

# Strategien zur Optimierung des temperaturzyklischen Betriebs von Halbleitergassensoren

Tilman Sauerwald, Tobias Baur, Andreas Schütze

Lehrstuhl für Messtechnik, Universität des Saarlandes, Campus A5 1, 66123 Saarbrücken

Tel.: 0681 302 2256, e-mail: t.sauerwald@lmt.uni-saarland.de

## Kurzfassung

Wir stellen ein Verfahren vor, mit dem der temperaturzyklische Betrieb von Sensoren im Hinblick auf Sensorresponse, Sensitivität und Selektivität optimiert werden kann. Das Verfahren wird für zwei verschiedene auf  $\text{SnO}_2$  basierende Sensoren angewendet (GGS 1330 der Firma Umweltsensortechnik und AS MLV der Firma Applied Sensors). Es zeigt sich, dass sich mit diesem Verfahren sehr hohe Sensorresponse realisieren lassen, so wurde z.B. mit dem AS MLV für ein Gasangebot von 1 ppm Ethanol in synthetischer Luft eine Response ( $G/G_0-1$ ) von ca. 7000 gemessen. Dieser Wert übertrifft den Wert für den isothermen Fall um den Faktor 700. Weiterhin ändert sich beim dynamischen Betrieb der funktionelle Zusammenhang zwischen Sensorresponse und Konzentration, der für die meisten Fällen gut durch eine Potenzfunktion genähert werden kann. Der Exponent dieser Funktion ist im dynamischen Betrieb über einen weiten Bereich variabel und zum Teil deutlich größer als im statischen Betrieb. Daher kann ein großer Konzentrationsbereich mit hoher Sensitivität gemessen werden. Durch den Vergleich der Sensitivitätskennlinien bei verschiedenen Gasen kann auch die Selektivität optimiert werden, wie am Beispiel der Messung von Ethanol (500 ppb) und Benzol (25 ppb) mit einem GGS1330 gezeigt wird.

## 1 Einleitung

Halbleitergassensoren aus Zinndioxid ( $\text{SnO}_2$ ) reagieren sehr empfindlich auf ein breites Spektrum von reduzierenden und oxidierenden Gasen. Aus diesem Grund eignen sie sich für eine Vielzahl von Anwendungen, z.B. um Spuren von

flüchtigen organischen Substanzen (volatile organic compounds, VOC) zu detektieren [1]. Die Erschließung neuer und die Verbesserung bestehender Anwendungen ist stets mit der Empfindlichkeit und Selektivität der Sensoren verknüpft. So sind z.B. bereits Sensorsysteme auf dem Markt erhältlich, die breitbandig und unspezifisch VOC im ppm-Bereich detektieren können. Zur Bewertung der gesundheitlichen Auswirkungen ist allerdings der selektive Nachweis besonders giftiger VOC (z.B. Benzol) im ppb-Bereich erforderlich [2-3]. Dazu müssen Systeme entwickelt werden, die, über die Erfassung mehrerer Signale, Gase unterscheiden und quantifizieren können. Häufig ist es zweckmäßig, dies nicht durch Verwendung mehrerer Sensoren, sondern durch eine gezielte, zyklische Änderung der Sensorbetriebsbedingungen zu realisieren (ein sog. virtuelles Sensorarray). Am weitesten verbreitet ist hierbei die zyklische Änderung der Temperatur des Sensors [2-11]; das Verfahren wird auch als „temperature cycled operation“ (TCO) bezeichnet [6]. Trotz der hohen Verbreitung der TCO gibt es bisher kein praktikables Verfahren zur Optimierung des Temperaturverlaufs im Zyklus. Rein iterative Verfahren, wie sie z.B. von Polese et al. beschrieben werden [8], können nur eine kleine Auswahl der möglichen Zyklenformen austesten. Auch spektrale Verfahren wie von Vergana et. al. [9] decken nur eine kleine Zahl möglicher Zyklenformen ab. Vielversprechender sind Versuche, die Änderung der Besetzung der Oberflächenzustände im Temperaturverlauf z.B. mittels Ratenkonstanten zu simulieren [10-11]. Bei der Berücksichtigung vieler verschiedener Oberflächenprozesse stoßen die Modelle jedoch häufig an die Grenze zu hoher Komplexität. In unserer Arbeit wollen wir versuchen, die Modellvorstellung so weit zu simplifizieren, dass sich ein praktikabler Ansatz zur Optimierung der T-Zyklen ergibt.

## 2 Modellvorstellung

Eine bekannte Tatsache ist [10-11], dass sich bei  $\text{SnO}_2$ -Sensoren nach einer Änderung der Temperatur erst sehr langsam ein stationärer Zustand (Leitwert) ausbildet. Dieser Prozess dauert je nach Temperatur einige Sekunden bis zu einigen Stunden. In einem typischen Temperaturzyklus sind die Sensoren also permanent in einem Nichtgleichgewicht. Unter der Annahme, dass dieser durch Korn-Korn-Übergänge in einer granularen  $\text{SnO}_2$  Schicht bestimmt wird, lässt

sich der Leitwert  $G$  eines Sensors in folgender Weise als Funktion der Temperatur  $T$  darstellen [12-13]:

$$G(T) = G_0 * e^{-\frac{E_B}{k_B T}} \quad (1)$$

Hierbei ist  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $E_B$  die Höhe der Energiebarriere am Korn-Korn-Übergang. Bei einem Temperaturanstieg steigt also der Leitwert des Sensors schnell an. Bei  $\text{SnO}_2$ -Sensoren ist jedoch nach einem solchen Anstieg ein Abfall des Leitwerts zu beobachten. Diese Relaxation korrespondiert mit einer Änderung der Energiebarriere, die sich direkt auf eine Änderung der Oberflächenladung zurückführen lässt. Da die Oberflächenladung beim  $\text{SnO}_2$  im Wesentlichen durch ionosorbierten Sauerstoff bestimmt wird, lässt sich die beobachtete Relaxation auf eine Änderung der Bedeckung mit reaktivem Sauerstoff zurückführen. Die genaue Art des dominanten Oberflächenzustands ist noch nicht abschließend geklärt. Eine Vielzahl von Veröffentlichungen geht für niedrige Temperaturen ( $<200^\circ\text{C}$ ) von  $\text{O}_2^-$  und für hohe Temperaturen ( $>200^\circ\text{C}$ ) von  $\text{O}^-$  als dominanten Zustand aus [10]. Allerdings fehlt bislang ein spektroskopischer Nachweis für die Existenz von  $\text{O}^-$  [15]. Für das folgende Modell ist jedoch die genaue Ausprägung des Oberflächenzustands nicht wichtig.

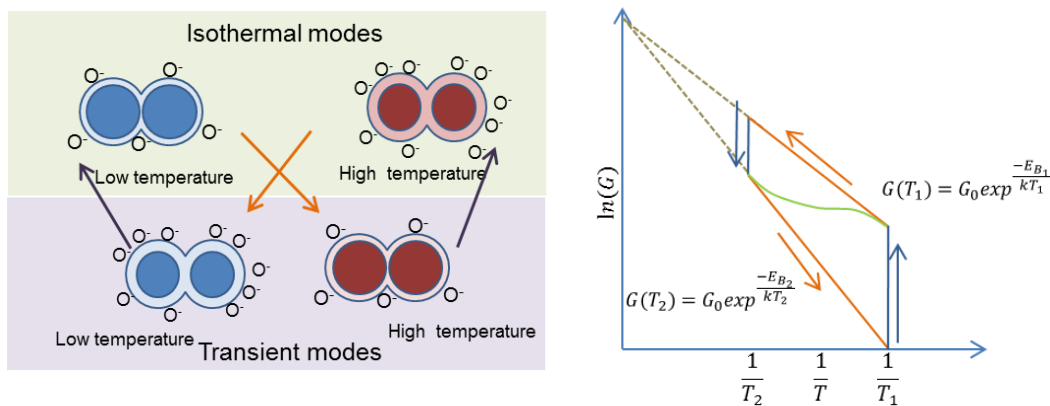


Abbildung 1, links schematische Darstellung eines Korn-Korn-Übergangs im Sensor in stationären (isothermalen) und transienten Zuständen. Die hellen Bereiche der Körner symbolisieren die Verarmungszone nahe der Oberfläche bedingt durch ionosorbierten Sauerstoff (schematisch als  $\text{O}^-$  bezeichnet). Rechts: Leitwertverlauf in Abhängigkeit der Temperatur (Arrhenius-Plot); grün: stationäre Zustände, orange: Zustände bei beliebig schnellem Temperaturwechsel ( $E_B = \text{konst.}$ ), blau: Relaxation der Oberflächenzustände bei konstanter Temperatur.

In Abbildung 1(links) sind diese Zustände schematisch dargestellt. Man sieht also leicht, dass der Sensor im stationären Fall nur einen kleinen Teil der Zustände einnehmen kann, die im dynamischen Fall (TCO) möglich sind. In der Abbildung 1(rechts) sind die möglichen Zustände des Sensors in einem Arrhenius-Plot dargestellt. Die stationären Zustände sind hier als grüne Kurve dargestellt. Wenn ein Sensor von einer niedrigen Temperatur  $T_1$  beliebig schnell auf eine hohe Temperatur  $T_2$  aufgeheizt wird, sodass die Oberflächenzustände dabei noch nicht relaxieren können, so bewegt sich der Sensor nach Glg. (1) auf einer Geraden der Steigung  $(-E_B)/k_B$  (orange dargestellt). Gleiches gilt für beliebig schnelle Abkühlvorgänge (von  $T_1$  auf  $T_2$ ). Die Relaxationsprozesse bei  $T_1$  und  $T_2$  sind blau dargestellt. Man sieht leicht, dass sich bei einer entsprechenden Wahl des Temperaturverlaufs alle Zustände im dem von den orangen und blauen Linien eingeschlossenen Trapez einstellen lassen. Zur Optimierung der Temperaturzyklus muss nun dieses Trapez insgesamt abgerastert werden, um die Zustände mit den gewünschten Eigenschaften (Sensorresponse, Sensitivität, Selektivität) zu finden. Da die Relaxation der Oberflächenzustände relativ lange dauert, ist selbst ein grobes Raster sehr zeitaufwändig. Da man, ausgehend von der hohen Temperatur, immer vollständig relaxierte (und damit wohldefinierte) Zustände anfährt, verhalten sich einzelne Bereiche aus dieser Rasterung unabhängig voneinander, d.h. einzelne Bereiche des Rasterungszyklus können später zu einem optimierten Zyklus verknüpft werden. Mit diesem Ansatz können verschiedene Eigenschaften des Temperaturzyklus optimiert werden, z.B. der Sensorresponse  $S$  (Änderung des Leitwerts bei Gasangebot  $G_{\text{gas}}$  geteilt durch den Leitwert in Luft  $G_0$ ) oder die Sensitivität  $E$  ( $dS/dc$  – dabei bezeichnet  $c$  die Konzentration des Gases) sowie die Selektivität der Sensoren (Quotient  $S_{\text{gas1}}/S_{\text{gas2}}$ ).

### 3 Ergebnisse

Messergebnisse zeigen, dass die Sensorresponse vor allem in der Relaxation von hoher zu niedriger Temperatur besonders ausgeprägt ist. Daher werden im Folgenden Sprünge von einem relaxierten Zustand bei hoher Temperatur auf einen Zustand bei niedrigen Temperaturen (Abbildung 2) für Luft und Luft mit Ethanol (10 ppb - 1 ppm) untersucht. Diese Untersuchungen wurden mit einem mikrostrukturierte Sensor AS MLV durchgeführt, bei dem bedingt durch die

kleine thermische Zeitkonstante von ca. 10 ms ein sehr schnelles Abkühlen der sensitiven Schicht möglich ist. Man sieht leicht, dass der Verlauf des Leitwerts dem in Abbildung 1 dargestellten Schema folgt. Die Änderung des Leitwerts innerhalb eines Temperaturplateaus (vgl. blaue Kurve in Abb. 1) ist sowohl in reiner Luft als auch in ethanolhaltiger Luft sehr ausgeprägt, was auf eine starke Änderung der Bandverbiegung im Temperaturverlauf schließen lässt. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Gleichgewichtseinstellung bei ethanolhaltiger Luft deutlich schneller geschieht. Dies führt dazu, dass im dynamischen Fall eine deutliche Empfindlichkeitssteigerung im Vergleich zum stationären Fall erzielt werden kann.

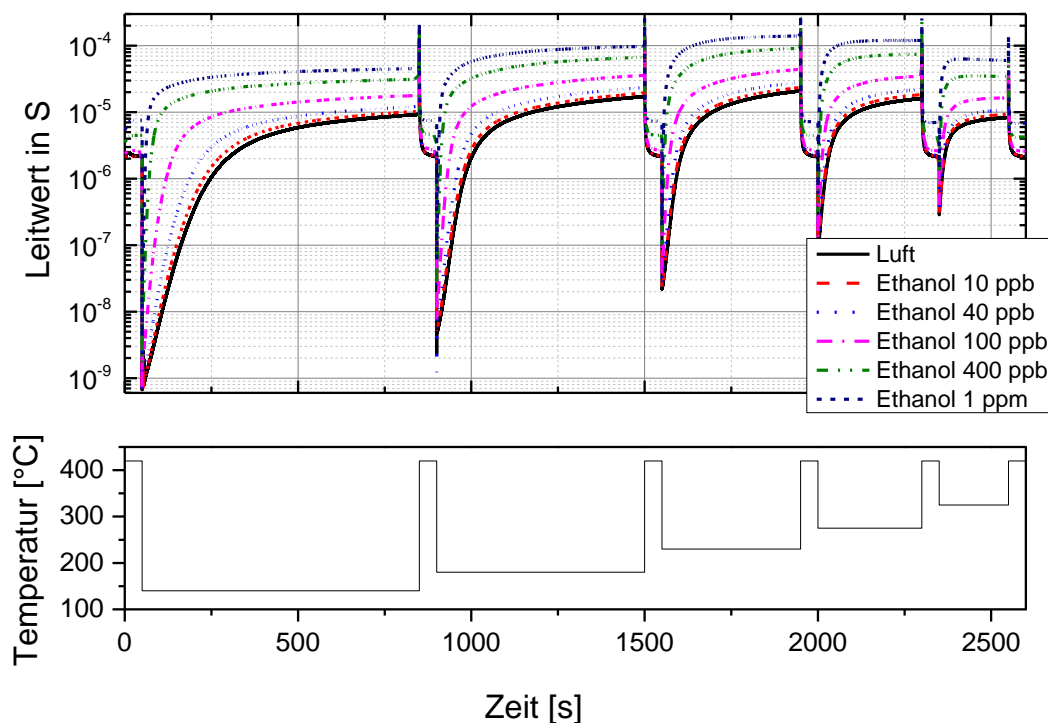


Abbildung 2: Leitwertverlauf eines AS MLV Sensors für die Relaxation bei verschiedenen Temperaturwechseln bei Angebot von reiner Luft und Luft mit Ethanol

Der in Abb. 3 a dargestellte Bereich zeigt den Response eines AS MLV Sensors (Applied Sensors) bei Angebot von 1 ppm Ethanol für einen Temperatursprung von 420 °C auf 140 °C (bei  $t = 50$  s), so dass der Sensorresponse im transienten Fall bis zu 7000 beträgt, wohingegen im stationären Fall nur ein Response von maximale 10 zu erwarten ist. Der Verlauf des Sensorresponses in Abhängigkeit der Konzentration ist in Abbildung 3b dargestellt. Der Anstieg im doppellogarithmischen Plot ist im transienten Zustand deutlich größer, im

stationären Zustand deutlich kleiner als eins. Das heißt, dass die Sensitivität im transienten Zustand stark mit der Gaskonzentration ansteigt, während sie im stationären Zustand abnimmt. Es erscheint naheliegend, dass sich bei geeigneter Wahl des Abtastzeitpunktes ein Signal mit konstanter Sensitivität, d.h. ein

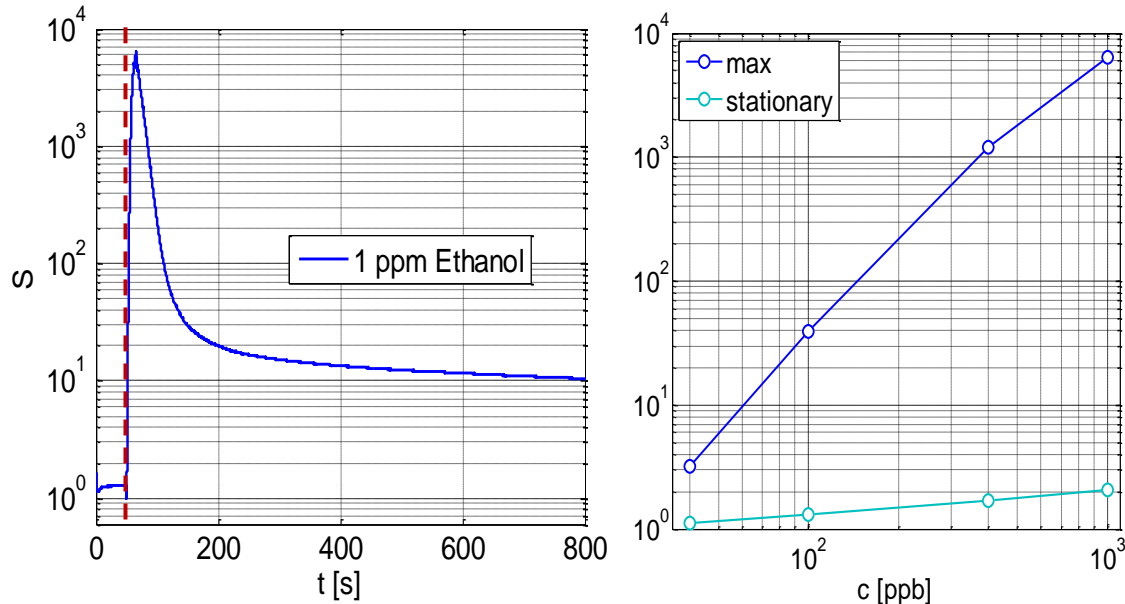


Abbildung 3 (a) zeitliche Änderung des Response eines AS-MLV Sensors nach Temperatursprung von 420°C auf 140 °C (bei  $t=50^\circ\text{C}$ ) (b) Änderung der Sensorresponse in Abhängigkeit der Konzentration für den Punkt maximaler Sensorresponse und für den stationären Fall

lineares Sensorverhalten, finden lässt. Ein besonders interessanter Grenzfall des Sensorresponses ist der Bereich direkt nach einem Temperatursprung. Die Änderung der Oberflächenladung, die über Ratenkonstanten beschrieben werden kann, muss sich über einen kleinen Bereich linear nähern lassen, da ein hoher Ladungsüberschuss abgebaut werden muss und im Grenzfall nur die Abbaureaktion eine Rolle spielt. Die Änderung der Oberflächenladung geht quadratisch in die Bandverbiegung ein [12-13], lässt sich allerdings in der Grenzbetrachtung ebenfalls linear nähern. Aus der Grenzbetrachtung folgt für die Leitwertänderung nach einer Temperaturstufe bei  $t = 0$ :

$$\ln\left(\frac{G(t)}{G(t=0)}\right) \propto k t \quad (2)$$

Hierbei ist  $k$  eine beliebige Konstante. Es zeigt sich jedoch, dass diese Konstante für einen Sensor in Luft i.A. sehr klein ist im Vergleich zum Angebot von Ethanol, besonders beim Wechsel zu tiefen Temperaturen. Es ist wahrscheinlich,

dass die Reaktion des reduzierenden Gases mit dem Oberflächensauerstoff die Reaktion erheblich beschleunigt. In der Abbildung 4 ist diese Grenzbetrachtung für einen Temperatursprung von 420°C auf 180°C (bei  $t = 0$ ) dargestellt. Man sieht, dass sich alle Relaxationskurven gut durch die in (2) beschriebene Gleichung nähern lassen, so lange die Änderung des Leitwerts nicht zu groß wird (bis etwa zu einer Leitwertänderung von  $e^3$ , was einer Änderung der Bandverbiegung um  $3 k_B T$  entspricht). Weiterhin zeigt sich, dass die Konstante  $k$  in guter Näherung linear zur Konzentration des Ethanol ist. (Dies gilt für nicht zu kleine Konzentrationen, bei denen die Konstante  $k$  im Wesentlichen durch das reduzierende Gas bestimmt wird.) Im betrachteten Grenzfall nimmt sowohl die Sensorresponse als auch die Sensitivität exponentiell mit der Gaskonzentration zu. Die Steigung des Leitwerts im logarithmischen Plot ist demnach ein Maß für die Konzentration des reduzierenden Gas.

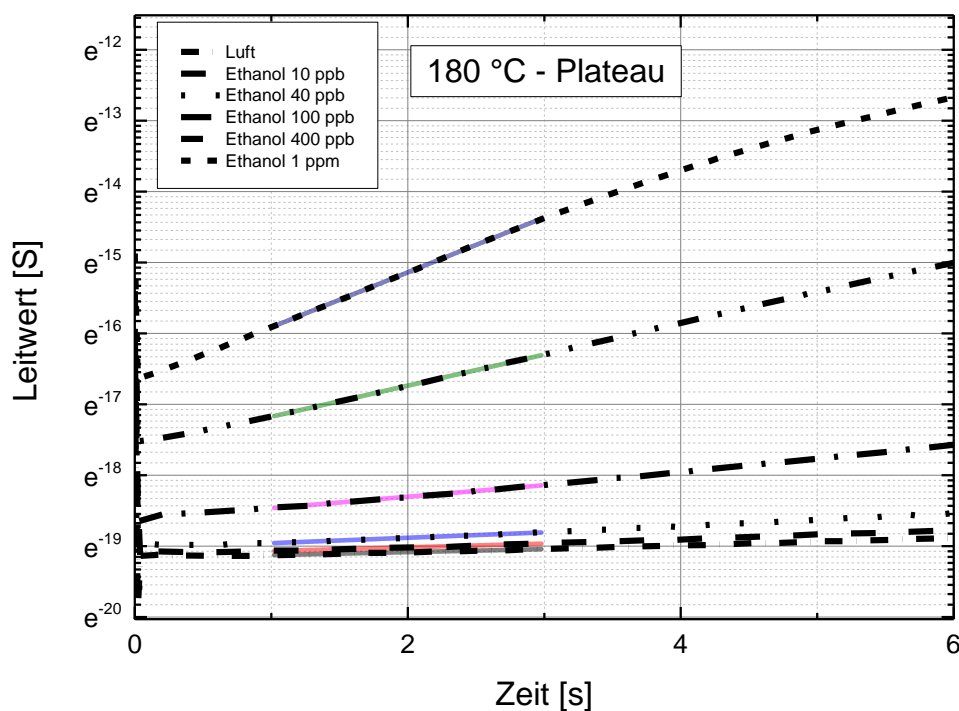


Abbildung 4: Leitwert (gestrichelte Linie) eines AS MLV Sensor nach einem Temperatursprung von 420 °C auf 180 °C bei verschiedenen Ethanolkonzentrationen in logarithmischer Auftragung sowie eine exponentielle Kurvenanpassung (durchgezogene Linie) der Daten.

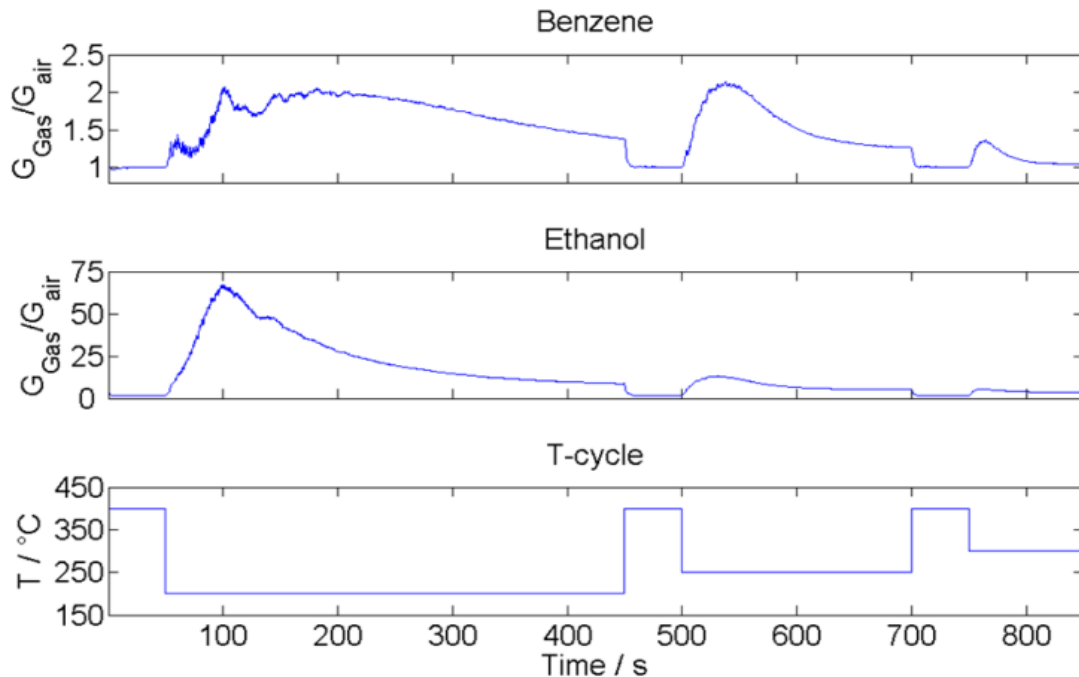


Abbildung 5: Sensorresponse eines GGS 1330 beim Angebot von 25 ppb Benzol (oben) bzw. 500 ppb Ethanol (Mitte) im unten gezeigten Temperaturzyklus [2].

Zur Optimierung der Selektivität werden die Sensorresponsekurven für verschiedene Gase verglichen. In Abbildung 5 sind die Responsekurven für einen GGS 1330 Sensor (UST) bei Angebot von 25 ppb Benzol bzw. 500 ppb Ethanol dargestellt. Wie auf Grund der chemischen Reaktivität zu erwarten, ist der Sensorresponse bei Benzol bei höheren Temperaturen im Vergleich zu Ethanol ausgeprägter. In jedem Temperaturplateau ist jedoch ein Maximum der Sensorresponse zu beobachten. Die Selektivität ist für einen Zyklus mit drei Plateaus (200 °C, 250 °C und 400 °C) am stärksten.

## 4 Experimentelles

Alle Messungen werden an einer automatischen Gasmischanlage gemacht. Das Hintergrundgas ist synthetische Luft mit einer Reinheit von 99,999% und einem Restgehalt von sensorrelevanten Gasen (CO, H<sub>2</sub>) von <0.5 ppm. Die Hintergrundkonzentration von VOC ist typischerweise kleiner 5 µg/m<sup>3</sup>. Das Ethanol-Prüfgas wurde durch ein- bzw. zweistufige Vorverdünnung aus einer Prüfgasflasche mit 500 ppm hergestellt. Die Herstellung des Benzol-Prüfgases erfolgte über Permeationsröhrchen. Nähere Details zur Prüfgaserzeugung sind in [15] dargestellt. Spannungsmessung sowie Temperaturregelung und -messung erfol-



gen durch einen Sniffchecker der Firma 3S GmbH. Die Messung des Sensorleitwerts erfolgt bei konstanter Spannung von 250 mV. Im Falle des AS MLV Sensors wird der Sensorstrom mit Hilfe eines analogen Logarithmierers mit einem Messbereich von 100 pA - 3,5 mA und anschließender Spannungsmessung aufgenommen. Durch die externe Beschaltung beträgt der effektive Bereich ca. 500 pA - 0,5 mA. Im Falle des UST GGS 1330 wird der Strom über einen bekannten Referenzwiderstand gemessen.

## 5 Schlussfolgerungen und Ausblick

Das Potential des beschriebenen Verfahrens zur Entwicklung eines optimalen TCO-Betriebs für verschiedene Zielsetzungen (Sensitivität, Selektivität) konnte an einigen Beispielen gezeigt werden. Da bei diesem Verfahren immer wieder vollständig relaxierte Zustände eingestellt werden, lässt sich das Optimierungsverfahren für den Temperaturzyklus durch einen geschlossenen Algorithmus beschreiben, so dass eine Automatisierung des Verfahrens möglich ist. Diese Automatisierung ist derzeit Gegenstand weitergehender Untersuchungen und wird in folgenden Arbeiten beschrieben. Die Grenzbetrachtung der Relaxation zeigt, dass das verwendete, stark vereinfachte Modell des Sensors für die Optimierung des Zyklus geeignet ist, da es offensichtlich über den interessanten Bereich die Eigenschaften des Sensors richtig vorhersagt. Die genaue Betrachtung der Relaxation ermöglicht auch die Bestimmung von Parametern für eine umfassendere Modellierung des Sensorverhaltens bei Temperaturwechsel.

## Danksagung

Teile dieser Arbeit wurde durchgeführt im Rahmen des MNT-ERA.net-Projekts VOC-IDS, gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (Förderkennzeichen 16SV5480K).

## Literatur

- [1] N. Helwig, M. Schüler, C. Bur, A. Schütze, T. Sauerwald: "Gas mixing apparatus for automated gas sensor characterization," Meas. Sci. Technol. 25 (2014) 055903 (9pp); doi: 10.1088/0957-0233/25/5/055903
- [2] M. Leidinger, T. Sauerwald, W. Reimringer, G. Ventura, A. Schütze: "Selective detection of hazardous VOCs for indoor air quality applications using a virtual gas sensor array," Journal of Sensors and Sensor Systems, submitted.

- [3] Leidinger, M., Sauerwald, T., Conrad, T., Reimringer, W., Ventura, G., Schütze, A.: "Selective Detection of Hazardous Indoor VOCs Using Metal Oxide Gas Sensors", *Procedia Engineering*, special issue Eurosensors XXVIII, Sep. 08.-10. 2014, Brescia, Italy; accepted
- [4] Heilig, A.; Bârsan, N.; Weimar, U.; Schweizer-Berberich, M.; Gardner, J. W.; and Göpel, W., "Gas identification by modulating temperatures of SnO<sub>2</sub>-based thick film sensors", *Sensors and Actuators B*, 43, pp. 45-51, 1997.
- [5] A.P. Lee, B.J. Reedy, "Temperature modulation in semiconductor gas sensing", *Sensors and Actuators B* 60 (1999) pp. 35-42
- [6] A. Gramm, A. Schütze, "High performance solvent vapor identification with a two sensor array using temperature cycling and pattern classification", *Sensors & Actuators B* 95 (2003) pp. 58-65
- [7] Alexander Vergara, Kurt D. Benkstein, Christopher B. Montgomery, and Steve Semancik, "Demonstration of Fast and Accurate Discrimination and Quantification of Chemically Similar Species Utilizing a Single Cross-Selective Chemiresistor", *Analytical Chemistry* 2014 86 (14), 6753-6757
- [8] D. Polese, E. Martinelli, A. Catini, A. D'Amico, C. Di Natale, "Self-adaptive thermal modulation of gas sensors", *Procedia Engineering*, Volume 5, 2010, Pages 156-159
- [9] Alexander Vergara, Eduard Llobet, Jesús Brezmes, Xavier Vilanova, Peter Ivanov, Isabel Gràcia, Carles Cané, Xavier Correig, "Optimized Temperature Modulation of Micro-Hotplate Gas Sensors Through Pseudorandom Binary Sequences", *IEEE Sensors Journal*, Vol. 5, No. 6 (2005)
- [10] U. Pulkkinen, Ta. T. Rantala, Tu. S. Rantala, V. Lantto, "Kinetic Monte Carlo simulation of oxygen exchange of SnO<sub>2</sub> surface", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 166 p. 15-21 (2001)
- [11] Junhua Ding, Thomas J. McAvoy, Richard E. Cavicchi, Steve Semancik, "Surface state trapping models for SnO<sub>2</sub>-based microhotplate sensors", *Sensors and Actuators B* 77, 2001 p. 597 – 613
- [12] S. Roy Morrison, "Semiconductor Gas Sensors", *Sensors and Actuators* 2 (1982) pp. 329-341
- [13] Kohl, D.: "Surface processes in the detection of reducing gases with SnO<sub>2</sub>-based devices", *Sensors and Actuators*, 18, pp. 71-113, 1989.
- [14] Gurlo, Alexander, Interplay between O<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>: "Oxygen Ionosorption and Spectroscopic Evidence for Adsorbed Oxygen", *ChemPhysChem*, 7: 2041–2052
- [15] Helwig, N., Schüler, M., Bur, C., Schütze, A. and Sauerwald, T: "Gas mixing apparatus for automated gas sensor characterization", *Meas. Sci. Technol.* 25 (2014) 055903 (9pp)