

## СЕНЗОРНИ ЕЛЕМЕНТИ ЗА ВЛАЖНОСТ НА БАЗАТА НА ПОВЪРХНОСТНИ СЛОЕВЕ $\text{SiO}_2$ , ЛЕГИРАН С V

Звездица Ненова<sup>1</sup>, Недю Недев<sup>1</sup>, Стефан Кожухаров<sup>2</sup>, Тошко Ненов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Технически университет - Габрово

<sup>2</sup>Химикотехнологичен и металургичен университет - София

## HUMIDITY SENSING ELEMENTS BASED ON V-DOPED $\text{SiO}_2$ SURFACE LAYERS

Zvezditza Nenova<sup>1</sup>, Nedyu Nedev<sup>1</sup>, Stephan Kozhukharov<sup>2</sup>, Toshko Nenov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Technical University of Gabrovo

<sup>2</sup>University of Chemical Technology and Metallurgy - Sofia

### Abstract

Humidity sensing elements based on V-doped  $\text{SiO}_2$  surface layers prepared via a sol-gel method have been developed. Tetraethyl orthosilicate has been used as a  $\text{SiO}_2$  precursor and V (III) 2,4 pentanedionate as a dopant source. The samples were sintered at 400°C and 800°C. The electrical properties and the influence of the frequency on them within the range of 20 Hz to 5 MHz have been studied. For the sensor elements sintered at 400°C the Nyquist plot at 91% RH and at temperature of 25°C and their equivalent electric circuit diagram have been obtained. The experimental results show that proposed samples on V-doped  $\text{SiO}_2$  surface layers have good humidity sensing at frequencies up to 200 Hz.

**Keywords:** humidity sensing elements, sol-gel method, silica, vanadium based dopant

### ВЪВЕДЕНИЕ

Измерването на влажността във въздушна среда се прилага често в промишлеността, селското стопанство, метеорологията, при съхранението на продукти, на произведения на изкуството и др. Това се извършва с използването на подходящи сензори за влажност, чиито параметри непрекъснато се подобряват на основата на нови технологии и материали. В това направление е разработването на тънкослойни чувствителни елементи за влажност на базата на оксидни материали чрез зол-гел метод [1, 2]. Този метод позволява синтеза на наноструктурирани повърхностни слоеве. Предлагат се различни оксиди за приготвяне на такъв тип сензорни елементи, като  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и др. [3-10].

Настоящата работа предлага сензорни елементи за влажността на базата на повърхностни слоеве  $\text{SiO}_2$ , легиран с V и из-

готвени по зол-гел метод. Изследвани са характеристиките и параметрите на чувствителните елементи, получени при температури на синтероване 400°C и 800°C. Получена е Найкуист-диаграмата на елементите, синтеровани при 400°C и еквивалентната им електрическа схема.

### ИЗГОТВЯНЕ НА СЕНЗОРНИТЕ ЕЛЕМЕНТИ

Първоначално 90 ml tetraethyl orthosilicate (TEOS) - Alfa Aesar (Германия), се прибавя към 60 ml n-Buthanol (n-BuOH), предварително загрят до 70°C в покрит съд, като се накапва в продължение на 30 минути и се разбърква чрез магнитна бъркалка. След това към получения разтвор се прибавят 1.0050g V(III) 2,4 pentanedionate (97%) - Alfa Aesar (Германия) и 2 ml концентрирано  $\text{HNO}_3$  и се оставя при 70°C в продължение на 1 час, като се разбърква и след това

се охлажда при стайна температура за 20 минути. Получената по този начин зол-гел система се оставя за един ден при 5°C в покрит съд, за да се избегне каквото и да е изпаряване на съставките ѝ по време на процеса на полимеризация.

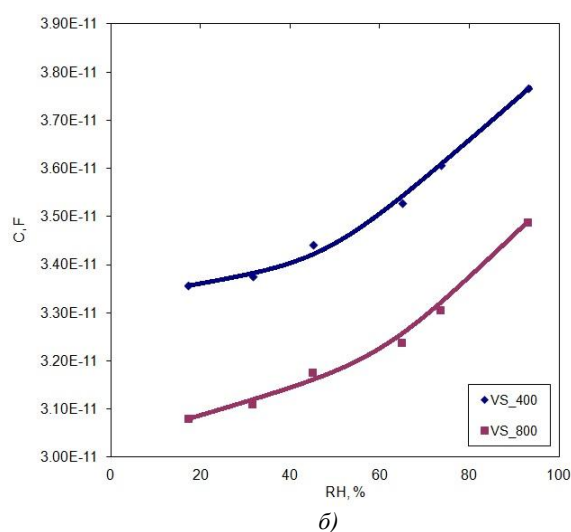
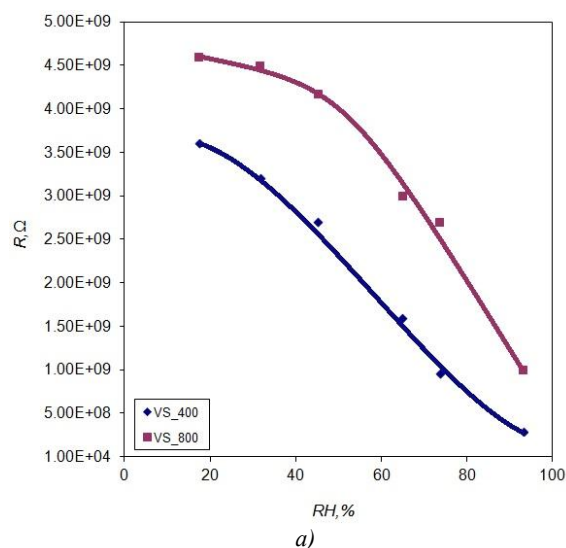
Повърхностният слой се нанася посредством dip-coating метод [1] чрез трикратно потапяне на подложки от  $Al_2O_3$  с предварително нанесени сребърно-паладиеви електроди. Процедурата се извършва чрез последващо потапяне на подложките в разтвора в продължение на 30 минути при 70°C и изсушаване при същата температура. Накрая образците са синтеровани в продължение на 30 минути при 400°C и при 800°C, съответно. Образците са означени с VS\_400 и VS\_800.

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ

Измерването на импеданса на получените сензорни елементи е извършено с помощта на Precision Impedance Analyzer 6505P на Wayne Kerr Electronics Ltd. при честота 20 Hz и амплитуда 500 mV на възбудителния сигнал. Влиянието на честотата е изследвано в диапазона от 20 Hz до 5 MHz. 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% относителната влажност.

На фиг.1 са представени характеристиките  $R=f(RH)$  и  $C=f(RH)$  на елементите VS\_400 и VS\_800 при температура 25°C, където  $R$  е активното им съпротивление,  $C$  - капацитетът и  $RH$  - относителната влажност.

Образец VS\_400 е по-нискоомен и с почти линейна функция на преобразуване  $R=f(RH)$  в по-широк диапазон, в сравнение с образец VS\_800. Образец VS\_400 има чувствителност от около  $43.7M\Omega/\% RH$  в измервателния диапазон от 17 до 91%  $RH$ , а образец VS\_800 - чувствителност до  $66.7M\Omega/\% RH$  в диапазона от 50 до 91%  $RH$ .

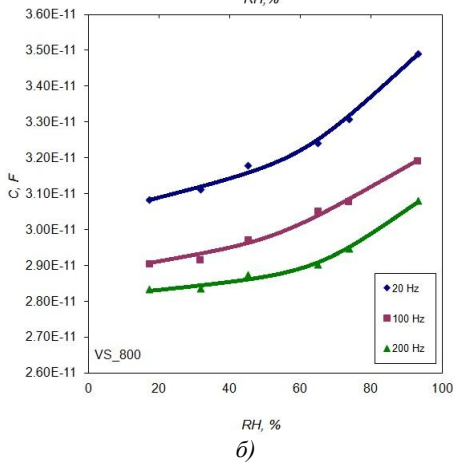
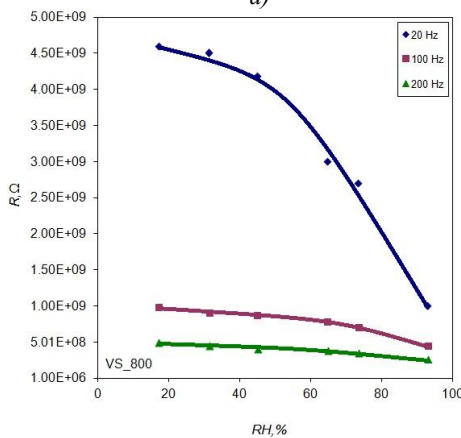
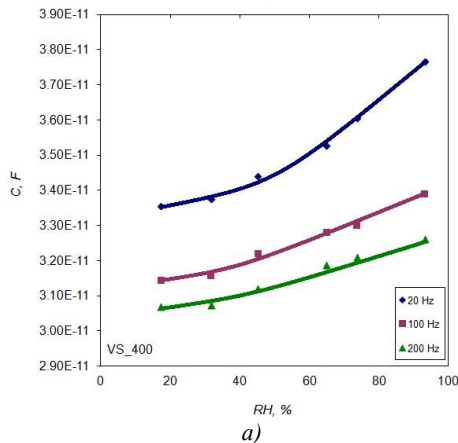
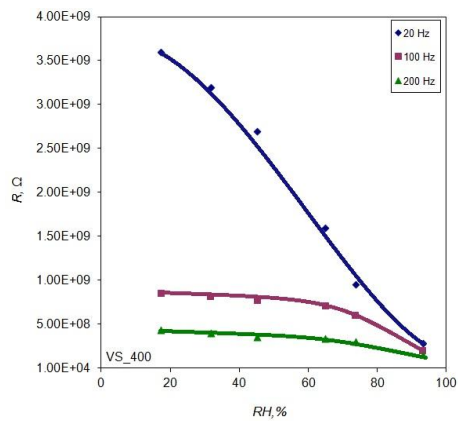


Фиг. 1. Характеристики: а)  $R=f(RH)$  и б)  $C=f(RH)$  на образци VS\_400 и VS\_800 при честота 20 Hz и температура 25°C

По отношение на параметъра  $C$  - и двата чувствителни елемента имат по-малко относително изменение в измервателния диапазон от 17 до 91%  $RH$ .

Влиянието на честотата в диапазона от 20 Hz до 200 Hz върху характеристиките на изследваните образци е представено на фиг.2.

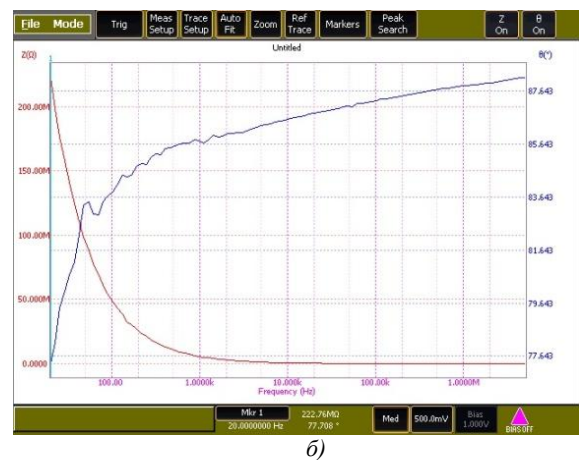
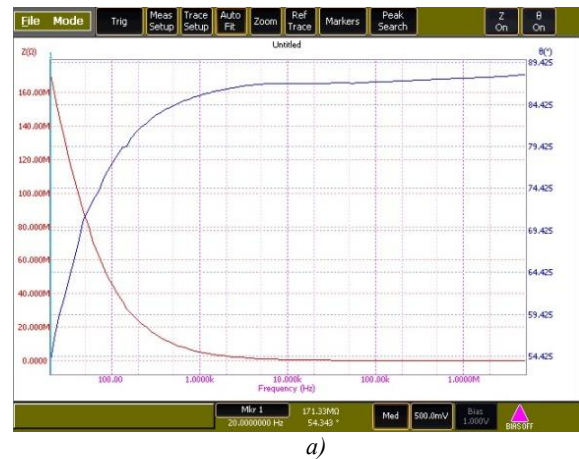
С увеличаване на честотата намалява чувствителността на елементите, но едновременно с това намалява тяхното съпротивление  $R$ , което е благоприятно за включването им в измервателни схеми.



**Фиг. 2.** Влияние на честотата върху характеристиките  $R=f(RH)$  и  $C=f(RH)$  на образци: а) VS\_400 и б) VS\_800 при температура 25°C

За честоти над 200 Hz изменението на активното съпротивление е незначително. Поради това за практически приложения работната честота трябва да е под 200 Hz, за да се запази добра чувствителност на елементите.

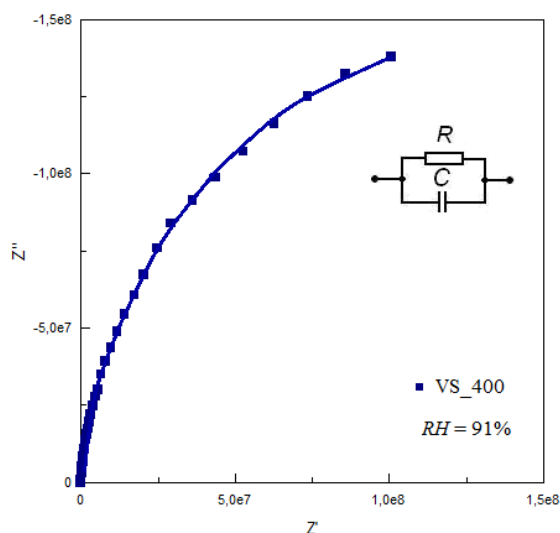
Характеристиките  $z(f)$  и  $\theta(f)$ , съответно на импеданса  $z$  и фазовия ъгъл  $\theta$  от честотата  $f$ , за образци VS\_400 при  $RH = 91\%$  и температура 25°C са представени на фиг. 3.



**Фиг. 3.** Характеристики: а)  $z(f)$  и б)  $\theta(f)$  за образци VS\_400 при  $RH = 91\%$  и температура 25°C

Увеличаването на честотата води до намаляване на импеданса  $z$  и увеличаване на фазовия  $\theta$  ъгъл на сензорните елементи VS\_400.

Въз основа на зависимостите  $z(f)$  и  $\theta(f)$  с помощта на програмния пакет ZView е получена Найкуист-диаграмата за образец VS\_400 при относителна влажност 91% и температура 25°C, показана на фиг. 4.



**Фиг.4.** Найкуист-диаграма за образец VS\_400 при RH = 91% и температура 25°C

На нейна база е синтезирана еквивалентната електрическа схема за сензорния елемент VS\_400. Това е резистор и кондензатор, свързани паралелно, като при RH=91% стойностите на елементите са съответно  $R=3.24\text{ M}\Omega$  и  $C=24.55\text{ nF}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложени са сензорни елементи за влажност, изготвени на базата на повърхностни слоеве SiO<sub>2</sub>, легиран с V, използвайки зол-гел метод и синтеровани при 400°C до 800°C. Изследвани са характеристиките  $R=f(RH)$  и  $C=f(RH)$  на получените образци, като по-информативен е параметърът  $R$  при промяна на относителната влажност, в сравнение с параметъра  $C$ . Характеристиката на елемента VS\_400 е почти линейна в широк диапазон. Изследването на влиянието на честотата върху характеристиките на елементите показва намаляване на активното съпротивление и чувствителността им, като се препоръчва работна честота до 200 Hz. На основата на Найкуист-диаграмата за сензорния елемент VS\_400 е получена еквивалентна електрическа схема на образците, представляваща паралелно свързани резистор и кондензатор.

## 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] Traversa E. Ceramic sensors for humidity detection: the state-of-the-art and future developments. Sensors and Actuators B 23, 1995, pp. 135–156.
- [4] Nenov, T., Yordanov S. Ceramic Sensors: Technology and Applications. CRC Press, Boca Raton, 1996.
- [5] Blanka T.A., Eksperiandova L.P., Belikov K.N. Recent trends of ceramic humidity sensors development: A review. Sensors and Actuators B 228, 2016, pp. 416–442.
- [6] Velumani M., Meher S.R., Alex Z.C. Composite metal oxide thin film based impedometric humidity sensors. Sensors and Actuators B 301, 2019, 127084.
- [7] Zhong Li, Azhar Ali Haidry, Bin Gao, Tao Wang, Zheng Jun Ya. The effect of Co-doping on the humidity sensing properties of ordered mesoporous TiO<sub>2</sub>. Applied Surface Science, 412, 2017, pp. 638-647.
- [8] Pedro M. F., Emanuel L. J., Cristina S. L. TiO<sub>2</sub>:WO<sub>3</sub> composite humidity sensors doped with ZnO and CuO investigated by impedance spectroscopy. Sensors and Actuators B 203, 2014, pp. 340–348.
- [9] Tua J., Li N., Geng W., Wang R., Lai X., Cao Y., Zhang T., Li X., Qiu S. Study on a type of mesoporous silica humidity sensing material. Sensors and Actuators B 166-167, 2012, pp. 758–764.
- [10] Nenova, Z., Nedev N., Kozhukharov S., Nenov T. Humidity Sensors Based on Doped Titania-Silica Surface Layers. 20<sup>th</sup> International Symposium on Electrical Apparatus and Technologies (SIELA), June 3-6, 2018, Bourgas, 2018, pp. 1-4.