

Sol-Gel-Synthese von aluminiumdotiertem Zinkoxid für UV-unterstützte resistive Raumtemperatur-Stickoxidsensoren

Ricarda Wagner, Daniela Schönauer-Kamin, Ralf Moos

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Universität Bayreuth, Universitätsstraße 30, 95447 Bayreuth, Deutschland

funktionsmaterialien@uni-bayreuth.de

Zusammenfassung

Über die Sol-Gel-Route wurden Zinkoxide (ZnO) mit Aluminiumgehalten von 0 % bis 5 % hergestellt. Durch eine XRD-Analyse konnte einphasiges Zinkoxid nachgewiesen werden. Aus den Pulvern wurden Pasten hergestellt, welche auf ein Aluminiumoxidsubstrat, bedruckt mit einer Interdigitalelektrodenstruktur, aufgebracht wurden. Die so hergestellten Sensoren zeigten ein großes Sensorsignal bei Raumtemperatur, hervorgerufen durch Beaufschlagung mit NO₂. Wird der Sensor zusätzlich mit UV-Licht einer Wellenlänge von 365 nm bestrahlt, so verringern sich die Ansprech- und Abklingzeit des Sensorsignals. Außerdem kann durch UV-Licht der Einfluss von Feuchtigkeit auf das Sensorsignal eingedämmt werden. Die bisherigen Untersuchungen zeigen, dass die Sensoreigenschaften bezüglich NO₂ von Zinkoxid bei Raumtemperatur sowohl durch Dotierung mit Aluminium als auch durch Bestrahlung mit UV-Licht verbessert werden.

Keywords: Gassensorik, ZnO, UV-unterstützt, Raumtemperatur-Gassensor, NO₂-Sensor

Einführung

In der Literatur finden sich einige Berichte über ZnO als Material für resistive NO₂-Sensoren, die bei Raumtemperatur betrieben werden können. Diese Materialien benötigen jedoch häufig eine sehr definierte Morphologie [1] oder es werden Kompositmaterialien verwendet [2]. Es gibt auch Untersuchungen zu mit Aluminium dotiertem Zinkoxid. Die daraus hergestellten Sensoren können bei Raumtemperatur aber nur minimal 20 ppm NO₂ detektieren [3]. Die meisten Stickoxidsensoren, welche kleine Konzentrationen detektieren können, werden bei Temperaturen von circa 350 °C betrieben [4]. Das hier vorgestellte Material ermöglicht die Detektion von NO₂-Konzentrationen im niedrigen ppm-Bereich bei Raumtemperatur. Dies ist z.B. interessant für den Einsatz als Sensoren zur Überwachung der Luftqualität, da der Sensor nicht beheizt werden muss und damit nur einen sehr geringen Energiebedarf hat und trotzdem kleine Konzentrationen detektieren kann.

Experimentelles

Um das dotierte ZnO zu synthetisieren, wurden Zinkacetat und Aluminiumacetat im gewünschten Verhältnis bei 60 °C in einer Ethanol-Aceton-Lösung gelöst. Unter Rühren der Lösung wurde das gesamte Lösemittel abgezogen bis ein weißes, trockenes Pulver

zurück blieb, welches bei 650 °C an Luft kalziniert wurde. Das so hergestellte Pulver wurde zu einer siebdruckfähigen Paste verarbeitet und auf ein mit einer Gold-Interdigitalelektrodenstruktur bedrucktes Aluminiumoxidsubstrat aufgebracht. Im Anschluss wurde die Paste bei 450 °C eingebraunt.

Charakterisierung

Um die Struktur der Zinkoxidpartikel zu analysieren wurden REM-Aufnahmen am ZnO-Pulver gemacht. Diese zeigen, dass sich Agglomerate aus Kristallen im nm-Bereich gebildet haben. Es ist keine Zweitphase zu erkennen und die Kristalle haben alle ungefähr die gleiche Größe.

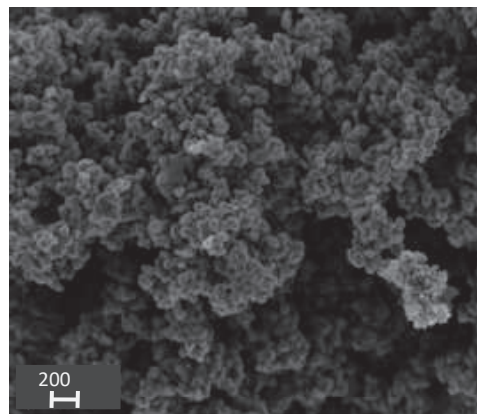


Abb. 1: REM-Aufnahme von Zn_{0.95}Al_{0.05}O

Der Vergleich des Röntgendiffraktogramms des Pulvers mit einer Zinkoxidkarte zeigt identische Reflexe, woraus sich schließen lässt, dass Zinkoxid einphasig entstanden ist (Abbildung 2). Dies lässt auch vermuten, dass das Aluminium im Zinkoxidgitter eingebaut wurde und nicht elementar als Zweitphase eingelagert wurde.

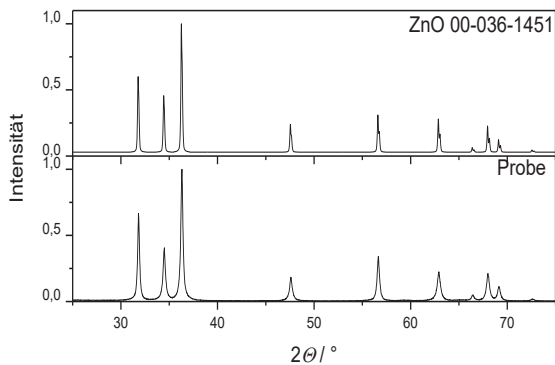


Abb. 2: Röntgendiffraktogramm von $Zn_{0.95}Al_{0.05}O$, hergestellt durch Sol-Gel-Synthese im Vergleich mit ZnO-Karte 00-036-1451

Mittels Impedanzspektroskopie wurden die Sensorschichten bei einer konstanten Frequenz von 1 Hz und einer Spannung von 100 mV bei Raumtemperatur charakterisiert. Diese Frequenz wurde ausgewählt, da sich im Bode-Plot gezeigt hat, dass in diesem Bereich der resistive Anteil dominiert. Aus dem Betrag der Impedanz und dem Phasenwinkel kann

dann der Widerstand wie in Formel (1) angegeben berechnet werden.

$$R = \frac{|Z|}{\cos \varphi} \quad (1)$$

Da die Widerstandsänderung der Sensorschicht untersucht werden sollte, wurde die Probe, welche sich in einem Gasstrom bestehend aus 20 % O_2 und 80 % N_2 befand, mit 1 ppm, 2 ppm bzw. 3 ppm NO_2 je 10 min lang beaufschlagt. Um möglichst reale Umgebungsbedingungen nachstellen zu können, wurde die Messung unter Zudosierung von 2 vol% H_2O , d.h. feuchter Atmosphäre, wiederholt. Außerdem wurde eine weitere Messung sowohl in trockener als auch in feuchter Luft unter UV-Bestrahlung (365 nm) durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Die Sensorsignale durch Beaufschlagung mit NO_2 der charakterisierten Schichten sind in Abbildung 3 dargestellt. Wird die Schicht NO_2 ausgesetzt, so steigt der Widerstand an, was bei einem n-leitenden Metalloxid wie ZnO zu erwarten ist [3]. Abbildung 3a zeigt einen Vergleich zwischen mit 5 % Aluminium dotiertem und undotiertem ZnO unter UV-Einfluss in trockener synthetischer Luft. Es ist zu erkennen, dass eine Dotierung von ZnO mit Aluminium die Sensorantwort von circa 200 % Widerstandsänderung auf 2000 % erhöht. Die Ursache dafür muss noch geklärt werden. Weiterhin lässt sich beobachten, dass unter Bestrahlung mit UV zwar das Sensorsignal

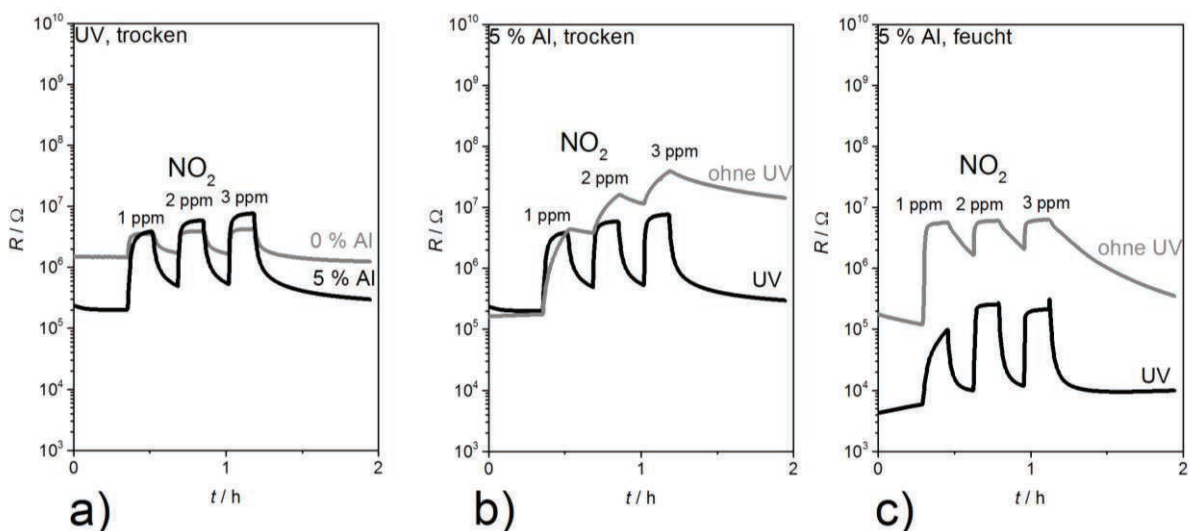


Abb. 3: Widerstand von $Zn_{0.95}Al_{0.05}O$ - und ZnO-Sensorschichten während NO_2 -Dosierung bei Raumtemperatur a) Signal eines ZnO-Sensors verglichen mit einem $Zn_{0.95}Al_{0.05}O$ -Sensor unter UV-Belichtung in trockener synthetischer Luft b) Signal einer $Zn_{0.95}Al_{0.05}O$ -Probe mit und ohne UV-Belichtung in trockener synthetischer Luft c) Signal eines $Zn_{0.95}Al_{0.05}O$ -Sensors mit und ohne UV-Belichtung in feuchter synthetischer Luft

abnimmt, aber sich die Ansprechzeit bzw. die Abklingzeit verringern (siehe Abb. 3b). So erreicht das Signal unter NO₂ ohne UV-Licht keinen Endwert und klingt auch nur sehr langsam ab. Das Verhalten des Sensors erinnert an dosimeterartige Sensoren wie in [5] beschrieben. Möglicherweise ermöglichen die durch UV generierten Ladungsträger eine schnellerer Adsorption und Desorption von NO₂. Wiederholt man den Versuch in feuchter Atmosphäre, wie in Abbildung 3c dargestellt, so erhält man nur durch Einwirkung von UV ein stabiles Sensorsignal. Ohne UV-Bestrahlung der Sensorschicht in feuchter Atmosphäre wird zwar ein stabiler Endwert erreicht, aber die Abklingzeit ist weiterhin hoch. Da der Sensoreffekt bereits bei 1 ppm NO₂ groß ist, ist es denkbar, dieses Material auch zur NO₂-Detektion im Sub-ppm-Bereich einzusetzen. Hierzu ist aber noch viel Arbeit erforderlich.

Fazit

Es kann also gezeigt werden, dass eine Dotierung durch Aluminium die Sensorantwort von ZnO bei Raumtemperatur erhöht. Außerdem können die Ansprechzeit und Abklingzeit durch UV-Licht verringert werden. Ein weiterer Vorteil von UV-Belichtung des Sensors ist, dass sowohl in trockener als auch feuchter Umgebung eine nahezu identische Sensorantwort erhalten wird. Das Material zeigt bereits bei einer Beaufschlagung mit 1 ppm NO₂ ein sehr großes Sensorsignal und hat daher Potential auch Konzentrationen im Sub-ppm-Bereich zu detektieren.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Chen, Z. Wang, D. Han, F. Gu, G. Guo, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **157**, 565–574 (2011), doi: 10.1016/j.snb.2011.05.023
- [2] G. Lu, J. Xu, J. Sun, Y. Yu, Y. Zhang, F. Liu, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **162**, 82–88 (2012), doi: 10.1016/j.snb.2011.12.039
- [3] S.C. Navale, V. Ravi, I.S. Mulla, S.W. Gosavi, S.K. Kulkarni, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **126**, 382–386 (2007), doi: 10.1016/j.snb.2007.03.019
- [4] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **78**, 73–77 (2001), doi: 10.1016/S0925-4005(01)00796-1
- [5] I. Marr, R. Moos, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **248**, 848–855 (2017), doi: 10.1016/j.snb.2016.12.112