



## IMPEDANCE CHARACTERISTICS OF HUMIDITY SENSING ELEMENTS ON V-DOPED TiO<sub>2</sub>

Zvezditzia Nenova\*

Technical University of Gabrovo, Gabrovo, Bulgaria

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 6 September 2019

Accepted 21 November 2019

#### Keywords:

humidity sensing elements; TiO<sub>2</sub>, V-dopant; sol-gel method; impedance

### ABSTRACT

*This paper presents the results from the investigations of the impedance characteristics of humidity sensor elements based on V-doped TiO<sub>2</sub>, prepared via a sol-gel method. Measurements have been taken at relative humidity in the range of 17% to 93% at frequencies from 20 Hz to 5 MHz and temperature 25°C. Using the ZView software package, Nyquist plots of the sensor elements have been obtained, and the relationship between these plots and the humidity sensing mechanism has been explained. A comparison with the impedance characteristics of TiO<sub>2</sub>-based reference elements without doping has been made, confirming the positive effect of V-doping on these characteristics. An equivalent electrical circuit of the humidity sensors investigated has been obtained, representing parallel connected resistance and capacitance.*

© 2019 Journal of the Technical University of Gabrovo. All rights reserved.

### ВЪВЕДЕНИЕ

Влажността се измерва и контролира при редица технологични процеси в промишлеността, в селското стопанство, бита, в медицината и др. Елементи на устройствата и системите за измерване на влажност са сензорите за влажност, които непрекъснато се усъвършенстват. Голямо приложение са намерили сензорните елементи за влажност на основата на оксидни материали [1-5]. Сред тях широко се използват TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZnO и др. За подобряване на характеристиките и параметрите на чувствителните елементи, изготвени на тяхна база, се прилагат различни легиращи добавки [7-12]. Най-често тези сензори са от импедансен тип, като на базата на изследване на импедансните им характеристики може да се определи тяхната чувствителност, времена на адсорбция и десорбция, работни диапазони и др.

В настоящата работа се изследва влиянието на честотата върху импедансните характеристики на сензорни елементи за влажност на основата на TiO<sub>2</sub>, легиран с V. С помощта на програмния пакет ZView са получени диаграмите на Найкуист (Nyquist plots) и се разглежда връзката им с механизма на сензорна чувствителност към влажността. Прави се сравнение с характеристиките на референтни елементи за влажност, изготвени на базата на TiO<sub>2</sub> без легиране, което потвърждава подобряването на сензорната чувствителност по отношение на относителната влажност. На основата на диаграмите на Найкуист е синтезирана еквивалентна електрическа схема на изследваните сензори.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РЕЗУЛТАТИ

Изследвани са импедансните характеристики на

сензорни елементи за влажност на основата на TiO<sub>2</sub>, легиран с V изготвени по зол-гел метод, при който като прекурсор на TiO<sub>2</sub> е използван Titanium n-butoxide (TBOT), а като легиращ изходен компонент - Vanadium (III) 2,4 pentanedionate. Образците са синтеровани при 400°C [7, 13]. За установяване на ефекта от легирането с V са изследвани и референтни образци на основата на TiO<sub>2</sub>, изготвени по същия метод. Чувствителните елементи с легиране са означени като Ti\_V\_400, а референтните – с Ti\_Ref\_400.

Измерванията са извършени с помощта на прецизен импедансен анализатор 6505P (Wayne Kerr Electronics Ltd.) при 500 mV синусоидално напрежение. Сензорните елементи са поставяни в камерата на генератор за еталонна влажност и температура VAPORTRON H-100BL (Buck Research Instruments L.L.C.), задавани с точност до ±1.5% в диапазона от 17% до 93% относителна влажност (RH).

Първоначално са изследвани характеристиките  $Z = f(RH)$  и  $\theta = f(RH)$  на съответните чувствителни елементи при честоти в диапазона 20 Hz...5 MHz, където  $Z$  е импедансът, а  $\theta$  - фазовият ъгъл. На фиг.1 са показани тези характеристики за образците Ti\_V\_400 и Ti\_Ref\_400 при честота 20 Hz и температура 25°C.

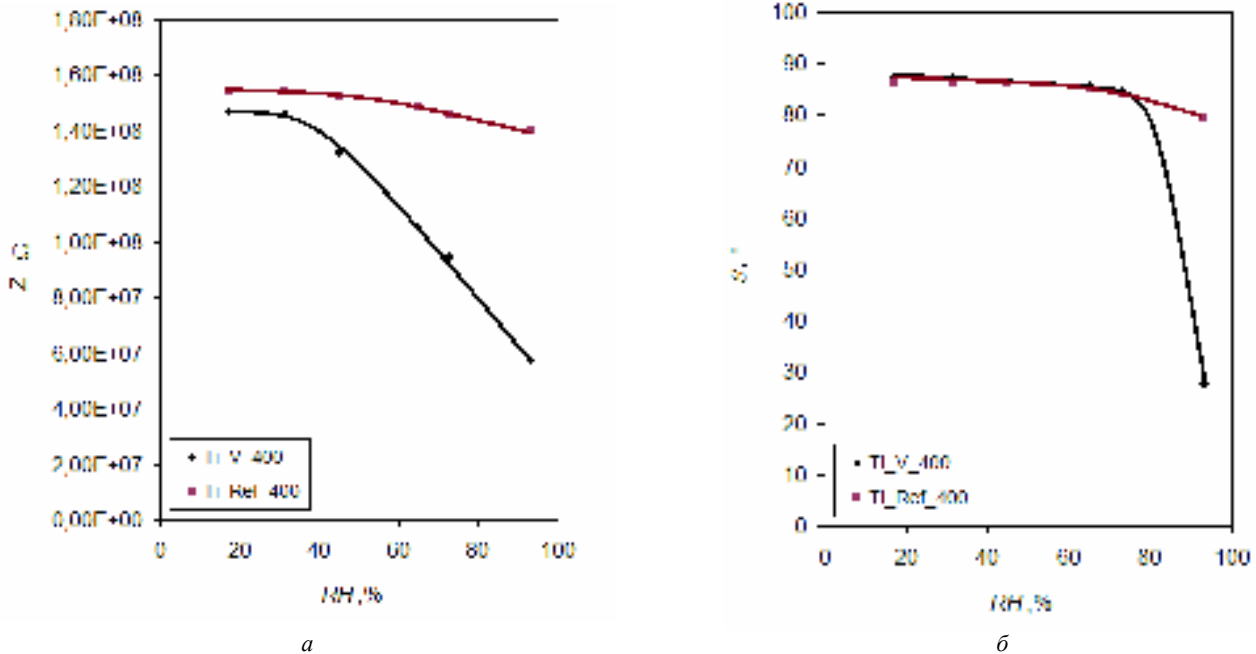
За двата типа характеристики  $Z = f(RH)$  и  $\theta = f(RH)$  се наблюдава повишаване на чувствителността при сензорните елементи Ti\_V\_400 в сравнение с тази за референтните елементи Ti\_Ref\_400. Следователно, легирането с V подобрява характеристиките на сензорните елементи за влажност на основата на TiO<sub>2</sub>.

Влиянието на честота върху характеристиките на сензорните елементи Ti\_V\_400 е показано на фиг. 2.

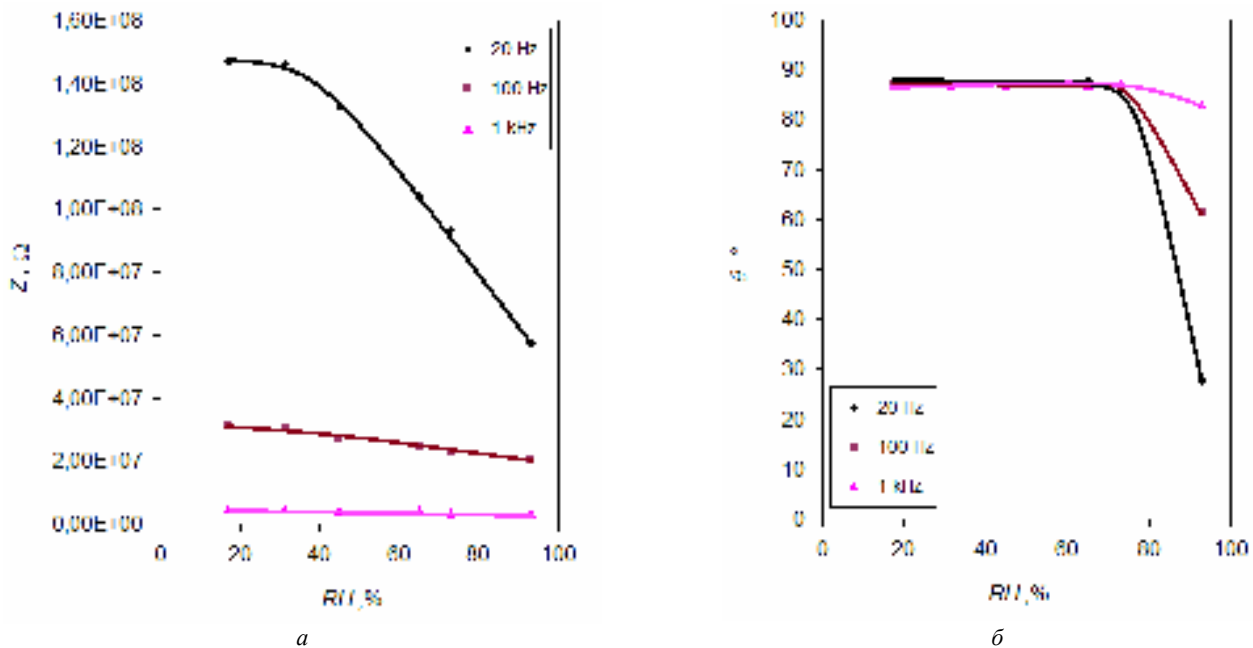
\* Corresponding author. E-mail: nenova@tugab.bg

Получените характеристики показват, че с увеличаване на честотата на възбудителния сигнал на сензорните елементи се намалява импедансът им, което е благоприятно за включването им в измервателни схеми. Но от друга страна при по-високи честоти намалява

чувствителността на образците. Затова може да се препоръчат ниски работни честоти на измервателните схеми на включване на сензорните елементи.



Фиг. 1. Характеристики: а)  $Z = f(RH)$  и б)  $\theta = f(RH)$  на образци  $Ti\_V\_400$  и  $Ti\_Ref\_400$  при 20 Hz и 25 °C



Фиг. 2. Влияние на честотата върху характеристиките: а)  $Z = f(RH)$  и б)  $\theta = f(RH)$  на образци  $Ti\_V\_400$  при 25 °C

### ДИАГРАМИ НА НАЙКУИСТ

На основата на характеристиките  $Z(f)$  и  $\theta(f)$  при честоти  $f$  от 20 Hz до 5 MHz с помощта на софтуерния пакет ZView са получени диаграми на Найкуист за образците  $Ti\_V\_400$  и  $Ti\_Ref\_400$  при различни нива на относителната влажност и температура 25°C. Тези диаграми и съответната еквивалентна електрическа схема за изследваните образци са представени на фиг.3.

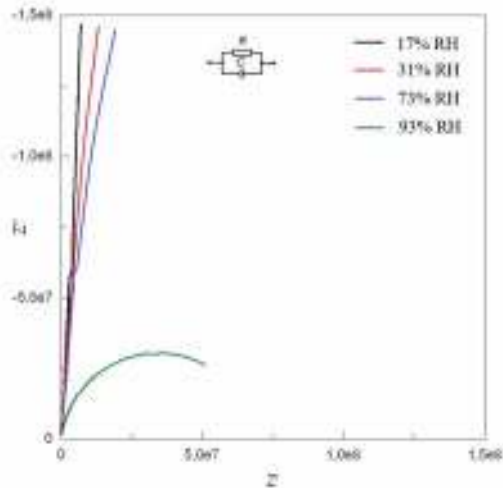
Изследваните образци се отнасят към групата на сензорните елементи за влажност от оксиден тип. При тях се проявяват процеси на химическа и физическа

адсорбция с последваща кондензация на водни пари [6, 10, 12, 14-18].

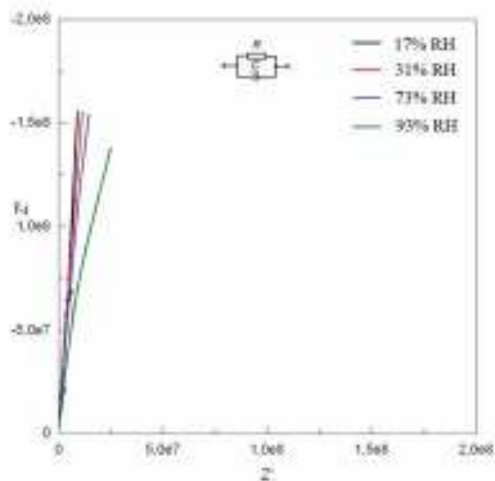
При ниски нива на относителната влажност започва химическа адсорбция на хидроксилни йони [18].

За образци  $Ti\_V\_400$  присъствието на  $Ti$  и  $V$  в повърхностния слой води до формиране на хидроксилни групи  $X-OH$ . При нарастване на влажността започва процес на физическа адсорбция на водни молекули към хидроксилния слой. При това се наблюдава протонен тип проводимост, обусловена от протони ( $H^+$  йони), прескачащи между съседни водни молекули. С увеличаването на влажността и броя на слоевете от

водни молекули по време на физическата адсорбция започва верижна реакция (Grotthuss chain reaction), като броят на протоните нараства съществено и те започват да се движат свободно [17, 18]. Това води до значително нарастване на проводимостта и намаляване на съпротивлението на чувствителните елементи за влажност. Тези процеси в значителна степен зависят от материала и легиращите добавки [17].



а



б

Фиг. 3. Диаграми на Найкуист и еквивалентна електрическа схема за образци: а)  $Ti\_V\_400$  и б)  $Ti\_Ref\_400$  в честотния диапазон от 20 Hz до 5 MHz и температура 25 °C

За референтните образци  $Ti\_Ref\_400$  формиране на хидроксилни групи при адсорбцията на водни молекули се определя само от Ti йони.

Импедансните характеристики от фиг. 1 и диаграмите от фиг. 3 непосредствено корелират с описания механизъм на сензорна чувствителност към влажността.

При ниските нива на влажността и за двата типа образци получените Nyquist-диаграми са много близки до прави линии, което съответства на тези диаграми на материала [18]. С увеличаването на влажността диаграмите може да се разглеждат като дъги от полуокръжности с много голям радиус, което съответства на еквивалентна електрическа схема, състояща се от паралелно свързани резистор със съпротивление  $R$  и кондензатор с капацитет  $C$ , показана на фиг. 3 [6]. При по-високи нива на влажността импедансът намалява като намалява и радиусът на дъгите, с които може да се апроксимират съответните диаграми. При сравнението на Nyquist-

диаграмите се установява, че повишаването на проводимостта и намаляването на импеданса на образците, легирани с V, е по-значително от тези на референтните образци, като радиусът на дъгите от тези характеристики е по-малък. Ефектът най-добре се наблюдава при най-високото ниво на задаваната относителна влажност - 93%. Това е свързано с благоприятния ефект на легирането с V и влиянието на V йони за формиране на хидроксилни групи, заедно с Ti йони в описания механизъм на чувствителност към влажността.

Табл. 1 Стойности на елементите на еквивалентната електрическа схема за образци  $Ti\_V\_400$

RH, %	Ti V 400	
	R, $\Omega$	C, F
17	$2.9 \times 10^{11}$	$1.8 \times 10^{-14}$
31	$2.9 \times 10^{10}$	$2.7 \times 10^{-13}$
73	$7.0 \times 10^9$	$1.1 \times 10^{-12}$
93	$6.8 \times 10^7$	$5.7 \times 10^{-11}$

В табл. 1 са представени получените с помощта на ZView на основата на диаграмите на Найкуист стойности за елементите  $R$  и  $C$  от еквивалентната електрическа схема за образци  $Ti\_V\_400$ .

С увеличаване на влажността намалява активното съпротивление  $R$  и нараства капацитетът  $C$  в еквивалентната електрическа схема на образци  $Ti\_V\_400$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изследвани са импедансните характеристики на сензорни елементи за влажност на основата на  $TiO_2$ , легиран с V, изготвени по зол-гел метод, при относителна влажност от 17% до 93% в честотния диапазон от 20 Hz до 5 MHz и температура 25 °C. С повишаване на честотата на възбудителния сигнал се намалява импедансът на сензорните елементи, но едновременно с това се намалява тяхната чувствителност. За практически приложения се препоръчват работни честоти под 1 kHz. Получените с помощта на програмния пакет ZView диаграми на Найкуист са в тясна зависимост с механизма на сензорна чувствителност, като е показана връзката между тези диаграми и типа проводимост при различни нива на относителната влажност. Направеното сравнение с импедансните характеристики и диаграмите на Найкуист на референтните чувствителни елементи на основата на  $TiO_2$  без легиране потвърждава положителния ефект от легирането с V относно сензорната чувствителност към относителната влажност. Синтезирана е еквивалентна електрическа схема на сензорите за влажност, представляваща RC-група от паралелно свързани резистор и кондензатор.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Zhao X. Chen, Yu X., Du P., Li N., Chen X., Humidity-sensitive properties of  $TiO_2$  nanorods grown between electrodes on Au interdigital electrode substrate. IEEE Sens J. 2017; 17(19):6148-6152
- [2] Wang J. Li, Li Y., Liu L., Guan W., Emulsion-templated fully three-dimensional interconnected porous titania ceramics with excellent humidity sensing properties. Sens. Actuators B Chem. 2016; 237:894-898
- [3] Tsai F. S., Wang S. J., Enhanced sensing performance of relative humidity sensors using laterally grown ZnO nanosheets. Sens. Actuators B Chem. 2014; 193: 280-287
- [4] Tu 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, *Sens. Actuators B Chem.* 2012; 166–167: 658–664
- [5] Yuan Q., Li N., Tu J., Li X., Wang R., Zhang T., Shao C. Preparation and Humidity Sensitive Property of Mesoporous ZnO-SiO<sub>2</sub> Composite. *Sens. Actuators B Chem.* 2010; 149:413–419
- [6] Nenova Z., Kozhukharov S., Nenov T., Nedev N., Machkova M., 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
- [7] Nenov T., Kozhukharov S., Nenova Z., Machkova M., 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
- [8] Nazarkovsky M. A., Goncharuk E. V., Pakhlov E. M., Skwarek E., Skubiszewska-Zięba J., Leboda R., Janusz W., Gun'ko V. M., 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
- [9] Nenov T., Nenova Z., Multi-objective optimization of the parameters of TiO<sub>2</sub>-based ceramic humidity sensors. *Ceram Int.* 2013; 39(5): 4465-4473
- [10] Kozhukharov S., Nenova Z., Nenov T., Nedev N., Machkova M., 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
- [11] Misra S. K., Pandey N. K., Shakya V., Roy A., Application of undoped and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Doped ZnO nanomaterials as solid-state humidity sensor and its characterization studies. *IEEE Sens J.* 2015; 15 (6): 3582-3589
- [12] Nenova Z., Nenov T., Kozhukharov S., Nedev N., Humidity sensing elements based on Si-Bi-O surface layers prepared via a sol-gel method. *IEEE Sens.J.* 2018; 18 (17): 6946-6953
- [13] Kozhukharov S., Nenova Z., Nenov T., Ivanov S., Machkova M., Elucidation of the contribution of modified titania films over the performance of thin film humidity sensors. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy* 2013; 48(2): 142-146
- [14] Traversa E., Ceramic sensors for humidity detection: The state-of the art and future developments. *Sens. Actuators B Chem.* 1995; 23: 135–156
- [15] Nenov, Yordanov S., Ceramic sensors: technology and applications. Lancaster, USA: Technomic Publ. Co. Inc., 1996
- [16] Seiyama T., Yamazoe N., Arai H. Ceramic humidity sensors. *Sens. Actuators* 1983; 4: 85-96.
- [17] Anderson H., Parks G. A., The electrical conductivity of silica gel in the presence of adsorbed water. *J. Phys. Chem.* 1968; 78: 3662-3668
- [18] Dickey C., Varghese O. K., Ong K. G., Gong D. W., Paulose M., Grimes C. A., Room temperature ammonia and humidity sensing using highly ordered nanoporous alumina films. *Sensors* 2002; 2: 91-110