

Tobias Baur*, Andreas Schütze und Tilman Sauerwald

Detektion von kurzen Gaspulsen für die Spurengasanalytik

Detection of short gas pulses for trace gas analysis

DOI 10.1515/teme-2017-0035

Zusammenfassung: Die Detektion kurzer Gaspulse mit geringen Stoffmengen reduzierender Gase wird demonstriert auf Basis einer differentiellen Oberflächenreduktion von Metalloxidhalbleiter-Gassensoren bei 100 °C. Mit einem kommerziellen Gassensor (AS-MLV) können so Pulse verschiedener reduzierender Gase mit hoher Empfindlichkeit nachgewiesen werden in einem Fall bis hinab zu 1 ppb · s. Dabei zeigen sich Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Ethanol, Benzol und Toluol.

Schlüsselwörter: MOS-Gassensor, kurze Gaspulse, Spurengasanalytik.

Abstract: The detection of short gas pulses with small amounts of reducing gases is demonstrated based on the differential surface reduction at 100°C. With a commercial sensor (AS-MLV) various reducing gases can be measured in one case down to 1 ppb · s. Different reaction speed can be observed for ethanol, benzene and toluene.

Keywords: MOS gas sensor, short gas pulses, trace gas analysis.

1 Motivation

Die Messung von kurzen Gaspulsen findet Anwendung in Mikrosystemen für die Gasanalytik, z. B. bei integrierten

Sensor-Präkonzentrator-Systemen [1] und Mikrogaschromatographen (μ GC) [2]. Fortschritte in der Miniaturisierung von GC-Säulen [2,3] steigern die Nachfrage nach neuen miniaturisierten Detektoren mit einem geringen Detektionslimit. MOS-Gassensoren sind aufgrund ihrer kleinen Größe [2] hierfür gut geeignet. Darüber hinaus wurde bereits in vorherigen Arbeiten gezeigt, dass die Sensitivität von MOS-Gassensoren durch temperaturzyklischen Betrieb gesteigert werden kann [4].

2 Modellvorstellung

SnO_2 -Halbleitergassensoren bestehen aus einer granularen Schicht, deren Widerstand in Luft durch die Korngrößen bestimmt wird. Der Widerstand der Korngrößen lässt sich aus der Oberflächenladung N_s berechnen, die im Wesentlichen aus ionosorbiertem Sauerstoff entsteht. Durch die Oberflächenladung bildet sich im Halbleiter eine Energiebarriere $E_b \sim N_s^2$ aus, die die Leitungselektronen überwinden müssen. Der Leitwert G des Sensors kann daher mit Gleichung (1) beschrieben werden [5].

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

Dabei ist G_0 ein Vorfaktor, k_b die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur des Sensors.

Die Funktionsweise von Halbleitergassensoren beruht auf der Reduktion der Sensoroberfläche durch die Wechselwirkung von ionosorbiertem Sauerstoff mit reduzierenden Gasen nach [5,6]. Dabei stehen die Ionosorption von Sauerstoff und die Reaktion mit reduzierendem Gas im Gleichgewicht.

Die Reaktion zwischen ionosorbiertem Sauerstoff und reduzierendem Gas wird durch die Sensortemperatur beeinflusst. Halbleitergassensoren können daher zur Sensitivitäts- und Selektivitätssteigerung temperatur-

*Korrespondenzautor: Tobias Baur: Universität des Saarlandes, Lehrstuhl für Messtechnik, Fachrichtung Systems Engineering, Campus A5 1, 66123 Saarbrücken, E-Mail: t.baur@lmt.uni-saarland.de

Andreas Schütze, Tilman Sauerwald: Universität des Saarlandes, Lehrstuhl für Messtechnik, Fachrichtung Systems Engineering, Campus A5 1, 66123 Saarbrücken, E-Mail: schütze@lmt.uni-saarland.de, t.sauerwald@lmt.uni-saarland.de

zyklisch betrieben werden [7–9]. Im temperaturzyklischen Betrieb (kurz: TCO, engl. temperature cycled operation) wird der Sensor mit einem periodischen Temperaturprofil mit einer Dauer von wenigen Sekunden bis mehreren Minuten betrieben. Durch eine Temperaturänderung ändert sich aber auch die Gleichgewichtsoberflächenladung [4,10,11].

Die Änderung der Temperatur versetzt den Sensor in einen neuen Zustand, welcher durch unterschiedliche gekoppelte Prozesse in einen Gleichgewichtszustand relaxiert [4]. Die Relaxation des transienten Zustands in einen Gleichgewichtszustand ist dabei temperatur- und gasabhängig. Aufgrund der geringen thermischen Masse von Membransensoren können sehr schnelle Temperatursprünge realisiert werden [11].

Abbildung 1 zeigt einen schematischen Korn-Korn-Übergang bei einem Temperaturzyklus bestehend aus zwei verschiedenen Temperaturen sowie die Arrhenius-Darstellung des Sensorsignals. Im Zustand 1 bei der tiefen Temperatur (z.B. 100 °C) befindet sich der Sensor im stationären Zustand mit einer geringen Sauerstoffbedeckung. Wird die Temperatur (Zustand 1 nach 2) sprunghaft z.B. auf 400 °C geändert, so steigt der Leitwert abrupt an. Die Sauerstoffbedeckung ändert sich bei einem Temperatursprung innerhalb weniger Millisekunden sehr wenig, da die Relaxation der Sauerstoffbedeckung ein deutlich langsamerer Prozess im Bereich von mehreren Sekunden ist [4,11]. Bei der hohen Temperatur findet eine stärkere Oxidation der Sensoroberfläche statt, bis ein Gleichgewicht (Zustand 3) zwischen Oxidation und Reduktion eingestellt ist. Die stärkere Oxidation bewirkt einen sinkenden Leitwert. Eine abrupte Abkühlung auf z. B. 100 °C verursacht einen starken Überschuss an negativer Oberflächenladung. In dieser Phase ist also die Ionosorption von Sauerstoff stark unterdrückt [11] und Reaktionen mit reduzierenden Gasen führt zu einer direkten Abnahme der Oberflächenladung (differentielle Oberflächenreduktion). Die Ableitung des logarithmierten Leitwertes $\ln(G)$ ist für eine kurze Zeit (400 °C → 100 °C, >20 min) proportional (2) zur zeitabhängigen Ratenkonstante k der Oberflächenreduktion durch das reduzierende Gas [12].

$$\frac{d \ln(G)}{dt} \sim k(t) \sim c(t) \quad (2)$$

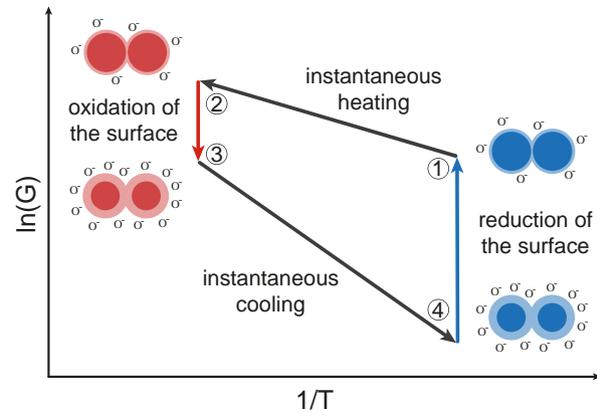


Abbildung 1: MOS-Gassensorsignal während eines TCO-Zyklus im Arrhenius-Plot mit schematischer Darstellung eines Korn-Korn-Übergangs in verschiedenen Zuständen [12].

Abbildung 2 zeigt die schematische Darstellung der Leitwertabnahme durch Reduktion der Sensoroberfläche für eine kurze Zeit nach dem Temperatursprung (Zustand 4). Der gepunktete Verlauf zeigt die lineare Änderung der Energiebarriere $E_b(t) \sim \ln G(t) \sim k_{back} \cdot t$ durch einen konstanten Hintergrund. Während der Reduktion wird ein Rechteckgaspeak ($c \cdot \Delta t$) angeboten. Die Änderung der Energiebarriere ändert sich während des Peaks zu

$$E_b(t) \sim \ln G(t) \sim (k_{back} + k_{gas}(c)) \cdot t. \quad (3)$$

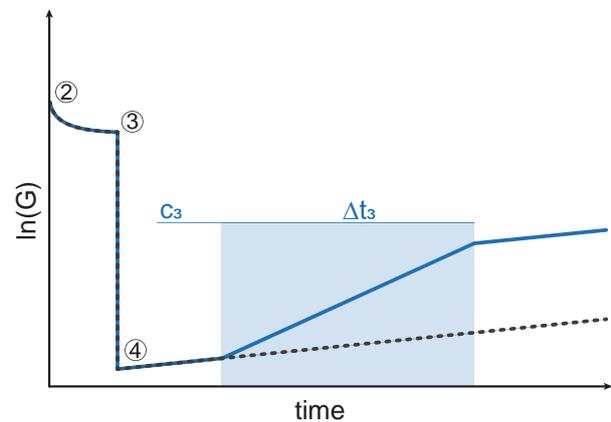


Abbildung 2: Schematischer Leitwertverlauf bei der differentiellen Oberflächenreduktion. Während der Oberflächenreduktion wird ein Rechteckgaspeak angeboten. [12].

Nach dem Rechteckgaspeak ist die Steigung der Energiebarriere wieder proportional zum Hintergrund. Die Ratenkonstante $k_{gas}(c)$ ist für geringe Konzentrationen proportional zur Konzentration c [4,11]. Daher ermöglicht die Messung der differentiellen Reduktion der

Oberfläche in dieser Phase die Erfassung von kurzen Gaspulsen und die Quantifizierung der Peakfläche, also der Stoffmenge, und somit eine quantitative Erfassung von Spurengasen. Dabei ist die Änderung der Energiebarriere proportional zu der Anzahl der Reaktanten, welche wiederum proportional zur angebotenen Konzentration über die Zeit ist (vgl. Gleichung (4) [12]).

$$\Delta E_b \sim \ln G(t_2) - \ln G(t_1) \sim \int_{t_1}^{t_2} c(t) dt \quad (4)$$

3 Experimentelles

Für die Messungen wurde ein kommerzieller SnO₂-Sensor AS-MLV der Firma ams Sensor Solution Germany GmbH verwendet. Aufgrund der hohen Leitwertdynamik während des TCO [11], wurde der Sensor mit einer eigens entwickelten Elektronik betrieben [12]. Die auf einem Logarithmierer basierende Schaltung bietet die Möglichkeit, über 10 Größenordnungen von 250 μ S bis 2,5 pS zu messen. Die in der Schaltung integrierte digitale PID Temperaturregung mit einer Auflösung von 0,1 °C ermöglicht den Betrieb des Sensors mit TCO. Die Zeitkonstante für die Abkühlung ist sehr gering. Für einen Temperatursprung des Sensors von 450 °C auf 150 °C wurde in einer frühen Untersuchung ein τ_{63} von weniger als 7 ms bestimmt [11]. Für die Überprüfung der Methode wurde eine TCO mit einer 10 s (400 °C) langen Oxidationsphase und einer 600 s (100 °C) langen Reduktionsphase gewählt.

Die Messungen wurden in einer Gasmischanlage (GMA) [13] mit reinem Null-Luft-Hintergrund durchgeführt. Die GMA ermöglicht durch ihre Vorverdünnungslinien einen großen Konzentrationsbereich mit sehr geringer Minimalkonzentration (max. Verdünnung der Flaschenkonzentration mit 1:312.750). Die trockene Null-Luft wird durch einen zweistufigen Reinigungsprozess in einem Null-Luft-Generator erzeugt. Die erste Stufe ist ein Aktivkohle-Filter-System, das Kohlenwasserstoffe größer als C₃ adsorbiert und darüber hinaus noch eine Entfernung von Feuchtigkeit und CO₂ mit einem Druckwechsel durchführt. Der zweite Schritt basiert auf einer katalytischen Umwandlung zur Entfernung kleineren Kohlenwasserstoffe sowie Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Die gereinigte Luft erhöht die zeitliche Ausdehnung des linearen Bereiches der Energiebarriere.

Für die Überprüfung der Methode wurden Ethanol-, Benzol- und Toluol-Peaks getestet. Die Flaschengase Ethanol (200 ppm), Benzol (100 ppm) und Toluol (100 ppm) mit synthetischer Luft 4.6 als Trägergas wurden über die Vorverdünnungslinien angeschlossen. Für die Messungen wurde das Mischungsverhältnis der Vorverdünnung für mindestens 20 min stabilisiert. Die Gaspeaks wurden mithilfe von Magnetventilen erzeugt. Gaspeaks mit einer Kombination von Peaklängen zwischen 1 und 10 s und Konzentrationen zwischen 1 und 1000 ppb (Ethanol) bzw. 10 und 500 ppb (Benzol und Toluol) wurden getestet. Der Gesamtfluss bei den Messungen betrug 100 ml/min bei 0 % relativer Feuchte. Für die Messung wurde eine optimierte Sensorkammer mit geringem Totvolumen und optimiertem Gastransport zum Sensor entworfen [12].

4 Ergebnisse

Abbildung 3 zeigt zwei Messungen während einer 100 °C-Phase [12]. In blau ist der zeitabhängige logarithmierte Leitwert, der proportional zur Energiebarriere ist, gezeigt für Messung des Null-Luft-Hintergrunds (blau, gestrichelt) und mit einem Ethanol-Puls (blau, durchgezogen) von 10 ppb · s (5 ppb für 2 s) bei 300 s. Aus dem logarithmierten Leitwert kann durch Ableitung (vgl. Gleichung (5)) nach der Zeit die Ratenkonstante des angebotenen Gases $k_{a, gas}$ berechnet werden [12]. Dabei wird die Messung des Hintergrunds für die Bestimmung der Ratenkonstante k_{back} verwendet. Die Energiebarriere zu Beginn des niedrigen Temperaturplateaus kann über den Leitwertsprung von 400 °C auf 100 °C nach [11] bestimmt werden.

$$k_{gas} = \frac{k_b T}{2 \cdot E_b(t_0)} \cdot \frac{d \ln(G)}{dt} - k_{back} \quad (5)$$

Für die verbesserte Berechnung der Ratenkonstante wird auf die logarithmierten Leitwertdaten ein Cubic Smoothing Spline und ein Savitzky-Golay-Filter mit 1000 Punkten (500 ms) vor der numerischen Differentiation angewendet.

Mit Gleichung (5) kann die zeitabhängige Ratenkonstante für die Messungen berechnet werden (rote Kurve in Abbildung 3). Zu Beginn zeigt die Ratenkonstante $k_{a, gas}$ einen Wert um 0 s⁻¹. Mit der Injektion von Ethanol ist ein starker Anstieg der Ratenkonstante bis zu einem Wert von 11 · 10⁻⁸ s⁻¹ zu erkennen,

danach nimmt die Ratenkonstante wieder zu 0 s^{-1} mit einem leichten Tailing ab. Es ist eine gute Repräsentation des Ethanol-Peaks in dem Verlauf der Ratenkonstante erkennbar. Die Haupteffekte der Oberflächenreduktion können durch diesen Ansatz korrekt beschrieben werden.

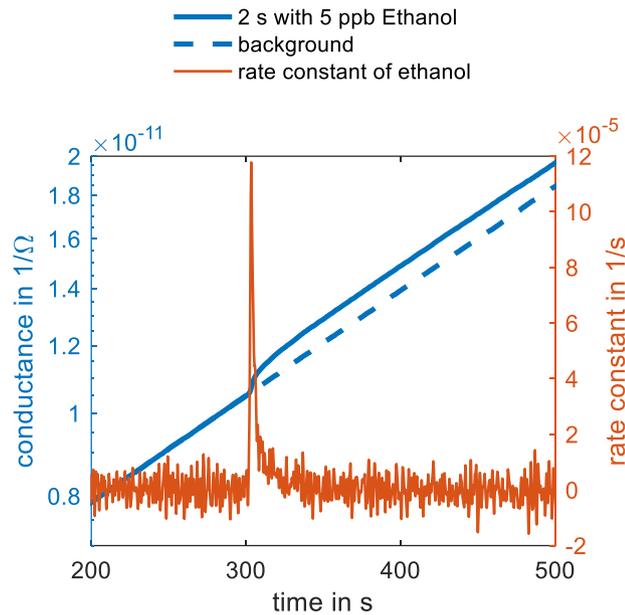


Abbildung 3: Blau: zeitabhängiger Leitwertverlauf während der 100 °C Phase mit (durchgezogen) und ohne (gestrichelt) $10 \text{ ppb} \cdot \text{s}$ Ethanol-Puls. Rot: zeitabhängige Ratenkonstante von Ethanol. Abgewandelt von [12].

Zudem wurde der reproduzierbare quantitative Nachweis der Stoffmenge durch verschiedene Kombinationen von Pulsdauer und -konzentration getestet [12]. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse für jeweils zwei Pulse mit einer Stoffmenge von $10 \text{ ppb} \cdot \text{s}$ und $100 \text{ ppb} \cdot \text{s}$. Dabei zeigt sich, wie in Gleichung (4) beschrieben, eine gute Übereinstimmung der integrierten Ratenkonstante bei gleicher Stoffmenge.

Tabelle 1: Peakflächen für unterschiedliche Dauer- und Konzentrations-Kombinationen mit denselben Stoffmengen [12].

Stoffmenge in ppb·s	Dauer in s	Konzentration in ppb	Integrierte Ratenkonstante
10	1	10	0,00136
10	5	2	0,00142
100	1	100	0,0122
100	5	20	0,0120

In Abbildung 4 sind zum Vergleich Konzentrationspeaks der drei getesteten Gase gezeigt. Diese Abbildung zeigt das unterschiedliche Verhalten von Ethanol im Vergleich zu Benzol und Toluol. Der Sensor zeigt eine sehr starke Reaktion auf Ethanol und nach dem Abschalten des Ventils ein direktes Zurücklaufen zur Nulllinie. Bei Benzol und Toluol ist dagegen nach dem Abschalten des Pulses ein Tailing zu sehen.

Die höhere Ratenkonstante von Ethanol im Vergleich zu Benzol und Toluol kann durch die höhere Reaktivität von Ethanol und durch die geringen Reaktivitäten von Benzol und Toluol bei einer niedrigen Sensortemperatur [4,11] erklärt werden. Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) ist im Vergleich zu Toluol ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$) und Benzol (C_6H_6) ein leicht oxidierbares Molekül. Benzol und Toluol bestehen beide aus einem aromatischen Kohlenstoffring, Toluol zusätzlich mit einer CH_3 -Gruppe. Eine mögliche Erklärung des Tailings könnte das Aufbrechen des Kohlenstoffrings sowie die Reaktion mit den entstehenden Reaktionsprodukten sein. Das Aufbrechen des Kohlenstoffrings benötigt eine höhere Energie und dauert bei niedriger Temperatur daher länger als die nachfolgenden Reaktionen. In [4,11] zeigen Benzol und Toluol ein Maximum der Ratenkonstante bei ca. $230\text{--}280 \text{ °C}$. Bei dieser Temperatur könnte die benötigte Energie zum Aufbrechen des Kohlenstoffrings ausreichen. Im Vergleich zu Benzol zeigt Toluol auch bei niedrigen Temperaturen eine höhere Ratenkonstante. Diese könnte an der zusätzlichen CH_3 -Gruppe des Toluols liegen, die es auch bei niedrigeren Temperaturen reaktiver macht.

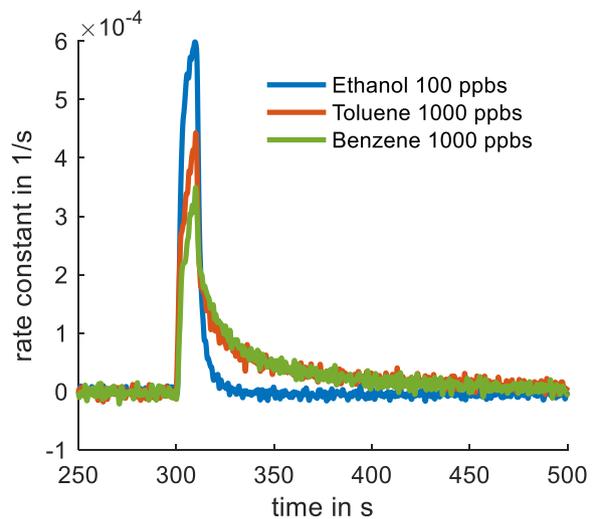


Abbildung 4: Vergleich von Gaspeaks mit Ethanol 100 ppbs (10 s mit 10 ppb), Benzol 1000 ppbs (10 s mit 100 ppb) und Toluol 1000 ppbs (10 s mit 100 ppb).

Abbildung 5 zeigt die integrierte Ratenkonstante in Abhängigkeit zur Stoffmenge. Dabei ist wie schon bei Ethanol eine gute Stoffmengentreue nach Gleichung (4) mit Benzol und Toluol zu erkennen. Bei Stoffmengen unter 100 ppb · s sind Ausreißer erkennbar. Des Weiteren lässt sich zeigen, dass die Ratenkonstante $k_{gas}(c)$ für geringe Konzentrationen proportional zur Konzentration c von Benzol und Toluol ist, da die integrierte Ratenkonstante annähernd linear mit der Stoffmenge ist.

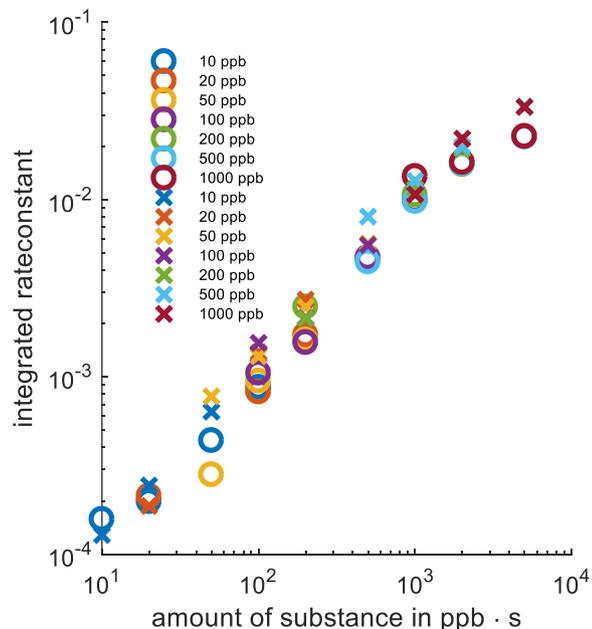


Abbildung 5: Integrierte Ratenkonstante in Abhängigkeit zur Stoffmenge der Benzol- (Kreise) bzw. Toluol-Peaks (Kreuze). Peaks mit gleicher Konzentration sind farblich gleich gekennzeichnet.

5 Fazit

Durch eine differentielle Oberflächenreduktion können kurze Gaspulse mit sehr niedrigen Stoffmengen nachgewiesen werden. Die experimentellen Ergebnisse entsprechen dabei sehr gut dem Modell für die Änderung der Oberflächenladung aufgrund von Temperaturänderung. Im Fall von Ethanol werden die Peakformen bei 100 °C gut abgebildet. Toluol- und Benzolpeaks zeigen dagegen ein Tailing nach dem Gaspeak, was voraussichtlich durch Optimieren des Temperaturprofils verringert werden kann, z.B. durch eine Erhöhung der Sensortemperatur während der Reduktionsphase.

Literatur

1. M. Leidinger, M. Rieger, T. Sauerwald, C. Alépée, A. Schütze. Integrated pre-concentrator gas sensor microsystem for ppb level benzene detection, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 236:988–996, 2016.
2. S. Zampolli, I. Elmi, F. Mancarella, P. Betti, E. Dalcanale, G.C. Cardinali, et al. Real-time monitoring of sub-ppb concentrations of aromatic volatiles with a MEMS-enabled miniaturized gas-chromatograph, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 141(1):322–328, 2009.
3. M. Akbar, H. Shakeel, M. Agah. GC-on-chip: integrated column and photoionization detector, *Lab Chip*, 15(7):1748–1758, 2015.
4. T. Baur, A. Schütze, T. Sauerwald. Optimierung des temperaturzyklischen Betriebs von Halbleitersensoren, *tm – Technisches Messen*, 82(4):187–195, 2015.
5. M.J. Madou, S.R. Morrison. Chemical Sensing with Solid State Devices, Elsevier Science, 1989.
6. N. Barsan, U. Weimar. Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors, *Journal of Electroceramics*, 7(3):143–167, 2001.
7. A. Gramm, A. Schütze. High performance solvent vapor identification with a two sensor array using temperature cycling and pattern classification, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 95(1–3):58–65, 2003.
8. A. Heilig, N. Barsan, U. Weimar, M. Schweizer-Berberich, J.W. Gardner, W. Göpel. Gas identification by modulating temperatures of SnO₂-based thick film sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 43(1):45–51, 1997.
9. A.P. Lee, B.J. Reedy. Temperature modulation in semiconductor gas sensing, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 60(1):35–42, 1999.
10. J. Ding, T.J. McAvoy, R.E. Cavicchi, S. Semancik. Surface state trapping models for SnO₂-based microhotplate sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 77(3):597–613, 2001.
11. C. Schultealbert, T. Baur, A. Schütze, S. Böttcher, T. Sauerwald. A novel approach towards calibrated measurement of trace gases using metal oxide semiconductor sensors, *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 239:390–396, 2017.
12. T. Baur, A. Schütze, T. Sauerwald. Detection of short trace gas pulses, In: *Proceedings Sensor 2017*. 2017. p. 87–91.
13. N. Helwig, M. Schüler, C. Bur, A. Schütze, T. Sauerwald. Gas mixing apparatus for automated gas sensor characterization, *Measurement Science and Technology*, 25(5):55903, 2014.