

СЕНЗОРНИ ЕЛЕМЕНТИ ЗА ВЛАЖНОСТ НА ОСНОВАТА НА Ti-Si-O ПОВЪРХНОСТНИ СЛОЕВЕ, ЛЕГИРАНИ С Ce, Zn И V

Недю Недев¹, Звездица Ненова¹, Стефан Кожухаров², Тошко Ненов¹

¹Технически университет – Габрово

²Химикотехнологичен и металургичен университет - София

HUMIDITY SENSOR ELEMENTS BASED ON Ce, Zn AND V-DOPED Ti-Si-O SURFACE LAYERS

Nedyu Nedev¹, Zvezditzza Nenova¹, Stephan Kozhukharov², Toshko Nenov¹

¹Technical University of Gabrovo

²University of Chemical Technology and Metallurgy - Sofia

Abstract

This paper presents humidity sensor elements based on Ce, Zn and V-doped Ti-Si-O surface layers prepared via a sol-gel method. The samples were sintered at temperatures of 400°C and 800°C. The electrical characteristics of the tested sensors for the range from 19% to 90% RH at frequencies from 20 Hz to 5 MHz and at 25°C were studied. At a frequency of 20 Hz, the change in the resistance R of the samples sintered at 400°C reaches about 3.5 orders of magnitude, and for the samples sintered at 800°C - about 3 orders of magnitude. A Nernst bridge based circuit was used as a measuring circuit for connecting the sensor elements. The circuit characteristics and their regression models for the samples sintered at both temperatures were obtained.

Keywords: humidity sensor elements; sol-gel method; Ti-Si-O surface layers; Ce, Zn, V dopants.

ВЪВЕДЕНИЕ

Влажността е параметър на околната среда, който се налага често да бъде следен и контролиран. Промяната ѝ оказва влияние при протичането на редица технологични процеси, при съхранението на продукти, от важно значение е в селското стопанство и др. Неизменна част от уредите и системите за измерване на влажност са сензорите, които непрекъснато се усъвършенстват и подобряват. Широко приложение намират тънкослойните сензори за влажност на основата на различни оксиди и използването на зол-гел метод за изготвянето им [1-2]. Към най-използваните оксиди са тези на Ti, Si, Zn и др. [3-8]. За подобряване на характеристиките на сензорите, към основните оксиди се добавят различни легиращи примеси [9-18].

В настоящата работа са представени сензорни елементи за влажност на основата на Ti-Si-O повърхностни слоеве, легирани с Ce, Zn и V и изготвени по зол-гел метод. Образците са синтровани при температури

съответно 400°C и 800°C. Изследвани са импедансните им характеристики в честотния диапазон от 20 Hz до 5 MHz. За включването им в измервателна верига е използвана схема на основата на мост на Нернст, като за характеристиките на схемата са получени регресионни модели.

ИЗГОТВЯНЕ НА СЕНЗОРНИТЕ ЕЛЕМЕНТИ

За изготвяне на основната Ti-Si-O система са използвани Titanium n-butoxide (TBOT) в качеството на източник на TiO₂ и Trimethylsiloxy-terminated polydimethylsiloxane (PDTs) като източник на SiO₂. Като източници на легиращите елементи Ce, Zn и V са използвани съответно безводен Ammonium cerium (IV) nitrate, разтворен в изо-бутанол, Zinc nitrate hexahydrate и Vanadium (III) 2,4- pentanedionate.

Нанасянето на повърхностния слой върху подложки от Al₂O₃ с предварително нанесени сребърно-паладиеви електроди се извършва с използването на dip-coating ме-

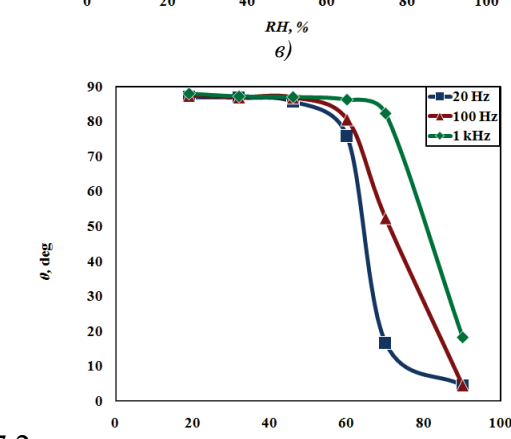
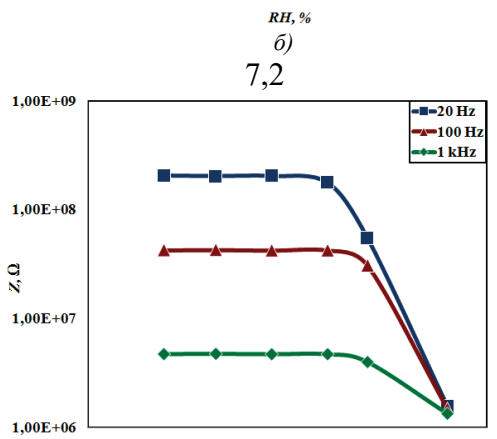
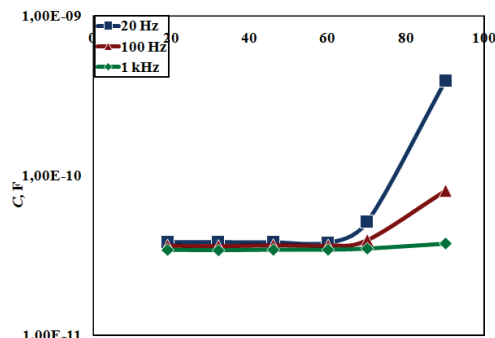
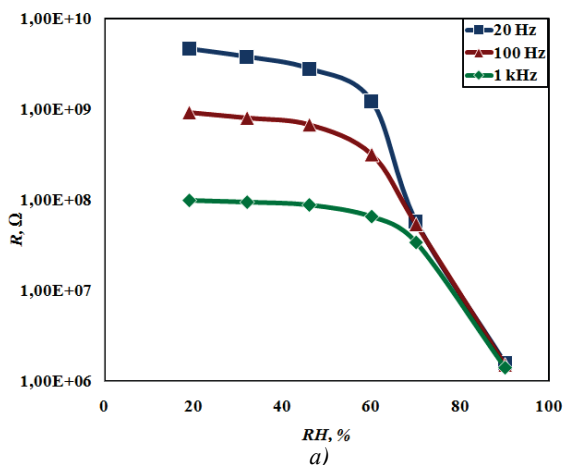
тод. Подложките са трикратно потапяни в получената зол-гел система с междинно сушене между потапянията. Последната стъпка при изготвянето е синтероване при температури 400°C и 800°C, съответно. В зависимост от температурата на синтероване образците са означени с TSCZV_400 и TSCZV_800.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ

Изследването на електрическите параметри – активно съпротивление R , капацитет C , импеданс Z и фазов ъгъл θ е извършено с Precision Impedance Analyzer 6505P на Wayne Kerr Electronics Ltd. в честотния диапазон от 20 Hz до 5 MHz при синусоидален сигнал с амплитуда 500 mV. Образците са поставяни в камерата на калибратор за влажност VAPORTRON H-100BL на BUCK RESEARCH INSTRUMENTS L.L.C., който осигурява задаване на контролирана влажност в диапазон от 15 до 95% с максимално отклонение до 1.5% относителна влажност.

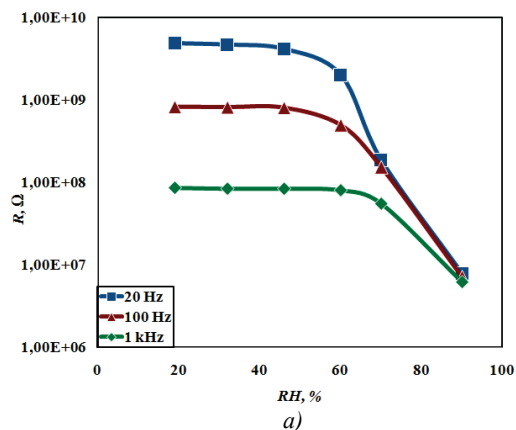
Характеристиките $R=f(RH)$, $C=f(RH)$, $Z=f(RH)$ и $\theta=f(RH)$ на електрическите параметри от относителната влажност RH на образците TSCZV_400 и TSCZV_800 при температура 25°C в диапазона 20 Hz – 1 kHz са представени на фиг. 1 и фиг. 2.

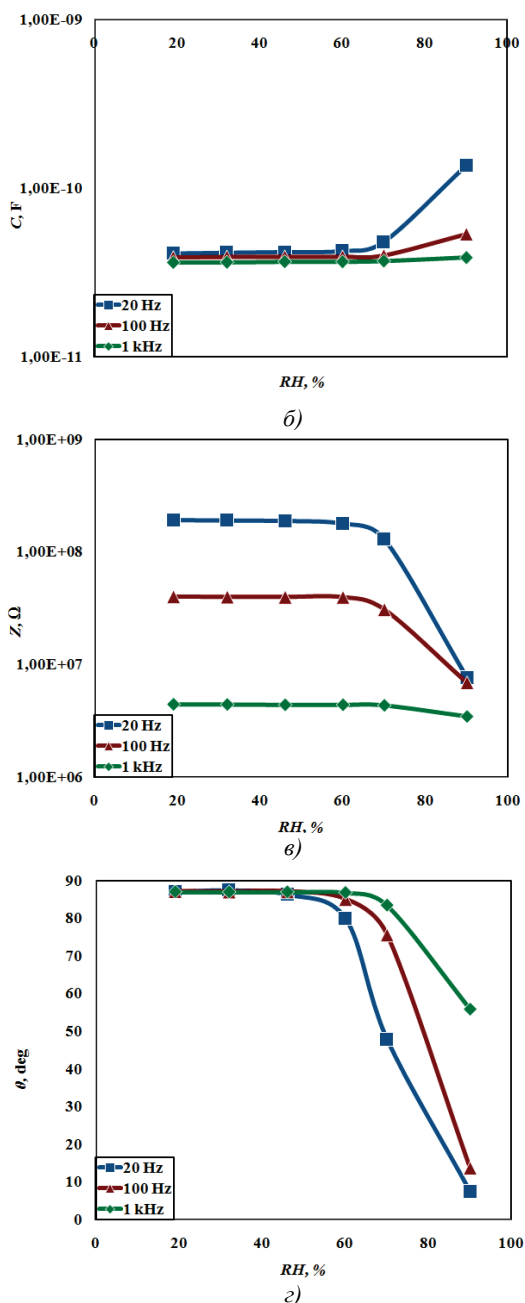
Увеличаването на честотата води до намаляване на активното съпротивление R и на импеданса Z на сензорните елементи, което подобрява възможностите за включването им в измервателни вериги. От друга страна това води до намаляване на тяхната чувствителност. С нарастването на честотата намалява и чувствителността спрямо капацитета C и фазовия ъгъл θ .



7,2

Фиг.1. Характеристики а) $R=f(RH)$, б) $C=f(RH)$, в) $Z=f(RH)$ и г) $\theta=f(RH)$ на образец TSCZV_400 в диапазона 20 Hz – 1 kHz при температура 25°C



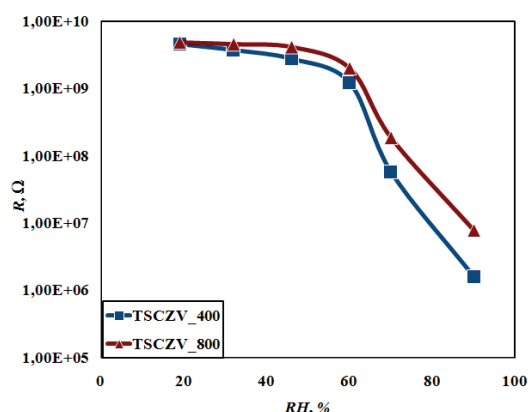


Фиг.2. Характеристики а) $R=f(RH)$, б) $C=f(RH)$, в) $Z=f(RH)$ и г) $\theta=f(RH)$ на образец TSCZV_800 в диапазона 20 Hz – 1 kHz при температура 25°C

При честоти над 1 kHz изменението на изследваните параметри на сензорите е незначително. Поради това за използването на сензорите за практически приложения и осигуряването на нужната чувствителност е необходимо честотата на възбудителния сигнал да се подбира под 1 kHz.

Най-голяма е промяната на активното съпротивление R на елементите при изменение на относителната влажност RH , поради което R може да се разглежда като най-

информативен параметър. На фиг.3 са представени зависимостите $R = f(RH)$ за двата сензора при честота 20 Hz и температура 25°C.

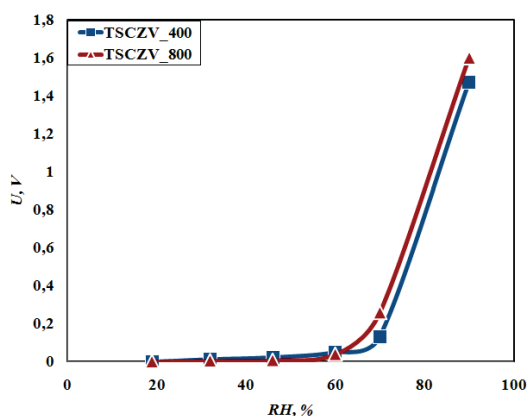


Фиг.3. Характеристики $R=f(RH)$ на образци TSCZV_400 и TSCZV_800 при честота 20 Hz и температура 25°C

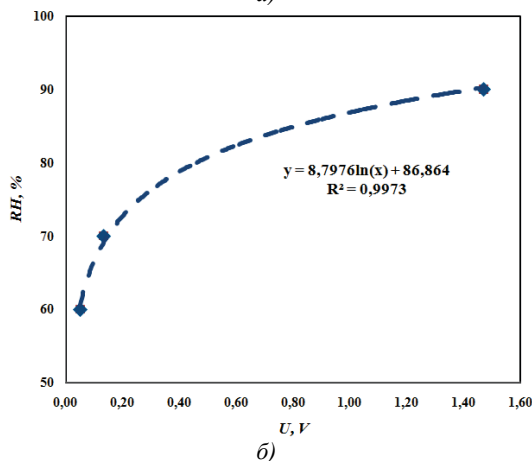
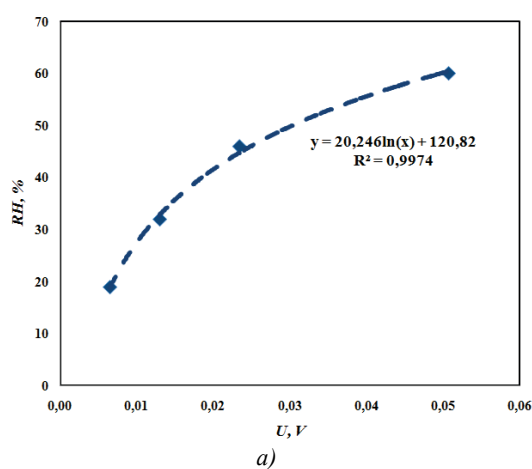
Изменението на активното съпротивление R на образец TSCZV_400 достига до около 3.5 порядъка, а на образец TSCZV_800 – до около 3 порядъка в диапазона 19% - 90% RH. Образецът, синтерован при 400°C, е по нискоомен в сравнение с този, синтерован при 800°C. Сензорният елемент TSCZV_400 е най-чувствителен при относителна влажност над 46%, като чувствителността му в диапазона 46% - 90% RH достига до 63 MΩ/% RH. За сензорния елемент TSCZV_800 чувствителността е най-висока в диапазона от 60% до 90% относителна влажност, като достига до 30 MΩ/% RH.

Голямо е изменението и на фазовия ъгъл θ при относителна влажност над 46%, като за образец TSCZV_400 то е от 88° до 5°, а за образец TSCZV_800 – от 88° до 8° при честота 20 Hz и температура 25°C.

За включването на сензорите в измервателна верига е използвана схема на основата на мост на Нернст [19], работещ в неуравновесен режим и честота на захранващото напрежение 20 Hz. Характеристиките $U=f(RH)$ между изходното напрежение U на схемата и относителната влажност RH при работата ѝ с двата сензора, получени чрез симулация с програмния пакет Multisim, са представени на фиг. 4. Най-висока е чувствителността на схемата при относителна влажност над 60% RH.

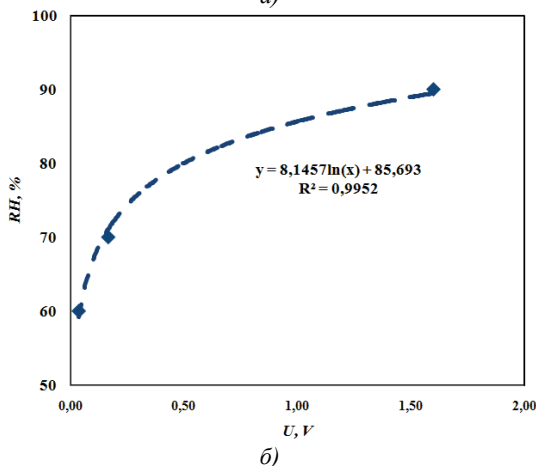
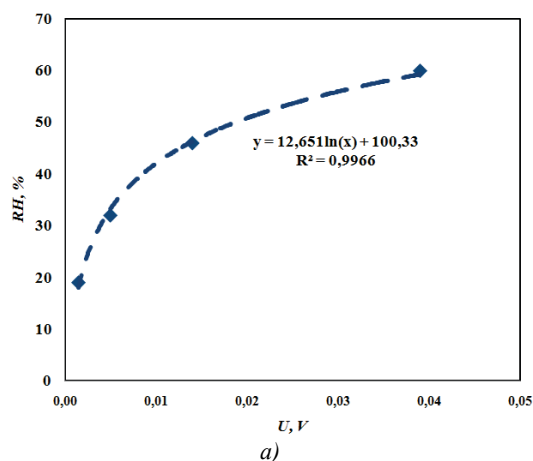


Фиг.4. Характеристика $U=f(RH)$ при работа на измервателната схема със сензорни елементи TSCZV_400 и TSCZV_800



Фиг.5. Характеристики $RH=f(U)$ на схемата на включване на сензорен елемент TSCZV_400 за диапазони: а) $U \leq 0.049V$ ($RH \leq 60\%$) и б) $U > 0.049V$ ($RH > 60\%$)

Обратните характеристики $RH=f(U)$ на схемата на включване на двата чувствителни елемента са апроксимирани по метода на най-малките квадрати за два измервателни диапазона и са представени съответно на фиг. 5 и фиг.6.



Фиг.6. Характеристики $RH=f(U)$ на схемата на включване на сензорен елемент TSCZV_800 за диапазони: а) $U \leq 0.041V$ ($RH \leq 60\%$) и б) $U > 0.041V$ ($RH > 60\%$)

Получените математически регресионни модели $RH^*=f(U)$ са както следва:

- за TSCZV_400

- диапазон: $U \leq 0.049V$ ($RH \leq 60\%$)

$$RH^* = 20.246 \ln(U) + 120.82 \quad (1)$$

$$R^2 = 0.9974;$$

- диапазон: $U > 0.049V$ ($RH > 60\%$)

$$RH^* = 8.7976 \ln(U) + 86.864 \quad (2)$$

$$R^2 = 0.9973;$$

- за TSCZV_800

- диапазон: $U \leq 0.041V$ ($RH \leq 60\%$)

$$RH^* = 12.651 \ln(U) + 100.33 \quad (3)$$

$$R^2 = 0.9966;$$

- диапазон: $U > 0.041V$ ($RH > 60\%$)

$$RH^* = 8.1457 \ln(U) + 85.693 \quad (4)$$

$$R^2 = 0.9952,$$

където R^2 е коефициентът на детерминираност.

Високият коефициент на детерминираност R^2 показва доброто описание посредством регресионните зависимости $RH^* = f(U)$ на характеристиките на схемата при работата и на двата сензора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изследвани са сензорни елементи на влажност на основата на Ti-Si-O повърхностни слоеве, легирани с Ce, Zn и V, изготвени по зол-гел метод и синтровани съответно при температури 400°C и 800°C. Изследвано е изменението на електрическите им параметри при промяна на относителната влажност. Като най-информативен параметър се явява активното съпротивление R . Изменението на R в диапазона 19% - 90% RH при честота 20 Hz и температура 25°C за образец TSCZV_400 достига до около 3.5 порядъка, а за образец TSCZV_800 – до около 3 порядъка. Изследването на влиянието на честотата върху характеристиките на сензорите показва намаляване на активното съпротивление и чувствителността им, като се препоръчва работна честота до 1 kHz. Сензорите са включени в измервателна верига на основата на мостова схема. По метода на най-малките квадрати са получени математически регресионни модели $RH^* = f(U)$ с висок коефициент на детерминираност.

REFERENCE

[1] Brinker C.J., Scherer. G.W. Sol-Gel Science: The Physical and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press. San Diego-New York-Boston, 1990.

[2] Farahani H., Wagiran R., Hamidon M. N. Humidity Sensors Principle, Mechanism, and Fabrication Technologies: A Comprehensive Review. Sensors 2014, 14, pp. 7881-7939

[3] Zhao X. Chen, X. Yu, P. Du, N. Li, and X. Chen. Humidity-sensitive properties of TiO₂ nanorods grown between electrodes on Au interdigital electrode substrate. IEEE Sens J. 2017; 17(19):6148-6152.

[4] Wang J. Li, Y. Li, L. Liu, W. Guan. Emulsion-templated fully three-dimensional interconnected porous titania ceramics with excellent humidity sensing properties. Sens. Actuators B Chem. 2016; 237:894–898.

[5] F. S. Tsai and S. J. Wang. Enhanced sensing performance of relative humidity sensors using laterally grown ZnO nanosheets. Sens. Actuators B Chem. 2014; 193: 280–287.

[6] Tu J., N. Li, W. Geng, R. Wang, X. Lai, Y. Cao, T. Zhang, X. Li, S. Qiu. Study on a type of mesoporous silica humidity sensing material, Sens. Actuators B Chem. 2012; 166–167: 658–664.

[7] Yuan Q., N. Li, J. Tu, X. Li, R. Wang, T. Zhang, C. Shao. Preparation and Humidity Sensitive Property of Mesoporous ZnO-SiO₂ Composite. Sens. Actuators B Chem. 2010; 149:413–419.

[8] Shaukat R.A., M. U. Khan, Q. M. Saqib, M.Y. Chougale, J. Kim, J. Bae. All range highly linear and sensitive humidity sensor based on 2D material TiSi₂ for real-time monitoring. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021, Vol. 345, 13037.

[9] Nenova Z., S. Kozhukharov, T. Nenov, N. Nedev, M. Machkova. Combined influence of titania and silica precursors on the properties of thin film humidity sensing elements prepared via a sol-gel method. Sens. Actuators B Chem. 2016; 224:143-150.

[10] Nenov T., S. Kozhukharov, Z. Nenova, M. Machkova. Impact of dopants on the characteristics of thin-film humidity sensor elements. In: Proc. Sensor 2011 – 15th International Conference on Sensors and Measurement Technology, 2011, p. 738-743.

[11] Nazarkovsky, M.A., E.V. Goncharuk, E.M. Pakhlov, E. Skwarek, J. Skubiszewska-Zięba, R. Lebeda, W. Janusz, V.M. Gun'ko. Effect of doping with copper (II) and nickel (II) oxides on morphological properties of silica/titania nanocomposites. Chem. Phys. Technol. Surf. 2012; 3(4): 386-394.

[12] Nenov, T., Z. Nenova. Multi-objective optimization of the parameters of TiO₂-based ceramic humidity sensors. Ceram Int. 2013; 39(5): 4465-4473.

[13] Kozhukharov S., Z. Nenova, T. Nenov, N. Nedev, M. Machkova. Humidity sensing elements based on cerium doped titania-silica thin films prepared via a sol-gel method. Sens. Actuators B Chem. 2015; 210: 676–684.

[14] Misra S. K., N. K. Pandey, V. Shakya, and A. Roy. Application of undoped and Al₂O₃-Doped ZnO nanomaterials as solid-state humidity

- sensor and its characterization studies. IEEE Sens J. 2015; 15 (6): 3582-3589.
- [15] Nenova Z., T. Nenov, S. Kozhukharov, N. Nedev. Humidity sensing elements based on Si-Bi-O surface layers prepared via a sol-gel method. IEEE Sens.J. 2018; 18 (17): 6946-6953.
- [16] Zhao X., X. Chen, X. Yu, X. Ding, X. L. Yu, X. P. Chen. Fast response humidity sensor based on graphene oxide films supported by TiO₂ nanorods. Diamond and Related Materials, 2020, Vol. 109, 108031.
- [17] Danielle F., M. Fernandez, M. Bissannagari, J. Kim. Fully inkjet-printed BaTiO₃ capacitive humidity sensor: Microstructural engineering of the humidity sensing layer using bimodal ink. Ceramics International, 2021, Vol. 47, Iss. 17, pp. 24693-24698.
- [18] Yu S., H. Zhang, J. Zhang. Synthesis of high response gold/titanium dioxide humidity sensor and its application in human respiration. Ceramics International, 2021, Vol. 47, Iss. 21, pp. 30880-30887.
- [19] Nenova Z., T. Nenov, N. Zankov. Izmervatelni preobrazovateli na vlazhnost. Mezhdunarodna nauchna konferentsia "UNITECH '01", 22-23 Noemvri 2001, Gabrovo. Sbornik dokladi, Gabrovo, 2001, Tom I, s.230-235.