

# **Herstellung und spektroskopische Untersuchung von gassensitiven Metalloxidschichten mit katalytisch aktiven Zusätzen**

**R. Chabicovsky**  
**Institut für Allgemeine Elektrotechnik und Elektronik, TU Wien**  
**1040 Wien**

**M. Ando, M. Haruta**  
**Osaka National Research Institute (ONRI), Ikeda, Japan**

Dieser Beitrag befaßt sich mit Wolframoxidschichten, die für optische Gassensoren von Interesse sind. Die Schichten wurden mit einer Sputtermethode hergestellt und enthalten ultrafeine Edelmetall-Partikel, die in sehr kleinen Mengen beim Sputterprozeß in die Schicht eingebracht wurden. Spektroskopische Untersuchungen im Wellenlängenbereich 350 – 1750 nm zeigten, daß Schichten aus  $\text{WO}_3/\text{Pd}$  und  $\text{WO}_3/\text{Au}$  bei Einwirkung von 1 % Wasserstoff in Luft mit einer deutlichen Absorptionsänderung reagieren. Dieser reversible Effekt wird in Analogie zum Elektrochromismus als katalytischer Chromismus bezeichnet.

## **1. Einleitung**

Der vorliegende Beitrag bezieht sich auf eine Forschungsarbeit, welche am Osaka National Research Institute in Ikeda (Japan) im Rahmen eines zweimonatigen STA-Fellowships (Science and Technology Agency) durchgeführt wurde. Dünne Schichten aus dotierten halbleitenden Metalloxiden (z.B.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , etc.) zeigen bei Einwirkung reduzierender Gase eine Änderung der optischen Absorption [1], [2]. Dieser Effekt kann für Gassensoren genutzt werden. Unser Interesse konzentrierte sich auf Schichten aus Wolframoxid ( $\text{WO}_3$ ) mit Zusätzen von ultrafeinen Edelmetallpartikel. Auf Grund der elektrochromen und gassensitiven Eigenschaften dieses Materials [3] – [6] konnte ein ähnlicher Absorptionseffekt wie bei den oben genannten Oxiden erwartet werden. Nachfolgend wird über einen Teil der durchgeführten experimentellen Arbeiten berichtet.

## **2. Herstellung der Schichten**

Die Schichtenherstellung erfolgte mit einer Sputteranlage der Type CFS-4ES (Tokuda Manuf. Co.), wobei zwei Magnetron-Targets (Durchmesser 3") gleichzeitig benützt wurden. Die Glas-Substrate (18x18x0,1mm) waren auf einem rotierenden Substratteller montiert, sodaß eine Mischung der beiden Materialien entstand. Durch die Positionierung in der Randzone des Substrattellers erfolgte eine Schrägbeschichtung, die zu einer höheren Porosität der Schicht führt. Um eine reproduzierbare Einstellung einer sehr kleinen Edelmetallmenge (z.B. ca. 4 % Palladium) im Wolframoxid zu ermöglichen, wurde das Wolframoxid-Target mit kleiner HF-Leistung und langer Sputterzeit (100W, 60 min) betrieben. Die Zugabe von Palladium erfolgte in 11 Intervallen zu je 15 Sekunden, während der das Palladiumtarget mit einer DC-Leistung von 5 W in Betrieb war. Als Sputtergas wurde Argon mit einem Druck von 0,9 Pa verwendet. Die Beschichtung erfolgte ohne Substratheizung, d.h. nahe bei Raumtemperatur. Unter den beschriebenen

Bedingungen entstand eine Schichtdicke von 56 nm. Sie wurde mit einem Ellipsometer der Type DHA-XA2 (Mizojiri Optical Co., Ltd.) gemessen. Mit diesem Gerät konnte gleichzeitig auch der Brechungsindex bestimmt werden (1,73 bei einer Wellenlänge von 633 nm). Weitere hergestellte Schichten aus  $\text{WO}_3/\text{Pt}$ ,  $\text{WO}_3/\text{Au}$  und reinem  $\text{WO}_3$  hatten Schichtdicken von 99, 46 und 64 nm; die Brechungsindizes wurden mit 1.68, 1.87 und 1.71 gemessen. Alle Schichten waren transparent. Die  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_3/\text{Pd}$  und  $\text{WO}_3/\text{Pt}$ -Schichten hatten unmittelbar nach der Herstellung eine schwach blaue Färbung, die  $\text{WO}_3/\text{Au}$ -Schichten eine schwach rote Färbung.

### 3. Spektroskopische Untersuchungen

Für die spektroskopischen Untersuchungen wurden die Proben in eine Quarzzone, die mit einer Heizung und einem Thermoelement ausgestattet ist, eingebracht. Mit einem elektronischen Regler konnte die Proben temperatur auf 200 °C konstant gehalten werden. Über zwei Lichtleiter ist eine optische Verbindung zu einem Spektralphotometer Type UV-3100 PC (Shimadzu Co., Ltd.) hergestellt. Die Zuführung des Meßgases zur Quarzzone erfolgte über einen elektronischen Durchflußregler, der auf 100 cm<sup>3</sup>/min eingestellt war. Für Vergleichsmessungen wurde natürliche Luft (gereinigt und getrocknet) verwendet. Im Rahmen dieses Projektes sind die hergestellten Schichten mit den Gasen  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{NO}_2$  untersucht worden (Gaskonzentration 1% in synthetischer Luft). Ein deutlicher Meßeffect (Absorptionsänderung in dotierten Wolframoxidschichten) konnte jedoch nur bei  $\text{H}_2$  festgestellt werden. Zusätzlich zu den spektroskopischen Untersuchungen wurde mit demselben System auch das Zeitverhalten der spektralen Absorption (Reaktion nach Ein- und Ausschalten des Meßgasstromes) gemessen. Die Meßwerterfassung und Darstellung der Ergebnisse erfolgte über einen PC. Mit Hilfe des Computers wurde auch der Absorptionsbeitrag des Substrats kompensiert, d.h. die graphisch dargestellten Ergebnisse beziehen sich nur auf die Absorption in der Schicht. Um eventuelle Störungen durch das Umgebungslicht zu vermeiden, ist die Quarzzone mit einer lichtdichten Hülle umgeben.

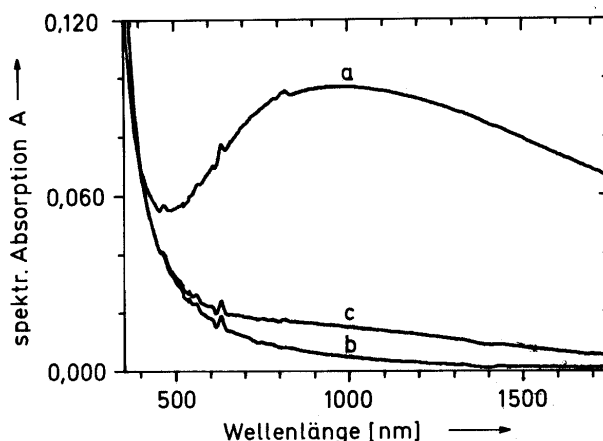


Abb. 1: Absorptionsspektrum einer  $\text{WO}_3/\text{Pd}$ -Schicht mit einer Schichtdicke von 56 nm.  $A$  (Absorbanz, Extinktion) =  $\log P_0/P$  ( $P_0$ : spektrale Strahlungsleistung des auf die Schicht auftreffenden Strahls,  $P$ : spektrale Strahlungsleistung des aus der Schicht austretenden Strahls). Kurve a: Messung unmittelbar nach der Schichtherstellung in Luft bei Raumtemperatur, Kurve b: Messung in Luft bei 200 °C, Kurve c: Messung in Luft mit 1 % Wasserstoff bei 200 °C.

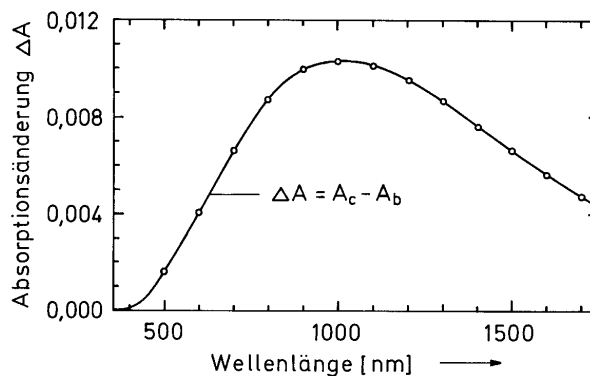


Abb. 2: Absorptionsänderung einer  $\text{WO}_3/\text{Pd}$ -Schicht bei Einwirkung eines Meßgases bestehend aus 1 % Wasserstoff in Luft, Meßtemperatur  $200\text{ }^\circ\text{C}$ .  $A_c$ : Meßwert aus Abb. 1 (Kurve c),  $A_b$ : Meßwert aus Abb. 1 (Kurve b).

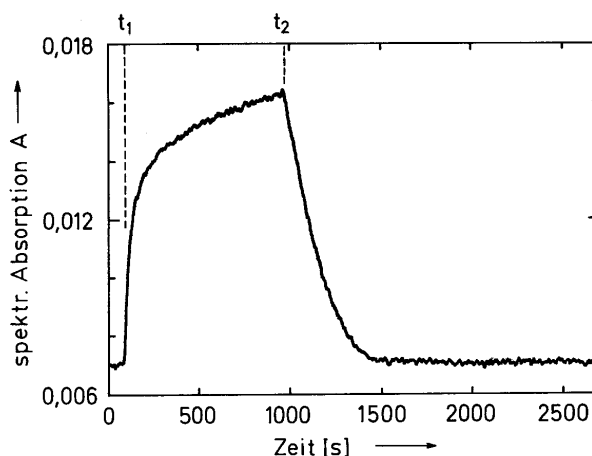


Abb. 3: Zeitverhalten der spektralen Absorption (Wellenlänge  $900\text{ nm}$ ) einer  $\text{WO}_3/\text{Pd}$ -Schicht bei Meßgasänderungen (Definition von A siehe Abb. 1), Meßtemperatur  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , Meßintervalle: 0 bis  $t_1$  und ab  $t_2$ : Messung in Luft,  $t_1$  bis  $t_2$ : Messung mit 1 %  $\text{H}_2$  in Luft.

#### 4. Ergebnisse

Beim Sputtern kann das Plasma infolge des Wassergehalts im Restgas der Sputterkammer Wasserstoffatome enthalten, die in die Schicht eingebaut werden. Es entsteht ein Gemisch aus  $\text{WO}_3$  und  $\text{H}_x\text{WO}_3$  (Wolframbronze). Das breite Absorptionsband von Wolframbronze ist in Abb. 1, Kurve a, zu sehen. Die beobachtete schwach blaue Färbung der Schicht ist ebenfalls mit der Bildung von Wolframbronze erklärbar [7], [8]. Nach Ausheizen der Schicht bei  $200\text{ }^\circ\text{C}$  verbleibt nur  $\text{WO}_3$ , welches lediglich im kurzwelligeren Bereich absorbierend ist (Abb. 1, Kurve b). Bei späterer Einwirkung von Wasserstoff bildet sich mit Unterstützung durch das Palladium wieder Wolframbronze, wodurch die Absorption vergrößert wird (Abb. 1, Kurve c). Dieser Vorgang ist reversibel und kann in Analogie zum Elektrochromismus als katalytischer Chromismus bezeichnet werden. Die Schnelligkeit des Effektes (siehe Abb. 3) wird vor allem durch die temperaturabhängigen Vorgänge bei der Adsorption und Desorption von Gasatomen

bestimmt. In Abb. 2 ist die Absorptionsänderung als Funktion der Wellenlänge bei Einwirkung von 1 % Wasserstoff in Luft dargestellt. Dieses Diagramm zeigt, daß bei einer Wellenlänge von etwa 1000 nm der größte Effekt auftritt. In Abb. 3 ist das Zeitverhalten der spektralen Absorption nach Ein- und Ausschalten des Meßgasstromes (1 % H<sub>2</sub> in Luft) dargestellt. Auffallend ist die gute Reproduzierbarkeit, d.h. nach Abschalten des Meßgasstromes geht die optische Absorption wieder exakt auf den ursprünglichen Wert zurück.

Eine WO<sub>3</sub>/Au-Schicht zeigte ebenfalls eine deutliche Absorptionsänderung bei der Einwirkung von 1 % Wasserstoff in Luft. Im Absorptionsspektrum dieser Probe war auch das für Gold charakteristische Plasmon-Absorptionsband bei 550 nm klar erkennbar. Daraus kann man schließen, daß das Gold in Form von ultrafeinen Partikeln (Abmessungen wenige nm) in der WO<sub>3</sub>-Schicht verteilt ist. Bei Schichten aus WO<sub>3</sub>/Pt und Schichten aus reinem WO<sub>3</sub> konnte keine meßbare Absorptionsänderung bei Einwirkung von 1 % Wasserstoff in Luft festgestellt werden.

## Danksagung

Dieses Projekt wurde im Rahmen des STA-Fellowships ID No.093005 durchgeführt. Für die finanzielle Unterstützung sind wir der JISTEC (Japan International Science & Technology Exchange Center) und dem MITI (Ministry of International Trade and Industry, Japan) zu Dank verpflichtet. Weiters danken wir Herrn Dr. Reikichi Iwamoto (Director General) für die freundliche Unterstützung der im ONRI durchgeführten Arbeiten.

## Literaturverzeichnis

- [1] M. Ando, T. Kobayashi, M. Haruta: „Enhancement in the Optical CO Sensitivity of NiO Film by the Deposition of Ultrafine Gold Particles“, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 90(7), 1994, 1011-1013.
- [2] M. Ando, T. Kobayashi, M. Haruta, „Optical CO Sensitivity of a CuO Film Induced by the Deposition of Ultrafine Gold Particles“, Proc. 5th Int. Meeting on Chemical Sensors, Rom, 1994, 1156-1159.
- [3] T. Maekawa, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, „Gold-Loaded Tungsten Oxide Sensor for Detection of Ammonia in Air“, Chemistry Letters, 1992, 639-642.
- [4] 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.
- [5] K. Ito, T. Ohgami, T. Nakazawa, „Effect of water on hydrogen-sensitive tungsten oxide films“, Sensors and Actuators B, 12 (1993), 161-167.
- [6] H.M. Lin, C.M. Hsu, H.Y. Yang, P.Y. Lee, C.C. Yang, „Nanocrystalline WO<sub>3</sub>-based H<sub>2</sub>S sensors“, Sensors and Actuators B 22 (1994), 63-68.
- [7] S. Matsumoto, „Electronic Display Devices“, John Wiley & Sons, New York, 1990.
- [8] M. Green, Z. Hussain, „Optical properties of lithium tungsten bronze thin films“, J. Appl. Physics 74 (5), 1993, 3451-3458.