

## Vorwort der Herausgeber

Die Messtechnik ist eine Querschnittsdisziplin von elementarer Bedeutung, die sich gegenwärtig immer neue Anwendungen durch Innovationen auf dem Gebiet der künstlichen Sinnesorgane (der Sensoren) einerseits und auf dem Gebiet der Signalübertragung, -vernetzung und -verarbeitung andererseits erobert.

Die Bereitstellung dieser Innovationen erfordert neue Materialien, Prozesse, Komponenten oder Systemtechniken. Ein typisches Beispiel hierfür ist die Mikrosystemtechnik als technologische Basis vieler mittlerweile auch kommerziell erfolgreicher Mikrosensoren, etwa für Druck, Beschleunigung oder Gaskonzentration. Die damit realisierten Bauelemente vereinen auf kleinem Raum verschiedene physikalische und chemische Funktionalitäten. Durch die Verbindung mit der Mikroelektronik erhalten sie eine gewisse lokale Intelligenz und Kommunikationsfähigkeit mit anderen Sensoren und Systemen.

Die Lehrstühle für Funktionsmaterialien und für Mess- und Regeltechnik der Universität Bayreuth bearbeiten in enger Kooperation Problemstellungen der beschriebenen Art. Kernbereiche ihrer Forschung sind erstens die Charakterisierung und Optimierung von Sensormaterialien und Sensorkonzepten, etwa für die chemische Sensorik, die Biosensorik und die Katalyse; zweitens die Sensorsystemtechnik mit Aspekten wie der elektrischen Ansteuerung von Sensoren, der Signalübertragung und der Signalverarbeitung; und drittens die Modellierung, Simulation und Anwendung von Sensoreffekten und Sensorbauelementen.

Die Ergebnisse dieser Forschungen erscheinen in der vorliegenden Schriftenreihe „Bayreuther Beiträge zur Sensorik und Messtechnik“.

Der erste Beitrag der Reihe beschäftigt sich mit einem neuen Werkstoff für resistive Kohlenwasserstoffsensoren: *p*-halbleitendem  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ . Dabei wird neben der Modellierung auch über die Punkte Sensorcharakterisierung, Optimierung des Werkstoffs und Weiterentwicklung des Konzeptes zu einem kompletten Sensorsystem berichtet.

Bayreuth im September 2006

Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos, Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer



Bayreuther Beiträge zur Sensorik und Messtechnik

Band 1

**Kathy Sahner**

**Modeling of *p*-type semiconducting perovskites  
for gas sensor applications**

Shaker Verlag  
Aachen 2006

**Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek**

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.d-nb.de>.

Zugl.: Bayreuth, Univ., Diss., 2006

Copyright Shaker Verlag 2006

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publishers.

Printed in Germany.

ISBN-10: 3-8322-5538-9

ISBN-13: 978-3-8322-5538-1

ISSN 1862-9466

Shaker Verlag GmbH • P.O. BOX 101818 • D-52018 Aachen

Phone: 0049/2407/9596-0 • Telefax: 0049/2407/9596-9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • e-mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

# **Modeling of $p$ -type semiconducting perovskites for gas sensor applications**

**Der Fakultät für Angewandte Naturwissenschaften  
der Universität Bayreuth  
zur Erlangung der Würde eines  
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)  
vorgelegte Dissertation**

von

Dipl.-Ing. Kathy Sahner

aus

Saarbrücken

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien

Universität Bayreuth

(2006)



For my beloved mother

*Mais il faut aussi que j'avoue que la puissance de la Nature est si ample et si vaste, et que ces principes sont si simples et si généraux, que je ne remarque quasi plus aucun effet particulier, que d'abord je ne connaisse qu'il peut en être déduit en plusieurs diverses façons, et que ma plus grande difficulté est d'ordinaire de trouver en laquelle de ces façons il en dépend.*

- René Descartes, Discours de la méthode





## Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde die Funktionskeramik  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  für den Einsatz als resistiver Kohlenwasserstoffsensoren im mittleren Temperaturbereich von 350 °C bis 450 °C untersucht. Im Gegensatz zu den  $n$ -halbleitenden Materialien  $\text{SnO}_2$  und  $\text{ZnO}$ , die herkömmlicherweise zur Detektion reduzierender Gase in den so genannten Taguchi-Sensoren herangezogen werden, handelt es sich hierbei um perovskitische  $p$ -Halbleiter. Die Arbeit ist in vier Teile untergliedert: Charakterisierung der Sensoren, Optimierung des Werkstoffs, Modellierung des zugrunde liegenden Mechanismus sowie Weiterentwicklung des gesamten Sensorsystems.

Während der Charakterisierung des Sensormaterials konzentrierten sich die Untersuchungen auf Ausgangsmaterialien, die über Festkörperreaktionen nach dem Mischoxidverfahren hergestellt wurden, und auf siebgedruckte Sensorschichten. Eine umfassende Erforschung der Sensoreigenschaften umfasste Messungen zur Sensitivität, Ansprechzeit, Reproduzierbarkeit und Stabilität. Bereits die nicht optimierten Sensorelemente zeigten vielversprechende Eigenschaften wie ein schnelles Ansprechen, gute Reproduzierbarkeit und eine stabile Kennlinie. Während CO und Wasserstoff keine nennenswerte Störung hervorriefen, wurde eine ausgeprägte Querempfindlichkeit auf NO beobachtet.

Um die Sensorfunktionalität zu verbessern und die Haupteinflussgrößen zu identifizieren, beschäftigte sich der zweite Teil der Arbeit mit der Optimierung unterschiedlicher Parameter. Untersucht wurden Betriebstemperatur, Eisengehalt, verschiedene Elektrodenkonfigurationen, Schichtdicke und Partikelgröße. Die Materialzusammensetzungen mit einem niedrigen Eisengehalt von  $x \leq 0.2$  wiesen die besten Sensoreigenschaften auf. Durch den Einsatz nanoskaliger, nasschemisch gefällter Precursor oder durch Dünnschichttechnologien wie beispielsweise gepulste Laserablation wurde das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis der Sensorschichten vergrößert. Hiermit ließ sich die Selektivität der Sensoren für Propen steigern. Auch Platinelektroden jeglicher Geometrie und Position wirkten sich günstig auf die Kohlenwasserstoffselektivität aus. Darüber hinaus wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals erfolgreich  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ -

Schichten über ein neuartiges Elektroabschideverfahren (Elektrospinnen und Elektrosprühen) präpariert.

Um die Beobachtungen der beiden ersten Teile auch quantitativ zu erklären, wurde ein neues Sensormodell entwickelt. In diesem Zusammenhang wurde zwischen einem "makroskopischen" und einem "mikroskopischen" Beitrag zum Gesamtmechanismus unterschieden. Im stationären Fall bildet sich innerhalb der Sensorschicht ein makroskopisches Konzentrationsprofil des Analytgases aus. Die Geometrie des Profils wird insbesondere von der Reaktivität des Gases sowie von der Schichtdicke des Sensors beeinflusst. Darüber hinaus spielen der Diffusionskoeffizient und damit die Morphologie der Sensorschicht eine entscheidende Rolle. Unter diesem Aspekt wurden die einzelnen  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  Materialien über elektronenmikroskopische Untersuchungen charakterisiert. Zusätzliche Kinetikmessungen gaben Aufschluss über die katalytischen Eigenschaften des Halbleiters gegenüber verschiedenen Testgasen.

Auf mikroskopischer Ebene wirkt sich die lokale Gaskonzentration auf die lokale Leitfähigkeit innerhalb der Sensorschicht aus. Zwei Fälle wurden hierbei im Rahmen der Dissertation unterschieden.

Der erste Ansatz basierte auf dem gängigen Modell, das in der Literatur für  $n$ -halbleitende Sensoren vom Taguchi-Typ propagiert wird. Eine Kernthese ist hierbei, dass adsorbierte Donator- oder Akzeptormoleküle die Leitfähigkeit des Halbleiters in oberflächennahen Bereichen beeinflussen. In Analogie zu den Verarmungsrandschichten, die in  $n$ -Halbleitern in oxidierenden Atmosphären entstehen, wurden in dieser Arbeit entsprechende Gleichungen für Akkumulationsschichten auf  $p$ -Leitern und deren Einfluss auf die Leitfähigkeit abgeleitet. Ändert sich nun – beispielsweise infolge einer Redoxreaktion mit reduzierenden Gasen – die Adsorbatkonzentration an der Oberfläche, wirkt sich dies ebenfalls auf die Leitfähigkeit aus, und der Sensorwiderstand ändert sich.

Laut katalytischen Untersuchungen an  $p$ -leitenden Oxidationskatalysatoren ist es jedoch wahrscheinlicher, dass keine Sauerstoffadsorbate in die Redoxreaktion eingreifen, sondern vielmehr Gittersauerstoff als Oxidationsmittel aus dem Perovskit ausgebaut wird. Im zweiten Modellansatz wurde dieses Ergebnis berücksichtigt mit der Annahme, dass das gesamte Materialvolumen zur

Gassensitivität beiträgt. Mit nur wenigen Fitparametern konnten die experimentellen Daten mit Hilfe dieses "Bulkmodells" gut beschrieben werden. Neben der Temperaturabhängigkeit des Sensorsignals wurde auch die Kohlenwasserstoffsensitivität mit hoher Genauigkeit vorhergesagt. Das unterschiedliche Sensorverhalten auf Kohlenwasserstoffe verschiedener Reaktivität, beispielsweise Propan und Propen, und auf verschiedene Störkomponenten wie NO wurde mit Hilfe des Modells interpretiert. Auch die Schichtdickenabhängigkeit des Sensorsignals, die bei Siebdruckschichten beobachtet wurde, wurde erklärt.

Nachdem so der Sensormechanismus des Halbleitermaterials beschrieben wurde, befasste sich der letzte Teil der Dissertation mit der Weiterentwicklung der Sensorpräparation. Die NO-Querempfindlichkeit, der Hauptnachteil der  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ -Schichten, wurde durch den Einsatz einer reaktiven Filterschicht gemindert. Durch Aufdrucken einer Pt-dotierten Zeolithschicht, die bezüglich Dicke und Edelmetallgehalt optimiert wurde, wurden hochselektive Kohlenwasserstoffsensoren hergestellt.

Um kompakte Sensoren mit niedrigem Leistungsbedarf und einer Vielzahl an integrierten Funktionalitäten nachzukommen, wurde Strontiumaluminat als neuartiges Folienmaterial untersucht. Dies ermöglichte einen sehr flexiblen Sensoraufbau in HTCC-Technologie.



## Summary

In the scope of the present thesis, perovskite  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  was investigated as a model material for conductometric hydrocarbon sensing at intermediate temperatures between 350 °C and 450 °C. In contrast to the standard semiconductors *n*-type  $\text{SnO}_2$  or  $\text{ZnO}$  used for detecting reducing gases in sensors of the Taguchi-type, this material family is *p*-type conducting. The work consisted of four parts: sensor characterization, material optimization, modeling of the underlying sensor mechanism, and further development of the sensor system.

During sensor characterization, the work focused on base materials prepared via solid state reaction and on screen-printed sensor thick films. A comprehensive characterization of the sensor properties involved a series of measurements to determine sensitivity, response time, reproducibility and stability. The initially studied sensor element presented promising gas sensor properties with a fast, stable, and reproducible hydrocarbon response with little cross sensitivity towards CO or hydrogen. The most pronounced cross interference was caused by NO.

In order to improve sensor functionality and to identify corresponding key parameters, additional studies were aimed at optimizing the material characteristics. These parameters included operating temperature, iron content, film thickness, electrode configuration, and particle size. The material formulations with a moderate iron content  $x \leq 0.2$  presented best sensor characteristics. By enhancing the surface-to-volume ratio of the devices, which was achieved either by the use of nano-scaled sol-precipitated precursors or thin film deposition techniques, sensor selectivity towards propene was increased. Optimum operating temperature was found to be 400 °C for thick film devices and 425 °C for pulsed laser deposited thin films. Platinum electrodes in any configuration further promoted hydrocarbon selectivity of the sensor devices. In addition, the first successful preparation of gas-sensitive  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  films by novel electrodeposition techniques, namely electrospinning and electrospaying, was conducted during this work. Electrospun nanowires in particular presented excellent gas-sensing properties.

To explain the observations made during sensor optimization in a quantitative way, a novel sensor model was proposed. In this context, the mechanism

responsible for gas sensitivity was divided into a “macroscopic” and a “microscopic” part. Under steady state conditions, a macroscopic concentration profile of the analyte gas develops in the gas sensitive layer. The geometry of this profile essentially depends on the diffusion coefficient, gas reactivity, film thickness, and film morphology. The corresponding morphology parameters needed for the macroscopic model were obtained by SEM studies. In addition, catalytic performance of  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  formulations was investigated with respect to different analyte gases.

At the microscopic scale, the local gas concentration affects local conductivity of the gas sensitive material. Two cases were discussed:

The first approach was based on the model reported in the literature for *n*-type semiconductors, i.e., sensors of the Taguchi type. Due to adsorption processes, a near-surface space charge layer forms on semiconducting materials. In analogy to the depletion layer, which develops on *n*-type surfaces due to oxygen adsorption, corresponding equations describing charge accumulation and its impact on conductivity were derived in this thesis for the present *p*-type system. If the charged oxygen adsorbates interact with surrounding gases, for example in a redox reaction, the conductance of the sensor film changes and the gas is detected.

However, according to observations reported for *p*-type semiconducting oxidation catalysts, it is more likely that lattice oxygen instead of adsorbed oxygen is exchanged during reaction with reducing gases. Hence, in the second approach, a reduction process affecting the entire bulk was assumed to govern gas sensitivity of  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  films. Although very few variables needed to be assumed or fitted, the present bulk-type model was found to represent well sensor functionality of *p*-type conducting  $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  films. In addition to temperature dependency of sensor response, hydrocarbon sensitivity, *m*, was predicted with good accuracy. The different sensor response towards hydrocarbons with a different chemical reactivity (e.g. as provided by propane and propene) and other cross-interfering species, such as NO, was explained as well as the dependency on film thickness for screen printed films.

Having thus described the sensor mechanism with focus on the semiconducting material, the final part of the present thesis was dedicated to development and fabrication methods used to create the complete sensor device. Cross-interference towards NO, one major deficiency of the  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  sensor films, was successfully addressed using a reactive filter layer. By applying a Pt-doped zeolite layer, which was optimized with respect to thickness and noble metal content, a very selective hydrocarbon sensor film with NO cross interference eliminated was prepared.

To meet the demand for compact, low-power consumption sensor devices with multiple integrated functionalities, strontium aluminate was tested as a novel tape material, which enabled a sensor design in HTCC technology. An extremely versatile sensor construction was thus possible.





## Table of Contents

	page
<b>Zusammenfassung</b>	<b>iii</b>
<b>Summary</b>	<b>vii</b>
<b>Table of Contents</b>	<b>xi</b>
<b>1 Introduction and outline</b>	<b>1</b>
<b>2 An introduction to the materials</b>	<b>6</b>
2.1 Strontium titanate	6
2.2 Strontium ferrate	12
2.3 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$	13
2.4 Strontium spinel ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ )	16
<b>3 Experimental</b>	<b>18</b>
3.1 Sensor preparation	18
3.1.1 Mixed oxide route (MO powders)	18
3.1.2 Screen printing & PLD	20
3.1.3 Nanotechnology	22
a) Sol precipitation	22
b) Electrospinning/-spraying	25
3.2 Sensor tests	27
3.2.1 Test bench	27
3.2.2 Conductometric measurements	29
3.2.3 Sensor characterization – relevant parameters	30
3.3 Catalytic tests	32

---

<b>4 Characterization of sensor functionality: an overview</b>	<b>35</b>
4.1 Different hydrocarbons (HC)	35
4.2 Cross sensitivity	39
4.3 Reproducibility and stability	43
<b>5 Sensor optimization by variation of different parameters</b>	<b>46</b>
5.1 Variation of the operating temperature	46
5.2 Variation of the iron content $x$	50
5.3 Variation of the particle size and surface area	53
5.3.1 Sol precipitated powders (SP powders)	53
5.3.2 Electrodeposited films	57
5.4 Film thickness	59
5.4.1 Screen-printed MO based thick films	60
5.4.2 PLD thin films	61
5.5 Variation of the electrodes	66
5.5.1 Electrode material	66
5.5.2 Electrode gap and position	70
5.6 Summary: comparison of different sensor configurations	74
<b>6 Models of the sensor mechanism</b>	<b>76</b>
6.1 Mechanistic model of $n$ -type Taguchi sensor	76
6.2 Macroscopic part	81
6.2.1 Diffusion	83
6.2.2 Reaction	85
6.2.3 Boundary conditions	86
6.3 Microscopic part	88
6.3.1 Scenario I: Taguchi-analogous sensor for $p$ -type metal oxide	90
6.3.2 Scenario II: Bulk sensor type	97

<b>7 Modeling the sensor mechanism</b>	<b>101</b>
7.1 Determination of diffusion constants and reaction kinetics	102
7.1.1 Diffusion coefficients	102
7.1.2 Catalytic tests	103
7.2 Concentration profile $c_{red}(z)$ or $\Gamma_{red}(Z)$	108
7.3 Numerical Data modeling	111
a) Taguchi-analogous sensor	112
b) Bulk sensor type	115
7.4 Considerations concerning temperature dependency of $R/R_0$	119
a) Taguchi-analogous model	119
b) Bulk sensor type	122
7.5 Model validation	124
7.5.1 Thick films: sensitivity to propane and propene	125
7.5.2 Hydrogen and CO response on thick films	127
7.5.3 Dependency on film thickness for screen-printed thick films	128
7.5.4 Cross interference of NO	129
7.5.5 Use of nano-sized samples, sol-precipitated powders	130
7.5.6 Use of nano-sized samples, thin films	131
7.5.7 Summarizing remarks	134
<b>8 Technology development</b>	<b>136</b>
8.1 Zeolite filter	136
8.1.1 Film thickness	139
8.1.2 Zeolite composition	141
8.2 Transducer design	142

---

<b>9 Conclusion and outlook</b>	<b>148</b>
<b>Annex</b>	<b>151</b>
A General	151
A.1 List of acronyms	151
A.2 List of symbols	154
A.3 Defect chemical notation	159
B Derivations	160
B.1 Correlation between conductivity and surface coverage	160
B.2 Determination of reaction kinetics	167
B.3 Reaction kinetics for oxidation of NO	168
C Tables	170
<b>References</b>	<b>173</b>
<b>Acknowledgments</b>	<b>187</b>
<b>Curriculum vitae</b>	<b>189</b>
<b>Publications</b>	<b>190</b>