

چکیده

با استفاده از روش تبخیر باریکه الکترونی، لایه ZnO را روی لام شیشه لایه نشانی کرده و در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۵۰۰ آنیل نمودیم. سپس الکترودهای کروم، آلومینیوم، نقره و پلاتین را روی لایه ZnO با همان روش انباشت شد، ضخامت لایه اکسید روی و الکترودها ۲۰۰ نانومتر بود و در نهایت بعنوان حسگر گاز مورد استفاده قرار گرفت. حسگرها در معرض بخار الکل های اتانول، متانول، پروپانول و بوتانول قرار گرفتند. تغییر حساسیت در تمامی حسگرها با افزایش غلظت الکل ها مورد بررسی قرار گرفت. حسگر گاز با الکتروده نقره و پلاتین پاسخ بهتری را نسبت به دیگر الکترودها نشان میدهند. دمای کار حسگر با الکتروده کروم در حدود ۴۰ درجه سانتی گراد نسبت به پلاتین پایینتر است. زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر پلاتین از دیگر الکترودها کمتر بود.

فصل اول: مروری بر مقالات

- ۱-۱ حسگرهای گاز..... ۱
- ۲-۱ چرا از حسگرهای گازی استفاده می کنیم ۲
- ۳-۱ برخی از ویژگی های حسگرهای گاز..... ۳
- ۴-۱ روشهای عمده حس کردن گاز..... ۴
- ۵-۱ انواع حسگرهای حالت جامد..... ۴
- ۱-۵-۱ حسگرهای الکترولیتی جامد..... ۵
- ۲-۵-۱ حسگرهای کاتالیزوری..... ۵
- ۳-۵-۱ حسگرهای گاز اکسیدی نیمرسانا..... ۶
- ۶-۱ حسگرهای مقاومتی..... ۷
- ۱-۶-۱ تاریخچه حسگرهای گاز مقاومتی ۷
- ۲-۶-۱ نقش دمای کار و نوع گاز بر حساسیت..... ۸
- ۳-۶-۱ پاسخ دینامیکی..... ۱۰
- ۴-۶-۱ مکانیزم حسگری حسگرهای مقاومتی گاز..... ۱۱
- ۵-۶-۱ انواع حسگرهای مقاومتی..... ۱۱
- ۷-۱ ساختار یک حسگر مقاومتی گاز..... ۱۵
- ۸-۱ تعریف حساسیت در حسگرهای گاز مقاومتی..... ۱۶

فصل دوم: اثر اتصال فلز به نیمرسانا بر رسانایی حسگر

- ۱-۲ یوندهای فلز- نیمرسانا..... ۱۸
- ۲-۲ اتصال فلز- نیمرسانا..... ۱۸
- ۱-۲-۲ سدهای شاتکی..... ۲۰
- ۲-۲-۲ اتصالات یکسو ساز..... ۲۲
- ۳-۲-۲ اتصالات اهمی..... ۲۳
- ۳-۲-۲ اثر اکسیژن بر غلظت حامل ها..... ۲۴
- ۱-۳-۲ دانه های بزرگ..... ۲۷

۳۰.....	۲-۳-۲ دانه های کوچک.....
۳۱.....	۴-۲ اثربخار آب بر غلظت حامل ها.....
۳۴.....	۵ ۲ نقش اتصالات الکتریکی بر غلظت حامل ها.....
۳۴.....	۱-۵-۲ اثرات الکتریکی.....
۴۱.....	۲-۵-۲ اثرات شیمیایی.....

فصل سوم: کار آزمایشگاهی

۴۳.....	۱-۳ مقدمه.....
۴۳.....	۲-۳ فرآیند ساخت حسگر لایه نازک.....
۴۳.....	۳-۳ مراحل آماده سازی و لایه نشانی.....
۵۲.....	۴-۳ اتصال های الکتریکی.....
۵۲.....	۱-۴-۳ اسیم پلاتین و چسب نقره.....
۵۳.....	۵-۳ نصب سنسور روی هیتر.....
۵۳.....	۱-۵-۳ نحوه اندازه گیری دمای کار سنسور.....
۵۵.....	۶-۳ محاسبه تراکم گاز.....
۵۷.....	۷-۳ مدار و روش اندازه گیری.....
۵۹.....	۸-۳ روش اندازه گیری.....

فصل چهارم: نتایج آزمایشات

۶۱.....	۱-۴ مقدمه.....
۶۱.....	۲-۴ بررسی رفتار دمایی ZnO.....
۶۴.....	۳-۴ پارامترهای احساس گاز.....
۶۶.....	۱-۳-۴ تغییر حساسیت بر حسب دما.....
۷۵.....	۲-۳-۴ تغییر حساسیت بر حسب غلظت گاز.....
۸۴.....	۴-۴ منحنی پاسخ دینامیکی.....

فصل پنجم: تحلیل نتایج

۹۳.....	۱-۵ مقدمه.....
۹۳.....	۲-۵ ساختار نمونه ها.....
۹۵.....	۳-۵ نقش دمای آنیل بر ویژگی های حسگر.....
۹۸.....	۴-۵ بررسی دمای کار بر حسگری حسگرها.....
۱۰۱.....	۵-۵ بررسی حساسیت حسگرها نسبت به گازهای مختلف.....
۱۰۶.....	۶-۵ بررسی حساسیت نسبت به غلظت برای حسگرها با الکترودهای کاتالیزوری.....
۱۰۸.....	۷-۵ مقایسه اثر اتصالات فلز.....
۱۱۰.....	۸-۵ زمان پاسخ و بازیابی.....
۱۱۸.....	۹-۵ نتایج.....
۱۱۹.....	۱۰-۵ پیشنهادات.....
۱۲۰.....	مراجع.....

فصل اول

مروری بر مقالات

۱-۱ حسگرهای گاز

احساس بو یکی از حواس پنج گانه و از نیازهای اساسی است که خداوند در اختیار انسان قرار داده است، پیشرفت تکنولوژی و تنوع وسیع فعالیت های روزمره موجب جستجو مکملی برای حس بویایی که قادر به تشخیص گازهای مختلف، خصوصا گازهای سمی و بی بو شده است. امروزه گازها به عنوان سوخت های آلی و دیگر مواد شیمیایی یک بخش تفکیک نا پذیر از زندگی خانگی و صنعتی شده است [۱]. در دهه اخیر، آگاهی جهانی درباره مشکلات زیست محیطی و سلامتی انسان با توسعه تکنولوژی افزایش یافته است [۲].

هم اکنون حسگرهای گاز در زمینه های متعدد و وسیعی کاربرد پیدا کرده اند. کاربردهای پزشکی، دارو سازی، غذایی، شیمیایی، نظامی و ... از آن جمله است. این کاربردها به سرعت در حال افزایش و بازار حسگرها به صورت روز افزون گسترش می یابد [۳].

به طور کلی گازهایی که باید کنترل شوند، به سه گروه عمده تقسیم بندی می شوند:

- اکسیژن، برای کنترل اتمسفر تنفسی و فرآیند های سوختی (دیگ های بخار و ماشین های درون سوز (
- گاز های قابل اشتعال در هوا، به منظور محافظت در برابر حوادث ناخواسته آتش سوزی و انفجار، در این مورد تراکمی که باید اندازه گیری شود، در گستره بالای حد پایین انفجار می باشد که برای گازها بالای چند درصد است.
- گازهای سمی در هوا، که نیاز است تراکمهایی در گستره ای کمتر از ۱ ppm تا چند صد ppm کنترل شوند و همچنین تراز های جوی برای آلودگی های زیست محیطی از قبیل ازن که گستره ای بالای ۱۰۰ ppb می باشد [۴].
- گروه دوم و سوم در صنعت و مصارف خانگی توسط حسگر های حالت جامد و در محیط به طور عمده با تکنیک های اپتیکی (بیشتر از حالت جامد) کنترل می شوند. اکثریت حسگرهای گاز تثبیت شده قطعات حالت جامد هستند که به علت قیمت ارزان به طور گستره استفاده می شوند. همچنین از آرایه ای از حسگر های حالت جامد در بینی های الکترونیکی نیز استفاده می شود [۴].

۱-۲ چرا از حسگر های گازی استفاده می کنیم؟

در سال های اخیر، چندین نوع گاز در نواحی مختلف استفاده می شوند. در حقیقت، در بسیاری از صنایع، گازها بطور فزاینده ای بعنوان مواد اولیه اهمیت یافته اند. بهمین دلیل، توسعه آشکارسازهای گازهای بسیار حساس، اهمیت بسزایی یافته است تا از حوادث ناشی از نشت گاز جلوگیری شود. چنین آشکارسازهایی باید نمایش پیوسته تراکم گازهای ویژه در محیط را بصورت کیفی و انتخابی، ممکن سازند.

تکنولوژی مورد نیاز جهت اندازه گیری و کنترل گازها به موازات پیشرفت های صنعتی جوامع در میانه قرن بیستم گسترش یافت. نیازهای اساسی که برای آشکار سازی و کنترل گازهایی مانند سوخت های آلی و شیمیایی که بخش مهمی از نیازهای زندگی خانگی و صنعتی بودند، پدیدار شد که بدنبال خود نیاز به حفاظت

از محیط زیست را نیز در پی داشت. پاسخ حسگر های گازی اکسید فلزی بر پایه جذب شیمیایی می باشد یعنی تغییر بارها بین جزء های گازی جذب شده و سطح اکسید فلزی است [۵].

۳-۱ برخی از ویژگی های این حسگرها و تعاریف آنها به شرح ذیل می باشد:

- حساست بالا ، یعنی هنگام قرار گرفتن در معرض مقداری از گاز، تغییرات زیادی در یک و یا چند مشخصه آن بوجود آید [۶].
- انتخابگری، عبارت است از قدرت تشخیص یک گاز هدف معین در حضور گازهای فعال دیگر که بطور همزمان به حسگر اعمال شده اند [۶].
- پایداری، یعنی تغییرات مشخصات قطعه در تحت شرایط یکسان و پاسخ به یک گاز در زمان های متفاوت [۶].
- مصرف توان کم ، یعنی مصرف اندک مقدار توانی که برای نگهداشتن قطعه در دمای کار نیاز است [۶].
- قابلیت تولید مجدد ، یعنی بتوان قطعات مشابهی از یک نوع ساخت به طوری که پاسخ آنها به یک گاز خاص یکسان باشد [۶].
- آلاینده نبودن، بدون ایجاد مسمومیت^۱ [۷].
- عملکرد ساده [۷].
- اندازه کوچک و قابل حمل [۷].
- نویز پایین^۲ [۷].
- هزینه ساخت پایین [۷].

^۱ Noncontaminating

^۲ Low noise

ابزارهای آشکارساز گازی بطور فزاینده ای برای سلامت و ایمنی صنعت ، دستگاههای اندازه گیری محیطی و کنترل فرآیند مورد نیاز است. برای برآورده کردن این تقاضا، تحقیقات قابل ملاحظه ای در زمینه حسگر های جدید در جریان است، که شامل کوشش هایی برای توسعه عملکرد ادوات سنتی، از قبیل حسگر های اکسید فلز مقاومتی تا مهندسی نانو می باشد. بهر حال مسائلی از قبیل حساسیت ، قابلیت انتخاب و پایداری بخاطر رویکردهای گرانتر ، کاربرد آنها را محدود ساخته است [۷].

۴-۱ روشهای عمده حس کردن گاز

دو روش عمده وجود دارد که به کمک آنها می توانیم وجود یک گاز را تشخیص دهیم :

الف (آشکارسازی بر مبنای گرماسنجی که در آن میزان گاز بر مبنای افزایش دمای ناشی از واکنش گاز با سطح حساسه سنجیده می شود [۸].

ب (آشکارسازی بر مبنای تغییر در پارامتر های الکتریکی، که در آن از تغییر در ویژگی های الکتریکی نمونه، مانند هدایت الکتریکی بر اثر جذب گاز در سطح یک جامد برای سنجش استفاده می شود [۹]. جذب گاز بر سطوح جامد بدین علت رخ می دهد که اتم ها با یون ها در سطح جامد اتصالات کاملی ندارند. این عامل سبب یک نیروی دائمی درونی در جامد می شود. جذب هر عامل خارجی که در مجاورت سطح جامد قرار می گیرد، سبب کاهش انرژی سطحی جامد خواهد شد [۷].

۵-۱ انواع حسگرهای حالت جامد

حسگرهای گازی حالت جامد کاربردهای خیلی مهمی در زندگی ما دارند، مانند کنترل فرآیندهای شیمیایی، امنیت شغلی و دیگر وسایل پزشکی [۱۰].

همانطور که گفته شد اکثریت حسگر های گاز تثبیت شده قطعات حالت جامد هستند، سه گروه عمده حسگر های حالت جامد که به طور گسترده استفاده می شوند، بر پایه الکترولیت های جامد ، ترکیبات کاتالیزوری و تغییر مقاومت اکسید های نیم رسانا می باشند.

۱-۵-۱ حسگرهای الکترولیتی جامد

استفاده از الکترولیت ها در حسگر های شیمیایی به کارهای نرنست در اواخر قرن نوزده ام (۱۸۹۹) بر می گردد. او با کشف موادی که رسانایی یونی بالایی دارند، در حالیکه از الکترونیکی عایق هستند، زمینه را برای تولید سلول الکتروشیمیایی فراهم کرد که اساس حسگرهای اکسیژن می باشد. الکترولیت های جامد موادی هستند که اجازه انتقال یونها و نه الکترونها را می دهند. آنها عملکرد سلول های الکتروشیمیایی را پشتیبانی می کنند. جایگاه واکنش های شیمیایی در صورت وجود مسیر های جدا برای شارش یونها (از طریق الکترولیت) و الکترونها (از طریق یک رسانای الکتریکی) انجام می شود [۱۱].

سلولهای گازی الکتروشیمیایی مولکول های گاز را در یک لایه مرزی سه فازه (اتمفسر، ماده فعال الکتروود کاتالیزوری، الکترولیت) یونیزه می کنند. بعضی از موادی که بعنوان الکتروود استفاده می شوند. عبارتند از: پلاتین برای آشکار سازی CO، طلا برای آشکار سازی NO_۲ و ذغال سنگ برای آشکار سازی SO_۲، جریان یونی (به طور مثال H^+ ، O^- ، Cl^- ، F^-) از طریق الکترولیت به الکتروود روبرو به عنوان سیگنال در سلول های نوع آمپرمتری به کار می رود. در سلولهای پتانسیومتری اختلاف پتانسیل تولید شده بین الکتروودها توسط فشار جری متفاوت گاز مربوط در دو طرف سلول، به عنوان سیگنال به کار می رود. بیشتر پروبهای لامبدا حسگر اکسیژن در اگزوز اتومبیل از این نوع هستند [۱۲].

۱-۵-۲ حسگر های کاتالیزوری

ترکیب گاز های قابل اشتعال با هوا، توسط حسگر حالت جامد کاتالیزوری اندازه گیری می شود. این قطعه اغلب پلیستور نامیده می شود که یک میکروکالریمتر بوده و شامل یک سطح کاتالیزوری است، که اطراف یک حسگر ساخته شده و یک هیتر که کاتالیزور را در دمای بالا نگه می دارد تا سوختن سریع هر مولکول گاز قابل اشتعال را تضمین کند. معمولا توابع اندازه گیری دما و گرما ترکیب شده اند: یک پیچه پلاتینی درون یک مهره نسوز از جنس آلومینا که توسط جریان عبوری از سیم در دمای ۵۰۰ °C نگه داشته شده، جا داده شده است. حسگر غلظت گاز را توسط اندازه گیری تغییرات مقاومت سیم نتیجه شده از افزایش دمای ناشی از احتراق، آشکار می کند. پاسخ پلیستور کاتالیزوری انتخابگر نیست، اما به تراکم گاز قابل اشتعال و گرمای احتراق آن و همچنین به نرخ نفوذ گاز به حسگر بستگی دارد. بنابراین حسگر پاسخ متفاوت



به گازهای مختلف در غلظت ثابت نشان می دهد [۱۵]. این نوع حسگرها برای آشکار سازی مواد محترقه در کارخانجات به کار می روند، زیرا دقت بالاتر و پایداری طولانی تری از حسگرهای اکسیدی (ارزان تر) نشان می دهند که برای همان هدف و به طور متداول در مصارف خانگی به کار می روند [۱۲].

۱-۵-۳ حسگرهای گاز اکسیدی نیمرسانا (حسگرهای مقاومتی)

سومین نوع حسگر گاز که به طور عمده استفاده می شود، یک مقاومت حساس به گاز می باشد. در مقایسه با دیگر روش ها نظیر کروماتوگرافی گاز، استفاده از حسگر گازی نیمرسانای اکسید فلزی روش ارزان و ساده ای برای آشکار سازی گازهای فرار مضر می باشد.

عنصر حسگر شامل یک ماده نیمرسانا است که نسبت سطح به حجم بالایی دارد و روی یک زیرآیند عایق گرما بین دو الکتروود فلزی قرار گرفته است. واکنش های درگیر کننده مولکول های گاز روی سطح نیمرسانا اتفاق افتاده و چگالی حامل های بار موجود را تغییر می دهد. بنابراین رسانایی قطعه با تغییرات ترکیبات جوی تغییر می کند. از بین سه نوع حسگر گاز حالت جامد، این نوع حسگرها سریع ترین رشد را داشته اند.

موادی که برای این حسگرها ارجح هستند، اکسیدها می باشند که فرصت لازم برای واکنش هایی را فراهم می کنند که شیمی مولکولی (لایه سطحی اتم ها) را درگیر می کند، اما نتایج الکتریکی به بدنه جامد بر می گردد.

تاکنون اکسیدهای فلزی نیمرسانای گوناگون شامل، ZnO ، TiO_2 ، In_2O_3 ، SnO_2 ، برای آشکار سازی گازها مورد استفاده قرار گرفته است.

تاثیر حسگرهای گاز ساخته شده از اکسیدهای نیمرسانا به عوامل زیادی مانند: طبیعت واکنشی که روی سطح نیمرسانا رخ می دهند، دما، ویژگی های کاتالیزوری سطح، ریژگی های الکترونیکی بدنه و ریز ساختار بستگی دارد [۱۱].

به طور خلاصه اکسید های نیمرسانا در گستره دمایی $300-500^{\circ}\text{C}$ با روشهای زیر به حضور گازهای ناخالصی در هوا، پاسخ مقاومتی نشان می دهند:

- I. توسط واکنش گازهای گاهنده برای کاهش دادن تراکم یونهای اکسیژن در سطح حسگر
- II. با واکنش مستقیم گازهای اکسیدی
- III. از طریق اثرات محصولات واکنش مانند آب

حسگرهای مقاومتی، جزئی از طبقه کلی تر حسگر هایی بنام حسگرهای شیمیایی می باشند. در تعریف حسگرهای شیمیایی باید گفت : حسگر های شیمیایی تراکم ذرات ویژه (اتم ها، مولکول ها و یا یون ها در گازها با مایعات) را به صورت یک سیگنال الکتریکی، ثبت می کنند.

۱-۶ حسگر های مقاومتی

حسگر های مقاومتی (رسانشی)، حسگر های شیمیایی هستند که تراکم ذرات را بوسیله تغییر مقاومت (رسانش الکتریکی) ثبت می کنند. در این میان نیز، اکسیدهای فلزی بعلت پایداری شیمیایی و حرارتی، در کاربردهای عملی مورد استفاده قرار می گیرند [۱۳].

۱-۶-۱ تاریخچه حسگرهای گاز مقاومتی

به علت سادگی روشکرد اندازه گیری مقاومت الکتریکی، حسگر های گازی که بر اساس خواص هدایتی نیمرسانا عمل می کردند، به سرعت مورد توجه کاربران واقع شده و از بقیه انواع حسگر ها پیشی گرفتند [۱۵]. شاید بتوان گفت اولین حسگرهای گاز نیمرسانایی که از چندین سال پیش موقعیت خود را استحکام بخشیده اند، حسگر های لایه ضخیم تیتانیوم هستند که بوسیله شرکت **NGK** برای اندازه گیری و شناسایی گاز های خروجی از اگزوز اتومبیل مورد استفاده قرار گرفته اند. نخستین حسگر ها از این دسته ، اختلاف بسیار بزرگی را در ولتاژ خروجی از خود نشان می دادند. اما با وجود این، این قطعات هنوز هم در مقادیر بالا به فروش می رسند [۱۴].

اندیشه استفاده از نیمرساناها به عنوان حسگر های گاز به سال ۱۹۵۳ بر می گردد که براتین^۳ و باردین^۴ در آزمایشگاه بل هنگام کار با ژرمانیوم اثر حساسیت به گاز را در آن مشاهده کردند [۴۸]. محققین دیگری به بررسی نقش اتمسفر گازی بر هدایت الکتریکی نیمرساناها پرداختند. سیاما^۵ نیز حساسیت نیمرساناهای اکسید فلزی به برخی گازها را گزارش داد [۴۹].

کارخانجات ژاپنی مسئول بخش بزرگی از تولیدات جهانی مربوط به اکسید های نیمرسانا هستند این حسگرها در ابتدا در تهیه آژیر خطر برای جلوگیری از انفجار در آشپز خانه ها مورد استفاده قرار گرفت و نیز از آن برای شناسایی و اندازه گیری CO و آشکار سازی آمونیاک استفاده شد [۳].

در سال ۱۹۶۳ تاگوشی^۶ اختراع حسگر های گاز بر اساس اکسید های فلزی را به ثبت رساند. در سال ۱۹۶۸ در شرکت فیگارو تولید انبوه حسگرهای گاز بر پایه اکسید قلع به عنوان حسگر های گاز تاگوشی^۷ TGS آغاز شد. از آن زمان به بعد علاوه بر بهبود حسگر های اکسید قلع، اثر احساس به گاز در دیگر نیمرساناهای اکسید فلزی انواع دیگری از این حسگر ها مطرح شد [۱۵].

۱-۶-۲ نقش دمای کار و نوع گاز بر حساسیت

حساسیت حسگر با دما افزایش می یابد و در دمای خاصی که به نوع گاز و نوع حسگر بستگی دارد، حساسیت به حداکثر خود می رسد. افزایش دما به بیش از این مقدار باعث کاهش حساسیت می شود. علت این است که در دماهای پایین، محصول واکنش گاز هدف و اکسیژن مستقر در سطح حسگر (RO)، نمی توانند از سطح جامد جدا شوند. استقرار RO در سطح از ادامه واکنش گاز هدف، R، با سطح حسگر ممانعت کرده و باعث کاهش حساسیت می گردد [۱۶]. از طرف دیگر، در دماهای بالاتر نرخ جذب فیزیکی گاز احیاء کننده به سطح کاهش می یابد که این خود باعث کاهش نرخ واکنش احیائی گردیده، نهایتاً باعث کاهش حساسیت می گردد. شکل ۱-۱ منحنی حساست- دما را برای یک حسگر گازی در مواجهه با دو گاز مختلف را نشان می دهد.

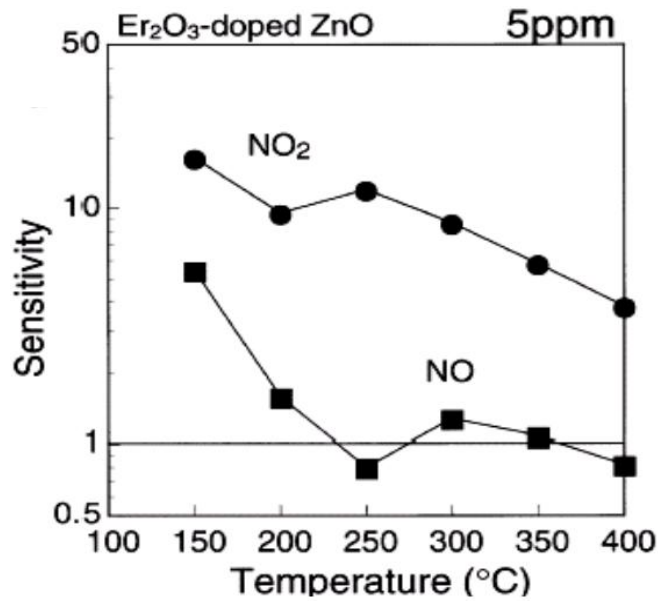
^۳-Brattin

^۴-Bardeen

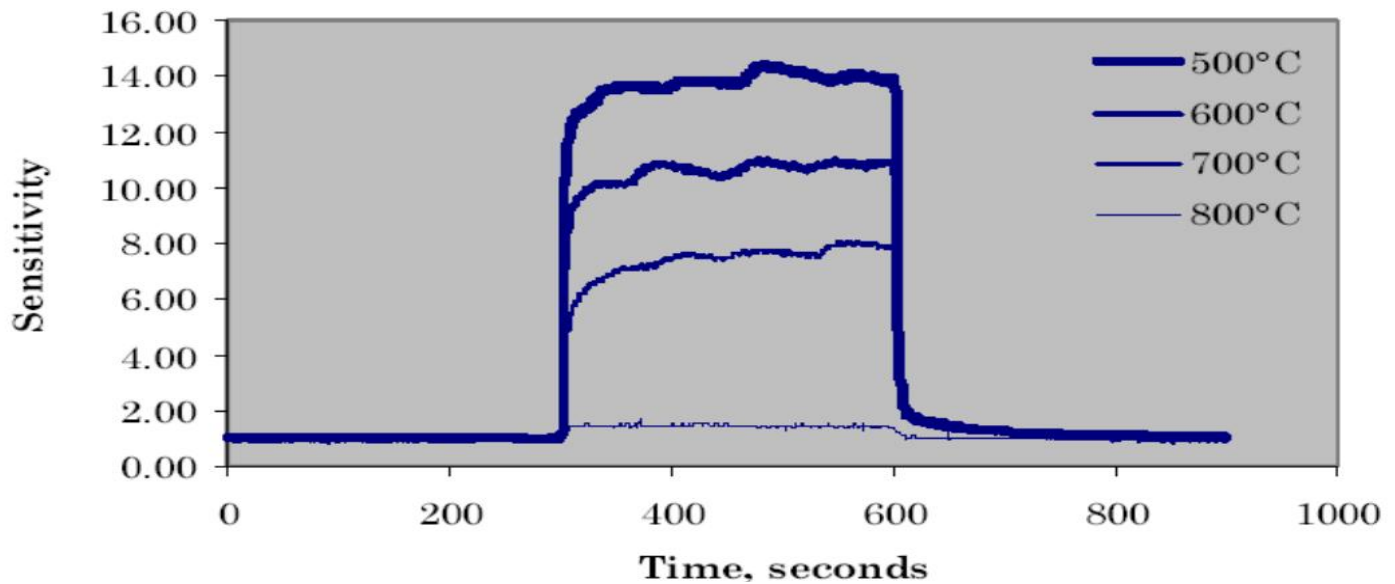
^۵-Seiyama

^۶-Tauguchi

^۷-Tauguchi Gas Sensor



شکل ۱-۱ وابستگی دمایی حساسیت برای حسگر اکسید روی که توسط Er_2O_3 آلوده شده است. گازهای مورد استفاده ۵ ppm NO_x می باشند. [۱۶]

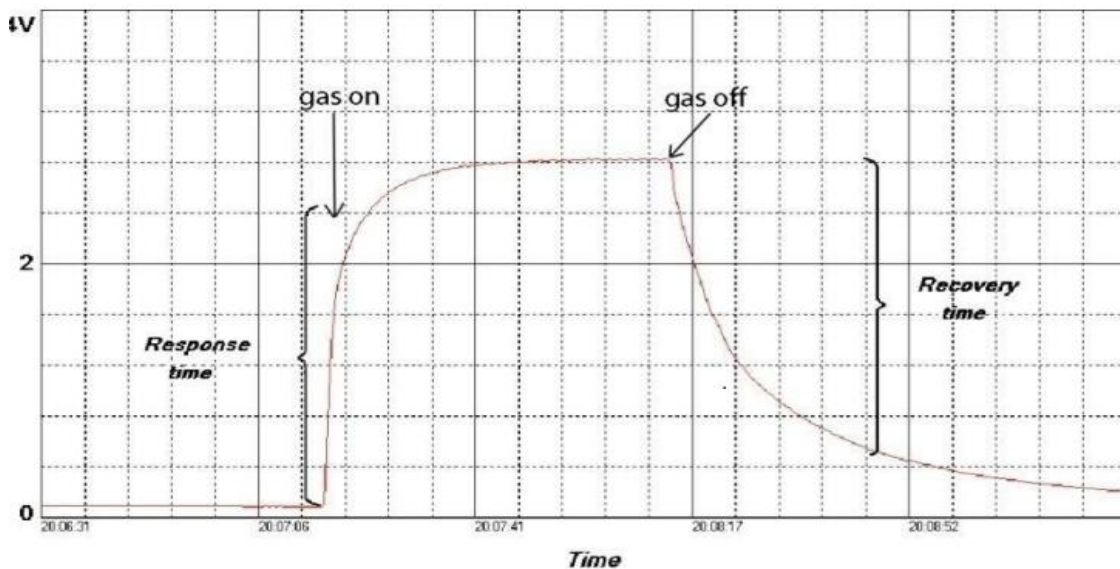


شکل ۱-۲ اثر دماهای فرآیندی مختلف بر حساسیت برای اکسید قلع [۱۸].

ملاحظه می شود که برای یک حسگر، بسته به نوع دمای متناظر با بیشترین حساسیت نیز تفاوت می کند. شکل ۱-۲ حساسیت یک حسگر اکسید قلع را در دماهای کار مختلف نشان می دهد. ملاحظه می شود که با افزایش بیش از حد دمای کار، پاسخ حسگر بطور محسوسی کاهش می یابد [۱۷].

۱-۶-۳ پاسخ دینامیکی

زمان پاسخ یعنی مدت زمانی که طول می کشد تا حسگر از کمینه حساسیت به ۹۰٪ بیشترین مقدار حساسیت در حضور گاز برسد و **زمان بازیابی** نیز مدت زمانی است که حساسیت حسگر پس از خروج گاز و در مجاورت هوای محیط به ۱۰٪ مقدار بیشینه می رسد. برای این دو پارامتر بدین صورت عمل می کنیم که در ابتدا، محیطی با تراکم مشخصی از گاز هدف را به حالت تعادل می رسانیم. سپس حسگر مورد نظر را در این محیط قرار می دهیم و صبر می کنیم تا به بیشینه مقدار حساسیت خود برسد و یا به عبارت دیگر اشباع شود. بعد از این مرحله حسگر را از محیط گاز خارج کرده و در هوای اتاق قرار داده تا حسگر به حالت اولیه خود برگردد. با این روش پاسخ زمانی در دمای ثابت و تراکم های مختلفی از گاز هدف اندازه گیری می شود در شکل (۱-۳) طرحی شماتیک از منحنی ولتاژ بر حسب زمان رسم شده و بازه هایی که در آنها زمان های پاسخ و بازیابی محاسبه می شوند، مشخص شده است.



شکل (۱-۳) منحنی ولتاژ بر حسب زمان

۱-۶-۴ مکانیزم حسگری حسگرهای مقاومتی گاز

با توجه به اهمیت نیمرساناهای اکسید فلزی در ساخت حسگرهای مقاومتی گاز، ابتدا نگاهی گذرا به ساختار و نحوه عملکرد آنها در مواجهه با گاز می پردازیم. برای حسگرهای گاز نیمرسانا تغییرات در ویژگی های فیزیکی و شیمیایی اغلب در سطح تماس گاز/جامد رخ می دهد. بررسی ها برای تشخیص نحوه اثر گاز بر رسانش بوسیله واکنش های سطحی صورت رفته است. جذب یونی نقش بسیار مهمی را در حسگرهای گاز ایفا می کند.

گونه های جذب سطحی شده همانند دهنده و پذیرنده، با استخراج و پس دادن الکترون سبب کاهش و افزایش رسانش می شوند. برای نیمرسانا های اکسیدی جذب یونی اکسیژن در اتمسفر هوا بر روی سطح به صورت گونه های O_2^- ، O^- صورت می گیرد. مصرف الکترون ها بوسیله اکسیژن های جذب شده، سبب کاهش رسانش در نیمرسانا می شود. در اتمسفر کاهنده واکنش میان گاز گاهنده با یون های اکسیژن جذب شده سبب کاهش میزان اکسیژن های پذیرنده و افزایش رسانش بوسیله پس دادن الکترون ها به باند رسانش نیمرسانا می شود [۱۸].

به علت وجود پیوند یونی اکسیژن-فلز اکثر اکسیدهای فلزی نیمرساناهایی با پهنای گاف وسیع بوده و در دمای اتاق عایق های خوبی هستند. این نتیجه گیری صرفاً برای ترکیبات با پیوند های کامل^۸ صادق می باشد. اما اکثر این مواد دارای ناکاملی ها و عیوب منقطه ای در ساختار بلوری هستند که باعث ایجاد حامل های بار در ساختار این مواد می گردد. در نتیجه عملاً اکسید های فلزی آرایش شده از این طریق غیر ذاتی هستند. تغییر تراکم حامل ها در اثر عوامل بیرونی، مثلاً جذب گاز در حسگرهای گاز، باعث تغییر هدایت الکتریکی و در نتیجه آشکار سازی عامل مربوط می گردد [۱۹].

۱-۶-۵ انواع حسگرهای مقاومتی

حسگرهای گاز مقاومتی به دو دسته تقسیم می شوند :

❖ دسته اول آنهایی هستند که حساسیت آنها به گاز بر اثر واکنش بین گاز و گونه های جذب سطحی شده است که به آنها حسگرهای هدایت سطحی گفته می شود. این حسگرها معمولاً در دمای متوسط بین

^۸ - Stoichiometric

600°K ، 700°K کار می کنند. بسیاری از حسگر های تجاری مانند حسگر های گاز تاکوشی (بر پایه اکسید قلع) از این دسته به حساب می آیند.

❖ دسته دوم حسگر های هدایت بدنه هستند که در دماهای بالاتر حدود 700°K ، 1000°K کار می کنند [۲۰].

۱-۵-۶-۱ حسگر های هدایت سطحی

در حسگر های هدایت سطحی، هدایت عمدتاً بر اساس واکنشی است که در سطح نیمرسانا رخ می دهد. در هوا و در دماهای پایین مولکول های اکسیژن عمدتاً به صورت فیزیکی بر روی سطح جذب می شوند. در دمای بین 240°C - 420°C ، O_2^- یا O^- روی سطح حضور دارد که O^- پایدارتر است. در دماهای بالاتر گونه غالب O^{2-} می باشد. این فرآیند های تبدیل به صورت زیر است.



حضور اکسیژن در سطح سبب می شود یک الکترون از نیمرسانا کسر شود. کسر شدگی الکترون باعث افزایش مقاومت در نیمرسانا می شود. سپس در حضور یک گاز احیایی (R)، همچون H_2 ، گاز مورد نظر با اکسیژن جذب شیمیایی شده (اکسیژن یونیزه) واکنش میدهد و سبب می شود الکترون آزاد گشته دوباره به نیمرسانا تزریق شود. واکنش احیایی مورد نظر را می توان به صورت زیر در نظر گرفت :



این بازیابی الکترون تمایل به کاهش مقاومت در نیمرسانا دارد. اثر گذاری هیدروژن بر SnO_2 از این مکانیزم پیروی می کند. در این وضعیت رقابتی بین اکسیژن بردارنده الکترون (واکنش ۲-۲) و گاز احیایی برگرداننده الکترون (واکنش ۲-۴) وجود دارد. رویکرد دیگری نیز در توجیه مکانیسم واکنش حسگر های هدایت سطحی

وجود دارد که در زیر شرح داده می شود. اگر گاز قابل اشتعال R به طور شیمیایی فعال شود، اکسیژن را از سطح نیمرسانای اکسید فلزی کسر کرده، تهی جاهای اکسیژن (V_O) را به جا می گذارد، که به عنوان دهنده V_O^{2+} عمل می کنند. معادلات واکنش احیایی را می توان بصورت زیر بیان کرد.



اکسیژن موجود در محیط تمایل دارد که مجدداً نیمرسانا را اکسید نماید و تهی جاهای اکسیژن را بردارد. که معادله واکنش را می توان به صورت زیر در نظر گرفت :



بنابراین رقابتی بین اکسیژن بردارنده تهی جاهای دهنده الکترون و گاز قابل اشتعال مولد تهی جاهای دهنده وجود دارد. اگر فشار اکسیژن ثابت باشد، از معادلات (2-5 و 2-6) چگالی تهی جاهای دهنده (و از این رو مقاومت) تنها به تراکم گاز قابل اشتعال بستگی دارد. در این وضعیت آشکار سازی گاز بر اساس تولید نقص در شبکه (در اینجا تهی ایجاد جاهای اکسیژن) به ثابت نفوذ (قابلیت تحرک) نقصهای ایجاد شده بستگی دارد. دو حالت را می توان در نظر گرفت: ثابت نفوذ نزدیک به صفر و ثابت نفوذ بسیار بالا. اگر ثابت نفوذ به صفر نزدیک باشد، در آن صورت تهی جاهای اکسیژن در سطح باقی مانده (معادلات 2-5 و 2-6) و اکسیداسیون مجدد (معادله 2-7) به سرعت صورت می گیرد، در نتیجه مقاومت به سرعت به حالت پایدار می رسد. از طرف دیگر اگر ثابت نفوذ خیلی بالا باشد، تهی جاهای اکسیژن به سرعت در بدنه نفوذ خواهند کرد، بنابراین حالت تعادل بین احیا با R و اکسیداسیون مجدد با اکسیژن هوا به سرعت رخ خواهد داد. بنابراین، استوکیومتری بدنه (چگالی دهنده های بدنه) تابعی تک مقدار از فشار گاز احیایی خواهد بود [22]. در جدول (2-1) برخی از مواد هدایت سطحی و دمای کارشان بیان شده است.

جدول (۱-۱): دمای کار برخی از مواد حسگر گاز با هدایت سطحی [۲۳]

ماده	دمای کار (°C)
SnO_2	۲۵۰-۵۰۰
ZnO	۴۰۰-۵۰۰
TiO_2	۴۰۰-۵۰۰
CeO_2	۴۰۰-۶۰۰
Nb_2O_5	۴۰۰
WO_3	۵۰۰
Ca_2O_3	۵۵۰-۶۰۰

۱-۶-۵-۲ حسگرهای هدایت بدنه

علاوه بر گازهای کاهنده، دما نیز عامل مهمی در ایجاد نقص های شبکه (برای مثال تهی جاهای اکسیژن) در نیمرساناهای اکسید فلزی است. تهی جاهای اکسیژن در این وضعیت قابلیت تحرک بسیار بالایی داشته، به سرعت در بدنه نفوذ می کنند. در دماهای بالا ($1000^{\circ}C - 500^{\circ}C$)، تهی جاهای اکسیژن در بدنه، هدایت را در نیمرساناهای اکسید فلزی تعیین می کنند. مثالی از این نوع حسگر گاز بر مبنای TiO_2 می باشد. در این وضعیت، مشابه رابطه (۲-۴) اکسیژن محیطی، هدایت را بدین صورت تعیین می کنند.



باید توجه داشت که در اینجا بر خلاف حالت قبل یعنی حسگرهای هدایت سطحی، اکسیژن از بدنه نیمرسانا کسر می شود. موادی که از این مکانیزم پیروی می کنند، به فشار جزئی اکسیژن، $p(O_2)$ بسیار حساسند و می توان از آنها به عنوان حسگر اکسیژن استفاده نمود. با هر تغییر جزئی در فشار اکسیژن، تعادل در واکنش (۲-۸) به هم خورده و تغییر تعداد حامل ها (الکترون ها) باعث تغییر مقاومت حسگر می شود [۲۴]. عموماً رابطه بین فشار جزئی اکسیژن و هدایت الکتریکی یک نیمرسانای اکسید فلزی به صورت زیر بیان می شود:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kt}\right) p(O_2)^{1/m} \quad (2-9)$$

که در آن هدایت الکتریکی، σ مقداری ثابت، E_A انرژی فعال سازی برای هدایت و m ثابتی است که به نوع نقص غالب در بدنه نیمرسانا مرتبط است [۲۴]. وقتی تهی جاهای اکسیژن دوبار یونیده نقص غالب باشد، $m = -6$ ، در حالیکه اگر تهی جاهای فلزی نقص غالب باشد، مقادیر متفاوتی برای m بدست می آید [۲۵].

علامت $1/m$ نیز به نوع هدایت بستگی دارد. برای نیمرسانای نوع p مقدار $1/m$ مثبت و برای نیمرسانای نوع n منفی است. $|1/m|$ حساسیت σ به تغییر فشار جزئی اکسیژن را نشان می دهد. بنابراین برای حسگرهای اکسیژن انتخاب مواد حساس به اکسیژن با E_A کوچک و مقدار $|1/m|$ بزرگ اهمیت دارد تا حسگرهایی با حساسیت خوب به تغییرات فشار اکسیژن حاصل شود.

انرژی فعال سازی ناشی از دو عبارت زیر می باشد: یک سهم ناشی از فعالیت حرارتی حامل های بار در نوار هدایت و سهم دیگر ناشی از انرژی مورد نیاز برای تشکیل نقص ها که مستقیماً به تعداد حامل های بار در نوار هدایت مربوط می شود. آرایش دهنده مناسب نیز می تواند نقص الکترونی تولید کند که تأثیر فشار جزئی اکسیژن روی رسانایی را افزایش دهد [۲۶،۲۳].

برای بدست آوردن انرژی فعال سازی کافی است از رابطه (۱۰-۲) لگاریتم بگیریم:

$$\ln \sigma = -\left[\frac{E_A}{(1000k)}\right] \frac{1000}{T} + C \quad (10-2)$$

که در آن C مقداری ثابت است. ملاحظه می شود که انرژی فعال سازی واکنشی را که یک تهی جای اکسیژن ایجاد می کند، می توان از ترسیم منحنی لگاریتم هدایت بر حسب $\frac{1000}{T}$ بدست آورد. این منحنی به نام آرنیوس شهرت دارد.

۱-۷ ساختار یک حسگر مقاومتی گاز

یک حسگر به طور معمول از بخش های زیر تشکیل شده است:

۱. لایه حساس که بر روی یک زیرآیند قرار دارد
۲. الکترودها که اتصالات لایه حساس را تشکیل می‌دهند
۳. گرم کن که دمای مناسب کار حسگر را فراهم می‌کند. گرم کن توسط یک لایه عایق الکتریکی از لایه حساس جدا می‌شود. [۲۷]

۸-۱ تعریف حساسیت در حسگر های گاز مقاومتی

حساسیت، یک ویژگی از حسگر است که به میزان تغییرات فیزیکی و شیمیایی حسگر در معرض گاز مرتبط است [۲۸]. حساسیت در یک حسگر را می‌توان بصورت تغییر در مقاومت (یا رسانش) تعریف کرد. هنگامیکه حسگر در معرض تراکم معینی از گاز قرار گیرد [۲۹]:

$$S = \frac{\partial R}{\partial C} \quad (2-11)$$

با این وجود معمولاً از پارامتر دیگری بنام پاسخ حسگر گازی بعنوان حساسیت استفاده می‌شود، که به صورت رسانش در حالتی که حسگر در معرض گاز قرار می‌گیرد (G_g)، به رسانش در حالتی که حسگر در یک محیط مرجع، معمولاً هوا (G_a) قرار می‌گیرد، تعریف می‌شود. معمولی‌ترین عبارتی که برای مواد حساس نوع-n همچون SnO_2 در معرض گازهای احیاء کننده ای همچون گاز های الکلی، در نظر می‌گیرند، چنین است [۳۰ و ۳۱]:

$$S = \frac{R_a}{R_g} = \frac{G_g}{G_a} = \frac{G_g + \Delta G}{G_a} = 1 + \frac{\Delta G}{G_a} \quad (2-12)$$

در برخی از مراجع ($\frac{\Delta R}{R_g}$ و یا $\frac{\Delta G}{G_a}$) را بعنوان حساسیت تعریف نموده اند که به اندازه یک واحد از تعریف فوق کمتر است [۳۲ و ۳۳]. این عبارت معمولاً بصورت درصد بیان می‌شود.

حساسیت برای گاز های اکسید کننده ای همچون NO_2 نیز چنین خواهد بود: