

СЛОЙНИ ЧУВСТВИТЕЛНИ ЕЛЕМЕНТИ ЗА ВЛАЖНОСТ

THIN FILM HUMIDITY SENSING ELEMENTS

Звездица Ненова*, Тошко Ненов*, Стефан Кожухаров**

*Технически университет – Габрово, ул. "Хаджи Димитър" 4, 5300 Габрово

**Химико-металургичен и технологичен университет, бул. "Климент Охридски" 8, 1756 София
e-mail: nenova@tugab.bg

Abstract

The present paper studies TiO_2 based thin film ceramic sensing elements. The influence of the technological conditions of obtaining the films on their characteristics has been investigated. A comparative analysis between them has been made and their impedance characteristics have been examined.

Keywords: humidity sensors, sol-gel technology, thin film.

1. ВЪВЕДЕНИЕ

Измерването на влажността в газови смеси, в частност - във въздуха, е актуална задача за редица научни и технически области. Нивото на влажността оказва съществено влияние на редица технологични процеси. Влажността на атмосферния въздух или технологичния газ е един от важните параметри, определящи качеството на изходните продукти в много технологични процеси. Затова измерването на влажността на газове има голямо значение и широко се използва в производствената и научна дейност. Това измерване е необходимо в метеорологията - за изучаване и предсказване на времето, в индустриалните технологии (текстилни, химични, металургични и други производства, микроелектрониката и др.) - за задаване на необходимите режими при експлоатацията на различни видове техника, в селскостопанското производство - при съхраняване на хранителни продукти, съхраняване на произведенията на изкуството и др.

Това е предпоставка за усъвършенстване на съществуващите и разработване на нови сензори за влажност. Едно от направленията в разработването на тези сензори е използването на сензорни елементи на базата на окисни материали. От голямото разнообразие на материали за чувствителни елементи за влажност с йонна проводимост интерес представлява TiO_2 . Той не е дефицитен и се използва и за други цели в електронната индустрия. Характеризира се с добра стабилност и устойчивост към агресивни сре-

ди. TiO_2 е подходящ като базов материал за изготвяне на керамични сензори за влажност поради лесното образуване на титанати с различни легиращи примеси и възможността при това да се модифицират параметрите и характеристиките на сензорните елементи.

В настоящата работа се предлагат тънкослойни сензорни елементи за влажност на основата на TiO_2 , получени чрез сол-гел технология. Изследвани се техните характеристики и параметри.

2. ПОЛУЧАВАНЕ НА ТЪНКОСЛОЙНИ ЧУВСТВИТЕЛНИ ЕЛЕМЕНТИ ЗА СЕНЗОРИ ЗА ВЛАЖНОСТ НА БАЗАТА НА TiO_2

В лабораторни условия приготвянето на сол-гел система може да бъде проведено чрез бавно напаване на съответните метални алкоксиди към течна среда, съставена от алкохоли, с добавка на катализатор и вода. Основните процеси в сол-гел технологиите са [1]:

- хидролиза на металните алкоксиди;
- полимеризация на хидролизните продукти;
- частично изпарение на течната среда.

В практиката на сол-гел технологиите съществуват редица параметри, които определят качеството на съответните продукти [2]. Както при всички останали химически технологии, условията на синтез изцяло предопределят структурата, а оттам - и свойствата на съответния продукт. Някои от

най-важните фактори са:

- *Състав и природа на изходните вещества.* Съставът на получения гел се предопределя от състава на съответните изходни вещества, тяхната концентрация и природата на реакциите между тях.

- *Разтворители.* Интензивността на изпаряване на течната среда има значително влияние върху строежа на получените гелни продукти. Ако тя е твърде висока, тогава съответните продукти ще притежават пукнатини и разкъсвания и разлики в концентрационното разпределение.

- *Влияние на pH на средата.* Вследствие на избирателното ускоряване на само една от основните реакции (хидролизата), киселинността на средата значително влияе върху дължината на полимерните вериги, както и върху съдържанието на нереагирани мономерни остатъци в състава на продукта. Така, две различни киселини, добавени в едно и също моларно количество, могат да причинят различна степен на ускоряване на процесите.

- *Температура.* Температурата има значително влияние върху скоростта и механизма на процесите. Тя оказва пряко въздействие върху кинетиката на химичните реакции. Освен това, тя оказва непряко въздействие, вследствие на изпаряването на част от съдържанието на системата. [2, 3].

- *Повърхностно активни вещества.* Тази група от вещества променя разтворимостта на изходните вещества в течната среда [4]. Същевременно, те понижават реактивоспособността на останалите компоненти на системата. Така се постига разделяне между отделните частици и течната среда. Те могат да стабилизират зола, силно подтискайки седиментацията.

- *Влияние на газовата среда.* Почти всички зол-гел системи се обработват във въздушна среда при атмосферно налягане. Газовата атмосфера би могла да влияе върху системата по два начина:

= чрез налягането върху системата. Относително по-ниското налягане подсилва интензивността на изпарение на компонентите от течната среда. Тя, от своя страна, има пряко влияние върху порестостта и обема на порите. По-високите стойности на налягането могат да подтиснат порообразуването;

= чрез състава на газовата среда. Газове от околната среда могат да реагират със системата през нейната повърхност.

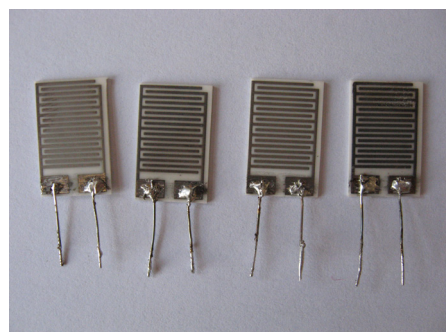
Възможни са:

= физико-химични взаимодействия. Ако газовата среда е наситена с пари на разтворителя, тогава неговото изпаряване ще се подтисне. Така ще се измести кинетичното съотношение към хидролизния процес и ще се подтисне порестостта на съответния продукт;

= химични взаимодействия. Ако в газовата среда са налични киселинни оксиди (SO_3 , NO_2 и др.), силни редуктори (CO , H_2) или окислителни, те могат да влязат в различни реакции с гелообразуващата система чрез нейната повърхност. Вследствие на този факт могат да се наблюдават изменения в pH и др. Като резултат ще се получат продукти, чиято повърхност се отличава по състав с вътрешността на гелообразуващата система.

За изготвяне на експериментални образци като изходен материал е използван титанов n-бутоксид (titanium n-butoxide) - TBOT, като разтворител - 1-бутанол, а като катализатори – различни киселини: HNO_3 , H_2SO_4 и HCl . Слой се нанася чрез потапяне и изтегляне на керамични подложки от получения филмообразуващ разтвор (dip-coating method) [5] с последващо изсушаване във въздушна среда. Керамичните подложки от двуалуминиев триоксид са предварително подготвени с нанесени сребърно-паладиеви електроди с гребеновидна конфигурация. След изготвяне на зол-гел слоя и изсушаване на експерименталните образци, те са обработени при температура 400°C в продължение на 30 минути за получаване на керамичен тънък слой.

На фиг. 1. са показани получените за изследване експериментални образци на чувствителни елементи за влажност.



Фиг. 1. Тънкослойни образци на чувствителни елементи за влажност

3. ИЗСЛЕДВАНЕ НА ЧУВСТВИТЕЛНИТЕ ЕЛЕМЕНТИ

При разработване на технологията за получаване на тънки слоеве са проведени из-

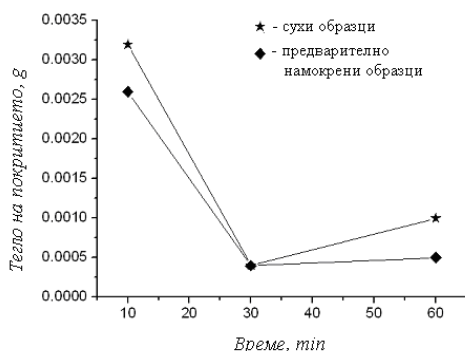
следвания на различни фактори върху характеристиките на слоевете:

- момент на потапяне след приготвяне на разтвора;
- време на престой на подложката в разтвора;
- предварително овлажняване на подложката със спирт;
- брой потапяния.

С течение на времето вискозитетът на даден разтвор се променя вследствие на изпаряването на бутанола. При това в известни граници се повишава теглото на отделения върху подложката слой при еднакво време на престой в разтвора.

За изследване на влиянието на продължителността на престоя на подложките в един и същ разтвор те са задържани в него съответно 10, 30 и 60 мин. Проведени са изследвания със сухи и предварително овлажнени със спирт образци.

На основата на получените резултати (фиг. 2) се наблюдава тенденция, че образците, престояли за най-малко време в зола, имат най-голяма маса. При това сухите образци са сравнително по-тежки.



Фиг. 2. Промяна в теглото на образците след нанасяне на зол-гел слоя при различна продължителност на потапяне

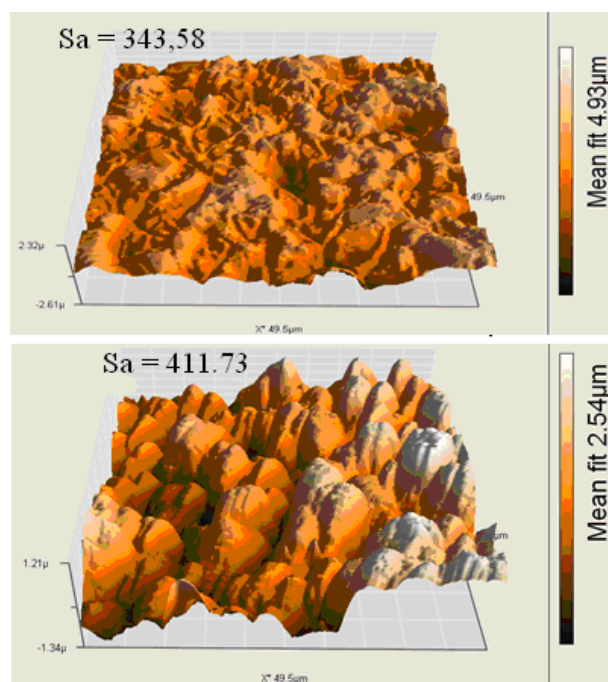
Зависимостите между изменението на масата на образците и броя на потапянията в гелния разтвор са показани на фиг. 3.



Фиг. 3. Промяна в теглото на образците след нанасяне на зол-гел слоя в зависимост от броя на потапянията

Оптимален резултат се получава при три потапяния. Обяснение на факта, че образците “олекват” след третото потапяне може да се даде, ако се вземе предвид, че при потапянията отложеният върху подложките слой не е претърпял напълно хидролизно-полимеризационен процес. Така при следващи потапяния олигомерите и нереагиралият TBOT се разтварят. Аналогично може да се обясни и фактът на намаляване на теглото на отложения слой при по-продължително (над 10min) задържане на подложката в разтвора.

Проведени са наблюдения на повърхността на получените слоеве с атомно-силов микроскоп тип EASYSCAN-2 на фирмата NANOSURF в квадратни области с линейен размер 49.5μm при разделителна способност – 256 точки за минута в статичен режим. На фиг. 4 са представени 3D изображения на повърхността на различни образци с нанесени слоеве като са дадени и съответните средноаритметични стойности Sa (в nm) на всички вектори на отклонения.



Фиг. 4. 3D изображения на повърхността на различни образци с нанесени слоеве

За проверка на влиянието на анионния състав на различни киселини върху свойствата на образците като се има пред вид, че той предопределя окислителните свойства на съответната киселина, са извършени опи-

Таблица 1

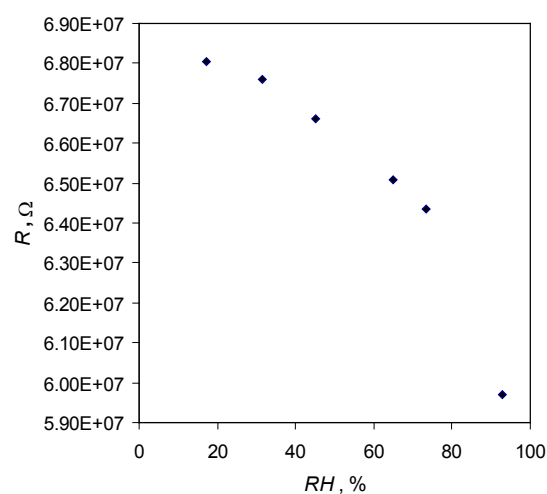
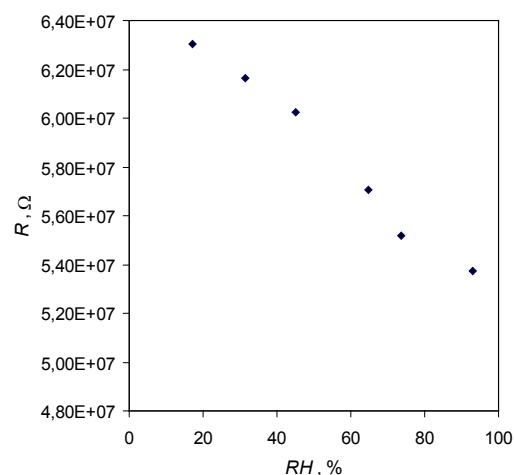
Образец	Момент на потапяне	Брой потапяния	Продължителност на потапяне	Катализатор (киселина)
S1	Непосредствено след приготвяне на разтвора (при 60°C)	1	10 min	HNO ₃
S2	Първото - 40 min след приготвяне на разтвора	3	по 20 min с интервал 25 min между потапянията	HNO ₃
S3	Първото - 1h 50min след приготвяне на разтвора	3	по 20 min с интервал 20 min между потапянията (в ексикатор)	HNO ₃
S4	Първото - 1h 50min след приготвяне на разтвора	3	по 20 min с интервал 20 min между потапянията (в ексикатор)	HCl

ти с добавки към разтвора съответно на HNO₃, H₂SO₄ и HCl. При анализа на резултатите от изменението на масите на образците след нанасяне на слоя се установява, че слоевете на образците от групата золове, получени с HNO₃, са с най-голяма маса. Същевременно използването на HCl води до покрития с най-малка маса. Използването на H₂SO₄ води до междинни резултати.

Експерименталното изследване на характеристиките на образците е проведено с помощта на калибратор за относителна влажност VAPORTRON H-100BL на фирмата BUCK RESEARCH INSTRUMENTS L.L.C. [6]. Чрез него е задавана относителна влажност в диапазона от 10 до 95% с точност 1.5% относителна влажност. Измерването на съпротивлението и импеданса на чувствителните елементи е извършено с помощта на импедансен анализатор Precision Impedance Analyzers 6505P на фирмата Wayne Kerr Electronics Ltd. при честота 1kHz и амплитуда на приложеното напрежение 500mV и 1V. Импедансният анализатор може да измерва импеданс, фазов ъгъл, капацитет, съпротивление, индуктивност, качествен фактор и други параметри с точност 0,05%.

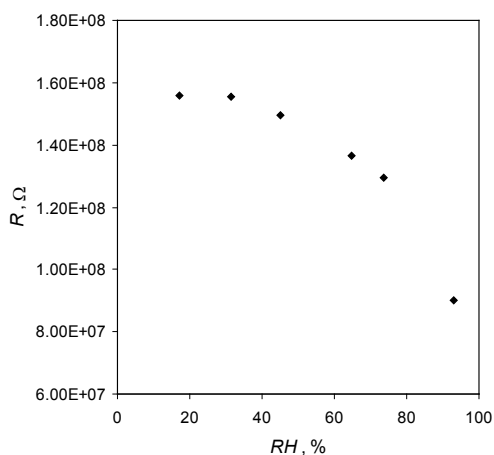
Изхождайки от предварителния анализ относно получаването на тънък слой при различни влияещи фактори, са изследвани образците, показани в табл.1.

Характеристиките $R=f(RH)$ са показани съответно на фиг.5-фиг.8. С R е означено активното съпротивление на сензорния елемент, с θ - фазовия ъгъл, а с RH – относителната влажност. Зависимостта $\theta=f(RH)$ е показана само за елемент S4, за който има изменение на θ .

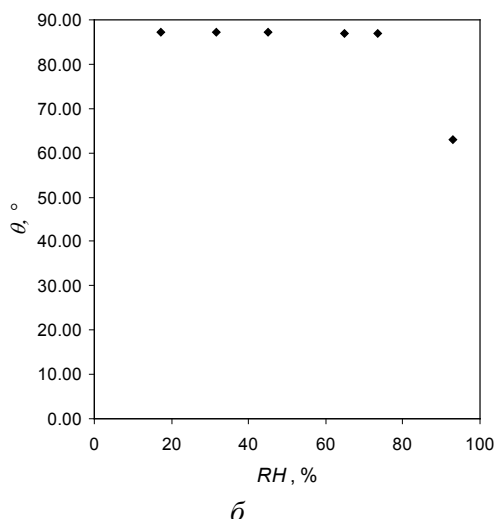
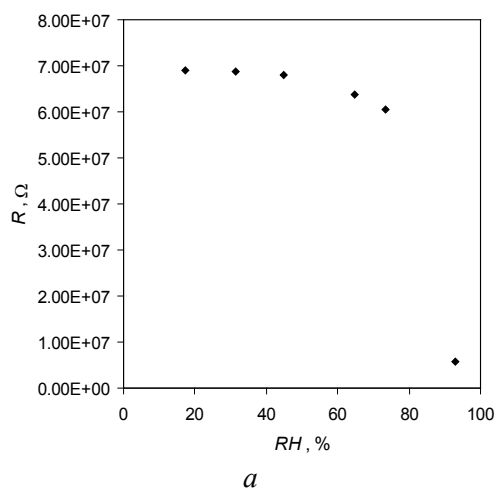
Фиг. 5. Зависимост $R=f(RH)$ за образец S1Фиг. 6. Зависимост $R=f(RH)$ за образец S2

Съпротивлението на образци S1, S2 и S3 се изменя в целия диапазон на изменение на относителната влажност. Съпротивлението на образец S2 е по-ниско от това на образец S1 поради по-дебелия слой, получен вследствие на трите потапяния. Обра-

зец S3 има по-голямо съпротивление от образец S2, въпреки трите потапяния в двата случая. Но в този



Фиг. 7. Зависимост $R=f(RH)$ за образец S3

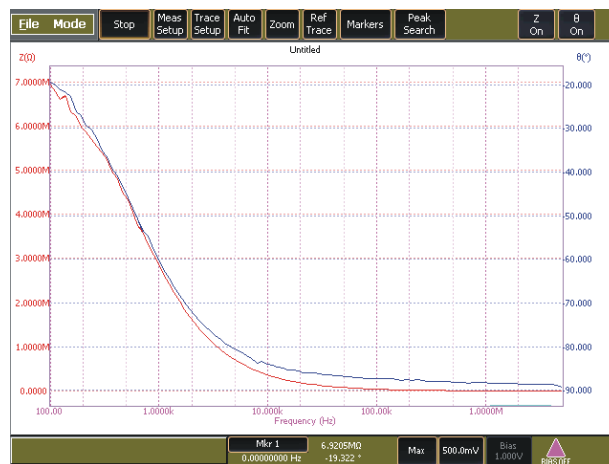


Фиг. 8. Зависимост $R=f(RH)$ (а) и $\theta=f(RH)$ (б) за образец S4

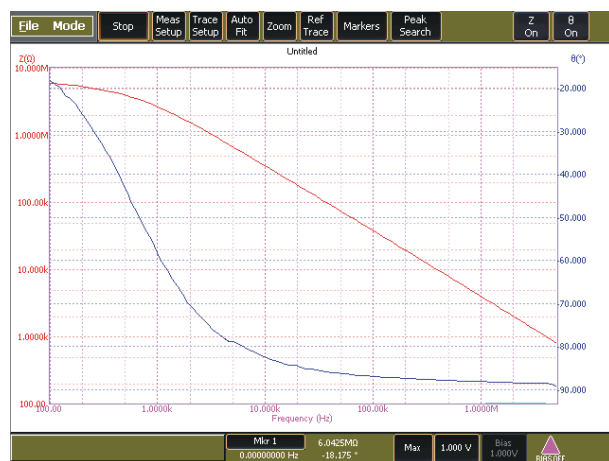
случай образец S3 е държан в ексикатор и практически не са протекли процеси на полимеризация и образуване на по-дебел слой.

При образец S4 като катализатор е из-

ползвана HCl, докато при другите - HNO_3 . При това се получава, че този образец има изразена чувствителност за влажност едва над 50%. Наблюдава се и изменение на фазовия ъгъл над 75%. Следователно този тип елементи биха могли да се използват като ключови елементи.



а



б

Фиг. 9. Импедансни характеристики на образци S1 (а) и S4 (б)

Изследвани са и импедансните характеристики на получените образци. На фиг. 9 са показани тези характеристики за образци тип S1 и S4.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Чрез използване на зол-гел технология могат да се получат тънкослойни елементи на основата на TiO_2 , които са чувствителни към влажност. За увеличаване на дебелината на покритието е препоръчително да се извършват по три потапяния на подложката с последващо престояване на открито, както и използване на HNO_3 като катализатор.

При това получените сензорни елементи са чувствителни в целия диапазон на изменение на относителната влажност. При използване като катализатор на HCl получените елементи имат ключов тип характеристика. Необходимо е да се изследва процесът на наслявяване като след всяко потапяне на подложките се извършва сушене при по-високи температури (70°C) или синтезиране след всеки етап на потапяне.

Докладът е подготвен в изпълнение на договор ДО-148/2008г., финансиран от Национален фонд "Научни изследвания"

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Samuneva B., V. Kozhukharov, Cr. Trapalis.
Sol-gel processing of titanium-containing thin

coatings. J. Mat. Sci 28 (1993) 2353-2360.

- [2] Maria Del Coro Serrano, S. Kozhukharov
"Application of sol-gel techniques for obtaining of new multifunctional materials" Development - Future Perspectives and Innovations in the science (2006) 84-93.
- [3] Kozhukharov S. Relationship between the conditions of preparation by the sol-gel route and the properties of the obtained products. J. Chem. Met. Tech. 44 2 (2009) 143 – 150.
- [4] Petrov G. Organic chemistry. Kl. Okhridsky ed. Sofia 1996, p. 631.
- [5] Brinker C.J., G.W.Scherer. Sol-Gel Science. The Physical and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press. San Diego-New York-Boston, 1990.
- [6] VAPORTRON H100BL/H100CL Series Precision Humidity Lab. Buck Research Instruments L.L.C., Boulder CO, 2009.
(<http://hygrometers.com/wp-content/uploads/VAPORTRON-users-manual-2009-12.pdf>).