Bayreuther Beiträge zur Sensorik und Messtechnik

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

Murat Bektas

$BaFe_{(1-x)-0.01}Al_{0.01}Ta_xO_{3-\delta}$: A material for temperature independent resistive and thermoelectric oxygen sensors

Band 31

UNIVERSITÄT BAYREUTH

$BaFe_{(1-x)-0.01}Al_{0.01}Ta_xO_{3-\delta}$: A material for temperature independent resistive and thermoelectric oxygen sensors

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften

der Universität Bayreuth

zur Erlangung der Würde eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Murat Bektas, M.Sc.

aus

Kaman/Türkei

Erstgutachter:	**Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos**
Zweitgutachter:	**Prof. Dr. Holger Fritze**
Tag der mündlichen Prüfung:	**08.05.2020**

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien

Universität Bayreuth

2020

Bayreuther Beiträge zur Sensorik und Messtechnik

Band 31

Murat Bektas

$BaFe_{(1-x)-0.01}Al_{0.01}Ta_xO_{3-\delta}$: A material for temperature independent resistive and thermoelectric oxygen sensors

Shaker Verlag
Düren 2020

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., 2020

Copyright Shaker Verlag 2020
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 978-3-8440-7459-8
ISSN 1862-9466

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren
Phone: 0049/2421/99011-0 • Telefax: 0049/2421/99011-9
Internet: www.shaker.de • e-mail: info@shaker.de

Vorwort der Herausgeber

Um Verbrennungsprozesse zu regeln, werden Sauerstoffsensoren benötigt. Als Alternative zur bekannten Lambda-Sonde bietet sich das resistive Prinzip an, bei dem sich die Leitfähigkeit eines Sensormaterials mit dem Sauerstoffgehalt ändert. Man hat schon früh versucht, die Vorteile planarer resistiver Sauerstoffsensoren auszunutzen, ist aber bislang vor allem an der Temperaturabhängigkeit des Sensorsignals in Kombination mit einer Instabilität gegenüber Sensorgiften und einer geringen Empfindlichkeit gescheitert. Zwar wurde bereits ausführlich das p-leitende System $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-y}$ (STF), das im interessierenden Sauerstoffkonzentrationsbereich eine von der Temperatur unabhängige Kennlinie aufweist, untersucht und auch von der Defektchemie her verstanden. Nachteilig bei STF sind allerdings die geringe Empfindlichkeit und die geringe Stabilität im Abgas.

Kaum bekannt ist hingegen das Material $BaFe_{1-x}Ta_xO_{3-y}$ (BFTx). Allererste Voruntersuchungen bestätigten eine nahezu temperaturunabhängige Leitfähigkeit bei einer gleichzeitig um 25% höheren Empfindlichkeit gegenüber STF.

Alternativ zum resistiven Prinzip kann auch der von der Gaskonzentration abhängige Seebeck-Koeffizient einer Metalloxidschicht bestimmt werden. Solche Sensoren werden als „direkte thermoelektrische Gassensoren" bezeichnet. Da es sich hierbei um eine potentiometrische Messgröße handelt, wirken sich Geometrieeinflüsse sowie Alterungseffekte nur gering oder gar nicht auf das Sensorsignal aus. Direkte thermoelektrische Gassensoren wurden bereits in Band 3 dieser Reihe untersucht.

Hier setzt die vorliegende Arbeit an. Sie verfolgte zwei übergeordnete Ziele. Einerseits wurde grundlegend mehr über das Material BFATx (das ist BFT mit einem molaren Tantalgehalt zwischen 10 und 50 % und einem 1%igen Aluminiumgehalt) in Erfahrung gebracht. Dies beinhaltete das Ermitteln defektchemischer Konstanten und elektronischer Transportparameter. In einem anwendungsorientierten Teil wurde ein kombinierter temperaturunabhängiger resistiver-thermoelektrischer Sauerstoffsensor hergestellt und hinsichtlich seiner Eigenschaften charakterisiert. Die prinzipielle Abgastauglichkeit wurde anhand von Versuchen im Motorprüfstand gezeigt.

Bayreuth im Mai 2020

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

Zusammenfassung

Um die Umweltbelastung zu minimieren und die Luftqualität zu erhöhen, müssen der Verbrennungsprozesse, z.B. in Verbrennungsmotoren oder Gasbrennern, geregelt werden. Da ein Zusammenhang zwischen dem Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck im Abgas oder Rauchgas und dem Luft-Brennstoff-Verhältnis besteht, können die Verbrennungsprozesse durch Messung der Sauerstoffkonzentration überwacht werden. Potentiometrische Festkörperelektrolytsonden, auch Lambda-Sonden genannt, weisen eine sehr gute Stabilität in der aggressiven Abgasumgebung auf, sie benötigen aber eine stabile Referenzatmosphäre. Auf der anderen Seite sind amperometrische Sauerstoffsensoren, die kein Referenzgas benötigen, aufgrund ihres relativ komplexen Aufbaus nicht kostengünstig. Daher können resistive Sensoren mit ihrem relativ kostengünstigen Design eine Alternative zu den potentiometrischen und amperometrischen Sauerstoffsensoren bei hohen Temperaturen und in rauer Umgebung sein.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Perowskit $BaFe_{(1-x)-0,01}Al_{0,01}Ta_xO_{3-\delta}$ (BFAT*x*, $x = 0,1 – 0,5$) als temperaturunabhängiger resistiver Sauerstoffsensor im Temperaturbereich zwischen 600 °C und 950 °C und im Sauerstoffpartialdruckbereich (pO_2) zwischen ca. 10^{-24} bar und 1 bar untersucht. Die Arbeit umfasst folgende Aspekte: Aufbereitung und Charakterisierung von Bulk- und Dickschichtsensoren mit unterschiedlichem Tantal-Gehalt, Untersuchung von zwei verschiedenen Typen von resistiven Sensoren geeigneter Zusammensetzung und Erarbeiten eines Defektmodells für das Sensormaterials.

Die Untersuchungen konzentrieren sich auf die Charakterisierung von Sensormaterialien, die mittels Festkörperreaktion hergestellt wurden, und auf daraus mittels dem neuartigen Verfahren der aerosolbasierten Kaltabscheidung hergestellten Dickschichtsensoren. Der erste Teil der Arbeit hat die Bestimmung der elektrischen und chemischen Eigenschaften von Bulk-Materialien und Dickschichtsensoren in Abhängigkeit von Tantal-Gehalt, Temperatur und pO_2 zum Inhalt. Um die Konzentration von Ladungsträgern und deren Beweglichkeit zu bestimmen, wurden gleichzeitig die elektrische Leitfähigkeit und der Seebeck-Koeffizient der Materialien gemessen. Die elektrische Leitfähigkeit sowie die Sauerstoffempfindlichkeit der Sensoren nehmen mit steigendem Tantal-Gehalt ab. Das Sensormaterial BFAT*x* ($x = 0,1 – 0,45$) zeigt in Abhängigkeit von Temperatur und pO_2 einen

Übergang von n- zur p-Leitung. BFAT50 ist jedoch nur n-leitend und seine elektrische Leitfähigkeit ist nicht pO_2-abhängig.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde ein geeignetes Sensormaterial für die Anwendung als temperaturunabhängiger resistiver Sauerstoffsensor mittels aerosolbasierter Kaltabscheidung direkt aus dem Ausgangspulver bei Raumtemperatur auf das Aluminiumoxid-Substrat aufgebracht. Die Sensorfunktionalität wurde im Temperaturbereich zwischen 600 °C und 800 °C und pO_2 zwischen 10^{-3} bar und 1 bar getestet. Das Sensormaterial mit einer Stöchiometrie von $BaFe_{0.74}Al_{0.01}Ta_{0.25}O_{3-\delta}$ (BFAT25) zeigt ein nahezu temperaturunabhängiges Sensorverhalten auf Sauerstoff im untersuchten Temperatur- und Sauerstoffpartialdruckbereich. Der Sensor reagiert schnell und reproduzierbar auf pO_2-Veränderungen mit einer Sauerstoffempfindlichkeit von $m = 0{,}25$ (wobei m die Steigung in der $\log\sigma$ vs. $\log pO_2$-Darstellung gemäß dem Verhalten von $\sigma \propto pO_2^m$ ausdrückt). Während man bei hohen Temperaturen keine Querempfindlichkeit zu anderen typischen Abgaskomponenten auffindet, zeigt sich bei 400 °C eine selektive Reaktion auf Stickstoffmonoxid. Trotz der schnellen Verschlechterung der Sensoreigenschaften in Gegenwart von 10 ppm Schwefeldioxid zwischen 400 °C und 600 °C, wurde im technisch interessanten Temperaturbereich ($T \geq 700$ °C) keine wesentliche Vergiftung durch SO_2 beobachtet. BFAT25-Sauerstoffsensoren wurden auch im Real-Abgas eines Dieselmotors getestet. Erste Ergebnisse zeigen, dass das Sensormaterial geeignet ist, in einem sauerstoffreichen Abgas als Sauerstoffsensor ohne Querempfindlichkeit zu anderen Abgaskomponenten oder zur Temperatur eingesetzt zu werden. Dabei stellt sich ein zuverlässiges, schnelles und reproduzierbares Sensorsignal ein.

Da Abrieb, Risse oder das Sintern von Partikeln den Widerstand des Sensors beeinflussen und die Langzeitstabilität reduzieren können, was für den industriellen Einsatz von resistiven Gassensoren von zentraler Bedeutung ist, wurde die Eignung von BFAT als direkter resistiver-thermoelektrischer Sauerstoffsensor untersucht. Es wurde festgestellt, dass der Seebeck-Koeffizient des Sensormaterials, der ein von der Materialgeometrie unabhängiges Maß für die Ladungsträgerdichte ist, stark vom Sauerstoffpartialdruck abhängt, und nahezu temperaturunabhängig ist. Da das Material je nach Sauerstoffpartialdruck und Temperatur einen Übergang von der n- zur p-Leitung erfährt, ändert sich das Vorzeichen des Seebeck-Koeffizienten dort, wo die Atmosphäre von reduzierend zu oxidierend (oder umgekehrt) wechselt. Dies ist ein großer Vorteil, denn wenn man beide Sensorsignale, die elektrische Leitfähigkeit und den Seebeck-Koeffizienten kombiniert, kann man eine eindeutige Antwort mit einer hohen Empfindlichkeit um $\lambda = 1$ (λ: Luftzahl) erreichen, wo moderne Benzinmotoren betrieben werden.

Aus den experimentellen Daten der Seebeck-Koeffizienten- und der elektrischen Leitfähigkeitsmessungen wurden defektchemische Parameter von BFAT10 als Modellstöchiometrie abgeleitet. Im untersuchten Temperatur- und pO_2-Bereich sind Sauerstoffleerstellen, Elektronen und Löcher die überwiegenden Punktdefekte. Aufgrund der hohen Ladungsträgerkonzentration und der sehr geringen Ladungsträgerbeweglichkeit wird für das Sensormaterial ein Hopping-Transportmechanismus angenommen. Die modellierte elektrischen Leitfähigkeitskurven aus dem Defektmodell in Abhängigkeit von pO_2 und Temperatur stimmen gut mit den experimentellen Ergebnissen überein.

Summary

To minimize the environmental pollution and to increase air quality, combustion processes, e.g., in internal combustion engines or gas burners, have to be controlled. Since there is a relationship between the equilibrium oxygen partial pressure in the exhaust or flue gas and the air-fuel ratio, the combustion processes can be monitored by measuring the oxygen concentration. Despite potentiometric solid-state electrolyte oxygen sensors (also known as lambda-probes) show a very good stability in the harsh automotive exhaust environment, they need a stable reference atmosphere. On the other hand, amperometric oxygen sensors, which do not need an air reference, are not cost-effective due to their relatively complex design. Therefore, resistive-type sensors with their relatively inexpensive design can be alternatives to the potentiometric and amperometric oxygen sensors at high temperatures and in harsh environments.

In the scope of the present thesis, perovskite $BaFe_{(1-x)-0.01}Al_{0.01}Ta_xO_{3-\delta}$ (BFAT*x*, $x = 0.1 – 0.5$) was investigated as a temperature independent resistive oxygen sensor in the temperature range between 600 °C and 950 °C and in the oxygen partial pressure (pO_2) range between approximately 10^{-24} and 1 bar. The study includes the following aspects: preparation and characterization of bulk and thick-film sensors with different tantalum content, investigation of two different types of resistive sensors of suitable composition and defining the defect model of the sensor material.

The work focused on the characterization of the sensor materials that were prepared via solid-state reaction and classical sintering. Aerosol deposited thick-film sensors were prepared from these powders. The first part of the work is aimed at determining the electrical and the defect chemical properties of the bulk and thick film sensors as a function of tantalum content, temperature, and pO_2. In order to determine the concentration of charge carriers and their corresponding mobilities, the electrical conductivity and the Seebeck-coefficient of the materials were simultaneously measured. The electrical conductivity, as well as the oxygen sensitivity of sensors, decreases with increasing tantalum content. The sensor material BFAT*x* ($x = 0.1 – 0.45$) shows an n-to-p-type transition depending on the temperature and pO_2. However, BFAT50 shows only n-type conductivity and its electrical conductivity is not pO_2 dependent.

In the second part of the study, an appropriate sensor material for temperature independent resistive sensor applications was deposited on the alumina substrate by aerosol deposition method directly from initial powder at room temperature. The sensor functionality was tested in the temperature range between 600 °C and 800 °C, and pO_2 range between 10^{-3} bar and 1 bar. The sensor material with a stoichiometry $BaFe_{0.74}Al_{0.01}Ta_{0.25}O_{3-\delta}$ (BFAT25) shows almost temperature independent oxygen sensor behavior in the investigated temperature and oxygen partial pressure range. Additionally, the sensors show a fast and reproducible response to the changing of pO_2 with an oxygen sensitivity of $m = 0.25$ (with m being the slope in the $\log\sigma$ vs. $\log pO_2$ representation according to the behavior of $\sigma \alpha pO_2^m$). While it shows no cross-sensitivity to other typical exhaust gas species at high temperatures, it responds selectively to nitrogen monoxide (NO) at 400 °C. Despite the sensor properties deteriorate fast in the presence of 10 ppm sulfur dioxide between 400 °C and 600 °C due to the sulfur poisoning of the sensor material, no important change was observed in the temperature range of technical interest ($T \geq$ 700 °C). BFAT25 oxygen sensors were also tested in a real exhaust gas of a diesel motor. First results show that the sensor material can be a good candidate for application in oxygen-rich exhausts as an oxygen sensor without any cross-sensitivity to the other exhaust gas components and temperature with a reliable, fast and reproducible sensor signal.

Since abrasion, cracks or particle sintering may affect the sensor resistance and may reduce the long-term stability, which is a key issue for industrial application of resistive gas sensors, the suitability of BFAT as a direct resistive-thermoelectric oxygen sensor was investigated. It was found that the Seebeck-coefficient of the sensor material, which is a measure of charge carrier density being independent of the material geometry, is strongly dependent on the oxygen partial pressure, and is almost temperature independent. Since the material shows an n-to-p-type transition depending on the oxygen partial pressure and temperature, the sign of the Seebeck-coefficient changes when the atmosphere changes from reducing to oxidizing (or vice versa). If one combines both responses, the electrical conductivity, and the Seebeck-coefficient one may derive an unambiguous response with a high sensitivity around $\lambda = 1$ (λ: normalized air-fuel ratio) where modern gasoline engines are operated.

Defect chemical parameters of BFAT10 as a model stoichiometry were derived using the experimental data from the Seebeck-coefficient and electrical conductivity measurements. In the investigated temperature and pO_2 range, the major defects in the material are oxygen vacancies, electrons, and holes. Due to the high charge carrier concentration and the very low charge carrier mobility, a hopping-type conduction mechanism is assumed for the sensor material. The calculated electrical conductivity curves of the BFAT material

obtained from the defect model as a function of pO_2 and temperature are well in agreement with the experimental results.

Table of Contents

Zusammenfassung **i**

Summary **v**

Table of Contents **ix**

1 Introduction **1**

2 Theoretical Background **5**

2.1 Resistive high temperature oxygen sensors 5

2.2 Direct Thermoelectric Gas Sensors (DTEGS) 10

2.3 Properties of the sensor material BFT 12

2.4 Defect chemistry and sensing mechanism of high temperature resistive oxygen sensors 13

2.5 Thick-film production technology 16

3 Experimental **21**

3.1 Bulk and thick film preparation 21

3.1.1 Powder preparation 21

3.1.2 Bulk sample preparation 25

3.1.3 Thick-film preparation 28

3.2 Electrical characterization of bulk and thick-film samples 29

3.2.1 Test setup 29

3.2.2 Adjusting and controlling of oxygen partial pressures 30

3.2.3 Reproducibility of measurements 31

3.2.4 Measurement process 32

3.2.5 Determination of electrical conductivity and Seebeck-coefficient 32

3.3 General Error Consideration 35

4 Electrical conductivitiy and Seebeck-coefficient of BFAT **37**

4.1 Bulk Samples 37

4.2 Aerosol deposited (AD) films 45

4.3 Comparison of BFAT10 bulk and AD film 51

5 Sensor applications of BFAT **55**

5.1 Temperature independent resistive oxygen sensor 55

5.1.1 Sensor preparation 55
5.1.2 Oxygen sensitivity and temperature dependence of the sensors 57
5.1.3 Stability of sensors in a large pO_2 range 61
5.1.4 Cross-sensitivity of sensor resistivity at elevated and low temperatures 63
5.1.5 NO sensing at low temperatures 66
5.1.6 BFAT oxygen sensor for a real exhaust application 67
5.2 Combined thermoelectric-resistive oxygen sensor 75
5.3 Sulfur dioxide tolerance of sensor material 81
5.4 Summary of the sensor application findings 83
6 Defect chemistry of BFAT10 oxygen sensor material 85
6.1 n-type region ($pO_2 < 10^{-12}$ bar) 85
6.1.1 Reduction enthalpy 86
6.1.2 Electron mobility and electron hopping energy 87
6.1.3 Activation energy in reducing atmosphere 89
6.2 p-type region ($pO_2 > 10^{-4}$ bar) 89
6.2.1 Activation energy in oxidizing atmosphere 90
6.2.2 Oxidation enthalpy 91
6.2.3 Hole mobility and hopping energy 92
6.3 Transition region (10^{-12} bar < $pO_2 < 10^{-4}$ bar) 93
6.3.1 Band gap energy 94
6.3.2 Oxygen vacancy mobility and vacancy hopping energy 95
6.3.3 Oxygen vacancy diffusion constants 96
6.4 On the defect model of bulk and AD-films of BFAT10 97
7 Conclusion and outlook 105
Annex 107
A General 107
References 113
Publications 123
Acknowledgments 125