

مقاله نامه بیست و دومین کنفرانس بهاره فیزیک (۳۱-۳۰ اردیبهشت ۱۳۹۴)

مدل سازی اشباع حسگر گاز اکسید قلع در حضور بخارهای الکی بر اساس مدل جذب لانگمایر

میترا قاسمخواه توتکله، سید محسن حسینی گلگو

کیلومتر ۵ جاده رشت-قزوین، دانشگاه گیلان، دانشکده فنی، گروه برق

چکیده: در کار حاضر، پاسخ یک حسگر مقاومتی گاز تجاری بر مبنای اکسید قلع در حضور تراکم وسیعی از بخار چهار گاز هدف متانول، اتانول، ۱-پروپانول و ۱-بوتانول در ولتاژ گرمکن نامی ۵ ولت، متناظر با دمای °C ۳۳۰ در سطح حساس حسگر، ثبت شد. نتایج ثبت پاسخ حسگر حاکی از آن است که حسگر مورد آزمایش در تراکم ثابتی از چهار گاز هدف مورد مطالعه و مستقل از وزن مولکولی بخار هدف اشباع می‌شود. مدلی، براساس تجزیه‌ی گازهای هدف به اجزاء تشکیل دهنده در سطح داغ حسگر ارائه می‌شود. سپس فرض می‌شود که اجزاء تجزیه‌ای بر اساس مدل جذب تک‌لایه‌ی لانگمایر در سطح حسگر، جذب یونی می‌شوند. این مدل قادر است اشباع حسگر اکسید قلع در حضور مقدار ثابتی از تراکم الکل‌های مورد آزمایش، توجیه نماید.

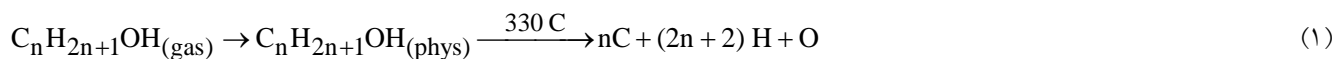
۱- مقدمه:

بر اساس کارهای صورت گرفته به سال ۱۹۵۲ بر روی ژرمانیوم و کارهای صورت گرفته به دنبال آن [۱]، مشخص شد که هدایت الکتریکی در نیمه‌هادی‌ها به ترکیب محیطی که آن را احاطه کرده است، حساس است. یکی از نویسندگان این مقاله، پیشتر نشان داد که فرض تجزیه الکل‌های آلکان و جذب اجزاء با ضرایب جذب احتمالی می‌تواند اشباع حسگر اکسید قلع را در حضور گازهای مورد آزمایش توجیه نماید [۲]. بدلیل عدم شناخت ضرایب احتمال جذب، مدل مذکور دارای کارایی لازم جهت توجیه ضرایب مدل نبود. در کار حاضر، ضمن آنکه تجزیه‌ی الکل‌های مورد مطالعه به اجزاء، معتبر تلقی می‌شود، جذب اجزاء تجزیه‌ای با مدل جذب لانگمایر، مورد تجزیه و تحلیل قرار می‌گیرد. بر این اساس، رابطه‌ای برای اشباع حسگرهای اکسید قلع بر حسب ثابت‌های واکنش جذب اجزاء با سطح حساس حسگر استخراج می‌شود. این رابطه از نظر درک تعامل گاز-جامد دارای اهمیت است.

۲- کار آزمایشگاهی، نتیجه و ارائه مدل:

در کار حاضر، از یک آشکارساز گاز عمومی از خانواده‌ی FIS (SP3-AQ2) به‌عنوان حسگر مقاومتی گاز استفاده شد. تغییر مقاومت حالت پایدار حسگر، R_g ، در تراکم‌های مختلف گاز هدف، C_g ، در خصوص چهار گاز قابل اشتعال متانول، اتانول، ۱-پروپانول و ۱-بوتانول، به ترتیب در شکل‌های ۱-الف) تا (د) با نقاط توپر و در دمای کار نامی سطح حساس حسگر، یعنی °C ۳۳۰، ارائه شده است. نگاهی به منحنی‌ها نشان می‌دهد که حسگر مورد آزمایش در حضور هر چهار گاز هدف در تراکم ثابتی به اشباع می‌رود.

اندرکنش مولکول‌های الکل با سطح حساس حسگر را بدین ترتیب در نظر می‌گیریم که ابتدا مولکول‌های گاز به دلیل نیروهای واندروالس به سطح حسگر جذب فیزیکی می‌گردند. سپس این مولکول‌ها در دمای سطح (°C ۳۳۰) به اجزاء ساده‌تر تجزیه می‌شوند:

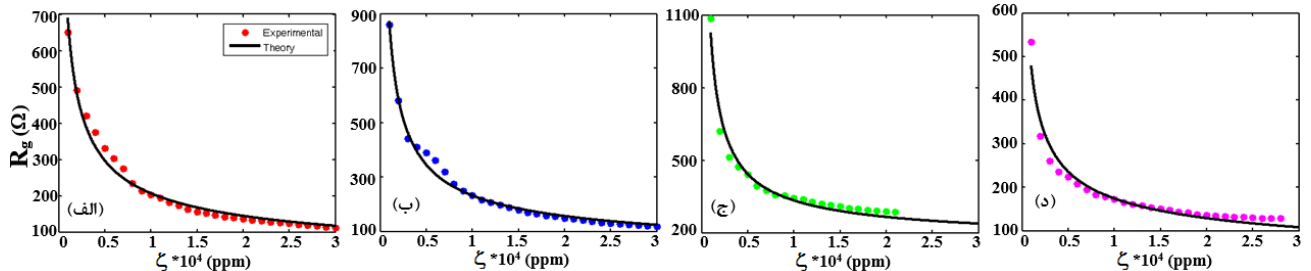


در روابط فوق زیرنویس phys به معنای جذب فیزیکی در سطح حسگر است. چنانچه C_g تراکم بخار الکل بر حسب ppm وزنی

مقاله نامه بیست و دومین کنفرانس بهاره فیزیک (۳۱-۳۰ اردیبهشت ۱۳۹۴)

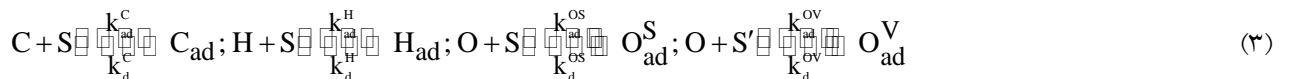
باشد، به راحتی می توان نشان داد که تراکم H, C, O در فاصله ی d از سطح حسگر از رابطه ی (۲) محاسبه می گردد:

$$[C] = 3.9 \times 10^{14} d \frac{n}{7n+9} \zeta; [H] = 3.9 \times 10^{14} d \frac{2n+2}{7n+9} \zeta; [O] = 3.9 \times 10^{14} d \frac{1}{7n+9} \zeta \quad (\text{اتم/cm}^2) \quad (2)$$



شکل ۱. تغییرات مقاومت حالت پایدار حسگر FIS بر حسب تغییر تراکم گاز هدف برای متانول (الف)، اتانول (ب)، ۱-پروپانول (ج) و ۱-بوتانول (د). دمای سطح حساس حسگر ۳۳۰ °C است.

قسمتی از اجزاء حاصل از تجزیه، جذب سطح لایه ی حساس گردیده روی حسگر اثر الکتریکی می گذارند. روابط جذب برای اجزاء مختلف حاصل از تجزیه ی مولکول گاز هدف به صورت زیر بیان می شود:



منظور از C_{ad} , H_{ad} و O_{ad}^S به ترتیب کربن، هیدروژن و اکسیژن جذب شده به اکسیژن موجود در سطح، موقعیت S، و O_{ad}^V اکسیژن جذب شده بر جاهای خالی اکسیژن در سطح حسگر، موقعیت S'، است. در واکنش های فوق، k_{ad}^X و k_d^X به ترتیب ثابت های واکنش مربوط به جذب و واجذب گونه ی جذبی X به/از موقعیت سطحی است. طبق روابط لانگمایر، برای هر یک از واکنش های (۳) روابط زیر برقرار است:

$$\frac{[C_{ad}]}{[C][S]} = K_{equ}^C; \frac{[H_{ad}]}{[H][S]} = K_{equ}^H; \frac{[O_{ad}^S]}{[O][S]} = K_{equ}^{OS}; \frac{[O_{ad}^V]}{[O][S']} = K_{equ}^{OV} \quad (4)$$

در روابط فوق K_{equ}^X به صورت نسبت k_{ad}^X به k_d^X تعریف می شود. در جذب اکسیژن به موقعیت های S'، با جذب لانگمایر از نوع غیررقابتی مواجه هستیم و برطبق روابط جذب لانگمایر، ضریب پوشش بدین صورت حاصل می شوند:

$$\theta_{OV} = \frac{[O_{ad}^V]}{[S'_0]} = \frac{K_{equ}^{OV}[O]}{1 + K_{equ}^{OV}[O]} \Rightarrow [O_{ad}^V] = \frac{K_{equ}^{OV}[O]}{1 + K_{equ}^{OV}[O]} \frac{1-\chi}{\chi} [S_0]; \chi = \frac{[S_0]}{[S_0] + [S'_0]} \quad (5)$$

که در آن $[S'_0]$ تراکم موقعیت های سطحی اولیه مربوط به موقعیت های سطحی S' بر حسب cm^2 تعداد است. همچنین، کسری از اتم های سطح حسگر را که توسط موقعیت های سطحی S پوشانده شده اند را χ فرض کرده ایم. معادله ی توازن موقعیت در سطح را می توان به صورت زیر نوشت:

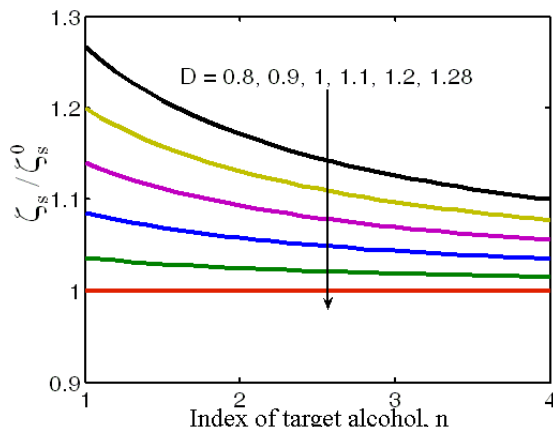
$$[S] = [S_0] + [O_{ad}^V] - [C_{ad}] - [H_{ad}] - [O_{ad}^S] \quad (6)$$

از ترکیب روابط (۴)، (۵) با (۶) و اندکی ساده سازی داریم:

مقاله نامه بیست و دومین کنفرانس بهاره فیزیک (۳۱-۳۰ اردیبهشت ۱۳۹۴)

$$\theta_X = \frac{[X_{ad}]}{[S_0] + [O_{ad}^V]} = \frac{K_{equ}^X [X]}{1 + K_{equ}^C [C] + K_{equ}^H [H] + K_{equ}^{OS} [O]} \quad (7)$$

که در آن X می تواند یکی از اجزاء C, H یا OS^S باشد و ضریب پوشش جذب را برای عنصر X با θ_X نشان می دهیم. بر این اساس



شکل ۲. تغییر تراکم اشباع بر حسب تغییر اندیس الکل، محاسبه شده به ازای مقادیر مختلف پارامتر D.

ضریب پوشش کل سطح برابر مجموع ضرایب پوشش تک تک اجزاء است:

$$\theta = \theta_C + \theta_H + \theta_{OS} = \frac{K_{equ}^C [C] + K_{equ}^H [H] + K_{equ}^{OS} [O]}{1 + K_{equ}^C [C] + K_{equ}^H [H] + K_{equ}^{OS} [O]} \quad (8)$$

در مرز اشباع $\theta = 1$ است که این رابطه معادل است با $K_{equ}^C [C] + K_{equ}^H [H] + K_{equ}^{OS} [O] \ll 1$. چنانچه کران پایین محدوده‌ای که این شرط را برآورده می‌سازد، N_0 (برای مثال $N_0 = 10$) فرض کنیم، با جایگذاری تراکم اجزاء تجزیه شده از روابط (۲) و اندکی ساده‌سازی تراکم اشباع، ζ_s ، به شکل رابطه‌ی (۹) حاصل می‌شود:

$$\zeta_s = \zeta_s^0 \cdot \left(\frac{n + 1.28}{n + D} \right); \zeta_s^0 = \frac{7N_0'}{2K_{equ}^H + K_{equ}^C}; D = \frac{2K_{equ}^H + K_{equ}^{OS}}{2K_{equ}^H + K_{equ}^C} \quad (9)$$

که در آن $N_0' = N_0 / (3.9 \times 10^{14} d)$ است. بر اساس معادله‌ی (۹) تغییرات ζ_s بر حسب تغییر اندیس الکل، برای مقادیر مختلف پارامتر D شکل ۲ را حاصل می‌نماید. ارجحیت ورود پارامترهای جذب و دفع اجزاء ناشی از پیرولیز گاز هدف در این است که می‌توان تغییر عملکرد حسگر گاز را توسط عوامل دیگر (مانند دمای نقطه‌ی کار) به‌طور کمی مطالعه نمود. در کار دیگری همین موضوع به عنوان نمونه، مورد بحث قرار می‌گیرد.

۳- نتیجه‌گیری:

مقاومت یک حسگر مقاومتی گاز، به بخار چهار الکل متانول، اتانول، پروپانول و بوتانول در محدوده وسیعی از تراکم گاز هدف (۳۰، ۰۰۰-۱۰۰ ppm) مطالعه شد. نشان داده شد که ظهور اشباع در حساسیت این حسگرها تقریباً مستقل از وزن مولکولی الکل هدف بوده در تراکم وزنی تقریباً ثابتی صورت می‌گیرد. این نتیجه‌ی تجربی، با ارائه مدلی، براساس تجزیه‌ی مولکول‌های گاز هدف به اجزاء ساده‌تر در سطح داغ حسگر و مدل جذب لانگمایر توجیه گردید و رابطه‌ای برای تراکم اشباع حسگر محاسبه شد.

مقاله نامه بیست و دومین کنفرانس بهاره فیزیک (۳۱-۳۰ اردیبهشت ۱۳۹۴)

مرجع‌ها

[1] T. Seiyama, A. Kato, K. Fujishi and M. Nagatani, "A new detector for gaseous components using semiconductive thin films", Anal. Chem., Vol. 34, pp. 1502-1503, 1962.

[۲] حسینی گلگو، سید محسن؛ حسین بابایی، فرامرز؛ افضل زاده، رضا؛ "آشکارسازی گازهای قابل اشتعال توسط حسگر اکسید قلع ساخته شده به روش تبخیر با باریکه الکترونی"، نشریه علمی پژوهشی شریف، ۱۳۸۶، ۳۸، ۲۱-۲۹.