

بررسی اثر ضخامت لایه‌های نازک بسبیلوری SnO₂

در حسگری گازهای O₂ و CO₂

مژگان مهدی زاده رخی و حسین عشقی

گروه فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود

(دریافت مقاله : ۸۹/۱/۱۴ - پذیرش مقاله : ۸۹/۸/۴)

چکیده

در این تحقیق سه نمونه از لایه های نازک اکسید قلع خالص را که به روش اسپری پایرولیز بر روی زیرلایه شیشه لایه نشانی شده اند مورد مطالعه قرار دادیم. اینها به عنوان حسگر گازهای اکسیژن و دی اکسیدکربن استفاده می‌شوند. طیف عبوری لایه ها حاکی از نازکی لایه ها در محدوده نانومتری (۲۰۰-۱۵۰ nm)، و طیف XRD نشانگر تغییر سمتگیری بسبیلوری از (۲۰۰) به (۱۱۰) می‌باشد که این تغییر سمت گیری بلوری به دلیل تغییر ضخامت لایه‌ها می‌باشد. همچنین ابعاد بلورکها از ۳۱ تا ۲۲/۵ نانومتر کاهش یافته است. حساسیت نمونه ها نسبت به ۲۰۰۰ ppm از این گازها نشان داد که دمای بهینه کاری در این نمونه ها برای گاز اکسیژن و دی‌اکسیدکربن به ترتیب ۱۷۰°C و ۱۸۰°C می‌باشد. علاوه بر این دریافتیم نمونه با پایین ترین ضخامت (۱۵۰ nm) که از کوچکترین ابعاد بلورکی (۲۲/۵ nm) برخوردار بوده و سمتگیری ترجیحی در آن (۱۱۰) است و حساسیت آن برای گاز اکسیژن بیشتر از دی‌اکسید کربن است.

واژه‌های کلیدی: لایه های نازک، اکسید قلع، اسپری پایرولیز، حسگر گاز، اکسیژن، دی‌اکسیدکربن.

O₂ and CO₂ gas sensing by pure SnO₂ polycrystalline thin films

M. Mahdizadeh Rokhi and H. Eshghi

Physics Department, Shahrood University of Technology

Abstract

In this research we have studied three samples of pure SnO₂ thin films which are deposited by spray pyrolysis method on glass substrate. Oxygen and carbondioxide gas sensor were employed. The transmittance spectra of the samples showed that the thickness of the layers were within the nanometer scales (200-150 nm), and XRD spectra showed that as the samples become thinner the preference orientation varies from (200) to (110). The this variation of orientations was due to the variation of their thicknesses. Also crystallites sizes were decreased from 31 to 22.5 nm. The sensitivity of the samples to 2000 ppm of these gases showed that the optimum operational temperature in these samples was about 170°C and 180°C for oxygen and carbondioxide respectively. In addition we found that the sample with lowest thickness (150 nm) and crystallite sizes (~22.5 nm) with preferential orientation of (110) had more sensitivity to O₂ compare to CO₂ gas.

Keywords: Thin Films, Tin Oxide, Spray Pyrolysis, Gas Sensor, Oxygen, Carbon Dioxide.

E-mail of corresponding author: Mahdizadeh.mozhgan@gmail.com

مقدمه

آزاد می‌توانند در جذب گازهای محیط اطراف خود فعالانه شرکت کنند. بسته به تحول پس از پیوند مولکولهای جذب شده (دریافت و یا تحویل الکترون آزاد به ماده) این امکان وجود دارد که مقاومت الکتریکی لایه تغییر یابد [۵].

هدف ما در این مقاله بررسی اثر تغییر ضخامت لایه نازک SnO₂ در حسگری گازهای اکسیژن و دی‌اکسیدکربن است که بدین منظور با کاهش حجم محلول اولیه برای اسپری (حجم‌های اولیه ۵۰، ۲۵ و ۱۵ میلی‌لیتر) توانستیم ضخامت لایه‌ها را کاهش دهیم و همچنین قابل ذکر است که این نمونه‌ها در دما و زیرلایه یکسانی به روش اسپری پایرولیزیز لایه‌نشانی شده‌اند.

روش تحقیق

لایه های نازک SnO₂ به روش شیمیایی اسپری پایرولیزیز توسط دستگاه لایه نشانی (S. Spray Coating System (C. S-86) روی زیرلایه شیشه لایه‌نشانی شدند. در انجام این کار از محلول ۰/۱ مولار SnCl₄ مایع با خلوص ۹۹/۹ (Merck-7810)، آب مقطر خالص با خلوص ۹۹/۹۹ (Merck-115333) و از اتانول خالص با میزان خلوص ۹۹/۹۸ (Merck-100986) به عنوان حلال در تهیه محلول اولیه برای لایه‌نشانی استفاده کردیم. برای بدست آوردن نمونه‌هایی با ضخامت‌های متفاوت (به ترتیب نمونه‌های شماره ۱، ۲ و ۳) از محلول اولیه با حجم‌های ۵۰، ۲۵ و ۱۵ cc استفاده شد. در این آزمایشها دمای زیرلایه ۴۲۰°C، آهنگ شارش محلول در تمام مراحل ۱۰ میلی لیتر بر دقیقه، فشار گاز حامل ۲/۵bar و ارتفاع نازل تا بستر ۴۵ cm اختیار شده است. طیف عبوری نمونه‌ها به منظور تعیین ضخامت لایه‌ها توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر و الگوی پراش پرتو ایکس CuKα با طول موج ۰/۱۵۴ nm برای بررسی ساختار لایه‌ها و یافتن اندازه بلورکها استفاده شده است. برای تعیین حساسیت نمونه‌ها به گاز مورد نظر از سیستمی که طرح شماتیک آن در شکل ۱ آمده است استفاده کردیم. این سیستم با الگو گرفتن از سیستم‌های معرفی شده در مقالات علمی معتبر (ISI)، توسط خودمان در آزمایشگاه حالت جامد

دی‌اکسید قلع به خاطر دارا بودن ویژگی‌هایی از قبیل مقاومت الکتریکی پایین، شفافیت بالا در محدوده طول موج‌های کوتاه‌تر، پایداری شیمیایی بالا در محیط جو و داشتن گاف نواری مستقیم، یکی از مواد نیم‌رسانای مهم بشمار می‌رود. SnO₂ یک نیم‌رسانای نوع n است که به شکل‌های مختلفی در محدوده وسیعی از کاربردهای مهم از جمله حسگرهای گاز جالت جامد، نمایشگرهای کریستال مایع، سلول‌های فتوولتایی و الکترودهای رسانا استفاده می‌شود. این ماده به دلیل داشتن حساسیت بالا نسبت به گازهای مختلف، پایداری بالا و ارزان بودن در مقایسه با دیگر مواد نیم‌رسانا کاندید خوبی برای چنین کاربردهایی محسوب می‌شود [۱]. همچنین بعد از آنکه در سال ۱۹۶۲ تلاش‌های زیادی توسط سیاما و همکارانش و نیز تاگوچی برای آشکارسازی آلاینده‌های سمی مختلف و گازهای قابل اشتعال توسط نیم‌رساناهای اکسید فلزی ZnO و SnO₂ انجام شد، این اکسیدهای نیم‌رسانا به طور گسترده‌ای به عنوان حسگر گاز مورد استفاده قرار گرفتند [۲]. حسگرهای اکسیژن بیشتر برای کنترل فرآیندهای سوختی (نسبت هوا به سوخت) در موتور اتومبیل و در کوره‌های حرارتی صنعتی، برای آشکارسازی گازهای موردنظر در محیط‌هایی مانند معادن زیرزمینی، میدانهای نفتی و جلوگیری از نشت گازهای سمی استفاده می‌شوند [۳]. حسگر گاز دی‌اکسیدکربن نیز برای کاربرد در آشکارسازی گازهای گلخانه‌ای توجه زیادی را به خود جلب کرده‌است. این نوع از حسگرها همچنین برای اطمینان از کیفیت دی‌اکسیدکربن استفاده شده در نوشیدنی‌ها، آب‌های معدنی و آبجو مطابق با تکنولوژی انجمن بین‌المللی نوشیدنی‌ها استفاده می‌شوند [۴]. امروزه بیشتر قطعات حسگرهای گازی مبتنی بر نیم‌رساناهای اکسید فلزی بسپلوری نظیر SnO₂، ZnO، TiO₂ و WO₃ هستند. این لایه‌های نیم‌رسانا بیشتر از تراکم بالایی از تهیج‌های اکسیژن در شبکه بلوری در داخل و پیوندهای آزاد^۱ در سطح خارجی خود برخوردارند. وجود این قبیل پیوندهای

¹ Dangling bounds

بسپلور با ساختار tetragonal rutile رشد یافته‌اند. چنانچه مشاهده می‌شود با کاهش حجم محلول اسپری شده جهت‌گیری بلوری غالب از صفحات (۲۰۰) به (۱۱۰) تغییر می‌کند. از آنجایی که کاهش حجم محلول به کاهش ضخامت لایه‌ها منجر می‌شود [۶] و طبق نتایج گزارش شده توسط کروتچنکوف و همکارانش [۷] تغییر ضخامت لایه‌ها با تغییر جهت‌گیری بلوری همراه است، لذا تغییر جهت‌گیری غالب بلوری در این نمونه‌ها، منطقی به نظر می‌رسد. همچنین کاهش ضخامت به کاهش اندازه بلورکی در لایه منجر می‌شود که این دو عامل (ضخامت کم و اندازه بلورکی کوچک) فاکتورهای مهمی در افزایش پارامتر حساسیت نسبت به گاز هستند [۸ و ۹]. در این نمونه‌های با ساختار بسپلوری ابعاد میانگین این بلورکها می‌توانند به عنوان معیاری از سطح تماس مؤثر و در نتیجه فراوانی حالت‌های سطحی در شناخت رفتار حسگری کمک کنند.

برای تعیین ابعاد بلورکها (D) از فرمول شرر به صورت [۱۰]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (2)$$

استفاده می‌شود. که در آن θ زاویه پراش براگ، B تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و λ طول موج پرتو X است. نتایج مربوط به این محاسبات در ستون دوم جدول ۱ آمده است. چنانچه مشاهده می‌شود همانطور که انتظار داشتیم با کاهش حجم محلول اسپری، اندازه بلورکها کاهش یافته‌اند.

علاوه بر تغییر سمت‌گیری بلوری و اندازه بلورکها با تغییر حجم محلول اولیه، انتظار می‌رود ضخامت لایه‌ها نیز تغییر کند. برای یافتن این کمیت از طیف عبوری اپتیکی لایه‌ها استفاده کرده‌ایم. شکل ۳ طیف عبوری نمونه‌ها را بر حسب طول موج (در گستره ۳۰۰ تا ۸۰۰ nm) نشان می‌دهد.

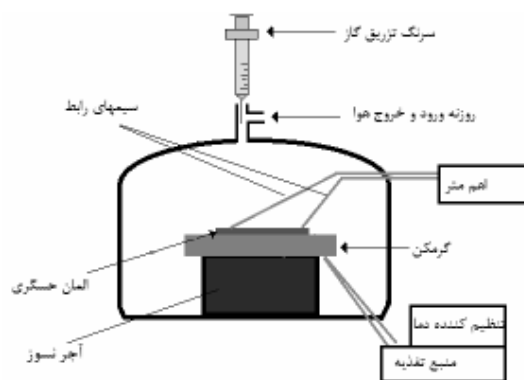
حضور بیشینه و کمینه‌های تداخلی نشان دهنده یکنواختی لایه رشد یافته می‌باشد [۱۱] و دیده می‌شود که با کاهش حجم محلول اسپری این ماکزیمم و مینیمم‌ها در نمونه بدست آمده از ۱۵ cc محلول اولیه کاهش یافته و در نتیجه سطحی نایکنواخت برای این نمونه انتظار داریم که برای کاربرد در حسگری مطلوب است چون لایه‌های ناهمگن‌تر و متخلخل‌تر

دانشگاه صنعتی شاهرود راه اندازی شد. برای تزریق گاز با حجمی معین، از سرنگ استفاده شده است. ضمن اینکه گاز از محفظه ای با فشار ثابت و برابر با فشار جو توسط سرنگ برداشته می‌شود. غلظت گاز تزریق شده به داخل محفظه را می‌توان بر حسب کسر مورد نظر در میلیون از رابطه (۱) به صورت

$$C_{ppm} = V_g \times 10^6 / (V_g + V_{air}) \quad (1)$$

بدست آورد که در آن V_g حجم گاز تزریق شده و V_{air} حجم محفظه هوا در فشار اتمسفر می‌باشد.

روش کار برای اندازه‌گیری حساسیت نمونه‌ها بدین صورت است که ابتدا باید عنصر حسگر (لایه نازک) توسط یک گرم‌کننده الکتریکی تا دمای کاری تعیین شده (که این دمای کاری نیز با آزمایش تعیین می‌شود) گرم شود پس از تثبیت دما با تزریق گاز و اندازه‌گیری تغییر مقاومت الکتریکی نمونه لایه نازک (اختلاف مقاومت الکتریکی لایه قبل و بعد از حضور گاز) مطابق فرمول ارایه شده در رابطه (۲) می‌توان حساسیت نمونه را بدست آورد. لازم به ذکر است که دمای این گرم‌کن با دقت ۱ °C تعیین می‌شود. مقاومت الکتریکی نیز با دقت یک ده هزارم اهم سنجیده می‌شود.



شکل ۱. نمایی شماتیک از سیستم حسگری استفاده شده در

آزمایشگاه حالت جامد دانشگاه صنعتی شاهرود.

نتایج و بحث

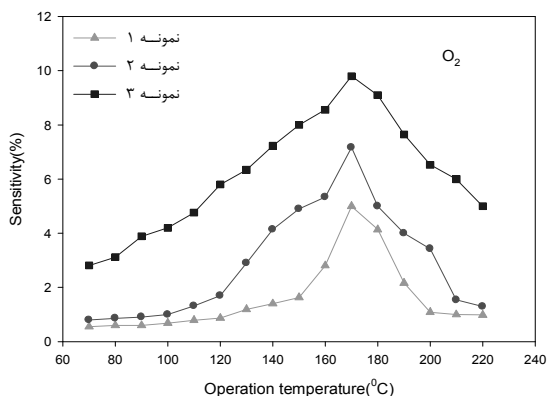
شکل ۲ طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌های مورد بررسی ما را که با حجم‌های مختلف محلول انجام شده است را نشان می‌دهد. این داده‌ها نشانگر آنست که لایه‌ها به صورت

بررسی رفتار حسگری نمونه‌ها

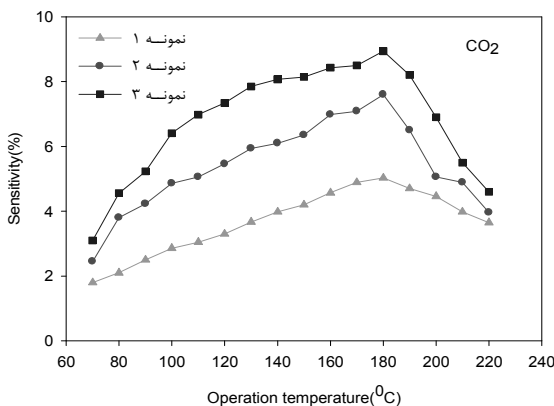
حساسیت یک حسگر گازی به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$S = (R_{gas} - R_{air}) / R_{air} \quad (۳)$$

که R_{gas} مقاومت لایه در حضور گاز مورد نظر و R_{air} مقاومت لایه در حضور هوا در یک دمای کاری معین می‌باشد. شکل‌های ۴ (الف و ب) بترتیب رفتار حساسیت نمونه‌ها را برای بازای ۲۰۰۰ ppm گاز اکسیژن و دی‌اکسید کربن برحسب دمای کاری قطعه از ۷۰ تا ۲۲۰ °C نشان می‌دهد. چنانچه پیداست رفتار کلی نمونه‌ها برای این گازها مشابه یکدیگرند بنحوی که با افزایش دمای کار از ۷۰°C تا ۱۷۰°C برای گاز اکسیژن و از ۷۰°C تا ۱۸۰°C برای گاز دی‌اکسید کربن حساسیت رو به افزایش گذارده و در دماهای بالاتر تنزل می‌یابد. بنابراین دمای ۱۷۰°C برای بهینه حسگری برای گاز اکسیژن و دمای ۱۸۰°C برای بهینه حسگری گاز دی‌اکسید کربن در این نمونه‌ها محسوب می‌شوند.



(الف)

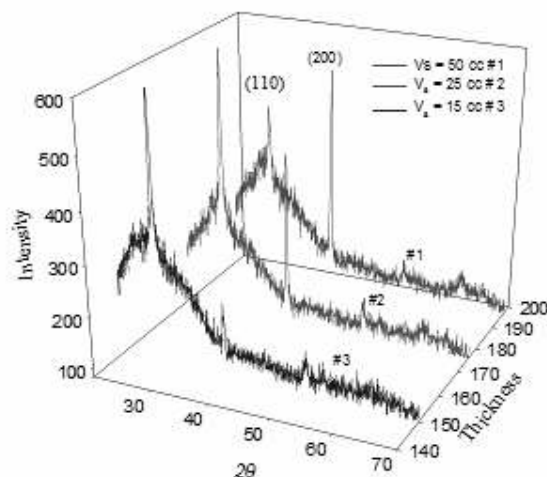


(ب)

شکل ۴. نمودار تغییرات حساسیت نمونه‌ها با تغییر دمای کاری

بازای ۲۰۰۰ ppm گاز (الف) اکسیژن و

(ب) دی‌اکسید کربن.

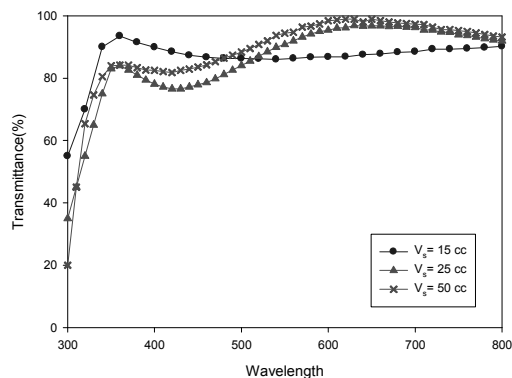


شکل ۲. طیف پراش پرتو X نمونه‌های مورد بررسی (۱ الی ۳) با حجم‌های مختلف محلول.

سطح تماس موثر بیشتری با گاز مورد نظر ایجاد می‌کنند و حساسیت بهتری بدست می‌دهند. به کمک این داده‌ها و استفاده از نرم‌افزار PUMA ضخامت لایه‌ها را محاسبه کردیم که نتایج مربوطه در جدول ۱ آمده است. دیده می‌شود که ضخامت لایه‌ها حدود ۲۰۰ nm برای نمونه ۱ تا ۱۵۰ nm برای نمونه ۳ متغیر است.

جدول ۱. ویژگی‌های ساختاری لایه‌های SnO₂ با ضخامتهای متفاوت

نمونه	اندازه بلورکها (D, nm)	ضخامت (nm)
۱	۳۱	۱۹۷
۲	۲۵	۱۷۶
۳	۲۲/۵	۱۵۰



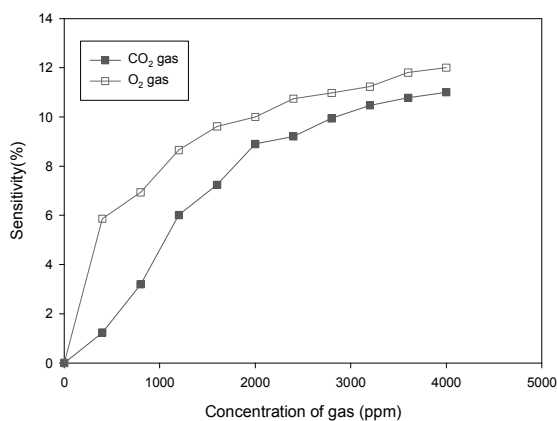
شکل ۳. ضریب عبور به عنوان تابعی از طول موج نور عبوری

دستگاه، برای نمونه‌های SnO₂ خالص به ازای حجم‌های

متفاوتی از محلول اولیه.

چنانچه ملاحظه می‌شود در هر دو مورد حسگری گازهای اکسیژن و دی‌اکسیدکربن نمونه ۳ (با ضخامت ۱۵۰ nm و جهتگیری بلوری (۱۱۰)) از بیشترین حساسیت نسبت به حسگری این گازها برخوردار است.

شکل ۶ تغییرات حساسیت نمونه شماره ۳ را بر حسب غلظت گازهای مورد نظر نشان می‌دهد. این داده‌ها بیانگر آنست که این قطعه در شرایط دمایی بهینه کاری در برابر گاز اکسیژن از حساسیت بالاتری در مقایسه با گاز دی‌اکسیدکربن برخوردار است. این نتیجه را می‌توان به بزرگتر بودن مولکول گاز دی‌اکسیدکربن نسبت به مولکول گاز اکسیژن نسبت داد.



شکل ۶. مقایسه حساسیت نمونه ۳ برای غلظتهای مختلف گاز اکسیژن و دی‌اکسیدکربن در دمایی کاری بهینه حسگری هر گاز.

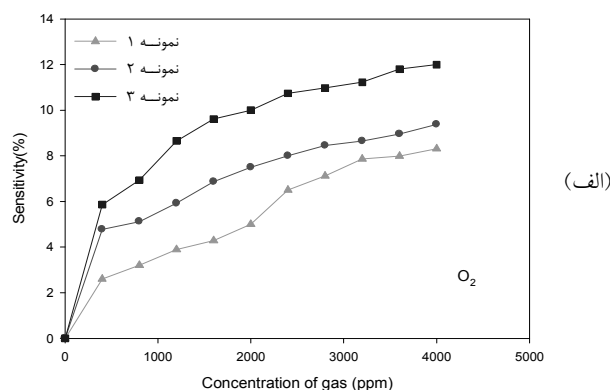
نتیجه گیری

نتایج بدست آمده از طیف XRD نمونه های ۱، ۲ و ۳ نشانگر تغییر سمتگیری ترجیحی این ساختارهای بسپلوری از (۲۰۰) به (۱۱۰) بوده، ضمن آنکه ابعاد بلورکهای تشکیل دهنده آنها بترتیب ۲۵، ۳۱ و ۲۲/۵ نانومتر است.

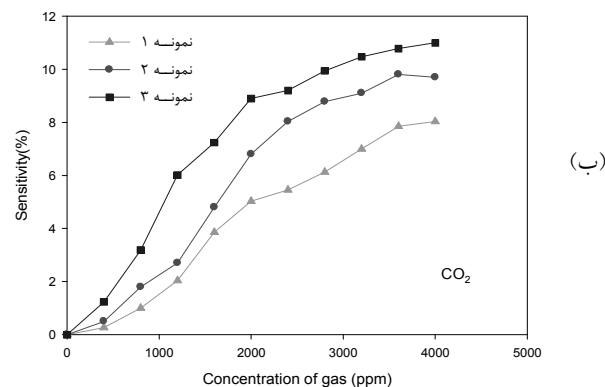
مطالعات تجربی این قطعات به منظور حسگری گازهای اکسیژن و دی‌اکسیدکربن در این نمونه‌ها حاکی از آنست که در هر دو مورد نمونه با کمترین ضخامت و کمترین ابعاد دانه‌های بلورکی که از بیشترین سطح تماس و در نتیجه بالاترین فراوانی حالت‌های سطحی (وابسته به تهیج‌های اکسیژن) برخوردار است در دمایی کاری بهینه ۱۷۰°C تا ۱۸۰°C از بالاترین حساسیت برخوردار می‌باشد. علاوه بر

این داده‌ها در مقایسه با نتایج گزارش شده توسط پاتیل و همکارانش [۱۲] که دمایی کاری ۲۰۰°C را برای گاز اکسیژن و ۲۷۰°C را برای گاز دی‌اکسیدکربن به عنوان دمایی بهینه کاری بدست آورده‌اند، کاهش خوبی را نشان می‌دهد و مطلوب‌تر است.

همانطور که مشاهده می‌شود نمونه ۳ یا به عبارتی نمونه با کمترین ضخامت از بیشترین حساسیت در بین نمونه‌ها برخوردار است و با افزایش ضخامت در این نمونه‌ها حساسیت کاهش یافته است که با نتایج گزارش شده توسط دیگر محققان [۱۳] در توافق خوبی است. همچنین دیده می‌شود که با افزایش غلظت گاز نخست حساسیت با شیب نسبتاً تندی افزایش می‌یابد و در غلظتهای بالاتر از ppm ۳۰۰۰ روند تغییرات حساسیت قطعات کند می‌شود. این روند کاهش حساسیت در غلظتهای بالا در حسگرهای گازی معمولاً به اشباع حالت‌های سطحی نسبت داده می‌شود [۱۵].



(الف)



(ب)

شکل ۵. نمودار تغییرات حساسیت نمونه‌ها با تغییر غلظت گاز اکسیژن با دمایی کاری بهینه ۱۷۰°C (الف) و دی‌اکسیدکربن با دمایی کاری بهینه ۱۸۰°C (ب).

منابع

1. Z.W. Chen, G. Liu, H.J. Zhang, G.J. Ding, Z. Jiao, M.H. Wu, C.H. Shek, C.M.L. Wu and J.K.L. Lai, *Insights into effects of annealing on microstructure from SnO₂ thin films prepared by pulsed delivery*, Journal of Non-Crystalline Solids 355 (2009) 2647–2652.
2. J. Aguilar-Leyva, A. Maldonado and M. de la L. Olvera, *Gas-sensing characteristics of undoped-SnO₂ thin films and Ag/SnO₂ and SnO₂/Ag structures in a propane atmosphere*, Materials Characterization 58 (2007) 740–744.
3. F. Chaabouni, M. Abaab and B. Rezig, *Metrological characteristics of ZnO oxygen sensor at room temperature*, Sensors and Actuators B, 100 (2004) 200–204.
4. O. Lupan, L. Chow, S. Shishiyanu, E. Monaico, T. Shishiyanu, V. S. ontea, B. Roldan Cuenya, A. Naitabdi, S. Park and A. Schulte, and *Nanostructured zinc oxide films synthesized by successive chemical solution deposition for gas sensor applications*, Materials Research Bulletin, 44(2009)63–69
5. A. Tiburcio-Silver and A. Sánchez-Juárez, *SnO₂:Ga thin films as oxygen gas sensor*, Materials Science and Engineering B 110(2004)268–271.
6. G. korotcenkov, V. Brinzari, J. Schwank, M. Dibattista and A. Vasiliev, *Peculiarities of SnO₂ thin film deposition by spray pyrolysis for gas sensor application*, Sensors and Actuators B 77(2001)244- 252.
7. G. Korotcenkov, S.D. Han, B.K. Cho and V. Brinzari, *Grain Size Effects in Sensor Response of Nanostructured SnO₂- and In₂O₃-Based Conductometric Thin Film Gas Sensor*, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 34(2009)1–17.
8. G. Korotcenkov, M. DiBattista, J. Schwank and V. Brinzari, *Structural characterization of SnO₂ gas sensing films deposited by spray pyrolysis*, Materials Science and Engineering B77 (2000) 33–39.
9. G. Korotcenkov and B.K. Cho, *Thin film SnO₂-based gas sensors: Film thickness influence*, Sensors and Actuators B 142 (2009) 321–330.
10. B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffractions*, Addison Wesley, London, (1978) p. 102.
11. L. Shadia, J. Ikhmayies and R. N. Ahmad-Bitar, *Effect of Processing on the Electrical Properties of Spray-Deposited SnO₂:F Thin Films*, American Journal of Applied Science. 5(2008) 672-677.
12. S. B. Patil, P.P. Patil and M. A. More, *Acetone vapour sensing characteristics of cobalt-doped SnO₂ thin films*, Sensors and Actuators B 125 (2007) 126–130.
13. G. Korotcenkov, I. Blinov, M. Ivanov and J.R. Stetter, *Ozone sensors on the base of SnO₂ films deposited by spray pyrolysis*, Sensors and Actuators B, 120(2007)679–686.

این حساسیت این نمونه به گاز اکسیژن در شرایط اشیاعی در حدود ۱۰ درصد بیش از حساسیت آن به گاز دی اکسید کربن است. همچنین اندازه‌گیری زمان پاسخ در این نمونه‌ها نشان داد که در دمای بهینه کاری، بهترین و کوتاهترین زمان پاسخ مربوط به نمونه شماره ۳ (نمونه با کمترین ضخامت و بیشترین حساسیت) می‌باشد که در حضور گاز اکسیژن ۱۱ ثانیه اندازه‌گیری شده است. همچنین زمان بازگشت در حدود ۲۰ ثانیه به طول انجامید. زمان پاسخ برای این نمونه در حضور گاز دی‌اکسیدکربن ۱۶ ثانیه و زمان بازگشت ۳۰ ثانیه محاسبه شد.