

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

SUB Göttingen 7
204 208 696



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

Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1997

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Funktionsprinzip von Gasetektoren 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 WO_3-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