

Operando Untersuchung von In_2O_3 -Sensoren durch kombinierte elektrische und optische Messungen

Inci Can¹, Udo Weimar¹, Nicolae Barsan¹

*¹Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 15
72076 Tübingen, Deutschland
inci.can@ipc.uni-tuebingen.de*

Zusammenfassung

Drei unterschiedliche In_2O_3 -Gassensoren wurden hergestellt um den Effekt der Synthese auf die Sensoreigenschaft zu untersuchen. Dabei wurden die Sensoren Wasserstoff in trockener und feuchter Luft ausgesetzt. Die Änderung der Widerstände und die Absorptionsspektren mittels DRIFTS (Diffuse Reflektion Infrarot Fourier Transform Spektroskopie) wurden aufgenommen. Erstmals wurde die elektronische Wechselwirkung von Wasserstoff mit der In_2O_3 Oberfläche unter Betriebsbedingungen spektroskopisch erfasst. Die Sensoren zeigen unterschiedliche Änderungen des Grundlinien-Widerstands in feuchter Luft, was auf die unterschiedlichen O-H Gruppen, die sich auf der Oberfläche bilden, zurückzuführen ist. Außerdem konnte beobachtet werden, dass die Effekte der Luftfeuchtigkeit und Wasserstoff wie im Fall von Kohlenstoffmonoxid und Luftfeuchtigkeit bei 300 °C additiv/kompetitiv sind und somit um die reaktiven Oberflächenspezies konkurrieren, was mit DRIFTS nachgewiesen werden konnte.

Keywords: In_2O_3 , Gassensoren, Operando, DRIFTS

Einleitung

Als Taguchi Anfang der 70er Jahre des letzten Jahrhunderts den ersten SnO_2 -Gassensor auf den Markt brachte, führte das zu einer intensiven Forschung und Entwicklung dieses anorganischen Metalloxid-Halbleiters (MOx)[1]. Außer SnO_2 gibt es jedoch noch zahlreiche, weitere Materialien, die zu dieser Materialklasse gehören und weniger erforscht sind. Ein Beispiel hierfür ist In_2O_3 . Das Oxid ist vor allem als Mischoxid mit Zinn, auch bekannt als ITO, ein gängiges, transparentes Elektrodenmaterial für LCDs. In der Sensorforschung wurde das undotierte Material vor über 20 Jahren das erste Mal eingesetzt: Indiumoxid zeigt eine hervorragende Selektivität gegenüber oxidierenden Gasen bei niedrigen Betriebstemperaturen[2]. Um diese spezifische Eigenschaft zu verstehen, sind Kenntnisse über die Oberflächenprozesse notwendig, die während einer Gasdetektion auftreten und verantwortlich für die Qualität der Sensoren sind. Obwohl nun seit über zwei Jahrzehnten an diesem Oxid geforscht wird, gibt es in der Literatur nur sehr wenige Berichte über Oberflächenuntersuchungen, was zum Verständnis des Mechanismus während der Gasdetektion beitragen könnte. Um Einblicke

in die Oberflächenreaktion zu bekommen und den Effekt der Synthese auf die gassensitiven Eigenschaften zu verstehen, wurden drei In_2O_3 -Gassensoren, die mit unterschiedlichen Materialien hergestellt wurden, H_2 in trockener und feuchter synthetischer Luft ausgesetzt. Luftfeuchtigkeit kommt in jeder Anwendung vor. Außerdem ist bekannt, dass sie sowohl einen Einfluss auf den Grundlinien-Widerstand, als auch auf die Sensorsignale hat, wodurch dieser Einfluss in der Gassensorik von großer Bedeutung ist[3]. H_2 als Testgas wurde verwendet, da es ein kleines Molekül mit einer einfachen Chemie ist. In dieser Studie wurden die Widerstandsänderungen aufgezeichnet und operando-DRIFTS (Diffuse Reflektion Infrarot Fourier Transform Spektroskopie) durchgeführt, welches eine geeignete Methode darstellt, um Oberflächen zu untersuchen.

Materialien und Methoden

Pulver:

SA: In_2O_3 von Sigma Aldrich Lot# MKBT7549V
IC1: $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und 1 äquivalent NH_4HCO_3 wurden 30 min gemörsert, bei 100 °C für 5 h getrocknet und anschließend bei 400 °C für 3 h kalziniert[4].

IC2: $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ wurde für 3 h bei 400 °C erhitzt.

Sensorherstellung:

Pro Pulver wurde ein Batch mit jeweils vier Sensoren hergestellt. Dazu wurde jedes einzelne Pulver mit 1,2-Propandiol (Sigma Aldrich; 99,5+ % A.C.S. Reagenz) zu einer Paste verarbeitet. Die Paste wurde mit Hilfe des Siebdruckverfahrens auf ein Al_2O_3 -Substrat aufgetragen. Die Sensoren wurden über Nacht bei Raumtemperatur und anschließend für 4 h bei 68 °C getrocknet. Sie wurden jeweils 10 Minuten bei 400 °C, 500 °C und 400 °C kalziniert. Eine Skizze des Sensoraufbaus ist in Abbildung 1 zu sehen.

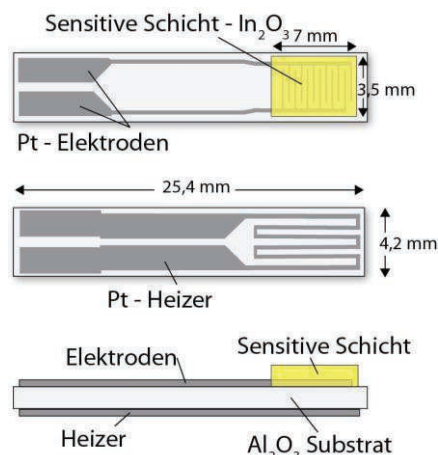


Abbildung 1: Aufbau eines Sensors[5].

Messung

Für die Messungen wurde aus jedem Batch ein Sensor verwendet. Die Aufzeichnung der Widerstände erfolgte mit einem Agilent Digital Multimeter. Eine computergesteuerte Gasmischanlage regelte mit Hilfe eines Massenflussreglers die Konzentration des Testgases. Die operando-DRIFTS Messungen wurden am Bruker VERTEX 80v durchgeführt. Das Gerät besitzt ein Interferometer, ein KBr Fenster, eine spezielle DRIFTS Spektroskopie Kammer von Harrick und einen kühlbaren MCT (Quecksilber, Cadmium Tellur)-Detektor.

Ergebnisse und Diskussion

Die aufgezeichneten Widerstandswerte von SA, IC1 und IC2 unter 100 ppm H_2 Exposition in trockener synthetischer Luft und 10 % relativer Luftfeuchte bei 300 °C sind in Abbildung 2 dargestellt. Es fällt auf, dass die Luftfeuchtigkeit unterschiedliche Effekte auf die Grundlinien-Widerstände der unterschiedlichen Materialien hat. Den größten Einfluss hat sie auf die Grundlinie von SA. Bei IC1 ändert sich der Grundlinien-Widerstand geringfügig und bei IC2 ist die Änderung nur noch minimal. Eine Gemeinsamkeit, was alle drei Sensoren

haben, ist die kleine Differenz der Widerstände unter 100 ppm H_2 bei trockener und feuchter Luft. So sind die Widerstände der einzelnen Sensoren unter H_2 sehr ähnlich in trockener und feuchter Luft und die Sensoren scheinen sich dabei kaum von der vorhandenen Luftfeuchte beeinflussen zu lassen. Diese beiden beobachteten Effekte

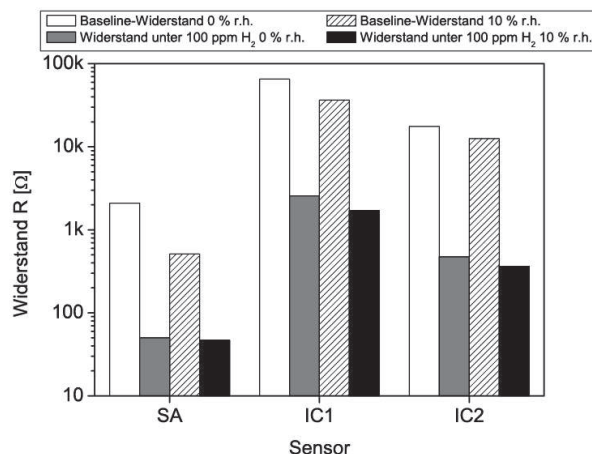


Abbildung 2: Widerstände der Sensoren SA, IC1 und IC2 bei 300 °C.

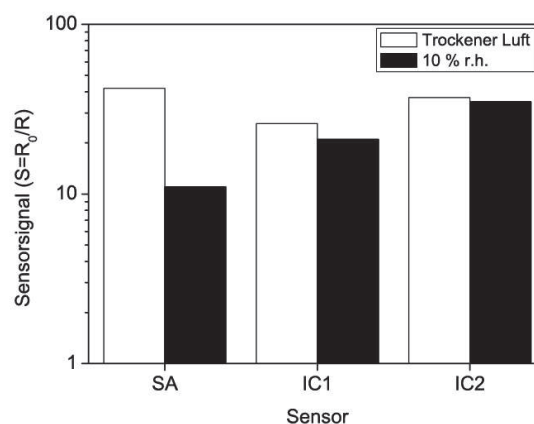


Abbildung 3: Sensorsignale der Sensoren SA, IC1 und IC2 bei 300 °C und 100 ppm H_2 .

werden deutlich, wenn die Sensorignale wie folgt berechnet werden

$$S = R_{\text{Grundlinien-Widerstand}} / R_{\text{H}_2\text{-Exposition}} \quad (1)$$

Die Sensorsignale sind in Abbildung 3 dargestellt. Hier ist, bei gleichzeitiger Betrachtung der Abbildung 2, zu erkennen, dass die Verringerung der Sensorsignale in feuchter Luft mit der Änderung des Grundlinien-Widerstands in unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit skaliert: Bei SA ist eine deutliche Verringerung des Sensorsignals in 10 % r.h. zu erkennen, IC1 zeigt eine kleine Verringerung des Sensorsignals und IC2

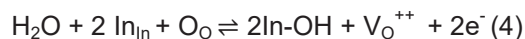
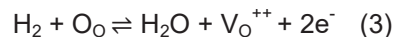
unterscheidet kaum noch zwischen trockener und feuchter Luft. Vermutlich sind die Effekte von Luftfeuchtigkeit und H_2 additiv/kompetitiv und haben dieselben Reaktionspartner auf der Oberfläche der sensitiven Materialien. Dieser Effekt wurde bereits für CO und Luftfeuchtigkeit beobachtet[6].

Um diese Beobachtungen zu verstehen, wurden neben den Widerstandswerten auch die Absorptionsspektren aufgenommen, die in den Abbildungen 4 und 5 zu sehen sind. Hierzu wurden die Sensoren Luftfeuchtigkeit (10 % r.h.) und 250 ppm H_2 in trockener synthetischer Luft ausgesetzt. Die Spektren, die in der Abbildung zu sehen sind, wurden durch Division der Einkanalspektren in synthetischer Luft und Testgas erhalten:

$$\text{Absorptionsspektrum} = -\log \left(\frac{SC_{\text{Testgas}}}{SC_{\text{synLuft}}} \right) \quad (2)$$

Werden die Sensoren Luftfeuchtigkeit ausgesetzt kann im Bereich der kleinen Wellenzahlen ($< 1600 \text{ cm}^{-1}$) die Gemeinsamkeit der Sensoren erkannt werden: Die In-O Bänder nehmen ab, was auf eine Reduktion der Oberfläche der sensitiven Schicht hindeutet. Oberhalb 3000 cm^{-1} ist die Bildung von Hydroxylgruppen zu erkennen. Um mehr Informationen zu erhalten, wurde 10 % D_2O -Dampf in einem Isotopen-Austausch-Experiment verwendet. Das führt zum Austausch der O-H-Gruppen durch O-D-Gruppen, wodurch die Hydroxylbänder abnehmen und O-D Bändern gebildet werden, die sich im Spektrum um einen Faktor von 0.74 verschieben[7]. Die Bänder, die nicht verschoben werden, stammen von Hydroxylgruppen, die zusätzlich zu den vorhandenen Hydroxylgruppen auf der Oberfläche gebildet werden. Der eigentliche Unterschied, der vermutlich auch für die unterschiedlichen Verhaltensweisen der Sensoren in feuchter Luft verantwortlich ist, ist nun besser zu erkennen: Die unterschiedlich breiten Bänder deuten auf unterschiedliche Hydroxylgruppen hin. Während sich auf der Oberfläche von SA nur terminal isolierte O-H-Gruppen befinden, können bei IC1 und IC2 auch weitere, interagierende O-H-Gruppen durch die breiten, sich in kleineren Wellenzahlen befindenden Bänder erkannt werden. Vermutlich spielen die letztgenannten Hydroxylgruppen die Schlüsselrolle, die den elektrischen Effekt durch die zusätzliche Interaktion kompensieren, was bereits auch schon bei SnO_2 beobachtet werden konnte[7]. Während der Exposition mit dem Wasserstoff nehmen die Intensitäten derselben In-O

Bänder wie im Fall der Luftfeuchtigkeit zwischen 1600 und 1000 cm^{-1} ab. Ein Vergleich mit [4] zeigt, dass es sich um die identischen Bänder handelt, die während der Reaktion mit CO ebenfalls an Intensität verlieren. Über 3000 cm^{-1} kann die Reduktion der O-H Bänder beobachtet werden. Diese Beobachtung kann mit den folgenden Gleichungen erklärt werden:[7]



Die erste Reaktion führt dazu, dass das Gleichgewicht der zweiten Reaktion nach links verschoben wird und dadurch eine Verringerung der O-H Gruppen im Spektrum beobachtet werden kann.

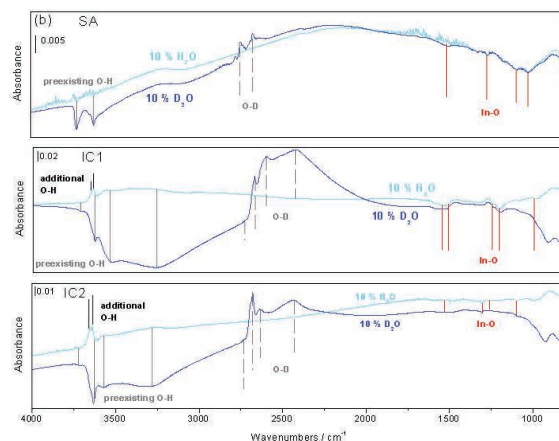


Abbildung 4: Absorptionsspektren der Sensoren SA, IC1 und IC2 unter 10 % H_2O und 10 % D_2O Exposition; Referenzspektrum: trockene synthetische Luft.

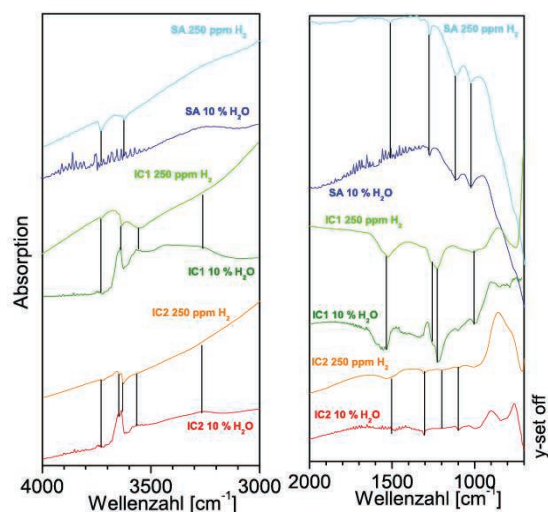
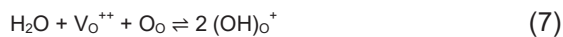
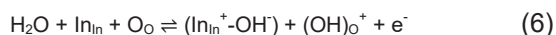
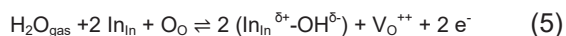


Abbildung 5: Absorptionsspektren der Sensoren SA, IC1 und IC2 unter 10 % H_2O und 250 ppm H_2 Exposition; Referenzspektrum: trockene synthetische Luft.

Die Experimente zeigen somit, was bereits zu Anfang bei den Widerstandsmessungen vermutet wurde: H₂, Luftfeuchtigkeit und auch CO besitzen dieselben Reaktionspartner auf der Oberfläche des sensitiven Materials, nämlich die Oberflächensauerstoffe und ihre Effekte sind additiv/kompetitiv. Das bedeutet, dass sich der Effekt des H₂, je nachdem wie stark ausgeprägt der Effekt der Luftfeuchte ist, verringert. Dies scheint eine Eigenschaft des In₂O₃ zu sein, da das Phänomen bei allen drei Sensoren beobachtet wurde. Außerdem ist es wichtig, zu erwähnen, dass die Luftfeuchtigkeit, je nachdem welche Syntheseroute für das Indiumoxid gewählt wurde, unterschiedlich auf der Oberfläche reagiert und zu unterschiedlichen Hydroxylgruppen auf der Oberfläche führt: SA zeigt isolierte Hydroxylgruppen während IC1 und IC2 auch interagierende Gruppen aufweisen.

Für die Reaktion von Luftfeuchtigkeit an der Oberfläche konnten in der Literatur folgende drei Reaktionsgleichungen gefunden werden, die den Effekt der Luftfeuchtigkeit beschreiben:[3][8]



Hierbei kann die erste Gleichung für SA angewendet werden, aber für IC1 und IC2 müssen alle drei Gleichungen in Betracht gezogen werden. Für H₂ könnte folgende Gleichung formuliert werden:



Zusammenfassung

Die Untersuchungen der In₂O₃-Gassensoren ergaben, dass je nachdem welche Synthese gewählt wurde, die Luftfeuchtigkeit unterschiedliche Auswirkung auf den Grundlinien-Widerstand der Materialien hat. Der Ursprung der unterschiedlichen Verhaltensweisen sind dabei die unterschiedlichen Hydroxylgruppen, die sich auf der Oberfläche der Materialien befinden bzw. gebildet werden. Die interagierenden Gruppen können hierbei den elektrischen Effekt des Wasser kompensieren in dem eine Sauerstofffehlstelle besetzt wird. Außerdem konnte gezeigt werden, dass sowohl Luftfeuchte, als auch Wasserstoff die Oberfläche der Materialien reduzieren und sie denselben Reaktionspartner besitzen wie CO, nämlich der Sauerstoff auf der Oberfläche. Ihre

Effekte sind additiv/kompetitiv. Die Ergebnisse demonstrieren, wie sich eine Variation der Luftfeuchtigkeit auf den Grundlinien-Widerstand auswirken kann, abhängig von der Syntheseroute. Ebenso konnte gezeigt werden dass DRIFTS eine hervorragende Methode ist, um die Oberflächen zu untersuchen. In den kommenden Experimenten muss die Gleichung (8) überprüft werden, indem der Abluftstrom nach Wechselwirkung mit den Sensoren auf H₂O untersucht wird. Außerdem werden Messungen unter NO₂ durchgeführt.

Literaturnachweis

- [1] N. Taguchi, U.S. patent 3631436, (1971) 1–5.
- [2] S.N. Malchenko, Y.N. Lychkovsky, M. V Baykov, In₂O₃-based gas sensors, 14 (1993) 159–161.
- [3] A. Gurlo, N. Barsan, U. Weimar, Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxides. In *Metal Oxides: Chemistry and Applications*, 1st ed., J. L. G Fierro, Ed. CRC Press, 2006, pp 704-706.
- [4] G. Chen, J. Li, Synthesis of In₂O₃ nanoparticles via a green and solvent-free method, *Green Process. Synth.* 5 (2016) 389–394. doi:10.1515/gps-2016-0019.
- [5] J. Kappler, Characterisation of high-performance SnO₂ gas sensors for CO detection by in situ techniques, Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen, 2001.
- [6] I. Can, U. Weimar, N. Barsan, Operando Investigations of Differently Prepared In₂O₃-Gas Sensors, *Proceedings.* 1 (2017) 432. doi:10.3390/proceedings1040432.
- [7] K. Grossmann, R.G. Pavelko, N. Barsan, U. Weimar, Interplay of H₂, water vapor and oxygen at the surface of SnO₂ based gas sensors – An operando investigation utilizing deuterated gases, *Sensors Actuators, B Chem.* 166–167 (2012) 787–793. doi:10.1016/j.snb.2012.03.075.
- [8] S. Wicker, Influence of humidity on the gas sensing characteristics of SnO₂ - DRIFTS investigation of different base materials and dopants, PhD Thesis, Eberhard Karls Universität Tübingen, 2016.