دانشگاه آزاد اسلامی

واحد رشت

دانشکده فنی و مهندسی

گروه آموزشی مهندسی برق

عنوان

مدل‌سازی پاسخ حسگر گاز مقاومتی بر اساس یک مدل جذب هم دما

استاد راهنما:

دکتر سید محسن حسینی گلگو

نگارش:

مرضیه پورحسینی

شهریور ۱۳۹۵

بسم الله الرحمن الرحيم

ماحصل آموخته هایم را تقدیم می کنم به آنان که مهر آسمانی شان آرام بخش آلام زمینی ام است .

به استوارترین تکیه گاهم، پدرم

به زیباترین نگاه زندگیم، مادرم

که هرچه آموختم در مکتب عشق شما آموختم و هرچه بکوشم قطره ای از دریای بی‌کران مهربانیتان را سپاس نتوانم بگویم.

من لم یشکرالمخلق لم یشکر الخالق. برخودلازم می دانم ازکلیه کسانی که بنده را در تدوین و نگارش این پایان نامه یاری نمودند صمیمانه تشکر و قدردانی نمایم. به خصوص ازاستاد فرزانه جناب آقای دکتر حسینی که در کلیه مراحل انجام این پژوهش یاری و راهنمائی‌ام نمودند صمیمانه تشکر و قدردانی می نمایم.

چکیده

حسگرهای گاز مقاومتی، حسگرهایی هستند که از طریق تغییرات مقاومت (هدایت الکتریکی)، تراکم حرارت را ثبت می‌کنند. در این زمینه تلاش‌های بسیاری برای مدلسازی جذب گاز بر سطح صورت گرفته است که مهمترین آن‌ها جذب لانگمایر به صورت تک‌لایه و جذب بت و مدل جذبی فروندلیش می‌باشد. مدل جذب سطحی لانگمایر یک سطح همگن با انرژی بستگی مشابه برای مکان‌های جذب سطحی و عدم وجود فعل و انفعالات را بین اتم جذبی درنظر می گرفت. در صورتی که در مدل جذب فروندلیش انرژی‌های سطح برای جذب، ناهمگن در نظر گرفته شده است- در مدل ارائه شده (فروندلیش) با استفاده از داده‌**های** آزمایشگاهی، مدل جذب فروندلیش برای گاز چندجزئی در نظر گرفته شده که در آن چگونگی اثر هر جز گاز بررسی شده و نهایتا با درنظرگرفتن غلظت و تراکم گاز در دماهای مختلف و اثر دما بر میزان هدایت یا تغییر مقاومت، مدل فروندلیش چند جزئی ارائه شده است.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول: حسگرهای مقاومتی گاز

۱-۱- مقدمه ۸

۱-۲- روش‌های تولید حسگرها ۸

۱-۳- انواع حسگرهای گازی ۹

۱-۴- حسگرهای پلیمر هادی(CP) ۹

۱-۵- حسگرهای گازMOSFET ۱۰

۱-۶- حسگرهای گاز موج صوتی سطحی(SAW) ۱۱

۱-۷- حسگرهای گاز ریز ترازوی کریستال کوارتز(QCM) ۱۲

۱-۸- حسگرهای مقاومتی گاز(RGS) ۱۲

۱-۹- حسگرهای تجاری ۱۲

۱-۱۰- حسگرهای مقاومتی ۱۳

۱-۱۱- سیر تاریخی حسگرهای گاز مقاومتی ۱۳

۱-۱۲- حسگرهای هدایت سطحی ۱۵

۱-۱۳- حسگرهای هدایت بدنه ۱۸

۱-۱۴- انواع حسگرهای گاز مقاومتی ۱۹

۱-۱۵- نقش دما در حسگرهای اکسید فلزی ۲۰

۱-۱۶- مکانیزم هدایت در حسگرهای اکسید فلزی ۲۱

۱-۱۷- محاسبه هدایت حسگر ۲۲

۱-۱۸- حسگرهای مقاومتی گاز لایه نازک ۲۵

۱-۱۹- حسگرهای مقاومتی گاز لایه ضخیم ۲۵

فصل دوم:مدل‌های جذب سطحی

۲-۱- جذب سطحی ۲۸

۲-۲- مدل‌های جذب سطحی ۳۴

۲-۳- اصلاح مدل جذب لانگمایر ۳۷

۲-۴- مدل جذب فروندلیش ۳۷
۲-۵- مدل جذب تمپکین ۳۹
۲-۶- خلاصه‌ای از مدل‌های تحلیلی ۴۰

فصل سوم:کار آزمایشگاهی

۳-۱- سامانه انجام آزمایش ۳۹
۳-۲- حسگر گاز ۳۹
۳-۳- حسگر گاز FIS سری SP3-AQ2 .... ۴۶
۳-۴- ساختار ۴۶
۳-۵ شرایط عملکرد ۴۶
۳-۶- مشخصات حساسیت ۴۸
۳-۷- محفظه آزمایش ۴۹
۳-۸- گازهای هدف ۴۹
۳-۹- ویژگی‌های گازهای هدف ۵۰
۳-۱۰- متانول ۵۰
۳-۱۱- اتانول ۵۱
۳-۱۲- پروپانول ۵۲
۳-۱۳- بوتانول ۵۲
۳-۱۴- محاسبه‌ی تراکم گاز ۵۳
۳-۱۵تعریف حساسیت در حسگرهای گاز مقاومتی ۵۳
۳-۱۶- سامانه اندازه گیری مقاومت حسگر ۵۴
۳-۱۷- مدار تقسیم ولتاژ ۵۴
۳-۱۸- اسیلوسکوپ دیجیتال ۵۵
۳-۱۹- کامپیوتر ۵۶

فصل چهارم:بحث ومدل سازی

۴-۱- مقدمه ۵۸
٤-۲ مدلسازی ۵۸
۴-۳-محاسبه هدایت الکتریکی ۶۶

۴-۴- مدل سازی رابطه هدایت حسگر بر حسب تراکم بخار الکل ۶۹
۴-۵- تطبیق مدل با داده‌های آزمایشگاهی ۷۱
فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات
۵-۱ – نتیجه گیری ۷۶
ضمیمه أ- کدهای شبیه سازی درون‌یابی متانول ۷٦
ضمیمه ب- کدهای شبیه سازی درون‌یابی اتانول ۷۸
فهرست مراجع ۸۰

فهرست جدول ها

عنوان **صفحه**
جدول ۱-۱. برخی از مواد هدایت سطحی و دمای کار آن ها ۱۷
جدول ۱-۲. مواد هدایت بدنه که به عنوان حسگرهای اکسیژن استفاده شوند. ۱۹
جدول ۲-۱. مقایسه مدلهای جذب ۴۱
جدول۳-۱. برخی از ویژگی‌های شیمیایی الکل‌های متانول، اتانول، ۱- پروپانول، ۱- بوتانول ۵۳
جدول ۳-۲. نتایج اندازه گیری جرم یک قطره از الکل‌های متانول، اتانول، ۱- پروپانول ۱- بوتانول در سه آزمایش متوالی ۵۳
جدول ۴-۱. مقادیر تراکم اشباع محاسبه شده برای گازهای هدف مورد مطالعه ۵۹
جدول۴-۲ : ثابت های واکنش جذبی ۴۷۳

فهرست شکل ها

عنوان **صفحه**

شکل ۱-۱ - ساختار حسگر MOSFET و نمودار جریان – ولتاژ ۱۱

شکل۱-۲ (الف) نمونه‌ای از یک حسگر تجاری از نوع TGS ۱۴

شکل۱-۳ . طرح واره از $SnO2$ بعنوان ماده حساس نیمه هادی ۱۶

شکل ۱-۴ . طرح واره خواص حساسیت بدنه ای $TiO2$ ۱۸

شکل ۱-۵. ساختار یک حسگر گاز مقاومتی ۲۰

شکل۱-۶: طرح‌واره‌ای برای تشریح مکانیزم هدایت در حسگر گاز SnO2 .... ۲۳

شکل ۱-۷. وضعیت پهنه‌های انرژی در نزدیکی سطح یک دانه‌ی اکسید قلع ۲۴

شکل ۱-۸ . طرح واره یک نمونه لایه نازک با ضخامت ، طول و پهنای t، L و W. ۲۵

شکل ۱-۹ . طرح واره عمومی یک حسگر متخلخل. ۲۶

شکل ۲-۱. خطوط هم دمای جذب برای جذب CO روی Pd(111) ۳۰

شکل ۲-۲. خطوط هم دمای جذب برای جذب کریپتون، آرگون روی گرافیت کربن سیاه. ۳۰

شکل ۲-۳. بزرگ نمایی بخش زیر خطوط هم دمای تک لایه کریپتون. ۳۱

شکل ۲-۴. انواع خطوط همدمای جذب که توسط برونیر توصیف شد. ۳۲

شکل۲-۵. تعریف انرژی کل بر حسب فاصله‌ی گونه‌های جذبی از سطح ۳۴

شکل ۲-۶ . ساختار لایه‌های جذبی در مدل لانگمایر ۳۵

شکل ۲-۷. مدل‌های نمونه بر اساس معادلات فروندلیش، توث و تمپکین ۴۰

شکل ۲-۸: مدل بت برای جذب چند لایه، توزیعی تصادفی از محل‌های پوشیده........................ ۴۲

شکل ۲-۹. خطوط همدمای جذب بر اساس مدل بت به ازاء مقادیر متفاوتی از CB ۴۳

شکل ۳-۱. طرح واره سامانه اندازه گیری.. ۴۴

شکل ۳-۲(الف). بخش عنصر احساس ۴۷

شکل ۳-۲(ب). پیکربندی ۴۷

شکل۳-۲(د). طرح پایه ها 47

شکل۳-۲(ج). مدار معاد ۴۷

شکل ۳-۳. مدار استاندارد...۴۸

شکل۳-۴: منحنی مشخصه حساسیت ۴۹

شکل۳-۵. مولکول شیمیایی الف) متانول ب) اتانول ج) ۱-پروپانول و د) ۱- بوتانول ۵۰

شکل ۴-۱. تغییرات حساسیت حسگرهای تجاری FIS بر حسب تغییر تراکم گاز ۵۹

شکل ۴-۲. تغییر تراکم اشباع بر حسب تغییر اندیس الکل. ۶۴

شکل ۴-۳. شماتیکی از حسگر گازی لایه ضخیم ۶۵

شکل ۴-۴. نمودار باند و پیوند انرژی در سد شاتکی ۶۶۶

شکل٤-۵. نمودار داده‌های منتقل شده در تأیید مدل پیشنهاد شده..۶۹

شکل ۴-۶. منحنی هدایت بر حسب تراکم بخار الکل متانول و اتانول در ۲۴۰درجه سانتی‌گراد.... ۷۲

شکل ۴-۷. منحنی هدایت بر حسب تراکم بخار الکل متانول و اتانول در ۲۷۰درجه سانتی‌گراد..... ۷۲

شکل ۴-۸. منحنی هدایت بر حسب تراکم بخار الکل متانول و اتانول در ۳۰۰درجه سانتی‌گراد..... ۷۲

شکل ۴-۹. منحنی هدایت بر حسب تراکم بخار الکل متانول و اتانول در ۳۳۰درجه سانتی‌گراد..... ۷۳

فصل اول

حسگرهای مقاومتی گاز

۱-۱-مقدمه

واژه حسگر ازکلمه لاتین "sentire"، به معنای «دریافتن و درک کردن» یا " sensus "، به معنای «حس» گرفته شده است. از تقارب معنایی این مفهوم با حس انسان مشخص است که حسگر را می‌توان معادل حواس پنج‌گانه در بشر دانست. اما در اصطلاح علمی، حسگر، وسیله‌ایست که نسبت به یک محرک فیزیکی یا شیمیایی همچون گرما، نور، صدا، فشار یا یک حرکت خاص، واکنش نشان داده و آن را به گونه‌ای تغییر می‌دهد که بتواند به صورت یک کمیت الکتریکی اندازه‌گیری شود، تا بتواند بصورت الکتریکی پردازش یا انتقال داده شود.

۱-۲ - روش‌های تولید حسگرها

روش‌های تولید امروزی حسگرها هنوز هم بر حجم وسیعی از حسگرهای مینیاتوری نشده[1] استوار است. برای اکثر حسگرهایی که امروزه برای اندازه‌گیری فاصله، توان، شتاب، سرعت و غیره استفاده می‌شوند، ابعاد از 10cm نیز تجاوز می‌کنند. غالباً ابعاد حسگرها نه توسط خود حسگر، که توسط محیطی که در آن استفاده می‌شوند، تعیین می‌شود. به هر حال، به موازات این نوع حسگرها، می‌توان توسعه دیگری را مشاهده کرد که با پیشرفت فن‌آوری میکروالکترونیک ایجاد شده است. فن‌آوری میکروالکترونیک، توسعه حسگرهایی را که قابل مینیاتوری شدن باشند ممکن ساخته است. هدف از مینیاتوری کردن مزایای زیادی است که به دنبال دارد. برای مثال اثر حسگر مینیاتوری شده بر پارامترهای اندازه‌گیری شده، ضعیف است. این بدان معناست که خود حسگر درجه تداخل کمتری با پارامتر اندازه‌گیری شده ایجاد می‌کند و بنابراین دقت اندازه‌گیری بالتری را فراهم می‌سازد. از مزایای دیگر این حسگرها این است که توان مصرفی آنها کاهش می‌یابد. فن‌آوری‌های میکروالکترونیک زیر عموماً مورد استفاده قرار می‌گیرد:

- فن‌آوری سیلیکن
- فن‌آوری لایه نازک
- فن‌آوری لایه ضخیم
- فن‌آوری نیمه هادی‌های دیگر

فن‌آوری‌های دیگری که در تولید حسگرها بکار می‌روند عبارتند از : تفجوش، فن‌آوری فیبرنوری، فن‌آوری لیزر نوری، فن‌آوری مایکروویو و فن‌آورهای بیولوژیکی. علاوه بر این ، فن‌آوری‌های مرتبط با پلیمرها، آلیاژهای فلزی و فلزات پیزالکتریک نیز در تولید حسگر نقش بازی می‌کنند[۱].

1 .Taguchi Gas Sensor

۱-۳ - انواع حسگرهای گازی

حسگرهای گاز به دو دسته کلی، شامل حسگرهای شیمیایی و حسگرهای فیزیکی تقسیم می‌شوند. یک حسگر شیمیایی قطعه‌ای است که توانایی تبدیل کمیت شیمیایی به سیگنال الکتریکی را داشته و به تراکم ذرات ویژه‌ای همچون اتم‌ها، مولکول‌ها و یون‌ها در گازها و جامدات با ایجاد یک سیگنال الکتریکی پاسخ می‌دهد[۲]. حسگرهای شیمیایی با حسگرهای فیزیکی تفاوت بسیاری دارند که می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: اول، تعداد گونه‌های شیمیایی که با حسگر واکنش می‌دهند معمولاً خیلی زیاد است. حدود ۱۰۰کمیت فیزیکی را می‌توان با استفاده از حسگرهای فیزیکی ثبت کرد. اما در مورد حسگرهای شیمیایی، این تعداد چندین برابر بیشتر است. مثالی از این نوع را می‌توان در تعداد مولفه‌هایی دید که تست آنها در آزمایشگاه‌های پزشکی صورت می‌گیرد. دوم، حسگرهای شیمیایی باید در مقابل کمیتی که اندازه‌گیری می‌شوند "باز" باشند و نمی‌توانند همانند حسگرهای دما بصورت بسته‌بندی درآیند. این بدان معناست که این نوع حسگرها در معرض اثرات ناخواسته‌ای همچون نور و آلودگی قرار دارند. انواع حسگرهای شیمیایی که می‌توانند در یک بینی الکترونیکی استفاده شوند باید بتوانند به مولکول‌های بویایی در فاز گاز، که نوعاً مولکول‌های آلی فرار می‌باشند پاسخ دهند.حسگرهای شیمیایی، هم‌اکنون بسیار رشد یافته و به روش‌های مختلف ساخته شده‌اند[۳]. این حسگرها بر پایه اصول الکتریکی، دمایی، نوری و جرمی دسته‌بندی می‌شوند. حسگرهای شیمیایی شامل حسگرهای مقاومتی گاز(RGS)، پلیمرهای هادی آلی[۱](CP)، خازن‌های شیمیایی، ترانزیستورهای اثر – میدانی (MOSFET) MOS، ریزترازوی کریستال کوارتز[۲](QCM)، موج صوتی سطحی[۳] (SAW) و ادوات دیگری می‌باشند که در آرایه‌ی حسگر در بینی‌های الکترونیکی استفاده می‌شوند. حساسیت، قابلیت انتخاب، برگشت‌پذیری، پاسخ سریع، امکان تولید انبوه و هزینه‌ی ساخت پایین از جمله ویژگی‌های یک حسگر گاز ایده‌آل است[٤]. در ادامه به توضیح برخی از انواع متداول حسگرها خواهیم پرداخت.

۱-٤- حسگرهای پلیمر هادی(CP)

هدایت مقاومت‌های شیمیایی ساخته شده از پلیمر هادی(CP) در معرض گازهای احیایی و اکسیدی تغییر می‌کند. هنگامیکه نمونه‌های شیمیایی(برای مثال متانل، اتانول، پروپانول و بوتانول) به پلیمر جذب یا از آن دفع می‌شوند، تغییر هدایت برگشت‌پذیری در آن رخ می‌دهد. مکانیزمی که با جذب نمونه‌ها سبب تغییر هدایت می‌شود به درستی روشن نیست. تعداد بسیار زیادی پلیمر هادی وجود دارد. پلی‌پیرول[٤] برای اولین بار به طریق الکتروشیمیایی در سال ۱۹٦۸ تهیه شد و تاکنون به طور وسیعی مطالعه شده است. عمومی‌ترین پلیمرهای به کار رفته برای کاربردهای احساس گاز پلی پیرول ، پلی انیلینفپلی تایوفین و پلی استیلن

1 .Organic conducting polymers
2 .Quartz crystal microbalance
3 .Surface acoustic wave
4 .Polypyrole

می‌باشند که بر مبنای مونومرهای پیرول ، انیلین یا تـایوفین مـی‌باشـند.مطالعات اخیـر در مـورد کاربردهـای احساس گاز این نوع حسگرها اکثراً بر پاسخ به گازهای احیایی همچون آمونیا و سولفید هیـدروژن متمرکـز شده است. گوستافسون[1] و همکارانش حسگرهای گاز بر مبنای فیلم‌های پلی پروپیل گـزارش کـرده‌انـد کـه حساسیت بالایی را به گاز آمونیا از خود نشان می‌دادند. کارهای بعدی[۵] نیز نشان می‌داد که حسگرهای گاز بر مبنای CPهای آلی همچون پلی پیرول به محدوده‌ی وسیعی از بخارات آلی همچون متانول از خود پاسـخ نشان می‌دهند. مقاومت‌های شیمیایی با استفاده ازCPهای آلی به محدوده‌ی وسیعی از مولکول‌های قطبـی در دماهایی نزدیک به دمای اتاق پاسخ می‌دهند و گزارش‌های اخیر امکان حساسیت بالا در این حسگرها را تـا تراکم ۰/۱ ppm ارائه می‌کند. این نتایج نشان می‌دهند کهCP به طور بالقوه مـاده‌ی مفیـدی بـرای کاربردهـای احساس بو است. استفاده ازCPهای آلی به عنوان مواد حسگر بو به دلایل زیر بسیار مورد توجه قرار گرفتـه است:

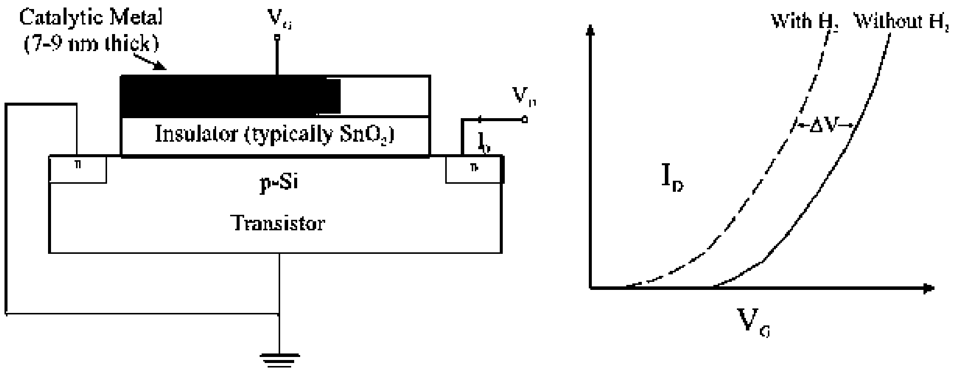
۱. محدوده‌ی وسیعی از موارد را می‌توان به راحتی آماده ساخت.
۲. پلیمرهاف مواد نسبتاً ارزان قیمتی می‌باشند.
۳. حساسیت بالایی به انواع زیادی از بخارات آلی دارند.
٤. حسگرهای گاز براساس پلیمرهای هادی در دماهای پایین کار می‌کنند.

طریق دیگر برای استفاده از پلیمرهای هادی، ساخت مواد غیرهادی همچـون پلیمرهـای سـیلیکانی[2] و پلـی استرین[3] و سپس هادی سازی انها با وارد ساختن پودر فلز یا دوده می‌باشـد. ایـن حسـگرها در بینـی‌هـای الکترونیکی استفاده شده و حساسیت بالایی از خود نشان می‌دهند[٦].

۱-۵- حسگرهای گازMOSFET

حسگر گاز MOSFET در سال ۱۹۷۵ توسط لاندشـتروم[4] و همکـارانش معرفـی شـد[۷]. ایـن حسـگر کـه ساختار آن در شکل(۱-۱) نشان داده شده است از سه بخش فلز کاتالیستی، یک عـایق و یـک نیمـه هـادی تشکیل شده است. در این حسگرها گاز با فلز کاتالیستی سطح واکنش داده و گونه‌هایی را تولید می‌کنـد کـه در فلز پخش شده و توسط عایق جذب می‌شوند. این جذب ذرات باعث به وجود آمـدن تغییـر ولتـاژ δV شده و مشخصات جریان- ولتاژ حسگر را تغییر می‌دهد. جهت تغییر حساسیت حسگر از فلزات کاتالیسـتی گوناگونی استفاده می‌شود. به عنوان مثال، زمانی که از پالادیوم استفاده شـود حسـگر حساسـیت زیـادی در برابر حضور گاز هیدروژن از خود نشان می‌دهد.

1 .G.Gustaffson
2 .Silicone
3 .Polystyrene
4 .Lundstrom



شکل ۱-۱ ساختار حسگر MOSFET و نمودار جریان – ولتاژ آن V0 و I0 ، به ترتیب نشان دهنده ولتاژ گیت و جریان درین هستند[۸]

دمای کاری این حسگرها به منظور افزایش نرخ واکنش گازها با سطح حساس حسگر و جلوگیری از جذب مولکول‌های آب بین ۵۰°C تا ۱۵۰°Cاست. برخی از اثرات فیزیکی می‌تواند با اثر بر روی فلز کاتالیست میزان حساسیت حسگر را کاهش دهد. از جمله این اثرات رسوب سایر ذرات موجود در هوا بر روی سطح حساس را می‌توان نام برد. اثر دیگر مسموم شدن حسگر است که در مجاورت میزان زیاد ذرات قوی مانند سولفور ایجاد می‌شود. این ذرات با جذب بر روی سطح از واکنش سایر گازها با فلز کاتالیست جلوگیری می‌کنند. در آخر هم در شرایطی که سطح در معرض یک افزایش دمای غیرعادی قرار گیرد اکسیژن‌های روی سطح آن را ترک کرده و سبب کاهش سطح حساس حسگر می‌شود که به این پدیده مهاجرت می‌گویند. بنابراین این حسگر در برابر تغییرات دما بسیار حساس بوده و برای محیط‌های کنترل شده کاربرد دارد[۸].

۱-۶- حسگرهای گاز موج صوتی سطحی(SAW)

حسگرSAW یک مبدل حساس به جرم است. این حسگر از یک بدنه از جنس پیزوالکتریک(مانند کوارتز) تشکیل شده که به منظور داشتن قابلیت هدایت موج سطحی در زوایای کریستالی آن بریده شده است، همچنین یک لایه نازک حساس به مواد شیمیایی روی این بدنه را پوشانده است. بدنه از جنس پیزوالکتریک امواج صوتی سطحی را به سیگنال‌های الکتریکی تبدیل می‌کند. هنگامی که ذرات گاز بر روی لایه حساس نازک جذب می‌شوند میزان جرم آن افزایش می‌یابد که باعث کاهش سرعت حرکت موج صوتی می‌شود. با تبدیل این موج صوتی به سیگنال‌های الکتریکی تغییرات سرعت و فرکانس توسط حسگرهای میکروالکترونیکی حس می‌شود[۹]. از آنجایی که فرکانس نوسانات کوارتز از یک حد معینی بیشتر کاهش نمی‌یابد، این حسگر نیز قادر به شناسایی تعداد کمی از مولکول‌های بو می‌باشد.

۱-۷ - حسگرهای گاز ریز ترازوی کریستال کوارتز(QCM)

حسگرهای QCM نوع دیگری از حسگرهای ریزترازوی جرمی هستند. همانند حسگرهای SAW ، مبدل در این حسگرها از نوع حساس به جرم هستند. مهم‌ترین تفاوت این دو حسگر در این است که SAW از امواج سطحی صوتی استفاده می‌کند در حالی که در QCM از امـواج صـوتی بدنـه بـرای شناسـایی گـاز اسـتفاده می‌شود. ساز و کار شناسایی در این حسگرها براساس تغییر فرکانس تشدید کریستال کوارتز بـوده کـه ایـن تغییر متناسب با میزان جذ گاز بر روی لایه حساس است. لایه حساسی که حسگر QCM را می‌پوشاند امکان شناسایی انواع مختلفی از گازها و رایحه‌ها را فراهم می‌کند[۱۰، ۱۱].

دما و رطوبت اثر مستقیم بر روی فرکانس تشدید کریستال کوارتز داشته و با اعمال گاز، این دو فاکتور میزان تغییر فرکانس را تحت تأثیر قرار می‌دهند. بنابراین عملکرد حسگر در شرایط واقعی نیازمند کنترل پیوسته دما و رطوبت بوده و با تغییر این فاکتورها پاسخ حسگر قابل اطمینان نمی‌باشد.

۱-۸ - حسگرهای مقاومتی گاز(RGS)

حسگرهای مقاومتی در دماهای بالا، هدایت الکتریکی از خود نشان می‌دهند و این هدایت وابستگی شدیدی به تراکم گازهای معینی دارد. در دماهایی در حدود $^{\circ}C$ ۱۵۰ - ۵۰۰ اکسیدهای فلزی نـوع n– از قبیـل SnO_2، ZnO یا Fe_2O_3 در اصل به گازهای احیاء کننده[1] همچون H_1، CH_4, CO, C_2H_5 یا H_2S، پاسخ می‌دهنـد و هدایتشان افزایش می‌یابد. در مقابل، نیمه هادی‌های نوع–p، از قبیل CuO , NiO یا CO در اصل به گازهـای اکسید کننده[2] همچون O_2 , NO_2 یا Cl_2، پاسخ می‌دهند. علاوه بر این اکسیدهای تک عنصری، اکسیدهای چنـد عنصری(مانند $BiFeO_3$, $MgAl_2O_3$, $SrTiO_3$, Sr_1, O_{3-x} Fe_x Ca_y $_y$) نیز بعنوان حسگرهای گاز مورد استفاده قرار گرفتـه‌انـد. عملکـرد حسـگرهای اکسـید فلـزی ، عمـدتاً بـا اضـافه کـردن اتـم‌هـای فلـزی همچـون pt , pd , Cu , Au و Ag،تصحیح و بهینه می‌شود. این کار به حسگرها تا حدودی قابلیت انتخاب می‌دهـد. بـه دلایل فنی، حسگرهای اکسید فلزی بـر مبنـای SnO_2 , ZnO یـا Fe_2O_3 در کاربردهـای عملـی، از اهمیـت ویژه‌ای برخوردارند. حسگر مقاومتی گاز از یک لایه حساس به گـاز، کـه در بـالا در مـورد آن بحـث شـد، ریزگرمکن و بدنه تشکیل شده که درون یک محفظه قرار می‌گیرند. شکل ۱-۲ اجزای سـاختار یـک حسـگر مقاومتی گاز را نشان می‌دهد[۱۲].

۱-۹- حسگرهای تجاری

در بخش قبل انواع مختلف حسگرها را دیدیم و با نحوه عملکرد آنها آشـنا شـدیم. افـزایش کـاربرد و نیـاز روزافزون به سامانه‌های شناسایی گاز در زمینه‌های مختلف موجب شده شـرکت‌هـای گونـاگونی بـه تولیـد حسگرهای گاز اقدام کنند.

---

1 .reducing
2 .oxidizing

اولین حسگرهای گازی، حسگرهای پلی کریستال بودند. هماهنگونه که در مقدمه تاریخی نیز بیان شده شناخته شده‌ترین این حسگرها، توسط شرکت ژاپنی فیگارو، بطور وسیعی تولید می‌شود. حسگر فیگارو یک حسگر نیمه هادی است که در سال۱۹۶۸ توسط نایوشی تاگوشی در کارخانه فیگارو تولید شد. بیشترحسگرهای گاز تاگوشی از لایه نازک اکسید قلع استفاده می‌کنند که مقاومت الکتریکیان در مجاورت هوا بسیار بالا بوده و با اعمال گاز احیایی به شدت کاهش می‌یابد. از جمله سایر تولید کنندگان حسگرهای گاز شرکت FIS است که کار خود را با تولید حسگرهای هیدروژن شروع کرد و اکنون انواع حسگرهای گاز نیمه هادی را با کیفیت بالا تولید می‌کند. شکل(۱-۲)یک نوع حسگرTGS و طرح واره‌ی ساختار پایه‌ای آن را نشان می‌دهد.

۱-۱۰ - حسگرهای مقاومتی

یک مشخصه کلیدی حسگرها، تبدیل انرژی از حالتی به حالت دیگر است. از این نقطه نظر، حسگرها را می‌توان به انواع حسگرهای شیمیایی، الکتریکی، مغناطیسی، مکانیکی، تابشی و گرمایی تقسیم‌بندی کرد. حسگرهای شیمیایی تراکم ذرات ویژه (اتم‌ها ، مولکول‌ها یا یون‌ها در گازها یا مایعات) را به صورت یک سیگنال الکتریکی، ثبت می‌کنند[۱۳]. حسگرهای شیمیایی با حسگرهای فیزیکی تفاوت بسیاری دارند که می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

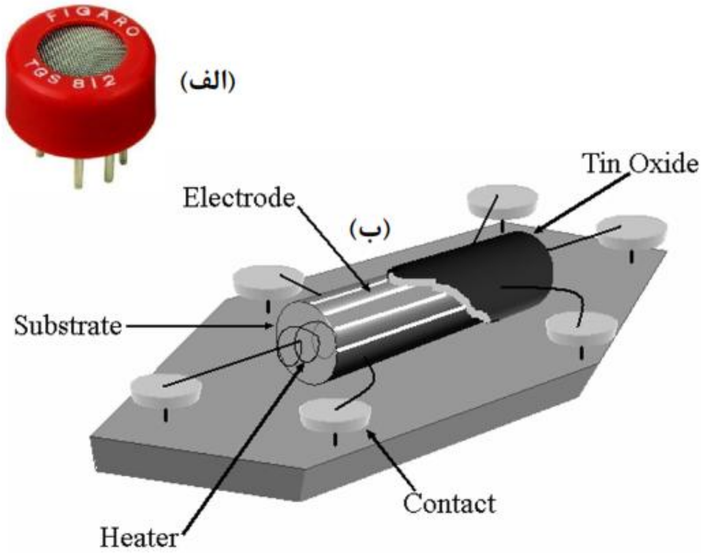
تعداد گونه‌های شیمیایی که با حسگر واکنش می‌دهند معمولاً خیلی زیاد است. حدود ۱۰۰ کمیت فیزیکی را می‌توان با استفاده از حسگرهای فیزیکی ثبت کرد. اما در مورد حسگرهای شیمیایی، این تعداد چندین برابر بیشتر است. مثالی از این نوع را می‌توان در تعداد مؤلفه‌هایی دید که تست آن‌ها در آزمایشگاه‌های پزشکی صورت می‌گیرد. دوم، حسگرهای شیمیایی باید در مقابل کمیتی که اندازه‌گیری می‌شوند " باز " باشند و نمی‌توانند همانند حسگرهای دما بصورت بسته‌بندی درآیند. این بدان معناست که این نوع حسگرها در معرض اثرات ناخواسته‌ای همچون نور و آلودگی قرار دارند.

حسگرهای مقاومتی (هدایتی)، حسگرهای شیمیایی هستند که تراکم ذرات را بوسیله‌ی تغییرمقاومت (هدایت الکتریکی) ثبت می‌کنند. مواد نیمه‌هادی، به طور عمده، مسوول عملکرد حسگر هستند و وقتی نیمه-هادی‌ها، ماده بهینه برای یک نوع حسگر خاص نباشند، مواد دیگری می‌توانند روی زیرپایه از جنس نیمه-هادی نشانده شده و در مجموع برای ساخت حسگر به کار رود. در این میان نیز، اکسیدهای فلزی به علت پایداری شیمیایی و حرارتی، در کاربردهای عملی مورد استفاده قرار می‌گیرند.

۱-۱۱- سیر تاریخی حسگرهای گاز مقاومتی

طی کارهای انجام شده در حدود سال ۱۹۳۸، مشاهده شده بود که چنانچه سطح یک نیمه هادی در معرض گاز قرار گیرد اتم‌ها و مولکول‌های گاز با سطح آن واکنش داده و سبب تغییر خواص سطحی نیمه‌هادی

می‌شوند. پس از آن و به دنبال اختراع ترانزیستور دوقطبی در سال ۱۹۴۷، مطالعات بسیاری در مورد ویژگی‌های نیمه‌هادی‌ها و مشخصه‌های ساختاریشان انجام گرفت. در سال ۱۹۵۳، *براتین*[۱] و *باردین*[۲] در آزمایشگاه *بل* به هنگام کار بر روی ژرمانیوم اثر حساسیت به گاز را در آن مشاهده کردند، که این آغاز اندیشه‌ی استفاده از نیمه‌هادی‌ها بعنوان حسگرهای گاز بود. به دنبال مشاهدات این دو، محققین دیگری به بررسی نقش اتمسفر گازی بر هدایت الکتریکی نیمه‌هادی‌ها پرداختند. حدود ده سال بعد *تتسورو سیاما*[۳] حساسیت نیمه‌هادی‌های اکسید فلزی به برخی گازها را گزارش نمود [۱۴]. در همان سال *تاگوشی*[۴] اختراع حسگرهای گاز بر اساس اکسیدهای فلزی را به ثبت رسانید. در سال ۱۹۶۸ در شرکت فیگارو که ٦ سال قبل از آن توسط *نایوشی تاگوشی* بنیان‌گذاری شده بود، تولید انبوه حسگرهای گاز بر پایه‌ی SnO_2 تحت عنوان حسگرهای گاز تاگوشی[۵] آغاز شد. نمونه‌ای از این حسگر در شکل (۱-۵) نشان داده شده است. از آن تاریخ به بعد علاوه بر بهبود حسگرهای اکسید قلع، اثر احساس گاز در دیگر نیمه‌هادی‌های اکسید فلزی و انواع دیگری از این حسگرها پیشنهاد گردیده است که از آن جمله حسگرهای گاز شرکت FIS است که کار خود را با تولید حسگرهای هیدروژن آغاز کرد و در حال حاضر به تولید انواع حسگرهای گاز نیمه‌هادی با کیفیت بالا می‌پردازد [۱۵]. حسگرهای نیمه‌هادی از حسگرهای حالت جامد دیگر به سبب اندازه کوچک و همچنین روش‌های استفاده شده در ساخت، متمایز می‌شوند. اندازه کوچک حسگرهای نیمه‌هادی نه تنها به داشتن قیمت پایین کمک می‌کند بلکه این امکان را فراهم می‌سازد که توسط مدارات میکروالکترونیک به صورت مجتمع درآیند و در نتیجه کاربرد بیشتری نیز پیدا نمایند.



شکل۱-۲ (الف) نمونه‌ای از یک حسگر تجاری از نوع TGS ساخت شرکت فیگارو و (ب) ساختار داخلی آن [۱٦]

1 .Brattain
2 .Bardeen
3 .Siyanda
4 .Taguchi
5.Taguchi Gas Sensor (TGS)

دو دسته متفاوت از مکانیزم عملکرد اکسید فلزی می‌توانند تمیز داده شوند. دسته اول، بـه تغییـر در هـدایت سطحی بستگی دارند و حضور تراکم کم گازهای هدف و یا تغییر در اکسیژن موجـود در هـوا، بـه انحـراف مقدار هدایت نسبت به حالت تعادل منجر می‌شود(حسگرهای هدایت سطحی[1]). دسـته دیگـر، مربـوط بـه تغییر در هدایت بدنه می‌باشد. این دسته عموماً، تنها به تغییر در $p(O_2)$، فشار جزئـی اکسـیژن، حساسـند و همچنانکه بدنه لایه به سمت ایجاد تعادل با فشار اکسیژن محیط پیش می‌رود، آمار نقص کریسـتالی اکسـید، رفتار حسگر را کنترل می‌کند(حسگرهای حساس بدنه[2]).

مکانیسم تشخیص در حسگرهای گازی بر پایه مواد نیمه هادی عمدتاً بخاطر انتقال بار اسـت. تعامـل مـابین سطح نیمه هادی و گاز از رابطه‌ی جذب شیمیایی به دست می‌آید در مطالعات پیشین، بر اساس مدل جذب ولکنشتاین، مدلی ارائه شده است که واکنش بین فضاهای اکسیژن یونیزه شده و جذب شده بـر سـطح نیمـه هادی نوع p با گاز احیایی را به صورت یک تابع شبیه سازی می‌کند. این تابع از دمای کار، فشار اکسـیژن، غلظت گاز و ویژگی‌های سطح تعامل بین گاز و نیمه هادی تشکیل شده است. نفوذ پارامترهای اصلی مـدل بر روی حسگر از طریق منحنی پاسخ قابل تجزیه و تحلیل است و به عنوان یـک وسـیله‌ی پشـتیبانی بـرای طراحی و بهینه‌سازی مواد مورد نیاز برای کاربردهای تشخیص مورد نیاز به کار می‌رود [۱۷].

در تحقیقات جدیدی حسگر شیمیایی فیبر نوری میدان میرا شونده با ماده حساس اکسید قلع طراحی و شبیه سازی شده است. در طراحی حسگر از مشخصات فیبر نوری تک مد استاندارد استفاده شده است. به منظور بهینه‌سازی حسگر از نظر حساسیت و تلفات توان، شبیه‌سازی های متعدد با ضخامت پوشش مختلف انجـام شده و ضخامت بهینه معرفی گردیده است [۱۸].

۱-۱۲ - حسگرهای هدایت سطحی

در هوا، اکسیژن بر روی سطح جذب شده به شکل O^- تجزیه می‌شود. این تعامـل اکسـیژن بـا سـطح سـبب می‌شود الکترون از نیمه‌هادی کسر شود. واکنش‌های اکسیدی در سـطح را مـی‌تـوان بصـورت زیـر در نظـر گرفت:

$$O_2 + 2e^- \to 2O^- \qquad (۱-۱)$$

این کسر شدگی الکترون تمایل به افزایش مقاومت در نیمه‌هادی دارد. سپس در حضـور یـک گـاز احیـایی، همچون H_2، هیدروژن با اکسیژن جذب شده O^- واکنش داده تشکیل آب می‌دهد. این واکنش‌هـا سـبب مـی شوند الکترون دوباره به نیمه‌هادی تزریق شود. واکنش احیایی مورد نظر را می‌توان بـدین صـورت در نظـر گرفت:

$$H_2 + O^- \to H_2O + e^- \qquad (۱-۲)$$

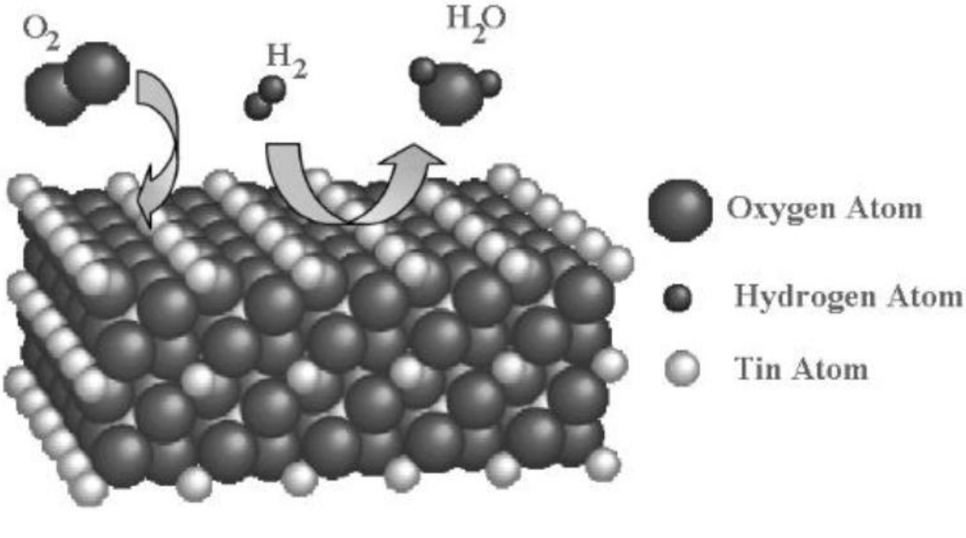
1 -Surface conductivity
2 -Bulk conductivity

این بازیابی الکترون تمایل به کاهش مقاومت در نیمه‌هادی دارد. در این وضعیت رقابتی بین اکسیژن بردارنده الکترون و گاز احیایی برگرداننده الکترون نتیجه می‌شود. شکل ۱-۳ واکنشی از نحوه تعامل گازها با سطح یک نیمه‌هادی نوعی رو نشان می‌دهد. از واکنش (۱-۲) می‌توان مشاهده کرد که هرچه H_2 در محیط بیشتر باشد، چگالی الکترون در نیمه‌هادی بیشتر شده و بنابراین مقاومت کاهش می‌یابد، وابستگی هدایت الکتریکی σ به فشار جزئی هیدورژن $p(H_2)$ را می‌توان توسط پارامتر m_σ بدین صورت مشخص کرد:

$$m_\sigma = \left(\frac{\partial \log \sigma}{\sigma \log P(H_2)}\right)^{-1} \qquad (۱-۳)$$

ملاحظه می‌شود که پارامتر m_σ نحوه تغییرات هدایت با فشار جزئی هیدروژن را نشان می‌دهد. مقادیر تئوری m_σ به تعامل گاز-حالت جامد که در سطح نیمه‌هادی رخ می‌دهد بستگی دارد. برای محاسبه m_σ قانون اثر-جمعیت را بر معادله(۱-۲) اعمال می‌کنیم. در این صورت داریم:

$$\mathrm{n} = \frac{K}{P(H_2O)} P(H_2) \qquad (۱-٤)$$



شکل ۱-۳ . طرح واره از SnO_2 بعنوان ماده حساس نیمه هادی – مولکول های O_2 موجود در اتمسفر در سطح ماده جذب شیمیایی شده بصورت O^- جذب می شوند. در حالیکه H_2، اتم‌های O^- را از سطح جذب کرده بصورت H_2O در می آید.

که در آن n تراکم الکترون‌ها و K ثابت تعادل واکنش(۱-۲) می‌باشد. باید فرض کرد که تراکم اکسیژن جذبی در حین تعامل با هیدروژن ثابت باقی می‌ماند. این فرض را می‌توان توسط رابطه $P(H_2) \ll p(O_2)$ و بالا بودن نرخ واکنش‌های جذب شیمیایی اکسیژن تحت این شرایط توجیه کرد.

از آنجا که قابلیت تحرک الکترون μ در عمل مستقل از ترکیب گازی بوده و رابطه $\sigma = e\mu n$ نیز برای نیمه‌هادی نوع-n برقرار می‌باشد، لذا فرض می‌شود که $\sigma(P(H_2))$ به همان شکل $\mathrm{n}(P(H_2))$ است که توسط معادله(٤) بیان شد. بنابراین به لحاظ تئوری برای گونه‌های اکسیژن پیش جذب شده بر سطح

نیمه‌هادی همانند معادله(۲)، $m_\sigma = 1$ پیش‌بینی شده است. باید توجه داشت که اکسیژن به گونه‌های دیگر نیز می‌تواند در سطح جذب شود که می‌توان به جذب شیمیایی O_2^- و O^{2-} اشاره کرد. با نوشتن معادلات واکنش برای دو گونه اخیر و بکارگیری قانون اثر- جمعیت بنحوی که در بالا ذکر شد به ترتیب مقادیر ۰/۵ و ۲ برای m_σ حاصل می‌شود.

رویکرد دیگری نیز در توجیه مکانیزم واکنش حسگرهای هدایت سطحی وجود دارد که در زیر شرح داده می‌شود. اگر گاز قابل اشتغال$(\Re)$ بطور شیمیایی فعال شود، اکسیژن از سطح نیمه‌هادی اکسید فلزی کسر کرده جاهای خالی اکسیژن(Vo) را باقی می‌گذارد که به عنوان دهنده (Vo^{2+}) عمل می‌کنند. معادلات واکنش احیایی را می‌توان بصورت زیر بیان کرد:

$$\mathcal{R} + O_{lattice} \rightarrow \mathcal{R}o + V$$
$$Vo \rightarrow Vo^{2+} + 2e^- \qquad (۱-۵)$$

اکسیژن در محیط تمایل دارد که مجدداً اکسید- فلزی را اکسید نماید و جاهای خالی اکسیژن را بردارد که معادله واکنش را بدین صورت می‌توان در نظر گرفت:

$$\frac{1}{2}O_2 + Vo^{2+} + 2e^- \rightarrow O_{lattice} \qquad (۱-۶)$$

جدول ۱-۱ برخی از مواد هدایت سطحی و دمای کار آن ها

Materials	Working temperature (°C)
SnO_2	۲۵۰-۵۰۰
ZnO	۴۰۰-۵۰۰
TiO_2	۴۰۰-۵۰۰
CeO_2	٤٠٠ -٦٠٠
Nb_2O_5	۴۰۰
WO_3	۵۰۰
Ca_2O_3	۵۵۰-۶۰۰

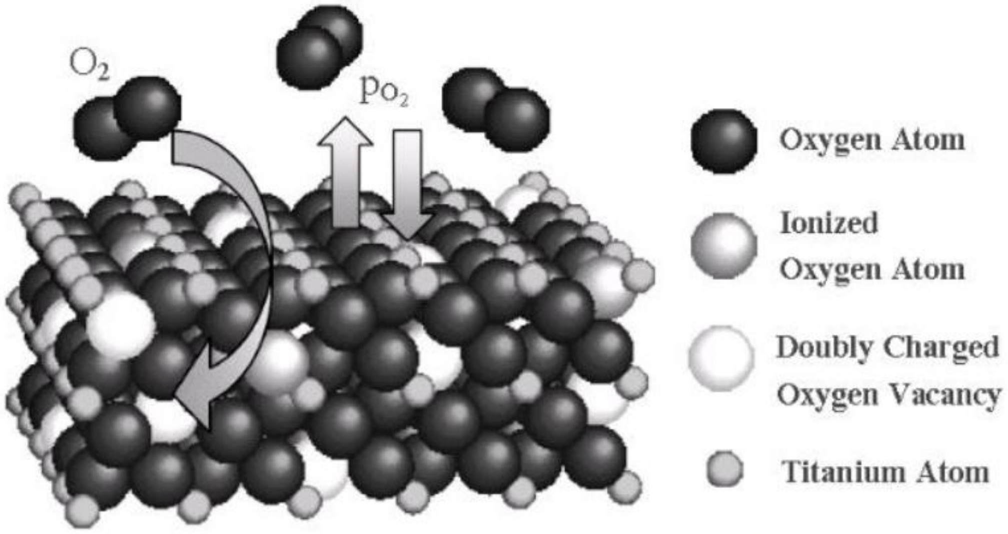
بنابراین رقابتی بین اکسیژن بردارنده جاهای خالی دهنده الکترون و گاز اشتعال مولد جاهای خالی دهنده وجود دارد اگر فشار اکسیژن ثابت باشد؛ از معادله(۱-۵) چگالی جاهای خالی دهنده(و از اینرو مقاومت) تنها به تراکم گاز قابل اشتعال بستگی دارد. برای بیان این وضعیت بیان می‌کنیم که آشکارسازی گاز بر اساس تولید نقص در شبکه (در اینجا جاهای خالی اکسیژن) به ثابت نفوذ(قابلیت تحرک) نقص‌های ایجاد شده بستگی دارد. دو وضعیت را می‌توان در نظر گرفت؛ ثابت نفوذ نزدیک به صفر و ثابت نفوذ بسیار بالا. اگر ثابت نفوذ به صفر نزدیک باشد، در آنصورت جاهای خالی اکسیژن در سطح باقی مانده(معادله۵) و اکسیداسیون مجدد (معادله(۱-٦) می‌تواند به سرعت صورت گرفته بنابراین مقاومت می‌تواند به سرعت به

حالت پایدار برسد برداشتن اکسیژن می‌تواند با ظهور یک موقعیت سطحی دهنده به خاطر اتم فلز (یا یون فلز با مختصات ضعیف شده(بخش را ببینید)) در پشت سر خود، معادل شده به صورت ${O_{lattice}}^{2-}$ از شبکه کسر شود. از طرف دیگر اگر ثابت نفوذ خیلی بالا باشد، جاهای خالی اکسیژن به سرعت در بدنه نفوذ خواهند کرد بنابراین حالت تعادل بین احیا با R و اکسیداسیون مجدد با اکسیژن هوا بسرعت رخ خواهد داد. بنابراین استوکیومتری بدنه(چگالی‌دهنده‌های بدنه) تابعی تک-مقدار از فشار گاز احیایی خواهد بود. در جدول ۱-۱ برخی از مواد هدایت سطحی و دمای کارشان را بیان شده است.

۱-۱۳- حسگرهای هدایت بدنه

علاوه بر گاز احیایی، دما نیز عاملی در ایجاد نقص شبکه (برای مثال جاهای خالی اکسیژن) در نیمه‌هادی اکسید- فلزی است. جاهای خالی اکسیژن در این وضعیت قابلیت تحرک بسیار بالایی داشته به سرعت در بدنه نفوذ می‌کنند در دماهای بالا(۵۰۰-۱۰۰۰ $^{\circ}$C)، جاهای خالی اکسیژن در بدنه، هدایت را در نیمه‌هادی‌های اکسید-فلزی تعیین می‌کنند. مثالی از این نوع حسگر گاز بر مبنای TiO_2 می‌باشد. در این وضعیت، مشابه رابطه (۱-٦) اکسیژن محیطی، هدایت را بدین صورت تعیین می‌کند.

$$O_{bulk} \leftrightarrow \frac{1}{2}O_2 + Vo^{2+} + 2e^- \qquad (۱-۷)$$



شکل ۱-٤ طرح واره خواص حساسیت بدنه ای TiO_2 ، حسگر مقاومتی گا به فشار جزئی اکسیژن در رنج دمایی بالا (۷۰۰ $^{\circ}$C) پاسخ داده و تعادل بین اتمسفر و استوکیومتری بدنه را بیان می کند.

مواد با این مکانیزم هدایت به فشار جزئی اکسیژن، $P(O_2)$، بسیار حساس بوده به عنوان حسگر اکسیژن استفاده می‌شوند. شکل(۱-٤) واکنشی از نحوه تعامل اکسیژن با بدنه یک نیمه‌هادی نوعی را نشان می‌دهد. عموماً رابطه بین فشار جزئی اکسیژن و هدایت الکتریکی را در یک نیمه‌هادی اکسید-فلزی می‌توان بدین صورت بیان کرد:

$$\sigma = \sigma_0 . e^{-E_A/KT} . P(O_2)^{1/m} \quad (۱-۸)$$

که دران σ هدایت الکتریکی، σ_0 مقداری ثابت، E_A انرژی فعالسازی برای هدایت و m ثابتی است که به نوع نقص غالب در بدنه نیمه‌هادی ارتباط دارد. نقص غالب در بدنه با تعادل بین اکسیژن و حسگر مرتبط است.علامت $1/m$ به نوع هدایت بستگی دارد. برای نیمه‌هادی با هدایت نوع$-P$، مقدار$1/m$ مثبت و برای نیمه‌هادی نوع $-n$، منفی است.$|1/m|$ حساسیت σ به تغییرات فشار جزئی اکسیژن را نشان می‌دهد. بنابراین برای حسگرهای اکسیژن، انتخاب مواد حساس به اکسیژن با E_A کوچک و مقدار$|1/m|$ بزرگ اهمیت دارد تا حسگرهای اکسیژنی یا حساسیت خوب به تغییرات فشار اکسیژن حاصل شود. فرض کنیم در تعادل با اکسیژن، نقص غالب جای خالی اکسیژن باشد ، در این صورت از معادله(۷) ثابت تعادل را می‌توان بدین صورت بیان کرد:

$$K = [Vo^{2+}][e^-]^2[P(O_2)]^{1/2} \quad (۱-۹)$$

که در آن $[e^-]$ تراکم الکترون‌ها می‌باشد. اکنون، بدلیل توازن بار $[Vo^{2+}] = 2[e^-]$ ، بنابراین معادله(۹) چنین می‌شود:

$$K = 2[e^-][e^-]^2[P(O_2)]^{1/2} \quad (۱-۱۰)$$

و از این رو$[e^-] \propto [P(O_2)]^{-1/6}$ یعنی، $m = -6$ نقص‌های نوع دیگر منجر به مقادیر دیگر m می‌شوند. برای مثال در وضعیتی که نفوذ Nb درTiO_2 موجب نقص شود، $m = -4$ خواهد شد. در جدول ۱-۲ موادی که به عنوان هدایت بدنه استفاده می‌شوند به همراه مقدار m و دمای کارشان بیان شده است.

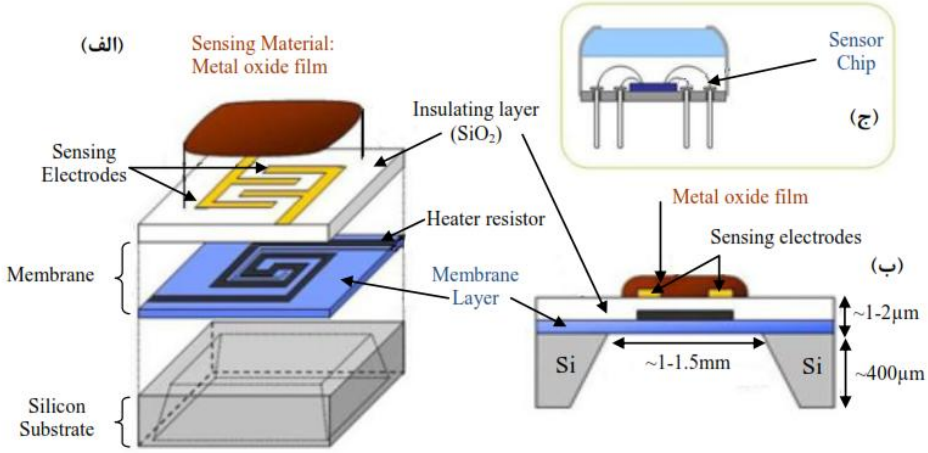
جدول ۱-۲. مواد هدایت بدنه که به عنوان حسگرهای اکسیژن استفاده شوند.

Materials	Typical values of m	Working temperature (°C)
TiO_2	-۴ ، -۶	۷۰۰-۱۰۰۰
$SrTiO_3$	-۶ ، -۴ ، +۴ ، +۳	۷۰۰-۱۰۰۰
Ga_2O_3	-۴ ، -۲	۹۰۰-۱۰۰۰
Nb_2O_3	-۴ ، -۸	۷۰۰-۱۰۰۰
CeO_2	-۶	۷۰۰-۱۰۰۰
$BaFeNb_9O_{10}$	*	۷۲۰
$BaTi_7Nb_4O_{25}$	*	۷۲۰
$BaFe_{0.8}Hf_{0.2}O_3$	*	۴۰۰-۸۰۰

۱-۱۴- انواع حسگرهای گاز مقاومتی

یک حسگر مقاومتی گاز ، به سبب جذب شیمیایی مولکول‌های گاز بر سطح حساس آن، دچار تغییر در هدایت الکتریکی می‌شود که این تغییر هدایت وابستگی شدیدی به تراکم گازهای معینی دارد. به منظور فعال

کردن واکنش‌های شیمیایی مناسب و بهبود سرعت حسگر، حسگر مقاومتی گاز در دماهای بالا به کار گرفته می‌شود[۲۰ و ۱۹]. به علاوه اثر رطوبت در دماهای به اندازه کافی بالای $100\ ^\circ C$ کاهش می‌یابد[۲۰ و ۱۹]. امروزه دماهای بالای مورد استفاده حدود $200-500\ ^\circ C$ است[۲۱]. نیمه‌هادی‌های نوع-p، از قبیل CuO ، Cu_2O و Cr_2O_3 در اصل به گازهای اکسید کننده[1] همچون O_2، O_3، NO_2، Cl_2، NO و NH_3 پاسخ می‌دهند. در مقابل اکسیدهای فلزی نوع n – ، از قبیل SnO_2، ZnO، TiO_2 و WO_3 به گازهای احیاءکننده[2] همچون H_2، CH_4، CO، C_2H_5 یا H_2S، پاسخ داده و هدایتشان افزایش می‌یابد[۲۳و۲۲]. علاوه بر اکسیدهای تک عنصری، اکسیدهای چند عنصری مانند $SrTiO_3$، $MgAl_2O_3$ و $BiFeO_3$ نیز به عنوان حسگرهای گاز مورد استفاده قرار گرفته‌اند. عملکرد حسگرهای اکسید فلزی، عمدتاً با اضافه کردن اتم‌های فلزی همچون Pt، Pd، Cu، Au و Ag، تصحیح و بهینه می‌شود. این کار به حسگرها تا حدودی قابلیت انتخاب می‌دهد. به دلایل فنی، حسگرهای اکسید فلزی بر مبنای SnO_2 ، ZnO یا Fe_2O_3 در کاربردهای عملی، از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. ساختار یک حسگر گاز مقاومتی در شکل۱-۵، نشان داده شده است.



شکل ۱-۵. ساختار یک حسگر گاز مقاومتی (الف) نمایش از بالا، (ب) نمایش از کنار و (ج) نحوه قرار گرفتن آن در محفظه حسگر[۱۵].

۱-۱۵ – نقش دما در حسگرهای اکسید فلزی

هدایت در نیمه‌هادی‌های اکسیدی همانند سایر نیمه‌هادی‌ها، به دما وابسته است. لذا نیمه‌هادی‌های اکسید فلزی باید قبل از واکنش با گاز گرم شوند. در این نیمه‌هادی‌ها به واسطه‌ی افزایش دما، علاوه بر تولید جفت الکترون–حفره، انرژی لازم برای انجام یک واکنش احیائی در سطح تأمین می‌شود. در اثر این واکنش یک جای خالی[3] اکسیژن ایجاد می‌شود، آنگاه یونیزه شده و دو الکترون در پهنه‌ی هدایت ایجاد می‌کند. این واکنش‌ها را می‌توان بدین صورت بیان کرد:

$$MO \leftrightarrow M + Vo + \frac{1}{2}O_2 \qquad (۱-۱۱)$$

1 .Oxidizing
2 .Reducing
3 .Vacancy

$V_O \leftrightarrow V_O^{2+} + 2e^-$ (۱-۱۲)

که در آن M نشان‌دهنده‌ی یک فلز و V_O جای خالی اکسیژن در بدنه است. با جمع دو معادله‌ی فوق نتیجه می‌گیریم:

$$O \leftrightarrow Vo^{2+} + 2e^- + \frac{1}{2}O_2$$ (۱-۱۳)

رابطهٔ بین هدایت الکتریکی ویژه، σ، و انرژی فعال سازی[1]، E_A، حسگر بدین صورت است:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_A / kT)\, p(O_2)^{1/m}$$ (۱-۱٤)

که در آن، σ_0، ضریب پیش‌نمایی، $p(O_2)$، فشار جزئی اکسیژن محیط، k ثابت بولتزمن $(1.38 \times 10^{-23}\ J/K)$ و T درجه‌ی حرارت بر حسب کلوین است. در اینجا، E_A، ناشی از فعالیت دمایی حاملین بار در پهنه‌ی هدایت می‌باشد و m نیز با طبیعت نقص‌های نقطه‌ای مرتبط است.

اگر از رابطه‌ی (۱-۱٤) لگاریتم بگیریم، داریم:

$$\mathrm{Ln}\ \sigma = -[E_A/(1000\ k)]\frac{1000}{T} + C$$ (۱-۱۵)

که در آن C مقداری ثابت است. ملاحظه می‌شود که انرژی فعال سازی برای واکنشی که یک جای خالی اکسیژن ایجاد می‌کند را می‌توان از ترسیم منحنی لگاریتم هدایت برحسب ۱۰۰۰/T به دست آورد. این منحنی به نام منحنی **آرنیوس**[2] شهرت دارد.

۱-۱٦- مکانیزم هدایت در حسگرهای اکسید فلزی

از آنجا که بیشتر حسگرهای اکسید فلزی بر پایه مواد نوع-n هستند، نیمه‌هادی‌های نوع-n و واکنش‌های رخ داده در سطح آنها را مورد تاکید قرار می‌دهیم. نیمه‌هادی‌های نوع-p، معمولاً ناپایدارتر از نوع-n هستند. اساس عملکرد یک حسگر اکسید فلزی، تغییر در هدایت الکتریکی به سبب جذب شیمیایی مولکول‌های گاز هدف بر سطح حساس حسگر است. قابلیت هدایت الکتریکی در پی غیراستوکیومتری[3] بودن ترکیب، که ناشی از کمبود اکسیژن است، ایجاد می‌شود. برای تشریح عملکرد، حسگر مقاومتی بر پایه اکسید قلع را در نظر می‌گیریم. در ساختار این نیمه‌هادی بطور ذاتی ناکاملی‌هایی وجود دارد. نتایج آزمایشگاهی نشان داده است که نسبت اتم‌های اکسیژن به اتم‌های قلع، $\frac{[O]}{[Sn]}$، در حجم کریستال SnO_2 با شرایط رشد آن تغییر می‌کند [۱۳و۲٤]. یک لایه ضخیم از اکسید قلع، شامل تعداد زیادی دانه است که مرزهایشان در تماس با یکدیگرند. در کارهای گذشته گزارش شده است که وقتی در ماده‌ای قطر دانه، D، بسیار بزرگتر از 2L باشد که در آن، L، طول دبای است، رفتار الکتریکی با شکل‌گیری سد پتانسیل شاتکی در حدفاصل بین دانه‌های

1.Activation energy
2.Arrhenius
3. Non-stoichiometry

مجاور، کنترل می‌شود [۲۵]. شکل ۱–۵(الف)، مدلی فیزیکی از سه دانه اکسید قلع است که در مجاورت یکدیگر واقع شده‌اند. وقتی سطح اکسید قلع در معرض هوا قرار می‌گیرد، مولکول‌های اکسیژن در سطح جذب می‌شوند. اکسیژن جذب شده، الکترون‌ها را از حالت‌های تله‌ای[1] که در حد فاصل بین دانه‌های مجاور حاضر است، گرفته و به شکل یون‌های O_2^-، O^{2-} یا O^- در می‌آید که شکل O^-، معمولاً فرم غالب است [۲۶]. این عمل، باربرهای نزدیک به سطح را کاهش داده و منجر به ایجاد لایه عایق سطحی می‌شود. در بدنه[2]، الکترون‌ها فراوان فرض می‌شوند. به هر حال الکترون‌ها برای هدایت، باید از دانه‌ای به دانه‌ی دیگر و از لایه عایق سطحی عبور کنند. شکل ۱–۵(ب)، مدل پهنه‌ای متناظر با شکل ۱–٦(الف) است. شکل را به صورت نیمه کمی تحلیل می‌کنیم. استخراج الکترون از نواحی نزدیک سطح دانه، یون‌های دهنده[3] با بار مثبت را باقی می‌گذارد و یک میدان الکتریکی بین یون‌های دهنده‌ی مثبت و یون‌های اکسیژن منفی روی سطح ایجاد می‌شود. شکل ۱–٦، نشان می‌دهد که چگونه الکترون‌ها در پهنه هدایت در بدنه باید بر سد پتانسیل مرتبط با این میدان الکتریکی فائق آیند تا به دانه مجاور بروند. این سد به صورت qV_s نشان داده شده که V_s با افزایش تراکم O^-، افزایش می‌یابد. چگالی الکترون‌هایی که انرژی کافی برای عبور از این سد پتانسیل را دارند، n_s، بر اساس معادله بولتزمن به صورت معادله‌ی (۱–۱٦) است:

$$n_s = N_D \exp\left(-\frac{qV_s}{kT}\right) \quad (۱٦–۱)$$

که در آن، N_D، چگالی دهنده‌هاست. حضور اکسیژن اضافی روی سطح، ارتفاع سد را افزوده و الکترون‌های کمتری می‌توانند عبور کنند، لذا مقاومت افزایش می‌یابد [۲۷]. وقتی حسگر در معرض یک گاز احیایی، R، قرار می‌گیرد، واکنش متقابل بین واکنش‌کننده‌ها (گاز احیایی و اکسیژن) منجر به اکسید شدن گاز احیایی در سطح می‌شود. این پدیده به زدایش یون‌های اکسیژن از سطح اکسید قلع کمک کرده و منجر به کاهش ارتفاع سد می‌شود. بنابراین هدایت افزایش می‌یابد. واکنش‌های شیمیایی توضیح داده شده به صورت معادله‌های (۱–۱۷) و (۱–۱۸) است [۲۸]:

$$O_2 + 2e^- \rightarrow 2O^- \quad (۱۷–۱)$$

$$R(g) + O^- \rightarrow RO(g) + e^- \quad (۱۸–۱)$$

۱–۱۷- محاسبه هدایت حسگر

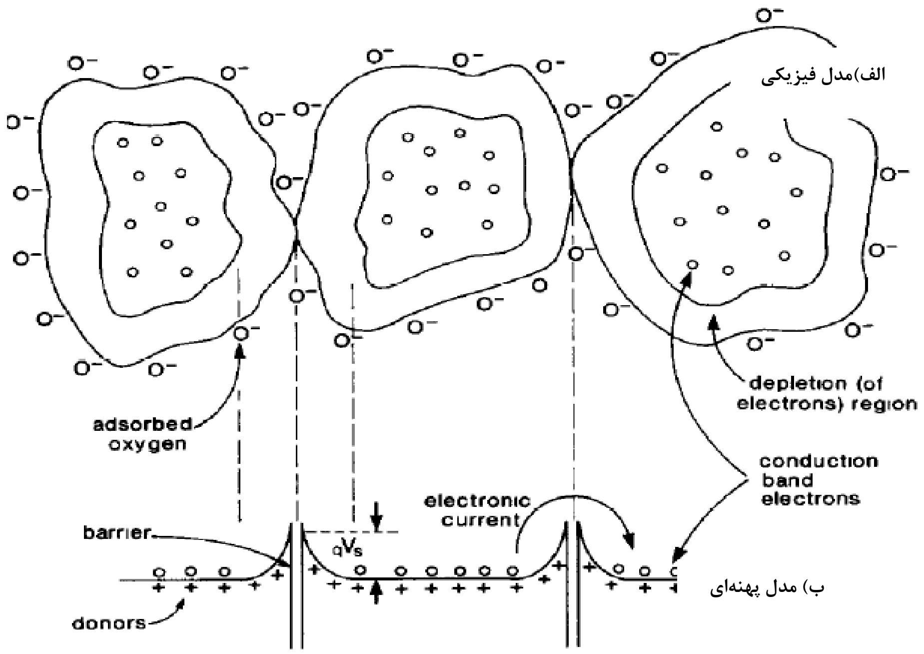
جذب اکسیژن از هوا به همراه کسری از اتم‌های اکسیژن حاصل از تجزیه‌ی گازهای هدف مورد مطالعه، موقعیت‌های جذب برای انجام واکنش‌های احیایی را در سطح حساس حسگر ایجاد می‌کنند. زمانی که اکسیژن جذب می‌شود، یک لایه‌ی مضاعف الکتریکی (لایه منفی اکسیژن جذبی است و لایه مثبت، ضخامت لایه تخلیه شده از ناقل‌ها در بدنه می‌باشد) در سطح اکسید قلع شکل می‌گیرد. شکل ۱–٦ وضعیت پهنه‌های

1. Trap states
2. Bulk
3. Donor

انرژی در نزدیکی سطح یک دانه اکسید قلع را با جذب اکسیژن نشان می‌دهد بار کل در لایه بار فضایی با بار اکسیژن جذب شده برابر باشد، لذا داریم:

$$N_S = N_D x_0 \qquad (۱-۱۹)$$

که در آن N_S، چگالی بارهای الکترونیکی در سطح (بر حسب تعداد/cm^2)، N_D، چگالی دهنده‌های یونیزه شده (در اکسید قلع دهنده‌ها عمدتاً جاهای خالی اکسیژن هستند) در بدنه (بر حسب تعداد/cm^3) و x_0 ضخامت لایه‌ی بار فضایی، یعنی ضخامت ناحیه‌ی تهی از الکترون‌ها است. با نوشتن معادله پوآسون در یک بعد داریم:



شکل۱-۶ طرح‌واره‌ای برای تشریح مکانیزم هدایت در حسگر گاز SnO2. الف) مدل فیزیکی و ب) مدل پهنه‌ای سه دانه‌ی متصل به هم را برای تشریح ایجاد ناحیه تخلیه در مرز دانه‌ها، نشان می‌دهد [۲۷].

$$d^2 V/dx^2 = -qN_D/\varepsilon\varepsilon_0 \qquad (۱-۲۰)$$

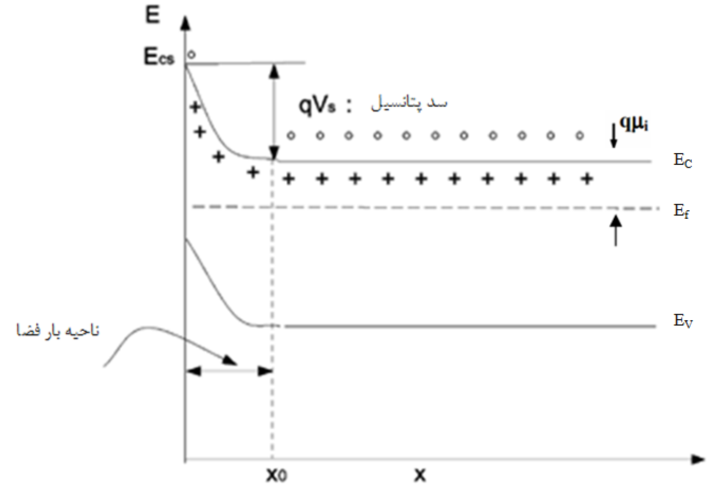
که در آن V، پتانسیل نسبت به پتانسیل بدنه بر حسب ولت است. پتانسیل را دور از سطح در درون بدنه برابر صفر تعریف می‌کنیم (شکل۱-۷). با حل معادله (۱-۲۰) به نتیجه زیر می‌رسیم:

$$qV = (-q^2 N_D/2\varepsilon\varepsilon_0)(x_0 - x)^2 \qquad (۱-۲۱)$$

که با استفاده از شرایط مرزی $V|_{x=x_0} = 0$ و $\left.\frac{dV}{dx}\right|_{x=x_0} = 0$ حاصل شده است. در سطح حساس حسگر (x=0) داریم:

$$qV_S = -q^2 N_D x_0^2/2\varepsilon\varepsilon_0 \qquad (۱-۲۲)$$

V_s پتانسیل سطح است.



شکل ۱-۷. وضعیت پهنه‌های انرژی در نزدیکی سطح یک دانه‌ی اکسید قلع پس از جذب اکسیژن [۲۸].

از معادلات (۱-۱۹) و (۱-۲۲) داریم:

$$qV_S = -q^2 N_S^2 / 2\varepsilon\varepsilon_0 N_D \qquad (۱-۲۳)$$

این رابطه ارتفاع سد را بر حسب چگالی اکسیژن‌های جذب شده بیان می‌کند. ملاحظه می‌شود که با افزایش اکسیژن‌های جذب شده به سطح، یعنی افزایش N_S، ارتفاع سد افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش چگالی دهنده‌ها (مثلاً جاهای خالی اکسیژن)، ارتفاع سد کاهش می‌یابد.

با توجه به وضعیت انرژی مشاهده شده توسط ناقل‌های اکثریت در شکل ۱-۵، انرژی فعال‌سازی هدایت در بدنه‌ی پلی کریستال اکسید قلع، سد محاسبه شده از معادله‌ی (۱-۲۳) است. همانطور که پیشتر نیز بیان شد، چگالی حامل‌هایی که از سد مذکور می‌گذرند، n_s، از رابطه‌ی بولتزمن، معادله‌ی (۱-۱٦)، پیروی می‌کند.

هدایت حسگر از معادله‌ی (۱-۲٤) قابل محاسبه است:

$$G = gq\mu_n n_s \qquad (۱-۲٤)$$

که در آن μ_n قابلیت تحرک الکترون (بر حسب $cm^2/V.s$) و g ضریب ثابتی است (بر حسب cm) که به شکل هندسی حسگر ارتباط دارد. با جایگذاری روابط(۱-۲۳) و (۱-۱٦) در (۱-۲٤) داریم:

$$G = G_0 \exp\left(\frac{-q^2 N_S^2}{2\varepsilon\varepsilon_0 N_D KT}\right) \qquad (۱-۲۵)$$

که در آن

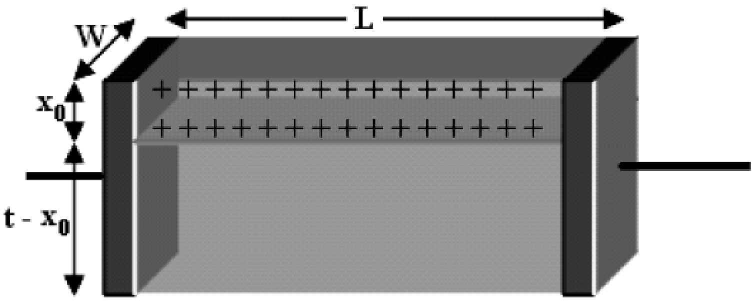
$$G_0 = gq\mu_n N_D \qquad (۱-۲٦)$$

است. از آنجا که $\mu_n \propto T^{-3/2}$ لذا G_0 نیز پارامتری وابسته به دماست. با این حال حساسیت دمایی این پارامتر را در مقابل وابستگی دمایی عبارت نمایی می‌توان تقریباً ثابت فرض نمود.

۱-۱۸- حسگرهای مقاومتی گاز لایه نازک[1]

عموماً یک RGS لایه نازک از ذرات پراکندهٔ بسیار ریز که بصورت فشرده قرار گرفته‌اند شکل گرفته است. بر این اساس یک لایه شبه پیوسته شکل می‌گیرد. با این تعریف می‌توان یک RGS را یک تک کریستال درنظر گرفت که ناحیه تخلیه‌ای به ضخامت X_0 در سطح آن بوجود می‌آید. شکل(۱-۸)نمونه‌ای از یک حسگر لایه نازک را نشان می‌دهد. فرض کنیم هدایت ویژه نمونه σباشد و t، L وW نیز بترتیب ضخامت، طول و پهنای نمونه باشند. همچنین فرض می‌کنیم که تنها یک سمت نمونه در معرض گاز قرار داشته باشد، در آنصورت داریم:

$$G = \sigma(Wt / L)(t - X_0 / t) \qquad (۱-۲۷)$$



شکل ۱-۸ طرح واره یک نمونه لایه نازک با ضخامت ، طول و پهنای t، L و W.

ملاحظه می‌شود که اگر X_0 به t نزدیک باشد، هدایت به X_0 حساس خواهد بود. از معادله ۲۵ داریم :

$$dG / G = -dX_0 /(t - X_0) \qquad (۱-۲۸)$$

با حضور یک عامل احیایی N_s با تراکم عامل احیایی تغییر می‌کند و از اینرو X_0 نیز تغییر می‌کند (معادله ۱-۲۸).

۱-۱۹- حسگرهای مقاومتی گاز لایه ضخیم[2]

در مقابل یک RGS لایه ضخیم ترکیبی از دانه‌ها با اتصال مرزدانه‌ای ضعیف و اندازه های متغیر می‌باشند. این نوع حسگرها دارای خلل و فرج‌های محسوسی می‌باشند. شکل(۱-۹)یک حسگر لایه ضخیم متخلخل را نشان می‌دهد. تشریح هدایت در حسگرهای لایه ضخیم مشکل می‌باشد. این توصیف زمان مشکل‌تر می‌شود که به دانه‌ها اجازهٔ تفجوشی نیز داده شود. تفجوشی ابتدائاً برای برقراری استحکام مکانیکی صورت می‌گیرد و تفجوشی سبب می‌شود که دانه‌ها در یکدیگر نفوذ کرده تشکیل " گردنه" بدهند. یک مدل نیمه کمی از هدایت حسگرهای لایه ضخیم را می‌توان بر اساس شکل ۱-۹ استخراج کرد. برای داشتن هدایت، الکترون باید از دانه به دانهٔ دیگر حرکت کند. ولی هر دانه سد پتانسیلی (ناحیهٔ تخلیه‌ای) در سطح دارد که

1.Thin-film RGS
2. Thick-film RGS

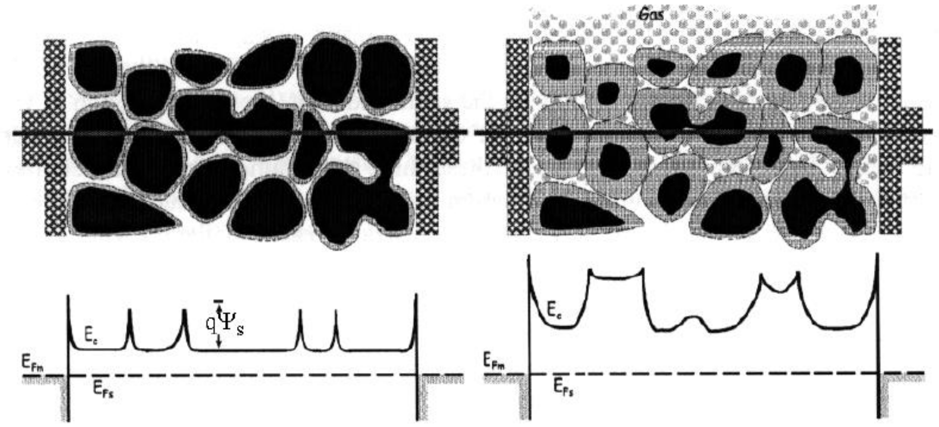
الکترون باید برای عبور بر آن غلبه کند. فرض می‌کنیم که ارتفاع سد برای همهٔ دانه‌ها مقدار ثابت $q\psi s$ – باشد.

چگالی حامل‌ها در سطح را از ضریب بولتزمن می‌توان بدین صورت محاسبه کرد:

$$n_s = N_D \exp\left(-\frac{qV_s}{kT}\right) \quad (۱ - ۲۹)$$

فرض می‌کنیم که سطح اتصال دانه‌ها و تعداد اتصالات میان دانـه‌ای[1] در ضـریب خطـی کمتـر حسـاس G_0 ظاهر شود. بنابراین معادلهٔ (۱–۲۹) داریم:

$$G = 1/R = G_0 \exp(q\psi_s/KT) \quad (۱–۳۰)$$



شکل ۱-۹ . طرح واره عمومی یک حسگر متخلخل شامل هر دوی مرزدانه ها و گرنه ها در غیاب گاز (شکل سمت چپ)و در حضور گاز (شکل سمت راست).

در این وضعیت حساسیت بدین دلیل رخ می‌دهد که الکترون‌ها بایـد از سـد $q\psi s$ – عبـور کننـد. بنـابراین، هدایت بصورت نمایی با ارتفاع سد تغییر می‌کند. این وضعیت را می‌توان بـا وضـعیت حسـگر لایـه نـازک معادلهٔ(۱–۲۷) مقایسه کرد که در آن هدایت بصورت خطی با X_0 و از معادلهٔ(۱۵) X_0 بـا ریشـهٔ دوم $q\psi s$ – تغییر می‌کند. ملاحظه می‌شود که در اینجا هدایت به ψ_sحساس‌تر می‌باشد.

برای یافتن رابطه‌ای بین هدایت، G، و تراکم گاز، C، ساده‌تر است که از رابطهٔ زیر برای این منظور اسـتفاده شود. با این فرض که $R = -\sigma/n_s$ داریم :

$$s = -\{1 + (1 - 2aR / b)^{-1}\}/2 \quad (۱–۳۱)$$

که در آن :

$$b = \alpha(k_1[o_2] - k_2 N_s)$$

بنابراین اگر عبارت داخل پرانتز در معادلهٔ (۳۲) کوچک باشد S =-1/2 یعنی مقاومت به صـورت معکـوس ریشه دوم تراکم گاز تغییر می‌کند. چنین رفتاری در حسگرهای گاز تجاری تاگوشی معمول می‌باشد.

1. Intergranula

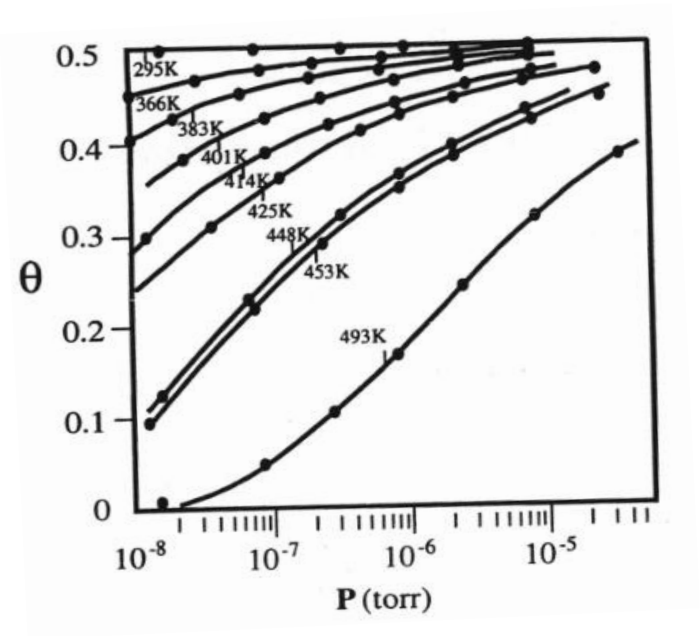
فصل دوم
مدل‌های جذب سطحی

۲-۱- جذب سطحی

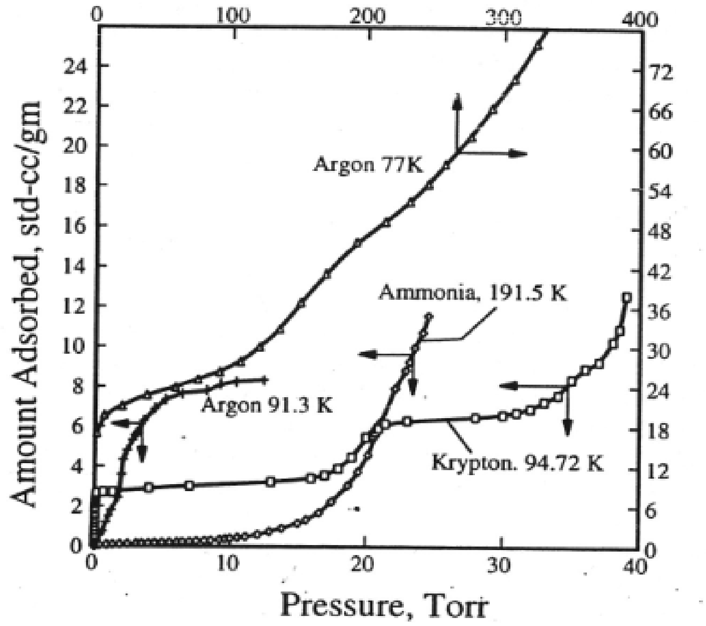
جذب فرایندی است که طی آن مولکول‌ها از فاز گاز یا از یک محلول به صورت یـک لایـه چگالیـده روی سطح جامد یا مایع می‌چسبند. اندازه گیری‌های کمی اولیه جـذب توسـط مـورازو (۱۸۰۳-۱۷۸۳)، روپ و

نوردن (۱۷۹۹)[1] انجام گرفت[۲۹]. آن‌ها دریافتند که برخی گازها روی زغال، جذب خواهند شد که کیفیت گاز جذب شده وابسته به ترکیب آن است. وان ساوشر(۱۸۱٤)[2] فرایند جذب را با جزئیات بیشتر بررسی کرد و متوجه شد که مقدار گاز جذبی به دما، فشار و ترکیب آن بستگی دارد. او طرح‌هایی را ساخت که میزان گاز جذبی را بر حسب فشار نشان می‌دادند. امروزه این طرح‌ها خطوط هم دمای جذب[3] نامیده می-شوند. خطوط هم دمای جذب به طور گسترده در قرن نوزدهم و اوایل قرن بیستم مورد مطالعه قرار گرفتند. پس از سال‌ها هزاران خطوط جذب اندازه گرفته شده است. بخشی از این اطلاعات توسط برونیر و والنزولا[4] (۱۹٤۵) و میير[5](۱۹۸۹) مرور شده است. شکل۲-۱ و شکل۲-۲ بعضی از خطوط جذب نمونه را نشان می‌دهند. شکل ۲-۱، خطوط هم دمای جذب را برای جذب CO روی Pd(111) به ازای مقادیر متفاوتی از دما نشان می‌دهد. در دمای ۳۰۰ درجه کلوین جذب قابل توجهی حتی در فشار بسیار پایین مشاهده می‌شود. در دماهای بالاتر برای داشتن جذب قابل توجه باید فشار گاز را افزایش داد. کان و گودمن[6] (۱۹۹۲) دریافتند که در این دماها به ازای افزایش فشار به میزان ۱ اتمسفر، جذب افزایش اندکی خواهد داشت. داده‌های شکل ۲-۱، نوعی از خطوط جذب یک گاز چگال ناپذیر روی یک سطح فلزی صاف هستند. اغلب، تک لایه‌ای از گاز در فشار پایین جذب می‌شود اما گاز اضافی اندکی، در فشار بالاتر جذب می‌شود. اگر انواع با تقید ضعیف‌تری را در نظر بگیرید (مانند C_2H_6 , H_2O,... CO_2)، باید فشار متوسطی به منظور داشتن جذب قابل توجه به کار رود. خطوط هم دمای جذب در مواد با تخلخل بالا تا حدی متفاوت از خطوط هم دما در فلزات بدون تخلخل است. شکل ۲-۲، خطوط هم دمای جذب را برای جذب کریپتون، آرگون و آمونیا روی گرافیت کربن سیاه نشان می‌دهد. این‌ها نمونه‌هایی از انواع خطوط هم دمای جذب مشاهده شده روی مواد متخلخل هستند. توجه کنید که هر یک از خطوط رفتار متفاوتی را نشان می‌دهند. در 94/72 K (برای مثال نقطه جوش کریپتون در فشار ۱ اتمسفر) کریپتون در فشار پایین متراکم می‌شود تا یک تک لایه در 0/1 torr تشکیل گردد. مقدار جذب در فشار کریپتون بین ۰/۱ torr و ۲ torr تقریباً ثابت است. به هر حال، سپس جذب شدن مقدار کمی از گاز به سوی لایه دوم شروع می‌شود. لایه دوم به طور ناگهانی در فشار کریپتون بین ۱۷و ۲۲ torr تکمیل می‌شود. سپس ناحیه صاف دوم وجود دارد. در فشار کریپتون بالای ۳۰ torr، مقدار جذب به طور مداوم افزایش می‌یابد . شکل ۲ -۳، تصویر بزرگ نمایی شده از بخش زیر خطوط هم دمای تک‌لایه کریپتون است که در شکل ۲-۲، نشان داده شده بود.

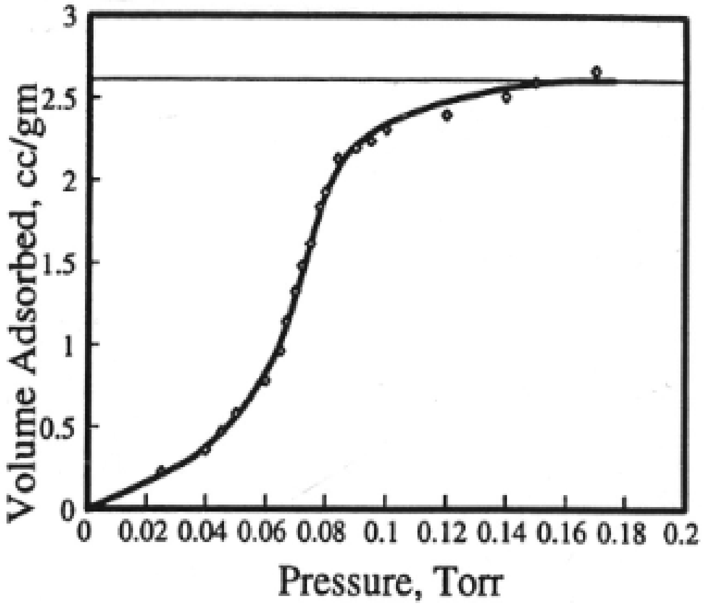
1 .Morozzo,roupe,nordon
2 .Von saussure
3 .Adsorption isotherm
4 .Brunauer,Valenzuela
5 .Meyer
6 :Kohn, Goodman



شکل ۲-۱: خطوط هم دمای جذب برای جذب CO روی Pd(111) به ازای مقادیر متفاوتی از دما[۲۹].



شکل ۲-۲: خطوط هم دمای جذب برای جذب کریپتون، آرگون و آمونیا روی گرافیت کربن سیاه[۲۹].



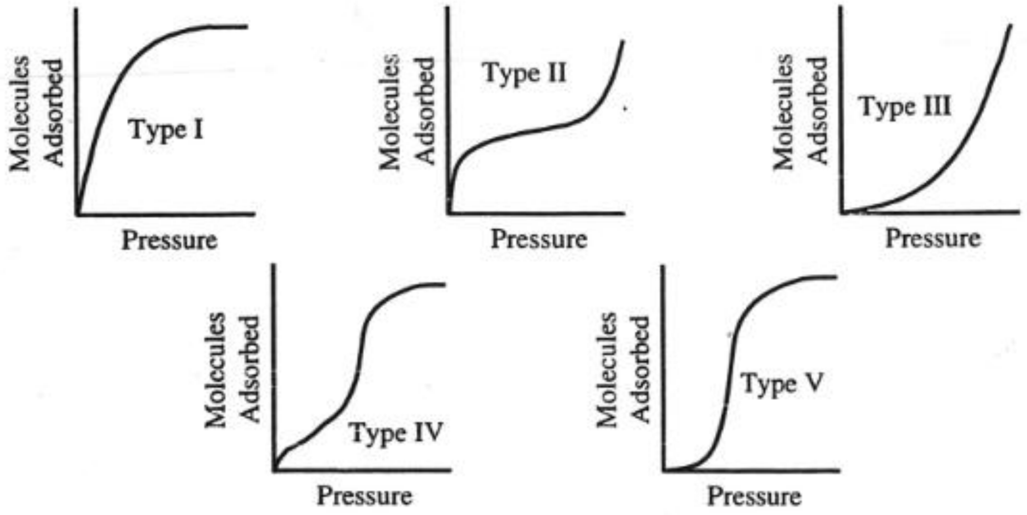
شکل ۲-۳: بزرگ نمایی بخش زیر خطوط هم دمای تک‌لایه کریپتون[۲۹].

همانطور که مشخص است، در ابتدا، کریپتون اندکی جذب می‌گردد. اما وقتی به یک سوم تک لایه رسید، فرایند جذب سرعت می‌گیرد. منحنی جذب سپس به صورت مسطح می‌شود. آرگون در ۹۱/۳ k رفتاری مشابه کریپتون نشان می‌دهد. در ابتدا آرگون به کندی جذب می‌شود، اما افزایش سریعی در حدود ۱/۳ و ۳/٤ از تک لایه وجود دارد. آرگون در حدود یک تک لایه اشباع می‌شود. آرگون بیشتری نسبت به کریپتون، در تک لایه اول وجود دارد.

شکل۲-۲ همچنین داده آرگون گرفته شده در ۷۷ K (نقطه جوش آرگون در فشار ۱ atm) را نشان می‌دهد. دوباره، رفتار جالبی در فشار پایین وجود دارد که نمی‌تواند به وضوح در شکل تشخیص داده شود، اما یک راه برای تشخیص دادن، این است که هیچ بخش مسطحی در شکل در پوشش یک تک لایه وجود ندارد. در عوض یک افزایش مداوم در مقدار گاز جذبی وجود دارد. این افزایش مداوم، به علت جذب چند لایه و چگالش منافذ رخ می‌دهد. در ۷۷ K فعل و انفعال بین مولکول‌های آرگون مجاور قابل مقایسه با kT است، که k ثابت بولتزمن و T دماست. داده بخار آمونیاک در شکل۲-۲، پدیده جالبی را نشان می‌دهد. بخار آمونیاک اثر متقابل شدیدی با گرافیت ندارد، بنابراین در ابتدا بخار آمونیاک اندکی جذب می‌شود، اما یکباره بخار آمونیاک شروع به جذب می‌کند، هیدروژن آمونیاک اضافی به آمونیاک جذب شده اولیه مقید می‌شود بنابراین مقدار جذب به سرعت افزایش می‌یابد. شکل۲-۲، همچنین نکته مهم دیگری را نشان می‌دهد: از جذب یک گاز روی یک جاذب معین، نمی‌توان میزان حدودی جذب گاز دیگری را پیشبینی کرد، حتی اگر گازها کاملاً متشابه باشند.

در سال ۱۹٤۵، برونیر پیشنهاد کرد که می‌توان انواع رفتارهای دیده شده در طول جذب گاز روی جامدات را

به یکی از پنج شکل کلی نشان داده شده در شکل۲-٤، طبقه بندی نمود: خطوط هم دما نوع I، که در آن مقدار گاز با افزایش فشار افزایش می‌یابد و سپس در حدود یک پوشش تک لایه اشباع می‌گردد. خطوط هم دمای نوع II، که در آن مقدار جذب با افزایش فشار زیاد می‌شود، سپس یکنواخت می‌گردد و دوباره در فشار بالاتر افزایش می‌یابد. خطوط هم دمای نوع I مشخصه‌ی جذب تک لایه است. خطوط هم دمای نوعII مشخصه جذب چند لایه است. در شکل۲-۲، آرگون در دمای ۹۱/۳ k خطوط جذب نوع I و در ۷۷ k خطوط نوع II را دنبال می‌کند. بعضی اوقات او نوعی خطوط هم دمای جذبی را مشاهده کرد که آن را نوع III نامید و در آن در ابتدا جذب بسیار کوچکی وجود داشت. اما در ادامه به دلیل فعل و انفعال قوی بین ماده جذب شده و ماده جذب شونده، جذب افزایش می‌یابد. جذب بخار آمونیاک روی کربن گرافیتی مثالی از خطوط جذب نوع III است. برونیر همچنین خطوط هم دمای جذب نوع IV و V را تعریف کرد. خطوط هم دمای جذب نوع IV و V معمولاً وقتی چند لایه از گاز روی سطحی از منافذ در یک ماده متخلخل جذب می‌شود اتفاق می‌افتد. در ابتدا، جذب مانند نوع II یا نوع III است، اما سرانجام لایه جذب شده چنان ضخیم می‌شود که آن منافذ را پر می‌کند، در نتیجه گاز بیشتری نمی‌تواند جذب شود و خطوط اشباع می‌گردند.



شکل ۲-٤: انواع خطوط هم‌دمای جذب که توسط برونیر توصیف شد [۲۹].

واکنش گاز با سطح جامد مستلزم اتصال مولکول‌های گاز به سطح جامد مذکور است. در حالت پایدار، عمل جذب با عمل دفع مولکول‌های گاز از سطح در حال تعادل است. در مورد حسگرهای گاز، ابتدا جذب بصورت فیزیکی انجام شده سپس با مبادله الکترون صورت شیمیایی پیدا می‌کند. جذب فیزیکی، جذب گونه‌ها با حداقل تعامل است. علت جذب فیزیکی نیروهای بین مولکولی (واندروالس) ضعیفی است که بین مولکول و سطح حادث می‌شود. گونه‌های جذب شده پلاریزه می‌شوند، سطح جامد نیز پلاریزاسیون

متناظری نشان می‌دهد و تعامل بین این دو قطبی‌ها باعث آزادسازی گرمای جذب ایجاد می‌شود. در جذب شیمیایی، معاوضه الکترون‌ها با سطح جامد رخ می‌دهد که این امر منجر به شکل‌گیری پهنه‌های انرژی شیمیایی می‌گردد. جذب فیزیکی و شیمیایی را می‌توان از روی گرمای جذب شناسایی کرد. گرمای جذب فیزیکی تا حدود ۱۵ Kcal/mol (معادل ۰/٦۵ eV) است اما جذب شیمیایی از ۱۵ Kcal/mol تا ۲۰۰ Kcal/mol (معادل ۸/٦ eV) است. برای مثال متان بر سطح اکسید گالیم بر طبق روابط (۲-۱) تا (۲-۳) به ترتیب جذب فیزیکی و شیمیایی می‌شود [۳۰]:

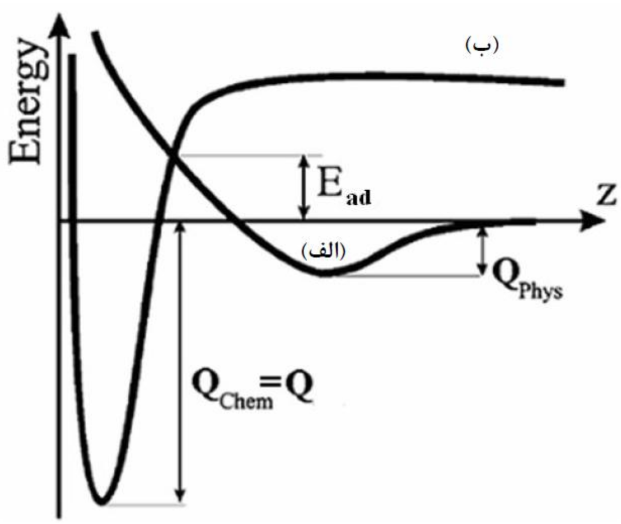
$CH_{4gas} \rightarrow CH_{4phys}$ $\Delta H = -0.3eV$ (۲-۱)

$CH_{4phys} \rightarrow CH_{3ads} + H_{ads}$ $\Delta H = -4.05eV$ (۲-۲)

$CH_{3ads} \rightarrow C_{ads} + 3H_{ads}$ $\Delta H = -0.7.33eV$ (۲-۳)

که در آن ΔH انرژی جذب است. تمایل اولیه به جذب فیزیکی بدین علت است که گام اول در جذب شیمیایی یک گونه گازی جذب فیزیکی آن به سطح جامد است و مقدار ماده جذب شیمیایی شده را می‌توان با تعادل مقدار جذب فیزیکی شده تعیین کرد. بنابراین ارتباط بین جذب فیزیکی و جذب شیمیایی حائز اهمیت است. *لنارد-جونز*[1] روش تصویری راحتی را برای این ارتباط به صورت شکل ۲-۵، فراهم کرد. منحنی (الف) انرژی مولکول جذب شده را بر حسب تابعی از فاصله‌ی آن نشان می‌دهد، این منحنی در فاصله‌ی معینی از سطح مینیمم ضعیفی را نشان می‌دهد که متناظر با گرمای جذب فیزیکی است. اگر همین مولکول در بی‌نهایت به دواتم تجزیه شده سپس به سطح جذب شود گرمای جذب قویتری که مشخص کننده جذب شیمیایی است را ایجاد می‌نماید. بنابراین برای جذب شیمیایی، منحنی انرژی- فاصله بصورت منحنی (ب) می‌شود. در این منحنی، سطح انرژی در بینهایت، انرژی تجزیه‌ی مولکول به اتم‌ها است. این مدل مقدار انرژی فعال سازی E_{ad}، انرژی لازم جهت تجزیه‌ی مولکول هنگامیکه به سطح نزدیک می‌شود، را برای جذب شیمیایی نشان می‌دهد. این منحنی همچنین انرژی و جذب $Q+E_{ad}$ را نیز نشان می‌دهد. انرژی فعال‌سازی جذب، E_{ad}، در شکل ۲-۵، می‌تواند توسط دمای بالا یا آثار غیر تعادلی همچون تابش نور تأمین شود. مسیرهای واکنشی متعددی وجود دارد که از طریق آن‌ها جذب شیمیایی حاصل می‌شود. برای مثال، تجزیه مولکول در فاز گاز یک راه برای تشویق جذب شیمیایی است. طریق دیگر تجزیه مولکول هنگامی است که مولکول جذب فیزیکی می‌شود. همانگونه که در شکل ۲-۵، نشان داده شده است، انرژی فعال سازی در مسیر واکنشی اخیر کمتر است.

1 .Lennard - Jones



شکل۲-۵ :تعریف انرژی کل بر حسب فاصله‌ی گونه‌های جذبی از سطح : (الف) جذب به صورت مولکولی (ب) جذب به صورت دواتم[۳۰].

۲-۲- مدل‌های جذب سطحی

تلاش‌های بسیاری برای مدل‌سازی جذب گاز بر سطح صورت گرفته است. مهم‌ترین نوع از انواع جذب گاز برسطح، جذب تک لایه و برگشت‌پذیر گاز بر سطح است که در آن مولکول‌های جذبی به صورت برگشت‌پذیر خود را به سطح جامد متصل می‌سازند. اولین مقاله در زمینه‌ی جذب برگشت‌پذیر متعلق به مقاله‌ای است که اسکیل در سال ۱۹۷۷ در این زمینه ارائه داده و نشان داد که گازها می‌توانند به وسیله‌ی گرمایش از سطح زغال‌سنگ برداشته شوند. مجدداً با سرمایش زغال، گازها جذب سطح می‌شوند. تا سال ۱۹۰۹ همه‌ی مدل‌های جذبی ارائه شده، تجربی بودند. پس از آن *لانگمایر*[1] در یک سری از مقالات بین سال‌های ۱۹۱۳ تا ۱۹۱۸ مدل ساده‌ای را برای جذب هم دما ارائه کرد که تا امروز نیز مورد استفاده قرار گرفته است.

۲-۳- مدل جذب لانگمایر

این مدل جذب یک گاز ایده‌آل را بر یک سطح ایده‌آل در نظر می‌گیرد (شکل۲-۶). فرآیند جذب، تعاملی است که طی آن یک مولکول گازی A_g با یک موقعیت خالی در سطح، S، واکنش داده یک گروه جذبی، A_{ad}، را ایجاد نماید:

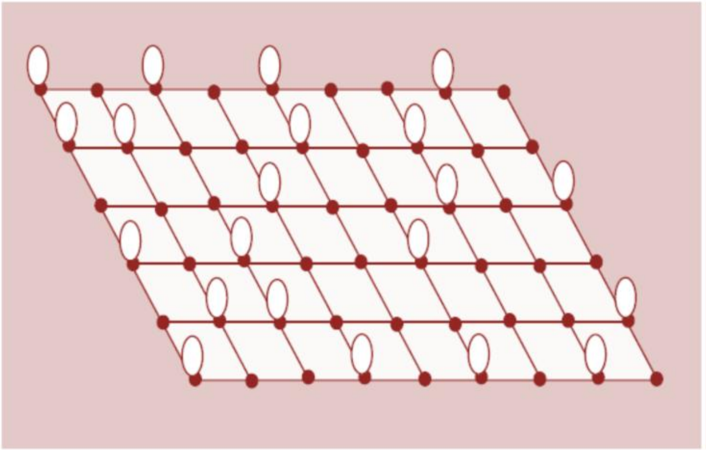
$$A_g + S \underset{k_d}{\overset{k_{ad}}{\rightleftarrows}} A_{ad}$$ (۲-٤)

بر اساس این فرض، نرخ جذب، r_{ad}، و نرخ واجذب، r_d، از روابط زیر به دست می‌آیند:

$$r_{ad} = k_{ad}P_A[S]$$ (۲-۵)

1 .Langmuir

$$r_d = k_d[A_{ad}]$$ (۲-٦)



شکل ۲-٦ : ساختار لایه‌های جذبی در مدل لانگمایر. نقاط سیاه موقعیت‌های قابل جذب و بیضی‌های سفید مولکول‌های جذب شده را نشان می‌دهند.

که در آن $[P_A]$ فشار جزئی گاز A_g، $[S]$ تراکم سطحی موقعیت‌های خالی در سطح، $[A_{ad}]$ تراکم سطحی مولکول‌های A جذب شده و K_{ad} و K_d مقادیری ثابت معروف به ثابت‌های واکنش جذب و واجذب هستند.

در حالت تعادل، نرخ جذب معادل نرخ واجذب است. با تنظیم $r_{ad} = r_d$ و مرتب‌سازی نتیجه می‌شود:

$$\frac{[A_{ad}]}{P_A[S]} = \frac{k_{ad}}{k_d} = K_{equ}^A$$ (۲-۷)

که در آن K_{equ}^A به صورت نسبت k_{ad} به k_d تعریف می‌شود.

برای تعیین مقدار گازی که بر سر سطح یک جامد جذب می‌شود، معادله (۲-۷) با معادله‌ی توازن موقعیت-های جذب در سطح ترکیب می‌شود. معادله توازن موقعیت با فرض مشابهت همه موقعیت‌های جذب به صورت زیر بیان می‌شود.

$$[S] = [S_0] - [A_{ad}]$$ (۲-۸)

$[S_0]$ تراکم موقعیت‌های سطحی بر حسب تعداد/cm^2 است. با جایگذاری $[S_0]$ از رابطه (۲-۷) در (۲-۸) داریم:

$$\frac{[A_{ad}]}{P_A K_{equ}^A} + [A_{ad}] = [S_0]$$ (۲-۹)

با تعریف ضریب پوشش، θ_A، به صورت کسری از موقعیت‌های سطحی پوشش یافته با A:

$$\theta_A = \frac{[A_{ad}]}{[S_0]}$$ (۲-۱۰)

و جایگذاری آن در (۲-۱۰)داریم:

$$\theta_A = \frac{K_{equ}^A P_A}{1 + K_{equ}^A P_A}$$ (۲-۱۱)

معادله‌ی (۲-۱۱)، جذب لانگمایر هم‌دما برای جذب غیررقابتی و غیرتجزیه‌ای است. این معادله بیان می‌دارد که در فشار پایین گاز، ضریب پوشش به‌صورت خطی با فشار تغییر می‌کند و با افزایش فشار اشباع می‌شود. در بحث فوق فرض بر وجود یک گونه‌ی جذبی بوده است. در صورتیکه دو گونه‌ی A و B در امر جذب به موقعیت یکسان سطحی رقابت کنند و به‌فرض اینکه تعاملی بین این دو گونه صورت نگیرد می‌توان روابطی مشابه با (۲-۷)، را برای گونه‌های جذبی A و B نوشت:

$$\frac{[A_{ad}]}{P_A[S]} = K_{equ}^A \quad ; \qquad \frac{[A_{ad}]}{P_B[S]} = K_{equ}^B \qquad (۲-۱۲)$$

همچنین به یک معادله‌ی توازن موقعیت در سطح نیز نیاز داریم:

$$[S] = [S_0] - [A_{ad}] - [B_{ad}] \qquad (۲-۱۳)$$

با ترکیب معادلات (۲-۱۲) و (۲-۱۳)، روابط (۲-۱٤) و (۲-۱۵) را برای ضریب پوشش گونه‌های جذبی در سطح به‌دست می‌آوریم:

$$\theta_A = \frac{K_{equ}^A P_A}{1 + K_{equ}^A P_A + K_{equ}^B P_B} \qquad (۲-۱٤)$$

$$\theta_B = \frac{K_{equ}^B P_B}{1 + K_{equ}^A P_A + K_{equ}^B P_B} \qquad (۲-۱۵)$$

معادلات (۲-۱٤) و (۲-۱۵) جذب لانگمایر هم‌دما برای جذب رقابتی و غیرتجزیه‌ای دو گونه‌ی A و B می‌باشند. اکنون می‌توان ضرایب پوشش برای یک سامانه رقابتی شامل n گونه‌ی جذبی A_1، A_2، ... و A_n را به صورت زیر محاسبه کرد:

$$\theta_{Ai} = \frac{K_{equ}^{Ai} P_{Ai}}{1 + \sum_{i=1}^{n} K_{equ}^{Ai} P_{Ai}}; \qquad i = 1,2,\ldots,n \qquad (۲-۱٦)$$

رابطه‌ی دمایی ضرایب واکنش

ثابت‌های واکنش‌های جذب و واجذب از یک معادله‌ی آرنیوسی به شکل زیر پیروی می‌کنند:

$$k_{ad} = k_{ad0}\exp(-E_{ad}/kT) \qquad (۲-۱۷)$$

$$k_d = k_{d0}\exp(-E_d/kT) \qquad (۲-۱۸)$$

که در آن K_{i0} ضرایب پیش‌نمایی و E_{ad} و E_d به ترتیب انرژی فعال‌سازی جذب و واجذب گونه شیمیایی A بر موقعیت خالی S است. از طرف دیگر با توجه به طبیعت فرایند جذب و واجذب ارتباط زیر بین دو انرژی فعال‌سازی فوق مشخص می‌گردد:

$$E_d = E_{ad} + Q \qquad (۲-۱۹)$$

که در آن Q گرمای جذب است. با استفاده از (۲-۱۸) و (۲-۱۹)، K_{equ}^A را می‌توان به این صورت بیان نمود:

$$K_{equ}^A = \frac{k_{ad0}}{k_{d0}} \cdot \exp((E_d - E_{ad})/kT) \qquad (۲-۲۰)$$

از(۲-۱۹)، صورت کلی K_{equ}^{A} به‌صورت زیر بیان می‌شود:

$$K_{equ}^{A} = K_{equ}^{A0} \cdot \exp(Q/kT) \quad (۲-۲۱)$$

که در آن K_{equ}^{A0} یک ثابت است. تحلیلی با جزئیات بیشتر بر حسب تئوری ثابت‌های واکنش و تئوری سینتیک منجر به عبارت زیر برای K_{equ}^{A} می‌شود:

$$K_{equ}^{A0} = \bar{N}\sigma\tau_0(2\pi RTM)^{-1/2}\exp(Q/kT) \quad (۲-۲۲)$$

که در آن τ_0 زمان نوسان مولکولی(در حدود 10^{-13} sec)، M وزن مولکولی، N عدد آووگادرو، R ثابت گازها و σ مساحت سطح مقطع مولکول جذب شده است.

۲-۳- اصلاح مدل جذب لانگمایر

ساده‌ترین انحرافات از مدل جذب لانگمایر در طی جذب روی سطح ناهمگن ناهموار به دست می‌آید. روی یک سطح ناهموار، مکان‌های متعددی برای جذب وجود دارد و گرمای جذب از مکانی به مکان دیگر متغیر است. از اینرو اصلاح عمده برای مدل جذب *لانگمایر* در چنین سیستمی نیاز می‌شود. بیشتر کارهای انجام شده روی سطوح ناهمگن توسط *ژارونیک و میدی*[1] (۱۹۸۸) انجام شده است[۲۹].

به طور کلی، فرض کرده‌اند که وقتی مکان‌های متعددی وجود دارد، هر مکان به طور مستقل در طی فرایند جذب عمل می‌کند و هر مکان از مدل جذب *لانگمایر* پیروی می‌کند. معمولاً راه مناسب، تعریف یک تابع توزیع D(E) است. D(E) تعداد مکان‌های با انرژی بستگی بین E و E+dE است و به وسیله رابطه زیر نرمالیزه می‌شود:

$$\int_0^{\infty} D(E)dE = 1 \quad (۲-۲۳)$$

اگر فرض شود که پوشش روی هر مکان از معادله لانگمایر تبعیت کند، آنگاه کسر پوششی سطح برای گونه جذبی A به صورت زیر است:

$$\theta_A = \int_0^{\infty} \left(\frac{K_{equ}^{A}(E)P_A}{1 + K_{equ}^{A}(E)P_A}\right) D(E)dE \quad (۲-۲٤)$$

۲-٤- مدل جذب فروندلیش[2]

مدل جذب سطحی لانگمایر، یک سطح همگن با انرژی بستگی (پیوندی) مشابه برای مکان‌های جذب سطحی و عدم وجود فعل و انفعالات را بین اتم جذبی فرض می‌کند. مدل جذب فروندلیش برخلاف لانگمایر انرژی‌های سطح را برای جذب، ناهمگن فرض کرده است .

مدل جذب فروندلیش شبیه به یک مدل جذب تک جزئی است و زمانی که یک توزیع نمایی از انرژی جذب سطحی داشته باشیم ، بدست می‌آید.

1 .Jaroneic, Madey
2 .Freundlich

$$N(Q) = Q \exp(-\frac{nQ}{RT}) \quad (۲۵-۲)$$

که در آن $N(Q)$ ، تعداد مکان‌هایی که دارای انرژی جذب Q است و a و n ثابت هستند.

قبلاً بر اساس مدل لانگمایر داشتیم :

$$\theta = \frac{bc}{۱ + bc} \quad (۲٦-۲)$$

که در آن c غلظت یا تراکم و b ضریب جذب سطحی است که به انرژی جذب سطحی بستگی دارد.

$$b = b_0 \exp(\frac{Q}{RT}) \quad (۲۷-۲)$$

کسر مکان‌های جذب سطحی که دارای انرژی جذب سطحی بین Q و Q+dQ هستند بصورت

$$d\theta_T(Q) = \theta(Q)N(Q)dQ \quad (۲۸-۲)$$

در این صورت پس از جاگذاری معادله (۲-۲۸) در (۲-۲٦) خواهیم داشت :

$$\theta_T = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{b_o \exp(\frac{Q}{RT}).C}{1 + b_o \exp(\frac{Q}{RT}).C} \times a \exp(\frac{-nQ}{RT})dQ \quad (۲۹-۲)$$

که حاصل برابر است با

$$\theta_T = \frac{QRTb_o^n}{n} C^n = AC^n \quad (۳۰-۲)$$

برای هر جزء در جذب چند جزئی یک توزیع نمایی از انرژی جذب وجود دارد . که در این صورت

$$N_i(Q) = a_i \exp(\frac{-n_i Q}{RT}) \quad (۳۱-۲)$$

که در آن $N_i(Q)$ تعداد مکان‌هایی که دارای انرژی جذب Q برای جذب جزء i است. کسر پوششی برای جذب جزء **i** ام :

$$\theta_i = (\frac{b_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^{k} b_j C_j}) \quad (۳۲-۲)$$

که در آن

$$b_i = b_{io} \exp(\frac{Q}{RT}) \quad (۳۳-۲)$$

در این صورت کل کسر پوششی بصورت زیر خواهد بود :

$$d\theta_{Ti}(Q) = \theta_T(Q) N_i(Q) dQ \qquad (۳٤-۲)$$

$$\theta_{Ti} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{b_{oi} \exp(\frac{Q}{RT}) C_i}{1 + \sum_{J=1}^{3} boj \quad \exp(\frac{Q}{RT}) cj} \times ai \exp(\frac{-nQ}{RT}) dQ$$

که حاصل برابر است با

$$\theta_{Ti} = \frac{Q_i RTb_{oi}}{n_i} C_i (\sum_{j=1}^{K} b_{oj} C_j)^{n_i - 1}$$

$$= A_i C_i (\sum_{j=۱}^{K} a_{ij} C_j)^{n_i - ۱} n \qquad (۳۵-۲)$$

که در آن

$$A_i = \frac{Q_i RTb_{oi}^{ni}}{n_i}$$

$$a_{ij} = \frac{b_{oj}}{b_{oi}} \qquad (۳٦-۲)$$

که a_{ij} به عنوان ضریب رقابتی تعریف شده است و ($a_{ij} = ۱$) A_i و n_i تحت شرایط ایزونرمال ثابت هستند و می‌توان از سیستم تک جزئی معادله (۲-۳۰) تعیین شوند.

۲-۵- مدل جذب تمپکین[1]

تمپکین در سال ۱۹٤۰ اثرات غیر مستقیم واکنش بین ماده جذب شده/ ماده جذب شده را روی خطوط هم دمای جذب بررسی کرد. او اشاره کرد که به طور تجربی گرمای ناشی از جذب اغلب بیشتر با افزایش پوشش، کاهش می‌یابد تا اینکه افزایش یابد. *تمپکین* مدلی را ارائه داد با این فرض که چنانچه او روی سطح را با ماده جاذب بارگذاری کند، گرمای جذب همه مولکول‌های لایه به طور خطی با پوشش کاهش می‌یابد که به سبب فعل و انفعال بین ماده جذب شده/ ماده جذب شده می‌باشد. او این وابستگی را به وسیله‌ی معادله‌ی (۲-۳۷) نشان داد:

$$\Delta H_{ad} = \Delta H_{ad}^{0}(1 - \alpha_T \theta) \qquad (۳۷-۲)$$

در رابطه بالا α_T ، پارامتر تطبیقی است. تمپکین سپس فرض کرد که ایزوترم جذب *لانگمایر* هنوز برای لایه جذب شده به کار رود به جز اینکه K^A_{equ} با پوشش طبق رابطه زیر تغییر کند:

$$K_{equ}^{A} = K_{equ}^{A,0} e^{-(\Delta H_{ad}^{0} \alpha_T \theta / KT)} \qquad (۳۸-۲)$$

1 Temkin

با مرتب سازی مجدد معادله *لانگمایر* داریم:

(۲-۳۹)
$$K_{equ}^{A}P = \frac{\theta}{1-\theta}$$

از معادلات (۲-۲۹) و (۲-۳۰)، حاصل می‌شود:

(۲-۴۰)
$$\ln\left(K_{equ}^{A,0}P_A\right) = \frac{\Delta H_{ad}^{0}\alpha_T\theta}{KT} + \ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)$$

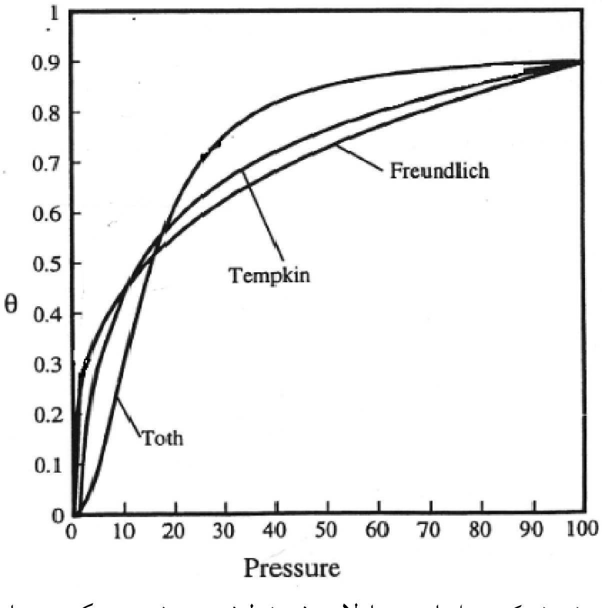
تمپکین بیشتر کارهایش را در پوشش (θ) حدود ۰٫۵ انجام داد. به عنوان یک نتیجه وی فرض کرد که بخش دوم سمت راست معادله (۲-۴۰)، قابل چشم‌پوشی بوده است. در نتیجه داریم:

(۲-۴۱)
$$\ln\left(K_{equ}^{A,0}P_A\right) = \frac{\Delta H_{ad}^{0}\alpha_T\theta}{KT}$$

معادله (۲-۴۱)، مدل جذب تمپکین نامیده شد.

۲-۶- خلاصه‌ای از مدل‌های تحلیلی

معادلات (۲-۳۲)، (۲-۳۵) و (۲-۴۱) در منابع پیشین به طور گسترده‌ای استفاده می‌شد. شکل ۲-۷، بعضی مدل‌های نمونه را که بر اساس این معادلات محاسبه شده‌اند نشان می‌دهد. مزیت اصلی آنها این است که تعداد پارامترهایشان بیش از مدل جذب لانگمایر است. از اینرو می‌توانند یک مدل جذب را با دقتی بیشتر از لانگمایر تطبیق دهند. جدول(۲- 1)، بعضی مزایا و معایب این معادلات را بیان می‌دارد.



شکل ۲-۷. مدل‌های نمونه که بر اساس معادلات فروندلیش، توث و تمپکین محاسبه شده‌اند [۲۰].

لایه‌ای مولکول‌های گاز توسط ماده استوار است. سیستم بت بر اساس سنجش حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط سطح ماده در دمای ثابت نیتروژن مایع (۷۷ درجه کلوین) کار می‌کند. پس از قرار گرفتن سلول حاوی نمونه مورد نظر در مخزن نیتروژن مایع، با افزایش تدریجی فشار گاز نیتروژن در هر مرحله میزان حجم گاز جذب شده توسط ماده محاسبه می‌شود. سپس با کاهش تدریجی فشار گاز، میزان

واجذب ماده اندازه‌گیری می‌شود و در نهایت نمودار حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط ماده براساس فشار نسبی در دمای ثابت رسم می‌شود.

جدول ۲-۱. مقایسه مدل‌های جذب

ایزوترم	مزایا	معایب
لانگمایر	بهترین مدل دارای تک پارامتر است	از فعل و انفعال بین ماده جذب شده/ماده جذب شده چشم‌پوشی می‌کند
فروندلیش- توث	دارای دو پارامتر است	اساس فیزیکی برای معادله وجود ندارد
تمپکین- فرانکین	فعل و انفعال بین ماده جذب شده/ماده جذب شده را در یک حد متوسط بیان می‌دارد	چگونگی مرتب شدن لایه‌های جذب شده را در نظر نمی‌گیرد

نظریه بت با تقسیم کردن سطح به بخش‌های مجزا شروع شد: محل‌هایی که خالی هستند، جاهایی که توسط تک لایه پوشیده شده، محل‌هایی که توسط دو تک لایه پوشیده شده و غیره. سپس یک توزیع تصادفی از انواع مختلف محل‌ها مطابق شکل ۲-۸، در نظر گرفتند. آن‌ها سپس یک سری از ثابت‌های تعادلی را به صورت K_1، K_2، ... تعریف کردند که K_i، ثابت تعادل بین فاز گاز و تعداد محل‌های پوشیده توسط i لایه جذب شده است. K_i به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$K_i = \frac{[A]_i}{P_A[A]_{i-1}} \quad (۲-۴۲)$$

که در آن $[A]_0$، تعداد محل‌های خالی (پوشیده نشده) و $[A]_i$، تعداد محل‌هایی از سطح هستندکه توسط i مولکول پوشیده شده‌اند.

به طور معمول فرض می‌کنیم:

$$K_2 = K_3 = K_4 = \cdots = K_m \quad (۲-۴۳)$$

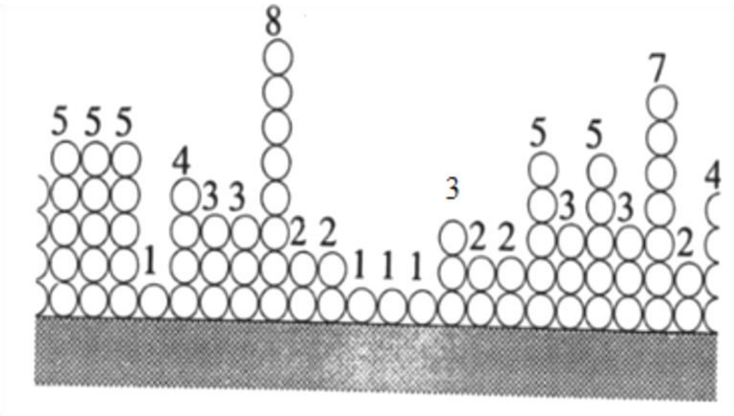
با ترکیب معادلات (۲-۳۳) و (۲-۳٤) داریم:

$$[A]_1 = K_1 P_A [A]_0 \quad (۲-٤٤)$$

$$[A]_2 = K_2 P_A [A]_1 = K_2 P_A K_1 P_A [A]_0 \quad (۲-٤٥)$$

$$[A]_3 = K_3 P_A [A]_2 = K_1 K_m^2 P_A^3 [A]_0 \quad (۲-٤٦)$$

و به این ترتیب برای لایه iام داریم:



شکل ۲-۸: مدل بت برای جذب چند لایه، توزیعی تصادفی از محل‌های پوشیده از ۱، ۲، ۳ و... مولکول جذب شده

$$[A]_i = K_i P_A [A]_{i-1} = K_1 K_m^{i-1} P_A^i [A]_0 \qquad (۲-۴۷)$$

تعداد کل محل‌های روی سطح، S_0، به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$S_0 = \sum_{i=0}^{\infty} [A]_i = [A]_0 + \sum_{i=1}^{\infty} K_1 K_m^{i-1} P_A^i [A]_0 \qquad (۲-۴۸)$$

$$S_0 = [A]_0 + \frac{K_1 P_A [A]_0}{1 - P_A K_m} \qquad (۲-۴۹)$$

تراکم کلی مولکول‌های روی سطح، [A]، به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$[A] = \sum_{i=1}^{\infty} i[A]_i = \sum_{i=1}^{\infty} i K_1 K_m^{i-1} P_A^i [A]_0 \qquad (۲-۵۰)$$

$$[A] = \frac{K_1 P_A [A]_0}{(1 - K_m P_A)^2} \qquad (۲-۵۱)$$

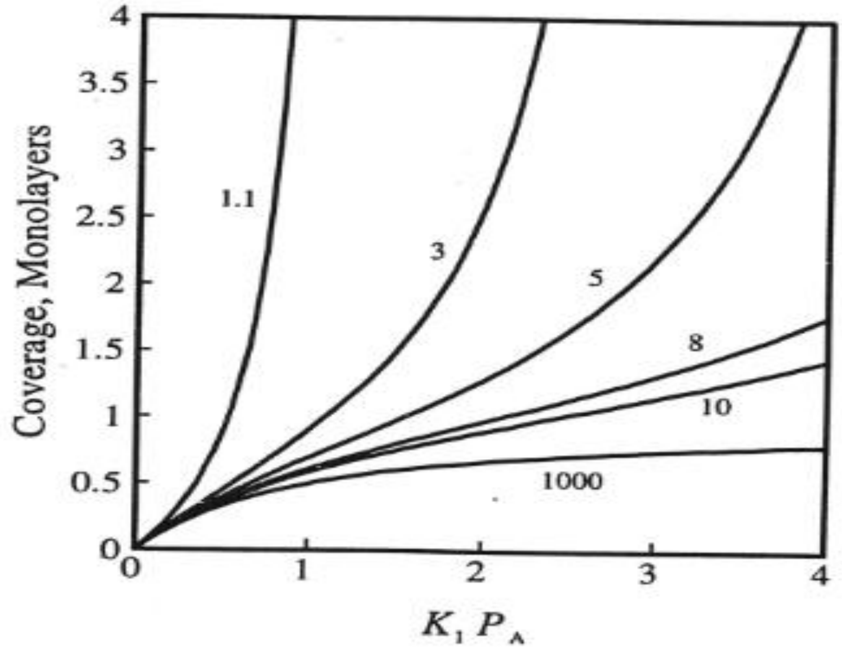
با تقسیم معادله (۲-۵۱) بر(۲-۴۹) داریم:

$$\frac{[A]}{S_0} = \frac{\frac{K_1 P_A}{(1 - K_m P_A)^2}}{1 + \frac{K_1 P_A}{1 - K_m P_A}} \qquad (۲-۵۲)$$

کمیت‌های X_B و C_B را بدین صورت تعریف می‌کنیم:

$$X_B = P_A K_m \qquad C_B = \frac{K_1}{K_m} \qquad (۲-۵۳)$$

$$\frac{[A]}{S_0} = \frac{C_B X_B}{(1 - X_B)[1 + (C_B - 1) X_B]} \qquad (۲-۵۴)$$



شکل ۲-۹: خطوط هم‌دمای جذب بر اساس مدل بت به ازاء مقادیر متفاوتی از CB

برونیر، امت و تلر نشان دادند روی یک سطح صاف وقتی $P_A=P_A^{sat}$ است چگالش(تغلیظ) رخ می‌دهد. P_A^{sat}، فشار بخار مایع [A] در دمایی است که خطوط هم‌دما اندازه‌گیری شده‌اند. با جایگذاری $X_B=1$ و $P_A=P_A^{sat}$ در معادله (۲-٤٤) و حل برای K_m و قرار دادن مجدد در معادله (۲-٤٤)، خواهیم داشت:

$$X_B = \frac{P_A}{P_A^{sat}} \quad (۲-۵۵)$$

شکل ۲-۹، معادله بت را به ازای مقادیر مختلف C_B نشان می‌دهد، شایان توجه است که معادله بت با افزایش C_B از رفتار نوعIII به نوع I تبدیل می‌شود.

فصل سوم

کار آزمایشگاهی

در این فصل، به ساختار سامانه انجام آزمایش، بخش‌های آن، ساز و کار و روش آزمایش و همچنین به بیـان ویژگی‌های گازهای هدف و چگونگی محاسبه تراکم آن‌ها می‌پردازیم.

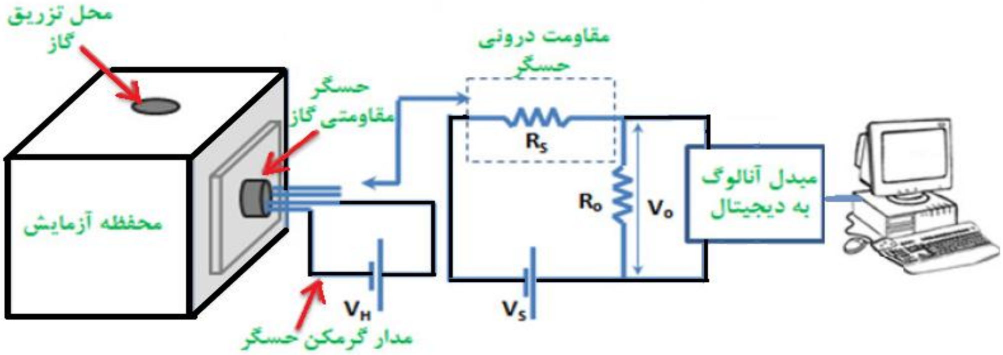
۳-۱- سامانه انجام آزمایش

سامانه انجام آزمایش مطابق شکل ۳-۱، است. اجزاء این سامانه طی مباحثی که در بخش‌های زیر ارائه شده، به تفصیل تشریح می‌شوند.

۱-حسگر گاز
۲-محفظه آزمایش
۳-گازهای هدف
٤-سامانه اندازه‌گیری مقاومت حسگر

۳-۲- حسگر گاز

در کار حاضر از حسگر گاز مقاوتی بر پایه اکسید قلع ساخت شرکت FIS، سری SP3-AQ2 اسـتفاده شـده اسـت. شـرکت FIS، کـه نـام آن برگرفتـه از سـه مفهـوم Fine future, Intelligent innovative, Sensor sensibility است، یک شرکت ژاپنی است که در ۲۲ نوامبر سال ۱۹۹۲ تأسیس شد. این شرکت که در زمینه تولید حسگرهای گاز فعالیت می‌کند، کار خود را با تولید حسگرهای هیدروژن آغاز کرد و در حال حاضر به تولید انواع حسگرهای گاز با ظرفیت تولید ۱۲ میلیون قطعه در هر سال اقدام می‌کند. امکانات موجود در این مجموعه شامل تجهیزات تولیدی نظیر کارخانه تولید مـواد سـنجش گـاز، مونتـاژ اتوماتیـک حسـگر گـاز و تجهیزات انجام آزمایش کارایی و طول عمر قطعات می‌باشد.



شکل ۳-۱: طرح واره سامانه اندازه گیری که در آن R_S مقاومت درونی حسگر، R_0مقاومت سری، V_Hولتاژ گرمکن V_0 و ولتاژ خروجی است که توسط سامانه اندازه‌گیری و کامپیوتر ثبت می‌شوند.

مشتری‌های این شرکت در کشورهای مختلف به قرار زیر است:

ژاپن، در زمینه‌ی هشدار دهنده‌های گاز، Aichitokeidenki, Fuji Electric, Yazaki

در زمینه‌ی کنترل کننده‌های کیفیت هوا، Sharp, Denso, Toshiba, Hitachi, Panasonic, Mitsubishi

آسیا: شرکت الکترونیک Samsung، شرکت الکترونیک LG، شرکت ابداعات الکتریکی Gree، شرکت Seung Chang ، شرکت GD Midea Holding ، گروه Heier و ...

اروپا: شرکت GAZEX، شرکت Alpha M.O.S، شرکت AKO Electromecanica و ...

آمریکای شمالی: شرکت Universal Security Instruments، شرکت Dicon Global و ...

از ویژگی‌های حسگرهای گاز نیمه‌هادی ساخت این شرکت می‌توان به این موارد اشاره کرد: اندازه کوچک، قیمت پایین، حساسیت بالا و طول عمر بالا. علاوه بر این ویژگی‌ها، FIS، یک حسگر گاز مینیاتوری با مصرف توان بسیار کم دارد که در دستگاه‌هایی که با باتری کار می‌کنند، می‌تواند استفاده شود. سایر محصولات این شرکت در جدول ۱ در بخش ضمیمه آورده شده است.

۳-۳- حسگر گاز FIS سری SP3-AQ2

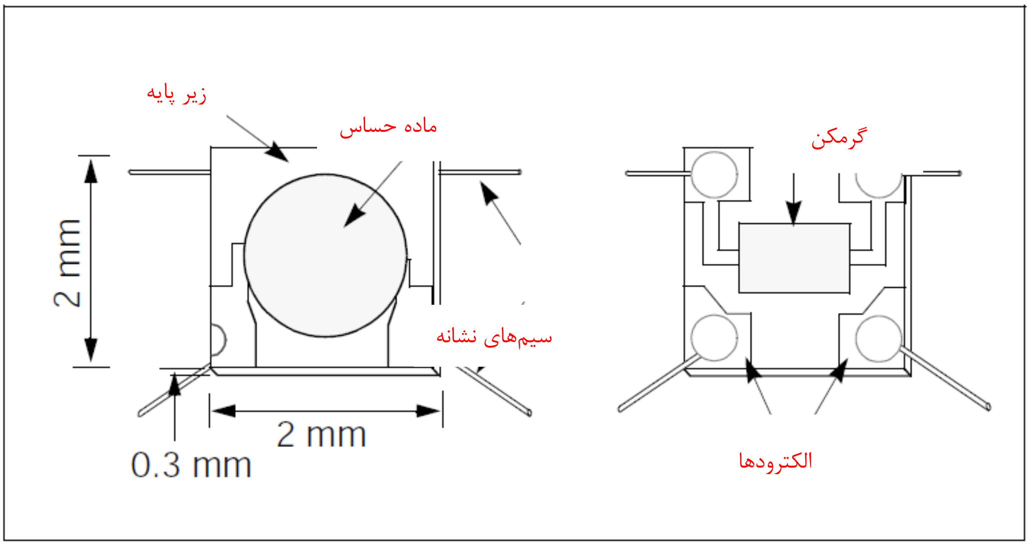
این سری از حسگرهای شرکت FIS، حسگر گاز نیمه هادی اکسید قلع هستند که دارای حساسیت بالا نسبت به منابع متنوع آلودگی هوا می‌باشند، همچنین سرعت پاسخ بالایی نیز دارند. این حسگر یک محفظه پلاستیکی فشرده با پیکربندی ۳ پایه دارد که آن را برای محدوده وسیعی از طراحی‌ها مناسب می‌سازد.

۳-٤- ساختار

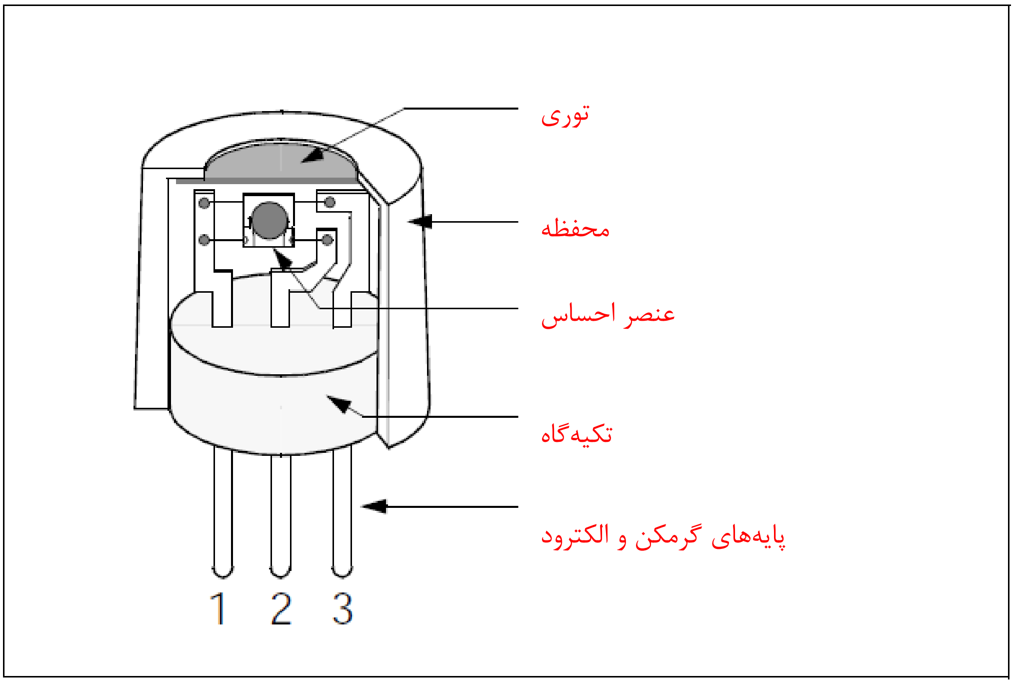
ماده نیمه‌هادی حساس به گاز، روی زیر پایه آلومینا که روی آن الکترودهای طلا قرار داده شده، شکل داده می‌شود. یک گرمکن لایه ضخیم از جنس اکسید روتنیم در پشت زیر پایه تعبیه می‌شود و در محفظه پلاستیکی فشرده قرار می‌گیرد (شکل ۳-۲).

۳-۵ شرایط عملکرد

شکل ۳-۳، مدار عملکرد استاندارد برای این مدل است. تغییر مقاومت حسگر (R_S)، در نتیجه‌ی تغییر ولتاژ خروجی دو سر مقاومت ثابت یا متغیر (R_L)، به دست می‌آید. به منظور دستیابی به بهترین کارایی، مقدار ولتاژ گرمکن (V_H)، ولتاژ مدار(V_C) و مقاومت بار (R_L)، باید در محدوده‌ی مقادیری باشند که به عنوان شرایط استاندارد عملکرد در جدول ۲ بخش ضمیمه، آورده شده است.

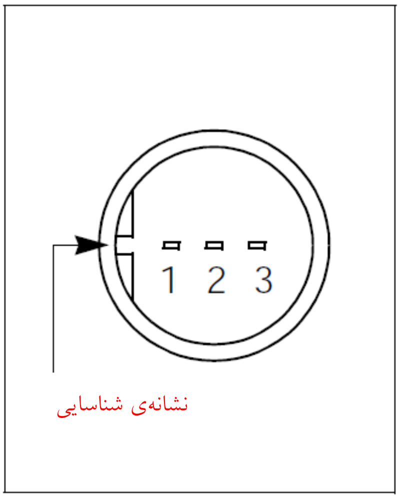


شکل ۳-۲(الف). بخش عنصر احساس

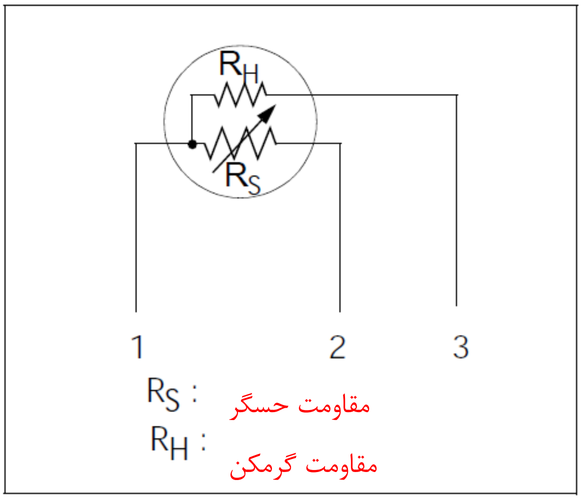


شکل ۳-۲(ب). پیکربندی

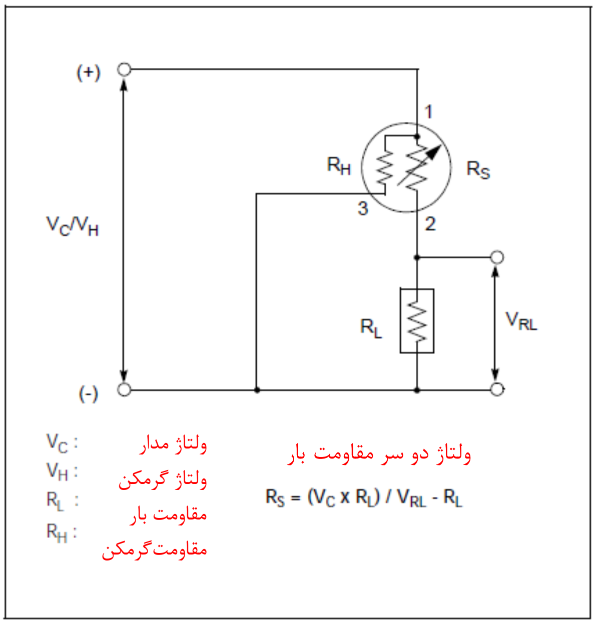
نمایش از پایین



شکل ۳-۲(د). طرح پایه‌ها



شکل ۳-۲(ج). مدار معادل

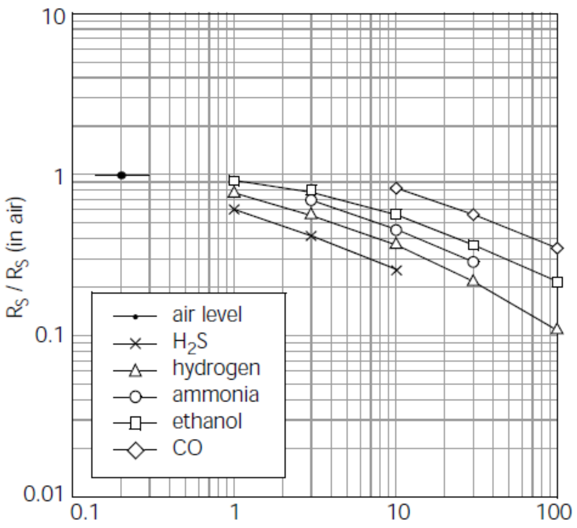


شکل ۳-۳. مدار استاندارد

۳-٦- مشخصات حساسیت

شکل ۳-٤، منحنی‌های مشخصه حساسیت حسگر را نشان می‌دهد که با دیتای واقعی به دست آمده است. ویژگی‌های حساسیت نیز در جدول۳ ضمیمه شده است. مشخصات حساسیت حسگر گاز FIS، به وسیله‌ی رابطه بین مقاومت حسگر و تراکم گاز بیان می‌شود. مقاومت حسگر با افزایش تراکم گاز بر اساس یک تابع لگاریتمی کاهش می‌یابد.

اندازه‌ی قطعات در شکل ۱ ضمیمه و مواد آن‌ها در جدول ٤ ضمیمه آورده شده است.



شکل۳-٤: منحنی مشخصه حساسیت

۳-۷- محفظه آزمایش

محفظه آزمایش، وسیله‌ای است که عملیات کالیبراسیون گاز هدف، در آن صورت می‌گیرد. این محفظه باید شامل قسمت‌های قرارگیری حسگر، تزریق گاز هدف و خروجی گاز هدف باشد. در کار حاضر، این محفظه به صورت یک مکعب شیشه‌ای به ابعاد ۲۰ در ۲۰ سانتی متر مربع با ضخامت ۵ میلیمتر ساخته شد. شیشه‌ها با دقت توسط چسب آکواریم به هم متصل شدند. باید توجه داشت هر خلل و فرجی در محفظه تأثیر منفی بر روی نتایج آزمایش خواهد داشت. خلل و فرج‌ها را می‌توان به راحتی با چند آزمایش پیدا کرد و آن را اصلاح نمود. تمام اتصالات چسب دار به مدت یک هفته در یک محیط باز قرار داده شدند تا اثرات مخرب بوی ناشی از آن کاملاً از بین بروند.

همانطور که در شکل مشخص شده است، در بدنه یکی از اضلاع سوراخی به قطر پوشش بیرونی حسگر برای قرار گرفتن حسگر ایجاد شد تا از این طریق حسگر بتواند در معرض گاز داخل محفظه قرار گیرد. در وجه فوقانی این محفظه، سوراخی وجود دارد تا از طریق آن بتوان گازهای هدف مورد استفاده در این کار را که قبل از تزریق به صورت مایع هستند، به داخل محفظه تزریق کرد. در ضمن باید محفظه را بعد از هر آزمایش برای آزمایش بعدی کاملاً تمیز کرد، بدین منظور یک دریچه تخلیه گاز در زیر محفظه تعبیه شد که با کمک یک پمپ مکنده، عملیات تخلیه گازها از طریق آن صورت می‌گرفت.

۳-۸ گازهای هدف

تزریق گاز به کمک یک دستگاه نمونه برداری دقیق صورت می‌گیرد. گازهای مورد آزمایش همگی در دمای محیط مایع هستند. به همین دلیل برای تزریق این مایعات از یک دستگاه دقیق میکرولیترسنج استفاده شده

است. این وسیله قادر است مایعات در محدوده حجمی ۰,۵ تا ۱۰ میکرومتر و با دقت ۰,۰۱ میکرو متر را نمونه برداری نماید.

۳-۹ ویژگی‌های گازهای هدف

در این کار از گازهای قابل اشتعال متانول، اتانول، ۱- پروپانول و ۱- بوتانول به عنوان گاز هدف استفاده شده است. هر ترکیب شیمیایی که یک گروهِ هیدرکسیل متصل به کربن یک آلکیل داشته‌باشد، **الکل** گویند. فرمول کلی یک الکل ساده، $C_nH_{2n+1}OH$ است. در زیر برای آشنایی بیشتر با این الکلها، به صورت جداگانه به بررسی ویژگی‌ها و کاربردهای آنها می‌پردازیم.

۳-۱۰ متانول

متانول (متیل الکل، CH_3OH) در دمای محیط، مایعی خنثی و بدون رنگ با بویی ملایم می‌باشد. مولکول شیمیایی متانول در شکل ٤-٥(الف) نشان داده شده است این ماده، بسیار سمی است به طوری که قورت دادن یا استنشاق آن می‌تواند باعث کوری یا مرگ شود. متانول با نام الکل چوب یا جوهر چوب نیز شناخته می‌شود. الکل چوب واقعی، که متانول ترکیب اصلی آن است، از تقطیر چوب به دست می‌آید و همچنین در محصولات تقطیر شده اسیدpyroligneous نیز یافت می‌شود. الکل چوب به جز زمانی که به شدت خالص سازی شده است، دارای بوی تند می‌باشد. عامل اصلی این بوی تند، وجود استون، اسید استیک و آلیل الکل می‌باشد.

در سال ١٦٦١، رابرت بویل[1]، گزارش کرد که توانسته متیل الکل را به صورت ماده خنثی کشف کند، اما نام و نشان آن ثبت نشد. در سال ١٨٣٤ نام و نشان متانول توسط *دوماس*[2] و همکارانش به ثبت رسید. به مدت یک قرن، متانول به صورت تجاری از طریق سرکه چوب به دست آمده از تقطیر چوب تولید می‌گشت. در سال ۱۹۲۳ برای اولین بار متانول، از سنتز هیدروژن و مونوکسید کربن به دست آمد. این فرایند به تدریج جایگزین روش تقطیر چوب شد به طوری که امروزه الکل چوب در حدود ٪۰,۰۰۳ تولید متانول را به خود اختصاص داده است. از متانول، بیشتر به عنوان ماده اولیه برای تولید مواد شیمیایی مختلف استفاده می‌گردد .چرا که این ماده می‌تواند در واکنش‌های بسیاری شرکت کند. علت این امر را می‌توان وجود عامل هیدروکسید، نداشتن عامل بازدارنده استری گروه متیل و همچنین حضور گروه CH_2OH- دانست. یکی دیگر از کاربردهای متانول، واکنش با مونوکسید کربن در دمای در حدود $۳۵۰^{\circ}C$ و فشار ۷۰۰ اتمسفر بر روی کاتالیست کربونیل کبالت برای تولید اسیداستیک می‌باشد. متانول به مقدار زیادی به عنوان تولید کننده انرژی و یا به عنوان افزودنی به سوختها استفاده می‌شود. چرا که این ماده بدون ایجاد کردن آلاینده‌های معلق مانند SOx ،NOx و خاکستر

1. Robert Boyle
2. Dumas

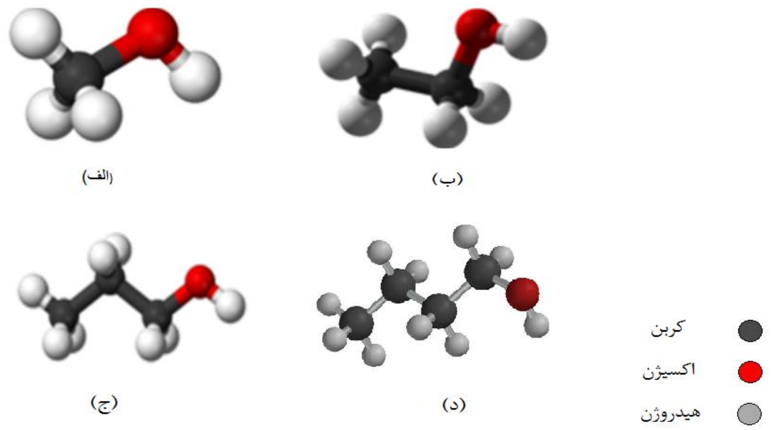
سوخته می‌شود و همچنین زمانی که به صورت مخلوط با بنزین به کاربرده می‌شود، تولید CO کمتری می‌کند.
یکی دیگر از مصارف متانول، تولید متیل ترسیو بوتیل اتر[1] (MTBE) می‌باشد .
این ماده به بنزین بدون سرب افزوده می‌شود تا عدد اکتان آن را بالا ببرد .جالب است که بدانید متانول را می‌توان از طریق فرایند تبدیل متانول به بنزین[2] (MTG) به بنزین با عدد اکتان بالا تبدیل کرد .خلاصه‌ای از کاربردهای متانول به قرار زیر است:

کاربردهای انرژی زای متانول (٦ درصد)

- به عنوان افزودنی در بنزین (٪٢-١)
- سوخت موتور (٪١)
- تولید متیل ترسیو بوتیل اتر (٪٤)
- به عنوان مواد خام برای سوخت سنتز

کاربردهای غیر انرژی زای متانول (٩٤ درصد)

- تولید فرمالدئید (52 %)
- تولید اسید استیک (6 %)
- تولید دی متیل ترفتالیک[3] (٪٤)
- تولید متیل متاکریلات[4] (٪٤)
- به عنوان حلال (٪٨)
- مابقی (٪٨)



شکل٣-٥. مولکول شیمیایی الف) متانول ب) اتانول ج) ١-پروپانول و د) ١- بوتانول

٣-١١ اتانول

1. Methyl tertiary butyl ether
2. Mobil methanol to gasoline
3. Dimethyl terephethalate
4. Methyl methacrylate

اتانول یا الکل اتیلیک یا اتیل الکل با فرمول شیمیایی C_2H_5OH شناخته می‌شود. مولکول شیمیایی اتانول در شکل٤-٥(ب) نشان داده شده است. این الکل همان ماده‌ای است که در صنایع مختلف کاربرد فراوان دارند. این کاربردها شامل استفاده در عطرها، ادکلن‌ها و همچنین به عنوان سوخت در برخی ماشین‌های جدید است. ایده استفاده از اتانول به عنوان سوخت به اوایل قرن بیستم برمی گردد. در سال ۱۹۰۸هنری فورد مدل ماشینی طراحی نمود که با اتانول کار می‌کرد، اما تا سال ۱۹۷۳اتانول به عنوان سوخت مورد توجه نبود. در این سال قیمت نفت خام افزایش یافت و باعث توجه زیاد به عملیات تخمیری جهت تولید اتانول شد. برخی کشورها شروع به مطالعه و تولید سوخت با روشهای متفاوت از مواد خام کردند. با کاهش قیمت نفت این توجه کاهش یافت تا این که در سال ۱۹۷۹بحران نفت دیگری به وجود آمد. از سال ۱۹۸۰، اتانول به عنوان سوخت جایگزین ممکن در کشورهای زیادی مورد توجه قرار گرفت. اتانول برای انسان از دوران باستان شناخته شده بود، جداسازی آن بصورت اتانول نسبتاً خالص احتمالاً اولین بار توسط "جابر بن حیان" که صنعت تقطیر را گسترش داد، انجام شده است. البته بیشتر گمان می‌رود که اتانول خالص توسط "محمد زکریای رازی" دانشمند ایرانی تولید شده باشد. اتانول به دلیل نقطه ذوب پائین در صنعت ضدیخ‌سازی استفاده می‌شود. حلال بسیار خوبی است. محلول ٪۸۵ – ۷۰ آن بعنوان محلول ضدعفونی کننده کاربرد دارد. اتانول با تغییر دادن پروتئین و حل کردن چربی ، میکرو ارگانیسم‌های آنها را از بین می‌برد. البته این عمل فقط در برابر باکتری‌ها و ویروس‌ها و قارچ‌ها مؤثر است، ولی در مقابل هاگ و باکتریها تاثیری ندارد.

۳-۱۲- پروپانول

۱-پروپانول با فرمول مولکولی C_3H_7OH، یک الکل بنیادی است. شکل ٤-٥(ج)، مولکول شیمیایی ۱- پروپانول را نشان می‌دهد. این الکل همچنین با نام‌های ۱-پروپانول، ۱- پروپیل الکل، n پروپیل الکل، n پروپانول و یا به صورت کاملاً ساده، پروپانول نامگذاری شده است. این الکل همچنین ایزومر ۲- پروپانول است و به عنوان حلال در صنایع داروسازی و رزین و نمک آلی سلولز استفاده می‌شود. این الکل به صورت کاملاً عادی در مقادیر کم در طول یک فرایند تخمیری تولید می‌شود.

۳-۱۳- بوتانول

نرمال بوتانول یا n- بوتانول،گاهی اوقات در صورت تولید بیولوژیک، بیوبوتانول[1] نامیده می‌شود. یک الکل نوع اول با ساختار ٤ اتم کربن و فرمول شیمیایی C_4H_9OH است. شکل ۳-٥(د)، مولکول شیمیایی۱- بوتانول را نشان می‌دهد. نرمال بوتانول یکی از الکل‌هایی است که از تخمیر میوه‌ها به دست می‌آید و کاملاً در آب محلول است. نرمال بوتانول به صورت طبیعی از تخمیر مواد قندی و کربوهیدرات‌ها تولید می‌شود. از این ماده در بسیاری از کشورها به جای چاشنی در مواد غذایی استفاده می‌شود. بیشترین کاربرد نرمال

1.Biobutanol

بوتانول، در تولید ماده واسط شیمیایی بوتیل استاتیک (اسانس طبیعی و حلال) است. نرمال بوتانول یک محصول پتروشیمی است که از پروپیلن بدست می‌آید. از کاربردهای دیگر آن تولید پلیمرها، مواد دارویی، پیروکسیلین پلاستیک، استرهای علف‌کش و بوتیل زانات را می‌توان نام برد. نرمال بوتانول را به عنوان ماده افزودنی در عطرسازی و نیز حلال در استخراج روغن‌های خاص استفاده می‌کنند. در جدول ۳-۱، ویژگی‌های چهار گاز هدف فوق الذکر بیان شده‌اند.

۳-۱٤- محاسبه‌ی تراکم گاز

تراکم وزنی گاز به صورت نسبت جرم مشخصی از گاز (احیاء کننده یا اکسید کننده) به جرم هوا در یک حجم معین تعریف می‌شود. اما این کمیت بدون واحد ، معمولاً عدد کوچکی است. به همین دلیل این عدد را در 10^6 ضرب می‌کنند و آن را بر حسب *بخش بر میلیون*[1] یا ppm می‌سنجند. بنابراین محاسبه‌ی تراکم‌های گازی عناصری مانند هیدروژن و اکسیژن که در فاز گاز قرار دارند را به راحتی می‌توان از تعریف محاسبه کرد. برای مثال تراکم ۱ سی‌سی هیدروژن در یک محفظه به حجم۸ لیتر را می‌توان بدین صورت محاسبه کرد : جرم اتمی هیدروژن ، یک گرم می‌باشد و چون هیدروژن در حالت عادی بصورت مولکول H_2 وجود دارد، بنابراین جرم مولکولی یک سی سی از آن برابر خواهد بود با:

$$M_H=\frac{2\times1^{gr}\times1^{cc}}{22400^{cc}} \quad (۳-۱)$$

جرم مولی هوا نیز تقریباً ۳۰ گرم است. بنابراین جرم هوا در حجم ۸ لیتر برابر خواهد بود با:

$$M_{air}=\frac{30^{gr}\times8000^{cc}}{22400^{cc}} \quad (۳-۲)$$

بنابراین تراکم وزنی برابر خواهد با :

$$C=\frac{M_H}{M_{air}}=\frac{2\times1^{gr}\times1^{cc}}{30^{gr}\times8000^{cc}}\times10^6\text{ppm}\cong8\text{ppm} \quad (۳-۳)$$

اما برای محاسبه تراکم گازهای الکلی که در حالت عادی بصورت مایع می‌باشند، بدین صورت عمل می‌کنیم: ابتدا باید جرم یک قطره الکل را محاسبه نماییم. یکی از روش‌ها اینست که، یک قطره الکل را بر روی کاغذی که وزن آن قبلاً توسط ترازوی بسیار دقیق اندازه گیری شده، می‌چکانیم. سپس وزن مجموعه‌ی کاغذ و الکل توسط همان ترازوی بسیار دقیق اندازه گیری می‌شود. از این طریق می‌توان جرم الکل را محاسبه کرد. این آزمایش چندین بار صورت می‌گیرد. سپس با دقت مناسبی می‌توان میانگین مقادیر را به عنوان جرم یک قطره الکل در نظر گرفت. نتایج این آزمایش‌ها برای محاسبه جرم یک قطره از الکل‌های مورد استفاده، در جدول ۳-۲، خلاصه شده است.

جدول۳-۱. برخی از ویژگی‌های شیمیایی الکل‌های متانول، اتانول، ۱- پروپانول، ۱- بوتانول

1 .part per million

نام الکل	فرمول شیمیایی	وزن مولکولی gr/mol	چگالی g/cm^3	نقطه جوش °C	نقطه ذوب °C
متانول	CH_3OH	۳۲.۰۴	۰.۷۹۱۸	٦٤.٧	-۹۷.۷
اتانول	C_2H_5OH	٤٦.۰٦۹	۰.۷۸۹	۷۸.٤	-۱۱٤.۳
۱-پروپانول	C_3H_7OH	٦۰.۱	۰.۸۰۳٤	۹۷.۱	-۱۲۷
۱-بوتانول	C_4H_9OH	۷٤.۱۲	۰.۸۱	۱۳۰	-۱۱۷

جدول ۳-۲. نتایج اندازه گیری جرم یک قطره از الکل‌های متانول، اتانول، ۱- پروپانول و ۱- بوتانول در سه آزمایش متوالی.

الکل‌ها	جرم بر حسب گرم در آزمایش اول	جرم بر حسب گرم در آزمایش دوم	جرم بر حسب گرم در آزمایش سوم	میانگین
متانول	۰.۰۱۸	۰.۰۱۹	۰.۰۱۷	۰.۰۱۸
اتانول	۰.۰۱۹	۰.۰۱۸	۰.۰۲	۰.۰۱۹
۱- پروپانول	۰.۰۱۹	۰.۰۲	۰.۰۱۸	۰.۰۱۹
۱- بوتانول	۰.۰۲۲	۰.۰۱۷	۰.۰۱۸	۰.۰۱۹

همانگونه که از جدول۳-۲، بر می‌آید، با این روش جرم یک قطره از الکل‌های متانول، اتانول، ۱- پروپانول و ۱- بوتانول، ۱۹ میلی گرم است. بنابراین تراکم یک قطره از الکلهای مذکور در یک ظرف ۸ لیتری به صورت زیر محاسبه می‌شود.

$$C=\frac{M_e}{M_{air}}=\frac{0.019^{gr}\times 22400^{cc}}{30^{gr}\times 8000^{cc}}\times 10^6 ppm\cong 1800ppm$$ (۳-٤)

۳-۱۵-تعریف حساسیت در حسگرهای گاز مقاومتی

حساسیت در یک حسگرگاز مقاومتی را می‌توان به صورت تغییر در مقاومت (یا هدایت) تعریف کرد، هنگامیکه حسگر در معرض تراکم معینی از گاز هدف ξ، قرار می‌گیرد:

$$S=\frac{\partial R}{\partial \xi}$$ (۳-٥)

با این وجود معمولاً از پارامتر دیگری به نام پاسخ حسگر گازی استفاده می‌شود، که به صورت هدایت در حالتی که حسگر در معرض گاز هدف قرار می‌گیرد (Gg)، به هدایت حسگر در حالتی که در یک محیط مرجع ، معمولاً هوا (Ga)، قرار گیرد، تعریف می‌شود. معمولی‌ترین عبارتی که برای مواد حساس نوع-n همچون SnO2 در معرض گازهای احیاء کننده‌ای همچون گازهای الکلی، در نظر می‌گیرند، چنین است :

$$S=\frac{R_a}{R_g}=\frac{G_g}{G_a}=\frac{G_a+\Delta G}{G_a}=1+\frac{\Delta G}{G_a}$$ (۳-٦)

در برخی از مراجع، $\frac{\Delta G}{G_a}$ را به عنوان پاسخ تعریف نموده‌اند که به اندازه‌ی یک واحد از تعریف فوق کمتر است. این عبارت معمولاً بصورت درصد بیان می‌شود.
پاسخ حسگر برای گازهای اکسید کننده‌ای همچون NO_2، نیز چنین خواهد بود :

$$S = \frac{R_g}{R_a} = \frac{G_a}{G_g} = \frac{G_g + \Delta G}{G_g} = 1 + \frac{\Delta G}{G_g} \qquad (۳-۷)$$

برای این مورد نیز می‌توان، $\frac{\Delta G}{G_g}$ را به عنوان پاسخ حسگر در نظر گرفت.

۳-۱۶- سامانه اندازه گیری مقاومت حسگر

در شکل ۳-۱، سامانه اندازه گیری مقاومت نشان داده شده است، این سامانه از سه بخش تشکیل شده است:

- مبدل مقاومت به ولتاژ (مدار تقسیم ولتاژ)
- مبدل آنالوگ به دیجیتال
- قسمت ثبت پاسخ

در ادامه در مورد هر قسمت توضیحاتی ارائه می‌شود.

۳-۱۷- مدار تقسیم ولتاژ

اندازه‌گیری مقاومت حسگر با اعمال یک ولتاژ ثابت (V_S)، به مجموعه‌ی حسگر سری با یک مقاومت ثابت R_O ، صورت می‌گیرد. با توجه به شکل ۳-۱، مقاومت حسگر،R_S ، با ولتاژ دو سر مقاومت R_O ، یعنی V_O، چنین رابطه‌ای دارد:

$$R_S \cong R_O \cdot \left(\frac{V_S}{V_O} - 1\right) \qquad (۳-۸)$$

در نوشتن رابطه (۳-۸)، فرض بر این است که شرط $R_S << R_O$ ، به ازای جمیع مقادیر R_S ، برقرار باشد. همچنین R_S تابعی از تراکم گاز هدف و متغیرهای دیگری چون دما و زمان و $R_O V_S$ ، کمیتی ثابت است. بر اساس رابطه (۳-۸)، تغییرات مقاومت حسگر از طریق ثبت ولتاژ خروجی به سادگی قابل برداشت است. در کلیه‌ی آزمایش‌های انجام شده، اندازه‌گیری حساسیت و تغییرات آن بر حسب زمان در شرایط مختلف و از طریق ثبت تغییرات V_O برحسب زمان و محاسبات فوق میسر شد.

۳-۱۸ - اسیلوسکوپ دیجیتال

اسیلوسکوپ دیجیتال، قابلیت اتصال به کامپیوتر را دارا می‌باشد. همانطور که در شکل پیدا است دو پایه خروجی حسگر به این اسیلوسکوپ متصل است که می‌تواند تغییرات مقاومت خروجی حسگر که در قسمت (الف) به صورت ولتاژ تبدیل شده را به کامپیوتر منتقل نماید.

۳-۱۹ - کامپیوتر

نرم افزار اسیلوسکوپ بروی کامپیوتر نصب شده و توسط پورت USB به اسیلوسکوپ متصل است. این نرم افزار دارای این قابلیت است که تغییرات ولتاژ نسبت به زمان را به فرمت Excel ذخیره نماید.

فصل چهارم

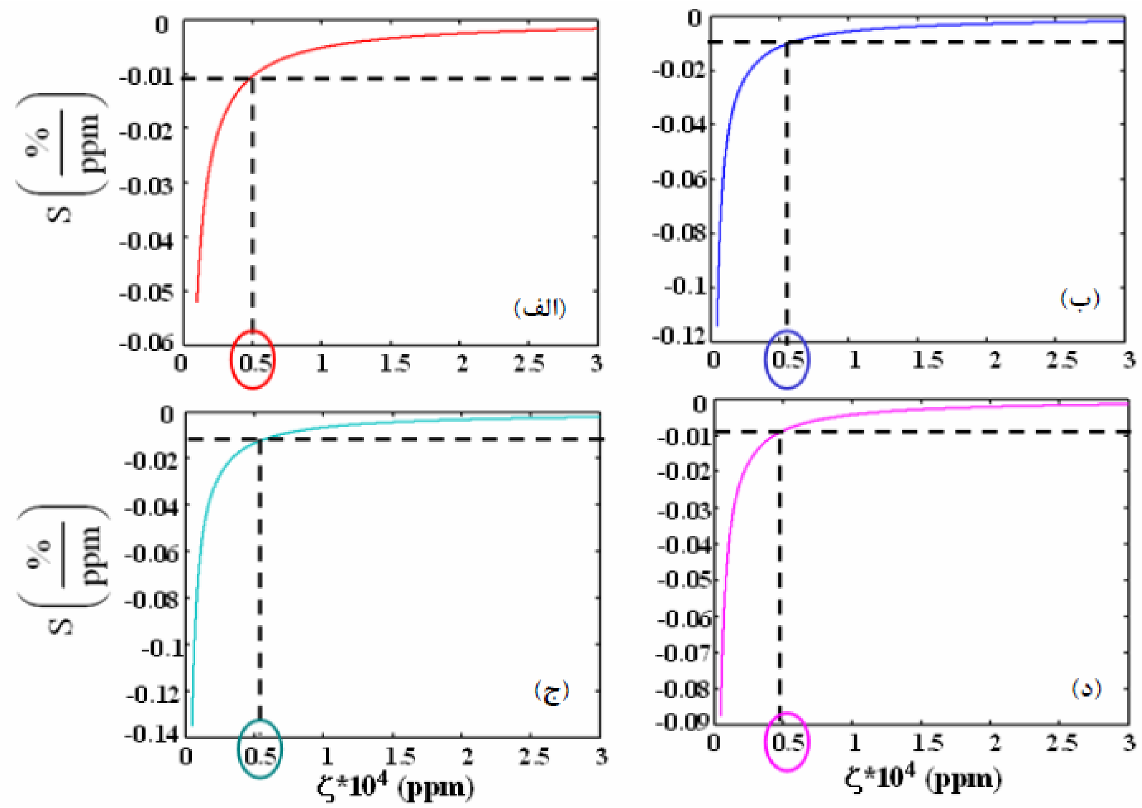
بحث ومدل سازی

۴-۱- مقدمه

همانطور که پیشتر به طور کامل توضیح دادیم مقاومت حسگر در حضور هوا افزایش می‌یابد و چنانچه حسگر در معرض گاز احیایی قرار گیرد، مقاومت آن کاهش می‌یابد. در این قسمت به بیان نحوه‌ی اشباع حسگر اکسید قلع در مواجهه با گازهای الکلی متانول، اتانول، ۱-پروپانول و ۱-بوتانول می‌پردازیم. برای مشاهده‌ی نحوه‌ی اشباع حسگر در حضور این چهار بخار الکلی از منحنی‌های R_g-ξ حسگر تجاری FIS استفاده می‌نماییم. معیار حساسیت، S، به صورت درصد تغییرات مقاومت حسگر ($100 * dR_g/R_g$) با تغییر تراکم گاز هدف (dξ)، بر طبق معادله‌ی (۵-۱)، معیار مناسبی برای مقایسه عملکرد اشباع حسگرها است.

$$S = \frac{1}{R}\frac{\partial R}{\partial \xi} \times 100 \qquad (۴-۱)$$

این منحنی‌ها در شکل ۴-۱، نشان داده شده است. به منظور وضوح بیشتر نحوه تغییرات، محور عمودی در این شکل به صورت لگاریتمی ترسیم شده است. همانگونه که از شکل مشهود است، اشباع حسگر کمیتی نسبی است. در این کار فرض می‌شود که معیار اشباع حسگر، رسیدن حساسیت حسگر به عدد $۱۰^{-۲}$ باشد. این عدد بنا به تعریف حساسیت از رابطه‌ی (۴-۱)، معادل تغییر نسبی مقاومت حسگر به مقدار ۱٪ به ازای تغییر تراکم گاز هدف به اندازه‌ی ppm ۱۰۰ است. مقادیر تراکم اشباع محاسبه شده بر اساس این معیار برای حسگر مورد بحث و در دمای کاری مورد آزمایش در جدول ۵ -۱، خلاصه شده است. مطلبی که از جدول ۴-۱، مشاهده می-شود این است که مقادیر اشباع حسگر در مواجهه با هر چهار گاز و در دمای کاری یکسان، حدودا در یک ppm وزنی رخ می‌دهد. این عدد حدود ppm ۵۰۰۰ است. وزن مولکولی بوتانول ۲/۳ برابر وزن مولکولی متانول است و در ppm وزنی مساوی، تعداد مولکول‌های بوتانول در واحد حجم هوا ۲/۳ برابر کمتر از متانول می‌باشد. بر اساس این مشاهدات می‌توان گفت که اشباع حساسیت حسگر SnO_2 مرتبط به وزن گاز هدف در واحد حجم هوا است و ارتباطی مستقیمی با تعداد مولکول‌های گاز هدف ندارد. لذا برای توجیه نتایج آزمایشگاهی فوق باید پذیرفت که مولکول‌های گاز هدف، قبل از تعامل با سطح لایه حساس، در ۳۳۰°C به اجزاء ساده‌تر تجزیه می‌شوند. این اجزاء با اکسیژن‌های مستقر در سطح وارد واکنش شده به صور مختلف آن‌ها را از سطح لایه می‌زدایند و نهایتاً کاهش تراکم اتم‌های اکسیژن در سطح لایه سبب افزایش هدایت می-گردد.



شکل ٤-١. تغییرات حساسیت حسگرهای تجاری FIS بر حسب تغییر تراکم گاز هدف برای متانول (الف)، اتانول (ب)، ١- پروپانول (ج) و ١- بوتانول (د).

جدول ٤-١. مقادیر تراکم اشباع محاسبه شده برای گازهای هدف مورد مطالعه

حسگر	**FIS**	**گاز هدف**			
دمای کار(°C)	۳۳۰	متانول	اتانول	١-پروپانول	١-بوتانول
تراکم اشباع		۵۲۰۰	۵۷۰۰	۵۸۰۰	۵۸۰۰

اندرکنش مولکول‌های الکل با سطح حساس حسگر بدین ترتیب است که ابتدا مولکول‌های گاز به دلیل نیروهای واندروالسی به سطح حسگر جذب فیزیکی می‌شوند. سپس این مولکول‌ها در دمای سطح به اجزاء ساده‌تر تجزیه می‌شوند. برای ساده سازی 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:

$$C_nH_{2n+1}OH_{(gas)} \rightarrow C_nH_{2n+1}OH_{(phys)} \quad (٤-٢)$$

$$C_nH_{2n+1}OH_{(phys)} \xrightarrow{270^\circ} nC + (2n+2)H + O \quad (٤-٣)$$

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

$$M_{al} = \frac{14n + 18}{N_A} \quad (٤-٤)$$

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 رابطه زیر به دست می‌آید:

$$M'_{al} = 10^{-6} M'_{air} \xi \qquad (٤-٥)$$

که در آن ξ تراکم بخار الکل برحسب ppm وزنی و M'_{air} وزن کل هوا در حجم V است. در فشار ۱ اتمسفر و در دمای اتاق، M'_{air} تقریبا برابر $29V^{lit}/22.4$ گرم است و بنابراین از رابطه‌ی (٥-٥) داریم:

$$M'_{al} = 1.29 \times 10^{-6} \xi V \qquad (٤-٦)$$

با فرض توزیع یکنواخت مولکول‌های گاز هدف (بخار الکل) در حجم V، تعداد مولکول‌های الکل در واحد حجم از روابط (٤-٤) و (٤-٦) محاسبه می‌شود:

$$N_{al} = \frac{M'_{al}}{M_{al}} = 3.9 \times 10^{14} \frac{1}{7n+9} \xi \qquad (\text{مولکول}/cm^3) \quad (٤-٧)$$

N_{al} را چگالی مولکول الکل می‌نامیم. تعدادی از مولکول‌های الکل در تماس با سطح داغ نیمه‌هادی به ترتیب مفروض در رابطه (٤-٣) تجزیه می‌گردند که این تعداد متناسب با N_{al} است. لذا تراکم C، H و O بر اساس روابط (٤-٣) و (٤-٧) و در فاصله d از سطح حسگر محاسبه می‌گردد:

$$[C] = 3.9 \times 10^{14} d \frac{n}{7n+9} \xi \qquad (\text{اتم}/cm^2) \quad (٤-٨)$$

$$[H] = 3.9 \times 10^{14} d \frac{2n+2}{7n+9} \xi \qquad (\text{اتم}/cm^2) \quad (٤-٩)$$

$$[O] = 3.9 \times 10^{14} d \frac{1}{7n+9} \xi \qquad (\text{اتم}/cm^2) \quad (٤-١٠)$$

از آنجا که اکسیژن نیز جزء اجزای تجزیه شده است لذا به منظور تفکیک عملکرد آن با اکسیژن هوا دو نوع موقعیت سطحی را در نظر می‌گیریم: یکی اکسیژن‌های هوا که در سطح حسگر جذب شیمیایی شده‌اند (موقعیت‌های سطحی S) و دیگری موقعیت‌های جذب اکسیژن در سطح که توسط اکسیژن هوا اشغال نشده-اند (موقعیت‌های سطحی S'). از میان اجزای تجزیه شده، کربن و هیدروژن می‌توانند تنها در موقعیت‌های سطحی S جذب شوند در حالیکه اکسیژن امکان جذب در هر دو موقعیت سطحی را داراست. به بیان دیگر، اکسیژن تجزیه‌ای هم می‌تواند در جذب لانگمایر هم‌دمای رقابتی(موقعیت‌های سطحی S) و هم در جذب لانگمایر هم‌دمای غیررقابتی(موقعیت‌های سطحی S') شرکت نماید. روابط جذب برای اجزای مختلف حاصل از تجزیه‌ی مولکول گاز هدف به صورت زیر بیان می‌شود:

$$C + S \underset{k_d^C}{\overset{k_{ad}^C}{\rightleftarrows}} C_{ad} \qquad (٤-١١)$$

(۱۲-٤)

$$\mathrm{H + S \underset{k_d^H}{\overset{k_{ad}^H}{\rightleftarrows}} H_{ad}}$$

(۱۳-٤)

$$\mathrm{O + S \underset{k_d^{OS}}{\overset{k_{ad}^{OS}}{\rightleftarrows}} O_{ad}^S}$$

(١٤-٤)

$$\mathrm{O + S' \underset{k_d^{OV}}{\overset{k_{ad}^{OV}}{\rightleftarrows}} O_{ad}^V}$$

منظور از C_{ad} ، H_{ad} ، O_{ad}^S به ترتیب کربن، هیدروژن و اکسیژن جذب شده به اکسیژن موجود در سطح است و O_{ad}^V اکسیژن جذب شده بر موقعیت‌های ´S در سطح حسگر است. در واکنش‌های فوق، K_{ad}^X و K_d^X به ترتیب ثابت‌های واکنش مربوط به جذب و واجذب گونه‌ی جذبی X به / از موقعیت سطحی است. طبق روابط لانگمایر، برای هر یک از (٤-١١) تا (٤-١٤)روابط زیر برقرار است:

(١٥-٤)

$$\frac{[C_{ad}]}{[C][S]} = K_{equ}^C ; \frac{[H_{ad}]}{[H][S]} = K_{equ}^H ; \frac{[O_{ad}^S]}{[O][S]} = K_{equ}^{OS}$$

در روابط فوق K_{equ}^Xبه صورت نسبت K_{ad}^X به K_d^X تعریف می‌شود. برای معادله (٤-١٤) نیز داریم:

(١٦-٤)

$$\frac{[O_{ad}^V]}{[O][S']} = K_{equ}^{OV}$$

در جذب اکسیژن در موقعیت‌های ´S، با جذب لانگمایر از نوع غیر رقابتی مواجه هستیم و طبق رابطه‌ی(۲-۱۰) ضریب پوشش اکسیژن از طریق معادله‌ی (٤-١٧) حاصل می‌شود:

(١٧-٤)

$$\theta_{OV} = \frac{[O_{ad}^V]}{[S_0']} = \frac{K_{equ}^{OV}[O]}{1 + K_{equ}^{OV}[O]}$$

که در آن $[S_0']$ تراکم موقعیت‌های سطحی اولیه مربوط به موقعیت‌های سطحی ´S بر حسب تعداد/ cm^2است. بنابراین تراکم اکسیژن‌هایی که بر موقعیت‌های ´S در سطح حسگر جذب می‌شوند برابر است با:

(١٨-٤)

$$[O_{ad}^V] = \frac{K_{equ}^{OV}[O]}{1 + K_{equ}^{OV}[O]}[S_0']$$

چنانچه کسری از اتم‌های سطح حسگر را که توسط موقعیت‌های سطحی S پوشانده شده‌اند را x فرض کنیم، داریم:

(١٩-٤)

$$\chi = \frac{[S_0]}{[S_0] + [S_0']}$$

و با اندکی جابجایی

$$\frac{[S_0']}{[S_0]} = \frac{1-\chi}{\chi}$$ (۴-۲۰)

همچنین بلادرنگ می‌توان نتیجه گرفت که کسری از اتم‌های سطح حسگر که جزو موقعیت‌های سطحی S' پوشانده شده‌اند، χ' ، برابر است با:

$$\chi' = \frac{[S_0']}{[S_0] + [S_0']} = 1 - \chi$$ (۴-۲۱)

با جایگذاری(۳-۲۰) در (۳-۱۸) داریم:

$$[O_{ad}^{V}] = \frac{K_{equ}^{OV}[O]}{1 + K_{equ}^{OV}[O]} \frac{1-\chi}{\chi} [S_0]$$ (۴-۲۲)

معادله توازن موقعیت در سطح را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$[S] = [S_0] + [O_{ad}^{V}] - [C_{ad}] - [H_{ad}] - [O_{ad}^{S}]$$ (۴-۲۳)

از ترکیب روابط (۵-۱۶)، (۵-۲۲) و (۵-۲۳) داریم:

$$[C_{ad}] = \frac{K_{equ}^{C}[C]}{1 + K_{equ}^{C}[C] + K_{equ}^{H}[H] + K_{equ}^{OS}[O]} \left[1 + \frac{K_{equ}^{OV}[O]}{1 + K_{equ}^{OV}[O]} \frac{1-\chi}{\chi}\right] [S_0]$$ (۴-۲۴)

$$[H_{ad}] = \frac{K_{equ}^{H}[H]}{1 + K_{equ}^{C}[C] + K_{equ}^{H}[H] + K_{equ}^{OS}[O]} \left[1 + \frac{K_{equ}^{OV}[O]}{1 + K_{equ}^{OV}[O]} \frac{1-\chi}{\chi}\right] [S_0]$$ (۴-۲۵)

$$[O_{ad}^{S}] = \frac{K_{equ}^{OS}[O]}{1 + K_{equ}^{C}[C] + K_{equ}^{H}[H] + K_{equ}^{OS}[O]} \left[1 + \frac{K_{equ}^{OV}[O]}{1 + K_{equ}^{OV}[O]} \frac{1-\chi}{\chi}\right] [S_0]$$ (۴-۲۶)

چنانچه ضریب پوشش جذب را برای کربن، هیدرون و اکسیژن به ترتیب با θ_C، θ_H و θ_{OS} نشان دهیم، داریم:

$$\theta_C = \frac{[C_{ad}]}{[S_0] + [O_{ad}^{V}]} = \frac{K_{equ}^{C}[C]}{1 + K_{equ}^{C}[C] + K_{equ}^{H}[H] + K_{equ}^{OS}[O]}$$ (۴-۲۷)

$$\theta_C = \frac{[H_{ad}]}{[S_0] + [O_{ad}^{V}]} = \frac{K_{equ}^{H}[H]}{1 + K_{equ}^{C}[C] + K_{equ}^{H}[H] + K_{equ}^{OS}[O]}$$ (۴-۲۸)

$$\theta_{OS} = \frac{[O_{ad}^{S}]}{[S_0] + [O_{ad}^{V}]} = \frac{K_{equ}^{OS}[O]}{1 + K_{equ}^{C}[C] + K_{equ}^{H}[H] + K_{equ}^{OS}[O]}$$ (۴-۲۹)

ضریب پوشش کل سطح برابر مجموع ضرایب فوق است:

$$\theta = \theta_C + \theta_H + \theta_{OS} = \frac{K_{equ}^{C}[C] + K_{equ}^{H}[H] + K_{equ}^{OS}[O]}{1 + K_{equ}^{C}[C] + K_{equ}^{H}[H] + K_{equ}^{OS}[O]}$$ (۴-۳۰)

در مرز اشباع $\theta=1$ است که این رابطه معادل است با:

$$K^{C}_{equ}[C]+K^{H}_{equ}[H]+K^{OS}_{equ}[O]\gg 1 \qquad (۳۱-٤)$$

چنانچه کران پایین محدوده‌ای که این شرط را برآورده می‌سازد، N_0 (برای مثال $N=10$) فرض کنیم، داریم:

$$K^{C}_{equ}[C]+K^{H}_{equ}[H]+K^{OS}_{equ}[O]=N_0 \qquad (۳۲-٤)$$

با جایگذاری تراکم اجزاء تجزیه شده، از روابط (٥-٨) تا (٥-١٠) در رابطه‌ی (٥-٣٣) خواهیم داشت :

$$K^{C}_{equ}\frac{n}{7n+9}\xi_s+K^{H}_{equ}\frac{2n+2}{7n+9}\xi_s+K^{OS}_{equ}\frac{1}{7n+9}\xi_s=N_0' \qquad (۳۳-٤)$$

که در آن $N_0' = N_0/(3.9\times10^4 d)$ و ξ_s تراکمی از گاز هدف است که حسگر را به اشباع می برد. از رابطه-ی فوق ξ_s به شکل زیر حاصل می‌شود:

$$\xi_s=[\frac{7n+9}{n\left(K^{C}_{equ}+2K^{H}_{equ}\right)+2K^{H}_{equ}+K^{OS}_{equ}}]\times N_0' \qquad (۳٤-٤)$$

معادله‌ی (٤-٣٤) را می‌توان بصورت زیر بازنویسی نمود:

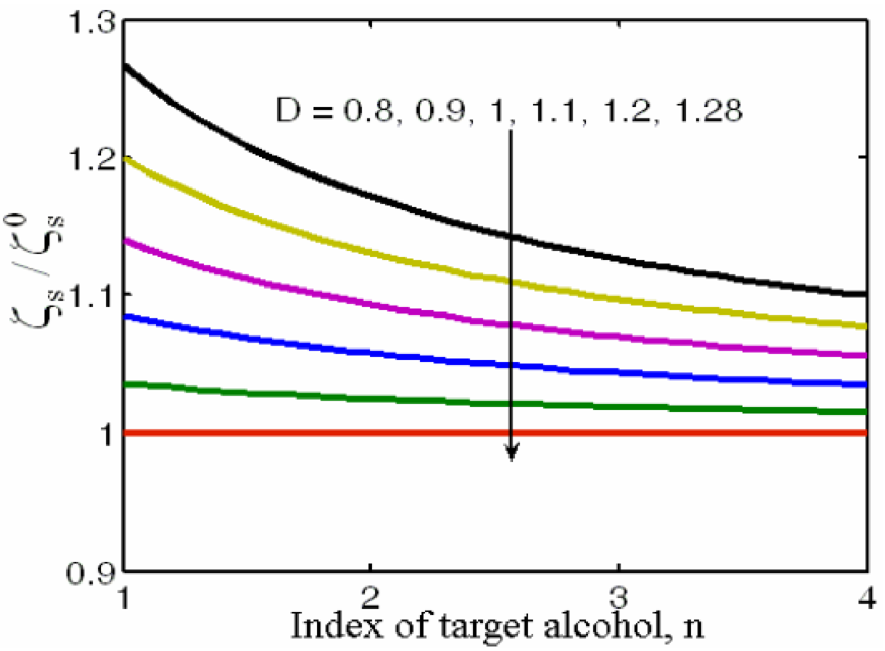
$$\xi_s=\xi_s^0\cdot(\frac{n+1.28}{n+D}) \qquad (۳٥-٤)$$

که در آن D و ξ_s^0 به شکل زیر تعریف گردیده است:

$$D=(2K^{H}_{equ}+K^{OS}_{equ})/(2K^{H}_{equ}+K^{C}_{equ}) \qquad (۳٦-٤)$$

$$\xi_s^0=\frac{7N_0'}{2K^{H}_{equ}+K^{C}_{equ}} \qquad (۳۷-٤)$$

بر اساس معادله‌ی (٤-٣٥)، تغییرات ξ_s بر حسب تغییر اندیس الکل، برای مقادیر مختلف پارامتر D محاسبه و در شکل٤-٢ ارائه شده است. لازم به ذکر است که برای ارائه‌ی مقایسه‌ای تغییرات و اجتناب از پیچیدگی‌های دیمانسیونی در شکل ٤-٢، بر حسب ξ_s^0 نرمالیزه شده است. شکل ٤-٢ نشان می‌دهد که ξ_s با تغییر اندیس الکل دستخوش تغییر چندانی نمی‌شود. مثلا به ازاء D=١/١ منحنی‌های شکل ٤-٢، تغییر ξ_s از الکل n=١ (متانول) تا n=٤ (بوتانول) حدود ٥٪ پیش‌بینی می‌کند. این مقدار تغییر عملاً در اندازه‌گیری‌های تراکم حداقل اشباع قابل آشکارسازی نمی‌باشد. بنابراین مدل ارائه شده و محاسبات انجام شده بر اساس آن، یافته‌های آزمایشگاهی در خصوص استقلال سطح اشباع حسگر نمونه از جنس گاز هدف را در حدود دقت آزمایش تایید می‌نماید.



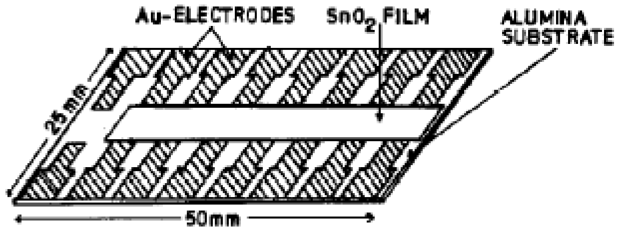
شکل ٤-٢. تغییر تراکم اشباع بر حسب تغییر اندیس الکل، محاسبه شده به ازای مقادیر مختلف پارامتر D.

٤-٢- مدل سازی جذب بخارهای الکلی بر سطح حسگر اکسید قلع

سیرواستا[١] و همکارانش مدلی به منظور جذب بخارهای الکلی توسط یک حسگر گازی لایه ضخیم ارائه دادند.حسگرهای گازی لایه ضخیم معمولاً برای تشخیص و ردیابی گازهایی مانند مونواکسید کربن و متان و بخارهای الکلی مانند متانول(CH_4OH)، تری کلرو اتیلن (C_2HCl_3) به کار گرفته می‌شود [٣١-٣٤]. مواد اصلی و پایه برای حسگرهای گازی لایه ضخیم معمولاً اکسید قلع، اکسیدآهن، اکسید روی است[٣٥]. در میان این مواد اکسید قلع(SnO_2) به طور گسترده برای ساخت حسگرهای گازی مورد استفاده قرار می‌گیرد به این دلیل که می‌تواند تعداد زیادی از گازهای مختلف را تشخیص دهد[٣٦] .

برای درک مکانیزم عملکرد یک حسگر از جنس اکسید قلع، مدل‌های مختلفی پیشنهاد داده شد[٣٧و٣٨]. قبلاً موریسون[٢] یک مدل تحلیلی پیشنهاد داد که ارتباط بین غلظت گاز و ضریب هدایت حسگر را مشخص می‌کرد[٣٩]. بعدها گاردنر[٣] [٤٠و٤١] یک مدل واکنش نفوذی غیر خطی برای تغییرات در ضریب هدایت الکتریکی معرفی کرد. جیسلینجر[٤] نیز یک مدل میکروسکوپیک پیشنهاد کردکه مخصوص حسگرهای گازی لایه ضخیم است[٤٢و٤٣] .

1.srivistava
2.Morrison
3.Gardner
4.Geistlinger



٤-٣. شماتیکی از حسگر گازی لایه ضخیم

در این مدل ارتباط بین فشار و ضریب هدایت الکتریکی حسگر لایه نازک با حل معادله پواسون یک بعدی برای نیمه رساناهای اکسید فلزی نوع n به دست آمد.

این مدل رفتار توانی ضریب هدایت الکتریکی حسگرگاز مقاومتی لایه نازک در یک ناحیه گسترده فشاری را نشان می دهد. مسأله جذب فیزیکی و شیمیایی بر اساس شیمی کوانتومی و وابستگی ضریب هدایت الکتریکی به هندسه، مشخصات الکترونیکی و کاتالیزوری حسگر گازی لایه نازک نیز مورد بررسی و تحقیق قرار گرفت و به خوبی مشخص شد که هدایت الکتریکی در حسگر گازی لایه ضخیم توسط سد شاتکی در مرزهای دانه‌ها مشخص می‌شود. علاوه بر آن، گزارش شد که تغییرات در ارتفاع سد شاتکی به خاطر جذب گازها در سطح حسگر است[٤٤]. اما برای طیف وسیع و گسترده‌ای از تراکم‌ها ارتباط مشخصی میان حساسیت و تراکم وجود نداشت.

مدل *لانگمایر*[1] همدما برای جذب فیزیکی در تراکم‌های کم به خوبی عمل می‌کند، درحالی که جذب همدمای *فروندلیش*[2] برای جذب فیزیکی و در تراکم‌های بالا را نیز پاسخگوست. مدل *بت*[3] معمولاً برای جذب‌های چند لایه‌ای مشاهده می‌شوند که به نظر برای سطح حسگرها غیر محتمل‌تر می‌رسند. در بیشتر موارد این جذب *فروندلیش* است که کاربرد دارد و نتیجه می‌دهد.

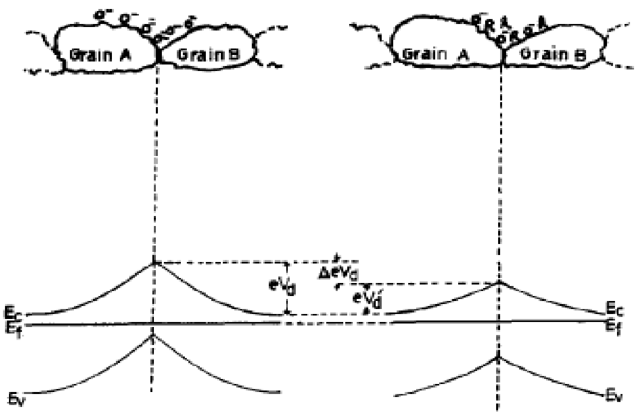
مدل ذکر شده و دیگر مدل‌های موجود گزارش شده، تغییرات ضریب هدایت الکتریکی را با تراکم گاز مورد آزمایش مرتبط می‌سازند، اما این مدل‌ها اثر دما را بر حساسیت حسگر درنظر نمی‌گیرند. در کار پیش رو مدلی برای حسگرهای گازی لایه ضخیم بر اساس اکسید قلع ارائه شده است که شامل تغییرات در ضریب هدایت الکتریکی حسگر برای طیف وسیعی از غلظت‌های گاز مورد مطالعه است و همچنین سعی شد اثر دما نیز در نتایج به دست آمده در نظر گرفته شود. مکانیزم جذب *فروندلیش* در این مدل در حین عملیات حسگری در نظر گرفته شد و نیز مدل هدایت الکتریکی سد شاتکی همراه با مدل قبل به کار گرفته شد.به عبارتی در ابتدا رابطه بین هدایت الکتریکی با درجه پوشش سطح، Θ، به دست آمد و در ادامه با استفاده از مدل جذبی *فروندلیش* ارتباطی بین تغییرات هدایت الکتریکی با تراکم گاز و دمای کاری حسگر به دست آمد.

1. Langumir
2. Freundlich
3. BET

٤-٣- محاسبه هدایت الکتریکی

می دانیم که ضریب هدایت الکتریکی در اکسید به سبب ترکیب غیراستوکیومتری، به دلیل نابجایی‌های مولکول اکسیژن است. اکسید قلع لایه ضخیم از تعداد زیادی دانه تشکیل شده است که مرزهایشان با هم در تماس هستند. رفتار الکتریکی چنین ماده‌ای با مرزدانه‌های فعال، از شکل گیری سدهای دوگانه پتانسیلی در سطح بین دو دانه مجاور تعیین می‌شود. این پیدایش و آرایش، نتیجه حبس شدن بارها در سطح تماس است. موقعیت‌های حبس شده موجود در این مرزها می‌تواند بیشتر حامل‌ها را حبس کند. بنابراین خمش نوارها، همانطور که در شکل ٤-٤ مشاهده می‌شود، سدی در سطح تماس ایجاد می‌کند. ارتفاع سد، ضریب هدایت الکتریکی را کنترل می‌کند.

همانطور که پیش‌تر توضیح داده شد زمانی که قطر دانه‌ها، D، بسیار بزرگتر از2L (Lطول دبای است) باشد، هدایت الکتریکی عمدتا به شکل مدل سد شاتکی خواهد بود. در این جا، فرض شد که ضریب هدایت الکتریکی کلی، با دانه‌های بزرگی تعیین می‌شود که قطرهایی بزرگتر از 2L دارند. هنگامی که سطح اکسید قلع در معرض هوای محیط قرار می‌گیرد، مولکول‌های اکسیژن به سطح اکسید قلع جذب می‌شوند. اکسیژن‌های حبس شده الکترون را از حالت حبس که در سطح تماس دانه‌های مجاور است جذب کرده و به یون‌های O_2^-, O^-, O^{2-} تبدیل می‌شوند. بدین ترتیب تمرکز تعداد حاملهای بار نزدیک سطح کاهش می‌یابد و از



شکل ٤-٤. نمودار نواری و پیوند انرژی که سد شاتکی در مرزدانه‌های اکسید قلع را نشان می‌دهد.

سوی دیگر منطقه تخلیه افزایش می‌یابدو زمانی که در معرض گاز احیایی قرار می‌گیرند، نفوذ و ارتباط مشترک بین واکنش‌دهنده‌ها (گاز احیایی و گاز اکسیژن) منجر به اکسیداسیون گاز احیایی بر روی سطح می‌شود. این پدیده اکسیداسیون به جدا شدن یون‌های اکسیژن از سطح اکسید قلع کمک می‌کند و منجر به

کاهش ارتفاع سد و بدین ترتیب افزایش هدایت الکتریکی می‌شود. بنابراین با درنظر گرفتن مدل سد شاتکی برای هدایت الکتریکی معادله زیر بدست می آید[٤٥]:

$$I = AT^2 \exp\left[\frac{-q\Delta\Delta_s}{KT}\right]\left[\exp\left(\frac{qV_a}{KT}\right)-1\right] \quad (۳۸\text{-}۴)$$

که در این معادله $\Delta\phi_s$ ارتفاع سد، V_a ولتاژ اعمال شده و A ثابت ریچاردسون است. مقاومت یا هدایت برای

مقدار خیلی کم V_a اندازه گیری می‌شود بدین ترتیب:

$$G = \frac{dI}{dV}|_{Va=۰} = AT^۲ \exp\left[\frac{-q\Delta\phi_s}{KT}\right]\frac{q}{KT} \quad (۳۹\text{-}۴)$$

یا

$$G = A'\exp\left[\frac{-q\Delta\phi_s}{KT}\right] \quad (۴۰\text{-}۴)$$

که در معاملات بالا

$$A = A'\frac{Tq}{K} \quad (٤\text{-}٤١)$$

است. این معادله تغییرات هدایت الکتریکی را با تغییرات ارتفاع سد نشان می‌دهد. این رابطه به طور شـفاف نشان می‌دهد که تغییرات در هدایت الکتریکی به طور مستقیم با تغییر در ارتفاع سد و دما متناسب است.
پیش‌تر گزارش شد که تغییر در ارتفاع سد پتانسیل $\Delta\phi_s$و درجه پوشش سطح Θ با رابطه زیر به هـم مـرتبط هستند[٤٦]:

$$\Delta\varphi_s = \frac{-qNs^2\theta^2}{2\varepsilon\varepsilon_o N_D} \quad (٤\text{-}٤٢)$$

با جایگذاری (٤-٤٢) در (٤-٤٠)

$$G = A'\exp\left[\frac{-q^2N_S^2\theta^2}{2\varepsilon\varepsilon_o KTN_D}\right] \quad (٤\text{-}٤٣)$$

که در معادلات فوق، N_s تعداد بارهای سطح بر واحد سطح،N_D تعداد یونهای دهنده بـر واحـد حجـم و $\varepsilon\varepsilon_o$ ضریب نفوذ نیمه رسانا می‌باشد. حال، به کمک معـادلات(٤-٤٤٠) و (٤-٤٢)؛ رابطـه‌ای بـین هـدایت الکتریکی G و درجه پوشش سطح Θبه دست می‌آید:

$$G = A'\exp\left[B\theta^2\right] \quad (٤\text{-}٤٤)$$

که در آن

$$B = \left[\frac{-q^2 N_S^2}{2\varepsilon\varepsilon_0 KTN_D} \right]$$ (۴-۴۵)

معادله (۴-۴۴) نشان می‌دهد که ضریب هدایت الکتریکی به طور مستقیم با توان دوم درجه پوشش سطح Θ متناسب است. هم دماهای مختلف جذب که درجه پوشش سطح Θ را به C مربوط می‌کنند، عبارتند از *لانگمایر، بت وفروندلیش* است[۴۵]. در مدل ارائه شده فرض می‌شود جذب گازها و بخارها بر روی سطح حسگر از هم دماهای فروندلیش تبعیت می‌نماید. هم دمای لانگمایر درنظر گرفته نشد چون تنها برای جذب فیزیکی قابلیت اعمال دارد در حالی که در حسگرهای گازی لایه ضخیم، زمان بازیابی زیاد به وضوح نشاندهنده این است که جذب شیمیایی هم مانند جذب فیزیکی در سطح حسگر اتفاق می افتد[۴۶].

همانگونه که در فصل دوم بیان شد معادله جذب هم دمای فروندلیش به شکل معادله (۴-۴۶) است:

$$\theta = KC^b$$ (۴-۴۶)

که در این رابطه $K = \alpha RTn\ a'$، $a' = a\exp\left[-\Delta E/KT\right]$ و α و R ثابت هستند.

با استفاده از معادلات(۴-۴۲)و(۴-۴۳)و حذف Θ خواهیم داشت:

$$G = G_0 \exp\left[B'C^{b'}\right]$$ (۴-۴۷)

که در این رابطه $B' = BK^2$ و $b' = 2b$

معادله(۴-۴۵) ضریب هدایت الکتریکی G حسگر را هنگامی که در معرض گاز احیایی با غلظت C قرار می‌گیرد نشان می‌دهد. فرض کنید G_0 هدایت حسگر در هوا باشد، در این صورت معادله(۴-۴۷) به شکل زیر درآید:

$$G/G_0 = \exp[B'C^{b'}]$$ (۴-۴۸)

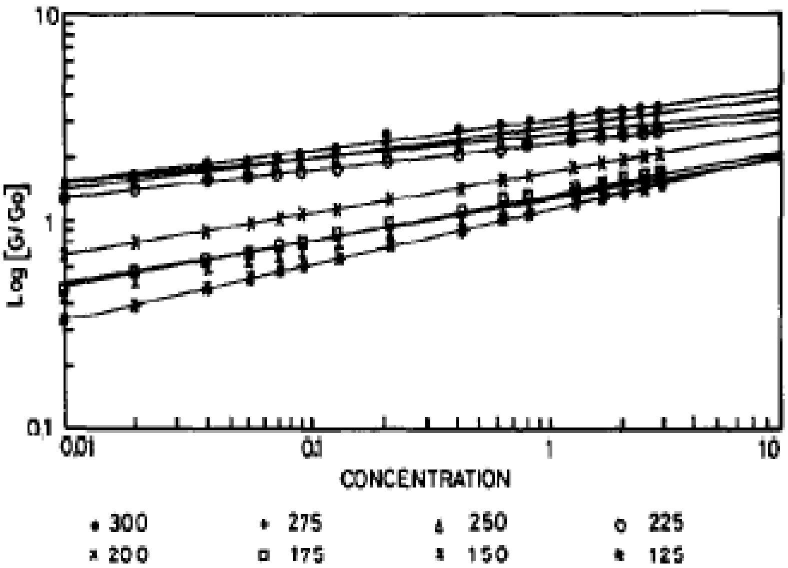
حال برای تعیین ثوابت B' و b' از معادله (۴-۴۸) لگاریتم گرفته شد:

$$\mathrm{Log}\ [G/G_0] = B'C^{b'}$$ (۴-۴۹)

با لگاریتم‌گیری مجدد از (۴-۴۹) داریم:

$$\mathrm{Log}\ [\mathrm{Log}(G/G_0)] = \log B' + b'\log C$$ (۴-۵۰)

حالا از معادله (٤-٥٠) واضح است که $\log[\log(G/G_0)]$ بر حسب $\log C$ یک خط مستقیم با شیب b' و عرض از مبدا تلاقی $\log(B')$ است.



شکل٤-٥. نمودار داده‌های منتقل شده در تأیید مدل پیشنهاد شده .

برای حسگرهای اکسید قلعی که در مواجهه با گازهای احیایی قرار می‌گیرند، ضریب هدایت الکتریکی حسگر در هوا همیشه کمتر از حضور گاز آزمایش شده خواهد بود، بنابراین $G/G_0 > 1$. اما زمانی که گاز اکسید کننده در مواجهه با اکسید قلع قرار بگیرد، ضریب هدایت کاهش می‌یابد. بدین ترتیب ضریب هدایت الکتریکی در حضور هوا بزرگ‌تر از ضریب هدایت الکتریکی در حضور گاز مورد آزمایش خواهد بود و به این ترتیب خواهیم داشت: $G/G_0 < 1$. در این مورد معادله(٤-٤٩) به شکل $\log(G/G_0) = -B'C$ نوشته می‌شود. بنابراین معادله برای حسگر در حضور گاز اکسید کننده به شکل زیر خواهد بود:

$$\log[\log(G_0/G)] = \log B' - b'\log C \qquad (٤-٥١)$$

٤-٤- مدل سازی رابطه هدایت حسگر بر حسب تراکم بخار الکل

در طول جذب گاز روی جامدات، رفتارهای متفاوتی اعم از جذب تک لایه و جذب چند لایه، دیده می‌شود. در جذب تک لایه مقدار جذب گاز با افزایش فشار (تراکم) افزایش می یابد و سپس در حدود یک پوشش تک لایه اشباع می گردد. در مقابل، مقدار جذب درجذب چندلایه با افزایش فشار زیاد شده، سپس یکنواخت می گردد و دوباره در فشار بالاتر افزایش می یابد. در کار حاضر، ما با ارائه یک مدل ریاضی نحوه جذب سه گونه ی متفاوت گازی بر سطح جامد را از طریق مدل جذبی فروندلیش بیان می کنیم.

در رابطه فروندلیش داشتیم:

$$\theta_i = \frac{b_i c_i}{1+\sum_{j=1}^{k} b_j c_j} \rightarrow \qquad \theta_{Ti} = A_i C_i (\sum_{j=1}^{k} a_{ij} c_j)^{n_{i-1}}$$ (۵۱-٤)

و اگر این رابطه را برای سه گونه گاز درنظر بگیریم، خواهیم داشت:

(۵۲-٤)

$$\theta_1 = A_1 C_1 (c_1 + a_{12} c_2 + a_{13} c_3)^{n_1 - 1}$$

$$\theta_2 = A_2 C_2 (a_{21} c_1 + c_2 + a_{23} c_3)^{n_2 - 1}$$ (۵۳-٤)

$$\theta_3 = A_3 C_3 (a_{31} c_1 + a_{32} c_2 + c_3)^{n_3 - 1}$$ (۵٤-٤)

در آن داریم :

$$a_{ij} = \frac{b_{0J}}{b_{0i}}$$ (۵۵-٤)

$$A_i = \frac{\alpha_1 RTb_{0i}^{n_i}}{n_i}$$ (۵٦-٤)

از طرفی

$$G = G_0 \exp\left[\frac{-q^2 N_s^2 \theta^2}{2\varepsilon\varepsilon_0 KTN_D}\right]$$ (۵۷-٤)

(۵۸-٤)

$$G = G_0 \exp\left[\frac{-q^2 N_s^2 (A_1 C_1 (c_1 + a_{12} c_2 + a_{13} c_3)^{n_1 - 1}}{2\varepsilon\varepsilon_0 KTN_D}\right]$$

$$G = G_0 \exp\left[\frac{-q^2 N_s^2}{2\varepsilon\varepsilon_0 KTN_D}(A_2 C_2 (a_{21} c_1 + c_2 + a_{23} c_3)^{n_2 - 1}\right]$$ (۵۹-٤)

$$G = G_0 \exp\left[\frac{-q^2 N_s^2}{2\varepsilon\varepsilon_0 KTN_D}(A_3 C_3 (a_{31} c_1 + a_{32} c_2 + c_3)^{n_3 - 1}\right]$$ (٦۰-٤)

با بازنویسی روابط (٤-٨) تا (٤-١٠) داریم:

$$[C] = 3.9 \times 10^{14} \alpha \frac{n}{7n+9} \xi \qquad (\text{اتم}/cm^2) \qquad (۶۱\text{-}۴)$$

$$[H] = 3.9 \times 10^{14} \alpha \frac{2n+2}{7n+9} \xi \qquad (\text{اتم}/cm^2) \qquad (۶۲\text{-}۴)$$

$$[O] = 3.9 \times 10^{14} \alpha \frac{1}{7n+9} \xi \qquad (\text{اتم}/cm^2) \qquad (۶۳\text{-}۴)$$

با قرار دادن تراکم‌C، H و O بر اساس روابط (٤-٦١) تا (٤-٦٣) در رابطه‌ی (٤-٥٧) تا (٤-٥٩) و رابطه‌ی هدایت بر حسب تراکم بخار الکل، ξ، به دست می‌آید:

$$G = G_0 \exp\left[\frac{-q^2 N_s^2}{2\varepsilon\varepsilon_0 KTN_D}\left((\frac{A_1 n}{7n+9}\alpha\xi)^2 \left(\frac{n}{7n+9}\alpha\xi + \frac{2n+2}{7n+9}\alpha\xi a_{12} + \frac{1}{7n+9}\alpha\xi a_{13}\right)^{2n_1-2}\right)\right] \qquad (٤\text{-}٦٤)$$

$$G = G_0 \exp\left[\frac{-q^2 N_s^2}{2\varepsilon\varepsilon_0 KTN_D}\left((\frac{2n+2}{7n+9}A_2\alpha\xi)^2 \left(\frac{n}{7n+9}\alpha\xi a_{21} + (\frac{2n+2}{7n+9})\alpha\alpha + \frac{1}{7n+9}\alpha\xi a_{23}\right)^{2n_2-2}\right)\right] \qquad (٤\text{-}٦٥)$$

$$G = G_0 \exp\left[\frac{-q^2 N_s^2}{2\varepsilon\varepsilon_0 KTN_D}\left((\frac{1}{7n+9}A_3\alpha\xi)^2 \left(\frac{n}{7n+9}\alpha\xi a_{31} + (\frac{2n+2}{7n+9})\alpha\alpha\xi_{32} + \frac{1}{7n+9}\alpha\xi\right)^{2n_3-2}\right)\right] \qquad (٤\text{-}٦٦)$$

با جمع سه رابطه بالا معادله اصلی هدایت بدست می آید.در محاسبات صورت گرفته $a_{ii}=a_{jj=1}$ و $a_{ij}=1/a_{ji}$ است.

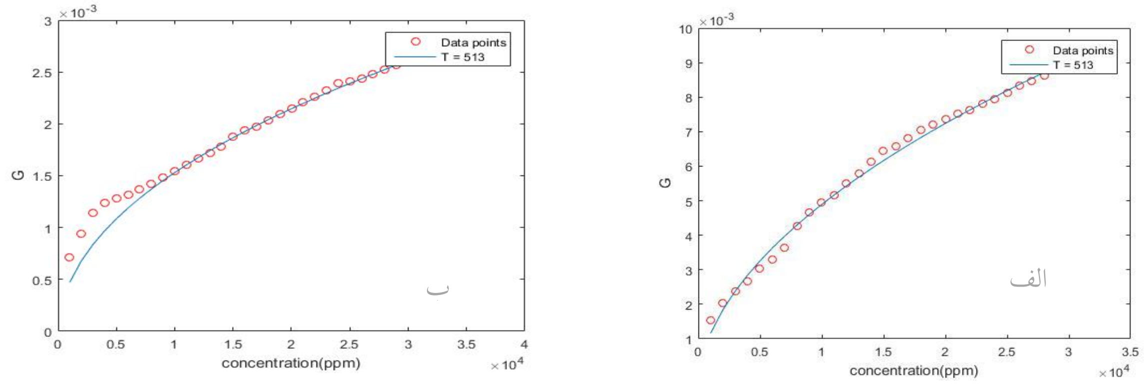
$$\begin{aligned} G = {} & G_0 \exp\left[\frac{-q^2 N_s^2}{2\varepsilon\varepsilon_0 KTN_D}\left((\frac{A_1 n}{7n+9}\alpha\xi)^2 \left(\frac{n}{7n+9}\alpha\xi + \frac{2n+2}{7n+9}\alpha\xi a_{12} + \frac{1}{7n+9}\alpha\xi a_{13}\right)^{2n_1-2}\right)\right] + \\ & G_0 \exp\left[\frac{-q^2 N_s^2}{2\varepsilon\varepsilon_0 KTN_D}\left((\frac{2n+2}{7n+9}A_2\alpha\xi)^2 \left(\frac{n}{7n+9}\alpha\xi a_{21} + (\frac{2n+2}{7n+9})\alpha\alpha + \frac{1}{7n+9}\alpha\xi a_{23}\right)^{2n_2-2}\right)\right] + \\ & G_0 \exp\left[\frac{-q^2 N_s^2}{2\varepsilon\varepsilon_0 KTN_D}\left((\frac{1}{7n+9}A_3\alpha\xi)^2 \left(\frac{n}{7n+9}\alpha\xi a_{31} + (\frac{2n+2}{7n+9})\alpha\alpha\xi_{32} + \frac{1}{7n+9}\alpha\xi\right)^{2n_3-2}\right)\right] \end{aligned} \qquad (٤\text{-}٦٧)$$

٤-٥ - تطبیق مدل با داده‌های آزمایشگاهی

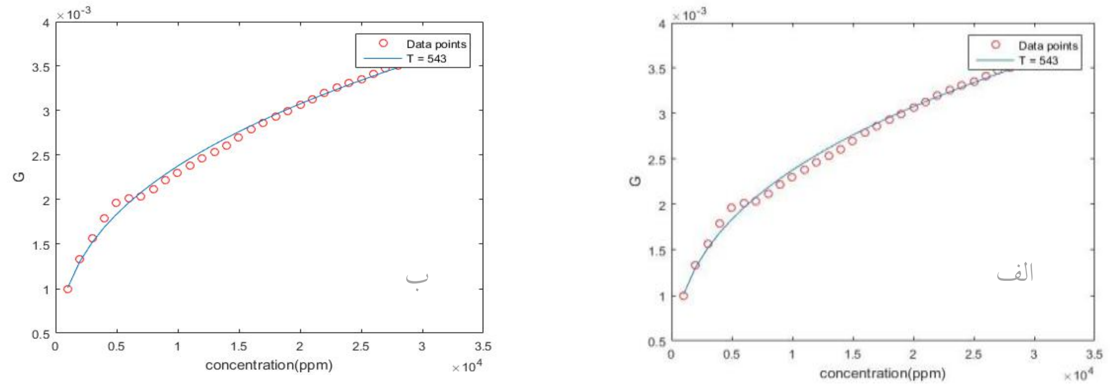
در طی آزمایش‌های انجام شده، که شرح آن در فصل قبل آورده شد، نحوه تغییرات هدایت حسگر گاز مقاومتی بر پایه اکسید قلع نسبت به تغییر تراکم‌های مختلف گازهای متانول، اتانول، ١-پروپانول و ١-بوتانول مورد ارزیابی قرار گرفت. رابطه هدایت بر حسب تراکم گاز حاصل از مدل، رابطه (٥-٦٨)، با نتایج حاصل از آزمایش تطبیق داده شد و بر اساس برازش انجام شده، ثابت‌های واکنش جذب اکسیژن و هیدروژن بر روی سطح حسگر اکسید قلع به دست آمد. با استفاده از برنامه **fun-def** و مدل ارائه شده بر

اساس مقادیر حداقل و حداکثر مشخص شده ضرایب، مقادیر اصلی ضرایب محاسبه و نمودارهای حاصل از مدل برای دو گاز اتانول و متانول به دست آمد.

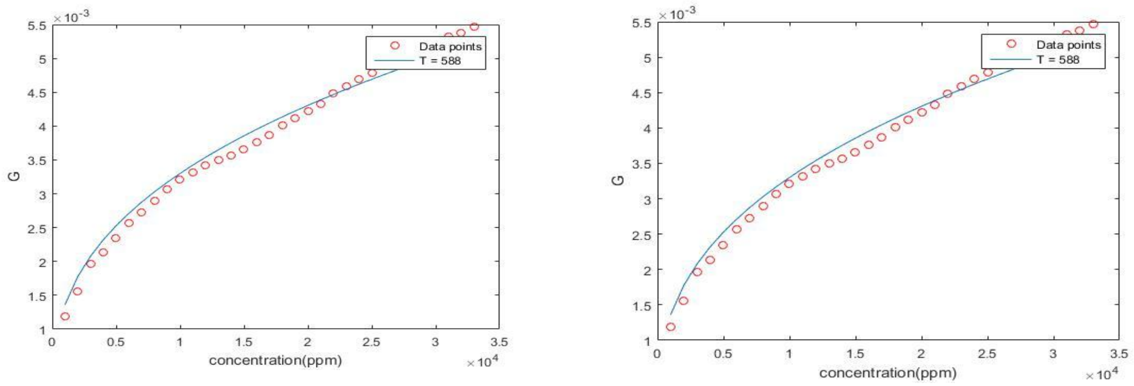
شکل های زیر برازش مدل را با داده‌های آزمایش ثبت تغییرات هدایت حسگر در حضور بخار الکل متـانول و اتانول در دماهای ۲۴۰،۲۷۰،۳۰۰،۳۳۰ درجه سانتی‌گراد، نشان می‌دهد.



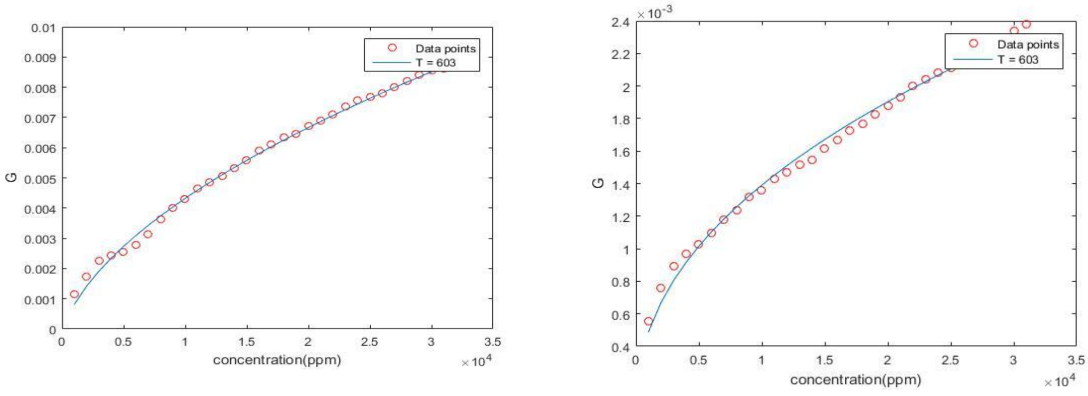
شکل ٤-٦. منحنی هدایت بر حسب تراکم بخار الکل متانول (الف) و اتانول (ب) در دمای ۲٤۰درجه سانتی‌گراد. منحنی پیوسته بهترین انطباق مدل با نتایج آزمایش حاصل از است .



شکل ٤-٧. منحنی هدایت بر حسب تراکم بخار الکل متانول(الف)، اتانول(ب)، در دمای ۲۷۰درجه سانتی‌گراد، منحنی پیوسته بهترین انطباق مدل با نتایج آزمایش حاصل از است



شکل ٤-٨. منحنی هدایت بر حسب تراکم بخار الکل متانول (الف) و اتانول (ب)در دمای ۳۰۰درجه سانتی‌گراد. منحنی پیوسته بهترین انطباق مدل با نتایج آزمایش حاصل از است.



شکل ٤-٩. منحنی هدایت بر حسب تراکم بخار الکل متانول (الف) و اتانول (ب) در دمای ۳۳۰درجه سانتی‌گراد. منحنی پیوسته بهترین انطباق مدل با نتایج آزمایش حاصل از است.

جدول(٤-٢). ثابت های واکنش جذبی

گاز هدف	**دما (درجه سانتی-گراد)**	A_1	A_2	A_3	n_1	n_2	n_3	a_{12}	a_{13}	a_{23}

متانول	۲۴۰	۰,۰۰۵۷	۰,۰۰۴۱	۰,۰۰۴۳	۰,۵۶۵۱	۰,۱۵۹۱	۰,۲۳۰۵	۰,۸۲۵۴	۰,۰۷۴۵	۱,۰۰۷
	۲۷۰	۰,۰۰۴۴	۰,۰۰۵۲	۰,۰۰۴۳	۰,۱۳۲۴	۰,۶۳۳۴	۰,۲۴۲۹	۱,۲۴۲۴	۱,۰۱۸۵	۱,۳۳۴۷
	۳۰۰	۰,۰۰۵۷	۰,۰۰۴۹	۰,۰۰۴۶	۰,۳۰۲۲	۰,۱۳۶۳	۰,۲۱۴	۰,۷۹۱	۱,۱۵	۰,۹۹۴
	۳۳۰	۰,۰۰۴۳	۰,۰۰۵	۰,۰۰۵۳	۰,۱۹۰۲	۰,۷۴۶۸	۰,۲۱۷۸	۱,۰۹۵۷	۱,۴۷۲۲	۱,۰۷۱
اتانول	۲۴۰	۰,۰۰۵۲	۰,۰۰۴۳	۰,۰۰۴۴	۰,۷۹۴۹	۰,۱۷۰۴	۰,۲۰۲۲	۱,۰۹	۰,۹۸	۱,۱۵۲
	۲۷۰	۰,۰۰۵۳	۰,۰۰۴۷	۰,۰۰۵۳	۰,۱۳۹۵	۰,۳۳۶۴	۰,۱۸۴۷	۱,۴۱	۱,۳۲	۱,۴۴
	۳۰۰	۰,۰۰۴۷	۰,۰۰۴۵	۰,۰۰۴۹	۰,۱۳۱۹	۰,۷۳۵۷	۰,۱۹۱۷	۱,۴۱۷	۱,۱۱	۱,۰۱۲
	۳۳۰	۰,۰۰۵۲	۰,۰۰۵۰	۰,۰۰۵	۰,۴۹۸۶	۰,۲۰۵۳	۰,۲۲۹۷	۱,۱۲	۱,۲۶	۱,۳۷
نتایج حاصل از کار سریواستاوا					A_1	A_2	n_1	n_2	a_{12}	a_{21}
					۰,۰۰۵۸	۰,۰۰۴۷	۰,۱۴۵	۰,۱۱۶	۱,۰۹	۰,۹۱

فصل پنجم

نتیجه گیری و پیشنهادات

۵-۱ – نتیجه گیری

در کار حاضر، ابتدا نحوه‌ی اشباع حسگر مقاومتی گاز تجاری FIS، در حضور بخارهای الکلی متانول، اتانول، با استفاده از مدل جذب لا نگمایر بیان گردید. سپس با ارائه‌ی یک مدل ریاضی بر پایه‌ی مدل فروندلیش، تغییرات هدایت حسگر در مواجهه با گازهای الکلی مذکور توجیه شد.

برای مکانیزم حسگری، حسگرهای گازی صفحه ضخیم از جنس اکسید قلع پیشنهاد شد. این مدل رفتار هدایت حسگر را به عنوان تابعی از غلظت گاز آزمایشی و دمای کاری حسگر ارائه می دهد. در مدل ارائه شده تغییرات در ضریب هدایت حسگر برای طیف وسیعی از غلظت‌های گاز مورد مطالعه، بررسی و همچنین اثر دما را نیز در نتایج به دست آمده لحاظ کردیم. با استفاده از مکانیزم هدایت سد شاتکی از مرزهای دانه، رابطه ای میان درجه پوشش سطح Θ و ضریب هدایت الکتریکی G به دست آمد. برای مرتبط ساختن هدایت الکتریکی با غلظت گاز، جذب هم دمای فروندلیش برای گازها و بخار های الکلی بر سطح اکسید قلع به کار گرفته و استفاده شد. فرآیند همدمای فروندلیش درجه پوشش سطح Θ را با فشار نسبی گاز (یا غلظت) مرتبط می کند. بر اساس مدل جذبی فروندلیش،رابطه مورد نظر را برای سه گونه گازی نوشتیم. با حذف Θ عبارتی به دست می آید که تغییرات G را با غلظت مرتبط می کند. روابط مورد نظر برای هرگونه که در مدل ارائه شده که سه گونه میباشد محاسبه شد . برای بررسی صحت مدل به دست آمده، یک حسگر گازی صفحه ضخیم از جنس اکسید قلع ساخته شد و توسط بخارهای الکلی آزمایش شد. تغییرات در هدایت با تغییرات در غلظت و دما مشاهده شد.داده های مشاهده شده تطبیق بسیار خوبی بین مدل به دست آمده و نتایج تجربی کسب شده از خود نشان می دهند. با استفاده از داده های تجربی و آزمایشگاهی، ثوابت معادله تئوری محاسبه و به دست آمد.

ضمیمه أ- کدهای شبیه سازی درون‌یابی متانول در دماهای ۲۴۰، ۲۷۰، ۳۰۰، ۳۳۰ درجه سانتی گراد

```
clc
clear
format long
zeta=;۱۰۰۰:۱۰۰۰:۳۳۰۰۰
```

```
  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%T = ۵۱۳
Rg ۱۴۲ ۱۴۷ ۱۵۲ ۱۵۵ ۱۶۳ ۱۷۳ ۱۸۲ ۱۹۴ ۲۰۲ ۲۱۴ ۲۳۴ ۲۷۵ ۳۰۳ ۳۳۰ ۳۷۵ ۴۲۰ ۴۹۰ ۶۵۰]=۵۱۳
;[۱۰۶ ۱۰۸ ۱۱۰ ۱۱۲ ۱۱۴ ۱۱۶ ۱۱۸ ۱۲۰ ۱۲۳ ۱۲۶ ۱۲۸ ۱۳۱ ۱۳۳ ۱۳۶ ۱۳۹
G۵۱۳=۱./Rg;۵۱۳
T ۱= ;۵۱۳
zeta ۱= zeta(۱:length(G۵۱۳));
[F۱,xmulti۱] = fun_def(G۵۱۳,T۱,zeta۱);
f ۱= F۱(xmulti۱,zeta۱);
figure
plot(zeta۱,G۵۱۳,'ro',zeta۱,f۱)
legend('Data points','T = ۵۱۳')
xlabel('zeta')
ylabel('G')

  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%T = ۵۴۳
Rg ۱۵۴ ۱۵۸ ۱۶۲ ۱۶۷ ۱۷۲ ۱۷۸ ۱۸۶ ۱۹۴ ۲۰۳ ۲۱۴ ۲۲۷ ۲۴۲ ۲۷۰ ۳۰۲ ۳۳۰ ۳۶۶ ۴۳۰ ۵۳۰]=۵۴۳
;[۲:۱۲۰-:۱۳۰ ۱۳۲ ۱۳۴ ۱۳۶ ۱۳۸ ۱۴۰ ۱۴۲ ۱۴۵ ۱۴۷ ۱۵۰
G۵۴۳=۱./Rg;۵۴۳
T ۲= ;۵۴۳
zeta ۲= zeta(۱:length(G۵۴۳));
[F۲,xmulti۲] = fun_def(G۵۴۳,T۱,zeta۲);
f ۲= F۲(xmulti۲,zeta۲);
figure
plot(zeta۲,G۵۴۳,'ro',zeta۲,f۲)
legend('Data points','T = ۵۴۳')
xlabel('zeta')
ylabel('G')

  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%T = ۵۸۸
Rg ۳۴۸ ۳۵۸ ۳۶۸ ۳۸۰ ۳۹۴ ۴۰۶ ۴۲۱ ۴۳۴ ۴۵۱ ۴۷۰ ۵۱۰ ۵۱۶ ۵۲۶ ۵۳۰ ۵۸۰ ۶۸۰ ۹۲۰ ۱۲۵۰]=۵۸۸
;[۳۰۳ ۳۱۱ ۳۱۷ ۳۲۳ ۳۳۱ ۳۳۵ ۳۳۸
G۵۸۸=۱./Rg;۵۸۸
T ۳= ;۵۸۸
zeta ۳= zeta(۱:length(G۵۸۸));
[F۳,xmulti۳] = fun_def(G۵۸۸,T۳,zeta۳);
f ۳= F۳(xmulti۳,zeta۳);
figure
plot(zeta۳,G۵۸۸,'ro',zeta۳,f۳)
legend('Data points','T = ۵۸۸')
xlabel('zeta')
ylabel('G')
  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%T = ۶۰۳
Rg ۵۸۰ ۶۰۰ ۶۲۰ ۶۴۶ ۶۶۰ ۶۸۰ ۷۰۰ ۷۳۵ ۷۶۰ ۸۱۰ ۸۵۰ ۹۱۰ ۹۷۵ ۱۰۳۰ ۱۱۲۰ ۱۳۲۰ ۱۸۰۰]=۶۰۳
;[۴۲۰ ۴۲۸ ۴۳۶ ۴۴۴ ۴۵۳ ۴۶۳ ۴۷۳ ۴۸۰ ۴۹۰ ۵۰۰ ۵۱۸ ۵۳۲ ۵۴۸ ۵۶۶
G۶۰۳=۱./Rg;۶۰۳
T ۴= ;۶۰۳
zeta ۴= zeta(۱:length(G۶۰۳));
[F۴,xmulti۴] = fun_def(G۶۰۳,T۴,zeta۴);
f ۴= F۴(xmulti۴,zeta۴);
figure
```

```
plot(zeta۴,G۶۰۳,'ro',zeta۴,f۴)
legend('Data points','T = ۶۰۳')
xlabel('zeta')
ylabel('G')
 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%result
clc
display('the coefficient of function for metanol in T =  ۵۱۳is :')
display(xmulti۱)

display('the coefficient of function for metanol in T =  ۵۴۳is :')
display(xmulti۲)

display('the coefficient of function for metanol in T =  ۵۸۸is :')
display(xmulti۳)

display('the coefficient of function for metanol in T =  ۶۰۳is :')
display(xmulti۴)
```

ضمیمه ب- کدهای شبیه سازی درون‌یابی اتانول در دماهای ۲٤۰، ۲۷۰، ۳۰۰، ۳۳۰ درجه سانتی گراد

```
clc
clear
format long
zeta=;۱۰۰۰:۱۰۰۰:۳۶۰۰۰
   %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%T = ۵۱۳
Rg ۴۹۱ ۵۰۶ ۵۱۷ ۵۳۲ ۵۶۲ ۵۸۳ ۶۰۱ ۶۲۴ ۶۴۸ ۶۷۴ ۷۰۲ ۷۳۱ ۷۶۲ ۷۷۸ ۸۰۶ ۸۷۴ ۱۰۶۰ ۱۴۰۰]=۵۱۳
;[۳۵۲ ۳۵۶ ۳۶۰ ۳۶۶ ۳۷۲ ۳۷۶ ۳۸۳ ۳۸۹ ۳۹۶ ۴۰۳ ۴۱۰ ۴۱۵ ۴۱۸ ۴۳۰ ۴۴۲ ۴۵۳ ۴۶۵ ۴۷۷
G۵۱۳=۱./Rg;۵۱۳
T ۱= ;۵۱۳
zeta ۱= zeta(۱:length(G۵۱۳));
[F۱,xmulti۱] = fun_def(G۵۱۳,T۱,zeta۱);
f ۱= F۱(xmulti۱,zeta۱);
plot(zeta۱,G۵۱۳,'ro',zeta۱,f۱)
legend('Data points','T = ۵۱۳')
xlabel('zeta')
ylabel('G')
   %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%T = ۵۴۳
Rg ۳۴۱ ۳۴۹ ۳۵۸ ۳۷۰ ۳۸۳ ۳۹۴ ۴۰۵ ۴۱۹ ۴۳۴ ۴۵۱ ۴۷۲ ۴۹۰ ۴۹۵ ۵۱۰ ۵۶۰ ۶۴۰ ۷۵۰ ۱۰۱۰]=۵۴۳
;[۲۶۸ ۲۷۱ ۲۷۴ ۲۷۹ ۲۸۲ ۲۸۵ ۲۸۸ ۲۹۳ ۲۹۸ ۳۰۲ ۳۰۷ ۳۱۳ ۳۲۰ ۳۲۶ ۳۳۴
G۵۴۳=۱./Rg;۵۴۳
T ۲= ;۵۴۳
zeta ۲= zeta(۱:length(G۵۴۳));
[F۲,xmulti۲] = fun_def(G۵۴۳,T۱,zeta۲);
f ۲= F۲(xmulti۲,zeta۲);
figure
plot(zeta۲,G۵۴۳,'ro',zeta۲,f۲)
legend('Data points','T = ۵۴۳')
xlabel('zeta')
```

```
ylabel('G')
   %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%T = ۵۸۸
Rg ۲۴۹ ۲۵۹ ۲۶۶ ۲۷۳ ۲۸۱ ۲۸۶ ۲۹۲ ۳۰۲ ۳۱۱ ۳۲۶ ۳۴۵ ۳۶۷ ۳۹۰ ۴۲۶ ۴۶۷ ۵۰۸ ۶۴۰ ۸۴۰]=۵۸۸
;[۱۸۳ ۱۸۶ ۱۸۸ ۱۹۰ ۱۹۵ ۱۹۷ ۲۰۰ ۲۰۳ ۲۰۹ ۲۱۳ ۲۱۸ ۲۲۳ ۲۳۱ ۲۳۷ ۲۴۳
G۵۸۸=۱./Rg;۵۸۸
T ۳= ;۵۸۸
zeta ۳= zeta(۱:length(G۵۸۸));
[F۳,xmulti۳] = fun_def(G۵۸۸,T۳,zeta۳);
f ۳= F۳(xmulti۳,zeta۳);
figure
plot(zeta۳,G۵۸۸,'ro',zeta۳,f۳)
legend('Data points','T = ۵۸۸')
xlabel('zeta')
ylabel('G')
   %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%T = ۶۰۳
Rg ۱۵۸ ۱۶۴ ۱۶۹ ۱۷۹ ۱۸۸ ۱۹۸ ۲۰۶ ۲۱۵ ۲۳۲ ۲۴۹ ۲۷۵ ۳۱۸ ۳۶۰ ۳۹۰ ۴۱۰ ۴۴۰ ۵۸۰ ۸۶۰]=۶۰۳
;[۱۱۲ ۱۱۴ ۱۱۶ ۱۱۷ ۱۱۹ ۱۲۲ ۱۲۵ ۱۲۸ ۱۳۰ ۱۳۲ ۱۳۶ ۱۴۱ ۱۴۵ ۱۴۹ ۱۵۵
G۶۰۳=۱./Rg;۶۰۳
T ۴= ;۶۰۳
zeta ۴= zeta(۱:length(G۶۰۳));
[F۴,xmulti۴] = fun_def(G۶۰۳,T۴,zeta۴);
f ۴= F۴(xmulti۴,zeta۴);
figure
plot(zeta۴,G۶۰۳,'ro',zeta۴,f۴)
legend('Data points','T = ۶۰۳')
xlabel('zeta')
ylabel('G')
 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%result
clc
display('the coefficient of function for etanol in T =  ۵۱۳is :')
display(xmulti۱)
display('the coefficient of function for etanol in T =  ۵۴۳is :')
display(xmulti۲)
display('the coefficient of function for etanol in T =  ۵۸۸is :')
display(xmulti۳)
display('the coefficient of function for etanol in T =  ۶۰۳is :')
display(xmulti۴)
```

فهرست منابع

[1] P. Hauptman,"Sensors Principles and Applications," Prentice Hall,New York, 1993

[2] S.S. Schiffman and T.C. Pearce, "Introduction to olfaction: perception, anatomy, physiology, and molecular biology," in T.C. Pearce, S.S. Schiffman, H.T. Nagle and J.W. Gardner (eds.), Handbook of machine olfaction: electronic nose technology," WILEYVCH Verlag,Weinheim,2003, see ch.1.

[3] A. Mandelis and C. Christofides, "Physics, chemistry and technology of solid state gas sensor devices," John Wiley & Sons, New York, Inc. 1993.

[4] G. Gustafsson, I. Lundstrom, B. Liedberg, C. R. Wu and O. Inganas, Synth. Met., Vol. 31, pp.163–179, 1989.

[5] P.N. Bartlett and S.K. Ling-Chung, "Conducting polymer gas sensors Part III: Results for four different polymers and five different vapours ," *Sens. Actuators B*, Vol. 20, no .1, pp. 287–292, 1989.

[6] I. Lundestrom, S. Shivaraman, C. Svensson, and L. Lundkvist, "A hidrogen sensitive MOS fieldeffect transistor," J.Appl Phys.Lett,vol 26, no.2, pp.55–57.1975

[7] J. A. Covington, J. W. Gardner, D. Briand and N. F. De Rooij, "A polymer gate FET sensor array for detecting organic vapours," Sens. Actuators B, vol 77, no 2, pp. 155–162. 2001.

[8] A. Loutfi, "Odur recognition using electronic noses in robatic and inteligent systems", under supervision of Silvia Coradeschi, Orebro University, sweeden, 2006.

[8] SAW miniCAD mk II TMMiniature Chemical Agent Detector, http://www.msanorthamerica.com/catalog / product500650.html.

[9] A. K. M. Shafiqul Islam, Z. Ismail, M. N. Ahmad, B. Saad, A. R. Othman, A. Y. M. Shakaff, A. Daud and Z. Ishak, "Transient parameters of a coated quartz crystalmicrobalance sensor for the detection of volatile organic compounds (VOCs)," Sens. ActuatorsB, vol. 109, Issue 2, pp. 238–243, 2005.

[10] G. Mensitieri, V. Venditto and G. Guerra, "Polymeric sensing films absorbing organic guests into a nanoporous host crystalline phase," Sens. Actuators B., Vol. 92, Issue 3, pp. 255–261, 2003.

[11] http://nano.aalto.fi/en/research/groups/epg/research/gas_sensors/

[12] http://www.fisinc.co.jp

[۱۳]حسینی گلگو، سید محسن؛ " لایه نشانی اکسید روی آمورف و بررسی‌های اولیه در فرآیند Recrystallization "، پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد مهندسی برق- الکترونیک به سرپرستی دکتر فرامرز حسین بابایی، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، ۱۳۸۲.

[14]T.Seiyama, A kato, M Nagatani," Anew detector for gaseous components using semiconductive thin films,"Anal chem,1926,vol 34, no 11,pp 1502-1503.

[15] http://www.fisinc.co.jp

[16] http://www.figaro.co.jp

[17] A. Bejaoui, J. Guerin, K. Aguir, "Modeling of a p-type resistive gas sensor in the presence of a reducing gas," Sensors and Actuators B, vol. 181, pp.340–347, May 2013.

[18] S.Sharifpour-Boushehri, G. Hosseini, Seyed Mohsen Mohammad-Hossein, sheikh. Mohammad-Hossein, "A low cost and reliable fiber optic ethanol sensor based on nano-sized SnO2," Optical Fiber Technology, In Press, Corrected Proof, Available online 27 May 2015.

[19] A.Varpula, N.Sergey,"Transient characterization techniques for resistive metal-oxide gas sensors," Sens. Actuators B: Chemical, Vol .159, Issue.1, pp. 12-26, 2011.

[20] I. Simon, N. Barsan, M. Bauer, U. Weimar," Micromachined metal oxide gas sensors, opportunities to improve sensor performance", Sens. Actuators B: Chem. Vol . 73, Issue .1, pp. 1–26, 2001.

[21] J.W. Gardner, V.K. Varadan, O.O. Awadelkarim," Microsensors MEMS and Smart Devices", John Wiley & Sons Ltd, New York, USA, 2001.

[22] M. Gaidi, B. Chenevier, M. Labeau, "Electrical properties evolution under reducing gaseous mixtures (H2, H2S, CO) of SnO2 thin films doped with Pd/Pt aggregates and used as polluting gas sensors, Sensors and Actuators ," Vol 62, Issue 1, pp. 43–48, 2000.

[23] A. Labidi, A. Bejaoui, H. Ouali, F. Chaffar Akkari, A. Hajjaji, M. Gaidi, M. Kanzari, B Bessaïs, M. Maaref, "Dry air effects on copper oxides sensitive layers formation. for ethanol vapor detection, Applied Surface Science," vol 257, no 23, 2011, pp. 9941–9945.

[24] W. K. Choi , S. K. Song , J. S. Cho , Y. S. Yoon , H. J. Jung , S. K. Kohl and D. Choi , " H_2 gas-sensing characteristics of SnO_x sensors fabricated by a reactive ion-assisted deposition with/without an activator layer" , Sensors and Actuators , vol .40 , Issue 1, pp 21-27, 1997.

[25] SK. Srivastava, Rajeev K. Srivastava, P. Lal, R. Dwivedi, "Sensing mechanism in tin oxide-based thick-film gas sensors",Sensors and Actuators , Vol 21, Issue 3, PP 213-218, 1994.

[25] S.R. Morrison, "Mechanism of semiconducting gas sensor operation", Sensors and Actuators II, 283-288, 1987.

[26] S. M. Sze, "physics of semiconductor device", 2nd ed. Wiley, New York 1981.

[27] S.R.Morrison, "SELECTIVITY IN SEMICONDUCTOR GAS SENSORS", Sensors and Actuators, Vol 11, Issue 4 , 425 – 440, 1987.

[28] S.R. Morrison, "Mechanism of semiconducting gas sensor operation", Sensors and Actuators II, Vol 11, Issue 3, 283-288, 1987.

[29] R.I. Masel, "Princilpes of adsorption and reaction on solid surfaces", John Wiley & Sons, Inc., 1996. see ch.4.

[۳۰] حسینی گلگو، سید محسن؛ " تحلیل مدل یک حسگر گاز تحت مدولسیون دمایی برای شناسایی بو "، رساله دکترادر رشته برق - الکترونیک به سرپرستی دکتر فرامرز حسین بابایی، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، ۱۳۸۸.

[31] D.D. Lee, B.K. "Sohn and D.S. Ma, Low power thick-film gas sensors, Sensors and Actuators ," 441-447, 1987.

[32]S. Kanefusa, M. Nitta and M. Haradome," Some unique aspects on ThOz-doped SnO, exposed to Hz gas," J. Appl. P/y., vol . 50, No .2, 1979.

[33] M. Kaneyasu, A. Ikegami. H. Arima and S. Iwanaga, "Smell identification using thick film gas sensor," IEEE Trans. Com- ponents, Hybrids Monafact. TechnoL, CHMT-10(Z), Vol. 10, Issue. 2, pp. 267-273, 1987.

[34] J.R. Stetter, M.W. Findlay, G.J. Maclay, J. Zhang, S. Vaihinger and W. GGpcl, "Sensor array and catalytic filament for chemical analysis of vapours and mixtures, Sensor and Actuators", Vol 1, Issues 1–6 , pp. 43-47, 1990.

[35] P.T. Moseley, "Materials selection for semiconductor gas sensors,Sensors and Achaators 8.6" , Vol 6, Issues 1–3 , pp. 149-156, 1992.

[36] J. Watson, "The tin oxide gas sensors and its application, Sensors and Actuators," Vol4, No 7 , 1984.

[37] P.K. Clifford, "Homogenous semiconducting gas sensors: A com-prehensive model, Pmt". 1st Int. Co@ Chemical Sensors, Fukuoka, Japan, pp. 135-146, 1983.

[38] S.R. Morrison, "Semiconductor gas sensors, Sensors andActuators," pp. 329-341, 1982.

[39] S.R. Morrison, "Mechanism of semiconducting gas sensor operation, Sensors and Actuators", 1987.

[40] J.W. Gardner, "A non-linear diffusion-reaction model of electrical conduction in semiconductor gas sensors, Sensors andActaators," pp. 166-170, 1990.

[41] J.W. Gardner," Electrical conduction in solid state gas sensors,Sensors and Actuators, " , Volume 18, Issues 3–4,pp. 373-387, 1989.

[42] H. Geistlinger, "Electron theory of thin film gas sensors, Sensors and Actuators", pp. 47-60, 1993.

[43] H. Geisdinger, "Device modeling of semiconductor gas sensors, Sensors and Actuators", pp. 685-686, 1993.

[44] M.C. Carotta, C. Dallara, G. Martinelli, L. Passari and A. Camanzi, CH," thick-film gas sensors: characterization method and theoretical explanation, Sensors and Actuators", Vol.3, Issue. 1991.

[45] S.M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", Wiley-Interscience,New York, 1981, Ch. 5.

[46] J.F. McAleer, P.T. Moseley, J.O.W. Norris and D.E. Williams, "Tin dioxide gas sensor ", Part-l, J. Chem. Sot. Faraday Trans. 1, Vol. 4, No 7, pp. 1323-1346, 1987.

Abstracts

Resistive gas sensors, register heat density using resistance changes (electrical conduction). Many efforts have been done to model gas absorbtion on surface. The most important one is monolayers Longmmir absorbtion, bet and Frondlish absorbtion model. Surface absorbtion Longmmir model considered homogeneous level with similar dependency energy for surface absorbtion sites. It also doesn't consider interactions between absorbent atoms, while the energy of surface is considered heterogeneous in Freandlich absorbtion model.

Freandlich absorbtion model for multiplier gas, is considered in Freandlich model, effect of each component is checked, finally due to density of gas in several tempreture and effect of tempreture on conductance or change of resistance, multiplier Freandlich model is presented.

Islamic Azad University
Rasht Branch

Subject

Modeling of Resistive Gas Sensor Response Based on a Simultaneous Absorption Model

Thesis Advisor

Dr. Seyed Mohsen Hoseini

By
Marziye PourHoseini

summer 2016