

# Untersuchung des Feuchteinflusses auf SnO<sub>2</sub>-basierten Halbleitergassensoren mittels schneller Impedanzspektroskopie

Henrik Lensch<sup>1</sup>, Joachim Doerr<sup>2</sup>, Andreas Schütze<sup>1</sup>, Tilman Sauerwald<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>CANWAY technology GmbH, Ostbevern, Deutschland

Kontakt: h.lensch@imt.uni-saarland.de

## Einleitung

Halbleitergassensoren sind durch ihre ausgezeichnete Sensitivität und Selektivität auf verschiedene reduzierende und oxidierende Gase [1] und ihren günstigen Preis in vielen Bereichen, wie Überwachung von Luftqualität oder in der Lebensmittelindustrie, verbreitet. Leider sind bei diesen Anwendungen Quereinflüsse durch weitere Gase nicht ausgeschlossen. Unter anderem gehört zu diesen Gasen in der Regel Feuchte [2]. Diese erhöht, ebenso wie reduzierende Gase, über einen weiten Temperaturbereich die Leitfähigkeit von Zinnoxidsensoren, was typischerweise mit einem donatorähnlichen Verhalten von chemisorbierten OH-Gruppe erklärt wird [3]. Daneben kann aber physisorbierte Feuchte auch als ionischer Anteil zur Leitung beitragen. Während für TiO<sub>2</sub> ist ein solcher Effekt bis zu einer Temperatur von ca. 300 °C nachgewiesen wurde [4], finden sich für SnO<sub>2</sub> nur Nachweise bei Raumtemperatur [5]. Im Gegensatz zu der Leitfähigkeit durch Feuchte ist die Reaktion mit reduzierenden Gasen ein rein elektronischer Effekt, hervorgerufen durch Reaktion des Gases mit dem adsorbierten Sauerstoff auf der Sensoroberfläche und damit der Vernichtung von Akzeptorzuständen [3]. Da die Messung reduzierender Gase im statischen Sensorbetrieb in der Regel im Bereich von 300 – 450 °C stattfindet, ist der Beitrag der ionischen Leitfähigkeit durch Feuchte für statisch betriebene Sensoren zu vernachlässigen. Ein Spezialfall stellen jedoch Sensoren dar, die im temperaturzyklischen Betrieb betrieben werden und bei denen die differentielle Oberflächenreduktion (engl.: differential surface reduction – DSR) gemessen wird. Die Quantifizierung der Gaskonzentration geschieht dabei durch das Messen der Geschwindigkeit, mit der das Gas, mit dem auf der Oberfläche chemisorbierten Sauerstoff bei relativ niedrigen Temperaturen reagiert. Die Sauerstoffbedeckung wurde vorher in einer Phase hoher Temperatur erhöht. Diese Betriebsweise hat einerseits eine Steigerung der Selektivität und Sensitivität zur Folge und andererseits müssen besonders bei niedriger Temperatur sehr kleine Leitwerte gemessen werden. Daher könnte auch der Beitrag von einer parallel auftretenden ionischen Leitfähigkeit die Messung beeinflussen.

Impedanzspektroskopie kann einen solchen parallelen Leitfähigkeitspfad selektiv gegen die elektronische Leitfähigkeit messen, da die verschiedenen Beiträge ein unterschiedliches Frequenzverhalten haben. In Vorarbeiten haben wir gezeigt, dass der Beitrag physisorbierte Feuchte sich für zwei sehr unterschiedliche Materialien, poröses TiO<sub>2</sub> [3] und ein metallorganisches Netzwerk (UiO66) [6], in guter Näherung als CPE (engl.: constant phase element) beschreiben lässt. In dieser Arbeit zeigen wir, dass sich der Beitrag von physisorbierter Feuchte für einen SnO<sub>2</sub>-basierten Sensors mit dem gleichen Modell beschreiben lässt und quantifizieren diesen Beitrag. Zusätzlich zu diesem ionischen Beitrag gibt es in dieser Schicht noch weitere Beiträge [7] und zwar elektronische Leitfähigkeit, die vermutlich sehr gut als rein ohmscher Widerstand ohne Frequenzgang genähert werden kann, sowie ein kapazitiver Beitrag aus Elektroden und Sensorschicht (geometrische Kapazität) und gegebenenfalls Effekte aus Korn-Korn-Kontakten und Metall-Halbleiterübergängen [8].

## Methoden und Materialien

### Sensormodell

Die Änderung des elektronischen Leitwerts eines Halbleitergassensors wird auf die Adsorption bzw. Desorption von ionosorbierten Sauerstoff auf der Oberfläche des Halbleiters zurückgeführt [3]. Der negativ geladene Sauerstoff adsorbiert auf der Oberfläche und erzeugt eine Verarmungszone an den Korngrenzen des Sensormaterials. Durch diese Verarmungszone bildet sich eine Energiebarriere ( $E_b$ ) für die Korn-Korn Leitfähigkeit, deren Höhe maßgeblich den Leitwert ( $G$ ) beeinflusst. Dabei ist  $k_b$  die Boltzmann Konstante und  $G_0$  ein Vorfaktor (vgl. Gleichung 1). Zusätzlich ist der Leitwert abhängig von der Temperatur ( $T$ ), zum einen durch die Änderung des Sorptionsgleichgewichts und damit der Höhe der Energiebarriere und zum anderen von der intrinsischen Leitfähigkeit von Halbleitern.

$$G = G_0 \cdot e^{\frac{E_b}{k_b T}} \quad (1)$$

Um die Sensitivität und Selektivität zu erhöhen kann die Sauerstoffbedeckung der Sensorschicht durch Variation der Temperatur (engl.: temperature cycled operation - TCO) beeinflusst werden. Dies

kann dazu führen, dass der Sensor einen deutlich geringeren elektronischen Leitwert hat, wenn sich die Sauerstoffbedeckung des Sensors nach einem Temperatursprung in einem Ungleichgewicht befindet und entsprechend die Sensitivität des Sensors steigt [9].

Ionische Leitfähigkeit wird durch physisorbierte Wassermoleküle und die daraus gebildeten Hydroniumgruppen ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) hervorgerufen. Voraussetzung für eine solche Physisorption ist eine polare Oberfläche, die z.B. durch die Chemisorption von Hydroxidgruppen an den Sauerstofffehlstellen des Sensors hervorgerufen wird. Hydroniumgruppen können ein Proton an benachbarte Wassermoleküle abgeben und bilden damit ab einer gewissen relativen Feuchte einen leitfähigen Pfad aus. Das erzeugt wiederum eine elektrisch messbare Leitfähigkeit (Grothuss Leitfähigkeit) [10][11].

Das Modell der beiden untersuchten Leitfähigkeiten als Ersatzschaltbild kann als Parallelschaltung aus einem Widerstand und einem CPE erfolgen [4]. Der Widerstand spiegelt die elektronische Leitfähigkeit wider und kann durch Temperaturvariation beeinflusst werden. Das CPE repräsentiert die ionische Leitfähigkeit und kann durch Variation der relativen Feuchte beeinflusst werden. Um die beiden Effekte zu messen wird der Sensor sowohl in einem hochohmigen statischen Gleichgewicht als auch in einem niederohmigen Gleichgewicht betrieben und dabei die Feuchte variiert.

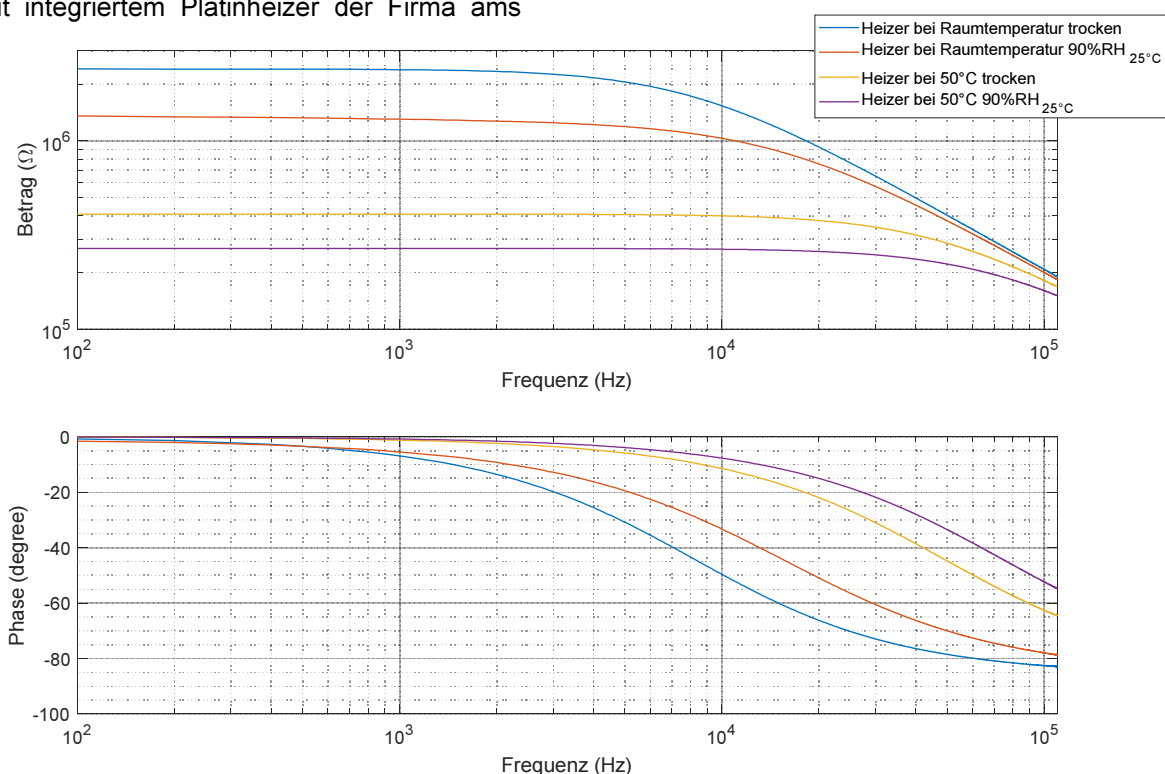
#### Hardware

Als Sensor zur Untersuchung von Feuchte wurde ein Halbleitersensor (AS-MLV-P2) auf Zinnoxidbasis mit integriertem Platinheizer der Firma ams

AG verwendet. Dieser Sensor wird typischerweise als VOC-Sensor zur Bestimmung der Luftqualität in Innenräumen verwendet.

Als Messgerät wurde ein Fourier-basiertes Impedanzspektrometer (FobIS) der Firma CANWAY technology verwendet [12]. Dieses benötigt eine Messdauer pro Spektrum von 10 ms, und ein Bereich von 100 Hz bis 100 kHz wird mit einer Frequenzauflösung von 100 Hz abgedeckt. Es wurden jeweils 20 Spektren gemittelt. Die schnelle spektrale Abtastung im FobIS Gerät wird durch breitbandige simultane Anregung aller Frequenzstützstellen möglich. Neben der erheblich kürzeren Messdauer hat dies den Vorteil, dass die Messung weitestgehend unempfindlich gegenüber Sensordrift ist, welcher während einer sequenziellen Abtastung der Frequenzen auftritt und das Impedanzspektrum verfälscht. Sequenziell arbeitende Impedanzspektrometer, die derzeit den Standard in der Labormesstechnik darstellen, liefern daher für Gassensoren in der Regel schlechtere Resultate. Mit einer externen Heizregelung, welche speziell auf den Widerstandsheizer des untersuchten Sensors angepasst wurde, können manuell Sensortemperaturen zwischen 50 °C und 400 °C eingestellt werden oder es kann ein Temperaturzyklus einprogrammiert werden.

Der Sensor wurde in einer Gasanlage gemessen, die nach dem in [13] beschriebenen Prinzip der dynamischen Verdünnung arbeitet. Der Gesamtfluss von 200 ml/min besteht aus einem trockenen Luftstrom und einem feuchten Luftstrom, welche durch Massenflussregler eingestellt werden können und sich in einer Mischkammer vermischen. Die trockene Luft wird von einem Nullluftgenerator (GT

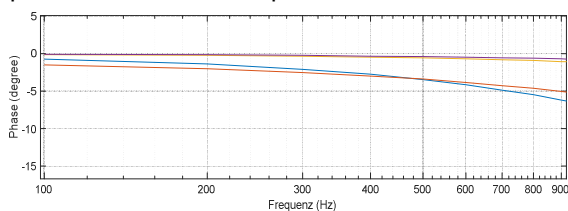


**Abb 1:** Bode Diagramm des AS-MLV-P2 bei ausgeschaltetem Heizer und eingeschaltetem Heizer bei 50°C, jeweils mit 90 %RH und trocken

Plus 3000 Ultra Zero Air Generator) mit einem Taupunkt von  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  erzeugt. Die Erzeugung der feuchten Luft geschieht durch Leiten von trockener Luft durch eine Blubberflasche auf  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  gefüllt mit destilliertem Wasser. Dadurch entsteht Feuchte mit einem Taupunkt von  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## Ergebnisse

In Abbildung 1 sind Bode-Diagramme der Impedanzspektren des Sensors bei trockener Luft und 90 %RF sowohl bei Raumtemperatur (RT, ca.  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) als auch bei einer Schichttemperatur von  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  dargestellt. Die Spektren zeigen bei beiden Temperaturen das typische Tiefpassverhalten von Halbleitersensoren. Dabei entspricht der niederfrequente Anteil dem elektronischen Sensorwiderstand bzw. dem ionischen Sensorwiderstand und der hochfrequente Anteil der Kapazität aus Elektroden und Sensormaterial. Sowohl bei einer Sensorschichttemperatur von  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  als auch bei ausgeschaltetem Heizer zeigt eine Zugabe von 90 %RF eine starke Verringerung des ohmschen Widerstands, was durch eine Abnahme des Betrags im niederfrequenten Bereich sowie einer Verschiebung der Grenzfrequenz zu höheren Frequenzen sichtbar ist.



**Abb 2:** Vergrößerung der Phasenwinkel im unteren Frequenzbereich. Die Phasenverläufe bei ausgeschaltetem Heizer kreuzen sich, was auf zwei verschiedene Leitfähigkeitsmechanismen hindeutet.

In Abbildung 2 sind die Phasenwinkel aus Abbildung 1 in einem stark vergrößerten Ausschnitt (100 Hz bis 1 kHz) abgebildet. Bei den Messungen mit eingeschaltetem Heizer ( $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) läuft der Phasenwinkel im niederfrequenten Bereich auf nahezu  $0^{\circ}$ . Bei ausgeschaltetem Heizer lässt sich ein verbleibender Phasenwinkel von  $-1,5^{\circ}$  für das Spektrum mit Feuchte und  $-1^{\circ}$  bei dem Spektrum ohne Feuchte messen. Während die Messkurve ohne Feuchte (blau) noch im Einlaufen ist, der Phasenwinkel für niedrigere Frequenzen also deutlich über  $-1^{\circ}$  liegen wird, ist die Messkurve mit Feuchte (rot) bereits nahezu eingelaufen. Dass die Phase der trockenen Messung noch nicht eingelaufen ist, lässt sich durch die Überlagerung mit dem kapazitiven Anteil erklären, durch den sich der Sensor bei trockener Messung in guter Näherung als RC-Glied deuten lässt. Ein RC-Glied hat Zeitkonstante  $\tau$  von:

$$\tau = 1/2\pi f_g = R \cdot C \quad (2)$$

Falls also der Widerstand  $R$  stärker sinkt als die Kapazität  $C$ , steigt die Grenzfrequenz an und der Wendepunkt der Phase verschiebt sich hin zu höheren Frequenzen. Zu beachten ist, dass sich die Kapazität durch Feuchte ebenfalls erhöht, allerdings im Vergleich zum Widerstand eher gering [4]. Dieses Verhalten ist bei der Messung mit eingeschaltetem Heizer sichtbar, da eine Zugabe von Feuchte den Widerstand um ca.  $120\text{ M}\Omega$  senkt und die Phase damit ca. um ca.  $42\text{ kHz}$  parallel verschoben ist. Die Messung mit ausgeschaltetem Heizer weicht hiervon ab, obwohl die Phase auch verschoben wird, kreuzt zusätzlich die Phase der feuchten Luft die Phase der trockenen Luft. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass der Phasenwinkel der trockenen Luft auf einen Phasenwinkel verschieden von  $0^{\circ}$  läuft. Dies ist ein typisches Anzeichen für ein CPE, da dort die Phase auch, im Gegensatz zum RC-Glied, stabile Winkel zwischen  $0^{\circ}$  und  $-90^{\circ}$  annehmen kann [8].

## Diskussion & Ausblick

Wir haben gezeigt, dass sich bei Raumtemperatur ein Beitrag ionischer Leitfähigkeit durch physisorbierte Feuchte feststellen lässt. Dass es sich bei der Messung nicht um ein Artefakt handelt, zeigt der Vergleich der Impedanzspektren von 0 %RF und 90 %RF, bei denen sich die Phasenwinkel im Spektrum schneiden. Da die Dauer für die Messung eines Spektrums bei lediglich 10 ms liegt, kann auch ein Drifteffekt der Sensorimpedanz ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Leitfähigkeit durch physisorbierte Feuchte nur bei sehr niedrigen Temperaturen messbar zur Impedanz beiträgt und schon bei  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  der Beitrag gegenüber der elektronischen Leitfähigkeit bei der Betrachtung der Gleichgewichtszustände keine messbare Rolle spielt. Dies vereinfacht die Aufstellung eines Sensormodells deutlich, da der Beitrag von Feuchte ebenfalls primär ein elektronischer Effekt ist und damit auch mit Gleichstrommessungen erfassbar ist. Die Messungen zeigen, dass der Beitrag von Feuchte bereits bei einer statischen Schichttemperatur von  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  nicht mehr messbar ist, da die elektronische Leitfähigkeit bereits deutlich überwiegt. Bei einem speziellen Sensorbetrieb für die Quantifizierung von Spurengaskonzentrationen hingegen (Differential Surface Reduction – DSR) kann der Widerstand um mehrere Größenordnungen über dem des jeweiligen Gleichgewichtszustands liegen [13]–[15], konkret sind für den verwendeten Sensor bei  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  ca.  $125\text{ G}\Omega$  beschrieben [16]. Der Einfluss des Feuchteeffekts ist daher für einen statisch betriebenen Sensor vernachlässigbar, aber für die sehr sensitiven, im DSR-Verfahren betriebenen Sensoren sollte der Beitrag genauer untersucht werden.

## Literatur

- [1] A. Schütze *et al.*, "Highly Sensitive and Selective VOC Sensor Systems Based on Semiconductor Gas Sensors: How to?," *Environments*, vol. 4, no. 1, p. 20, 2017.
- [2] T. Sauerwald *et al.*, "Highly sensitive benzene detection with metal oxide semiconductor gas sensors; An inter-laboratory comparison," *J. Sensors Sens. Syst.*, vol. 7, no. 1, pp. 235–243, 2018.
- [3] M. J. Madou and S. R. Morrison, *Chemical Sensing with Solid State Devices*. Elsevier Science, 1989.
- [4] H. Lensch *et al.*, "Impedance model for a high temperature ceramic humidity sensor," *J. Sensors Sens. Syst.*, vol. 8, no. 1, pp. 161–169, Apr. 2019.
- [5] K. Maier, A. Helwig, G. Müller, P. Hille, and M. Eickhoff, "Effect of water vapor and surface morphology on the low temperature response of metal oxide semiconductor gas sensors," *Materials (Basel)*, vol. 8, no. 9, pp. 6570–6588, 2015.
- [6] H. Lensch *et al.*, "Impedanzspektroskopie eines auf metallorganischen Netzwerken basierenden Sorptionssensor," *Sensoren und Messsyst. Beiträge der 20. ITG/GMA-Fachtagung 25. – 26. Juni 2019 Nürnberg*, pp. 488–491, 2019.
- [7] R. Moos, K. Sahner, M. Fleischer, U. Guth, N. Barsan, and U. Weimar, "Solid state gas sensor research in Germany - A status report," *Sensors*, vol. 9, no. 6, pp. 4323–4365, 2009.
- [8] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, 2nd ed. Wiley-VCH-Verlag, 2005.
- [9] T. Baur, A. Schütze, and T. Sauerwald, "Optimierung des temperaturzyklischen Betriebs von Halbleitersensoren," *tm - Technisches Messen*, vol. 82, p. 187, 2015.
- [10] R. Silva, P. Faia, M. Santos, A. R. Ferreira, and C. S. Furtado, "Model of TiO<sub>2</sub>-ZnO Composite Sensors by Impedance Spectroscopy," no. November, 2012.
- [11] E. Traversa, "Ceramic sensors for humidity detection: the state-of-the-art and future developments," *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 23, no. 2–3, pp. 135–156, 1995.
- [12] M. Leidinger, C. Schultealbert, J. Neu, A. Schütze, and T. Sauerwald, "Characterization and calibration of gas sensor systems at ppb level - A versatile test gas generation system," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 29, no. 1, 2018.
- [13] J. Joppich, A. Schütze, T. Sauerwald, L. Messtechnik, U. Saarlandes, and E. Methode, "Unterscheidung und Quantifizierung von Geruchsstoffen im ppb-Bereich mit temperaturzyklisch betriebenen MOS-Sensoren," *Sensoren und Messsyst. Beiträge der 20. ITG/GMA-Fachtagung 25. – 26. Juni 2019 Nürnberg*, pp. 482–487, 2019.
- [14] T. Baur, "Entwicklung eines Halbleitersensordetektors für gaschromatische Anwendungen," no. September, 2016.
- [15] T. Baur, C. Schultealbert, A. Schütze, and T. Sauerwald, "Device for the detection of short trace gas pulses," *Tech. Mess.*, vol. 85, no. 7–8, pp. 496–503, 2018.
- [16] T. Baur, C. Schultealbert, A. Schütze, and T. Sauerwald, "Novel method for the detection of short trace gas pulses with metal oxide semiconductor gas sensors," *J. Sensors Sens. Syst.*, vol. 7, no. 1, pp. 411–419, 2018.