

**Detektions-Mechanismen auf WO₃
bei Einsatz in Verbrennungsabgasen**

Inauguraldissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Justus-Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von

Sven Lambert Baumann
aus Offenbach a.M.

Institut für Angewandte Physik
Justus-Liebig-Universität Gießen
Dezember 2003

Dekan : Prof. Dr. V. Metag
1. Berichterstatter: Prof. Dr. D. Kohl
2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Thummes

Tag der mündlichen Prüfung: 13.02.2004

Zusammenfassung	1
1 Einleitung	6
2 Grundlagen	8
2.1 Kristallvolumen	8
2.2 Kristalloberfläche	9
2.2.1 Physisorption	11
2.2.2 Chemisorption	12
2.2.3 Ionosorption.....	13
2.2.4 Reversible Adsorption und Vergiftung	13
2.2.5 Katalysatoren.....	14
2.3 Korngrenzen-, Kornhals- und Kornkontrolliertes Modell.....	16
2.3.1 WO ₃ -Sensitivität in Abhängigkeit der Korngröße und Debye-Länge.....	19
2.3.2 WO ₃ -Leitfähigkeit an Kornhälsen und Kornoberflächen.....	20
2.4 Materialeigenschaften von WO₃.....	21
2.5 Elektronische Eigenschaften von WO₃.....	23
2.6 Material- und elektronische Eigenschaften von TiO₂	27
2.7 Materialeigenschaften des WO₃/TiO₂-Systems.....	28
3 Stand der Forschung	30
3.1 Einfluss der Präparationsparameter auf die WO₃-Schichteigenschaften	30
3.1.1 Herstellungsverfahren für Dünn- und Dickschichten.....	30
3.1.2 Substrattemperatur während der Deposition	31
3.1.3 Nachträgliche Temperung (Sintern)	32
3.1.4 Katalytische Schichten	33
3.1.5 Schichtsysteme aus zwei Metalloxiden	34
3.1.6 Kristallphasen	34
3.2 Betriebstemperatur von WO₃-Sensoren.....	35
3.3 Modelle zur Leitfähigkeit von WO₃ bei verschiedenem Gasangebot	38
3.3.1 Betrieb an Luft.....	38
3.3.2 O ₂ -Gasangebot.....	39
3.3.3 NO ₂ -, NO- oder SO ₂ -Gasangebot.....	39
3.3.4 CH ₄ - und CO-Gasangebot	39
3.3.5 NH ₃ -Gasangebot.....	40
3.3.6 H ₂ S-Gasangebot	41
3.3.7 Ethanol-Gasangebot	41

3.3.8	Phosphorverbindungen als Gasangebot	42
4	Experimentelles	44
4.1	Präparatives.....	44
4.1.1	WO ₃ -Dünn- und Dickschicht-Sensoren	44
4.1.2	WO ₃ -Dünnschichten	45
4.1.3	WO ₃ /TiO ₂ -Dickschichten.....	45
4.1.4	WO ₃ /TiO ₂ -Presslinge	47
4.2	Messmethoden	48
4.2.1	Infrarot-Strahlungspyrometer.....	48
4.2.2	Gasmischanlage	49
4.2.3	Impedanzspektroskopie.....	50
4.2.4	Röntgen-Photoemissions-Spektroskopie (XPS)	54
4.2.5	Röntgendiffraktometrie (XRD).....	57
4.2.6	Bestimmung und Interpretation der thermischen Aktivierungsenergie	58
5	Ergebnisse.....	60
5.1	Temperatur-Heizspannungs-Diagramme der WO₃-Sensoren.....	60
5.2	Elektrisches Leitfähigkeitsverhalten von WO₃-Sensoren	61
5.2.1	Bestimmung der Aktivierungsenergie an Luft.....	61
5.2.2	Einfluss der Messspannung auf das Sensorsignal.....	63
5.3	Impedanzspektroskopie an WO₃-Sensoren	66
5.3.1	Darstellung der Sensoren durch ein Ersatzschaltbild.....	66
5.3.2	Sensitivität.....	67
5.3.3	Impedanzmessungen unter NO ₂ -Angebot.....	67
5.3.3.1	<i>Sensitivität bei NO₂-Angebot</i>	74
5.3.4	Impedanzmessungen unter NO-Angebot	76
5.3.4.1	<i>Sensitivität bei NO-Angebot</i>	79
5.3.5	Impedanzmessungen unter CO-Angebot	80
5.3.5.1	<i>Sensitivität bei CO-Angebot</i>	86
5.4	Gleichspannungsmessungen mit WO₃-Sensoren bei SO₂-Gasangebot	88
5.5	XPS-Messungen an WO₃-Dünnschichten	91
5.5.1	Übersichtsprofile	91
5.5.2	Platin-Tiefenprofile (Pt4f).....	94
5.5.3	Sauerstoff-Tiefenprofile (O1s).....	96

5.5.4	Wolfram-Tiefenprofile (W4f).....	98
5.5.5	Kohlenstoff-Tiefenprofile (C1s).....	101
5.5.6	Quantitative Zusammensetzung der WO ₃ -Dünnschichten.....	102
5.6	Strukturanalyse der WO₃-Dünnschichten mittels XRD.....	103
5.7	Korngrößenbestimmung der WO₃-Dünnschichten mittels XRD.....	104
5.8	XPS-Messungen an WO₃/TiO₂-Dickschichten.....	106
5.8.1	Übersichtsprofile	106
5.8.2	Sauerstoff-Tiefenprofile (O1s)	108
5.8.3	Wolfram-Tiefenprofile (W4f).....	110
5.8.4	Titan-Tiefenprofile (Ti2p)	112
5.8.5	Kohlenstoff-Tiefenprofile (C1s).....	114
5.8.6	Quantitative Zusammensetzung der WO ₃ /TiO ₂ -Dickschichten	115
5.9	Strukturanalyse der WO₃/TiO₂-Dickschichten mittels XRD	116
5.10	Korngrößenbestimmung der WO₃/TiO₂-Dickschichten mittels XRD.....	117
5.11	Strukturanalyse der WO₃/TiO₂-Presslinge mittels XRD.....	119
5.12	Korngrößenbestimmung der WO₃/TiO₂-Presslinge mittels XRD	120
6	Diskussion.....	122
6.1	Stabilität von WO₃ und WO₃/TiO₂	122
6.1.1	Bestimmung der Stöchiometrie	123
6.1.2	Stöchiometrieänderung der WO ₃ -Dünnschichten bei Betrieb in Luft.....	123
6.1.3	Stöchiometrieänderung der WO ₃ /TiO ₂ -Dickschichten bei Betrieb im Abgas	126
6.2	Gassensorische Charakterisierung der WO₃-Sensoren	131
6.2.1	Ersatzschaltbild der Sensoren.....	131
6.2.2	WO ₃ -Sensoren bei NO ₂ -Angebot.....	133
6.2.3	WO ₃ -Sensoren bei NO-Angebot	136
6.2.4	WO ₃ -Sensoren im simulierten Abgasstrom mit SO ₂	142
6.2.5	Betrieb von WO ₃ /TiO ₂ -Schichten in Abgas	150
Literatur	152

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Detektions-Mechanismen auf WO₃-Schichten bei dem Einsatz in Verbrennungsabgasen untersucht. Unter Anwendungsbedingungen sind die Sensoren dabei einer komplexen Atmosphäre aus NO, NO₂, CO, SO₂, CO₂ und O₂ ausgesetzt. Die Untersuchungen dieser Arbeit beschäftigen sich mit den Reaktionsmechanismen der Stickoxide, des Kohlenmonoxids und des Schwefeldioxids auf der Halbleiteroberfläche. Zur einfacheren Modellbildung wurden die genannten Gase den Sensorelementen einzeln angeboten.

Um die Stabilität der gassensorischen Eigenschaften zu evaluieren, wurden Alterungstests durchgeführt.

Es wurden zwei identisch hergestellte gesputterte WO₃-Dünnschichten verglichen, nachdem eine Probe einem Sensorbetrieb von 50 Stunden in synthetischer Luft bei einer Betriebstemperatur von 500 °C unterzogen wurde. Hierbei wurde der Einfluss des Betriebs auf deren Stöchiometrie und Zusammensetzung mit XPS und deren Morphologie (Kristallstruktur und Korngröße) mit XRD untersucht.

Bei Langzeittests mit WO₃-Sensoren wurde von [Meg 99²] ein Materialabtrag der sensitiven Schicht bis hin zum vollständigen Ausfall bei Betriebstemperaturen ab 400 °C festgestellt. Aufgrund der Kenntnis, dass durch Zugabe von TiO₂ sich die Stabilität von WO₃ verbessert [Pin 01], wurden vier identisch präparierte siebgedruckte WO₃/TiO₂-Dickschichten untersucht. Von diesen wurden zwei für 80 Stunden mit einer Temperatur von 500 °C zum einen in synthetischem Abgas und zum anderen in Dieselmotorabgas betrieben. Mittels XPS wurde der Einfluss des Betriebs im Abgas auf deren Stöchiometrie sowie Zusammensetzung und mittels XRD wurden morphologische Veränderungen untersucht. Weiterhin wurde mit XPS untersucht, ob eine durch das Abgas hervorgerufene Vergiftung der Schichten auftritt.

Weiterhin wurde der Einfluss verschiedener Temperprozesse auf die Morphologie von WO₃/TiO₂-Presslingen untersucht. Dazu wurde ein Teil der Presslinge nach der Präparation bei 600 °C bzw. 800 °C für zehn Stunden getempert, während ein weiterer Teil ungetempert belassen wurde.

Zur Untersuchung der Gassensitivität wurden gesputterte WO₃-Dünnschicht-Sensoren und siebgedruckte WO₃-Dickschicht-Sensoren verwendet. Diese unterscheiden sich in ihrer Elektrodengeometrie sowie in den bei der Präparation verwendeten Temperabläufen.

Untersuchte Schichten	Stöchiometrie	Morphologie	Gassensitivität
WO ₃ -Dünnschichten	X	X	---
WO ₃ /TiO ₂ -Dickschichten	X	X	X
WO ₃ /TiO ₂ -Presslinge	---	X	---
WO ₃ -Sensoren	---	---	X

1 Präparation

1.1 WO₃-Dünnschicht (S. 45)

1.2 WO₃/TiO₂-Dickschicht (S. 45)

1.3 WO₃/TiO₂-Presslinge (S. 47)

1.4 WO₃-Dünn- und Dickschicht-Sensoren (S. 44)

- 2. Charakterisierung**
- Da die elektronischen und somit die gassensorischen Eigenschaften von WO_{3-x} von der Stöchiometrie abhängen, wurde diese von den WO_3 -Dünnschichten sowie von den WO_3/TiO_2 -Dickschichten mit verschiedenen Auswertemethoden ermittelt und diese gegeneinander diskutiert. Für eine grobe Abschätzung der Stöchiometrie wird die Schichtfarbe herangezogen. Eine genaue Bestimmung der Stöchiometrie erfolgt aus den XPS-Messungen. Dazu werden die Atomprozent der jeweiligen Atomsorte anhand der XPS-Intensität und die Verschiebung der Bindungsenergie des W4f- sowie der des O1s-Niveaus ausgewertet.
- 2.1 WO_3 -Stöchiometrie (S. 123)**
- Aus diesen verschiedenen Auswertemethoden resultieren für die WO_3 -Dünnschichten verschiedene Wolfram- zu Sauerstoffverhältnisse. Eine Abschätzung der Stöchiometrie anhand der Schichtfarbe ist aufgrund der zu geringen Schichtdicke nicht möglich. Für am plausibelsten wird das Ergebnis der Verschiebung der W4f-Bindungsenergie gehalten, aus der für beide Proben eine leichte Unterstöchiometrie des WO_x mit x zwischen 2,926 und 2,967 resultiert. Somit führt der Betrieb bei 500 °C in synthetischer Luft zu keiner Veränderung der Stöchiometrie.
- 2.2 WO_3 -Morphologie (S. 103)**
- Beide WO_3 -Dünnschichten liegen gleichzeitig in der triklinen sowie der monoklinen Phase vor, die sich durch den zusätzlichen Betrieb bei 500 °C ebenfalls nicht verändern.
- Die Korngröße der Schichten beträgt zwischen 110 nm und 125 nm, wobei kein signifikantes Kornwachstum durch den zusätzlichen Betrieb zu erkennen ist.
- 2.3 WO_3/TiO_2 -Stöchiometrie (S. 126)**
- Die Stöchiometrie der WO_3/TiO_2 -Dickschichten wird analog bestimmt. Die Auswertung der Schichtfarbe und der Verschiebung des W4f-Bindungsenergieniveaus liefern als Ergebnis eine leichte Unterstöchiometrie des WO_x mit x zwischen 2,926 und 2,967. Nur an der Oberfläche der bei 500 °C in Dieselabgas betriebenen Probe wird eine leichte Nachoxidation zu stöchiometrischem WO_3 festgestellt. Aufgrund der Verschiebung der Ti2p-Peaks in Richtung höherer Bindungsenergie wird bei allen Proben von stöchiometrischem TiO_2 in der Anatasmodifikation ausgegangen.
- 2.4 WO_3/TiO_2 -Morphologie (S. 116)**
- Bei den WO_3/TiO_2 -Dickschichten und bei den WO_3/TiO_2 -Presslingen liegen die WO_3 -Körner gleichzeitig in der triklinen sowie der monoklinen Phase und die TiO_2 -Körner in der Anatasmodifikation vor. Eine Ausnahme stellt nur der ungetemperte WO_3/TiO_2 -Pressling dar, der keine Kristallstruktur besitzt (amorph). Die Kristallstrukturen der untersuchten Schichten erweisen sich in den verwendeten Temperaturbereichen und unter Betrieb im Abgas als stabil.
- Bei den WO_3/TiO_2 -Dickschichten liegt die Größe der WO_3 -Körner zwischen 98 nm und 124 nm und die der TiO_2 -Körner im Bereich von 167 nm bis 184 nm. Dabei wird sowohl für die WO_3 -Körner als auch die TiO_2 -Körner kein signifikantes Kornwachstum durch den 80-stündigen Betrieb im Abgas mit 500 °C festgestellt.
- Die Korngröße der WO_3/TiO_2 -Presslinge liegt für die WO_3 -Körner zwischen 34 nm und 36 nm und für die TiO_2 -Körner zwischen 136 nm und 177 nm. Auch bei diesen wurde kein signifikantes Kornwachstum durch Erhöhung der Sintertemperatur von 600 °C auf 800 °C festgestellt.

Die gassensorischen Eigenschaften der WO_3 -Schichten bei Angebot der im Abgas vorkommenden Gase NO_2 , NO und CO sowie SO_2 wurden untersucht. Als Messgröße dient hierbei die Impedanz der Schichten. Einzig bei SO_2 -Angebot wird die Änderung des Gleichstromwiderstands der Schichten betrachtet.

Aus den Resultaten der Impedanzmessungen wurde ein Ersatzschaltbild für die Sensoren erstellt, welches aus einer Reihenschaltung eines ohmschen Widerstandes R_0 und eines RC-Gliedes besteht.

Dabei wird das RC-Glied Korngrenzeffekten und somit der Verarmungsrandschicht zugeordnet. Der Widerstand des RC-Gliedes liegt im $k\Omega$ -Bereich und zeigt in Abhängigkeit der Gaskonzentration bei NO_2 und NO eine starke und bei CO eine schwache und indifferente Änderung. Die Kapazität C liegt im pF -Bereich und zeigt bei NO sowie CO nahezu keine Konzentrationsabhängigkeit (konstant). Bei NO_2 verkleinert sie sich, wobei die Veränderung bei 500 °C stärker ausgeprägt ist als bei 400 °C . Der Widerstand R_0 wird dem Kristallvolumenwiderstand zugeordnet und liegt im Ω -Bereich. In Abhängigkeit der Gaskonzentration ist dieser bei Angebot von NO_2 , NO und CO nahezu konstant.

Das Widerstandsverhalten der WO_3 -Schichten beim Angebot der Stickoxide NO_2 und NO wird im wesentlichen durch die Verarmungsrandschicht an den Korngrenzen erklärt.

Bei NO_2 -Angebot zeigen die untersuchten Schichten eine der Konzentration proportionale Widerstandserhöhung, die bei hohen Konzentrationen in eine Sättigung übergeht. Bei den verwendeten Betriebstemperaturen sind die WO_3 -Dickschichten jeweils eine Größenordnung empfindlicher auf NO_2 als die WO_3 -Dünnschichten, was mit einer schwächeren Versinterung der Dickschichten erklärt wird. Unabhängig vom Schichttyp ist die Sensitivität bei einer Betriebstemperatur von 400 °C etwa eine Größenordnung höher als bei 500 °C .

Der Widerstandsanstieg bei NO_2 -Angebot wird mit der Adsorption von NO_2 über eines seiner Sauerstoffatome an der WO_3 -Oberfläche (dominanter Prozess) oder mit dem Einbau eines der Sauerstoffatome des NO_2 in eine Sauerstofffehlstelle erklärt.

Bei Angebot von NO tritt bei einer Betriebstemperatur von 300 °C zum einen ein dominanter Oxidations- und zum anderen ein schwacher Reduktionsprozess auf.

Die beobachtete Widerstandserhöhung bei niedrigeren Konzentrationen wird mit der Bildung von NO^- -Adsorbaten an der Oberfläche beschrieben, die eine Erhöhung der Potentialbarriere an den Korngrenzen verursachen.

Die bei höheren NO -Konzentrationen viel schwächer ausgeprägte Widerstandserniedrigung wird mit der Umsetzung eines kleinen Teils des gasförmigen NO mit O^- -Adsorbaten an der Oberfläche zu NO_2 und dessen Desorption erklärt.

Wie auch bei NO_2 sind die WO_3 -Dickschichten auf NO empfindlicher als die WO_3 -Dünnschichten.

3. Detektionsmechanismen auf WO_3

3.1 Nachweismechanismus von NO_2 (S. 133)

3.2 Nachweismechanismus von NO (S. 136)

3.3 CO-Detektion (S. 86)

Auf CO zeigen die WO_3 -Dick- sowie WO_3 -Dünnschichten mit einer Betriebstemperatur von 300 °C als auch 400 °C eine geringe Sensitivität und ein indifferentes Verhalten im untersuchten Konzentrationsbereich.

3.4 Nachweismechanismus von SO_2 (S. 142)

Werden WO_3 -Schichten in einem simuliertem Abgasstrom ($SO_2 + 4\% O_2$, Rest N_2 , trocken) betrieben, ist deren Widerstandsverlauf stark von der Betriebstemperatur abhängig.

Zur folgenden Modellbildung wurden zusätzlich Ergebnisse von [Shi 01], [Ber 96] und [Frü 96] verwendet, die sich mit Angebot von SO_2 sowie H_2S auf WO_3 - und SnO_2 -Schichten beschäftigt haben.

Bei Temperaturen oberhalb von 500 °C verhält sich SO_2 als reduzierendes Gas, indem durch die Bildung von SO_3 mit dem angebotenen SO_2 und O^- -Oberflächenadsorbaten eine vollständig reversible

Widerstandserniedrigung auftritt. Diese Reduktion ist aus dem technischen Kontaktverfahren zur Herstellung von SO_3 bekannt.

Bei tiefen Temperaturen unterhalb von 500 °C reagiert SO_2 auf der WO_3 -Oberfläche als oxidierendes Gas mit verschiedenen parallelen sowie aufeinander folgenden Oberflächenreaktionen. Die zu beobachtende Widerstandserhöhung resultiert aus der Bildung von SO_2^- -Ionen und aus der Bildung von Sulfitionen SO_3^{2-} mit O^- -Oberflächenadsorbaten. Ein Teil der dabei auf der Oberfläche entstehenden Sulfitionen bildet daraufhin mit weiteren O^- -Adsorbaten Sulfationen an der Oberfläche, woraus eine anschließende teilweise Widerstandserniedrigung resultiert. Parallel dazu bilden sich stabile Oberflächensulfite mit Gittersauerstoff der WO_3 -Oberfläche. Von diesen Oberflächensulfiten verbindet sich wiederum ein Teil mit O^- -Adsorbaten zu stabilen Oberflächensulfaten. Aufgrund der bei dieser Temperatur beobachteten irreversiblen Oberflächensulfatisierung („Vergiftung“) nimmt die Intensität des Signalverlaufs bei weiteren SO_2 -Angeboten mit höherer Konzentration ab.

Die SO_2 -Empfindlichkeit der WO_3 -Sensoren ist bei 350 °C eine Größenordnung höher als bei 500 °C. Allerdings gilt dies nur für das erste SO_2 -Angebot, da bei weiteren die Sensitivität durch die Vergiftung der Oberfläche bei 350 °C stark abnimmt.

3.5 WO_3/TiO_2 im Abgas (S. 150)

Nach einem Betrieb der WO_3/TiO_2 -Dickschichten mit 500 °C in realem Diesel- sowie synthetischem Abgas mit einem Sauerstoffgehalt von jeweils 10 % wurden mittels XPS keine irreversiblen Oberflächenadsorbate wie z.B. Sulfite, Sulfate oder Verbindungen von Stickstoff, Phosphor, Silizium oder Kohlenwasserstoffen gefunden, die aus dem Betrieb im Abgas resultieren. Somit wird eine Vergiftung der WO_3/TiO_2 -Dickschichten bei einer Betriebstemperatur von 500 °C in Abgas ausgeschlossen, wodurch sich dieses Schichtsystem für Abgasmessungen eignet.

1 Einleitung

Zur weiteren Reduzierung der Umweltbelastung durch Kraftfahrzeuge werden immer strengere Abgasnormen durch den Gesetzgeber eingeführt. Aus diesem Grund wird ein On-Board-System zur Regelung und Messung des Abgases benötigt.

Halbleiter-Gassensoren sind im Bereich der Gaserkennung weitverbreitet und bieten sich als eine kostengünstige Lösungsmöglichkeit an. In zunehmendem Maße haben sich diese aufgrund ihrer Empfindlichkeit, Schnelligkeit, Robustheit, geringen Abmessungen und der direkten Erzeugung eines elektrischen Messsignals in vielen Anwendungen qualifiziert. Zu diesen gehören zum Beispiel das System zur automatischen Lüftungsklappensteuerung im Kfz-Bereich [Die 97] und der Einsatz in industriellen Brandmeldern [Kel 96].

Die Untersuchungen dieser Arbeit wurden im Rahmen des bmb+f Verbundprojektes MEGAS – Multi-Elektroden-Gassensorsystem durchgeführt, in dem das Ziel in der Bestimmung der NO-Konzentration im Abgas von Diesel-Motoren mit Hilfe von Halbleiter-Gassensoren bestand. Dabei wurde Wolframoxid aufgrund seiner guten NO_x-Detektionseigenschaften (s. Kapitel 3.2) als sensitives Schichtmaterial verwendet. Da im Dieselmotor die Kombination aus Wolframoxid und Titandioxid verwendet wird und die Zumischung von TiO₂ zu einer Verbesserung der Stabilität führt [Pin 01], wurden auch Untersuchungen an diesem Metalloxidsystem durchgeführt.

In dieser Anwendung muss der Sensor sowohl gegenüber den chemischen Bedingungen des Motorabgases wie auch gegenüber den hohen Abgastemperaturen von bis zu 500 °C beständig sein. Dabei sind die im Dieselmotor typisch vorkommenden Stoffe NO, NO₂, CO und SO₂. Die restliche Abgasatmosphäre besteht aus 4 % bis 20 % O₂, 7 % bis 12 % CO₂ und einer relativen Feuchte von 10 % bei Temperaturen zwischen 200 °C und 500 °C.

Das Antriebskonzept des Diesel-Motors erfährt aufgrund des besseren thermodynamischen Wirkungsgrades reges Interesse. Gegenüber dem Otto-Motor relativiert sich der Vorteil dieses Motorkonzepts jedoch durch einen deutlich erhöhten Schadstoffausstoß von Stickstoffmonoxid und Rußpartikeln. Der Einsatz des herkömmlichen Dreiwegekatalysators bringt hier/bei NO_x-Problematik keine Abhilfe, da die Verbrennung bei Dieselmotoren ausschließlich im mageren Bereich stattfindet, in dem der Konversionsgrad dieses Katalysators unzureichend ist. Um hier die Defizite bei der Abgasreinigung zu beheben wird das SCR-Verfahren (selective catalytic reduction) zur Senkung des Ausstoßes von NO_x

verwendet. Bei diesem wird ein Dieselmotorkatalysator auf der Basis von Titandioxid/Wolframoxid verwendet, der für seine Funktion die dosierte Zugabe eines reduzierenden Stoffes benötigt. Dabei wird Ammoniak als Reduktionsmittel eingesetzt. Mit diesem Verfahren wurden erhebliche Fortschritte bei der Emissionsreduzierung erzielt. Jedoch ist bei Einsatz dieses Verfahrens in der Praxis eine Sensorik erforderlich, um einen NO-Schlupf durch Unterdosierung des Reduktionsmittels bzw. einen Schlupf des Reduktionsmittels bei dessen Überdosierung zu verhindern. Die aus systemtechnischer Seite hierfür ideale Lösung ist ein NO-Sensor, der im Abgas eingesetzt werden kann.

Bei der Emissionsreduzierung von Kraftfahrzeugen mit Otto-Motoren wurden wesentliche Erfolge durch die Einführung des Dreiwegekatalysators und eines geschlossenen Regelkreises mit Verwendung von λ -Sonden erreicht. Dieser Regelkreis erlaubt die Verbrennung präzise bei stöchiometrischen Kraftstoff-Luft-Gemischen ablaufen zu lassen, wodurch eine optimale Abgasreinigung durch den Dreiwegekatalysator ermöglicht wird. Zum weiteren Ausbau dieser umweltschonenden Technologie wird eine kontinuierliche Funktionsprüfung des Dreiwegekatalysators benötigt. Für diese Funktionsüberprüfung sind neue Kfz-Abgassensoren vorzusehen, die auf Kohlenwasserstoffe oder auf Stickoxide reagieren. Während sich für die Sensoren für Kohlenwasserstoffe bereits gangbare Wege abgezeichnet haben, existieren derzeit keine NO-Sensoren der geforderten Robustheit und Güte.

Ebenso wird für Kleinfeuerungsanlagen das Konzept einer abgasgeregelten Verbrennung diskutiert. Auch dabei werden Sensoren zur Bestimmung der NO-Konzentrationen im Abgas dieser Anlagen (Abgastemperaturen bis 250°C, 100 ppm NO_x) benötigt.

2 Grundlagen

Die Grundlegende Funktionsweise von Halbleitersensoren wird in Kapitel 2.1 erläutert. Wie auch bei anderen in der Gassensorik verwendeten Metalloxiden (z.B. SnO₂) hängt die elektrische Leitfähigkeit von WO₃ von der umgebenden Gasatmosphäre durch Physisorption, Chemisorption und katalytischen Reaktionen zwischen Gasen und der Materialoberfläche (s. Kapitel 2.2) sowie von den Korneigenschaften der sensitiven Schicht (s. Kapitel 2.3) ab.

Die wichtigen Eigenschaften von Gassensoren sind Sensitivität, Selektivität und Stabilität. Idealerweise sollte ein Sensor auf sehr niedrige Konzentrationen (ppb) des zu detektierenden Gases (Zielgas) ansprechen und auf Gase (Quergase/ Störgase) nicht.

Einen sehr starken Einfluss auf diese Sensoreigenschaften hat zum einen die Mikrostruktur und Morphologie der Metalloxidschicht und zum anderen die Konzentration und Verteilung von in die Schicht eingebrachten Dotiermetallen. Eine ausreichende Stabilität des Grundsignals gewährleistet eine Langzeitstabilität der Gassensoren. Im Hinblick auf die Stabilität sollte die Sensoroberfläche resistent gegenüber einer eventuellen Vergiftung des sensitiven Materials durch irreversible Adsorption bestimmter Stoffe sein, durch die der Sensor für immer unbrauchbar wird. Eine solche Vergiftung ist z.B. bei SnO₂ als Sensor-Material bekannt, wenn dieses mit Schwefelverbindungen wie z.B. SO₂ oder H₂S in Berührung kommt und sich an der Oberfläche Sulfatgruppen (s. Kapitel 2.2.4) bilden.

2.1 Kristallvolumen

Die elektronischen Eigenschaften vieler oxidischer Halbleiter wie z.B. WO₃, SnO₂, TiO₂ oder Ga₂O₃ wird durch Sauerstofffehlstellen im Kristallgitter, dem sogenannten „bulk“ oder Kristallvolumen, bestimmt.

Dieser Vorgang kann folgendermaßen beschrieben werden:



Diese Sauerstofffehlstellen wirken also als Elektronendonatoren und es handelt sich somit um n-Halbleiter. Bei hohen Temperaturen stellt sich zwischen dem Sauerstoffpartialdruck in der Umgebungsatmosphäre und der Stöchiometrieabweichung des Kristalls ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand ein. Diese Einstellung des

Gleichgewichtszustandes kann bei niedrigen Temperaturen jedoch so langsam sein, dass die Sauerstofffehlstellen im Kristallvolumen quasi „eingefroren“ sind. Bei den in der Gassensorik typisch verwendeten Halbleitermaterialien wie SnO_2 , Ga_2O_3 oder WO_3 ist dieses „Einfrieren“ der Sauerstofffehlstellen bis Temperaturen von 600 °C bis 1.000 °C. [Dix 98] hat hierzu bei der Untersuchung des O2p- sowie W5d-Niveaus von reduzierten WO_3 -Einkristalloberflächen mittels Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) festgestellt, dass eine Temperung bei 580 °C für 2 Stunden im Vakuum eine teilweise Restauration der Oberflächenstöchiometrie durch eine Sauerstoffdiffusion aus dem Kristallvolumen hervorruft.

2.2 Kristalloberfläche

Eine Oberfläche stellt eine Unterbrechung der Gitterperiodizität dar. Die daraus resultierenden elektronischen Eigenschaften werden aus lokalen Energiezuständen an der Oberfläche bestimmt, den sogenannten Oberflächenzuständen, die sich energetisch auch in der verbotenen Zone des Kristalls befinden können.

Aufgrund der Angleichung der Fermienergien findet ein Ladungsaustausch zwischen den Oberflächenzuständen und dem Kristallvolumen statt, wobei sich lokalisierte Oberflächenladungen bilden. Hierbei spricht man von intrinsischen Oberflächenzuständen. Diese Bildung von lokalisierter Oberflächenladung wird zusätzlich durch die Adsorption von Gasen wie etwa Umgebungssauerstoff oder –wasser in Form von O_2^- , O^- , O^{2-} oder OH^- an der Oberfläche verstärkt, indem dabei weitere Elektronen aus dem Kristallvolumen eingefangen werden. Bei diesem Vorgang spricht man von extrinsischen Oberflächenzuständen.

Auf die Adsorptions- und Desorptionsvorgänge von Sauerstoff und Wasser aus der Umgebungsluft auf einer WO_3 -Oberfläche wird in Kapitel 3.3.1 eingegangen.

Durch die Verschiebung der freien Ladungsträger bildet sich eine Bandverbiegung aus, welche sich durch Lösen der Poissongleichung bestimmen lässt [Mad 89]:

$$\frac{d^2\Phi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon \cdot \epsilon_0} = \frac{e \cdot N_D}{\epsilon \cdot \epsilon_0} \quad (2.2)$$

mit ρ = Ladungsdichte im Kristallvolumen

e = Elektronenladung

N_D = Donatordichte

Randbedingung: $d\Phi/dx = 0$ bei $x = L$

L = Dicke der Raumladungsschicht

Die dabei entstehende Raumladungsschicht entsteht durch die Kompensation der Verschiebung der freien Elektronen durch die ortsfesten positiven Gitteratomrümpfe. Die Bandverbiegung bei Einfang von Elektronen in Akzeptoren an der Oberfläche, wie z.B. Sauerstoff, führt zu einer Abnahme der Konzentration (Verarmung) freier Ladungsträger in der Nähe der Kristalloberfläche. Diese Ausbildung einer Verarmungsrandschicht an der Oberfläche eines n-Halbleiters wie z.B. WO_3 zeigt Abbildung 2-1.

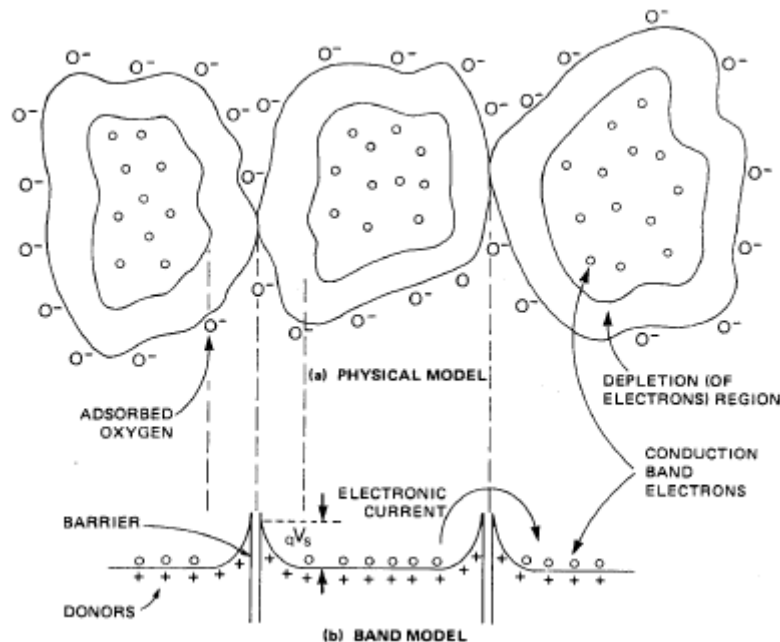


Abbildung 2-1: Polykristalliner n-Halbleiter mit Verarmungsrandschichten an den Kornoberflächen durch O₂-Adsorption und das dazugehörige Bänderschema [Mad 89]

Durch diese Bandverbiegung wird letztlich die Adsorption von Sauerstoff begrenzt. Befindet sich das Niveau der Oberflächenakzeptoren energetisch auf dem elektrochemischen Potential des Kristallvolumen, so ist keine Chemisorption mehr möglich. Dieser dabei ausgebildete Gleichgewichtszustand wird als „Fermilevel-pinning“ bezeichnet. Somit kann das Energieniveau der Oberflächenzustände die Fermienergie des Systems bestimmen. Durch zweimaliges Integrieren der Poissongleichung lässt sich die Höhe der Barriere an der Oberfläche ($V_B = V(x = 0)$) berechnen:

$$V_B = \frac{e \cdot N_D \cdot L^2}{2 \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0} \quad (2.3)$$

mit L = Dicke der Verarmungsrandschicht

N_D = Donatorendichte

Hierbei kann das Produkt von Donatorendichte N_D und der Dicke der Verarmungsrandschicht L als die Dichte geladener Oberflächenzustände N_S zusammengefasst werden:

$$N_D \cdot L = N_S \quad (2.4)$$

Daraus folgt die Lösung für das Oberflächenpotential in der Schottky-Approximation:

$$V_B = \frac{e \cdot N_D \cdot L^2}{2 \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0} = \frac{e \cdot N_S^2}{2 \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot N_D} \quad (2.5)$$

Somit führt eine Limitierung des Oberflächenpotentials $e \cdot V_B$ zu einer Limitierung der Oberflächenzustandsdichte N_S , welche einem Bedeckungslimit entspricht. Sauerstoff z.B. erzeugt ein maximales Oberflächenpotential von etwa 1 eV wodurch eine maximale Bedeckung von etwa 10^{12} bis 10^{13} vorliegt (Weisz-Limit) [Mad 89].

Für die Einflüsse extrinsischer Oberflächenzustände werden in Kapitel 3.3 die Vorgänge auf WO_3 -Oberflächen bei Angebot verschiedener Gase erklärt.

2.2.1 Physisorption

Bei der Physisorption, die eine schwache Adsorption beschreibt, liegt die physikalische Ursache für die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Oberfläche in elektrostatischen Kräften, Dipolkräften und van der Waals Kräften. Hierbei bleiben die geometrische Struktur sowie die elektronischen Eigenschaften der freien Teilchen und der freien Oberfläche erhalten.

Die potentielle Energie E_{pot} in Abhängigkeit des Abstandes z zwischen der Oberfläche des Festkörpers ($z = 0$) und des Adsorbats X_2 ist in Abbildung 2-2 dargestellt. Dabei handelt es sich um ein schematisches Potentialdiagramm (Lennard-Jones-Potential) für die Physisorption (rechte Kurve) eines zweiatomigen Moleküls X_2 . Nähert sich dieses der Oberfläche, so kommt es im Abstand z^{phys} zu einem Energieminimum (Potentialmulde) von Abstoßung und Anziehung. Diese Stelle nennt man Physisorptionsposition von X_2 .

In vielen Fällen wird die Definition der Physisorption an der Bindungsenergie festgemacht. Dabei spricht man bei einer Wechselwirkungsenergien bis zu 50 kJ/mol (0,5 eV pro Teilchen) von Physisorption und bei größeren Wechselwirkungsenergien von Chemisorption.

2.2.2 Chemisorption

Anders als bei der Physisorption kommt es während der Chemisorption zu Änderungen in der elektronischen Struktur der freien Moleküle und der Oberfläche. Die Adsorbate gehen eine chemische Bindung mit den Oberflächenatomen ein. Hierbei bilden sich zwischen Metallen und dem Adsorbat bevorzugt kovalente Bindungen während sich zwischen Isolatoren oder Halbleitern und dem Adsorbat bevorzugt Ionenbindungen ausbilden (s. Kapitel 2.2.3). Durch diese Bindungsarten zwischen Oberfläche und Adsorbat kommt es auch zu einer Änderung der Bindungsart der Oberflächenatome untereinander.

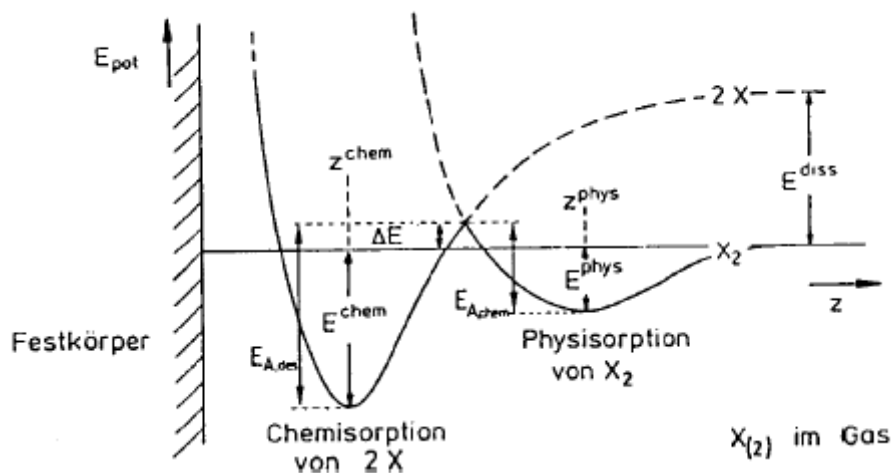


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung eines Potentialdiagramms für die Physisorption und dissoziative Chemisorption [Hen 91¹]

In Abbildung 2-1 ist schematisch ein Potentialdiagramm (Lennard-Jones-Potential) für die dissoziative Chemisorption (linke Kurve) eines zweiatomigen Moleküls X_2 dargestellt. Nach Aufwendung der Dissoziationsenergie E^{diss} kann man die beiden einzelnen Atome X der Oberfläche nähern. Die beiden Atome werden dann durch die Potentialmulde im Abstand z^{chem} an die Oberfläche gebunden.

Man erkennt in den Potentialverläufen der Physisorption und der Chemisorption in Abbildung 2-2, dass sich diese in einem Punkt schneiden. Der Schnittpunkt liegt um ΔE höher als die Energie eines in unendlicher Entfernung zur Oberfläche ruhenden Teilchens. Dies zeigt, dass ein physisorbiertes Teilchen nur durch Aufwendung einer Aktivierungsenergie $\Delta E + E^{\text{phys}}$ in eine chemisorbierte Bindung übergehen kann. Diese dazu notwendige Energie kann z.B. in Form von thermischer Aktivierung gewonnen werden. Gleichzeitig wird deutlich, dass bei niedrigen Temperaturen kaum Chemisorption sondern hauptsächlich Physisorption vorliegt.

2.2.3 Ionosorption

Die Ionosorption ist eine Form der Chemisorption. Sie wird aufgrund ihrer Bedeutung in der Gassensorik extra genannt.

Von der Ionosorption wird im Zusammenhang mit der Adsorption von Molekülen auf Halbleitern wie z.B. Metalloxiden gesprochen. Eine Ionosorption liegt vor, wenn keine kovalente Bindung zwischen Adsorbat und Oberfläche vorliegt, aber das Adsorbat durch Einfang von Elektronen als Oberflächenzustand agiert und es einen Ladungstransfer zwischen den Bindungspartnern kommt und somit durch eine elektrostatische Anziehung an die Oberfläche gebunden ist. Die Bindung zwischen Adsorbat und Adsorbens hat dabei somit einen ionischen Charakter.

2.2.4 Reversible Adsorption und Vergiftung

Wenn bei höheren Temperaturen oder durch chemische Reaktionen eine vollständige Desorption der adsorbierten Teilchen von der Oberfläche stattfindet, so spricht man von einer reversiblen Adsorption.

Es kann aber auch zu einer irreversiblen Besetzung von Adsorptionsplätzen auf der Oberfläche kommen, was als Vergiftung bezeichnet wird.

Letzteres wird z.B. bei SnO_2 -Schichten bei Angebot von SO_2 beobachtet, wobei sich auf der Oberfläche stabiles Zinnsulfat bildet, welches die elektronischen Eigenschaften der Schicht vollständig verändert [Ber 96].

2.2.5 Katalysatoren

Katalysatoren werden bei oxidischen Halbleitern eingesetzt, um Reaktionsgeschwindigkeiten zu erhöhen oder Selektivitäten auf bestimmte Gase zu steuern. Letzteres bedeutet, dass beispielsweise bei reduzierenden Gasen eine bestimmte Spezies wie z.B. H_2S gegenüber anderen im Gasraum befindlichen wie z.B. Ethanol bevorzugt oxidiert wird. Hauptsächlich werden Metallkatalysatoren wie Platin, Gold, Silber und Palladium eingesetzt, aber auch Metalloxide wie V_2O_5 , Co_2O_3 , Cu_2O oder NiO kommen zum Einsatz.

Die dabei auftretende Wechselwirkung zwischen dem Halbleiter und dem Katalysator kann entweder über den Spillover-Mechanismus und/oder eine Änderung der Fermienergie (Fermienergie-Steuerung) stattfinden.

Dabei versteht man unter dem Spillover-Mechanismus ein katalytisch aktiviertes Zerfallen der Adsorbatmoleküle in ihre Einzelatome und deren Abgleiten auf die Halbleiteroberfläche, wo sie adsorbieren und als Akzeptoren oder Donatoren wirken.

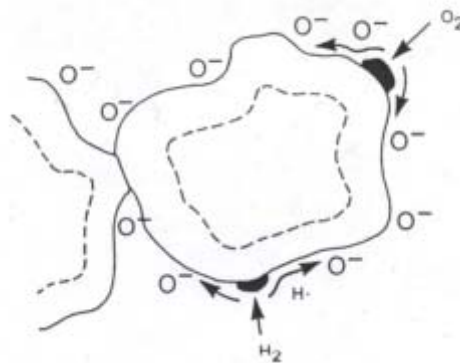


Abbildung 2-3: Spillover von Wasserstoff und Sauerstoff vom aufgebracht Katalysator auf eine Halbleiteroberfläche [Mad 89]

Unter der Fermienergie-Steuerung versteht man, dass das Fermienergie des Halbleiters durch die Fermienergie des Katalysators gesteuert wird. Der Katalysator lässt sich hierbei als Oberflächenzustand beschreiben, der die Raumladungsschicht kontrolliert. Sind die Katalysatorcluster dabei in dem Maße verteilt, dass sich die durch den Katalysator induzierten einzelnen Verarmungsrandschichten auf den Körnern überlappen, so bestimmen diese die Leitfähigkeit des Halbleiters (Abbildung 2-4). Hierbei müssen die Katalysatorcluster möglichst klein sein, damit die Fermienergie des Katalysatorpartikels von den Reaktionen auf dessen Oberfläche hinreichend stark beeinflusst wird.

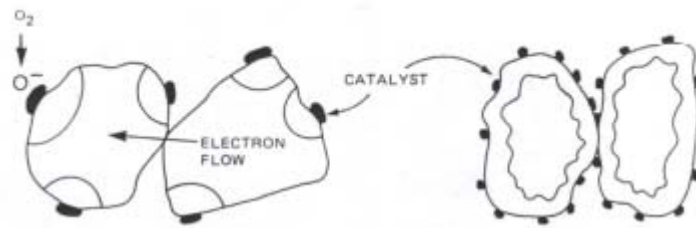


Abbildung 2-4: Ausbreitung der Verarmungsrandschichten welche durch die Anwesenheit von Oberflächenkatalysatoren induziert werden. Links ohne, rechts mit Überlappung der Randschichten [Mad 89]

2.3 Korngrenzen-, Kornhals- und Kornkontrolliertes Modell

Bei realen Dünnschichten spielt die Morphologie der Probe eine entscheidende Rolle. Die sensitiven Schichten von Gassensoren auf Basis von oxidischen Halbleitern wie WO_3 bestehen nicht aus Einkristallen sondern aus einer polykristallinen Struktur. Dies kann man als Verkettung von polykristallinen Körnern, die wiederum aus kleinen Kristalliten zusammengesetzt sind [Bos 96], verstehen.

Hierbei muss man zum einen unterscheiden, ob die einzelnen Körner nebeneinander liegen und somit keine Verbindung miteinander eingehen oder ob sie über Kornhalse an den Korngrenzen mit den Nachbarkörnern verbunden sind. Zum anderen besitzt jedes einzelne Korn eines n-leitenden Metalloxids wie WO_3 aufgrund der Adsorption von Sauerstoff an Luft und anderen Oberflächendefekten eine induzierte Verarmungszone an Elektronen mit einer Abschirmlänge L , die auch Raumladungsschichtdicke genannt wird. Diese unterscheidet sich somit gegenüber dem Kornvolumen durch eine geringere Ladungsträgerdichte.

Aufgrund der Abhängigkeit der Leitfähigkeit σ von der Ladungsträgerkonzentration n , der Hallbeweglichkeit μ und der elektronischen Ladung e in Form von

$$\sigma = n \cdot \mu \cdot e \quad (2.6)$$

resultiert somit eine erniedrigte Leitfähigkeit.

Die Verarmungsschichtdicke L lässt sich folgendermaßen mit der Debye-Länge L_D und der durch die auf der WO_3 -Oberfläche adsorbierten Gasart und Gasmenge entstehenden Potentialbarrierenhöhe $e \cdot V_B$ bestimmen:

$$L = L_D \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot e \cdot V_B}{k \cdot T}} \quad (2.7)$$

mit $k \cdot T$ = thermische Energie

L_D = Debye-Länge

Die Debye-Länge ist für WO_3 ein intrinsischer Wert und wird folgendermaßen bestimmt:

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot k \cdot T}{e^2 \cdot n}} \quad (2.8)$$

mit ε = Dielektrizitätskonstante

ε_0 = elektrische Feldkonstante

k = Boltzmannkonstante

- T = absolute Temperatur
- e = elektrische Ladung des Ladungsträgers
- n = Ladungsträgerkonzentration im Korn

Um den Einfluss der beiden verschiedenen Kornstrukturen sowie des Korndurchmesser D und der Raumladungsschichtdicke L auf den Widerstand und die Gassensitivität des Gesamtsystems zu untersuchen muss man vier Fälle unterscheiden. Diese sind in Abbildung 2-5 dargestellt und zeigen jeweils zwei Körner einer Schicht.

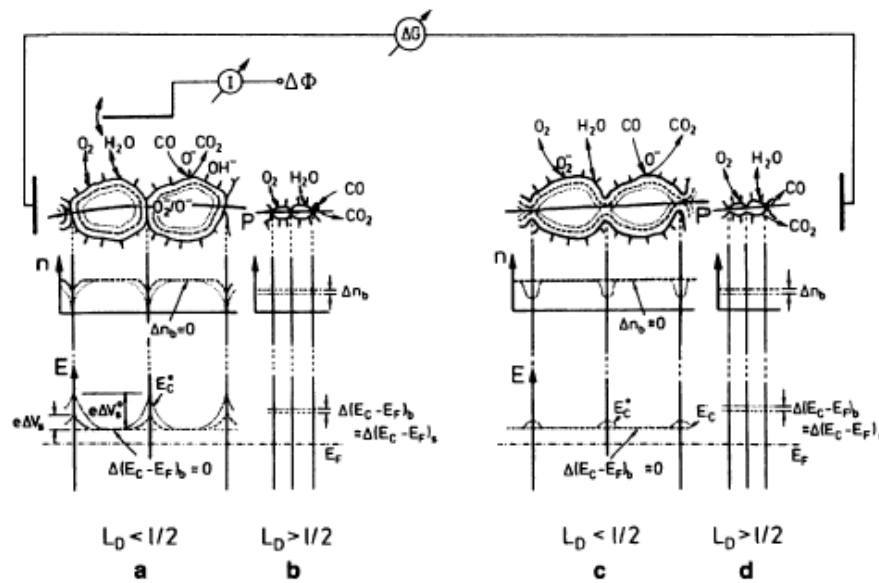


Abbildung 2-5: Schematische Darstellung polykristalliner Schichten mit unterschiedlich versinterten Körnern. Eingezeichnet sind die Grenzfälle von nicht gesinterten Schichten mit großen Körnern (a), nicht gesinterten Schichten mit kleinen Körnern (b), sowie gesinterten Schichten mit großen Körnern (c) und gesinterten Schichten mit kleinen Körnern (d) [Sch 96] (L_D entspricht im Text L und l entspricht im Text D)

(a) Nicht verbundene Körner mit $D > 2 \cdot L$

Liegen die Körner ohne eine Verbindung durch Kornhalse vor, liegt an den Korngrenzen, bedingt durch Oberflächenzustände, eine Potentialbarriere vor. In diesem Fall wird der elektrische Widerstand des Gesamtsystems durch den Elektronentransport über jede dieser Korngrenzen und somit mit der Überwindung dieser Potentialbarrieren bestimmt.

Diesen Fall bezeichnet man als Korngrenzen-kontrolliert („grain-boundary-controlled“).

Der Sensorwiderstand R ist dabei gegeben durch

$$R = \frac{1}{\sigma} = R_0 \cdot \exp\left(\frac{e \cdot V_B}{k \cdot T}\right) \quad (2.9)$$

mit σ = Leitwert

R_0 = reiner Kornwiderstand und geometrische Effekte

$e \cdot V_B$ = Höhe der Potentialbarriere an den Korngrenzen

k = Boltzmannkonstante

T = absolute Temperatur

Gleichzeitig wird hierbei durch Oberflächenadsorbate oder Oberflächendefekte an der Kornoberfläche eine Verarmungsschicht mit der Dicke L in jedem Korn induziert.

Bei großen Körnern ($D > 2 \cdot L$) oder wenig Adsorbaten nimmt diese nur eine dünne Schicht an der Oberfläche des Korns ein. Durch eine Abnahme der Korngröße oder Zunahme der Oberflächenadsorbate nimmt diese einen immer größeren Teil des Kornvolumen ein woraus eine Erhöhung der Potentialbarriere resultiert.

(b) Nicht verbundene Körner mit $D < 2 \cdot L$

Bei Körnern, die die Größe der doppelten Raumladungsschicht besitzen oder kleiner als diese sind ($D < 2 \cdot L$), verarmt das gesamte Korn an Ladungsträgern und es stellt sich ein Flachbandzustand ein. Diesen Fall bezeichnet man als Korn-kontrolliert („grain-controlled“).

(c) Verbundene Körner mit $D > 2 \cdot L$

Durch eine Verbindung der Körner durch Kornhalse befinden sich zwischen diesen Kanäle, durch die der Elektronentransport stattfindet. Die Ladungsträgerdichte in diesen Kanälen ist stark von der Korngröße und der Ausdehnung der Raumladungsschicht abhängig.

Bei großen Körnern ($D \gg 2 \cdot L$) oder kleiner Raumladungsschicht durch wenig Oberflächenadsorbate kann der Ladungstransfer nahezu ohne Überwindung eines Potentialwalls erfolgen, da der Kanal sich hierbei durch die Verarmungsschicht an der Oberfläche nur ein wenig verengt. Bei Abnahme der Korngröße ($D > 2 \cdot L$) oder Zunahme der Verarmungsschichtdicke durch Adsorption kann es zu einer Abschnürung des Kanals zwischen den Körnern kommen, die einen Potentialwall für die Ladungsträger darstellt. Dieser nimmt bei weiterer Abnahme der Korngröße oder Zunahme der Raumladungsschichtdicke zu. Diesen Mechanismus bezeichnet man als Kornhals-kontrolliert („neck-controlled“).

(d) Verbundene Körner mit $D < 2 \cdot L$

Wenn der Korndurchmesser D abnimmt oder die Verarmungsschicht durch Adsorbate zunimmt und es gilt $D < 2 \cdot L$, so nimmt die Verarmungsschicht das gesamte WO_3 -Korn ein. Somit hängt der Widerstand des Gesamtsystems nicht nur von dem Widerstand der Kornhäse sondern zusätzlich noch von dem an Ladungsträgern verarmten Kornvolumenwiderstand ab. In diesem Fall liegen Flachband-Bedingungen vor. Diesen Fall bezeichnet man als Kornkontrolliert („grain-controlled“).

Somit ist die Voraussetzung für eine hohe Sensitivität bei der Wechselwirkung zwischen eines n-leitenden Metalloxids und den darauf adsorbierenden Gasen ein kleines Verhältnis von Korngröße zu Debye-Länge.

Die Korngröße D kann z.B. durch Variation der Temperbedingungen (s. Kapitel 3.1.3) oder durch Beimischung eines zweiten Metalloxids (s. Kapitel 3.1.5) variiert werden. Andererseits kann die Debye-Länge L_D z.B. durch Dotierung mit Akzeptoren vergrößert werden.

2.3.1 WO_3 -Sensitivität in Abhängigkeit der Korngröße und Debye-Länge

Mit der Änderung der Korngröße in reinen WO_3 -Schichten und der damit verbundenen Sensitivitätsänderung auf NO und NO_2 hat sich [Tam 94] beschäftigt. Dabei wurde mit der Erhöhung der Sintertemperatur ein Kornwachstum und somit eine Vergrößerung des Korndurchmessers D beobachtet.

Mit Abnahme der Korngröße D unter ca. 25 nm bis 33 nm wurde eine Erhöhung der NO_2 -Sensitivität, bei Korngrößen über 25 nm bis 33 nm aber eine nahezu konstante Sensitivität beobachtet.

Das gleiche Verhalten der Sensitivität wurde bei NO -Gasangeboten beobachtet, wobei hier allerdings die kritische Korngröße bei ca. 29 nm lag.

Die Verbesserung der Sensitivität mit Abnahme der Korngröße unterhalb einer kritischen Korngröße kann mit den in Kapitel 2.3 beschriebenen Modellen erklärt werden. Hierbei entspricht die kritische Korngröße in etwa der doppelten Verarmungsschichtdicke, womit eine nahezu vollständige Verarmung der Körner an Ladungsträgern durch die Oberflächenadsorbate resultiert.

Mit der Beimischung von kornwachstumshemmendem Material und einer Vergrößerung der Debye-Länge L_D durch Dotierung hat sich [Shi 02] beschäftigt. Hierbei wurde an reinen WO_3 - und Titan-dotierten WO_3 -Dünnschichten festgestellt, dass sich die Sensitivität auf NO_2 durch die Beigabe von Titan zum WO_3 verbessert. Der Grund hierfür wird zum einen bei einer Hemmung des Kornwachstum und zum anderen durch eine Beeinflussung der Debye-Länge, die beide förderlich bei dem Übergang vom korngrenzen-kontrollierten zum korn-kontrollierten Modell sind, durch die Titan-Verunreinigung im WO_3 gesehen. Dies kann folgendermaßen erklärt werden.

Beim Einbau von Titan auf Wolfram-Gitterplätzen im WO_3 -Kristall verringert sich die Ladungsträgerkonzentration wie folgt:



Dabei wird die Debye-Länge durch Einfang einiger Elektronen durch die gebildeten Löcher h vergrößert. Da bei gleicher Gasart und Temperatur die Raumladungsschichtdicke L nur von der Debye-Länge L_D abhängt, vergrößert sich diese ebenfalls.

Diese ausgedehnte Debye-Länge hat somit den gleichen Effekt auf die Sensitivität wie eine Korngrößenreduktion.

Bei Messungen an reinen und titandotierten WO_3 -Dünnschichten wird eine Tiefe der Verarmungsschicht L von unter 9 nm an Luft und zwischen 9 nm und 16,9 nm bei Angebot von 10 ppm NO_2 festgestellt [Shi 02].

2.3.2 WO_3 -Leitfähigkeit an Kornhälsen und Kornoberflächen

Eine bedeutende Rolle bei Dünnschichten spielt deren Nanostruktur. Größtenteils hängt dies von den verschiedenen elektronischen Eigenschaften der Körner und der Korngrenzen ab und folglich zeigen diese ein verschiedenes elektronisches Ansprechverhalten bei der Wechselwirkung mit Gasen.

Bei [Ott 00, Ott 01] wurde bei 300 °C im Vakuum getemperten amorphen WO_3 -Dünnschichten aus Nanopartikeln untersucht. Die Schichten zeigten eine höhere Leitfähigkeit an den Kornhälsen, die angrenzende Partikel verknüpfen. Im Vergleich mit den Kornoberflächen werden an den Kornhälsen auch bevorzugt Sauerstofffehlstellen erzeugt.

Nach einem Angebot von Sauerstoff dreht sich das Leitfähigkeitsverhalten um, so dass die Kornhalse weniger leitfähig als die Partikeloberfläche sind.

Bei einer folgenden Temperung bei 300 °C im Vakuum wird wieder der Anfangszustand eingenommen. Dieses Verhalten deutet direkt auf das bevorzugte Absorbieren von Sauerstoff an den intergranularen Verbindungen, an denen die Sauerstoffstellen gesättigt werden.

2.4 Materialeigenschaften von WO_3

WO_3 ist bekannt durch seine technische Bedeutung in den Feldern der Elektrochromatik, der Sensorik und der Katalytik. Die verschiedenen Formen (Keramik, Kristallvolumen und dünne sowie dicke Schichten) sind häufiger Gegenstand von Untersuchungen um die physikalischen Eigenschaften zu verstehen.

Wolfram-(VI)-oxid WO_3 ist unter Normalbedingungen ein stabiles Oxid von Wolfram, das meist durch Entwässern von Wolfram-(VI)-oxidhydrat, durch thermische Zersetzung von Ammoniumparawolframat oder durch Oxidation von Wolfram hergestellt wird. In exakt stöchiometrischer Zusammensetzung ist es jedoch nur bei höherem Sauerstoffdruck zu erhalten. WO_3 zeigt auffällig viele kristallographische Modifikationen, die aber strukturell verwandt sind. Beim Erwärmen gibt WO_3 leicht Sauerstoff ab, so dass seine Darstellung in stöchiometrischer Form schwierig ist. Bei sehr hohen Temperaturen zerfällt es unter Bildung von metallischem Wolfram. Mit Reduktionsmitteln wie H_2 , CO und anderen kann WO_3 nacheinander zu den niedrigeren Oxiden oder bis zu Wolfram reduziert werden. Unter Normaldruck sublimiert WO_3 unter Abgabe von O_2 bei einer Temperatur von 950 °C [Gme 79]. Der Schmelzpunkt von WO_3 liegt bei ca. 1480 °C. WO_3 ist von anderen Wolframoxiden leicht an der Farbe unterscheidbar:

Verbindung	WO_3	$\text{WO}_{2,88}$	$\text{WO}_{2,77}$	WO_2
Farbe	gelb-grün	blau	violett	braun

Tabelle 1: Farben von WO_3 in Abhängigkeit der Stöchiometrie [Gme 79]

Die Molmasse von WO_3 beträgt 231,85 g mol⁻¹.

Für die Dichte stellt [Can 99] eine Abhängigkeit von der Sintertemperatur fest, da diese von WO_3 -Dünnschichten nach einer 400 °C Temperung 5,57 g/cm³ und nach einer 500 °C

Temperaturung $6,16 \text{ g/cm}^3$ gegenüber der kristallinen monoklinen WO_3 -Volumen-Dichte von $7,16 \text{ g/cm}^3$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ [Dan 67] beträgt.

Zum anderen wird von einer Dichte zwischen 6 g/cm^3 und $6,7 \text{ g/cm}^3$ bei Variation des Betriebsdrucks [Miy 83] und von einer Dichteerhöhung von $5,85 \text{ g/cm}^3$ auf $6,65 \text{ g/cm}^3$ durch Erhöhen des Sauerstoffgehalts im Sauerstoff-Argongemisch [Kan 87] beim Sputtern von WO_3 -Dünnschichten wird berichtet.

Für amorphe WO_3 -Dünnschichten findet [Gog 99] eine Dichte von $3,6$ bis $5,5 \text{ g/cm}^3$ und für polykristalline eine Dichte von $5,02$ bis $6,1 \text{ g/cm}^3$.

Amorphes WO_3 durchläuft oberhalb etwa $315 \text{ }^\circ\text{C}$ einen irreversiblen Phasenübergang zur kristallinen Phase [Deb 73]. Kristallines WO_3 tritt in Abhängigkeit der Temperatur in fünf kristallographischen Modifikationen auf [Vog 99]:

Kristallphase	Symmetrie	Temperaturbereich
$\epsilon\text{-WO}_3$	Monoklin	unterhalb $-40 \text{ }^\circ\text{C}$
$\delta\text{-WO}_3$	Triklin	von $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $+17 \text{ }^\circ\text{C}$
$\gamma\text{-WO}_3$	Monoklin	von $17 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $320 \text{ }^\circ\text{C}$
$\beta\text{-WO}_3$	Orthorhombisch	von $320 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $720 \text{ }^\circ\text{C}$
$\alpha\text{-WO}_3$	Tetragonal	oberhalb $720 \text{ }^\circ\text{C}$

Tabelle 2: Kristallographische Phasen von WO_3 in Abhängigkeit der Temperatur

Phasenreines WO_3 besitzt in allen Phasen eine verzerrte Perowskitstruktur ABO_3 mit unbesetzten A-Ecken. Hierbei ist das Sauerstoff-Untergitter verzerrt und das Wolfram-Ion liegt nicht zentral sondern leicht verschoben im Oktaeder [Cor 97]. Auf die unbesetzten A-Plätze von ABO_3 ist ein leichter Einbau von Fremdatomen möglich, der zur Bildung von Wolframbronzen führt.

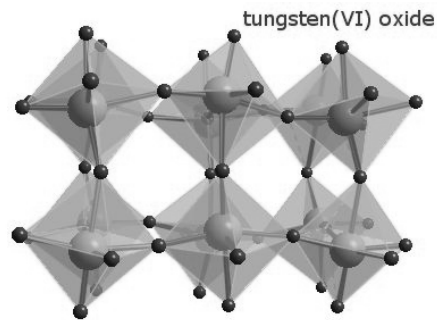


Abbildung 2-6: Festkörperstruktur von WO_3 [Web 03¹]

Die Elementarzellen enthalten vier WO_3 -Moleküle. Die Abstände zwischen Sauerstoffatomen betragen etwa 2,5 Å bis 3 Å, zwischen Wolfram- und Sauerstoffatomen etwa 1,9 Å.

WO_3 ist diamagnetisch ($\chi \approx -0,06$) und gehört zu der Klasse der „wide band gap“ metall-oxidischen n-Halbleiter.

Die Dielektrizitätskonstante ϵ ist abhängig von der Temperatur und der Frequenz. Bei einer Temperatur von 200 °C für siebgedruckte WO_3 -Dickschichten liegt diese nach [Sch 02] bei 200 für eine Frequenz von 10 Hz und bei 10 für eine Frequenz von 10^9 Hz. Bei einer konstanten Frequenz von 1 kHz und einer Temperaturerhöhung von 27 °C auf 130 °C beobachtet [Els 99] an WO_3 -Dünnschichten eine Verringerung der Dielektrizitätskonstanten ϵ von 355 auf 220. Gleichzeitig wird eine Verringerung von ϵ mit steigender Frequenz im Bereich von 1 kHz bis 100 kHz beobachtet. Diese Verringerung von ϵ wird mit zunehmender Temperatur kleiner.

Nach [Crc 99] beträgt der Wert der Dielektrizitätskonstanten $\epsilon = 300$.

2.5 Elektronische Eigenschaften von WO_3

In einem rein ionischen Modell basierend auf W^{6+} - und O^{2-} -Ionen besteht das Valenzband von WO_3 ($\text{W}^{6+}(\text{O}^{2-})_3$) aus gefüllten Sauerstoff-2p-Zuständen und ist aus neun Niveaus, 3 von jedem Sauerstoffatom, zusammengesetzt. Das Leitungsband besteht aus leeren Wolfram-(5d)-Zuständen und ist aus 5 Niveaus zusammengesetzt [Cor 97, Hje 96]. Aufgrund des Kationenabstands von 5,3 Å ist ein starker Überlapp dieser d-Zustände unwahrscheinlich.

Vielmehr sind Kombinationen aus W(d)- und O(p)-Orbitalen für das Zustandekommen eines Leitungsbandes mit starkem d-Charakter verantwortlich [Deb 73].

In Abbildung 2-7 ist das von [Cor 97] berechnete Energiebänderschema für WO_3 dargestellt.

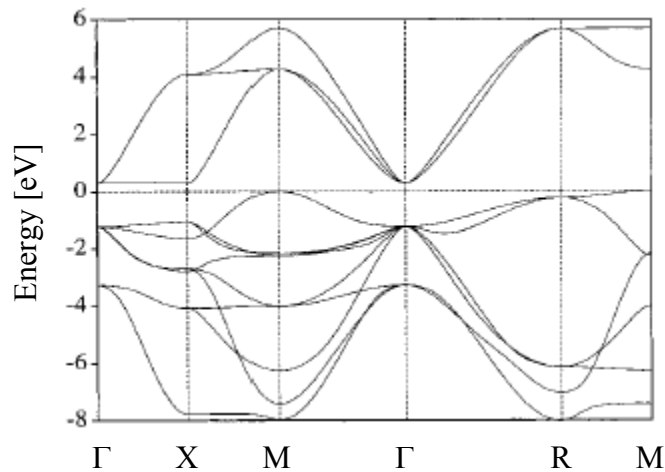


Abbildung 2-7: Berechnete Bandstruktur für WO_3 (kubische Phase). Der Energienullpunkt wurde so gewählt, dass er mit der Fermienergie des Materials übereinstimmt [Cor 97]

WO_3 ist ein n-Halbleiter mit einer Bandlücke zwischen 2,7 eV und 3,4 eV. Die Ladungsträgerdichte von WO_3 und somit dessen elektronische Eigenschaften hängen stark von der exakten WO_{3-x} Stöchiometrie ab und somit von der Sauerstofffehlstellenkonzentration und der damit verbundenen Einbringung von Donatorzuständen in der Bandlücke, die durch Ionisierung bis zu 2 Elektronen an das Leitungsband abgeben können [Mol 01, Yan 99].

[Poh 01] stellt für siebgedruckte WO_3 -Dickschichten mittels Infrarot Emissions Spektroskopie (IRES) fest, dass es sich im Temperaturbereich von 300 °C bis 600 °C um 1-fach ionisierte Sauerstofffehlstellen handelt.

Bei sauerstoffarmen WO_{3-x} Schichten mit $x > 0,5$ wird eine hohe nahezu metallische elektrische Leitfähigkeit festgestellt.

Die Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit von WO_3 -Schichten ist temperaturabhängig.

Für den Temperaturbereich von -180 °C bis 280 °C gibt [Cap 99] eine Ladungsträgerdichte von 10^{17} bis 10^{18} cm^{-3} und eine Hallbeweglichkeit von 10^{-2} bis $10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ für

WO_3 -Dünnschichten an. [Pat 00] findet bei WO_3 -Dünnschichten im Temperaturbereich von 150 °C bis 285 °C eine Ladungsträgerdichte von $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und eine Hallbeweglichkeit von

$10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Die Hallbeweglichkeit der Ladungsträger wird von der Mikrostruktur beeinflusst, zu der z.B. Kristalldefekte oder Korngrenzen gehören [Mol 01].

Eine Zunahme der Ladungsträgerkonzentration sowie eine Abnahme der Beweglichkeit bei zunehmender Temperatur im Bereich von 85 °C bis 350 °C finden [Smi 93] und [Xu 90] bei Gold-dotierten WO_3 -Dünnschichten. [Smi 93] beobachtet gleichzeitig, dass die Ladungsträgerkonzentration im amorphen Zustand zwischen 10^{11} und 10^{13} cm^{-3} liegt und somit höher als im polykristallinen Zustand mit 10^9 bis 10^{11} cm^{-3} ist. Die Beweglichkeit der Ladungsträger liegt hierbei im Bereich zwischen 30 und $220 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ und nimmt durch Kristallisation der Schichten zu.

Die optische Bandlücke von WO_3 ist zum einen abhängig von der Kristallphase und zum anderen von der Stöchiometrie.

Eine Verkleinerung der optischen Bandlücke von 3,18 eV [Ton 01] oder 3,13 eV [Gog 99] für amorphes WO_3 auf 2,6 eV [Him 84] oder 2,73 eV [Gog 99] für kristalline WO_3 -Dünnschichten wird beobachtet.

Ebenfalls wird bei Kristallphasenübergängen von einer Veränderung der Bandlücke berichtet, wie z.B. einer Vergrößerung dieser beim Übergang von kubischem zu monoklinem und einer leichten Vergrößerung von kubischem zu hexagonalem WO_3 [Hje 96].

Auch wird von verschiedenen großen Bandlücken des WO_3 in Abhängigkeit der Stöchiometrie berichtet, die durch die Herstellungsparameter beeinflusst wird.

Bei Erhöhung des Betriebsdrucks sowie des Sauerstoffgehalts im Sauerstoff-Argon-Gemisch beim Sputtern von WO_3 -Dünnschichten vergrößert sich die Bandlücke von 2,95 eV auf 3,36 eV [Man 98] oder von 2,84 eV auf 3,03 eV [Miy 82]. Im Widerspruch dazu findet [Kann 87] eine Erniedrigung der Bandlücke von 3,15 eV auf 2,98 eV bei Zunahme des Sauerstoffgehalts im Sauerstoff-Argon-Gemisch beim Sputtern. Von einer geringen Abnahme der Bandlücke von 3,18 eV auf 3,10 eV bei Erhöhung des Betriebsdruck beim Sputtern von WO_3 -Schichten berichtet [Miy 83]. Von Bandlücken im Bereich von 2,94 eV bis 3,25 eV berichtet [Kan 82] bei Vergleich von gesputterten und thermisch aufgedampften WO_3 -Schichten.

In [Lee 99, Lee 00] wurde die thermische Aktivierungsenergie im Temperaturbereich von 180 °C bis 400 °C an Luft und bei NO_2 -Gasangebot für WO_3 -, WO_3/TiO_2 - und $(\text{W},\text{Ti})\text{O}_3$ -Dickschichten bestimmt.

Gasangebot	Aktivierungs- energie E_a [eV] für WO_3	Aktivierungs- energie E_a [eV] für WO_3/TiO_2	Aktivierungs- energie E_a [eV] für $(W,Ti)O_3$	Literatur
Luft	0,34	0,32	0,25	[Lee 99]
15 ppm NO_2	0,43	0,43	0,50	
30 ppm NO_2	0,49	0,48	0,54	
45 ppm NO_2	0,53	0,55	0,62	
Luft	0,42	0,31	0,25	[Lee 00]
30 ppm NO_2	0,50	0,48	0,54	

Tabelle 3: Thermische Aktivierungsenergien für reine und mit Titan dotierte WO_3 -Schichten unter NO_2 -Angebot

Bei Untersuchungen der Leitfähigkeit von WO_3 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck und der Temperatur hat [Agu 02] festgestellt, dass bei zunehmender Sauerstoffkonzentration von 10 mbar auf 1 bar in der Umgebung die Aktivierungsenergie E_a von 0,19 eV auf 0,42 eV ansteigt. Diese Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Sauerstoffpartialdruck $E_a([p_{O_2}])$ kann mit der Bildung von Energieniveaus in der verbotenen Zone durch Sauerstoffadsorption erklärt werden, durch die die Barriere zwischen den Körnern und somit die Bandstruktur modifiziert wird.

Der Einfluss von Sauerstofffehlstellen auf die elektronischen Transporteigenschaften in WO_3 -Kristallen hat [Ber 70] untersucht. Hierbei wurde festgestellt, dass in der monoklinen Phase von 17 °C bis 350 °C die Temperaturabhängigkeit des Hall-Koeffizienten mit der Anregung von Elektronen von flachen Donator-Störstellenniveaus von 0,04 eV konsistent ist. Gleichzeitig ist die Temperaturabhängigkeit der Hall-Beweglichkeit mit der polaren Streuung an longitudinalen Gitterschwingungen des optischen Zweigs konsistent. Die beobachtete Beweglichkeit beträgt $16 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Beim Abkühlen zur triklinen Phase zwischen -40 °C und +17 °C wird eine starke Abnahme der Hall-Beweglichkeit (ungefähr Faktor 2), eine Zunahme des Seebeck-Koeffizienten und eine geringe Zunahme des Hall-Koeffizienten und seiner Temperaturabhängigkeit beobachtet.

2.6 Material- und elektronische Eigenschaften von TiO_2

Natürlich kommt TiO_2 in den drei Kristallmodifikationen tetragonaler Rutil, tetragonaler Anatas und orthorhombischer Brookit vor.

Erhitzt man Anatas und Brookit (beide metastabil) über $700\text{ }^\circ\text{C}$, so wandelt es sich in Rutil um, welches thermodynamisch stabil ist [Bon 98]. In allen drei Modifikationen ist die Struktur des TiO_2 verzerrt oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert wobei ein O^{2-} -Ion von drei Titan Ti^{4+} -Ionen umgeben ist.

Titandioxid ist thermisch stabil und schmilzt bei $1855\text{ }^\circ\text{C}$ mit O_2 -Abgabe. Titandioxid ist gegen Säuren und Basen beständig.

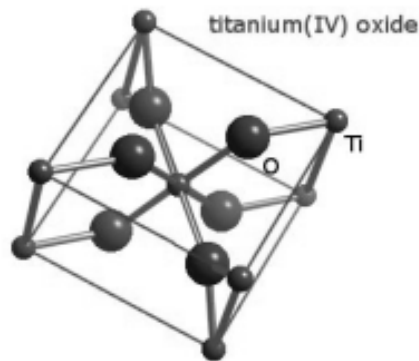


Abbildung 2-8: Kristallstruktur von Rutil (TiO_2) [Web 03²]

Die Kristallstrukturen von Rutil und Anatas können als Ketten von TiO_6 -Oktaedern beschrieben werden, wobei jedes Ti^{4+} -Ion oktaedrisch von sechs O^{2-} -Ionen umgeben ist (s. Abbildung 2-8). Der Rutil stellt eine verzerrte hexagonal dichteste Kugelpackung dar, deren oktaedrische Lücken zur Hälfte so mit Titan-Ionen besetzt sind, dass diese eine tetragonale Struktur (raumzentriert) bilden. Im Inneren der Elementarzelle kann man ein oktaedrisch umgebenes Titan-Ion erkennen. Dieser Oktaeder hat zwei gemeinsame Kanten (obere und untere Fläche) mit benachbarten Oktaedern. Im Rutil ist jedes Oktaeder von 10 weiteren Oktaedern umgeben. Davon sind jeweils zwei kantenverknüpft und acht eckenverknüpft.

Im Anatas sind die Oktaeder signifikant verzerrt, so dass sich eine niedrigere Symmetrie für Anatas ergibt. Die Titan-Titan-Abstände im Anatas sind länger, während die

Titan-Sauerstoff-Abstände kürzer als im Rutil sind. Im Anatas ist jeder Oktaeder von acht anderen Oktaedern umgeben, vier davon eckenverknüpft und vier kantenverknüpft.

Beim Brookit hat jeder der Oktaeder drei gemeinsame Kanten.

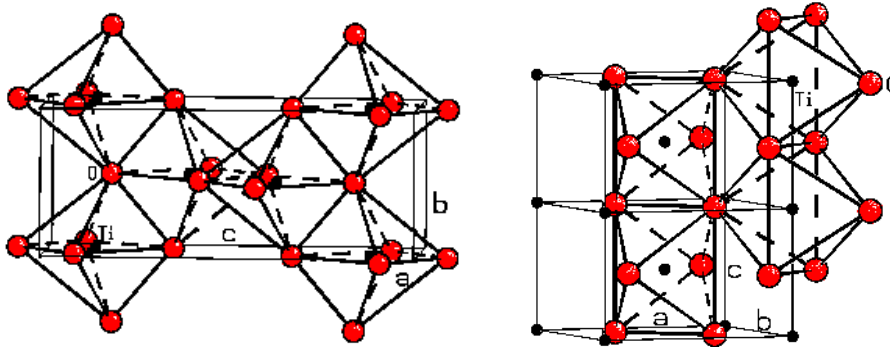


Abbildung 2-9: Kristallstruktur der Anatas- (links) und Rutilmodifikation (rechts) von TiO_2 [Bon 98]

Die Dichte von Anatas beträgt zwischen $3,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und $3,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, von Rutil $4,27 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und von Brookit $4,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Rutil ist die thermodynamisch stabilste Modifikation [Aoc 03].

Reines TiO_2 weist eine Bandlücke von $3,2 \text{ eV}$ auf [Wie 03]. Die Bandlücke von kristallinen Anatas-Schichten ist mit $3,2 \text{ eV}$ größer als die von Rutil-Schichten mit $3,0 \text{ eV}$ [Pas 78]. Bei amorphem TiO_2 ist die Bandlücke geringer als bei kristallinem TiO_2 [Bon 98].

In der Gassensorik wird TiO_2 auch als sensitives Schichtmaterial verwendet [Sav 01, Shm 02, Sur 98, Dem 99].

2.7 Materialeigenschaften des WO_3/TiO_2 -Systems

Bei dem Zusammenbringen der zwei Metalloxide WO_3 und TiO_2 , welches in der Gassensorik auch als sensitive Schicht verwendet wird, bildet sich keine gemeinsame Kristallphase aus.

Somit liegen, wie in dem Phasendiagramm in Abbildung 2-10 dargestellt, in diesen Schichten WO_3 und TiO_2 unabhängig von ihrer Konzentration bis zu einer Temperatur von $1233 \text{ }^\circ\text{C}$ als separate Körner nebeneinander vor [Cha 67]. Da der Schmelzpunkt bei einer

Zusammensetzung von $64 \text{ mol}\%$ WO_3 und $36 \text{ mol}\%$ TiO_2 mit einer Temperatur von $1233 \text{ }^\circ\text{C}$

niedriger liegt als der jeweilige Schmelzpunkt des einzelnen Metalloxids, handelt es sich hierbei um ein Eutektikum.

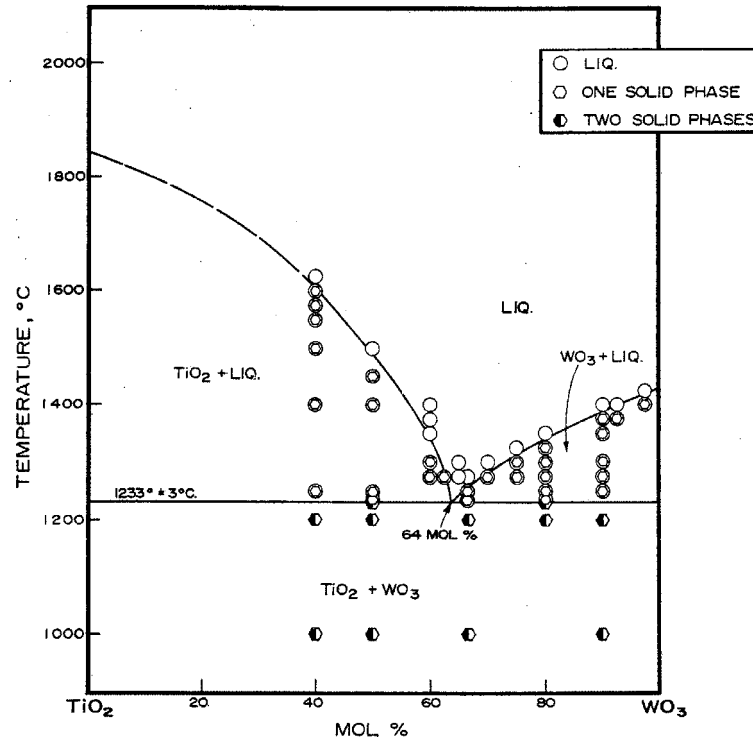


Abbildung 2-10: Phasendiagramm des WO_3/TiO_2 -Systems [Cha 67]

3 Stand der Forschung

3.1 Einfluss der Präparationsparameter auf die WO₃-Schichteigenschaften

Die aktuelle Technologie erreicht meist nicht die optimale Sensorperformance, was auf ein unzureichendes Verständnis der Interaktion zwischen Gas und Schicht und dem dazugehörigen Sensing-Mechanismus zurückzuführen ist. Dies macht sich in fehlender Beherrschung der Schichtparameter und somit der Sensoreigenschaften bemerkbar. Hierbei wird klar, dass verbesserte Prozesstechniken und eine verbesserte Kontrolle der Schichtmikrostruktur notwendige sowie entscheidende Erfordernisse für eine Entwicklung von einer neuen Generation von chemischen Sensoren sind.

WO₃ besitzt interessante physikalische Eigenschaften, durch die es zu einem nutzbaren Material für Dick- und Dünnschichtapplikationen in der Gassensorik wird. Daher wird in diesem Kapitel eine Übersicht von veröffentlichten Schriften gegeben, in denen sensitive Schichten entweder aus reinem WO₃ oder aus einem Gemisch aus WO₃ und einem zweiten Metalloxid bestehen.

Es wird von verschiedenen Präparationstechniken für Dünn- sowie Dickschichten, den Herstellungsbedingungen, der Depositionstemperatur, den Temperbedingungen, katalytischen Schichten, Dotierungen und der optimalen Betriebstemperatur für verschiedene Zielgase berichtet. Auch werden in der Literatur beschriebene Modelle zur Beschreibung der Vorgänge zwischen verschiedenen Gasarten und Wolframoxid vorgestellt.

3.1.1 Herstellungsverfahren für Dünn- und Dickschichten

Zu den Präparationstechniken für WO₃-Dünnschichten und gehören die reaktive r.f. sowie d.c. Kathodenzerstäubung (Sputtern) [Ben 01, Bit 02, Com 00, Con 00, Deo 96, Dep 96, Der 96, Fer 97, Frü 96, Gui 00, Hon 96, Kim 00, Lem 02, Man 98, Mol 01, Mou 01, Nel 96, Pen 01, Pez 01, Sbe 95, Smi 93, Xu 90], das thermische Verdampfen [Can 96, Cat 96, Lee 01, Wen 00], die Rotationsbeschichtung (Spin-Coating) [Can 99, Gal 01, Gal 02, Kac 02, Roy 98, Wan 97], die Tauchbeschichtung (Dip-Coating) [Shi 02], die Chemical Vapour Deposition (CVD) [Dav 01, Ton 01], die Pulsed Laser Deposition (PLD) [Kaw 02, Zha 00] sowie die Ultraschall-Zerstäuber-Pyrolyse (USP) [Pat 00].

Die Präparationstechniken für WO₃-Dickschichten sind das Sol-Gel Verfahren mit anschließendem Siebdruck [Chu 99, Ino 95, Lee 99, Lee 00, Sol 02, Tom 98, Tom 99, Yan 99], das thermische Verdampfen [Sol 01] sowie die Tropfenbeschichtung (Drop-Coating) [Shi 01, Sta 02, Ion 02].

Einflüsse bei der Kathodenzerstäubung auf die Schichten

Eine Vielzahl von Untersuchungen findet eine Abhängigkeit der Stöchiometrie sowie der Korngröße von dem Sauerstoffpartialdruck im Plasma während des Sputterns von WO₃-Schichten.

Dabei wird festgestellt, dass sich durch Erhöhen des Sauerstoffpartialdrucks die Stöchiometrie der Schichten aufgrund einer Reduzierung von Sauerstofffehlstellen verbessert [Lem 02, Mou 01]. Dies steht im Widerspruch zu [Bit 02], der einen Einfluss des Ar/O₂-Verhältnis und somit des Sauerstoffpartialdrucks auf die Stöchiometrie der Schicht ausschließt.

Bei steigendem Sauerstoffgehalt im Plasma verkleinert sich zudem die Korngröße [Bit 02, Lem 02]. Das Gegenteil und somit eine Vergrößerung der Körner mit steigendem Sauerstoffgehalt beobachtet [Man 98].

Weiterhin beobachtet [Man 98] eine Korngrößenzunahme durch Erhöhung des Gesamtdrucks beim Sputtern.

3.1.2 Substrattemperatur während der Deposition

Durch eine Erhöhung der Substrattemperatur während des Depositionsvorgangs wird ein Übergang von amorphen zu kristallinen Schichten erreicht [Kaw 02, Kim 00, Lem 02, Mol 01, Mou 01]. Durch Einstellen bestimmter Substrattemperaturen ist es möglich das Wolframoxid in bestimmten Kristallphasen herzustellen [Mol 01, Mou 01].

[Lem 02] beobachtet eine durch die Substrattemperatur hervorgerufene Kristallisation, die aber auch durch eine Temperung nach der Deposition der Schichten (Sintern) erreicht wird. Bei zunehmender Substrattemperatur beobachtet [Kim 00] ein Wachstum der Körner wohingegen [Kaw 02] eine Verkleinerung dieser feststellt.

3.1.3 Nachträgliche Temperung (Sintern)

Wichtig für die gassensitiven Eigenschaften ist die Temperung der Schichten nach der Deposition. Hierbei spielen die Temperatur, die Temperdauer und die Temperatmosphäre eine entscheidende Rolle.

Diese wirken sich auf den Kristallisationsgrad, die Korngröße und somit auf die Oberfläche und Oberflächenrauigkeit der Schichten aus.

Weiterhin wird durch eine Temperung an Luft eine Verringerung der Sauerstofffehlstellen sowie eine Verringerung des Wassers aus den Schichten beobachtet [Smi 93].

Temperatur während des Tempervorgangs

Durch eine Erhöhung der Temperatur der Temperung wird ein Übergang von amorphen zu polykristallinen Schichten beobachtet [Ant 95, Can 99, Cat 96, Lee 99, Lee 00, Smi 93, Sun 96, Ton 01, Wen 00, Yud 01].

Auch kann man eine gewünschte Kristallphase des WO_3 durch Einstellen einer bestimmten Temperatur erreichen [Lee 01, Sol 01, Sol 02].

Mit steigender Temperatur wird ein Kornwachstum und somit eine Verringerung der spezifischen Oberfläche beobachtet [Bit 02, Can 99, Chu 99, Deo 96, Dep 96, Lee 99, Lee 00, Lee 01, Nel 96, Sol 01, Sol 02, Wen 00, Yud 01].

Eine Verringerung der Sauerstofffehlstellen in den Schichten und somit eine Veränderung der Stöchiometrie durch eine Temperung an Luft beobachten [Smi 93, Chu 99].

Im Gegensatz dazu stellen [Can 99, Cat 96] bei einer nachträglichen Temperung an Luft eine Zunahme der Sauerstofffehlstellen mit steigender Temperatur fest.

[Can 99] beobachtet zudem eine Verringerung der Porösität bei zunehmender Temperatur.

Durch eine zu niedrig gewählte Temperatur wird eine zu geringe Haftung der Schichten auf dem Substrat festgestellt [Tom 98].

Bei gesputterten Dünnschichten mit einem Target aus einer Metalllegierung wie z.B.

Wolfram/Titan wird festgestellt, dass sich in Abhängigkeit der Temperatur verschiedene Schichttypen, wie z.B. WO_3 mit gelösten Titan-Ionen im WO_3 -Gitter, Anatas (TiO_2) mit im Gitter gelösten Wolfram-Ionen bis hin zu reinem Anatas oder reinem TiO , in dem keinerlei des vor der Temperung vorhandenen Wolframs mehr zu finden ist, einstellen [Com 00, Con 00, Der 96, Fer 97, Gui 00].

Temperdauer

Bei Verlängerung der Temperung wird zum einen eine Zunahme der Kristallisation [Deo 96, Dep 96, Nel 96] und zum anderen ein Korngrößenwachstum beobachtet, welches eine Verringerung der mittleren Rauigkeit und eine Verringerung der spezifischen Oberfläche zur Folge hat [Ant 95, Can 96].

Auch wird bei Zunahme der Temperdauer an Luft eine Zunahme der Sauerstofffehlstellen beobachtet [Can 96, Pat 00].

Temperatmosphäre

In [Loz 01] werden WO_3 -Dünnschichten mittels thermischem Verdampfen hergestellt. Anschließend werden diese Dünnschichten bei einer Tempertemperatur von entweder bei 300 °C oder bei 500 °C für 24 Stunden an Luft und anschließend noch 1 Stunde im Vakuum bei Temperaturen zwischen 50 °C und 300 °C getempert. Hierbei wird festgestellt, dass sich bei den bei 300 °C an Luft und anschließend im Vakuum getemperten Schichten durch Erhöhung der Temperatur im Vakuum die Sauerstofffehlstellen erhöhen, also eine Reduktion des WO_3 zu WO_{3-x} einstellt. Die bei 500 °C an Luft getemperten Schichten sind gegenüber einer nachträglichen Temperung im Vakuum stabiler, was sich durch eine sehr viel schwächer stattfindende Reduktion des WO_3 darstellt.

3.1.4 Katalytische Schichten

Einen weiteren Einfluss auf die gassensitiven Eigenschaften bei WO_3 -Sensoren ist das Aufbringen von aktiven katalytischen Schichten auf der WO_3 -Oberfläche. Diese werden üblicherweise zur Erhöhung des Chemisorption-Prozesses aufgebracht.

Durch Aufbringung von Edelmetall-Katalysatoren wird die Aktivierungsenergie erniedrigt, wodurch eine Senkung der Betriebstemperatur ermöglicht wird und

Wechselwirkungsreaktionen beschleunigt werden. Typische Katalysatoren wie Platin, Gold, Palladium oder Silber können die Sensitivität erhöhen, die Selektivität verbessern und die Redox-Reaktion beschleunigen. Zusätzlich Verringern sie die Ansprech- und Abklingzeiten. Allerdings muss darauf geachtet werden, dass die Katalysatoren bei hohen Temperaturen

selbst oxidiert werden und somit ihre charakteristische Wirkung der Aktivierung der zu detektierenden Gase verloren geht. Auch kann es zu einer Agglomeration des Katalysators kommen womit sich dessen Oberfläche verringert und somit ein Sensitivitätsabfall zu verzeichnen ist. Es ist somit erkennbar, dass eine richtige Dosierung des katalytischen Materials von großer Bedeutung zur Erhöhung der Sensitivität sowie Selektivität ist [Pen 01].

3.1.5 Schichtsysteme aus zwei Metalloxiden

Durch die Beigabe und Variation des beigefügten Anteils eines anderen Metalloxids zum WO_3 können die mechanische und elektronische Stabilität [Ino 95, Kis 01, Pin 01, Wan 97, Yud 01] sowie auch die sensorischen Eigenschaften wie Selektivität und Sensitivität verändert werden. Weiterhin können durch dieses Beimischen die elektronischen Grundeigenschaften eines Materials modifiziert werden. Zum Beispiel kann der Materialwiderstand zur besseren Auswertung mittels Elektronik verändert werden [Gal 01, Gal 02] oder es kann aus einem n-leitenden ein p-leitendes Material hergestellt werden [Com 00, Con 00, Gui 00].

Durch Beigabe eines zweiten Metalloxids zum WO_3 wird auch das Kornwachstum gegenüber reinem WO_3 gehemmt. Die dabei entstehenden kleineren Körner bringen eine Verbesserung der Sensitivität durch ein größeres Oberflächen zu Volumen-Verhältnis mit sich [Deo 96, Dep 96, Der 96, Fer 97, Gal 02, Lee 99, Lee 00, Shi 02, Tom 98, Wan 97, Zha 00].

In der Literatur wird von folgenden Schichtsystemen berichtet: WO_3/TiO_2 [Deo 96, Dep 96, Der 96, Fer 97, Kis 01, Lee 99, Lee 00, Shi 02], WO_3/MoO_3 [Gal 01, Gal 02, Kac 02], WO_3/SiO_2 [Ino 95, Wan 97, Yud 01], $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [Zha 00] und $\text{WO}_3/\text{Ba}_2\text{O}_3$ [Tom 98, Tom 99].

3.1.6 Kristallphasen

Bei [Mol 01] wird die Leitfähigkeit von WO_3 -Dünnschichten mit verschiedener Kristallphase in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Dabei steigt die Leitfähigkeit über den gesamten Temperaturbereich von der monoklinen zur hexagonalen und zur tetragonalen Phase als Hauptbestandteil der Schichten an. Aufgrund der niedrigsten Leitfähigkeit und der damit verbundenen größeren Sensitivitäten werden Schichten in der monoklinen Phase für die Gassensoren favorisiert.

3.2 Betriebstemperatur von WO₃-Sensoren

Eine weitere sehr wichtige Rolle spielt die Betriebstemperatur des Sensors. Hierbei muss man vor allem unterscheiden zwischen der Betriebstemperatur des Sensors zur Erreichung einer maximalen Sensitivität auf ein bestimmtes Zielgas und der optimalen Betriebstemperatur, die zusätzlich von der Ansprechzeit, der Abklingzeit und der Umgebungstemperatur bei der Applikation abhängt. Aus diesem Grund liegt die optimale Betriebstemperatur gegenüber der Temperatur der höchsten Sensitivität oftmals höher, weil bei Zielgasen, für die die höchste Sensitivität bei niedrigen Temperaturen liegt meistens die Ansprech- und Abklingzeiten bei diesen Temperaturen sehr groß sind. Man akzeptiert also eine geringere Sensitivität um die Ansprech- sowie Abklingzeiten der Sensoren zu verkürzen. Weiterhin liegt aus Stabilitätsgründen des Sensors in Anwendungen die gewählte Betriebstemperatur höher als die Temperatur der höchsten Sensitivität da z.B. die Umgebungstemperatur der Applikation höher liegt als die Temperatur der maximalen Sensitivität.

Eine Möglichkeit der Verbesserung der Sensitivität liegt in dem Betreiben des Sensor in einem Temperaturzyklus. Dies hat den Vorteil, dass man den Sensor bei der Temperatur der maximalen Sensitivität auf ein Zielgas betreibt und zur Beschleunigung des Abklingprozesses für kurze Zeit auf eine höhere Temperatur wechselt.

Zielgas	Sensormaterial Dünn- oder Dickschicht	Katalysator- material	Betriebstemperatur für die höchste Sensitivität [°C] und Messatmosphäre	Literatur
NO _x	WO ₃ -Dünn	-	400 *	[Sbe 95]
	WO ₃ -Dünn	-	200 **	[Can 00]
	WO ₃ -Dünn	-	200 ^{k.A.}	[Kim 00]
	WO ₃ -Dünn	-	300 ^{k.A.}	[Mar 01]
	WO ₃ /TiO ₂ -Dick	-	180 **	[Yan 99]
NO ₂	WO ₃ -Dünn	-	200 * ¹	[Sun 96], [Cat 96]
	WO ₃ -Dünn	-	250 *	[Can 96]
	WO ₃ -Dünn	-	200 ^{k.A.}	[Zha 00]
	WO ₃ -Dünn	-	200 **	[Can 00]
	WO ₃ -Dünn	-	300 **	[Lee 01]
	WO ₃ -Dünn	-	200 **	[Ton 01]
	WO ₃ -Dünn	-	200 **	[Shi 02]
	WO ₃ -Dünn	-	400 *	[Kaw 02]

Zielgas	Sensormaterial Dünn- oder Dickschicht	Katalysator- material	Betriebstemperatur für die höchste Sensitivität [°C] und Messatmosphäre	Literatur
NO₂	WO ₃ -Dünn	Ti	300 **	[Lee 01]
	WO ₃ -Dünn	Au	300 **	[Lee 01]
	WO ₃ -Dünn	Al	300 **	[Lee 01]
	WO ₃ -Dünn	Pt	350 **	[Lee 01]
	WO ₃ -Dick	-	300 * ¹	[Lee 99]
	WO ₃ -Dick	-	100 **	[Chu 99]
	WO ₃ -Dick	-	280 **	[Lee 00]
	WO ₃ -Dick	-	226 ***	[Sta 02]
	WO ₃ /TiO ₂ -Dünn	-	200 *, **	[Nel 96]
	WO ₃ /TiO ₂ -Dünn	-	200 **	[Dep 96]
	WO ₃ /TiO ₂ -Dick	-	260 ** ¹	[Lee 99]
	WO ₃ /TiO ₂ -Dick	-	240 **	[Lee 00]
	WO ₃ /TiO ₂ -Dünn	-	200 ^{k.A.}	[Zha 00]
	(W,Ti)O ₃ -Dick	-	230 ** ¹	[Lee 99]
	(W,Ti)O ₃ -Dick	-	180 **	[Lee 00]
	WO ₃ /Al ₂ O ₃ -Dünn	-	200 ^{k.A.}	[Zha 00]
	WO ₃ /SiO ₂ -Dünn	-	250 ** ¹	[Wan 97]
NO	WO ₃ -Dünn	-	180 *	[Man 98]
	WO ₃ -Dünn	-	180 *	[Cap 99]
	WO ₃ -Dünn	-	390 *	[Kaw 02]
	WO ₃ -Dick	-	150 ** ¹	[Tom 98]
	WO ₃ /Ba ₂ O ₃ -Dick	-	150 ** ¹	[Tom 98], [Tom 99]
	WO ₃ -Pressling	-	300 **	[Che 03]
	WO ₃ -Pressling	Ag	250 **	[Che 03]
CO	WO ₃ -Dünn	-	225 **	[Ton 01]
H₂S	WO ₃ -Dünn	-	150 – 200 ³	[Roy 98]
	WO ₃ -Dünn	-	200 **	[Ton 01]
	WO ₃ -Dünn	Au	200 **	[Xu 90]
	WO ₃ -Dünn	Au	200 **	[Smi 93]
	WO ₃ -Dünn	Pt	220 **	[Tao 02]
	WO ₃ -Dünn	Au	90 **	[Tao 02]
	WO ₃ -Dünn	Au-Pt	220 **	[Tao 02]
	WO ₃ -Dick	-	Raumtemperatur ²	[Sol 01], [Sol 02]

Zielgas	Sensormaterial Dünn- oder Dickschicht	Katalysator- material	Betriebstemperatur für die höchste Sensitivität [°C] und Messatmosphäre	Literatur
SO₂	WO ₃ -Dick	-	400 *	[Shi 01]
	WO ₃ -Dick	Ag	450 *	[Shi 01]
O₃	WO ₃ -Dünn	-	220 **	[Can 99]
	WO ₃ -Dünn	-	400 **	[Can 00]
	WO ₃ -Dünn	-	300 **	[Wen 00]
	WO ₃ -Dünn	-	300 **	[Agu 02]
	WO ₃ -Dick	-	180 ***	[Sta 02]
NH₃	WO ₃ -Dünn	-	200 *	[Sbe 95]
	WO ₃ /MoO ₃ -Dick	Au	400 – 500 *	[Xu 00]
	WO ₃ -Dünn	Au	350 ^{k.A.}	[Mar 01]
H₂	WO ₃ -Dünn	Au	225 – 250 **	[Smi 93]
	WO ₃ -Dünn	Au	120 **	[Dav 01]
O₂	WO ₃ -Dünn	-	220 ***	[Gal 01]
	WO ₃ /MoO ₃ -Dünn	-	370 – 420 ***	[Gal 01]
CH₄	WO ₃ -Dünn	-	200 **	[Ton 01]
C₂H₆OH	WO ₃ -Dünn	-	225 **	[Ton 01]
	WO ₃ /SiO ₂ -Dick	-	80 **	[Yud 01]
Cl₂	WO ₃ -Dünn	-	150 **	[Ben 01]

* in trockener Luft ** in feuchter Luft *** in N₂ gemessen

¹ da die Ansprech- und Abklingzeiten groß sind, liegt die optimale Betriebstemperatur höher

² erfordert nachträgliches Ausheizen bei 255°C um Grundleitwert wieder zu erhalten

³ im Vakuum gemessen

3.3 Modelle zur Leitfähigkeit von WO_3 bei verschiedenem Gasangebot

Im folgenden Kapitel werden Modelle der Wirkungsweise bestimmter Gase auf WO_3 -Schichten beschrieben, wie sie in der Literatur zu finden sind.

3.3.1 Betrieb an Luft

[Yud 01] beschreibt die elektronischen Eigenschaften von WO_3 folgendermaßen. Der auf der Oberfläche adsorbierte Luftsauerstoff beeinflusst die Leitfähigkeit von WO_3 -Sensoren und ist abhängig von der Partikelgröße, der spezifischen Fläche des Materials und der Betriebstemperatur des Sensors. Mit steigender Temperatur unterzieht sich der an der WO_3 -Oberfläche adsorbierte Sauerstoff folgenden Reaktionen:



Die Sauerstoffspezies fängt Elektronen vom WO_3 ein, was eine Abnahme der Elektronenkonzentration zur Folge hat. Hierbei stellt WO_3 ein saures Oxid dar. Zusätzlich zu den auf der WO_3 -Oberfläche adsorbierten Sauerstoffarten sind dort noch aus Wasser entstandene OH^- -Adsorbate. Die vorliegende Form von chemisorbiertem Wasser auf WO_3 ist komplizierter als die von adsorbiertem Sauerstoff. Die dazugehörige Reaktion kann folgendermaßen zusammengefasst werden



wobei W_{lat} die Lewis-Säure darstellt, die mit dem OH^- eine kovalente Bindung bilden kann.

Das H_{ads}^+ ist das adsorbierte Wasserstoff-Ion, welches die Bronsted Säure ist und bei katalytischen Reaktionen leicht entfernt werden kann.

Bei niedrigen Temperaturen sind OH^- , $O_{2\text{ads}}^-$ und O_{ads}^- die dominierenden sauerstoffähnlichen Spezies auf den Materialoberflächen.

Von Raumtemperatur bis 175 °C sinkt der Widerstand bei zunehmender Betriebstemperatur durch das Emittieren von Elektronen aus den niedrigen Energiezuständen (wie z.B. Donatorniveaus oder Valenzband) mit Hilfe von thermischer Energie in das Leitungsband. Im

Temperaturbereich von 175 °C bis 225 °C ist die Widerstandsänderung sehr gering. Dies liegt an der vollständigen Ionisation der Elektronen aus dem Donatorniveau und dass die Elektronenkonzentration der intrinsischen Anregung kleiner ist als die Donatorkonzentration in diesem Temperaturbereich.

Bei Temperaturen oberhalb von 250 °C desorbiert das chemisorbierte Wasser und geht über in O_{ads}^- und O_{ads}^{2-} . Der Widerstand fängt an zu steigen, was diesem Elektronen-Verarmungs-Mechanismus zugeordnet werden kann.

3.3.2 O₂-Gasangebot

[Gal 01] erklärt, dass bei der Sauerstoffmessung mit WO₃ bei tiefen Temperaturen der Schottky-Barrieren-Effekt und bei hohen Temperaturen der Sauerstofffehlstellen-Effekt im Volumen dominiert. Aus dem Übergang von dem einen zum anderen Effekt resultiert ein nicht-linearer Widerstandsverlauf.

3.3.3 NO₂-, NO- oder SO₂-Gasangebot

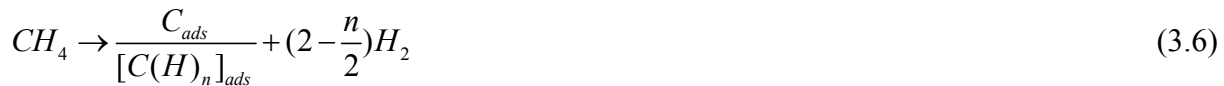
Mit dem Angebot von NO₂, NO oder SO₂ und der Beschreibung der Wechselwirkung zwischen diesen und WO₃-Schichten wird sich in dieser Arbeit ausführlich in Kapitel 6.2 befasst.

3.3.4 CH₄- und CO-Gasangebot

Mittels in situ Raman-Spektroskopie hat [Bou 01] die Bildung von einer aktiven Form von Kohlenstoff bei Angebot von CH₄ oder CO auf WO₃-Presslingen festgestellt. Allerdings wurden die Ergebnisse nur bei WO₃ mit sehr kleinen Körnern (2 nm) beobachtet. Bei größeren Körnern (35 nm) gab es für die unten beschriebenen Reaktionen in den Raman-Spektren keinerlei Hinweise. Dies wird mit dem Korngrößeneffekt erklärt, da sich bei größer werdenden Körnern das Verhältnis zwischen Oberflächenatomen zu Volumenatomen

verringert und somit die Anzahl der aktiven Stellen zur Realisierung von katalytischen Reaktionen unzureichend wird.

Bei Angebot von Methan wird dieses während des Crack-Prozess katalytisch zu CO-freiem Wasserstoff und Oberflächenkohlenstoff und Kohlenwasserstoffarten folgendermaßen zersetzt:



Der dabei entstandene Wasserstoff und Kohlenstoff kann weiterhin mit dem Gittersauerstoff der Wolframoxidstruktur und dem Oberflächensauerstoff O_2^- , der durch die Chemisorption von Sauerstoff auf den WO_3 -Partikeln entsteht, folgendermaßen reagieren:



Im Falle von CO-Molekülen können die katalytischen Schritte folgendermaßen beschrieben werden:



Die dabei entstandenen „freien“ Elektronen führen somit zu der beobachteten Widerstandserniedrigung bei beiden Gasangeboten. Die dabei beobachtete schnellere Kinetik der elektrischen Eigenschaften bei Methanangebot kann durch die höhere Zahl der dabei entstehenden „freien“ Elektronen erklärt werden.

Bei anschließendem Angebot von oxidierendem NO_2 reagiert dieses mit dem adsorbierten Kohlenstoff und den Sauerstofffehlstellen an der Oberfläche der Wolframoxid-Partikel:



Hierbei wird eine Widerstandserhöhung beobachtet.

3.3.5 NH_3 -Gasangebot

Nach [Mar 01] ist NH_3 ein reduzierendes Gas. Bei Wechselwirkung von NH_3 und einer WO_3 -Schicht steigt die Ladungsträgerkonzentration als Konsequenz einer Erniedrigung der adsorbierten Oberflächen-Sauerstoff-Konzentration nach folgender Gleichung an:



Aus diesem Anstieg der Ladungsträgerkonzentration in der WO_3 -Schicht resultiert die bei NH_3 -Angebot beobachtete Widerstandserniedrigung.

3.3.6 H_2S -Gasangebot

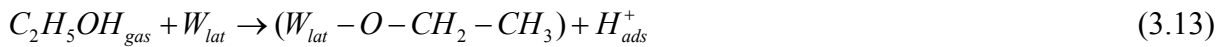
Bei [Frü 96] wird das Verhalten von WO_3 -Dünnschichten bei Angebot von H_2S untersucht. Hierbei wird festgestellt, dass durch das Angebot von H_2S zusätzliche Sauerstofffehlstellen und somit zusätzliche elektronische Zustände in der Bandlücke des WO_3 entstehen. Diese Sauerstofffehlstellen entstehen durch Reaktionen der Bestandteile vom H_2S (H und S) mit Gittersauerstoff und der darauf folgenden Desorption der Reaktionsprodukte (SO_2 und H_2O). Solange reines H_2S nicht mit Atmosphärendruck angeboten wurde, gab es keinerlei Anzeichen für eine Sulfidbildung (W_2S) auf der Oberfläche.

[Xu 90] untersucht reine und Gold-dotierte WO_3 -Dünnschichten bei Angebot von H_2S . Hierbei ist die Leitfähigkeit der reinen WO_3 -Schichten gegenüber den Au-dotierten höher, da die Goldatome als isolierte Streuzentren für die Elektronen zu sehen sind und dies eine Reduzierung in der Elektronenmobilität hervorrufen. Weiterhin wird bei Angebot von H_2S im ppm-Bereich festgestellt, dass sich bei Au-dotiertem WO_3 die Ladungsträgerkonzentration mit steigender Temperatur erniedrigt und die Mobilität ansteigt. Ohne H_2S -Angebot hingegen steigt die Ladungsträgerkonzentration und sinkt die Mobilität bei steigender Temperatur. Auch wird mit steigender H_2S -Konzentration eine Abnahme der Beweglichkeit und ein Ansteigen der Ladungsträgerkonzentration bei Au-dotierten Schichten mit einer Betriebstemperatur von 200 °C beobachtet. Dies wird mit der reduzierenden Eigenschaft des H_2S und dem damit verbundenen Entfernen von Sauerstoff von der Oberfläche erklärt [Xu 90, Smi 93].

3.3.7 Ethanol-Gasangebot

Nach [Yud 01] entsteht bei der Wechselwirkung zwischen einer WO_3 -Oberfläche und Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) durch dessen Adsorption und Reaktion mit der Oberflächen-Lewis-Säure

(Wolfram-Ion) Ethylether (O-CH₂-CH₃). Diese Zersetzung von Ethanol zu Ethylether entsteht bei 250 °C. Die mögliche Reaktion wird folgendermaßen beschrieben:

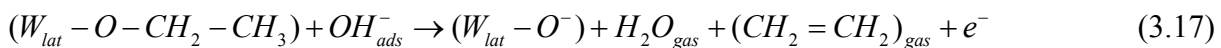


wobei O-CH₂-CH₃ negativ geladen und H_{ads}^+ aktiviert ist.

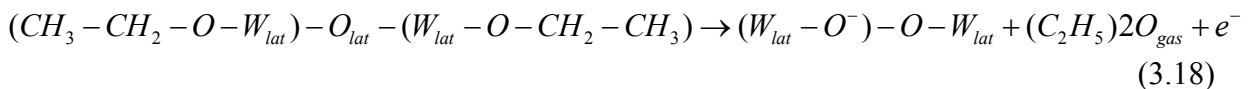


Hierbei wird eine Sauerstofffehlstelle als V_O darstellt.

Bei höherer Temperatur von 350 °C wird durch Dehydratisierung aus O-CH₂-CH₃ und OH-Gruppen gasförmiges Ethylen (CH₂=CH₂) gebildet, dessen Konzentration mit steigender Temperatur zunimmt. Diese Reaktion wird folgendermaßen beschrieben:



Bei tiefer Temperatur und fehlendem Sauerstoff können zwei O-CH₂-CH₃ miteinander Ethylether produzieren:



Bei allen obigen Reaktionen werden Elektronen dem WO₃-Volumen zurückgegeben, woraus ein Anstieg der Elektronenkonzentration und somit eine Widerstandserniedrigung resultiert.

3.3.8 Phosphorverbindungen als Gasangebot

[Kim 01] untersucht das Verhalten von organischen Phosphorverbindungen wie Dimethyl Methyl Phosphonat (DMMP), Dimethyl Hydrogen Phosphonat (DMHP) und Trimethyl Methyl Phosphonat (TMP) auf WO₃.

Bei Raumtemperatur wird festgestellt, dass alle drei Verbindungen mit der funktionellen Gruppe P=O über eine Wasserstoffbrückenbindung mit den Hydroxylgruppen auf der WO₃-Oberfläche adsorbieren.

Bei höheren Temperaturen dissoziieren diese über Wasserstoffbrücken gebundenen organischen Phosphorverbindungen und bilden kovalent gebundene Spezies.

Bei über 200 °C desorbiert die erste Methoxygruppe von der Oberfläche und ab 300 °C auch die Zweite, während die Methylgruppen stabil bleiben.

Über 300 °C bildet sich ein stabiler Phosphoroberflächenkomplex, der evtl. für die beobachteten Vergiftungserscheinungen (irreversible Adsorption) der WO₃-Schichten verantwortlich ist.

4 Experimentelles

4.1 Präparatives

4.1.1 WO₃-Dünn- und Dickschicht-Sensoren

Für die Charakterisierung des Leitfähigkeitsverhalten, die impedanzspektroskopischen Untersuchungen und die Gleichspannungsmessungen werden WO₃-Dünn- und Dickschichtsensoren verwendet. Die Substrate unterscheiden sich in verschiedenen Elektrodenabständen und in der verwendeten Tempertemperatur. Eine Übersicht dieser WO₃-Sensoren ist in Tabelle 4 aufgeführt.

Die Sensoren wurden bei der Siemens AG im Rahmen des Verbundprojektes MEGAS hergestellt. Die Sensorsubstrate bestehen aus Aluminiumoxid (99,6 % Al₂O₃). Die Elektroden der Interdigitalstruktur auf der einen Seite sowie der Heizungsmäander auf der anderen Seite des Substrats bestehen jeweils aus 2 µm dick gesputtertem Platin. Es wurden 2- und 4-Elektroden-Substrate hergestellt, wobei die beiden Mittelelektroden der 4-Elektroden-Substrate in dieser Arbeit nicht verwendet wurden. Die WO₃-Dünnschichten wurden mittels reaktiver Kathodenerstäubung (Sputtern) und die WO₃-Dickschichten mittels Siebdruckverfahren aufgebracht. Alle Sensoren wurden an synthetischer Luft getempert. Weitere Details zur Präparation sind in [Meg 98] und [Meg 99¹] beschrieben.

Sensor	WO ₃ -Dick- o. Dünnschicht	Schichtdicke [µm]	Elektroden-Geometrie: Stegbreite, Stegabstand	2- oder 4-Elektroden	Temperung
S1	Dünn	2	10 µm, 30 µm	2	3h 600°C
S2	Dünn	2	15 µm, 75 µm	4	3h 600°C
S3	Dünn	2	10 µm, 30 µm	2	3h 800°C
S4	Dünn	2	15 µm, 75 µm	4	3h 800°C
S5	Dick	10	10 µm, 10 µm	2	3h 600°C
S6	Dick	10	15 µm, 75 µm	4	3h 600°C
S7	Dick	10	10 µm, 10 µm	2	3h 800°C
S8	Dick	10	15 µm, 75 µm	4	3h 800°C

Tabelle 4: Übersicht der untersuchten WO₃-Sensoren

4.1.2 WO₃-Dünnschichten

Für die Zusammensetzungs- und Strukturuntersuchungen mit Röntgen-Photoemissions-Spektroskopie und Röntgendiffraktometrie wurden zwei WO₃-Dünnschichten mit reaktiver Kathodenzerstäubung (Sputtern) von der Siemens AG hergestellt. Beide Proben bestehen aus einer 150 nm dicken WO₃-Dünnschicht auf einem Aluminiumoxidsubstrat, auf welchem sich eine 0,5 µm dicke gesputterte Interdigitalstruktur aus Platin befindet. Das Sauerstoff-Argon-Verhältnis während des Sputterns betrug 1:5, der Sputterdruck $9 \cdot 10^{-2}$ mbar, die Sputterrate $0,2 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ und die Substrattemperatur 400 °C. Anschließend wurden beide Proben an synthetischer Luft für 3 Stunden bei 800 °C getempert, wobei die Aufheiz- und Abkühlflanken mit einer Heiz- und Kühlrate von $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ gefahren wurden. Zusätzlich wurde Probe 2 noch einem simulierten Sensorbetrieb unterzogen, der in einer weiteren Temperung für 50 Stunden bei 500 °C bestand. Weitere Details zur Präparation sind in [Meg 98] und [Meg 99¹] beschrieben. Eine Übersicht der beiden Proben ist in Tabelle 5 zusammengefasst.

Probe	Schichtdicke [nm]	Temperung an synthetischer Luft	simulierter Sensorbetrieb
1	150	3 h bei 800 °C	---
2	150	3 h bei 800 °C	50 h bei 500°C

Tabelle 5: Übersicht der WO₃-Dünnschichten

4.1.3 WO₃/TiO₂-Dickschichten

Für Zusammensetzungs- und Strukturuntersuchungen mittels Röntgen-Photoemissions-Spektroskopie und Röntgendiffraktometrie sowie der Untersuchung eventueller Vergiftungseffekte bei WO₃/TiO₂-Dickschichten durch den Betrieb in Abgas wurden 4 Proben mittels Siebdruckverfahren von der Siemens AG hergestellt. Die Proben wurden mit einer bei Siemens selbst hergestellten Siebdruckpaste mit einer Pulver-Materialkombination von 90 Gew.% WO₃ und 10 Gew.% TiO₂ auf Aluminiumoxidsubstrate präpariert. Das Pulver-Binder-Verhältnis lag bei 4 mit Ethylcellulose (Typ 00906) als Binder und einem Dispergatoranteil von 1 % (Hypermer MT-1). Anschließend wurden alle Proben an synthetischer Luft für 3 Stunden bei 800 °C getempert, wobei die Aufheiz- und Abkühlflanken mit einer Heiz- und Kühlrate von $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ gefahren

wurden. Zusätzlich wurden die Proben 5 und 6 mit einer Betriebstemperatur von 500 °C entweder 80 Stunden synthetischem Abgas oder 80 Stunden Dieselmotorenabgas ausgesetzt. Weitere Details zur Präparation sind in [Meg 99¹] beschrieben.

Probe	Schichtdicke [µm]	Temperung an synthetischer Luft	Betrieb im Abgas Betriebstemperatur: 500°C
3	11-12	3 h bei 800 °C	---
4	11-12	3 h bei 800 °C	---
5	11-12	3 h bei 800 °C	80 h synthetisches Abgas
6	11-12	3 h bei 800 °C	80 h Dieselmotorenabgas

Tabelle 6: Übersicht der WO₃/TiO₂-Dickschichten

Von Probe 6, die getempert und zusätzlich dem Brennerabgas ausgesetzt wurde, wurden zwei Proben (6a und 6b) aus der gleichen Charge mittels XPS vermessen, da aufgrund der Probenaufladung von Probe 6a während der XPS-Messungen eine Auswertung der Daten zum Teil nicht möglich war.

Die Temperatur und Zusammensetzung der beiden Abgasarten ist in Tabelle 7 aufgeführt. Die Sauerstoffkonzentration wurde auf 10 % eingestellt, da Abgase von Dieselmotoren wie auch Mager-Mix-Otto-Motoren einen Sauerstoffanteil von 4 Vol.% bis 20 Vol.% enthalten [Wal 00].

	Synthetisches Abgas	Dieselmotoren Abgas
Abgas-Temperatur [°C]	300	350
O ₂ -Konzentration [%]	10	10
CO ₂ -Konzentration [%]	8	7
H ₂ O-Konzentration [%]	6	7
CO-Konzentration [ppm]	1.000	100-200
NO-Konzentration [ppm]	500	50
NO ₂ -Konzentration [ppm]	10	---
H ₂ -Konzentration [ppm]	100	---
SO ₂ -Konzentration [ppm]	20	---
HC-Konzentration [ppm]	---	<20
Acetylen-Konzentration [ppm]	30	---
Vermutliche Reststoffe	---	S, P, Si, C

Tabelle 7: Zusammensetzung der verwendeten Abgasarten

4.1.4 WO₃/TiO₂-Presslinge

Zur Untersuchung von Phasenumwandlungen in WO₃/TiO₂-Schichten wurden XRD-Messungen an 3 Presslingen durchgeführt, die verschiedenen Temperaturen unterzogen wurden. Die Proben wurden in Bezug auf das Schichtmaterial in gleicher Weise wie die WO₃/TiO₂-Dickschichten in Kapitel 4.1.3 von der Siemens AG präpariert und in Tablettenform gepresst. Einer der WO₃/TiO₂-Presslinge wurde nicht getempert (a) und die beiden anderen wurden für 10 Stunden bei 600 °C (b) oder für 10 Stunden bei 800 °C (c) getempert (s. Tabelle 8).

Probe	Dicke [mm]	Durchmesser [mm]	Temperatur an synthetischer Luft
a	3	12	---
b	3	12	10 h bei 600 °C
c	3	12	10 h bei 800 °C

Tabelle 8: Übersicht der WO₃/TiO₂-Presslinge

4.2 Messmethoden

4.2.1 Infrarot-Strahlungspyrometer

Die Temperatur von Halbleiterschichten bestimmt zu einem wesentlichen Teil die Empfindlichkeit von Gassensoren. Um eine genauere Angabe der Temperatur machen zu können werden in dieser Arbeit die tatsächlichen Oberflächentemperaturen der untersuchten Gassensoren mit einem Infrarot-Strahlungspyrometer (Typ KTR 1075-1-S, Maurer) kontrolliert.

Nach den Strahlungsgesetzen ist die spezifische Ausstrahlung (R) von Körpern von der Temperatur (T) abhängig. Nach dem Wien'schen Strahlungsgesetz und mit Hilfe des Kirchhoff'schen Gesetzes gilt für die spezifische Ausstrahlung die Temperaturabhängigkeit

$$R = R_s \cdot \alpha = \alpha \cdot \frac{8 \cdot \pi \cdot h \cdot \nu^3}{c^3} \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (4.1)$$

mit α = Absorptionsgrad (zwischen 0 und 1)

R_s = spezifische Ausstrahlung eines schwarzen Strahlers

k = Boltzmannkonstante

T = absolute Temperatur

Aus Gleichung (4.1) wird deutlich, dass neben der Temperatur die Ausstrahlung auch vom Absorptionsgrad abhängt. Dieser Absorptionsgrad gibt die Korrektur zu einem idealen schwarzen Strahler an.

Mit dem eingesetzten Strahlungspyrometer besteht die Möglichkeit, die Temperatur berührungslos zu erfassen. Mit Hilfe des pyrometrischen Verfahrens wird nach den obigen Gesetzmäßigkeiten die Temperatur der strahlenden Fläche bestimmt. Der Spektralbereich des Pyrometers liegt in einem Bereich von 1 μm bis 1,7 μm . Der Messbereich der Temperatur erstreckt sich von 300 $^{\circ}\text{C}$ bis 1300 $^{\circ}\text{C}$ bei einer Ansprechzeit von ca. 10 ms.

Der Messfleck besitzt bei einem Messabstand von 70 mm einen Durchmesser von $\varnothing = 0,3$ mm und ist mit Hilfe eines roten Pilotlichts fokussierbar. Die Einstellung des Absorptionsgrads für einen Körper ist von 0,1 bis 1 intern einstellbar.

Um eine genaue Positionierung des Messflecks bei den Sensortemperaturmessungen zu ermöglichen, wird das Pyrometer auf eine optische Bank mit x-y-z-Manipulator fixiert, mit

der über Mikrometerschrauben die Position des Messflecks zur Sensoroberfläche kontinuierlich verändert werden kann.

4.2.2 Gasmischanlage

Zur Untersuchung der Sensoren unter definierten und reproduzierbaren Bedingungen wird eine rechnergesteuerte Gasmischanlage eingesetzt. Diese PC-gesteuerte Anlage ermöglicht es, den Sensoren verschiedene Gaskonzentrationen und Luftfechtigkeiten anzubieten.

Sie besteht aus 4 programmierbaren Massendurchflussreglern (MFC), welche die Flüsse von Prüfgas und synthetischer Luft (80 % N₂ und 20 % O₂) regeln.

Zwei dieser Massendurchflussregler (je 0 bis 30 l/h) steuern den Strom der synthetischen Luft, wobei ein Teilstrom durch eine Waschflasche (Bubbler) geleitet wird und somit annähernd 100 % relative Feuchte besitzt. Dadurch ist eine Variation der Feuchte in dem Strom synthetischer Luft möglich.

Die anderen beiden Durchflussregler (je 0 bis 1,2 l/h) steuern zwei voneinander unabhängige Ströme von Prüfgasen.

Die Ströme der Prüfgase können in einem Ventilblock mit zwei 3-Wegeventilen dem Strom der synthetischen Luft zugemischt oder in einen Abzug geleitet werden. An dem Ventilblock ist ein Sensorblock, in dem die zu untersuchenden Sensoren befestigt sind, über einen Schlauch angeschlossen.

Die Massendurchflussregler werden über einen Rechner mit einer angeschlossenen D/A-Wandlerkarte durch eine Gleichspannung gesteuert.

Zur Steuerung der Anlage steht das am IAP entwickelte Programm *STEU-ALL* zur Verfügung, das den Ablauf der Messungen steuert, protokolliert und auf dem Monitor grafisch darstellt.

Bei den DC-Messungen mit Angebot von SO₂ wurden die Sensorsignale mit einem digitalen Scannermultimeter (Keithley 199 DMM) aufgenommen, das die Signale über eine IEEE-Schnittstelle an den PC überträgt. Der dabei angebotene simulierte Abgasstrom bestand aus einem trockenem Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch (96 % N₂ + 4 % O₂), dem verschiedene SO₂-Konzentrationen zugemischt wurden.

Die Impedanzmessungen mit Gasangebot von NO_2 , NO und CO wurden in synthetischer Luft mit einer relativen Feuchte von 50 % bei einem Gasfluss von 30 l/h an der Gasmischanlage durchgeführt. Die Sensorsignale werden über ein Koaxialkabel an den Frequenzganganalysator übertragen, der die Möglichkeit bietet komplette Messabläufe im Gerät zu programmieren und seine Werte über eine serielle Schnittstelle an einen angeschlossenen Rechner zu liefern. Nähere Informationen sind in Kapitel 4.2.3 beschrieben.

Die Messungen zur Bestimmung der Aktivierungsenergie wurden in synthetischer Luft mit einer relativen Feuchte von 50 % bei einem Gasfluss von 30 l/h an der Gasmischanlage durchgeführt. Zwischen jedem Messpunkt wurde ein Abstand von 30 Minuten gewählt, damit sich der Widerstandswert der Sensoren nahezu im stabilen Gleichgewicht befindet.

Den schematischen Aufbau der Gasmischanlage kann man der Abbildung 4-1 entnehmen.

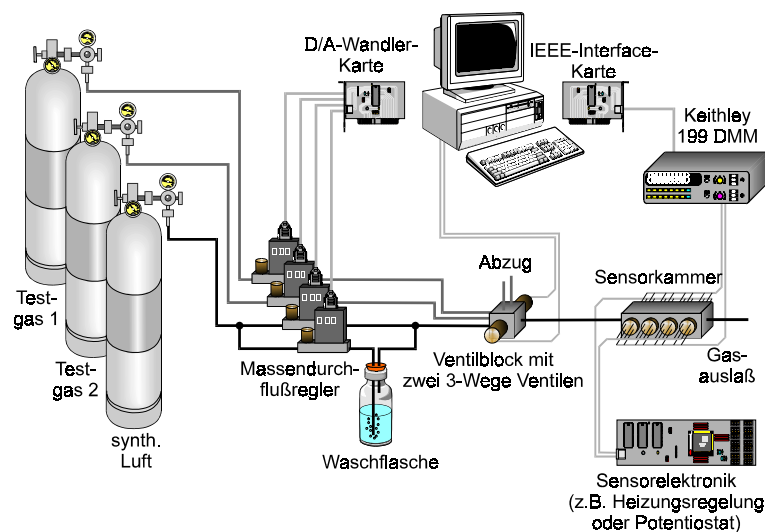


Abbildung 4-1: Rechnergesteuerte Gasmischanlage [The 98]

4.2.3 Impedanzspektroskopie

Zur Bestimmung der Impedanz $Z(\omega)$ eines Systems wird eine Wechselspannung $U(\omega)$ an dieses angelegt, was einen Wechselstromfluss $I(\omega)$ hervorruft.

Der funktionale Zusammenhang zwischen der angelegten Spannung $U(\omega)$ und dem Strom $I(\omega)$ ist analog dem ohmschen Gesetz der Gleichstromlehre:

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} \quad (4.2)$$

Per Definition ist die Impedanz eine komplexe Größe und lässt sich somit schreiben als:

$$Z(\omega) = |Z| \cdot e^{i\Phi} = \operatorname{Re}(Z) + i \cdot \operatorname{Im}(Z) \quad (4.3)$$

Dabei lassen sich der Realteil $\operatorname{Re}(Z)$, der Imaginärteil $\operatorname{Im}(Z)$, der Phasenwinkel Φ und die Amplitude $|Z|$ folgendermaßen darstellen:

$$\operatorname{Re}(Z) = Z' = |Z| \cdot \cos(\Phi) \quad (4.4)$$

$$\operatorname{Im}(Z) = Z'' = |Z| \cdot \sin(\Phi) \quad (4.5)$$

$$\Phi = \arctan\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (4.6)$$

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (4.7)$$

Die Darstellung von Impedanzen wird meist durch einen Nyquist-Plot dargestellt, bei dem der Imaginärteil $\operatorname{Im}(Z)$ gegen den Realteil $\operatorname{Re}(Z)$ aufgetragen wird. Zur besseren Darstellbarkeit wird hierbei meistens das Vorzeichen des Imaginärteils umgekehrt und somit $-\operatorname{Im}(Z)$ gegen $\operatorname{Re}(Z)$ aufgetragen.

Oft möchte man aus dem Impedanzspektrum einer untersuchten Probe ein Ersatzschaltbild aus realen Bauteilen ableiten. Dabei stellt man fest, dass nur einfache Impedanzspektren eindeutig auf eine Ersatzschaltung zurückgeführt werden können und kompliziertere Spektren häufig mehrdeutig sind und somit mehrere unterschiedliche Ersatzschaltkreise denkbar sind. Für die Impedanzspektroskopie an Halbleitersensoren wird versucht diese aus Kombinationen von ohmschen Widerständen R und Kapazitäten C darzustellen.

Hierbei ist die Impedanz eines ohmschen Widerstands R durch

$$Z = R + i \cdot 0 \quad (4.8)$$

und die Impedanz einer idealen Kapazität durch

$$Z = 0 + \frac{1}{i\omega C} \quad (4.9)$$

gegeben. Daraus ergibt sich für die Impedanz einer Parallelschaltung von R und C :

$$Z = \left(\frac{1}{R} + i\omega C \right)^{-1} \quad (4.10)$$

Der Nyquist-Plot dieses einfachen RC-Element zeigt einen exakten Halbkreis in der komplexen Ebene.

Dieser Halbkreis lässt sich mit Hilfe weniger Parameter, welche für das RC-Element charakteristisch sind beschreiben.

Liegt der erste Schnittpunkt eines Halbkreises mit der Abszisse im Ursprung des Koordinatensystems, so nennt man diesen Nullpunkts- oder Ursprungkreis.

Ist dieser Schnittpunkt jedoch in positiver Richtung auf der $\text{Re}(Z)$ -Achse verschoben, so geht man von einem dem RC-Element vorgeschalteten ohmschen Widerstand R_0 (ohne parallelgeschaltetem Kondensator) aus, dessen Wert dem ersten Schnittpunkt des ersten Halbkreises mit der Abszisse entspricht.

Der zweite Schnittpunkt mit der Abszisse befindet sich im Punkt R_1 . Dieser entspricht der Größe des ohmschen Widerstandes des ersten RC-Elementes, wobei man den Wert des vorgeschalteten Widerstands R_0 abziehen muss.

Alle weiteren Schnittpunkte von weiteren Halbkreisen werden mit in Serie geschalteten RC-Elementen beschrieben, wie in Abbildung 4-2 für zwei Halbkreise dargestellt, und gleichermaßen ermittelt.

Die zum Scheitelpunkt eines Halbkreises gehörende Kreisfrequenz ω_p (Peakfrequenz) steht mit der Zeitkonstante τ des RC-Gliedes folgendermaßen im Zusammenhang:

$$\omega_p = 2 \cdot \pi \cdot f = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{R \cdot C} \quad (4.11)$$

Hiermit lässt sich mit Kenntnis des Widerstandes R die Kapazität C berechnen.

Bei mehreren Halbkreisen im Nyquist-Plot findet man mehrere Peakfrequenzen ω_p und damit mehrere Relaxationszeiten τ , wobei jede charakteristisch für ein RC-Element ist.

Eine deutliche Auflösung von z.B. zwei in Serie geschalteten RC-Gliedern, wie in Abbildung 4-2 dargestellt, ist hierbei nur möglich, wenn sich die Zeitkonstanten der einzelnen RC-Glieder um Größenordnungen unterscheiden ($\tau_2 > \tau_1$).

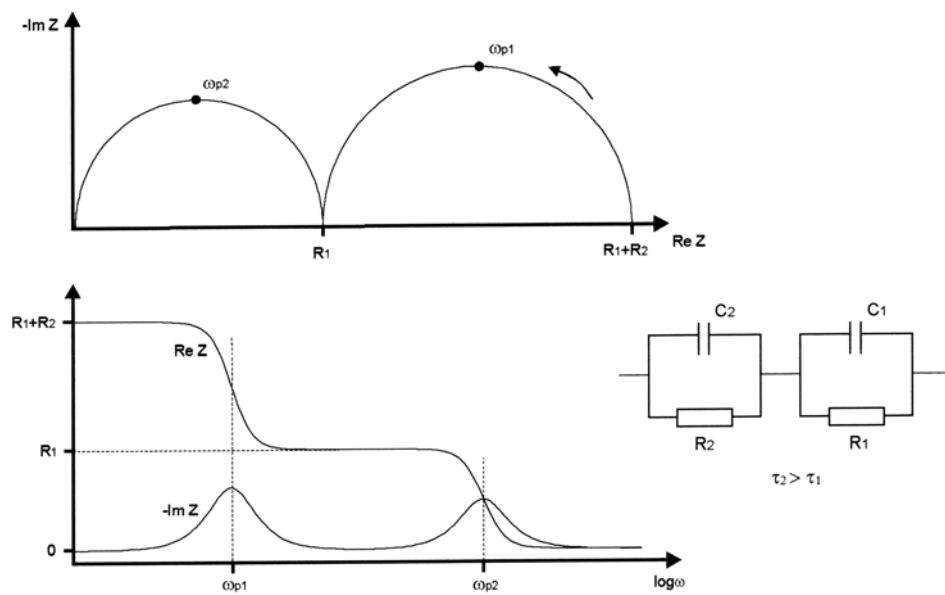


Abbildung 4-2: Impedanzspektren zweier in Reihe geschalteter RC-Glieder, deren Zeitkonstante sich um vier Größenordnungen unterscheiden [Fri 97]

Liegen wie in Abbildung 4-3 die Zeitkonstanten allerdings innerhalb einer Größenordnung ($\tau_2 \approx \tau_1$), so ist eine Auflösung der verschiedenen Zeitkonstanten nicht möglich.

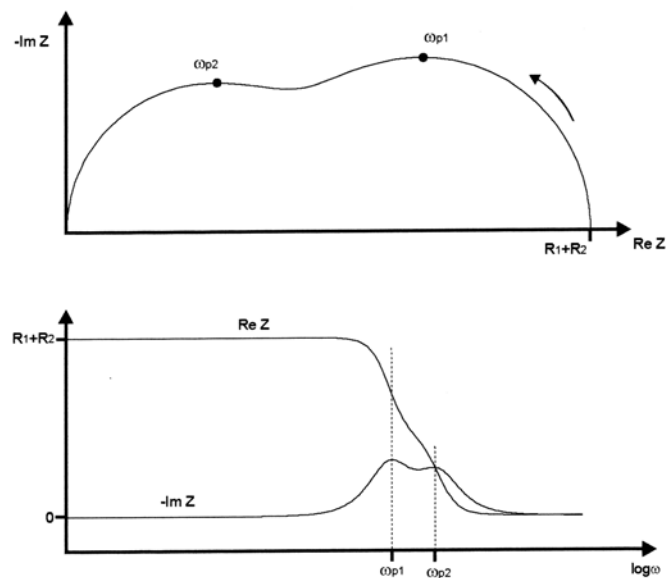


Abbildung 4-3: Impedanzspektren zweier in Reihe geschalteter RC-Glieder mit vergleichbaren Zeitkonstanten [Fri 97]

Zur Aufnahme der Impedanzspektren der in dieser Arbeit untersuchten Sensoren wurde ein Frequenzganganalysator (FRA) der Firma Solartron, Typ 1260, eingesetzt. Dieser hat einen Frequenzbereich von 10 μHz bis 32 MHz. Der Messbereich für ohmsche Widerstände liegt im Bereich von 10 $\text{m}\Omega$ bis 100 $\text{M}\Omega$ und für Kapazitäten von 1 pF bis 10 mF.

Die Kontaktierung der Proben wurde über ein Koaxialkabel hergestellt und die Gasangebote während der Impedanzmessungen wurde mit einer Gasmischanlage, die im Kapitel 4.2.2 beschrieben ist, durchgeführt.

Die Messungen wurden bei Sensor-Betriebstemperaturen von 300 $^{\circ}\text{C}$, 400 $^{\circ}\text{C}$ und 500 $^{\circ}\text{C}$ für den Frequenzbereich von 1 Hz bis 20 MHz mit 200 Messpunkten und einem Sinussignal, einer Spannungsamplitude von 500 mV und einer Biasspannung von 0 mV aufgenommen.

4.2.4 Röntgen-Photoemissions-Spektroskopie (XPS)

Die Methode der Röntgen-Photoemissions-Spektroskopie (XPS) beruht auf dem photoelektrischen Effekt. Mittels XPS können Bindungsenergien von Elektronen in Festkörpern bestimmt werden. Diese erlauben zum einen Aussagen über die Elementzusammensetzung der Oberfläche und zum anderen auch über den Bindungszustand eines emittierenden Atoms. Die relativen Konzentrationen der Elemente können durch die Photoelektronenintensitäten bestimmt werden.

Die zu untersuchende Probe wird mit weichem, möglichst monochromatischem Röntgenlicht der Energie $E = h \cdot \nu$ bestrahlt. Elektronen werden dadurch aus ihren Bindungszuständen in das Quasikontinuum oberhalb des Vakuumniveaus angeregt. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen liegt je nach kinetischer Energie zwischen 1 und 10 Monolagen. Aus dieser geringen Informationstiefe resultiert die Oberflächensensitivität des XPS. Mit Hilfe eines Halbkugelanalysators werden die Photoelektronen energieaufgelöst nachgewiesen.

In Abbildung 4-4 kann man erkennen, dass die im Spektrometer gemessene Energie von der Austrittsarbeit des Spektrometers Φ_{sp} abhängt, da die Elektronen zwar die die Probe mit E_{kin} verlassen aber mit E'_{kin} in den Analysator eintreten.

Es gilt die Energiebilanz:

$$E'_{\text{kin}} = h \cdot \nu - E_b - e \cdot \Phi_{\text{sp}} \quad (4.12)$$

- mit E'_{kin} = kinetische Energie der emittierten Photoelektronen,
 $h \cdot \nu$ = charakteristische Energie der Röntgenphotonen
 E_b = Bindungsenergie des Atomorbitals, in dem das Elektron seinen Ursprung hat
 $e \cdot \Phi_{sp}$ = Austrittsarbeit des Spektrometers

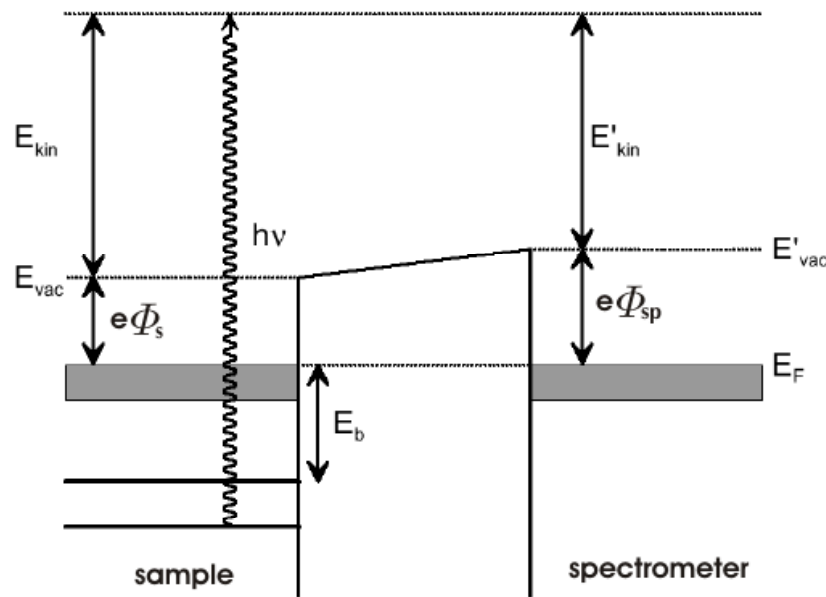


Abbildung 4-4: Schematisches XPS-Energiediagramm

Auch ist es notwendig, dass das Spektrometer und die Probe in elektrischem Kontakt miteinander stehen. Das gemeinsame Fermi-niveau E_F dient dann zugleich als Bezugspunkt der Energieskala ($E_b = 0$).

Die kinetische Energie eines austretenden Rumpfelektrons ist charakteristisch für das Element, aus dem es stammt, da die Bindungsenergie dieser Elektronen in erster Näherung von der Kernladungszahl abhängt. Somit können durch die Energielage der Photoelektronen die in einer Probe vorliegenden Elemente identifiziert werden. Ein Photopeak wird mit dem Elementsymbol und dem Kürzel des Herkunftorbitales bezeichnet. Im Fall von Wolfram z.B. $W4f_{5/2}$, wobei der Index die Quantenzahl für den Gesamtdrehimpuls bei Spin-Bahn-Kopplung angibt. Diese tritt bei Elektronen mit einer Nebenquantenzahl ungleich Null auf und führt zu einer Aufspaltung des Signals zu Dubletts.

Aussagen über die chemische Umgebung eines Elements und somit dessen Oxidationsstufe ist durch die Auswertung von sogenannten chemischen Verschiebungen („chemical shifts“) möglich, die je nach Element bis zu einigen eV betragen können. Durch die Ausbildung einer chemischen Bindung kommt es zu einer Veränderung der Elektronendichte der Valenzorbitale in Kernnähe, da diese eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit auch dort besitzen. Da diese zur Abschirmung der Kernladung beitragen und sich mit einer Veränderung der Elektronendichte diese Abschirmung verändert, wird somit die Bindungsenergie der Rumpfelektronen beeinflusst.

Eine Quantifizierung der Elementkonzentration in einer Probe mit homogener Tiefenverteilung kann folgendermaßen durchgeführt werden:

$$I_E = I_0 \cdot N_E \cdot A \cdot \sigma_E \cdot \lambda_E(E_{kin}) \cdot T(E_{kin}) \cdot L \quad (4.13)$$

mit I_E = Intensität eines Photopeaks des Elementes E

I_0 = Röntgenfluss

A = bestrahlte Probenfläche

N_E = Zahl der Atome des Elementes E im beobachteten Volumen

σ_E = Wirkungsquerschnitt der Photoionisation des betrachteten Orbitals

$\lambda_E(E_{kin})$ = mittlere freie Weglänge im Festkörper des Elektrons aus Element E

$T(E_{kin})$ = Transmission des Spektrometers

L = Asymmetriefunktion (erfasster Anteil der räumlichen Intensitätsverteilung)

Zur Bestimmung der Atomkonzentration c_E eines Elements in einer Verbindung von i Elementen mit einer homogenen Tiefenverteilung kann man Intensitätsverhältnisse verwenden, wodurch sich einige apparative Parameter und die Asymmetriefunktion L eliminieren lassen:

$$c_E = \frac{N_E}{\sum_i N_i} = \frac{\frac{I_E}{\sigma_E \cdot \lambda_E \cdot T_E}}{\sum_i \frac{I_i}{\sigma_i \cdot \lambda_i \cdot T_i}} = \frac{S_E}{\sum_i S_i} \quad (4.14)$$

Die Werte für σ , λ und T werden zum sogenannten atomaren Empfindlichkeitsfaktor S zusammengefasst, dessen Werte auf empirischen Daten basieren und der Literatur entnommen werden können.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten XPS-Messungen wurde als anregende Röntgenstrahlung die Mg[K_α]-Linie verwendet, die mit Monochromatisierung auf die Probe auftrifft. Die Energie der Mg[K_α]-Strahlung beträgt 1.253,6 eV. Die Röntgenquelle wurde mit einer Leistung von 300 W betrieben. Der Energieanalysator wurde bei den Übersichtsspektren mit einer konstanten Passenergie von 100 eV und bei den Detailspektren mit 20 eV betrieben. Die Tiefenprofile wurden angefertigt, indem mittels Sputtern eine Schichtdicke von jeweils 10 nm bis 15 nm pro Sputtervorgang abgetragen wurde und danach eine weitere XPS-Messung durchgeführt wurde.

4.2.5 Röntgendiffraktometrie (XRD)

An den periodisch angeordneten Atomen eines Kristalls wird die Röntgenstrahlung als Folge der Wechselwirkung mit den Hüllenelektronen der Atome elastisch gestreut. Die Streuwellen benachbarter Atome überlagern sich und es kommt zu Interferenzerscheinungen, die der Bragg-Bedingung gehorchen:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (4.15)$$

- mit n = Interferenzordnung
 d = Abstand der Netzebenen
 λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung
 θ = Bragg-Winkel

Die mittlere Korngröße wurde mit Hilfe der Scherrer-Formel bestimmt, die die Linienverbreiterung der Beugungslinien in Abhängigkeit der mittleren Korngröße beschreibt. Bei reiner Teilchengrößenverbreiterung ist die Halbwertsbreite β (FWHM) der Beugungslinie gegeben durch:

$$\beta = \frac{k \cdot \lambda}{D \cdot \cos(\theta)} \quad (4.16)$$

- mit k = Formfaktor
 λ = Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung
 D = mittlere Primärteilchengröße
 θ = Beugungswinkel

Der Formfaktor k beträgt je nach Kristallitgestalt zwischen 0,89 und 1,39 [Bai 81]. Je kugelförmiger die Körner sind um so näher liegt k bei 0,89 und wird größer um so nadelförmiger die Korngestalt wird, wobei k für ein kubisches Gitter 0,94 beträgt.

Um die Teilchengröße mit der Scherrer-Formel bestimmen zu können muß zunächst die Spektrometerfunktion, d.h. die Abhängigkeit der instrumentellen Linienverbreiterung b vom Braggwinkel θ bestimmt werden. Kennt man diese, so setzt sich die Linienbreite β aus der gemessenen Linienbreite B und der instrumentellen Linienbreite b wie folgt zusammen:

$$\beta = B - b \quad (4.17)$$

Bei dieser Methode bestimmen die großen Körner primär die Linienhöhe, da die Zahl der Netzebenen quadratisch in die Intensitätsformel eingeht, die kleinen Körner bestimmen die Breite, was man der Scherrer-Formel entnehmen kann. So kommt es, dass die Genauigkeit der Teilchengröße höchstens 25 % bis 50 % [Why 73] beträgt.

Die XRD-Untersuchungen wurden mit einem Siemens Röntgendiffraktometer D5000 in Bragg-Brentano-Anordnung durchgeführt. Als Anodenmaterial der verwendeten Röntgenquelle wurde eine $\text{Cu}[K_{\alpha}]$ -Anode mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0,1541874$ nm verwendet.

Bei den untersuchten Schichten wurden als Apertur-, Streustrahl- und Monochromatorblende Blenden mit 2° , 2° und 1° Öffnung verwendet. Bei dieser Spaltkombination beträgt die instrumentellen Linienbreite $b = 0,1^{\circ}$. Der Formfaktor k wurde mit 0,94 angesetzt. Als Integrationszeit wurde 1,2 s gewählt und als Schrittweite für den Vorschub der Röntgenröhre $0,1^{\circ}$.

4.2.6 Bestimmung und Interpretation der thermischen Aktivierungsenergie

Zur Berechnung der Aktivierungsenergien der Leitfähigkeit der untersuchten Sensoren wird der Logarithmus des Widerstands in Abhängigkeit von der reziproken Betriebstemperatur des Sensors (Arrhenius-Darstellung) bei einer konstanten Messspannung an der sensitiven Schicht aufgetragen. Die dabei ermittelte Steigung der linearen Näherung in einem Temperaturintervall bestimmt mit Annahme des Widerstand-Gesetzes (4.18) die Aktivierungsenergie E_a .

$$R = R_0 \cdot \exp\left(\frac{E_a}{k \cdot T}\right) \quad (4.18)$$

Bei der Interpretation der Ergebnisse muss überlegt werden, welcher physikalische Vorgang für die berechnete Aktivierungsenergie zuständig ist.

Zum einen ist es möglich den Bandabstand von WO_3 zu bestimmen (intrinsischer Bereich). Dieser sollte zwischen 2,6 eV und 3,36 eV (s. Kapitel 2.5) liegen.

Auch besteht die Möglichkeit eine extrinsische Aktivierungsenergie zu erhalten (Ionisation von Donatoren). Im Fall des WO_3 handelt es sich dabei um Sauerstofffehlstellen, deren Ionisationsenergie in der Größenordnung 0,01 eV bis 0,05 eV (s. Kapitel 2.5) liegt.

Weiterhin kann es sich bei der Aktivierungsenergie um die Potential-Barrierenhöhe $e \cdot V_B$ (s. Kapitel 2.3) handeln, die aufgrund der Adsorption von Gasteilchen an den Korngrenzen entsteht. Da die Messungen dieser Arbeit an Raumluft durchgeführt wurden, handelt es sich bei der adsorbierten Spezies um Luftsauerstoff in Form von $\text{O}_{2\text{ ads}}^-$, $\text{O}_{\text{ ads}}^-$ und $\text{O}_{\text{ ads}}^{2-}$ oder Wasser in Form von OH^- .

5 Ergebnisse

5.1 Temperatur-Heizspannungs-Diagramme der WO_3 -Sensoren

Zur Einstellung bestimmter Betriebstemperaturen der verwendeten Sensoren (s. Kapitel 4.1.1) wurde für jeden ein Temperatur-Heizspannungs-Diagramm aufgenommen. Hierzu wurde die am Sensor anliegende Heizspannung in 0,25 V-Schritten zwischen 3 V und 6,5 V variiert und die Oberflächentemperatur des Sensors mit einem Infrarot-Strahlungspyrometer (s. Kapitel 4.2.1) gemessen.

Exemplarisch ist das Diagramm für den WO_3 -Dünnschicht-Sensor S1 in Abbildung 5-1 dargestellt. Die Funktion $T(U_{\text{Heiz}})$ ist für alle Sensoren im Temperaturbereich zwischen 325 °C und 675 °C annähernd linear.

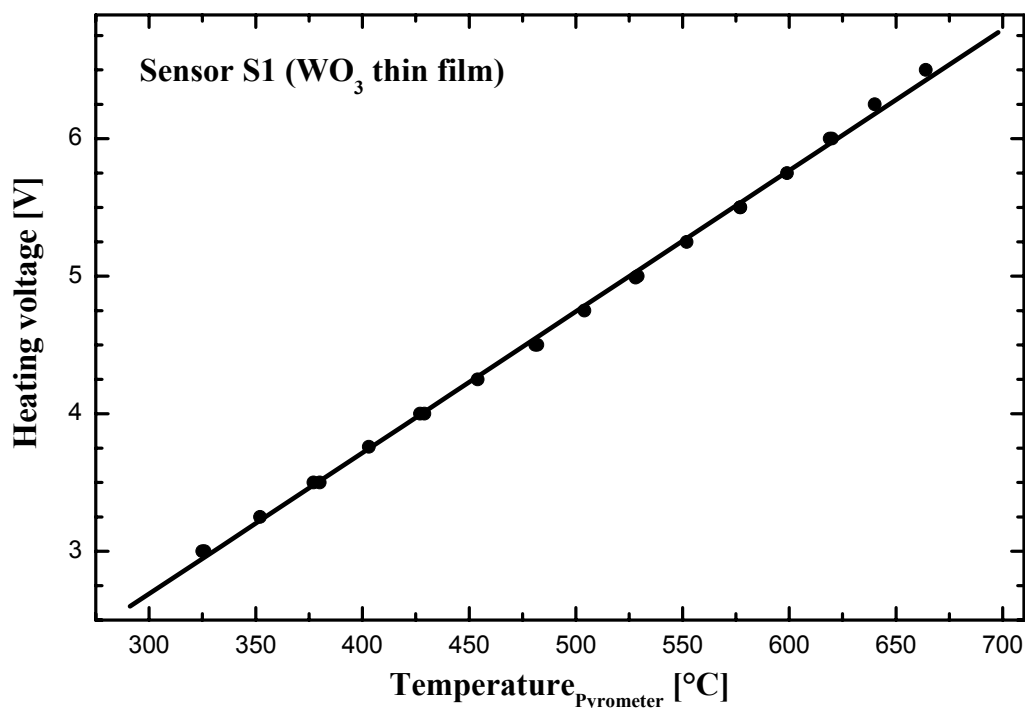


Abbildung 5-1: Temperatur-Heizspannungs-Diagramm des WO_3 -Sensors S1

Für alle verwendeten WO₃-Dünn- sowie WO₃-Dickschicht-Sensoren gibt Tabelle 9 Auskunft über die notwendigen Heizspannungen zum Einstellen der Sensortemperatur auf 300 °C, 400 °C und 500 °C.

Sensorbezeichnung	Temperatur		
	300°C	400°C	500°C
S1	2,69 V	3,72 V	4,74 V
S2	2,79 V	3,79 V	4,78 V
S3	2,44 V	3,15 V	4,08 V
S4	2,83 V	3,85 V	4,86 V
S5	2,66 V	3,67 V	4,67 V
S6	2,99 V	4,07 V	5,16V
S7	2,91 V	3,85 V	4,95 V
S8	2,95 V	4,03 V	5,11 V

Tabelle 9: Temperatur–Heizspannungs–Diagramme der WO₃–Sensoren

5.2 Elektrisches Leitfähigkeitsverhalten von WO₃-Sensoren

5.2.1 Bestimmung der Aktivierungsenergie an Luft

Um Hinweise über die elektronische Struktur der untersuchten WO₃-Dick- und Dünnschicht-Sensoren (s. Kapitel 4.1.1) machen zu können wurde deren Aktivierungsenergie an Raumluft ermittelt. Die Bestimmung der Aktivierungsenergie wird in Kapitel 4.2.6 beschrieben.

Hierzu wurde der Grundwiderstand der Sensoren bei einer konstanten Messspannung von 500 mV in Abhängigkeit der Temperatur aufgenommen. Die Temperatur wurde dabei in 25 °C-Schritten von ca. 300 °C bis 700 °C variiert.

In Abbildung 5-2 und Abbildung 5-3 ist die Arrhenius-Darstellung der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands und die linear genäherte Steigung exemplarisch für den Dünnschicht-Sensor S1 und den Dickschicht-Sensor S5 dargestellt.

Für alle Sensoren wurde die Steigung der linearen Näherung und somit die Aktivierungsenergie E_a im Temperaturintervall von ca. 430 °C bis 700 °C bestimmt.

Die starke Änderung der Steigung des Widerstandsverlauf im Temperaturbereich unterhalb von 430 °C wird einer Kristallphasenumwandlung vom Monoklinen zum Orthorhombischen zugeschrieben [Kis 01, Tom 98, Tom 99].

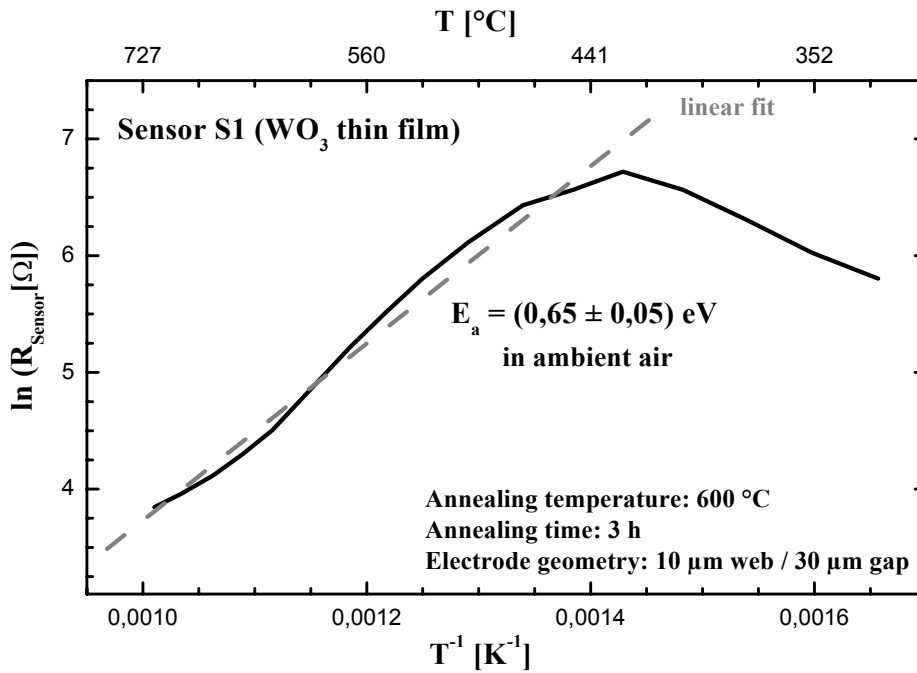


Abbildung 5-2: Arrhenius-Darstellung der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands des WO₃-Sensors S1 an Luft

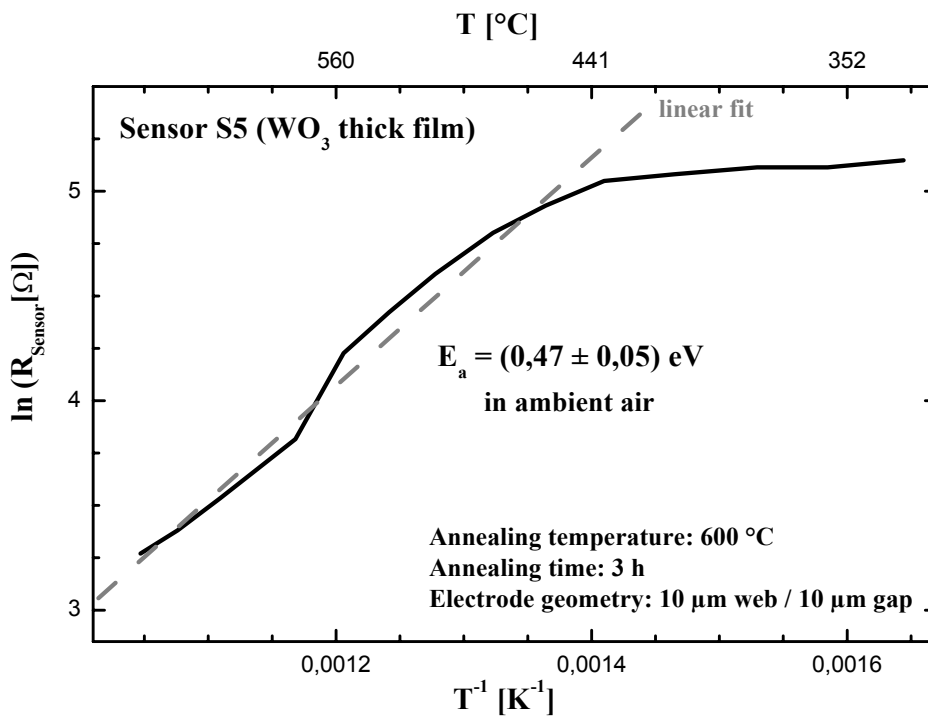


Abbildung 5-3: Arrhenius-Darstellung der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands des WO₃-Sensors S5 an Luft

Die Werte der Aktivierungsenergie der untersuchten Sensoren sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Sensor	WO ₃ -Dick- oder Dünnschicht	Temperatur	Aktivierungsenergie [eV]
S1	Dünn	3h 600°C	0,65 ± 0,05
S2	Dünn	3h 600°C	0,65 ± 0,12
S3	Dünn	3h 800°C	0,75 ± 0,03
S4	Dünn	3h 800°C	0,95 ± 0,05
S5	Dick	3h 600°C	0,47 ± 0,05
S6	Dick	3h 600°C	0,79 ± 0,07
S7	Dick	3h 800°C	0,72 ± 0,04
S8	Dick	3h 800°C	0,86 ± 0,05

Tabelle 10: Aktivierungsenergien der WO₃-Sensoren

Die berechneten Aktivierungsenergien der WO₃-Schichten liegen zwischen 0,47 eV und 0,95 eV. Somit liegen diese sowohl nicht im intrinsischen Bereich der Bandlücke als auch nicht im extrinsischen Bereich der Ionisation von Sauerstofffehlstellen (Donatoren), deren Größenordnungen in Kapitel 2.5 beschrieben sind.

Aus diesem Grund werden die hier ermittelten Aktivierungsenergien den Potential-Barrieren durch adsorbierten Luftsauerstoff und Wasser zugeordnet.

Die bei 800 °C getemperten Dick- sowie Dünnschichten besitzen gegenüber den bei 600 °C getemperten Schichten mit jeweils gleicher Elektrodengeometrie eine höhere Aktivierungsenergie. Dies kann durch die Temperung bei höherer Temperatur an Luft und einer damit verbundenen Ausheilung von mehr Sauerstofffehlstellen erklärt werden, die einer Abnahme der ionisierten Donatorzustände entspricht.

In Abhängigkeit der Elektrodengeometrie zeigen bei gleicher Temperatur getemperte Sensoren mit den 4-Punkt-Elektroden größere Aktivierungsenergien als die mit den 2-Punkt-Elektroden. Eine Ausnahme bilden die beiden Sensoren S1 und S2 mit einer gleich großen Aktivierungsenergie.

5.2.2 Einfluss der Messspannung auf das Sensorsignal

Zur elektrischen Charakterisierung der Grundleitfähigkeit der WO₃-Sensoren wurde der Einfluss der Messspannung im Bereich von -1 V bis +1 V in 0,1 V-Schritten untersucht.

Die I-U-Kennlinien wurden bei einer Betriebstemperatur von 400 °C und Angebot von synthetischer Luft (50 % rel. Feuchte) mit einem Fluss von 30 l/h an der Gasmischanlage aufgenommen. Nach Einstellen der jeweiligen Messspannung wurde bis zum Ablesen des Strommesswertes 20 Minuten gewartet.

In Abbildung 5-4 und Abbildung 5-5 ist die I-U-Kennlinie exemplarisch für den Dünnschicht-Sensor S1 und den Dickschicht-Sensor S5 dargestellt.

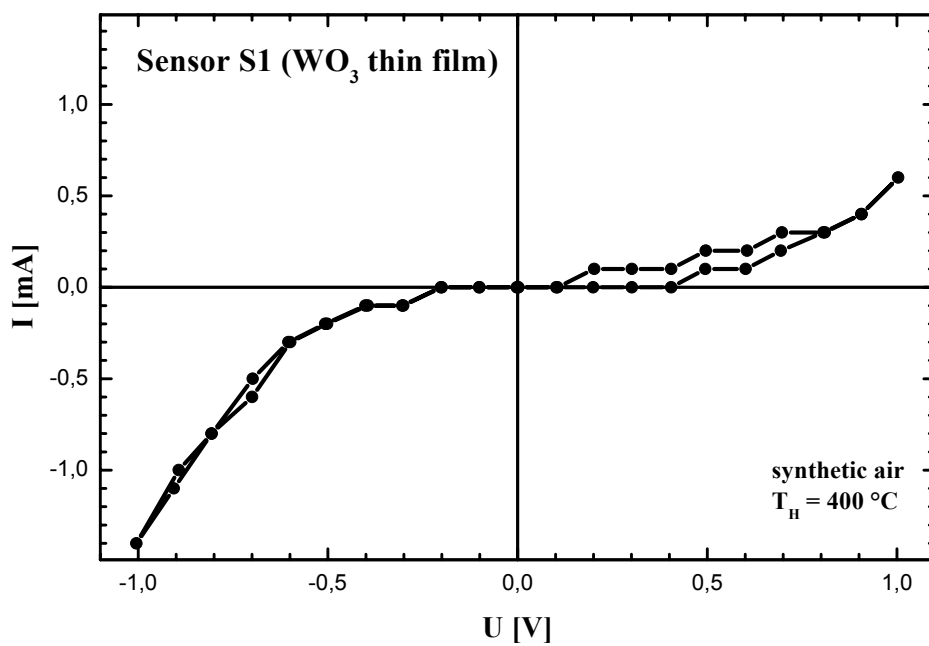


Abbildung 5-4: I-U-Kennlinie des WO₃-Sensors S1 mit einer Betriebstemperatur von 400 °C in synthetischer Luft

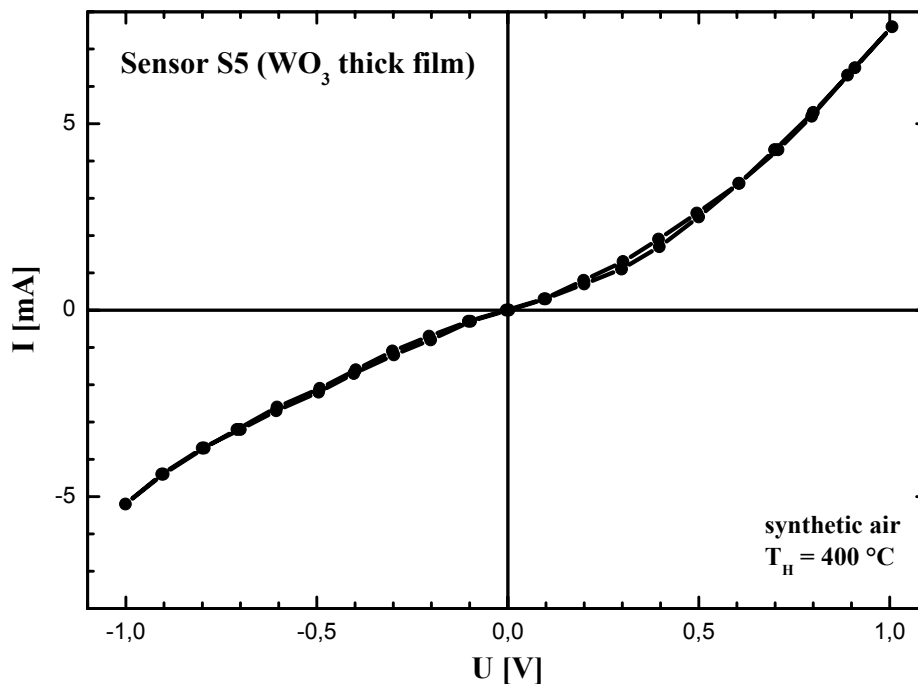


Abbildung 5-5: I-U-Kennlinie des WO₃-Sensors S5 mit einer Betriebstemperatur von 400 °C in synthetischer Luft

Für die Dünnschicht-Sensoren ergibt sich unabhängig von ihrer Temperatur und Elektrodengeometrie für Messspannungen zwischen $-0,5$ V und $+0,5$ V eine nahezu lineare I-U-Kennlinie. Dieses Verhalten entspricht dem eines rein elektronischen Leiters. Bei den Dickschicht-Sensoren ist dieses lineare Verhalten für Messspannungen zwischen $-0,3$ V und $+0,3$ V zu beobachten. Der rein lineare Verlauf bei kleinen Messspannungen beider Sensortypen zeigt, dass dabei keine Kontaktwiderstände Metall-Halbleiter in Form von Schottky-Dioden auftreten. Oberhalb dieser Messspannungen zeigen die Sensoren einen deutlichen Anstieg der I-U-Kennlinien. Ein möglicher Grund hierfür kann das Auftreten von nichtlinearen Effekten sein, die ihren Ursprung in hohen Feldstärken im Schichtmaterial haben. Die leichten Hysteresen sind bei den Dickschicht-Sensoren etwas stärker ausgeprägt als bei den Dünnschicht-Sensoren. Diese resultieren wahrscheinlich aus einem geringen ionischen Leitfähigkeitsanteil, der durch die hier verwendeten DC-Messungen hervorgerufen wird. Aus diesem Grund sollte die Messspannung der Sensoren bei maximal $0,5$ V liegen.

Damit eine Veränderung des Systems durch eine ionische Leitfähigkeit nahezu ausgeschlossen werden kann, sollte bei den Impedanzmessungen auf sehr niedrige Frequenzen verzichtet werden.

5.3 Impedanzspektroskopie an WO₃-Sensoren

Um den Einfluss verschiedener Gase auf die Impedanz der Sensoren zu untersuchen wurden impedanzspektroskopische Messungen mit einem Frequenzganganalysator der Firma Solartron (s. Kapitel 4.2.3) durchgeführt. Mit Hilfe dieser können Aussagen über Effekte am Kristallvolumen (bulk), an den Korngrenzen oder den Kontakten gemacht werden.

Die hierbei verwendeten Gase sind die im Dieselabgas typisch vorkommenden Stoffe. Dabei handelt es sich um NO₂ im Konzentrationsbereich zwischen 50 ppm und 600 ppm, NO zwischen 500 ppm und 1.500 ppm und CO im Bereich von 50 ppm bis 300 ppm. Bei den NO₂-Messungen lag die Sensor-Betriebstemperatur bei 400 °C und 500 °C, bei den NO-Messungen bei 300 °C und bei den CO-Messungen bei 300 °C und 400 °C.

5.3.1 Darstellung der Sensoren durch ein Ersatzschaltbild

Die Ergebnisse der Impedanzmessungen unter NO₂-, NO- und CO-Gasangebot wurden zur Erstellung eines Ersatzschaltbildes verwendet.

Unter jeder Gasatmosphäre zeigen die Nyquist-Plots nur einen abgeflachten Halbkreis, dessen Beginn nicht im Ursprung liegt sondern etwas in positiver Richtung auf der Realteil-Achse verschoben ist. Aus diesem Grund wurden die Daten an ein Netzwerk aus einem Vorwiderstand R₀ und einer Parallelschaltung eines Widerstandes R₁ und einer Kapazität C₁ (RC-Glied) angepasst. Bei allen Sensoren liegt der Widerstand R₀ unter allen NO₂-, NO- und CO-Gasangeboten im zwei- bis dreistelligen Ω-Bereich, der Widerstand R₁ im ein- bis dreistelligen kΩ-Bereich und die Kapazitäten im ein- bis zweistelligen pF-Bereich.

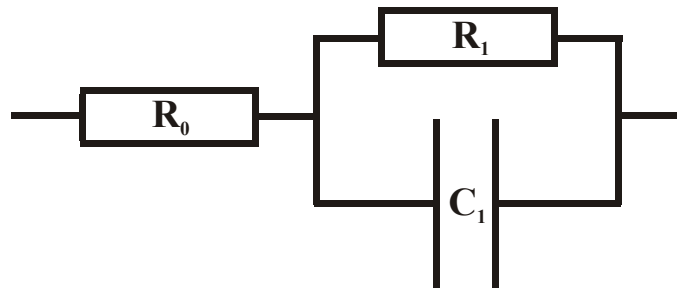


Abbildung 5-6: Ersatzschaltbild für die WO₃-Sensoren

5.3.2 Sensitivität

Um Aussagen über die Empfindlichkeit der WO₃-Sensoren auf NO₂, NO und CO machen zu können, wurde die Sensitivität S in Abhängigkeit der jeweiligen Gaskonzentration aufgetragen.

$$S = \frac{R_{Gas}}{R_{SL}} \quad (5.1)$$

Hierbei ist R_{Gas} der Widerstand bei Angebot des jeweiligen Gases und R_{SL} der Grundwiderstand des Sensors in synthetischer Luft. Die Widerstände sind als Gleichstromwiderstände zu verstehen und stammen aus den Impedanzmessungen.

5.3.3 Impedanzmessungen unter NO₂-Angebot

Die WO₃-Sensoren zeigen bei allen angebotenen NO₂-Konzentrationen zwischen 50 ppm und 600 ppm und Betriebstemperaturen von 400 °C und 500 °C Halbkreise im Nyquist-Plot. Diese sind charakteristisch für eine RC-Schaltung und beschreiben im Ersatzschaltbild den Sensor. Dabei vergrößern sich die Radien der Halbkreise mit wachsender NO₂-Konzentration. Dies entspricht einem Anstieg der Realteile der Impedanzen und somit einer Widerstandserhöhung, die bei niedrigen Konzentrationen stark ausgeprägt ist. Mit zunehmender Konzentration wird diese Widerstandserhöhung kleiner und deutet somit auf eine Sättigung hin.

Exemplarisch sind die Nyquist-Plots für den Dünnschicht-Sensor S1 und den Dickschicht-Sensor S5 bei Betriebstemperaturen von 400 °C sowie 500 °C in Abbildung 5-7, Abbildung 5-8, Abbildung 5-9 und Abbildung 5-10 dargestellt.

Dass der Beginn der Halbkreise nicht genau im Ursprung liegt, sondern leicht in Richtung höherer Realteile verschoben ist, deutet auf einen bei hohen Frequenzen auftretenden Widerstand ohne parallelgeschaltete Kapazität hin. In den Abbildungen ist dies aufgrund der sehr kleinen Verschiebung gegenüber der Größe der Halbkreise nur schwach erkennbar. Auch wird bei allen Sensoren ein Abflachen der Halbkreise beobachtet, was in der Literatur [Mac 87] mit „depressed arcs“ bezeichnet wird. Dieses Abflachen kann mit mehreren in Reihe geschalteten RC-Gliedern erklärt werden, die eine vergleichbare Zeitkonstante besitzen (s. Kapitel 4.2.3, Abbildung 4-3).

Weiterhin werden induktive Anteile bei hohen Frequenzen gemessen. Diese entstehen vermutlich durch den verwendeten Messadapter.

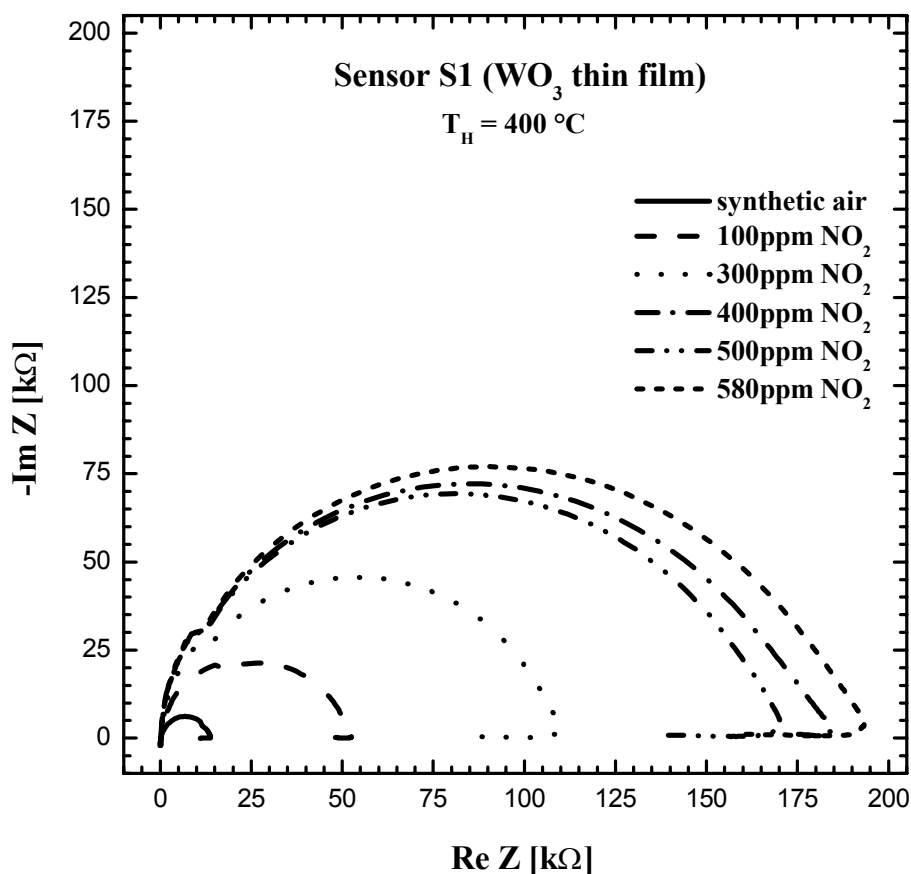


Abbildung 5-7: Impedanzspektrum des WO₃-Dünnschicht-Sensors S1 mit einer Betriebstemperatur von 400 °C unter NO₂-Angebot

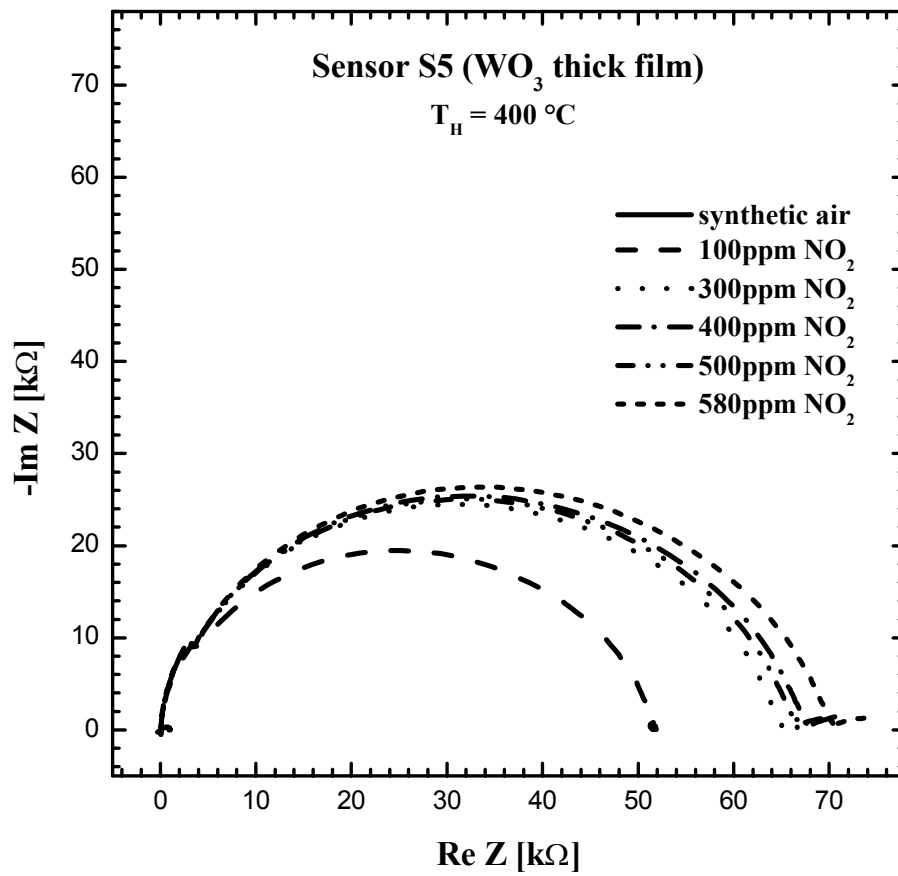


Abbildung 5-8: Impedanzspektrum des WO_3 -Dickschicht-Sensors S5 mit einer Betriebstemperatur von $400 \text{ }^\circ\text{C}$ unter NO_2 -Angebot

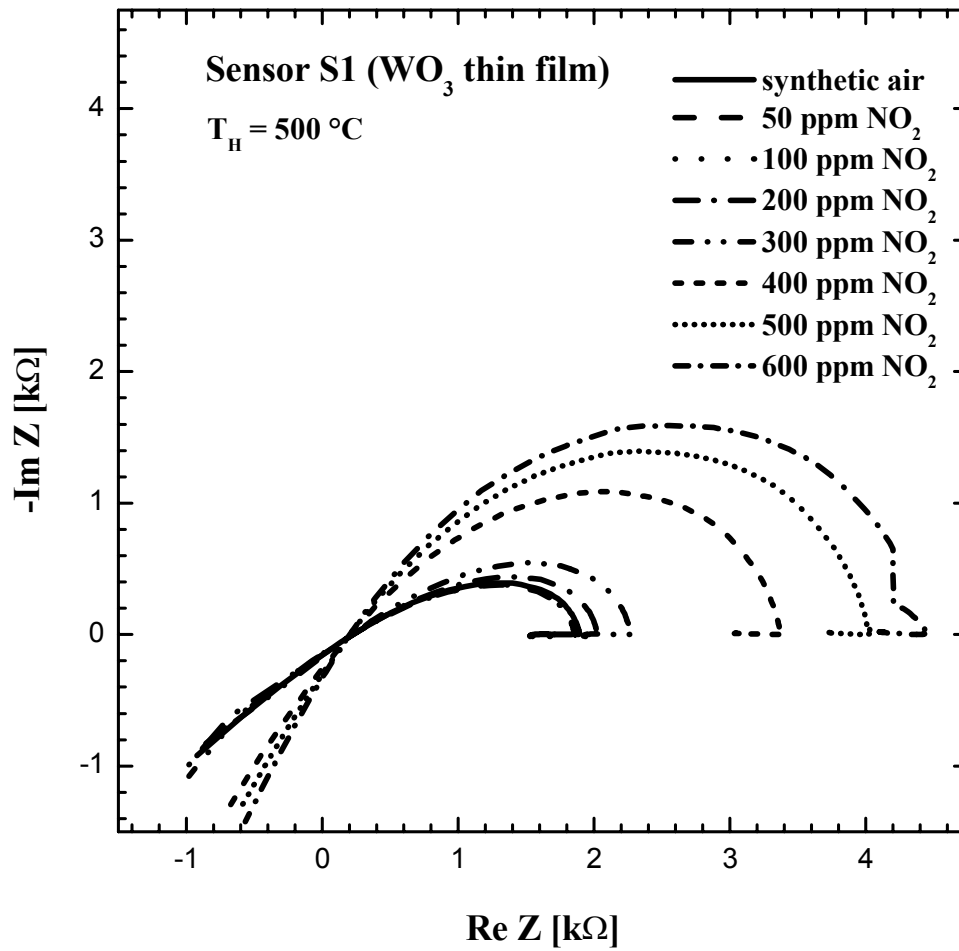


Abbildung 5-9: Impedanzspektrum des WO₃-Dünnschicht-Sensors S1 mit einer Betriebstemperatur von 500 °C unter NO₂-Angebot

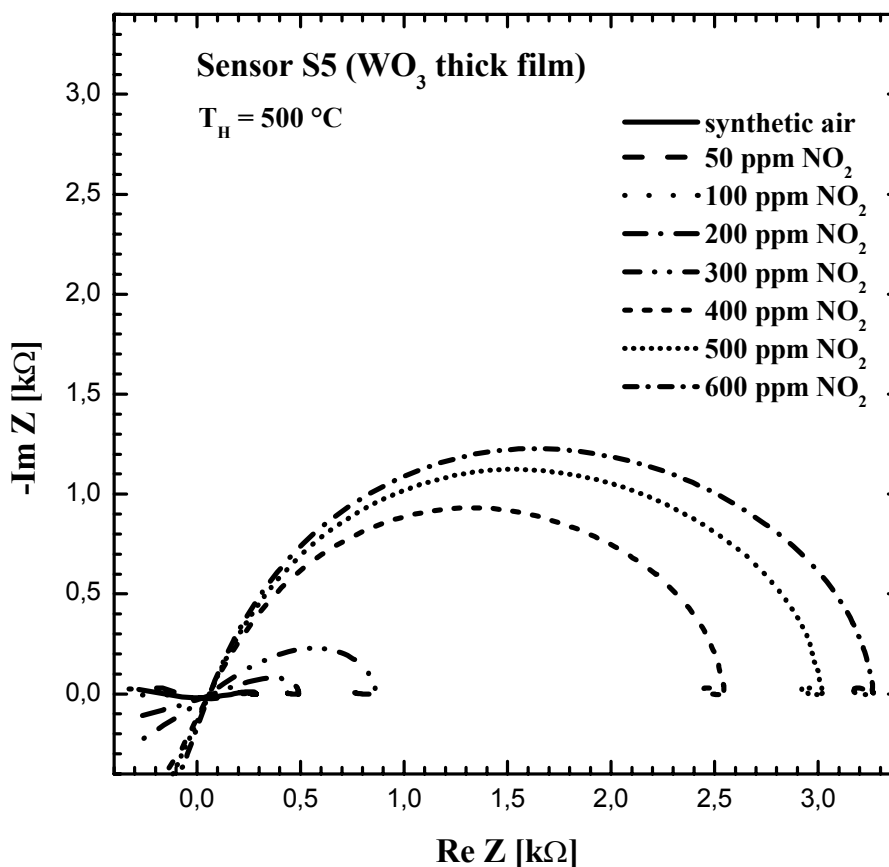


Abbildung 5-10: Impedanzspektrum des WO₃-Dickschicht-Sensors S5 mit einer Betriebstemperatur von 500 °C unter NO₂-Angebot

Tabelle 11 bis Tabelle 14 zeigen die für die Sensoren ermittelten Vorwiderstände R_0 und die Widerstände R_1 sowie die Kapazitäten C_1 des RC-Gliedes unter NO₂-Angebot bei Betriebstemperaturen von 400 °C und 500 °C.

Der Widerstand R_0 ist für alle Sensoren bei einer Temperatur von 400 °C unabhängig von der angebotenen NO₂-Konzentration nahezu konstant. Bei einer Temperatur von 500 °C ist für die Sensoren S1, S3 und S5 mit steigender NO₂-Konzentration eine leichte Verringerung und für Sensor S7 eine leichte Vergrößerung von R_0 zu beobachten.

Der Widerstand R_1 aller Sensoren steigt bei beiden Betriebstemperaturen proportional zur NO₂-Konzentration an und geht bei hohen Konzentrationen in ein Sättigungsverhalten über.

Die Kapazität C_1 der beiden Dünnschicht-Sensoren ist bei 400 °C bei allen Gasangeboten nahezu konstant und somit unabhängig von der NO_2 -Konzentration. Bei gleicher Temperatur zeigen die beiden Dickschicht-Sensoren hingegen nur bei dem Wechsel zwischen synthetischer Luft und NO_2 -Gasangebot eine Kapazitätsabnahme und bei Variation der NO_2 -Konzentration eine nahezu konstante und somit konzentrationsunabhängige Kapazität. Bei 500 °C nimmt die Kapazität C_1 mit steigender NO_2 -Konzentration bei allen Sensoren ab. Allerdings ist diese Abnahme bei den Dickschichten stärker ausgeprägt.

NO_2 -Konz. [ppm]	R_0 [Ω]	R_1 [k Ω]	C_1 [pF]
<i>1. Meßreihe</i>			
600	-	-	-
580 ^b	226	130,2	5,2
580 ^a	225	194,2	5,1
500	218	170,1	5,3
400	221	184,3	4,9
300	227	109,9	5,4
200	-	-	-
100	228	52,3	4,9
50	-	-	-
synth. Luft	224	14,1	4,7
<i>2. Meßreihe</i>			
500	225	174,4	5,2
300	224	148,2	5,1
200	226	112,1	4,8
100	223	19,0	4,5

NO_2 -Konz. [ppm]	R_0 [Ω]	R_1 [k Ω]	C_1 [pF]
600	201	4,4	7,0
580 ^b	-	-	-
580 ^a	-	-	-
500	202	4,0	7,1
400	207	3,4	7,6
300	221	2,3	10,4
200	226	2,0	11,9
100	224	1,9	12,6
50	224	1,9	13,7
synth. Luft	225	1,9	12,6

Tabelle 11: WO_3 -Dünnschicht-Sensor S1 unter NO_2 -Angebot bei 400 °C (links) und 500 °C (rechts) Betriebstemperatur

NO ₂ -Konz. [ppm]	R ₀ [Ω]	R ₁ [kΩ]	C ₁ [pF]
<i>1. Meßreihe</i>			
600	-	-	-
580 ^b	223	42,7	6,0
580 ^a	227	43,7	5,8
500	227	42,2	6,0
400	229	40,9	5,7
300	224	38,2	6,1
200	-	-	-
100	222	23,0	5,6
50	-	-	-
synth. Luft	221	16,5	5,6
<i>2. Meßreihe</i>			
500	225	42,0	6,1
300	223	30,4	6,0
200	222	25,2	5,6
100	223	20,7	5,7

NO ₂ -Konz. [ppm]	R ₀ [Ω]	R ₁ [kΩ]	C ₁ [pF]
600	193	0,78	28,1
580 ^b	-	-	-
580 ^a	-	-	-
500	197	0,76	28,7
400	200	0,71	30,8
300	206	0,67	32,4
200	210	0,64	34,7
100	213	0,62	35,9
50	215	0,62	36,3
synth. Luft	221	0,60	38,3

Tabelle 12: WO₃-Dünnschicht-Sensor S3 unter NO₂-Angebot bei 400 °C (links) und 500 °C (rechts) Betriebstemperatur

NO ₂ -Konz. [ppm]	R ₀ [Ω]	R ₁ [kΩ]	C ₁ [pF]
<i>1. Meßreihe</i>			
600	-	-	-
580 ^b	61	78,3	19,1
580 ^a	65	70,4	19,6
500	69	66,7	19,0
400	69	67,8	18,7
300	65	65,0	19,5
200	-	-	-
100	66	51,8	19,0
50	-	-	-
synth. Luft	56	0,9	40,8
<i>2. Meßreihe</i>			
500	66	86,4	18,9
300	68	80,6	18,6
200	67	76,5	18,0
100	67	28,2	17,7

NO ₂ -Konz. [ppm]	R ₀ [Ω]	R ₁ [kΩ]	C ₁ [pF]
600	62	3,3	19,9
580 ^b	-	-	-
580 ^a	-	-	-
500	60	3,0	20,1
400	60	2,5	20,4
300	62	0,9	34,2
200	79	0,5	56,5
100	170	0,3	121,4
50	220	0,3	185,1
synth. Luft	175	0,3	132,0

Tabelle 13: WO₃-Dickschicht-Sensor S5 unter NO₂-Angebot bei 400 °C (links) und 500 °C (rechts) Betriebstemperatur

NO ₂ -Konz. [ppm]	R ₀ [Ω]	R ₁ [kΩ]	C ₁ [pF]
<i>1. Messreihe</i>			
600	-	-	-
580 ^b	223	441,5	6,7
580 ^a	224	504,8	6,3
500	224	392,9	6,3
400	226	399,3	6,2
300	224	340,8	6,2
200	-	-	-
100	225	259,8	6,3
50	-	-	-
synth. Luft	157	1,4	17,0
<i>2. Messreihe</i>			
500	224	467,6	6,3
300	225	425,3	6,4
200	224	402,2	6,2
100	224	139,5	5,9

NO ₂ -Konz. [ppm]	R ₀ [Ω]	R ₁ [kΩ]	C ₁ [pF]
600	208	18,1	6,0
580 ^b	-	-	-
580 ^a	-	-	-
500	208	17,5	6,2
400	205	15,5	5,9
300	194	6,1	7,1
200	185	3,1	9,1
100	173	1,1	19,9
50	176	1,0	21,9
synth. Luft	170	1,0	21,9

Tabelle 14: WO₃-Dickschicht-Sensor S7 unter NO₂-Angebot bei 400 °C (links) und 500 °C (rechts) Betriebstemperatur

5.3.3.1 Sensitivität bei NO₂-Angebot

Bei 400 °C (Abbildung 5-11) zeigen beide Dünnschicht-Sensoren eine mit steigender NO₂-Konzentration zunehmende Sensitivität. Ab einer Konzentration von ca. 400 ppm nimmt der Anstieg ab und geht in eine Sättigung über. In diesem Konzentrationsbereich beträgt die Sensitivität für Sensor S1 ca. 14 und für Sensor S3 ca. 2,5.

Bei der gleichen Temperatur zeigen auch die Dickschicht-Sensoren eine mit steigender NO₂-Konzentration zunehmende Sensitivität, die aber schon ab einer Konzentration von ca. 100 ppm für beide Sensoren (S5 und S7) ein Sättigungsverhalten zeigt. Oberhalb dieser Konzentration liegt die Sensitivität für Sensor S5 bei ca. 70 und für Sensor S7 bei ca. 280. Die Dickschicht-Sensoren sind somit bei einer Betriebstemperatur von 400 °C etwa eine Größenordnung empfindlicher auf NO₂ als die Dünnschicht-Sensoren.

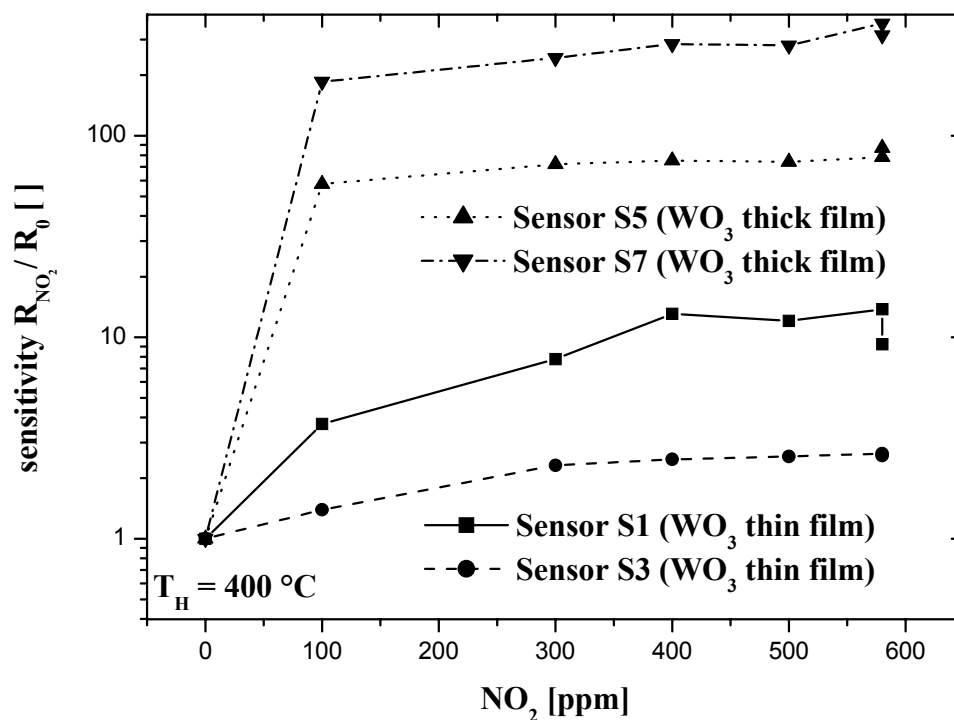


Abbildung 5-11: Sensitivität der WO₃-Sensoren unter NO₂-Angebot mit 400 °C Betriebstemperatur

Bei 500 °C (Abbildung 5-12) unterscheidet sich der Sensitivitätsverlauf der WO₃-Sensoren von dem bei 400 °C Betriebstemperatur. Unterhalb von 100 ppm NO₂ sind die Sensoren unabhängig von ihrer Schichtdicke kaum Sensitivität gegenüber NO₂. Bei Konzentrationen oberhalb von 100 ppm steigt die Sensitivität der Dickschicht-Sensoren mit steigender Konzentration stark an und geht ab ca. 400 ppm in eine Sättigung über. Die NO₂-Sensitivität der Dünnschicht-Sensoren hingegen ist auch oberhalb von 100 ppm nur gering und zeigt ab ca. 400 ppm auch ein Sättigungsverhalten.

Für die Dünnschicht-Sensoren beträgt die Sensitivität im Sättigungsbereich (oberhalb von 400 ppm) ca. 2,3 für Sensor S1 und ca. 1,3 für Sensor S3. Im gleichen Konzentrationsbereich liegt die Sensitivität des Dickschicht-Sensors S5 bei ca. 11 und von Sensor S7 bei ca. 18. Wie auch bei einer Betriebstemperatur von 400 °C ist bei 500 °C die NO₂-Sensitivität der Dickschicht-Sensoren etwa eine Größenordnung höher als die der Dünnschicht-Sensoren.

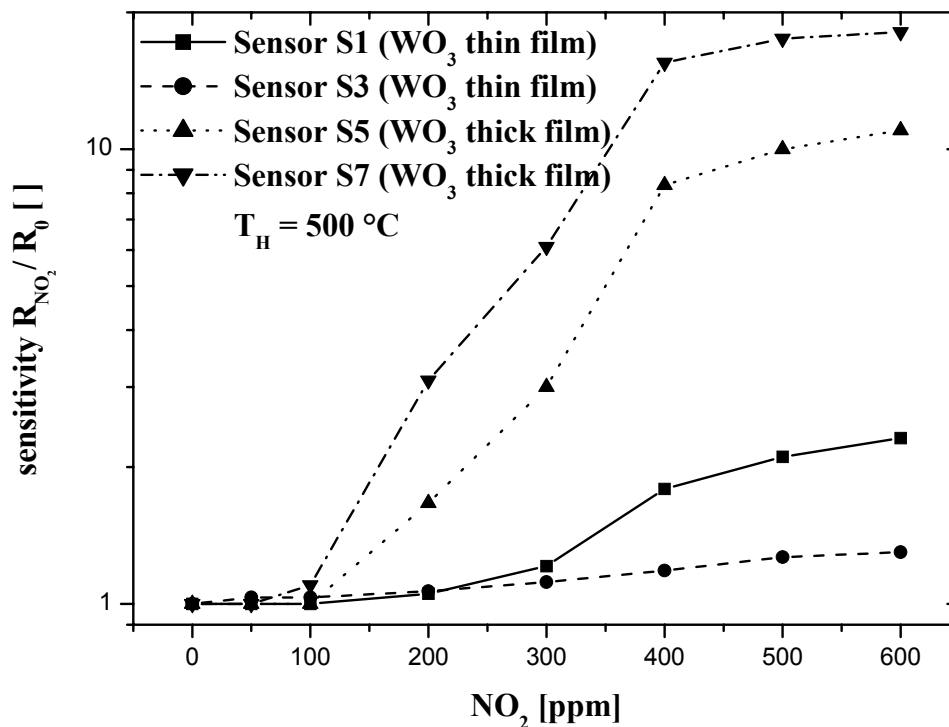


Abbildung 5-12: Sensitivität der WO₃-Sensoren unter NO₂-Angebot mit 500 °C Betriebstemperatur

Die Messungen zeigen, dass unabhängig von der Betriebstemperatur die siebgedruckten WO₃-Dickschicht-Sensoren gegenüber den gesputterten WO₃-Dünnschicht-Sensoren empfindlicher auf NO₂ sind.

Auch ist die NO₂-Sensitivität der Sensoren unabhängig von ihrem Schichttyp bei 400 °C ca. eine Größenordnung höher als bei 500 °C.

5.3.4 Impedanzmessungen unter NO-Angebot

Bei allen NO-Konzentrationen zwischen 500 ppm und 1.500 ppm zeigen die WO₃-Sensoren mit einer Betriebstemperatur von 300 °C leicht abgeflachte Halbkreise im Nyquist-Plot. Das Abflachen der Halbkreise unter NO-Angebot ist etwa gleich stark ausgeprägt wie bei den NO₂-Messungen. Die Impedanz der Sensoren ist unter NO-Angebot größer als in

synthetischer Luft. Dies entspricht einer Widerstandserhöhung unter Angebot von NO, die sich bei hohen Konzentrationen aber ein wenig verringert.

In Abbildung 5-13 und Abbildung 5-14 ist der Nyquist-Plot exemplarisch für den WO₃-Dünnschicht-Sensors S1 und WO₃-Dickschicht-Sensors S5 mit einer Betriebstemperatur von 300 °C dargestellt.

Der Realteil des Widerstandes bei höheren Frequenzen nimmt bei NO-Angebot leicht zu.

Ebenfalls werden auch die vermutlich vom Messadapter herrührenden induktiven Anteile bei hohen Frequenzen gemessen.

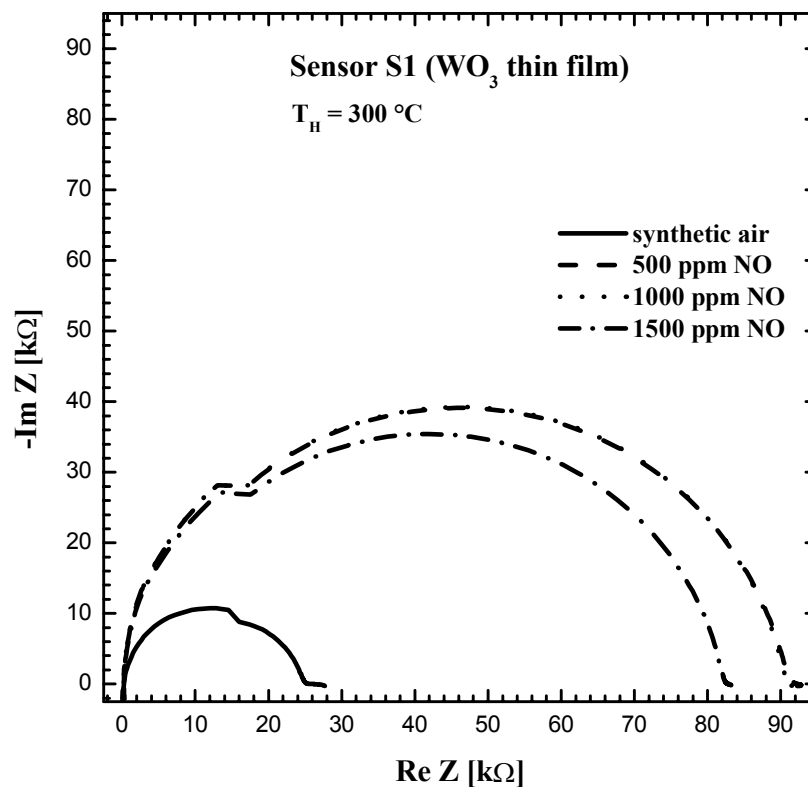


Abbildung 5-13: Impedanzspektrum des WO₃-Dünnschicht-Sensors S1 mit einer Betriebstemperatur von 300 °C unter NO-Angebot

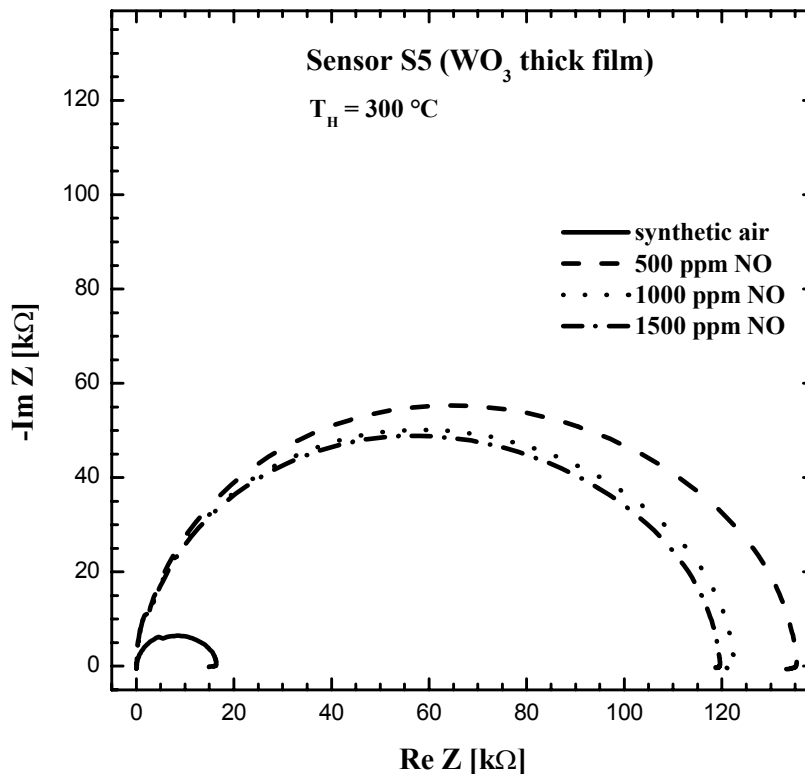


Abbildung 5-14: Impedanzspektrum des WO₃-Dickschicht-Sensors S5 mit einer Betriebstemperatur von 300 °C unter NO-Angebot

Tabelle 15 und Tabelle 16 zeigen die für die Sensoren ermittelten Widerstände R_0 und R_1 sowie die Kapazitäten C_1 unter NO-Gasangebot bei einer Betriebstemperatur von 300 °C. Der Widerstand R_0 nimmt unter NO-Angebot leicht zu und ist bei hohen Konzentrationen nahezu konstant.

Im niedrigeren und mittleren NO-Konzentrationsbereich zeigen die Sensoren einen starken Anstieg von R_1 , der sich bei höheren Konzentrationen allerdings wieder etwas verringert und in eine Sättigung übergeht. Aufgrund der geringen Widerstanderniedrigung bei hohen NO-Konzentrationen handelt es sich bei dem starken Widerstandsanstieg im niedrigen Konzentrationsbereich um den dominanteren Prozess.

Die Kapazität C_1 der Sensoren ist unabhängig von der NO-Konzentration nahezu konstant.

NO-Konz. [ppm]	R ₀ [Ω]	R ₁ [kΩ]	C ₁ [pF]
1500	244	84,5	4,6
1000	245	91,8	4,7
500	239	92,9	4,6
synth. Luft	232	25,0	4,8

NO-Konz. [ppm]	R ₀ [Ω]	R ₁ [kΩ]	C ₁ [pF]
1500	220	18,6	5,9
1000	220	19,0	5,7
500	221	20,1	5,4
synth. Luft	223	21,3	5,6

Tabelle 15: WO₃-Dünnschicht-Sensoren S1 (links) und S3 (rechts) mit 300 °C Betriebstemperatur unter NO-Angebot

NO-Konz. [ppm]	R ₀ [Ω]	R ₁ [kΩ]	C ₁ [pF]
1500	71	119,7	16,1
1000	71	122,4	15,8
500	70	135,3	15,5
synth. Luft	65	16,4	16,9

NO-Konz. [ppm]	R ₀ [Ω]	R ₁ [kΩ]	C ₁ [pF]
1500	229	325,2	5,5
1000	228	332,4	5,3
500	227	372,1	5,6
synth. Luft	224	47,3	5,8

Tabelle 16: WO₃-Dickschicht-Sensoren S5 (links) und S7 (rechts) mit 300 °C Betriebstemperatur unter NO-Angebot

5.3.4.1 Sensitivität bei NO-Angebot

Bei einer Betriebstemperatur von 300 °C ist die Sensitivität auf NO bei den betrachteten Konzentrationen nahezu konstant (s. Abbildung 5-15). Oberhalb von 500 ppm nimmt die Sensitivität der beiden Dickschicht-Sensoren S5 und S7 mit Erhöhung des NO ein wenig ab und geht in eine Sättigung über. Hierbei beträgt die Sensitivität bei 500 ppm NO für Sensor S5 ca. 8,2 und für Sensor S7 ca. 7,9.

Qualitativ zeigt die Sensitivität des Dünnschicht-Sensor S1 einen ähnlichen Verlauf wie die der beiden Dickschicht-Sensoren. Allerdings beträgt dessen Sensitivität bei 500 ppm NO nur ca. 3,7 und ist somit nur etwa halb so groß wie die der beiden Dickschicht-Sensoren.

Der Dünnschicht-Sensor S3 zeigt nahezu keine Empfindlichkeit gegenüber NO und wird aus diesem Grund nicht weiter betrachtet.

Die Messungen zeigen, dass die NO-Sensitivität der siebgedruckten Dickschicht-Sensoren etwa doppelt so stark ausgeprägt ist wie die des gesputterten Dünnschicht-Sensors bei 300 °C Betriebstemperatur.

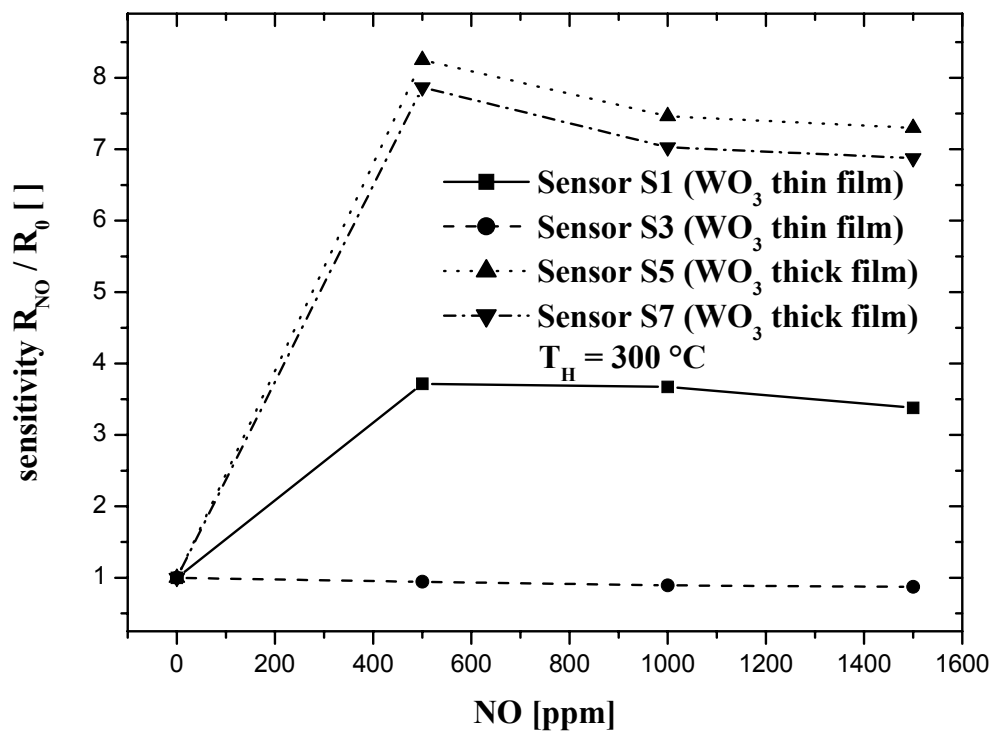


Abbildung 5-15: Sensitivität der WO₃-Sensoren unter NO-Angebot mit 300 °C Betriebstemperatur

5.3.5 Impedanzmessungen unter CO-Angebot

Unter CO-Angebot mit Konzentrationen zwischen 50 ppm und 300 ppm zeigen die WO₃-Sensoren mit Betriebstemperaturen von 300 °C oder 400 °C leicht abgeflachte Halbkreise im Nyquist-Plot. Diese sind exemplarisch für den Dünnschicht-Sensor S1 und den Dickschicht-Sensor S5 in Abbildung 5-16 und Abbildung 5-17 bei 300 °C und in Abbildung 5-18 und Abbildung 5-19 bei 400 °C Betriebstemperatur dargestellt.

Bei hohen Frequenzen zeigen die Sensoren einen nahezu konstanten Widerstand.

Weiterhin wird auch ein Auftreten von induktiven Anteilen bei hohen Frequenzen unter CO-Angebot beobachtet.

Bei Betrachtung der Realteilachse erkennt man, dass die Sensoren bei einer Temperatur von sowohl 300 °C als auch 400 °C auf CO nur eine geringe Empfindlichkeit und in Abhängigkeit der CO-Konzentration eine indifferente Widerstandsveränderungen zeigen.

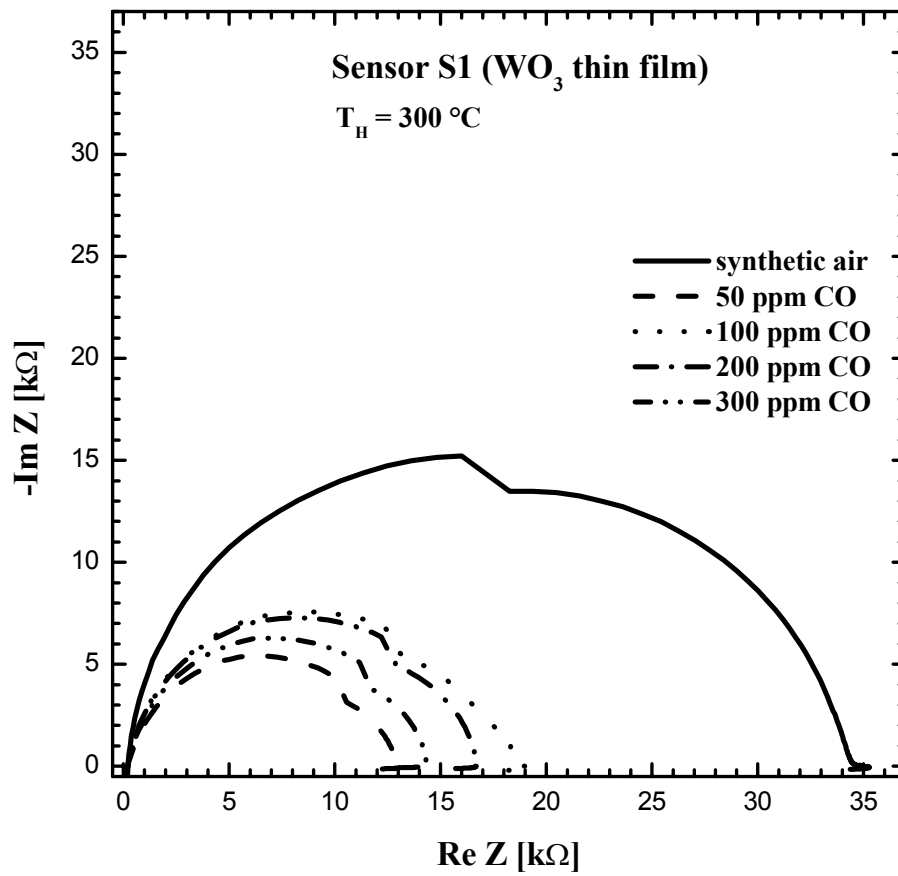


Abbildung 5-16: Impedanzspektrum des WO_3 -Dünnschicht-Sensors S1 mit einer Betriebstemperatur von $300 \text{ }^\circ\text{C}$ unter CO-Angebot

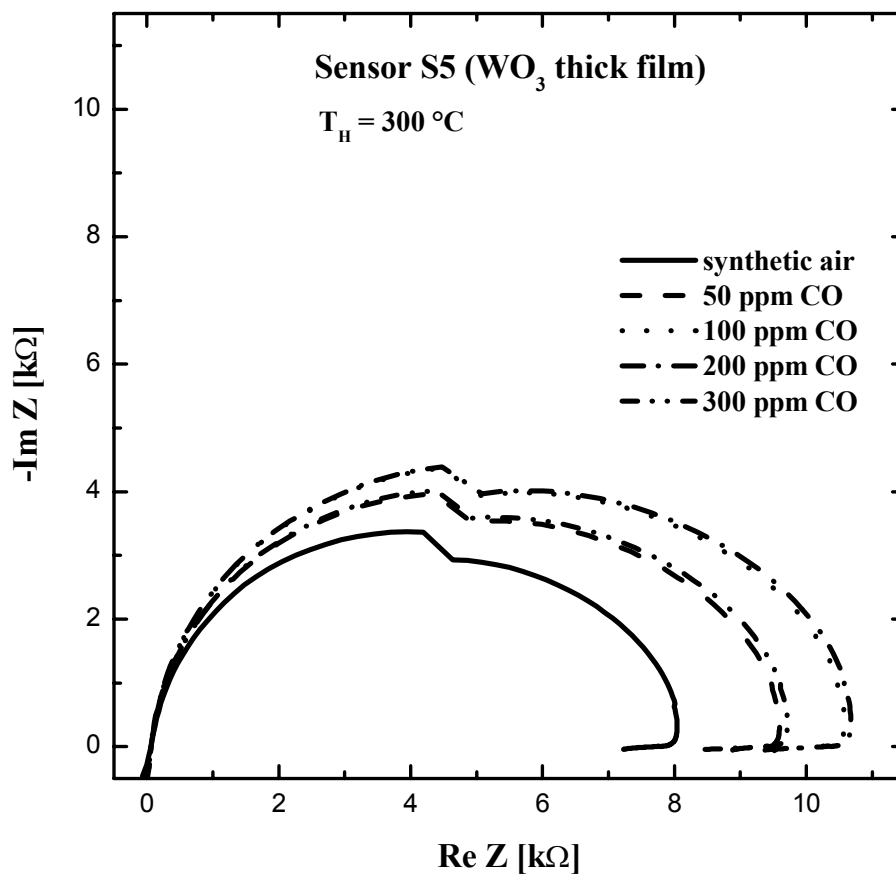


Abbildung 5-17: Impedanzspektrum des WO_3 -Dickschicht-Sensors S5 mit einer Betriebstemperatur von 300 °C unter CO-Angebot

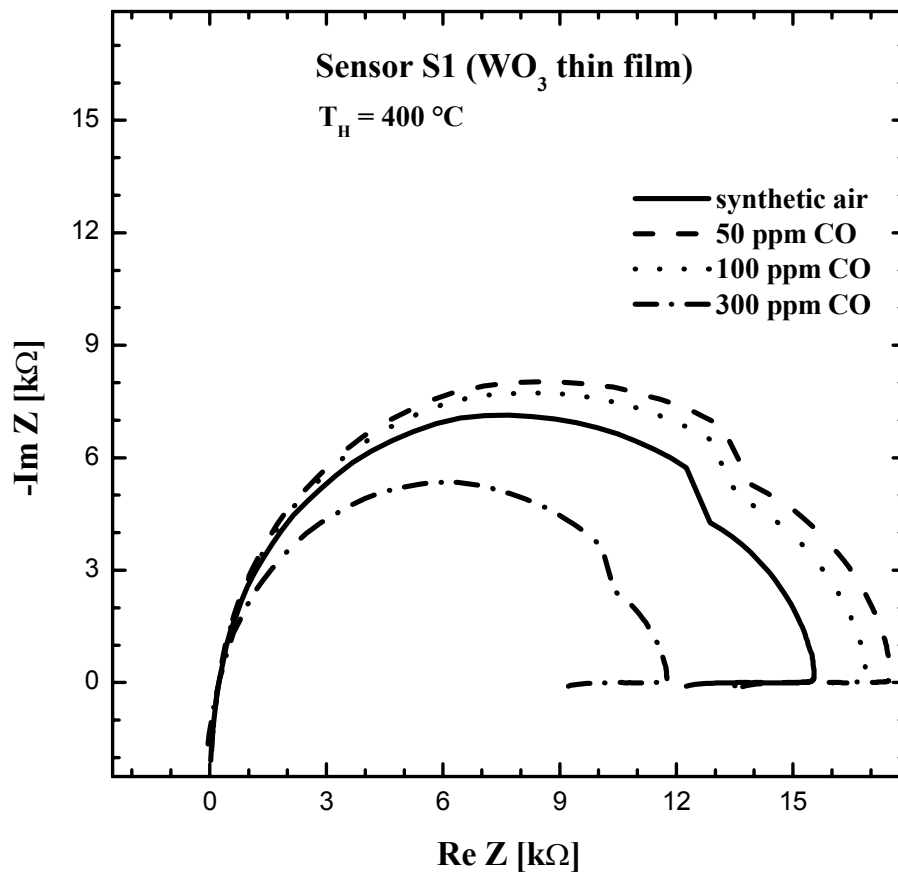


Abbildung 5-18: Impedanzspektrum des WO_3 -Dünnschicht-Sensors S1 mit einer Betriebstemperatur von $400 \text{ }^\circ\text{C}$ unter CO-Angebot

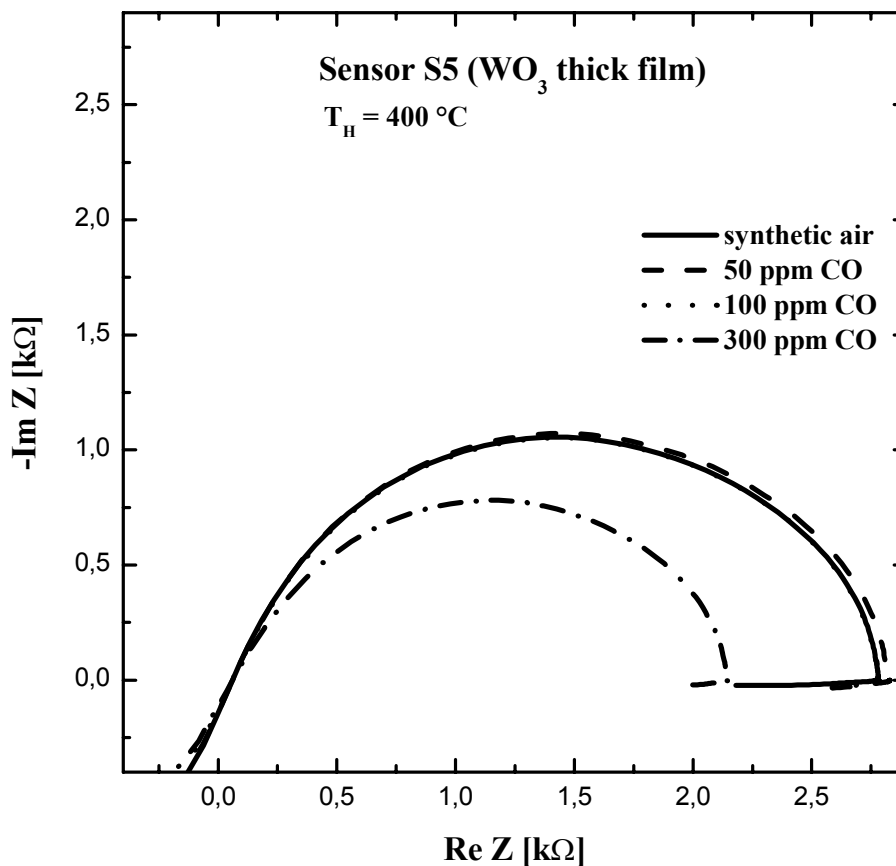


Abbildung 5-19: Impedanzspektrum des WO₃-Dickschicht-Sensors S5 mit einer Betriebstemperatur von 400 °C unter CO-Angebot

Tabelle 17 bis Tabelle 20 zeigen die ermittelten Werte der Widerstände R_0 und der Widerstände R_1 sowie der Kapazitäten C_1 unter CO-Angebot bei Betriebstemperaturen von 300 °C und 400 °C.

Unter CO-Angebot ist der Widerstand R_0 wie auch die Kapazität C_1 bei beiden Betriebstemperaturen nahezu konstant und somit unabhängig von der angebotenen Konzentration.

Die Widerstandsänderung von R_1 ist bei beiden Betriebstemperaturen gering und indifferent, woraus eine geringe CO-Empfindlichkeit der Sensoren resultiert.

CO-Konz. [ppm]	R ₀ [Ω]	R ₁ [kΩ]	C ₁ [pF]
300	227	14,3	5,0
200	224	17,4	4,7
100	223	18,9	4,9
50	221	13,0	5,1
synth. Luft	232	34,3	4,5

CO-Konz. [ppm]	R ₀ [Ω]	R ₁ [kΩ]	C ₁ [pF]
300	236	11,8	4,7
200	-	-	-
100	238	16,9	4,6
50	230	17,5	4,4
synth. Luft	239	15,5	4,6

Tabelle 17: WO₃-Dünnschicht-Sensor S1 unter CO-Angebot mit 300 °C (links) und 400 °C (rechts) Betriebstemperatur

CO-Konz. [ppm]	R ₀ [Ω]	R ₁ [kΩ]	C ₁ [pF]
300	151	2,4	11,8
200	192	7,4	6,9
100	197	8,8	6,9
50	194	8,5	6,5
synth. Luft	157	3,4	10,7

CO-Konz. [ppm]	R ₀ [Ω]	R ₁ [kΩ]	C ₁ [pF]
300	218	7,3	5,9
200	-	-	-
100	222	9,0	5,7
50	226	12,1	5,4
synth. Luft	219	7,4	6,3

Tabelle 18: WO₃-Dünnschicht-Sensor S3 unter CO-Angebot mit 300 °C (links) und 400 °C (rechts) Betriebstemperatur

CO-Konz. [ppm]	R ₀ [Ω]	R ₁ [kΩ]	C ₁ [pF]
300	63	9,7	15,8
200	66	10,7	14,3
100	64	10,6	14,4
50	66	9,6	15,9
synth. Luft	59	8,0	19,1

CO-Konz. [ppm]	R ₀ [Ω]	R ₁ [kΩ]	C ₁ [pF]
300	60	2,1	22,3
200	-	-	-
100	59	2,8	19,8
50	61	2,8	19,8
synth. Luft	61	2,8	19,8

Tabelle 19: WO₃-Dickschicht-Sensor S5 unter CO-Angebot mit 300 °C (links) und 400 °C (rechts) Betriebstemperatur

CO-Konz. [ppm]	R ₀ [Ω]	R ₁ [kΩ]	C ₁ [pF]
300	214	21,3	6,1
200	215	25,0	6,1
100	217	27,6	5,5
50	219	31,1	4,9
synth. Luft	216	27,8	5,5

CO-Konz. [ppm]	R ₀ [Ω]	R ₁ [kΩ]	C ₁ [pF]
300	196	5,5	7,2
200	-	-	-
100	206	8,8	6,3
50	205	8,6	6,5
synth. Luft	204	7,9	6,5

Tabelle 20: WO₃-Dickschicht-Sensor S7 unter CO-Angebot mit 300 °C (links) und 400 °C (rechts) Betriebstemperatur

5.3.5.1 Sensitivität bei CO-Angebot

Bei 300 °C Betriebstemperatur (Abbildung 5-20) zeigen die Sensoren S1 (Dünnschicht) und S7 (Dickschicht) im untersuchten Konzentrationsbereich beide eine leichte Widerstandsabnahme, die jedoch keinen direkten Zusammenhang mit der Konzentration erkennen lässt. Die beiden anderen Sensoren S3 (Dünnschicht) und S5 (Dickschicht) zeigen hingegen unter CO-Angebot eine leichte Widerstandserhöhung, bei der ebenfalls kein direkter Zusammenhang mit der Konzentration festgestellt wird.

Die Sensitivität des Sensors S3 beträgt im betrachteten Konzentrationsbereich maximal 2,6 und des Sensors S5 maximal 1,3. Zur besseren Vergleichbarkeit wird die Sensitivität der Sensoren S1 und S7 aufgrund der Widerstandsabnahme bei CO-Angebot als reziproker Wert der Gleichung (5.1) bestimmt. Damit beträgt die Sensitivität des Sensors S1 maximal 2,5 und des Sensors S7 maximal 1,3.

Aufgrund der geringen Sensitivität sowie dem gegenläufigen und indifferenten Widerstandsverhalten der Sensoren unter CO-Angebot ist die CO-Empfindlichkeit bei 300 °C nahezu vernachlässigbar.

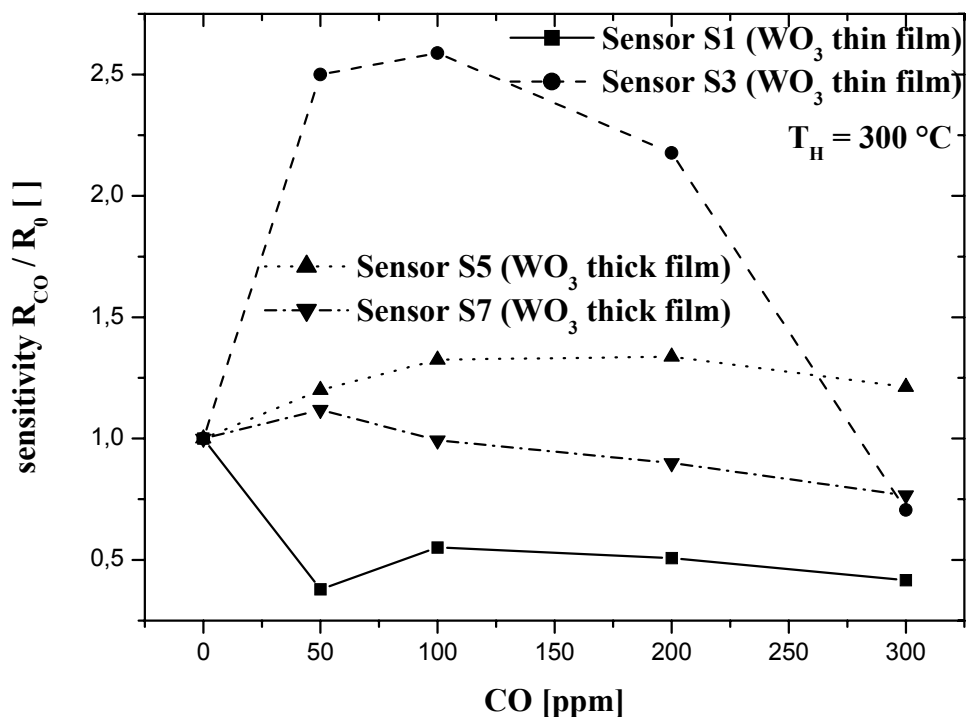


Abbildung 5-20: Sensitivität der WO₃-Sensoren unter CO-Angebot mit 300 °C Betriebstemperatur

Bei 400 °C (Abbildung 5-21) zeigen die Sensoren bis zu einer CO-Konzentration von ca. 100 ppm eine Sensitivität größer 1 und somit eine Widerstandszunahme. Bei Angebot von 300 ppm hingegen reagieren die Sensoren mit einer Widerstandsabnahme, die eine Sensitivität kleiner 1 zur Folge hat. Dabei besitzt Sensor S3 im untersuchten Konzentrationsbereich von allen Sensoren mit ca. 1,7 die größte Sensitivität. Aufgrund der geringen Sensitivität sowie dem indifferenten Widerstandsverhalten der Sensoren unter CO-Angebot resultiert auch bei 400 °C eine nahezu vernachlässigbare CO-Empfindlichkeit.

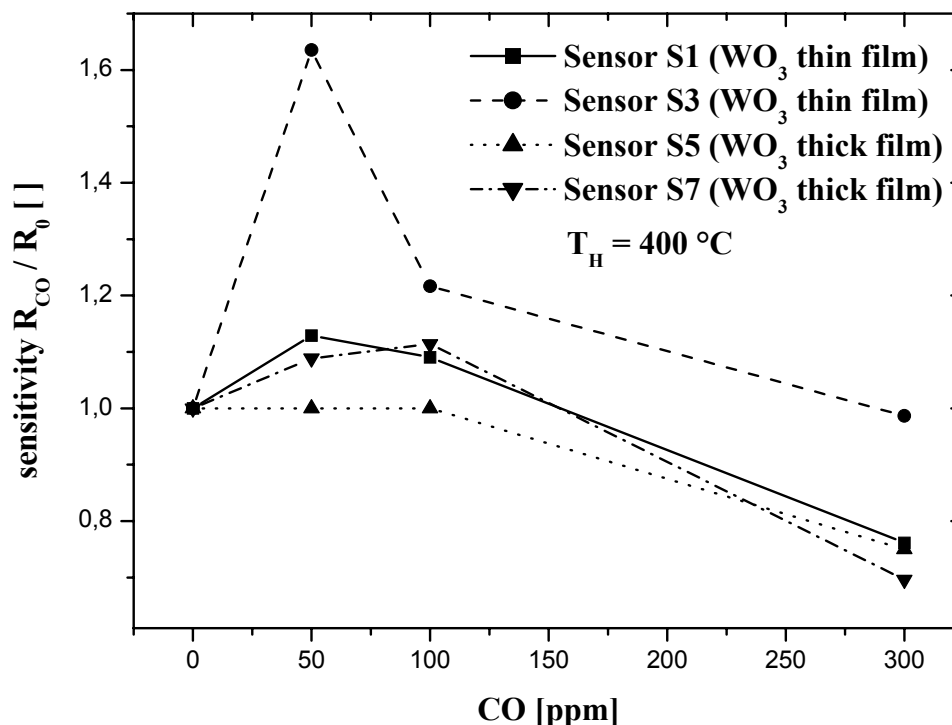


Abbildung 5-21: Sensitivität der WO₃-Sensoren unter CO-Angebot mit 400 °C Betriebstemperatur

Die Messungen zeigen, dass die WO₃-Sensoren unabhängig von ihrem Schichttyp bei einer Betriebstemperatur von sowohl 300 °C als auch 400 °C eine nahezu vernachlässigbare Empfindlichkeit und ein indifferentes Verhalten auf CO im untersuchten Konzentrationsbereich zeigen.

5.4 Gleichspannungsmessungen mit WO₃-Sensoren bei SO₂-Gasangebot

Zur Charakterisierung der WO₃-Sensoren bei Angebot eines typisch im Abgas vorkommenden und für andere Sensormaterialien typischen Vergiftungsgases (s. Kapitel 2.2.4) wurde SO₂ angeboten. Um einen Diesel-Abgasstrom zu simulieren wurde trockenes Trägergas aus 96 % Stickstoff und 4 % Sauerstoff verwendet, da Abgase von Dieselmotoren wie auch Mager-Mix-Otto-Motoren einen Sauerstoffanteil zwischen ca. 4 Vol.% und 20 Vol.% enthalten [Wal 00]. Die konstante Messspannung der Sensoren lag bei 0,1 V. Die Messungen und Datenaufnahme wurden mit der in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Gasmischanlage durchgeführt.

In Abbildung 5-22 ist die SO₂-Messung mit den beiden Sensoren S1 und S3 dargestellt, die mit einer Temperatur von 350 °C betrieben wurden. Die angebotene SO₂-Konzentration lag hierbei zwischen 50 ppm und 500 ppm.

Während dem ersten Gasangebot von 50 ppm SO₂ steigt der Widerstand zunächst stark an und nimmt daraufhin teilweise ab. Bei jedem der folgenden SO₂-Angebote mit steigender Konzentration ist dieses Widerstandsverhalten zu beobachten, wobei jedoch die Widerstandserhöhung und damit auch die Sensitivität S abnimmt. In Tabelle 21 sind diese nach Gleichung (5.1) berechneten Sensitivitäten aufgeführt.

Nach einem zweistündigen Betrieb im reinen Trägergas wurde den Sensoren ein weiteres mal 100 ppm SO₂ angeboten. Während diesem steigt der Widerstand wie bei den vorhergehenden SO₂-Angeboten stark an und nimmt anschliessend teilweise ab. Allerdings ist hierbei die Widerstandserhöhung und damit auch die Sensitivität sehr viel schwächer ausgeprägt als bei dem ersten 50 ppm SO₂-Angebot.

SO ₂ -Konz. [ppm]	50	100	200	500	50	100
Sensitivität Sensor S1	12,9	5,8	3,5	2,3	---	2,9
Sensitivität Sensor S3	16,5	8,3	4,7	3,1	---	2,5

Tabelle 21: Sensitivität der WO₃-Sensoren bei 350 °C Betriebstemperatur

Diese Empfindlichkeitsabnahme durch vorhergehende SO₂-Beaufschlagung bei 350 °C Betriebstemperatur deutet auf einen irreversiblen Prozess zwischen der WO₃-Oberfläche und dem SO₂ hin.

Aufgrund der Widerstandserhöhung zu Beginn der SO₂-Angebote findet bei 350 °C ein dominanter Oxidationsprozess an der der WO₃-Oberfläche statt, dem ein etwas schwächerer Reduktionsprozess mit einer Widerstandserniedrigung folgt.

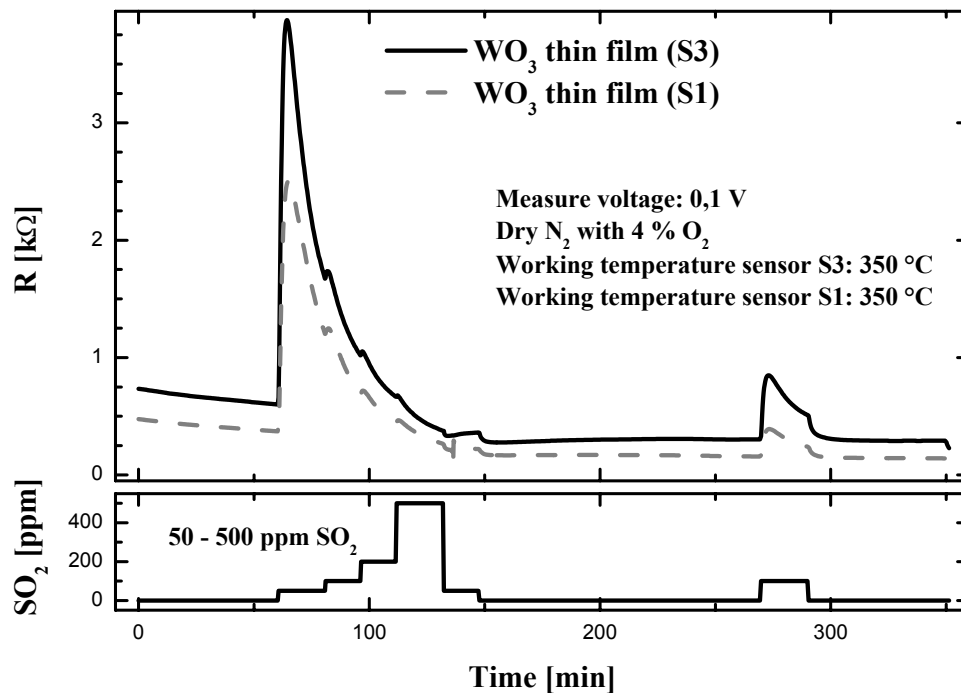


Abbildung 5-22: SO₂-Angebot bei einer Betriebstemperatur von 350 °C

Das gleiche SO₂-Gasprofil wurde den Sensoren S3 und S7 angeboten, wobei deren Betriebstemperatur jedoch auf 500 °C erhöht wurde (Abbildung 5-23).

Im Gegensatz zur Messung bei 350 °C zeigen die Sensoren eine der SO₂-Konzentration proportionale Widerstandserniedrigung. Auch wird bei Vergleich der beiden 50 ppm SO₂-Angebote keine Abnahme der Sensitivität beobachtet.

Zur besseren Vergleichbarkeit mit der Sensitivität bei 350 °C wird aufgrund der Widerstandsabnahme bei 500 °C diese für die Sensoren als reziproker Wert der Gleichung (5.1) bestimmt. Die berechneten Werte der Sensitivität sind in Tabelle 22 dargestellt.

SO ₂ -Konz. [ppm]	50	100	200	500	50
Sensitivität Sensor S3	1,08	1,12	1,22	1,47	1,07
Sensitivität Sensor S7	1,14	1,23	1,38	1,65	1,16

Tabelle 22: Sensitivität der WO₃-Sensoren bei 500 °C Betriebstemperatur

Bei 500 °C liegt somit eine reproduzierbare und sehr geringe Empfindlichkeit vor. Diese wird auf einen vollständig reversiblen Reduktions-Prozess zwischen SO₂ und der WO₃-Oberfläche zurückgeführt.

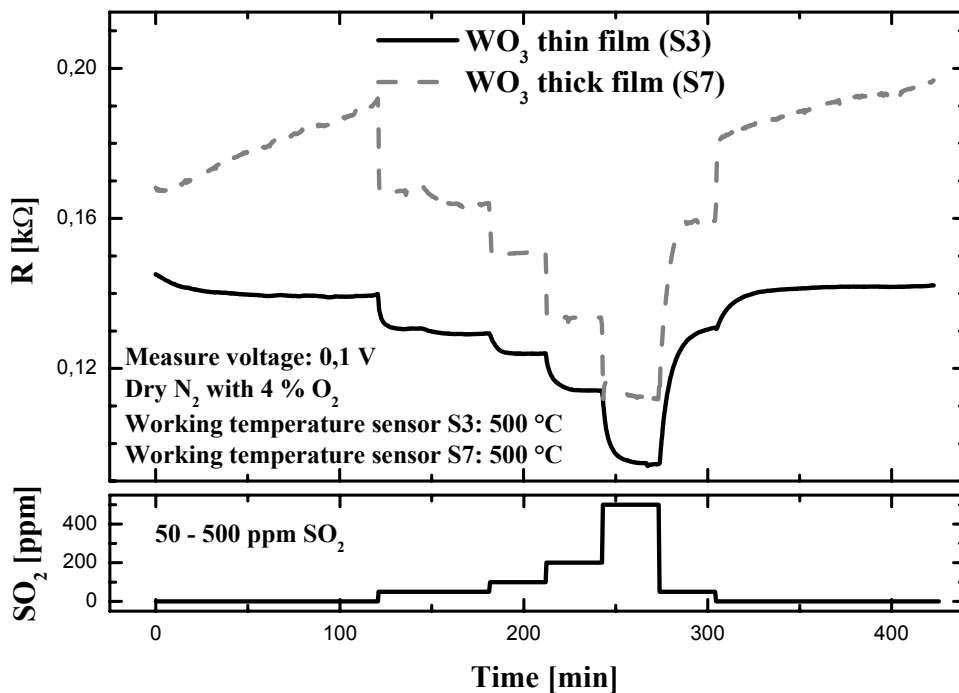


Abbildung 5-23: SO₂-Angebot bei einer Betriebstemperatur von 500 °C

5.5 XPS-Messungen an WO₃-Dünnschichten

Zur Untersuchung möglicher Schichtveränderungen von WO₃-Schichten während eines Betriebs wurden an zwei WO₃-Dünnschichten (Probe 1 und 2) XPS- und XRD-Messungen durchgeführt. Beide Proben wurden auf gleiche Weise präpariert (s. Kapitel 4.1.2) und Probe 2 unterscheidet sich von Probe 1 in einer künstlichen Alterung. Die Alterung (simulierter Sensorbetrieb) bestand aus einer zusätzlichen 50-stündigen Temperung bei 500 °C in synthetischer Luft.

5.5.1 Übersichtsprofile

In Abbildung 5-24, Abbildung 5-25, Abbildung 5-26 und Abbildung 5-27 ist jeweils ein XPS-Übersichtsprofil und ein Übersichtstiefenprofil der beiden WO₃-Dünnschicht-Proben dargestellt. Der betrachtete Bindungsenergiebereich liegt zwischen 0 eV und 1.100 eV. Die Übersichtsprofile wurden hierbei in einer Schichttiefe von ca. 20 nm bis 30 nm aufgenommen.

Die Proben 1 und 2 zeigen keine Unterschiede in den vorkommenden Elementen. Sie bestehen aus den Elementen Wolfram (W), Sauerstoff (O), Platin (Pt) und Kohlenstoff (C) (s. Abbildung 5-24 und Abbildung 5-26).

Die Tiefenprofile (Abbildung 5-25 und Abbildung 5-27) zeigen bei den gefundenen Elementen W, O, Pt und C eine quantitative Veränderung dieser in den verschiedenen Schichttiefen. Um genauere Informationen zu erhalten wurden XPS-Messungen mit höherer Auflösung bei den betreffenden Bindungsenergien der Elemente durchgeführt.

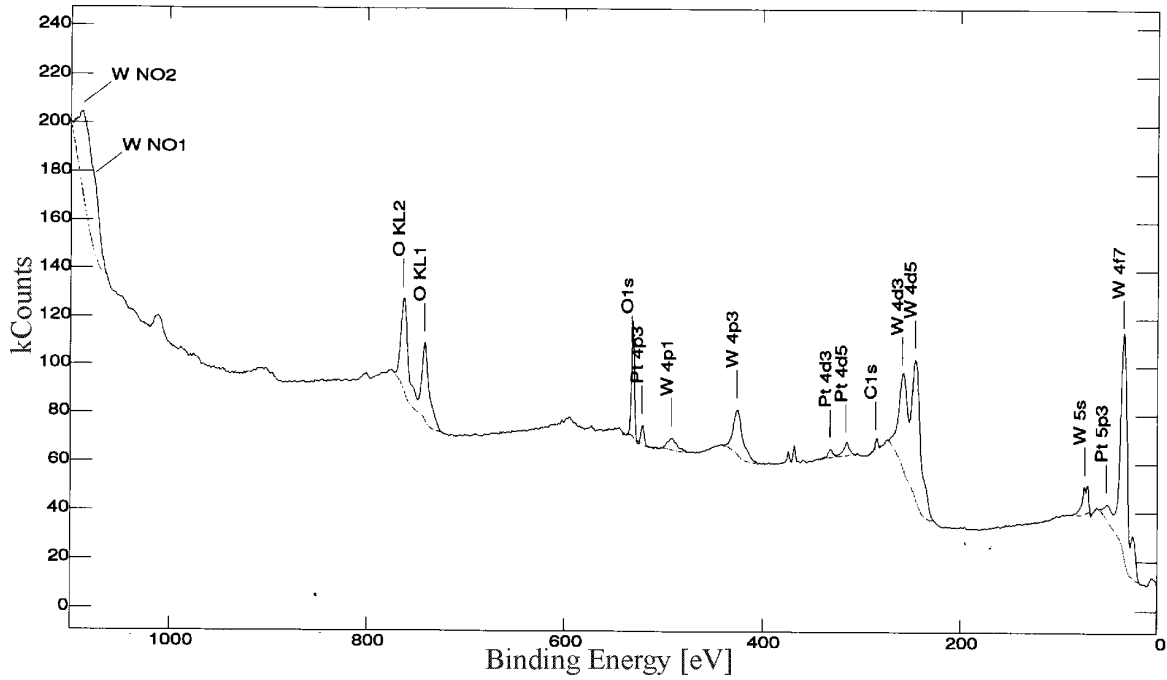


Abbildung 5-24: Übersichtprofil der WO₃-Dünnschicht Probe 1 in einer Schichttiefe von 20 nm – 30 nm

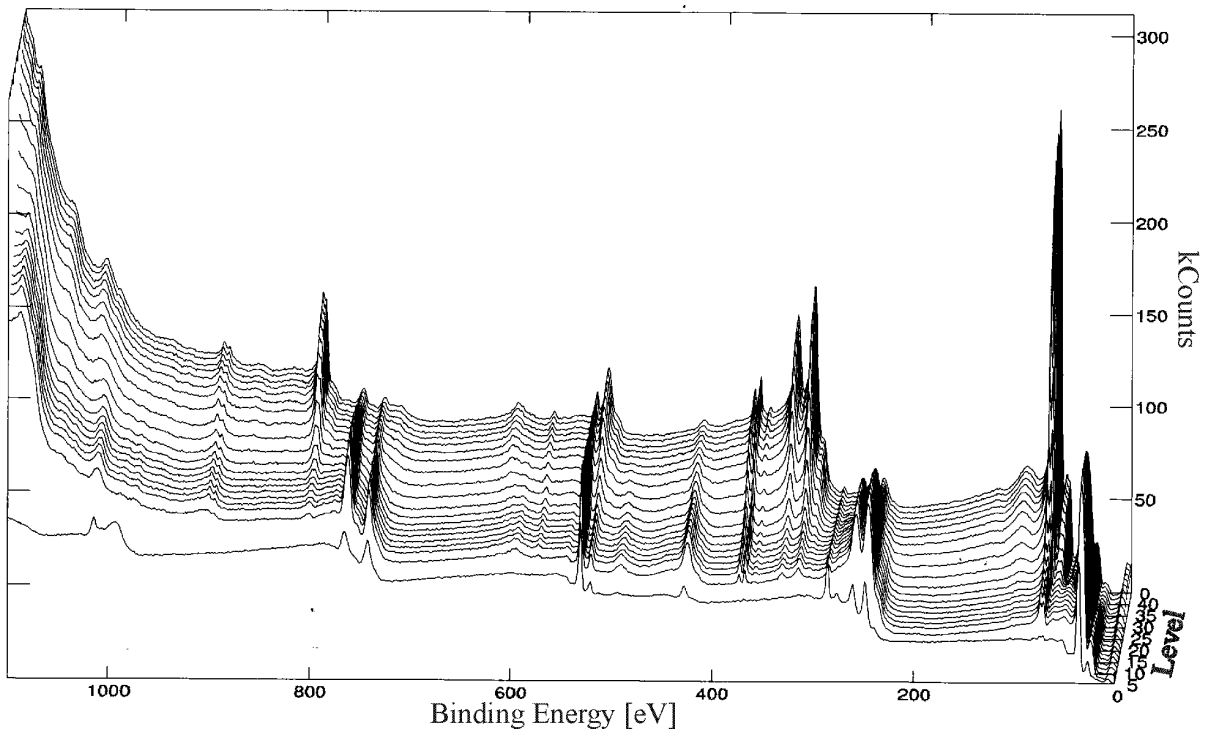


Abbildung 5-25: Übersichtstiefenprofil der WO₃-Dünnschicht Probe 1

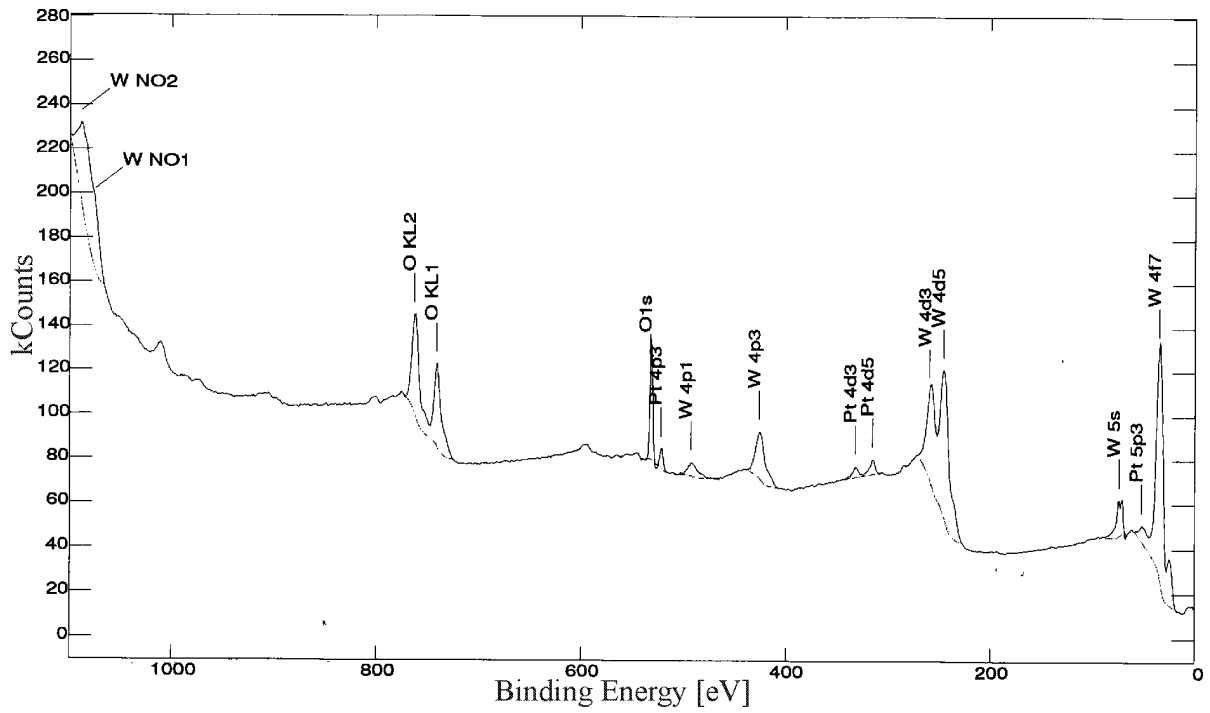


Abbildung 5-26: Übersichtprofil der WO₃-Dünnschicht Probe 2 in einer Schichttiefe von 20 nm – 30 nm

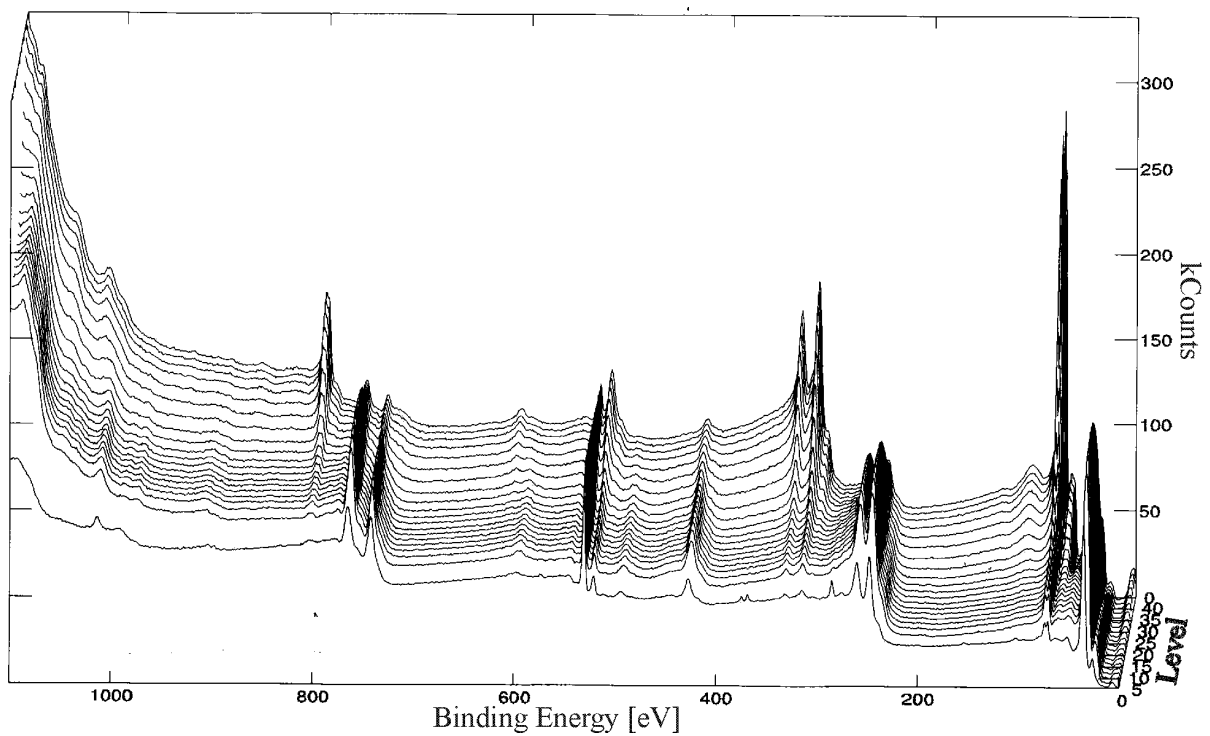


Abbildung 5-27: Übersichtstiefenprofil der WO₃-Dünnschicht Probe 2

5.5.2 Platin-Tiefenprofile (Pt4f)

Da eine mögliche Interdiffusion von Platin in die WO_3 -Schicht während des Sensorbetriebes die Sensoreigenschaften verändern würde, wurde das Tiefenprofil des Pt4f-Niveaus der beiden Proben aufgenommen. In Abbildung 5-28 ist dieses für Probe 1 und in Abbildung 5-29 für Probe 2 dargestellt.

Die gemessenen Bindungsenergien beider Proben in verschiedenen Schichttiefen sind in Tabelle 23 aufgeführt. Der in Klammern eingefasste Wert hinter der gemessenen Energie ist die auf den Literaturwert bezogene Verschiebung („chemical shift“), wobei der Literaturwert in der letzten Zeile der Tabelle aufgeführt ist. Das Vorzeichen der Energieverschiebung hat bei Verschiebung in Richtung höherer Bindungsenergie ein positives Vorzeichen und bei Verschiebung in Richtung niedriger Bindungsenergie ein negatives Vorzeichen.

Die Pt4f-Niveaus der beiden Proben liegen mit geringen Verschiebungen in Übereinstimmung mit dem Literaturwert für metallisches Platin.

Zur Erstellung eines Tiefenverlaufs wurde die jeweils oberste Schicht abgesputtert. Dabei wurde pro Sputterlevel zwischen 10 nm bis 15 nm Schicht abgetragen.

Die Tiefenverläufe beider Proben zeigen einen konstanten sehr geringen Platinanteil an der Oberfläche, der bis zu einer Schichttiefe von ca. 100 nm bis 150 nm kaum zunimmt. In Schichttiefen größer 100 nm bis 150 nm wächst dieser dann aber sehr stark an. Dieser Anstieg kann mit dem Vorliegen der Platinelektroden in dieser Tiefe erklärt werden.

Das Auftreten des Platins in geringeren Schichttiefen als 100 nm bis 150 nm ist wahrscheinlich auf eine Verwaschung des Sputterabtrages zurückzuführen. Dies ist folgendermaßen zu verstehen: Durch die auf dem Substrat aufgebrachten Elektroden liegt keine glatte Oberfläche vor, auf der die WO_3 -Dünnschicht aufgebracht ist. Dadurch wird beim Absputtern der jeweils obersten Schicht an den Kanten der Elektroden, an denen die WO_3 -Schichtdicke sehr gering ist, etwas Platin mit abgetragen.

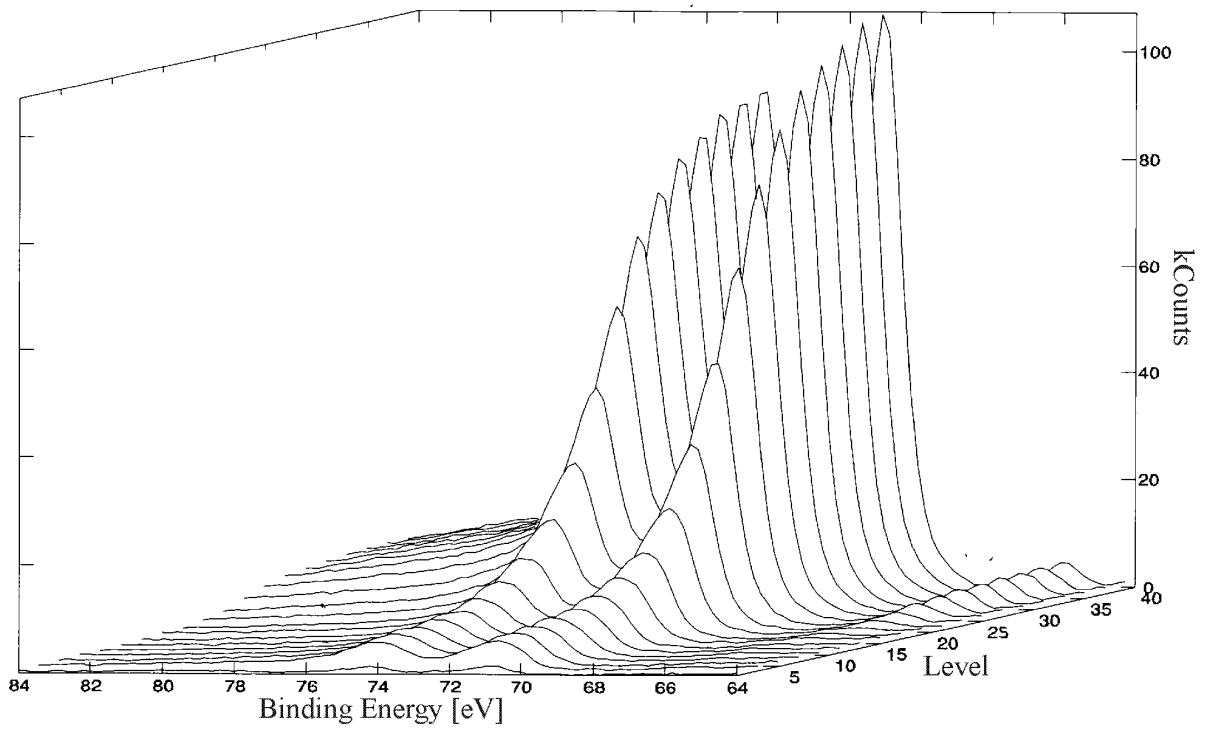


Abbildung 5-28: Tiefenprofil des Pt4f-Niveaus der WO₃-Dünnschicht Probe 1

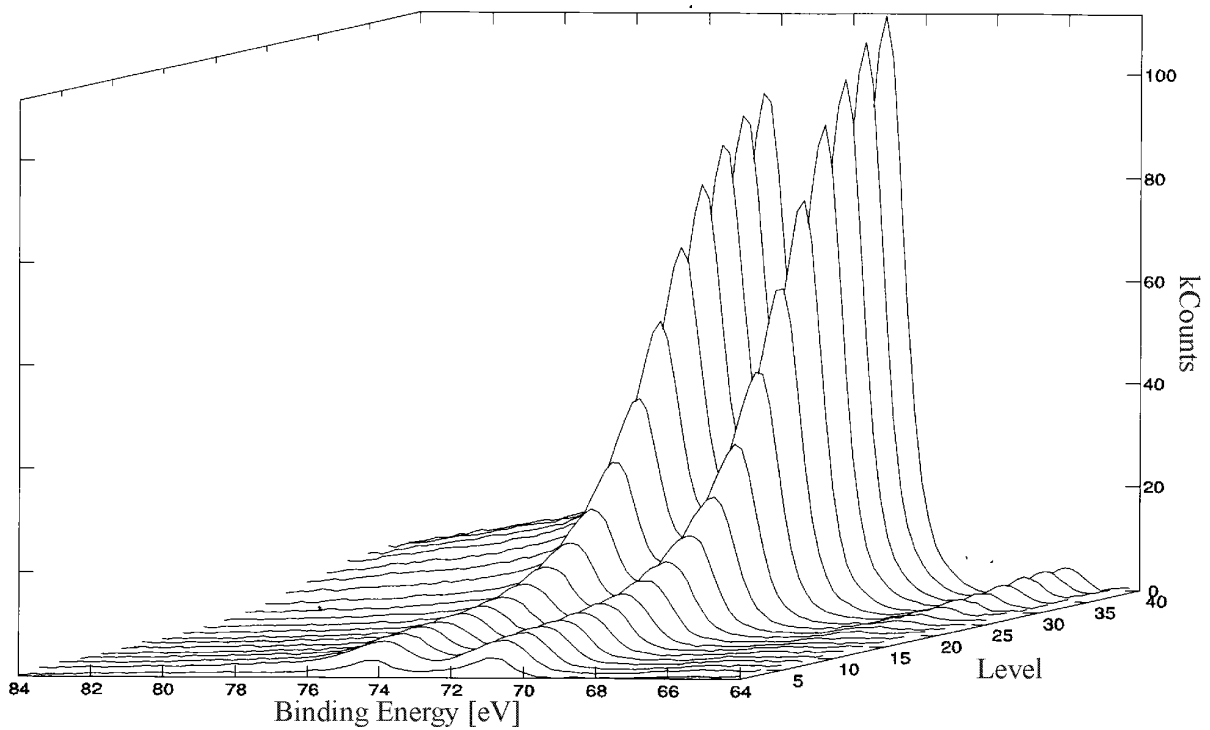


Abbildung 5-29: Tiefenprofil des Pt4f-Niveaus der WO₃-Dünnschicht Probe 2

	Pt4f-Bindungsenergie in 10 nm – 15 nm Schichttiefe und Verschiebung gegenüber Literaturwert	Pt4f-Bindungsenergie in 290 nm – 435 nm Schichttiefe und Verschiebung gegenüber Literaturwert
Probe 1	Pt 4f _{5/2} : 74,60 eV (+0,07 eV) Pt 4f _{7/2} : 71,20 eV (±0,00 eV)	Pt 4f _{5/2} : 74,20 eV (–0,33 eV) Pt 4f _{7/2} : 71,00 eV (–0,20 eV)
Probe 2	Pt 4f _{5/2} : 75,00 eV (+0,47 eV) Pt 4f _{7/2} : 71,00 eV (–0,20 eV)	Pt 4f _{5/2} : 74,40 eV (–0,13 eV) Pt 4f _{7/2} : 71,00 eV (–0,20 eV)
Literaturwert [Mou 92]	Pt 4f _{7/2} : 71,2 eV $\Delta(\text{Pt } 4f_{5/2} - \text{Pt } 4f_{7/2}) = 3,33 \text{ eV}$	

Tabelle 23: gemessene Peaklagen des Platins und Literaturwert

Bei Vergleich der Platin-Tiefenprofilanalysen der beiden WO₃-Dünnschichten wird kein signifikanter Unterschied erkennbar. Aus diesem Grund kann eine Diffusion des Platins während des simulierten Sensorbetriebs nahezu ausgeschlossen werden.

Allerdings kann eine Platin-Diffusion in die WO₃-Dünnschicht z.B. während der Präparation oder Temperung nicht vollständig ausgeschlossen werden, da dieses in allen Schichttiefen existiert. Die hierfür verwendete Erklärung der unebenen Oberfläche der Proben und der damit verbundenen ungleichmäßigen Schichtabtragung ist nur eine mögliche Interpretation.

5.5.3 Sauerstoff-Tiefenprofile (O1s)

In Abbildung 5-30 und Abbildung 5-31 sind die Sauerstoff-Tiefenprofile des O1s-Niveaus der beiden Proben dargestellt. Die gemessenen Bindungsenergien und deren Abweichung vom Literaturwert für verschiedene Schichttiefen sind in Tabelle 24 aufgeführt.

An der Oberfläche liegt die gefundene O1s-Bindungsenergie der Probe 1 mit 530,6 eV in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert für WO₃ (s. Tabelle 24, letzte Zeile). Die Bindungsenergie der Probe 2 hingegen liegt an der Oberfläche mit 530,8 eV um +0,2 eV verschoben.

Gleichzeitig fällt die bei Probe 1 stark ausgeprägte Schulter bei ca. 533 eV (Abbildung 5-30) auf, die bei Probe 2 nur noch schwach zu erkennen ist. Da nach [Mou 92] 533,2 eV der Bindungsenergie von Sauerstoff in einem Wassermolekül entspricht, kann die auftretende Schulter mit an der Oberfläche adsorbiertem Wasser interpretiert werden, welches durch den simulierten Betrieb bei Probe 2 größtenteils desorbiert ist.

Ab einer Schichttiefe von ca. 140 nm bis 210 nm ist bei beiden Proben eine langsame Abnahme des Sauerstoffanteils zu erkennen. Dies kann mit den in dieser Schichttiefe immer stärker freigesputterten Platinelektroden der Interdigitalstruktur zusammenhängen, durch deren Vorliegen die Menge des WO_3 -Schichtmaterials und somit des darin gebundenen Sauerstoffs abnimmt.

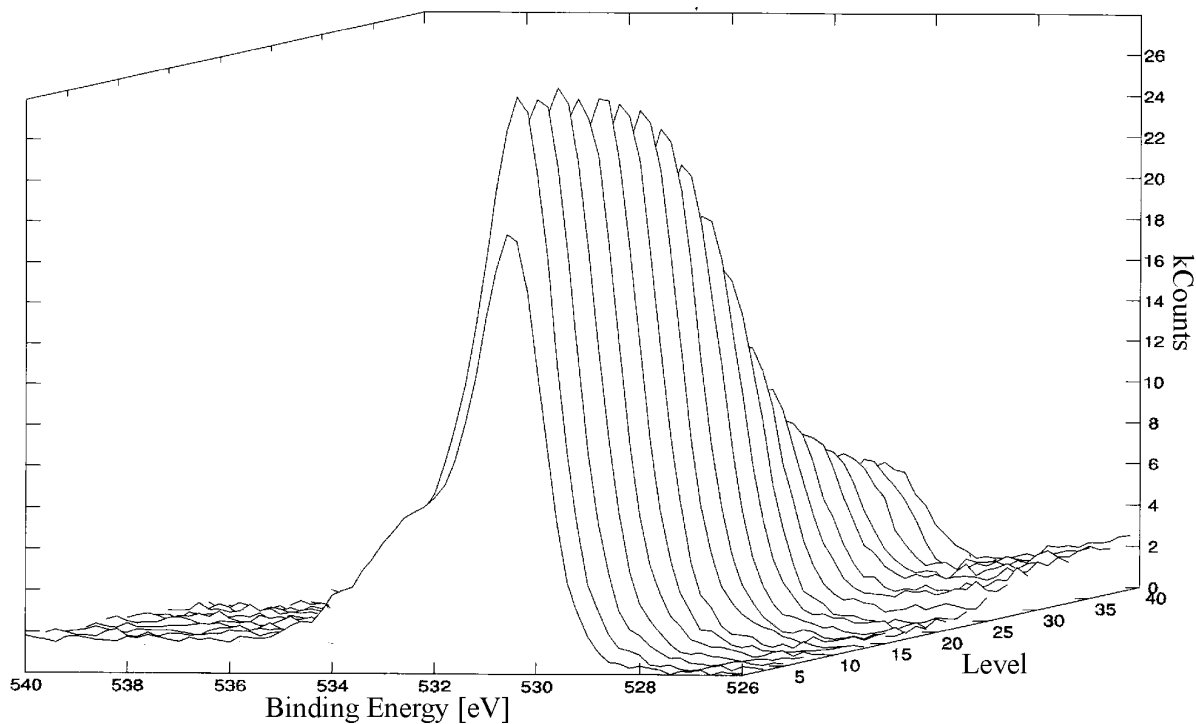


Abbildung 5-30: Tiefenprofil des O1s-Niveaus der WO_3 -Dünnschicht Probe 1

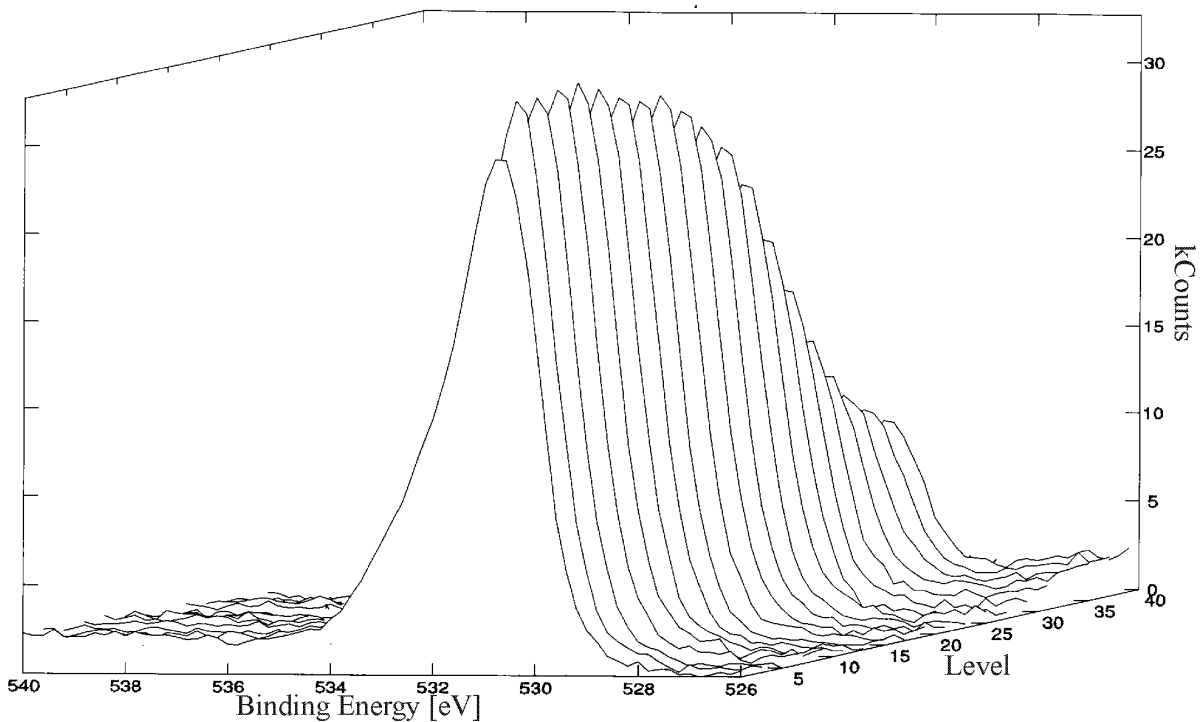


Abbildung 5-31: Tiefenprofil des O1s-Niveaus der WO₃-Dünnschicht Probe 2

	O1s-Bindungsenergie an der Oberfläche und Verschiebung gegenüber Literaturwert	O1s-Bindungsenergie in 10 nm – 15 nm Schichttiefe und Verschiebung gegenüber Literaturwert
Probe 1	530,6 eV ($\pm 0,00$ eV)	530,8 eV (+0,20 eV)
Probe 2	530,8 eV (+0,20 eV)	530,8 eV (+0,20 eV)
Literaturwert [Mou 92]	O 1s für WO ₃ : 530,6 eV WO ₂ : 530,4 eV H ₂ O: 533,2 eV	

Tabelle 24: gemessene Peaklage des Sauerstoffs und Literaturwert

5.5.4 Wolfram-Tiefenprofile (W4f)

In Abbildung 5-32 und Abbildung 5-33 sind die Wolfram-Tiefenprofile der beiden Proben dargestellt. Die gemessenen Bindungsenergien und deren Abweichung vom Literaturwert sind in Tabelle 25 für verschiedene Schichttiefen zusammengefasst.

An der Oberfläche liegen die gemessenen $W4f_{7/2}$ -Bindungsenergien um $-0,2$ eV für Probe 1 und $-0,4$ eV für Probe 2 gegenüber dem Literaturwert für WO_3 verschoben. Die $W4f_{5/2}$ -Verschiebung beträgt für beide Proben $-0,18$ eV.

Diese kleinen Verschiebungen in Richtung niedriger Bindungsenergie deuten bei beiden Proben auf eine leichte Unterstöchiometrie hin, die an der Oberfläche der Probe 2 etwas stärker als bei Probe 1 ausgeprägt ist. Die stärkere Unterstöchiometrie von Probe 2 gegenüber Probe 1 ist auch durch eine leichte Schulterbildung bei ca. 33 eV und somit einer Aufweitung des $W4f$ -Niveaus an der Oberfläche von Probe 2 (Abbildung 5-33) erkennbar. Dies wird auf eine Überlagerung verschieden stark ausgeprägter $W4f$ -Niveaus verschiedener Oxidationszustände des Wolfram (W^{6+} , W^{4+} , W^0) zurückgeführt, deren Bindungsenergie in Tabelle 25 aufgeführt ist. Mit dieser Überlagerung kann auch das bei Probe 1 stärker ausgeprägte Tal zwischen den beiden $W4f$ -Peaks erklärt werden.

Nach Abspattern der obersten WO_3 -Schicht und Auswertung der 10 nm bis 15 nm tieferen Schicht ist bei beiden Proben eine starke Veränderung der Spektren zu erkennen. Die beiden an der Oberfläche deutlich zu trennenden $W4f_{7/2}$ - und $W4f_{5/2}$ -Energieniveaus des WO_3 spalten bei beiden Proben in drei erkennbare Peaks bei 31,0 eV, 33,2 eV und 35,4 eV sowie einer entstehenden Schulter bei 37,8 eV auf. Da diese Peaks zum einen den Bindungsenergien des $W4f_{7/2}$ - und $W4f_{5/2}$ -Niveaus von WO_3 (W^{6+}) und zum anderen den Energiewerten des $W4f_{7/2}$ - und $W4f_{5/2}$ -Niveaus von metallischem Wolfram (W^0) zugeordnet werden können, weisen sie auf das Vorhandensein des Wolfram in zwei verschiedenen Oxidationsstufen hin. Diese teilweise Reduktion des Wolfram in den tieferliegenden Schichten lässt sich durch ein bevorzugtes Abspattern von Sauerstoff gegenüber Wolfram erklären [Hen 91²; Khy 00], welches beim Abspattern der jeweils obersten Schicht zur Erstellung der Tiefenprofile auftritt.

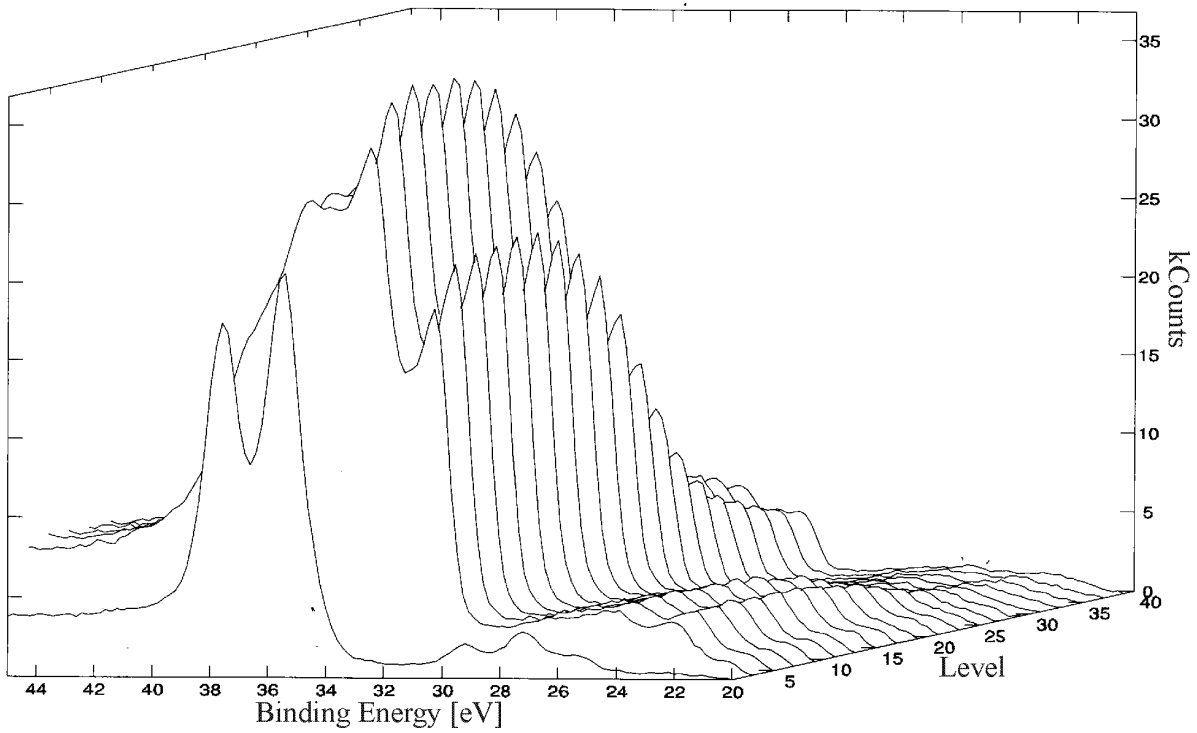


Abbildung 5-32: Tiefenprofil des W4f-Niveaus der WO_3 -Dünnschicht Probe 1

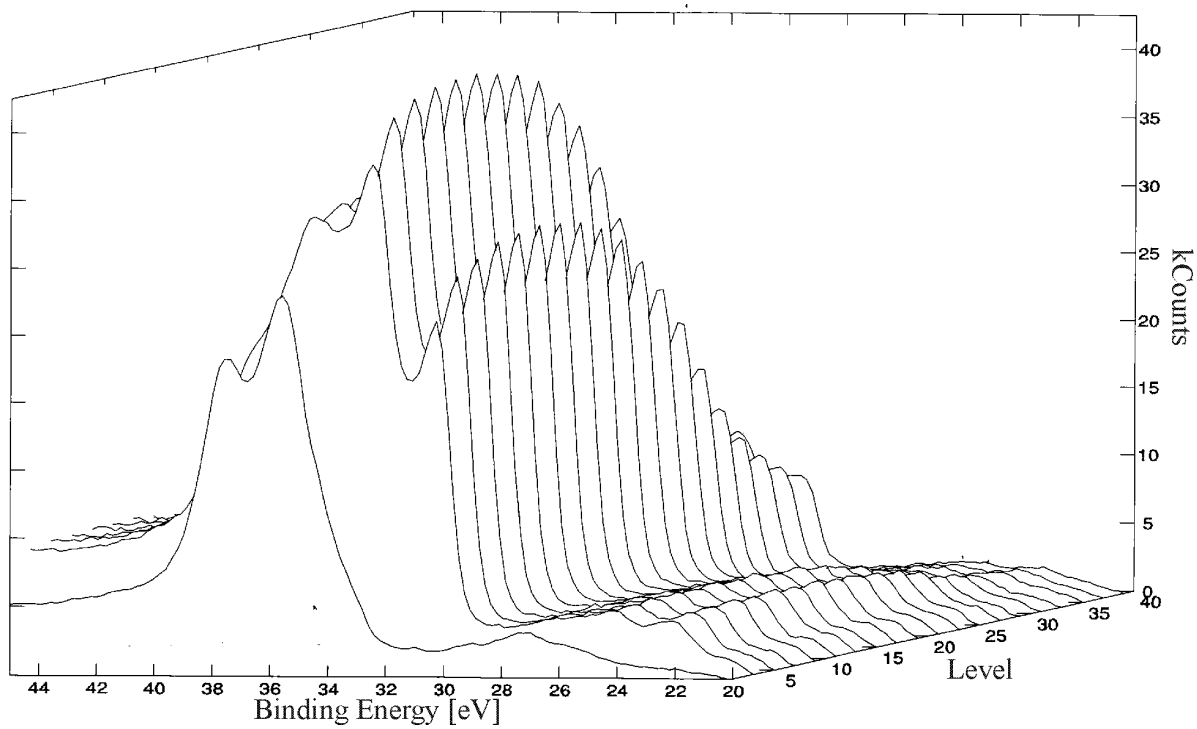


Abbildung 5-33: Tiefenprofil des W4f-Niveaus der WO_3 -Dünnschicht Probe 2

	W4f-Bindungsenergie an der Oberfläche und Verschiebung gegenüber Literaturwert	W4f-Bindungsenergie in 10 nm – 15 nm Schichttiefe und Verschiebung gegenüber Literaturwert
Probe 1	W 4f _{5/2} (WO ₃): 37,8 eV (-0,18 eV) W 4f _{7/2} (WO ₃): 35,6 eV (-0,20 eV)	W 4f _{5/2} (WO ₃): 37,8 eV (-0,18 eV) W 4f _{7/2} (WO ₃): 35,4 eV (-0,40 eV) W 4f _{5/2} (W) : 33,2 eV (-0,38 eV) W 4f _{7/2} (W) : 31,0 eV (-0,40 eV)
Probe 2	W 4f _{5/2} (WO ₃): 37,8 eV (-0,18 eV) W 4f _{7/2} (WO ₃): 35,4 eV (-0,40 eV)	W 4f _{5/2} (WO ₃): 37,8 eV (-0,18 eV) W 4f _{7/2} (WO ₃): 35,4 eV (-0,40 eV) W 4f _{5/2} (W) : 33,2 eV (-0,38 eV) W 4f _{7/2} (W) : 31,0 eV (-0,40 eV)
Literaturwert [Mou 92]	W 4f _{7/2} für W (W ⁰): 31,4 eV WO ₂ (W ⁴⁺): 32,8 eV W ₁₈ O ₄₉ (WO _{2,72}): 34,3 eV WO ₃ (W ⁶⁺): 35,8 eV $\Delta(W\ 4f_{5/2} - W\ 4f_{7/2}) = 2,18\ eV$	

Tabelle 25: gemessene Peaklagen des Wolframs und Literaturwert

5.5.5 Kohlenstoff-Tiefenprofile (C1s)

Bei dem Übersichts-Tiefenprofil der Probe 1 (Abbildung 5-34) tritt an der Oberfläche bei einer Bindungsenergie von 285,0 eV ein Kohlenstoff-Peak auf, der ab einer Schichttiefe von 10 nm bis 15 nm nicht mehr zu beobachten ist. Zugeordnet werden kann dieser Kohlenwasserstoffen, deren Literaturwerte im Energiebereich bei 285 eV liegen [Mou 92].

Bei Probe 2 hingegen wird keinerlei Kohlenstoff-Peak beobachtet.

Zurückzuführen sind diese an der Oberfläche adsorbierten Kohlenwasserstoffe auf eine Kontamination aus der Luft während dem Einbau in die XPS-Anlage oder auf Kohlenstoff im Präparationsmaterial [Can 99].

Da keinerlei weitere Peaks gefunden wurden, die auf fremde Ionen hindeuten, werden andere Elemente als Verunreinigung ausgeschlossen.

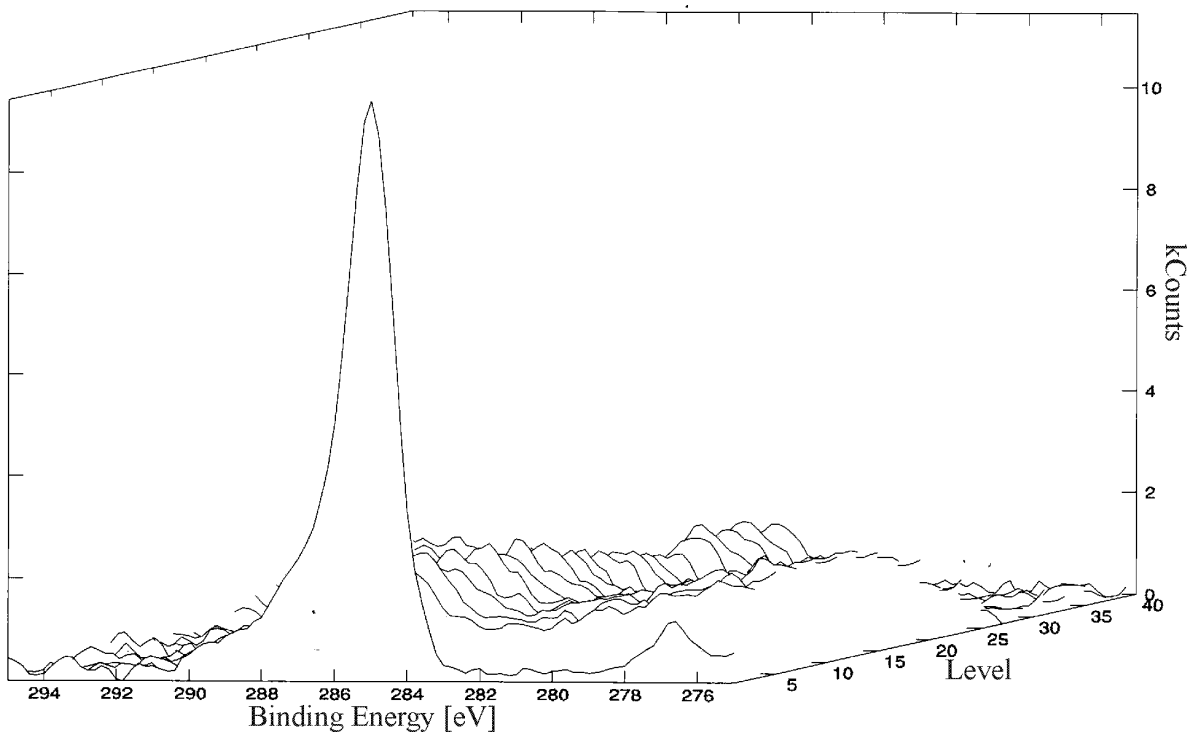


Abbildung 5-34: Tiefenprofil des C1s-Niveaus der WO_3 -Dünnschicht Probe 1

5.5.6 Quantitative Zusammensetzung der WO_3 -Dünnschichten

Aufgrund der starken Oberflächenveränderung der WO_3 -Dünnschichten beim Absputtern der jeweils obersten Schicht ist eine quantitative Auswertung der Schichtzusammensetzung (s. Kapitel 4.2.4) nur an der ungesputterten Oberfläche sinnvoll. Diese sind für die Proben 1 und 2 quantitativ in Tabelle 26 aufgeführt. Die einzelnen Spalten enthalten die Atomprozent (At.%) der jeweiligen Atomsorte und die letzte Spalte zeigt das berechnete Sauerstoff zu Wolframverhältnis (O/W).

Hierbei sollte das O/W-Verhältnis einer stöchiometrischen WO_3 -Dünnschicht genau drei betragen. Die berechneten Werte weisen jedoch auf stark unterstöchiometrisches WO_3 hin, wobei die Unterstöchiometrie der Probe 2 stärker ausgeprägt ist als die der Probe 1.

	O [At.%]	Pt [At.%]	C [At.%]	W [At.%]	O / W
Probe 1 (Oberfläche)	36	1	49	14	2,57
Probe 2 (Oberfläche)	54	2	22	22	2,45

Tabelle 26: Quantitative Zusammensetzung der WO_3 -Dünnschichtoberflächen

5.6 Strukturanalyse der WO₃-Dünnschichten mittels XRD

Zur Bestimmung der Kristallstruktur wurden beide WO₃-Dünnschichten (Probe 1 und 2) mittels XRD untersucht. In Abbildung 5-35 sind die Übersichtsscans beider Proben im Winkelbereich 2θ zwischen 10° und 90° dargestellt.

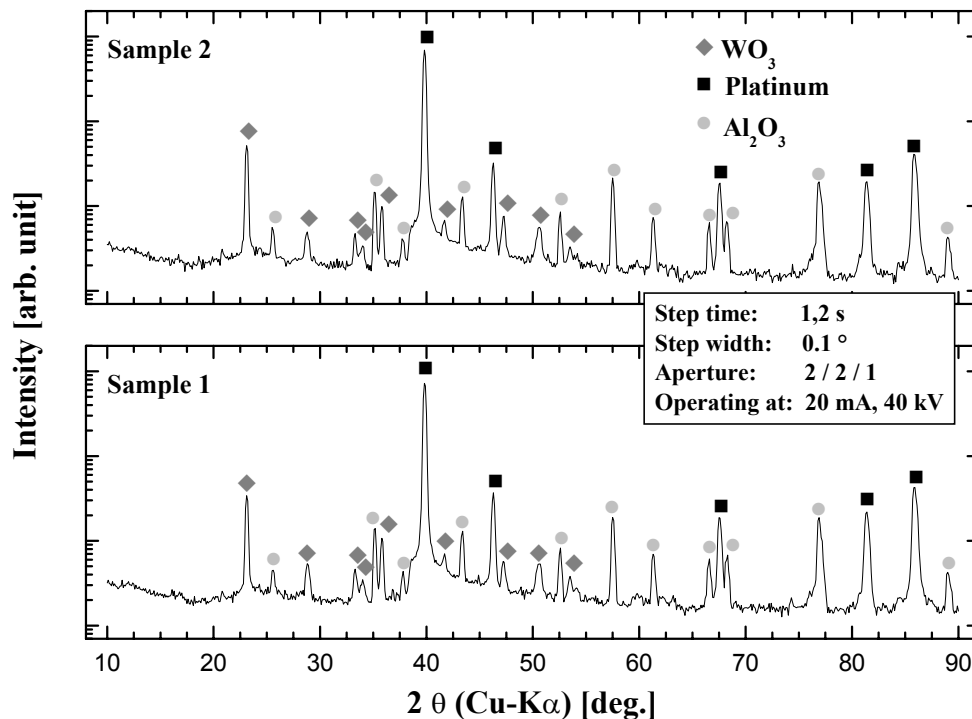


Abbildung 5-35: XRD-Spektren der beiden WO₃-Dünnschichten

Beide Proben zeigen charakteristische Platin-Reflexe, bei denen es sich um metallisches Platin [JCP 97¹] handelt und die von den unter der WO₃-Dünnschicht liegenden Platinelektroden stammen. Auch werden bei beiden Proben Al₂O₃-Peaks [JCP 97²] gefunden, die dem Substrat zugeordnet werden können, auf dem die Platinelektroden sowie die WO₃-Dünnschicht aufgebracht ist.

Die auftretenden WO₃-Reflexe beider Proben lassen sich zwei verschiedenen und gleichzeitig auftretenden Kristallphasen des WO₃ zuordnen. Dabei handelt es sich um die trikline Phase [JCP 97³] und die monokline Phase [JCP 97⁴]. Das gleichzeitige Vorliegen beider Strukturen

ist verständlich, da sich der Übergang von der triklinen zur monoklinen Kristallphase bei einer Temperatur von 17 °C vollzieht und die Proben bei Raumtemperatur vermessen wurden. Bei Vergleich der Intensitäten der WO₃-Peaks beider Proben ist kein signifikanter Unterschied erkennbar. Dies deutet auf ein stabiles Vorliegen der triklinen sowie monoklinen Phase des WO₃ hin. Zusätzlich kann daraus geschlossen werden, dass sich die Kristallinität der Probe 2 durch den simulierten Sensorbetrieb nicht merklich erhöht.

5.7 Korngrößenbestimmung der WO₃-Dünnschichten mittels XRD

Wie in Kapitel 2.3 beschrieben ändert sich durch ein Korngrößenwachstum die Schichtcharakteristik. Tritt bei der Betriebstemperatur eines Sensors ein Kornwachstum auf, so resultiert daraus eine kontinuierliche Eigenschaftsveränderung des Sensors, durch die z.B. die Langzeitstabilität beeinträchtigt wird. Da diese bei dem Einsatz von Gassensoren in Anwendungen notwendig ist, sollte sich bei einem Gassensor die Korngröße nicht durch die Betriebstemperatur verändern.

Zur Bestimmung der Korngröße der WO₃-Dünnschichten wurde der WO₃-Reflex bei dem Bragg-Winkel $2\theta = 23,1^\circ$ verwendet. Das Verfahren zur Ermittlung der Korngröße und die dabei verwendeten Parameter werden in Kapitel 4.2.5 beschrieben.

Das Ergebnis der Korngrößenbestimmung ist in Tabelle 27 aufgeführt.

Probe	Oxidtyp	Peaklage 2θ [°]	gemessene Linienbreite B [°]	Korngröße [nm]
1	WO ₃	23,1	0,182	110
2	WO ₃	23,1	0,174	122

Tabelle 27: Peaklage, Peakbreite und hieraus ermittelte Korngröße der WO₃-Dünnschichten

Die Korngröße der WO₃-Dünnschichten liegt zwischen 110 nm bei Probe 1 und 125 nm bei Probe 2. Somit ist diese bei der zusätzlich für 50 Stunden bei 500 °C betriebenen Probe 2 etwas größer.

Die Genauigkeit bei der Bestimmung der absoluten Teilchengröße beträgt mit der hier verwendeten Methode nach [Why 73] höchstens 25 % bis 50 %.

Da die Körner eines Sensors nicht alle gleich groß sind existiert eine Streuung der Messergebnisse. Aus diesem Grund wird die größere Korngröße von Probe 2 gegenüber Probe 1 nicht als signifikantes Kornwachstum, sondern als Resultat einer solchen Streuung interpretiert.

Die Körner der untersuchten WO_3 -Dünnschicht haben sich somit durch den ca. zweitägigen Betrieb bei 500 °C nicht signifikant vergrößert. Dies weist darauf hin, dass die WO_3 -Dünnschichten in einer Applikation bei Betriebstemperaturen von bis zu 500 °C betrieben werden können ohne deren Langzeitstabilität aufgrund von Korngrößenveränderungen zu beeinträchtigen.

Ein direkter Vergleich zwischen den in dieser Arbeit und den in der Literatur gemessenen Korngrößen ist aufgrund der dort ungenügenden Beschreibung der verwendeten Ausgangsmaterialien sowie der Präparationsschritte nicht sinnvoll.

5.8 XPS-Messungen an WO_3/TiO_2 -Dickschichten

Zur Untersuchung möglicher Schichtveränderungen oder Vergiftungseffekte durch einen Betrieb in Abgas wurden WO_3/TiO_2 -Dickschichten mittels XPS untersucht. Die Messungen wurden an vier auf gleiche Weise präparierten WO_3/TiO_2 -Proben durchgeführt. Von diesen dienten zwei als Referenz und die beiden anderen wurden entweder synthetischem Abgas oder Dieselbrennerabgas ausgesetzt (s. Kapitel 4.1.3).

5.8.1 Übersichtsprofile

Stellvertretend für alle Proben zeigt Abbildung 5-36 das Übersichtsprofil in einer Schichttiefe zwischen 10 nm und 15 nm der im Brennerabgas betriebenen WO_3/TiO_2 -Dickschicht Probe 6. Das XPS-Übersichtstiefenprofil der gleichen Probe ist auf Abbildung 5-37 dargestellt, wobei der Bindungsenergiebereich zwischen 0 eV bis 1.100 eV liegt.

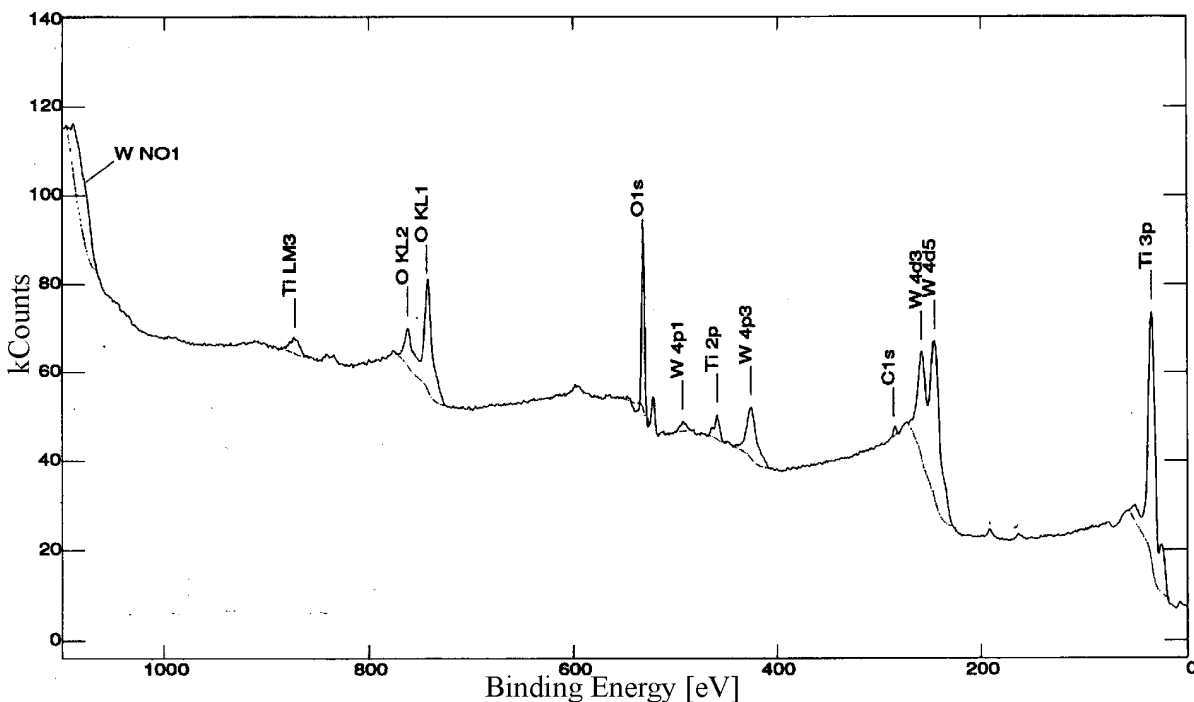


Abbildung 5-36: Übersichtsprofil der WO_3/TiO_2 -Dickschicht Probe 6 in einer Schichttiefe von 10 nm – 15 nm

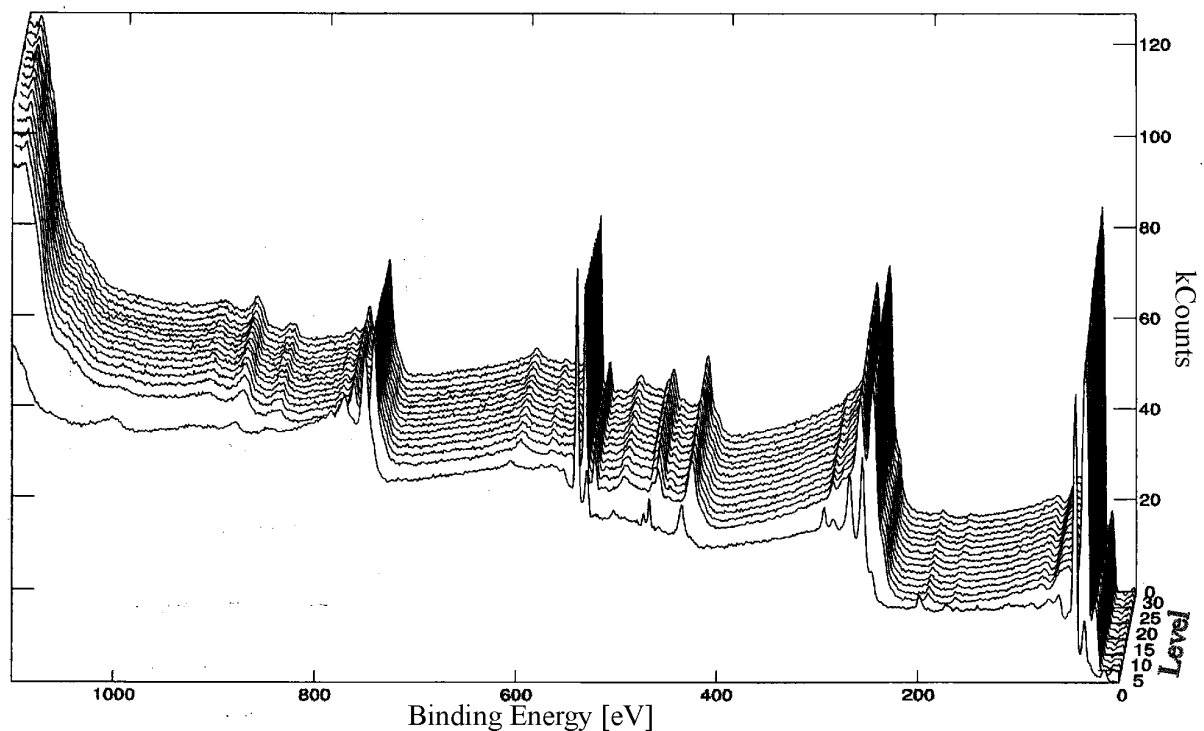


Abbildung 5-37: Übersichtstiefenprofil der WO_3/TiO_2 -Dickschicht Probe 6

Wie auch alle anderen vermessenen WO_3/TiO_2 -Dickschichten (Probe 3, 4 und 5) besteht Probe 6 aus den Elementen Wolfram (W), Titan (Ti), Sauerstoff (O), Platin (Pt) und Kohlenstoff (C). Um genauere Informationen zu erhalten wurden XPS-Messungen mit höherer Auflösung bei den betreffenden Bindungsenergien der Elemente durchgeführt.

In allen Proben werden zwei weitere schwache Signale beobachtet, die nicht eindeutig einem Element zuzuordnen sind.

Hierbei handelt es sich zum einen um eine Linie bei ca. 164 eV, bei der es sich um das $\text{S}2\text{p}_{3/2}$ -Niveau von Schwefel handeln könnte. Unverständlich bei dieser Zuordnung ist allerdings das Auftreten dieser Linie bei einer der Referenzproben, die keinem Abgas ausgesetzt wurde, und die unabhängig von der Schichttiefe zu beobachtende konstante Menge. Zur eindeutigen Schwefel-Zuordnung hätte eine gleichstarke Linie des $\text{S}2\text{s}$ -Niveaus bei 228 eV existieren müssen. Da in diesem Bereich jedoch auch die $\text{W}4\text{d}$ -Linie des Wolframs liegt, kann keine eindeutige Aussage getroffen werden.

Zum anderen wird in allen Proben in jeder Schichttiefe eine Linie bei ca. 190 eV gefunden. Diese kann der $\text{B}1\text{s}$ -Linie des Bors zugeordnet werden, wobei deren Herkunft nicht erklärbar ist.

Bei einer der Referenzproben (Probe 4) wurden zwei weitere Linien gefunden. Dabei handelt es sich bei etwa 368 eV um das Ag3p-Niveau des Silbers und bei etwa 707 eV um das Fe2p-Niveau des Eisens. Bei dem Silber handelt es sich um das zur Kontaktierung der Proben verwendete Leitsilber. Das Eisen resultiert aus dem Probenhalter, da der Sputter- und Messfleck während dem Sputtern und der Spektrenaufnahme etwas nahe am Rand der Probe lag.

5.8.2 Sauerstoff-Tiefenprofile (O1s)

An allen WO₃/TiO₂-Dickschichten wurde eine Sauerstoff-Tiefenprofilanalyse durchgeführt. In Abbildung 5-38 ist stellvertretend für diese das Sauerstoff-Tiefenprofil der dem Brennerabgas ausgesetzten Probe 6b dargestellt. Eine Übersicht der für die Proben gemessenen Bindungsenergie des O1s-Niveaus und deren Abweichung vom Literaturwert ist in Tabelle 28 aufgeführt.

An der Oberfläche der Referenzproben 3 und 4 liegt die O1s-Niveauverschiebung zwischen +0,1 eV und +0,2 eV. Eine Auswertung der Oberfläche der den Abgasen ausgesetzten Proben 5 und 6a ist aufgrund einer elektrischen Aufladung, auf die weiter unten eingegangen wird, nicht möglich. Gegenüber den Referenzproben ist bei der dem Dieselabgas ausgesetzten Probe 6b eine Verschiebung von +0,5 eV zu beobachten.

In einer Schichttiefe zwischen 10 nm und 15 nm tritt bei den Referenzproben und der dem synthetischen Abgas ausgesetzten Probe eine Verschiebung von +0,2 eV auf. Bei den beiden Proben 6a und 6b, die Brennerabgas ausgesetzt wurden, beträgt diese zwischen 0,4 eV und 0,5 eV.

Bei einem Vergleich der Proben fällt auf, dass die O1s-Bindungsenergie der dem Brennerabgas ausgesetzten Proben gegenüber den Referenzproben und der dem synthetischen Abgas ausgesetzten Probe stärker in Richtung höherer Energie verschoben ist.

Auch besitzen alle Proben an der Oberfläche gegenüber ihrem Volumen einen erhöhten Sauerstoffgehalt. Diese im Schichtvolumen zu beobachtende Verringerung des Sauerstoffanteils kann mit einem bevorzugten Absputtern des Sauerstoffs während der Abtragung der jeweils obersten Schicht erklärt werden. Aus diesem Grund ist eine quantitative Aussage des Sauerstoffgehalts im Volumen nicht sinnvoll.

Auffällig bei dem O1s-Spektrum von Probe 6b (Abbildung 5-38) ist die an der Oberfläche ausgeprägte „Schulter“ bei 532,99 eV, die in einer Schichttiefe zwischen 10 nm und 15 nm nicht mehr erkennbar ist. Diese deutet auf eine andere Sauerstoffbindung als WO_3 hin. Da nach [Mou 92] der Sauerstoff in H_2O eine Bindungsenergie von 533,2 eV besitzt, handelt es sich hierbei vermutlich um an der Oberfläche adsorbiertes Wasser oder OH^- -Gruppen.

An der Oberfläche der Probe 5 fällt das um +8,2 eV sehr stark verschobene O1s-Energieniveau auf. Diese extrem große Verschiebung kann auf eine elektrische Aufladung der Probe während der Messung zurückgeführt werden. Die Ursache hierfür kann an einer starken Isolierung der Probenoberfläche und somit einer Behinderung des Ladungsabflusses liegen. Durch Überhitzung der Probe und einem dadurch bedingten starken punktuellen Abdampfen der Schicht nimmt deren Dicke stark ab. Aufgrund dieser geringen Schichtdicke ist nun der Ladungsabfluss schlecht. Eine solche elektrische Aufladung ist auch für eine ähnlich große Verschiebung des O1s-Energieniveaus an der Oberfläche von Probe 6a verantwortlich. Aus diesem Grund wurde zusätzlich Probe 6b vermessen, die aus der gleichen Serie wie Probe 6a stammt.

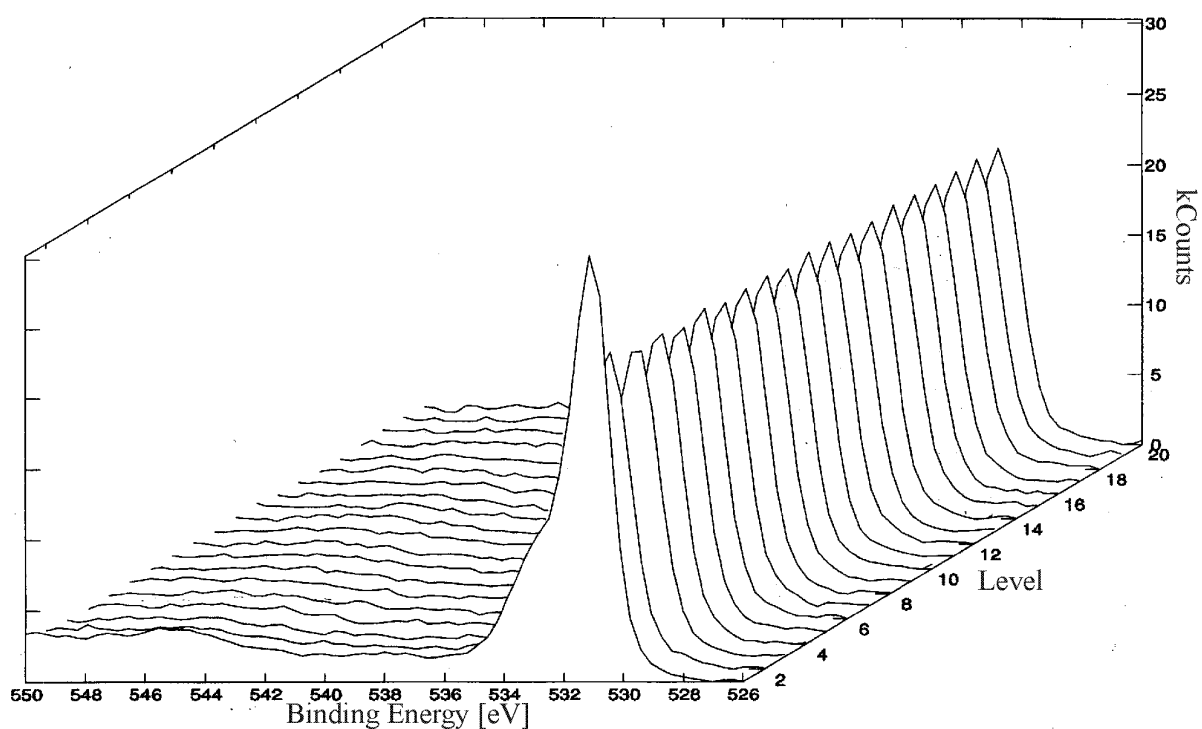


Abbildung 5-38: Tiefenprofil des O1s-Niveaus der WO_3/TiO_2 -Dickschicht Probe 6b

	O1s-Bindungsenergie an der Oberfläche und Verschiebung gegenüber Literaturwert	O1s-Bindungsenergie in 10 nm – 15 nm Schichttiefe und Verschiebung gegenüber Literaturwert
Probe 3	530,8 eV (+0,20 eV)	530,8 eV (+0,20 eV)
Probe 4	530,7 eV (+0,10 eV)	530,8 eV (+0,20 eV)
Probe 5	538,8 eV (+8,20 eV)	530,8 eV (+0,20 eV)
Probe 6a	537,8 eV (+7,20 eV)	531,0 eV (+0,40 eV)
Probe 6b	531,1 eV (+0,50 eV) "Schulter": 532,99 eV	531,1 eV (+0,50 eV)
Literaturwert [Mou 92]	O 1s für WO ₃ : 530,6 eV WO ₂ : 530,4 eV TiO ₂ : 529,9 eV H ₂ O: 533,2 eV	

Tabelle 28: gemessene Peaklage des Sauerstoffs und Literaturwert

5.8.3 Wolfram-Tiefenprofile (W4f)

Für alle WO₃/TiO₂-Proben wurde eine Wolfram-Tiefenprofilanalyse erstellt. Exemplarisch für diese zeigt Abbildung 5-39 das W4f-Tiefenprofil der dem Brennerabgas ausgesetzten Probe 6b. Eine Übersicht der gemessenen W4f-Bindungsenergien der Proben und deren Verschiebung gegenüber dem Literaturwert ist in Tabelle 29 zusammengefasst.

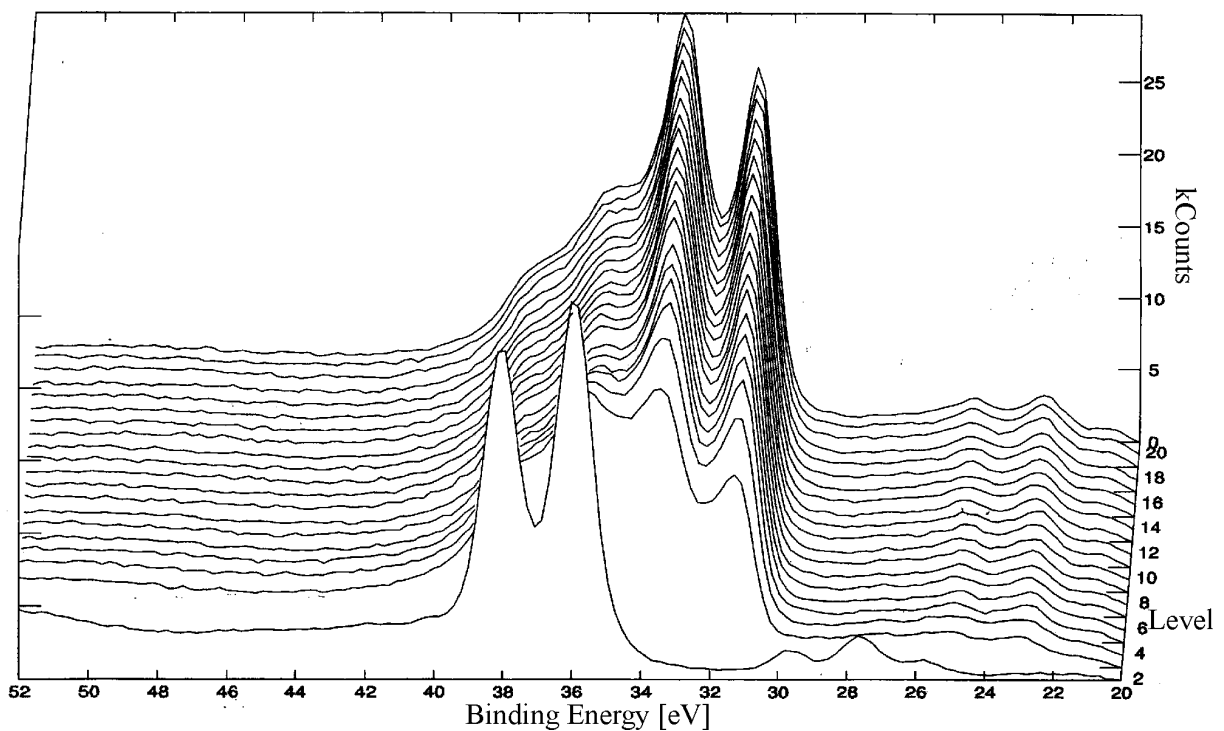


Abbildung 5-39: Tiefenprofil des W4f-Niveaus der WO_3/TiO_2 -Dickschicht Probe 6b

An der Oberfläche weisen die W4f-Niveaus der Referenzproben 3 und 4 Verschiebungen zwischen $-0,18 \text{ eV}$ und $-0,38 \text{ eV}$ auf. Eine Auswertung der Oberfläche der dem Abgas ausgesetzten Proben 5 und 6a ist aufgrund einer elektrischen Aufladung der Proben nicht möglich (s. Kapitel 5.8.2). Im Vergleich zu den Referenzproben zeigt die dem Dieselabgas ausgesetzte Probe 6b an der Oberfläche eine positive Verschiebung von $+0,02 \text{ eV}$ bis $+0,1 \text{ eV}$.

Im Vergleich zur Oberfläche treten bei allen Proben in einer Schichttiefe zwischen 10 nm und 15 nm zwei zusätzliche W4f-Energieniveaus auf, die metallischem Wolfram zugeordnet werden können [Mou 92]. Somit liegt eine Überlagerung der zwei verschiedenen Oxidationsstufen W^{6+} (WO_3) und W^0 (metallisch) des Wolframs vor.

Die gemessenen Bindungsenergien aller Proben sind dabei zwischen $-0,18 \text{ eV}$ und $-0,4 \text{ eV}$ verschoben. Das Auftreten des metallischen Wolframs kann hierbei mit einem bevorzugtem Abspattern des Sauerstoffs gegenüber Wolfram bei Abtragung der jeweils obersten Schicht erklärt werden [Hen 91²; Khy 00].

	W4f-Bindungsenergie an der Oberfläche und Verschiebung gegenüber Literaturwert	W4f-Bindungsenergie in 10 nm – 15 nm Schichttiefe und Verschiebung gegenüber Literaturwert
Probe 3	W 4f _{5/2} (WO ₃): 37,8 eV (-0,18 eV) W 4f _{7/2} (WO ₃): 35,6 eV (-0,20 eV)	W 4f _{5/2} (WO ₃): 37,8 eV (-0,18 eV) W 4f _{7/2} (WO ₃): 35,6 eV (-0,20 eV) W 4f _{5/2} (W) : 33,4 eV (-0,18 eV)
Probe 4	W 4f _{5/2} (WO ₃): 37,6 eV (-0,38 eV) W 4f _{7/2} (WO ₃): 35,5 eV (-0,30 eV)	W 4f _{5/2} (WO ₃): 37,8 eV (-0,18 eV) W 4f _{7/2} (WO ₃): 35,6 eV (-0,20 eV) W 4f _{5/2} (W) : 33,4 eV (-0,18 eV)
Probe 5	W 4f _{5/2} (WO ₃): 45,9 eV (+7,92 eV) W 4f _{7/2} (WO ₃): 43,8 eV (+8,00 eV)	W 4f _{5/2} (WO ₃): 37,8 eV (-0,18 eV) W 4f _{7/2} (WO ₃): 35,4 eV (-0,40 eV) W 4f _{5/2} (W) : 33,2 eV (-0,38 eV) W 4f _{7/2} (W) : 31,0 eV (-0,40 eV)
Probe 6a	W 4f _{5/2} (WO ₃): 46,0 eV (+8,02 eV) W 4f _{7/2} (WO ₃): 43,8 eV (+8,00 eV)	W 4f _{5/2} (WO ₃): 37,8 eV (-0,18 eV) W 4f _{7/2} (WO ₃): 35,4 eV (-0,40 eV) W 4f _{5/2} (W) : 33,2 eV (-0,38 eV) W 4f _{7/2} (W) : 31,0 eV (-0,40 eV)
Probe 6b	W 4f _{5/2} (WO ₃): 38,0 eV (+0,02 eV) W 4f _{7/2} (WO ₃): 35,9 eV (+0,10 eV)	W 4f _{5/2} (WO ₃): 37,8 eV (-0,18 eV) W 4f _{7/2} (WO ₃): 35,4 eV (-0,40 eV) W 4f _{5/2} (W) : 33,2 eV (-0,38 eV) W 4f _{7/2} (W) : 31,0 eV (-0,40 eV)
Literaturwert [Mou 92]	W 4f _{7/2} für W (W ⁰): 31,4 eV WO ₂ (W ⁴⁺): 32,8 eV W ₁₈ O ₄₉ (WO _{2,72}): 34,3 eV WO ₃ (W ⁶⁺): 35,8 eV Δ(W 4f _{5/2} - W 4f _{7/2}) = 2,18 eV	

Tabelle 29: gemessene Peaklagen des Wolframs und Literaturwert

5.8.4 Titan-Tiefenprofile (Ti2p)

Für alle Proben wurden Titan-Tiefenprofilanalysen durchgeführt. Abbildung 5-40 zeigt exemplarisch das Ti2p-Tiefenprofil der Referenzprobe 4. Die gemessenen Bindungsenergien sowie deren Verschiebung gegenüber dem Literaturwert sind in Tabelle 30 für alle Proben zusammengefasst.

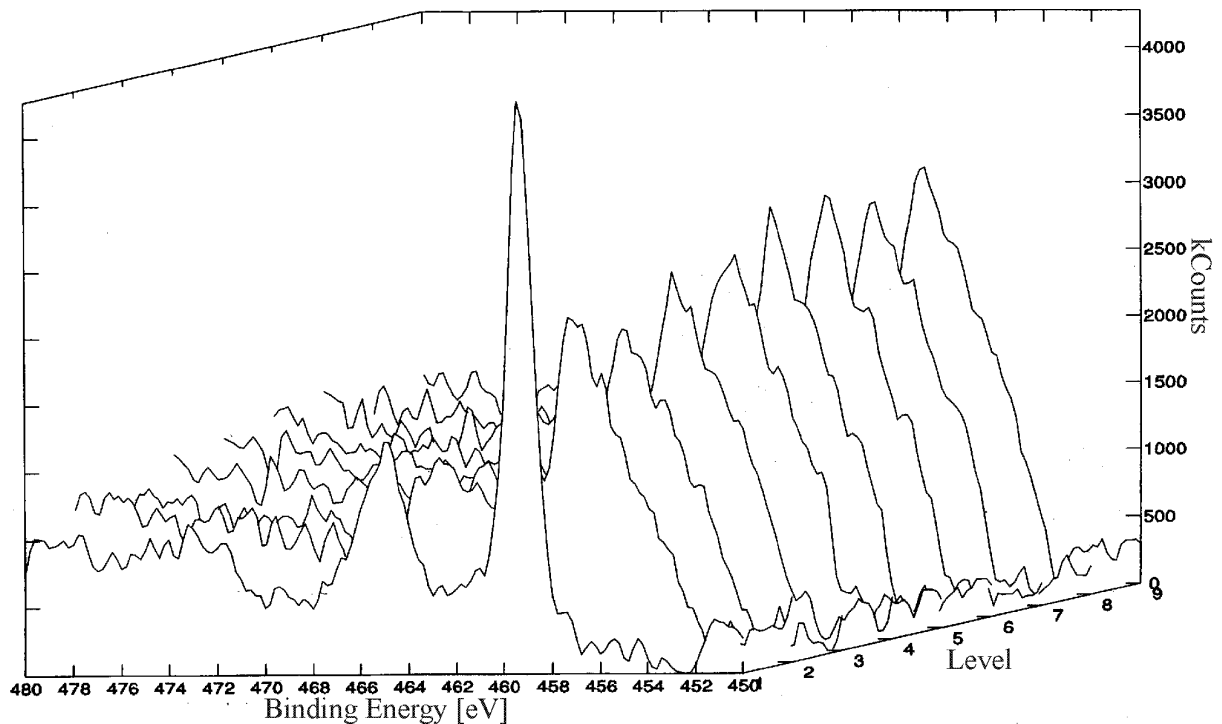


Abbildung 5-40: Tiefenprofil des Ti2p-Niveaus der WO_3/TiO_2 -Dickschicht Probe 4

Die gemessenen Peaklagen der Proben deuten auf ein Vorliegen des TiO_2 in Anatas- bzw. Rutilmodifikation hin, deren $\text{Ti}2p_{3/2}$ -Bindungsenergie in der Literatur [Mou 92] mit 459,2 eV angegeben wird.

An der Oberfläche sind die $\text{Ti}2p_{1/2}$ - und $\text{Ti}2p_{3/2}$ -Niveaus zwischen +0,1 eV und +0,66 eV und in einer Schichttiefe zwischen 10 nm und 15 nm zwischen -0,24 eV und +0,46 eV gegenüber dem Literaturwert verschoben.

Gegenüber dem Schichtvolumen liegt an der Oberfläche ein auffallend erhöhter Titangehalt vor. Dieser resultiert vermutlich aus einem bevorzugten Absputtern des Titans.

Die starke Verbreiterung der Titan-Peaks auf der Seite niedriger Bindungsenergie in den tieferen Schichten kann mit einem bevorzugtem Absputtern von Sauerstoff gegenüber Titan erklärt werden. Dabei wird das TiO_2 teilweise reduziert und liegt leicht unterstöchiometrisch vor.

Bei den Probe 5 und 6a fällt die starke Verschiebung des $\text{Ti}2p$ -Niveaus an der Oberfläche auf, die aus einer elektrischen Aufladung der Probe resultiert (s. Kapitel 5.8.2).

	Ti2p-Bindungsenergie an der Oberfläche und Verschiebung gegenüber Literaturwert	Ti2p-Bindungsenergie in 10 nm – 15 nm Schichttiefe und Verschiebung gegenüber Literaturwert
Probe 3	Ti 2p _{1/2} : 465,2 eV (+0,46 eV) Ti 2p _{3/2} : 459,4 eV (+0,20 eV)	Ti 2p _{1/2} : 465,2 eV (+0,46 eV) Ti 2p _{3/2} : 459,4 eV (+0,20 eV)
Probe 4	Ti 2p _{1/2} : 465,0 eV (+0,26 eV) Ti 2p _{3/2} : 459,3 eV (+0,10 eV)	Ti 2p _{1/2} : 464,5 eV (-0,24 eV) Ti 2p _{3/2} : 459,0 eV (-0,20 eV)
Probe 5	Ti 2p _{1/2} : 473,1 eV (+8,36 eV) Ti 2p _{3/2} : 467,5 eV (+8,30 eV)	Ti 2p _{1/2} : 464,7 eV (-0,04 eV) Ti 2p _{3/2} : 459,5 eV (+0,30 eV)
Probe 6a	Ti 2p _{1/2} : 472,1 eV (+7,36 eV) Ti 2p _{3/2} : 466,4 eV (+7,20 eV)	Ti 2p _{1/2} : 464,8 eV (+0,06 eV) Ti 2p _{3/2} : 459,2 eV (±0,00 eV)
Probe 6b	Ti 2p _{1/2} : 465,4 eV (+0,66 eV) Ti 2p _{3/2} : 459,7 eV (+0,50 eV)	Ti 2p _{1/2} : 464,8 eV (+ 0,06 eV) Ti 2p _{3/2} : 459,3 eV (+ 0,10 eV)
Literaturwert [Mou 92]	Ti 2p _{3/2} für TiO ₂ (Ti ⁴⁺): 458,8 eV Anatas, Rutil: 459,2 eV TiO (Ti ²⁺): 455,1 eV Ti (Ti ⁰): 453,9 eV $\Delta(\text{Ti } 2p_{1/2} - \text{Ti } 2p_{3/2}) = 5,54 \text{ eV}$	

Tabelle 30: gemessene Peaklagen des Titans und Literaturwert

5.8.5 Kohlenstoff-Tiefenprofile (C1s)

Da die C1s-Tiefenprofile der Proben alle sehr ähnlich sind, wird exemplarisch nur das der Probe 4 in Abbildung 5-41 dargestellt.

Die gemessene Bindungsenergie des C1s-Peaks liegt bei 284,8 eV. Zugeordnet werden kann dieser Kohlenwasserstoffen, deren Literaturwerte im Energiebereich von 285 eV liegen [Mou 92].

Dieser Kohlenstoff tritt jedoch nur vermehrt an der Oberfläche auf und liegt in tieferen Schichten nur in geringen und konstanten Mengen vor. Zurückzuführen ist dies auf eine Kontamination aus der Luft während dem Einbau in die XPS-Anlage oder auf Kohlenstoff im Präparationsmaterial [Can 99].

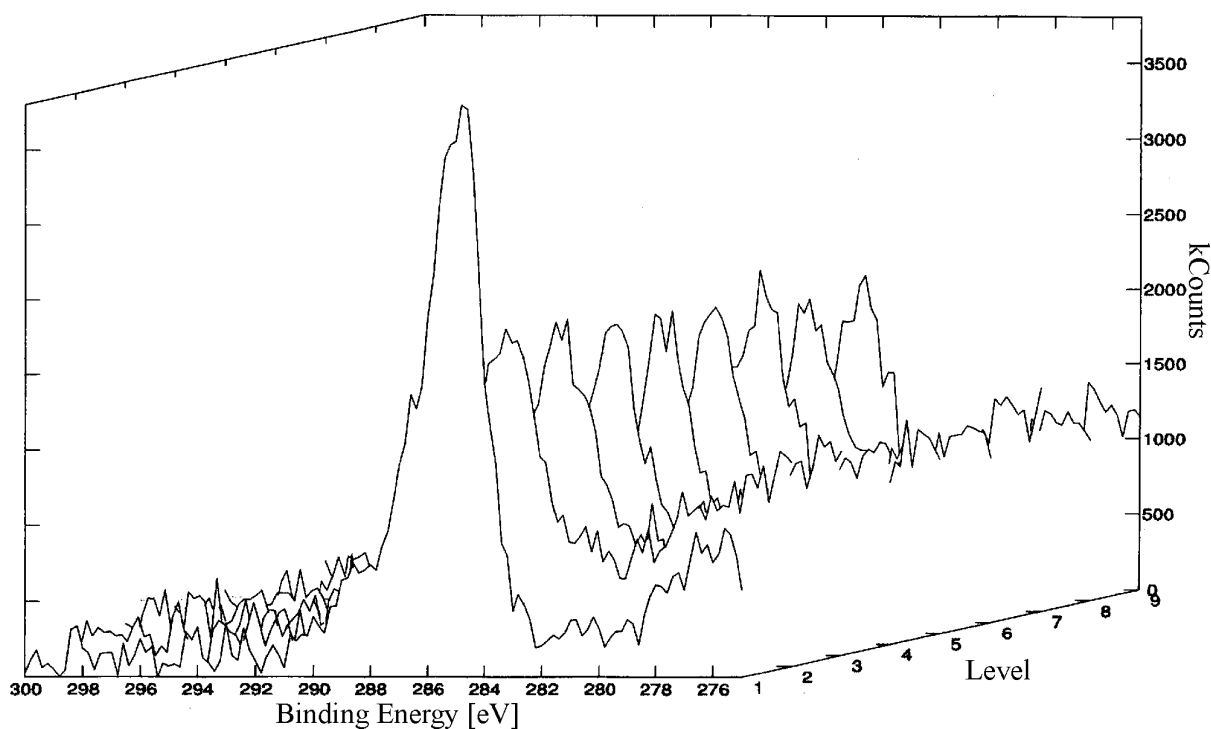


Abbildung 5-41: Tiefenprofil des C1s-Niveaus der WO_3/TiO_2 -Dickschicht Probe 4

5.8.6 Quantitative Zusammensetzung der WO_3/TiO_2 -Dickschichten

Aufgrund der starken Veränderung der W4f-Niveaus nach Abtrag der jeweils obersten Schicht mittels Sputtern und der verschiedenen stark ausgeprägten Abtragsraten von Sauerstoff, Wolfram und Titan [Hen 91²] kann keine eindeutige Aussage über den Atomgehalt dieser Elemente in den tieferen Schichten gemacht werden. Aus diesem Grund wurde nur die Zusammensetzung der Oberfläche ausgewertet.

Die quantitative Zusammensetzung der WO_3/TiO_2 -Dickschichtoberflächen der Proben ist in Tabelle 31 dargestellt. Die einzelnen Spalten enthalten die Atomprozent (At.%) der jeweiligen Atomsorte und die letzte Spalte gibt das daraus berechnete Wolfram- zu Titan-Verhältnis an.

	C [At.%]	O [At.%]	W [At.%]	Ti [At.%]	W/Ti []
Probe 3	11	62	22	4	5,7
Probe 4	29	51	17	3	5,7
Probe 5	15	62	19	4	4,9
Probe 6	19	60	17	4	4,3

Tabelle 31: Quantitative Zusammensetzung der WO_3/TiO_2 -Dickschichtoberflächen

Das für die WO_3/TiO_2 -Dickschichten in Tabelle 31 aufgeführte gemessene Wolfram- zu Titan-Verhältnis W/Ti beträgt 5,7 für die nicht im Abgas betriebenen und zwischen 4,3 und 4,9 für die dem Abgas ausgesetzten Proben.

Bei der Präparation wurde ein WO_3/TiO_2 -Massen-Verhältnis von 9 benutzt, welches einem W/Ti -Verhältnis von 3,1 entspricht. Somit liegt nach einer 800 °C-Temperung an der Oberfläche der WO_3/TiO_2 -Proben ein gegenüber dem Ausgangsmaterial erhöhtes Wolfram- zu Titanverhältnis vor. Diese Erhöhung wird zwar durch den Betrieb im Abgas reduziert, ist aber anschliessend immer noch größer als das bei der Herstellung verwendete Verhältnis. Ein solches Verhalten wurde in der Literatur bei siebgedruckten WO_3/TiO_2 -Dickschichten nicht beobachtet. Aus diesem Grund kann ohne eine genauere Untersuchung dazu keine sinnvolle Aussage getroffen werden.

Im Vergleich dazu wird aber von einer Veränderung des Wolfram- zu Titanverhältnis bei Untersuchungen an W-Ti-O-Dünnschichten berichtet, die aus W-Ti-Legierung-Targets gesputtert wurden [Com 00, Con 00, Deo 96, Dep 96, Der 96, Feo 97, Fer 97, Gui 00, Kac 00]. Bei diesen segregiert Wolfram während der Temperung und es bilden sich einzelne WO_3 -Kristallite auf der Schichtoberfläche. Da die gebildeten WO_3 -Körner nicht fest an die Oberfläche gebunden sind und sich leicht lösen nimmt der Wolframanteil an der Oberfläche ab.

Diese Interpretation ist bei den in dieser Arbeit untersuchten siebgedruckten WO_3/TiO_2 -Dickschichten aber nicht zulässig, da deren Körner aus jeweils einem der beiden Metalloxide bestehen und somit eine Entmischung nicht auftreten kann.

5.9 Strukturanalyse der WO_3/TiO_2 -Dickschichten mittels XRD

Zur Bestimmung der Kristallstruktur wurden die drei WO_3/TiO_2 -Dickschichten (Probe 4, 5 und 6) mittels XRD untersucht. Abbildung 5-42 zeigt den Übersichtsscan der Proben im Winkelbereich 2θ zwischen 10° und 90° .

Bei allen Proben lassen sich die auftretenden WO_3 -Reflexe zwei verschiedenen gleichzeitig auftretenden Kristallphasen des WO_3 zuordnen. Dabei handelt es sich zum einen um die trikline Phase [JCP 97³] und zum anderen um die monokline Phase [JCP 97⁴]. Erklärt werden kann dies mit dem Vermessen der Proben bei Raumtemperatur und der Übergangstemperatur von der triklinen zur monoklinen Kristallphase bei 17 °C.

Bei Vergleich der WO_3 -Peak-Intensitäten der Proben ist kein signifikanter Unterschied erkennbar, was auf ein stabiles Vorliegen beider Kristallphasen des WO_3 hindeutet. Weiterhin liegt ein Peak bei $2\theta = 25,3^\circ$ vor, der nicht WO_3 zugeordnet werden kann. Nach [JCP 97⁵] handelt es sich bei diesem um den Hauptpeak von Anatas (TiO_2). Vergleicht man dessen Intensität bei den vermessenen Proben, so fällt ebenfalls keine Veränderung durch den Betrieb im Abgas auf. Das Vorhandensein von Anatas (TiO_2) stimmt auch mit den Ergebnissen der XPS-Messungen in Kapitel 5.8.4 überein. Diese zeigen bei den gleichen WO_3/TiO_2 -Dickschichten ebenfalls Anatas als Kristallstruktur des TiO_2 . Eine Abbildung der Anatas-Kristallstruktur ist in Abbildung 2-9 dargestellt.

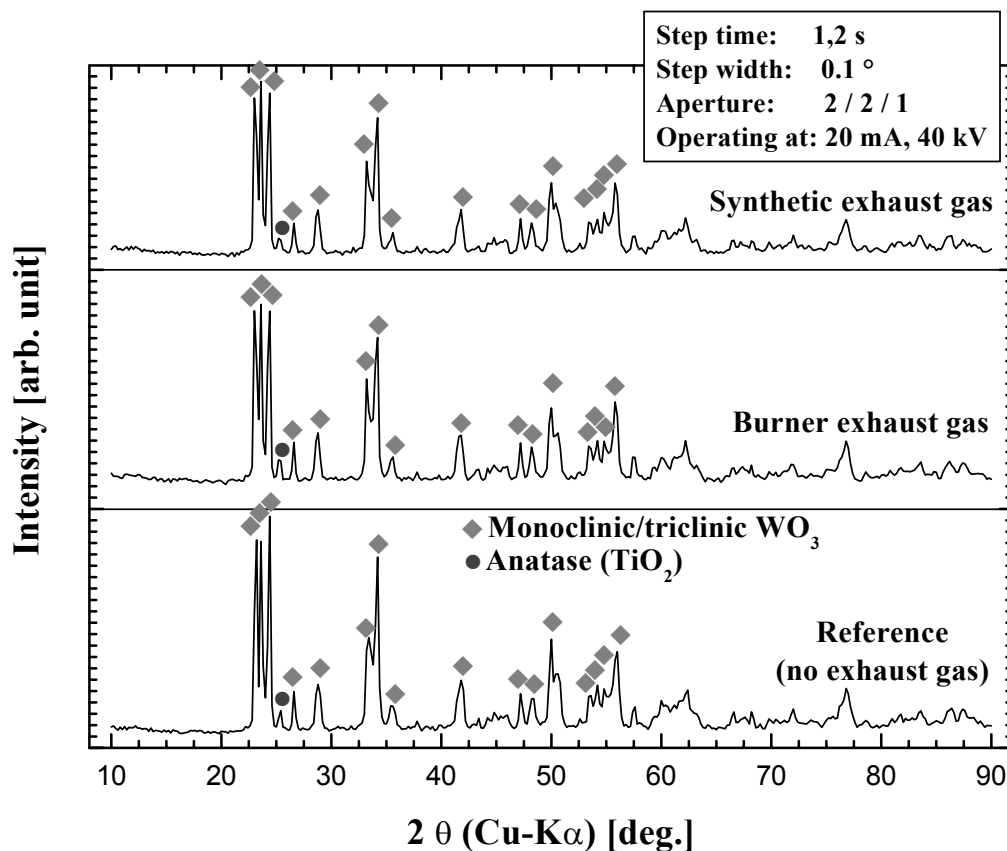


Abbildung 5-42: XRD-Spektren der WO_3/TiO_2 -Dickschichten

5.10 Korngrößenbestimmung der WO_3/TiO_2 -Dickschichten mittels XRD

Zur Bestimmung der Korngrößen der WO_3/TiO_2 -Dickschichten wurde der WO_3 -Peak bei dem Bragg-Winkel $2\theta = 23,1^\circ$ [JCP 97³, JCP 97⁴] und der Anatas-Peak (TiO_2) bei $2\theta = 25,3^\circ$

[JCP 97⁵] verwendet. Die bei den Proben gemessenen Winkel 2θ für WO_3 sind allerdings gegenüber dem Literaturwert wischen $+0,1^\circ$ und $+0,4^\circ$ verschoben.

Das Verfahren zur Ermittlung der Korngröße und die dabei verwendeten Parameter werden in Kapitel 4.2.5 beschrieben. Das Ergebnis der Korngrößenbestimmung ist in Tabelle 32 aufgeführt.

Probe	Oxidtyp	Peaklage 2θ [$^\circ$]	gemessene Linienbreite B [$^\circ$]	Korngröße [nm]
4	WO_3	23,3	0,093	98
4	TiO_2	25,3	0,150	184
5	WO_3	23,2	0,093	98
5	TiO_2	25,3	0,155	167
6	WO_3	23,5	0,073	124
6	TiO_2	25,3	0,150	184

Tabelle 32: Peaklage, Peakbreite und hieraus ermittelte Korngröße der WO_3/TiO_2 -Dickschichten

Hierbei müssen die Größen der WO_3 - und TiO_2 -Körner getrennt betrachtet werden, da diese jeweils aus einem der beiden Metalloxide bestehen.

Die TiO_2 -Körner sind bei allen Proben größer als die WO_3 -Körnern, wobei die WO_3 -Korngröße zwischen 98 nm und 124 nm und die der TiO_2 -Körner zwischen 167 nm und 184 nm liegt. Auch [Lee 00] hat bei der Korngrößenbestimmung von siebgedruckten WO_3/TiO_2 -Dickschichten nach einer 800°C -Temperung festgestellt, dass die TiO_2 -Körner größer sind als die WO_3 -Körner. Allerdings liegt die Größe der TiO_2 -Körner im Bereich von $3\ \mu\text{m}$ und die der WO_3 -Körner deutlich unterhalb von $2\ \mu\text{m}$.

Vergleicht man die ermittelten Korngrößen der Proben (s. Tabelle 32) von jeweils einem der beiden Metalloxide wird kein signifikanter Unterschied zwischen der Referenzprobe 4 und den beiden im Abgas betriebenen Proben 5 und 6 festgestellt.

Wie auch in Kapitel 5.7 beschrieben, beträgt die Genauigkeit bei der Bestimmung der absoluten Teilchengröße hierbei höchstens 25 % bis 50 % [Why 73] und aufgrund der nicht gleichgroßen Korngröße der Körner eines Metalloxids liegt eine Streuung dieser vor. Aus diesem Grund werden die Veränderungen der Korngröße der einzelnen Proben auch nicht als Kornwachstum, sondern als Streuung der Messergebnisse interpretiert.

Die Größe der Körner der untersuchten WO_3/TiO_2 -Proben hat sich somit durch den ca. 3,5-tägigen Betrieb mit 500°C nicht signifikant verändert. Somit kann eine Beeinflussung der

Langzeitstabilität aufgrund eines Kornwachstums bei den WO_3/TiO_2 -Dickschichten durch den Betrieb mit $500\text{ }^\circ\text{C}$ nahezu ausgeschlossen werden.

5.11 Strukturanalyse der WO_3/TiO_2 -Presslinge mittels XRD

Der Einfluss der Sintertemperatur auf die Kristallstruktur wurde mittels XRD an WO_3/TiO_2 -Presslingen untersucht, die in Kapitel 4.1.4 beschrieben sind. Es handelt sich dabei um einen (a) nicht getemperten, um einen (b) für 10 Stunden bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ getemperten und um einen (c) für 10 Stunden bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ getemperten WO_3/TiO_2 -Pressling.

Das Ergebnis der XRD-Messungen ist für alle Proben in Abbildung 5-43 dargestellt.

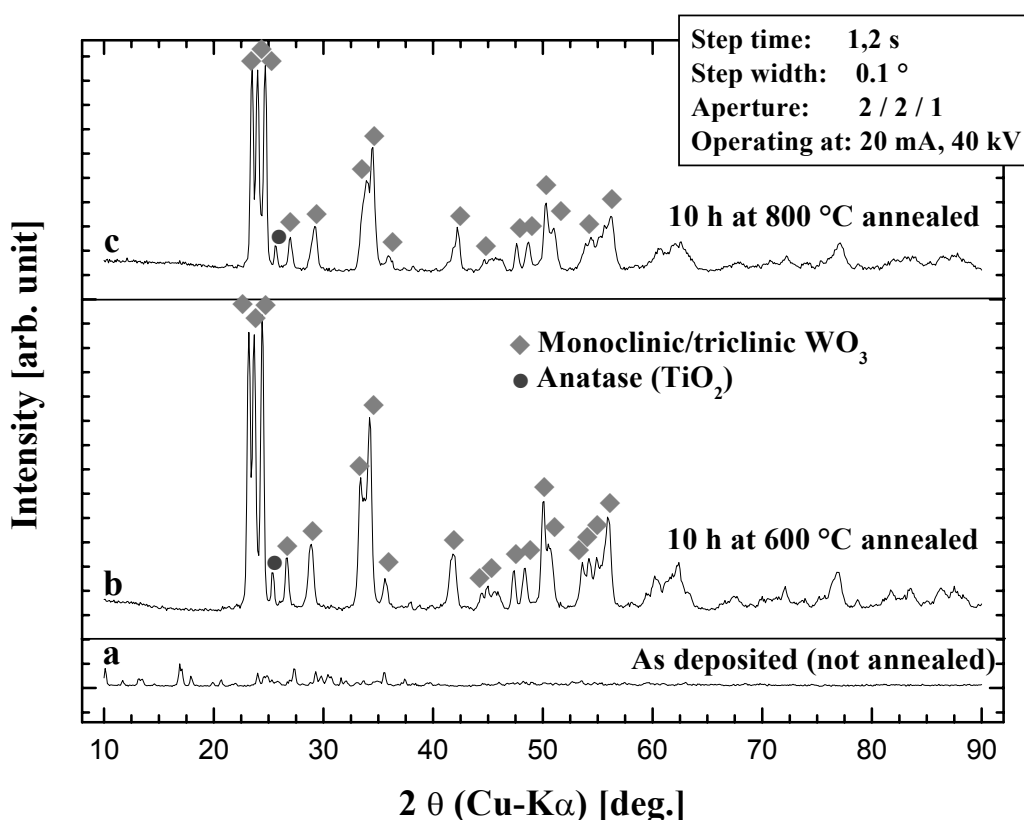


Abbildung 5-43: XRD-Spektren der WO_3/TiO_2 -Presslinge

Der ungetemperte Pressling (a) zeigt keine charakteristischen Peaks, was auf eine amorphe Schichtstruktur schließen lässt. Bei den beiden getemperten Schichten (b und c) liegt unabhängig von der Sintertemperatur das WO_3 gleichzeitig in der triklinen [JCP 97³] und monoklinen [JCP 97⁴] Kristallstruktur und das TiO_2 als Anatas [JCP 97⁵] vor.

5.12 Korngrößenbestimmung der WO_3/TiO_2 -Presslinge mittels XRD

Der Einfluss einer Schichttemperatur hat zwei verschiedene Auswirkungen. Zum einen wird in der Literatur durch Erhöhen der Temperatur bei der Temperung ein Kornwachstum beobachtet (s. Kapitel 3.1.3). Da sich die Sensitivität von Gassensoren aber mit zunehmender Korngröße verringert, wird versucht diese Temperatur so niedrig wie möglich zu wählen. Zum anderen bewirkt eine Erhöhung der Temperatur eine Verbesserung des Kristallisationsgrades und der mechanischen Stabilität einer Schicht (s. Kapitel 3.1.3). Deshalb wird bei der Herstellung von Sensoren versucht einen Kompromiss für die Temperatur bei der Temperung zu finden, der eine ausreichende Stabilität sowie eine genügend große Sensitivität zur Folge hat.

Aus diesem Grund wurde der Einfluss der Sintertemperatur bei einer 10-stündigen Temperung bei 600 °C sowie bei 800 °C auf die Korngröße von WO_3/TiO_2 -Presslingen mittels XRD untersucht. Zur Bestimmung der Korngröße wurde der WO_3 -Peak bei dem Bragg-Winkel $2\theta = 23,1^\circ$ und für Anatas (TiO_2) bei $2\theta = 25,3^\circ$ verwendet. Die gemessenen Winkel 2θ sind hierbei gegenüber dem Literaturwert für WO_3 und TiO_2 etwas verschoben. Das Verfahren zur Ermittlung der Korngröße und die dabei verwendeten Parameter werden in Kapitel 4.2.5 beschrieben. In Tabelle 33 ist das Ergebnis der Korngrößenbestimmung aufgeführt.

Probe	Oxidtyp	Peaklage 2θ [°]	gemessene Linienbreite B [°]	Korngröße [nm]
a	WO_3/TiO_2	---	---	---
b	WO_3	23,2	0,365	34
b	TiO_2	25,4	0,152	177
c	WO_3	23,5	0,350	36
c	TiO_2	25,7	0,168	136

Tabelle 33: Peaklage, Peakbreite und hieraus ermittelte Korngröße der WO_3/TiO_2 -Presslinge

Da Probe a amorph vorliegt und keinerlei Peaks zeigt, die man WO_3 oder TiO_2 zuordnen kann, wurde an dieser keine Korngrößenbestimmung durchgeführt.

Die Korngröße für die bei 600 °C und 800 °C getemperten Presslinge liegt für die WO_3 -Körner zwischen 34 nm und 36 nm und für die TiO_2 -Körner zwischen 136 nm und 177 nm. Wie auch bei den WO_3/TiO_2 -Dickschichten (s. Kapitel 5.10) sind die TiO_2 -Körner größer als die WO_3 -Körner. Die Veränderung der Korngröße wird wie auch in Kapitel 5.7 auf eine Streuung der Korngröße und nicht auf eine Veränderung dieser zurückgeführt.

Somit hat sich kein signifikantes Kornwachstum durch die Erhöhung der Sintertemperatur von 600 °C auf 800 °C bei den WO_3/TiO_2 -Presslingen eingestellt.

6 Diskussion

6.1 Stabilität von WO_3 und WO_3/TiO_2

In den letzten Jahren wurden auf dem Gebiet der Halbleitersensoren viele Untersuchungen mit Wolframtrioxid als sensitives Schichtmaterial durchgeführt (s. Kapitel 3). Dieses zeichnet sich vor allem durch seine hohe Nachweisempfindlichkeit gegenüber Stickoxiden aus, durch die es zum interessanten Material zur Abgasmessung und Regelung wird. Aus diesem Grund wurde es auch für die Untersuchungen dieser Arbeit (im Rahmen des bmb+f Verbundprojektes MEGAS) verwendet.

Bei Verwendung von WO_3 zur Abgasmessung muss dieses neben den Detektionseigenschaften allerdings auch resistent gegenüber Vergiftungen (irreversible Adsorption) durch Abgasbestandteile und thermisch stabil gegenüber der Abgastemperatur von bis zu 550 °C im Katalysator [Wal 00] sein. Dazu hat [Meg 99²] bei einem 3-monatigem Langzeittest mit WO_3 -Dickschicht- und WO_3 -Dünnschicht-Sensoren mit 400 °C und 600 °C Betriebstemperatur einen Materialabtrag beobachtet, der bei den Dünnschichten größer ist als bei den Dickschichten und mit zunehmender Betriebstemperatur ansteigt. Dieser Abtrag führte zu einem nahezu vollständigen Verschwinden der Schicht und somit zu einem Ausfall der Sensoren.

Aufgrund dieser thermischen Instabilität von WO_3 gegenüber Abgastemperaturen wurde auch das Materialsystem WO_3/TiO_2 (WO_3 als Hauptbestandteil) in Form von siebgedruckten Dickschichten in dieser Arbeit untersucht. Dieses hat sich bei der Verwendung im Abgas als Basismaterial des Dieselmotorkatalysators bewährt. Auch zeigt sich durch das Hinzufügen von TiO_2 zu WO_3 bei Untersuchungen von [Pin 01] eine größere thermische Stabilität des Systems gegenüber reinem WO_3 . Hierbei wird eine Temperaturverschiebung des Phasenübergangs von $\gamma\text{-WO}_3$ nach $\beta\text{-WO}_3$ (s. Tabelle 2) zu höherer Temperatur hin beobachtet, die auch auf eine Verschiebung der Sublimationstemperatur schließen lässt. Ein zusätzlicher Vorteil der Beigabe von TiO_2 zu WO_3 resultiert aus dem gehemmten Kornwachstum gegenüber reinem WO_3 (s. Kapitel 3.1.5).

6.1.1 Bestimmung der Stöchiometrie

Die elektronischen und somit die gassensorischen Eigenschaften von WO_{3-x} hängen von der genauen Stöchiometrie ab. Aus diesem Grund wurde der Einfluss eines Betriebs mit 500 °C in synthetischer Luft auf die Stöchiometrie von WO_3 -Dünnschichten sowie der Einfluss eines Betriebs mit 500 °C in Abgas auf die Stöchiometrie von WO_3/TiO_2 -Dickschichten untersucht. Dabei wurden drei verschiedene Methoden der Auswertung verwendet und verglichen. Neben den Auswertungen der XPS-Messungen lässt sich auch eine grobe Einstufung der Stöchiometrie von WO_3 -Schichten durch deren Farbe treffen. Diese variiert bei Wolframoxid in Abhängigkeit der Stöchiometrie von gelb-grün (WO_3) über blau ($\text{WO}_{2,88}$) bis braun (WO_2) (s. Tabelle 1).

Eine der drei verwendeten Methoden zur Auswertung der quantitativen Zusammensetzung ist die Bestimmung der Atomprozent der jeweiligen Atomsorte mittels XPS-Intensitäten (Flächen) der einzelnen Energieniveaus (s. Kapitel 5.5.6 und 5.8.6).

Zum anderen besteht die Möglichkeit die Stöchiometrie durch Auswertung der Bindungsenergie-Verschiebung des W4f- oder O1s-Niveaus zu bestimmen.

Dabei ist das W4f-Niveau besonders geeignet, da dessen Bindungsenergie sich von $35,8\text{ eV}$ für WO_3 auf $32,8\text{ eV}$ für WO_2 verändert und die Verschiebung somit $3,0\text{ eV}$ beträgt. Die Verschiebung des O1s-Niveaus von $530,6\text{ eV}$ für WO_3 auf $530,4\text{ eV}$ für WO_2 dagegen ist nur $0,2\text{ eV}$ groß und lässt sich somit ungenauer ermitteln.

6.1.2 Stöchiometrieänderung der WO_3 -Dünnschichten bei Betrieb in Luft

Aus den drei verschiedenen Auswertemethoden resultieren für die bei 800 °C in synthetischer Luft getemperten WO_3 -Dünnschichten, wovon eine zusätzlich für 50 Stunden mit 500 °C in synthetischer Luft betrieben wurde, verschiedene Stöchiometrien.

Die Möglichkeit einer groben Abschätzung der Stöchiometrie aufgrund der Schichtfarbe ist nicht möglich, da diese in Abhängigkeit des Blickwinkels gelb-grün oder violett schimmern. Dies wird aufgrund der Schichtdicke von ca. 150 nm auf Interferenzerscheinungen („Farben dünner Plättchen“) und nicht auf die Schichtfarbe zurückgeführt.

Für am plausibelsten wird das Ergebnis der W4f-Bindungsenergie-Verschiebung gehalten, welches in einer leichten Unterstöchiometrie beider Schichten besteht. Dabei wird keine Veränderung durch den Betrieb bei 500 °C in synthetischer Luft beobachtet.

Die Stöchiometriebestimmung durch Auswertung der Verschiebung des W4f-Niveaus sind in Tabelle 34 aufgeführt, wobei die Verschiebung aus Tabelle 25 entnommen ist. Hierbei wurde das x für WO_x durch eine lineare Interpolation der Verschiebung zwischen dem W4f_{7/2}-Bindungsenergiewert von 35,8 eV für WO_3 und von 34,3 eV für $\text{WO}_{2,72}$ und dem dazugehörigen W4f_{5/2}-Bindungsenergiewert bestimmt.

	W4f-Bindungsenergie-Verschiebung gegenüber Literaturwert an der Oberfläche	interpolierte Stöchiometrie WO_x an der Oberfläche	W4f-Bindungsenergie-Verschiebung gegenüber Literaturwert in 10 nm – 15 nm Schichttiefe	interpolierte Stöchiometrie WO_x in 10 nm – 15 nm Schichttiefe
Probe 1	W 4f _{5/2} : -0,18 eV	2,967	W 4f _{5/2} : -0,18 eV	2,967
	W 4f _{7/2} : -0,20 eV	2,963	W 4f _{7/2} : -0,40 eV	2,926
Probe 2	W 4f _{5/2} : -0,18 eV	2,967	W 4f _{5/2} : -0,18 eV	2,967
	W 4f _{7/2} : -0,40 eV	2,926	W 4f _{7/2} : -0,40 eV	2,926

Tabelle 34: interpolierte Stöchiometrie der WO_3 -Dünnschichten

Beide Proben liegen an der Oberfläche wie auch in 10 nm bis 15 nm Schichttiefe leicht unterstöchiometrisch vor. Dabei beträgt x zwischen 2,926 und 2,967.

Somit wird keine Veränderung der Stöchiometrie durch den zusätzlichen Betrieb mit 500 °C in synthetischer Luft beobachtet.

Allerdings muss bei der Auswertung in 10 nm und 15 nm Schichttiefe das Vorliegen von metallisches Wolfram berücksichtigt werden, welches bei der Abtragung der obersten Schicht durch das bevorzugte Sputtern von Sauerstoff entsteht. Aus diesem Grund trifft die in Tabelle 34 bestimmte Stöchiometrie für die tiefere Schicht nur für einen Teil der dort vorliegenden Wolframatome zu.

Die ermittelte Stöchiometrie der WO_3 -Dünnschichten stimmt gut mit den Ergebnissen von [Sik 80] überein. Dieser hat eine Wolframplatte bei Temperaturen zwischen 568 °C und 908 °C und 0,048 bar Sauerstoffpartialdruck getempert und deren Stöchiometrie in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 35 aufgeführt.

Oxidation temp. (°C)	x in WO _{3-x}
568	0,032
680	0,107
800	0,159
908	0,170

Tabelle 35: Abweichung der Stöchiometrie x bei WO_{3-x} [Sik 80] bei verschiedenen Temperaturen [Sik 80]

Bei einer 800 °C-Temperatur und einem Sauerstoffgehalt von ca. 4 % wird hierbei für das WO_x ein x von 2,841 ermittelt. Um dieses Ergebnis vergleichen zu können, muss berücksichtigt werden, dass mit zunehmendem Sauerstoffgehalt das x von WO_x bei der Temperatur zunimmt. Der Grund dafür ist, dass das WO_x und der umgebende Sauerstoff versuchen ins thermodynamische Gleichgewicht zu kommen. Somit sollte das x im WO_x für die in dieser Arbeit untersuchten Schichten aufgrund der Temperatur in synthetischer Luft (20 % O₂) größer als 2,841 und kleiner als 3 sein. Dies trifft nur für die Ergebnisse der W4f-Bindungsenergie-Verschiebung zu.

Die XPS-Intensitäten wurden aufgrund der starken Schichtveränderung durch das Abtragen der obersten Schicht mittels Sputtern nur an der Oberfläche betrachtet. Die ermittelten Atomprozentwerte der jeweiligen Atomsorten sind in Tabelle 26 aufgeführt. Das kleinere O/W-Verhältnis von 2,45 der Probe 2 gegenüber 2,57 der Probe 1 deutet auf eine stärkere Unterstöchiometrie dieser Schicht hin, die mit einer Reduzierung der Probenoberfläche durch den Betrieb bei 500 °C in synthetischer Luft erklärt werden kann. Allerdings widerspricht die bei beiden Proben gemessene Bindungsenergie des W4f_{7/2}-Niveaus zwischen 35,4 eV und 35,6 eV diesem Ergebnis. Würde es sich hierbei wirklich um WO_x mit x zwischen 2,45 und 2,57 handeln, so müsste diese zwischen 32,8 eV (WO₂) und 34,3 eV (WO_{2,72}) liegen.

Die stärker ausgeprägte Unterstöchiometrie von Probe 2 wird nicht auf eine Reduzierung ihrer Oberfläche sondern auf eine starke „Schulter“ bei ca. 33 eV bei Probe 1 zurückgeführt. Diese wird durch adsorbiertes Wasser hervorgerufen (s. Kapitel 5.5.3) und bedingt durch den im Wasser gebundenen Sauerstoff eine höheres O/W-Verhältnis und somit eine höhere Stöchiometrie dieser Probe. Aufgrund dieser Verfälschung des O/W-Verhältnis kann mit Hilfe der Intensitätsauswertung auch keine Aussage über eine Veränderung der Stöchiometrie durch den Betrieb gemacht werden.

Aus der Verschiebung der O1s-Niveaus (s. Tabelle 24) resultiert für die Oberfläche von Probe 1 eine exakte Stöchiometrie (WO_3) und für die Oberfläche der zusätzlich mit 500 °C betriebenen Probe eine leichte Nachoxidation. Auch wird bei beiden Proben in einer Schichttiefe zwischen 10 nm und 15 nm eine leichte Überstöchiometrie festgestellt. Somit widerspricht auch das Ergebnis der O1s-Verschiebung der Auswertung der W4f-Niveaus. Die zu beobachtende leichte Verschiebung in Richtung höherer Bindungsenergie wird aus diesem Grund nicht auf eine Nachoxidation sondern auf Oberflächenadsorbate zurückgeführt, deren Sauerstoffniveau eine etwas höhere Bindungsenergie besitzt als der Sauerstoff im WO_3 . Dabei kann es sich z.B. um Wasser handeln, dessen O1s-Niveau bei 533,2 eV liegt.

Eine andere Interpretation der Verschiebung des O1s-Niveaus in Richtung höherer Bindungsenergie wird von [Khy 01] beschrieben. Dieser hat WO_3 -Schichten mittels XPS untersucht und für die O1s-Bindungsenergie von monoklinem WO_3 530,78 eV und von hexagonalem WO_3 530,86 eV beobachtet. Hiermit kann die in dieser Arbeit gefundenen O1s-Bindungsenergie von 530,8 eV statt mit einer Überstöchiometrie des WO_3 mit der Existenz eine der beiden Kristallstrukturen erklärt werden. Gestützt wird dies durch die XRD-Messungen in Kapitel 5.6, aus denen für beide Proben die monokline Phase des WO_3 resultiert. Gegen diese Interpretation sprechen allerdings die von [Khy 01] gefundenen W4f-Bindungsenergien von 35,95 eV für monoklines und 36,02 eV für hexagonales WO_3 , die beide größer sind als die in dieser Arbeit bestimmten W4f-Bindungsenergien.

6.1.3 Stöchiometrieänderung der WO_3/TiO_2 -Dickschichten bei Betrieb im Abgas

Zur Bestimmung der Stöchiometrie der WO_3/TiO_2 -Schichten wurde analog zu den WO_3 -Dünnschichten in Kapitel 6.1.2 die Verschiebung der W4f-Niveaus, die Intensität und die O1s-Niveaueverschiebung der XPS-Messungen ausgewertet.

Bei den untersuchten Proben handelt es sich um vier bei 800 °C getemperte WO_3/TiO_2 -Dickschichten, von denen zwei als Referenz (Probe 3 und 4) dienten und die beiden anderen in synthetischem Abgas (Probe 5) oder Dieselmotorabgas (Probe 6) mit 500 °C betrieben wurden. Die beiden Abgasströme enthielten dabei einen Sauerstoffgehalt von 10 %.

Wie auch bei der Bestimmung der Stöchiometrie der WO_3 -Dünnschichten resultieren für die WO_3/TiO_2 -Dickschichten verschiedene Ergebnisse aus den drei Auswertemethoden.

Im Gegensatz zu den Dünnschichten konnte aufgrund der gelb-grünen Farbe der Dickschichten die Stöchiometrie grob zu WO_3 (s. Tabelle 1) abgeschätzt werden. Da aus der Auswertung der W4f-Bindungsenergie-Verschiebung ebenfalls nahezu stöchiometrisch vorliegendes WO_x mit x zwischen 2,926 und 2,967 nach der Temperung der Schichten und stöchiometrisches WO_3 an der Oberfläche der bei 500 °C in Dieselabgas betriebenen Probe resultiert, wird diese für am plausibelsten gehalten.

Für das TiO_2 wird bei allen Proben aufgrund einer Verschiebung der Ti2p-Peaks gegenüber dem Literaturwert in Richtung höherer Bindungsenergie von einer stöchiometrischen Verbindung in Anatas- oder Rutilmodifikation ausgegangen (s. Kapitel 5.8.4), die mit Hilfe von XRD-Messungen (s. Kapitel 5.9) eindeutig Anatas zugeordnet wird.

Die Auswertung der Verschiebungen der W4f-Niveaus sind in Tabelle 36 aufgeführt. Analog zur Auswertung der WO_3 -Dünnschichten wurde hierbei das x für WO_x durch eine lineare Interpolation der Verschiebung zwischen dem W4f_{7/2}-Bindungsenergiewert 35,8 eV für WO_3 und 34,3 eV für $\text{WO}_{2,72}$ und den dazugehörigen W4f_{5/2}-Bindungsenergiewerten bestimmt. An der Oberfläche der Proben 5 und 6a ist die Bestimmung durch eine elektrische Aufladung der Proben während der XPS-Messungen nicht sinnvoll (s. Kapitel 5.8.3).

	W4f-Bindungsenergie-Verschiebung gegenüber Literaturwert an der Oberfläche	interpolierte Stöchiometrie WO_x an der Oberfläche	W4f-Bindungsenergie-Verschiebung gegenüber Literaturwert in 10 nm – 15 nm Schichttiefe	interpolierte Stöchiometrie WO_x in 10 nm – 15 nm Schichttiefe
Probe 3	W 4f _{5/2} : -0,18 eV W 4f _{7/2} : -0,20 eV	2,967 2,963	W 4f _{5/2} : -0,18 eV W 4f _{7/2} : -0,20 eV	2,967 2,963
Probe 4	W 4f _{5/2} : -0,38 eV W 4f _{7/2} : -0,30 eV	2,930 2,945	W 4f _{5/2} : -0,18 eV W 4f _{7/2} : -0,20 eV	2,967 2,963
Probe 5	W 4f _{5/2} : +7,92 eV W 4f _{7/2} : +8,00 eV	--- ---	W 4f _{5/2} : -0,18 eV W 4f _{7/2} : -0,40 eV	2,967 2,926
Probe 6a	W 4f _{5/2} : +8,02 eV W 4f _{7/2} : +8,00 eV	--- ---	W 4f _{5/2} : -0,18 eV W 4f _{7/2} : -0,40 eV	2,967 2,926
Probe 6b	W 4f _{5/2} : +0,02 eV W 4f _{7/2} : +0,10 eV	3,004 3,019	W 4f _{5/2} : -0,18 eV W 4f _{7/2} : -0,40 eV	2,967 2,926

Tabelle 36: interpolierte Stöchiometrie der WO_3/TiO_2 -Dickschichten

Mit Ausnahme der im Dieselabgas betriebenen Probe liegt bei allen Proben das Wolframoxid an der Oberfläche wie auch in einer Schichttiefe zwischen 10 nm und 15 nm als leicht unterstöchiometrisches WO_x mit x zwischen 2,926 und 2,967 vor. Die im Dieselabgas betriebene Probe 6b hingegen weist an der Oberfläche eine leichte Überstöchiometrie mit x zwischen 3,004 und 3,019 auf und in einer Schichttiefe zwischen 10 nm und 15 nm besitzt sie eine gleich stark ausgeprägte leichte Unterstöchiometrie wie alle anderen Proben.

Die hierbei gefundene leichte Unterstöchiometrie der WO_x Schichten mit x zwischen 2,926 und 2,967 steht in guter Übereinstimmung mit dem zur beobachteten grün-gelben Schichtfarbe gehörigen WO_3 . Aufgrund der geringen Überstöchiometrie an der Oberfläche der im Dieselabgas betriebenen Probe wird dieses als stöchiometrisches WO_3 interpretiert. Analog zu den WO_3 -Dünnschichten (s. Kapitel 6.1.2) stimmt die für die WO_3/TiO_2 -Dickschichten mit der W4f-Niveaushiftung bestimmte Stöchiometrie auch mit dem Ergebnis von [Sik 80] überein. Dieser ermittelte für das WO_x einer Wolframplatte nach einer 800 °C-Temperung in einer Atmosphäre mit 0,048 bar Sauerstoff ein x von 2,841 (s. Tabelle 35). Da mit zunehmendem Sauerstoffgehalt bei der Temperung das x bei WO_x zunimmt und die WO_3/TiO_2 -Dickschichten zum einen in synthetischer Luft mit einem Sauerstoffgehalt von 20 % getempert wurden und zum anderen auch das Abgas 10 % Sauerstoff enthält, sollte bei diesen das x im WO_x größer als 2,841 und kleiner als 3 sein.

Die an der Oberfläche mit Auswertung der XPS-Intensitäten ermittelten Atomprozent der jeweiligen Atomsorten sind in Tabelle 31 aufgeführt. Dabei wurde die Stöchiometrie nur an der Oberfläche bestimmt, weil sich die Intensität der W4f-Niveaus des WO_3 in den tieferen Schichten durch die Entstehung von metallischem Wolfram aufgrund des bevorzugten Sputterns von Sauerstoff sehr stark erniedrigt (s. Kapitel 5.5.4).

Unter der Annahme, dass Wolfram und auch Titan als stöchiometrisches Oxid (WO_3 und TiO_2) in den Proben vorliegen, ergibt sich aus den gemessenen Wolfram- und Titananteilen ein dafür notwendiger Sauerstoffanteil (stöchiometrischer Zusammensetzung entsprechender /berechneter Sauerstoffanteil, s. Tabelle 37). Durch Vergleich des gemessenen und dem zur stöchiometrischen Zusammensetzung entsprechenden Sauerstoffanteils ergeben sich die in der letzten Spalte der Tabelle 37 aufgeführten Verhältnisse, die somit ein Maß für die Stöchiometrie sind. Allerdings ist hierbei zu berücksichtigen, dass der gemessene Sauerstoff nicht nur aus WO_3 und TiO_2 , sondern auch aus anderen an der Oberfläche vorhandenen Verbindungen wie z.B. Wasseradsorbaten herrühren kann.

	stöchiometrischer Zusammensetzung entsprechender /berechneter Sauerstoffanteil	Vorhandener /gemessener Sauerstoffanteil	Verhältnis vorhandener O/ stöchiometrischer Zusammensetzung entsprechender O
Probe 3	74 at%	62 at%	84 %
Probe 4	57 at%	51 at%	89 %
Probe 5	65 at%	62 at%	95 %
Probe 6	59 at%	60 at%	102 %

Tabelle 37: Sauerstoffanteil der WO₃/TiO₂-Dickschichtoberflächen

Bei den Referenzproben liegt das Verhältnis von vorhandenem zu dem der stöchiometrischen Zusammensetzung entsprechenden Sauerstoff zwischen 84 % und 89 % und entspricht einer starken Unterstöchiometrie. Im Vergleich dazu enthalten die Oberflächen der beiden im Abgas betriebenen Proben mehr Sauerstoff, was auf eine Nachoxidation durch die oxidierenden Bedingungen im Abgas hindeutet. Somit hat sich durch das Betreiben der Schichten im synthetischen Abgas aus einem stark unterstöchiometrischen Oxid eine nahezu stöchiometrische Verbindung gebildet. Durch Betreiben im Brennerabgas ist dieser Effekt noch stärker ausgeprägt. Hierbei wird sogar ein für eine stöchiometrische Verbindung zu hoher Sauerstoffanteil gefunden.

Die aus der XPS-Intensität resultierende Stöchiometrie der Probenoberflächen widerspricht allerdings den gemessenen Bindungsenergien der W4f-Niveaus (s. Tabelle 36). Bei einer solch starken Unterstöchiometrie, wie sie bei den beiden Referenzproben vorliegt, würde das W4f_{7/2}-Niveau zwischen 32,8 eV (WO₂) und 34,3 eV (WO_{2,72}) liegen. Auch bei der im synthetischen Abgas betriebenen Probe würde das W4f_{7/2}-Niveau aufgrund der durch die XPS-Intensität festgestellten starken Unterstöchiometrie viel stärker in Richtung niedriger Bindungsenergie verschoben sein. Ein zusätzlicher Widerspruch zu den Ergebnissen der XPS-Intensitätsmessung ist die zu WO₃ gehörende gelb-grüne Schichtfarbe aller Proben.

Im Vergleich dazu resultiert aus der Auswertung der O1s-Verschiebung (s. Tabelle 28) für die WO₃/TiO₂-Referenzproben eine leichte Überstöchiometrie an der Oberfläche wie auch in einer Schichttiefe zwischen 10 nm und 15 nm. An der Oberfläche der dem synthetischen Abgas ausgesetzten Probe ist die Auswertung der O1s-Verschiebung aufgrund einer elektrischen Aufladung der Probe nicht möglich, zeigt aber in einer Schichttiefe zwischen 10 nm und 15 nm eine mit den Referenzproben vergleichbare leichte Überstöchiometrie. Nur

die im Brennerabgas betriebenen Proben 6a und 6b unterscheiden sich von den anderen Proben durch eine stärkere Überstöchiometrie, die auf eine Nachoxidation im Abgas hinweist. Da hierbei für alle Schichten eine Überstöchiometrie festgestellt wird und diese im Widerspruch zu den Ergebnissen der Auswertung der W4f-Niveauverschiebung stehen, werden die gemessenen Bindungsenergien des O1s-Niveaus wie bei den WO₃-Dünnschichten auf Oberflächenadsorbate wie z.B. Wasser zurückgeführt (s. Kapitel 6.1.2). Auch wird die bei allen WO₃/TiO₂-Proben beobachtete Verschiebung des O1s-Niveaus nicht auf die von [Khy 01] festgestellte höhere Bindungsenergie von monoklinem oder hexagonalem WO₃ zurückgeführt (s. Kapitel 6.1.2). Obwohl bei XRD-Messungen an den WO₃/TiO₂-Dickschichten die monokline Phase für WO₃ gefunden wurde (Kapitel 5.9), stimmen die gemessenen W4f-Bindungsenergien nicht mit denen von [Khy 01] für monoklines oder hexagonales WO₃ beobachteten überein.

6.2 Gassensorische Charakterisierung der WO_3 -Sensoren

Im Hinblick auf die Anwendung der Abgasmessung von Kraftfahrzeugen sowie Kleinf Feuerungsanlagen wurden gesputterte WO_3 -Dünnschicht- sowie siebgedruckte WO_3 -Dickschicht-Sensoren auf ihre gassensorischen Eigenschaften mit Hauptaugenmerk auf die im Abgas vornehmlich vorkommenden Gase NO_2 , NO sowie SO_2 untersucht. Im folgenden werden die Ergebnisse der Impedanzmessungen bei Angebot von NO_2 und NO sowie die DC-Messungen bei Angebot von SO_2 diskutiert. Weiterhin werden Modelle zur Beschreibung der Reaktionen zwischen diesen Gasen und der WO_3 -Oberfläche aufgestellt (Detektions-Mechanismen).

6.2.1 Ersatzschaltbild der Sensoren

Ein Sensor kann stellvertretend durch ein Ersatzschaltbild dargestellt werden. Dieses besteht aus einer Serienschaltung eines Widerstandes und zwei RC-Gliedern. Der dazugehörige Nyquist-Plot zeigt dabei zwei getrennte Halbkreise, die um den Wert des einzelnen Widerstandes auf der Realteilachse verschoben sind. Hierbei wird der einzelne Widerstand dem elektronischen Widerstandsanteil des Kristallvolumens, ein RC-Glied dem Metall-Halbleiter-Kontakt (Schottky-Diode) an den Elektroden und das zweite RC-Glied den Korngrenzeffekten zugeordnet. Letztere resultieren aus einer Potentialbarrierenveränderung zwischen den einzelnen Körnern durch Oberflächenadsorbate.

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde bei allen Gasangeboten allerdings nur ein Halbkreis und somit nur ein RC-Glied beobachtet, welcher ein wenig auf der Realteilachse verschoben ist (s. Kapitel 5.3).

Hierbei wird der Vorwiderstand R_0 dem elektronischen Widerstandsanteil des Kristallvolumens (bulk) sowie geometrischen Effekten und das R_1C_1 -Glied den Korngrenzeffekten zugeordnet. Da die Impedanzmessungen mit einer Spannungsamplitude von 500 mV durchgeführt wurden und die I-U-Kennlinien bei kleinen Messspannungen einen linearen Verlauf zeigen (s. Kapitel 5.2.2) wird ein Auftreten von Kontakteffekten zwischen Halbleiter und Metallelektroden ausgeschlossen. Dieses lineare Verhalten bei kleinen Messspannungen wurde auch von der Firma Siemens an Sensoren aus dem gleichen Herstellungsprozess beobachtet [Meg 99¹].

Dass es sich bei den beobachteten Halbkreisen um Korngrenzeffekte und nicht um Kontakteffekte handelt, wird ebenfalls durch deren Abflachen unterstützt. Dieses entsteht durch das Vorhandensein mehrerer in Reihe geschalteter RC-Elemente mit vergleichbaren Zeitkonstanten (s. Kapitel 4.2.3, Abbildung 4-3). Unter der Annahme dass jede Korngrenze zwischen zwei Körnern des Sensors einem RC-Element entspricht und die Zeitkonstanten dieser leicht variieren, resultiert daraus ein abgeflachter Halbkreis im Nyquist-Plot. Der Widerstand R_1 wird dabei als Summe der einzelnen Potentialbarrieren zwischen den Körnern interpretiert.

Im Vergleich dazu treten bei einem Sensor durch seine zwei Elektroden auch nur zwei Halbleiter-Metall-Kontakte auf. Eine Abflachung der Halbkreise durch diese zwei RC-Glieder wäre nicht so stark ausgeprägt wie die bei den Messungen beobachteten. Aus diesem Grund wird eine Zuordnung der abgeflachten Halbkreise den Kontakteffekten nahezu ausgeschlossen.

Somit besteht das Ersatzschaltbild für die in dieser Arbeit untersuchten WO_3 -Dünn- sowie Dickschicht-Sensoren aus einer Serienschaltung eines ohmschen Widerstandes R_0 für das Kristallvolumen und eines R_1C_1 -Gliedes für die Korngrenzeffekte.

Für die Gase NO_2 , NO und CO ist bei allen Sensoren der Kristallvolumenwiderstand R_0 unabhängig von der angebotenen Gaskonzentration nahezu konstant und liegt im Ω -Bereich. Aufgrund dessen dass der den Korngrenzeffekten zugeordnete Widerstand R_1 im $k\Omega$ -Bereich liegt und sich bei Gasangebot von NO_2 , NO sowie CO verändert, wird das Widerstandsverhalten der WO_3 -Sensoren im wesentlichen durch diese Korngrenzeffekte bestimmt. Diese resultieren aus einer Veränderung der Potentialbarrieren zwischen den Körnern, die durch Oberflächenadsorbate der angebotenen Gase und einer damit verbundenen Veränderung der Verarmungsrandschicht hervorgerufen werden.

Die Kapazität C_1 zeigt bei NO sowie CO nahezu keine Konzentrationsabhängigkeit (konstant) und liegt bei allen verwendeten Gasen im pF -Bereich. Nur bei NO_2 -Angebot wird eine Veränderung der Kapazität C_1 festgestellt.

6.2.2 WO₃-Sensoren bei NO₂-Angebot

Da die Leitfähigkeit und somit auch der Volumenwiderstand nach Gleichung (2.6) unabhängig von Oberflächenadsorbaten ist, bestätigt die Konstanz und somit die nicht erkennbare Konzentrationsabhängigkeit von R_0 die Interpretation, dass es sich dabei um den elektronischen Widerstandsanteil des Kristallvolumens handelt.

Der zur NO₂-Konzentration proportionale Widerstandsanstieg von R_1 wird mit einer Adsorption des NO₂ als negativer Oberflächenzustand und einer damit verbundenen Vergrößerung der Verarmungsrandschicht an den Korngrenzen erklärt. Die damit verbundene Erhöhung der Potentialbarriere zwischen den Körnern ist bei den siebgedruckten Dickschicht-Sensoren stärker ausgeprägt als bei den gesputterten Dünnschicht-Sensoren. Dies entspricht der in Kapitel 5.3.3.1 festgestellten größeren NO₂-Empfindlichkeit der Dickschicht-Sensoren.

Eine mögliche Erklärung der größeren Sensitivität der Dickschicht-Sensoren auf NO₂ ist eine schwächere Versinterung dieser gegenüber den Dünnschichten. Daraus resultiert bei den Dickschichten ein kleinerer Querschnitt des Leitungskanal zwischen den Körnern als bei den Dünnschichten. Adsorbiert nun NO₂ als oxidierendes Gas, so wird die Verarmungsrandschicht vergrößert und der Leitungskanal verengt sich. Diese Verengung hat bei einem engeren Kanal eines Dickschicht-Sensors einen stärkeren Einfluss auf die Potentialbarriere und somit den Widerstand R_1 als bei einem großen Kanal eines Dünnschicht-Sensors (s. Kapitel 2.3).

Die Abnahme der NO₂-Sensitivität beider Sensortypen durch Erhöhung der Betriebstemperatur von 400 °C auf 500 °C liegt vermutlich an einer höheren Desorptionsrate des NO₂ bei höherer Temperatur.

Bei 400 °C ist die Kapazität C_1 der Dünnschicht-Sensoren nahezu konzentrationsunabhängig und konstant. Die Kapazität C_1 der Dickschicht-Sensoren hingegen verkleinert sich bei dem Übergang von synthetischer Luft zu NO₂-Angebot und bleibt bei Variation der NO₂-Konzentration nahezu konstant. Bei 500 °C hingegen verkleinert sich die Kapazität C_1 bei allen Sensoren proportional zur NO₂-Konzentration, wobei dies bei den Dickschichten stärker ausgeprägt ist.

Dabei kann die größere NO₂-Empfindlichkeit der Kapazität bei den Dickschicht-Sensoren wie auch bei dem Korngrenzwiderstand R_1 mit einer geringeren Versinterung der Körner bei

diesen erklärt werden. Bei einer schwächeren Versinterung resultiert aus dem NO_2 als oxidierendes Gas eine stärkere Zunahme der Dicke der Verarmungsrandschicht zwischen den Körnern. Da die Kapazität antiproportional zur Verarmungsschichtdicke ist, resultiert hieraus eine stärkere Abnahme der Kapazität bei den Dickschichten.

Eine weitere mögliche Erklärung für die größere Empfindlichkeit der Dickschichten kann in einer größeren Anzahl von Korngrenzen bei diesen vermutet werden. Allerdings sprechen Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Firma Siemens an Sensoren aus dem gleichen Herstellungsprozess dagegen [Meg 99¹]. Hierbei lag die Korngröße der Dickschichten zwischen 100 nm und 600 nm und die der Dünnschichten zwischen 300 nm und 500 nm. Gleichzeitig beträgt der Stegabstand zwischen den Elektroden bei den Dickschichten 10 μm und bei den Dünnschichten 30 μm . Somit sollten im Vergleich zur Vermutung bei den Dünnschichten mindestens gleichviele oder eher mehr Korngrenzen existieren.

Die Reaktion, die für den Anstieg von R_1 bei Zunahme von NO_2 verantwortlich ist, wird in einem dominanten Adsorptionsprozess gesehen, bei dem das NO_2 über ein Sauerstoffatom an der WO_3 -Oberfläche als negativer Oberflächenzustand adsorbiert. Gleichzeitig wird aber auch ein schwächerer Prozess vermutet, bei dem eines der Sauerstoffatome des NO_2 in eine Sauerstofffehlstelle der WO_3 -Oberfläche eingebaut wird.

Bei der Adsorption von NO_2 an der Oberfläche wirkt der Sauerstoff als Oberflächenakzeptor und entzieht dem WO_3 freie Elektronen. Daraus resultiert eine Vergrößerung der Verarmungsrandschicht woraus nach Gleichung (2.3) eine Erhöhung der Potentialbarriere zwischen den Körnern resultiert.

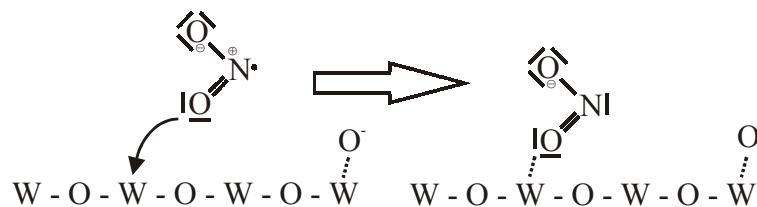


Abbildung 6-1: Adsorption von NO_2 auf WO_3

Durch den Einbau des Sauerstoffs von NO_2 in eine Sauerstofffehlstelle an der WO_3 -Oberfläche erniedrigt sich die Donatorkonzentration, womit nach Gleichung (2.5) ebenfalls eine Potentialbarrierenerhöhung verbunden ist.

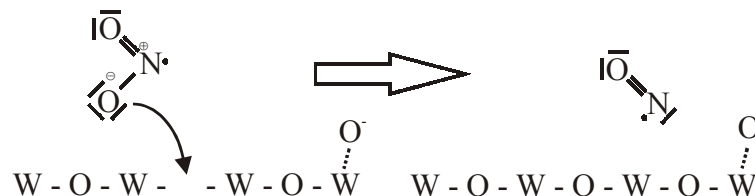


Abbildung 6-2: Einbau des Sauerstoffs von NO_2 in eine Sauerstofffehlstelle

Die Interpretation von R_0 als Kristallvolumeneffekt, der bei hohen Frequenzen auftaucht, und von einem R_1C_1 -Gliedes, welches für die Korngrenzeffekte steht, die bei niedrigeren Frequenzen zu sehen sind, korrespondiert mit den Ergebnissen von [Lin 02]. Hier wurden Impedanzmessungen an WO_3 -Presslingen unter NO_2 -Angebot in trockener Luft bei einer Betriebstemperatur von $300\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Bei Angebot von $1,5\text{ ppm NO}_2$ wurde eine Vergrößerung des Korngrenzwiderstandes und eine nahezu konstante Korngrenzkapazität zwischen 28 pF und 35 pF gefunden. Die Vergrößerung des Korngrenzwiderstandes wird dabei mit der Adsorption von NO_2 mit Einfang eines Elektrons aus dem bulk und einer damit verbundenen Vergrößerung der Korngrenz-Barrierenhöhe erklärt. Die Barrierenhöhe wurde hierbei zu 212 meV in Luft und zu 291 meV bei $1,5\text{ ppm NO}_2$ bestimmt.

Auch bei [Lee 00] wird die der adsorbierten NO_2 -Menge proportionale Widerstandserhöhung von siebgedruckten WO_3 -Dickschichten bei einer Betriebstemperatur von $300\text{ }^\circ\text{C}$ in Luft mit der Adsorption des NO_2 -Moleküls als oxidierendes Gas erklärt. Dabei entzieht dieses dem bulk ein Elektron und die Verarmungsrandschicht und somit die Barrierenhöhe zwischen den Körnern vergrößert sich.

Bei [Can 00] wird die NO_2 -Sensitivität von gesputterten, rotationsbeschichteten Sol-Gel und thermisch aufgedampften WO_3 -Sensoren verglichen. Dabei zeigen die Sol-Gel-Sensoren unabhängig von der Betriebstemperatur die größte Empfindlichkeit auf NO_2 . Bei Vergleich der Temperbedingungen fällt auf, dass die Sol-Gel-Sensoren viel kürzer getempert wurden als die gesputterten und thermisch aufgedampften Sensoren. Dies deutet möglicherweise auf eine weniger starke Versinterung der Körner bei den Sol-Gel-Sensoren hin, die auch in dieser

Arbeit als Grund für die größere NO_2 -Empfindlichkeit der untersuchten Dickschicht-Sensoren gesehen wird.

In Übereinstimmung mit dem Ergebnis dieser Arbeit findet auch [Kaw 02] bei der Untersuchung von WO_3 -Dünnschicht-Sensoren in trockener Luft eine maximale NO_2 -Empfindlichkeit bei $400\text{ }^\circ\text{C}$. Dabei untersuchte dieser den Betriebstemperaturbereich zwischen $200\text{ }^\circ\text{C}$ und $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Im Gegensatz dazu stellt [Sun 96] bei WO_3 -Dünnschicht-Sensoren und NO_2 -Angebot eine Sensitivitätserhöhung mit Erhöhung der Betriebstemperatur von $400\text{ }^\circ\text{C}$ auf $500\text{ }^\circ\text{C}$ fest. Erst bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur auf $600\text{ }^\circ\text{C}$ nimmt die NO_2 -Sensitivität ab. Bei [Lee 99], [Lee 00] und [Lee 01] hingegen liegt die maximale NO_2 -Empfindlichkeit von WO_3 -Dünnschicht- sowie WO_3 -Dickschicht-Sensoren bei einer Betriebstemperatur von ca. $300\text{ }^\circ\text{C}$. Gleichzeitig wird durch das Zumischen von TiO_2 zum WO_3 eine Empfindlichkeitssteigerung und eine Verschiebung der optimalen Temperatur hin zu niedrigeren Temperaturen beobachtet.

6.2.3 WO_3 -Sensoren bei NO -Angebot

Wird WO_3 -Sensoren NO angeboten, so treten zwei parallele Prozesse an der WO_3 -Oberfläche auf. Zum einen handelt es sich dabei um einen dominanten Oxidations- und zum anderen um einen schwachen Reduktionsprozess, wobei letzterer bei den Messungen dieser Arbeit eine untergeordnete Rolle spielt.

Dabei agiert das NO folgendermaßen als oxidierendes Gas, wobei sich der Widerstand des WO_3 erhöht:

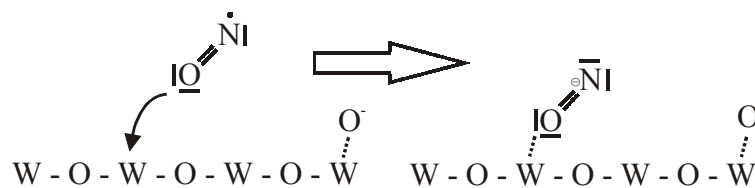


Abbildung 6-3: NO als oxidierendes Gas auf WO_3

Der untergeordnete Reduktionsprozess, aus dem eine Widerstandserniedrigung resultiert, wird durch folgende Reaktion beschrieben:

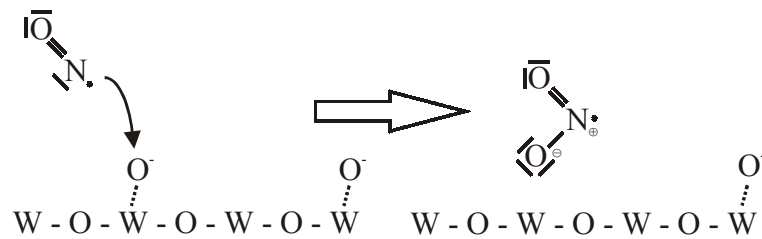


Abbildung 6-4: NO als reduzierendes Gas auf WO₃

Die Interpretation von R_0 als elektronischer Widerstandsanteil des Kristallvolumens wird folgendermaßen bestätigt. Bei Erhöhung der NO-Konzentration erkennt man eine Erhöhung der Kornvolumenwiderstände R_0 , wobei die dabei beobachtete Widerstandszunahme ΔR_0 mit zunehmender NO-Konzentration abnimmt. Das Ansteigen von R_0 resultiert aus einer Reduzierung der Ladungsträgerkonzentration im bulk, die durch einen Oxidationsprozess an der Oberfläche entsteht. Dieser Prozess wird weiter unten in Gleichung (6.3) beschrieben. Bei dem Übergang von 1.000 ppm NO auf 1.500 ppm NO nimmt R_0 von Sensor S1 ein wenig ab. Diese kleine Widerstandserniedrigung des Kornvolumens deutet auf einen sehr schwachen Reduktionsprozess bei sehr hohen NO-Konzentrationen hin. Erklärt wird dieser weiter unten mit der in Gleichung (6.4) beschriebenen Reduktion der Oberfläche. Die Sensoren S5 und S7 hingegen zeigen im sehr hohen NO-Konzentrationsbereich nur eine deutliche Abnahme der Widerstandserhöhung ΔR_0 , die einem Sättigungsverhalten entspricht.

Der im niedrigeren NO-Konzentrationsbereich zu beobachtende dominante Widerstandsanstieg von R_1 wird mit einer Adsorption des NO als negativer Oberflächenzustand nach Gleichung (6.3) und einer damit verbundenen Vergrößerung der Verarmungsschicht an den Korngrenzen erklärt. Wie bei der NO-Sensitivität in Kapitel 5.3.4.1 festgestellt, ist die damit verbundene Erhöhung der Potentialbarriere zwischen den Körnern bei den siebgedruckten Dickschicht-Sensoren stärker ausgeprägt als bei den gesputterten Dünnschicht-Sensoren. Die mögliche Erklärung der größeren NO-Empfindlichkeit der Dickschicht-Sensoren wird analog zu NO_2 in einer schwächeren Versinterung dieser gegenüber den Dünnschicht-Sensoren gesehen.

Bei sehr großen NO-Konzentrationen bildet sich ein sehr viel schwächer ausgeprägter und gegenläufiger Prozess aus, der in Gleichung (6.4) beschrieben wird. Die dabei schwach auftretende Widerstandsabnahme wird mit einer Reduktion der Oberfläche erklärt, bei der sich ein kleiner Teil des gasförmigen NO mit einem Sauerstoffadsorbat zu NO_2 verbindet und desorbiert. Dabei werden Ladungsträger an das WO_3 -Kristallvolumen zurückgegeben, woraus eine Erniedrigung der Potentialbarriere und somit eine Widerstandserniedrigung resultiert. Die genaue Grenzkonzentration, ab der dieser reduzierende Prozess im Widerstandsverlauf sichtbar wird, wurde dabei nicht genauer bestimmt.

Das beschriebene Verhalten der WO_3 -Sensoren wird folgendermaßen erklärt:

Bei synthetischer Luft und einer Betriebstemperatur von 300 °C liegen

Sauerstoffoberflächenadsorbate als O_{ads}^- und $\text{O}_{2\ ads}^-$ vor.

Bei Angebot von NO adsorbiert dieses zum einen an der WO_3 -Oberfläche als

NO_{ads}^- -Adsorbate und zum anderen bildet es mit O_{ads}^- - und $\text{O}_{2\ ads}^-$ -Adsorbaten NO_2 , welches

desorbiert. Dabei ist die Bildung von NO_{ads}^- -Adsorbaten der dominante Prozess. Die untergeordnete und sehr viel schwächer ausgeprägte Bildung von gasförmigem NO_2 spielt erst bei sehr hohen NO-Konzentrationen von über 500 ppm eine Rolle.

Eine Möglichkeit dieses Verhalten zu erklären ist, dass bei hohen NO-Konzentrationen aufgrund des sogenannten Weisz-Limits (s. Kapitel 2.2) keine weitere Bedeckung der

Oberfläche mit NO_{ads}^- möglich ist. Somit stellt sich eine nahezu konstante

Oberflächenbedeckung ein, aus der eine konstante Potentialbarriere und somit ein konstanter Widerstand resultiert. Wenn nun die NO-Konzentration weiter erhöht wird, steigt der Sensorwiderstand aufgrund des oxidierenden Charakters des NO nicht weiter an. Gleichzeitig werden jedoch aufgrund des reduzierenden Charakters des NO weiterhin Sauerstoffadsorbate von der Oberfläche entfernt, wodurch sich der Widerstand mit weiter zunehmender NO-Konzentration verringert. Dabei ist die aus dem reduzierenden Prozess resultierende relative Widerstandsabnahme gegenüber der relativen Widerstandszunahme durch den oxidierenden Charakter des NO schwächer ausgeprägt und geht in eine Sättigung über, wie in Abbildung 5-15 im Konzentrationsbereich oberhalb von 1.000 ppm zu sehen ist.

Die Ergebnisse dieser Arbeit stimmen gut mit denen von [Che 03] überein. Dabei wurden mit Silber dotierte WO_3 -Presslinge bei einer Betriebstemperatur von 350 °C und Angebot von Luft sowie 40 ppm NO mittels Impedanzspektroskopie untersucht. Bei Auftragung des

Imaginärteils gegen den Realteil wurde ebenfalls ein Halbkreis beobachtet. Dieser ist auf der Realteilachse etwas in positiver Richtung verschoben. Die Ergebnisse wurden wie in dieser Arbeit einem Ersatzschaltbild zugeordnet, welches aus einem vorgeschaltetem Widerstand R_a und einem in Reihe geschalteten RC-Gliedes besteht. Auch die im Ersatzschaltbild den einzelnen Elementen zugeordneten physikalischen Eigenschaften entsprechen denen in dieser Arbeit verwendeten (s. Kapitel 6.2.1) mit dem vorgeschalteten Widerstand als Kornwiderstand, dem Widerstand R des RC-Gliedes mit dem Widerstand zwischen den einzelnen Körnern und der dazu parallelgeschalteten Kapazität mit der Oberflächenverarmungsrandschicht. Die ermittelten Werte für die Kapazität liegen bei ca. 20 pF und somit in der gleichen Größenordnung wie die in dieser Arbeit beobachteten. Allerdings muss hierbei die Geometrieabhängigkeit der Kapazität berücksichtigt werden, wodurch ein direkter Vergleich der Kapazitäten ohne Betrachtung der Schichtgeometrien unzulässig ist. Der von [Che 03] den Korngrenzen zugeordnete Widerstand an Luft liegt im 100 k Ω -Bereich und steigt bei 40 ppm NO um etwas mehr als eine Größenordnung. Im Vergleich liegen die in dieser Arbeit ermittelten Werte für den Widerstand der Korngrenzen in synthetischer Luft im 10 k Ω - bis 50 k Ω -Bereich und steigen durch Angebot von 500 ppm NO um etwas weniger als eine Größenordnung (s. Kapitel 5.3.4). Daraus resultiert eine kleinere Empfindlichkeit der in dieser Arbeit untersuchten Sensoren gegenüber den von [Che 03] untersuchten Presslingen. Auch der Kornvolumenwiderstand liegt bei [Che 03] in Luft mit 3,2 k Ω etwa ein bis zwei Größenordnungen höher als bei den in dieser Arbeit untersuchten Sensoren. Bei Angebot von 40 ppm NO verkleinert sich bei [Che 03] der Kornvolumenwiderstand um etwas weniger als 10 %. Im Gegensatz dazu wird bei den Sensoren dieser Arbeit eine kleine Zunahme zwischen 1,5 % und 8 % bei 500 ppm NO beobachtet (s. Kapitel 5.3.4).

[Che 03] erklärt die Widerstandserhöhung der Presslinge bei NO-Angebot mit der katalytischen Funktion des Silbers, durch die das NO zu NO₂ oxidiert wird und das dabei entstandene NO₂ auf der Oberfläche möglicherweise an den durch Sauerstoffstellen bedingten sauerstoffverarmten Wolframplätzen als NO₂⁻-Ion adsorbiert. Dabei vergrößert dieses die Raumladungsschicht und somit die Potentialbarriere zwischen den Körnern, welches mit der beobachteten Widerstandserhöhung verbunden ist.

Ebenfalls eine Widerstandserhöhung bei Angebot zwischen 3 ppm und 10 ppm NO in trockener Luft hat [Cap 99] bei der Untersuchung von gesputterten WO₃-Dünnschichten mit

einer Betriebstemperatur von 180 °C beobachtet. Die Ursache für die Widerstandserhöhung wird dabei durch zwei verschiedene Wirkmechanismen des NO beschrieben.

Zum einen mit einer vollständigen Umsetzung von NO zu NO₂ mit dem im Gasraum befindlichen Luftsauerstoff über der Sensoroberfläche und der anschließenden Adsorption des dabei entstandenen NO₂ als $NO_{2\ ads}^-$:



oder mit der Reaktion von NO₂ mit dem auf der WO₃-Oberfläche adsorbiertem $O_{2\ ads}^-$ zu adsorbiertem $NO_{2\ ads}^-$ und O_{ads}^- :



Zum anderen mit einer Adsorption des nicht zu NO₂ umgesetzten gasförmigen NO an einem Sauerstoffoberflächenadsorbat O_2^- und einem Elektron aus dem WO₃-Volumen zu adsorbiertem $NO_{2\ ads}^-$ und O_{ads}^-



wobei in allen drei Fällen dem WO₃-Kristallvolumen Elektronen entzogen werden, woraus die beobachtete Widerstandszunahme resultiert.

NO reagiert mit Sauerstoff bei Raumtemperatur sofort zu NO₂, wobei sich das Gleichgewicht, da es sich hierbei um eine exotherme Reaktion handelt, bei höheren Temperaturen zugunsten des NO verlagert und oberhalb von 650 °C vollständig auf der Seite des NO liegt [Wal 00]. Da die verwendete Betriebstemperatur bei den Messungen dieser Arbeit bei 300 °C lag und somit nur eine geringe und unvollständige Umsetzung des NO zu NO₂ oberhalb der Sensoroberfläche stattfindet wird der bei [Cap 99] vermutete Reaktionsmechanismus für die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse nicht angenommen.

Ebenfalls sprechen die Ergebnisse von [Pen 98] gegen die Umsetzung von NO zu NO₂. Dieser beaufschlagte WO₃-Dünnschichten mit einer Betriebstemperatur von 300 °C in trockener Luft mit bis zu 4.000 ppm NO und bis zu 100 ppm NO₂. Dabei wurde beobachtet, dass die NO-Sensitivität gleicher WO₃-Schichten bei gleicher Betriebstemperatur (300 °C) um ca. 2 Größenordnungen geringer ist als die NO₂-Sensitivität. Unter der Annahme einer vollständigen Umsetzung von NO zu NO₂ in der Luft oberhalb der Sensoroberfläche müssten die beiden Sensitivitäten aber nahezu gleich groß sein.

Weiterhin wurde von [Pen 98] entgegen den Ergebnissen dieser Arbeit kein gegenläufiger und somit widerstandserniedrigender Prozess bei sehr hohen NO-Konzentrationen beobachtet. Es wurde nur eine sehr schwach ausgeprägte relative Widerstandserhöhung von 2,5 % pro 1.000 ppm NO registriert, die einem Sättigungsverhalten entspricht.

Ausser [Pen 98] wurde keine weitere Literatur gefunden, in der WO_3 -Schichten sehr hohe NO-Konzentrationen angeboten wurde. Möglicherweise wird aus diesem Grund in der Literatur nicht über die in dieser Arbeit beobachtete kleine Erniedrigung des Widerstandes bei sehr hohen NO-Konzentrationen berichtet.

Auch [Tom 98], der einem $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Dickschicht-Sensor mit 300 °C bis zu 277 ppm NO in trockener Luft angeboten hat, beobachtet nur eine mit zunehmender NO-Konzentration immer stärker abnehmende Widerstandsänderung. Diese beträgt bei 277 ppm NO nahezu Null und beschreibt somit eine Sättigung, die mit einer nahezu vollständigen Oberflächenbedeckung von adsorbiertem Sauerstoff O^- erklärt werden kann. Von einer Umkehr des Widerstandsverhaltens wird jedoch nicht berichtet.

6.2.4 WO₃-Sensoren im simulierten Abgasstrom mit SO₂

Werden WO₃-Sensoren in einem simulierten Abgasstrom (50 ppm bis 500 ppm SO₂ in einem 4 % O₂ - 96 % N₂-Gemisch) betrieben, so muss das Verhalten dieser in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur unterschieden werden.

Bei Temperaturen oberhalb von 500 °C verhält sich SO₂ als reduzierendes Gas. Hierbei tritt eine vollständig reversible Widerstandserniedrigung bei der Bildung von SO₃ aus dem angebotenen SO₂ und adsorbiertem Sauerstoff O⁻ auf.

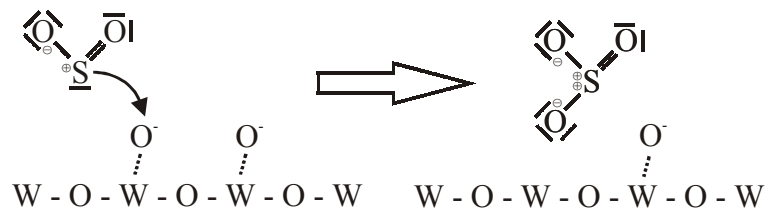


Abbildung 6-5: SO₃-Bildung an der WO₃-Oberfläche

Bei tiefen Temperaturen unterhalb von 500 °C reagiert SO₂ auf der WO₃-Oberfläche als oxidierendes Gas. Gleichzeitig treten aber auch irreversible Oberflächenreaktionen (Vergiftung) auf, durch die die Sensoreigenschaften stark verändert werden.

Dabei besteht der Oxidationsprozess aus der Bildung von SO₂⁻-Ionen an der WO₃-Oberfläche, aus dem eine Widerstandserhöhung resultiert:

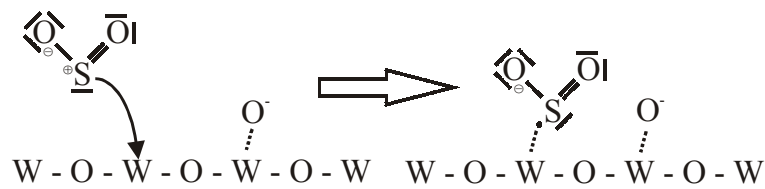
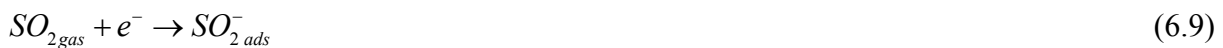


Abbildung 6-6: SO₂⁻-Adsorbat an der WO₃-Oberfläche

Gleichzeitig werden Sulfitionen SO_3^{2-} gebildet, durch die sich der Widerstand ebenfalls erhöht:



Ein Teil der dabei auf der Oberfläche entstehenden Sulfitionen bildet daraufhin mit weiterem adsorbierten Sauerstoff O^- auf der Oberfläche stabile Sulfationen. Dieser Prozess hat eine Widerstandserniedrigung zur Folge:

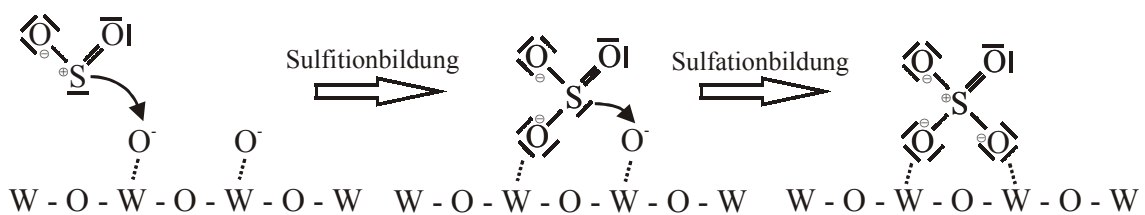


Abbildung 6-7: reversible Sulfition- sowie stabile Sulfationbildung an der WO_3 -Oberfläche

Parallel dazu bilden sich aus SO_2 stabile Oberflächensulfite mit Gittersauerstoff der WO_3 -Oberfläche, wobei im Vergleich zur Sulfitionenbildung keine Widerstandsänderung auftritt:



Von diesen Oberflächensulfiten verbindet sich ein Teil mit adsorbiertem Sauerstoff O^- zu stabilen Oberflächensulfaten, woraus eine Widerstandserniedrigung wie bei der Sulfationenbildung resultiert:

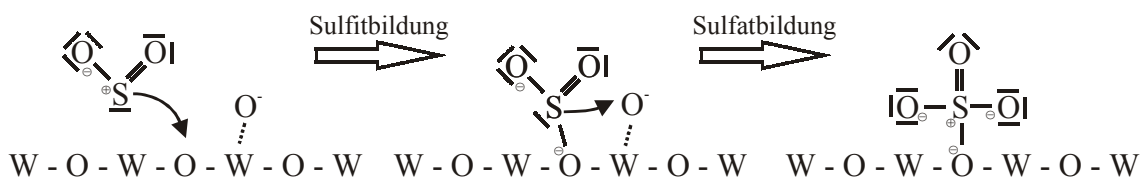


Abbildung 6-8: stabile Sulfit- sowie stabile Sulfatbildung mit der WO_3 -Oberfläche

Bei hohen Temperaturen ab 500 °C reagieren die WO₃-Sensoren in dem simulierten Abgasstrom mit einer der SO₂-Konzentration proportionalen Widerstandserniedrigung (s. Abbildung 5-23). Dieses Verhalten wird folgendermaßen erklärt:

Während dem SO₂-Angebot reagiert der Sensor mit einer Widerstandserniedrigung durch die Bildung von SO₃ des SO₂ mit adsorbiertem Sauerstoff O⁻ und der Abgabe eines Elektron an das Kristallvolumen nach Gleichung (6.8). Dieser Prozess zeigt bei 500 °C ein vollständig reversibles Verhalten.

Die hierbei auftretende Oxidation des SO₂ zu SO₃ auf der WO₃-Oberfläche ist eine exotherme Gleichgewichtsreaktion, die aus dem Kontaktverfahren (technisches Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure) bekannt ist. Bei diesem bestehen die Voraussetzungen für eine 97 %ige Oxidation von SO₂ zu SO₃ aus einer Temperatur von ca. 440 °C, einem SO₂/O₂-Verhältnis von mindestens 1:2 und einem Katalysator, der in der technischen Anwendung als V₂O₅ vorliegt. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messung ist somit die Temperatur mit 500 °C auf der WO₃-Oberfläche und der Sauerstoffüberschuss durch die 4 % O₂ im Trägergas gewährleistet. Als Katalysator dient hier allerdings das WO₃.

Bei einer Betriebstemperatur von 350 °C ist der Widerstandsverlauf der WO₃- Sensoren in einer trockenen Atmosphäre aus 96 % N₂ + 4 % O₂ (Trägergas) bei jedem SO₂-Angebot ähnlich (Abbildung 5-22). Allerdings fällt die bei zunehmender SO₂-Konzentration abnehmende Sensitivität auf. Dieses Verhalten wird mit folgendem Modell erklärt:

Während eines SO₂-Angebots reagiert der Sensor zuerst mit einem sehr schnellen Anstieg des Widerstands zum einen durch die Bildung von SO₂⁻-Ionen an anderen

WO₃-Oberflächenplätzen wie die der Sauerstoffadsorbate O⁻ mit einem Elektron aus dem WO₃-Kristallvolumen nach Gleichung (6.9) und zum anderen durch die Bildung von Sulfitionen SO₃²⁻ des SO₂ mit adsorbiertem Sauerstoff O⁻ und ebenfalls einem Elektron aus dem Kristallvolumen des WO₃ nach Gleichung (6.10).

Der während des SO₂-Angebots darauf eintretende Widerstandsabfall resultiert aus zwei verschiedenen Prozessen. Der erste ist eine Sulfationenbildung auf der WO₃-Oberfläche.

Diese bilden sich aus den Sulfitionen und weiteren Sauerstoffadsorbaten O⁻, wobei ein Elektronentransfer vom Sulfition zum WO₃-Kristallvolumen nach Gleichung (6.11) auftritt.

Der zweite Prozess, aus dem ein Widerstandsabfall resultiert, ist die Bildung von Oberflächensulfaten nach Gleichung (6.13). Diese bilden sich aus Sauerstoffadsorbaten O⁻

und den nach Gleichung (6.12) mit Gittersauerstoff gebildeten Oberflächensulfiten, bei deren Bildung keine Widerstandsänderung auftritt.

Bei weiteren SO_2 -Angeboten mit zunehmender Konzentration ist der Widerstandsverlauf ähnlich, wobei allerdings die Sensitivität stark abnimmt. Diese Abnahme liegt an der irreversiblen Sulfat- sowie Sulfationbildung und der daraus resultierenden Oberflächensulfatisierung. Durch diese stehen weniger freie Adsorbatplätze für die SO_2^- -Reaktion (6.9) sowie weniger O^- -Adsorbate für die Sulfitionenbildung nach Gleichung (6.10) zur Verfügung.

Der nach Abschalten des SO_2 -Angebots zu beobachtende Widerstandsabfall resultiert aus der Desorption der SO_2^- -Ionen als SO_2 mit der umgekehrten Reaktion wie Gleichung (6.9)



und der Desorption der auf der Oberfläche adsorbierten SO_3^{2-} -Ionen als SO_3 , die sich nicht mit adsorbiertem Sauerstoff O^- zu einem Sulfation auf der Oberfläche verbunden haben:



Zu einer ähnlichen Interpretation kommt [Shi 01] bei der Untersuchung von WO_3 -Dickschichten mit einer Betriebstemperaturen zwischen $350\text{ }^\circ\text{C}$ und $600\text{ }^\circ\text{C}$ und einem SO_2 -Angebot von 800 ppm in trockener Luft.

Hierbei wird der in dieser Arbeit bei $350\text{ }^\circ\text{C}$ Betriebstemperatur beobachtete qualitative Verlauf des Widerstandes erst bei einer Temperatur von $500\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet (s. Abbildung 6-9, Kurve (d)). Die dabei auftretende Widerstandserhöhung bei SO_2 -Angebot wird wie in dieser Arbeit mit der Bildung von SO_2^- -Adsorbaten an anderen WO_3 -Oberflächenplätzen wie die der Sauerstoffadsorbate O^- und einem damit verbundenen Elektronentransfer vom Kristallvolumen zu den Oberflächenadsorbaten erklärt.

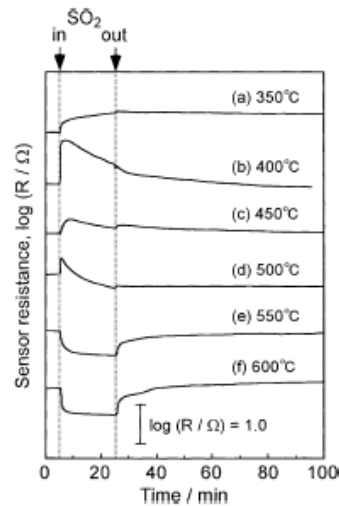


Abbildung 6-9: Sensorwiderstand von WO₃-Dickschichten in Abhängigkeit der Temperatur bei 800 ppm SO₂-Angebot [Shi 01]

Die in dieser Arbeit bei 500 °C beobachtete reversible Widerstandserniedrigung der WO₃-Sensoren bei SO₂-Angebot wird von [Shi 01] erst bei Temperaturen zwischen 550 °C und 600 °C (Abbildung 6-9, Kurve (e),(f)) beobachtet.

Aufgrund des Widerstandsverhaltens in Abhängigkeit der Temperatur werden dem SO₂ von [Shi 01] oxidierende Eigenschaften bei Temperaturen unter 450 °C und reduzierende Eigenschaften bei Temperaturen oberhalb von 550 °C zugeordnet.

Neben den Untersuchungen von WO₃-Schichten bei SO₂-Angebot hat [Shi 01] auch SO₂-Messungen an SnO₂-Schichten mit Betriebstemperaturen zwischen 100 °C und 600 °C durchgeführt. Dabei wird bei den SnO₂-Schichten mit einer Betriebstemperatur von 600 °C eine ähnliche Widerstandserhöhung (Abbildung 6-10) wie bei den WO₃-Schichten mit 500 °C und den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen bei 350 °C beobachtet. Allerdings ist im Gegensatz zu WO₃ bei den SnO₂-Schichten diese Widerstandserhöhung auch nach Ausschalten des SO₂ fast vollständig irreversibel.

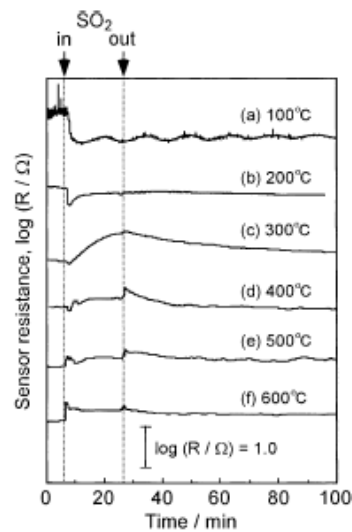


Abbildung 6-10: Sensorwiderstand von SnO₂-Schichten in Abhängigkeit der Temperatur bei 800 ppm SO₂-Angebot [Shi 01]

Dieses von [Shi 01] beobachtete irreversible Verhalten kann mit den Ergebnissen aus XPS- sowie FTIR-Messungen von [Ber 96] an SnO₂-Schichten bei SO₂-Gasangebot erklärt werden. Hierbei werden an der Oberfläche von SnO₂ in Abhängigkeit der Temperatur Sulfationen SO₄²⁻, Sulfitationen SO₃²⁻ sowie Oberflächensulfid S²⁻ gefunden.

Bei SnO₂ mit Temperaturen oberhalb von 500 °C, bei der der Widerstandsverlauf des SnO₂ dem des WO₃ mit einer Temperatur von 350 °C ähnelt, verschwindet die Spezies SO₃²⁻ nahezu vollständig und es werden nur SO₄²⁻ und Thiosulfate S_XO_Y sowie ein ab 500 °C auftretendes Oberflächensulfid S²⁻ zu finden. Dabei nimmt die SO₄²⁻-Konzentration mit steigender Temperatur bis zu 900 °C ab und gleichzeitig die des S_XO_Y zu. Dies wird mit der thermischen Zersetzung des SO₄²⁻ zu S_XO_Y begründet.

Damit kann die bei den Messungen von [Shi 01] beobachtete irreversible Widerstandserhöhung bei SnO₂ durch die irreversible Adsorption von SO₄²⁻, dessen Zersetzungsprodukt S_XO_Y und dem Oberflächensulfid interpretiert werden.

Weiterhin wurden zum Vergleich mit den in dieser Arbeit gefundenen Ergebnisse zum einen in der Literatur beschriebene Gasangebote von H₂S an WO₃ und zum anderen SO₂-Gasangebote an anderen Halbleitermaterialien betrachtet.

[Frü 96] hat gesputterten WO_3 -Dünnschichten mit einer Betriebstemperatur von 200 °C H_2S angeboten und diese mittels XPS untersucht. Hierbei wurde festgestellt, dass nach Angebot von H_2S mit Konzentrationen von 100 ppm bis zu reinem H_2S mit Atmosphärendruck an der Oberfläche Sulfit- sowie Sulfatgruppen im Bindungsenergiebereich von 167 eV bis 172 eV zu finden sind und durch Angebot von nachträglichem reinen Sauerstoff mit Atmosphärendruck nicht von der Oberfläche zu entfernen waren. Oberflächensulfide wurden erst bei Angebot von reinem H_2S mit Atmosphärendruck beobachtet, die durch ein nachträgliches Angebot von reinem Sauerstoff mit Atmosphärendruck vollständig von der Oberfläche entfernt werden konnten.

Dieses Verhalten lässt sich mit der Bildung von irreversiblen Oberflächensulfaten sowie Oberflächensulfiten und vollständig reversiblen Oberflächensulfiden auf WO_3 bei niedrigen Betriebstemperaturen interpretieren.

Bei Zusammenfassung der beschriebenen Ergebnisse kommt man zu folgendem Schluss: Werden SnO_2 -Schichten bei 600 °C mit SO_2 beaufschlagt, so werden an der Oberfläche Sulfationen, Sulfat, Thiosulfate und Sulfid [Ber 96] beobachtet. Aus diesem Grund kann die irreversible Widerstandserhöhung der SnO_2 -Schichten nur durch diese hervorgerufen werden. Unter Annahme dass die Bildungsreaktionen von Sulfat und Sulfation bei SnO_2 denen bei WO_3 gleicht (s. Abbildung 6-7 und Abbildung 6-8), so liefern diese keinen Beitrag zu einer irreversiblen Widerstandserhöhung und können somit ebenfalls ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund sind das Sulfid und/oder die Thiosulfate für das irreversible Widerstandsverhalten (Vergiftung) von SnO_2 zuständig.

Auf WO_3 -Schichten bilden sich bei Angebot von H_2S [Frü 96] nur bei sehr hohen Konzentrationen (reinem H_2S) Sulfide, die durch einen kurzen Betrieb mit 200 °C in Sauerstoff vollständig reversibel sind. Aus diesem Grund wird bei WO_3 nach SO_2 -Angebot auch keine irreversible Widerstandserhöhung wie bei SnO_2 beobachtet.

Für die bei wiederholter Beaufschlagung von WO_3 mit SO_2 entstehende verminderte Empfindlichkeit resultiert somit aus der Bildung von Sulfitionen, Sulfit, Sulfationen, Sulfat oder Thiosulfat. Da durch irreversible Sulfitionen eine irreversible Widerstandserhöhung resultieren würde, die jedoch nicht beobachtet wird, werden auch diese ausgeschlossen. Im Gegensatz dazu würde aus einer irreversiblen Sulfatbildung eine irreversible Widerstandserniedrigung resultieren, die ebenfalls nicht beobachtet wird.

Somit wird die verminderte Sensitivität auf eine irreversible Bildung von Sulfit, Sulfationen und Thiosulfaten an der WO_3 -Oberfläche mit 350 °C Betriebstemperatur zurückgeführt.

Eine Sulfatisierung durch SO_2 wird auch bei Katalysatoren aus $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ beobachtet und führt bei diesen zu einem Verlust des NO_x -Sorptionsvermögens. Dabei ist bekannt, dass diese durch Zersetzung der Sulfate bei Temperaturen oberhalb von $650\text{ }^\circ\text{C}$ regeneriert werden können, wodurch aber häufig eine thermische Schädigung des Katalysators hervorgerufen wird [Wal 00].

Ein qualitativ gleicher Widerstandsverlauf bei SO_2 -Angebot wie der in dieser Arbeit bei $350\text{ }^\circ\text{C}$ Betriebstemperatur wurde bei [Vár 95] bei der Untersuchung von gesputterten CeO_2 -Dünnschichten mit $550\text{ }^\circ\text{C}$ in wechselnder Gasatmosphäre (N_2 sowie $\text{N}_2 + 10\% \text{ O}_2$) beobachtet. Der dabei aufgetretene Widerstandsverlauf ist in Abbildung 6-11 dargestellt. Die in dieser Abbildung mit Zahlen zwischen 1 und 4 aufgeteilten Abschnitte der Messung sind jeweils verschiedenen Gasatmosphären zugeteilt. Hierbei beschreibt Abschnitt 1 eine Atmosphäre aus $\text{N}_2 + 10\% \text{ O}_2$, Abschnitt 2 eine Atmosphäre aus reinem N_2 , Abschnitt 3 eine Atmosphäre aus 500 ppm SO_2 in reinem N_2 und Abschnitt 4 eine Atmosphäre aus 500 ppm SO_2 in $\text{N}_2 + 10\% \text{ O}_2$. Der Widerstandsverlauf in dem Zeitintervall zwischen ca. 60 und 115 Minuten entspricht dem in dieser Arbeit bei einer WO_3 -Betriebstemperatur von $350\text{ }^\circ\text{C}$ beobachteten.

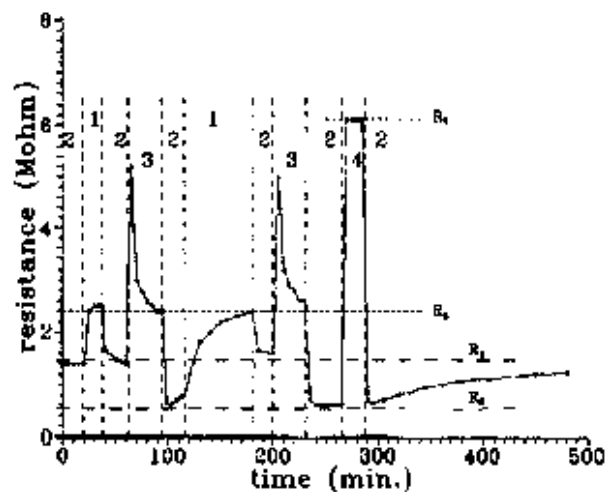


Abbildung 6-11: Sensorwiderstand von CeO_2 -Dünnschichten bei $550\text{ }^\circ\text{C}$ Betriebstemperatur und SO_2 -Angebot in wechselnder Gasatmosphäre [Vár 95]

[Vár 95] vermutet hierbei, dass der direkt nach der schnellen Widerstandszunahme zu beobachtende Widerstandsabfall durch entstandene Sauerstofffehlstellen und deren Ionisation

bedingt ist. Diese entstehen bei der Oxidation des SO_2 mit Gittersauerstoff zu SO_3 und geben bei der Ionisation Elektronen an das Leitungsband ab.

In der zu Beginn des SO_2 -Angebots beobachteten Widerstandserhöhung wird ein zusätzlicher konkurrierender Prozess vermutet. Dieser basiert auf einer Widerstandserhöhung durch die Bildung von SO_3^- zwischen dem aus SO_2 und Gittersauerstoff gebildeten SO_3 , bei der die gebildeten Sulfitionen dem CeO_2 -Kristallvolumen Elektronen entziehen.

Bei einer Betriebstemperatur von 550 °C wird nun davon ausgegangen, dass der Oberflächenprozess überwiegt und somit eine Netto-Widerstandserhöhung beobachtet wird. Bei höheren Temperaturen wird von einer Kompensation der beiden auftauchenden Prozesse ausgegangen, bei der keinerlei Widerstandsänderung zu beobachten sein dürfte.

Der Widerstandsabfall direkt nach dem starken Anstieg bei Gasangebot wird mit dem Einstellen eines Reaktionsgleichgewichts erklärt. Dieses stellt sich durch Desorption von SO_3 zwischen dem adsorbierten und desorbierten SO_3 ein, wobei Elektronen bei der Desorption an das Kristallvolumen zurückgegeben werden. Der nach Gasangebot zu beobachtende Widerstand bei ca. 100 Minuten, der kleiner ist als der Widerstand vor SO_2 -Angebot, wird mit der Bildung von SO_3 mit Hilfe von Gittersauerstoff und der Ionisation der dabei entstehenden Sauerstofffehlstellen interpretiert. Durch Angebot von $\text{N}_2 + 10\% \text{ O}_2$ wird nun durch Einbau von Sauerstoff in die Fehlstellen der ursprüngliche vor Gasangebot existierende Widerstand erreicht.

Aus den durchgeführten Messungen resultiert, dass WO_3 -Sensoren in einer oxidierenden und SO_2 -haltigen Atmosphäre mit ca. 500 °C betrieben werden sollten, um eine Empfindlichkeitsabnahme durch irreversible Adsorbate an der Oberfläche (Oberflächensulfatisierung) auszuschließen.

6.2.5 Betrieb von WO_3/TiO_2 -Schichten in Abgas

Aufgrund der Stabilitätsverbesserung von WO_3 durch Hinzufügen von TiO_2 (s. Kapitel 6.1) wurden in dieser Arbeit auch siebgedruckte WO_3/TiO_2 -Dickschichten verwendet. Diese wurden in synthetischem sowie in realem Dieselbrennerabgas mit 500 °C betrieben und mittels XPS auf irreversible Oberflächenadsorbate (Vergiftung) untersucht, die aus dem Betrieb im Abgas resultieren. Aufgrund der nicht durch SO_2 stattfindenden Vergiftung von

WO₃-Sensoren bei einer Betriebstemperatur von 500 °C (s. Kapitel 6.2.4) wurden hierbei die WO₃/TiO₂-Dickschichten bei dieser Temperatur betrieben.

Mittels XPS wurden die Referenzproben mit den im Abgas betriebenen Proben verglichen und keine irreversiblen Oberflächenadsorbate beobachtet, die aus dem Betrieb im Abgas resultieren (s. Kapitel 5.8.1).

Es wird davon ausgegangen, dass SO₂ sich auf WO₃/TiO₂-Schichten mit einer Betriebstemperatur von 500 °C wie auch auf reinen WO₃-Schichten (s. Kapitel 6.2.4) mit mindestens 500 °C zu SO₃ umsetzt und sich dabei keine irreversiblen Schwefelverbindungen auf der Oberfläche anlagern. Zum anderen wurden auch keine anderen irreversiblen Verbindungen von Stickstoff, Phosphor, Silizium oder Kohlenwasserstoffen gefunden, die in den angebotenen Abgasen enthalten sind.

Aus diesem Grund stellt das WO₃/TiO₂-Schichtsystem mit 500 °C Betriebstemperatur ein resistentes Material gegenüber Vergiftung durch Abgas dar.

Literatur

- [Agu 02] : K. Aguir, C. Lemire, D. B. B. Lollman, Electrical properties of reactively sputtered WO₃ thin films as ozone gas sensor, *Sensors and Actuators*, B 84 (2002), 1- 5
- [Ant 95] : M. D. Antonik, J. E. Schneider, E. L. Wittman, K. Snow, J. F. Vetelino, R. J. Lad, Microstructural effects in WO₃ gas-sensing films, *Thin Solid Films*, 256 (1995), 247- 252
- [Aoc 03] : http://h2o.aci.uni-hannover.de/download/AC_F/C/ACF3.doc (Protokoll zum Anorganisch-Chemischen F-Praktikum, Hannover)
- [Bai 81] : A. Baiker, Experimentelle Methoden der Katalysatorcharakterisierung, *Chimia*, 35 (11) (1981)
- [Bar 02] : M.-I. Baraton, L. Merhari, H. Ferkel, J.-F. Castagnet, Comparison of the gas sensing properties of tin, indium and tungsten oxides nanopowders: carbon monoxide and oxygen detection, *Materials Science and Engineering*, C 19 (2002), 315- 321
- [Ben 01] : F. Bender, C. Kim, T. Mlsna, J. F. Vetelino, Characterization of a WO₃ thin film chlorine sensor, *Sensors and Actuators*, B 77 (2001), 281- 286
- [Ber 70] : J. M. Berak and M. J. Sienko, Effect of Oxygen-Deficiency on Electrical Transport Properties of Tungsten Trioxide Crystals, *Journal of Solid State Chemistry*, 2 (1970), 109- 133
- [Ber 96] : F. Berger, E. Beche, R. Berjoan, D. Klein, A. Chambaudet, An XPS and FTIR study of SO₂ adsorption on SnO₂ surfaces, *Applied Surface Science*, 93 (1996), 9- 16

- [Bit 02] : C. Bittencourt, R. Landers, E. Llobet, X. Correig, J. Calderer, The role of oxygen partial pressure and annealing temperature on the formation of W=O bonds in thin WO₃ films, *Semiconductor Science Technology*, 17 (2002), 522- 525
- [Bon 98] : E. Bensen, Photokatalytischer Abbau von Ammoniak und Alkylaminen mit reinem und dotiertem TiO₂, Dissertation, Universität Dortmund, 1998
- [Bos 96] : Offenlegungsschrift eines Sensors zum Nachweis von brennbaren Gasen, DE 44 45 359 A1, Anmelder: Robert Bosch GmbH, Erfinder: H. Potthast, B. Schumann, Offenlegungstag: 27.06.1996
- [Bou 01] : M. Boulova, A. Gaskov, G. Lucazeau, Tungsten oxide reactivity versus CH₄, CO and NO₂ molecules studied by Raman spectroscopy, *Sensors and Actuators*, B 81 (2001), 99- 106
- [Can 96] : C. Cantalini, M. Pelino, H. T. Sun, M. Faccio, S. Santucci, L. Lozzi, M. Passacantando, Cross sensitivity and stability of NO₂ sensors from WO₃ thin film, *Sensors and Actuators*, B 35- 36 (1996), 112- 118
- [Can 99] : C. Cantalini, M. Z. Atashbar, Y. Li, M. K. Ghantasala, S. Santucci, W. Wlodarski, M. Passacantando, Characterization of sol-gel prepared WO₃ thin films as a gas sensor, *Journal of Vacuum Sciences*, A 17 (4) (Jul/Aug 1999), 1873- 1879
- [Can 00] : C. Cantalini, W. Wlodarski, Y. Li, M. Passacantando, S. Santucci, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Investigation on the O₃ sensitivity properties of WO₃ thin films prepared by sol-gel, thermal evaporation and r.f. sputtering techniques, *Sensors and Actuators*, B 64 (2000), 182- 188
- [Cap 99] : S. Capone, R. Rella, P. Siciliano, L. Vasanelli, A comparison between V₂O₅ and WO₃ thin films as sensitive elements for NO detection, *Thin Solid Films*, 350 (1999), 264- 268

- [Cat 96] : C. Cantalini, H. T. Sun, M. Faccio, M. Pelino, S. Santucci, L. Lozzi, M. Passacantando, NO₂ sensitivity of WO₃ thin film obtained by high vacuum thermal evaporation, *Sensors and Actuators*, B 31 (1996), 81- 87
- [Cha 67] : L. L. Y. Chang, M. G. Scroger, B. Phillips, High-temperature, condensed-phase equilibria in the system Ti-W-O, *Journal of the Less-Common Metals*, 12 (1967), 51- 56
- [Che 03] : L. Chen, S. C. Tsang, Ag doped WO₃-based powder sensor for the detection of NO gas in air, *Sensors and Actuators*, B 89 (2003), 68- 75
- [Chu 99] : Y.-K. Chung, M.-H. Kim, W.-S. Um, H.-S. Lee, J.-K. Song, S.-C. Choi, K.-M. Yi, M.-J. Lee, K.-W. Chung, Gas sensing properties of WO₃ thick film for NO₂ gas dependent on process condition, *Sensors and Actuators*, B 60 (1999), 49- 56
- [Con 00] : E. Comini, G. Sberveglieri, M. Ferroni, V. Guidi, G. Martinelli, NO₂ monitoring with a novel p-type material: TiO, *Sensors and Actuators*, B 68 (2000), 175- 183
- [Com 00] : E. Comini, G. Sberveglieri, V. Guidi, Ti-W-O sputtered thin film as n- or p-type gas sensors, *Sensors and Actuators*, B 70 (2000), 108- 114
- [Cor 97] : F. Corà, M. G. Stachiotti, C. R. A. Catlow, C. O. Rodriguez, Transition Metal Oxide Chemistry: Electronic Structure Study of WO₃, ReO₃ and NaWO₃, *Journal of Physical Chemistry*, B 101 (1997), 3945- 3952
- [Crc 99] : D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 79th Edition, CRC Press, 1998- 1999
- [Dan 67] : D'Ans, Lax, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Makroskopische physikalisch-chemische Eigenschaften, Erster Band*, Springer Verlag, 1967

- [Dav 01] : D. Davazoglou, T. Dritsas, Fabrication and calibration of a gas sensor based on chemically vapor deposited WO_3 films on silicon substrates Application to H_2 sensing, *Sensors and Actuators, B* 77 (2001), 359- 362
- [Deb 73] : S. K. Deb, *Philosophical Magazine*, 27 (1973), 801
- [Dem 99] : C. Demetry, X. Shi, Grain size-dependent electrical properties of rutile (TiO_2), *Solid State Ionics*, 118 (1999), 271- 279
- [Deo 96] : L. E. Depero, I. Natali Sora, C. Perego, L. Sangaletti, G. Sberveglieri, Kinetics of disorder-order transition of Ti-W oxide thin-film sensors, *Sensors and Actuators, B* 31 (1996), 19- 24
- [Dep 96] : L. E. Depero, M. Ferroni, V. Guidi, G. Marca, G. Martinelli, P. Nelli, L. Sangaletti, G. Sberveglieri, Preparation and micro-structural characterization of nanosized thin film of TiO_2 - WO_3 as a novel material with high sensitivity towards NO_2 , *Sensors and Actuators, B* 35- 36 (1996), 381- 383
- [Der 96] : L. E. Depero, S. Groppelli, I. Natali-Sora, L. Sangaletti, G. Sberveglieri, E. Tondello, Structural Studies of Tungsten-Titanium Oxide Thin Films, *Journal of Solid State Chemistry*, 121 (1996), 379- 387
- [Die 97] : C. Diehl, H. Rump, Verbesserung der Luftgüte für Fahrzeuginnenräume. Sensorik für geruchsaktive Stoffe, VDI-Seminar Mikrosystemtechnik im Automobilbau, München, 9./10. April 1997
- [Dix 98] : R. A. Dixon, J. J. Williams, D. Morris, J. Rebane, F. H. Jones, R. G. Egdell, S. W. Downes, Electronic states at oxygen deficient WO_3 (001) surfaces: a study by resonant photoemission, *Surface Science*, 399 (1998), 199- 211
- [Els 99] : A. Elshafie, H. H. Afify, A. Abdel-All, Dielectric Properties of Tungsten Oxide Thin Film Prepared by Spray Pyrolysis, *Physical State of Solids*, (a) 174 (1999), 301- 310

- [Feo 97] : M. Ferroni, V. Guidi, G. Martinelli, G. Sberveglieri, Microstructural characterization of a titanium-tungsten oxide gas sensor, *Journal of Material Research*, 12 (3), March 1997, 793- 798
- [Fer 97] : M. Ferroni, V. Guidi, G. Martinelli, P. Nelli, G. Sberveglieri, Gas-sensing applications of W-Ti-O-based nanosized thin films prepared by r.f. reactive sputtering, *Sensors and Actuators*, B44 (1997), 499- 502
- [Fri 97] : Th. Fritz, Impedanzspektroskopie an oxidischen Halbleitersensoren, Diplomarbeit, Institut für Angewandte Physik, Justus-Liebig-Universität Giessen, 1997
- [Frü 96] : B. Frühberger, M. Grunze, D. J. Dwyer, Surface chemistry of H₂S-sensitive tungsten oxide films, *Sensors and Actuators*, B 31 (1996), 167- 174
- [Gal 01] : K. Galatsis, Y. X. Li, W. Wlodarski, K. Kalantar-zadeh, Sol-gel prepared MoO₃-WO₃ thin-films for O₂ gas sensing, *Sensors and Actuators*, B 77 (2001), 478- 483
- [Gal 02] : K. Galatsis, Y. X. Li, W. Wlodarski, E. Comini, G. Sberveglieri, C. Cantalini, S. Santucci, M. Passacantando, Comparison of single and binary oxide MoO₃, TiO₂ and WO₃ sol-gel gas sensors, *Sensors and Actuators*, B 83 (2002), 276- 280
- [Gme 79] : Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Wolfram, Ergänzungsband B2, Oxide, Springer Verlag, 1979
- [Gog 99] : D. Gogova, K. Gesheva, A. Szekeres, M. Sendova-Vassileva, Structural and Optical Properties of CVD Thin Tungsten Oxide Films, *Physical State of Solid*, (a) 176 (1999), 969- 984
- [Gra 95] : C. G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier, Amsterdam, 1995

- [Gui 00] : V. Guidi, D. Boscarino, E. Comini, G. Faglia, M. Ferroni, C. Malaù, G. Martinelli, V. Rigato, G. Sberveglieri, Preparation and characterisation of titanium-tungsten sensors, *Sensors and Actuators*, B 65 (2000), 264- 266
- [Hen 91] : M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner Studienbücher Physik, B. G. Teubner Stuttgart, 1991 (¹ S. 368, ² S. 286)
- [Him 84] : F. J. Himpsel, J. F. Morar, F. R. McFeely, R. A. Pollak, G. Hollinger, Core-level shifts and oxidation states of Ta and W: Electron spectroscopy for chemical analysis applied to surfaces, *Physical Review B*, 30 (12) (1984), 7236- 41
- [Hje 96] : A. Hjelm, C. G. Granqvist, J. M. Wills, Electronic structure and optical properties of WO₃, LiWO₃, and HWO₃, *Physical Review B*, 54 (1996) 4, 2436- 2445
- [Hon 96] : H.-K. Hong, H. W. Shin, H. S. Park, D. H. Yun, C. H. Kwon, K. Lee, S.-T. Kim, T. Moriizumi, Gas identification using micro gas sensor array and neural-network pattern recognition, *Sensors and Actuators*, B 33 (1996), 68- 71
- [Ino 95] : T. Inoue, K. Ohtsuka, Y. Yoshida, Y. Matsuura, Y. Kajiyama, Metal oxide semiconductor NO₂ sensor, *Sensors and Actuators*, B 24- 25 (1995), 388- 391
- [Ion 02] : R. Ionescu, E. Llobet, Wavelet transform-based fast feature extraction from temperature modulated semiconductor gas sensors, *Sensors and Actuators*, B 81 (2002), 289- 295
- [Ish 96] : T. Ishihara, S. Sato, Y. Takita, Sensitive detection of nitrogen oxides based upon capacitance changes in binary oxide mixture, *Sensors and Actuators*, B 30 (1996), 43- 45

- [JCP 97] : JCPDS-International Centre for Diffraction Data, 1997
¹ Platinum, syn, File Nr.04-0802
² α -Al₂O₃, Aluminium Oxide, Corundum, syn, File Nr. 46-1212
³ WO₃, Tungsten Oxide, Triclinic, File Nr. 32-1395
⁴ WO₃, Tungsten Oxide, Monoclinic, File Nr. 43-1035
⁵ TiO₂, Titanium Oxide, Anatase, syn, File Nr. 21-1272
- [Kac 00] : S. Kaciulis, G. Mattogno, Characterization of thin-film devices for gas sensing, *Surface and Interface Analysis*, 30 (2000), 502- 506
- [Kac 02] : S. Kaciulis, L. Pandolfi, S. Viticoli, G. Sberveglieri, E. Zampiceni, W. Wlodarski, K. Galatsis, Y. X. Li, Investigation of thin films of mixed oxides for gas-sensing applications, *Surface and Interface Analysis*, 34 (2002), 672- 676
- [Kan 82] : H. Kaneko, K. Miyake, Y. Teramoto, Preparation and properties of reactively sputtered tungsten oxide films, *Journal of Applied Physics*, 53 (4), April 1982
- [Kan 87] : H. Kaneko, F. Nagao, K. Miyake, Preparation and properties of the dc reactively sputtered tungsten oxide films, *Journal of Applied Physics*, 63 (2), Januar 1988
- [Kaw 02] : H. Kawasaki, J. Namba, K. Iwatsuji, Y. Suda, K. Wada, K. Ebihara, T. Ohshima, NO_x gas sensing properties of tungsten oxide thin films synthesized by pulsed laser deposition method, *Applied Surface Science*, 197- 198 (2002), 547- 551
- [Kel 96] : J. Kelleter, Künstliche Nase für gasförmige Emissionen aus vollständiger Verbrennung, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1996
- [Khy 00] : O. Y. Khyzhun, XPS, XES and XAS studies of the electronic structure of tungsten oxides, *Journal of Alloys and Compounds*, 305 (2000), 1- 6

- [Khy 01] : O. Y. Khyzhun, Y. M. Solonin, V. D. Dobrovolsky, Electronic structure of hexagonal tungsten trioxide: XPS, XES, and XAS studies, *Journal of Alloys and Compounds*, 320 (2001), 1- 6
- [Kim 00] : T. S. Kim, Y. B. Kim, K. S. Yoo, G. S. Sung, H. J. Jung, Sensing characteristics of dc reactive sputtered WO₃ thin films as an NO_x gas sensor, *Sensors and Actuators, B* 62 (2000), 102- 108
- [Kim 01] : C. S. Kim, R. J. Lad, C. P. Tripp, Interaction of organophosphorous compounds with TiO₂ and WO₃ surfaces probed by vibrational spectroscopy, *Sensors and Actuators, B* 76 (2001), 442- 448
- [Kis 01] : G. Kiss, Z. Pintér, I. V. Perczel, Z. Sassi, F. Réti, Study of oxide semiconductor sensor materials by selected methods, *Thin Solid Films*, 391 (2001), 216- 223
- [Lee 99] : D.-S. Lee, S.-D. Han, J.-S. Huh, D.-D. Lee, Nitrogen oxides-sensing characteristics of WO₃-based nanocrystalline thick film gas sensor, *Sensors and Actuators, B*60 (1999), 57- 63
- [Lee 00] : D.-S. Lee, S.-D. Han, S.-M. Lee, J.-S. Huh, D.-D. Lee, The TiO₂-adding effects in WO₃-based NO₂ sensors prepared by coprecipitation and precipitation method, *Sensors and Actuators, B* 65 (2000), 331- 335
- [Lee 01] : D.-S. Lee, J.-W. Lim, S.-M. Lee, J.-S. Huh, D.-D. Lee, Fabrication and characterization of micro-gas sensor for nitrogen oxides gas detection, *Sensors and Actuators, B* 64 (2000), 31- 36
- [Lem 02] : C. Lemire, D. B. B. Lollman, A. A. Mohammad, E. Gillet, K. Aguir, Reactive R.F. magnetron Sputtering deposition of WO₃ thin films, *Sensors and Actuators, B* 84 (2002), 43- 48

- [Lin 02] : Z. Ling, C. Leach, R. Freer, A time resolved study of the response of a WO₃ gas sensor to NO₂ using AC impedance spectroscopy, *Sensors and Actuators, B* 87 (2002), 215- 221
- [Loz 01] : L. Lozzi, L. Ottaviano, M. Passacantando, S. Santucci, C. Cantalini, The influence of air and vacuum thermal treatments on the NO₂ gas sensitivity of WO₃ thin films prepared by thermal evaporation, *Thin Solid Films*, 391 (2001), 224- 228
- [Mac 87] : J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy - emphasizing solid materials and systems*, John Wiley & Sons, New York, 1987
- [Mad 89] : M. J. Madou, S. R. Morrison, *Chemical Sensing with Solid State Devices*, Academic Press Inc., 1989
- [Man 98] : D. Manno, A. Serra, M. Di Giulio, G. Micocci, A. Tepore, Physical and structural characterization of tungsten oxide thin films for NO gas detection, *Thin Solid Films*, 324 (1998), 44- 51
- [Mar 01] : B. T. Marquis, J. F. Vetelino, A semiconducting metal oxide sensor array for the detection of NO_x and NH₃, *Sensors and Actuators, B* 77 (2001), 100-110
- [Meg 98] : bmb+f Verbundprojekt: Multi-Elektroden-Gassensorsystem (MEGAS), Statusbericht 1998, Siemens AG, München
- [Meg 99] : bmb+f Verbundprojekt: Multi-Elektroden-Gassensorsystem (MEGAS),
¹ Statusbericht 1999, Siemens AG, München
² Zwischenbericht 1999, GfG mbH, Dortmund
- [Miy 82] : K. Miyake, H. Kaneko, Y. Teramoto, Electrical and optical properties of reactively sputtered tungsten oxide films, *Journal of Applied Physics*, 53 (3), März 1982

- [Miy 83] : K. Miyake, H. Kaneko, N. Suedomi, S. Nishimoto, Physical and electrochromic properties of rf sputtered tungsten oxide films, *Journal of Applied Physics*, 54 (9), September 1983
- [Mol 01] : S. C. Moulzolf, L. J. LeGore, R. J. Lad, Heteroepitaxial growth of tungsten oxide films on sapphire for chemical gas sensors, *Thin Solid Films*, 400 (2001), 56- 63
- [Mou 92] : J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Reference Book, Perkin - Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1992, ISBN 0-9627026-2-5
- [Mou 01] : S. C. Moulzolf, S.-a. Ding, R. J. Lad, Stoichiometry and microstructure effects on tungsten oxide chemiresistive films, *Sensors and Actuators*, B 77 (2001), 375- 382
- [Nel 96] : P. Nelli, L. E. Depero, M. Ferroni, S. Groppelli, V. Guidi, F. Ronconi, L. Sangaletti, G. Sberveglieri, Sub-ppm NO₂ sensors based on nanosized thin films of titanium-tungsten oxides, *Sensors and Actuators*, B 31 (1996), 89-92
- [Ott 00] : L. Ottaviano, L. Lozzi, M. Passacantando, S. Santucci, On the spatially resolved electronic structure of polycrystalline WO₃ films investigated with scanning tunneling spectroscopy, *Surface Science*, 475 (2001), 73- 82
- [Ott 01] : L. Ottaviano, E. Maccallini, S. Santucci, Visualisation of the preferential adsorption sites of oxygen onto WO₃ nano-particles, *Surface Science*, 492 (2001), L700- L704
- [Pas 78] : J. Pascual, J. Camassel, H. Mathieu, Fine Structure in the Intrinsic Absorption Edge of TiO₂, *Physical Review B*, 18 (1978), 5606-
- [Pat 00] : P. S. Patil, P. R. Patil, E. A. Ennaoui, Characterization of ultrasonic spray pyrolyzed tungsten oxide thin films, *Thin Solid Films*, 370 (2000), 38- 44

- [Pen 98] : M. Penza, M. A. Tagliente, L. Mirengi, C. Gerardi, C. Martucci, G. Cassano, Tungsten trioxide (WO_3) sputtered thin films for a NO_x gas sensor, *Sensors and Actuators*, B 50 (1998), 9- 18
- [Pen 01] : M. Penza, G. Cassano, F. Tortorella, Gas recognition by activated WO_3 thin-film sensors array, *Sensors and Actuators*, B 81 (2001), 115- 121
- [Pez 01] : M. Penza, G. Cassano, F. Tortorella, G. Zaccaria, Classification of food, beverages and perfumes by WO_3 thin-film sensors array and pattern recognition techniques, *Sensors and Actuators*, B 73 (2001), 76- 87
- [Pin 01] : Z. Pinter, Z. Sassi, S. Kornely, Ch. Pion, I.V. Perczel, K. Kovacs, R. Bene, J.C. Bureau, F. Reti, Thermal behaviour of WO_3 and WO_3/TiO_2 materials, *Thin Solid Films*, 391 (2001), 243- 246
- [Poh 01] : R. Pohle, M. Fleischer, H. Meixner, Infrared emission spectroscopic study of the adsorption of oxygen on gas sensors based on polycrystalline metal oxide films, *Sensors and Actuators*, B 78 (2001), 133- 137
- [Roy 98] : T. L. Royster, Jr., D. Chatterjee, G. R. Paz-Pujalt, C. A. Marrese, Fabrication and evaluation of thin-film solid-state sensors for hydrogen sulfide detection, *Sensor and Actuators*, B 53 (1998), 155- 162
- [Sav 01] : N. Savage, B. Chwieroth, A. Ginwalla, B. R. Patton, S. A. Akbar, P. K. Dutta, Composite n-p semiconducting titanium oxides as gas sensors, *Sensor and Actuators*, B 79 (2001), 17- 27
- [Sbe 95] : G. Sberveglieri, L. Depero, S. Groppelli, P. Nelli, WO_3 sputtered thin films for NO_x monitoring, *Sensors and Actuators*, B 26- 27 (1995), 89- 92
- [Sch 96] : K.-D. Schierbaum, W. Göpel, *Chemische Sensoren : Grundlagen und Anwendungen*, in *Multisensorpraxis*, Ahlers (Hrsg.), Springer Verlag, Berlin, 1996, 61-100

- [Sch 02] : R. Schmitt, D. McCann, B. Marquis, D. E. Kotecki, Dielectric relaxation of WO₃ thick films from 10 Hz to 1.8 GHz, *Journal of Applied Physics*, 91 (2002) 10, 6775- 6777
- [Shi 01] : Y. Shimizu, N. Matsunaga, T. Hyodo, M. Egashira, Improvement of SO₂ sensing properties of WO₃ by noble metal loading, *Sensors and Actuators, B* 77 (2001), 35- 40
- [Shi 02] : J. Shieh, H. M. Feng, M. H. Hon, H. Y. Juang, WO₃ and W-Ti-O thin film gas sensors prepared by sol-gel dip-coating, *Sensors and Actuators, B* 86 (2002), 75- 80
- [Shm 02] : Y. Shimizu, N. Kuwano, T. Hyodo, M. Egashira, High H₂ sensing performance of anodically oxidized TiO₂ film contacted with Pd, *Sensors and Actuators, B* 83 (2002), 195- 201
- [Sik 80] : V. K. Sikka, C. J. Rosa, The oxidation kinetics of tungsten and the determination of oxygen diffusion coefficient in tungsten trioxide, *Corrosion Science*, Vol. 20 (1980), 1201- 1219
- [Smi 93] : D. J. Smith, J. F. Vetelino, R. S. Falconer, E. L. Wittman, Stability, sensitivity and selectivity of tungsten trioxide films for sensing applications, *Sensors and Actuators, B* 13- 14 (1993), 264- 268
- [Sol 01] : J. L. Solis, A. Hoel, L. B. Kish, C. G. Granqvist, S. Saukko, V. Lantto, Gas-Sensing Properties of Nanocrystalline WO₃ Films Made by Advanced Reactive Gas Deposition, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 84, No. 7 (2001), 1504- 1508
- [Sol 02] : J. L. Solis, S. Saukko, L. B. Kish, C. G. Granqvist, V. Lantto, Nanocrystalline tungsten oxide thick-films with high sensitivity to H₂S at room temperature, *Sensors and Actuators, B* 77 (2001), 316- 321

- [Sta 02] : Th. K. H. Starke, G. S. V. Coles, H Ferkel, High sensitivity NO₂ sensors for environmental monitoring produced using laser ablated nanocrystalline metal oxides, *Sensors and Actuators*, B 85 (2002), 239- 245
- [Sto 03] : D. Stolcic, Sauerstoff- und Stickstoff-Chemisorption an Metallclustern, Dissertation, Universität Konstanz, Fachbereich Physik, 2003
- [Sun 96] : H.-T. Sun, C. Cantalini, L. Lozzi, M. Passacantando, S. Santucci, M. Pelino, Microstructural effect on NO₂ sensitivity of WO₃ thin film gas sensors Part 1. Thin film devices, sensors and actuators, *Thin Solid Films*, 287 (1996), 258- 265
- [Sur 98] : C. Suresh, V. Biju, P. Mukundan, K. G. K. Warriar, Anatase to rutile transformation in sol-gel titania by modification of precursor, *Polyhedron*, Vol. 17 (18) (1998), 3131- 3135
- [Tam 94] : J. Tamaki, Z. Zhang, K. Fujimori, M. Akiyama, T. Harada, N. Miura, N. Yamazoe, Grain-Size Effects in Tungsten Oxide-Based Sensor for Nitrogen Oxides, *Journal of Electrochemical Society*, 141 (8) (Aug. 1994), 2207- 2210
- [Tao 02] : W.-H. Tao, Ch.-H. Tsai, H₂S sensing properties of noble metal doped WO₃ thin film sensor fabricated by micromachining, *Sensors and Actuators*, B 81 (2002), 237- 247
- [The 98] : M. Theiß, Entwicklung und Aufbau eines Sensorsystems zur schnellen Glutnesterkennung in eingehausten Fördersystemen, Diplomarbeit, Institut für Angewandte Physik, Justus-Liebig-Universität Giessen, 1998
- [Tom 98] : A. A. Tomchenko, V. V. Khatko, I. L. Emelianov, WO₃ thick-film gas sensors, *Sensors and Actuators*, B 46 (1998), 8- 14

- [Tom 99] : A. A. Tomchenko, I. L. Emelianov, V. V. Khatko, Tungsten trioxide-based thick-film NO sensor: design and investigation, *Sensors and Actuators, B* 57 (1999), 166- 170
- [Ton 01] : M. Tong, G. Dai, Y. Wu, X. He, D. Gao, *Journal of Materials Science*, 36 (2001), 2535- 2538
- [Vár 95] : E. B. Várhegyi, J. Gerblinger, F. Réti, I. V. Perczel, H. Meixner, Study of the behaviour of CeO₂ in SO₂-containing environment, *Sensors and Actuators, B* 24- 25 (1995), 631- 635
- [Vog 99] : T. Vogt, P. M. Woodward, B. A. Hunter, The high-temperature phases of WO₃, *Journal of Solid State Chemistry*, 144 (1999), 209- 215
- [Wal 00] : Ch. Walz, NO_x-Minderung nach dem SCR-Verfahren: Untersuchungen zum Einfluß des NO₂-Anteils, Dissertation, Fakultät für Chemie, Universität Karlsruhe (TH), 2000
- [Wan 97] : X. Wang, G. Sakai, K. Shimanoe, N. Miura, N. Yamazoe, Spin-coated thin films of SiO₂-WO₃ composites for detection of sub-ppm NO₂, *Sensors and Actuators, B* 45 (1997), 141- 146
- [Wan 03] : S.-H. Wang, T.-C. Chou, C.-C. Liu, Nano-crystalline tungsten oxide NO₂ sensor, *Sensors and Actuators, B* 94 (2003), 343- 351
- [Web 03] : <http://www.webelements.com/webelements/compounds/text/...>
¹...W/O3W1-1314358.html
²...Ti/O2Ti1-13463677.html
- [Wen 00] : W. Qu, W. Wlodarski, A thin-film sensing element for ozone, humidity and temperature, *Sensors and Actuators, B* 64 (2000), 42- 48
- [Why 73] : T. E. Whyte Jr., Metal particle size determination of supported metal catalysts, *Catalysis Review*, 8 (2) 1973, 117

- [Wie 03] : <http://info.tuwien.ac.at/histu/inst/fp/0001650000.html>
- [Xu 90] : Z. Xu, J. F. Vetelino, R. Lec, D. C. Parker, Electrical properties of tungsten trioxide films, *Journal of Vacuum Science Technology*, A 8 (4) (Jul/Aug 1990), 3634- 3638
- [Xu 00] : C. N. Xu, N. Miura, Y. Ishida, K. Matsuda, N. Yamazoe, Selective detection of NH₃ over NO in combustion exhausts by using Au and MoO₃ doubly promoted WO₃ element, *Sensors and Actuators*, B 65 (2000), 163- 165
- [Yan 99] : J.-I. Yang, H. Lim, S.-D. Han, Influence of binders on the sensing and electrical characteristic of WO₃-based gas sensors, *Sensors and Actuators*, B 60 (1999), 71- 77
- [Yud 01] : W. Yu-De, Ch. Zhan-Xian, L. Yan-Feng, Z. Zhen-Lai, W. Xing-Hui, Electrical and gas-sensing properties of WO₃ semiconductor material, *Solid-State Electronics*, 45 (2001), 639- 644
- [Zha 00] : Y. Zhao, Z.-Ch. Feng, Y. Liang, Pulsed laser deposition of WO₃-base film for NO₂ gas sensor application, *Sensors and Actuators*, B 66 (2000), 171- 173

Danksagung

Herrn Prof. Dr. D. Kohl sei an erster Stelle herzlich gedankt. Er gab die Anregung zu dieser Arbeit und trug mit vielen Hinweisen und wertvollen Diskussionen maßgeblich zum Gelingen bei. Außerdem möchte ich mich für die Vermittlung von Denkweisen und Kenntnissen bedanken, die mir bei der Bearbeitung von Verbundprojekten und Firmenaufträgen entscheidend geholfen haben.

Herrn Prof. Dr. G. Thummes danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Frau S. Kornely von der Firma Siemens AG München möchte ich für die zur Verfügung gestellten Proben danken.

Frau Gabriel danke ich für ihre Unterstützung bei allen Verwaltungsangelegenheiten ganz besonders.

Der feinmechanischen Werkstatt des Instituts für Angewandte Physik danke ich für die stets schnelle und sorgfältige Ausführung der in Auftrag gegebenen Arbeiten.

Frau U. Frisch und Herrn Dr. W. Kriegseis danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung von XRD-Messungen.

Den Mitarbeitern des Instituts für Angewandte Physik, allen voran Dipl.-Phys. T. Sauerwald, Dipl.-Phys. N. Felde, Dipl.-Phys. D. Skiera, Dr. F. Becker, Dr. A. Eberheim und Dipl.-Phys. M. Lämmer, danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit und die angenehme und konstruktive Atmosphäre.

Meinen Eltern Petra und Lambert danke ich für ihre unermüdliche Unterstützung in all den Jahren und dass sie immer an mich geglaubt haben.

Meiner Freundin Renata danke ich für ihre liebe und unermüdliche Unterstützung. Unserer „Prinzessin“ Sarah danke ich für das entspannende „Knuffeln“ und für ihre parallel angefertigte eigene „Promo“.