

Neuartige Reaktionswege bei Halbleiter-Metalloxid-Sensoren bei niedriger Temperatur für neue Applikationsfelder

Benjamin Junker¹, Abdulaziz Alharbi², Sophia Westendorf¹, Udo Weimar¹, Nicolae Bârsan¹

¹Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 15, 72076 Tübingen, Deutschland

²National Center for Nanotechnology and Semiconductors, King Abdulaziz City for Science and Technology (KACST), Riyadh 11421, Saudi Arabia
Kontakt: benjamin.junker@ipc.uni-tuebingen.de

Einleitung

Der Einsatz von Gassensoren, insbesondere in mobilen bzw. autarken Geräten, ist ein Marktsegment mit starken Wachstumsprognosen [1]. Mögliche Anwendungsgebiete reichen von einfachen Gaswarnsystemen bis hin zu komplexer Umweltsensorik oder von der Überwachung der persönlichen Hygiene bis hin zur professionellen Atemgasanalyse und -diagnostik.

Um für den alltäglichen Gebrauch interessant zu werden, sollten Sensoren nicht nur günstig in der Herstellung, sondern auch langlebig, wartungsarm und energiesparend sein. Chemoresistive Gassensoren auf Basis von halbleitenden Metalloxiden (SMOX, semiconducting metal oxides) sind sehr einfach und kostengünstig zu fertigen und zeichnen sich durch Miniaturisierbarkeit, Zuverlässigkeit und geringe Ansprüche an die Signalverarbeitung aus. Zu den inhärenten Problemen vieler dieser Materialien zählen jedoch die begrenzte Selektivität und Stabilität, sowie die hohe nötige Betriebstemperatur. Selektivität und Langzeitstabilität können erhöht werden durch eine geeignete Kombination von Metalloxiden mit Additiven. Die Optimierung und das Verständnis des Einflusses der Additive auf molekularer Ebene sind Gegenstand der akademischen und industriellen Forschung [2]. Eine andere Möglichkeit die Selektivität der Sensoren zu erhöhen ist die Kombination verschiedener Sensorelemente zu einem Array [3].

Der Großteil des Energieverbrauchs entfällt dabei auf das Heizen der sensitiven Schicht [3]. Um diesem Problem zu begegnen ist die Reduktion der Betriebstemperatur essenziell. Des Weiteren erlaubt eine niedrige Betriebstemperatur ein einfacheres Design und stellt weniger hohe Anforderungen an die verwendeten Materialien.

Eine für die Gassensorik interessante Stoffklasse sind Perowskite. Der Begriff Perowskite umfasst dabei allgemein Verbindungen der Zusammensetzung ABX_3 , welche die gleiche Kristallstruktur wie das namensgebende Mineral Perowskit ($CaTiO_3$) aufweisen. Durch systematische Untersuchung von halbleitenden Metalloxiden mit der Summenformel $LnMO_3$ ($Ln = La, Sm, Gd$; $M = Fe, Co, Ni, etc.$) konnte Eisen als essenzieller Bestandteil und reaktives Zentrum identifiziert werden [4]. Durch Variation des Seltenerd-Elements können die Eigenschaften des Sensors in einem gewissen Rahmen variiert werden.

Methoden und Materialien

Sensorherstellung

Die Synthese von $SmFeO_3$ basiert auf einem Sol-Gel Prozess. Äquimolare Mengen von $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ bzw. $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ und $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ werden mit Citronensäure zur Gelbildung in Wasser gelöst. Das Gel wird für 4 h bei steigenden Temperaturen von 80–130 °C getrocknet. Durch anschließendes Kalzinieren bei 600 °C für 3 h bildet sich die Perowskit-Phase aus. Zur Sensorherstellung wird das Pulver mit 1,2-Propandiol vermischt und mittels Siebdruckverfahren auf Aluminiumoxid-Substrate mit Platinelektroden aufgebracht [5]. Vor der Verwendung als Sensor werden Reste des Lösungsmittels durch Ausheizen auf 500 °C für 10 min entfernt. Am Ende der Synthese wird mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie (Panalytical X'Pert Pro) die Anwesenheit der Perowskit Struktur überprüft.

Charakterisierung

Für Sensortests wird in einer Testkammer aus PTFE oder Aluminium mit Hilfe einer Gasmischanlage (Eigenbau) aus synthetischer Luft und Gasgemischen (Westfalen AG) ein konstanter Gasfluss mit definierter Zusammensetzung erzeugt. Ein Teil der Luft wird durch Wasser geleitet um die gewünschte Hintergrundfeuchtigkeit einzustellen. Mit Hilfe des rückseitigen Heizmäanders wird der Sensor auf die gewünschte Betriebstemperatur gebracht. Der Widerstand der sensitiven Schicht wird mit einem Multimeter (Keysight 34972A) oder Elektrometer (Keithley 617) aufgezeichnet. Das Sensorsignal S berechnet sich aus dem Verhältnis der Widerstände in der An- und Abwesenheit des jeweiligen Analytgas:

$$S = \frac{R_{Analyt}}{R_{Luft}}$$

Zur Oberflächenanalytik mittels Diffuser-Reflexions-Infrarot Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS) wird eine Sensorkammer mit KBr Fenster in ein Infrarotspektrometer mit Reflexionsoptik (Bruker Vertex 70v mit Harrick Praying Mantis) eingebaut. Absorptionsspektren werden wie folgt berechnet:

$$\text{Absorptionsspektrum} = -\log \frac{\text{Spektrum Analyt}}{\text{Spektrum Luft}}$$

Der Aufbau erlaubt DRIFTS-Experimente *in-operando*, d.h. der Sensor wird ebenfalls mit Gas bestrahlt, beheizt und der Widerstand ausgelesen.

Ergebnisse

Empfindlichkeit und Selektivität

Zur Charakterisierung des Materials wurde die Sensorantwort von SmFeO_3 und LaFeO_3 bei Exposition gegenüber verschiedenen Analytgasen überprüft. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 zusammengefasst. Zusätzlich wurden die weit verbreiteten Materialien SnO_2 und WO_3 unter gleichen Bedingungen vermessen. Die Sensoren wurden dabei bei der im Allgemeinen für das jeweilige Material optimalen Temperatur betrieben.

Die Perowskit-Materialien reagieren praktisch nicht auf die gesättigten Kohlenwasserstoffe Methan und Ethan, während die ungesättigten und reaktiveren Verbindungen Ethen und Acetylen bei gleicher Konzentration sehr gut detektiert werden. Für SmFeO_3 ist die Antwort des Sensors deutlich höher. Ethanol zeigt ein sehr ähnliches Verhalten bei sehr hohen Sensorsignalen. Auf Aceton, Toluol und Kohlenstoffmonoxid (CO) hingegen reagiert SmFeO_3 gut, die Antwort von LaFeO_3 hingegen ist deutlich weniger ausgeprägt. Wasserstoff konnte trotz der hohen Konzentration von keinem der beiden Perowskit-Materialien detektiert werden. Die insbesondere bei LaFeO_3 ausgesprochen hohe Selektivität ist bemerkenswert und wird durch den Vergleich mit WO_3 und SnO_2 noch deutlicher. WO_3 reagiert auf alle Analyten außer Ethan, zeigt dabei trotz der höheren Betriebstemperatur meist kleinere Sensorsignale. SnO_2 reagiert bei 300 °C auf alle Gase mit teilweise sehr hohen Sensorsignalen und zeigt somit kein selektives Verhalten.

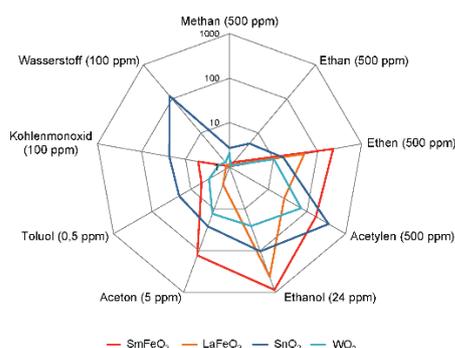


Abb. 1: Sensorsignale für verschiedene Analytgasen in trockener Luft. Die Perowskite LaFeO_3 und SmFeO_3 wurden bei 150 °C, WO_3 bei 250 °C und SnO_2 bei 300 °C untersucht.

Die beiden bisher wenig verbreiteten Sensormaterialien LaFeO_3 und SmFeO_3 zeichnen sich somit durch ausgeprägte Selektivität und die niedrige Betriebstemperatur aus.

Temperaturabhängigkeit des Sensorsignals

Eine Auswahl an Widerstandsmessungen eines SmFeO_3 -Sensors bei verschiedenen Betriebstemperaturen ist in Abb. 2 gezeigt.

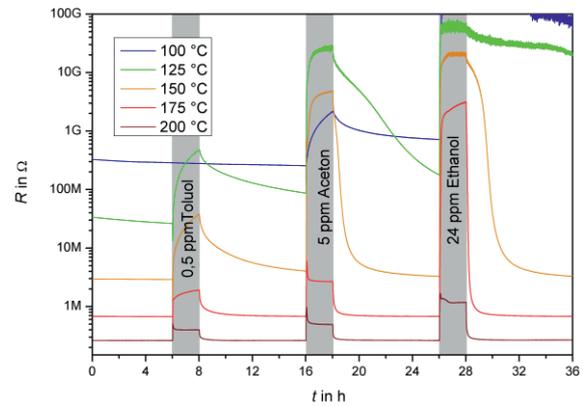


Abb. 2: Widerstandsmessungen zur Charakterisierung eines SmFeO_3 -Sensors bei 150 °C in trockener Luft. Der Sensor wurde für jeweils 2 h den Analyten ausgesetzt und anschließend für 8 h in Luft regeneriert.

Die Leitfähigkeit der Materialien nimmt mit steigender Betriebstemperatur zu. Die sehr hohen Widerstände bei niedrigen Temperaturen stellen dabei sowohl im Labor als auch in der Anwendung besondere Anforderungen an die Messtechnik. Des Weiteren nimmt die Sensorantwort, d.h. der relative Anstieg des Widerstands bei Gasexposition bis 150 °C mit steigender Temperatur zu, danach jedoch wieder ab. Ein weiterer Effekt ist die Verkürzung der Ansprechzeit und – noch ausgeprägter – der Regenerationszeit. Unterhalb von 150 °C erholt sich der Sensor innerhalb von 8 h nicht vollständig. Ein ähnliches Verhalten wurde sowohl für LaFeO_3 als auch für SmFeO_3 bei den Gasen Ethen und Acetylen beobachtet [6].

Prozesse an der Oberfläche

Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen unter verschiedenen Bedingungen deuten darauf hin, dass ein hohes Sensorsignal bei den untersuchten Perowskiten nur für bestimmte Gase und in einem bestimmten Temperaturbereich möglich ist. Um diesen Zusammenhang besser zu verstehen wurden die Vorgänge an der Sensoroberfläche mittels Infrarotspektroskopie verfolgt.

Die Absorptionsspektren von LaFeO_3 und SmFeO_3 in Abb. 3 zeigen den Effekt von 500 ppm Ethen auf die Oberfläche bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten. In allen Spektren können Absorptionsmaxima bei bestimmten Wellenzahlen beobachtet werden, was eine zunehmende Bedeckung der Oberfläche mit den entsprechenden Spezies bedeutet. Die charakteristischen Banden bei 2957, 2849, 1579 und 1377 cm^{-1} können Formiaten zugeordnet werden. Ebenso können in geringerem Ausmaß Carbonate bei 1560, 1254 und 850 cm^{-1} identifiziert werden. Die Reaktion, die zur Bildung von Formiaten führt, bewirkt außerdem die Abnahme von OH-Gruppen an der Oberfläche, erkennbar an den Absorptionsminima bei 3671 cm^{-1} . Eine weitere interessante Beobachtung betrifft die Doppelbande bei 2360 cm^{-1} für gasförmiges CO_2 . Diese ist bei SmFeO_3 intensiver als bei LaFeO_3 . SmFeO_3 hat eine stärkere Fähigkeit, die vollständige Verbrennung des Ethens zu CO_2 zu

katalysieren und ist aus deshalb mutmaßlich weniger selektiv [4].

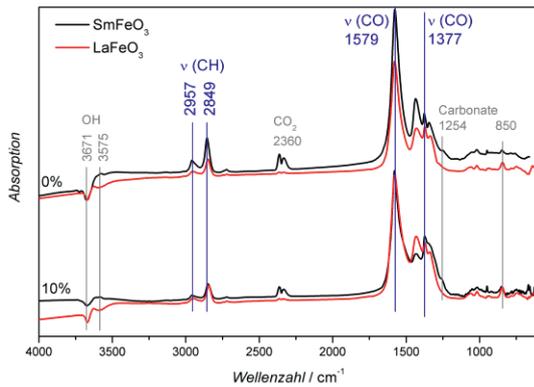


Abb. 3 DRIFT-Spektren von LaFeO_3 und SmFeO_3 während der Exposition von 500 ppm Ethen in trockener Luft (oben) und 10% rel. Feuchtigkeit (unten). In blau sind die charakteristischen Banden von Formiaten markiert. Weitere Peaks sind grau gekennzeichnet.

Diskussion

Die gute Sensorantwort ist im Falle von Ethen mit der Bildung von Formiaten an der Oberfläche verbunden. Um zu überprüfen, ob dieser Zusammenhang verallgemeinert werden kann, wurde die Wechselwirkung von weiteren Gasen mittels DRIFT-Spektroskopie untersucht. Die Spektren sind in Abb. 4 dargestellt. Für die Gase Acetylen und Ethanol, die ebenfalls sehr hohe Sensorsignale lieferten, wurde ebenfalls die Bildung von Formiaten in Kombination mit der Abnahme von OH-Gruppen an der Oberfläche von SmFeO_3 beobachtet.

Im Fall von CO hingegen sind die entsprechenden Banden nicht vorhanden. Stattdessen kann die Bildung von Carbonaten und CO_2 beobachtet werden. Da die Sensorantwort für CO nur sehr klein ausfällt, kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktion, die zur Bildung von Carbonaten führt, nur einen geringen elektrischen Effekt hat. Im Fall von Wasserstoff bilden sich weder Formiate noch Carbonate. Stattdessen werden an der Oberfläche auch in Luft noch vorhandene Carbonate weiter abgebaut.

Für die Temperaturabhängigkeit der Sensorantwort liefert die DRIFT-Spektroskopie ebenfalls Hinweise: Bei höheren Temperaturen bilden sich vermehrt Carbonate anstelle von Formiaten an der Oberfläche [7].

Auch WO_3 zeigt bei niedrigen Betriebstemperaturen interessante Ergebnisse. Während sowohl bei Ethanol als auch bei Aceton die höchsten Sensorsignale bei 250 °C gemessen wurden, können bei 150 °C unterschiedliche Spezies an der Oberfläche detektiert werden. Bei 300 °C hingegen konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Gasen an der Oberfläche mehr festgestellt werden [8]. Das bedeutet, dass bei niedriger Temperatur die Selektivität von Materialien durch entsprechende Oberflächenmodifikationen erhöht werden kann.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass der Betrieb von chemoresistiven Gassensoren bei niedriger Temperatur möglich ist, sofern für die Detektion der Analyten eine genügend starke und schnelle Reaktion stattfindet. Die Materialklasse der Lanthanoid-Eisen-Perowskite ist hierfür besonders geeignet, da bei nur 150 °C einige Gase empfindlich und selektiv detektiert werden können. Auch für andere Materialien sind neue Reaktionswege bei niedrigen Betriebstemperaturen entdeckt worden. Eine wichtige Voraussetzung ist jedoch, durch geeignete Auswahl von Materialien und gezielte Modifikation der Oberfläche, z.B. Beladung mit Edelmetallen, diese Reaktionen bei niedrigen Temperaturen zu aktivieren.

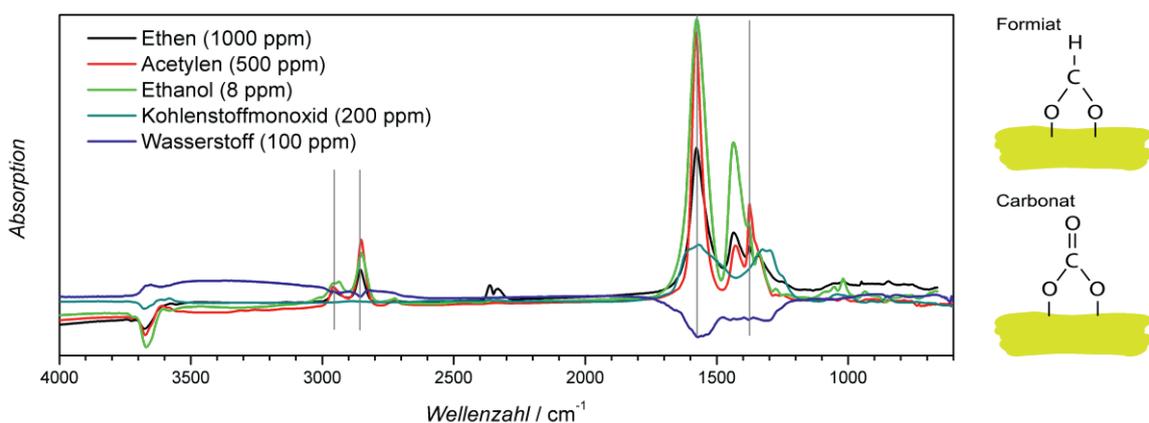


Abb. 4 DRIFT-Spektren von SmFeO_3 bei verschiedenen Gasen in trockener Luft. Die grauen Hilfslinien kennzeichnen die Position von Formiaten. Rechts sind die Strukturen von Formiaten und Carbonaten gezeigt.

Literatur

- [1] CHANSIN, G.; PUGH, D.: Environmental Gas Sensors 2017–2027; IDTechEx, Cambridge, 2017
- [2] DEGLER, D.; WEIMAR, U.; BARSAN, N.: Current Understanding of the Fundamental Mechanisms of Doped and Loaded Semiconducting Metal-Oxide-Based Gas Sensing. In: ACS Sens. 2019, 4, 2228–2249.
- [3] Bosch Sensortec GmbH: Datasheet BME680 Low power gas, pressure, temperature & humidity sensor, Revision_1.8_082022
- [4] ALHARBI, A.; JUNKER, B.; ALDURAIBI, M.; ALGARNI, A.; WEIMAR, U.; BARSAN, N.: The Role of Different Lanthanoid and Transition Metals in Perovskite Gas Sensors. In: Sensors 2021, 21, 8462.
- [5] BARSAN, N.; WEIMAR, U.: Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO₂ sensors in the presence of humidity. In: J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) R813–R839.
- [6] ALHARBI, A.; SACKMANN, A.; WEIMAR, U.; BARSAN, N.: A highly selective sensor to acetylene and ethylene based on LaFeO₃. In: Sensors & Actuators: B. Chemical 303 (2020) 127204.
- [7] ALHARBI, A.; SACKMANN, A.; WEIMAR, U.; BARSAN, N.: Acetylene- and Ethylene-Sensing Mechanism for LaFeO₃-Based Gas Sensors: Operando Insights. In: J. Phys. Chem. C 2020, 124, 7317–7326
- [8] KROTT, M.: *DRIFTS Investigations on the Surface Reactions of Acetone and Ethanol on WO₃ Gas Sensors*, Eberhard Karls Universität Tübingen, Masterarbeit, 2022.