

عوامل مؤثر بر پاسخ گذرای حسگرهای مقاومتی گاز

محمد عروتی نیا^۱، فرامرز حسین بابایی^{۲*}

۱- دانشجوی دوره دکتری، دانشکده مهندسی برق، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی برق، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

* تهران، صندوق پستی ۱۳۵۵-۱۶۳۱۵

fhbabaei@shaw.ca

چکیده- لایه‌های حساس به گاز به کار رفته در ساخت حسگرهای مقاومتی گاز^۱ به روشهای گوناگونی ساخته می‌شوند. در این مقاله برای اولین بار تأثیر روش ساخت در یکی از مهمترین ویژگیهای کاربردی این حسگرها یعنی پاسخ گذرا، به‌طور عملی بررسی شده است. لایه‌هایی از اکسیدهای قلع و روی به روشهای EPD^۲، PVD^۳، LPCVD^۴ و "پرس کم فشار پودر"^۵ تهیه شد. حسگرهای مقاومتی گاز ساخته شده بر اساس این لایه‌ها مورد آزمایش قرار گرفت. پاسخ گذرای این حسگرها به تغییر پله‌ای در ترکیب اتمسفر، ثبت و مقایسه شد. بر اساس این مقایسه مشخص شد که ضخامت لایه، بافت و مقدار تخلخل در ساختار لایه حساس همراه با جرم ملکولی گاز هدف، مؤثرترین عوامل در تعیین پاسخ گذرا هستند. چگونگی ارتباط این عوامل با تغییر زمانی هدایت الکتریکی در حسگر مورد تحلیل کیفی قرار گرفت و ملاحظه شد که سرعت پاسخ به‌طور مستقیم با ضریب تخلخل لایه حساس مرتبط است، لیکن زمان پاسخ با افزایش ضخامت لایه حساس و افزایش جرم ملکولی گاز هدف افزایش می‌یابد. حسگر حاصل از روش EPD با دارا بودن بیشترین تخلخل در میان حسگرهای ساخته شده، سریعترین و حسگرهای ساخته شده به روش CVD، علی‌رغم داشتن ضخامت کم - به علت پایین بودن ضریب تخلخل - کندترین بودند.

کلید واژگان: حسگر گاز، اکسید قلع، اکسید روی، پاسخ گذرا، EPD، PVD، LPCVD.

۱- مقدمه

حسگرهای مقاومتی گاز از اهمیت بالایی در صنعت برخوردارند. اندازه فیزیکی میلیمتری، امکان تولید انبوه، پاسخ سریع، قابلیت یکپارچه سازی با مدارهای الکترونیکی و ارزانی از جمله مزایای این قطعات نسبت به انواع دیگر حسگرهای گاز است. این مزیت‌ها باعث شده است که بخش قابل ملاحظه‌ای از توان تحقیقاتی پژوهشگران در زمینه حس بویایی مصنوعی به بهبود عملکرد این حسگرها معطوف شود.

هدف این تحقیقات عمدتاً افزایش حساسیت، سریعتر

کردن پاسخ و بهبود انتخابگری^۶ این حسگرها بوده است. قسمتی از این تحقیقات به بررسی تأثیر روشهای ساخت و ریز ساختار لایه حساس حاصل در کارایی حسگرها اختصاص دارد [۱-۳]. برای مثال به منظور افزایش حساسیت و انتخابگری این حسگرها روشهای گوناگونی به کار رفته که استفاده از انواع آلایش [۴، ۵]، غریبال ملکولی^۷ [۶] و آرایش با لایه‌های کاتالیزر [۷-۱۰] از آن جمله است.

1. Resistive Gas Sensor
2. Low Pressure Chemical Vapor Deposition
3. Physical Vapor Deposition
4. Electrophoretic Deposition
5. Low Pressure Powder Pressing
6. Selectivity
7. Molecular Sieve

هدف ما یافتن رابطه‌ای کیفی بین ریز ساختار لایه حساس و سرعت پاسخ است. در طی این کار لایه‌های حساس اکسید روی و قلع را به روشهای PVD، LPCVD، EPD، و "پرس پودر" ساختیم. این لایه‌ها از نظر ریزساختار و ویژگیهای عملکردی، به عنوان لایه حساس حسگر مقاومتی گاز مورد مطالعه و مقایسه قرار گرفت. در تحقیق حاضر برای اولین بار روابطی مشخص و قابل تکرار بین روش ساخت و ریز ساختار لایه حساس از یک طرف و پاسخ گذرای حسگر از طرف دیگر حاصل شده است که ارائه می‌شود.

۲- کار آزمایشگاهی

قطعات حساس به گاز الکتروسرامیکی بر اساس اکسیدهای روی و قلع، به روشهای PVD، LPCVD، EPD و "پرس کم فشار پودر" شکل داده شد. قطعات تولید شده به روشهای EPD و "پرس کم فشار پودر" پس از شکل‌دهی سینتر شد که مراحل ساخت را در متون دیگری گزارش کرده‌ایم [۲۴]. در این بخش چکیده‌ای از عملیات آورده می‌شود.

لایه‌های تهیه شده به روش LPCVD: لایه‌های اکسید قلع (SnO_2) از هیدرولیز بخار کلرید قلع SnCl_4 (Merk #7810) بر روی زیر پایه‌های شیشه و Porcelain در دمای 350°C و در محفظه کم‌فشار نشانده شد [۲۵، ۲۶]. محفظه واکنش از استوانه فلزی به قطر ۳۱ cm، ارتفاع ۴۰ cm و ضخامت ۸ mm ساخته شده است. در هنگام انجام واکنش، فشار محفظه به ۲۰-۳۰ Torr می‌رسد. اندازه‌گیری‌ها نشان می‌دهد که ضخامت لایه‌های حاصل کمتر از ۵۰۰ nm است. لایه‌های اکسید قلع حاصل، مستقیماً برای ساخت حسگر مقاومتی گاز به کار رفت.

لایه‌های تهیه شده به روش PVD: با استفاده از روش تبخیر با شعاع الکترونی، لایه‌های اکسید قلع (SnO_2) بر

اهمیت حسگرهای مقاومتی به دلیل استفاده از آنها در آرایه‌های حسگر، مضاعف شده است [۷، ۸]. این آرایه‌ها متشکل از تعدادی حسگر با ویژگیهای ساختاری و عملکردی متفاوت بوده و جزء اصلی بینی الکترونیکی^۱ می‌باشند [۱۱]. پاسخ اجزای آرایه معمولاً از طریق اتصال به شبکه عصبی [۱۲] تحلیل شده و گاز هدف شناسایی می‌شود [۱۳]. ویژگیهای کاربردی حسگرهای مقاومتی بسادگی با تغییر ساختار لایه حساس قابل تغییر است و لذا، آنها اجزای مناسبی برای آرایه‌های مورد استفاده در طراحی بینی الکترونیکی هستند [۱۴].

بررسی پاسخ گذرای حسگر مقاومتی و شناخت عوامل مؤثر بر آن حائز اهمیت است و این امکان را می‌دهد تا در هنگام طراحی و ساخت، ویژگیهای عملیاتی حسگر برحسب کاربرد مورد نظر بهینه گردد. برای مثال، در سیستمهای اعلام نشت گازهای قابل انفجار [۱۵]، سرعت پاسخ حسگر حائز اهمیت بسیار زیادی است. از طرف دیگر در سیستمهای شناسایی گاز مبتنی بر پاسخ گذرا، لازم است تمهیدات خاصی برای ارتباط هرچه بیشتر پاسخ گذرا با جنس گاز اندیشیده شود. در کاربرد اخیر، پاسخ گذرا باید از عوامل دیگری مانند خصوصیات فیزیکی و شیمیایی لایه حساس و ویژگیهای محیط به‌کارگیری، مستقل باشد.

تاکنون از روشهای مختلفی برای تحلیل پاسخ گذرای حسگرهای مقاومتی گاز استفاده شده‌است [۱۶-۱۸]. این روشها عموماً بر پایه حل معادله نفوذ گاز در بدنه حساس حسگر استوار بوده است [۱۹، ۲۰]. مؤلفان حاضر در کارهای اخیر خود با ثبت و بررسی پاسخ گذرا، روشهایی را برای شناسایی گاز هدف پیشنهاد کرده‌اند [۲۰-۲۳]. در این مقاله هدف آن است که با بررسی کیفی پاسخ گذرای انواع مختلفی از حسگرهای مقاومتی گاز، بدون وارد شدن به پیچیدگی‌های تحلیلی، حسگرهای با ریز ساختار متفاوت را از دیدگاه سرعت پاسخ مقایسه کنیم. در واقع

1. Electronic Nose

تفجوشی، سطح زیر پایه اکسید شده و لایه اکسید حاصل (Al_2O_3) ، لایه حساس را از نظر الکتریکی از زیر پایه جدا می‌کند.

بدنه‌های تهیه شده به روش پرس پودر: ساخت بدنه حساس به گاز به روش پرس پودر به علت سادگی عملیات ساخت و کنترل ضخامت لایه، مورد توجه است [۳۱]. نشان داده شده است که با کنترل فشار پرس می‌توان تخلخل را کنترل کرد [۳۲]. دو نوع بدنه حساس به گاز ZnO و SnO_2 را به این روش شکل دادیم که جزییات در [۳۲] آورده شده است. بدنه‌های حاصل پس از پرس، پایداری فیزیکی مناسبی نداشته و در دمای اتاق عایق هستند. این بدنه‌ها در کوره الکتریکی مجهز به مافل SiC^2 (EX.2.1500 شرکت اکسایتون، ایران) در حضور هوا تفجوش شد. اکسید روی در دمای $1000^\circ C$ براحتی تفجوش می‌شود لیکن بدنه اکسید قلع به دمای بالاتری نیاز دارد. افزودن ۲٪ از SiO_2 به پودر SnO_2 قبل از عمل پرس، دمای تفجوشی را تا دمای حدود $1500^\circ C$ پایین می‌آورد [۳۳].

پس از ساخت لایه‌های حساس، ریز ساختار آنها توسط SEM بررسی شد. لایه‌های تهیه شده به روش‌های CVD و PVD پس از ترمیم حرارتی، در دمای محیط، هدایت الکتریکی کافی دارند و کار SEM بر روی آنها نیازمند نشان دادن لایه طلا نیست. لیکن لایه‌های تهیه شده به روش پرس پودر در دمای محیط عایق است و برای بررسی سطح آنها با SEM با لایه نازکی از طلا پوشش داده شدند.

طرحواره ساختار حسگر مقاومتی گاز در شکل ۱ نشان داده شده است. بیشتر حسگرهای مقاومتی گاز در دمای بالاتر از محیط کار می‌کنند و دمای کار بهینه حدود $300^\circ C$ است [۲۵]. گرمای لازم توسط یک گرمکن الکتریکی تأمین شد که ساختار آن در شکل ۱ تشریح شده

روی زیر پایه‌های شیشه و Porcelain نشانده شد. اکسید قلع به کار رفته در این تحقیق، از نوع سیتتیک تجاری (Westwood Ceramic WC/IP-684 محصول شرکت Supply) است. لایه‌های حاصل، چسبندگی خوبی را به سطح زیر پایه‌ها داشتند. هدایت الکتریکی این نمونه‌ها در دمای اطاق کمتر از $10^{-7} S$ بوده و با امکانات موجود قابل اندازه گیری نبود. با ترمیم حرارتی^۱ این نمونه‌ها در دمای $400^\circ C$ ، هدایت الکتریکی و حساسیت آنها به گاز، بتدریج افزایش می‌یابد. نمونه‌ها پس از فرایند ترمیم، برای ساخت حسگر به کار برده شدند.

لایه‌های تهیه شده به روش EPD: لایه نشانی الکتروفوریتیکی (EPD) یکی از روش‌های شکل‌دهی مواد سرامیکی است که در سالهای اخیر مورد توجه بیشتری قرار گرفته است [۲۷، ۲۹]. در این روش ذرات سرامیکی شناور در یک سوسپانسیون، بار الکتریکی دریافت کرده و با اعمال میدان الکتریکی مستقیم به حرکت در می‌آیند [۳۰]. سازوکار لایه نشانی بدین ترتیب است که ابتدا ذرات تحت تأثیر میدان الکتریکی به سمت یکی از دو قطب حرکت کرده و بر سطح الکتروود (زیرپایه) می‌نشینند. در خاتمه، لایه نشانده شده از سلول خارج و پس از خشک شدن در کوره مناسبی تفجوش می‌شود.

لایه‌های ضخیم ZnO به روش EPD نشانده شد. اکسید روی به کار رفته به صورت پودر نرم و از نوع سیتتیک تجاری با خلوص ۹۹/۸٪ (اکسید روی پارس، ایران) است. شرح روش لایه نشانی در مرجع [۲۸] آورده شده است. برای پایداری مکانیکی و برقراری اتصال الکتریکی مناسب بین ذرات اکسید روی، لازم است این لایه‌ها در دمای حدود $1000^\circ C$ تفجوش شوند. به عنوان زیر پایه در لایه نشانی EPD، آلیاژ آلومینو-فرو-کروم را به کار بردیم (Kanthal, A-1، سوند). ترکیب نامی این آلیاژ ۵٪ آلومینیوم، ۲۵٪ کروم و ۷۰٪ آهن است. در دمای

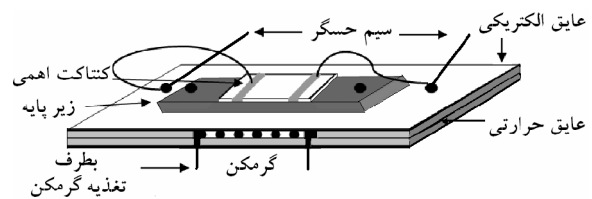
در شکلهای ۳ تا ۵ ارائه شده است. شکل ۳- الف نشانگر تصویر ریزساختار نمونه لایه‌های نشانده شده به روش LPCVD است. سطح لایه، نشان دهنده ریزساختار غیر متخلخلی است که باعث دشواری نفوذ گاز هدف به درون ساختمان لایه حساس و تعامل با محل اتصال دانه‌ها می‌شود. اندازه متوسط دانه‌ها به روش آماری از روی شکل ۳- الف ۵۰ nm برآورد شد. در شکل ۳- ب، ریز ساختار نمونه لایه‌های نشانده شده به روش PVD، پس از ترمیم حرارتی، نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که لایه بر اثر کریستالی شدن، تغییر حجم داده و حفره‌ها و ترک‌هایی بر سطح آن ظاهر شده است. تأثیر این حفره‌ها بر پاسخ حسگر، در ادامه بحث می‌شود.

ریز تصویر لایه اکسید روی حاصل از فرایند EPD بر روی زیر پایه‌ای از آلیاژ آلومینو فرو کروم پس از تفجوشی در ۰ شکل ۴ دیده می‌شود. اتصال ایجاد شده بین دانه‌ها در طول فرایند تفجوشی، در این شکل به وضوح دیده می‌شود. تخلخل لایه حاصل چشمگیر است. متوسط ابعاد دانه‌ها از روی میکرو گراف به دست آمده، در حدود ۲۰۰ nm تخمین زده شد.

ریز تصویر بدنه‌های اکسید روی و اکسید قلع شکل داده شده از طریق پرس کم فشار پودر، پس از تفجوشی در دمای به ترتیب 1000°C و 1500°C در شکلهای ۳- الف و ب ارائه شده است.

بدنه اکسید قلع حاوی ۲٪ اکسید سیلیسیم به عنوان "کمک تفجوشی"^۱ است. ضخامت این بدنه‌ها برابر ۲ mm است و ضریب تخلخل باز آنها به روش غوطه وری [ASTM C20-87] برابر $4 \pm 60\%$ بر آورد شد. همانطور که اشاره شد این تصاویر پس از پوشش سطح با لایه نازک طلا تهیه شده است. از مقایسه دو شکل ۵- الف و ۵- ب نتیجه می‌شود که ابعاد حفره‌های موجود و بافت ساختاری در دو نمونه ZnO و SnO_2 که به روشی مشابه تهیه شده‌اند، مشابه است.

است. با ایجاد اتصالات اهمی بر روی لایه حساس، ساختمان حسگر تکمیل شد. برای ایجاد اتصال الکتریکی به لایه حساس، از چسب هادی بر پایه نقره با تحمل دمایی بالا استفاده شد (Duralco-124). پس از اعمال چسب هادی، نمونه مدتی در دمای $120-150^{\circ}\text{C}$ قرار می‌گیرد تا اتصالات پایدار شوند.



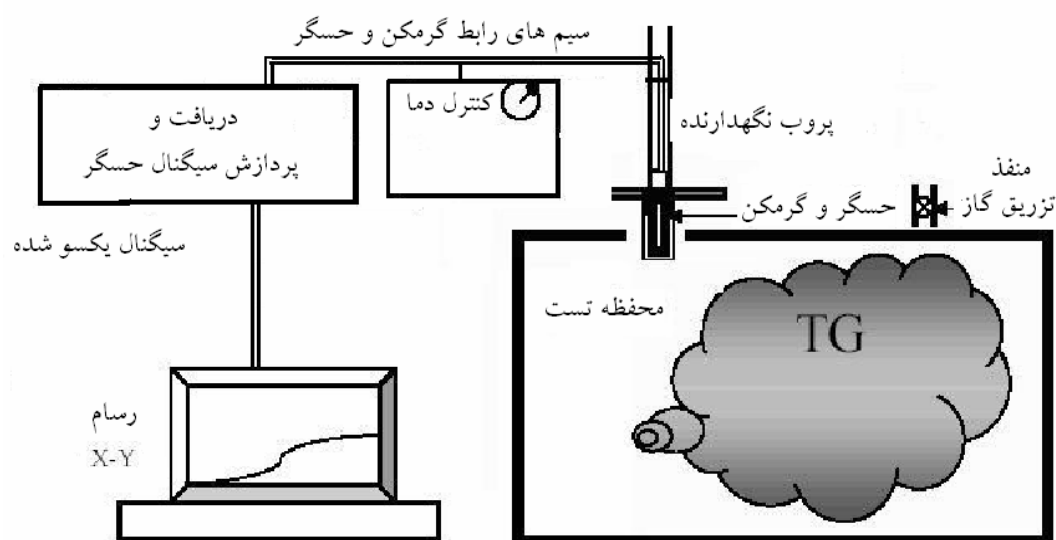
شکل ۱ طرحواره یک حسگر گاز نمونه، ساخته شده از

لایه‌های اکسیدی تهیه شده به روش EPD.

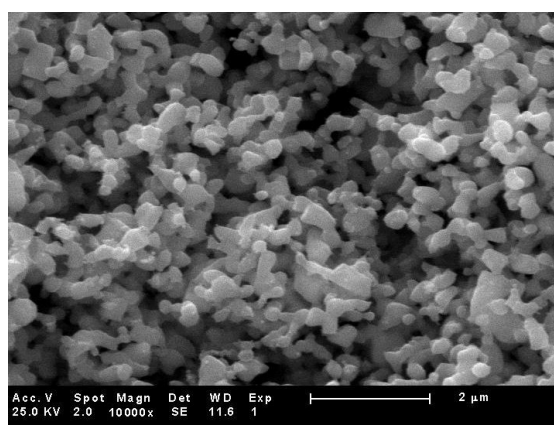
طرحواره سیستم استفاده شده برای آزمایش پاسخ گذرای حسگرهای گاز در شکل ۰۲ ارائه شده است. محفظه آزمایش از استوانه شیشه‌ای بروسیلیکات تشکیل شده است. دریچه‌هایی برای ورود و خروج گاز و حسگر مورد آزمایش، بر روی محفظه تعبیه شده است. حسگر توسط پروب نگهدارنده آن به داخل محفظه وارد می‌شود. نگهدارنده حسگر دارای صفحه‌ای افقی است که بلافاصله پس از ورود حسگر، دهانه ورودی محفظه را بسته و از نشت گاز به بیرون ممانعت می‌کند. همزمان با داخل کردن حسگر به محفظه آزمایش، ثبت کردن پاسخ گذرا توسط رسام x-y آغاز می‌شود. عمل ثبت کردن تا زمانی ادامه می‌یابد که پاسخ به حالت ماندگار برسد. زمان پاسخ حسگر برابر زمان رسیدن پاسخ حسگر به $0/8$ حداکثر آن تعریف شده است که پس از نرمالیزه کردن پاسخ، اندازه گیری می‌شود. جزئیات روش اندازه گیری و عملیات کالیبراسیون در جای دیگری ارائه شده است [۲۴، ۲۰].

۳- نتایج و بحث

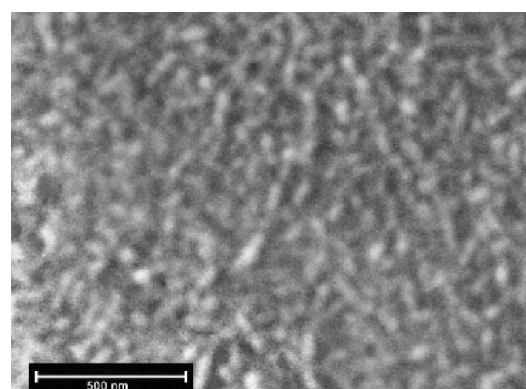
ریز تصویر لایه‌های حساس حاصل از فرایندهای مختلف



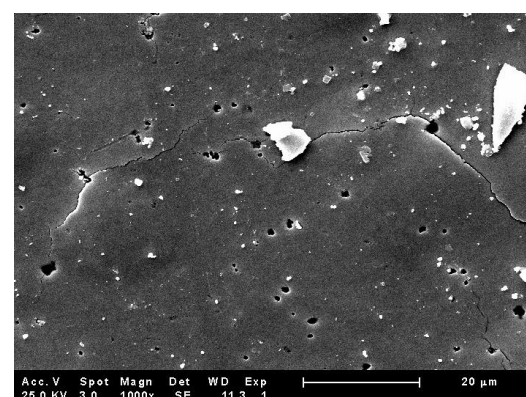
شکل ۲ طرحواره سامانه به کار رفته برای ثبت کردن پاسخ گذرای حسگرهای نمونه.



شکل ۴ ریزتصویر لایه ZnO تشکیل شده به روش EPD پس از تفجوشی.



الف

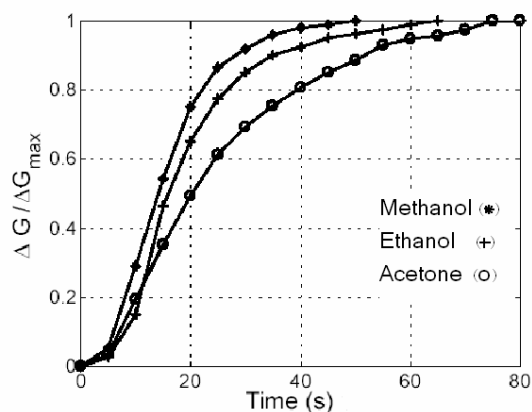


ب

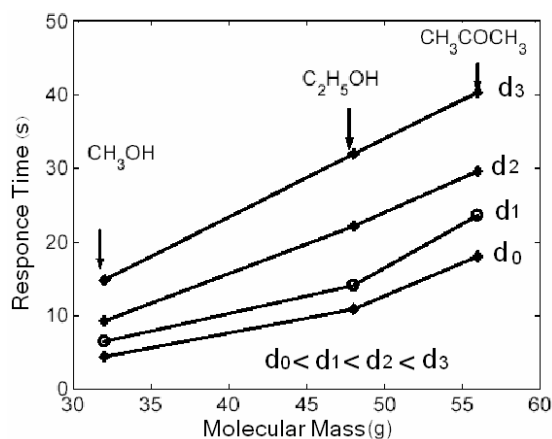
شکل ۳ ریزتصویر لایه SnO_2 نشانده شده: (الف) با روش CVD؛ و (ب) PVD پس از عملیات حرارتی.

پس از ساخت حسگر، پاسخ گذرای حسگرهای گاز نمونه به گازهای مختلف هدف ثبت شد. برای این کار هوای محفظه آزمایش با سطح معینی از گاز هدف مورد نظر آلوده می شود. پس از حصول تعادل، حسگر به داخل محفظه وارد و ثبت پاسخ آغاز می گردد. به علت تفاوت حساسیت حسگرها، لازم است پاسخهای گذرا برای امکان مقایسه، نرمالیزه شوند. عامل نرمالیزاسیون بر اساس پاسخ مانا یعنی حداکثر هدایت الکتریکی حسگر تعیین

مقایسه کردیم. رابطه زمان جواب حسگر با وزن ملکولی گاز هدف برای چهار حسگر مذکور در ۶- ب ترسیم شده است. این شکل مؤید ارتباط مستقیم زمان پاسخ و وزن ملکولی گاز هدف است که برای چهار نمونه ثابت شده است. در این آزمایشها تراکم گاز هدف ثابت و برابر ۴۰۰۰ ppm بود.



الف

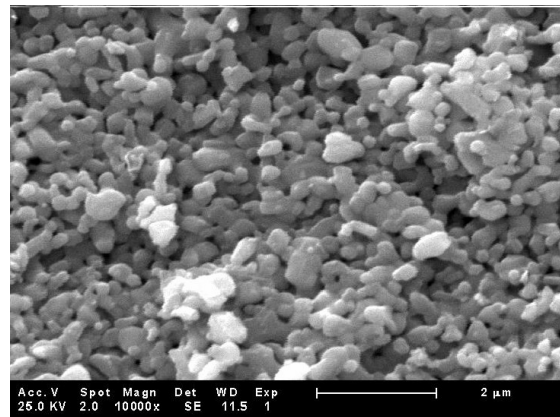


ب

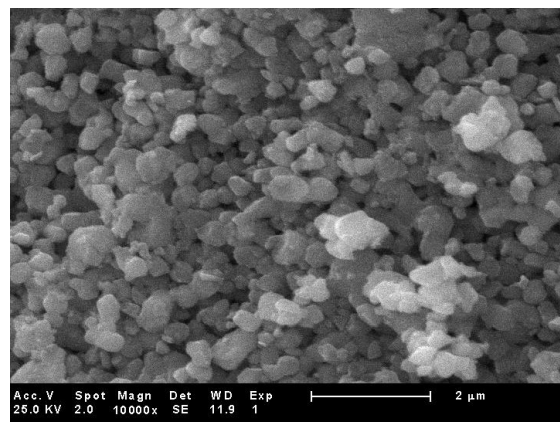
شکل ۶ پاسخهای گذرای نرمالیزه شده حسگر گاز SnO_2 حاصل از روش LPCVD برای سه گاز هدف مختلف با تراکم ۴۰۰۰ ppm (الف)؛ نمودار تأثیر توأم ضخامت لایه حساس، d، و وزن ملکولی گاز بر سرعت پاسخ (ب).

پاسخ گذرای نرمالیزه شده حسگر گاز SnO_2 حاصل از روش PVD به گاز اتانل با سه تراکم مختلف در شکل ۷- الف ترسیم شده است. در محدوده‌ای از تراکم گاز

می‌شود، بدین ترتیب که پس از ثبت پاسخ گذرا، هدایت حسگر در هر لحظه به هدایت حداکثر (نهایی) تقسیم می‌شود.



الف



ب

شکل ۵ ریزتصویر بدنه‌های ساخته شده به روش پرس بود پس از تفجوشی: (الف) بدنه‌های اکسید روی (ب) اکسید قلع حاوی ۲٪ افزودنی SiO_2 .

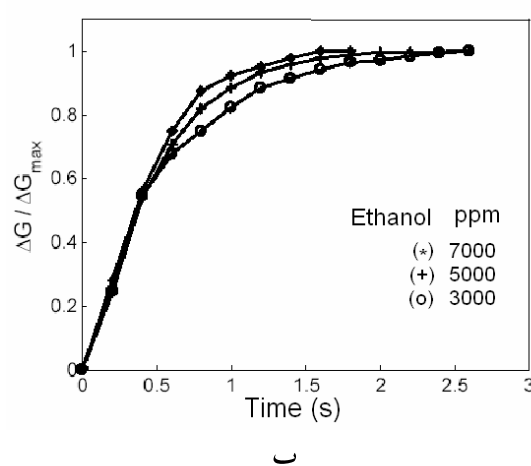
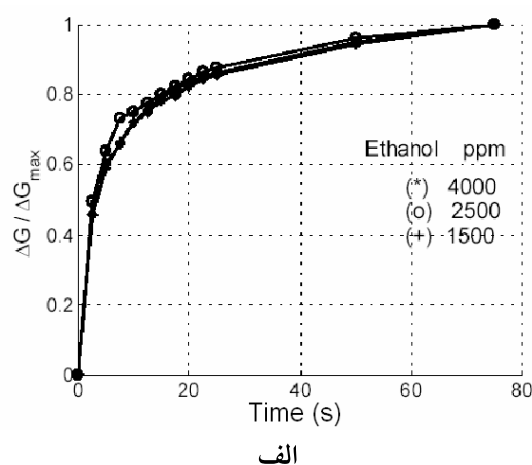
در شکل ۶- الف پاسخ گذرای نرمالیزه شده حسگری که لایه حساس آن SnO_2 است و به روش LPCVD تهیه شده، برای سه گاز مختلف هدف مشاهده می‌شود. ملاحظه می‌شود که زمان پاسخ حسگر با افزایش وزن ملکولی گاز هدف افزایش می‌یابد. مشابه منحنیهای ارائه شده در شکل ۶- الف را برای چهار حسگر گاز SnO_2 حاصل از روش LPCVD، که فقط در ضخامت لایه حساس متفاوت بودند، ترسیم کرده و زمان پاسخ آنها را

این سرعت زیاد، با توجه به ساختار لایه حساس (شکل ۴) قابل توجه است. تخلخل زیاد ($> 80\%$)، همراه با دانه‌بندی ریز ($\sim 100\text{nm}$) و ضخامت میکرونی باعث شده است که رسیدن گاز به سطح مؤثر ذرات، با سرعت زیادی انجام شود. به علت زمان کوتاه پاسخ، تفاوت زمان پاسخ در تراکمهای مختلف گاز هدف قابل توجه شده است و می‌توان چنین نتیجه گرفت که در این حسگرها زمان پاسخ، به تراکم گاز هدف نیز بستگی دارد. این نتایج از نظر تأیید نتایج گزارش شده در خصوص سرعت استثنایی این حسگرها نیز - که برای اولین بار در دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی تجربه و گزارش شده [۲۸] - حائز اهمیت است.

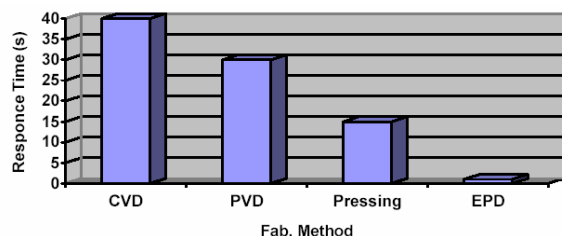
پاسخ گذرای حسگرهای حاصل از روش پرس کم فشار پودر در شکل ۸ نشان داده شده است. دیده می‌شود که سرعت پاسخ این حسگرها، اگرچه بر پایه دو نوع نیمه‌هادی متفاوت ساخته شده‌اند، تقریباً یکسان است. این امر نشان دهنده این واقعیت است که عوامل غالب در تعیین پاسخ گذرای این حسگرها، بافت لایه، درصد تخلخل و ضخامت زیاد ($\sim 2\text{mm}$) است که این عوامل در هر دو مورد مشابه است. سادگی کنترل ضخامت و تخلخل لایه حساس در این روش و عدم حساسیت زیاد به ویژگیهای فیزیکی و شیمیایی ماده اولیه، امکان ساخت ساده حسگرهای گاز با پاسخهای مشابه و تکرارپذیر را فراهم می‌سازد.

تأثیر اندازه دانه لایه حساس در عملکرد حسگر گاز، در این مقوله همواره مورد بحث بوده است [۳۴]. عموماً نظر بر این است که دانه ریزتر باعث کارایی بیشتر حسگر گاز می‌شود. لیکن در کلیه کارهای مقایسه‌ای گزارش شده، روش ساخت ثابت بوده است [۳۴]. در کار حاضر نیز ملاحظه شد که برای مثال در میان نمونه‌های ساخته شده به روش CVD، دانه ریزتر، حساسیت و سرعت پاسخ بیشتری را نتیجه می‌دهد. لیکن نکته جدید آن است که این قاعده در مقایسه بین دو روش ساخت مختلف صحت

هدف ($4000-1000\text{ppm}$)، پاسخ حسگر تقریباً مستقل از تراکم بوده و در خارج از این محدوده، فاصله پاسخها افزایش می‌یابد. تحلیل ریاضی ارتباط پاسخ گذرا با تراکم گاز در جای دیگری بحث شده است [۲۰]. عدم وابستگی پاسخ زمانی به تراکم گاز خصوصیت مفید و جالب توجهی است و در برخی از روشهای تشخیص گاز، از این خصوصیت برای شناسایی گازها استفاده می‌شود [۲۰]. نمونه‌ای از پاسخ حسگرهای ساخته شده به روش EPD در شکل ۷-ب ارائه شده است. پاسخها برای سه تراکم مختلف گاز اتانل نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که زمان پاسخ این حسگرها کمتر از ۱ ثانیه است.



شکل ۷ پاسخهای گذرای حسگر گاز SnO_2 تهیه شده به روش PVD: (الف) و حسگر گاز ZnO تهیه شده به روش EPD (ب) به بخار اتانل با سه تراکم مختلف.

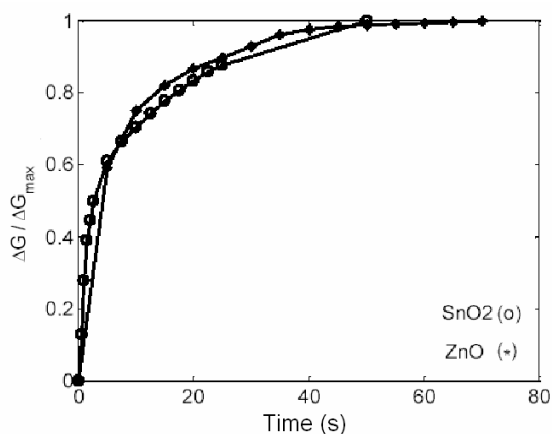


شکل ۹ مقایسه متوسط زمان پاسخ، اندازه گیری شده برای ۱۰ نمونه از حسگرهای گاز حاصل از روشهای ساخت متفاوت EPD, Powder Pressing, PVD, CVD

۴- نتیجه گیری

اهمیت روش ساخت لایه‌های نیمه‌هادی اکسیدی مورد مصرف در ساخت حسگرهای مقاوم‌تی گاز، برای اولین بار به صورت مقایسه‌ای مورد بررسی تجربی قرار گرفت. لایه‌های حساس به گاز با روشهای LPCVD، PVD، EPD و "پرس کم فشار پودر" تهیه و پاسخ گذاری حسگرهای حاصل از آنها ثبت و مقایسه شد. مشاهده شد که مهمترین عامل در تعیین پاسخ گذرای حسگر، بافت و ضریب تخلخل لایه حساس است. تأثیر ضخامت لایه و اندازه دانه نیز مورد بحث قرار گرفت. مشخص شد که سرعت پاسخ به طور مستقیم به ضریب تخلخل لایه حساس بستگی دارد، لیکن در تخلخل ثابت، سرعت پاسخ با افزایش ضخامت لایه حساس کاهش می‌یابد. نشان داده شد که افزایش جرم مولکولی گاز هدف، باعث افزایش زمان پاسخ می‌شود. همچنین نشان داده شد که در بحث تأثیر اندازه دانه بر عملکرد حسگرهای گاز، تأثیر غیر مستقیم تخلخل لایه حساس حائز اهمیت است. نتایج نشان می‌دهد که این اثر غیر مستقیم، در شرایطی می‌تواند از اثر مستقیم اندازه دانه‌ها بزرگتر شده و آن را به طور کامل پوشش دهد. در بین تمام نمونه‌های بررسی شده، حسگر ساخته شده به روش EPD، با داشتن بیشترین تخلخل، سریعترین بوده و حسگرهای تولید شده به روش CVD، علی‌رغم داشتن ضخامت کم، به علت تخلخل اندک، کندترین پاسخ را داشتند.

ندارد. برای مثال عملکرد نمونه حاصل از روش CVD به مراتب کندتر و ضعیف‌تر از نمونه شکل گرفته از طریق EPD بوده است، در حالی که دانه‌بندی مورد اول به مراتب ریزتر از دومی است. علت این موضوع، همچنان که ذکر شد، تخلخل بیشتر در نمونه EPD است.



شکل ۸ پاسخ گذرای حسگرهای گاز ساخته شده از بدنه‌های ZnO, SnO₂ حاصل از روش پرس پودر، نسبت به گاز استن با تراکم ۴۰۰۰ ppm

حسگرهای گاز حاصل از روشهای مختلف ساخت، از نظر سرعت پاسخ مقایسه شد. نتیجه این مقایسه در شکل ۹ ارائه شده است. این شکل، سریعترین پاسخ را به حسگرهای حاوی لایه EPD نسبت می‌دهد. در سمت دیگر نیز کندترین پاسخ به حسگرهای ساخته شده بر اساس لایه‌های CVD مربوط می‌شود. ضخامت لایه حساس در حسگرهای حاصل از روش پرس پودر ۱۰^۳ برابر از ضخامت لایه‌های PVD و CVD بیشتر است. با وجود این، به علت ضریب تخلخل بالا، این نوع حسگرها زمان پاسخ کمتری دارند. به نظر می‌رسد که نقش ضریب تخلخل در پاسخ گذرا به مراتب با اهمیت‌تر از سایر خصوصیات فیزیکی لایه و گاز مورد آزمایش است.

۵- منابع

- [8] Penza, M; Cassano G and Tortorella. F; "Gas recognition by activated WO₃ thin-film sensors array", *Sensors and Actuators*, B 81; 2001; 115-121.
- [9] Romain, A.C; Nicolas, J; Wiertz, V; Maternova J and André, Ph; "Use of a simple tin oxide sensor array to identify five malodours collected in the field", *Sensors and Actuators*, B 62; 2000; pp. 73-79.
- [10] Sharm, R K; Chan, P C H; Tang, Z; Yan, G; I-Ming H; Sin, J K O; et al, "Sensitive, selective and stable tin dioxide thin-films for carbon monoxide and hydrogen sensing in integrated gas sensor array applications", *Sensors and Actuators*, B 72; 2001; pp.160-166, .
- [11] Ghaffarzadeh-Kermani, B; Schiffiman, S Sand Nagle, H T; "Using neural networks and genetic algorithm to enhance performance in an electronic nose", *IEEE Trans. on Biochemical Engineering*; Vol 46, No. 4; 1999; pp. 429-439
- [12] Schweizer-Berberich, M; Zdralek, M; Weimar, U; Gopel, W; Viard, T; Martinez, D; Seube, A and Peyre-Lavigne, A; "Pulsed mode of operation and artificial neural network evaluation for improving the CO selectivity of SnO₂ gas sensors", *Sensors and Actuators*, B 65; 2000; pp. 91-93
- [13] Lee, D. S; Jung, J. K; Lim, J. W. J; Huh S and Lee, D D; "Recognition of volatile organic compounds using SnO₂ sensor array and pattern recognition analysis", *Sensors and Actuators*, B 77; 2001; pp.228-236
- [14] Kwon, C H; Yun, D H; Hong, H K; Kim, S; Lee, R; Lim, K H Y and Yoon, K H; "Multi-layered thick-film gas sensor array for selective sensing by catalytic filtering
- [1] Simon, I; Bârsan, N; Bauer, M and Weimar, U; "Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance", *Sensors and Actuators* B 73, 2001; pp.1-26
- [2] Maffei, T G; Owen, G T; Penny, M W; Starke, T K H; Clark, S A; Ferkel, H and Wilks, S P; "Nano-crystalline SnO₂ gas sensor response to O₂ and CH₄ at elevated temperature investigated by XPS", *Surface Science*, 520, 2002; pp.29-34.
- [3] Williams, D E and Pratt, K F E; "Microstructure effects on the response of gas-sensitive resistors based on semiconducting oxides", *Sensors and Actuators*, B 70; 2000; pp.214-221,
- [4] Sayago, I; Gutiérrez, J; Arés, J; Robla, L; Horrillo, J I; Rino, M C; Getino, J and Agapito, J A; "The effect of additives in tin oxide on the sensitivity and selectivity to NO_x and CO", *Sensors and Actuators*, B 26-27; 1995; pp.19-23.
- [5] Mangamman, G; Jayaraman, V; Gnanasekaran, T and Periaswami, G; "Effect of silsca additions on H₂S sensing properties of Cu-SnO₂ sensors", *Sensors and Actuators*, B 53; 1998; pp.133-139.
- [6] Wong, K K L; Tang, Z; Sin, J K O; Chan, Ph. C H; Cheung, P W and Hiraoka, H; "Selectivity enhancement of tin dioxide gas sensor with polymer membrane", *IEEE Conf. on Sensors and Actuators*, 1995; pp.179-182.
- [7] Gurbuz, Y; Kang, W P; Davidson, J. L and Kerns, D. V; "Current conduction mechanism and gas adsorption effects on device parameters of the Pt/SnO_x/diamond gas sensor", *IEEE Transaction Electron Devices*, Vol. 46 No. 5; 1999; pp.914- 920.

- [23] Hossein-Babaei, F and Orvatina, M; "A novel approach to hydrogen sensing", *IEEE Sensors Journal*; Vol. 4; No. 6; 2004; pp.802-806
- [24] عروتی نیا، محمد؛ "سنسورهای مقاومتی گاز تشخیصی بر اساس تحلیل رفتار گذرا"، پایان نامه دوره دکتری مهندسی برق-الکترونیک، زیر نظر دکتر فرامرز حسین بابایی، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران، مهر ۱۳۸۲.
- [25] Hossein-Babaei, F and Orvatina, M; "Thickness dependence of sensitivity in thin film tin oxide gas sensors deposited by vapor pyrolysis", *International Journal of Engineering*, Vol. 16, No.1; 2003; pp.33-40.
- [26] Hossein-Babaei, F and Orvatina, M; "Analysis of thickness dependence of the sensitivity in thin film resistive gas sensors", *Sensors and Actuators*, B 89; 2003; pp. 256-26.
- [27] Hossein-Babaei, F and Raissi-Dehkordi, B, "Fabrication of Poly- Si in Films by Electrophoretic Deposition", *Electronics Lett.*, 37; 2001; pp.1090-1092.
- [28] Hossein-Babaei F and Taghibakhsh, F; "Electrophoretically deposited zinc oxide thick film gas sensors", *Electronics Lett*, 36; 2000; pp.1815-1816.
- [29] Hossein-Babaei, F. and Mohammad Zadeh, J; "Fabrication and test of a zinc oxide humidity sensor", *8th Iranian Elec. Eng. Conf.* Vol. 3; 2000; Isfahan
- [30] Hossein-Babaei F and Taghibakhsh, F; "A new method for fabrication of resistive thick film gas sensor", *103rd Annual Meeting & Exposition*, Am. Ceram. Soc., abstract book; 2001; pp.106,
- [31] Ji, Y; Choi, H and Man, M; "Electrical and CO gas sensing properties of ZnO-SnO2 composites", *Sensors and Actuators*, B 52; 1998; pp. 251-256
- technology", *Sensors and Actuators*, B 65; 2000; pp. 327-330,.
- [15] Brailsford, A D; Yussouff M and Logothetis, E M; "A first principles model of metal oxide gas sensors for measuring combustibles", *Sensors and Actuators*, B: 49; 1998; pp. 93-100
- [16] Llobet, E; Vilanova, X; Brezmes, J; Sueiras, J. E and Correig, X; "Transient response of thick film tin oxide gas sensor to multicomponent gas mixtures", *Sensors and Actuators*, B 47; 1998; pp.104-112.
- [17] Boeker, P; Wallenfang O and Horner, G; "Mechanistic model of diffusion and reaction in thin sensor layers the DIRMAS model", *Sensors and Actuators*, B 83; 2002; pp.202-208,.
- [18] Setkus, A; "Heterogeneous reaction rate based description of the response kinetics in metal oxide gas sensors", *Sensors and Actuators*, B 87; 2002; pp.348-357
- [19] Matsunaga, N; Sakai, G; Shimanoe, K and Yamazoe, N; "Diffusion equation-based study of thin film semiconductor gas sensor-response transient", *Sensors and Actuators*, B 83; 2002; pp.216-221.
- [۲۰] حسین بابایی، فرامرز و عروتی نیا، محمد؛ "استخراج پارامترهای تشخیص از پاسخ گذرای حساسه گاز الکتروسرامیکی متخلخل"، نشریه دانشکده فنی؛ جلد ۳۸؛ شماره ۳؛ شهریور ۱۳۸۳؛ صفحه ۳۴۹-۳۵۶
- [21] Hossein-Babaei, F and Orvatina, M; "The transient regime gas diffusion-physisorption through a micro-porous barrier", *IEEE Sensors Journal*, Accepted for publication 2004.
- [22] Hossein-Babaei, F and Orvatina, M; "Gas diagnosis based on selective diffusion retardation in air filled capillaries", *Sensors and Actuators*, B 96; 2003; 298-303.

کارشناسی ارشد به سرپرستی دکتر فرامرز حسین بابایی
سال ۱۳۷۹.

- [34] Martinelli, G and Carotta, M C; "Sensitivity to reducing gas as a function of energy barrier in SnO₂ thick-film gas sensor", *Sensors and Actuators*, B7; 1992; pp.717-720.

- [32] Kocemba, I; Szafran, S; Rynkowski, J and Paryjczak, T; "The properties of strongly pressed tin oxide-based gas sensors", *Sensors and Actuators*, B 79; 2001; pp. 28-32.

[۳۳] تاکی، محسن، "ساخت سنسورهای گاز با استفاده از پودر SnO₂ با افزودنی SiO₂", دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، دانشکده برق، پایان نامه