

# **Direkte thermoelektrische Gassensoren**

Von der Fakultät für Angewandte Naturwissenschaften

der Universität Bayreuth

zur Erlangung der Würde eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

**Dipl.-Ing. Frank Rettig**

aus

Pfullendorf

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer

Tag der mündlichen Prüfung: 28.7.2008

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien

Universität Bayreuth

2008



Bayreuther Beiträge zur Sensorik und Messtechnik

Band 3

**Frank Rettig**

**Direkte thermoelektrische Gassensoren**

Shaker Verlag  
Aachen 2008

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Bayreuth, Univ., Diss., 2008

Copyright Shaker Verlag 2008

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8322-7631-7

ISSN 1862-9466

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

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

Für Jana und Hannes

*Sometimes I think the surest sign  
that intelligent life exists elsewhere in the universe is  
that none of it has tried to contact us.*

Calvin & Hobbes



## **Vorwort der Herausgeber**

Zur preiswerten Detektion von Schadgasen werden häufig resistive halbleitende Metalloxid-Gassensoren, die in planaren Schichttechniken hergestellt werden, eingesetzt. Zwar ist der ohmsche Widerstand solcher Sensoren einfach zu messen, aber die dem Effekt zu Grunde liegende Materialgröße „gaskonzentrationsabhängige elektrische Leitfähigkeit“ ist oftmals über längere Zeit nicht konstant und leicht für Vergiftungen anfällig. Alternativ zum resistiven Prinzip kann auch die von der Gaskonzentration abhängige Thermokraft einer dünnen Metalloxidschicht vermessen werden. Nach diesem Prinzip arbeitende Gassensoren werden in dieser Arbeit als „direkte thermoelektrische Gassensoren“ bezeichnet. Da es sich hierbei um eine potentiometrische Messgröße handelt, sollten sich Geometrieinflüsse sowie Effekte mechanischen Alterns, wie z.B. Rissbildung oder Abrasion, nur gering oder gar nicht auf das Sensorsignal auswirken.

Hier setzt der vorliegende Beitrag an. Zunächst werden kurz die verschiedenen Mechanismen herkömmlicher Gassensoren skizziert und ihre Vor- und Nachteile aufgezeigt. Die potentiellen Vorteile direkter thermoelektrischer Gassensoren werden daraus deutlich.

Im Fortgang der Arbeit werden Ideen zum Sensoraufbau vorgestellt, anhand von modellgestützten Berechnungen überprüft und beispielhaft in geeignete Sensoren in Mehrlagendickschichttechnik umgesetzt.

Die Sensormaterialauswahl basiert auf einem defektchemisch-halbleiterphysikalischen Modell, das einen weiteren Schwerpunkt dieser Arbeit darstellt.

Mit dem Aufbau und Betrieb von Sensoren, die zur Messung von Kohlenwasserstoffen oder zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts geeignet sind, wird gezeigt, dass direkte thermoelektrische Gassensoren tatsächlich die in sie gesteckten Erwartungen erfüllen können.

Bayreuth im September 2008

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



## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden direkte thermoelektrische Gassensoren untersucht. Dieses selten angewandte Messprinzip bietet den bisher nicht beachteten Vorteil, dass die Messgröße Thermokraft – im Gegensatz zur Messgröße Widerstand bei resistiven Sensoren – nicht von der Geometrie der gassensitiven Schicht abhängt. Damit kombiniert dieses Verfahren den Vorteil potentiometrischer Sensoren hinsichtlich Alterungsstabilität mit dem Vorteil der Referenzatmosphärenfreiheit, den resistive Gassensoren aufweisen.

Die Arbeit gliedert sich in drei Abschnitte, erstens der mit Hilfe von mathematischen Modellen und verschiedenen Versuchen durchgeführten Entwicklung geeigneter Transducer, zweitens der modellbasierten und experimentellen Untersuchung geeigneter Materialien und drittens der Darstellung verschiedener Sensorbauteile, die die Konzentration von Kohlenwasserstoffen oder Sauerstoff in unbekanntem Atmosphären messen können.

Die direkten thermoelektrischen Gassensoren wurden komplett in Dickschichttechnik aufgebaut. Der Begriff „direkt“ wird hier neu eingeführt. Er kennzeichnet das untersuchte Messprinzip, da sich hierbei die Thermokraft (der Seebeck-Koeffizient) eines Materials direkt mit der Konzentration eines Analyten in der Umgebungsatmosphäre ändert. Mit Hilfe eines eingepprägten Temperaturgradienten lässt sich die Thermokraft aus der Temperaturdifferenz und der elektrischen Potentialdifferenz an zwei Punkten bestimmen. Im Gegensatz dazu wird bei indirekten thermoelektrischen Gassensoren die Temperaturdifferenz über einem von der Konzentration des Analyten unabhängigen Thermoelement gemessen, wobei die Temperaturdifferenz durch die Verbrennungsenthalpie eines reduzierenden Gases an der katalytisch aktiven Oberfläche erzeugt wird. Um die Messgenauigkeit direkter thermoelektrischer Gassensoren zu erhöhen, wurde die zur Messung der Thermokraft notwendige Temperaturdifferenz nicht statisch sondern periodisch mit einem Modulationsheizer aufgebracht.

Ziel der Transducerentwicklung war es, direkte thermoelektrische Gassensoren so aufzubauen, dass sie bezüglich Genauigkeit, Reproduzierbarkeit und Schnelligkeit mit resistiven Sensoren vergleichbar sind. Das Einbringen einer Äquipotentialschicht, welche die Thermospannung der gassensitiven Schicht von der Modulationsspannung entkoppelt, stellte sich als hervorragende Verbesserung des Transducers heraus. Mit Hilfe grundlegender elektrotechnischer Abschätzungen bezüglich Innenwiderstand, Thermospannung und Messgenau-

igkeit konnten die gassensitive Schicht und die dazugehörigen Thermolemente sinnvoll dimensioniert werden. Ein weiterer wichtiger Punkt bei der Transducerentwicklung war es zu zeigen, dass die Modulationsgeschwindigkeit direkter thermoelektrischer Gassensoren signifikant erhöht werden kann, falls der Modulationsheizer sehr nahe an einem Thermolement der gassensitiven Schicht angeordnet wird. Als wichtige Größe zur Abschätzung stellte sich dabei die Eindringtiefe einer Temperaturwelle heraus.

Die Materialentwicklung beinhaltete zwei Aspekte. Beim ersten wurde untersucht, in wie fern sich homogene gassensitive Materialien für direkte thermoelektrische Gassensoren eignen. Am Beispiel des für einen resistiven Gassensor geeigneten Materials  $\text{SrTi}_{10,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$  konnte gezeigt werden, dass die in Form von Rissen auftretende Alterung die Messung der Thermokraft nicht beeinflusst. Der simultan gemessene Widerstand zeigte dagegen einen deutlichen Drift. Die Thermokraft ist für Gassensoren also die verlässlichere Messgröße.

Beim zweiten Aspekt wurden Materialien mit Raumladungszonen auf ihre Tauglichkeit als direkte thermoelektrische Gassensoren untersucht. Im ersten Schritt geschah dies durch ausführliche halbleiterphysikalische Simulationen unterschiedlicher Materialien. Dabei wurde nachgewiesen, dass bei Materialien mit Raumladungszonen die mikroskopische Unabhängigkeit der Messgröße Thermokraft von der Geometrie der gassensitiven Körner nicht mehr gegeben ist. Änderungen der Morphologie führen unweigerlich zur Änderung der Thermokraft. Dafür aber zeigte sich aus Sicht einer möglichen Anwendung, dass  $n$ -leitende und intrinsische Materialien für direkte thermoelektrische Gassensoren besonders gut geeignet sind. Vor allem intrinsisch leitfähige gassensitive Materialien sollten eine sehr große Variation der Thermokraft bei Gasbeaufschlagung zeigen. Im Rahmen von ersten Untersuchungen an intrinsisch leitfähigem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  konnte wie vorhergesagt eine große Empfindlichkeit auf Sauerstoff nachgewiesen werden.

Im letzten Kapitel der Arbeit wird gezeigt, dass es möglich ist funktionstüchtige direkte thermoelektrische Gassensoren herzustellen, die bezüglich Genauigkeit, Reproduzierbarkeit und Schnelligkeit mit konventionellen resistiven Sensoren vergleichbar sind. An direkten thermoelektrischen Gassensoren mit  $\text{SnO}_2$  als gassensitiver Schicht konnte nachgewiesen werden, dass makroskopische Änderungen der gassensitiven Schicht im Gegensatz zu mikroskopischen Änderungen keine Beeinflussung der Thermokraft hervorrufen. Bei entsprechendem Design sind messtechnisch bedingte Ansprechzeiten von etwa 6 s möglich. Dies wurde mit drei verschiedenen gassensitiven Materialien ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SrTi}_{10,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) demonstriert. Es wird aufgezeigt, wie diese messtechnisch bedingte Ansprechzeit weiter verringert werden kann.

## Summary

In the scope of the present thesis, direct thermoelectric gas sensors were investigated. This seldom-used measurement principle has the advantage that the measurand thermopower (also known as Seebeck-coefficient) is – in contrast to the measurand resistance for conductometric gas sensors – not dependent on the geometry of the gas sensitive layer. Therefore, direct thermoelectric gas sensors combine the advantage of long-term stability of potentiometric gas sensors with the needlessness of a reference atmosphere from conductometric gas sensors.

The work is divided into three parts: the development of transducers by mathematical models and experiments, the model based and experimental investigation of materials for direct thermoelectric gas sensors and the manufacturing of complete sensors to measure hydrocarbons and oxygen in variable atmospheres.

The direct thermoelectric gas sensors were manufactured in thick-film technology. „Direct“ is introduced for thermoelectric gas sensors for the first time. It classifies the measurement principle, since the thermopower (the Seebeck-coefficient) of gas sensitive materials changes directly with the concentration of the analyte in the ambient atmosphere. The generated temperature difference and the thermovoltage of the gas sensitive film is measurable at two points. In contrast, indirect thermoelectric gas sensors use a thermocouple with a Seebeck coefficient that does not depend on the analyte concentration of the ambient atmosphere. Then, the measured temperature difference is generated by the combustion enthalpy of reducing gases at the catalytically active part of the thermocouple. In the present thesis, the temperature difference was not applied statically but alternated by a modulation heater to improve the measurement accuracy of direct thermoelectric gas sensors.

The challenge of the transducer development was to provide direct thermoelectric gas sensors that are comparable to resistive gas sensors with respect to accuracy, reproducibility and response time. An equipotential layer, which shields the thermovoltage of the gas sensitive layer from the modulation voltage, was an essential and required improvement of the transducer. By the use of electrical estimations regarding internal resistance, thermovoltage and measuring accuracy, it was possible to design the gas sensitive layer and corresponding thermocouples. An important issue was to show, that it is possible to

increase the modulation frequency significantly if one thermocouple is placed very close to the modulation heater. The penetration depth of the corresponding temperature wave turned out to be an important factor for the estimation of the modulation frequency.

The material development included two main aspects. First, the applicability of homogeneous gas sensitive materials for direct thermoelectric gas sensors was examined. With  $\text{SrTi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  as a material example it was shown that aging by cracks is negligible if the thermopower is measured. A simultaneous measurement of the resistance, however, demonstrated a considerable drift. Therefore, the measurement of the thermopower is the more reliable measurand for gas sensors.

Second, materials with space charge regions were analyzed for their applicability for direct thermoelectric gas sensors. As a first step, simulations of semiconducting materials were performed. It turned out that the independency of the measurand thermopower from the geometry of the gas sensitive grains is not given. Variations in the morphology directly yield to variations of the thermopower. By these simulations it was shown, that *n*-type and intrinsic semiconducting materials exhibit a large variation of the thermopower when exposed to gaseous components. Initial experiments with  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  as an intrinsic gas sensitive material confirm the high sensitivity to oxygen as expected from the calculation.

It is shown in the last chapter of the thesis that it is possible to manufacture direct thermoelectric gas sensors, which are comparable to resistive gas sensors in terms of accuracy, reproducibility and response time. With a gas sensitive layer of  $\text{SnO}_2$ , it was possible to demonstrate that macroscopic changes of the gas sensitive layer do not affect the thermopower, in contrast to microscopic changes, which do influence the thermopower. With three different gas sensitive materials ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SrTi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) the response times as a result of the measurement technique decreased to about 6 s. A further improvement of this response time seems possible.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b>	<b>i</b>
<b>Summary</b>	<b>iii</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Theorie der Thermokraft für Elektronen- und Löcherleiter</b>	<b>4</b>
2.1. Thermodiffusion . . . . .	4
2.2. Definitionen für einen Halbleiter . . . . .	5
2.3. Halbleiterphysikalischer Ansatz zur Erklärung der Thermospannung . . . . .	6
2.4. Irreversible Thermodynamik zur Erklärung der Thermospannung . . . . .	13
2.4.1. Allgemeine Berechnung der Thermokraft . . . . .	13
2.4.2. Thermokraft von Polaronenleitern (kleine Polaronen) . . . . .	17
2.4.3. Vergleich der Thermokraft von Breitbandhalbleiter und Polaronenleiter . . . . .	19
2.5. Thermokraft bei Anwesenheit von Elektronen und Löchern . . . . .	20
2.6. Zusammenfassung zur Theorie der Thermokraft . . . . .	22
<b>3. Thermoelektrische Gassensoren: Prinzipien und Ideen</b>	<b>24</b>
3.1. Messprinzipien von thermoelektrischen Gassensoren . . . . .	24
3.2. Indirekte thermoelektrische Gassensoren . . . . .	25
3.3. Direkte thermoelektrische Gassensoren . . . . .	26
3.3.1. Erwartete Vor- und Nachteile von direkten thermoelektrischen Gassensoren . . . . .	28
3.3.2. Ideen für die Entwicklung von direkten thermoelektrischen Gassensoren . . . . .	29
<b>4. Experimentelles und Modellierung</b>	<b>33</b>
4.1. Sensorherstellung . . . . .	33
4.2. Gasmischanlage . . . . .	35
4.3. Messablauf, Messgeräte und Auswertung . . . . .	36
4.4. Allgemeine Fehlerbetrachtung . . . . .	39
4.5. Allgemeines zur Modellierung . . . . .	40

<b>5. Transducerentwicklung</b>	<b>41</b>
5.1. Wichtige Parameter bei der Transducerentwicklung	41
5.1.1. Innenwiderstände, Thermospannung, Genauigkeit	41
5.2. Äquipotentialschicht	45
5.2.1. Messergebnisse ohne Äquipotentialschicht	45
5.2.2. Äquipotentialschicht, Analyse und Messungen	47
5.3. Modulationsgeschwindigkeit	51
5.3.1. Grundüberlegung zur Erhöhung der Modulationsgeschwindigkeit	52
5.3.2. Modellierung der Modulationsgeschwindigkeit	53
5.3.3. Messungen und Ergebnisse	64
5.4. Zusammenfassung der Transducerentwicklung	70
<b>6. Materialien für thermoelektrische Gassensoren</b>	<b>74</b>
6.1. Generelle Parameter für die Materialauswahl	74
6.2. Homogene Materialien am Beispiel des $\text{SrTi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$	75
6.2.1. Allgemeine Beschreibung der Materials	75
6.2.2. Herstellung und Vermessung der $\text{SrTi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$ -Sinterkörper	76
6.2.3. Ergebnisse für die $\text{SrTi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$ -Sinterkörper	77
6.3. Materialien mit Raumladungszonen	85
6.3.1. Modellierung von Halbleitern mit Raumladungszonen	87
6.3.2. Messungen an $\text{Fe}_2\text{O}_3$	111
6.3.3. Vergleich von Modellierung und Messung	118
6.4. Zusammenfassung zur Materialauswahl	118
<b>7. Beispiele für komplette direkte thermoelektrische Gassensoren</b>	<b>120</b>
7.1. Kohlenwasserstoffsensoren auf $\text{SnO}_2$ -Basis	120
7.2. Sauerstoffsensoren auf Basis von $\text{SrTi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$	131
7.3. Sauerstoffsensoren auf Basis von $\text{Fe}_2\text{O}_3$	134
<b>8. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>139</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>143</b>
A.1. Herleitungen	143
A.1.1. Integration der Elektronenflüsse zur Berechnung der Thermokraft	143
A.1.2. Berechnung der Thermokraft von Polaronenleitern	147
A.1.3. Addition der partiellen Thermokräfte und Leitfähigkeiten für Materialien mit Raumladungszonen	152
A.2. Kontaktspannungen und Thermokraft	153
A.3. Herstellung der Pulver und Pasten	155

---

A.4. Symbolverzeichnis . . . . .	157
A.5. Abkürzungsverzeichnis . . . . .	165
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>166</b>
<b>Publikationen</b>	<b>177</b>
<b>Danksagung</b>	<b>182</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>184</b>