

آشکارسازی گازهای قابل اشتعال توسط حسگر مقاومتی اکسید قلع ساخته شده به روش تبخیر با باریکه‌ی الکترونی

سید محسن حسینی‌گلکو (دانشجوی دکتری)

فرامرز حسین‌بابایی (استاد)

دانشکده‌ی مهندسی برق، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

رضا افضل‌زاده (استادیار)

دانشکده‌ی فیزیک، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

در این نوشتار حساسیت «حسگر گاز مقاومتی»^۱ که از لایه‌ی نازک اکسید قلع، ساخته شده نسبت به چند گاز قابل اشتعال مورد بررسی قرار گرفته است. به این منظور، لایه‌ی نازک اکسید قلع آمورف به روش تبخیر توسط باریکه‌ی الکترونی در خلأ بر روی زیرپایه‌ی کوارتز نشاندن شد. فرایند تبلور^۲ لایه‌ی حاصل در دمای $300^{\circ}C$ به مدت 140 دقیقه صورت گرفت. ریزساختار لایه‌ها با XRD بررسی، و اندازه‌ی متوسط دانه‌های متبلور اکسید قلع $13nm$ برآورد شد. نهایتاً، با برقراری اتصالات اهمی و نصب یک «ریزگر مکن»^۳ الکتریکی، نمونه‌ی حسگر گاز مقاومتی ساخته شد. تغییر هدایت الکتریکی حسگرهای نمونه در حضور مقادیر مختلفی از گازهای هدف در هوا ثبت، و حساسیت نمونه‌ها نسبت به بخار چهار الکل مختلف بررسی شد. ملاحظه شد که در تراکم وزنی ثابت گاز هدف، حسگرهای نمونه نسبت به بخار الکل سنگین‌تر حساس‌ترند. همچنین برای اولین بار مشخص شد که اشباع حسگر در تراکم وزنی معینی از بخار آلوده‌کننده صورت می‌گیرد و این سطح آلودگی عملاً مستقل از وزن مولکولی الکل هدف است. برای فرایند واکنش مولکول‌های گاز هدف با سطح لایه‌ی حساس به گاز مدلی تحلیلی ارائه شده است. این مدل که مبتنی بر فرض تجزیه‌ی مولکول‌های گاز هدف به اجزاء ساده‌ی خود در سطح داغ اکسید قلع است، نتایج آزمایشگاهی فوق را توجیه می‌کند.

۱. مقدمه

لایه‌ها به روش‌های گوناگونی در آزمایشگاه و صنعت ساخته می‌شوند، مثلاً از انواع فنون رسوب‌بخاری فیزیکی (PVD)^۴ و رسوب بخاری شیمیایی (CVD)^۵ برای لایه‌نشانی^۶ لایه‌های نازک و از انواع روش‌های سل-ژل^۸ و چاپ ابریشم^۹ برای تهیه‌ی لایه‌های نازک و ضخیم استفاده می‌شود.

از نیمه‌هادی‌های اکسیدی متعددی در ساخت لایه‌های حساس به گاز استفاده شده است. اکسیدهای تک‌عنصری مانند SnO_2 ^[۷-۱۰]، ZnO ^[۱۱،۱۲]، TiO_2 ^[۱۳،۱۴] و Fe_2O_3 ^[۱۵] بیشترین کاربرد را دارند، اما از اکسیدهای چندعنصری مانند $BaTiO_3$ ^[۱۶] و $SrTiO_3$ ^[۱۷] نیز استفاده شده است. در این میان ادوات بر پایه‌ی SnO_2 ، به واسطه‌ی کاربردهای وسیع‌شان به‌عنوان حسگرهای گاز خانگی و حسگرهای اعلام خطر CO، بیشترین توجه را به خود جلب کرده‌اند.

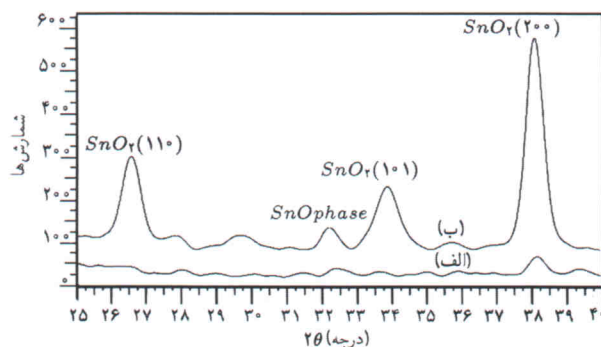
طی این کار، پس از لایه‌نشانی و تبلور لایه‌های اکسید قلع، حساسیت نمونه‌های حسگر مقاومتی گاز نسبت به گازهای قابل اشتعال متانول، اتانول، پروپانول و بوتانول براساس لایه‌های حاصل مورد بررسی قرار گرفت. ملاحظه شد که در تراکم ثابت وزنی گاز هدف، این حسگرها به گاز سنگین‌تر بوتانول حساس‌ترند. این حساسیت با کاهش وزن مولکولی

پایش^۴ و کنترل پیوسته‌ی آلودگی هوا در کارخانه‌ها، آزمایشگاه‌ها، بیمارستان‌ها و اکثر محیط‌های عمومی ضروری است. از آنجا که در بسیاری از صنایع گازها به‌عنوان مواد اولیه اهمیت یافته‌اند، و در دیگر صنایع گازهای ناشی از فرایند تولید مشکل آفرین‌اند، تحقیق روی حسگرهای گاز اهمیت روزافزونی یافته است. چنین حسگرهایی باید ضمن امکان‌پذیر ساختن پایش پیوسته‌ی تراکم گازهای هدف به‌طور عام و انتخابی، از حوادث ناشی از نشت و انفجار گازهای اشتعال‌زا جلوگیری کنند. حساسیت، قابلیت انتخاب، برگشت‌پذیری، پاسخ سریع، امکان تولید انبوه و هزینه‌ی پایین ساخت از جمله ویژگی‌های یک حسگر گاز ایده‌آل است.^[۱] در میان حسگرهای گاز موجود، حسگرهای گاز مقاومتی به‌خاطر آشکارسازی گازهای قابل اشتعال و سمی کاربردهای فراوانی یافته‌اند. این حسگرها براساس نیمه‌هادی‌های اکسیدی ساخته می‌شوند، و سادگی ساخت و قیمت ارزان آن بخش مهمی از بازار در حال رشد حسگرهای گازی جهان را به خود اختصاص داده است.^[۲] حسگرهای مقاومتی از نظر ساختار لایه‌های حساس به‌کار رفته در ساختمان آن‌ها به دو دسته‌ی لایه‌نازک و لایه‌ضخیم تقسیم می‌شوند. این

توسط دستگاه نوسان‌گر بلور کوارتز (ساخت شرکت HHV، دارای دقت 1 \AA) به‌طور پیوسته انجام شد. نرخ لایه‌نشانی 4 \AA/s و ضخامت لایه‌ها در پایان فرایند 7000 \AA است. لایه‌های حاصل شفاف و زردرنگ بودند و با وجود سردی زیرپایه‌ها به‌هنگام لایه‌نشانی، از چسبندگی مکانیکی خوبی به زیرپایه برخوردار بودند.

مطالعه‌ی الگوهای XRD حاصل از چند نمونه از لایه‌های به‌دست آمده مشخص کرد که لایه‌های حاصل آمورف (شکل ۲ الف). نمونه‌های آمورف به‌منظور تبلور در یک محفظه‌ی حرارتی با دمای کنترل شده‌ی $300\text{ }^\circ\text{C}$ قرار گرفتند. دقت کنترل دمای محفظه‌ی حرارتی $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ بود و دمای نمونه در آن به‌طور پیوسته ثبت می‌شد. مدت زمان این عملیات حرارتی برای همه‌ی نمونه‌ها ثابت و برابر 140 دقیقه بوده است. الگوی XRD نمونه‌ها قبل و بعد از عمل تبلور در شکل ۲ نشان داده شده است. در این شکل، نمودار الف، الگوی حاصل از یک نمونه‌ی آمورف و نمودار ب الگوی همان نمونه را پس از اجرای عملیات حرارتی مربوط به تبلور نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که قله‌های مربوط به سطوح بلور SnO_2 در نمودار الف غایب است و پس از عمل تبلور در نمودار ب آشکار شده است. لازم است که توجه داشته باشیم الگوی XRD مستقیماً حاصل لایه‌های نشانده شده بر زیرپایه‌ی آمورف است. به‌دلیل حجم اندک ماده‌ی بلورین نسبت به حجم زیرپایه، این تجزیه و تحلیل آسان نبوده و منجر به الگوی واضح نمی‌شود؛ لذا برای وضوح بیشینه از سرعت زاویه‌ی $1^\circ/\text{min}$ برای XRD نمونه‌ها استفاده شده است. از طریق «رابطه‌ی شرر»^[۱۸] و براساس الگوهای ثبت شده، متوسط اندازه‌ی دانه‌های بلوری شده در صفحه‌ی (110) بلور اکسید قلع، 13 nm محاسبه شد.

برای اجرای اندازه‌گیری‌های الکتریکی، اتصال‌های اهمی متعددی به لایه‌های SnO_2 بلوری شده برقرار شد. از خمیر نقره به‌منظور برقراری اتصال اهمی به لایه‌ها و از سیم نازک طلا برای برقراری اتصال‌ها به

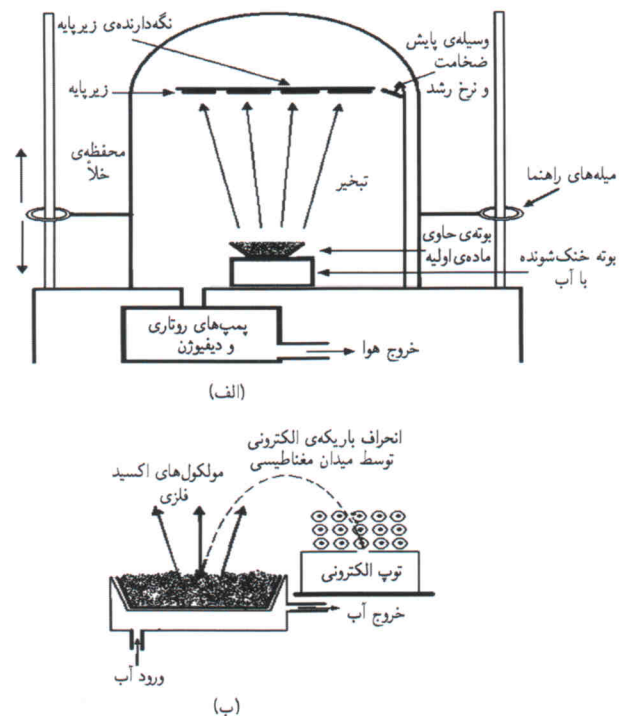


شکل ۲. الگوهای XRD یک نمونه الف) برای لایه‌ی آمورف نشانده شده روی زیرپایه‌ی SiO_2 ؛ ب) همان لایه پس از اجرای عملیات حرارتی در $300\text{ }^\circ\text{C}$ به مدت 140 دقیقه.

گاز هدف به‌طور منظم کاهش می‌یابد. از طرف دیگر مشخص شد که با وجود تفاوت زیاد در وزن مولکولی گازهای هدف مطالعه شده، اشباع حسگر تقریباً در تراکم وزنی ثابتی از گاز صورت می‌پذیرد. نتیجه‌ی اخیر از نظر درک بهتر نحوه‌ی تعامل گاز - جامد حائز اهمیت است و برای اولین بار در این نوشتار گزارش می‌شود. در ادامه، مدلی برای اندرکنش مولکول‌های گاز هدف با سطح نیمه‌هادی ارائه شده، و یافته‌های جدید براساس این مدل توجیه شده است.

۲. کار آزمایشگاهی

طرح‌واره‌ی سامانه‌ی استفاده شده برای لایه‌نشانی اکسید قلع و آتش‌دان تفنگ الکترونی در شکل ۱ نشان داده شده است. از پودر SnO_2 سینتتیک^۱ به‌عنوان ماده‌ی اولیه استفاده شد. مقدار 10 گرم از این پودر در بوتنه‌ی گرافیتی ریخته شده بوتنه‌ی آتش‌دان مطابق شکل ۱ ب مستقر شد. زیرپایه‌های شیشه‌ی کوارتز^{۱۱} پس از چند مرحله شست‌وشو، در محل مناسب (شکل ۱) در محفظه‌ی خلأ قرار داده شدند. محفظه‌ی خلأ با استفاده از پمپ‌های روتاری و دیفیوژن و به‌کمک تله‌ی نیتروژن مایع تا فشار $5 \times 10^{-6}\text{ torr}$ تخلیه شد. برای لایه‌نشانی، از روش PVD با تبخیر به‌وسیله‌ی باریکه‌ی الکترونی استفاده شده است. برای تبخیر از باریکه‌ی الکترونی با جریان 100 mA و ولتاژ شتاب‌دهنده‌ی 10 kV استفاده شد. در طول فرایند، پایش و ثبت پیشرفت لایه‌نشانی



شکل ۱. طرح‌واره‌ی سامانه‌ی استفاده شده برای لایه‌نشانی SnO_2 ؛ ب) طرح‌واره‌ی واحد تبخیر توسط باریکه‌ی الکترونی.

آزمایش‌های انجام شده، اندازه‌گیری حساسیت و تغییرات آن برحسب زمان در شرایط مختلف، و از طریق ثبت تغییرات V_o برحسب زمان و محاسبات فوق میسر شد.

۳. نتایج

مرسوم‌ترین تعریف برای حساسیت به گازهای احیاءکننده در حسگرهای ساخته شده براساس نیمه‌های نوع n ، همچون SnO_2 عبارت است از: [۲۰، ۱۹]

$$S = \frac{R_a}{R_g} = \frac{G_g}{G_a} \quad (۳)$$

که در آن R_a (G_a) مقاومت (هدایت) الکتریکی حسگر در هوای تمیز و R_g (G_g) مقاومت (هدایت) الکتریکی حسگر در محیط آلوده به گاز هدف است. برای بیان حساسیت در این متن نیز از همین تعریف استفاده شده است. هدایت الکتریکی در حسگرهای اکسید قلع، همانند همه‌ی نیمه‌های نوع n ، در حضور گازهای احیاءکننده افزایش می‌یابد. [۲۱] از این رو براساس رابطه‌ی ۳، برای تمام آزمایش‌های اجرا شده طی کار حاضر S عددی بدون واحد و بزرگ‌تر از ۱ است. در نمونه‌های حسگر ساخته شده، مقدار مقاومت الکتریکی اندازه‌گیری شده در هوای تمیز (R_a) در محدوده‌ی ۱۷ تا $30 \text{ k}\Omega$ واقع شده است.

دمای کار حسگر به‌گونه‌ی انتخاب می‌شود که حسگر در آن دما بیشترین حساسیت را داشته باشد. برای یافتن دمای مطلوب کار، تغییرات حساسیت برحسب دمای حسگرهای نمونه مورد مطالعه قرار گرفت. منحنی حساسیت برحسب دمای به‌دست آمده در شکل ۴ مشاهده می‌شود. گاز هدف مورد استفاده در این آزمایش، بخاراتانول با تراکم وزنی 3600 ppm در هوا است. ملاحظه می‌شود که بیشترین حساسیت در دمای 270°C رخ داده است. همین دما، در تمام اندازه‌گیری‌های گزارش شده در این متن، به‌عنوان دمای کار حسگرهای نمونه انتخاب شد.

تغییر حساسیت برحسب تراکم گاز هدف در خصوص چند گاز قابل اشتعال بررسی شد. منحنی‌های حاصل برای متانول، اتانول، پروپانول و بوتانول به‌ترتیب در شکل‌های ۵الف تا ۵د ارائه شده است. در این شکل‌ها، خطوط ممتد نماینده‌ی بهترین انطباق نقاط حاصل از اندازه‌گیری با رابطه‌ی ۴ است: [۲۲]

$$S = A \zeta^m \quad (۴)$$

که در آن A و m مقادیری ثابت و وابسته به جنس گاز هدف و نوع حسگر هستند. در هر چهار مورد مطالعه شده، اطلاعات حاصل از

مدار اندازه‌گیری استفاده شد. پس از بررسی در مورد اهمی بودن کلیه‌ی اتصالات حاصل، اطمینان حاصل شد که مقدار خروج کیفیت اتصالات از حالت اهمی در حدودی است که، در شرایط مورد استفاده، از دقت اندازه‌گیری‌ها نمی‌کاهد. از آنجا که حسگرهای مقاومتی گاز در دمایی بالاتر از دمای اتاق کار می‌کنند، حرارت مورد نیاز توسط یک گرم‌کننده‌ی الکتریکی کوچک تأمین می‌شود. در نمونه‌های ساخته شده، مجموعه‌ی نمونه و گرم‌کننده روی یک قطعه عایق الکتریکی سرامیکی سوار شده است. تنظیم دمای کار حسگر با کنترل جریان الکتریکی المان گرم‌کننده صورت می‌گیرد. قرائت و کنترل دمای سطح لایه‌ی حساس توسط یک ترموکوپل نوع S بسیار ظریف ($d = 0.5 \text{ mm}$) متصل به یک کنترل‌کننده‌ی دمای مناسب صورت می‌گیرد.

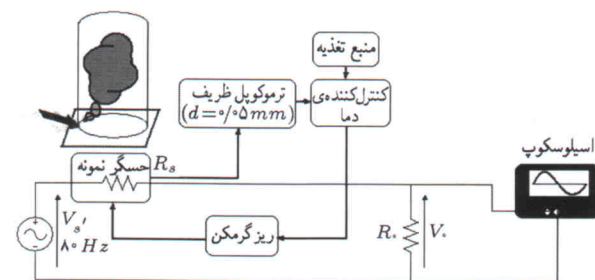
طرح‌واره‌ی سامانه‌ی استفاده شده برای اندازه‌گیری‌های الکتریکی در شکل ۳ نشان داده شده است. اندازه‌گیری مقاومت حسگر با اعمال یک ولتاژ متناوب (V_s) و با فرکانس 80 Hz به مجموعه‌ی حسگر سری با یک مقاومت ثابت R_o ، صورت می‌گیرد. با توجه به شکل ۳، مقاومت حسگر (R_s) با ولتاژ دو سر مقاومت R_o ، یعنی V_o ، چنین رابطه‌ی دارد:

$$R_s = R_o \cdot \left(\frac{V_s}{V_o} - 1 \right) \quad (۱)$$

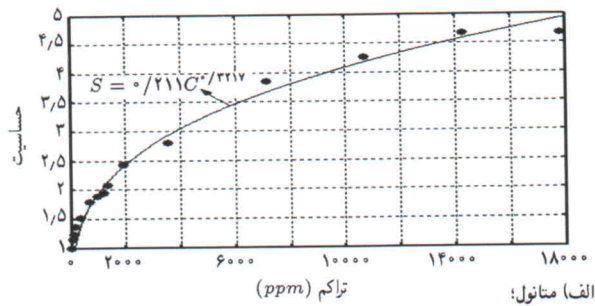
R_s تابعی از تراکم گاز هدف و متغیرهای دیگری چون دما و زمان است. با این فرض که رابطه‌ی $R_o \ll R_s$ به‌ازای تمام مقادیر R_s برقرار باشد و نیز به شرط ثابت بودن V_s رابطه‌ی ۱ را می‌توان چنین تقریب زد:

$$R_s = \frac{k}{V_o} \quad (۲)$$

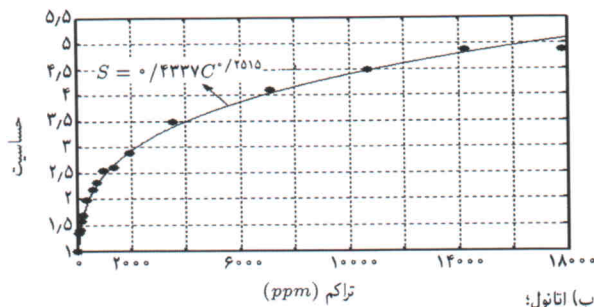
که در آن k مقداری ثابت است. برای مدار اندازه‌گیری استفاده شده، با توجه به این که $R_o = 1 \text{ k}\Omega$ و $V_s = 5 \text{ V}$ انتخاب شده بود، مقدار k برابر $5000 \text{ V}\cdot\Omega$ است. براساس رابطه‌ی ۲ تغییرات مقاومت حسگر از طریق ثبت ولتاژ خروجی به سادگی قابل برداشت است. در کلیه‌ی



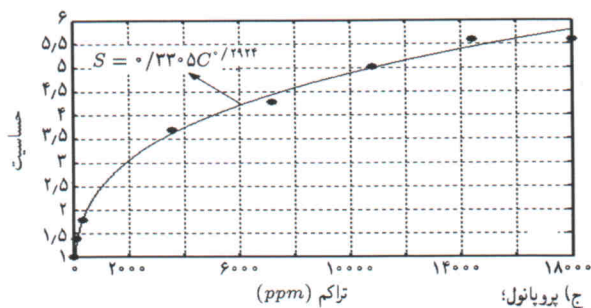
شکل ۳. طرح‌واره‌ی سامانه‌ی اندازه‌گیری و محفظه‌ی کنترل ترکیب گاز هدف برای اندازه‌گیری حساسیت حسگر.



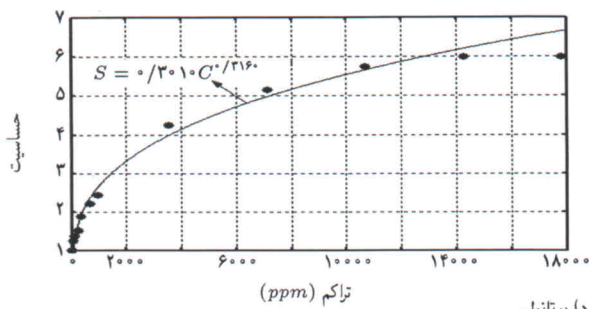
الف) متانول؛



ب) اتانول؛



ج) پروپانول؛

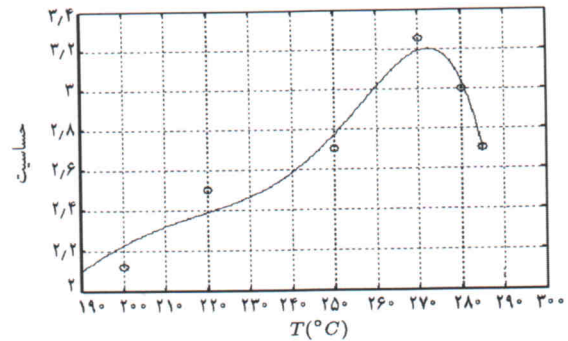


د) بوتانول.

شکل ۵. تغییرات حساسیت حسگرهای نمونه برحسب تغییر تراکم گاز هدف. خطوط پیوسته در هر چهار مورد بهترین انطباق رابطه $S = AC^m$ با نتایج حاصل از آزمایش‌اند. پارامترهای انطباق مربوط به هر یک از منحنی‌ها، داخل شکل مربوط ارائه شده است.

تراکم وزنی ثابت قابل درک است، زیرا تعداد اجزاء احیاءکننده ناشی از تجزیه مولکول‌های الکل در واحد حجم مستقیماً با وزن کل گاز هدف در واحد حجم در ارتباط است. در این قسمت، با توجه به سازوکار اندرکنش بین مولکول‌های گاز هدف و سطح دانه‌های SnO_2 در لایه حساس به گاز، مدل مورد نظر ارائه می‌شود.

اندرکنش مولکول‌های الکل با سطح حساس حسگر بدین ترتیب



شکل ۴. تغییر حساسیت به بخار اتانول برحسب تغییر دمای کار حسگر. تراکم بخار اتانول ثابت و برابر 3600 ppm است.

اندازه‌گیری، رابطه ۴ را تا حد ظهور اشباع اغناء می‌کند. پس از ظهور اشباع در حوالی 14000 ppm ، فاصله‌ی نقاط حاصل از تجربه و رابطه ۴ بیشتر می‌شود. محققین از این رابطه‌ی تجربی برای مقایسه‌ی حسگرهای گاز مقاومتی استفاده‌ی وسیعی کرده‌اند. [۲۳ و ۲۲] در فرایند انطباق، A و m به عنوان پارامترهای انطباق محاسبه و در هر مورد داخل شکل مربوط ارائه شده است. در محاسبات مربوط به فرایند انطباق، ζ برحسب ppm وزنی در روابط وارد شده است.

۴. بحث و ارائه‌ی مدل

در منحنی‌های حساسیت برحسب تراکم (شکل ۵) محور تراکم گاز برحسب ppm وزنی مدرج است. هر چهار منحنی شکل ۵، به‌وضوح اشباع حساسیت را در تراکم زیاد گاز هدف نشان می‌دهند. نکته‌ی جالب توجه این که در هر چهار مورد، اشباع حساسیت در حدود تراکم معینی ($\sim 14000 \text{ ppm}$) اتفاق افتاده است. اما وزن مولکولی بوتانول $2/3$ برابر وزن مولکولی متانول است و در ppm وزنی مساوی، تعداد مولکول‌های بوتانول در واحد حجم هوا $2/3$ برابر کم‌تر از متانول است. براساس این مشاهدات می‌توان گفت که اشباع تغییر مقاومت لایه‌ی SnO_2 با وزن گاز هدف در واحد حجم هوا مرتبط است و با تعداد مولکول‌های گاز هدف ارتباط مستقیمی ندارد.

افزایش هدایت الکتریکی در لایه‌های سرامیکی SnO_2 در مواجهه با گازهای احیایی، براساس زدایش اتم‌ها یا مولکول‌های اکسیژنی که بر سطح دانه‌های SnO_2 جذب فیزیکی یا شیمیایی شده‌اند بیان می‌شود. [۲۴] لذا برای توجیه نتایج آزمایشگاهی فوق باید پذیرفت که مولکول‌های گاز هدف، قبل از تعامل با سطح لایه‌ی حساس، در 270°C به اجزاء ساده‌تر تجزیه می‌شوند. این اجزاء با اکسیژن‌های مستقر بر روی سطح واکنش می‌دهند و به‌صورت مختلف آن‌ها را از سطح لایه می‌زدایند و نهایتاً، کاهش تراکم اتم‌های اکسیژن در سطح لایه سبب افزایش هدایت می‌شود. [۲۵] براساس این مدل، اشباع در

جرم یک مولکول الکل $C_nH_{2n+1}OH$ ، برابر است با:

$$M_{al} = \frac{14n + 18}{N_A} \quad (10)$$

که در آن N_A عدد آووگادرو است. همه‌ی آزمایش‌ها و اندازه‌گیری‌های ما در تراکم بخار الکل کم‌تر از ۲ درصد وزنی صورت گرفته است. در این سطوح پایین تراکم، وزن کل الکل در حجم V از رابطه‌ی ۱۱ به دست می‌آید:

$$M'_{al} = 10^{-6} M'_{air} \zeta \quad (11)$$

که در آن ζ تراکم بخار الکل بر حسب ppm وزنی، و M'_{air} وزن کل هوا در حجم V است. در فشار ۱ اتمسفر و در دمای اتاق، M'_{air} تقریباً برابر $22.4 / V^{lit} \times 29$ گرم است و بنابراین از رابطه‌ی ۱۱ داریم:

$$M'_{al} = 1.29 \times 10^{-6} \zeta V \quad (12)$$

با فرض توزیع یکنواخت مولکول‌های گاز هدف (بخار الکل) در حجم V ، تعداد مولکول‌های الکل در واحد حجم از روابط ۱۰ و ۱۲ محاسبه می‌شود:

$$N_{al} = \frac{M'_{al}}{M_{al}} = 3/9 \times 10^{14} \frac{1}{\sqrt{n+9}} \zeta (cm^{-3}) \quad (13)$$

N_{al} را چگالی مولکول الکل می‌نامیم. تعدادی از مولکول‌های الکل در تماس با سطح داغ نیمه‌هادی به‌ترتیب مفروض در رابطه‌ی ۶ تجزیه می‌شوند که این تعداد متناسب با N_{al} است. لذا چگالی C ، H و O براساس روابط ۶ و ۱۳ محاسبه می‌شود:

$$N_C = 3/9 \times 10^{14} \frac{n}{\sqrt{n+9}} \alpha \zeta (cm^{-3}) \quad (14)$$

$$N_H = 3/9 \times 10^{14} \frac{2n+2}{\sqrt{n+9}} \alpha \zeta (cm^{-3}) \quad (15)$$

$$N_O = 3/9 \times 10^{14} \frac{1}{\sqrt{n+9}} \alpha \zeta (cm^{-3}) \quad (16)$$

در روابط فوق α ضریب نشانگر قسمت تجزیه شده از مولکول‌های گاز هدف است. براساس روابط ۷ تا ۹ قسمتی از اتم‌های ناشی از تجزیه‌ی حرارتی، به سطح نیمه‌هادی جذب می‌شوند. جمعیت جذب شده در هر مورد متناسب با چگالی حجمی است و لذا چگالی سطحی اتم‌های جذب شده به سطح نیمه‌هادی عبارت است از:

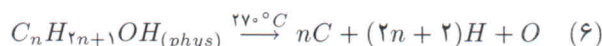
$$[C]_{ads} = \frac{n}{\sqrt{n+9}} \alpha'_C \zeta (cm^{-2}) \quad (17)$$

$$[H]_{ads} = \frac{2n+2}{\sqrt{n+9}} \alpha'_H \zeta (cm^{-2}) \quad (18)$$

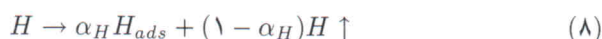
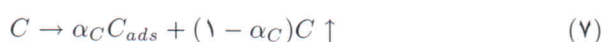
$$[O^S]_{ads} = \frac{1}{\sqrt{n+9}} \alpha'_O \zeta (cm^{-2}) \quad (19)$$

$$[O^V]_{ads} = \frac{1}{\sqrt{n+9}} \alpha'_{OV} \zeta (cm^{-2}) \quad (20)$$

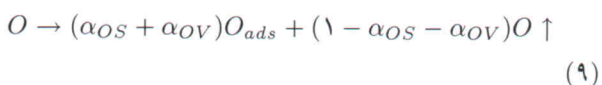
است که ابتدا مولکول‌های گاز به‌دلیل نیروهای واندروالسی به سطح حسگر جذب فیزیکی^{۱۳} می‌شوند. سپس این مولکول‌ها در دمای سطح ($27^\circ C$) به اجزاء ساده‌تر تجزیه می‌شوند. برای ساده‌سازی محاسبات و نمایش آسان‌تر کارایی مدل فرض می‌شود که در این تجزیه مولکول الکل به ساده‌ترین اجزاء ممکن خود تبدیل شود. مراحل فوق چنین خلاصه می‌شوند:



در روابط فوق زیرنویس $phys$ به معنای جذب فیزیکی در سطح حسگر است. رابطه‌ی ۶ مشخصاً دور از واقعیت تجزیه‌ی مولکول الکل به اجزاء ساده‌تر است، اما همچنانکه در ادامه خواهد آمد فرض وقوع تجزیه‌ی ارائه شده در رابطه‌ی ۶ در عین دوری از روابط پیچیده و نامعین مربوط به تجزیه‌ی حرارتی مولکول‌های آلی می‌تواند توجیه‌گر واقعیات فیزیکی مشاهده شده باشد. قسمتی از اجزاء ساده‌ی حاصل از تجزیه، جذب سطح لایه‌ی حساس شده روی حسگر اثر الکتریکی می‌گذارند؛ قسمتی دیگر نیز بانفوذ به سمت بیرون از حسگر، وارد اتمسفر می‌شوند. واکنش‌های جذب شیمیایی به سطح را برای اتم‌های کربن و هیدروژن چنین در نظر می‌گیریم:



که در آن α_C و α_H به‌ترتیب ضرایب مربوط به احتمال جذب کربن و هیدروژن به سطح حسگر بوده اعدادی بین صفر و یک هستند. زیرنویس ads نیز به معنای جذب شیمیایی به سطح مؤثر حسگر است. برای جذب شیمیایی اتم‌های اکسیژن حالات متنوع‌تری را می‌توان در نظر گرفت. اتم‌های اکسیژن ناشی از تجزیه می‌توانند به اکسیژن مستقر در سطح حسگر (با ضریب احتمال جذب α_{OS}) یا به «جای خالی اکسیژن»^{۱۴} در سطح حسگر (با ضریب احتمال جذب α_{OV}) جذب شیمیایی^{۱۵} شوند. اتم‌های اکسیژنی که با جای خالی اکسیژن ترکیب می‌شوند روی ناقل اکثریت (الکترون‌ها) تأثیر منفی داشته از هدایت الکتریکی نمونه می‌کاهند، اما اتم‌های اکسیژن متصل شده به اکسیژن مستقر در سطح از ویژگی الکترونی اتم‌های سطحی کاسته بر هدایت تأثیر مثبت خواهند داشت. مجموعه‌ی عملکرد اتم‌های اکسیژن را با سطح نیمه‌هادی می‌توان به‌صورت رابطه‌ی ۹ خلاصه کرد:



رابطه‌ی ۲۳ استقلال تراکم اشباع از n را در شرایط محتمل و قابل حصولی پیش‌بینی می‌کند. برای درک این منظور معادله‌ی ۲۳ را چنین بازنویسی می‌کنیم:

$$\zeta_s = \zeta_s^0 \cdot \left(\frac{n + 1/28}{n + D} \right) \quad (24)$$

که در آن D و ζ_s^0 براساس روابط ۲۵ و ۲۶ تعریف شده است:

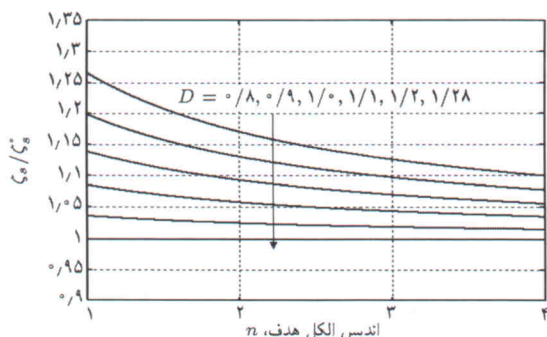
$$D = (2\alpha_H + \alpha_{OS} - \alpha_{OV}) / (2\alpha_H + \alpha_C) \quad (25)$$

$$\zeta_s^0 = \frac{\gamma N_S}{(\alpha'_C + 2\alpha'_H)} \quad (26)$$

با توجه به حساسیت بالای حسگر گاز اکسید قلع به هیدروژن [۲۶]، α_H مشخصاً از ضرایب α_X دیگر بزرگ‌تر است، لذا در رابطه‌ی ۲۵ جمله‌ی $2\alpha_H$ در صورت و مخرج، مشخصاً از جملات دیگر بزرگ‌تر است. بر این اساس می‌توان نتیجه گرفت که پارامتر بدون بعد D نزدیک به ۱ است.

براساس معادله‌ی ۲۴ تغییرات ζ_s برحسب تغییر اندیس الکل، برای مقادیر مختلف پارامتر D محاسبه و در شکل ۶ ارائه شده است. لازم به ذکر است که برای ارائه‌ی مقایسه‌ی تغییرات و اجتناب از پیچیدگی‌های ابعادی، محور عمودی در شکل ۶ برحسب ζ_s^0 (رابطه‌ی ۲۶) به‌هنگار شده است. در این شکل مشاهده می‌شود که ζ_s با تغییر اندیس الکل دستخوش تغییر چندانی نمی‌شود؛ مثلاً به‌ازای $D = 1/1$ منحنی‌های شکل ۶ تغییر ζ_s از $n = 1$ (متانول) تا $n = 4$ (بوتانول) را حدود ۰.۵٪ پیش‌بینی می‌کند. این مقدار تغییر عملاً در اندازه‌گیری‌های تراکم حداقل اشباع قابل آشکارسازی نیست. بنابراین مدل ارائه شده و محاسبات انجام شده براساس آن، یافته‌های آزمایشگاهی درخصوص استقلال سطح اشباع حسگرهای نمونه از جنس گاز هدف را در حدود دقت آزمایش‌ها تأیید می‌کند.

نکته‌ی مهم دیگری که از نتایج آزمایشگاهی ارائه شده در شکل ۵ مستفاد می‌شود این است که حسگر مورد مطالعه تقریباً در تمام



شکل ۶. تغییر تراکم اشباع برحسب تغییر اندیس الکل، محاسبه شده به‌ازای مقادیر مختلف پارامتر D . محور عمودی این نمودار، برای درک واضح‌تر نتیجه، برحسب ζ_s^0 که مقداری است مستقل از n (رابطه‌ی ۲۶) به‌هنگار شده است.

در روابط ۱۹ و ۲۰ منظور از $[OS]_{ads}$ و $[OV]_{ads}$ به‌ترتیب چگالی سطحی اکسیژن‌های جذب شده به اکسیژن و «جای خالی اکسیژن» موجود در سطح حسگر است. باید توجه داشت که در روابط ۱۷ تا ۲۰، ضرایب α'_x ضرایب تناسب ارتباط دهنده‌ی بین چگالی حجمی در فاز گاز و چگالی سطحی اتم‌های جذب شده به سطح‌اند که برای سادگی نمایش، جایگزین $\alpha_X \times 10^{14}$ شده‌اند.

چگالی سطحی اتم‌های اکسیژن (تعداد اتم‌های اکسیژن مستقر در واحد سطح نیمه‌هادی) در حال تعادل با هوای تمیز برابر N_S است. پس از اعمال بخار الکل این چگالی به N'_S تبدیل می‌شود. براساس تعاریف فوق، رابطه‌ی بین این دو چگالی سطحی عبارت است از:

$$N'_S = N_S + [OV]_{ads} - [C]_{ads} - [H]_{ads} + [OS]_{ads} \quad (21)$$

تغییر N_S به N'_S باعث تغییر هدایت نیمه‌هادی می‌شود. گازهای هدف مطالعه شده در این کار تماماً احیاءکننده‌اند و چگالی اکسیژن در سطح نیمه‌هادی در حضور آن‌ها کاهش می‌یابد. یعنی در همه‌ی اندازه‌گیری‌های گزارش شده $N'_S \leq N_S$ است. حالت اشباع حسگر وقتی اتفاق می‌افتد که حضور بیشتر مولکول‌های گاز هدف نتواند تغییر بیشتری در هدایت الکتریکی لایه‌ی حساس ایجاد کند. در یک نگرش ساده، این حالت مقارن با $N'_S = 0$ است. در چنین حالتی فرض بر این است که چگالی اکسیژن‌های سطحی به صفر رسیده و احیاء بیشتر سطح میسر نیست. براساس این فرض در حالت اشباع داریم:

$$N_S + [OV]_{ads} = [C]_{ads} + [H]_{ads} + [OS]_{ads} \quad (22)$$

با استفاده از روابط ۱۷ تا ۲۰، رابطه‌ی ۲۲ به شکل رابطه‌ی ۲۳ بیان می‌شود:

$$\zeta_s = \left[\frac{\gamma n + 9}{n(\alpha'_C + 2\alpha'_H) + 2\alpha'_H + \alpha'_{OS} - \alpha'_{OV}} \right] \times N_S \quad (23)$$

که در آن ζ_s حداقل تراکمی از گاز هدف است که باعث اشباع حسگر می‌شود. رابطه‌ی ۲۳ تراکم اشباعی یک الکل معین را برای یک حسگر گاز مقاومتی به‌طورکمی ارائه می‌دهد. در این رابطه N_S به نوع نیمه‌هادی، و سایر پارامترها به ویژگی‌های گاز احیاءکننده و اجزاء ناشی از تجزیه‌ی حرارتی آن مربوط می‌شوند. وابستگی حرارتی سطح اشباع نیز از این رابطه قابل درک است زیرا کلیه‌ی پارامترهای α و N_S تابعی از متغیر دما هستند. رابطه‌ی ۲۳ از نظر ارائه‌ی درک عملکرد حسگرهای مقاومتی در حضور گازهای احیایی مهم است و در این متن برای اولین بار ارائه می‌شود.

هدایت الکتریکی و سد پتانسیل بین دانه‌ها در ادبیات مربوطه به تفصیل بحث شده است. [۲۷]

برای ایجاد ارتباط کمی بین اندرکنش واقع شده در سطح مؤثر لایه‌ی حساس به گاز و تعداد الکترون‌های آزاد شده در واحد سطح، فرض می‌کنیم که β_{CO} ، β_{CO_2} ، β_{H_2O} و β_{O_2} به ترتیب ضرایب مربوط به احتمال وقوع روابط ۲۷ تا ۳۰ باشند. در این صورت براساس این روابط، تغییر مقدار بار الکتریکی در واحد سطح به دلیل اندرکنش مولکول‌های گاز هدف با سطح نیمه‌هادی از رابطه‌ی ۳۲ نتیجه می‌شود:

$$\Delta Q_s = -e[\alpha'_C(\beta_{CO} + 2\beta_{CO_2})n + \alpha'_H\beta_{H_2O}(n+1) + \alpha'_{OS}\beta_{O_2} - \alpha'_{OV}] \frac{2}{\gamma n + 9} \zeta \quad (32)$$

که در آن e قدر مطلق بار الکتریکی الکترون است. رابطه‌ی ۳۲ بارالکتریکی اضافه شده به واحد سطح مؤثر لایه‌ی نیمه‌هادی را، به دلیل حضور بخار الکل با تراکم ζ در محیط اطراف، ارائه می‌کند. تفاوت حساسیت حسگر به بخار الکل‌های متفاوت، باید براساس تفاوت مقدار تغییر بار الکتریکی در سطح مؤثر لایه‌ی حساس قابل درک باشد. برای روشن شدن مطلب، رابطه‌ی ۳۲ چنین بازنویسی می‌شود:

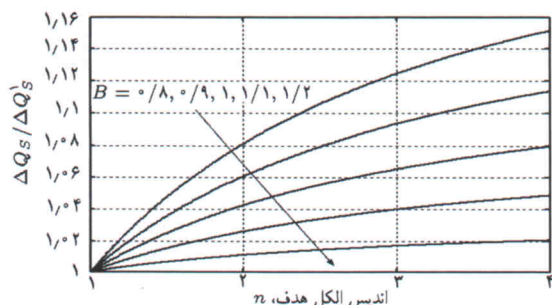
$$\Delta Q_s = \Delta Q'_s \cdot \left(\frac{n+B}{n+1/28} \right) \cdot \left(\frac{2/28}{1+B} \right) \quad (33)$$

که در آن

$$B = (\alpha_H\beta_{H_2O} + \alpha_{OS}\beta_{O_2} - \alpha_{OV}) / (\alpha_H\beta_{H_2O} + \alpha_C(\beta_{CO} + 2\beta_{CO_2})) \quad (34)$$

و $\Delta Q'_s$ تغییر بار الکتریکی به ازای $n=1$ (متانول) است. مشابه آنچه که در بالا (در خصوص ضریب D) ذکر شد، ضریب $\alpha_H\beta_{H_2O}$ از ضرایب دیگر بزرگ‌تر است و لذا می‌توان نتیجه گرفت که مقدار عددی پارامتر بدون بعد B نزدیک به ۱ است.

تغییر چگالی بار سطحی حسگر در حضور بخار الکل‌های متفاوت (n ‌های مختلف) نسبت به حالت $n=1$ (متانول) به‌ازای مقادیر



شکل ۸. تغییر چگالی بار در سطح مؤثر لایه‌ی اکسید قلع به دلیل حضور تراکم وزنی ثابتی از بخار الکل‌های مختلف (n ‌های متفاوت) به‌ازای مقادیر مختلف پارامتر B . مرجع مقایسه متانول ($n=1$) است.

بازه‌ی دینامیک خود به الکل‌های سنگین‌تر، در مقایسه با الکل‌های سبک‌تر، حساسیت بیشتری نشان می‌دهد. مثلاً حسگر نمونه به‌ازای 1000 ppm وزنی متانول، حساسیتی برابر ۱/۹۵ دارد (شکل ۵ الف)، در حالی که حساسیت در مقابل 1000 ppm اتانول، پروپانول و بوتانول به ترتیب برابر ۲/۴۶، ۲/۴۹ و ۲/۶۷ است. برای مشخص‌تر شدن مطلب، حساسیت حسگرهای نمونه به چهار گاز هدف مختلف در دو سطح تراکم 1000 ppm و 7200 ppm در شکل ۷ مقایسه شده است.

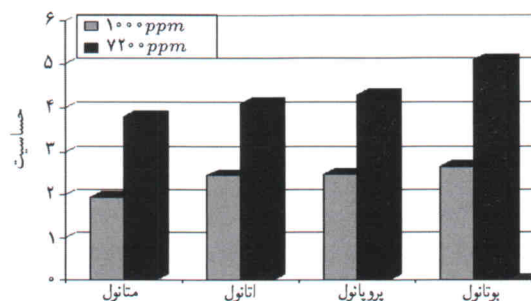
برای توجیه این نتایج آزمایشگاهی باید ارتباط تغییر هدایت الکتریکی لایه‌ی حساس با اندرکنش مولکول‌های گاز و سطح لایه، خصوصاً اندرکنش‌هایی که منجر به آزادسازی یا اخذ الکترون می‌شوند مجدداً مورددقت کمی قرار گیرد. واکنش‌های احیایی ۲۷ تا ۳۰ را در نظر می‌گیریم:



در این روابط e^- نشانگر یک الکترون است. وقوع واکنش‌های فوق منجر به آزادسازی الکترون می‌شود. از طرف دیگر، برای اکسیژن‌های حاصل از تجزیه‌ی الکل یک واکنش اکسیدی نیز با سطح اکسید قلع محتمل است:



براساس روابط ۲۷ تا ۳۰، هر اتم اکسیژن با ترک سطح کریستال دو الکترون آزاد می‌کند و باعث کاهش بار سطحی دانه‌های اکسید قلع می‌شود. کاهش بار سطحی خود باعث کاهش سد پتانسیل بین دانه‌ها می‌شود و هدایت الکتریکی را بالا می‌برد. در مورد ارتباط قوی بین



شکل ۷. مقایسه‌ی نتایج اندازه‌گیری حساسیت حسگرهای نمونه نسبت به چهار گاز هدف: متانول، اتانول، پروپانول و بوتانول، در دو سطح تراکم 1000 ppm و 7200 ppm .

۵. نتیجه‌گیری

حساسیت حسگرهای مقاومتی گاز، ساخته شده براساس لایه‌های نازک اکسید قلع حاصل از روش PVD، به بخار چهار الکل متانول، اتانول، پروپانول و بوتانول در محدوده‌ی وسیعی از تراکم گاز هدف ($w - ppm = 100 - 18000$) مطالعه شد. برای اولین بار نشان داده شد که ظهور اشباع در حساسیت این حسگرها تقریباً مستقل از وزن مولکولی الکل هدف بوده در تراکم وزنی تقریباً ثابتی صورت می‌گیرد. همچنین اندازه‌گیری حساسیت به گازهای فوق‌الذکر در تراکم‌های وزنی مختلف نشان داد که در میان گازهای قابل اشتعال مطالعه شده، حساسیت حسگر با بالا رفتن وزن مولکولی گاز افزایش می‌یابد. این دو نتیجه‌ی تجربی، با ارائه‌ی یک مدل، پایه‌ریزی شده براساس نظریه‌ی تجزیه‌ی مولکول‌های گاز هدف به اجزاء ساده‌تر در سطح داغ حسگر، توجیه شده است.

مختلف پارامتر B در شکل ۸ ترسیم شده است. این شکل نشان می‌دهد که در تراکم وزنی ثابت، الکل سنگین‌تر (n بزرگ‌تر) با ایجاد بار منفی بیشتر در سطح نیمه‌هادی به کاهش بیشتر سد پتانسیل بین دانه‌های آن می‌انجامد. همچنین ملاحظه می‌شود که این نتیجه به‌ازای تمام مقادیر معقول B صحیح است. به‌ازای $B = 1$ ، مقدار تغییر بار سطحی پیش‌بینی شده توسط نمودار تحلیلی شکل ۸، با تغییر گاز هدف از متانول به بوتانول ۸٪ کمتر است. با توجه به ارتباط نمایی ارتفاع سد پتانسیل ناشی از تجمع بار و حساسیت حسگر^[۲۷]، این مقدار تغییر می‌تواند تغییر حساسیت ۳۴٪ مشاهده شده از متانول به بوتانول را توجیه کند. بدین ترتیب مدل تحلیلی فوق، با توجیه نتایج آزمایشگاهی ارائه شده در شکل ۷، افزایش حساسیت حسگر را با افزایش وزن مولکولی الکل هدف نیز توجیه می‌کند.

پانوشت

1. resistive gas sensor
2. crystallization
3. micro-heater
4. monitoring
5. physical vapor deposition
6. chemical vapor deposition
7. Deposition
8. sol-gel
9. screen printing
10. westwood ceramic supply, WC/IP-684
11. quartz scientific, USA
12. scherrer equation
13. Physisorption
14. oxygen vacancy
15. Chemisorption

منابع

1. Mandelis, A. and Christofides, C. "Physics, chemistry and technology of solid state gas sensor devices", John Wiley & Sons (1993).
2. Hooker, S.A. "Nano technology advantages applied to gas sensors", The Nanoparticles Conference Proceedings, (2002).
3. Van Zant, P. "Microchip fabrication: a practical guide to semiconductor processing", 3rd Ed., New York, McGraw-Hill (1997).
4. Van Mol, A.M.B. "Chemical vapour deposition of tin oxide thin films", PhD Thesis, Technische University Eindhoven, Netherlands (2003).
5. Shukla, S. Patil, S. Kuiry, S.C. Rahman, Z. Du, T. Ludwig, L. Parish, C. and Seal, S. "Synthesis and characterization of sol-gel derived nanocrystalline tin oxide thin film as hydrogen sensor", *Sensors and Actuators B*, **96**, pp. 343-353 (2003).
6. Aftab, A. and Walsh, J. "Combustion gas analysis using chemically processed SnO₂ - based semi-conducting gas sensors", Proceedings of the Eco-materials and Ecoprocesses 42nd Annual Conference of Metallurgists of CIM, pp. 169-184, Vancouver, British Columbia, Canada (2003).
7. Yana, H. Chena, G.H. Man, W.K. Wong, S. P. and Kwok, R.W.M. "Characterizations of SnO₂ thin films deposited on si substrates", *Thin Solid Films*, **326**, pp 88-91 (1998).
8. Tao, Z. Junda, H. and Hong, L. "Modification of tin dioxide thin films by ion implantation", *Applied Surface Science*, **161**, pp. 459-464 (2000).
9. Cirera, A. Cornet, A. Morante, J.R. Olaizola, S.M. Castano, E. and Gracia, J. "Comparative structural study between sputtered and liquid pyrolysis nanocrystalline SnO₂", *Materials Science and Engineering B*, **69-70**, pp. 406-410, (2000).
10. Mandayo, G.G. Castano, E. Gracia, F.G. Cirera, A. Cornet, A. and Morante, J.R. "Strategies to enhance the carbon monoxide sensitivity of tin oxide thin films", *Sensors and Actuators B*, **95**, pp. 90-96 (2003).
11. Hossein-Babaei, F. and Taghibakhsh, F. "Electrophoretically deposited zinc oxide thick film gas sensor", *Electron. Lett.*, **36**(21), pp. 1815-1816 (2000).

12. Koshizaki, N. and Oyama, T. "Sensing characteristics of ZnO-based NO_x sensor", *Sensors and Actuators B*, **66**, pp. 119-121 (2000).
13. Hossein-Babaei, F. Keshmiri, M. Kakavand, M. and Troczynsky, T. "A resistive gas sensor based on undoped P-Type anatase", *Sensors and Actuators B*, **110**, pp. 28-35 (2005).
14. Nagpal, V.J. Davis, R.M. and Desu, S.B. "Novel thin films of titanium dioxide particles synthesized by a sol-gel process", *J. Mater. Res.*, **10**(12), pp. 3068-3078 (1995).
15. Kotsikau, D. Ivanovskaya, M. Orlik, D. and Falasconi, M. "Gas-sensitive properties of thin and thick film sensors based on Fe₂O₃-SnO₂ Nanocomposites", *Sensors and Actuators B*, **101**, pp. 199-206 (2004).
16. Yuk, J. and Troczynski, T. "Sol-gel BaTiO₃ thin film for humidity sensors", *Sensors and Actuators B*, **94**, pp. 290-293 (2003).
17. Meyer, R. and Waser, R. "Resistive donor-doped SrTiO₃ sensors: basic model for a fast sensor response", *Sensors and Actuators B*, **101**, pp. 335-345 (2004).
18. Cullity, B.D. "Elements of X-ray diffraction", 2nd edition, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Massachusetts, p. 102 (1978).
19. Hossein-Babaei, F. and Orvatina, M. "Thickness dependence of sensitivity in thin film tin-oxide gas sensors deposited by vapour pyrolysis", *International J. of Engineering*, **16**(1), pp. 33-34 (2003).
20. Hossein-Babaei, F. and Orvatina, M. "Analysis of thickness dependence of the sensitivity in thin film resistive gas sensor", *Sensors and Actuators B*, **89**, pp. 256-261 (2003).
21. Hauptman, P. "Sensors principles and applications", Prentice Hall International Ltd., UK (1993).
22. Clifford, P.K. "Homogeneous semiconducting gas sensors: A comprehensive model", in Proceedings of the International Meeting on Chemical Sensors; T. Seiyama, K. Fueki, J. Shiokawa, and S. Suzuki (eds.), pp. 135-146 (1983).
23. Williams, D.E. and Patt, K.F.E. "Microstructure effects on the response of gas-sensitive resistors based on semiconducting oxides", *Sensors and Actuators B*, **70**, pp. 214-221 (2000).
24. Bryanzi, V. Dmitriev, S. and Krotchenkov, G. "Theory of the thin film gas sensor design", Proceedings of the International Conference on Solid-State Sensors and Actuators, **2**, pp. 983-986, (1997).
25. Morrison, S.R. In: "Semiconductors sensors", Edited by: S. M. Sze, John Wiley & Sons, Inc., New York (1994).
26. Hossein-Babaei, F. and Orvatina, M. "A novel approach to hydrogen sensing", *IEEE Sensors Journal*, **4**(6), pp. 802-806 (2004).
27. Delgado, R.D. "Tin oxide gas sensors: an electrochemical approach", PhD Thesis, University of Barcelona, Barcelona (2002).

