

Entwicklung eines Operando Raman Aufbaus zur Analyse eines In_2O_3 - Halbleitersensors für die Detektion von Triacetontriperoxid (TATP)

Rene Breuch^{1,2}; Johannes, Warmer¹, Stephan Maurer¹, Peter, Kaul^{1,2}

¹ Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, Institut für Sicherheitsforschung, Heisenbergstraße 16, 53359 Rheinbach, Deutschland

² Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e. V. (DLR), Institut für den Schutz terrestrischer Infrastrukturen, Rathausallee 12, 53757 Sankt Augustin, Deutschland

Zusammenfassung

Diese Arbeit konzentriert sich auf die Entwicklung eines operando Raman Aufbaus, um die Detektion von Triacetontriperoxid (TATP) mithilfe eines In_2O_3 -Halbleitersensors zu untersuchen. Das operando Raman Verfahren vereint dabei die situ-Spektroskopie mit der Echtzeitüberwachung des Sensorverhaltens während des Betriebs. Der entwickelte Aufbau ermöglicht die gezielte Exposition eines Sensors mit TATP in einem kontrollierten Gasstrom und die simultane Raman-spektroskopische Analyse der Sensoroberfläche. Durch Anpassung von Gaszusammensetzung und Temperatur des Sensors können Wechselwirkungen zwischen Sensor und TATP beobachtet werden. Die Methode und die Ergebnisse bieten Einblicke in das Adsorptionsverhalten und die chemischen Reaktionen von TATP auf der Sensoroberfläche und ermöglichen weiterhin auch die Untersuchung anderer Analyten. Dieser Ansatz kann zur Verbesserung der Sensorleistung genutzt werden.

Keywords: Metalloxidgassensor, Operando Raman Spektroskopie, TATP

Einleitung und Motivation

Der Begriff operando-Spektroskopie stammt aus dem Forschungsbereich der heterogenen Katalyse und beschreibt dort die spektroskopische Untersuchung eines „arbeitenden Katalysators“. Dabei vereint die Methode die spektroskopische in situ-Untersuchung mit der gleichzeitigen Überwachung der Performance des Katalysators. Dieses Konzept wurde in den letzten Jahrzehnten ebenfalls auf den Forschungsbereich der halbleitenden Metalloxidsensoren übertragen. Dort beschreibt der Begriff die Untersuchung von Sensoren durch eine Kombination einer in-situ-spektroskopischen Studie an einem in Betrieb befindlichen Sensorelement mit der gleichzeitigen Aufnahme des Sensorwiderstands und der Untersuchung der Gasphase^[1]. Diese Kombination von Methoden ist bereits mehrfach zur Untersuchung von Sensorreaktionen an Halbleitersensoren eingesetzt worden, beispielsweise von Sänze *et al.*^[2] für Ethanol mit In_2O_3 -Sensoren oder von Warmer *et al.*^[3] für TATP mit WO_3 -Sensoren. Dieses spektroskopische Verfahren soll nun dazu genutzt werden die sensorische Detektion des Sprengstoffes Triacetontriperoxid (TATP) mit Hilfe eines Halbleitersensors zu analysieren und daraus erzielte Erkenntnisse für die

Verbesserung der Sensoreigenschaften abzuleiten. Dazu wurde ein Messaufbau erstellt, der es ermöglicht einen Indiumoxid (In_2O_3) basierenden Halbleitersensor, gezielt einem Gasstrom mit TATP auszusetzen und während der sensorischen Detektion der Gasphase die Oberfläche Raman-spektroskopisch zu untersuchen.

Material und Methoden

Zur Herstellung des In_2O_3 -Sensor wurde ein Leersubstrate der Fa. Umweltsensortechnik (UST), welches aus einem 3x3 mm Al_2O_3 -Substrat mit zentraler Interdigitalstruktur (IDS) besteht und mithilfe eines Pt10-Widerstands, beheizt werden kann. Diese wurde mit einer 10 mg/ml Suspension aus In_2O_3 Nanopartikeln (Sigma Aldrich, 99,9 %, <10 nm TEM) per Drop-Casting beschichtet und anschließend bei 600°C für 15 h gesintert.

Die Oberfläche des In_2O_3 -Sensors wurde mittels des Rasterelektronenmikroskop Supra 25 der Fa. Zeiss untersucht, dazu wurde ein Arbeitsabstand von 8 mm und eine Beschleunigungsspannung von 15 kV verwendet.

Für die Operando Raman Untersuchung wurde ein Messaufbau aus einer Gasmischanlage, einer Operando Raman Messkammer, einem Raman-Mikroskop und einem Gasphase IR-Spektrometer erstellt, siehe **Abb 1**.

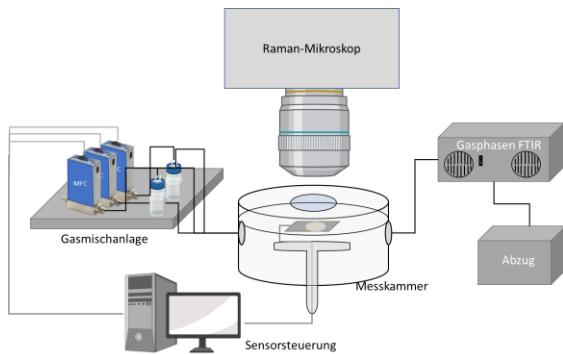


Abb. 1: Schematischer Aufbau der Messanordnung zur Operando Raman-spektroskopischen Untersuchung des Sensors.

Für die Raman Untersuchung wurde das Raman-Mikroskop Senterra R200L von Fa. Bruker verwendet. Mit diesem wurde ein Laser mit der Wellenlänge von 532 nm und einer Leistung von 20 mW durch ein LMPlan 20x-Objektiv mit einer numerischen Apertur von 0,4 und einem Arbeitsabstand von 12 mm auf die Sensoroberfläche fokussiert.

Das Spektrometer des Senterra's besitzt ein hochauflösendes Gitter mit 1200 Linien/mm und ein Andor Du420-OE-Detektor mit 2014 x 256 Pixeln und wurden zur Erfassung des Raman-Streulichts verwendet. Die Operando-Messkammer besteht aus einer zylindrischen Kammer mit einem Innenvolumen von ca. 20 ml und besitzt zwei Gasanschlüsse an der Mantel-Seite des Zylinders in einem 90° Winkel zueinander. Die obere Stirnseite lässt sich mit einem Kammerdeckel verschließen, dieser weist eine zentrale Bohrung auf, die mit einem Deckglas aus Borosilikatglas versiegelt ist. Die untere Stirnseite der Messkammer weist ebenfalls eine Bohrung auf, über die ein Trägerstempel in die Kammer eingelassen werden kann. Dieser Träger besitzt einen TO-39-Sockel, auf dem die Sensoren positioniert werden, und eine versiegelte Verkabelung, mit der der Sensor mit einer Heizspannung versorgt werden kann und über die das Sensorsignal aufgezeichnet werden kann. Diese Messkammer ist wiederum an einem Einsatz für den Mikroskoptisch des Raman-Mikroskops befestigt und kann darüber im Messtisch eingefügt werden. (Abb. 2).

In dieser Messkammer wurden in dieser Arbeit der Sensor für die Operando Raman Untersuchung einem kontrollierten Gasvolumenstrom ausgesetzt.

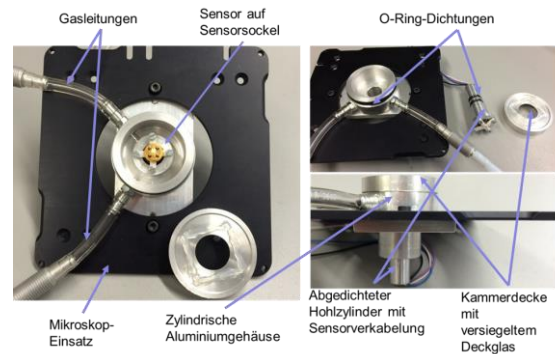


Abb. 2: Darstellung der Messkammer und ihrer Komponenten.

Zur Steuerung der Gasstrom wurde eine Gasmischeinheit (GMU) konzipiert, die aus drei Massendurchflussreglern (MFC) besteht (Modell 1179C MKS Instruments GmbH). Ein Strom synthetischer Luft (20,5 % O₂, 79,5 % N₂, kohlenwasserstofffrei, Westfalen AG) konnte bis zu einer Durchflussrate von 2 l/min geregelt werden. Die Luftfeuchtigkeit wurde mittels eines zweiten MFC's eingestellt, indem die synthetische Luft durch zwei mit Reinstwasser gefüllte Waschflaschen geleitet wurde. Durch das Verhältnis der beider Volumenströme konnte die Luftfeuchtigkeit zwischen 5 % und 95 % relativer Luftfeuchtigkeit eingestellt werden. Der dritte MFC wurde verwendet, um TATP in den Gasstrom einzubringen. Die Synthese des TATPs sowie die Quelle wurde nach Warner *et al.*^[4] hergestellt und betrieben. Dabei wurde synthetische trockener Luft durch die Quelle mit phlegmatisierten TATP geleitet und anschließend mit dem restlichen Gasstrom aus MFC 1 und 2 gemischt. Für das Monitoring der Gasphase wurde das Gasphasen-FT-IR-Spektrometer (Modell CX4000 Gasmet Technologies GmbH) verwendet. Alle Experimente wurden bei 50 % relativer Luftfeuchtigkeit und einem Gesamtgasfluss von 100 ml/min durchgeführt. Das Sensorsignal, der elektrische Widerstand des Sensors, wurde im Zweipunkt-Gleichstrommodus mit einem Keithley 2700 Digitalmultimeter mit einer Datenaufnahmerate von 0,5 Hz gemessen.

In der entwickelten Messkammer wurde nun der In₂O₃-Sensor betrieben und eine Messung mit und ohne TATP im Gasstrom durchgeführt. Dazu wurde der In₂O₃-Sensor zuerst auf 600 °C aufgeheizt und mit synthetischer Luft gespült. Anschließend wurde der Sensor auf Raumtemperatur abgekühlt und nach ca. 1 h die Raman-Messung gestartet. Anschließend wurde TATP dem Gasstrom zugegeben und ebenfalls nach 1 h die Messung erneut an derselben Messposition durchgeführt. Die

Raman-Spektren wurden mit 1 s Integrationszeit und über 500 Spektren koaddiert. Das Differenz-Spektrum wurde wie bei Warmer *et al.* berechnet, indem die Messung ohne TATP von dem Spektrum mit TATP subtrahiert wurde. [3]

Für die TATP-Referenz wurde ein Spektrum von kristallinem TATP mit einer reduzierten Laserleistung von 2 mW aufgenommen und einer Integrationszeit von 1 s und 60 koaddierten Spektren im Raman-Mikroskop aufgenommen.

Resultate und Diskussion

Ein Ausschnitt der Sensoroberfläche des hergestellten In_2O_3 -Sensors ist in **Abb. 3** dargestellt. Dieser zeigt eine stark nanostrukturierte Oberfläche und viele Poren im μm -Bereich.

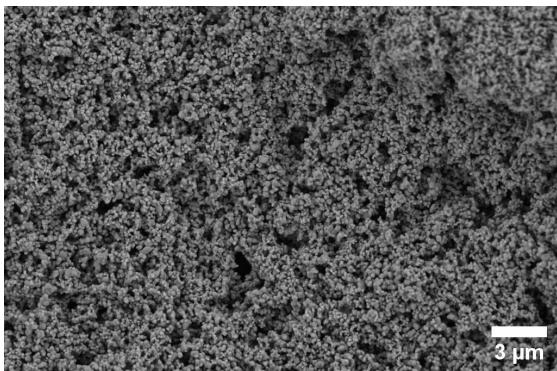


Abb. 3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Sensoroberfläche des In_2O_3 -Sensors bei einer 10.000-fachen Vergrößerung.

Dieser Sensor wurde anschließend in die Messkammer eingebaut und die Operando Raman-Messung wie im Kapitel *Material und Methoden* beschrieben durchgeführt. Das dabei aufgenommene Sensorsignal des In_2O_3 Sensors ist in **Abb. 4** logarithmisch dargestellt sowie der Temperaturverlauf des Sensors und der Verlauf der TATP Konzentration im Gasstrom.

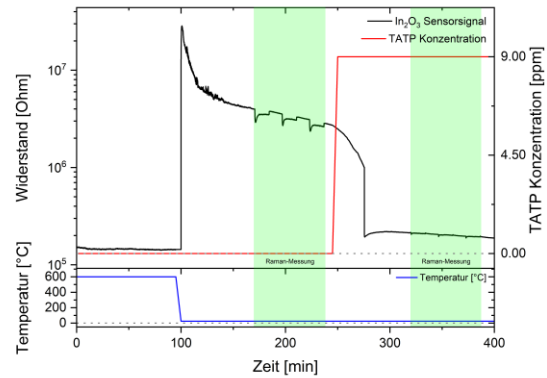


Abb. 4: Logarithmische Darstellung des Sensorverlaufs des In_2O_3 -Sensors während der Operando Raman Messung sowie Temperaturverlauf und TATP Konzentration.

Nach dem Ausheizen ist ein deutlicher Anstieg des Sensorwiderstands bemerkbar, der sich in der folgenden Stunde wieder absinkt und stabilisiert. Die Raman-Messungen sind ebenfalls im Widerstand des Sensors sichtbar, die Wechselwirkung mit dem Laser führt zu einem leichten Absinken des Widerstands, grüne Bereiche **Abb. 4**. Aufgrund dessen, dass die Raman-Messung mit dem hochauflösenden Gitter (1200 Linien pro mm) aufgenommen wurden ist, wurde das Spektrum aus drei Einzelbereichsmessungen aufgenommen und von dem Programm Opus (Fa. Bruker) zusammengesetzt, daher ist die Wechselwirkung des Sensorwiderstands mit dem Laser dreifach hintereinander sichtbar. Durch die Zugabe des TATP's in den Gasstrom reagiert der Sensor wiederum mit einer Abnahme des Sensorwiderstands. Die Wechselwirkung des Sensorwiderstands mit dem Laser der Raman-Messung ist während der Zugabe des TATP's deutlich geringer als im Vergleich zu der Messung ohne TATP.

Die dargestellten Sensordaten beschreiben ein langsames Einlaufverhalten des In_2O_3 -Sensors beim Abkühlen auf Raumtemperatur sowie eine langsame Reaktion des In_2O_3 -Sensorsignals nach der Zugabe des TATP's in den Gasstrom. Dieses langsame Verhalten ist wahrscheinlich auf die niedrige Arbeitstemperatur des Sensors zurückzuführen, da die Arbeitstemperatur für metalloxidische Gassensoren in der Literatur eher für höhere Temperaturen beschrieben ist.

Die Raman-Spektren die während dieser Messung von TATP aufgenommen wurden sind in **Abb. 5** dargestellt. Im unteren Diagramm ist das Differenz-Spektrum der Operando Raman Untersuchung dargestellt,

sowie im oberen Diagramm das Referenz Raman Spektrum von kristallinem TATP.

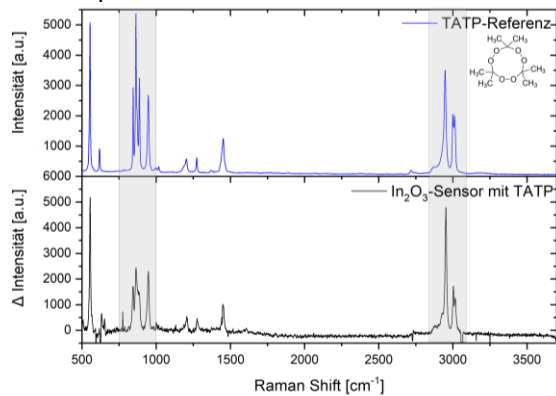


Abb. 5: Das Differenz-Raman Spektrum der Oberfläche des In_2O_3 -Sensors und vergleichendes Spektrum von kristallinen TATP mittels Raman-Mikrospektroskopie

Die spektroskopische Analyse zeigt deutlich, dass in dem Differenz-Raman Spektrum die CH-Schwingungen des TATP (Peaks zwischen 2800 und 3000 cm^{-1})^[5] detektiert werden konnten. Darüberhinaus ist weiterhin erkennbar, dass auch die Schwingungen der Peroxid-Gruppen (Peaks zwischen 800 bis 1000 cm^{-1})^[5] des TATP's vorhanden sind. Diese weisen allerdings im Vergleich mit dem TATP Referenz Spektrum Veränderungen auf.

Dies deutet daraufhin, dass die Peroxid-Bindungen des TATPs weiterhin zu einem großen Anteil vorhanden sind und, dass diese nicht unter gleichen Bedingungen auf der Oberfläche des In_2O_3 vorliegen wie im kristallinen TATP. Dieser Hinweis lässt darauf schließen, dass es sich bei der Sensorreaktion nicht um eine radikalische Reaktion aufgrund einer homolytischen Bindungsbruch der Peroxide handelt, sondern ein anderer Effekt die Sensorsignale hervorruft, bei dem das TATP als Ring weitgehend intakt bleibt.

Ausblick

Die Ergebnisse zeigen, dass der Aufbau und die Methodik gut geeignet sind die Adsorption von TATP auf der Oberfläche der Sensoren zu analysieren und bietet die Möglichkeit gezielt das Adsorptionverhalten des TATP's und anderer Analyte an unterschiedlichen Sensoroberfläche zu untersuchen während gleichzeitig das Sensorverhalten der Sensoren erfasst werden können.

Literaturnachweis

- [1] A. Gurlo, R. Riedel, *Angewandte Chemie - International Edition* 46, 3826-3848 (2007) DOI: 10.1002/anie.200602597.
- [2] S. Sänze, A. Gurlo, C. Hess, *Angewandte Chemie - International Edition* 52, 3607-3610 (2013) <https://doi.org/10.1002/anie.201207258>
- [3] J. Warmer, R. Breuch, M.J. Schöning, P. Wagner, P. Kaul, *Phys. Status Solidi A*. 2300790 (2024) <https://doi.org/10.1002/pssa.202300790>
- [4] J. Warmer, P. Wagner, M. J. Schöning, P. Kaul, *Phys. Status Solidi A*. 212, 1289 (2015) DOI: 10.1002/pssa.201431882.
- [5] R. J. Stokes, E. L. Normand, R. Lindley, P. Black, M. McCulloch, D. N. Middleton, W. E. Smith, B. Foulger, C. Lewis, *Optics and Photonics for Counterterrorism and Crime Fighting V748600* (2008) DOI: 10.1117/12.830348.