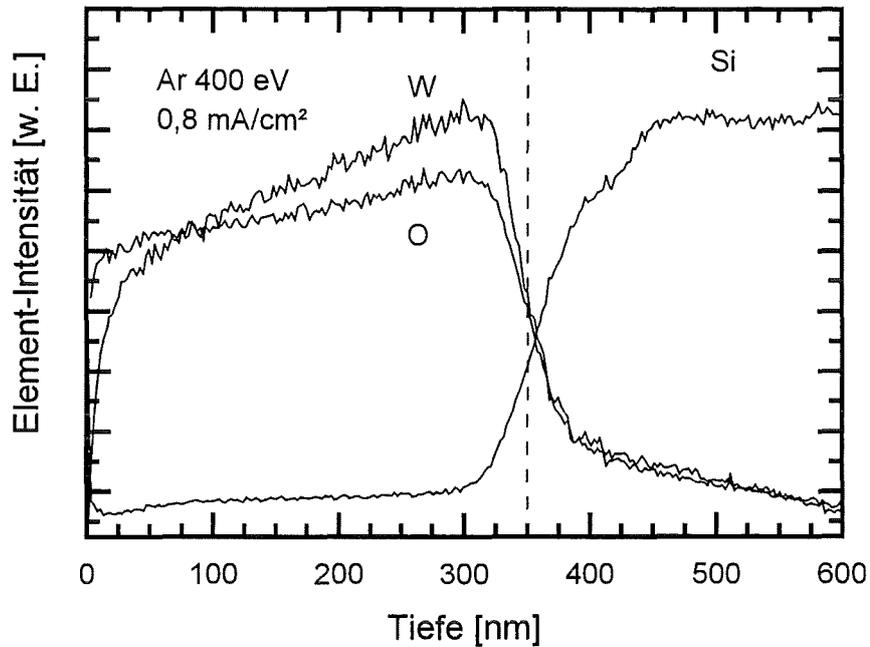


Abbildung 22: SNMS-Tiefenprofil eines kompakten WO₃-Sensorfelds mit Platinelektroden auf einem Substrat aus einem Si/SiO₂-Wafer. Die Dicke der WO₃-Schicht betrug etwa 350 nm. Eine Übergangsbreite von etwa 75 nm zeigt einen unscharfen Schichtwechsel an.

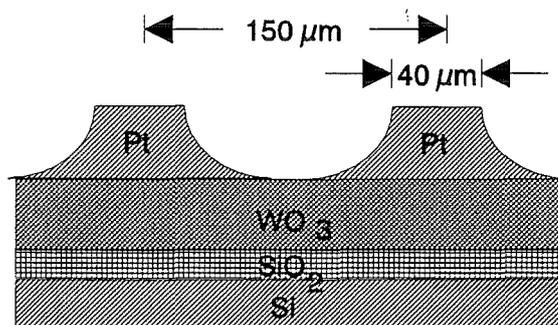


Abbildung 23: Nicht maßstabgetreue Skizze des Querschnitts eines WO₃-Sensorfelds mit Platinelektroden auf einem Si/SiO₂-Wafer

Ausgangswerts abfiel. Die Dicke der WO_3 -Schicht betrug 350 nm bei einer Übergangsbreite von etwa 75 nm. Das Vorhandensein eines deutlichen Übergangs ist ein Hinweis auf eine deckende Schicht. Anhand kompakter WO_3 -Schichten auf Quarzglassubstraten wurden unter den gleichen experimentellen Bedingungen Übergangsbreiten unter 10 nm gefunden. Diese Schichten zeigten also einen im Rahmen der Tiefenauflösung scharfen Übergang. Unter Berücksichtigung der großen Übergangsbreite erhält man die gleiche Dicke kompakter WO_3 -Schichten wie in Abschnitt 4.1.2.

4.3 Untersuchungen der Oxidationszustände mit XPS

4.3.1 Vergleich kompakter und granularer Sensoren

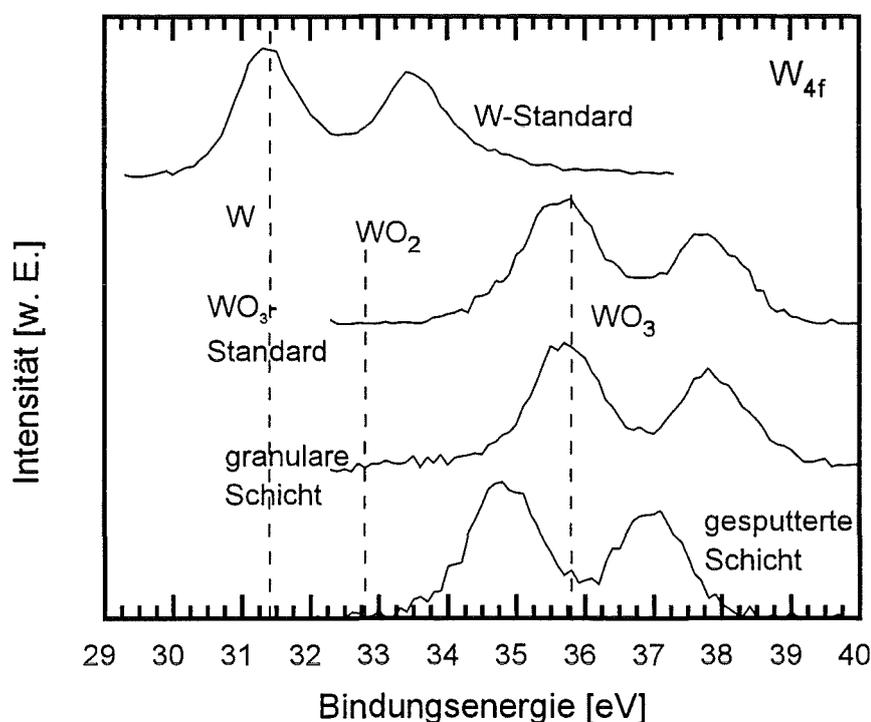


Abbildung 24: Vergleich der W 4f-Peaks je eines gesputterter kompakter und granularer Sensors mit metallischem Wolfram und WO_3 -Pulver. Die gestrichelten Linien zeigen Literaturwerte der Bindungsenergie des W $4f_{7/2}$ -Peaks von metallischem Wolfram, WO_2 und WO_3 [31, 55–60]. Die Energieskalen sind auf eine Bindungsenergie des C 1s-Peaks von 284,8 eV normiert.

Zur Bestimmung des Oxidationszustands des Wolframoxids von kompakten und granularen Sensoren wurden diese mit XPS untersucht und mit Standardproben aus Wolframblech (Reinheit 99,95 %, GOODFELLOW) und aus WO_3 -Pulver (Reinheit 99,5 %, RIEDEL-DE-HAËN) verglichen. Die granularen Schichten waren auf Quarzglasplättchen, die kompakten auf Wafern mit einer Isolationschicht aus SiO_2 aufgebracht. In töpfförmigen Probenhaltern aus Niob

Probe	Bindungsenergie W 4f _{7/2} [eV]	Halbwertsbreite [eV]
metall. Wolfram	31,4 ± 0,0	1,4
WO ₃ -Standard	35,6 ± 0,2	1,3
plan. Sensoren	34,7 ± 0,2	1,1
gran. Sensoren	35,4 ± 0,3	1,2
Literaturwerte [31, 55–60]		
metall. W	31,4	
WO ₂	32,8	
WO ₃	35,8	

Tabelle 3: Bindungsenergien der W 4f_{7/2}-Peaks kompakter und granularer Sensoren im Vergleich mit metallischem Wolfram, WO₃-Standards und Literaturwerten

(Durchmesser 7 mm) wurden die etwa 2 mm dicken deckenden Schichten aus pulverförmigen WO₃-Standardproben gemessen. Von jedem Probentyp wurden jeweils mindestens drei verschiedene Exemplare untersucht. Bei Lagerung in Umgebungsluft sind Verunreinigungen der Proben mit organischen Kontaminationen und Feuchteanlagerungen unvermeidbar. Die Proben wurden deshalb vor der Untersuchung wie in Abschnitt 3.5.2 beschrieben gereinigt. Bei allen außer den Proben aus metallischem Wolfram kam es durch elektrisch isolierende Substrate oder die geringe elektrische Leitfähigkeit des WO₃ zu Aufladungen, die eine Verschiebung der Bindungsenergien zur Folge hatten. Zur Eichung der Energieskala wurde wie allgemein üblich das Signal des Kontaminationskohlenstoffs benutzt, dessen C 1s-Peak auf 284,8 eV festgelegt wurde [60].

Abbildung 24 zeigt die Bindungsenergien der W 4f-Peaks beispielhafter kompakter und granularer WO₃-Sensoren, eines WO₃-Standards sowie metallischem Wolframs. Zur Bestimmung von Bindungsenergien wurden Gaußkurven an die Messwerte angepaßt. Rauschen begrenzt die Genauigkeit der Bestimmung der Maxima auf etwa 0,5 eV. Dargestellt sind jeweils das Dublett aus W 4f_{7/2} und W 4f_{5/2}. W 4f_{5/2} wies bei allen untersuchten Proben eine um 2,1 eV höhere Bindungsenergie als W 4f_{7/2} auf. Dies entspricht dem aus der Literatur bekannten Wert [31]. In Abbildung 24 sind zum Vergleich Literaturwerte der Bindungsenergien der W 4f_{7/2}-Peaks von metallischem Wolfram, WO₂ und WO₃ dargestellt. Die mittleren Bindungsenergien und ihre Standardabweichungen, die Halbwertsbreiten sowie die Literaturwerte sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Man erkennt, daß WO₃ von anderen Oxidationsstufen des Wolframs gut zu unterscheiden ist: Die Differenz der Bindungsenergie zwischen WO₂ und WO₃ beträgt gemäß der Literatur 3,0 eV, zwischen metallischem Wolfram und WO₃ 4,4 eV. Diese Differenzen sind deutlich größer als die Meßgenauigkeit von 0,5 eV. Die gemessene W 4f_{7/2}-Bindungsenergie bei metallischem Wolfram von 31,4 eV stimmte mit dem Literaturwert überein. Ebenso stimmte die mittlere

W $4f_{7/2}$ -Bindungsenergie der WO_3 -Standards von $35,6 \pm 0,2$ eV im Rahmen der Meßgenauigkeit mit dem Literaturwert von 35,8 eV überein. Die mittlere W $4f_{7/2}$ -Bindungsenergie der granularen Sensoren von $35,4 \pm 0,3$ eV war gleich der gemessenen mittleren Bindungsenergie der WO_3 -Standards, d. h. die granularen Schichten bestanden an der Oberfläche aus WO_3 . Mit einer mittleren W $4f_{7/2}$ -Bindungsenergie von $34,7 \pm 0,2$ eV waren die W $4f$ -Peaks der kompakten Sensoren um etwa 0,7 eV von der W $4f_{7/2}$ -Bindungsenergie des WO_3 zu metallischem Wolfram hin verschoben, d. h. die kompakten Schichten waren nicht identisch mit WO_3 , sondern wahrscheinlich leicht unterstöchiometrisch. Dieses Ergebnis bezüglich der kompakten Sensoren wurde bei Untersuchungen gleichartig hergestellter Schichten von Bruns an einer anderen XPS-Anlage bestätigt [61].

4.3.2 Analyse nach einer Exposition mit NO_2

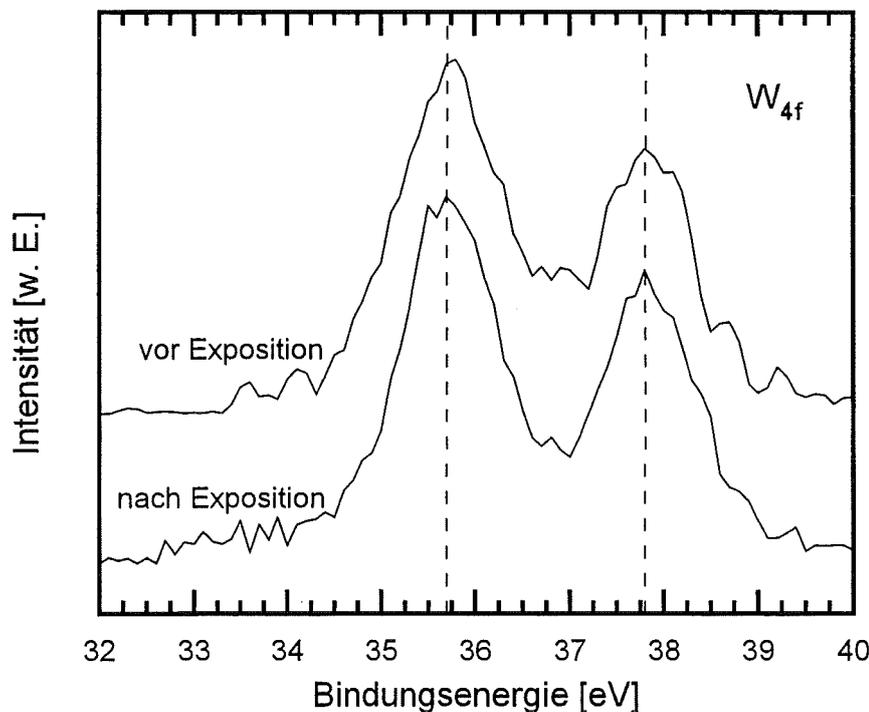


Abbildung 25: Vergleich der W $4f$ -Peaks aus den XPS-Spektren eines granularen WO_3 -Sensors vor und nach Exposition mit NO_2 . Die gestrichelten Linien verdeutlichen die Lagen der Maxima.

NO_2 ist ein höchst reaktives Gas. Es wurde untersucht, ob NO_2 irreversibel an der Oberfläche granulärer WO_3 -Sensorschichten gebunden wird oder die Oberfläche des WO_3 chemisch verändert. Dazu wurden granuläre WO_3 -Sensoren vor und nach einer Exposition mit NO_2 mit XPS untersucht. Die auf Quarzglasplättchen aufbrachten granularen WO_3 -Sensoren wurden erst im Vakuum eine Stunde lang auf 200 °C erhitzt, um Kontaminationen zu entfernen. Nach der

ersten XPS-Untersuchung wurden die Sensoren im Vakuum wieder auf 200 °C erwärmt und eine Stunde NO₂ unter einem Druck von 10⁻³ mbar ausgesetzt. Diese Bedingungen modellierten den Betrieb des Sensors in einer Atmosphäre, die 1 ppm NO₂ enthält. Anschließend erfolgte eine zweite Untersuchung mit XPS.

Bei keinem von vier untersuchten Sensoren wurde vor oder nach der Exposition mit NO₂ mit XPS ein N 1s-Signal beobachtet. Insofern war im Oberflächenbereich Stickstoff höchstens in Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze von etwa 1 % vorhanden. Die Unterschiede der W 4f-Bindungsenergien vor und nach der NO₂-Exposition betrugen maximal 0,4 eV und waren somit kleiner als die Meßgenauigkeit. Es waren somit keine Veränderungen der WO₃-Sensoren durch eine Exposition mit NO₂ nachweisbar. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß an der Oberfläche des WO₃-Sensors befindliches NO₂ oder ein Reaktionsprodukt im Vakuum desorbierte, bevor es nachgewiesen werden konnte.

4.4 Strom-Spannungs-Charakteristik von WO₃-Schichten

Bedingt durch das Meßprinzip wurden bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit der WO₃-Schichten Gleichspannungen wechselnder Höhe von bis zu circa 5 Volt angelegt (vgl. Abschnitt 3.3.3). Im Bereich des Kontaktes des halbleitenden Wolframoxids mit dem metallischen Platin der Zuleitungselektroden könnte sich ein Schottky-Kontakt ausbilden [62], der den Elektronenfluß abhängig von der Polarität behindert. Bei Polung in Sperrichtung tritt ein Elektronenfluß erst oberhalb einer Durchbruchsspannung auf. Da immer zwei Elektroden eingesetzt werden, können zwei entgegengesetzt wirkende Schottky-Kontakte an den Übergängen von Platin zum Metalloxid auftreten. Deshalb wurde die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der WO₃-Schichten von der Höhe und Polarität der Meßspannung untersucht.

Zur Untersuchung der Strom-Spannungs-Kennlinien wurden je zwei granulare und zwei kompakte WO₃-Sensoren mit Platinelektroden in Interdigitalstruktur in den Meßstand eingebaut, wo sie in einer Atmosphäre aus trockener synthetischer Luft auf 225 °C temperiert wurden. Als erdfreie Spannungsquelle dienten Batterien und ein Spannungsteiler, so daß Spannungen zwischen 0 und 18 Volt angelegt werden konnten. Zur Strommessung wurde ein Nanoamperemeter vom Typ KEITHLEY 495A verwendet.

Bei allen vier untersuchten Sensoren wurde bei Spannungen größer einem Volt eine lineare Abhängigkeit des Stroms von der Spannung unabhängig von deren Polarität beobachtet. Die WO₃-Sensoren wiesen somit im bei Leitfähigkeitsmessungen auftretenden Spannungsbereich ohmsches Verhalten auf. Die Steigung der Ausgleichsgeraden ist gleich der elektrischen Leitfähigkeit. Da die zur Kontaktierung der WO₃-Schichten dienenden Platinelektroden symmetrisch angebracht waren, war die Leitfähigkeitsmessung unabhängig von der Polari-

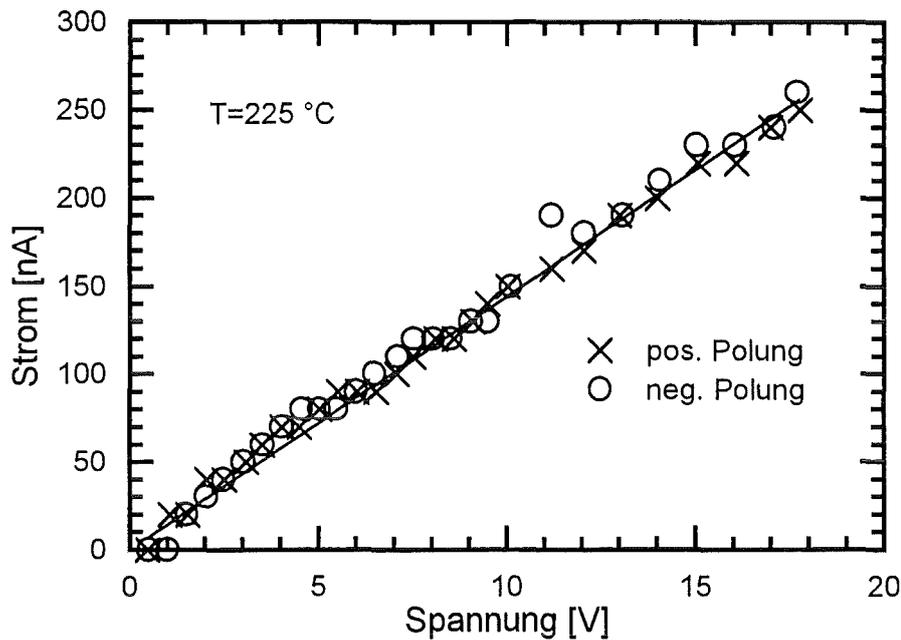
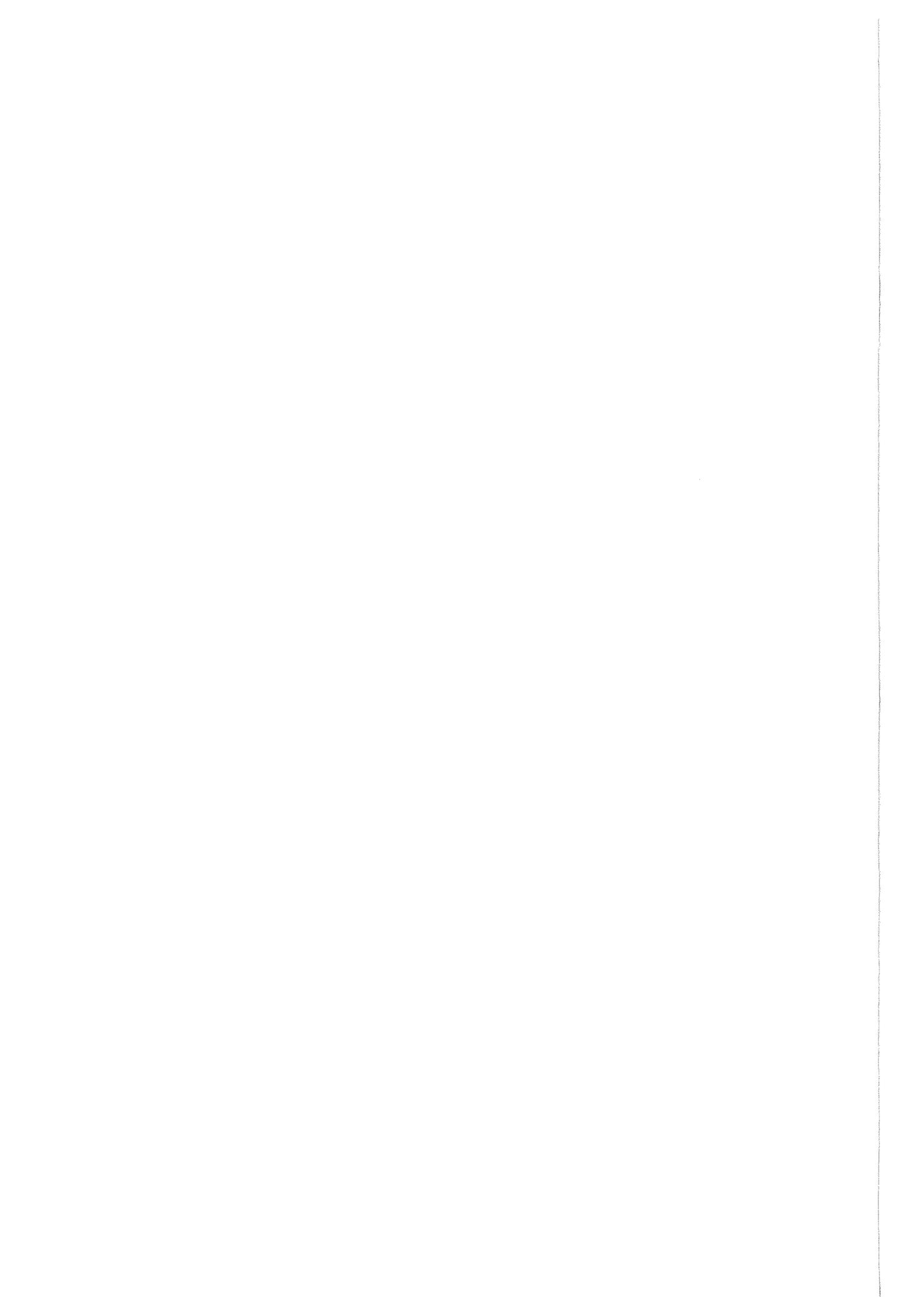


Abbildung 26: Strom-Spannungs-Kennlinie eines kompakten WO_3 -Sensors in einer Atmosphäre aus trockener synthetischer Luft bei 225 °C . Die unterschiedlichen Polungen der Meßspannung sind mit \times und \circ dargestellt. Die Steigung der Ausgleichsgeraden ist gleich der elektrischen Leitfähigkeit von $14,8\text{ nS}$.

tät der Meßspannung. Abbildung 26 zeigt die Strom-Spannungs-Kennlinie eines kompakten WO_3 -Sensors mit Elektroden in Interdigitalstruktur (vgl. Abschnitt 3.1.1), seine elektrische Leitfähigkeit betrug in einer Atmosphäre aus trockener synthetischer Luft bei 225 °C etwa $14,8\text{ nS}$, die spezifische Leitfähigkeit wurde zu $0,22\text{ mS/m}$ abgeschätzt.



5 Sensorische Prüfung von WO_3 -Schichten

5.1 Temperatureinfluß auf das Nachweisverhalten granularer WO_3 -Sensoren

Die Betriebstemperatur eines WO_3 -Sensors beeinflusst neben den Eigenschaften des Halbleiters auch Oberflächenreaktionen und Adsorptionsgleichgewichte. Einerseits wird eine möglichst große Änderung der elektrischen Leitfähigkeit gewünscht, andererseits kann bei Gasgemischen durch Variation der Betriebstemperatur die Selektivität beeinflusst werden. Voraussetzung ist die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Detektion der selektiv nachzuweisenden Gase.

5.1.1 Temperaturabhängigkeit der Sensorsignale bezüglich NO_2 und Propan

5.1.1.1 Temperaturabhängigkeit der Sensorsignale bezüglich NO_2

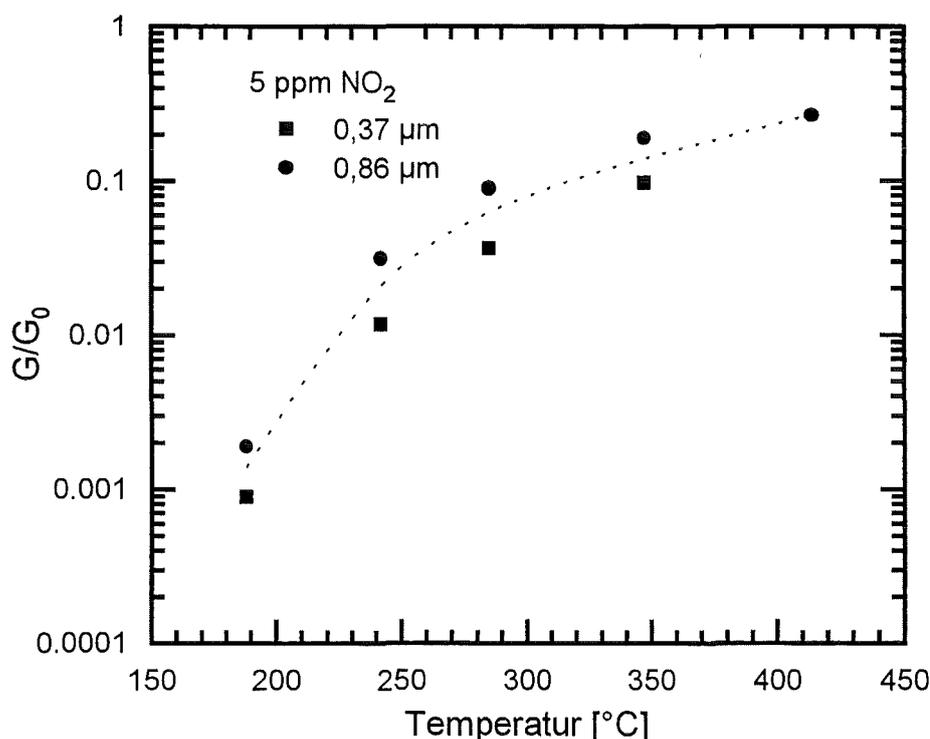


Abbildung 27: Relative Leitfähigkeiten zweier granularer WO_3 -Sensoren bezüglich 5 ppm NO_2 in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Sensoren werden durch ihre mittleren Partikelgrößen von 0,37 und 0,86 μm charakterisiert. Die gestrichelte Linie dient zur Verdeutlichung.

Mit zwei granularen WO_3 -Sensoren, deren mittlere Partikelgrößen 0,37 und 0,86 μm betragen, wurde die Temperaturabhängigkeit des Sensorsignals für NO_2 im Bereich von 190 bis 400 $^{\circ}\text{C}$ untersucht. Die Konzentration betrug immer

5 ppm. Abbildung 27 zeigt die als Signale dienenden relativen Leitfähigkeiten beider untersuchter WO₃-Sensoren über der Temperatur. Die Leitfähigkeit der Sensoren nahm im untersuchten Temperaturbereich bei Exposition mit NO₂ immer ab, die als Signale dienenden relativen Leitfähigkeiten waren somit immer kleiner 1. Bei einer Temperatur von 190 °C betrug der Mittelwert beider Signale $1,4 \cdot 10^{-3}$, was einer Abnahme der Leitfähigkeit um den Faktor 714 entspricht, bei 410 °C nahm die Leitfähigkeit nur noch um einen Faktor von 3,7 ab, das entsprechende Signal betrug 0,27. Bei niedrigen Temperaturen weisen WO₃-Sensoren somit eine hohe Empfindlichkeit für NO₂ auf. Diese Beobachtung wurde auch von Akiyama et al. [16, 17] gemacht. Beim granularen WO₃-Sensor mit einer mittleren Partikelgröße von 0,37 µm fällt die relative Zunahme der Leitfähigkeit immer etwa doppelt so groß aus wie beim Sensor mit einer mittleren Partikelgröße von 0,86 µm. Jedoch zeigen beide Sensoren die gleiche Temperaturabhängigkeit des Signals.

Die relativen Leitfähigkeiten zeigten im untersuchten Temperaturbereich von 180 bis 400 °C keine Extrema, sondern die Leitfähigkeit wurde umso mehr verringert, je niedriger die Temperatur war. Das weist darauf hin, daß für die Detektion von NO₂ hauptsächlich Adsorptionsprozesse verantwortlich sind, die bei niedrigen Temperaturen ausgeprägter als bei hohen ablaufen. Dies und die Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit entsprechen der in Abschnitt 2.1 wiedergegebenen Beschreibung des Detektionsmechanismus von NO₂.

5.1.1.2 Temperaturabhängigkeit der Sensorsignale bezüglich Propan

Die Temperaturabhängigkeit des Sensorsignals für Propan wurde im Bereich von 210 bis 510 °C an zwei weiteren granularen WO₃-Sensoren (mittlere Partikelgrößen: 0,22 und 0,37 µm) untersucht. Abbildung 28 zeigt die als Signale dienenden relativen Leitfähigkeiten der beiden untersuchten granularen WO₃-Sensoren für 170 ppm Propan. Zum Vergleich ist die aus Abbildung 27 bekannte Temperaturabhängigkeit der Detektion von 5 ppm NO₂ nochmals gezeigt. Der Übersichtlichkeit halber ist dabei der Kehrwert der relativen Leitfähigkeit aufgetragen. Das ist der Faktor, um den die Leitfähigkeit bei Exposition mit NO₂ abnimmt.

Eine Exposition der WO₃-Sensoren mit Propan bewirkte im untersuchten Temperaturbereich immer eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit. Die Temperaturabhängigkeit der Propan-Signale wies im Bereich zwischen 350 und 400 °C ein Maximum auf. Die mittleren Signale der beiden untersuchten WO₃-Sensoren für 170 ppm Propan bei 210, 370 und 510 °C betrug 2,2, 39 bzw. 12. Es zeigt sich keine eindeutige Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Partikelgröße.

Gemäß den Ausführungen in Abschnitt 2.1 zur Detektion oxidierbarer Gase wie Propan erfolgen gleichzeitig Adsorptions- und Reaktionsprozesse [25, 63]. Aus der Literatur [64] ist bekannt, daß Methan an der Oberfläche eines Metal-

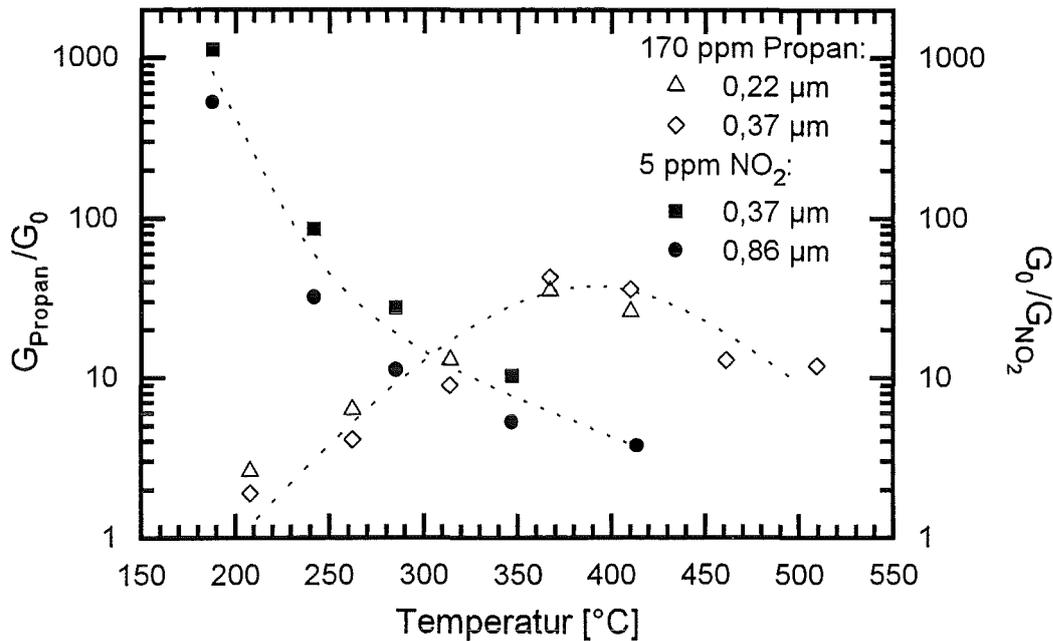


Abbildung 28: Temperaturabhängigkeit der als Signale dienenden relativen Leitfähigkeiten zweier granularer WO_3 -Sensoren (mittlere Partikelgrößen: 0,22 und 0,37 μm) für 170 ppm Propan im Vergleich mit den Kehrwerten der relativen Leitfähigkeiten für 5 ppm NO_2 bei zwei weiteren granularen WO_3 -Sensoren (siehe Abbildung 27). Die Sensoren werden durch ihre mittleren Partikelgrößen charakterisiert. Die gestrichelten Linien dienen zur Verdeutlichung.

loxides mit Sauerstoff reagiert und nach mehreren Zwischenschritten kann CO_2 entstehen. Der Gleichgewichtsbedeckungsgrad der Sensoroberfläche mit Gasmolekülen nimmt mit steigender Temperatur aufgrund zunehmender Desorption ab. Sie steht in Konkurrenz zur Reaktion. Insofern erwartet man ein Maximum. Die Detektion von NO_2 zeigte eine mit steigender Temperatur monoton abnehmende Empfindlichkeit. Dies ist ein weiterer Hinweis auf den in Abschnitt 2.1 dargestellten Nachweismechanismus für NO_2 , der keine Reaktionen des NO_2 voraussetzt.

5.1.1.3 Temperaturabhängigkeit der Signale für Propan und NO_2 von SnO_2 -Sensoren

Zinndioxid SnO_2 ist ein halbleitendes Metalloxid, das schon sehr lange für Gasensoren verwendet wird [65, 66]. Um die Vorteile von WO_3 -Sensoren aufzuzeigen, wurden die Temperaturabhängigkeiten der relativen Leitfähigkeit für NO_2 und Propan im Bereich von 220 bis 470 °C an vier kompakten SnO_2 -Sensoren untersucht. In Abschnitt 5.2.1 wird gezeigt, daß neben granularen auch kompakte WO_3 -Sensoren Selektivität für NO_2 aufweisen können. Lediglich die absoluten Empfindlichkeiten werden durch die Morphologie beeinflusst. Es erscheint somit sinnvoll, das Detektionsverhalten kompakter SnO_2 -Sensoren mit

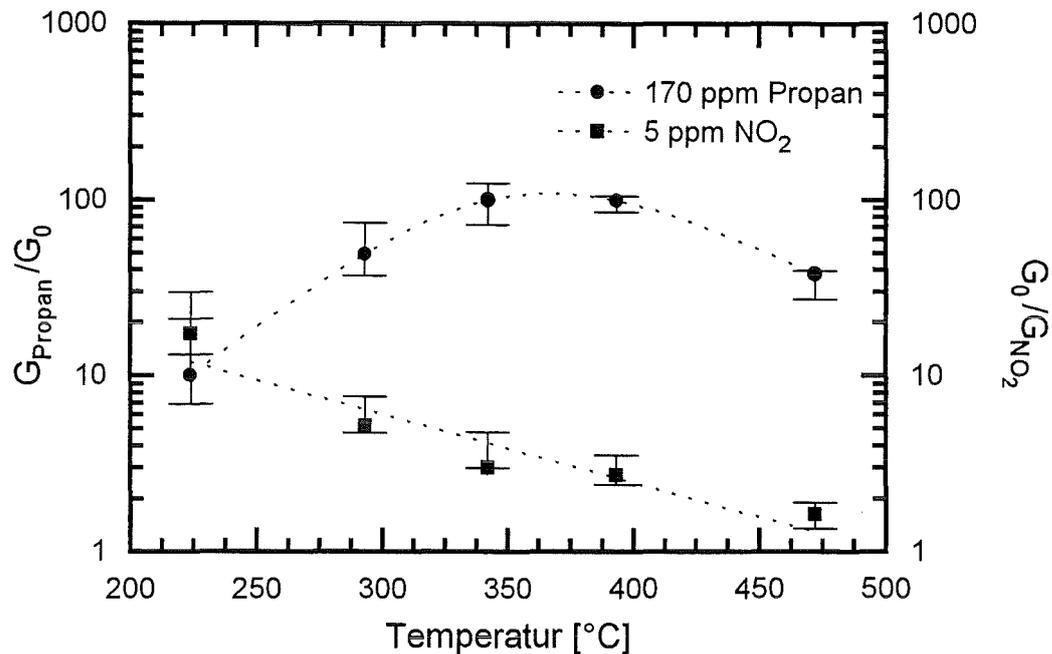


Abbildung 29: Temperaturabhängigkeit der Mediane der relativen Leitfähigkeiten von vier kompakten SnO₂-Sensoren für 170 ppm Propan im Vergleich mit den Medianen der Kehrwerte von relativen Leitfähigkeiten für 5 ppm NO₂. Die maximalen und minimalen relativen Leitfähigkeiten der vier Sensoren werden durch Balken dargestellt. Die gestrichelten Linien dienen zur Verdeutlichung.

Temperatur	220 °C	340 °C	470 °C
5 ppm NO ₂	0,059	0,33	0,59
170 ppm Propan	10,2	99,6	38,1

Tabelle 4: Mediane der Signale von vier kompakten SnO₂-Sensoren für 5 ppm NO₂ und 170 ppm Propan bei verschiedenen Betriebstemperaturen (vgl. Abbildung 29)

dem granularer WO₃-Sensoren zu vergleichen.

Ebenso wie WO₃ zeigten die Leitfähigkeiten der SnO₂-Sensoren bei Exposition mit Propan eine Zunahme und mit NO₂ eine Abnahme. Abbildung 29 zeigt die Mediane aus den Signalen der untersuchten Sensoren für 170 ppm Propan sowie die Mediane der Kehrwerte der Signale für 5 ppm NO₂.

Die Empfindlichkeit für Propan hatte wie bei granularen WO₃-Sensoren bei 350 bis 400 °C ein Maximum, die NO₂-Signale nahmen mit der Temperatur gleichfalls monoton zu. Tabelle 4 zeigt die Mediane der Signale aus den untersuchten SnO₂-Sensoren. Bei Temperaturen um 220 °C waren die SnO₂-Sensoren für Propan und NO₂ etwa gleich empfindlich, wohingegen bei Temperaturen um 350 °C die Propan-Empfindlichkeit um ein Vielfaches größer als die für NO₂ war.

Granulare WO_3 - und kompakte SnO_2 -Sensoren weisen beide um 350 bis 400 °C maximale Empfindlichkeit für Propan auf. Dies ist ein Hinweis, daß Propan bei beiden Materialien in gleicher Weise durch an der Sensoroberfläche adsorbierten Sauerstoff oxidiert wird. Die größere Empfindlichkeit der SnO_2 -Sensoren für Propan könnte aus einem größeren Gleichgewichtsbedeckungsgrad mit Gasmolekülen resultieren, so daß auf der Oberfläche von SnO_2 mehr Sauerstoffionen als bei WO_3 zur Oxidation brennbarer Gase zur Verfügung stehen. Gleichzeitig würden durch die hohe Bedeckung mit Sauerstoffionen nur noch wenige Adsorptionsplätze für NO_2 zur Verfügung stehen und somit eine gegenüber WO_3 -Sensoren verringerte NO_2 -Empfindlichkeit resultieren.

5.1.1.4 Diskussion der Selektivität bezüglich NO_2 und Propan von WO_3 - und SnO_2 -Sensoren

Es wurde gezeigt, daß Sensoren auf der Basis von SnO_2 im Temperaturbereich von 200 bis 400 °C höhere Empfindlichkeiten für Propan als WO_3 -Sensoren aufweisen. Umgekehrt zeigten WO_3 -Sensoren größere Leitfähigkeitsänderungen als SnO_2 -Sensoren bei Exposition mit NO_2 . SnO_2 -Sensoren waren somit für die Detektion von Propan besser geeignet, während WO_3 -Sensoren empfindlicher für NO_2 waren. WO_3 -Sensoren lassen bei niedrigen Temperaturen bei der Detektion von NO_2 einen nur geringen Störeinfluß durch organische Gase erwarten. Vermutlich adsorbieren NO_2 -Moleküle stärker auf WO_3 als auf SnO_2 .

Die unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten des Nachweisverhaltens für NO_2 und Propan könnten bei Gasgemischen eine simultane Bestimmung der NO_2 - und Propan-Konzentrationen ermöglichen. Dazu müßten mindestens zwei Sensoren verwendet werden, die bei unterschiedlichen Temperaturen betrieben werden. Alternativ könnte ein Sensor abwechselnd bei zwei Temperaturen betrieben werden. Im Gegensatz zu Zinndioxid reicht jedoch zur Detektion von NO_2 ein WO_3 -Sensor, der bei niedriger Temperatur selektiv für NO_2 ist.

5.1.2 Temperaturabhängigkeit des Nachweisverhaltens bezüglich Kohlenmonoxid und Ethanol

WO_3 -Sensoren weisen zwar eine hohe Empfindlichkeit für NO_2 auf. Bei Verbrennungsprozessen, dem Ursprung von NO_2 , entsteht immer auch Kohlenmonoxid. Bei SnO_2 -Sensoren bestehen oft große Empfindlichkeiten für Alkohole. Man kann erwarten, daß Ethanol als ein Vertreter der Alkohole als Modellgas für größtmöglichen Störeinfluß dienen kann. Deshalb wurde der Einfluß von Kohlenmonoxid und Ethanol an drei granularen WO_3 -Sensoren bei Temperaturen zwischen 240 °C und 480 °C untersucht. Die mittleren Partikelgrößen der WO_3 -Sensoren betragen jeweils 0,37 μm .

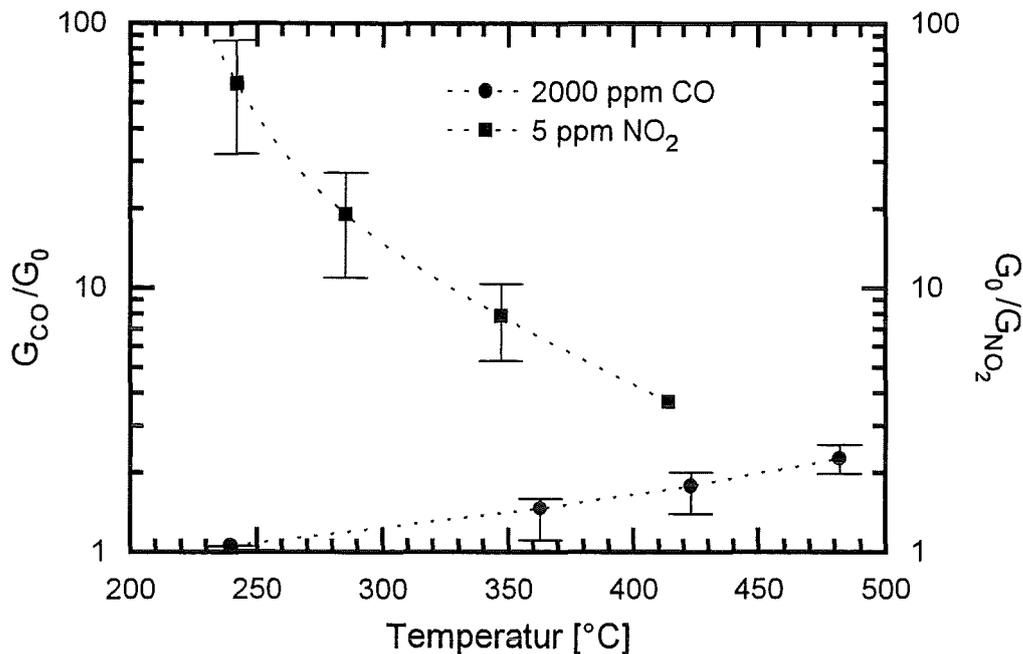


Abbildung 30: Temperaturabhängigkeit des Medians der als Signal dienenden relativen Leitfähigkeit für 2000 ppm Kohlenmonoxid von drei granularen WO₃-Sensoren im Vergleich mit dem Kehrwert der mittleren relativen Leitfähigkeit für 5 ppm NO₂ (vgl. Abschnitt 5.1.1). Maximale und minimale relative Leitfähigkeit werden durch Balken markiert. Die gestrichelten Linien dienen zur Verdeutlichung.

5.1.2.1 Temperaturabhängigkeit des Sensorsignals bezüglich Kohlenmonoxid

Die WO₃-Sensoren zeigten ein Zunahme der Leitfähigkeit bei Exposition mit Kohlenmonoxid, jedoch war die Änderung der Leitfähigkeit gering. Die Mediane aus den als Signale dienenden relativen Leitfähigkeiten der untersuchten WO₃-Sensoren lagen im untersuchten Temperaturbereich von 240 °C bis 480 °C zwischen 1,1 und 2,3 für jeweils 2000 ppm Kohlenmonoxid. Die Signale nahmen mit der Temperatur monoton zu. Es wurde kein Maximum der Empfindlichkeit beobachtet. Abbildung 30 enthält die Mediane der relativen Leitfähigkeiten dreier granulärer WO₃-Sensoren über der Temperatur im Vergleich mit den in Abschnitt 5.1.1 vorgestellten Kehrwerten der mittleren relativen Leitfähigkeiten für 5 ppm NO₂. Man erkennt, daß Kohlenmonoxid bei der Detektion von NO₂ nur einen sehr kleinen Störeinfluß ausüben würde.

Kohlenmonoxid CO reagiert mit an der Oberfläche der Metalloxid-Sensoren adsorbierten Sauerstoffionen zu CO₂ [25]. Bei der Oxidation werden die zur Ionisation des Sauerstoffs benötigten Elektronen wieder in das Leitungsband des Metalloxid abgegeben und erhöhen die elektrische Leitfähigkeit. Die geringere Empfindlichkeit von WO₃-Sensoren für Kohlenmonoxid im Vergleich zu Propan resultiert aus dem Sachverhalt, daß in zur Oxidation von Kohlenmonoxid nur

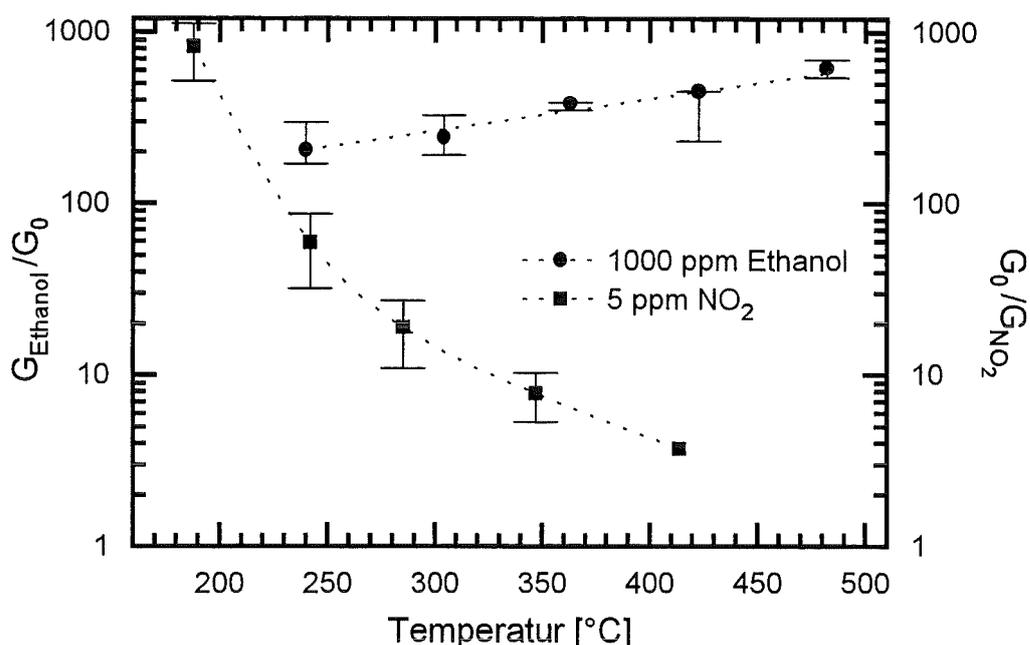


Abbildung 31: Temperaturabhängigkeit des Medians der als Signal dienenden relativen Leitfähigkeit für 1000 ppm Ethanol dreier granularer WO_3 -Sensoren im Vergleich mit dem Kehrwert der mittleren relativen Leitfähigkeit für 5 ppm NO_2 (vgl. Abschnitt 5.1.1). Maximale und minimale relative Leitfähigkeit werden durch Balken markiert. Die gestrichelten Linien dienen zur Verdeutlichung.

ein einziges Sauerstoffion benötigt wird, wohingegen ein Propan-Molekül aus mehreren oxidierbaren C-H-Gruppen besteht.

5.1.2.2 Temperaturabhängigkeit des Sensorsignals bezüglich Ethanol

Im untersuchten Temperaturbereich von 240 °C bis 480 °C bewirkte Ethanol bei den gleichen WO_3 -Sensoren wie in Abschnitt 5.1.2.1 eine um Faktoren von größenordnungsmäßig 300 größere Signale als Kohlenmonoxid. Die als Signale dienenden relativen Leitfähigkeiten nahmen monoton mit der Temperatur zu, ohne ein Maximum zu erreichen. Bei einer Konzentration von 1000 ppm betragen die Mediane der Signale der untersuchten WO_3 -Sensoren zwischen 205 und 620 bei Temperaturen von 240 °C bzw. 480 °C. Abbildung 31 enthält die Mediane der relativen Leitfähigkeiten über der Temperatur im Vergleich mit den in Abschnitt 5.1.1 vorgestellten Kehrwerten der mittleren relativen Leitfähigkeiten für 5 ppm NO_2 . Man erkennt, daß die Mediane der Signale für 1000 ppm Ethanol sehr groß waren. Insofern ist bereits bei niedrigen Temperaturen ein großer Störeinfluß auf die Detektion von NO_2 zu erwarten, wenn Ethanol gleichzeitig auftritt.

Aus der Literatur [67] ist bekannt, daß Alkohole wie Ethanol an der Oberfläche des Metalloxids hauptsächlich zu CO_2 und H_2O reagieren. Im untersuchten

Temperaturbereich zwischen 240 und 480 °C wurden keine Extrema der Empfindlichkeiten für Kohlenmonoxid und Ethanol beobachtet. Höhere Temperaturen lies die Halterung der Sensoren nicht zu. Die maximalen Empfindlichkeiten werden vermutlich bei noch höheren Temperaturen zu beobachten sein, wohingegen die Empfindlichkeit für Propan bei 350 bis 400 °C maximal ist. Eine Erklärung könnte eine geringere Aktivierungsenergie der zur Detektion von Propan nötigen Reaktionen sein.

5.1.2.3 Temperaturabhängigkeit der Ansprech- und Abklingzeiten bezüglich Ethanol

Bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Signale granularer WO_3 -Sensoren für NO_2 und Propan war das Gasmischsystem noch nicht auf kürzest mögliche Ansprechzeiten optimiert. Wahrscheinlich zeigen granulare WO_3 -Sensoren für Ethanol ähnliche Temperaturabhängigkeiten der Ansprechzeiten wie für Propan und NO_2 .

Der Einfluß einer Betriebstemperatur zwischen 240 und 480 °C auf die Ansprechzeiten ist in Abbildung 32 am Beispiel von Ethanol in einer Konzentration von 10 bzw. 1000 ppm gezeigt. Dargestellt sind die Mediane, Maxima und Minima der Ansprechzeiten der drei untersuchten granularen WO_3 -Sensoren. Bei einer Ethanol-Konzentration von 10 ppm betragen die mittleren Ansprechzei-

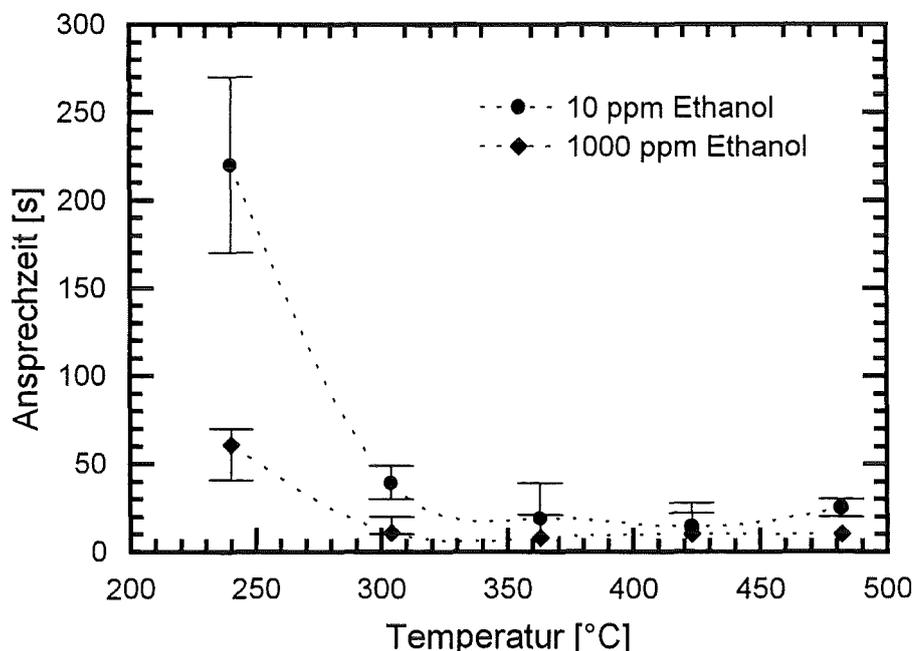


Abbildung 32: Temperaturabhängigkeit der Mediane von Ansprechzeiten dreier granularer WO_3 -Sensoren bezüglich Ethanol in Konzentrationen von 10 und 1000 ppm. Maximale und minimale Ansprechzeiten werden durch Balken markiert. Die gestrichelten Linien dienen zur Verdeutlichung.

ten 220 Sekunden bei 240 °C, 40 Sekunden bei 300 °C und etwa 20 Sekunden oberhalb 350 °C. Die mittleren Ansprechzeiten für 1000 ppm Ethanol waren ab 300 °C jeweils nicht länger als die kürzest meßbare Ansprechzeit von 10 Sekunden, bei 240 °C betrug die Ansprechzeit im Mittel 60 Sekunden.

Daraus folgt, daß Erhöhungen der Temperatur oder der Ethanol-Konzentration verkürzte Ansprechzeiten bewirken. Durch vergrößerte Temperaturen erwartet man einen schnelleren Ablauf von Reaktionen. Für zeitkritische Anwendungen empfehlen sich Temperaturen oberhalb 300 °C, da dort die Ansprechzeiten selbst bei kleinen Konzentrationen meist kürzer als 30 Sekunden waren. Bei 240 °C wurden jedoch verlängerte Ansprechzeiten beobachtet.

Es konnte keine Temperaturabhängigkeit der Abklingzeiten nachgewiesen werden. Ihr Median aus allen drei untersuchten Sensoren und allen Temperaturen betrug bei 10 ppm Ethanol 13 Minuten \pm 50 % und bei 1000 ppm 14 Minuten \pm 25 %. Man erkennt, daß die Abklingzeiten mit der Gaskonzentration zunehmen. Je höher die Gaskonzentration, desto mehr Reaktionsprodukte dieses Gases müssen anschließend von der Sensoroberfläche desorbieren.

5.2 Kompakte WO_3 -Sensoren

5.2.1 Abhängigkeit der Signale kompakter WO_3 -Sensoren von der Konzentration

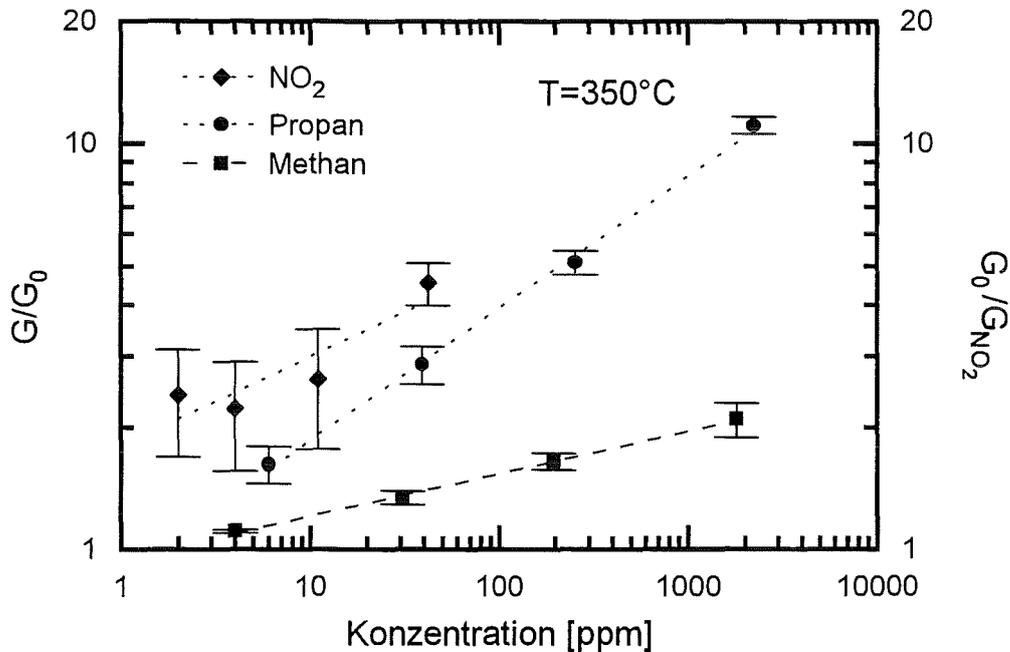


Abbildung 33: Kalibrierkurven zweier kompakter WO_3 -Sensoren bei 350 °C für NO_2 , Propan und Methan. Die Punkte verdeutlichen die mittleren relativen Leitfähigkeiten der Sensoren. Die Balken markieren die Maxima und Minima. Die Linien stellen Ausgleichskurven dar (Details siehe Text).

Die Konzentrationsabhängigkeiten der Signale kompakter WO_3 -Sensoren bezüglich NO_2 und Propan wurden jeweils bei Temperaturen von 350 °C und 225 °C sowie bezüglich Methan bei 350 °C untersucht. Die Sensoren waren bei der Herstellung 16 Stunden lang bei 600 °C getempert worden. Abbildung 33 zeigt die Signale bei 350 °C. Es sind die Mittelwerte, Maxima und Minima der relativen Leitfähigkeiten zweier Sensoren sowie Ausgleichskurven (vgl. Tabelle 5) dargestellt. Die mittleren relativen Leitfähigkeiten betragen zwischen 0,46 bei 2 ppm NO_2 und 0,22 bei 42 ppm. Die mittleren Signale für Propan betragen 1,62 bis 11,1 zwischen 6 und 2200 ppm. Die Kehrwerte der NO_2 -Signale waren somit etwa um einen Faktor 2 größer als die Propan-Signale bei der entsprechenden Konzentration. Für Methan-Konzentrationen von 4 bis 1800 ppm zeigten die Sensoren mittlere Signale von 1,11 bis 2,09. Die im Vergleich zu Methan größere Empfindlichkeit für Propan bestätigt die aus der Literatur bekannte Beobachtung [68], daß die Empfindlichkeit mit der Zahl der Kohlenstoff-Atome in den nachzuweisenden Gasmolekülen zunimmt.

Abbildung 34 zeigt die Signale eines kompakten WO_3 -Sensors für NO_2 und Propan bei einer Temperatur von 225 °C. Ebenso sind Ausgleichskurven (vgl.

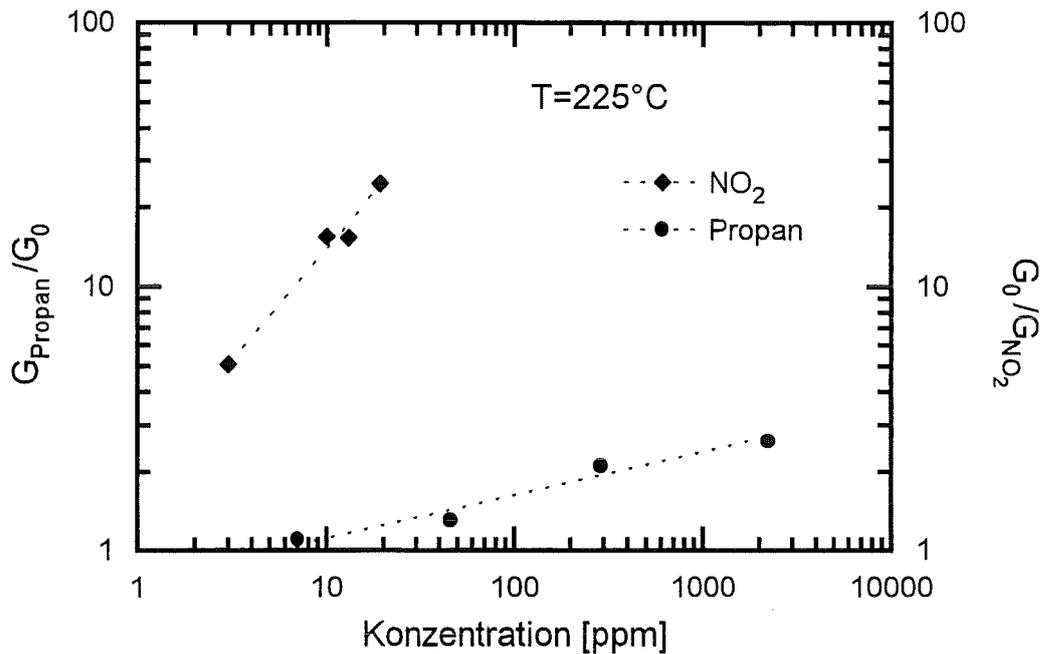


Abbildung 34: Kalibrierkurven eines kompakten WO₃-Sensors bei 225 °C für NO₂ und Propan. Die Linien stellen Ausgleichskurven dar (Details siehe Text).

	NO ₂	Propan	Methan
225 °C	$S = 0,5 \cdot c^{-0,83}$	$S = 0,8 \cdot c^{0,16}$	
350 °C	$S = 0,6 \cdot c^{-0,24}$	$S = 0,9 \cdot c^{0,32}$	$S = 1,0 \cdot c^{0,10}$

Tabelle 5: Parameter der in den Abbildungen 33 und 34 dargestellten Ausgleichskurven. An den Mittelwert der relativen Leitfähigkeit S in Abhängigkeit von der Konzentration c wird eine Funktion $S = f \cdot c^\alpha$ angepaßt.

Tabelle 5) eingezeichnet. Die Signale für 3 bzw. 20 ppm NO₂ betragen 0,20 und 0,041. Dies entsprach einer Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit um Faktor 5 bzw. 24. Zwischen 7 und 2200 ppm Propan betragen die Signale zwischen 1,06 und 2,63. Bei beiden untersuchten Temperaturen betrug die mittlere Rauschamplitude der relativen Leitfähigkeit immer weniger als $1 \cdot 10^{-2}$, so daß für alle betrachteten Gase mit dem in Abschnitt 2.2.2 beschriebenen Verfahren Nachweisgrenzen von jeweils deutlich unter 1 ppm zu extrapolieren waren.

Das Nachweisverhalten der kompakten WO₃-Sensoren zeigte eine Temperaturabhängigkeit die mit der granularer WO₃-Sensoren übereinstimmt (vgl. Abschnitt 5.1.1): eine große Empfindlichkeit und Selektivität für NO₂ bei niedriger Temperatur, bei 350 °C eine erhöhte Empfindlichkeit für Propan, jedoch immer noch Empfindlichkeit für NO₂. In Abschnitt 5.1.1.2 wurde bereits eine Erklärung für die Temperaturabhängigkeiten der Gasempfindlichkeiten angegeben.

	NO ₂	Propan	Methan
225 °C	350 s (10 min)	240 s (10 min)	
350 °C	160 s (8 min)	33 s (5 min)	51 s (6 min)

Tabelle 6: Mediane der Ansprechzeiten kompakter WO₃-Sensoren bezüglich NO₂, Propan und Methan gemittelt über Sensoren und Konzentrationen. Die eingeklammerten Werte sind die Mediane der Abklingzeiten. Bei 350 °C wurden zwei Sensoren und bei 225 °C ein Sensor untersucht.

Bei beiden untersuchten Temperaturen wurden die Abhängigkeiten der Mediane der relativen Leitfähigkeit S von der Konzentration c an Funktionen $S = f \cdot c^\alpha$ angepaßt, um die Steigungen der Kalibrierkurven vergleichen zu können. Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse. Der Exponent α bezüglich der Detektion von NO₂ beträgt bei 225 °C mehr als das Dreifache gegenüber dem Wert bei 350 °C. Umgekehrt hat der Exponent α bezüglich der Detektion von Propan bei 350 °C den doppelten Wert gegenüber 225 °C. Bei den Gasen NO₂ und Propan steigt der Betrag des Exponenten α und somit die Steigung der Kalibrierkurve zunehmender Empfindlichkeit.

Die Ansprech- und Abklingzeiten sind in Tabelle 6 aufgeführt. Die Ansprechzeiten liegen höchstens im Bereich weniger Minuten, so daß die kompakten WO₃-Sensoren für Anwendungen wie Langzeitüberwachungen geeignet erscheinen. Man erkennt, daß eine Erhöhung der Temperatur die Ansprech- und Abklingzeiten verkürzt. Die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten in reiner Atmosphäre betragen bei 225 °C etwa 0,5 mS/m, bei 350 °C 2 bis 3 mS/m.

5.2.2 Diskussion des Nachweisverhaltens bezüglich NO₂

In Abbildung 33 wurde die relative Leitfähigkeit kompakter WO₃-Sensoren bei 350 °C in Abhängigkeit von der NO₂-Konzentration vorgestellt. Tabelle 7 zeigt die relativen Leitfähigkeiten eines dieser WO₃-Sensoren in Abhängigkeit von der NO₂-Konzentration. Auffällig ist, daß im Bereich von 2 bis 11 ppm die Signale im Rahmen der Meßgenauigkeit von der NO₂-Konzentration unabhängig sind. Erst bei einer NO₂-Konzentration von 42 ppm zeigte sich eine deutlich veränderte, kleinere relative Leitfähigkeit. Somit wäre nur eine ungenaue Bestimmung der Konzentration möglich.

Bei der Untersuchung der relativen Leitfähigkeiten wurden die Sensoren ab-

NO ₂	2 ppm	4 ppm	11 ppm	42 ppm
Signal	0,59	0,64	0,57	0,25

Tabelle 7: Die als Signal dienende relative Leitfähigkeit eines kompakten WO₃-Sensors in Abhängigkeit von der NO₂-Konzentration bei 350 °C (vgl. Abbildung 33)

wechselnd reinen und kontaminierten Atmosphären ausgesetzt, wobei die NO_2 -Konzentration schrittweise erhöht wurde. Dies sollte bewirken, daß eventuell von Oberflächen der Apparatur desorbierendes NO_2 mit großer Sicherheit keine Erhöhung der Konzentration bewirken konnte. Es wurde keine Drift der elektrischen Leitfähigkeit während der Reinluftphasen beobachtet, die mittleren elektrischen Leitfähigkeiten zweier Reinluftphasen unterschieden sich höchstens um 9 %. Ebenso stellten sich bei Exposition mit NO_2 nach jeweils wenigen Minuten stationäre Leitfähigkeiten ein. Eine fehlerhafte Bestimmung der Leitfähigkeiten in reiner und kontaminierter Atmosphäre scheint somit als Ursache unwahrscheinlich.

Mit den in Abschnitt 4.3.2 dargestellten XPS-Untersuchungen konnte kein Einfluß einer Exposition mit NO_2 auf WO_3 nachgewiesen werden, der die geringe Konzentrationsabhängigkeit der relativen Leitfähigkeit erklären könnte. Diese Untersuchungen konnten jedoch nicht wie sensorische Prüfungen bei Normaldruck und in Anwesenheit von Luft, sondern nur in einem Hochvakuum durchgeführt werden. Es wäre zu prüfen, inwieweit der unerwarteten Abhängigkeit der Signale von der NO_2 -Konzentration Materialeigenschaften des Wolframoxids zugrunde liegen. Der kompakte WO_3 -Sensor zeigte bei 225 °C mindestens doppelt so große relative Zunahmen der Leitfähigkeit bei Exposition mit NO_2 als bei 350 °C. Gleichzeitig zeigt sich bei 225 °C im Gegensatz zu 350 °C eine ausgeprägte Abhängigkeit des Signals von der Konzentration. Möglicherweise verursacht die Gasmischapparatur Schwankungen der Temperatur oder der Strömungsgeschwindigkeiten der Gase an den Oberflächen der Sensoren. Wegen der großen Wärmekapazität des Sensorhalters kann die Regelung Schwankungen der Temperaturen der Sensoren nur langsam ausgleichen. Daraus könnten Leitfähigkeitsänderungen resultieren, die bei geringer Empfindlichkeit für NO_2 eine große Störung der NO_2 -Detektion bewirken könnten.

5.2.3 Einfluß der Herstellungstemperatur

Es wurde untersucht, wie eine Variation der Temperaturbehandlung bei der Herstellung kompakter WO_3 -Sensoren das Nachweisverhalten beeinflusst. Kompakte WO_3 -Sensoren, die bei der Herstellung nicht getempert worden waren, zeigten bei 225 °C keine Gasempfindlichkeiten. Aus Abschnitt 4.1.3 ist bekannt, daß solche WO_3 -Sensoren amorph sind. Eine Messung solcher Schichten oberhalb etwa 315 °C ist nicht möglich, da bei einer solchen Temperatur ein irreversibler Phasentübergang [33] von der amorphen zur kristallinen Phase durchlaufen würde.

Abbildung 35 stellt das Nachweisverhalten zweier kompakter WO_3 -Sensoren, die 16 Stunden bei 400 °C getempert worden waren, bei einer Betriebstemperatur von 350 °C dar. Die Abhängigkeiten der mittleren der relativen Leitfähigkeit S von der Konzentration c wurden an Funktionen $S = f \cdot c^\alpha$ angepaßt, die relativen Leitfähigkeiten und Ausgleichsfunktionen sind in Tabelle 8 dargestellt.

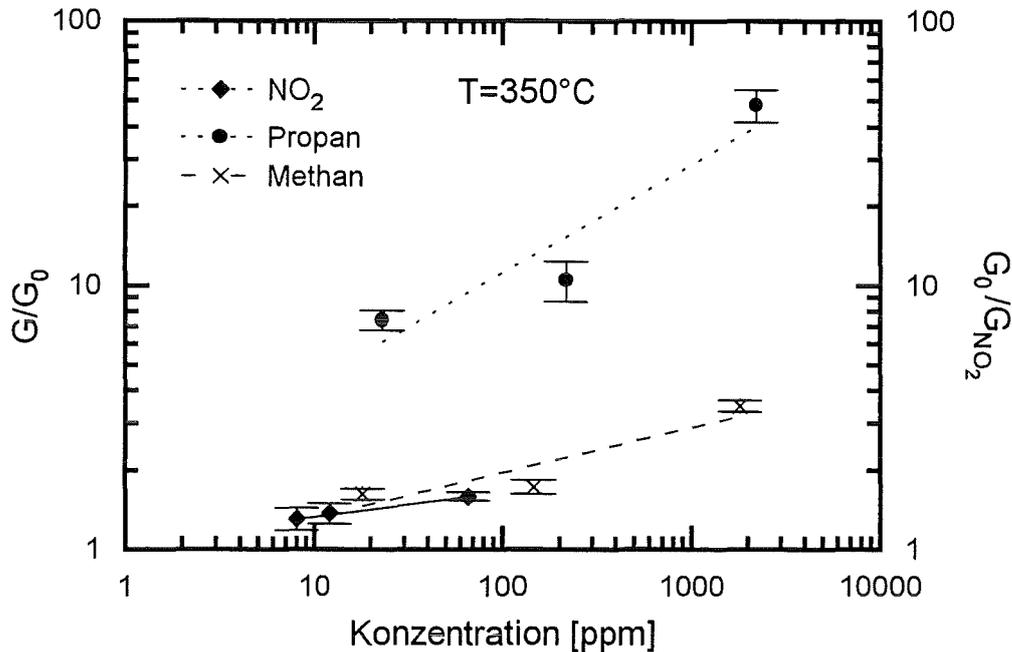


Abbildung 35: Kalibrierkurven zweier kompakter WO₃-Sensoren bei 350 °C für NO₂ und Propan. Die Sensoren wurden nach der Herstellung bei 400 °C behandelt. Die Punkte markieren die mittleren relativen Leitfähigkeiten der Sensoren. Die Balken markieren die Maxima und Minima. Die Linien stellen Ausgleichskurven dar (Details siehe Text).

Gas	Konzentration und Signal		Ausgleichskurve
NO ₂	8 ppm: 0,77	70 ppm: 0,63	$S = 0,9 \cdot c^{-0,09}$
Propan	23 ppm: 7,40	2200 ppm: 48,2	$S = 1,7 \cdot c^{0,41}$
Methan	20 ppm: 1,62	1800 ppm: 3,49	$S = 0,9 \cdot c^{0,17}$

Tabelle 8: Mittelwerte der als Signal dienenden relativen Leitfähigkeiten zweier kompakter WO₃-Sensoren für ausgesuchte Konzentrationen und Parameter der in den Abbildungen 35 und dargestellten Ausgleichskurven. An den Mittelwert der relativen Leitfähigkeit S in Abhängigkeit von der Konzentration c wird eine Funktion $S = f \cdot c^\alpha$ angepaßt.

Bei Propan und Methan fallen Abweichungen von den angepaßten Kurven auf.

Im Vergleich der bei 400 °C getemperten kompakten WO₃-Sensoren mit kompakten WO₃-Sensoren, die 16 Stunden bei 600 °C getempert worden waren (siehe Abschnitt 5.2.1), war die NO₂-Empfindlichkeit um einen Faktor von mindestens 2 oder 3 verringert. Die Empfindlichkeit für Propan war etwa vervierfacht, für Methan jedoch unverändert. Für alle drei Gase konnten Nachweisgrenzen von jeweils deutlich unter 1 ppm extrapoliert werden.

Die mittleren Ansprechzeiten für NO₂, Propan und Methan betragen 570 s, 17 s bzw. 85 s, die zugehörigen Abklingzeiten waren 50 min, 12 min bzw. 11 min. Im Vergleich zu den in Abschnitt 5.2.1 vorgestellten Sensoren hatten sich die

Ansprechzeiten bezüglich NO_2 verdreifacht, bezüglich Methan verdoppelt und bezüglich Propan halbiert. Die Abklingzeiten verlängerten sich um etwa 70 %, bezüglich NO_2 jedoch um das Sechsfache. Die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten in reiner Atmosphäre betragen etwa 0,1 mS/m. Somit erscheint eine Temperung kompakter WO_3 -Sensoren bei der Herstellung mit 600 anstelle 400 °C vorteilhaft, da so höhere NO_2 -Empfindlichkeiten und kürzere Ansprech- sowie Abklingzeiten erreicht werden können.

Durch eine Variation des Temperverfahrens kompakter WO_3 -Schichten erwartet man in erster Line geänderte Kristallitgrößen. Davon hängen aber auch Parameter wie die Oberflächenrauigkeit oder die Form der Kontaktbereiche zwischen Kristalliten ab. Beschränkt man sich auf die Gase NO_2 und Propan, so bewirkt eine Temperung kompakter WO_3 -Sensoren bei 400 °C anstelle 600 °C für NO_2 verringerte Empfindlichkeiten und verlängerte Ansprechzeiten. Dagegen ergeben sich für Propan eine erhöhte Empfindlichkeit sowie eine verkürzte Ansprechzeit. Möglicherweise sind auf der Oberfläche der bei 400 °C getemperten mehr Sauerstoffionen adsorbiert. Die verringerte NO_2 -Empfindlichkeit könnte in einer somit geringeren Zahl von Adsorptionsplätzen für NO_2 -Moleküle begründet sein. Andererseits stehen mehr potentielle Reaktionspartner zur Oxidation von Propanmolekülen zur Verfügung.

5.3 Kompakte WO_3 -Sensorfelder

5.3.1 Abhängigkeit der Signale kompakter WO_3 -Sensorfelder von der Konzentration

Sensorfelder sind eine Weiterentwicklung der kompakten WO_3 -Einzelsensoren. Wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben, besaßen die Sensorfelder 41 Elektroden, die in 40 Sensorstrecken der gasempfindlichen WO_3 -Schicht die unabhängige Messung der elektrischen Leitfähigkeit ermöglichten. Um auf einfache Art die Sensorstrecken zu differenzieren und die Erkennung von Gasen durch Signalmuster zu erproben, wurde das Detektionsverhalten von WO_3 -Sensorfeldern mit möglichst gleichmäßigen oder inhomogenen Temperaturverteilungen untersucht.

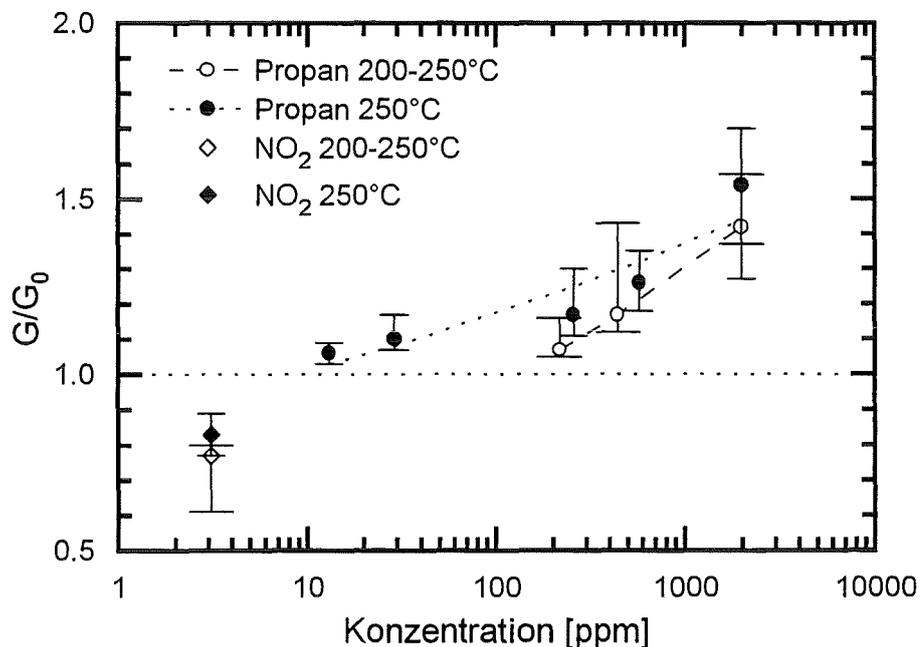


Abbildung 36: Mediane der relativen Leitfähigkeiten der Sensorstrecken eines kompakten WO_3 -Sensorfelds für Propan oder 3 ppm NO_2 . Die Temperaturen an den Enden des Sensorfelds betrug entweder einheitlich 250 °C oder 250 und 200 °C. Die Balken markieren Intervalle, innerhalb derer die Signale von 90 % aller Sensorstrecken lagen. Die schmälere Balken beziehen sich auf die Untersuchungen mit Temperaturgradienten. Die Linien stellen Ausgleichskurven dar (siehe Tabelle 9).

Es wurde ein kompaktes WO_3 -Sensorfeld untersucht, dessen Betriebstemperatur an beiden Enden 250 °C betrug. Zusätzlich wurde dieses Sensorfeld mit einem Temperaturgradienten betrieben, d. h. am einen Ende herrschten 250 °C, am anderen Ende nur 200 °C. Als Modellgase für Emissionen von Verbrennungsprozessen waren NO_2 und Propan gewählt worden. Exposition mit NO_2 verursachte eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit, Exposition mit Propan eine Zunahme.

Temperatur	200 ppm	2000 ppm	Ausgleichskurve
200 °C	1,1 + 1 % – 1 %	1,4 + 10 % – 3 %	$S = 0,9 \cdot c^{0,07}$
200 – 250 °C	1,2 + 7 % – 4 %	1,5 + 8 % – 12 %	$S = 0,6 \cdot c^{0,12}$

Tabelle 9: Mediane der relativen Leitfähigkeiten der Sensorstrecken des in Abbildung 36 vorgestellten kompakten WO₃-Sensorfelds bezüglich 200 und 2000 ppm Propan bei Temperaturen an den Enden des Sensorfelds von 250 °C sowie bei Temperaturen an den Enden von 250 und 200 °C. Innerhalb der Intervalle liegen die relativen Leitfähigkeiten von 90 % aller Sensorstrecken. Weiterhin sind die Parameter der Ausgleichskurven angegeben, die den Zusammenhang des Medians des Sensorsignals S von der Konzentration c beschreiben.

Abbildung 36 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der Signale des WO₃-Sensorfelds bezüglich NO₂ und Propan sowohl bei Temperaturen an beiden Enden von 250 °C als auch mit einem Temperaturgradienten zwischen 200 und 250 °C. Die Balken verdeutlichen die Intervalle, in denen die Signale von 90 % aller Sensorstrecken lagen. Der Median der Signale für 3 ppm NO₂ betrug 0,77 + 5 % – 21 % bei Betrieb mit Temperaturgradienten und bei Betrieb mit Temperaturen an beiden Enden von 250 °C 0,83 ± 7 %. Die elektrische Leitfähigkeit nahm somit im Mittel um einen Faktor 1,3 bzw. 1,2 ab. Die Mediane der relativen Leitfähigkeiten der Sensorstrecken des WO₃-Sensorfelds bezüglich 200 und 2000 ppm Propan bei einer Temperatur von 250 °C sowie mit einem Temperaturgradienten von 250 bis 200 °C sind in Tabelle 9 angegeben. Die Tabelle zeigt auch angepasste Funktionen $S = f \cdot c^\alpha$, die die Abhängigkeit des Medians der relativen Leitfähigkeiten S von der Propan-Konzentration c beschreiben. Die dreifache mittlere Rauschamplitude der relativen Leitfähigkeit betrug bei einheitlich 250 °C etwa $4,2 \cdot 10^{-2}$, mit Temperaturgradient etwa $6,9 \cdot 10^{-2}$. Somit liegen die relativen Leitfähigkeiten für 3 ppm NO₂ sicher oberhalb der Nachweisgrenze. Gemäß der Messung lag die Nachweisgrenze für die Detektion von Propan in der Größenordnung von 100 ppm.

Eine Erhöhung der Betriebstemperatur bewirkte eine Vergrößerung der Mediane der relativen Leitfähigkeiten bei Exposition mit Propan. Eine Erniedrigung der Temperatur verstärkte die Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit bei Exposition mit NO₂. Ein derartiges Verhalten war bereits bei granularen und kompakten Einzelsensoren beobachtet worden (vgl. Abschnitte 5.1.1 und 5.2.1). Der Abstand der Platinelektroden beträgt bei Sensorfeldern nur die Hälfte des Elektrodenabstands bei kompakten Sensoren. Möglicherweise ist der verringerte Elektrodenabstand eine Ursache für die geringeren Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit im Vergleich zu kompakten WO₃-Sensoren (vgl. Abschnitt 5.2.1). Aus der Literatur [69] ist bekannt, daß SnO₂-Sensoren bei einer Vergrößerung des Elektrodenabstands erhöhte NO₂-Empfindlichkeiten aufweisen.

Wie Abbildung 37 zu entnehmen ist, betrug der Median der Ansprechzeiten bei einheitlich 250 °C für NO₂ 40 Sekunden bei einem 90 %-Intervall von

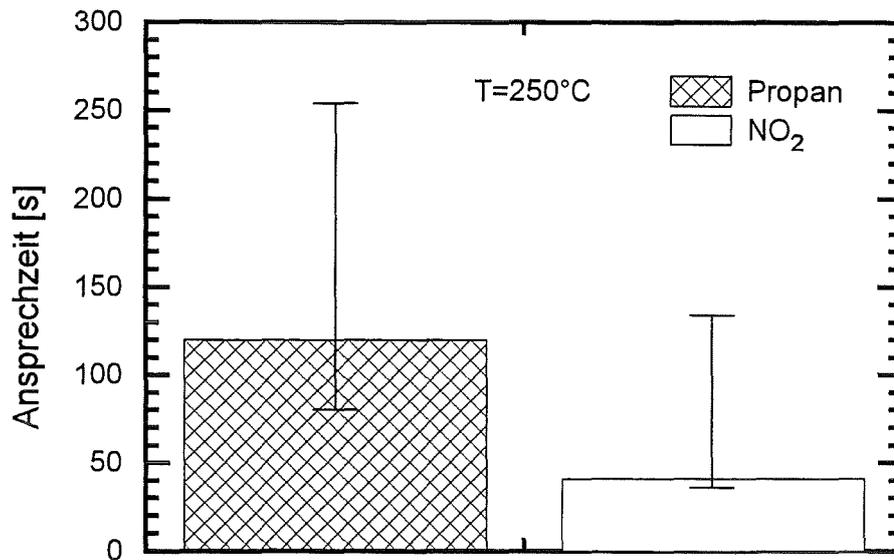


Abbildung 37: Mediane der Ansprechzeiten eines kompakten WO_3 -Sensorfelds bezüglich NO_2 und Propan bei einer Temperatur von jeweils $250\text{ }^\circ\text{C}$ an beiden Enden des Sensorfelds. Die Ansprechzeiten wurden über alle Sensorstrecken und Konzentrationen gemittelt. Die Balken markieren Intervalle, innerhalb derer 90 % aller Ansprechzeiten lagen.

+93 – 5. Bei Propan ergab sich der Median gemittelt über alle Konzentrationen zu 120 Sekunden bei einem 90 %-Intervall von 83–255 Sekunden. Der Median der Abklingzeiten für Propan betrug 7,4 Minuten, das 90 %-Intervall +8,7–4,7 Minuten. Der Median der Abklingzeit für NO_2 wurde zu 2,0 Minuten bestimmt, das 90 %-Intervall zu +2,7–0,7 Minuten. Die Ansprechzeiten bezüglich NO_2 betrug somit nur etwa 15 % der Ansprechzeiten kompakter WO_3 -Einzelsensoren bei $225\text{ }^\circ\text{C}$. Die Ansprechzeiten bezüglich Propan betrug etwa die Hälfte gegenüber kompakten Einzelsensoren. Die verringerten Ansprechzeiten dürften auf die erhöhte Temperatur des WO_3 -Sensorfelds im Vergleich zu den kompakten WO_3 -Sensoren zurückzuführen sein.

Die Abbildungen 38 und 39 zeigen, daß von den 40 Sensorstrecken des untersuchten WO_3 -Sensorfelds etwa die Hälfte eine Gasempfindlichkeit besaß. Insbesondere zeigten die Sensorstrecken 26 bis 40 keine Gasempfindlichkeit. Die Gründe für das Versagen von Sensorstrecken in einzelnen Bereichen lagen einerseits in einer zu geringen, in reiner Atmosphäre nicht mehr meßbaren elektrischen Leitfähigkeit. Bei funktionsfähigen Sensorstrecken betrug die spezifische elektrische Leitfähigkeit zwischen 0,1 und 3 mS/m. Der Median betrug etwa 0,6 mS/m. Ebenso waren einzelne Elektroden nicht ausreichend gegeneinander bzw. gegenüber den Heizmängern auf der Unterseite der Sensorfelder isoliert, so daß es zu Kurzschlüssen kam. Ursache dafür könnten Überschneidungen bei den Maskenprozessen zur Fertigung der Elektroden oder Beschädigungen der Isolationsschicht aus SiO_2 des als Substrat dienenden Silizium-Wafers während der Herstellung sein. Einzelne Sensorstrecken der WO_3 -Sensorfelder zeigten zu

starke Schwankungen der elektrischen Leitfähigkeit, um ihre Änderung der elektrischen Leitfähigkeit bei Exposition mit einem Gas bestimmen zu können.

5.3.2 Unterscheidbarkeit von Gasen mit WO_3 -Sensorfeldern

Organische Gase bewirken eine Zunahme, NO_2 eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit von WO_3 -Schichten. Reine Gase können an der Richtung der Leitfähigkeitsänderung erkannt werden. Werden WO_3 -Sensoren Gemischen aus NO_2 und organischen Gasen ausgesetzt, kann eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit sowohl durch einen gesteigerten NO_2 -Gehalt als auch durch eine Verringerung der Konzentration organischer Gase bewirkt werden. Ziel des Einsatzes von WO_3 -Sensorfeldern ist die Unterscheidung von Gasen durch Analyse der normierten Signalmuster (vgl. Abschnitt 2.2.3). Jede Sensorstrecke eines idealen Sensorfelds liefert im Betrieb mit einer einheitlichen Temperatur bei Exposition mit einem Gas das gleiche Signal, so daß jede Sensorstrecke dieses idealen Sensorfelds für jedes beliebige Gas in beliebiger Konzentration ein normiertes Signal von 1 liefert. Erst durch Anlegen eines Temperaturgradienten können unterschiedliche Muster für verschiedene Gase erzielt werden.

Um die Unterscheidbarkeit von Signalmustern von WO_3 -Sensorfeldern bezüglich NO_2 und Propan bei vorhandenem Temperaturgradienten untersuchen zu können, muß erst die Gleichmäßigkeit der Signalmuster bei möglichst einheitlicher Temperatur überprüft werden. Abbildung 38 zeigt die Muster bezüglich 3 ppm NO_2 und 2000 ppm Propan des in Abschnitt 5.3.1 vorgestellten WO_3 -Sensorfelds bei Temperaturen an den Enden des Sensorfelds von einheitlich 250 °C. 90 % der normierten NO_2 -Signale lagen in einem Intervall ± 7 % um den Median über alle gasempfindlichen Sensorstrecken. Das entsprechende Intervall bei den normierten Propan-Signalen betrug +12 – 17 %. Die normierten Signalmuster waren somit recht gleichmäßig. Abbildung 39 zeigt die Muster bezüglich 3 ppm NO_2 und 2000 ppm Propan des gleichen WO_3 -Sensorfelds bei Temperaturen an den Enden von 200 und 250 °C. Die in den Abbildungen 38 und 39 dargestellten normierten Signalmuster für Betrieb mit einheitlicher Temperatur oder mit einem Temperaturgradienten zeigen jeweils ähnliche Muster für NO_2 und Propan. Die Variation der Temperaturverteilung veränderte die grundlegende Form der Muster nicht. Es ist nicht klar zu unterscheiden, welche Veränderungen auf die Temperaturvariation oder auf Fluktuationen der Muster zurückzuführen sind.

Es wurde ein weiteres kompaktes WO_3 -Sensorfeld bei Temperaturen an den Enden von jeweils 250 °C untersucht. Dabei betragen die Intervalle, innerhalb derer jeweils 90 % der normierten Signale lagen, bei der Detektion von 3 ppm NO_2 +17 – 8 % und bei der Detektion von 2000 ppm Propan +31 – 17 %. Dieses Sensorfeld wurde ebenso mit einem Temperaturgradienten untersucht. Dabei betragen die Temperaturen an den Enden 200 und 250 °C.

Zur Charakterisierung der Unterschiede von Signalmustern wurde das in

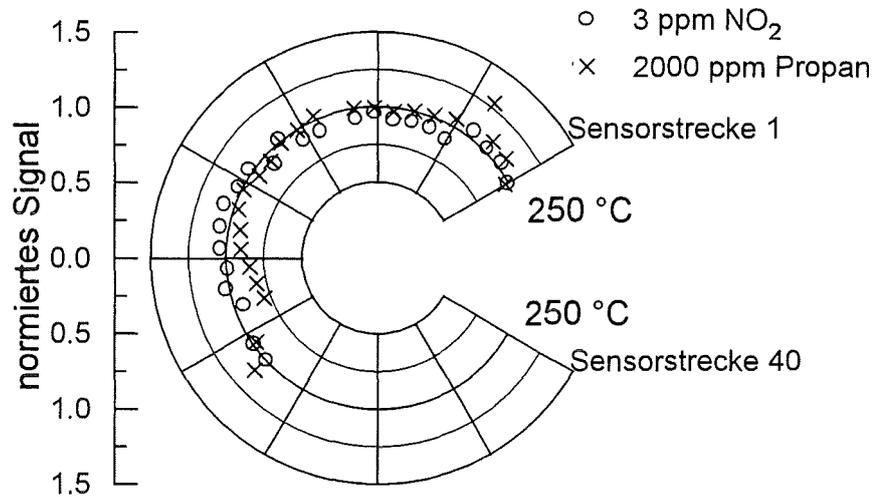


Abbildung 38: Normierte Signalmuster eines kompakten WO_3 -Sensorfelds bezüglich 3 ppm NO_2 und 2000 ppm Propan bei einer Temperatur von 250 °C an beiden Enden. Im Radialplot liegen die zu einer Sensorstrecke gehörigen normierten Signale auf Mittelpunktsstrahlen. Der Abstand vom Mittelpunkt ein Maß für die Größe des normierten Signals. Die Sensorstrecken 26 bis 40 zeigen keine Gasempfindlichkeit.

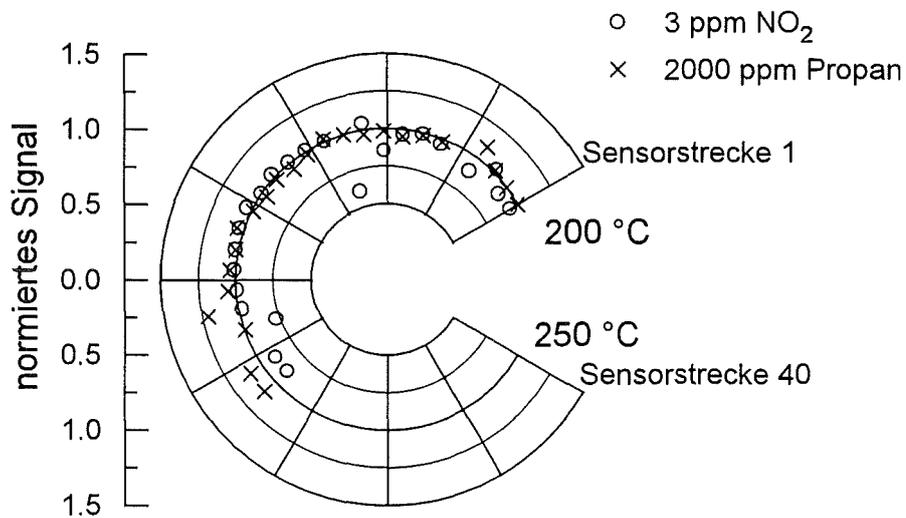


Abbildung 39: Normierte Signalmuster eines kompakten WO_3 -Sensorfelds bezüglich 3 ppm NO_2 und 2000 ppm Propan mit einem Temperaturgradienten von 200 bis 250 °C. Im Radialplot liegen die zu einer Sensorstrecke gehörigen normierten Signale auf Mittelpunktsstrahlen. Der Abstand vom Mittelpunkt ein Maß für die Größe des normierten Signals. Die Sensorstrecken 26 bis 40 zeigen keine Gasempfindlichkeit.

Abschnitt 2.2.3 definierte euklidische Abstandsquadrat herangezogen. Das Abstandsquadrat zwischen den normierten NO_2 - und Propan-Mustern eines Sensorfelds, dessen Sensorstrecken bei homogener Temperatur einheitliche Signale zeigen, ist 0.

In Abschnitt 5.1.1 wurde die Temperaturabhängigkeit der Signale granularer WO_3 -Sensoren für NO_2 und Propan untersucht. Aus den Messwerten wurde abgeschätzt, daß sich für NO_2 bei 200 °C im Mittel eine etwa 10-mal so große relative Zunahme der Leitfähigkeit als bei 250 °C resultiert. Die Signale für Propan unterschieden sich bei diesen Temperaturen um einen Faktor zwischen 2 und 3. Legt man solche Signalunterschiede zugrunde, ergibt sich ein Abstandsquadrat zwischen dem normierten NO_2 - und Propan-Muster im Bereich von 1,4 bis 3,3 bei Temperaturen von 200 und 250 °C an den Enden des Sensorfelds. Zur Abschätzung des Abstandsquadrates wurden lineare Zusammenhänge zwischen der Temperatur und den Signalen der einzelnen Sensorstrecken angenommen.

Die Abstandsquadrate zwischen den NO_2 - und Propan-Mustern der beiden WO_3 -Sensorfelder, die mit einem Temperaturgradienten von 200 bis 250 °C sowie mit Temperaturen an den Enden der Sensorfelder von jeweils 250 °C untersucht worden waren, betragen 0,43 (0,27) und 2,62 (1,72). Die eingeklammerten Werte stellen die Abstandsquadrate der entsprechenden Signalmuster bei einer Temperatur von 250 °C an beiden Enden der Sensorfelder dar. Zwar vergrößerten sich erwartungsgemäß die Abstandsquadrate der normierten Signalmuster bei Messungen mit Temperaturgradienten gegenüber solchen mit einheitlichen Temperaturen an den Enden der Sensorfelder. Die Änderungen sind jedoch zu gering, um eine sichere Gaserkennung durchzuführen. Möglicherweise können durch eine bessere Überwachung der Temperaturverteilung im gesamten Sensorfeld als es mit nur zwei Thermoelementen möglich ist, gleichmäßigere Temperaturverteilungen bzw. einheitlichere Temperaturgradienten erreicht und so eine Gaserkennung ermöglicht werden.

Bei der Untersuchung kompakter WO_3 -Sensorfelder mit Temperaturgradienten von 200 bis 250 °C wurde kaum ein Einfluß der Sensortemperatur beobachtet. Eine Erklärung könnte sein, daß sich die Sensorstrecken eines WO_3 -Sensorfelds gegenseitig beeinflussen. Die einzelnen Sensorstrecken können sich gegenseitig beeinflussen, da die Ladungsträger in der gesamten WO_3 -Schicht frei beweglich sind. Nimmt in einer einzelnen Sensorstrecke durch Wechselwirkungen mit der umgebenden Atmosphäre die Ladungsträgerdichte zu, so fließt ein Teil der Ladungsträger zu anderen Sensorstrecken ab und bewirkt dort ebenfalls eine Leitfähigkeitserhöhung. Somit werden Unterschiede in den Empfindlichkeiten der Sensorstrecken nivelliert. Möglicherweise finden an der Oberfläche der Sensorfelder Transportvorgänge adsorbierter Ionen statt, so daß adsorbierte Ionen trotz eines Temperaturgradienten näherungsweise gleichmäßig auf der gesamten Oberfläche verteilt wären und somit einheitliche Leitfähigkeitsänderungen bewirken würden. Dies bedeutet, daß die Sensorstrecken eines WO_3 -Sensorfelds, das mit einem Temperaturgradient betrieben wird, geringere Unterschiede als

gegeneinander isolierte Sensoren eines Arrays zeigen.

5.3.3 Reproduzierbarkeit der Herstellung von WO_3 -Sensorfeldern

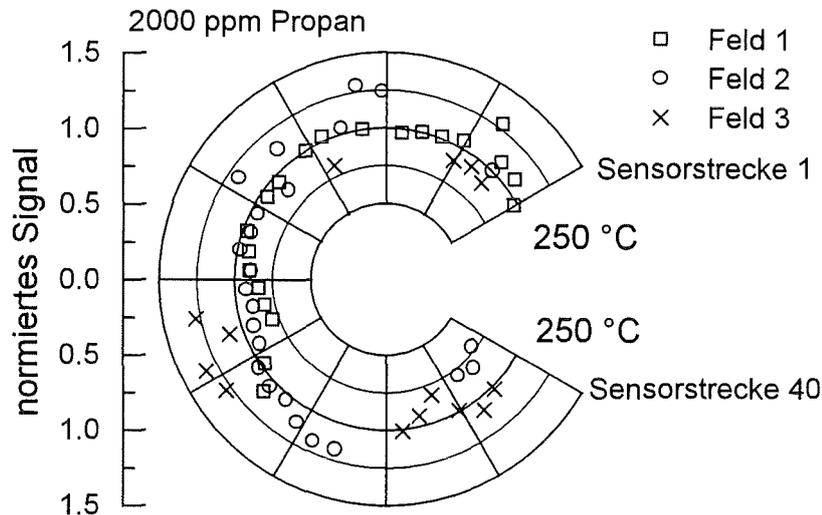


Abbildung 40: Vergleich der normierten Signalmuster dreier kompakter WO_3 -Sensorfelder für jeweils 2000 ppm Propan bei Temperaturen von 250 °C an den Enden der Sensorfelder.

Um die Reproduzierbarkeit der Herstellung von WO_3 -Sensorfeldern zu prüfen, wurden insgesamt drei WO_3 -Sensorfelder bei Temperaturen an den Enden von jeweils 250 °C untersucht. Diese Sensorfelder stammten aus der gleichen Herstellungs-Charge. Da die Signale der einzelnen Sensorfelder stark streuten, war es nicht möglich, aus den Verteilungen der Signale die Temperaturen einzelner Sensorstrecken abzuschätzen.

Die Mediane der Signale für 3 ppm NO_2 und für 2000 ppm Propan bezüglich aller gasempfindlichen Sensorstrecken aller drei WO_3 -Sensorfelder betrugen 0,68 bzw. 1,63. Bei Propan lagen 90 % aller Signale in einem Intervall +145 – 23 % um den Median. Bei NO_2 wichen 90 % der Signale weniger als +14 – 64 % vom Median ab. Diese Variationen der Signale werden sowohl durch Herstellungsschwankungen als auch durch uneinheitliche Temperaturverteilungen verursacht. Diese Variationen der Signale waren nicht wesentlich größer als bei aus der Literatur bekannten Arrays. Nach [70] wurden bei der Detektion von H_2S mit einem Array aus sechs WO_3 -Sensoren Abweichungen der relativen Leitfähigkeit vom Mittel von mindestens 100 % beobachtet.

Abbildung 40 zeigt die normierten Signalmuster dreier kompakter WO_3 -Sensorfelder für 2000 ppm Propan bei Temperaturen an den Enden der Sensorfelder von jeweils 250 °C. Dabei betrugen die Abweichungen vom Median der normierten Signale weniger als +30 – 17 %. Bei den entsprechenden Mustern für 3 ppm NO_2 ergaben sich Abweichungen vom Median der normierten Signale kleiner als +37 – 55 %. Man beobachtet somit bei Betrachtung normierter

Signalmuster für Propan geringere Schwankungen als beim direkten Vergleich der Signale einzelner Sensorstrecken.

5.3.4 Wiederholte Detektion von NO₂ mit einem WO₃-Sensorfeld

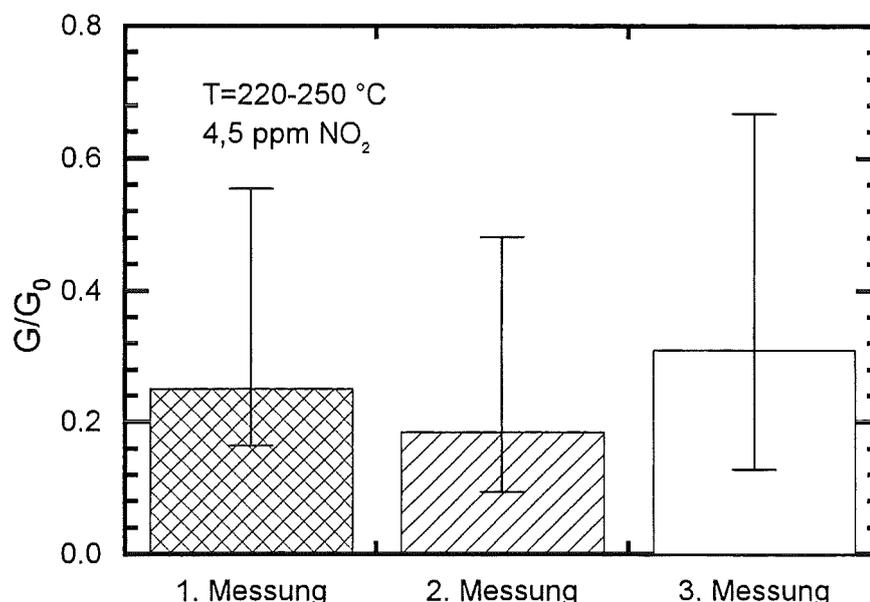


Abbildung 41: Mediane der relativen Leitfähigkeiten bezüglich aller Sensorstrecken eines WO₃-Sensorfelds bei dreimaliger Exposition mit jeweils 4,5 ppm NO₂. Die Balken stellen Intervalle dar, innerhalb derer die relativen Leitfähigkeiten von jeweils 90 % der Sensorstrecken lagen. Die Temperaturen an den Enden des WO₃-Sensorfelds betragen 220 und 250 °C.

Signal	Median	Abweichung nach oben	Abweichung nach unten
1. Messung	0,25	122 %	34 %
2. Messung	0,19	160 %	50 %
3. Messung	0,31	103 %	54 %
alle Messungen	0,24	171 %	59 %

Tabelle 10: Mediane der relativen Leitfähigkeiten bezüglich aller Sensorstrecken eines WO₃-Sensorfelds bei dreimaliger Exposition mit jeweils 4,5 ppm NO₂ (vgl. Abbildung 41) sowie der Median aus allen drei Expositionen und allen Sensorstrecken. Es sind die Intervalle angegeben, innerhalb derer die relativen Leitfähigkeiten von jeweils 90 % der Sensorstrecken lagen.

Anhand eines weiteren kompakten WO₃-Sensorfelds, an dem ein Temperaturgradient von 220 bis 250 °C anlag, wurde die Reproduzierbarkeit des Sensorsignals bei wiederholter Detektion von NO₂ untersucht. Dieses WO₃-Sensorfeld entstammt einer anderen Herstellungscharge als die bisher untersuchten Sen-

sorfelder. Das WO_3 -Sensorfeld wurde dreimal unmittelbar hintereinander mit jeweils 4,5 ppm NO_2 exponiert und die relativen Leitfähigkeiten wurden bestimmt. In Abbildung 41 sind die Mediane der Signale bezüglich der drei aufeinanderfolgenden Messungen dargestellt. Tabelle 10 zeigt die Mediane und Variationsbreiten der relativen Leitfähigkeiten bei einer Exposition mit NO_2 gemittelt über alle Sensorstrecken des WO_3 -Sensorfelds. Die Variationsbreiten geben Intervalle an, innerhalb derer jeweils 90 % aller Signale lagen. Eine Exposition mit 4,5 ppm NO_2 bewirkte eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit im Mittel um einen Faktor zwischen 3 und 5. Wählt man eine Sensorstrecke aus und vergleicht die Signale bei dreimaliger Exposition mit jeweils 4,5 ppm NO_2 , so wichen die Signale von ihrem Median im Mittel $+28 - 10$ % ab, bei 90 Prozent aller Sensorstrecken waren die Abweichungen geringer als $+58 - 29$ %.

Abbildung 41 entnimmt man, daß bei wiederholter Exposition mit NO_2 keine einheitliche Drift der Signale beobachtet wurden. Die NO_2 -Konzentration wurde auf 0,1 ppm genau kontrolliert. Die Schwankungen der Signale müssen somit statistischer Natur sein.

5.4 Granulare WO_3 -Schichten

5.4.1 Detektionsverhalten granularer WO_3 -Sensoren bei 225 sowie 350 °C

5.4.1.1 Abhängigkeit der Signale von der Konzentration von NO_2 , Propan, Benzol und Methan bei 350 und 225 °C

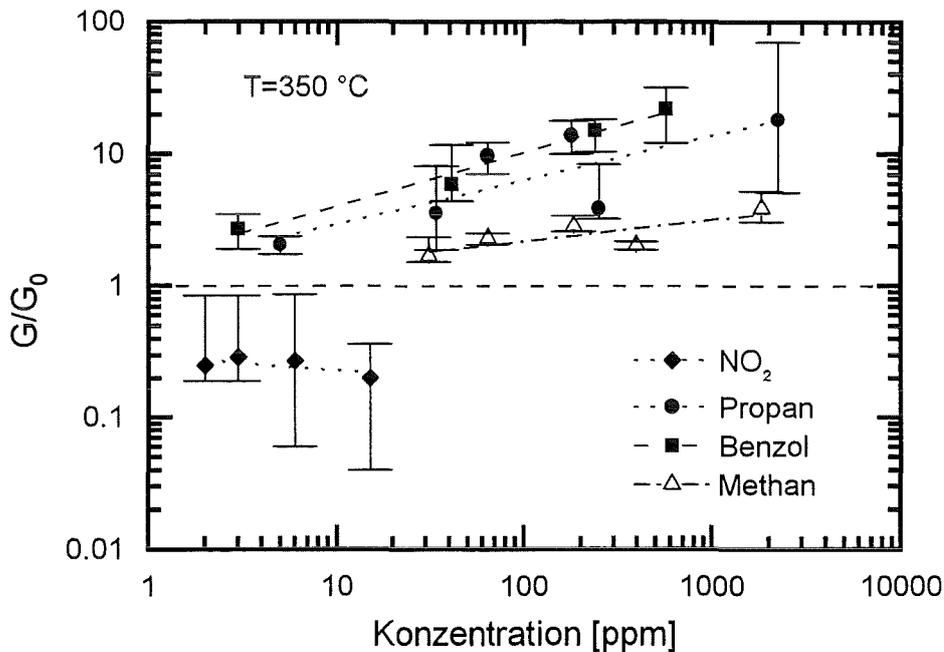


Abbildung 42: Kalibrierkurven für sechs WO_3 -Sensoren bei 350 °C für NO_2 , Propan, Benzol und Methan. Die mittlere Partikelgröße zweier Sensoren betrug $0,37 \mu m$, bei jeweils einem Sensor betrug sie $0,13 \mu m$, $0,22 \mu m$, $0,86 \mu m$ bzw. $0,88 \mu m$. Es sind die Mediane der relativen Leitfähigkeiten der Sensoren dargestellt. Die Balken markieren die jeweiligen Maxima und Minima. Die Linien stellen Ausgleichskurven dar (Details siehe Text).

Im Abschnitt 5.1.1 wurde gezeigt, daß granulare WO_3 -Sensoren bei Temperaturen um 350 °C maximale Empfindlichkeiten für Propan aufweisen und um 225 °C empfindlich NO_2 detektieren. Die gassensorischen Eigenschaften granularer WO_3 -Schichten bezüglich mehrerer ausgesuchter Gase wurden bei Temperaturen von 225 und 350 °C eingehender untersucht. Die granularen WO_3 -Sensoren wurden mit dem in Abschnitt 3.2 vorgestellten Sprühtrocknungsverfahren hergestellt.

Bei einer Temperatur von 350 °C wurden sechs granulare WO_3 -Sensoren untersucht. Die mittleren Partikelgrößen zweier Sensoren betragen $0,37 \mu m$, bei jeweils einem Sensor betragen die mittleren Partikelgrößen $0,13 \mu m$, $0,22 \mu m$, $0,86 \mu m$ und $0,88 \mu m$ (vgl. Abschnitt 4.1.4.2). Bei Exposition mit NO_2 zeigte sich erwartungsgemäß eine Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit. Bei den übrigen Gasen nahm die Leitfähigkeit zu. Abbildung 42 zeigt die Konzentrationsabhängigkeiten der Signale bezüglich NO_2 , Propan, Benzol und Methan

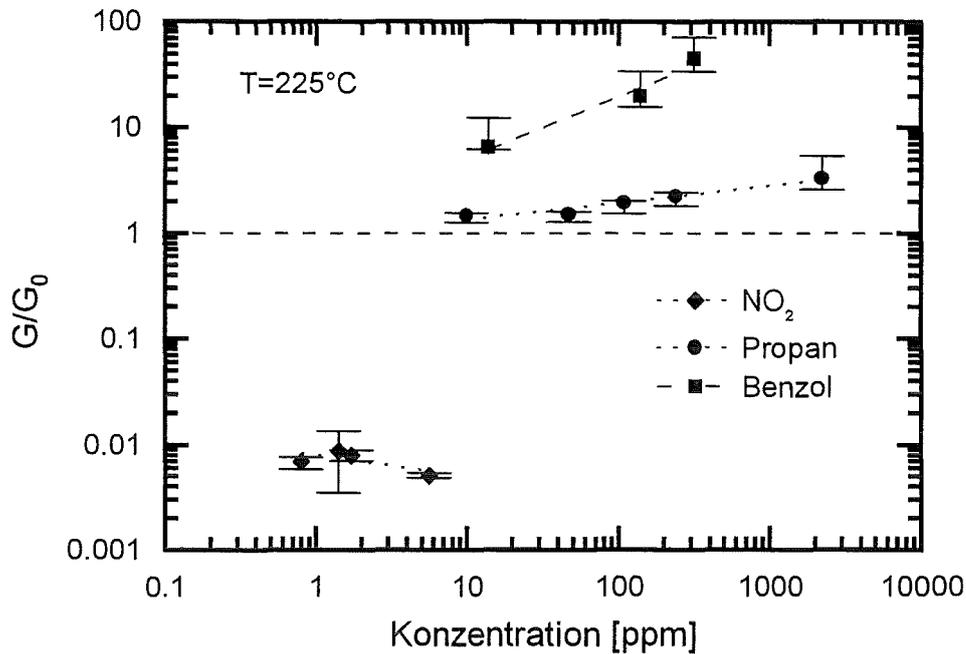


Abbildung 43: Kalibrierkurven für vier WO₃-Sensoren bei 225 °C für NO₂, Propan und Benzol. Die mittlere Partikelgröße der Sensoren betrug 0,37 µm. Es sind die Mediane der relativen Leitfähigkeiten der Sensoren dargestellt. Die Balken markieren die jeweiligen Maxima und Minima. Die Linien stellen Ausgleichskurven dar (Details siehe Text).

Gas	Konzentration und Signal		Anpassung
350 °C			
NO ₂	2 ppm: 0,25	15 ppm: 0,20	$S = 0,31 \cdot c^{-0,13}$
Propan	5 ppm: 2,3	2200 ppm: 18,0	$S = 1,4 \cdot c^{0,33}$
Benzol	3 ppm: 2,8	570 ppm: 22,3	$S = 1,6 \cdot c^{0,40}$
Methan	31 ppm: 1,7	1800 ppm: 3,9	$S = 1,0 \cdot c^{0,16}$
225 °C			
NO ₂	0,8 ppm: $6,9 \cdot 10^{-3}$	5,6 ppm: $6,9 \cdot 10^{-3}$	$S = 0,008 \cdot c^{-0,21}$
Propan	10 ppm: 1,5	2200 ppm: 3,3	$S = 0,9 \cdot c^{0,16}$
Benzol	14 ppm: 6,5	320 ppm: 44,8	$S = 1,3 \cdot c^{0,59}$

Tabelle 11: Mediane der relativen Leitfähigkeiten von sechs granularen WO₃-Sensoren bezüglich NO₂, Propan, Benzol und Methan bei 350 °C (siehe Abbildung 42) sowie Mediane der relativen Leitfähigkeiten von vier weiteren granularen WO₃-Sensoren bezüglich NO₂, Propan und Benzol bei 225 °C (siehe Abbildung 43). Bedingt durch das Gasmischsystem konnten keine einheitlichen Gaskonzentrationen angewendet werden. Die in den zugehörigen Abbildungen dargestellten Ausgleichsfunktionen werden in der Spalte „Anpassung“ angegeben.

bei 350 °C. Es sind die Mediane aus den als Signal dienenden relativen Leitfähigkeiten der untersuchten WO_3 -Sensoren sowie die maximale und minimale relative Leitfähigkeit dargestellt. Weiters sind Ausgleichsfunktionen $S = f \cdot c^\alpha$ eingezeichnet, die eine Abhängigkeit vom Median der relativen Leitfähigkeit S von der Gaskonzentration c darstellen. Die Ausgleichsfunktionen ermöglichen eine Interpolation von Signalen. Die Ausgleichsfunktionen und Mediane aus den relativen Leitfähigkeiten der WO_3 -Sensoren sind in Tabelle 11 aufgeführt. Die mittlere Rauschamplitude des Signals betrug immer weniger als $4 \cdot 10^{-3}$, so daß für alle untersuchten Gase Nachweisgrenzen deutlich unter einem ppm extrapoliert werden konnten. Die elektrische Leitfähigkeit in reiner Atmosphäre der mit den aus Abschnitt 3.1.1 bekannten Elektroden mit Interdigitalstruktur versehenen Sensoren lag im Bereich von 5 bis 50 nS.

Vier weitere granulare WO_3 -Sensoren, deren mittlere Partikelgrößen $0,37 \mu\text{m}$ betragen, wurden zur Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit der Signale für NO_2 , Propan und Benzol bei einer Temperatur von 225 °C benutzt. Abbildung 43 zeigt neben den Medianen, Maxima und Minima der relativen Leitfähigkeiten der untersuchten Sensoren Ausgleichskurven. Die Mediane der relativen Leitfähigkeiten und die Parameter der Ausgleichskurven sind in Tabelle 11 aufgeführt. Die Sensoren hatten Elektroden mit einer Interdigitalstruktur (vgl. Abschnitt 3.1.1), die elektrischen Leitfähigkeiten in reiner Atmosphäre betragen 20 nS bis $0,1 \mu\text{S}$. Die mittlere Rauschamplitude der relativen Leitfähigkeit war stets kleiner als $2 \cdot 10^{-3}$. Die Signale zeigen, daß Nachweisgrenzen von jeweils deutlich unter einem ppm, für NO_2 sogar unterhalb von 0,1 ppm, erwartet werden können.

5.4.1.2 Diskussion des Nachweisverhaltens

Bei Exposition mit NO_2 zeigten die Signale bei 350 °C große Variationsbreiten. Hier und bei 225 °C wies die Kalibrierkurve nur eine geringe Steigung auf. Im untersuchten Konzentrationsbereich zwischen etwa 1 und maximal 15 ppm NO_2 war eine Detektion von NO_2 sogar bei 350 °C gut möglich, jedoch hatte die Konzentration wenig Einfluß auf die Signalhöhe. Ein derartiger Effekt wurde auch bei der Untersuchung kompakter WO_3 -Sensoren beobachtet und mögliche Ursachen diskutiert (siehe Abschnitt 5.2.2). Die elektrische Leitfähigkeit der granularen WO_3 -Sensoren erreichte sowohl in reiner als auch kontaminierter Atmosphäre stationäre Werte. Die WO_3 -Sensoren drifteten nur in geringem Maß, so daß die geringe Abnahme der Leitfähigkeit bei Erhöhung der NO_2 -Konzentration nicht allein dadurch erklärt werden kann. Der geringe Einfluß einer Drift der Sensoren wird durch die geringen Schwankungsbreiten der relativen Leitfähigkeiten bei 225 °C bestätigt (vgl. Abbildung 43). Ein Vergleich der Signale bei Exposition mit NO_2 in Konzentrationen einiger weniger ppm und einigen zehn ppm wäre wünschenswert, jedoch würde bei hohen NO_2 -Konzentrationen eine nicht mehr meßbare Leitfähigkeit der WO_3 -Sensoren resultieren.

Die in Abschnitt 5.1.1 gefundenen Temperaturabhängigkeiten bezüglich NO_2 und Propan wurden qualitativ bestätigt: Die Propan-Empfindlichkeit bei 350 °C war größer als bei 225 °C, bei NO_2 waren die Verhältnisse umgekehrt. In Abschnitt 5.1.1.2 wurde bereits eine Erklärung für die Temperaturabhängigkeiten der Gasempfindlichkeiten angegeben. Für Methan, das wie Propan zu den Alkanen zählt, erwartete man eine Abnahme der bei 350 °C bereits geringen Empfindlichkeit, so daß auf eine Aufnahme von Kalibrierkurven bei 225 °C verzichtet wurde.

Sowohl bei 225 als auch bei 350 °C lieferte Benzol fast immer größere Signale als Propan und Propan größere Signale als Methan. Dies bestätigt die aus der Literatur bekannte Beobachtung [68], daß die Empfindlichkeit mit der Zahl der Kohlenstoff-Atome in den nachzuweisenden Gasmolekülen zunimmt.

Benzol lieferte bei 225 °C etwa doppelt so große Signale wie bei 350 °C. Da bei Benzol als organisches Gas wahrscheinlich ähnliche Detektionsmechanismen wie z. B. bei Propan wirken, tritt vermutlich bei einer Temperatur unterhalb 350 °C ein Maximum der Empfindlichkeit für Benzol auf. Bei Propan tritt ein Empfindlichkeitsmaximum bei etwa 350 bis 400 °C auf. Dies ist ein Hinweis, daß die Aktivierungsenergie der zur Detektion von Benzol nötigen Reaktionen geringer als die bei Propan sein könnte.

5.4.1.3 Ansprech- und Abklingzeiten bei 225 und 350 °C

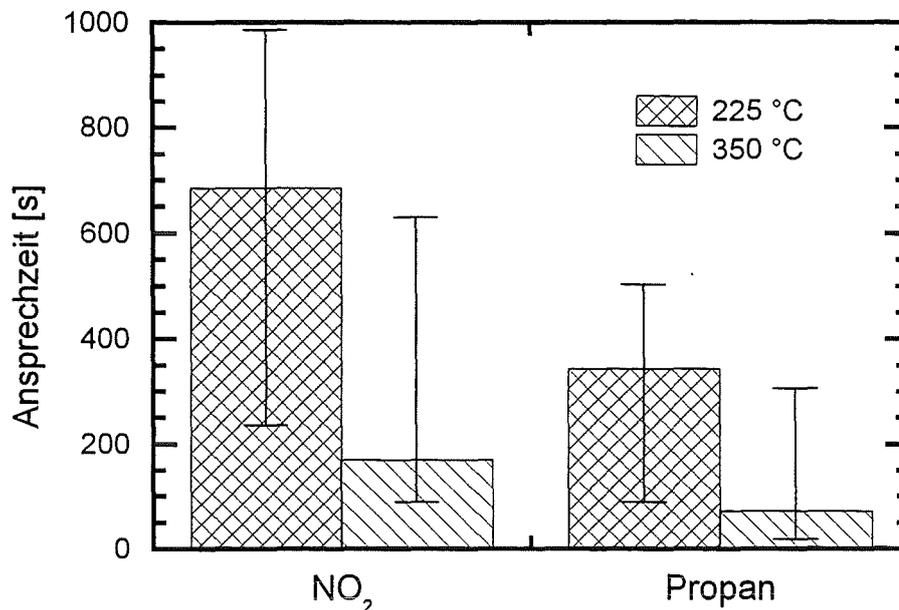


Abbildung 44: Mediane, Maxima und Minima der Ansprechzeiten granularer WO_3 -Sensoren bezüglich NO_2 und Propan bei 225 und 350 °C. Die Mittelung erfolgte jeweils über alle Konzentrationen und Sensoren.

Abbildung 44 zeigt die Mediane der Ansprechzeiten granularer WO_3 -Sensoren bei Exposition mit NO_2 und Propan bei Temperaturen von 225 und 350 °C. Die Mediane beziehen sich auf jeweils alle untersuchten Sensoren und Konzentrationen. Die Balken markieren die jeweiligen maximalen und minimalen Ansprechzeiten. Die Mediane der Ansprechzeiten bei Exposition mit NO_2 betragen etwa 690 Sekunden bei 225 °C und etwa 170 Sekunden bei 350 °C. Zur Detektion von Propan wurden im Mittel etwa 340 (225 °C) bzw. 70 Sekunden (350 °C) benötigt. Durch Erhöhung der Temperatur um 125 °C konnten die Ansprechzeiten für NO_2 um 75 % und für Propan um 70 % verringert werden.

Die mittleren Abklingzeiten beliefen sich bei 225 °C auf 3 Minuten für NO_2 und auf 12 Minuten für Propan. Zum Zeitpunkt der Untersuchungen bei 350 °C waren die Gasleitungen noch nicht auf die kürzest mögliche Länge optimiert, so daß das Gasmischsystem verlängerte Abklingzeiten verursachte und somit keine sinnvollen Abklingzeiten angegeben werden können.

Die Ansprech- und Abklingzeiten im Minutenbereich lassen granulare WO_3 -Sensoren für Anwendungen wie Langzeitüberwachungen geeignet erscheinen. Die Ansprechzeiten für organische Gase setzen sich aus den Zeitkonstanten für die Adsorption und Desorption von Sauerstoffionen und aus den Zeitkonstanten für Adsorption und Oxidation des organischen Gases zusammen [63]. In Abschnitt 5.1.2.3 wurden bei granularen WO_3 -Sensoren oberhalb 300 °C teilweise Ansprechzeiten von höchstens 10 Sekunden für Ethanol beobachtet. Bei 350 °C zeigten sich bei Propan längere Ansprechzeiten. Da die Zeitkonstanten für die Adsorption und Desorption von Sauerstoffionen kaum gasabhängig sein dürften, müßte die Adsorption und Oxidation von Propan somit langsamer als bei Ethanol ablaufen.

5.4.1.4 Einfluß der Partikelgröße auf die Signale bei 350 °C

Mit dem in Abschnitt 3.2 vorgestellten Sprühtrocknungsverfahren können WO_3 -Sensoren mit Partikeln in fünf Größenfraktionen hergestellt werden: 0,13, 0,22, 0,37, 0,86 und 0,88 μm . Die Konzentrationsabhängigkeit der Signale granularer WO_3 -Sensoren bei 350 °C gemittelt über Sensoren mit Partikeln aller fünf Größenfraktionen wurde in Abschnitt 5.4.1.1 erläutert. Es wurden zwei granulare Sensoren mit einer mittleren Partikelgröße von 0,37 μm untersucht, bei den übrigen Größenfraktionen stand jeweils ein Sensor zur Verfügung. Die granularen WO_3 -Partikelschichten unterschieden sich nicht allein durch die Verteilungen der Partikelgrößen, sondern auch durch die Belegungsichten, das ist die Masse aller Partikel einer Schicht pro Flächeneinheit. Die Größenfraktionen mit mittlerer Partikelgröße von 0,13 μm und 0,22 μm waren am dichtesten belegt, die mit einer mittleren Partikelgröße von 0,88 μm am wenigsten dicht. Die verbleibenden beiden mittleren Größenfraktionen wiesen etwa die gleiche Belegungsichte auf.

Zur Untersuchung des Einflusses der Partikelgröße auf das Nachweisverhal-

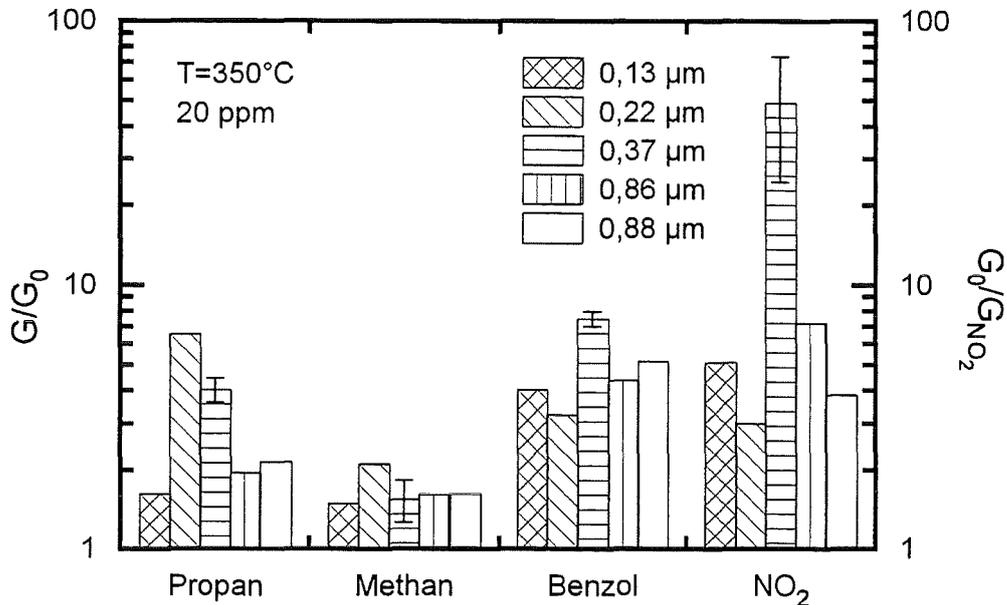


Abbildung 45: Vergleich der Sensorsignale granularer WO₃-Sensoren mit unterschiedlichen Größenverteilungen der Partikel bei 350 °C und Gaskonzentrationen von jeweils 20 ppm NO₂, Propan, Benzol und Methan. Die Durchmesserangaben in der Legende sind die mittleren Partikelgrößen der unterschiedlichen WO₃-Schichten (vgl. Abschnitt 4.1.4.2). Für die Größenfraktion 0,37 μm waren zwei WO₃-Sensoren vorhanden. Die Säulen markieren die mittleren Signale aus diesen beiden Sensoren, die Balken Maxima und Minima.

	0,13 μm	0,22 μm	0,37 μm	0,86 μm	0,88 μm
NO ₂	0,2	0,3	0,02	0,1	0,3
Propan	1,6	6,5	4,0	2,0	2,2
Methan	1,5	2,1	1,5	1,6	1,6
Benzol	4,0	3,2	7,5	4,4	5,2

Tabelle 12: Vergleich der Sensorsignale granularer WO₃-Sensoren mit unterschiedlichen Größenverteilungen der Partikel bei 350 °C und Gaskonzentrationen von jeweils 20 ppm NO₂, Propan, Benzol und Methan. Die Durchmesserangaben in der Kopfzeile sind die mittleren Partikelgrößen der unterschiedlichen WO₃-Schichten (vgl. Abschnitt 4.1.4.2). Für die Größenfraktion 0,37 μm waren zwei WO₃-Sensoren vorhanden, für diese Fraktion sind die mittleren Signale aus den beiden Sensoren angegeben.

ten wurden die relativen Leitfähigkeiten für WO_3 -Sensoren jeder einzelnen Größenfraktion bezüglich 20 ppm NO_2 , Propan, Benzol und Methan verglichen. Gegebenenfalls wurde die relative Leitfähigkeit bezüglich 20 ppm durch Anpassung einer Ausgleichskurve $S = f \cdot c^\alpha$ an die Meßpunkte abgeschätzt. Tabelle 12 und Abbildung 45 stellen die Abhängigkeit der Sensorsignale von den Partikelgrößen dar.

Für alle untersuchten Gase waren immer die WO_3 -Sensoren mit mittlerer Partikelgröße von 0,22 oder 0,37 μm am empfindlichsten. Die Sensoren mit einer mittleren Partikelgröße von 0,37 μm waren die empfindlichsten bezüglich NO_2 und Benzol. Im Unterschied dazu zeigte der Sensor einer mittleren Partikelgröße von 0,22 die größte Empfindlichkeit für Propan und Methan. Die Signale der übrigen Sensoren waren bei allen untersuchten Gasen jeweils ähnlich. Der Unterschied zwischen der NO_2 - und Propan-Empfindlichkeit war bei den beiden WO_3 -Sensoren mit einer mittleren Partikelgröße von 0,37 μm am größten. Diese beiden WO_3 -Sensoren entstammten verschiedenen Chargen und wurden in unterschiedlichen Experimenten untersucht. Deshalb konnte ausgeschlossen werden, nur zufällig eine große NO_2 -Empfindlichkeit erhalten zu haben. Die Signale der beiden Sensoren wichen von ihrem Mittel bei NO_2 und Methan etwa $\pm 50\%$, sonst weniger als $\pm 10\%$ ab. Wegen der großen Empfindlichkeit für NO_2 wurden bei den folgenden Untersuchungen nur noch WO_3 -Sensoren mit einer mittleren Partikelgröße von 0,37 μm verwendet.

Vermutlich kann die Abhängigkeit der Signale von den Partikelgrößen durch ein Zusammenspiel der Verteilung der Partikelgrößen und der Belegungsdichten erklärt werden. Die elektrische Leitfähigkeit granularer WO_3 -Schichten könnte besonders durch die gasumspülten Kontakte zwischen Partikeln beeinflusst werden. Bei einer Sensorschicht mit konstanter Ausdehnung, die aus einer Monolage von Partikeln besteht, würde ein Stromfluß zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit durch umso mehr gasumspülte Kontakte zwischen Partikeln erfolgen, je geringer die Partikeldurchmesser wären. Man würde bei kleinen Partikeln eine gesteigerte Empfindlichkeit erwarten. Die vorliegenden granularen Sensorschichten bestehen jedoch aus einer Vielzahl von Partikellagen. Möglicherweise erreichen Moleküle aus der umgebenden Atmosphäre nur im vermindertem Maß Bereiche im Inneren einer viellagigen Partikelschicht. Dort würden somit verminderte Empfindlichkeiten auftreten. Bei den untersuchten granularen WO_3 -Sensoren nahm die Belegungsdichte und somit die Zahl der Partikellagen zu kleineren Partikeldurchmessern hin zu. Eventuell könnten diese beiden gegenläufig wirkenden Effekte das Empfindlichkeitsmaximum bei granularen WO_3 -Sensoren aus mittelgroßen Partikeln erklären.

5.4.1.5 Einfluß der Belegungsdichte von WO_3 -Sensoren

In Abschnitt 5.4.1.4 wurde die Abhängigkeit der Signale von der Größenverteilung der WO_3 -Partikel untersucht und festgestellt, daß granuläre WO_3 -Sensoren

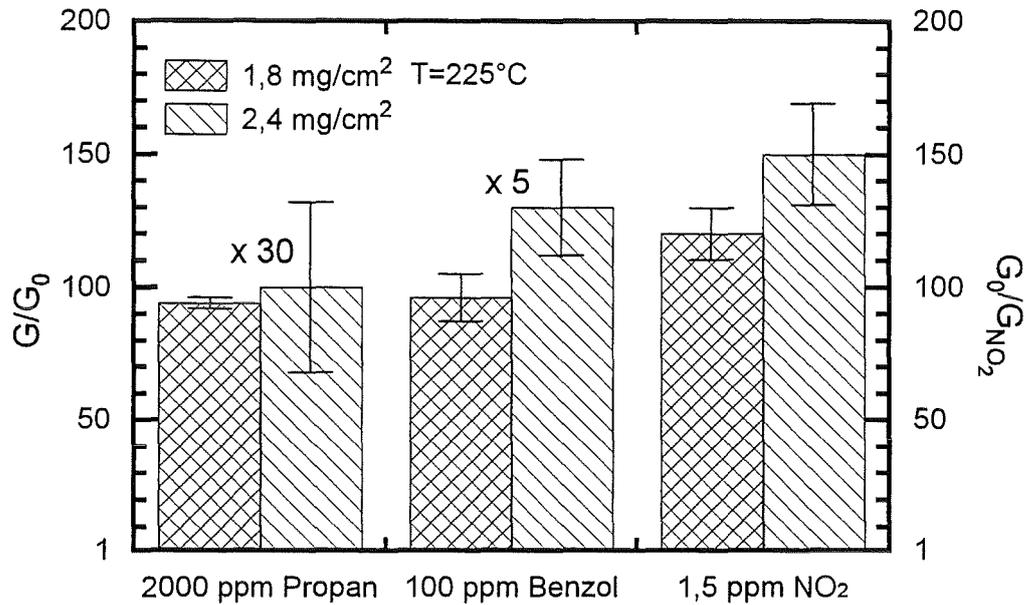


Abbildung 46: Vergleich der relativen Leitfähigkeiten bei 225 °C für 1,5 ppm NO₂, 2000 ppm Propan und 100 ppm Benzol von jeweils zwei granularen WO₃-Sensoren mit Belegungsdichten von 1,8 bzw. 2,4 mg/cm² bei 225 °C. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die relativen Leitfähigkeiten für Propan und für Benzol um einen Faktor von 30 bzw. 5 vergrößert dargestellt. Die Säulen markieren die Mittelwerte, die Balken Maxima und Minima der relativen Leitfähigkeiten.

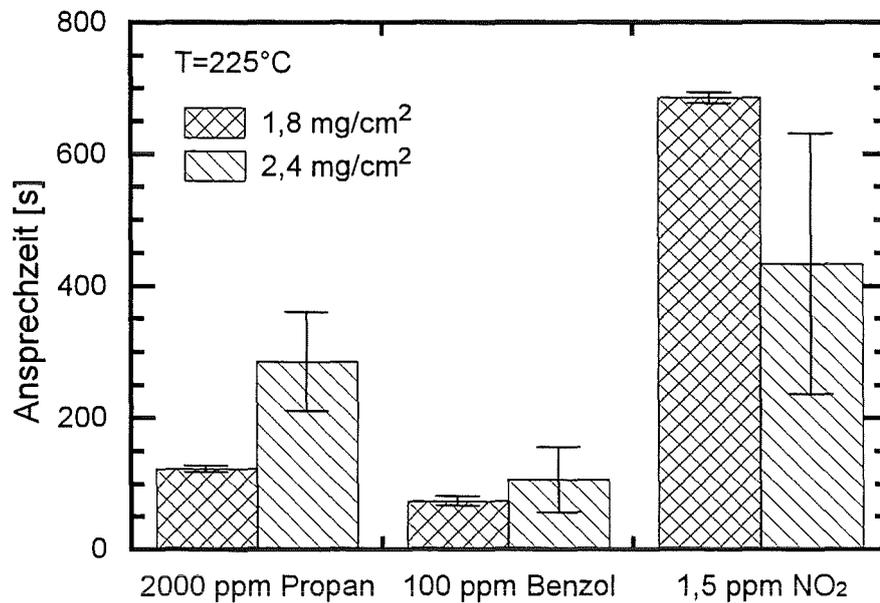


Abbildung 47: Vergleich der Ansprechzeiten für 1,5 ppm NO₂, 2000 ppm Propan und 100 ppm Benzol von jeweils zwei granularen WO₃-Sensoren (mittlere Partikelgröße 0,37 μm) mit Belegungsdichten von 1,8 bzw. 2,4 mg/cm² bei 225 °C. Die Säulen markieren die Mittelwerte, die Balken Maxima und Minima der Ansprechzeiten.

Belegungsdichte		1,8 mg/cm ²	2,4 mg/cm ²
1,5 ppm NO ₂		8,4 · 10 ⁻³	7,7 · 10 ⁻³
2000 ppm Propan		3,1	3,5
100 ppm Benzol		1,9	2,5

Tabelle 13: Mittlere relative Leitfähigkeiten für 1,5 ppm NO₂, 2000 ppm Propan und 100 ppm Benzol von jeweils zwei granularen WO₃-Sensoren (mittlere Partikelgröße 0,37 μm) bei 225 °C mit Belegungsdichten von 1,8 bzw. 2,4 mg/cm².

einer mittleren Partikelgröße von 0,37 μm die empfindlichsten für NO₂ waren. In einem weiteren Schritt wurde der Einfluß der Dicke granularer WO₃-Schichten auf die gassensorischen Eigenschaften untersucht. Da die Dicken granularer WO₃-Schichten nicht direkt meßbar sind, wird zur Charakterisierung die Masse der Partikel pro Fläche, die Belegungsdichte, herangezogen.

Es wurden vier granulare WO₃-Sensoren präpariert, deren mittlere Partikelgröße 0,37 μm betrug. Durch unterschiedliche Depositionsdauer bei der Herstellung mit dem Sprühtrocknungsverfahren (vgl. Abschnitt 3.2) wurden die Schichtdicken variiert. Jeweils zwei Sensoren wiesen eine Belegung mit WO₃-Partikeln von 1,8 bzw. 2,4 mg/cm² auf. In Abbildung 43 ist die Konzentrationsabhängigkeit der Signale der untersuchten granularen WO₃-Sensoren für NO₂, Propan und Benzol bei einer Betriebstemperatur von 225 °C dargestellt. Dabei wurden die unterschiedlichen Belegungsdichten nicht berücksichtigt. Tabelle 13 enthält die Mediane der als Signal dienenden relativen Leitfähigkeiten für 1,5 ppm NO₂, 2000 ppm Propan und 100 ppm Benzol bei 225 °C. Dabei wurden die Signale der jeweils zwei granularen WO₃-Sensoren mit Belegungsdichten von 1,8 bzw. 2,4 mg/cm² getrennt dargestellt. War bei den entsprechenden Konzentrationen kein Meßpunkt vorhanden, wurden die Signale jedes einzelnen granularen WO₃-Sensors durch die bekannten, angepaßten Potenzfunktionen interpoliert. Die Mittelwerte, Maxima und Minima der Signale sind auch in Abbildung 46 dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Signale für Propan und für Benzol um einen Faktor von 30 bzw. 5 vergrößert dargestellt. Die WO₃-Sensoren mit einer Belegungsdichte von 2,4 mg/cm² zeigten tendenziell bei Gasexposition größere Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit, jedoch überlappten die durch die jeweiligen maximalen und minimalen Signale festgelegten Variationsbreiten der Signale der beiden Sensortypen. Somit zeigte die Variation der Belegungsdichte der untersuchten WO₃-Schichten keinen signifikanten Einfluß auf die Gasempfindlichkeit. Es könnte sein, daß statistische Schwankungen bei der Herstellung einen ähnlich großen Einfluß auf die Empfindlichkeit der granularen WO₃-Sensoren ausüben wie die sich um etwa 30 % unterscheidenden Belegungsdichten.

Die Mediane der Ansprechzeiten der WO₃-Schichten mit einer Belegungs-

dichte von $1,8 \text{ mg/cm}^2$ betragen 690 Sekunden für NO_2 , 120 Sekunden für Propan und 75 Sekunden für Benzol. Bei einer Belegungsichte von $2,4 \text{ mg/cm}^2$ beliefen sich die entsprechenden mittleren Ansprechzeiten auf 430 Sekunden, 290 Sekunden bzw. 110 Sekunden. Die Mediane, Maxima und Minima der Ansprechzeiten sind in Abbildung 47 dargestellt. Bei Exposition mit NO_2 waren die stärker belegten Schichten schneller, bei Exposition mit Propan die dünner belegten. Bei den Ansprechzeiten bezüglich Benzol überlappten sich die durch die jeweiligen maximalen und minimalen Ansprechzeiten bestimmten Variationsbreiten.

Die Variation der Belegungsichte der untersuchten WO_3 -Schichten zeigte keinen signifikanten Einfluß weder auf die Ansprechzeiten noch auf die Empfindlichkeiten. Die Belegungsichte granularer WO_3 -Sensoren erscheint somit als ein Parameter, der keiner äußerst genauen Kontrolle bedarf.

5.4.2 Querempfindlichkeiten

5.4.2.1 Einfluß des Sauerstoffgehalts

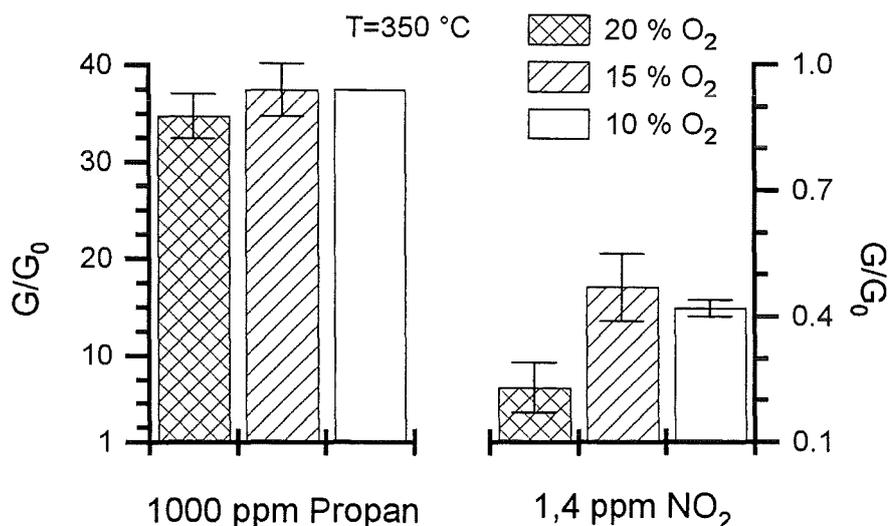


Abbildung 48: Abhängigkeit der relativen Leitfähigkeit eines granularen WO_3 -Sensors bezüglich 1,4 ppm NO_2 (rechtes Diagramm) und 1000 ppm Propan (linkes Diagramm) bei 350 °C in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt der kontaminierten Atmosphäre. Die Säulen stellen die Mittelwerte aus wiederholten Messungen dar. Die Balken verdeutlichen die Maxima und Minima.

Die elektrische Leitfähigkeit eines halbleitenden Metalloxids wie WO_3 in Atmosphäre hängt auch von der Konzentration des Sauerstoffs ab. Bei Anwendungen wie der Detektion von Abgasen bei Verbrennungsprozessen oder Atemluftanalyse kann der Sauerstoffgehalt der Luft gegenüber dem normalen Gehalt von etwa 20 % absinken. Es wurde das Nachweisverhalten eines granularen WO_3 -Sensors (mittlere Partikelgröße $0,37 \text{ }\mu\text{m}$) bei 350 °C bezüglich 1,4 ppm NO_2 und

O ₂ -Gehalt		20 %	15 %	10 %
1,4 ppm	NO ₂	0,23	0,47	0,42
1000 ppm	Propan	34,7	37,4	37,4

Tabelle 14: Mittlere relative Leitfähigkeiten aus zweifacher Messung eines granularen WO_3 -Sensors bezüglich 1,4 ppm NO₂ und 1000 ppm Propan bei 350 °C in Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts der kontaminierten Atmosphäre

1000 ppm Propan untersucht. Als reine Atmosphäre diente synthetische Luft aus 20 % Sauerstoff und 80 % Stickstoff. Durch gleichzeitiges Zumischen von NO₂ bzw. Propan und Stickstoff wurden kontaminierte Atmosphären mit 10, 15 oder 20 % Sauerstoffgehalt hergestellt. Abbildung 48 und Tabelle 14 zeigen die Mittelwerte aus zweifacher Messung der relativen Leitfähigkeit bezüglich 1,4 ppm NO₂ und 1000 ppm Propan. Der Sauerstoffgehalt konnte auf 1 % genau, die Propan-Konzentration auf etwa 30 ppm und die NO₂-Konzentration auf etwa 0,1 ppm genau eingestellt werden. Grundsätzlich ist erkennbar, daß die Abnahme des Sauerstoffgehalts erwartungsgemäß eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit bewirkt. Jedoch ist nur wenig Einfluß wechselnden Sauerstoffgehalts auf die Detektion von Propan erkennbar, die Schwankungen der relativen Leitfähigkeit rühren vermutlich von unterschiedlichen Propan-Konzentrationen her. Eine Verringerung des Sauerstoffgehalts auf unter 20 % bewirkt eine geringere Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit bei Exposition mit NO₂. Die Unterschiede der relativen Leitfähigkeiten bei Exposition mit NO₂ und einem Gehalt von Sauerstoff von 15 bzw. 10 % sind wahrscheinlich auf Schwankungen der NO₂- und Sauerstoff-Konzentrationen zurückzuführen.

Wie in Abschnitt 2.1 dargestellt wurde, wirken sowohl NO₂ als auch Sauerstoff als Elektronenakzeptoren, die Ladungsträger aus dem Wolframoxid immobilisieren und somit die Leitfähigkeit verringern. Organische Gase wie Propan erhöhen dagegen die Zahl der Ladungsträger. Bei einer Verringerung allein des Sauerstoffgehalts würde man somit eine Erhöhung der Leitfähigkeit erwarten. Vermutlich sind die durch Exposition mit 1000 ppm Propan bewirkten Leitfähigkeitserhöhung sehr viel größer als die Erhöhung der Leitfähigkeit durch Abnahme des Sauerstoffs, so daß letztere keine Rolle mehr spielt. Aus der Literatur ist bekannt, daß bei Exposition mit 50 ppm NO₂ eine große Variation des Sauerstoffgehalts keine signifikante Änderung der elektrischen Leitfähigkeit hervorruft [16, 18].

Granulare WO_3 -Sensoren scheinen somit geeignet zur Detektion von Gasen in Umgebungen mit wechselndem Sauerstoffgehalt. Vermutlich nur bei geringen Gaskonzentrationen wird die Detektion durch wechselnden Sauerstoffgehalt gestört.

5.4.2.2 Detektionsverhalten in feuchter Atmosphäre

5.4.2.2.1 Empfindlichkeit für Luftfeuchte

Bisher wurde das Nachweisverhalten von WO₃-Sensoren ausschließlich in trockenen Atmosphären untersucht. Unter realen Meßbedingungen werden Sensoren jedoch Atmosphären mit wechselnder Feuchte ausgesetzt sein. Bei einer ersten Untersuchung des Einfluß der Luftfeuchte wurde Atmosphäre aus trockener synthetischer Luft unterschiedlich befeuchtet. WO₃-Sensoren wurden dieser feuchten Luft im Wechsel mit trockener Atmosphäre ausgesetzt und die daraus resultierenden Leitfähigkeitsänderungen der Sensoren bestimmt.

Es wurden die Signale beim Wechsel von trockener zu feuchter Atmosphäre bei Betriebstemperaturen der Sensoren von 225 und 350 °C bestimmt. Es wurden relative Luftfeuchten zwischen etwa 1 % und fast 100 % bezogen auf 20 °C angewandt. Bei einer Betriebstemperatur von 225 °C wurden vier granulare WO₃-Sensoren (mittlere Partikelgröße 0,37 µm) untersucht, bei 350 °C zwei granulare WO₃-Sensoren (mittlere Partikelgrößen 0,22 und 0,37 µm). Feuchte Atmosphären bewirkten immer eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit. Abbildung 49 zeigt die Mediane, Maxima und Minima der als Signale dienenden

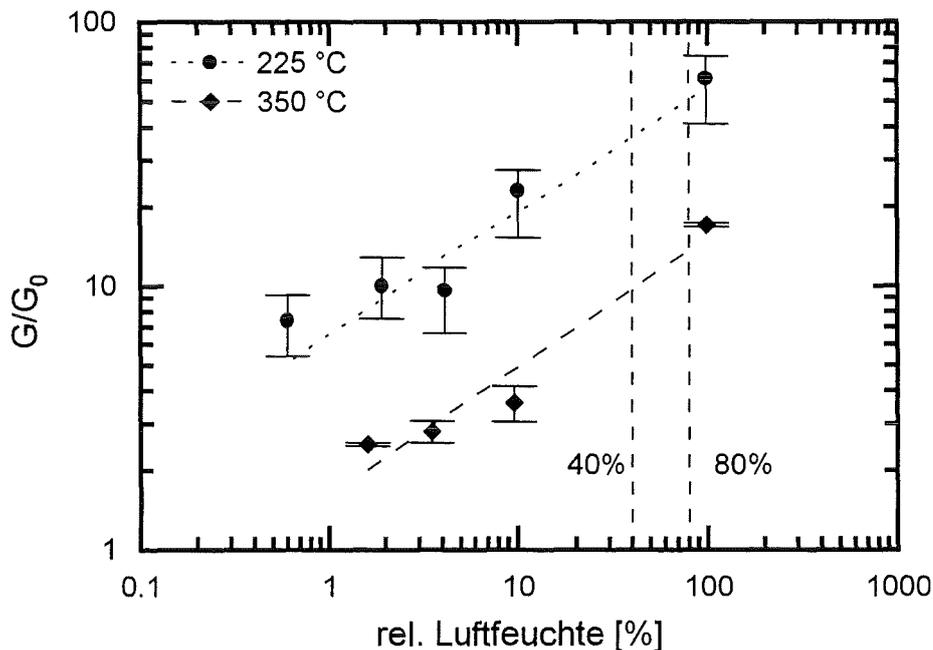


Abbildung 49: Relative Leitfähigkeiten für wechselnde Luftfeuchte. Es sind die Mediane der relativen Leitfähigkeiten von vier granularen WO₃-Sensoren (mittlere Partikelgröße 0,37 µm) bei 225 °C und zwei weiteren granularen WO₃-Sensoren (mittlere Partikelgrößen 0,22 und 0,37 µm) bei 350 °C dargestellt. Die Balken markieren die jeweiligen Maxima und Minima. Für die Konzentrationsabhängigkeit der relativen Leitfähigkeit sind Ausgleichskurven dargestellt (Details siehe Text). Die senkrechten Linien markieren den Bereich von 40 bis 80 % relativer Feuchte.

relativen Leitfähigkeiten der jeweiligen Sensoren in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt. Die Mediane der Signale betragen bei 225 °C zwischen 7,4 und 61 bei 0,6 % bzw. 99 % relativer Luftfeuchte, während bei 350 °C relative Luftfeuchten von 1,5 % und 99 % mittlere Signale von 2,5 bzw. 17 lieferten. Bei der niedrigeren Temperatur zeigte sich somit ein etwa drei- bis vierfacher Einfluß der Luftfeuchte.

Zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen den Medianen den relativen Leitfähigkeiten S und den Luftfeuchten c (in %) wurde bei 225 °C eine Potenzfunktion $S = 7,5 \cdot c^{0,44}$, bei 350 °C eine Funktion $S = 1,6 \cdot c^{0,49}$ angepaßt. In Außenluft beträgt die relative Luftfeuchte üblicherweise zwischen 40 % und 80 %. Durch Interpolation von Meßwerten mittels angepaßter Potenzfunktionen wurden die Signale für relative Feuchten von 40 % und 80 % abgeschätzt: Bei 225 °C betrug das mittlere Signal für 40 % relative Feuchte etwa 41 und für 80 % etwa 56. Bei 350 °C wurden bei diesen Feuchten mittlere Signale von 9 und 15 bestimmt.

Bereits sehr geringe Luftfeuchten bewirken somit bei 350 °C und besonders bei 225 °C deutliche Signale, die immer noch etwa eine Größenordnung geringer als die Signale in mit Wasser gesättigter Atmosphäre sind. Beschränkt man sich auf den Bereich üblicher relativer Luftfeuchten von 40 % bis 80 %, so zeigt sich jedoch nur ein moderater Einfluß auf das Sensorverhalten. Die granularen Sensoren besaßen Elektroden mit der bekannten Interdigitalstruktur (siehe Abschnitt 3.1.1). Die elektrische Leitfähigkeit in reiner trockener Atmosphäre betrug bei 225 °C 0,1 bis 1 μS bzw. 10 bis 30 μS bei 350 °C.

Aus der Literatur ist bekannt, daß Wassermoleküle in ionisierter Form an der Oberfläche des Sensors adsorbiert werden und die Zahl der Ladungsträger im Halbleiter erhöhen [71]. Eine mögliche Erklärung für die vergrößerten Leitfähigkeitsänderungen durch Luftfeuchte bei erniedrigter Temperatur wäre eine verstärkte Adsorption von Wassermolekülen.

5.4.2.2 Konzentrationsabhängigkeit der Signale bei konstanter Luftfeuchte von 50 %

Weniger die Empfindlichkeit gegenüber wechselnder Feuchte in der Atmosphäre, sondern vor allem das Detektionsverhalten für Gase in Atmosphäre mit konstanter Feuchte ist ein wichtiges Charakteristikum von Gassensoren. Deshalb wurden granulare WO_3 -Sensoren reinen und kontaminierten Atmosphären ausgesetzt, die eine konstante relative Luftfeuchte von 50 % bezogen auf 20 °C aufwiesen. Die Temperaturen der Sensoren betragen 225 und 350 °C. Drei granuläre WO_3 -Sensoren (mittlere Partikelgröße 0,37 μm) wurden auf den Nachweis von NO_2 , Propan und Benzol bei 350 °C untersucht. Die Richtung der Leitfähigkeitsänderungen entsprach denen in trockener Atmosphäre. Exposition mit NO_2 bewirkte eine Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit, die anderen Gase bewirkten eine Erhöhung. Abbildung 50 zeigt die Mediane, Maxima und Minima

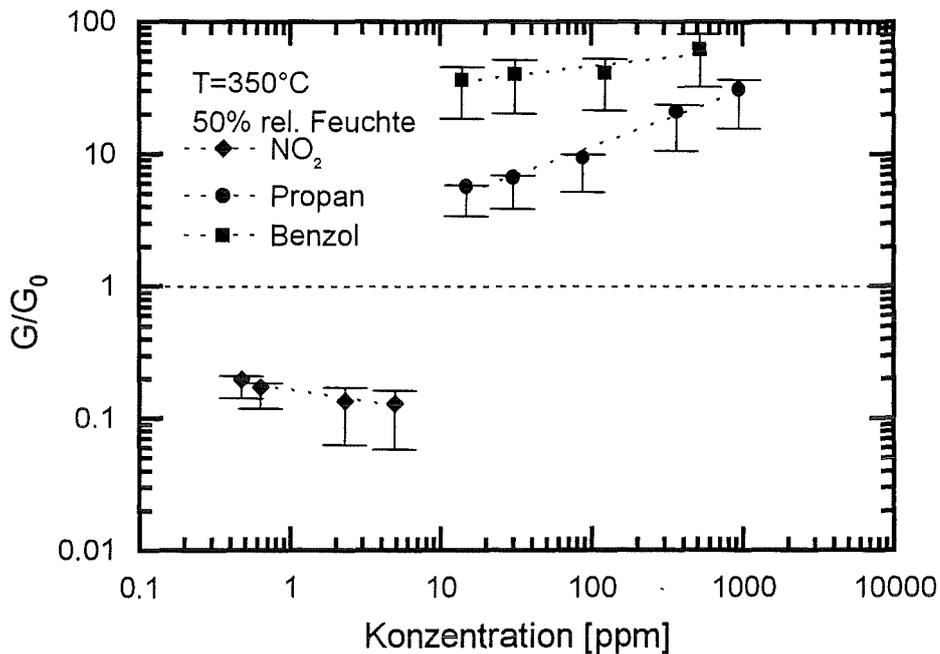


Abbildung 50: Kalibrierkurven für drei WO_3 -Sensoren (mittlere Partikelgröße $0,37 \mu m$) bei $350 \text{ }^\circ C$ und 50% relativer Luftfeuchte für NO_2 , Propan, Benzol und Methan. Es sind die Mediane der relativen Leitfähigkeiten der Sensoren dargestellt. Die Balken markieren die jeweiligen Maxima und Minima. Die Linien stellen Ausgleichskurven dar (Details siehe Text).

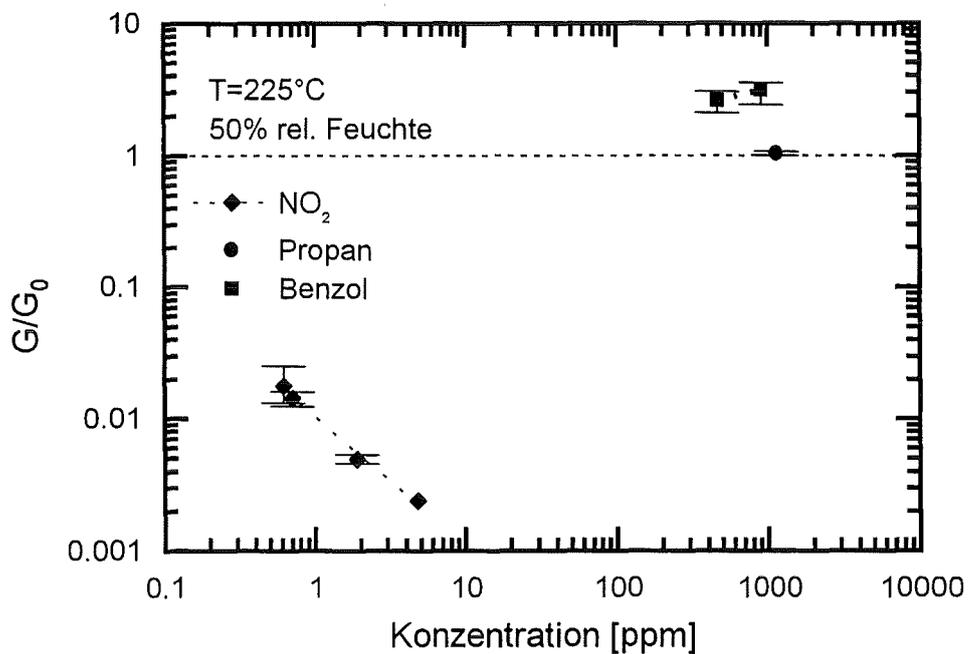


Abbildung 51: Signale von drei WO_3 -Sensoren (mittlere Partikelgröße $0,37 \mu m$) bei $225 \text{ }^\circ C$ und 50% relativer Luftfeuchte für NO_2 , Propan, Benzol und Methan. Es sind die Mediane der relativen Leitfähigkeiten der Sensoren dargestellt. Die Balken markieren die jeweiligen Maxima und Minima. Die Linie stellt eine Ausgleichskurve dar (Details siehe Text).

Gas	Konzentration und Signal		Anpassung
350 °C			
NO ₂	0,5 ppm: 0,20	5 ppm: 0,13	$S = 0,17 \cdot c^{-0,18}$
Propan	15 ppm: 5,6	950 ppm: 31	$S = 1,60 \cdot c^{0,43}$
Benzol	14 ppm: 3,6	520 ppm: 62	$S = 24,4 \cdot c^{0,14}$
225 °C			
NO ₂	0,6 ppm: $1,8 \cdot 10^{-2}$	4,8 ppm: $1,8 \cdot 10^{-2}$	$S = 0,01 \cdot c^{-0,97}$
Benzol	470 ppm: 2,6	920 ppm: 3,5	

Tabelle 15: Mediane der relativen Leitfähigkeiten aus drei granularen WO₃-Sensoren bezüglich NO₂, Propan, Benzol und Methan bei 350 °C (vgl. Abbildung 50) sowie Mediane der relativen Leitfähigkeiten aus drei weiteren granularen WO₃-Sensoren bezüglich NO₂, Propan und Benzol bei 225 °C (vgl. Abbildung 51) bei einer relativen Luftfeuchte von jeweils 50 %. Bedingt durch das Gasmischsystem konnten keine einheitlichen Gaskonzentrationen angewendet werden. Die in den zugehörigen Abbildungen dargestellten Ausgleichsfunktionen werden in der Spalte „Anpassung“ angegeben.

der als Signale dienenden relativen Leitfähigkeiten der untersuchten Sensoren über der Gaskonzentration. Zusätzlich sind Ausgleichskurven $S = f \cdot c^\alpha$ eingezeichnet, die eine Abhängigkeit vom Median der relativen Leitfähigkeit S von der Gaskonzentration c darstellen. Tabelle 15 enthält die Mediane der Signale und die Parameter der Ausgleichskurven. Die mittlere Rauschamplitude war immer kleiner als $1,3 \cdot 10^{-3}$, so daß aus den Signalen Nachweisgrenzen jeweils deutlich unter 1 ppm, für NO₂ sogar unter 0,1 ppm, extrapoliert werden konnten.

Bei 50 % relativer Luftfeuchte und einer Temperatur von 225 °C wurden drei weitere granulare WO₃-Sensoren mit mittleren Partikelgrößen von 0,37 µm auf ihr Nachweisverhalten bezüglich NO₂, Propan und Benzol untersucht. Bei Exposition mit Gasen veränderten sich die elektrische Leitfähigkeiten in die gleichen Richtungen wie bei Untersuchungen in trockener Umgebung. Abbildung 51 zeigt die Mediane, Maxima und Minima der relativen Leitfähigkeiten der untersuchten Sensoren. Zusätzlich sind Ausgleichskurven $S = f \cdot c^\alpha$ eingezeichnet, die eine Abhängigkeit vom Median der relativen Leitfähigkeit S von der Konzentration c von NO₂ darstellen. Tabelle 15 enthält die Mediane der Signale und die Parameter der Ausgleichskurven. Die Mediane der Signale für 1100 ppm Propan unterschieden sich weniger von 1 als die dreifache mittlere Rauschamplitude von $3,9 \cdot 10^{-2}$, die Nachweisgrenze bezüglich Propan war somit größer als 1100 ppm. Aus den NO₂-Signalen wurde eine Nachweisgrenze deutlich unterhalb von 0,1 ppm extrapoliert. Alle granularen Sensoren besaßen Elektroden mit der bekannten Interdigitalstruktur (siehe Abschnitt 3.1.1). Die elektrische Leitfähigkeit in reiner feuchter Atmosphäre betrug bei 225 °C etwa

0,5 μS und bei 350 °C 20 nS.

5.4.2.2.3 Vergleich mit Detektionsverhalten in trockener Atmosphäre für NO_2 , Propan und Benzol

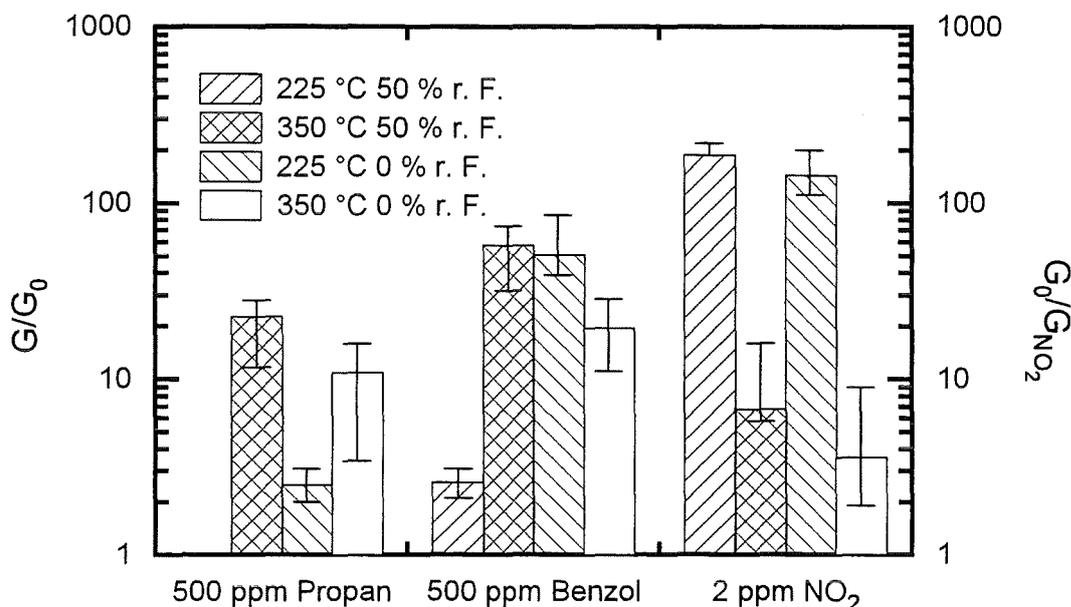


Abbildung 52: Vergleich der Mediane der Signale granularer WO_3 -Sensoren bezüglich 2 ppm NO_2 und jeweils 500 ppm Propan und Benzol bei 225 und 350 °C. Es werden Sensoren in trockener Atmosphäre (vgl. Abbildungen 42 und 43) und bei 50 % relativer Feuchte verglichen. Die Säulen verdeutlichen die Mediane. Die Balken markieren die jeweiligen Maxima und Minima. Bei 225 °C und 50 % relativer Feuchte wurde keine Empfindlichkeit für Propan beobachtet.

In Abbildung 52 werden die Mediane der Signale granularer WO_3 -Sensoren bezüglich 2 ppm NO_2 und jeweils 500 ppm Propan oder Benzol bei 50 % relativer Luftfeuchte und Temperaturen von 225 und 350 °C den entsprechenden Medianen der Signale der granularer WO_3 -Sensoren in trockener Atmosphäre (Abschnitt 5.4.1.1) gegenübergestellt. Waren für die zu vergleichenden Gaskonzentrationen keine Meßpunkte vorhanden, wurden Signale mittels angepaßter Potenzfunktionen $S = f \cdot c^\alpha$ interpoliert.

Bei 50 % relativer Luftfeuchte lieferte eine Exposition mit 2 ppm NO_2 bei 225 °C eine um 30 % und bei 350 °C eine um 90 % vergrößerte Leitfähigkeitsverminderung im Vergleich mit einer Exposition in trockener Umgebung. Der Zusammenhang der relativen Leitfähigkeit S und der Konzentration c kann durch eine Funktion $S = f \cdot c^\alpha$ angenähert werden, dabei beschreibt der Exponent α die Steilheit einer Kalibrierkurve. Den Tabellen 11 und 15 entnimmt man die Exponenten α der Kalibrierkurven der NO_2 -Detektion in trockener und feuchter Atmosphäre. Der Wert von α liegt fast immer zwischen $-0,13$ und $-0,21$. Die Kalibrierkurven verlaufen flach. Wie in den Abschnitten 5.2.2 und 5.4.1.2 dis-

kutiert, wird eine Bestimmung von NO_2 -Konzentrationen erschwert. Bei 225 °C und 50 % relativer Feuchte ist $\alpha = -0,97$ und die relativen Leitfähigkeiten der Sensoren weichen nur wenig von ihrem Median ab (vgl. Abbildung 51, so daß unter diesen Bedingungen NO_2 -Konzentrationen einfach bestimmt werden können. In feuchter Atmosphäre bewirken 500 ppm Propan bei 350 °C ein etwa doppelt so großes Signal wie in trockener Umgebung. Bei 225 °C und 50 % relativer Feuchte ist die Nachweisgrenze für Propan größer als 1100 ppm. Das könnte bedeuten, daß bei Gasgemischen eine gegenüber trockener Luft gesteigerte Selektivität bezüglich NO_2 und Propan auftritt. 500 ppm Benzol liefern in feuchter Atmosphäre bei 350 °C, in trockener Atmosphäre bei 225 °C ein größeres Signal. Möglicherweise wird durch die Anwesenheit von Wassermolekülen die Aktivierungsenergie für die bei der Detektion von Benzol ablaufenden Reaktionen erhöht und so das Maximum der Empfindlichkeit zu höheren Temperaturen verschoben.

Bei 350 °C bewirkt die Luftfeuchte bei den betrachteten Konzentrationen gesteigerte Empfindlichkeiten für alle untersuchten Gase. Bei 225 °C nimmt durch Feuchte die NO_2 -Empfindlichkeit zu und die Empfindlichkeiten für die organischen Gase ab. Möglicherweise bewirkt Wasser bei 350 °C an der Oberfläche der WO_3 -Sensoren eine verstärkte Bildung von OH-Gruppen, die die Adsorption organischer Gase erhöhen könnten. Bei 225 °C wird vielleicht hauptsächlich Wasser adsorbiert und so die Adsorption organischer Gase behindert [72].

5.4.2.2.4 Ansprech- und Abklingzeiten bezüglich Benzol

Abbildung 53 stellt die Mediane, Maxima und Minima der Ansprechzeiten granularer WO_3 -Sensoren bei 50 % relativer Luftfeuchte bei 225 und 350 °C dar. Bei den beiden Temperaturen wurden jeweils drei granulare WO_3 -Sensoren mit einer mittleren Partikelgröße von 0,37 μm untersucht. Zum Vergleich sind die Mediane der Ansprechzeiten von vier granularen WO_3 -Sensoren (Partikelgröße 0,37 μm) bei 225 °C und von sechs weiteren WO_3 -Sensoren (Partikelgrößen 0,22 bis 0,88 μm) bei 350 °C dargestellt. Die Benzol-Konzentration lag im Bereich von etwa 250 bis 500 ppm.

Feuchte bewirkte bei 225 °C verlängerte, bei 350 °C jedoch verkürzte Ansprechzeiten. Der Median der Ansprechzeiten bei 50 % relativer Luftfeuchte betrug bei 225 °C 290 Sekunden, bei 350 °C etwa 10 Sekunden. Bei den in Abschnitt 5.4.1.1 in trockener Umgebung untersuchten granularen WO_3 -Sensoren betrug der Median der Ansprechzeiten etwa 50 Sekunden (225 °C) und 30 Sekunden.

Der Median der Abklingzeiten in feuchter Atmosphäre betrug bei 225 °C etwa 34 Minuten, bei 350 °C etwa 42 Minuten. In trockener Atmosphäre bei 225 °C belief sich die mittlere Abklingzeit auf etwa 23 Minuten.

In Abschnitt 5.4.2.2.3 wurde eine mögliche Erklärung für den Einfluß der Luftfeuchte auf die Gasempfindlichkeit bei 225 und 350 °C angegeben, die auch

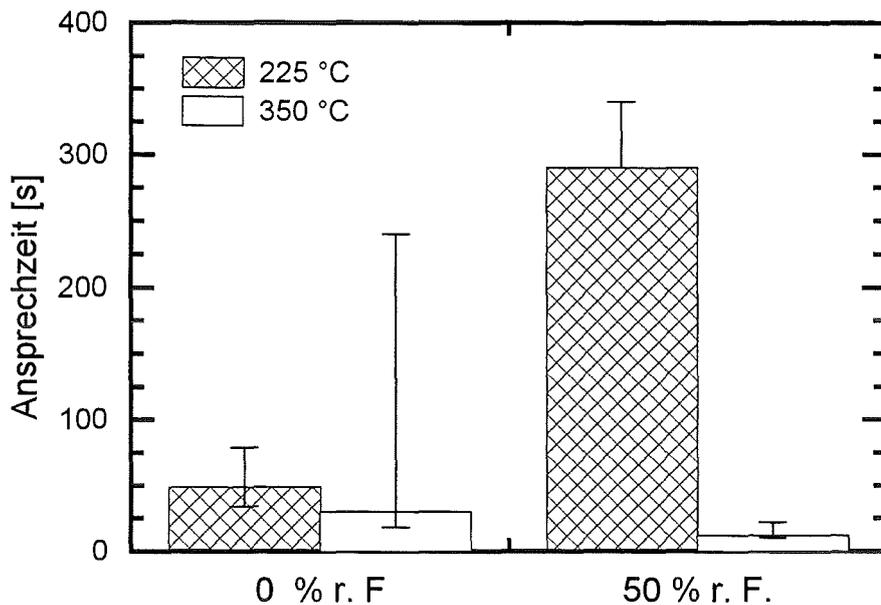


Abbildung 53: Ansprechzeiten granularer WO₃-Sensoren bei 225 und 350 °C in feuchter und trockener Atmosphäre (jeweilige Anzahl der Sensoren und Partikelgrößen siehe Text). Die Säulen markieren die Mediane, die Balken Maxima und Minima der Ansprechzeiten. Bei 225 °C in feuchter Atmosphäre unterscheiden sich der Median und die minimale Ansprechzeit nicht. Die Benzol-Konzentration betrug etwa 250 bis 500 ppm.

den Feuchteinfluß auf die Ansprechzeiten erklären könnte. Demzufolge wird durch Feuchte bei 225 °C die Adsorption organischer Gase erschwert, aber bei 350 °C erleichtert. Ein gutes Adsorptionsvermögen korreliert mit kurzen Ansprechzeiten.

5.4.3 Beeinflussung der NO₂-Detektion durch weitere Gase

Granulare WO₃-Sensoren haben sich als besonders empfindlich für NO₂ erwiesen. Anhand vier granularer WO₃-Sensoren (mittlere Partikelgröße 0,37 µm) wurde untersucht, inwieweit NO₂ in der Gegenwart von Propan oder Ethanol detektiert werden kann. In Abschnitt 5.1.2 wurde gezeigt, daß der Alkohol Ethanol bei WO₃-Sensoren sehr große Leitfähigkeitsänderungen erzeugt. Ethanol stellt insofern ein Modellgas für größte Störung dar. Die Betriebstemperatur wurde zu 350 °C gewählt. Bei dieser Temperatur sind WO₃-Sensoren nicht sehr empfindlich für NO₂. Die Untersuchung lieferte somit untere Schranken für die Erkennbarkeit von NO₂.

In einem ersten Schritt wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Signale für NO₂, Ethanol und Propan als alleinige Luftbeimischung untersucht. NO₂ stellt üblicherweise den einzigen Elektronenakzeptor im Luftinventar dar. Erkennbarkeit von NO₂ ist somit unter normalen Umständen gegeben, wenn Sensoren bei Exposition mit einer Mischung aus NO₂ und organischen Gasen eine

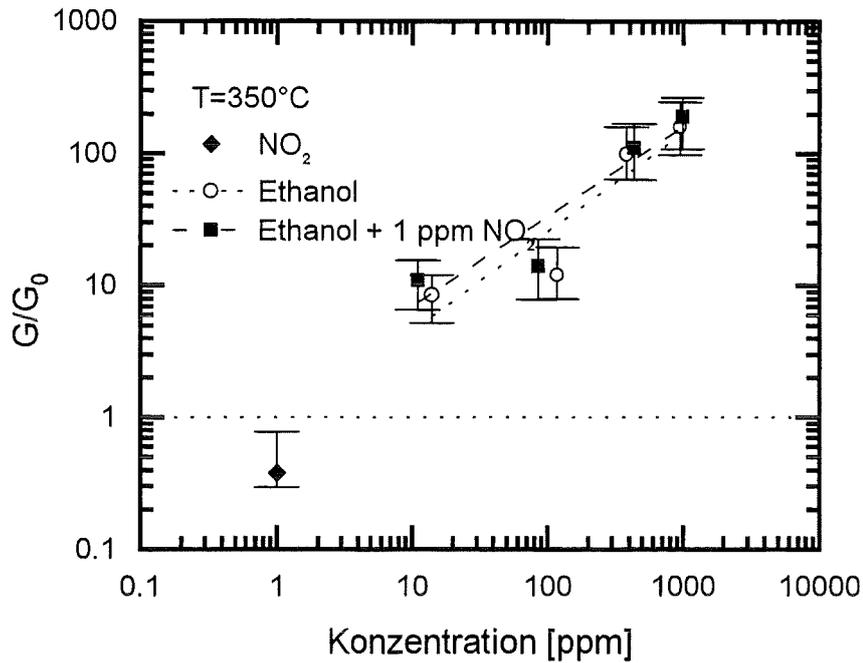


Abbildung 54: Mediane der relativen Leitfähigkeiten von vier granularen WO_3 -Sensoren (mittlere Partikelgröße $0,37 \mu\text{m}$) für Ethanol und 1 ppm NO_2 sowie Mischungen aus 1 ppm NO_2 mit Ethanol bei 350°C . Die Balken markieren die jeweiligen Maxima und Minima. Die Linien dienen zur Verdeutlichung.

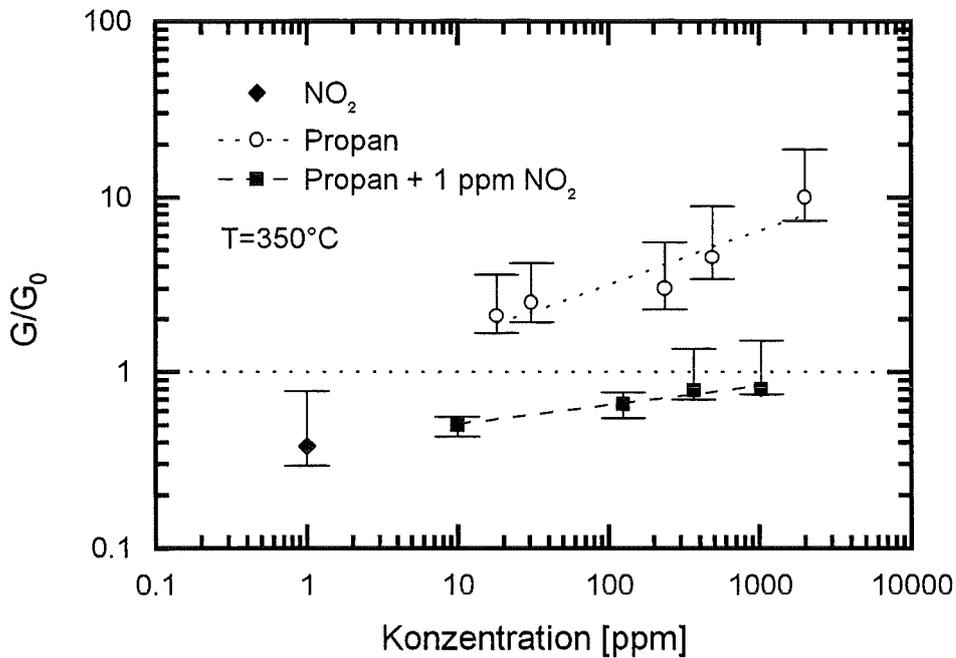


Abbildung 55: Mediane der relativen Leitfähigkeiten von vier granularen WO_3 -Sensoren (mittlere Partikelgröße $0,37 \mu\text{m}$) für Propan und 1 ppm NO_2 sowie Mischungen aus 1 ppm NO_2 mit Propan bei 350°C . Die Balken markieren die jeweiligen Maxima und Minima. Die Linien dienen zur Verdeutlichung.

Gas	Konzentration und Signal	
Ethanol	15 ppm: 8,5	940 ppm: 160
Propan	20 ppm: 2,1	2000 ppm: 10
NO ₂	1 ppm: 0,38	
1 ppm NO ₂ + Ethanol	11 ppm: 11	990 ppm: 190
1 ppm NO ₂ + Propan	10 ppm: 0,5	1030 ppm: 0,8

Tabelle 16: Mediane der relativen Leitfähigkeiten von vier granularen WO₃-Sensoren (mittlere Partikelgröße 0,37 μm) bezüglich 1 ppm NO₂, Ethanol und Propan sowie Mischungen aus 1 ppm NO₂ mit Ethanol bzw. Propan bei 350 °C. Bedingt durch das Gasmischsystem konnten keine einheitlichen Konzentrationen von Ethanol und Propan angewendet werden.

Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit zeigen. Tabelle 16 enthält Mediane der als Signale dienenden relativen Leitfähigkeiten aus den untersuchten WO₃-Sensoren für reine Gase und Mischungen mit 1 ppm NO₂.

Abbildung 54 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der Signale bezüglich NO₂, Ethanol und Mischungen von 1 ppm NO₂ mit Ethanol. Die durch die jeweiligen maximalen und minimalen Signale festgelegten Variationsbreiten der Signale für reines Ethanol bzw. für Mischungen aus Ethanol mit 1 ppm NO₂ überlappen und es können keine signifikanten Unterschiede beobachtet werden. In Gegenwart von 1 ppm NO₂ und nur 10 ppm Ethanol zeigte sich bereits eine Erhöhung der Leitfähigkeit. D. h. NO₂ hätte detektiert werden können, wenn nur sehr geringe Mengen Ethanol im ppb-Bereich vorgelegen hätten. Vielleicht bewirkt Ethanol ein verringertes Adsorptionsvermögen von NO₂ an der Sensoroberfläche. Aus der Literatur [67] ist bekannt, daß Alkohole wie Ethanol an der Oberfläche des Metalloxids hauptsächlich zu CO₂ und H₂O reagieren. Eventuell verhindern adsorbierte Wassermoleküle eine weitere Adsorption von NO₂.

Wie man Abbildung 55 entnehmen kann, zeigten alle Sensoren bei Propankonzentrationen bis zu 130 ppm eine elektrische Leitfähigkeitsabnahme und NO₂ konnte somit qualitativ erkannt werden. Nur einer der vier untersuchten WO₃-Sensoren zeigte bei Exposition mit 1 ppm NO₂ und mindestens 370 ppm Propan eine Zunahme der Leitfähigkeit. Somit wurde die Leitfähigkeitsänderung hauptsächlich von NO₂ bestimmt und Propan hatte nur einen mäßigen Einfluß.

Abbildung 56 zeigt die Mediane der Ansprechzeiten und die Variationsbreiten für NO₂, Ethanol und Propan sowie für Gemische aus 1 ppm NO₂ und Ethanol bzw. Propan. Die mittlere Ansprechzeit für NO₂ betrug 130 Sekunden, für Propan 61 Sekunden und für Ethanol 10 Sekunden. Die Ansprechzeiten für NO₂ waren etwa doppelt so lang wie die für Propan. Die mittleren Ansprechzeiten bei Gemischen aus NO₂ und Propan bzw. Ethanol beliefen sich auf etwa 230 und 10 Sekunden. Berücksichtigt man die jeweiligen maximalen und minimalen Ansprechzeiten, so waren die Ansprechzeiten für Gemische aus Propan

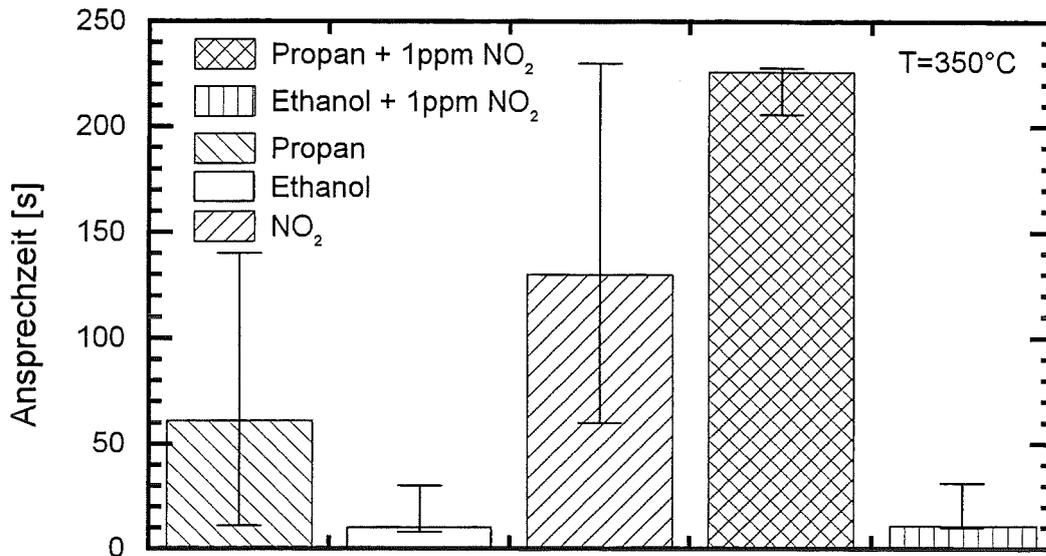


Abbildung 56: Ansprechzeiten vier granularer WO_3 -Sensoren (mittlere Partikelgröße $0,37 \mu\text{m}$) bei $350 \text{ }^\circ\text{C}$ für Mischungen von 1 ppm NO_2 mit Ethanol oder Propan im Vergleich mit den Ansprechzeiten für die reinen Gase. Die Säulen markieren die Mediane, die Balken Maxima und Minima der Ansprechzeiten. Beim Median wurden alle Ethanol- und Propan-Konzentrationen berücksichtigt.

mit NO_2 gleich lang wie die für NO_2 . Unter der gleichen Voraussetzung zeigten sich sowohl für reines Ethanol als auch für Gemische aus Ethanol mit NO_2 die gleichen Ansprechzeiten.

Die Abklingzeiten trugen etwa 30 Minuten für NO_2 , 10 bzw. 30 Minuten für Propan und Ethanol. Bei Gemischen aus NO_2 und Propan bzw. Ethanol beliefen sich die Abklingzeiten auf 12 bzw. 28 Minuten. Scheinbar korrelieren oft große Leitfähigkeitsänderungen mit langen Abklingzeiten. Lange Abklingzeiten sind ein Hinweis, daß nach dem Ende der Gasexposition zur erneuten Einstellung des Bedeckungsgleichgewichts der Sensoroberfläche viele Gasmoleküle desorbieren müssen.

5.4.4 Langzeitstabilität

Die Langzeitstabilität über einen Zeitraum von etwa zwei Monaten wurde an vier granularen WO_3 -Sensoren mit mittleren Partikelgrößen von $0,37 \mu\text{m}$ untersucht. Zwei Sensoren hatten eine Belegungsdichte von $2,4 \text{ mg/cm}^2$, die anderen eine von jeweils $1,8$ oder $2,2 \text{ mg/cm}^2$. Unmittelbar nach der Herstellung wurden die Sensoren auf die Betriebstemperatur von $225 \text{ }^\circ\text{C}$ gebracht und in trockener synthetischer Luft gelagert. Als Standzeit wurde die Zeit seit der Herstellung der Sensoren definiert.

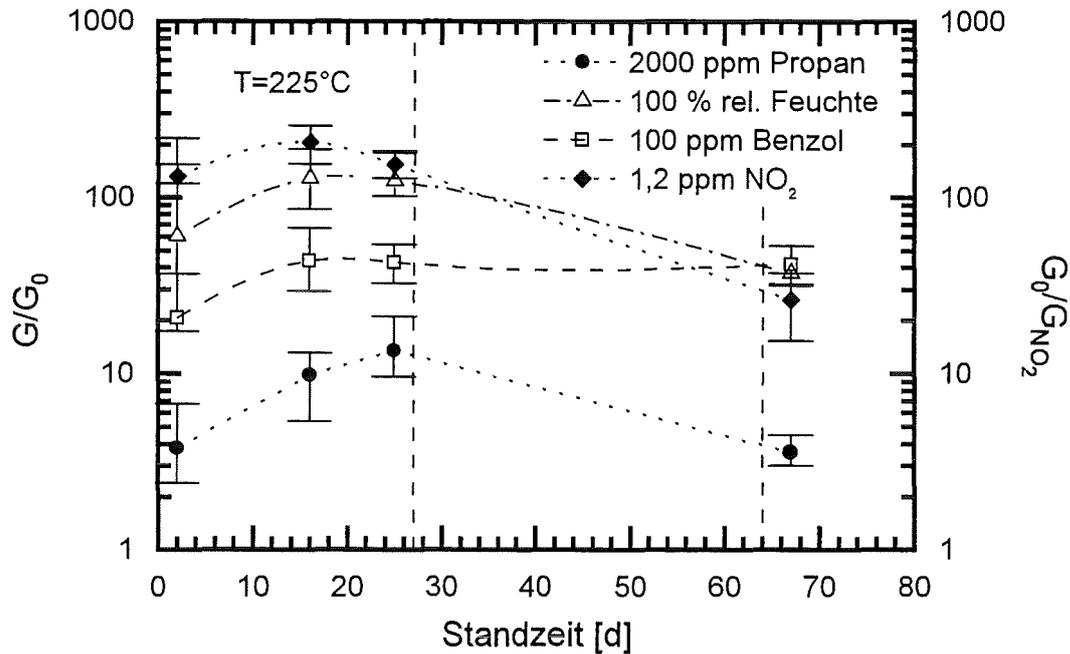


Abbildung 57: Mediane der Signale von vier granularen WO_3 -Sensoren (mittlere Partikelgröße $0,37 \mu\text{m}$) bei 225°C bezüglich jeweils $1,2 \text{ ppm NO}_2$, 1000 ppm Propan , 100 ppm Benzol und 100% relativer Luftfeuchte über einen Zeitraum von etwa zwei Monaten. Die Standzeit ist die Zeit seit der Herstellung. Die senkrechten Linien markieren einen Zeitraum, während dem die Sensoren bei Raumtemperatur in Umgebungsluft gelagert wurden. Die übrigen Linien dienen der Verdeutlichung.

5.4.4.1 Gasempfindlichkeit

Das Detektionsverhalten der WO_3 -Sensoren bezüglich NO_2 , Propan, Benzol und Luftfeuchte wurde bei Standzeiten von 2, 16, 25 sowie 67 Tagen untersucht. Abbildung 57 zeigt die Mediane, Maxima und Minima der als Signale dienenden relativen Leitfähigkeiten der vier untersuchten WO_3 -Sensoren bezüglich jeweils $1,2 \text{ ppm NO}_2$, 1000 ppm Propan , 100 ppm Benzol und 100% relativer Luftfeuchte. Waren bei den entsprechenden Konzentrationen keine Meßpunkte vorhanden, wurden die Signale aus den gemessenen Kalibrierkurven interpoliert. Die Mediane der Signale in Abhängigkeit von der Standzeit sind auch in Tabelle 17 aufgeführt.

Bei 225°C waren bei allen Gasen außer NO_2 die mittleren Signale nach einer Standzeit von 16 Tagen größer als nach einer Standzeit von zwei Tagen. Nach 25 Tagen waren die Mediane der Signale für NO_2 und Propan erneut angestiegen, die Änderung der Signale für feuchte Luft war kleiner als 3% , für Benzol kleiner 1% . Innerhalb von 25 Tagen veränderten sich die Mediane der NO_2 -Signale maximal um 22% , so daß die WO_3 -Sensoren von Anfang an ein zeitlich konstantes NO_2 -Signal und nach einer Standzeit von 16 Tagen ein stabiles Benzol-Signal aufwiesen. Bei Propan stiegen die Mediane der Signale

Standzeit [d]	1,2 ppm NO_2	2000 ppm Propan	100 ppm Benzol	100 % rel. Feuchte
2	$7,6 \cdot 10^{-3}$	3,8	20,8	60,5
16	$5,2 \cdot 10^{-3}$	9,9	44,0	129,0
25	$6,7 \cdot 10^{-3}$	13,5	43,0	124,0
67	$4,6 \cdot 10^{-2}$	3,6	42,0	37,2

Tabelle 17: Vergleich der Mediane der als Signale dienenden relativen Leitfähigkeiten von vier granularen WO_3 -Sensoren (mittlere Partikelgröße $0,37 \mu m$) bei $225 \text{ }^\circ C$ bezüglich jeweils 1,2 ppm NO_2 , 1000 ppm Propan, 100 ppm Benzol und 100 % relativer Luftfeuchte über einen Zeitraum von etwa zwei Monaten. Die Standzeit ist die Zeit seit der Herstellung. Zwischen dem 27. und 64. Tag wurden die Sensoren bei Raumtemperatur in Umgebungsluft gelagert.

innerhalb von 25 Tagen auf das 3,5-fache. Nach einer Standzeit von 16 Tagen waren die WO_3 -Sensoren etwa doppelt so empfindlich für Benzol und Luftfeuchte wie nach einer Standzeit von zwei Tagen. Zwischen dem 27. und 64. Tag wurden die WO_3 -Sensoren bei Raumtemperatur in Raumluft gelagert. Nach einer Standzeit von 67 Tagen zeigten die WO_3 -Sensoren bei $225 \text{ }^\circ C$ für 100 ppm Benzol noch einen etwa gleichen Median der Signale wie nach 25 Tagen. Die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit bei einer Exposition mit 1,2 ppm NO_2 war etwa um einen Faktor 7 kleiner geworden, während die Mediane der Signale bezüglich Propan und Luftfeuchte auf 25 % des Werts nach 25 Tagen Standzeit abgefallen waren.

Diese deutliche Verringerung der Signalhöhen könnte eine Folge der mehrwöchigen Lagerung bei niedriger Temperatur in Raumluft sein. Möglicherweise wurde die Oberfläche der WO_3 -Sensoren durch in normaler Luft enthaltene Kohlenwasserstoffe kontaminiert. Eventuell wurde diesen zu elementaren Kohlenstoff zersetzt, der im Betrieb bei $225 \text{ }^\circ C$ in synthetischer Luft nicht wieder entfernt werden kann. Bei Vorversuchen konnten granuläre WO_3 -Sensoren selbst durch Temperung bei $600 \text{ }^\circ C$ nicht wieder regeneriert werden.

5.4.4.2 Erkennbarkeit des Alterungszustand

Die Sensoren waren mit den aus Abschnitt 3.1.1 bekannten Elektroden mit Interdigitalstruktur versehen. Die elektrische Leitfähigkeit in reiner Atmosphäre der untersuchten WO_3 -Sensoren nach einer Standzeit von zwei Tagen lag im Bereich zwischen 20 und 100 nS. Mit zunehmender Standzeit nahm die elektrische Leitfähigkeit in reiner Atmosphäre meistens ab. Die Unterschiede werden bei Betrachtung des Widerstands anstelle der Leitfähigkeit deutlicher. Abbildung 58 stellt den Verlauf der Widerstände in reiner Atmosphäre bei $225 \text{ }^\circ C$ in Abhängigkeit von der Standzeit dar. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die

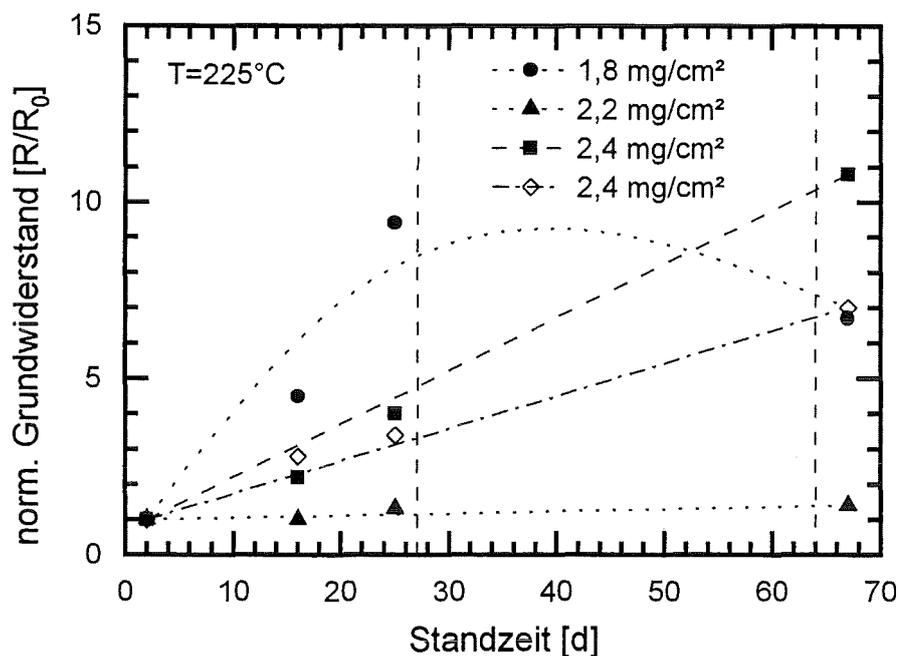


Abbildung 58: Veränderungen der Widerstände granularer WO₃-Sensoren (mittlere Partikelgröße 0,37 μm) in reiner Atmosphäre bei 225 °C während eines Zeitraums von etwa zwei Monaten. Die Sensoren unterscheiden sich durch ihre Belegungsichten (Details siehe Text). Mit Standzeit wird die Zeit seit der Herstellung bezeichnet. Die Widerstände sind auf die Ausgangswerte aus der ersten Messung nach einer Standzeit von etwa 2 Tagen normiert. Die senkrechten Linien markieren einen Zeitraum, während dem die Sensoren bei Raumtemperatur in Umgebungsluft gelagert wurden. Die übrigen Linien dienen der Verdeutlichung.

Widerstände in reiner Luft auf die Ausgangswerte aus der ersten Messung nach einer Standzeit von etwa 2 Tagen normiert.

Bis zu einer Standzeit von 25 Tagen nahm der Widerstand in reiner Atmosphäre aller vier untersuchten WO₃-Sensoren etwa linear mit der Zeit zu. Bei beiden WO₃-Sensoren mit einer Belegungsichte von 2,4 mg/cm² nahm der Widerstand in reiner Atmosphäre jeweils um einen Faktor 4 zu, der Sensor mit einer Belegungsichte von 1,8 mg/cm² zeigte eine Zunahme auf das Zehnfache und der Sensor mit einer Belegungsichte von 2,2 mg/cm² wies mit 40 % eine nur geringe Zunahme des Widerstand in reiner Atmosphäre auf. Zwei der Sensoren zeigen ein vergleichbares Verhalten, es wäre möglich, aus der Änderung des Widerstands in reiner Atmosphäre auf den Alterungszustand der Sensoren zu schließen und so Veränderungen der Empfindlichkeiten zu kompensieren. Ein mögliche Erklärung für die Zunahme des elektrischen Widerstands bei längerem Betrieb könnte in Veränderungen der Kristallstruktur zu suchen sein.

Trotz der Lagerung der WO₃-Sensoren bei Raumtemperatur in Raumluft ergab sich bei anschließenden Betrieb meist weiterhin eine etwa lineare Zunahme des Widerstands in reiner Atmosphäre im Vergleich zu vorangegangenen Mes-

sungen. Lediglich der Widerstand in reiner Atmosphäre des WO_3 -Sensors mit einer Belegungsdichte von $1,8 \text{ mg/cm}^2$ fiel zwischen den Untersuchungen nach Standzeiten von 25 und 67 Tagen um etwa 30 %.

5.4.4.3 Ansprech- und Abklingzeiten

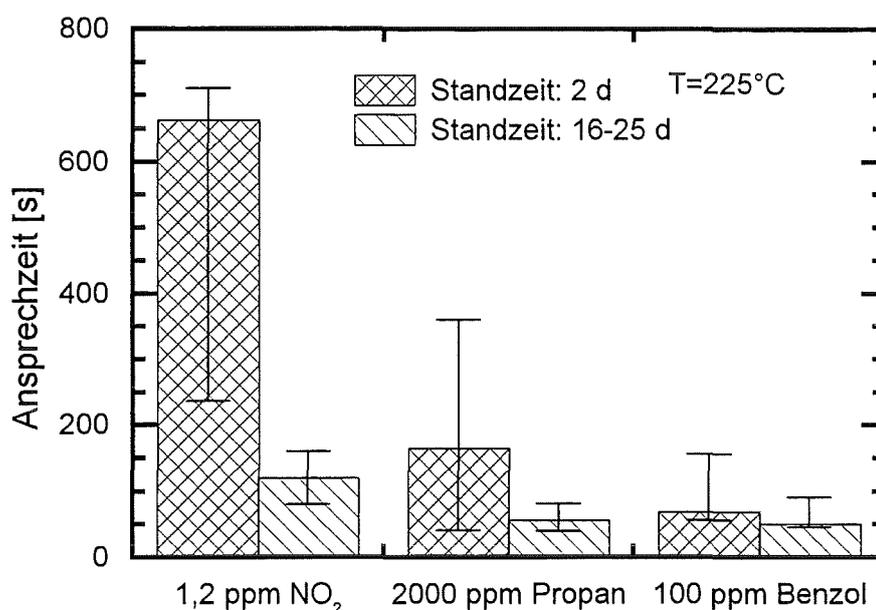


Abbildung 59: Ansprechzeiten vier granularer WO_3 -Sensoren (mittlere Partikelgröße $0,37 \mu\text{m}$) bei 225°C für $1,2 \text{ ppm } NO_2$ nach einer Standzeit von 25 Tagen, für 2000 ppm Propan und 100 ppm Benzol nach einer Standzeit von jeweils 16 Tagen. Zum Vergleich sind die Ansprechzeiten der Sensoren nach einer Standzeit von 2 Tagen dargestellt. Die Standzeit ist die Zeit seit der Herstellung. Die Säulen markieren die Mediane, die Balken Maxima und Minima der Ansprechzeiten.

Die Mediane, Maxima und Minima der Ansprechzeiten von vier granularen WO_3 -Sensoren (mittlere Partikelgröße $0,37 \mu\text{m}$) bei 225°C für NO_2 nach einer Standzeit von 25 Tagen sowie für Propan und Benzol nach einer Standzeit von jeweils 16 Tagen sind in Abbildung 59 dargestellt. Zum Vergleich sind auch die Ansprechzeiten der WO_3 -Sensoren nach einer Standzeit von zwei Tagen dargestellt.

Mit zunehmender Standzeit zeigen die Sensoren verkürzte Ansprechzeiten. Nach 16 Tagen betrug der Median der Ansprechzeit für $1,2 \text{ ppm } NO_2$ etwa 120 Sekunden. Nach einer Standzeit von 25 Tagen belief sich der Median der Ansprechzeit für 2000 ppm Propan auf etwa 60 Sekunden und für 100 ppm Benzol auf etwa 50 Sekunden. Nach einer Standzeit der Sensoren von zwei Tagen betrug die Mediane der Ansprechzeit für 100 ppm Benzol bzw. 2000 ppm Propan 70 und 170 Sekunden. Der Median der Ansprechzeit für $1,2 \text{ ppm } NO_2$ betrug etwa 650 Sekunden. Der Median der Ansprechzeit für NO_2 war nach 16 Tagen um etwa 80 % verkürzt. Nach 25 Tagen waren die Mediane der Ansprechzeiten

für Propan auf etwa ein Drittel und für Propan auf etwa drei Viertel ihres Werts nach einer Standzeit von zwei Tagen gefallen.

Die Mediane der Abklingzeiten betragen für NO_2 3 Minuten, für Propan 28 Minuten und für Benzol 54 Minuten. Im Vergleich zu Sensoren bei einer Standzeit von zwei Tagen waren die Abklingzeiten für NO_2 unverändert geblieben, bei den anderen Gasen jedoch auf etwa das Doppelte angestiegen. Es bestätigt sich der Trend, daß ein Zunahme der Signale verkürzte Ansprech- und verlängerte Abklingzeiten bewirkt.

6 Diskussion

6.1 Vergleich kompakter und granularer WO_3 -Sensoren

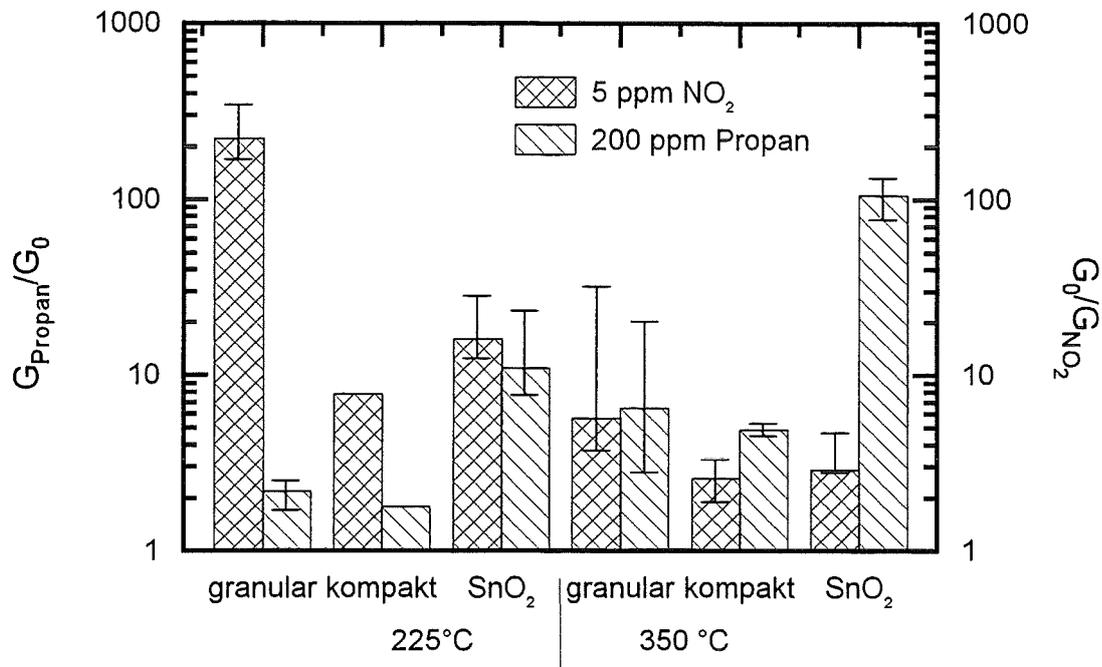


Abbildung 60: Vergleich von als Signalen dienenden relativen Leitfähigkeiten für 5 ppm NO_2 und 200 ppm Propan von kompakten und granularen WO_3 -Sensoren sowie von SnO_2 -Sensoren bei 225 und 350 °C (Details siehe Text). Die Säulen markieren die Mediane, die Balken Maxima und Minima der Signale.

Um die Vorteile von Gassensoren auf der Basis von halbleitendem Wolframoxid WO_3 zu zeigen, wird ein Vergleich von Empfindlichkeit, Selektivität und zeitlichem Verhalten kompakter und granularer WO_3 -Sensoren mit kompakten SnO_2 -Sensoren durchgeführt. Dazu wurden bei 225 °C ein kompakter und vier granulare WO_3 -Sensoren herangezogen. Bei 350 °C wurden zwei kompakte und sechs granulare WO_3 -Sensoren ausgewählt. Zum Vergleich dienten bei beiden Temperaturen vier kompakte SnO_2 -Sensoren.

Abbildung 60 zeigt die aus Abschnitt 5 bekannten relativen Leitfähigkeiten für 5 ppm NO_2 und 200 ppm Propan kompakter und granularer WO_3 -Sensoren sowie kompakter SnO_2 -Sensoren bei Temperaturen von 225 und 350 °C in trockenen Atmosphären. Wenn bei den entsprechenden Konzentrationen keine Messungen durchgeführt worden waren, wurden die Signale der betreffenden Sensoren durch die bekannten, angepassten Potenzfunktionen (vgl. Abschnitt 2.1) interpoliert.

In der Regel zeigten granulare WO_3 -Sensoren immer größere Empfindlichkeit für NO_2 als kompakte WO_3 -Schichten. Dagegen war die Propan-Empfindlichkeit

kompakter SnO_2 -Sensoren immer größer als bei mit der gleichen Temperatur betriebenen WO_3 -Sensoren. Bei einer Temperatur von 225 °C war bei allen untersuchten Sensoren die Empfindlichkeit für NO_2 jeweils größer als bei 350 °C. Im Gegensatz dazu waren die Empfindlichkeiten für Propan bei 350 °C jeweils größer als bei 225 °C.

Granulare WO_3 -Sensoren zeigten bei einer Exposition mit 5 ppm NO_2 bei 225 °C im Median eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit etwa um einen Faktor 230, kompakte WO_3 - und SnO_2 -Sensoren im Median Zunahmen um Faktoren von etwa 7,8 bzw. 16. Bei 350 °C waren granulare Sensoren empfindlicher für NO_2 als kompakte WO_3 - oder SnO_2 -Sensoren. Die elektrische Leitfähigkeit granularer WO_3 -Sensoren nahm im Median um einen Faktor von 5,7 zu. Die SnO_2 -Sensoren waren bei 350 °C besonders empfindlich bezüglich 200 ppm Propan, der Median der Signale betrug dabei 106. Granulare WO_3 -Sensoren zeigten bei niedrigen Temperaturen mindestens gleiche, meist jedoch größere Empfindlichkeiten bezüglich NO_2 als in der Literatur [18, 73, 74] angeführt.

Kompakte und granulare WO_3 -Schichten zeigten bei einer Temperatur von 225 °C eine bessere Selektivität für NO_2 als SnO_2 -Sensoren. Umgekehrt wurde bei einer Temperatur von 350 °C der Nachweis von Propan bei SnO_2 -Sensoren nur wenig durch NO_2 gestört.

Bei einer Temperatur von 225 °C betrug das Verhältnis aus dem Median der relativen Leitfähigkeitsabnahme bei Exposition mit 5 ppm NO_2 und dem Median der relativen Leitfähigkeitszunahme bei Exposition mit 170 ppm Propan bei granularen WO_3 -Sensoren etwa 100, bei kompakten WO_3 -Sensoren bzw. SnO_2 -Sensoren noch etwa 4,3 und 1,5. Bei einer Temperatur von 350 °C betrug dieses Verhältnis bei den granularen oder kompakten WO_3 -Sensoren sowie den SnO_2 -Sensoren nur 0,9 bzw. 0,5 und 0,03. Folglich zeigte sich bei 225 °C bei den granularen WO_3 -Sensoren eine nur sehr geringe Störung der NO_2 -Detektion durch Propan. Bei den kompakten Sensoren war die Störung mäßig.

Die Unterschiede in der Nachweis selektivität von WO_3 - und SnO_2 -Sensoren für NO_2 und Propan werden vermutlich durch unterschiedliche Adsorptionsvermögen der beiden Materialien verursacht. Wegen der ähnlichen Morphologie sind kompakte WO_3 - und SnO_2 -Sensoren direkt vergleichbar. Kompakte WO_3 -Sensoren zeigten meistens sowohl für NO_2 als auch für Propan jeweils kleinere Empfindlichkeiten als SnO_2 -Sensoren. Wegen der bei niedrigen Temperaturen ausgeprägteren Selektivität der WO_3 -Sensoren für NO_2 scheint dieses bevorzugt auf der Oberfläche von WO_3 zu adsorbieren.

Nach Abschnitt 4.3.1 hat sich ergeben, daß kompakte WO_3 -Sensoren leicht unterstöchiometrisch waren. Insofern sollten eine Vielzahl von die Gasempfindlichkeit steigernden Fehlstellen im Kristallgitter vorliegen. Sauerstoff-Fehlstellen im Kristallgitter von Metalloxidschichten erhöhen die Ladungsträgerdichte [26]. Abhängig von der Zusammensetzung der umgebenden Atmosphäre können diese Fehlstellen mit Sauerstoffatomen besetzt werden, so daß Ladungsträger wieder gebunden werden. Jedoch zeigten granulare WO_3 -Sensoren in der Regel höhere

Empfindlichkeiten als kompakte WO_3 -Sensoren. Die im Vergleich zu kompakten WO_3 -Schichten erhöhte Gasempfindlichkeit granularer WO_3 -Sensoren muß somit auf die besondere Struktur von Partikelschichten zurückgeführt werden.

WO_3 -Partikel bestehen wie kompakte Schichten aus einer Vielzahl von Kristalliten. Die Kristallitgrößen liegen vermutlich im Bereich einiger zehn Nanometer [9] und sind somit mehr als eine Größenordnung kleiner als die Partikeldurchmesser der untersuchten granularen Schichten. Granulare WO_3 -Sensoren weisen im Vergleich zu kompakten WO_3 -Sensoren eine im Verhältnis zum Volumen größere Oberfläche auf. Demzufolge hat bei granularen Schichten ein größerer Anteil der Kristalliten direkten Kontakt mit der umgebenden Atmosphäre. Deswegen könnte die Raumladungszone, die durch an der Oberfläche adsorbierte, aus der Atmosphäre stammende Gasmoleküle bestimmt wird, bei granularen Schichten in einem größeren Anteil der Kristalliten die elektrischen Eigenschaften bestimmen und so die elektrische Leitfähigkeit der granularen WO_3 -Schichten stärker als die kompakter WO_3 -Schichten beeinflussen. Zusätzlich treffen bei jedem der vielen gasumspülten Kontaktbereiche zwischen einzelnen Partikeln granularer WO_3 -Schichten zwei Raumladungszonen aufeinander, so daß in diesen Bereichen die elektrische Leitfähigkeit der Schicht besonders stark beeinflußt werden könnte. Der Einfluß der Partikelgröße und der Belegungsdichte auf das sensorische Verhalten granularer WO_3 -Schichten wurde in den Abschnitten 5.4.1.4 und 5.4.1.5 diskutiert.

Neben den Empfindlichkeiten sind die Ansprech- und Abklingzeiten wichtig zur Beurteilung von Gassensoren. Abbildung 61 zeigt die Mediane, Maxima und Minima der Ansprechzeiten granularer und kompakter WO_3 -Sensoren sowie von SnO_2 -Sensoren. Zur Bestimmung der Ansprechzeiten wurden alle gemessenen Konzentrationen berücksichtigt.

Die SnO_2 -Sensoren zeigten meist kürzere Ansprechzeiten als WO_3 -Schichten, die bei gleicher Temperatur betrieben wurden. Granulare WO_3 -Sensoren hatten unter dieser Bedingung meist jeweils längere Ansprechzeiten als kompakte.

Mit Medianen der Ansprechzeiten von etwa 350 und 240 Sekunden für NO_2 bzw. Propan waren die kompakten WO_3 -Sensoren bei 225 °C schneller als die granularen Sensoren, die Ansprechzeiten von etwa 650 Sekunden bezüglich NO_2 oder 340 Sekunden für Propan zeigten. Eine Erhöhung der Temperatur auf 350 °C bewirkte eine Verkürzung der Mediane der Ansprechzeiten für NO_2 und Propan auf etwa 170 bzw. etwa 40 Sekunden für kompakte und etwa 70 Sekunden für granulare WO_3 -Sensoren. Die Mediane der Ansprechzeiten von SnO_2 -Sensoren betragen bei 225 bzw. 350 °C 85 und 11 Sekunden bezüglich NO_2 sowie 26 und 12 Sekunden bezüglich Propan.

Somit waren die WO_3 -Sensoren bei Temperaturen von 225 und 350 °C für Anwendungen wie Langzeitüberwachungen geeignet. Tabelle 18 zeigt die Mediane der Ansprechzeiten kompakter und granularer WO_3 -Sensoren im Vergleich mit Ansprechzeiten von WO_3 -Sensoren aus der Literatur. Der Großteil der in der Literatur angeführten WO_3 -Sensoren besaß Ansprechzeiten im Bereich eini-

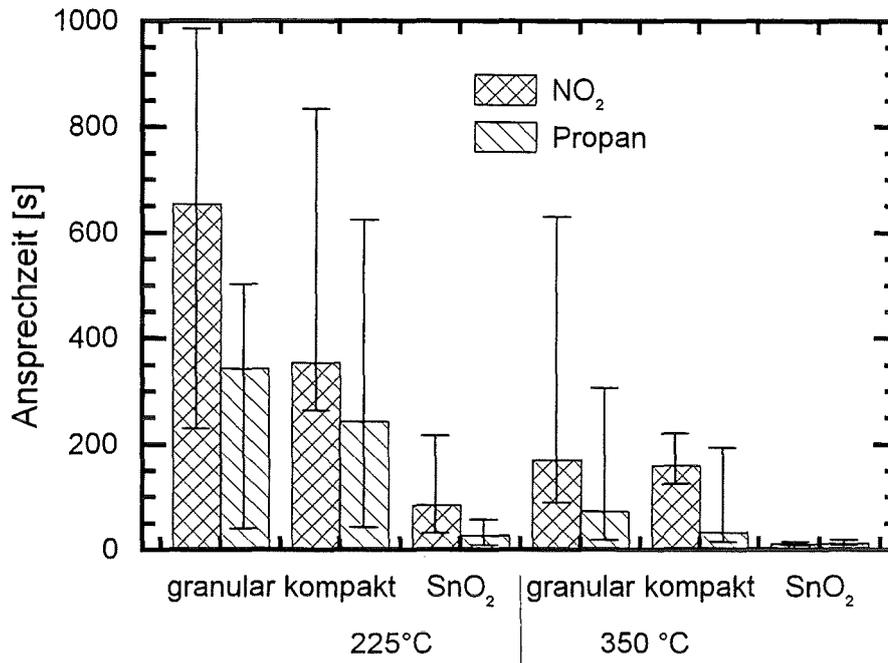


Abbildung 61: Vergleich der Ansprechzeiten für NO₂ und Propan von kompakten und granularen WO₃-Sensoren sowie von SnO₂-Sensoren bei 225 und 350 °C (Details siehe Text). Die Ansprechzeiten beziehen sich auf alle gemessenen Gaskonzentrationen. Die Säulen markieren die Mediane, die Balken Maxima und Minima der Ansprechzeiten.

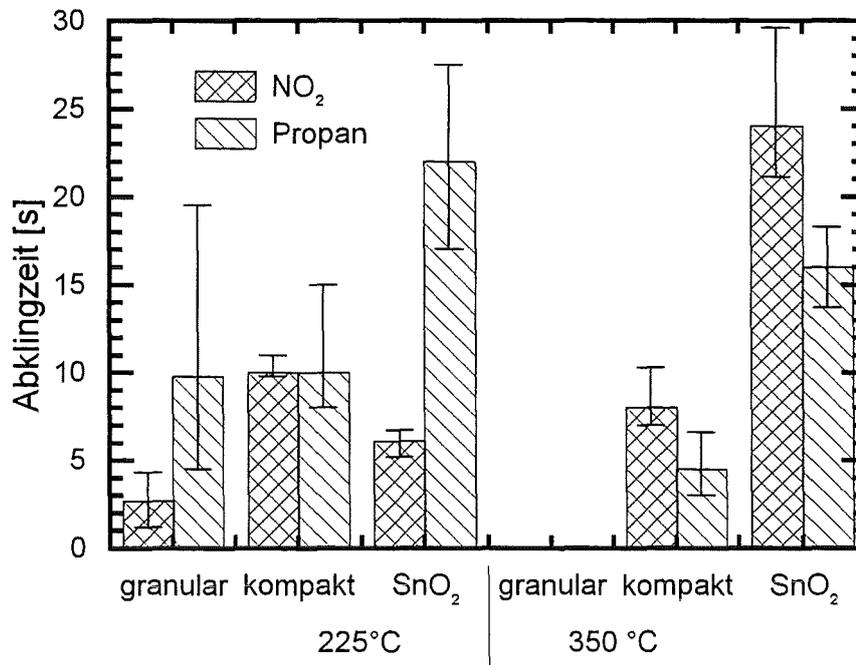


Abbildung 62: Abklingzeiten kompakter und granularer WO₃- sowie SnO₂-Sensoren im Vergleich bei 225 und 350 °C (Details siehe Text). Es wurden alle gemessenen Gaskonzentrationen berücksichtigt. Die Abklingzeiten granularer WO₃-Sensoren bei 350 °C sind nicht dargestellt. Die Säulen markieren die Mediane, die Balken Maxima und Minima der Abklingzeiten.

Art des WO ₃ -Sensors Dotierung	Temperatur [°C]	Kontamination	Ansprechzeit			
granular	225	NO ₂	11 min			
	350		3 min			
kompakt	225		6 min			
	350		2,5 min			
gesintert	300		10 ppm NO ₂		2,5 min	[9]
gesputtert	215		1 ppm H ₂ S		41 min	[70]
gesintert	300		200 ppm NO		20 s	[16, 17]
	300		80 ppm NO ₂		10 s	
	200	200 ppm NO	6,5 min			
	350	2 ppm NO ₂	5,1 min	[19]		
	200	200 ppm H ₂ S	7 min	[75]		
gesputtert	400	10 ppm NO _x	8,5 min	[76]		
aufgedampft	200	5 ppm NO ₂	5 min	[74]		
gesintert; Au	450	50 ppm NH ₃	20 s	[77]		
gesintert; Pd, Pt	170 – 280	100 ppm H ₂ S	≤ 1 s	[78]		
gesputtert; Au	200	1000 ppm H ₂	3,3 min	[33]		

Tabelle 18: Mediane der Ansprechzeiten granularer und kompakter WO₃-Sensoren für NO₂ im Vergleich mit Ansprechzeiten von WO₃-Gassensoren in der Literatur

ger Minuten und hatte somit ein ähnliches Ansprechverhalten wie die in dieser Arbeit untersuchten WO₃-Sensoren.

Die längeren Ansprechzeiten granularer WO₃-Sensoren könnten durch ihre offene, schwammartige Struktur erklärt werden. Die nötigen Transportvorgänge lassen Gase nicht so schnell die gesamte Oberfläche wie bei kompakten Schichten erreichen. Jedoch zeigen selbst kompakte WO₃-Sensoren sowohl bei 225 als auch bei 350 °C oft längere Ansprechzeiten als solche aus SnO₂. Vermutlich laufen die Nachweismechanismen, also die Adsorptions- und Oxidationsvorgänge von Gasen an der Oberfläche der Sensoren, bei WO₃-Schichten langsamer als bei SnO₂ ab. Allerdings könnte bei WO₃ auch Diffusion von Gasmolekülen in das Innere der Schicht in stärkerem Maße als bei SnO₂-Schichten stattfinden.

Die Abklingzeiten zeigten im Bereich von 225 bis 350 °C keine eindeutige Temperaturabhängigkeit. In Abbildung 62 sind die Abklingzeiten kompakter und granularer WO₃-Sensoren sowie die Abklingzeiten kompakter SnO₂-Sensoren berücksichtigt. Dabei wurden alle gemessenen NO₂- und Propan-Konzentrationen berücksichtigt. Die SnO₂-Sensoren erholten sich mit Abklingzeiten im Bereich zwischen 5 und 30 Minuten oft langsamer als WO₃-Sensoren. Die in Abbildung 62 angeführten Abklingzeiten der WO₃-Sensoren lagen im Be-

reich von etwa 3 bis maximal 18 Minuten. Die Abklingzeiten granularer WO_3 -Sensoren bei 350 °C für NO_2 und Propan sind nicht berücksichtigt. Zum Zeitpunkt dieser Messungen waren die Leitungen des Gasmischsystems noch nicht auf die in Abschnitt 3.3.1 beschriebene möglichst kurze Länge optimiert, so daß verlängerte Abklingzeiten resultierten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß granulare WO_3 -Sensoren sehr empfindlich und gleichzeitig besonders selektiv für NO_2 sind. Sensoren auf der Basis des häufig verwendeten Zinndioxids SnO_2 zeigen dagegen eine geringere Empfindlichkeit und keine Selektivität bezüglich NO_2 . Unter diesem Gesichtspunkt sind WO_3 -Sensoren denen aus SnO_2 überlegen, auch wenn letztere für Propan empfindlicher sind. WO_3 -Sensoren erreichen die hohe NO_2 -Empfindlichkeit und -Selektivität bereits bei Temperaturen von nur etwa 200 °C, was für viele Anwendungen wegen eines geringen Energiebedarfs für die Temperierung vorteilhaft ist. Trotz der niedrigen Betriebstemperaturen sind die Ansprechzeiten höchstens in der Größenordnung von 10 Minuten, so daß WO_3 -Sensoren für Anwendungen wie Langzeitüberwachungen geeignet sind.

6.2 Eignung von WO_3 -Sensoren zur Erfassung von Luftverunreinigungen

Um die Eignung von Gassensoren auf der Basis von halbleitendem Wolframoxid zur Erfassung von Luftverunreinigungen durch Verbrennungsprozesse bewerten zu können, sind folgende Leistungskategorien zu beachten: Empfindlichkeiten, Selektivitäten, Nachweisgrenzen sowie Geschwindigkeiten der Sensoren. Entscheidend ist nicht einzig eine hohe Empfindlichkeit bezüglich eines Gases, sondern auch eine ausreichende Selektivität eines Sensors, um dieses Gas gezielt nachweisen zu können. Weiters muß geklärt werden, mit welcher Genauigkeit Gaskonzentrationen bestimmt werden können.

6.2.1 Urbane Konzentrationen gasförmiger Schadstoffe aus Verbrennungsprozessen

Stickoxide wie NO_2 und Kohlenmonoxid CO sind Hauptschadstoffe aus Verbrennungsprozessen. Im innerstädtischen Bereich liegt NO_2 im Mittel in Konzentrationen bis zu etwa 70 ppb vor [79–81], CO in bis zu 100 ppm [46, 82] und Benzol in bis zu 20 ppb [83]. Daneben entstehen bei der unvollständigen Verbrennung von Erdöl oder -gas flüchtige organische Verbindungen wie beispielsweise die Alkane Methan und Propan. In der Stadt findet man Methan in Konzentrationen bis zu 2 oder 3 ppm [84]. Während Verkehrstaus oder in geschlossenen Räumen wie Garagen oder Tunnels kann man kurzzeitig deutlich höhere Konzentrationen vorfinden. Dort kann beispielsweise oft der MAK-Wert für NO_2 von 5 ppm [85] überschritten werden.

Messungen direkt in Abgasen liefern noch höhere Konzentrationen. Anhand von Literaturangaben [86, 87] sind die Schadstoffgehalte im Leerlauf von Motoren ohne Katalysator in etwa abzuschätzen: Abgase von Ottomotoren enthalten bis zu 5000 ppm CO, bis zu 500 ppm Kohlenwasserstoffe und bis zu 20 ppm NO_x . Abgase von Dieselmotoren enthalten höchstens 150 ppm CO oder 10 ppm Kohlenwasserstoffe, aber bis zu 80 ppm NO_x . Nach [88] sind im Abgas von Ottomotoren größenordnungsmäßig bis zu 25 ppm Benzol enthalten. Die Konzentration aller Alkane beträgt etwa 75 ppm, davon entfallen etwa 5 ppm auf Propan.

6.2.2 Einsatz von WO_3 -Sensoren zur Bestimmung von Schadstoffen in der Atmosphäre

WO_3 -Sensoren wurden bei Temperaturen von 225 und 350 °C untersucht. Für die Nachweisgrenzen granularer und kompakter Sensoren wurden für NO_2 meist Werte deutlich kleiner als 0,1 ppm und für die übrigen Gase Werte von meist deutlich unter 1 ppm erhalten. Die zu erwartenden Schadstoffkonzentrationen wurden in Abschnitt 6.2.1 vorgestellt. Aufgrund der im Vergleich zu den Nachweisgrenzen geringen Konzentrationen kann man auch bei Temperaturen der Sensoren um 350 °C nicht erwarten, daß WO_3 -Sensoren alle organischen gasförmigen Schadstoffe in der Atmosphäre detektieren können. Jedoch scheinen WO_3 -Sensoren auch noch bei Temperaturen von 350 °C geeignet, aus Verbrennungsprozessen stammendes NO_2 in der Atmosphäre nachzuweisen. Bei Betriebstemperaturen von 350 °C detektieren granulare oder kompakte WO_3 -Sensoren die Gase nicht selektiv. Wird die Temperatur auf etwa 225 °C verringert, erreicht man eine Steigerung der Selektivität für die Erkennung von NO_2 , die nur noch wenig durch andere Gase wie Propan gestört wird.

Die Nachweisgrenzen der untersuchten kompakten SnO_2 -Sensoren waren ähnlich denen von WO_3 -Sensoren. Im Temperaturbereich zwischen etwa 200 und 500 °C wurde bei kompakten SnO_2 -Sensoren die Detektion von NO_2 immer stark durch andere Gase beeinflusst. Umgekehrt wurde die Erkennung organischer Gase bei 350 °C nur wenig gestört. Somit werden zur einfachen gleichzeitigen Detektion von organischen Schadstoffen und NO_2 je ein SnO_2 - und ein WO_3 -Sensor benötigt.

In der Regel werden Gassensoren in normal feuchter Luft betrieben. Unter diesen Bedingungen wird die Detektion von Gasen durch nach Wasseradsorption auf der Sensoroberfläche gebildeten Hydroxylgruppen beeinflusst. Auch bei 50 % relativer Luftfeuchte waren die Nachweisgrenzen granularer WO_3 -Sensoren für NO_2 kleiner als 0,1 ppm. Sowohl bei 225 als auch bei 350 °C Betriebstemperatur resultierte in feuchter Umgebung jeweils eine größere Empfindlichkeit für NO_2 als in trockener Atmosphäre. Bei einer Betriebstemperatur von 225 °C verringerte Luftfeuchte Störungen der NO_2 -Detektion, da die Nachweisgrenze für Propan mehr als 1000 ppm betrug und auch die Empfindlichkeit für Benzol

geringer als in trockener Umgebung war. Deshalb herrschte bei 50 % relativer Luftfeuchte und 225 °C Betriebstemperatur eine besonders hohe Selektivität bezüglich NO_2 . Zusammen mit der hohen Empfindlichkeit für NO_2 bei dieser Temperatur ergibt sich eine gute Erkennbarkeit von NO_2 unter Bedingungen, wie sie beim Einsatz von Gassensoren in Außenluft üblicher Feuchte auftreten.

Neben der Erkennbarkeit ist die Quantifizierbarkeit von NO_2 ein wichtiges Kriterium für die Eignung von WO_3 -Sensoren zur Luftüberwachung. Die Kalibrierkurven von WO_3 -Sensoren bezüglich NO_2 wiesen oft nur geringe Steigungen auf, d. h. eine Variation der NO_2 -Konzentration bewirkte eine nur geringe Änderung der Signale. Zur Erklärung der geringen Abhängigkeit der Signale von der Konzentration wurden XPS-Untersuchungen durchgeführt. Dabei konnten jedoch nach Exposition mit NO_2 keine bleibenden Veränderungen an WO_3 -Sensoren nachgewiesen werden (siehe Abschnitt 4.3.2).

In Abschnitt 5.3.4 wurde gezeigt, daß bei wiederholter Exposition eines WO_3 -Sensorfelds mit der gleichen NO_2 -Konzentration die Signale statistische Schwankungen von bis zu 30 % aufweisen. Diese Schwankungsbreite wurde zusammen mit angepaßten Potenzfunktionen, die die Konzentrationsabhängigkeit der Signale beschreiben (vgl. Abschnitt 2.1), zur Abschätzung der Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung von NO_2 mit den untersuchten granularen und kompakten WO_3 -Sensoren herangezogen. Im Mittel betrug die Unsicherheit der Konzentrationsbestimmung etwa 120 %. Bei granularen Sensoren, die bei 225 °C in feuchter Atmosphäre untersucht worden waren, betrug die Unsicherheit der Bestimmung der NO_2 -Konzentration jedoch nur 30 %.

Diese meist großen Meßfehler bewirken somit, daß granulare und kompakte WO_3 -Sensoren besonders bei Temperaturen um 225 °C NO_2 zwar empfindlich detektieren, aber nur mit geringer Genauigkeit quantifizieren können. In vielen Fällen sollen Gassensoren als Schwellwertgeber eingesetzt werden, die beispielsweise nur eine Überschreitung des MAK-Werts (NO_2 : 5 ppm) detektieren sollen. Für solche Anwendungen erscheint die Genauigkeit der Bestimmung der NO_2 -Konzentration bei Verwendung granularer WO_3 -Sensoren bei 225 °C in feuchter Luft allerdings durchaus ausreichend.

6.3 Perspektive

Granulare WO_3 -Sensoren zeigten bei Temperaturen von 225 °C gleichzeitig eine exzellente Empfindlichkeit und Selektivität für NO_2 . In dieser Hinsicht waren sie kompakten Sensoren aus WO_3 oder SnO_2 überlegen. Die erhöhte Empfindlichkeit granularer WO_3 -Schichten könnte auf ihrer Partikelstruktur beruhen. Jedoch erscheint die einfache Herstellung und die mechanische Stabilität gesputterter kompakter Sensoren vorteilhaft. Es sollte untersucht werden, ob eine veränderte Temperaturbehandlung kompakter WO_3 -Schichten nach oder bereits während des Sputterns eine größere Empfindlichkeit bewirken kann.

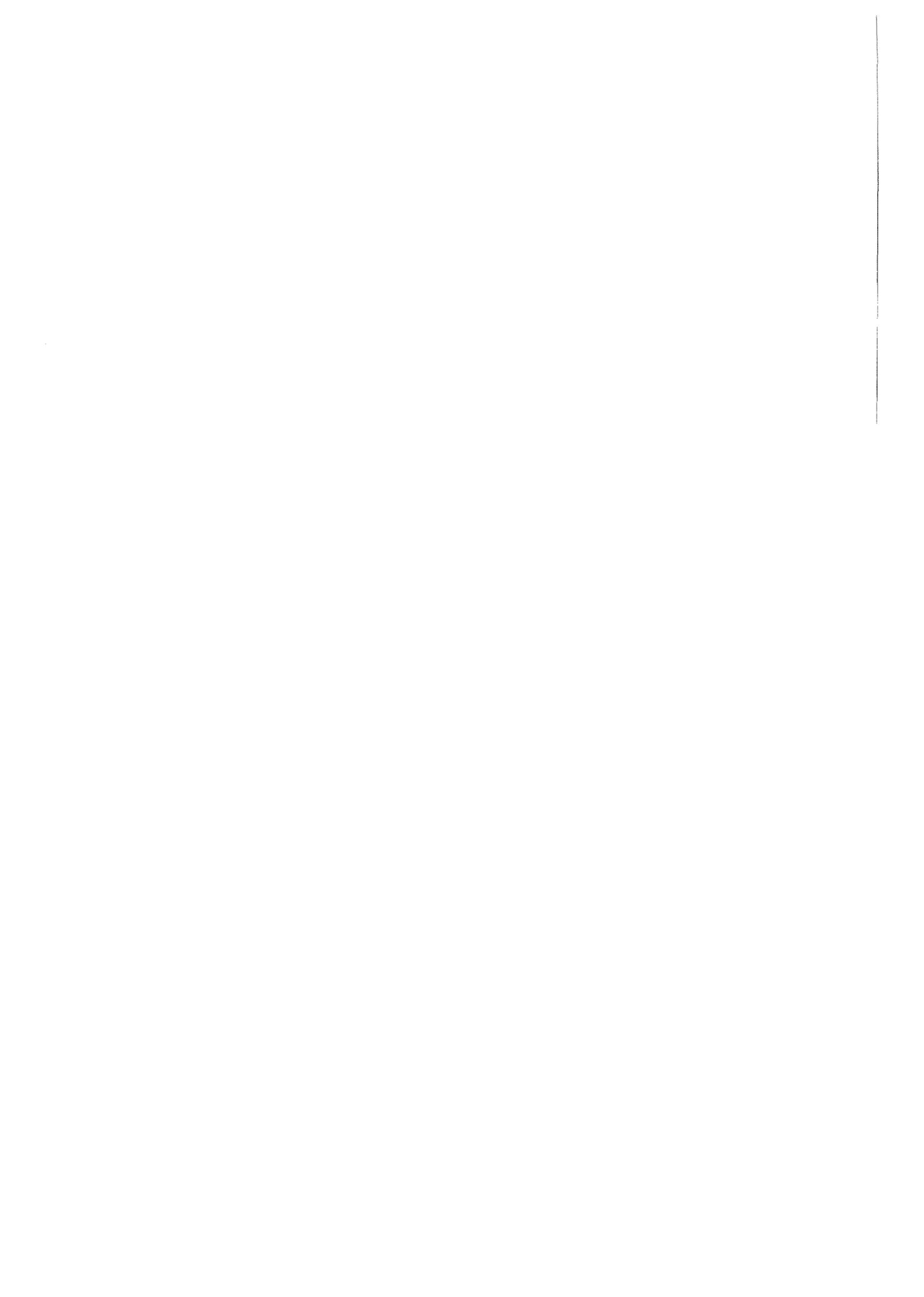
Ein häufiges Problem der untersuchten WO_3 -Schichten lag in ihrer geringen

elektrischen Leitfähigkeit, die eine aufwendige Messung erfordert. Möglicherweise kann die elektrische Leitfähigkeit durch eine besondere Geometrie der WO_3 -Sensorschichten und weiterentwickelte Elektroden mit Interdigitalstruktur erhöht werden.

Die Ansprechzeiten granularer WO_3 -Sensoren ermöglichen Anwendungen wie Langzeitüberwachungen. Eine Verkürzung der Ansprechzeiten wäre jedoch wünschenswert, um die Sensoren auch für zeitkritische Anwendungen wie Belüftungssteuerungen einsetzen zu können. In der Literatur [89] wurde gezeigt, wie durch Betrieb von Sensoren mit periodisch wechselnder Temperatur eine Verkürzung der Ansprech- und Abklingzeiten erreicht werden kann.

Zur Erkennung von Gasen mit Sensorarrays werden Sensoren mit unterschiedlichen Empfindlichkeitsspektren benötigt. Im einfachsten Fall werden die Sensoren bei unterschiedlichen Temperaturen betrieben. Da sich die einzelnen Sensorelemente gesputterter kompakter WO_3 -Sensorfelder scheinbar gegenseitig stark beeinflussen, erhielt man auch bei Betrieb der Sensorstrecken mit unterschiedlichen Temperaturen nur wenig verschiedene Signalmuster für NO_2 und Propan. Eventuell tritt eine gegenseitige Beeinflussung der Sensorstrecken bei granularen WO_3 -Sensorfeldern durch die besondere Morphologie oder die höhere Gasempfindlichkeit granularer WO_3 -Schichten nur in geringerem Maß auf. Ferner sollten sich durch Erhöhung der Temperaturunterschiede auf dem Sensorfeld aussagekräftigere Signalmuster erreichen lassen. Durch Betrieb der Sensorfelder bei periodisch wechselnden Temperaturen könnten effektiv größere Temperaturgradienten erreicht werden. Gleichzeitig könnte dadurch die Zahl der Sensorstrecken verringert und somit der Schaltungsaufwand verringert werden.

Ein weiterer Ansatz zur Beeinflussung des Sensorverhaltens besteht in Dotierungen des gasempfindlichen Metalloxids, die als Katalysatoren wirken. Bei Sensorfeldern bieten sich Dotierungen in räumlich begrenzten Bereichen an. Eine Dotierung mit Gold oder Platin konnte die Empfindlichkeit von WO_3 -Sensoren bezüglich NH_3 verbessern [77]. Die maximale Empfindlichkeit von WO_3 -Sensoren bezüglich H_2S wurde durch Dotierungen mit Gold, Platin oder Palladium um bis zu 140°C zu tieferen Temperaturen verschoben [78].



7 Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit war die Präparation und Charakterisierung dünner Schichten aus halbleitendem Wolframoxid WO_3 sowie die Untersuchung auf deren gassensorische Leistung. Dabei war schwerpunktmäßig der Einfluß der Morphologie des Schichtaufbaus zu prüfen. Ziel war die orientierende Untersuchung, welche Morphologie zur empfindlichen Detektion von Gasen aus Verbrennungsprozessen, wie beispielsweise NO_2 , Vorteile bietet. Dazu wurden WO_3 -Schichten in kompakter und mikrogranularer Konfiguration hergestellt, ihre chemische Konstitution mit oberflächenanalytischen Verfahren geprüft und ihr gassensorisches Leistungsvermögen mit Modellatmosphären getestet. Zum Vergleich wurden auch SnO_2 -Sensoren hergestellt und gassensorisch geprüft.

Ein Sprühtrocknungsverfahren diente zur Herstellung von Sensoren aus mikrogranularen WO_3 -Partikelschichten. Solche Schichten zeichnen sich durch eine große Oberfläche und eine Vielzahl von gasumspülten Kontakten zwischen den einzelnen Partikeln aus. Die Partikelschichten wurden mit einem Kaskadenimpaktor in fünf Größenfraktionen hergestellt, deren mittlere Partikel-Durchmesser zu Werten zwischen 0,13 und 0,88 μm bestimmt wurden. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigten deckende Schichten aus sphärisch geformten WO_3 -Partikeln. Die Belegungsdichten der Schichten mit WO_3 lagen in der Größenordnung von 2 mg/cm^2 . Andererseits sind mit einem RF-Sputterverfahren kompakte Sensoren und Sensorarrays, sogenannte Sensorfelder, aus WO_3 hergestellt worden. Die Schichtdicken wurden mit profilometrischen und interferometrischen Verfahren zu etwa 400 nm bestimmt. Untersuchungen mit Sekundärneutralmassenspektrometrie und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie ergaben, daß sowohl kompakte als auch mikrogranulare Sensorschichten weitgehend aus Wolframtrioxid WO_3 bestanden. Allerdings wiesen kompakte WO_3 -Schichten eine leichte Unterstöchiometrie auf.

Zur Prüfung der gassensorischen Eigenschaften wurden die WO_3 -Sensoren Atmosphären mit definierten Konzentrationen von NO_2 , Propan, Methan, Benzol, Kohlenmonoxid, Ethanol sowie Wasserdampf ausgesetzt und die Veränderungen der elektrischen Leitfähigkeit der Sensoren beobachtet. An mikrogranularen WO_3 -Sensoren wurde im Bereich von 200 bis 500 °C die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeitsänderung bei Exposition mit Modellgasen untersucht. Es wurde gefunden, daß die Sensoren bei Temperaturen um 200 °C sehr empfindlich und selektiv NO_2 detektierten und im Bereich um 350 °C ein Maximum der Empfindlichkeit für Propan aufwiesen. Zum Vergleich hergestellte gesputterte kompakte Sensoren aus SnO_2 zeigten in diesem Temperaturbereich für NO_2 geringere Empfindlichkeit und keine Selektivität. Die SnO_2 -Sensoren waren bei allen Temperaturen empfindlicher für Propan und zeigten dafür im Bereich um 350 °C ebenfalls ein Maximum der Empfindlichkeit. Bei Exposition mikrogranularer WO_3 -Sensoren mit Kohlenmonoxid im Temperaturbereich zwischen etwa 250 und 500 °C wurden nur geringe Änderungen der Leitfähigkeit

beobachtet. Dagegen waren mikrogranulare Sensoren in diesem Temperaturbereich für Ethanol immer sehr empfindlich.

Bei Temperaturen von 225 und 350 °C wurden die Konzentrationsabhängigkeiten der relativen elektrischen Leitfähigkeiten kompakter und mikrogranularer WO₃-Schichten bei Exposition mit Gasen wie NO₂, Propan, Methan, Benzol oder Wasserdampf untersucht. Bei mikrogranularen und kompakten WO₃-Sensoren wurden für alle Gase fast immer Nachweisgrenzen unter einem ppm ermittelt. Mikrogranulare WO₃-Sensoren zeigten in der Regel größere Gasempfindlichkeiten als kompakte. Der Gründe liegen in der großen Oberfläche und der Vielzahl gasumspülter Kontakte zwischen einzelnen Partikeln. In diesen Kontaktbereichen wird die elektrische Leitfähigkeit der Sensorschichten besonders stark durch Kontaminationen in der Atmosphäre beeinflusst. Die WO₃-Schichten mit mittleren Partikelgrößen von 0,22 oder 0,37 µm zeigten von allen mikrogranularen Schichten die größten Empfindlichkeiten für NO₂, Propan, Benzol sowie Methan. Durch Variation der Belegungsdichte mikrogranularer WO₃-Schichten zwischen 1,8 und 2,4 mg/cm² ergaben sich keine signifikanten Änderungen der gassensorischen Eigenschaften.

Die Signale der WO₃-Schichten für NO₂ änderten sich oft mit zunehmender Konzentration allerdings nur in geringem Maß. Obwohl deshalb eine Bestimmung der NO₂-Konzentration nur mit geringer Genauigkeit möglich war, erscheinen WO₃-Sensoren trotzdem geeignet, eine Überschreitung eines Schwellwerts der NO₂-Konzentration im Bereich einiger weniger ppm zu detektieren. Zur Erklärung der geringen Konzentrationsabhängigkeit der NO₂-Signale wurden Untersuchungen mit Röntgen-Photoelektronenspektroskopie durchgeführt. Dabei wurden an mikrogranularen WO₃-Schichten keine bleibenden Veränderungen durch Exposition mit NO₂ nachgewiesen.

Es wurde gezeigt, daß mikrogranulare WO₃-Sensoren NO₂ qualitativ erkennen konnten, solange in der Atmosphäre weniger als etwa 100 ppm Propan oder weniger als etwa 1 ppm Ethanol vorhanden waren. Mikrogranulare WO₃-Sensoren besaßen eine nur moderate Empfindlichkeit gegen wechselnde Luftfeuchte. Die Untersuchungen bei 50 % relativer Luftfeuchte ergaben bei einer Betriebstemperatur von 225 °C eine gegenüber trockener Atmosphäre vergrößerte Selektivität bezüglich NO₂.

Die Ansprechzeiten machten die mikrogranularen WO₃-Sensoren geeignet für Anwendungen wie Langzeitüberwachungen: Bei 225 °C lagen die Ansprechzeiten für NO₂ höchstens in der Größenordnung von 10 Minuten. Für Propan betragen sie normalerweise weniger als 7 Minuten. Bei dieser Temperatur zeigten kompakte WO₃-Sensoren für NO₂ oft kürzere Ansprechzeiten. Ihre Ansprechzeiten für Propan waren etwa die gleichen wie bei mikrogranularen Sensoren. Eine Erhöhung der Temperatur von 225 auf 350 °C verkürzte die Ansprechzeiten oft um etwa 30 bis 50 %.

Die Untersuchung der Langzeitstabilität mikrogranularer WO₃-Sensoren bei wiederholten Messungen zeigte über vier Wochen eine Zunahme der Empfind-

lichkeiten für Propan, Benzol und Luftfeuchte. Bereits nach einer Standzeit von zwei Tagen wurde ein stabiles NO_2 -Signal beobachtet. Nach einer anschließenden mehrwöchigen Lagerung der Sensoren bei Raumtemperatur in Umgebungsluft wurden allerdings verminderte Empfindlichkeiten beobachtet.

Es wurden kompakte WO_3 -Sensorfelder aufgebaut. Dabei handelt es sich um Sensorarrays, die 40 Sensorstrecken aufweisen. Es wurden Vorversuche zur Unterscheidbarkeit der Gase NO_2 und Propan mit kompakten WO_3 -Sensorfeldern anhand Signalmustern durchgeführt. Dabei herrschten an den Sensorfeldern Temperaturverteilungen von 200 bis 250 °C. Es konnten jedoch keine deutlich unterschiedlichen charakteristischen Signalmuster bezüglich NO_2 und Propan erhalten werden.

Durch Herstellung mikrogranularer Schichten konnten die Empfindlichkeiten von WO_3 -Sensoren gegenüber kompakten WO_3 -Schichten gesteigert werden. Mikrogranulare WO_3 -Sensoren erwiesen sich als empfindlich und gleichzeitig hoch selektiv für NO_2 . Unter diesem Gesichtspunkt sind mikrogranulare WO_3 -Schichten auch Sensoren auf Basis des häufig verwendeten Zinndioxids überlegen. Insofern bieten mikrogranulare WO_3 -Schichten gute Voraussetzungen, daraus Sensoren zur einfachen und wirtschaftlichen Bestimmung verbrennungsbedingter Emissionen in der Luft entwickeln zu können.

Literatur

- [1] U. Lampe et al. *Chemie in Labor und Biotechnik*, 4:183, 1994.
- [2] C.-D. Kohl. Gassensorik. Kolloquium Sensorik des Zentralbereichs Forschung und Entwicklung der RWE Holding, Essen, Juni 1994.
- [3] Figaro. *Products Catalog*, 1994.
- [4] H. Lemme. *Sensoren in der Praxis*. Franzis' Verlag, 1993.
- [5] F. A. M. Davide et al. *Sens. Act.*, B 13-14:327, 1993.
- [6] C. Xu et al. Effect of crystallite size upon gas sensitivity of porous SnO₂-based sensors. In *Technical digest of the 9th sensor symposium*, S. 58, 1990.
- [7] C. Xu et al. *Denki Kagaku*, 58(12):69, 1990.
- [8] J. Tamaki et al. Grain-size effects on tungsten oxide-based nitrogen oxides sensor. In *Extended Abstracts Spring Meeting Honolulu*, S. 2743. The electrochemical Society, Mai 1993.
- [9] J. Tamaki et al. *J. Electrochem. Soc.*, 141(8), 1994.
- [10] L. Schuy. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1993.
- [11] P. Althainz et al. *Thin Solid Films*, 241:366, 1994.
- [12] P. J. Shaver. *Appl. Phys. Lett.*, 11:255, 1967.
- [13] T. Maekawa et al. *Sens. Act.*, B 13-14:713, 1993.
- [14] M. Egashira et al. *Chem. Lett*, S. 389, 1988.
- [15] C. Di Natale et al. An electronic nose approach to the wine quality analysis. In *The Sixth International Meeting on Chemical Sensors*, Gaithersburg, Juli 1996.
- [16] N. Akiyama et al. *Chem. Lett*, S. 1611, 1991.
- [17] N. Akiyama et al. *Technical Digest of the 11th Sensor Symposium*, S. 181, 1992.
- [18] N. Akiyama et al. *Sens. Act.*, B 13-14:619, 1992.
- [19] T. Inoue et al. Metal oxide semiconductor NO₂ sensor. In *The fifth International Meeting on Chemical Sensors Technical Digest*, S. 490, Rom, 1994.

- [20] T. Nomura et al. Development of Auto-damper Control System using Metal Oxide Gas Sensor. In M. A. Butler, Hrsg., *Proceedings of the symposium on chemical sensors II*, S. 530, 1993.
- [21] *WO₃-Sensor im Langzeittest erprobt*, Nr. 46, S. 7. Chemische Rundschau, Nov. 1995.
- [22] P. Althainz, J. Goschnick. *KfK-Nachrichten*, 1:42, 1994.
- [23] P. T. Moseley, B. C. Tofield. *Solid State Gas Sensors*. Adam Hilger, Bristol, 1987.
- [24] G. Williams, G. S. V. Coles. *Sens. Act.*, B 15–16:349, 1993.
- [25] H. Windischmann, P. Mark. *J. Electrochem. Soc.*, 126(4):627, 1979.
- [26] A. Vancu et al. Chemoresistive Gas Sensors. In P. Cirueanu, Hrsg., *Thin film resistive sensors*, S. 437. Adam Hilger, Bristol, 1992.
- [27] G. Heiland, D. Kohl. Physical and chemical aspects of oxidic semiconductor gas sensors. In T. Seiyama, Hrsg., *Chemical Sensor Technology*, Bd. 1, S. 15. Elsevier, 1988.
- [28] DIN 32645.
- [29] *Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie Wolfram*. Springer Verlag, 1962.
- [30] *Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie Wolfram Ergänzungsband B 2*. Springer Verlag, 1979.
- [31] P. Biloen, G. T. Pott. *J. Catal.*, 83:169, 1973.
- [32] S. K. Deb. *Philos. Mag.*, 27:801, 1973.
- [33] D. J. Smith et al. *Sens. Act.*, B 13–14:264, 1993.
- [34] D. Briggs, M. P. Seah. *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Wiley & Sons, Chicester, 1983.
- [35] H. Oechsner. In H. Oechsner, Hrsg., *Thin Film and Depth Profile Analysis*, S. 48. Springer Verlag, 1984.
- [36] A. Wucher et al. *J. Vac. Sci. Technol.*, A6(4):2265, 1987.
- [37] D. Herrmann. *Schichtdickenmessung*. R. Oldenbourg Verlag, München, 1993.

- [38] W. Kleber. *Einführung in die Kristallographie*. VEB Verlag Technik, Berlin, 11. Aufl., 1971.
- [39] M. D. Antonik et al. *Thin Films*, 256:247, 1995.
- [40] S. Ehrmann. Dissertation, in Vorbereitung. Universität Karlsruhe.
- [41] P. Althainz et al. *Sens. Act.*, B 33:72, 1996.
- [42] J. Goschnick et al. *Nucl. Instr. B*, 83:339, 1993.
- [43] B. Y. H. Liu. *Fine Particles*. Academic Press, 1976.
- [44] N. Klaus, A. Berner. *Staub – Reinhaltung der Luft*, 4(45):168, 1985.
- [45] A. Dahlke. Dissertation, Universität Karlsruhe, 1996.
- [46] A. Obermeier et al. Zeitlicher Verlauf und räumliche Verteilung der Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen und Kohlenmonoxid in Baden-Württemberg. Forschungsbericht KfK-PEF 78, Feb. 1991.
- [47] Y. Kousaka, K. Okuyama. Particle Size Measurement. In K. Iino et al., Hrsg., *Powder Technology Handbook*, S. 15. Marcel Dekker, New York, 1991.
- [48] L. Sachs. *Angewandte Statistik*. Springer Verlag, Berlin, 6. Aufl., 1984.
- [49] P. Zamperoni. *Methoden der digitalen Bildverarbeitung*. Vieweg, Braunschweig, 1992.
- [50] W. C. Hinds. *Aerosol Technology*. John Wiley & Sons, 1982.
- [51] J. Schuricht. Dissertation, Universität Karlsruhe, 1994.
- [52] D. A. Shirley. *Phys. Rev.*, 5(12):4709, 1972.
- [53] Powder diffraction file. International Centre for Diffraction Data, Swarthmore (USA), 1991.
- [54] G. Pfennig et al. *Karlsruher Nuklidkarte*. Forschungszentrum Karlsruhe, 6. Aufl., 1995.
- [55] F. P. J. M. Kerkhof, J. A. Mouljin. *J. Electr. Spec. Rel. Phen.*, 14:453, 1978.
- [56] K. T. Ng, D. M. Hercules. *J. Phys. Chem.*, 80(19):2094, 1976.
- [57] D. D. Sarma, C. N. R. Rao. *J. Electr. Spec. Rel. Phen.*, 20:25, 1980.
- [58] R. J. Colton et al. *J. Appl. Phys.*, 20(1):409, 1978.

- [59] R. J. Colton, J. W. Rabalais. *Inorg. Chem.*, 15(1):236, 1976.
- [60] J. F. Moulder et al. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corp., 1992.
- [61] Dr. M. Bruns. persönliche Mitteilung. Forschungszentrum Karlsruhe, Okt. 1996.
- [62] Bergmann-Schaefer. *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Bd. IV, Teil 1, Aufbau der Materie. de Gruyter, Berlin, 2. Aufl., 1980.
- [63] H. Ohnishi et al. *Sens. Act.*, B 13-14:677, 1993.
- [64] D. Kohl. *Sens. Act.*, 18:71, 1989.
- [65] K. Steiner et al. *Techn. Messen*, 62(4):145, 1995.
- [66] P. T. Moseley. Materials and mechanisms in semiconductor gas sensors. In K. T. V. Grattan, Hrsg., *Sensors*, S. 89. Adam Hilger, Bristol, 1987.
- [67] Heesook P. Kim et al. Sensing Mechanism of SnO₂-Based Sensors for Alcohols. In *The forth International Meeting on Chemical Sensors Technical Digest*, S. 584, Tokio, Sep. 1992.
- [68] V. V. Malyshev et al. *Sens. Act.*, B 10:11, 1992.
- [69] U. Hoefler et al. *Sens. Act.*, B 26-27:59, 1995.
- [70] I. Ruokamo et al. *Sens. Act.*, B 18-19:486, 1994.
- [71] J. Giber et al. *Sens. Act.*, B 18-19:113, 1994.
- [72] S. Ehrmann. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1993.
- [73] Kwang Soo Yoo, Tae Song Kim. Improvement of the NO_x sensitivity of WO₃-based thin-film gas sensors. In *The Sixth International Meeting on Chemical Sensors*, Gaithersburg, Juli 1996.
- [74] C. Cantalini et al. *Sens. Act.*, B 32:81, 1996.
- [75] E. P. S. Barrett et al. *Sens. Act.*, B 1:116, 1990.
- [76] G. Sberveglieri et al. *Sens. Act.*, B 26-27:89, 1995.
- [77] T. Maekawa et al. *Chem. Lett*, S. 639, 1992.
- [78] H.-M. Lin et al. *Sens. Act.*, B 22:63, 1994.
- [79] Monatsbericht zur Luftqualität. Umweltreferat, Nürnberg, Mai 1995.

-
- [80] A. Febo, C. Perrino. *Atmos. Env.*, 29(4):345, 1995.
- [81] I. Uno et al. *Atmos. Env.*, 30(5):703, 1996.
- [82] A. A. Fernandez-Bremauntz, M. R. Ashmore. *Atmos. Env.*, 29(4):525, 1995.
- [83] Dr. Kämm. persönliche Mitteilung. LfU Karlsruhe, Aug. 1993.
- [84] K. H. Becker, J. Löbel. *Atmosphärische Spurenstoffe und ihr physikalisch-chemisches Verhalten*. Springer Verlag, 1985.
- [85] MAK-und BAT-Werte-Liste. Deutsche Forschungsgemeinschaft. VCH, Weinheim, 1992.
- [86] Einstellwerte Prüf- und Einstelldaten Motorkenndaten Abgas-Sollwerte. Deutsche Automobil Treuhand GmbH, Stuttgart, 1995.
- [87] D. Hassel et al. *Das Abgas-Emissionsverhalten von Personenkraftwagen in der Bundesrepublik Deutschland im Bezugsjahr 1985*. Erich Schmidt Verlag, Berlin, 1987.
- [88] R. Friedrich et al. Pilotstudie Emmissionskataster für flüchtige organische Verbindungen. Forschungsbericht KfK-PEF 22, März 1985.
- [89] A. Harkoma-Mattila et al. *Sens. Act.*, B 6:248, 1992.



Anhang

Sputterparameter

Tabelle 19: Herstellungsparameter gesputterter kompakter SnO₂-Sensoren sowie gesputterter kompakter WO₃-Schichten für Sensoren und Sensorfelder

Material	WO ₃	SnO ₂
Target	WO ₃	SnO ₂
Gasdruck Ar		1 · 10 ⁻³ mbar
Gasdruck 80 % Ar, 20 % O ₂	1 · 10 ⁻³ mbar	
RF-Leistung	80 W	60 W
Sputterrate	1,5 nm/min	2,9 nm/min