

KAPACITNÍ SENZORY VLHKOSTI S DIELEKTRICKOU VRSTVOU OXIDU KŘEMIČITÉHO PŘIPRAVENOU METODOU SOL-GEL

Petr Exnar¹, Martin Stuchlík², Ivan Doležal³, Vlastík Moravec⁴, Jaroslav Merta⁵

¹ Katedra chemie, Fakulta přírodovědně-humanitní a pedagogická, Technická univerzita v Liberci, ČR

² Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Fakulta chemicko-technologická,
Univerzita Pardubice, ČR

³ Ústav mechatroniky a technické informatiky, Technická univerzita v Liberci, ČR

⁴ Oddělení vývoje, TESLA Blatná, a.s., ČR

⁵ TTS s.r.o., Praha, ČR

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Humanities and Education,
Technical University of Liberec, Czech Republic,

² Institute of Environmental and Chemical Engineering, Faculty of Chemical Technology,
University of Pardubice, Czech Republic

³ Institute of Mechatronics and Computer Engineering, Technical University of Liberec,
Czech Republic, e-mail:

⁴ Department of Development, Tesla Blatná a.s., Czech Republic,

⁵ TTS s.r.o., Praha, Czech Republic,

e-mail: petr.exnar@tul.cz

Abstract

The capacitance sensors of humidity, with functional layer of porous silica, were compiled by sol-gel method like dielectric. Molecules of water could permeate through the thin porous upper electrode created by sputtered aluminium or gold and thus could escalate the permittivity of sensor layer. Sensors with aluminium upper electrode react to humidity with increasing temperature by increasing capacitance and conductivity as well. Sensors with gold upper electrode react by increasing of capacitance only.

Key words: *sol-gel method, sensor, humidity, capacitance*

Úvod

Senzory vlhkosti s elektrickou detekcí změn vlastností sensorové vrstvy můžeme rozdělit do dvou velkých skupin podle měřené elektrické veličiny. První skupinou jsou senzory sledující změny impedance nebo vodivosti sensorové vrstvy působením vlhkosti. Pro tento účel se používají interdigitální elektrody z různých materiálů (Au, Pt, Ni apod.) a sensorová vrstva je nanášena přes elektrody a hlavně v mezeře mezi nimi. Druhou skupinou jsou senzory uspořádané jako planární kondenzátory a funkční sensorová vrstva je umístěna jako dielektrikum mezi elektrodami kondenzátoru. V tomto případě se detekuje změna kapacity kondenzátoru v důsledku změny permittivity ϵ sensorové vrstvy v závislosti na vlhkosti okolí. Podmínkou je dostatečný přístup vlhkosti do sensorové vrstvy mezi elektrodami. Ve většině případů se u sensorové vrstvy mění jak její vodivost, tak i její kapacita, ale ve velmi rozdílných poměrech. Na uspořádání senzoru a jeho elektrickém zapojení pak závisí, která elektrická veličina (impedance celkově, vodivost resp. odpor nebo kapacita) je využívána v konkrétním senzoru [1].

CAPACITANCE SENSORS OF HUMIDITY WITH DIELECTRIC LAYER OF SILICA PREPARED BY SOL-GEL METHOD

P.Exnar, M. Stuchlík, I. Doležal, V. Moravec, J. Merta

Porézní oxid křemičitý (silikagel) je látka s vysokou schopností adsorpce molekul vody na svém povrchu. Při tomto ději se zákonitě musí zvyšovat permitivita materiálu, neboť relativní permitivita vody je vysoká – $\epsilon_r = 81$. Jestliže je porézní oxid křemičitý v tenké vrstvě umístěn mezi elektrodami kondenzátoru, jeho hydratací musí tedy dojít ke zvýšení jeho kapacity [2].

Experimentální část

Pro zkoušky kapacitních senzorů vlhkosti pracujících při zvýšených teplotách byly vyrobeny senzory s planárním uspořádáním elektrod a vrstvou porézního oxidu křemičitého mezi nimi s označením BP2. Jako substrát pro elektroodový systém byl použit 99 % korund.

Dolní elektroda byla tvořena kovovým tantalem naneseným naprašováním. V oblasti sensorové vrstvy byla na povrchu tantalu anodickou oxidací vytvořena tenká dielektrická vrstva oxidu tantaličného, která omezovala nebezpečí zkratu mezi elektrodami a zlepšovala adhezi vlastní sensorové vrstvy. Na vrstvu oxidu tantaličného byla již nanášena tenká vrstva oxidu křemičitého metodou sol-gel. Výchozí sol byl připraven řízenou hydrolyzou a polykondenzací roztoku tetraethylsilikátu v izopropylalkoholu za kyselá katalýzy HCl. Získaná vrstva xerogelu o tloušťce 70 až 120 nm byla zpracována při teplotách 180 nebo 240 °C po dobu 30 min a proto zůstala vysoce porézní (prakticky velmi tenká vrstva silikagelu). Na závěr byla na horní povrch naprášena tenká vrstva hliníku nebo zlata, která sloužila jako horní elektroda. Množství naprášeného kovu bylo voleno tak, aby vrstva dobře vedla elektrický proud, ale zůstala ještě prostupná pro molekuly vody. Schéma uspořádání vrstev kapacitního senzoru je patrné z obrázku 1.

Měření elektrických vlastností vzorků bylo provedeno na dynamické aparatuře pro expozici vzorků v prostředí s definovaným množstvím plynné látky s LCR metrem HIOKI 3532-50. Vzorky byly po pěti vloženy do speciálního přípravku s přepínačem měřicích míst, který byl připojen standardním čtyřvodičovým Kelvinovým připojením stíněnými vodiči (koaxiálními kabely) k LCR metru. Měření bylo prováděno s kompenzací vlastností přípravku a vodičů. Přípravek se vzorky byl umístěn do skleněné reakční baňky s teplotou stabilizovanou v lázni silikonového oleje na teplotu (140 ± 1) °C. Použitá plynná média (syntetický vzduch prakticky bez vlhkosti nebo vzduch s obsahem vlhkosti odpovídající laboratorním podmínkám) byla před vstupem do reakční baňky předehřáta. Měření elektrických vlastností probíhalo při napětí 1 V a frekvenci 3 kHz. Naměřené hodnoty modulu impedance Z a fáze φ přístroj přímo přepočítává i na vodivost G a kapacitu C paralelního náhradního schématu, a tyto hodnoty byly ukládány v závislosti na čase.

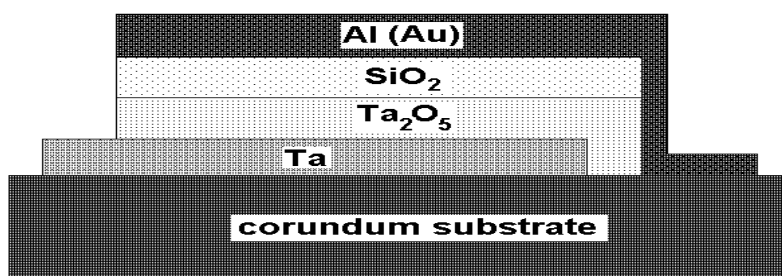


Fig. 1 Structure of the capacitance sensor.

Výsledky a diskuze

Rozborem získaných výsledků bylo zjištěno, že nebyl průkazný rozdíl mezi vzorky s vrstvou tepelně zpracovanou při 180 nebo 240 °C. Také řada dalších technologických změn při přípravě vzorků se prakticky neprojevila. Velmi výrazný rozdíl však byl mezi vzorky s různými materiály horní elektrody, tedy hliníkem nebo zlatem.

Na obrázku 2 je dokumentován typický průběh změn elektrických vlastností vzorku s horní hliníkovou elektrodou. Z obrázku je patrné, že se při teplotě 140 °C působením vlhkosti významně mění všechny sledované elektrické vlastnosti. V tabulce 1 jsou uvedeny průměrné hodnoty naměřených elektrických vlastností vzorků při laboratorní teplotě a při teplotě 140 °C a porovnání jejich změn po ohřevu a při zvýšení vlhkosti při 140 °C. Hodnota kapacity při 140 °C se vlivem zvýšení vlhkosti zvýšila o 7 %, ale ostatní změny vlastností (zvláště na teplotě) jsou podstatně významnější.

Table 1 Averaged electrical properties of samples with upper aluminium electrode. LT – ambient condition (55 % RH, 24.0 °C); SV – synthetic air 140 °C; VV – moist air (55 % RH, 24.0 °C) at 140 °C, number of samples n = 36.

	LT	SV	VV	VV/SV	VV/LT
G [S]	6,8E-05	7,4E-06	1,1E-05	1,46	0,16
C [F]	1,4E-08	6,3E-09	6,8E-09	1,07	0,48
Z [Ω]	3,9E+03	9,4E+03	8,8E+03	0,93	2,25
φ [°]	-75,6	-86,6	-85,3	0,98	1,13

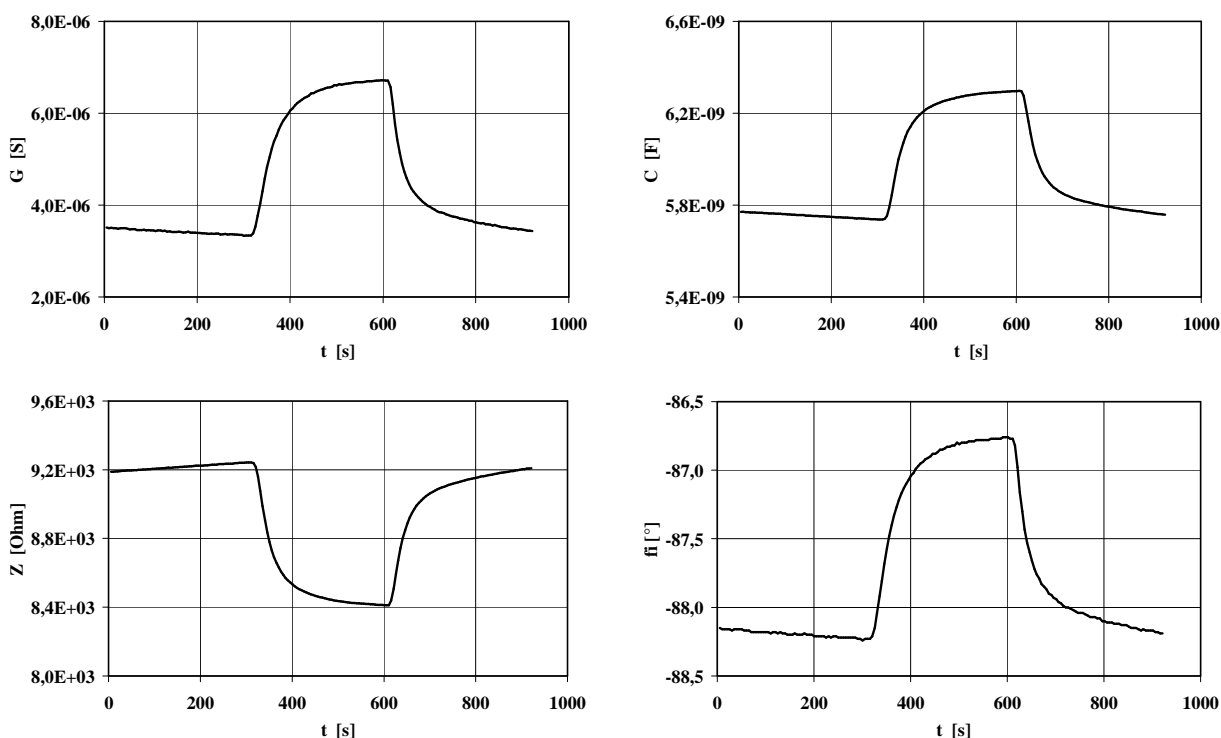


Fig. 2 Response of conductivity G, capacitance C, impedance Z and phase φ of SiO_2 sample (180 °C/30 min) with upper aluminium electrode on Iet in preheated ambient air instead of synthetic air at temperature 140 °C (region 310-600 s: ambient air, 54 % RH, 24.0 °C).

Výrazně odchylné bylo chování vzorků BP2 s horní zlatou elektrodou. Na obrázku 3 je dokumentován typický průběh změn elektrických vlastností takového vzorku. Z obrázku je patrné, že se při teplotě 140 °C působením vlhkosti významně mění pouze kapacita a ostatní sledované elektrické vlastnosti na změnu vlhkosti nereagují. V tabulce 2 jsou uvedeny průměrné hodnoty naměřených elektrických vlastností vzorků při laboratorní teplotě a při teplotě 140 °C a porovnání jejich změn po ohřevu a při zvýšení vlhkosti při 140 °C. Počet vzorků s horní zlatou elektrodou byl však proti počtu vzorků s horní hliníkovou elektrodou mnohem menší. Přesto jsou získané výsledky mimořádně zajímavé a průkazné. Hodnota kapacity při 140 °C se sice vlivem zvýšení vlhkosti zvýšila o relativně malých 8 %, ale ostatní změny elektrických vlastností jsou zanedbatelné. Velmi významné je také zjištění velmi malé závislosti hodnot vodivosti a impedance na teplotě (podíl hodnot VV/LT). Relativní pokles kapacity při změně teploty z laboratorní na 140 °C přibližně na polovinu je prakticky shodný se vzorky s horní hliníkovou elektrodou.

Vzorky BP2 s horní zlatou elektrodou se chovají jako téměř ideální kapacitní senzor, u kterého lze vliv reálné složky impedance prakticky zanedbat. Při použití jako vlhkosní senzor by bylo nutné pouze korigovat hodnotu kapacity podle aktuální teploty.

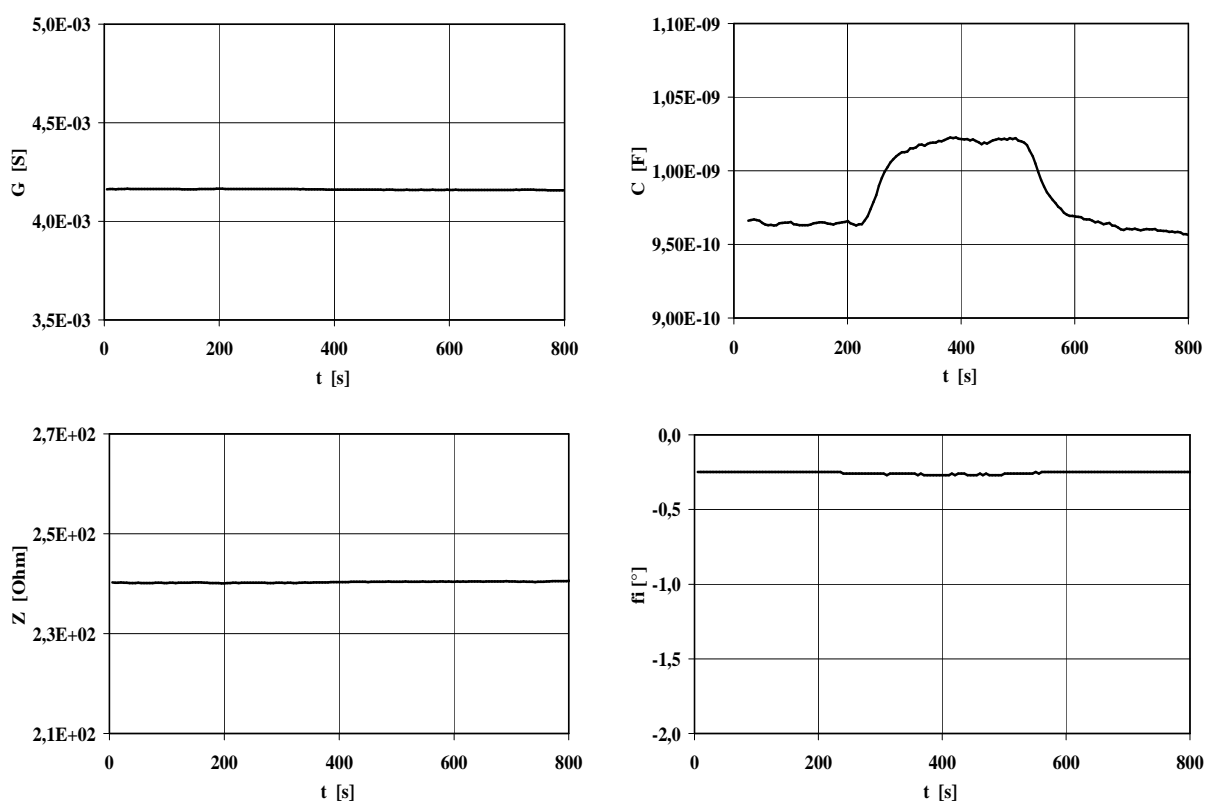


Fig. 3 Response of conductivity G , capacitance C , impedance Z and phase φ of SiO_2 sample (180 °C/30 min) with upper gold electrode on let in preheated ambient air instead of synthetic air at temperature 140 °C (region 200-500 s: ambient air, 47 % RH, 22.0 °C).

Table 2 Averaged electrical properties of samples with upper gold electrode. LT – ambient condition (47 % RH, 22.0 °C); SV – synthetic air 140 °C; VV – moist air (47 % RH, 22.0 °C) at 140 °C, number of samples n = 2.

	LT	SV	VV	VV/SV	VV/LT
G [S]	3,8E-03	3,8E-03	3,8E-03	1,00	1,01
C [F]	1,9E-09	8,8E-10	9,5E-10	1,08	0,49
Z [Ω]	2,6E+02	2,6E+02	2,6E+02	1,00	0,99
φ [°]	-0,6	-0,3	-0,3	1,08	0,49

Závěr

Porézní vrstvy oxidu křemičitého mohou sloužit jako senzorová vrstva v kapacitních senzorech vlhkosti. Při adsorpci molekul vody na povrchu porézního oxidu křemičitého se zvyšuje jeho permitivita a tím kapacita kondenzátoru, kterou lze měřit. Horní elektroda senzoru musí být tenká a porézní, aby dovozovala pronikání molekul vody. Jak bylo zjištěno, na materiálu horní elektrody silně závisí chování výsledného senzoru.

Senzory s horní elektrodou z hliníku reagovaly na vlhkost při zvýšené teplotě 140 °C zvýšením kapacity i vodivosti. Senzory s horní elektrodou ze zlata se za stejných podmínek chovaly jako téměř ideální kapacitní senzory, u kterých se se změnou vlhkosti zvyšovala pouze kapacita a vliv reálné složky impedance (odporu resp. vodivosti) lze prakticky zanedbat. Při použití jako vlhkosní senzor by bylo nutné pouze korigovat hodnotu kapacity podle aktuální teploty. Hodnota kapacity u všech senzorů při 140 °C se vlivem zvýšení vlhkosti z 0 % RH na úroveň běžnou v laboratorním prostředí (cca 50 % RH při 23 °C) zvýšila o 7 %, což je spolehlivě detekovatelná úroveň.

Důvod rozdílu v chování senzorů podle materiálu horní elektrody není jednoznačný. Pravděpodobně bude vedle rozdílné textury vlastních elektrod (porozita, tloušťka a charakter vrstev na porézním podkladu, hloubka průniku naprášené vrstvy do porézního podkladu oxidu křemičitého) hrát významnou roli i použitý kov. V případě hliníku lze očekávat vznik velmi tenké povrchové oxidické vrstvy s hydrofilními vazbami Al-OH, naproti tomu zlato jako drahý kov oxid netvoří.

Tato práce byla realizována za finanční podpory z prostředků státního rozpočtu prostřednictvím MŠMT v rámci projektu EUREKA – E!3653 SENSIT.

Literatura

- [1] Ripka P. a kol: Senzory a převodníky. Praha, Česká technika - nakladatelství ČVUT 2005. ISBN 80-01-03123-3.
- [2] Krutovtsev S.A. a kol.: Sensors Actuators **A 62**, 1997, s. 582.