

الاستشعار الغازي المحفز بالضوء لاغشية ثاني اوكسيد القصدير SnO₂

المؤلفون : س.ي.ريمبازا، ت.ف.سفستوفا ، وصفي محمد التميمي ، س.ف.اوسيانيكوف، ك.ن.باغنيوكوف.

ان اجهزة الاستشعار الغازية تبحث في اعداد تقنية كهربائية دقيقة بطبقات استشعار ثاني اوكسيد القصدير النانوي المشوب بالمحلول المائي AgNO₃ ذات التركيز 0.006. استخدمت المصباح الرقيقة ذات الاشعاع البنفسجي. لقد استخدم التحفيز الضوئي للتاثير على الاستشعار الغازي للامونيا لاغشية ثاني اوكسيد القصدير SnO₂.

الكلمات الافتتاحية: اجهزة تحسس الغازات، الاستشعار، حرارة الغرفة، الامونيا، الضوء المحفز.

ان اجهزة الاستشعار لأشباه الموصلات المؤكسدة في المعادن الصلبة تتفاعل مع وجود اصناف كثيرة من الغازات في الغلاف الجوي بتغير المقاومة الكهربائية. انها تظهر استجابة سريعة على تغيرات تركيز الغاز عند عدة مئات من درجات الحرارة المئوية ذات الحساسية العالية والذي يسمح بتحديد وجود الكثير من الغازات العضوية وغير العضوية بتركيزات قليلة في جزء من المليون في الهواء.

ان العيب من اجهزة الاستشعار الغاز الحالة الصلبة الحالية هو انخفاض الانتقائية وضرورة أن تعمل في درجات حرارة عالية. في السنوات الاخيرة كان من الواضح اتساع دائرة تاكسد المعادن المستخدمة في تحضير اجهزة الاستشعار. لقد بدأت تستخدم المركبات الخاصة بدلا من التراكيب المؤكسدة التقليدية ZnO او SnO₂ وكذلك NiO ، TiO₂ ومركباتها.

لقد كثف العمل في مجال اجهزة الاستشعار الغازي للاغشية المحددة. لكن التميز في مجال البحث يعود لاجهزة الاستشعار المستند لاغشية ثاني اوكسيد القصدير SnO₂-x والتي بفضلها يمكن ان يتطلب العمل درجة حرارة واطنة وفي نفس الوقت توفير اكثر للطاقة وعدم الهدر فيها لغرض التسخين وبكفي الاستشعار العالي والتغيير الكبير لطرق التحضير. ان الاشكالية في اختيار وتقليل درجة حرارة العمل لاجهزة الاستشعار تقرر بمساعدة ادخال اضافات ثانوية واغشية محفزة.

ان البحوث المنفذة في السابق اظهرت ان مواد اجهزة الاستشعار المشوبة بالمخاليط الدقيقة لخليط الفضة الغازي تسمح بتنشيط عمليات التاثير المتبادل لبعض الغازات على سطح وتنشيط غاز الامونيا في الهواء في درجة حرارة الغرفة الذي يختلف عن الغازات الاخرى السامة منها والقابلة للانفجار والمسيطر عليها عند رفع درجة الحرارة. هناك طريقة اخرى لرفع عملية الامتزاز على السطح الخارجي لاجهزة الاستشعار التي تعد المؤثر البصري على المواد الاستشعارية.

كشفت فيما سبق ان نطاق الاشعاع البصري للاشعة فوق البنفسجية يمكن ان تؤدي الى تحسين الاستشعار لدى اجهزة الاستشعار الفولاذية المؤكسدة للغازات على حساب التفاعل الشكلي للسطح. ان اضاءة اجهزة الاستشعار الغازية المعدنية المؤكسدة بالاشعاع مقارنة مع اتساع المساحة المحمية من الاكسدة للمعدن يمكن ان تساعد في تخفيض درجة حرارة العمل العالية للاجهزة حتى

تصل الى درجة حرارة الغرفة .ان ذلك يسمح باستخدامه في تلك المجالات حيث لم يكن مقبولا العمل في درجة حرارة عالية ، وفي نفس الوقت توسيع نطاق العمل التطبيقي والتقليل من المتطلبات الكثيرة.

ان هدف البحث هو ايجاد امكانية لرفع الاستشعار لابخرة الامونيا في اجهزة الاستشعار المستندة على غاز ثاني اوكسيد القصدير المشوب بالفضة بمساعدة الاشعاع البصري للمصابيح الرقيقة قليلة المقاومة .

ان موضوع البحث هو مادة الاستشعار الغازية لاجهزة الاستشعار .ان البلور الغازي للاجهزة 1×1 يحتوي على المواد التالية : السيليكون المؤكسد المدعم المتواجد لتسخين وتوصيل الطبقات الاستشعارية على شكل امتزاج التراكيب والمصنعة من البلاتين وبمسافة بين الموصلات 10 ومادتين استشعارييتين غازيتين على اساس طبقة ثاني اوكسد القصدير ، واحد من المحاليل المائية المشوبة $AgNO_3$ بمقدار 0.006 (المحلول 50 في 50 mg AgNO_3)

ان المواد الاستشعارية الثانية قد وضعت على اعتبارها مواد غير معدنية وقد استخدمت لغرض مقارنة الخصائص المادية للتركيب. لقد اختير التركيب الحالي لظهور الصيغة المثالية للاستشعار لدى غاز الامونيا حسب نتائج البحث .

قبل قياس اجهزة الاستشعار المحفوظة في الهواء لمدة طويلة فمن الضروري ان نسخنها لفترة لا تقل عن ساعة وعند درجة حرارة 40 درجة مئوية لغرض امتزاز الغازات الجوية مع الطبقات العليا لثاني اوكسيد القصدير واستقرار المقاومة الكهربائية للمادة الاستشعارية . ان تأثير الضوء على خاصية اجهزة الاستشعار تقود الى قياس مدى مقاومة المواد المستشعرة عند درجة حرارة الغرفة واطاءة المصابيح ذات الخلايا المظلمة .

لغرض تسليط الاشعاع استخدمت المصابيح البنفسجية (ARL2-5213 UV C) ذات الموجة الطويلة 400 وبقوة MBT76 والتي تتمدد على مسافة 2 mm من طبقة الاستشعار الغازية .

لقد استخدم الاستشعار الغازي لمزيج المحلول المائي لغاز الامونيا في الهواء في درجة حرارة الغرفة .ان الاستشعار الغازي Sg يتحدد كعلاقة مقاومة الطبقات في الهواء R_B مع مقارنة الطبقات عند بدا مليء غرفة الاختبار بحجم 10 لتر من مركز الغاز قيد البحث كما في التركيب $(R\Gamma) : Sg = /R_B/R\Gamma$. ان مقاومة المواد الاستشعارية تقاس بمقاسات متعددة .

ان التركيز الظاهري لغاز الامونيا يتحدد بطريقة السيطرة على المحلول المائي لغاز الامونيا . في اثناء التجارب يظهر لنا التوزيع الواضح للرطوبة في قياس الحجرة الخاصة بالتجربة وتظهر ضرورة اجراء قياس اضافي لتقييم تأثير الرطوبة على المواد الاستشعارية الممزوجة بالفضة .

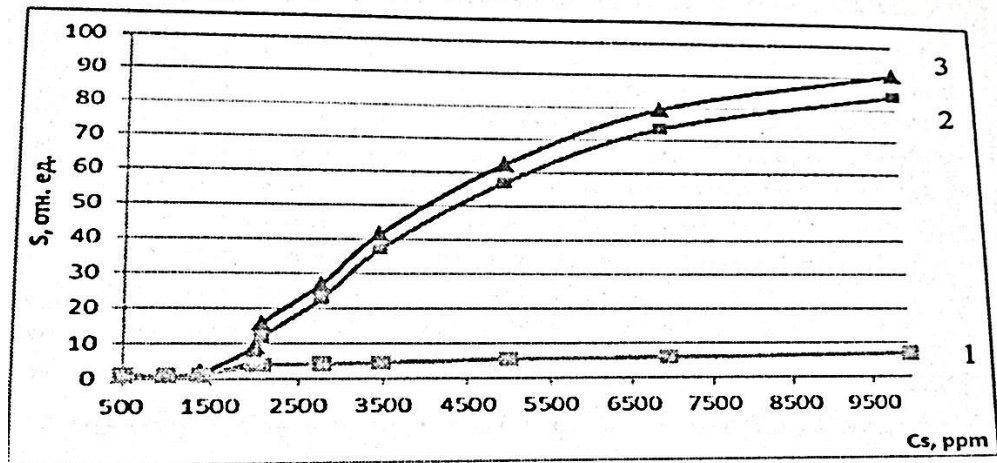
لحساب آثار الرطوبة على اجهزة الاستشعار نفذت سلسلة من القياسات لتحديد تأثير بخار الماء على مقاومة المعادن المشوبة وغير المشوبة بالفضة لاجهزة الاستشعار الغازية . ان حجم العمل يقدم كمية من الماء مطابقة للتركيز المحدد لمحلول الامونيا المائي .

على سبيل المثال محلول مطابق 1000 ppm من الامونيا في غرفة العمل التي تحتوي على 1388 pmm من الماء بحيث يطابق ذلك 57% للرطوبة النسبية، وفي المحلول 5000 m من الامونيا تحتوي على 6944 ppm من الماء والذي يساوي ما نسبته 89% من الرطوبة النسبية. ان نتائج الاستشعار لبخار الماء في درجة حرارة الغرفة في اجهزة الاستشعار للمعادن المخلوطة بالفضة تصل الى 0.006 m المدرج على المخطط رقم 1. من المخطط يتضح ان تاثير الرطوبة تظهر عندما يبدأ تركيز الماء H2O متجاوزا 2000 ppm بحيث يطابق الرطوبة النسبية للهواء بنسبة 71%. ولذلك فان اجهزة الاستشعار المعدنية المشوبة بالفضة يمكن ان تستخدم كاجهزة استشعار لتنظيم الرطوبة والسيطرة عليها من درجة 71% فاعلى بحيث تظهر استجابة متكافئة S=3.8 وحدة نسبية .

ان الحد الادنى للاستشعار الغازي يظهر في بخار ماء التركيز بنسبة 1000 ppm و يساوي S = 1.06 وحدة نسبية عند نسبة رطوبة تساوي 57%. بمضاعفة التركيز يزداد قيمة الاستجابة لاجهزة الاستشعار الغازية والتي تنمو كما موضح في المنحنى رقم 3 ضمن المخطط رقم 1 بالغا S= 8.5 وحدة نسبية لكل 10000 ppm والنسبة المئوية لها تساوي 93%. ان اشكال الغازات غير المعدنية عمليا لا تظهر اي استجابة عند رفع الرطوبة في درجة حرارة الغرفة .

ان الاستشعار الغازي للامونيا بطرح معنى الاستشعار في بخار الماء من الاستشعار في ابخرة محلول الامونيا الغازي قد تم عرضة في المخطط رقم 1 وتحديدًا في المنحنى رقم 2. كما تم العرض سابقا فان اضاءة اجهزة الاستشعار بمصابيح زرقاء الاضاءة فان المقاومة تتغير لاغشية الاستشعار لتركيب SnO2 والذي يتوضح بتبعات معقدة تعكس عمليات سريعة وبطيئة عامة واسترخاء عملية حمل الشحنات غير المتوازنة، وكذلك على قدرة العمليات الايونية. عند عملية الاسترخاء تلك وفي مراحل تشغيل واغلاق الضوء تتوضح بشكل مرضٍ ثلاثة اواصر آسية .

مخطط رقم 1



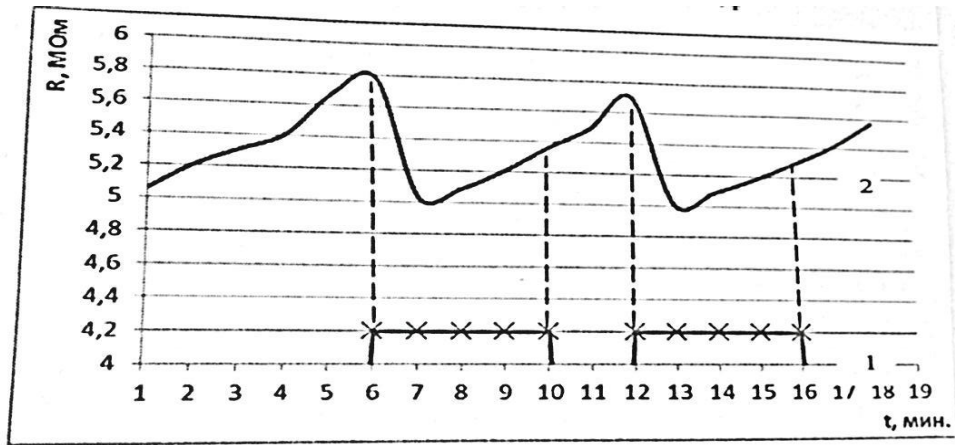
كما موضح في الشكل رقم ١ فان اعتمادية الاستشعار الغازي للمعدن هي ٠.٠٠٦. لتكون الصيغة بالشكل التالي $AgNO_3$ لاجهزة الاستشعار الكهربائي من درجة تركيز ابخرة الغاز في الهواء عند $T = 21\text{ C}$ لمحلول الامونيا المائي ، والامونيا النقي والماء .

لغرض تبسيط عملية تحليل التعرض الضوئي على اجهزة الاستشعار الغازية يمكن النظر الى الفترة الفعالة للتجانس والتي تتميز بطول التغير السريع للمقاومة عند تشغيل الضوء $\tau_{1\text{ЭФ}}$ وطول الفترة اللاحقة للتجانس البطيء $\tau_{2\text{ЭФ}}$ وعملية التجانس $\tau_{3\text{ЭФ}}$ بعد اطفاء الضوء.

كل فترة من تلك الفترات المؤثرة على عملية الاسترخاء توضح بعض الاواصر الاسية.

ان تأثير الضوء البنفسجي على مقاومة استشعار المواد يقود بالنتيجة الى تقليل المقاومة الكهربائية الى ما يقارب ١٤% على اساس حساب الجيل الحامل للشحنات الغير متكافئة. ان طول مدة بلوغ النتائج لمعنى المقاومة $\tau_{1\text{ЭФ}}$ تشكل نظام ١.٥ دقيقة ، اما الانسجام الطويل $\tau_{2\text{ЭФ}}$ فيكون ٢.٥ دقيقة في حين يكون الاسترخاء بعد عملية اغلاق الضوء ما نسبته $\tau_{3\text{ЭФ}}=2$.

مخطط رقم ٢



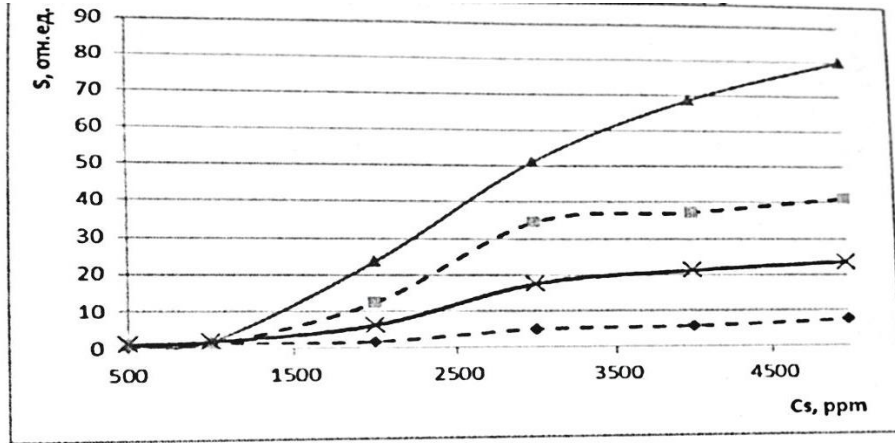
المخطط رقم ٢ يوضح تغير المقاومة لدى المواد المعدنية الاستشعارية تحت تأثير نبضات الضوء للمصباح البنفسجي .

ان المقاومة الكهربائية للمواد المعدنية الاستشعارية المشوبة بالفضة عند اضاءة المصباح فانها لا تتغير بحيث يمكن ان تكون نتيجة الفحص لطبقة اشباه الموصلات للمركب SnO_2 مغطاة بغلاف $AgNO_3$. ان تلك التقنية تؤكد لنا امكانية الاستفادة من النتائج المستنبطة من العمل البحثي والذي يظهر ان حمل الطبقة التركيب $AgNO_3$ الى اعلى من تركيب SnO_2 يؤدي بالنتيجة الى هبوط المقاومة الكهربائية للمواد الاستشعارية .

اثناء عملية التأثير المتبادل بالغاز يمكن ان تحصل تحت تأثير الضوء عملية اعادة تحميل. ولذلك تم اجراء البحث حول عملية التغيير التي تحصل على مقاومة المواد الاستشعارية لاجهزة استشعار الغازات اثناء عملية التأثير المتبادل بابخرة الامونيا ppm (٥٠٠-٥٠٠٠) في الهواء

تحت تأثير اربعة انواع من الاشعة الملونة – البنفسجي والاخضر والاحمر .حسب نتائج العمل البحثي فقد اخثير الضوء ذات الاشعاع البنفسجي كواحد من اهم المساهمين في تغيير قيمة ازدياد الاستشعار الغازي. المخطط رقم ٣ .

في الشكل المرسوم يتوضح علاقة تغيير المقاومة للمواد المعدنية والسيطرة على اجهزة الاستشعار الكهربائية من عملية تركيز الامونيا في الهواء بدون تأثير الاشعاع الضوئي في درجة حرارة الغرفة. المخطط رقم ٣.



المخطط رقم ٣ يوضح ارتباط اجهزة الاستشعار الغازية بتركيز ابخرة الامونيا في الهواء عند درجة حرارة ٢١ لمواد الاستشعار المعدنية وغير المعدنية تحت تأثير الاشعاع البنفسجي .

ان تغيير المقاومة لمواد الاستشعار المشوبة بالفضة s في ابخرة الامونيا في الهواء ٥٠٠ تشكل ٢٠% ، فحينها فان المقاومة لمواد الاستشعار غير المعدنية لا تتغير .عند النظر الى المنحنى رقم ١ يتضح الفرق في الاستشعار بين المعدن والشكل المنتظم

في فصل التركيز لابخرة الامونيا من ١٠٠٠ الى ٥٠٠٠ . للمقارنة يظهر الشكل المنتظم للاستشعار في نطاق $S=1.2 \div 7.4$ وحدة نسبية فحينها سيكون الشكل المعدني $S=1.3 \div 41.2$ وحدة نسبية بحيث يظهر تغيير الغلاف العلوي للمعدن المغطى بالفولاذ المؤكسد بالمعادن الثمينة عند زيادة التركيز للغازات .نلاحظ ان هناك اثنان من المنحنيات الاستشعارية حيث تتحدث عن نوعين من التأثير التقني لطبقة SnO_2 مع الغاز الموجود قبل وبعد تكون المعدن .

عند مقارنة المنحنيات ٢ و ٤ نلاحظ بوضوح ازدياد الاستشعار تحت تأثير الضوء ذات الشعاع البنفسجي بهذا الشكل فان ازدياد النظام الاستشعاري للمركب غير المعدني في نطاق تركيز الامونيا يكون $1000 \div 5000$ حيث يتغير بحدود

$S=1.8 \div 23.6$ حينها يكون بالنسبة للشكل المعدني المشوب بالفضة على النحو التالي $80 \div S = 1.9$ وحدة نسبية . يمكن ان يكون ذلك بتتبع فاعلية الغشاء العلوي الواقع تحت تأثير الضوء عند بدا عملية التاثر المتبادل مع جزيئات الغاز .ان العمليات التقنية للفاعلية المتبادلة يحافظ على ثبات الخواص للمنحنى الاستشعاري المائل في اتجاهين .

بهذا الشكل فان المميزات المهمة لمعنى مضاعفة الاستشعار الغازي من خلال علاقته باساليب بالقياس تظهر في فصل التركيز من ١٠٠٠ الى ٥٠٠٠. في تلك الحالة فان الضوء يمكن ان يؤثر ليس فقط على سطح الخارجي لغلاف المركب SnO_2 بشكل مباشر وانما ايضا في عملية الامتزاز الذرات والمجاميع الذرية للفضة وكذلك على جزيئات المتأثرة بشكل مقابل مع الامونيا .

يمكن ان نختم بحثنا بالقول ان تأثير الضوء ذات الشعاع البنفسجي يرفع الاستشعار الغازي للامونيا في درجة حرارة الغرفة لاجهزة الاستشعار المعدنية المغطاة بالفضة SnO_2 وكذلك تحفيز مواد الاستشعار غير المعدنية .

الخاتمة

في هذا العمل البحثي تم تسليط الضوء على مدى تأثير الرطوبة على الاستشعار الغازي لاغشية التركيب SnO_2 المعدني 0.006 المشوب بالفضة. لقد تم التأسيس على انه عند درجة الرطوبة النسبية للهواء والبالغة 57% فان الاستشعار يبلغ 6% اما عند درجة رطوبة 89% - 540% فانه يشير الى التوجه لاستخدام الاغشية المؤكسدة للقصدير، لقياس رطوبة الهواء والتي تصل الى 60% .

عند استخدام محلول الامونيا المائي كمصدر تركيز عال للغاز 2000 فمن الضروري النظر عند حساب الاستشعار الغازي الى تأثير الرطوبة النسبية الموجودة في الهواء وفي غرفة الاختبار .

ان تأثير مصباح الضوء ذات الاشعاع البنفسجي الرقيق ($70\text{mBt} \sim$) على مقاومة المواد الاستشعارية المعدنية تؤدي الى تقليص المقاومة الكهربائية الى ما نسبته 14% على حساب عموم الحامل المعدني ولا يؤثر على مقاومة الاشكال المعدنية .

في نفس الوقت فان تغذية الغاز بشكل متزامن مع تشغيل المصباح ذات الاشعاع البنفسجي في عدة مرات فانه يرفع نسبة الاستشعار الغازية للامونيا في درجة حرارة الغرفة لاجهزة الاستشعار المغطاة SnO_2 وكذلك المعادن المشوبة بالفضة التي غطت غلافها الخارجي ، وقد ازدادت مرتين تقريبا عملية الاستشعار المنتظمة لتلك الاجهزة. عند ذلك فان الضوء يمكن ان يؤثر ليس فقط على السطح الخارجي لغشاء اوكسيد القصدير بشكل مباشر وانما على امتزاز الذرات وعناصر الفضة وكذلك على جزيئات الامونيا المتأثرة بها .

المصادر

- ١- فيجليب.ج. اجهزة القياس: التركيب والاستخدام. موسكو ، دار النشر مير، ١٩٨٩، - ص ١٩٦ .
- ٢- Papadopoulos C. A. Avaritsiotis J.N. a model for the gas sensing properties of tin oxide thin films with surface catalysts // sensor and actuators, b.v.28.1995.-201-210.
- ٣- ماكسيموفان.ك، كاتاييف يو.غ، جيرنيكوف ي.ف. التركيب، المكونات والخصائص لاغشية الاستشعار الغازي لثاني اوكسيد القصدير، المدعم بالبلاتين الثلاثي. مجلة الكيمياء الفيزيائية ١٩٩٧. - الجزء ٧١ رقم ٨، ص ١٤٩٢ - ١٤٩٦ .
- ٤- باغنيوكوف ك.ن. ، رمبيزا س.ن، بوسلوف ف.ا. اسيسوروف ا.ف. تاثير الطبقات الدقيقة لثاني اوكسيد القصدير المدعمة بالفضة على اجهزة قياس الغازات للامونيا في درجة حرارة الغرفة. جامعة فارونيش التقنية الحكومية. ٢٠١٣ رقم ٩. ص ٨٠ - ٨٣ .
- ٥- Camagni. P. photoconductivity activation of SnO₂ thin film gas sensors at room temperature. sensors and actuators B chemical., 1996.-vol. 31- p. 99-103.
- ٦- Comini E. UV light activations of tin oxide thin films for NO₂ SENSING FT LOW TEMPERATURE .sensore and actuator, 2001.vol,78.-p.73-77.
- ٧- Watson j. the tin dioxide gas sensor /1993 .No4 -p.717-719
- ٨- ريمبيزا س.ي. خصائص التركيب والتقنية لاعداد اجهزة قياس الغازات التكاملية للمعادن المؤكسدة ذات الاغشية الرقيقة. اجهزة الاستشعار ، ٢٠٠٤. No. ١ - ص ٢٠ - ٢٦ .
- ٩- روسكيخ ا.ي. تاثير التحفيز البصري على قياس المقاومة الكهربائية لطبقات اجهزة قياس الغازات المستندة لغاز ثاني اوكسيد القصدير // كيمياء الجسم الصلب للتقنية النانوية الدقيقة المعاصرة : احدى مواد المؤتمر العلمي الدولي السابع في كيسلوفودسك ٢٠٠٧. ص ٢٧٣ - ٢٧٥ .