

Einfluss der Partikelmorphologie auf das Raumtemperaturdosimeterverhalten von ZnO zur NO₂-Detektion

Ricarda Wagner, Daniela Schönauer-Kamin und Ralf Moos

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Universität Bayreuth, Bayreuth, Deutschland
Kontakt: funktionsmaterialien@uni-bayreuth.de

Einleitung

Metalloxide, wie z.B. Zinkoxid, sind bekannt für ihren Einsatz in der Gassensorik zur Detektion schädlicher Gase wie zum Beispiel NO₂. Diese Materialien werden häufig bei Temperaturen über 300 °C eingesetzt [1]. In den letzten Jahren gab es viele Untersuchungen darüber, wie die Einsatztemperatur auf Raumtemperatur gesenkt werden kann, um diese Sensoren zum einen mit geringerem Energieaufwand und in explosionsgefährdeten Umgebungen betreiben zu können und zum anderen auch um nicht-temperaturstabile Substratmaterialien nutzen zu können [2]. Die Herausforderung dabei ist, das Sensormaterial so zu verändern, dass der Sensor auch bei Raumtemperatur ein ausreichend schnelles Ansprech- und Abklingverhalten zeigt. Dies ist zum Beispiel durch bestimmte Kristallstrukturen [3,4], durch den Zusatz von Edelmetallpartikeln [5] oder durch Bestrahlung mit UV-Licht geeigneter Wellenlänge [6,7] möglich. Möchte man mit diesen Konzentrationsensoren einen Stundenmittelwert bestimmen, so ist eine mathematische Integration des Sensorsignals notwendig. Vor allem bei der Detektion sehr kleiner Konzentrationen kann es dabei zu Integrationsfehlern kommen [8]. In dieser Arbeit wird aluminiumdotiertes Zinkoxid hingegen als NO₂-Dosimeter bei Raumtemperatur eingesetzt. Dabei wird direkt die Dosis bestimmt und ein nachfolgender Integrationschritt entfällt. Besonders soll auf den Einfluss der Partikelmorphologie von sol-gel-synthetisiertem Al-dotiertem Zinkoxid auf das dosimeterartige Sensorsignal eingegangen werden.

Methoden und Materialien

Als Funktionsschicht wurde Al-dotiertes ZnO (5 % Al) über eine Sol-Gel-Synthese, wie in [9] veröffentlicht, hergestellt. Dabei wurde der pH-Wert von 7 bis 11 variiert, um verschiedene Partikelmorphologien zu erhalten. Die Funktionsschichten wurden auf Substrate mit siebgedruckten Goldinterdigitalelektroden aufgebracht und bei 450 °C eingebrannt. Zur Charakterisierung der Sensoren wurden 50 ppb, 100 ppb und 150 ppb NO₂ in trockener synthetischer Luft verwendet. Als elektrisches Signal wurde die Impedanz ($U_{\text{eff}} = 100 \text{ mV}$, $f = 1 \text{ Hz}$) gemessen und über ein $R||C$ -Ersatzschaltbild der Widerstand R berechnet.

In Abbildung 1 ist beispielhaft der Verlauf eines dosimeterartigen Sensorsignals $(R-R_0)/R_0$ dargestellt. R_0 ist dabei der Grundwiderstand vor der ersten NO₂-Dosierung. Der Sensor zeigt integrierendes Verhalten, sodass direkt die NO₂-Dosis D bestimmt werden kann, welche dem zeitlichen

Integral der NO₂-Konzentration c entspricht. Im Betrieb eines resistiven Gasdosimeters werden zwei Phasen durchlaufen, die Sorptionsphase und die Regenerationsphase [10]. In der Sorptionsphase wird Analytgas (hier: NO₂) an der Funktionsschicht (hier: ZnO mit 5 % Al) sorbiert, was zu einer Änderung einer elektrischen Eigenschaft der Sensorschicht führt. Bei Zinkoxid ändert sich der elektrische Widerstand der sensitiven Schicht, da NO₂ an den Korngrenzen adsorbiert und dadurch die Schottky-Barriere erhöht wird [11]. Der Anstieg des Sensorsignals, hervorgerufen durch NO₂, ist linear. Bei Abwesenheit des Analyten bleibt das Sensorsignal konstant. Das bedeutet, dass keine Desorption der sorbierten Gasspezies stattfindet. Dies entspricht im Prinzip einer unendlich langen Abklingzeit. Ein „langsamer“ Sensor ist also erwünscht, damit das Sensorprinzip angewendet werden kann. Sensorsignal und Dosis hängen dabei linear zusammen. Sind alle Sorptionsplätze belegt, wird in der Regenerationsphase der Analyt gezielt desorbiert, was zu einem Rückgang des Sensorsignals auf den Ausgangswert führt, bevor ein neuer Messzyklus beginnen kann. Dies kann thermisch, chemisch oder durch UV-Belichtung erfolgen [10]. Nach jeder Regeneration wird der Sensornullpunkt neu definiert, sodass eine Nullpunktdrift keinen Einfluss auf das Sensorverhalten hat, solange die Proportionalität zwischen Steigung des Sensorsignals und Dosis erhalten bleibt und damit die lineare Sensorkennlinie weiterhin gültig ist. In dieser Arbeit erfolgt die Regeneration durch UV-Licht, damit der Raumtemperaturbetrieb des NO₂-Dosimeters gewährleistet ist. Durch Ableitung des Sensorsignals ist es möglich, ein zeitaufgelöstes Konzentrationssignal zu erhalten, d.h. die Steigung des Sensorsignals ist proportional zur NO₂-Konzentration [12], anders als es bei anderen kumulierenden Sensoren wie Aktivkohlesammelröhrchen der Fall ist [13].

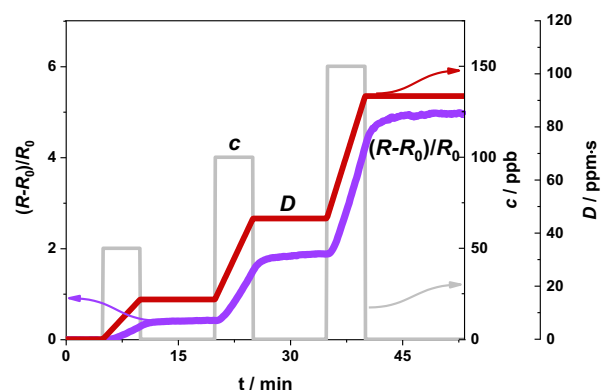


Abb. 1: Beispiel für ein integrierendes Sensorsignal, das direkt der Dosis folgt

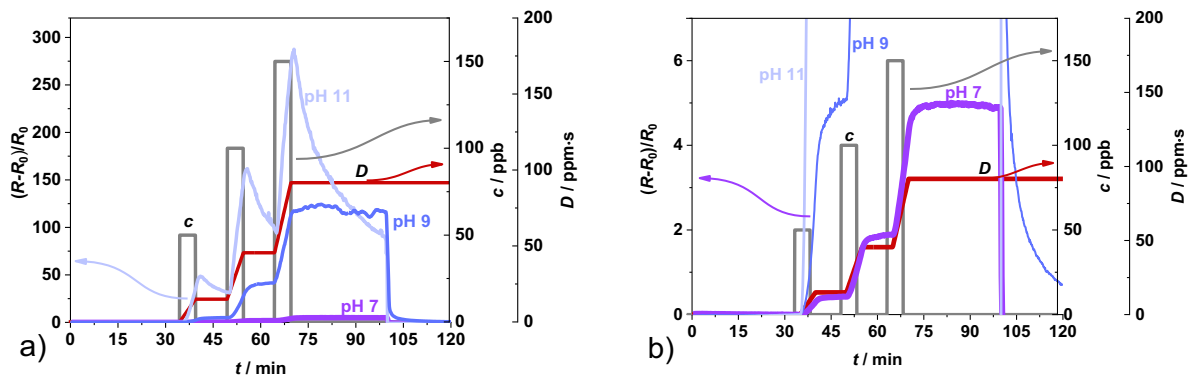


Abb. 2: Relative Widerstandsänderung bei Raumtemperatur, hervorgerufen durch NO_2 , für Al-dotiertes ZnO, hergestellt bei unterschiedlichen pH-Werten. a) Ordinatenachse $(R-R_0)/R_0$ bis 300 b) Ordinatenachse $(R-R_0)/R_0$ bis 7

Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 2 sind die Messsignale $(R-R_0)/R_0$ für die verschiedenen ZnO-Sensoren, die sich in ihrem Synthese-pH-Wert unterscheiden, dargestellt. Außerdem ist sowohl die NO_2 -Konzentration c , als auch die daraus berechnete Dosis D aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass mit ansteigendem Synthese-pH-Wert des Al-dotierten ZnO von pH 7 bis pH 11 die Signalhöhe zunimmt. Typisches Dosimeterverhalten zeigen die Signale der Sensoren, hergestellt bei pH 7 (siehe Abb. 2b) und pH 9 (siehe Abb. 2a). Die Messsignale folgen direkt dem Verlauf der Dosis. Das Messsignal bleibt bei Abwesenheit des Analyten konstant. Es findet also keine Desorption von adsorbierten NO_2 -Molekülen statt. Das Material, hergestellt bei pH 11 (Abb. 2a) zeigt hingegen kein dosimeterartiges Verhalten, es bleibt bei Abwesenheit von NO_2 nicht konstant, sondern sinkt circa um die Hälfte der Signalhöhe wieder ab, d.h. ein Teil der adsorbierten NO_2 -Moleküle wird sofort wieder desorbiert.

Bei $t = 100$ min erfolgt die Regeneration der Sensoren durch Bestrahlung mit einer UV-LED ($\lambda=385$ nm). Die Regeneration findet bei allen Sensoren statt, ist aber bei dem bei pH 9 hergestellten Sensormaterial etwas langsamer als bei den anderen beiden Materialien. Die UV-Strahlung führt zur Bildung von Elektronen-Loch-Paaren, was zur Folge hat, dass die Löcher zu den Korngrenzen diffundieren und dort mit den für die Adsorption von NO_2 benötigten Elektronen rekombinieren [14]. Dies führt zur Desorption von NO_2 und damit zu einer Reduktion des Widerstands bis ungefähr der Ausgangswert $(R-R_0)/R_0 = 0$ erreicht wird.

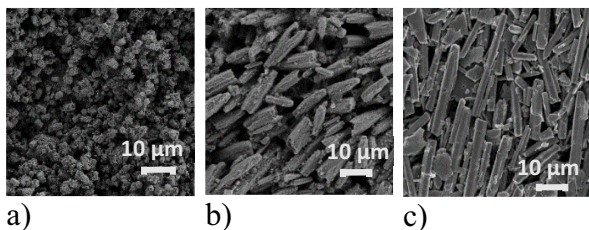


Abb. 3: REM-Aufnahmen von Al-dotiertem ZnO, hergestellt bei a) pH 7 b) pH 9 c) pH 11

Das unterschiedliche Verhalten der Sensoren kann durch die verschiedenen Partikelmorphologien begründet werden. Die Synthese bei pH 7 führt zu kleinen prismenförmigen Partikeln (Abb. 3a). Wie in Abb. 3b zu sehen, führt ein höherer pH-Wert zu nadelförmigen Partikeln. Je höher der pH-Wert ist, desto länger werden die Partikel. Bei einem Synthese-pH-Wert von 11 entstehen Partikel mit einer Länge von bis zu 50 μm. Das Partikelwachstum findet bei höheren pH-Werten also bevorzugt entlang der c -Achse statt. Vergleicht man dies mit den Sensorsignalen, so ist zu erkennen, dass das NO_2 -Signal also mit dem Aspektverhältnis ansteigt. Gleichzeitig wird aber auch NO_2 schneller desorbiert. Ein kleines Aspektverhältnis wirkt sich hingegen positiv auf das Dosimeterverhalten aus. Es findet keine Desorption von NO_2 statt und das Sensorsignal bleibt konstant, wenn kein NO_2 vorhanden ist.

Fazit

Es konnte gezeigt werden, dass die Partikelmorphologie und damit der pH-Wert der Synthese das Sensorsignal stark beeinflussen. Für ein NO_2 -Dosimeter bei Raumtemperatur sind kleine Partikel mit kleinem Aspektverhältnis zu bevorzugen, da hier sowohl eine geringe Desorption während der Sorptionsphase vorliegt, als auch die Regeneration durch UV-Licht sehr schnell erfolgt. Das relative Sensorsignal ist zwar kleiner als bei nadelförmigen Partikeln, doch immer noch groß genug, um NO_2 bei Raumtemperatur im ppb-Bereich dosimeterartig zu detektieren.

Literatur

- [1] WANG, C.; YIN, L.; ZHANG, L.; XIANG, D.; GAO, R.: Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors. In: *Sensors* 10 (2010), S. 2088–2106
- [2] ZHU, L.; ZENG, W.: Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review. In: *Sensors and Actuators A: Physical* 267 (2017), S. 242–261
- [3] CHEN, R.; WANG, J.; XIANG, L.: Facile synthesis of mesoporous ZnO sheets assembled by small nanoparticles for enhanced NO_2 sensing performance at room temperature. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 270 (2018), S. 207–215;

- [4] CHEN, M.; WANG, Z.; HAN, D.; GU, F.; GUO, G.: High-sensitivity NO₂ gas sensors based on flower-like and tube-like ZnO nanomaterials. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 157 (2011), S. 565–574
- [5] GAIARDO, A.; FABBRIO, B.; GIBERTI, A.; GUIDI, V.; BELLUTTI, P.; MALAGÙ, C.; VALT, M.; PEPPONI, G.; GHERARDI, S.; ZONTA, G.; MARTUCCI, A.; STURARO, M.; LANDINI, N.: ZnO and Au/ZnO thin films: Room-temperature chemoresistive properties for gas sensing applications. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 237 (2016), S. 1085–1094
- [6] DE LACY COSTELLO, B.P.J.; EWEN, R. J.; RATCLIFFE, N. M.; RICHARDS, M.: Highly sensitive room temperature sensors based on the UV-LED activation of zinc oxide nanoparticles. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 134 (2008), S. 945–952
- [7] CASALS, O.; MARKIEWICZ, N.; FABREGA, C.; GRÀCIA, I.; CANÉ, C.; WASISTO, H. S.; WAAG, A.; PRADES, J. D.: A Parts Per Billion (ppb) Sensor for NO₂ with Microwatt (μW) Power Requirements Based on Micro Light Plates. In: *ACS Sensors* 4 (2019), S. 822–826
- [8] MARR, I.; MOOS, R.: Resistive NO_x dosimeter to detect very low NO_x concentrations—Proof-of-principle and comparison with classical sensing devices. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 248 (2017), S. 848–855
- [9] VOGEL, L.; WAGNER, R.; MOOS, R.; SCHÖNAUER-KAMIN, D.: Investigations on the crystal growth mechanism of one-pot-synthesized Al-doped ZnO and its UV-enhanced room temperature NO₂ gas sensing characteristics. In: *Functional Materials Letters* 11 (2018), S.
- [10] MARR, I.; GROß, A.; MOOS, R.: Overview on conductometric solid-state gas dosimeters. In: *Journal of Sensors and Sensor Systems* 3 (2014), S. 29–46
- [11] BARSAN, N.; KOZIEJ, D.; WEIMAR, U.: Metal oxide-based gas sensor research: How to?. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 121 (2007), S. 18–35
- [12] WAGNER, R.; SCHÖNAUER-KAMIN, D.; MOOS, R.: Novel Operation Strategy to Obtain a Fast Gas Sensor for Continuous ppb-Level NO₂ Detection at Room Temperature Using ZnO-A Concept Study with Experimental Proof. In: *Sensors* 19, (2019), 4104
- [13] VARSHNEY, C. K.; SINGH, A. P.: Passive Samplers for NO_x Monitoring: A Critical Review. In: *The Environmentalist* 23 (2003), S. 127–136
- [14] FAN, S.-W.; SRIVASTAVA, A. K.; DRAVID, V. P.: UV-activated room-temperature gas sensing mechanism of polycrystalline ZnO. In: *Applied Physics Letters* 95, (2009), 142106

Danksagung

Herzlichen Dank an Frau Angelika Mergner für das Erstellen der REM-Aufnahmen.