

# Stickoxidsensor aus einem einzelnen Indium-Zinnoxid (ITO) Nanodraht

T. Sauerwald<sup>1\*</sup>, M. Afshar<sup>2</sup>, Marius Rodner<sup>1</sup>, E. Preiß<sup>2</sup>, D. Feil<sup>2</sup>, H. Seidel<sup>2</sup>, A. Schütze<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universität des Saarlandes/Lehrstuhl für Messtechnik, Saarbrücken/GER,

t.sauerwald@imt.uni-saarland.de

<sup>2</sup> Universität des Saarlandes/Lehrstuhl für Mikromechanik, Mikrofluidik/Mikroaktuatorik, Saarbrücken/GER

## Abstract:

Die Eignung eines Indium-Zinnoxid (ITO) Nanodrahts als Gassensor wird untersucht. Zur gezielten Strukturierung von Drähten mit Breiten von 450-650 nm, mit einer Dicke von 100 nm und Längen von 80-90 µm wird ein laserunterstütztes Lithographieverfahren verwendet. Der ITO-Draht wird mit zwei Goldelektroden (lithographisch strukturiert) kontaktiert, die sowohl zur Heizung als auch zur Auslesung des Leitwertes dienen. Der ITO-Draht verhält sich wie erwartet als n-Typ Halbleiter-Gassensor und zeigt eine signifikante Abnahme des Leitwerts im untersuchten Konzentrationsbereich von 2,5-50 ppm NO<sub>2</sub>. Die Querempfindlichkeit des Sensors auf CO im Konzentrationsbereich von 10-2000 ppm bleibt außerhalb der Nachweisschwelle.

**Keywords:** Indium-Zinnoxid (ITO), Nanodraht, Stickoxid (NO<sub>x</sub>), energiesparend, selektiv

## Einleitung

Halbleiter-Gassensoren haben eine Vielzahl von Einsatzbereichen, da sie sehr sensitiv und robust sind. Indiumoxid und Indium-Zinnoxid sind wichtige Halbleitermaterialien für solche Sensoren, die vor allem für die Detektion oxidierender Gase, wie z.B. Ozon [1-2] und NO<sub>2</sub> [3] eingesetzt werden. Ein wesentlicher Nachteil von Halbleiter-Sensoren ist ihr hoher Leistungsbedarf, der typischerweise im Bereich einiger hundert Milliwatt liegt. Der Leistungsbedarf resultiert im Wesentlichen aus der Heizung der Sensoren auf einige hundert °C, die für eine hohe Ansprechgeschwindigkeit und die Langzeitstabilität der Sensoren vorteilhaft ist. Der Energiebedarf kann daher in erster Linie durch eine Miniaturisierung des Sensors verringert werden. Um dies zu erreichen, wurden Gassensoren aus einzelnen Nanodrähten hergestellt und in der Literatur beschrieben [4-6]. Zumeist wurden aus der Gasphase abgeschiedene, zufällig orientierte Nanodrähte mittels Elektronenstrahldeposition (EBID) und fokussiertem Ionenstrahl (FIB) kontaktiert [4-5] oder direkt ganze Drähte mittels FIB hergestellt [6]. Die Arbeiten [4-5] zeigen, dass es möglich ist, aus der Gasphase abgeschiedene Drähte direkt ohmsch zu heizen, und dass dafür ein geringer Energiebedarf notwendig ist. Derzeit ist allerdings für solche Nanodraht-basierte Gassensoren noch kein Verfahren beschrieben, das für die Massenproduktion geeignet ist, da die Kontaktierung sehr arbeits- und damit kostenaufwendig ist. Das in dieser Arbeit

vorgestellte laserinduzierte Lithographieverfahren ist dagegen grundsätzlich als Produktionsverfahren geeignet [7-8]. Der Laser lässt sich schnell und präzise auf einem lithographisch vorstrukturierten Chip positionieren und die Schreibrate ist im Vergleich zum FIB hoch.

## Sensorkonzept und Sensorpräparation

Es wird eine 100 nm ITO-Dünnschicht (mittels reaktiven Magnetronspütern) auf einem Glassubstrat (ca. 150 µm) abgeschieden. Auf der ITO-Schicht werden mittels eines Liftoff-Prozesses Gold-Elektroden (Abbildung 1 b) mit verschiedenen Abständen (80 µm und 90 µm) aufgebracht. Jede Seite des Sensors wird mit zwei Kontakten versehen, um eine Vierpunktmessung der Drähte zu ermöglichen. Die Nanostrukturierung der ITO-Schicht erfolgt mit einem Femtosekundenlaser im Wellenlängenbereich von 730 nm – 850 nm. Über Absorption wird ein schmaler Bereich von 450-650 nm Breite konditioniert. Durch die Konditionierung erhöht sich die Kristallinität und damit die Beständigkeit gegen Ätzprozesse beträchtlich. Mit einem kurzen Ätzschritt in Salzsäure (HCl) wird das nicht konditionierte ITO entfernt und die Draht mit Breiten von 450-650 nm freigelegt (Abbildung 1 a). Details zum Präparationsverfahren finden sich in [7-8]. Die Sensorchips werden auf einen TO-8 Sockel befestigt und mit Golddrähten kontaktiert (Abbildung 1 c).

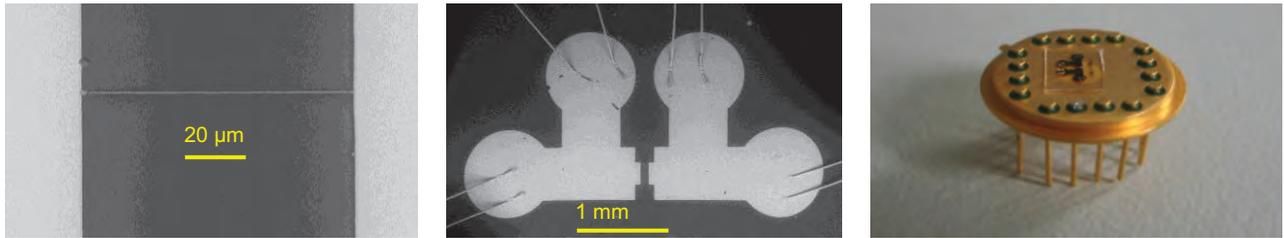


Abbildung 1: (a) Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme eines ITO Nanodrahtes, (b) Gold-Kontaktelektroden, (c) Foto eines Sensorchips auf TO8 Sockel

### Messungen mit Prüfgasen und Ergebnisse

Die Drähte sollen direkt durch einen elektrischen Strom geheizt werden. Da die Strukturen deutlich unterhalb der Auflösungsgrenze für IR-Spektrometrie liegt, kann die Temperatur des Drahtes nicht direkt thermografisch bestimmt werden. Für die Abschätzung der Temperatur wird der Temperaturkoeffizient (TCR) bei passiver Heizung bestimmt. Die Messung erfolgt in einer beheizten Sensorkammer im Temperaturbereich von 25 °C-120 °C. Die Messung des Widerstandes bei passiver Sensorheizung erfolgte mit einem Digitalmultimeter (Keithley 2000) bei einem konstanten Messstrom von 100 µA. Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass bei diesem Strom die Eigenerwärmung zu vernachlässigen ist [8-9]. Der verwendete Sensor hatte eine Länge von 80 µm, eine Breite von 550 nm und eine Dicke von 100 nm. Der Grundwiderstand des Sensors betrug 3800 Ω. Der Anstieg des Widerstands mit der Temperatur betrug 2,02 Ω/°C. Dies entspricht einem TCR von  $5,32 \cdot 10^{-4} \text{ °C}^{-1}$ . Unter der Annahme eines ohmschen Widerstands wird die Temperatur eines aktiv geheizten Sensors aus dem Widerstand bestimmt. Diese Messungen streuen sehr stark, daher muss bei der Temperaturbestimmung von einem Fehler von 20 % (bezogen auf die Temperaturänderung gegenüber Raumtemperatur) ausgegangen werden. Zum Vergleich verschiedener Sensoren wird die (aus der Widerstandsmessung bestimmte) Temperaturerhöhung in Abhängigkeit von der Flächenleistungsdichte der Faser bestimmt.

Für die Messungen werden zwei Sensoren mit gleichen Herstellungsbedingungen verwendet (S1 und S2). Die Länge der Sensoren beträgt jeweils 90 µm, die Breite 450 nm (S1, Grundwiderstand  $R_1 = 5300 \text{ Ω}$ ) bzw. 650 nm (S2, Grundwiderstand  $R_2 = 3600 \text{ Ω}$ ). Die Breite von S2 wurde mittels einer REM-Aufnahme bestimmt, die von S1 durch das Widerstandsverhältnis von S2 zu S1 berechnet. Die Sensoren werden mit einer konstanten Spannung von 5 V (S1) bzw. 5,5 V (S2) betrieben. Daraus ergeben sich Flächenleistungsdichten von

11,6 kW/cm<sup>2</sup> für S1 bzw. 14,4 kW/cm<sup>2</sup> für S2 sowie Betriebstemperaturen von  $143 \pm 24 \text{ °C}$  (S1) bzw.  $171 \pm 30 \text{ °C}$  (S2). Die gesamte Leistungsaufnahme beträgt bei Sensor S1 ca. 4,7 mW und bei Sensor S2 8,4 mW.

Die Messung der Prüfgase wird mit einer automatischen Gasmischanlage durchgeführt. Als Trägergas wird gereinigte Nullluft (Kohlenwasserstoff-frei und CO<sub>2</sub>-frei) mit einer relativen Feuchte von 50 % verwendet, der Gasfluss beträgt konstant 200 ml/min. In diesen Gasstrom werden die Prüfgase Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) und Kohlenmonoxid (CO) unter Beibehaltung des Gesamtflusses und der relativen Feuchte zudosiert.

Abbildung 2 zeigt die Sensorreaktion von Sensor S1 auf verschiedene NO<sub>2</sub>-Konzentrationen von 2,5-50 ppm.

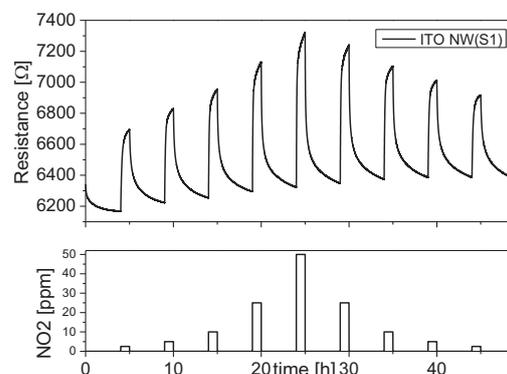


Abbildung 2: Sensorwiderstand  $R_1$  während des Angebots verschiedener NO<sub>2</sub> Konzentration.

Die Dauer des Gasangebots beträgt 1 h, die Dauer der Pause zwischen den Angeboten beträgt 4 h. Der Sensor zeigt eine deutliche Reaktion bereits auf kleine Konzentrationen (Abb. 2); für Konzentrationen bis 50 ppm ist eine kontinuierlicher Anstieg des Sensorsignals (Widerstand) sichtbar, wobei dieser im Vergleich zu niedrigen Konzentrationen deutlich geringer ausfällt. Als Sensorsignal  $S$  verwenden wir die relative Widerstandsänderung  $R-R_0/R_0$ , wobei  $R$  der Widerstand bei Gasangebot und  $R_0$  der Widerstand

in Nullluft ist. Die Widerstandswerte für die gezeigten Gasangebote (Abbildung 2) laufen nicht vollständig ein und weiterhin kommt es zu einer Verschiebung der Grundlinie, vermutlich da die Gasreaktion innerhalb der Pausen nicht vollständig zurückläuft. Aus diesem Grund wird  $R_0$  vor jedem Gasangebot als Fußpunkt des jeweiligen Widerstandsanstiegs bestimmt; als Widerstand  $R$  wird der Wert nach einer Stunde, also am Ende des Gasangebots, verwendet. Die Änderung des so berechneten Sensorsignals in Abhängigkeit der  $\text{NO}_2$  Konzentration ist in der folgenden Abbildung 3 dargestellt. Der Verlauf lässt sich gut in Form eines Potenzgesetzes  $S = a \cdot C^b$  mit der Gaskonzentration  $C$  in ppm fiten, welches häufig zur Beschreibung von Halbleiter-Gassensoren eingesetzt wird [10]. Die Parameter in diesem Fit sind  $a = 0,070$  und  $b = 0,212$ .

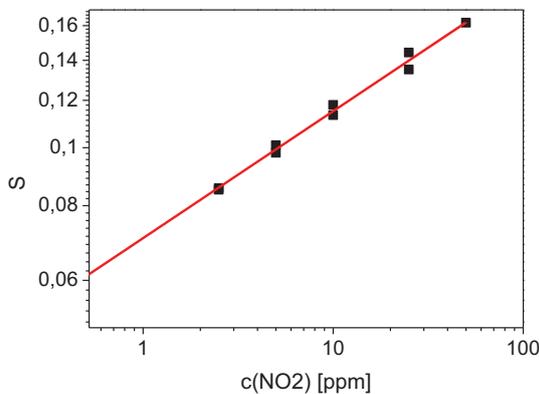


Abbildung 3: Sensorantwort in Abhängigkeit der  $\text{NO}_2$ -Konzentration in doppelt logarithmischer Auftragung und Fit mit einer Potenzfunktion

Da der Sensor S1 bei einem Umbau des Experiments beschädigt wurde, vermutlich durch eine statische Entladung, wurden die folgenden Messungen mit dem zweiten Sensor S2 durchgeführt. Die Sensorantwort des Sensors S2 bei  $\text{NO}_2$  Angebot von 2,5 ppm betrug 9 % und ist somit vergleichbar zu der von Sensor S1. Der Sensor zeigt eine leichte Drift des Grundleitwerts, die mittels einer Referenzmessung in reiner synthetischer Luft bestimmt worden ist (Abbildung 4). Die Sensordrift in dieser Messung beträgt 1,68  $\Omega/\text{h}$ .

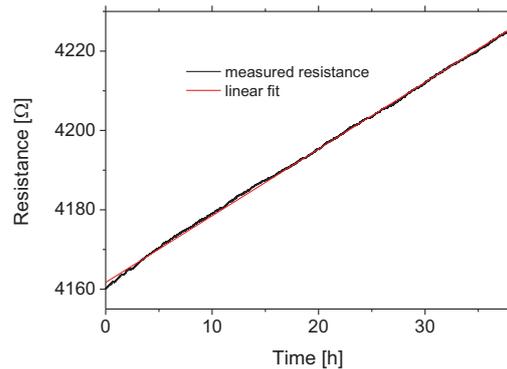


Abbildung 4: Bestimmung der Sensordrift von Sensor S2 mit linearem Fit

Die Sensorreaktion auf CO wurde im Konzentrationsbereich von 100 bis 2000 ppm untersucht (Abbildung 5). Das verwendete Prüfgas hat eine Konzentration von 20.000 ppm CO, die aus Stabilitätsgründen in Inertgas (Stickstoff) abgefüllt sind. Da die Sauerstoffkonzentration in der Gasmischanlage nicht nachgeführt wird, sinkt der Sauerstoffanteil von eingangs 21 % in Abhängigkeit der eingestellten CO-Konzentration. Bei 100 ppm CO beträgt der Sauerstoffanteil demnach 20,9 % bei 2000 ppm CO beträgt der Sauerstoffanteil 18,9 %. Trotz der Korrektur der Sensordrift ist die Grundlinie des Sensors nicht vollständig flach, was auf eine zeitliche Veränderung der Sensordrift schließen lässt. Eine Reaktion auf CO ist lediglich beim Angebot von 2000 ppm als eine schwache Reaktion zu erkennen. Die Höhe der Reaktion ist jedoch nicht einwandfrei zu bestimmen, da trotz der Driftkorrektur die Grundlinie nicht ganz konstant ist. Die relative Änderung des Sensorwiderstands bezogen auf den Fußpunkt direkt vor dem Gasangebot beträgt bei 2000 ppm ungefähr -0,05 %.

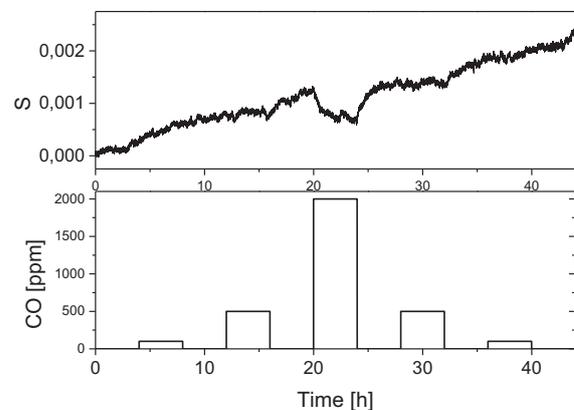


Abbildung 5: Sensorantwort beim Angebot verschiedener CO-Konzentrationen bei linearer Kompensation der Sensordrift

### Diskussion und Ausblick:

Es wurde gezeigt, dass ein durch Eigenerwärmung direkt geheizter ITO Nanodraht als Sensor für NO<sub>2</sub> geeignet ist. Der Sensor zeigt deutliche Signale im Bereich von 2,5-50 ppm NO<sub>2</sub>. Eine Extrapolation der Verlaufskurve von Sensorsignal und Gaskonzentration legt nahe, dass auch Konzentrationen im sub-ppm Bereich zu deutlichen Sensorsignalen führen sollten. Zur Bestimmung der Luftgüte ist der Nachweis von NO<sub>2</sub> in diesem Konzentrationsbereich notwendig (die 1h-Warnschwelle für NO<sub>2</sub> beträgt 50 ppb [11]). Der Sensor hat weiterhin eine sehr hohe Selektivität gegenüber CO, das ebenso wie NO<sub>2</sub> Bestandteil von belasteter Außenluft ist. Der

Absolutwert des Sensorsignals auf 2,5 ppm NO<sub>2</sub> ist mehr als 100fach größer als das Signal auf 2000 ppm CO. Dies ist für Halbleiter-Gassensoren eine bemerkenswerte Selektivität. Ein wesentlicher Schwachpunkt der gezeigten Messungen ist die hohe Ansprechzeit und die kontinuierliche Sensordrift. Wir gehen davon aus, dass sich beide Nachteile durch eine erhöhte Betriebstemperatur lösen lassen. Als wesentliche Voraussetzung dafür muss, wegen der begrenzten Stromtragfähigkeit des Nanodrahts und der dadurch limitierten Heizleistung, die thermische Ankopplung der Drähte an das Substrat verringert werden, was derzeit Gegenstand weitergehender Untersuchungen ist.

### References

- [1] T. Wagner, T. Sauerwald, C.-D. Kohl, T. Waitz, C. Weidmann, M. Tiemann, *Thin Solid Films* 517 (2009) 6170-6175
- [2] Ozone Sensor Module SP-61, FIS Inc. 3-36-3 Kitazono, Japan.
- [3] Shiyong Xu, Yong Shi, Low temperature high sensor response nano gas sensor using ITO nanofibers; *Sensors and Actuators B* 143 (2009) 71–75
- [4] F. Hernandez-Ramirez, J. Rodriguez, O. Casals, E. Russinyol, A. Vila, A. Romano-Rodriguez, J.R. Morante, M. Abid; *Sensors and Actuators B* 118 (2006) 198–
- [5] F. Hernandez-Ramirez, J. D. Prades, R. Jimenez-Diaz, T. Fischer, A. Romano-Rodriguez, Sanjay Mathur, J R. Morante, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11 (2009) 7105–7110
- [6] J. Choi, J. Kim, *Sensors and Actuators B* 136 (2009) 92–98
- [7] M. Afshar, M. Straub, H. Völlm, D. Feili, K. König, H. Seidel, *Optics Letters*, 37, Iss. 4, (2012) 563-565.
- [8] M Afshar, E Preiss, T Sauerwald, D Feili, H Seidel; ITO nanowires for gas-sensor applications; *Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS)*, 2013 8th IEEE International Conference, 1123-1126 (2013).
- [9] M. Afshar, E. Preiß, T. Sauerwald, A. Schütze, D. Feili und H. Seidel; Neuartige laserinduzierte ITO Nanodrähte für Gassensorik-Anwendungen; MST Kongress Aachen Proceeding, Mikro/Nano Integration, 91(2013).
- [10] N. Barsan, U. Weimar, Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors, *Journal of Electroceramics*, 7, (2001) 143–167,
- [11] Umweltbundesamt Infoblatt Stickstoffdioxid [http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1/dokumente/infoblatt\\_stickstoffdioxid.pdf](http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1/dokumente/infoblatt_stickstoffdioxid.pdf) abgerufen am 22.10.2013