

تصنيع مُحس كيميائي من أكسيد القصدير بطريقة التحلل الحراري للرزاذ

محمد صارم⁽¹⁾ و خالد مصري⁽²⁾

تاريخ الإيداع 2014/05/11

قبل للنشر في 2014/12/24

الملخص

حُضِر مُحس كيميائي بتوضيع فيلم من أكسيد القصدير، باستخدام تقنية التحلل الحراري للرزاذ، وباستعمال كلوريد القصدير كمادة بادئة بعد حلها بالماء المنزوع الشوارد، على ركيزة سيراميكية عليها شبكتان من المساري الناقلة المتداخلة، على سخان حراري درجة حرارته 370°C ، وكان معدل تدفق المحلول 0.8 mL/min وضغط الهواء الحامل للرزاذ 2 bar ، والمسافة بين أنبوب التريذ والركيزة 25 cm . وُصِفَتْ هذه الأفلام بنيوياً باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)، والمرئية وفوق البنفسجية (UV-VIS) وطيف انعراج الأشعة السينية (XRD) الذي أظهر البنية الرباعية المتعددة البلورات لتلك الأفلام؛ إذ تبين أن المستوي (110) هو المستوي المسيطر فيها، كما وجدنا أن حجم البلورات يقع ضمن المجال (32~97 nm)، وقد بينت القياسات الكهربائية أن هذه الأفلام نصف ناقلة، وأنها حساسة للميثانول والإيثانول، وأنها قادرة على كشف تراكيز 60 ppm من الإيثانول و 22 ppm من الميثانول.

الكلمات المفتاحية: أكسيد القصدير، مُحس غازي، أكاسيد أنصاف النواقل، الميثانول.

(1) طالب ماجستير، (2) أستاذ، المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا، دمشق.

Fabrication of tin oxide chemical sensor by spray pyrolysis

M. Sarem⁽¹⁾, Kh. Masri⁽¹⁾

Received 11/05/2014

Accepted 24/12/2014

Abstract

Chemical sensor was prepared by deposition of tin oxide films by chemical spray pyrolysis technique, using tin chloride in deionised water as precursor, on a ceramic substrate having interdigitated electrodes, placed on a hot plate heated to 370 °C. The solution flow rate, air pressure and distance between spray nozzle and substrate were fixed at 0.8 mL/min, 2 bar and 25 cm respectively. After deposition process was completed, films were characterized by different methods namely FTIR Spectrometer, UV-VIS Spectrometer, XRD showed polycrystalline structure, and (110) plane was dominate face in SnO₂ films, and grain size was 32~97nm. Electrical measurement showed the semiconducting nature of these films, as expected. Sensors showed good sensitivity toward methanol, ethanol, they detect a concentration of 60 ppm of ethanol and 22 ppm of methanol.

Keywords: Tin oxide, Gas sensor, Semiconductor oxides, Methanol.

⁽¹⁾ MCS., Student, ⁽²⁾ Prof., Higher Institute for Applied Sciences and Technology HIAST, Syria.

المقدمة

أهمية أكسيد القصدير

توسع استخدام الأكاسيد المعدنية نصف الناقل كحساسات غازية في المجالات جميعها العلمية والطبية والمنزلية، لأنها تسهم في الحفاظ على صحة الإنسان وسلامته وتوفير الأمان والسلامة في شتى نواحي العمل والحياة، ومن أهم هذه الأكاسيد، SnO_2 , ZnO , TiO_2 , WO_3 , NiO [1,2,19].

يتميز أكسيد القصدير SnO_2 بخواصه الجذابة، لأنه عندما يكون على شكل فيلم، يكون ناقلاً كهربائياً وشفافاً ضوئياً [20]، وهو نصف ناقل من النوع (n) [3]، ويتمتع بفجوة طاقة عريضة $E_g=3.9 \text{ eV}$ وبناتقال ضوئي مباشر [4]. وهو من أكثر الحساسات استعمالاً في التطبيقات الصناعية والتجارية والمنزلية، بسبب انخفاض درجة حرارة عمله، وحساسيته العالية، وتصميمه البسيط، وانخفاض تكلفته تصنيعه. تُفسر ناقلية هذا الأكسيد بوجود مواقع نقص للأكسجين فيه، كما يمكن تحويله من نصف ناقل من النوع (n) إلى نصف ناقل من النوع (p) إذا أُشيب بالحديد [5,18].

لأكسيد القصدير تطبيقات عدّة فهو يستخدم كقطب كهربائي موصل لتطبيقات الطاقة الشمسية، وكمحس غازي لكشف الغازات، ويمكن استخدامه في أجهزة العرض والإظهار ذات البلورات السائلة، وفي وحدات إظهار الانفراغ الغازي وفي بطاريات أيونات الليثيوم وغيرها.

توجد تقنيات عدّة لإرساء أكسيد القصدير، كتقنية التحلل الحراري للرداذ Spray Pyrolysis والتوضيع بحزمة أيونية والتوضيع بطريقة الرذذة sputtering ، والتوضيع بطريقة المحلول الهلام، وغيرها.

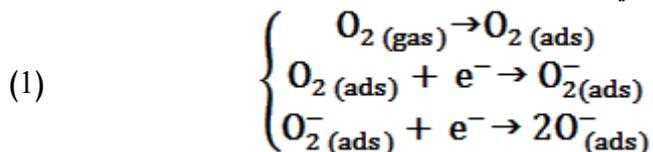
تتميز تقنية التحلل الحراري للرداذ ببساطتها وسهولتها وانخفاض كلفتها، وبمعدل تنمية كبير والقدرة على تغشية مساحات كبيرة. فضلاً عن ذلك، يمكننا في تقنية التحلل الحراري للرداذ التحكم في مورفولوجية الفيلم وحجم حبيباته التي يمكن أن تصل إلى مرتبة النانومتر، وذلك بالتحكم بشروط التوضيع وبالمعالجة الحرارية اللاحقة [19].

آليات الحساسية

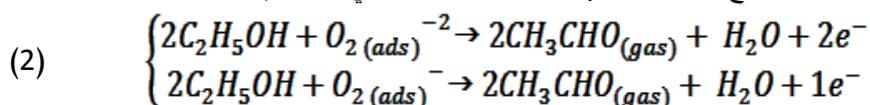
يعتمد مبدأ تحسس أفلام أكسيد القصدير للغازات على تغيير مقاومتها الكهربائية عند تعرضها للغازات، إذ تنخفض مقاومة الأكسيد عند التعرض لغاز مرجع، وتزداد في جو من الغازات المؤكسدة [13].

وتعتمد آلية الكشف على عملية ادمصاص الغازات Adsorption على سطح أكسيد القصدير. إذ يتحول الأكسجين عند ادمصاصه على سطح الفيلم إلى أيونات O^- أو O_2^- أو

O_2^{-2} ؛ مما يؤدي إلى توليد طبقة نضوب في الشحنة Charge depletion layer، وتشكيل حاجز كمون عند حدود الحبيبات [7,15,19]. حيث تكتب تفاعلات ادمصاص الأوكسجين على الشكل الآتي:



وعند تعرض الأوكسيد لغاز مرجع كالغازات العضوية وغاز الهيدروجين وغاز أول أكسيد الكربون يحصل تفاعل بين أيونات الأوكسجين المُدمصة على السطح مع جزيئات الغاز المرجع، فتنتزع أيونات الأوكسجين وتتضرب حوامل الشحنة، وينخفض حاجز الجهد وتتنخفض، ومن ثم مقاومة الفيلم، في حين ينعكس الأمر من أجل الغازات المؤكسدة [5]. عند التعرض لأبخرة عضوية مثل (الميتانول CH_3OH والإيثانول C_2H_5OH)، تتفاعل أيونات الأوكسجين السالبة O^- مع الرابطة $\beta-H$ لهذه الأبخرة [10]. ففي حالة الإيثانول يحدث التفاعل:



إذ يعود الإلكترون المتحرر من سطح التفاعل، ضمن تفاعل الانتزاز desorption إلى عصابة الناقلية مؤدياً إلى زيادة ناقلية الأوكسيد وتخفيض مقاومته.

وعند تعرض أكسيد القصدير لغاز ثاني أكسيد الكربون (وهو غاز مؤكسد) يزداد ادمصاص أيونات الأوكسجين على السطح عند حدود الحبيبات، ويقل تركيز حوامل الشحنة، فيرتفع حاجز الجهد مما يزيد من مقاومة الفيلم.

مواد البحث وطرائقه

1- المواد المستخدمة

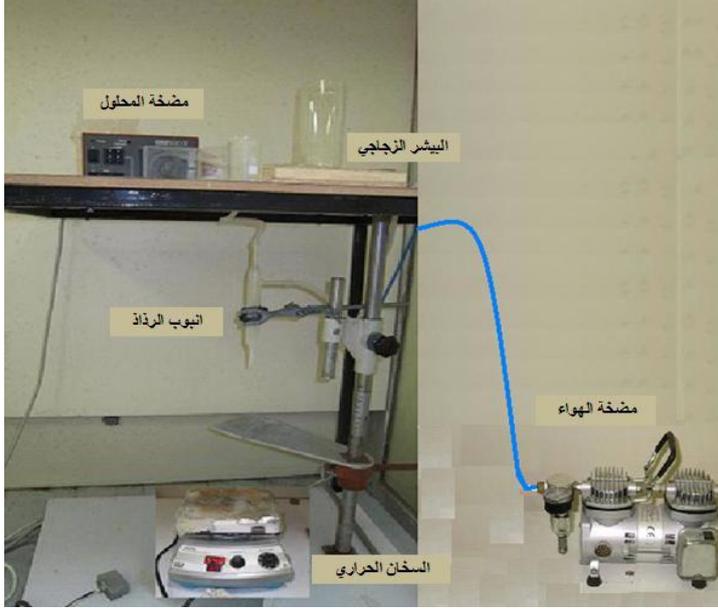
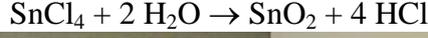
استُخدمت في هذا البحث مادة كلوريد القصدير $SnCl_4$ (Sigma Aldrich) كمادة بادئة، والميتانول CH_3OH والإيثانول CH_3CH_2OH .

2- منظومة التبريد

يوضح الشكل (1) مخطط منظومة التبريد المصنعة محلياً، وهي تتألف من سخان حراري الذي توضع عليه الركيعة السيراميكية ومقياس درجة الحرارة، وبيشر زجاجي يوضع فيه المحلول البادئ، له فتحة سفلية متصل عبر خرطوم مطاطي مع مضخة المحلول التي تضبط تدفق المحلول البادئ. يخرج المحلول من المضخة عبر خرطوم مطاطي متصل مع

الأنبوب الداخلي (قطره 0.5 mm) لأنبوب التبريد، في حين يتصل الأنبوب الخارجي مع مضخة الهواء التي تؤمن الغاز الحامل للرزاذ. يختلط الهواء المضغوط عند فوهة الأنبوب بقطرات المحلول التي تتحول إلى رذاذ يتساقط على الركييزة المسخنة إلى درجة حرارة مرتفعة، حيث تحدث عملية التحلل الحراري للرزاذ على سطح الركييزة، ويتشكل الأكسيد المطلوب كطبقة رقيقة على السطح مترافقاً بتبخر الغازات المرافقة للتفاعل.

تكتب معادلة التفاعل على سطح الركييزة على الشكل الآتي:



الشكل (1) مخطط منظومة التبريد

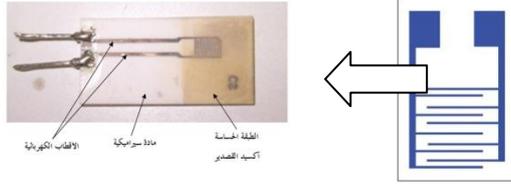
3- تصنيع المُحس

. طريقة تنظيف الشرائح

من أجل الحصول على أفلام جيدة الالتصاق، يجب تنظيف الركائز السيراميكية قبل التوضيع. ولتحقيق ذلك، استعملنا الإجراءات الآتية:

- غسيل الركائز بالماء المقطر مدة 10 min في حوض الأمواج فوق الصوتية.
- غسيل الركائز بالميتانول النقي مدة 5 min في حوض الأمواج فوق الصوتية.
- غسيل الركائز بالماء المقطر مدة 5 min في حوض الأمواج فوق الصوتية.
- تجفيف الركائز مدة 70 min في فرن التجفيف عند الدرجة 110°C.

يبين الشكل (2) المحس، ويظهر في الشكل الركيزة السيراميكية والمسريان الناقلان الموضوعان بطريقة screen printing، والطبقة الحساسة من أكسيد القصدير .



الشكل (2) الركيزة السيراميكية قبل توضع أكسيد القصدير وشكل المحس بعد توضع الأكسيد . بارامترات رش محلول التريذ

من أجل الحصول على محسات غازية من أكسيد القصدير حُضِر محلول التريذ (محلول كلوريد القصدير في الماء منزوع الشوارد بتركيز 0.075 ml/mol)، ثم رُش على الركائز السيراميكية الموضحة في الشكل (2)، وللحصول على أفلام من أكسيد القصدير رُش محلول التريذ على الشرائح الزجاجية الموضحة في الشكل (3) بهدف استخدامها لتوصيف الأفلام المحضرة.

إذ كانت بارامترات رش محلول التريذ وفق الآتي:

- تركيز محلول التريذ من كلوريد القصدير 0.075 ml/mol.
- درجة حرارة السخان 370°C.
- المسافة بين الركيزة وفوهة أنبوب التريذ 25 cm.
- ضغط الغاز الحامل للرداذ 2 bar.
- معدل تدفق المحلول 0.8 ml/min.

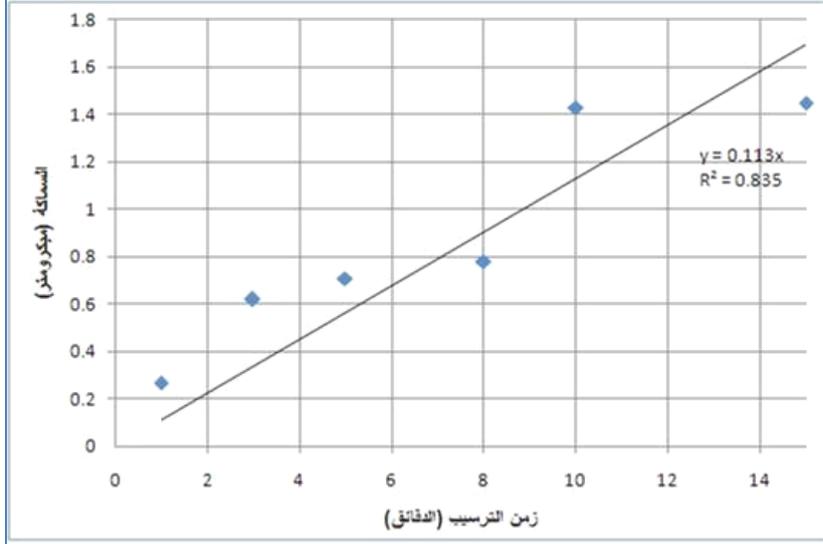
علماً أن هذه الشروط تجريبية إنقُيَت بعد دراسة تأثير كل من هذه الشروط في سماكة الفيلم الموضع.



الشكل (3) الركيزة الزجاجية بعد توضع أكسيد القصدير

توصيف أكسيد القصدير

قياس سماكة العينات: قيست سماكة الأفلام المحضرة باستخدام جهاز قياس خشونة السطوح SRMI -SE3400، وقد راوحت قيم سماكة العينات ضمن المجال $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ ، بحسب زمن التريذ، وبوضّح الشكل (4) تغير السماكة مع ازدياد زمن التريذ للأفلام المحضرة.

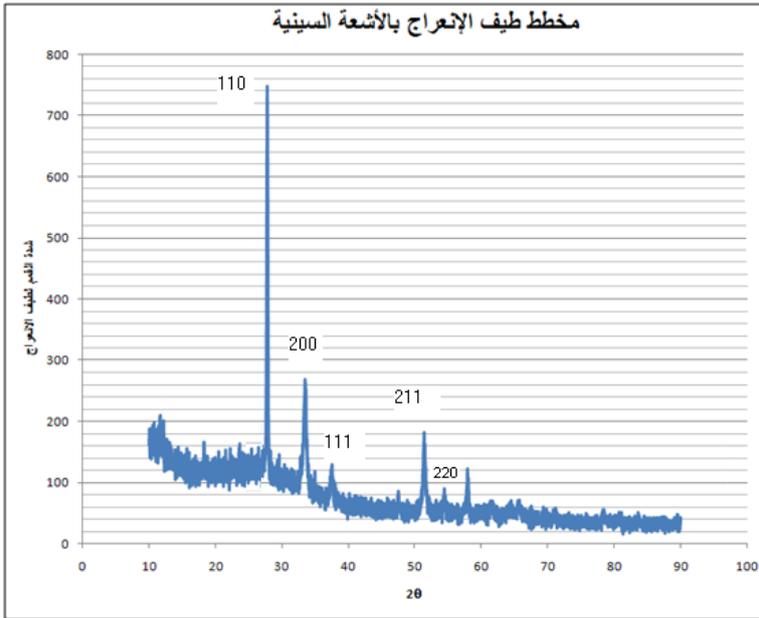


الشكل (4) منحنى العلاقة بين السماكة (μm) وزمن التريذ (min)

نلاحظ من الشكل (4) أن العلاقة بين السماكة وزمن التريذ خطيةً بتقريبٍ جيدٍ وتكون العلاقة التجريبية $d(\mu\text{m}) = 0.113 t(\text{min})$

إذ: d سماكة الفيلم، t زمن التريذ

مخطط انعراج الأشعة السينية: لدراسة طيف انعراج الأشعة السينية (XRD) لأفلام أكسيد القصدير المحضرة استخدم جهاز الانعراج بالأشعة السينية X-Ray Diffractometer PW3710 الذي يستخدم منبعاً للأشعة السينية $\text{CuK}\alpha$ ذا طول موجة $(\lambda = 1.5406 \text{ \AA})$. يبيّن الشكل (5) طيف انعراج الأشعة السينية (XRD) لأفلام أكسيد القصدير المحضرة. نلاحظ ظهور قمم شديدة عند زوايا الانعراج 26.5° و 33.8° و 51.7° ، وهي تقابل المستويات البلورية (110)، (200)، (211)، فضلاً عن قمم انعراج أخرى أقل شدة، مما يدل على أن الأفلام متعددة البلورات Polycrystalline، كما يدل على أن البنية البلورية هي البنية الرباعية Tetragonal structure؛ وهذا يتوافق مع بنية الروتيل Rutile.



الشكل (5) طيف انعراج الأشعة السينية لفيلم من أكسيد القصدير .

يوضّح الجدول (1) زوايا الانعراج ومستوياته لأحد أفلام أكسيد القصدير فضلاً عن المسافة الشبكية المقابلة لكل مستوي، مع العرض الكامل عند منتصف ارتفاع القمة .FWHM

الجدول (1) مستويات الانعراج والمسافة الشبكية المقابلة لكل زاوية في طيف انعراج الأشعة السينية للأفلام المحضرة.

2θ	d-Value A°	عرض منتصف الارتفاع β _m	hkl
26.5	3.3602	0.16	110
33.89	2.6430	0.32	200
37.79	2.3784	0.48	111
51.73	1.7659	0.40	211
54.56	1.6808	0.96	220

تتطابق زوايا الانعراج والمستويات المقابلة مع نتائج المرجع [10]، ونلاحظ أن المستوي (110) هو المستوي المسيطر الذي غالباً يفضل التنمية وفقه، نظراً إلى استقراره، وإلى قدرته على لفظ الأكسجين إذا كانت تشوّهاته صغيرة. كما تساعد التنمية وفق هذا المستوي

على تحقيق تركيز جيد لغيابات الأكسجين عند درجة حرارة منخفضة، وهذا يتطابق مع القياسات المذكورة في الأدبيات (JCPDF) ذات رقم البطاقة (36-1451) [11].
تُحسب الأبعاد الوسطية للحبيبات البلورية باستخدام معادلة Debye Sherrer:

$$(1) D = \frac{0.89 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

λ : طول موجة الأشعة السينية المستخدمة

θ : زاوية الانعراج

β : منتصف عرض القمة (FWHM) أو العرض الفعلي لقمة براغ، ويحسب من المعادلة:

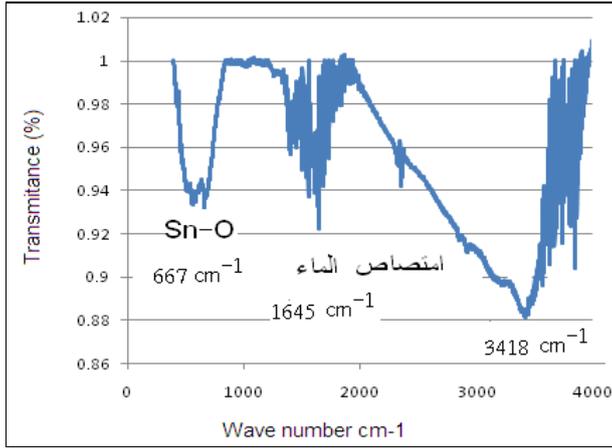
$$(2) \beta = \sqrt{\beta_m^2 - \beta_a^2}$$

β_m : عرض القمة المستخلصة من طيف الانعراج.

β_a : التعريض الناتج عن جهاز X-Ray، تساوي قيمته في جهازنا لعينة صلبة من السليكون من أجل المستوي (110) عند الزاوية ($2\theta=28^\circ$) 2.74×10^{-3} radian.

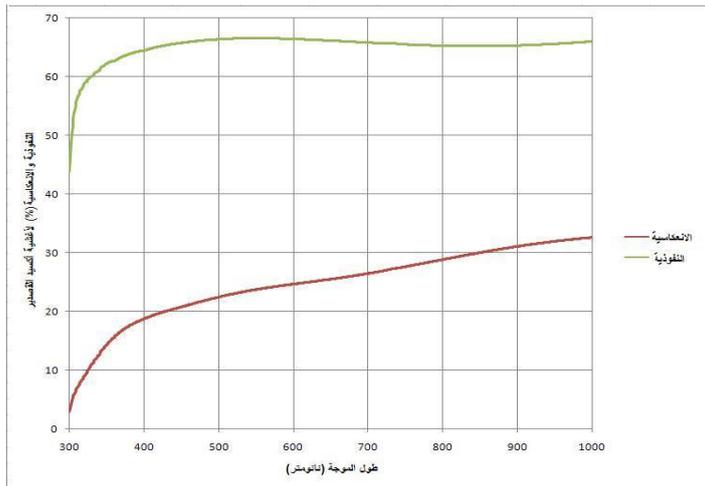
بأخذ القمة الموافقة للمستوي (110) نجد أن متوسط حجم حبيبات البلورية اعتماداً على المعادلة (4) تقع ضمن المجال (32~97 nm)، وهي قريبة من القيم المذكورة في المراجع [12,13,19].

مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR): استُخدم جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء FT-IR Spectrometer- Vector 22، لحساب طيف IR لأكسيد القصدير المحضّر كفيلم ضمن المجال ($400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$). يبيّن الشكل (6) طيف الأشعة تحت الحمراء الذي حصلنا عليه. تتوافق النتائج التي حصلنا عليها مع النتائج المذكورة في [8,9]، إذ نلاحظ وجود أربع قمم: القمة الأولى عند 667.34 cm^{-1} وتقع ضمن المجال العريض $500 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ الذي يعبر عن اهتزاز الرابطة Sn-O [6,7]. والقمة الثانية عند 1645.2 cm^{-1} والقمة الثالثة عند 2350 cm^{-1} ، والقمة الرابعة عند 3418.67 cm^{-1} . تنتج القمم الثلاث الأخيرة عن امتصاص جزيء الماء خلال تحضير لتجربة FTIR [8].



الشكل (6) طيف الأشعة تحت الحمراء لأكسيد القصدير

- مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية: يبين الشكل (7) طيفي النفاذية والانعكاسية الضوئية في المجال المرئي لأفلام أكسيد القصدير الموضوعة على شرائح زجاجية باستخدام جهاز المطيافية الضوئية للأشعة المرئية وفوق البنفسجية -UV/VIS Spectrophotometer- Jasco V-530. نلاحظ أن القيمة العظمى للنفاذية الضوئية T_{max} تقع ضمن المجال 66-70% وهذا يؤكد شفافية هذه الأفلام، في حين تقع قيم الانعكاسية العظمى R_{max} ضمن المجال 30-40%.



الشكل (7) طيف النفاذية والانعكاسية لأفلام أكسيد القصدير المحضرة بطريقة التحلل الحراري للرزاد.

يظهر طيف النفوذية الخواص الضوئية الجيدة للأغشية إذ تكون هذه الأغشية كلها شفافة وملتصقة بالركيزة ومنتظمة، ومستقرة مدة زمنية طويلة ضمن الضغط الجوي النظامي، كما نلاحظ ازدياد النفوذية الضوئية للشرائح مع ازدياد طول الموجة؛ وهذا يتطابق مع القيم الواردة في المرجع [21].

يحسب معامل الامتصاص α من معادلة Lambertz المعادلة (3)

$$\alpha = \frac{1}{d} \log\left(\frac{1-R}{T}\right) \quad (3)$$

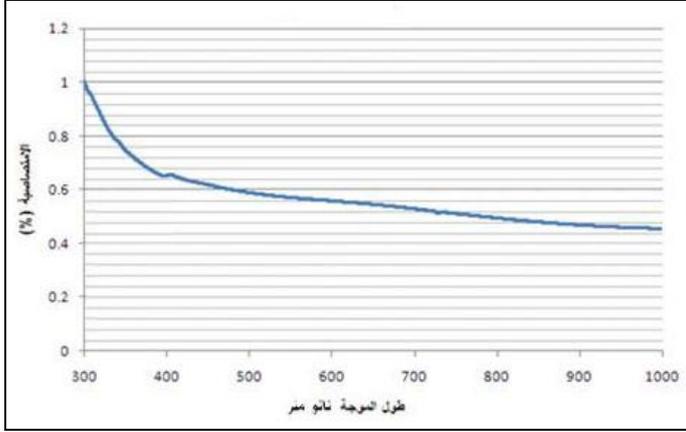
d: سماكة فيلم أكسيد القصدير الرقيق المرسب على الركيزة الزجاجية.

T: النفوذية الضوئية لفيلم أكسيد القصدير.

R: الانعكاسية الضوئية لفيلم أكسيد القصدير.

إن قيم معامل الامتصاص (α) تكون من مرتبة 10^4cm^{-1} ، وهي تتطابق مع القيم الواردة في المرجع [3].

ويوضح الشكل (8) منحنى الامتصاصية الضوئية لأفلام أكسيد القصدير المحضرة، إذ نلاحظ انخفاض قيم الامتصاصية مع طول الموجة وهذا يتطابق مع نتائج المرجع [16].



الشكل (8) منحنى الامتصاصية الضوئية لأفلام أكسيد القصدير المحضرة

كما حُسب عرض الفجوة الطاقية للغشاء الرقيق برسم $(\alpha h\nu)^2$ بالنسبة إلى $(h\nu)$ باستخدام العلاقة الآتية:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^2 \quad (4)$$

α معامل الامتصاص، A ثابت، $h\nu$ طاقة الفوتون

E_g هو عرض الفجوة الطاقية للفيلم أكسيد القصدير نصف الناقل

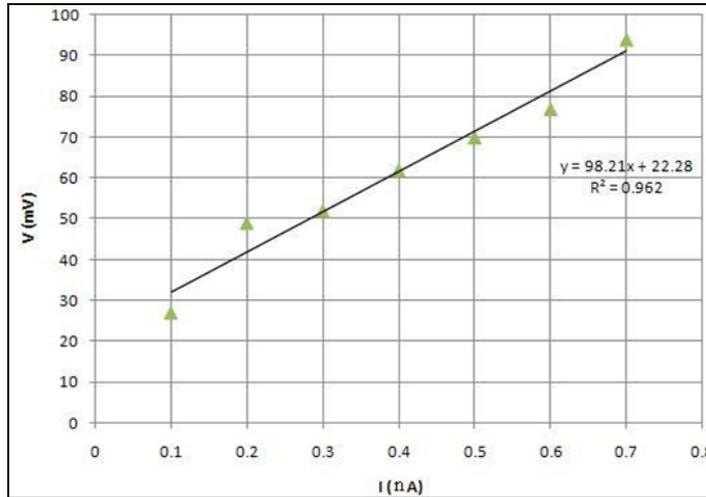
تراوح قيم الفجوة الطاقية للأفلام المحضرة ضمن $3.67 \sim 3.85$ eV، وهي تتطابق مع القيم الواردة في المراجع [3,4,12,17].

قياس الناقلية الكهربائية النوعية: استُخدمت طريقة المسابر الأربعة – الأربعة (collinear four – probe method) لقياس الناقلية الكهربائية النوعية لأفلام أكسيد القصدير. تتكون منصة القياس من منبع تيار (Keithley 220)، ومقياس الكتروميتر (Keithley 219)، وأربعة مسابر خطية المسافة الفاصلة بين مسبرين متتاليين $s=1.66$ mm. تُعطى الناقلية الكهربائية النوعية في حالة عينة سمكها d أصغر بكثير من s بالعلاقة (4):

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} \cdot \frac{V}{I} \quad (5)$$

إذ: I شدة التيار المار بين المسبرين الخارجيين، و V فرق الجهد بين المسبرين الداخليين.

برسم فرق الكمون (V) بدلالة شدة التيار (I)، نحصل على خط مستقيم، نحسب من ميله المقاومة الكهربائية النوعية للفيلم. يبين الشكل (9) والجدول (2) مثالاً لأحد الأفلام.



الشكل (9) تغير شدة التيار مع فرق الكمون لأكسيد القصدير

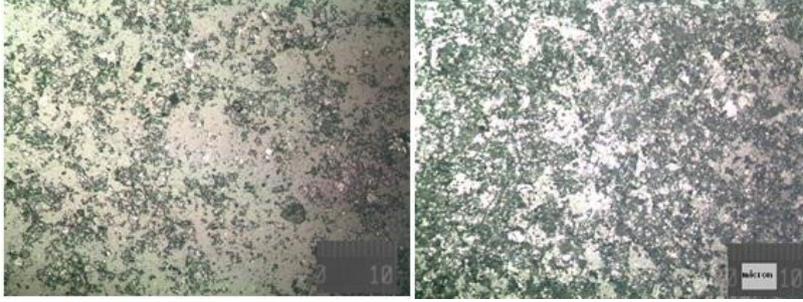
الجدول (2) قيم المقاومة النوعية والناقلية الكهربائية لأفلام أكسيد القصدير

σ ($S \cdot cm^{-1}$)	ρ ($\Omega \cdot cm$)	السماكة (μm)	V/I ($K\Omega$)
0.187	5.34	0.12	98.2

وجدنا من النتائج التي حصلنا عليها أن ناقلية أفلام أكسيد القصدير الموضوعة وفق تقنية التحلل الحراري للرداذ تقع ضمن المجال $48.4 \times 10^{-3} \sim 125.14 \times 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$. وهذه

القيمة أعلى من ناقلية العوازل ($10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$) وأصغر من ناقلية المعادن العادية (10^4 S.cm^{-1})، وهي تدل على أن أفلام أكسيد القصدير التي حُضرت نصف ناقلة.

مورفولوجيا السطح: يظهر الشكل (10) مورفولوجيا السطح لفيلم أكسيد القصدير قمنا بتوضيحهما على شريحة زجاجية، باستخدام مجهر ضوئي بتكبير X100. نلاحظ الطبيعة المسامية للسطح إذ تدل المناطق السوداء على توضع أكسيد القصدير، والمناطق البيضاء على المسامات.



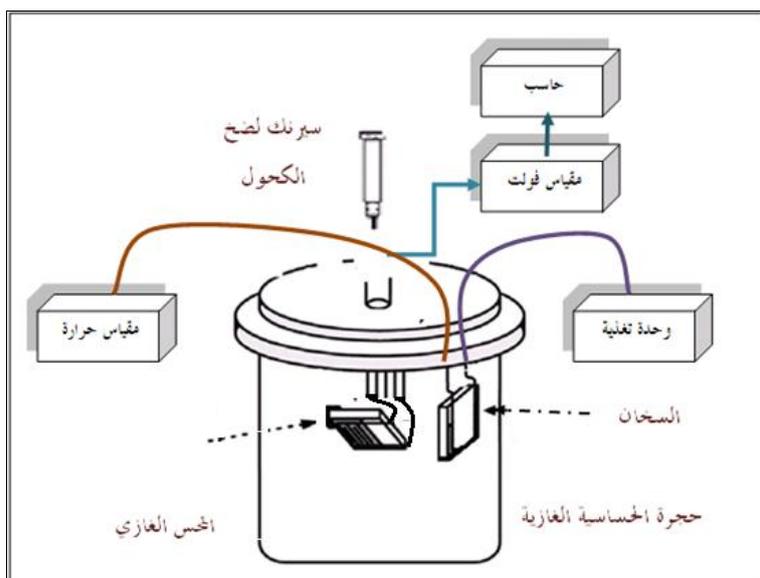
الشكل (10) مورفولوجيا السطح لفيلم أكسيد القصدير X100 .

دراسة الحساسية

1- منظومة الحساسية الغازية:

يوضح الشكل (11) مخططاً تمثيلاً لمنظومة الحساسية المستخدمة التي تتألف من حجرة الحساسية الغازية أسطوانية الشكل التي يتوضع داخلها المحس الغازي، ويلحم لها سلكان يوصلان مع قطبين كهربائيين إلى مقياس فولت AVO متعدد الوظائف (Multimeter Dual45)، وشفيرة سخان التي تؤمن رفع حرارة الحجرة الغازية إلى درجة حرارة تسمح بتبخر الكحول، فضلاً عن مزدوجة حرارية ومقياس لدرجة الحرارة نوع (ESM-9950)، كما يربط مقياس الفولت إلى حاسب يسجل تغيرات مقاومة المحس الغازي مع الزمن.

يُضخُّ سائل الإيثانول أو الميثانول باستخدام سيرنك مدرج وفق حجم محدد إلى حجرة الحساسية الذي يتبخر بعد مدة معينة مشكلاً بخار المادة الذي يؤثر في سطح الطبقة الحساسة للمحس الغازي، وهي مادة أكسيد القصدير مؤدياً إلى زيادة ناقليتها نتيجة عودة الالكترونات إلى سطح الأكسيد، ومن خلال قراءة قيمة مقاومة المحس الغازي قبل ضخ الكحول وبعده نحسب حساسية المحس الغازي المطلوب.



الشكل (11) مخطط تمثيلي لمنظومة الحساسية الخاصة بالكحوليات

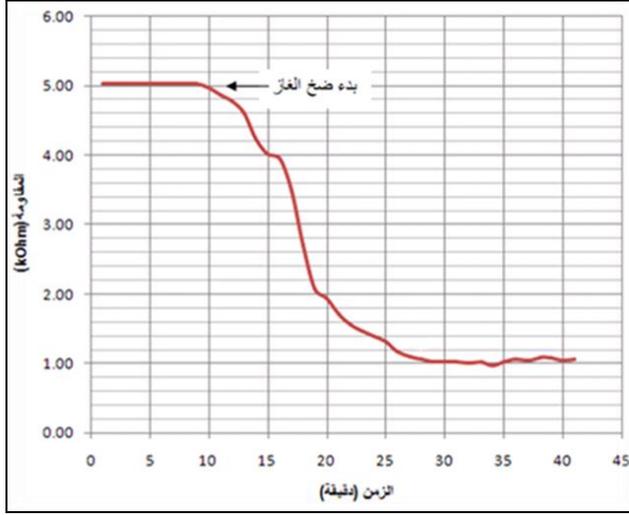
أمَّا تركيز بخار الإيثانول والميثانول مقدراً بـ (ppm) فيحسب انطلاقاً من العلاقة (6)

$$(6) V(\text{cm}^3) = \frac{C(\text{PPm}) V_a M}{22.4 \cdot 10^9 D}$$

إذ: V_a حجم حجرة الاختبار $V_a = 637.62 \text{ cm}^3$ ، M الكتلة المولية للغاز (بخار الإيثانول أو الميثانول) مقدراً بـ g/mol ، D كثافة الغاز مقدراً بـ g/cm^3 ، V حجم المحلول المُضخ إلى حجرة الحساسية مقدراً بـ cm^3 ، C تركيز الغاز ضمن الحجرة الغازية مقدراً بـ ppm

2- الحساسية لأبخرة الإيثانول:

وُضع المُحس في حجرة الحساسية محكمة الإغلاق، وانتظرنا (5min) لضمان استقرار المقاومة الابتدائية، ثم ضُخَّت كمية من الإيثانول (0.1~0.5 ml) بحيث نحصل على تركيز معين من أبخرة الإيثانول، وقيست المقاومة الكهربائية للمُحس مع مرور الزمن في درجة حرارة الغرفة. يبيّن الشكل (12) تغير مقاومة محس أكسيد القصدير مع الزمن.



الشكل (12) تغير مقاومة المُحس مع الزمن عند تعرضه للإيثانول.

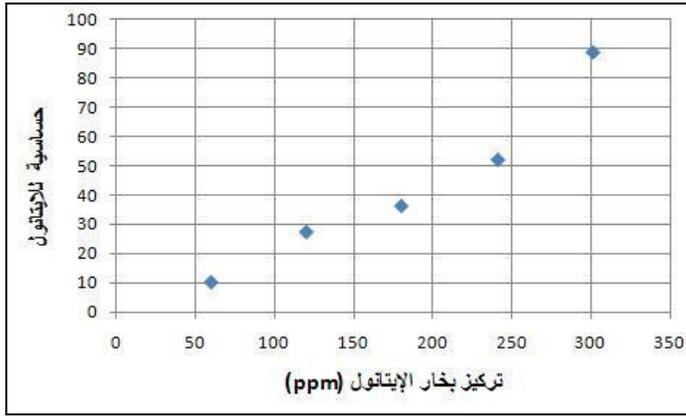
نلاحظ أن مقاومة المُحس تناقصت تدريجياً بعد حقن الإيثانول ثم وصلت إلى قيمة ثابتة إذ إنَّ بخار الإيثانول يعدُّ كغاز مرجع، تتفاعل أيونات الأكسجين السالبة O^- المتحررة من سطح المحس مع الرابطة $H-$ لبخار الإيثانول فيعود الإلكترون المتحرر من سطح التفاعل، ضمن تفاعل الانتزاز إلى عصابة الناقلية مؤدياً إلى زيادة ناقلية الأكسيد ومن ثمَّ إلى تخفيض مقاومته.

عادةً ما يوصف المُحس بحساسيته S التي تعرف بالعلاقة (7) [14].

$$S = \frac{R_g - R_a}{R_a} * 100 \dots\dots(7)$$

إذ: R_a المقاومة الكهربائية للمُحس في الهواء، و R_g مقاومته بوجود الغاز المدروس.

بيِّن الشكل (13) تغيُّر الحساسية مع تركيز بخار الإيثانول. نلاحظ ازدياد الحساسية عند زيادة التركيز على نحوٍ خطي تقريباً، ويعزى ذلك لازدياد عدد الروابط $H-$ لبخار الإيثانول التي يمكنها أن تتفاعل مع أيونات الأكسجين المتحررة من سطح المحس الغازي مؤدياً إلى ازدياد عدد الإلكترونات العائدة إلى سطح الأكسيد، ضمن تفاعل الانتزاز مؤدية إلى زيادة ناقلية الأكسيد ومن ثمَّ إلى زيادة حساسيته.

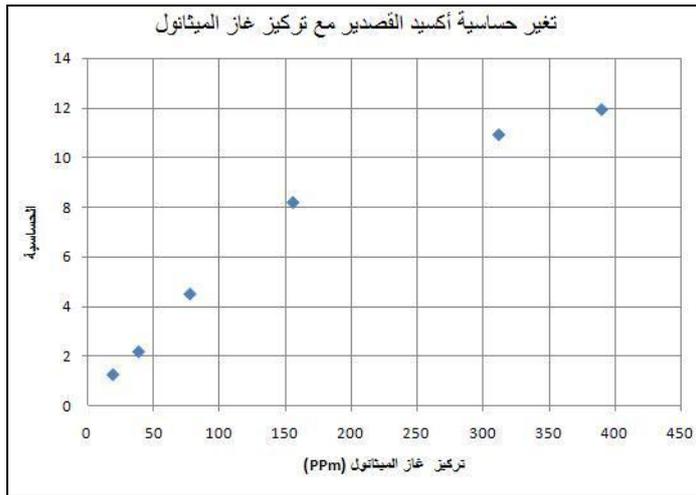


الشكل (13) منحنى تغير حساسية محس أكسيد القصدير لغاز الإيثانول مع التركيز مقدراً بـ ppm

3- الحساسية لأبخرة الميثانول:

صُنِّت كمية من الميثانول (0.025~0.5 ml) إلى حجرة الحساسية الغازية، وسُجِّلَت قيم المقاومة قبل الضخ وبعده، وباستخدام العلاقة (6) التي تربط بين حجم الكحول وتركيز البخار حُسب تركيز البخار داخل حجرة الحساسية الغازية، وحُسبت الحساسية من أجل كل قيمة للتركيز باستخدام علاقة الحساسية (7)

يبين الشكل (14) تغير الحساسية مع تركيز بخار الميثانول. نلاحظ ازدياد الحساسية عند زيادة التركيز، على نحو خطي في البداية، ثم تميل نحو الإشباع.



الشكل (14) منحني تغير حساسية محس أكسيد القصدير لبخار الميثانول مع التركيز مقدراً بـ ppm

نظراً إلى أنّ بخار الميثانول يعدُّ كغاز مرجع، تتفاعل رابطة الهيدروجين H- ضمن بخار الميثانول مع أيونات الأكسجين السالبة O⁻ المتحررة من سطح محس أكسيد القصدير فيعود الإلكترون المتحرر من سطح التفاعل، ضمن تفاعل الانتزاز إلى عصابة الناقلية ضمن الأكسيد مؤدياً إلى زيادة ناقلية وتخفيض مقاومته.

أمّا الوصول إلى حالة الإشباع فيمكن تفسيرها بتوقف تفاعل الانتزاز بين روابط الهيدروجين H⁻ الخاصة ببخار الميثانول مع أيونات الأكسجين السالبة O⁻ المتحررة من سطح محس أكسيد القصدير بعد حدٍ معين.

الخلاصة

حُضرتُ محسّات كيميائية غازية من أفلام أكسيد القصدير SnO₂ بطريقة التحلل الحراري للرذاذ. وقد وجدنا أن سماكة هذه المحسّات من مرتبة عدة ميكرونات، ذات نفوذية ضوئية جيدة، وذات بنية رباعية متعددة البلورات، وتنحس للميثانول والإيثانول بشكلٍ جيد بحيث تمكنا من كشف تراكيز 60 ppm من بخار الإيثانول و 22 ppm من بخار الميثانول.

المراجع References

- [1] E. Comini. (2006). "Metal oxide nano-crystals for gas sensing", *Analytica Chimica Acta* 568, pp 28–40.
- [2] J. Park. (2010). "NanoStructured semiconducting metal Oxide for use in gas sensors", Doctor of philosophy thesis University of woollongong.
- [3] G. Patil; D D. Kajale; D N Chavan; N K Pawar; P T Ahire; S D Shinde; V B Gaikwad; G H Jain. (2011). "Synthesis, characterization and gas sensing performance of SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis", *Bull. Mater. Sci.*, 34(1): 1–9.
- [4] K. Vadivel; V. Arivazhagan; S. Rajesh. (2011). "Mn doped SnO₂ Semiconducting magnetic thin films prepared by spray pyrolysis method ", *International Journal of Scientific & Engineering Research* Vol. 2, Issue 4.
- [5] M. Bosta; F. A. Mahoud; M. H. Sayed. (2010). "Characterization of sprayed SnO₂: Pd thin films for gas sensing applications", *Journal of Ovonic Research* 6(2): 93 – 98.
- [6] (2005). "Characterisation and Functionality of SnO₂ gas sensors using vibrational spectroscopy".
- [7] Y. Sun; S. Liu; F. Meng; J. Liu; Z. Jin. (2012). "Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties", *Sensors*, 12, pp 2610-2631.
- [8] A. S. Lanjel; S. J. Sharma; R. B. Pode; R. S. Ningthoujam. (2010). "Dielectric study of Tin oxide nanoparticles at low temperature", *Archives of Applied Science Research*, 2 (2): 127-135
- [9] T. Serin; N. Serin; S. Karadeniz; H. Sari; N. Tugluog; O. Pakma. (2006). "Electrical, structural and optical properties of SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis", *Journal of Non-Crystalline Solids* 352, pp 209–215.
- [10] R. L. Mishra; Sheo; K. Mishra, S; G. Prakash. (2009). "Optical and gas sensing characteristics of tin oxide nanocrystalline thin film", *Journal of Ovonic Research* 5(4):77 – 85.
- [11] M. Suhail, M. Abdullah1 & S. I. Abbas. (2012). "Structural, Electrical and Photoluminescence properties of In₂O₃-doped SnO₂", *Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences*, 2(4):1963-1973.
- [12] R. H. Bari; R. S. Khadayate; S. B. Patil; A. R. Bari; G. H. Jain; L. A. Patil, 4 and B. B. Kale. (2012). "Preparation, Characterization, and H₂S sensing performance of sprayed nanostructured SnO₂ thin films", *International Scholarly Research Network, ISRN Nanotechnology, Volume 2*.
- [13] Ganesh E. Patil; D. D. Kajale; D. N. Chavan; N. K. Pawar; V. B. Gaikwad; G. H. Jain. (2010). "Spray pyrolyzed polycrystalline tin oxide thin film as hydrogen sensor", *Sensors & Transducers Journal*, 120(9):70-79.
- [14] G. korotcenkov; V. Brinzari; J. Schwanki; M. Dibattista; A. Vasiliev. (2001). "Peculiarities SnO₂ thin film deposition by spray pyrolysis for gas sensor application", *sensors Actuators B* 77, pp 244-252.
- [15] J. Chen. (2010). "Highly Sensitive and selective gas sensors based on vertically aligned metal oxide nanowire arrays", *Theses and Dissertations*, pp 106, University of New Orleans.

- [16] G. E. Patil; D. D. Kajale; V. B. Gaikwad; and G. H. Jain. (2012). "Spray pyrolysis deposition of nanostructured tin oxide thin films", ISRN Nanotechnology, Volume 2012, ID 275872.
- [17] Q. Ghatih hial. (2011). "Improvement of ZnO and SnO₂ hydrogen gas sensors", Doctor of philosophy thesis, University of Iraq, Bagdad.
- [18] M. Bagheri; M. Mohagheghi; N. Shahtahmasebi; M. R. Alinejad; A. Youssefi; M. Shokoo-Saremi. (2009). "Fe-doped SnO₂ transparent semi-conducting thin films deposited by spray pyrolysis technique Thermoelectric and p-type", Solid State Sciences 11.
- [19] جبر؛ الطيف؛ مخلف؛ عبود؛ محمد علي؛ خالد. (2011). "دراسة تأثير التلدين على الخواص التركيبية والتحسسية لغاز CO₂ لأفلام SnO₂", مجلة بغداد للعلوم مجلد 8.
- [20] دهش؛ مشجل. (2011). "دراسة تأثير التشويب بالكوبالت على الثوابت البصرية لأفلام أكسيد القصدير"، مجلة كلية الثقافة، رقم 3، الجزء الأول.
- [21] عبد اللطيف، (أين العام). "الخواص البصرية والتركيبية لأغشية ثنائي أوكسيد القصدير المحضرة بطريقة الرش الكيماوي الحراري"، مجلة ابن الهيثم للعلوم الصرفة والتطبيقية - بغداد - مجلد 22