

Neuartige Methode zur Veränderung der charakteristischen Sensoreigenschaften der WO₃-Sensoren

Ugur Geyik¹, Hamid Raza², Nicola Pinna², Nicolae Barsan¹ und Udo Weimar¹,

¹Institut für Physikalische Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen, Tübingen, Deutschland

²Institut für Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin, Berlin, Deutschland

Kontakt: ugur.geyik@ipc.uni-tuebingen.de

Einleitung

Wolfram(VI)-oxid ist eines der am meisten verwendeten Metalloxide, die in kommerziellen Halbleiter-Metalloxid-Gassensoren (SMOX) zum Einsatz kommen. Damit die Beständigkeit der WO₃ Sensoren nicht abnimmt, werden sie häufig mit Edelmetallen, wie zum Beispiel Platin, Rhodium oder Palladium beladen [1], [2]. Das hat zur Folge, dass sich die charakteristischen Sensoreigenschaften des WO₃-Sensors signifikant ändern, da der Fermi-Level-Mechanismus nach der Beladung dominiert [3], [4]. Auch die Verteilung und Größe der Beladung ein Einfluss auf die Oberflächenchemie und Sensoreigenschaften. Die häufigste Methode, die zum Einsatz kommt, um die WO₃-Sensoren zu beladen, ist die Sol-Gel-Imprägnierung. Eine Herausforderung bei dieser Methode ist die Realisierung einer gleichmäßigen Größe und Verteilung der Edelmetallbeladung. Im Gegensatz dazu bietet die Atomlagenabscheidung (Atomic Layer Deposition, ALD) eine exzellente Kontrolle der zuvor genannten Parameter auf atomarer Ebene [5]. Aufgrund dessen ist eine systematische Untersuchung von mit ALD beladenen Sensoren erforderlich. In diesem Beitrag wurde Platin als Edelmetall zur Beladung verwendet.

Methoden und Materialien

Sensorherstellung

Zunächst wurde eine Paste aus kommerziellen WO₃-Pulver (Sigma Aldrich; nanopowder, < 100 nm particle size (TEM)) mit 1,2-Probandiol (Sigma Aldrich; 99,5+ % A.C.S. Reagenz) in einem Mörser hergestellt. Anschließend wurde die WO₃-Paste mit Hil-

fe des Siebdruckverfahrens auf die Al₂O₃-Substrate (CeramTec GmbH) aufgebracht, die auf der Vorderseite Platinelektroden und auf der Rückseite Platineheizer haben. Danach wurden die bedruckten WO₃-Sensoren ca. vier Stunden bei Raumtemperatur und hinterher bei 70°C im Trockenschrank über Nacht gelagert. Später wurden die Sensoren in einem Rohröfen bei 400°C, 500°C und 400°C für jeweils 10 Minuten kalziniert.

Platin Sensorbeladung mit ALD

Die Atomic Layer Deposition Platinbeladung erfolgte unmittelbar auf den WO₃-Sensoren mit Hilfe einer ALD Anlage von ARRADIANCE (GEM-Star-XT). Als Ausgangsstoffe wurden Trimethyl-(methylcyclopentadienyl)-platin(IV) ((MeCp)Pt^{IV}Me₃), reiner Sauerstoff (O₂, 99,99%) und Stickstoff (als Trägergas/Spülgas) verwendet. Dabei wurde die Temperatur des Platin Präkursor bei 120 °C und des Sauerstoffes bei 80 °C gehalten, bevor sie in die ALD Reaktionskammer (265 °C) dosiert wurden. Es wurden Sensoren mit unterschiedlichen ALD Zyklen (2, 5, 10, 25 und 50) hergestellt. Ein ALD Zyklus (siehe Abbildung 1) besteht aus einer Abfolge von Dosierung/Aussetzung/Spülung von (MeCp)Pt^{IV}Me₃ für 0.6 s/30 s/30 s und für O₂ 0.3 s/50 s/50 s.

Charakterisierung

Die RTEM Bilder wurden mit einem FEI Talos F200S Rasterelektronenmikroskop aufgenommen. Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) Messungen wurden mit JPS-9030 (JEOL) und Phoibos 100 (SPECS) durchgeführt.

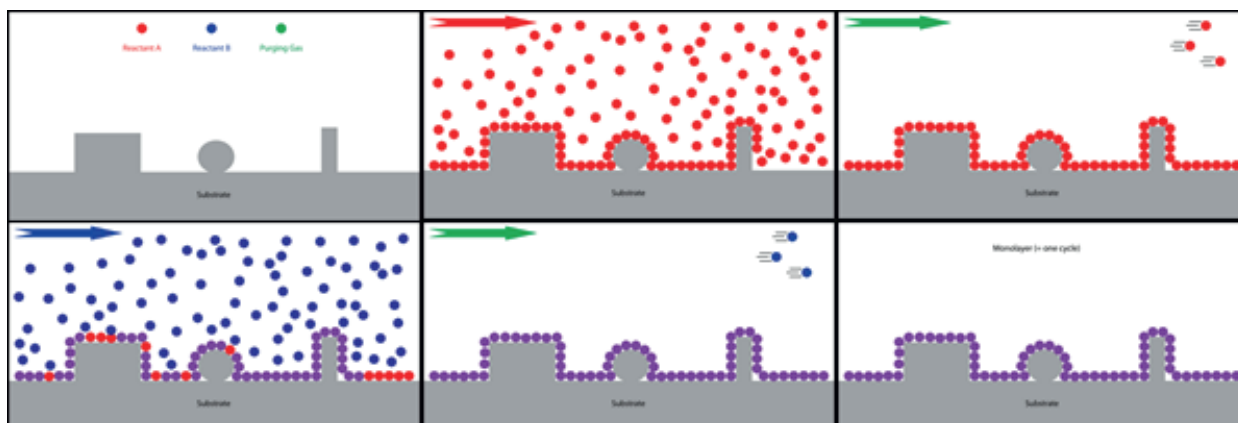


Abbildung 1: Darstellung eines ALD Prozesses für ein Zyklus (Monoschicht)

Messungen

Es wurden Gleichstromwiderstandsmessungen mit einer softwaregesteuerten Gasmischanlage und einem Keithley 617 Elektrometer aufgenommen. Sechs verschiedene Gase (CO , H_2 , Ethanol, Aceton, Toluol, und NO_2), mit jeweils unterschiedlichen Konzentrationen, wurden den Sensoren für je eine Stunde dosiert. Zwischen den Gaspulsen wurde mit synthetischer Luft gespült. Die Messung wurde drei Mal bei unterschiedlichen Luftfeuchtigkeiten (5 % RH, 30 % RH und 80 % RH) gemessen. Die Betriebstemperatur der Sensoren beträgt 300 °C. Die Sensorsignale wurden wie folgt berechnet (reziprok für oxidierende Gase):

$$S_{\text{Red. Gas}} = \frac{R_0}{R_{\text{red. Gas}}} \geq 1$$

Außerdem wurden Spektren mit operando diffuse Reflexions-Fouriertransformationsspektroskopie (DRIFT) aufgenommen, um die Oberflächenreaktionen zu untersuchen. Dazu wurde ein evakuierbarer FT-IR Spektrometer (VERTEX 70v) von Bruker mit einer DRIFT Kammer von Harrick („Praying Mantis“) verwendet. Die DRIFT Spektren wurden mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen und die Absorption wurde wie folgt errechnet [6]:

$$\text{Absorptions Spektrum} = -\log \frac{\text{Probenspektrum}}{\text{Referenzspektrum}}$$

Ergebnisse

XPS Messungen wurden gemacht, um Auskunft über die Oxidationsstufe der Platinbeladung von den Sensoren zu bekommen. Wie in der Abbildung 2 zu erkennen, zeigen die Spektren für die niedrigen Platin-Zyklen, dass mehr oxydisches Platin vorliegt als

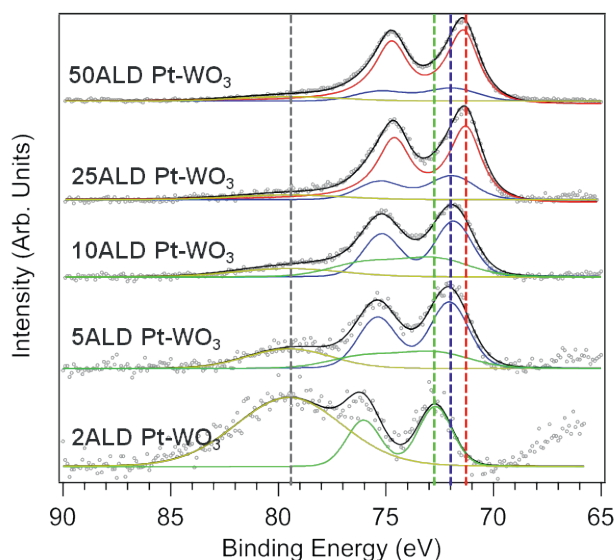


Abbildung 2: XPS: rot Pt^0 , blau PtO_x , grün Pt^{2+} , gelb W 5s

bei den höheren Zyklen. Vor allem beim 2 ALD Pt-WO_3 Sensor zeigt das Spektrum bei der Bindungsenergie (BE) 72.7-73 eV (grün), dass das Platin nur die Oxidationsstufe Pt^{2+} besitzt. Beim 25 und 50 ALD Sensor ist die Platinbeladung hauptsächlich metallisch (rot, BE 71.3 eV, Pt^0). Außerdem ist bei einer BE von 79.2 eV Wolfram 5s zu erkennen. Die höchste Intensität hat die Bande beim 2 ALD Sensor. Die nimmt bei den höheren Zyklen ab. Dies deutet darauf hin, dass die Platinschicht immer größer wird, je höher die Anzahl der Zyklen steigt. Um mehr Informationen über die Oberfläche zu bekommen wurden RTEM Bilder aufgenommen. Es ist zu erkennen (siehe Abbildung 3), dass sich bei allen Zyklen keine Monoschicht ausgebildet hat. Außerdem ist kann man feststellen, dass die Platinbeladung gleichmäßig verteilt ist und eine einheitliche Größe bei den jeweiligen Zyklen besitzt, außer beim 50 ALD. Dort kann man größere Platin Agglomerationen ausmachen. Vergleicht man nun die XPS Ergebnisse mit den RTEM Bildern, so kann man sagen, dass bei den größeren Platinanhäufungen der metallische Platingehalt höher ist, als bei den niedrigen Zyklen. Kleinere Anhäufungen von Platin liegen dagegen oxidiert vor.

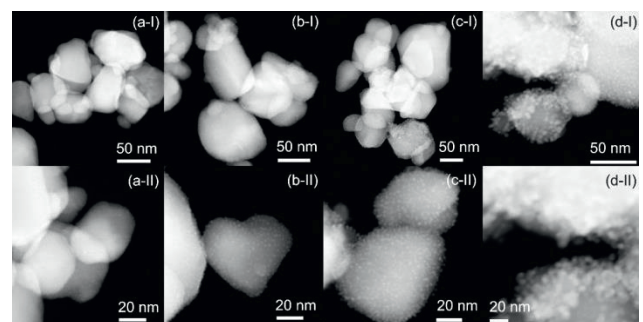


Abbildung 3: HAADF RTEM Bilder für 5 ALD (a), 10 ALD (b), 25 ALD (c) und 50 ALD (d)

Das Sensorverhalten der unterschiedlichen ALD Platin- WO_3 -Sensoren wird untersucht, um festzustellen, welcher Sensormechanismus sich dahinter verbirgt. Es ist bekannt, dass bei Platin beladenen WO_3 Sensoren es sich um einen Fermi-Level-Mechanismus handelt. Jedoch ist in der Abbildung 4 zu sehen, dass sich das Sensorverhalten vom reinem WO_3 Sensor, 2 ALD, 5 ALD und 10/25/50 ALD sich signifikant unterscheiden. Vergleicht man die Sensorsignale vom reinem WO_3 Sensor und mit dem 2 ALD Pt-WO_3 Sensor, nehmen diese für Aceton, Toluol, Ethanol deutlich ab. Vor allem für NO_2 zeigen die beladenen Sensoren keine Sensorreaktion. Nur für Wasserstoff nehmen die Sensorsignale zu. Betrachtet man allerdings den 5 ALD Sensor, so unterscheidet er sich deutlich vom 2 ALD Sensor. Die Sensorsignale nehmen deutlich zu für die Testgase. Bis auf NO_2 und Wasserstoff. Die bleiben ähnlich. Beim 10 ALD Sensor nehmen wieder die Sensorsignale für alle Testgase ab. Jedoch unterschei-

den sich das Sensorverhalten mit dem 2 ALD Sensor. Der 10 ALD hat ein höheres Sensorsignal für CO und ist unabhängig gegenüber Feuchtigkeit. Die 25 ALD und 50 ALD Sensoren haben ein ähnliches Sensorverhalten, wie der 10 ALD Sensor. Nur die Sensorsignale sind signifikant kleiner.

Um herauszufinden, warum sich die Sensorverhalten von den unterschiedlichen Zyklen unterscheiden, muss man über die Oberflächenreaktionen mehr Informationen bekommen. Dazu wurden DRIFT Spektren aufgenommen. In der Abbildung 5 zeigen alle Spektren eine Abnahme der Wolfram-Sauerstoff

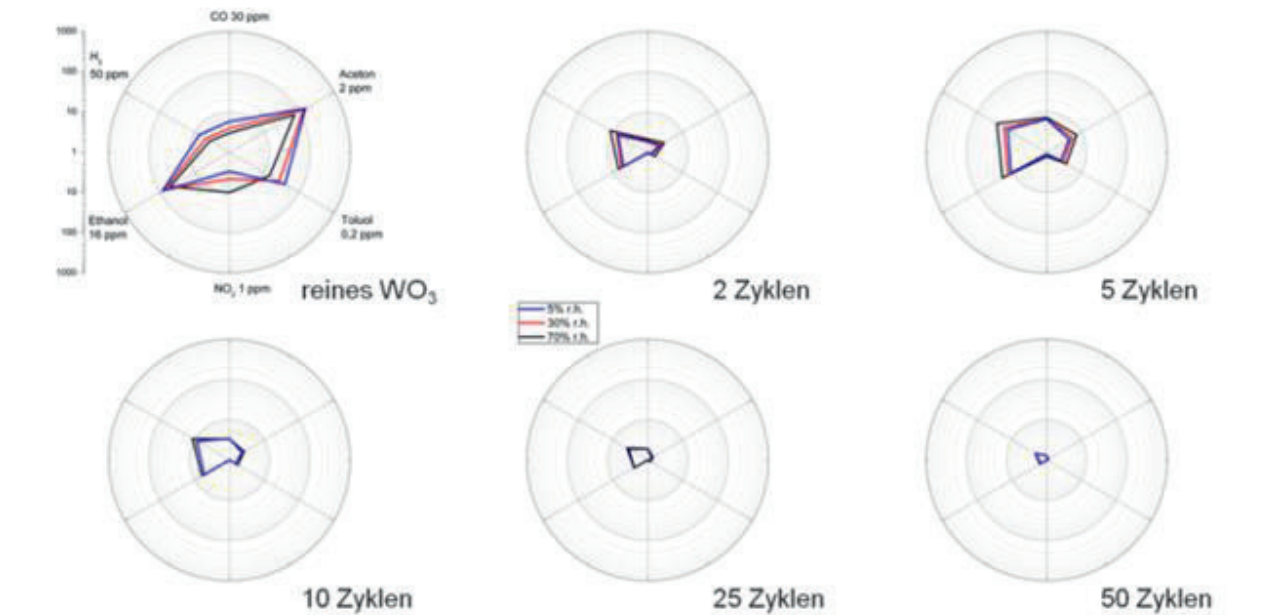


Abbildung 4: Sensorsignale vom reinen und Pt beladenen WO_3 Sensoren mit unterschiedlichen ALD Zyklen bei 300 °C

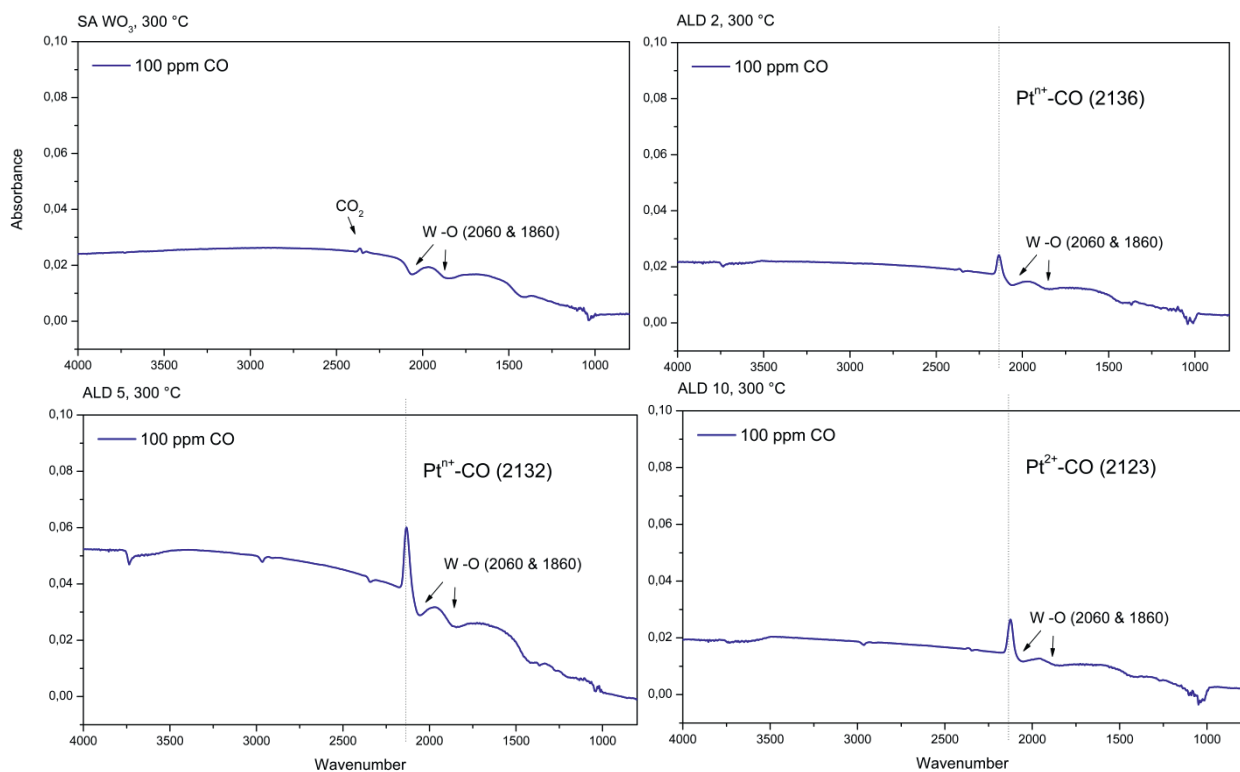


Abbildung 5: DRIFT Spektren für 100 ppm CO bei 300 °C

Banden bei einer Wellenzahl von 2060 cm^{-1} und 1860 cm^{-1} [7]. Dies zeigt, dass die WO_3 Oberfläche reduziert wird. Die Abnahme ist beim 5 ALD Platin- WO_3 Sensor am höchsten. Dies deutet darauf hin, dass CO am stärksten mit der 5 ALD Sensor Oberfläche reagiert, was auch die Widerstandsmessungen zeigen. Außerdem sieht man bei den beladenen Sensoren eine stark ausgeprägte Bande 2136 cm^{-1} , 2132 cm^{-1} und bei 2123 cm^{-1} . Diese Banden können Platin (Pt^{n+}) Carbonylen zugeordnet werden. Bevor Kohlenstoffmonoxid mit der Oberfläche zu CO_2 reagiert, adsorbiertes auf der Platinbeladung. Die Wellenzahl des Pt^{n+} -CO verschiebt sich auch in niedrigere Wellenzahl Bereich, je höher die ALD Zyklen werden [8].

All diese Ergebnisse zeigen, dass die Platinbeladung mit Atomic Layer Deposition nur mit unterschiedlicher Anzahl der Zyklen die Sensoreigenschaften signifikant verändern. Jedoch ist es noch nicht eindeutig, welcher Mechanismus bei den jeweiligen Zyklen dominiert. Es sind also weitere Messungen notwendig, um ein besseres Verständnis darüber zu bekommen.

Literatur

- [1] A. Staerz *et al.*, "Rhodium Oxide Surface-Loaded Gas Sensors," *Nanomaterials*, vol. 8, no. 11, p. 892, 2018.
- [2] A. Staerz *et al.*, "The effect of platinum loading on WO_3 based sensors," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 291, no. February, pp. 378–384, 2019.
- [3] N. Yamazoe, Y. Kurokawa, and T. Seiyama, "Effects of additives on semiconductor gas sensors," *Sensors and Actuators*, vol. 4, no. C, pp. 283–289, 1983.
- [4] A. Staerz *et al.*, "Direct Microscopic Proof of the Fermi Level Pinning Gas-Sensing Mechanism: The Case of Platinum-Loaded WO_3 ," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 11, no. 1, pp. 166–171, 2020.
- [5] C. Marichy, M. Bechelany, and N. Pinna, "Atomic layer deposition of nanostructured materials for energy and environmental applications," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 8, pp. 1017–1032, 2012.
- [6] J. M. Olinger and P. R. Griffiths, "Quantitative Effects of an Absorbing Matrix on Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectra," *Anal. Chem.*, vol. 60, no. 21, pp. 2427–2435, 1988.
- [7] M. Hübner, C. E. Simion, A. Haensch, N. Barsan, and U. Weimar, "CO sensing mechanism with WO_3 based gas sensors," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 151, no. 1, pp. 103–106, 2010.
- [8] D. Wang *et al.*, "Platinum loaded tin dioxide: a model system for unravelling the interplay between heterogeneous catalysis and gas sensing," *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 5, pp. 2034–2046, 2017.