



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده فیزیک

گروه حالت جامد

حسگرهای گازی مبتنی بر اکسیدهای فلزی

مژگان مهدی زاده رخی

استاد راهنما:

دکتر حسین عشقی

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

تیر ماه ۱۳۸۹

تقدیم بہ بہترین مایم

پدرم

کہ آسمان، وسعت و بی کرانگی اش را از قلب او بہ ودیعه گرفتہ

مادرم

کہ گرمای محبتش خورشید را بجل نمودہ

و تمامی کسانی کہ ہموارہ ہمراہ بی شتم بودند.

تقدیر و تشکر

سپاس پروردگار یگانه را که همواره نسبت به بندگانش لطف فراوان دارد.

تقدیر و سپاس فراوان از استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر حسین عشقی که همواره با راهنمایی‌های ارزشمندشان روشم را راه من بودند، استاد ارجمندی که ساگردی ایشان یکی از بزرگترین افتخارات زندگی من می‌باشد.

از اساتید ارجمند جناب آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد و جناب آقای دکتر عرب‌شاهی که داوری این پایان نامه را قبول کردند صمیمانه تشکر می‌نمایم.

از اساتید محترم گروه فزیک، جناب آقای دکتر قاضی، جناب آقای دکتر موحدیان، جناب آقای دکتر ابوبی که در طول این دوره آموخته‌های زیادی از ایشان فراگرفتم تشکر می‌نمایم.

از مسئول محترم آزمایشگاه حالت جامد جناب آقای مسکنی که همواره در طول انجام این پروژه در کارهای آزمایشگاهی از میچگونه کمک‌های بی‌شائبه‌ای داشتند نیز کمال تشکر و قدردانی را دارم.

همچنین از تمامی دوستان و بهکلاسی‌های عزیزم که در این مدت همراه و پشتیبان من بودند صمیمانه تشکر می‌نمایم.

چکیده:

در این تحقیق به مطالعه حسگری گازهای اکسیژن و دی‌اکسید کربن توسط لایه نازکی از اکسید-قلع که به روش اسپری پایرولیزیز تهیه شده‌اند، پرداخته‌ایم. در این کار تاثیر پارامترهای مختلف لایه-نشانی از جمله دمای لایه‌نشانی، حجم محلول اسپری، بازپخت و نیز اثر آلایش ناخالصی (در اینجا اتم-های) کبالت در ساختار لایه و نیز مورفولوژی سطح که در حسگری گازی نیز موثرند را مورد بررسی قرار داده‌ایم.

برای مشخصه‌یابی ساختاری و آنالیز سطحی نمونه‌ها از طیف پراش پرتو ایکس (XRD) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده کردیم. همچنین برای بدست آوردن ضخامت لایه‌ها طیف UV-VIS نمونه‌ها گرفته شده است.

نتایج بدست آمده حاکی از آن است که پارامترهایی همچون سمت‌گیری ترجیحی صفحات بلوری، ابعاد بلورک‌ها و دانه‌بندی سطح نقش مهمی در میزان حساسیت قطعه حسگر ایفا می‌کند.

کلمات کلیدی: حسگر گاز- اکسیدقلع- حساسیت- اکسیژن- دی‌اکسیدکربن- ابعاد بلورک-

سمت‌گیری بلورک

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

۱- مهدی زاده رخی؛ مژگان، عشقی؛ حسین، (۱۳۸۸) "بررسی تاثیر ابعاد بلورکها و سمتگیری آنها در لایه های نازک بسیلوری SnO_2 در حسگری گاز اکسیژن" شانزدهمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران، دانشگاه یزد.

۲- مهدی زاده رخی؛ مژگان، عشقی؛ حسین، (۱۳۸۸) "بررسی حسگری گازهای O_2 و CO_2 توسط لایه های نازک بسیلوری SnO_2 خالص" چهارمین کنفرانس ملی خلاء، دانشگاه صنعتی اصفهان.

۳- مهدی زاده رخی؛ مژگان، عشقی؛ حسین، (۱۳۸۹) "بررسی خواص حسگری گازهای O_2 و CO_2 توسط لایه های نازک نانومتری SnO_2 خالص و آرایش شده با کبالت" کنفرانس فیزیک ایران، دانشگاه بوعلی سینا همدان.

فهرست مطالب

عنوان..... صفحه

فصل اول

حسگرهای گازی، مروری بر مقالات

- ۱-۱ مقدمه ۲
- ۲-۱ حسگرهای گازی حالت جامد ۳
- ۳-۱ حسگرهای گازی مبتنی بر نیمرساناهای اکسید فلزی ۳
- ۴-۱ مروری بر مقالات ۴

فصل دوم

لایه‌های نازک اکسید قلع (SnO_2) و پارامترهای موثر در حسگری گاز

- ۱-۲-۱ خواص ساختاری و فیزیکی لایه های SnO_2 ۸
- ۲-۲-۱ برخی از کاربردهای لایه های SnO_2 ۱۰
- ۱-۲-۲-۱ الکترودهای شفاف ۱۰
- ۲-۲-۲-۱ باتریهای خورشیدی ۱۰
- ۳-۲-۲-۱ بازتابنده های امواج فرسرخ ۱۰
- ۴-۲-۲-۱ عنصر گرم کننده در پنجره هواپیما ۱۱
- ۵-۲-۲-۱ پوشش های پایدار و محافظ روی ظرف های شیشه ای ۱۱
- ۶-۲-۲-۱ حسگرهای گازی ۱۱
- ۳-۲-۲-۱ تعریف حساسیت یک حسگر گازی ۱۱
- ۴-۲-۲-۱ دیدگاه نظری سازوکار حسگری ۱۲
- ۵-۲-۲-۱ اساس عملکرد حسگرهای لایه نازک SnO_2 ۱۳

- ۶-۲- اثر دما بر حسگری لایه های نازک SnO_2 ۱۵
- ۷-۲- بررسی ساختاری لایه نازک SnO_2 به عنوان حسگر گازی ۱۶
- ۷-۲-۱- اثر اندازه دانه در مشخصات حسگری گاز ۱۶
- ۷-۲-۲- بررسی اثر ضخامت در حسگری لایه های نازک SnO_2 ۱۸
- ۷-۲-۳- بررسی اثر ناخالصی در خواص ساختاری و حسگری حسگرهای نیمرسانای اکسید فلزی .. ۲۲

فصل سوم

روش های لایه نشانی و تکنیک های مشخصه یابی

- ۳-۱- معرفی روش های لایه نشانی لایه های نازک ۲۶
- ۳-۱-۱- روش های لایه نشانی بخار فیزیکی (PVD) ۲۶
- الف- تبخیر گرمایی در خلاء ۲۶
- ب- کندوپاش ۲۷
- ۳-۱-۲- لایه نشانی به روش بخار شیمیایی ۲۸
- ۳-۱-۳- لایه نشانی به روش های ترکیبی ۲۸
- الف- سل- ژل ۲۸
- ب- اسپری پایرولیز ۲۹
- ۳-۲- تکنیک های مشخصه یابی ۲۹
- ۳-۲-۱- روش های کلی در مشخصه یابی ۲۹
- الف- پراش پرتو ایکس (XRD) ۳۰
- ب- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ۳۱

فصل چهارم

معرفی جزئیات سیستم های آزمایشگاهی به کار گرفته شده و سامانه حسگر گازی

- ۴-۱- معرفی و نحوه کار با دستگاه اسپری پایرولیز ۳۴

- ۳۷-۲-۴- معرفی سیستم مشخصه یابی ساختاری نمونه ها ۳۷
- ۳۷-۲-۴-۱- دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) ۳۷
- ۳۷-۲-۴-۲- دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ۳۷
- ۳۸-۳-۴- دستگاه طیف سنج عبور اپتیکی ۳۸
- ۴۰-۴-۴- عنصر حسگر ۴۰
- ۴۱-۵-۴- معرفی سیستم حسگری ساخته شده برای اندازه گیری حساسیت بر حسب تراکم گاز خالص ۴۱
- ۴۶-۶-۴- معرفی سیستم حسگری ساخته شده برای اندازه گیری حساسیت بر حسب تراکم گاز در حضور هوا ۴۶

فصل پنجم

مشخصه یابی و بررسی حسگرهای گازی مبتنی بر لایه های نازک SnO_2

- ۴۹-۱-۵- مراحل اجرایی تهیه لایه های نازک SnO_2 به روش اسپری پایرولیز ۴۹
- ۴۹-۱-۵-۱- آماده سازی زیرلایه ۴۹
- ۴۹-۱-۵-۲- نحوه تهیه محلول اولیه ۴۹
- ۴۹-۲-۵- مشخصه یابی و بررسی خواص حسگری لایه های نازک SnO_2 خالص، نشانده شده در دماهای پایرولیز متفاوت ۵۱
- ۵۱-۲-۵-۱- تهیه لایه های نازک SnO_2 با دمای زیرلایه ای متفاوت ۵۱
- ۵۱-۲-۵-۲- تعیین ضخامت لایه ها با استفاده از مشخصه یابی طیف عبور اپتیکی (UV-VIS) لایه ها ۵۱
- ۵۲-۲-۵-۳- مشخصه یابی ساختاری نمونه ها با استفاده از روش XRD ۵۲
- ۵۲-۲-۵-۴- مشاهده دانه بندی و بررسی خواص سطحی نمونه ها با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ۵۵
- ۵۵-۳-۵- مشخصه یابی و بررسی خواص حسگری لایه های نازک SnO_2 ، حاصل از اسپری حجم های مختلفی از محلول اولیه ۵۷

- ۵-۳-۱ تهیه لایه های نازک SnO_2 با حجم های مختلفی از محلول اولیه ۵۷
- ۵-۳-۲ تعیین ضخامت نمونه ها به کمک طیف عبور اپتیکی (UV-VIS) ۵۷
- ۵-۳-۳ مشخصه یابی ساختاری نمونه ها با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) ۵۹
- ۵-۳-۴ مشاهده دانه بندی و بررسی خواص سطحی نمونه ها با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ۶۱
- ۵-۳-۵ بررسی رفتار حسگری نمونه ها در حضور گازهای O_2 و CO_2 ۶۳
- الف- حسگری نمونه ها بر حسب تغییرات فشار گاز O_2 خالص ۶۳
- ب- حسگری نمونه ها بر حسب تغییرات تراکم گازهای O_2 و CO_2 در فشار جو ۶۶
- ۵-۴-۱ مطالعه تاثیر بازپخت بر خواص فیزیکی و نیز حسگری لایه نازک SnO_2 خالص ۷۰
- ۵-۴-۱-۱ مشخصه یابی ساختاری و مورفولوژی سطح نمونه ها ۷۰
- ۵-۴-۲ بررسی رفتار حسگری نمونه ها ۷۳
- ۵-۵-۱ مشخصه یابی و بررسی خواص حسگری لایه های نازک اکسید قلع، آلاینش شده با ناخالصی کبالت ($\text{SnO}_2:\text{Co}$) ۷۶
- ۵-۵-۱-۱ تهیه نمونه های $\text{SnO}_2:\text{Co}$ با درصدهای وزنی متفاوت ۷۶
- ۵-۵-۲ تعیین ضخامت لایه ها با استفاده از طیف عبور اپتیکی (UV-VIS) ۷۷
- ۵-۵-۳ مشخصه یابی ساختاری لایه ها با استفاده از روش XRD ۷۹
- ۵-۵-۴ مشاهده دانه بندی و بررسی خواص سطحی نمونه ها با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ۸۱
- ۵-۵-۵ بررسی رفتار حسگری نمونه ها ۸۳
- نتیجه گیری ۸۷
- مراجع ۸۹

فهرست شکل‌ها

عنوان.....	صفحه
شکل ۱-۲: ساختار روتیل برای SnO_2 ، یاخته واحد SnO_2 با چهار آنیون O^{2-} و دو کاتیون Sn^{4+} [۱]	۸
شکل ۲-۲: دیاگرام نواری برای SnO_2 [۱]	۹
شکل ۳-۲: اصول کار حسگر گاز اکسید فلزی در حضور گازهای اکساینده و کاهنده [۲۱]	۱۴
شکل ۴-۲: وابستگی دمایی پاسخ حسگر لایه نازک SnO_2 نسبت به گاز اکسیژن [۱۰]	۱۵
شکل ۵-۲: حساسیت به صورت تابعی از اندازه بلورک [۲۴]	۱۶
شکل ۶-۲: اثر اندازه دانه در پاسخ حسگر لایه نازک SnO_2 نسبت به گاز هیدروژن [۱۵]	۱۷
شکل ۷-۲: تصویر SEM لایه انباشته شده SnO_2 لایه‌نشانی شده در دمای 370°C و با ضخامت ۷۰ نانومتر [۲۵]	۱۸
شکل ۸-۲: تصاویر SEM لایه‌های نازک SnO_2 با ضخامت‌های مختلف؛ (a) ضخامت ۴۰-۵۰ نانومتر (b) ضخامت ۸۰-۹۰ نانومتر (c) ۳۱۰-۳۸۰ نانومتر [۱۳]	۱۹
شکل ۹-۲: اثر ضخامت لایه SnO_2 حسگر در پاسخ به گاز ازن و در دمای کاری 300°C [۱۴]	۲۰
شکل ۱۰-۲: نتایج شبیه‌سازی کامپیوتری نانوبلور SnO_2 لایه‌نشانی شده به روش اسپری در دمای 425°C : (a) ضخامت ۴۰-۸۰ نانومتر و (b) ضخامت ۳۰۰ نانومتر [۲۳]	۲۱
شکل ۱۱-۲: اثر ضخامت در تغییر جهت‌گیری بلوری لایه‌های نازک SnO_2 : (a) ضخامت ۲۰-۳۰ نانومتر، (b) ضخامت ۴۰-۵۰ نانومتر و (c) ضخامت ۱۶۰ نانومتر [۹]	۲۲
شکل ۱۲-۲: اثر آرایش لایه نازک SnO_2 با ناخالصی‌های فلزی در پاسخ حسگری لایه به گاز ازن؛ (۱) $\text{SnO}_2:\text{Fe}$ و (۲) $\text{SnO}_2:\text{Co}$ [۲۵]	۲۳

- شکل ۲-۱۳: تغییر حساسیت به صورت تابعی از دمای کار برای لایه نازک SnO_2 خالص و $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ [۲۹] ۲۴
- شکل ۳-۱: طیف پراش پرتو ایکس نمونه لایه نازک SnO_2 خالص، لایه نشانی شده در دمای 450°C [۲۸] ۳۱
- شکل ۳-۲: تصویر SEM لایه نازک SnO_2 خالص لایه نشانی شده به روش اسپری پایرولیز در دمای $450-475^\circ\text{C}$ [۱۴] ۳۲
- شکل ۴-۱: نمایی از دستگاه اسپری پایرولیز نشان دهنده اجزای مختلف آن ۳۴
- شکل ۴-۲: دستگاه پراش پرتو-X (XRD) در دانشگاه علوم پایه دامغان ۳۵
- شکل ۴-۳: تصویر دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی در آزمایشگاه میکروالکترونیک دانشکده فنی دانشگاه تهران ۳۶
- شکل ۴-۴: دستگاه طیف سنجی UV- Vis مدل Shimadzu (UV- 160) گروه شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود ۳۷
- شکل ۴-۵: لایه نازک آماده شده به عنوان حسگر گاز ۳۸
- شکل ۴-۶: تصویری از سیستم حسگری برای اندازه گیری با تغییر فشار گاز ۴۲
- شکل ۴-۷: گرم کننده الکتریکی ۴۳
- شکل ۴-۸: مولتی متر (اهم سنج) برای اندازه گیری مقاومت الکتریکی ۴۳
- شکل ۴-۹: منبع تغذیه (دیمر- دماسنج) برای گرم کردن هیتر ۴۴
- شکل ۴-۱۰: پمپ خلاء (پمپ روتاری) ۴۵
- شکل ۴-۱۱: فشار سنج ۴۵
- شکل ۴-۱۲: تصویری از سرنگ استفاده شده برای تزریق گاز ۴۶

شکل ۴-۱۳: تصویری از سیستم حسگری در آزمایشگاه برای اندازه‌گیری حساسیت با تغییر تراکم گاز

۴۷

شکل ۵-۱: طیف عبور اپتیکی نمونه‌های لایه‌نشانی شده در دماهای متفاوت زیر لایه

شکل ۵-۲: طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌های SnO_2 خالص لایه نشانی شده در دمای زیر لایه‌ای

۵۳ (الف) 320°C ، (ب) 420°C و (ج) 520°C

شکل ۵-۳: تصویر SEM به منظور بررسی اثر دمای لایه‌نشانی بر مورفولوژی و سطح لایه نازک SnO_2

۵۶ خالص نشانده شده در سه دمای (الف) 320°C ، (ب) 420°C و (ج) 520°C

شکل ۵-۴: طیف عبور اپتیکی نمونه‌های لایه‌نشانی شده با حجم‌های متفاوتی از محلول اولیه

شکل ۵-۵: طیف XRD نمونه‌های بدست آمده از محلول اولیه با حجم (الف) ۵۰، (ب) ۲۵ و (ج) cc

۶۰ ۱۵

شکل ۵-۶: تصاویر SEM لایه‌های نازک SnO_2 خالص تهیه شده از حجم‌های مختلفی از محلول اولیه

۶۲ (الف) ۵۰، (ب) ۲۵ و (ج) ۱۵ سانتی‌متر مکعب

شکل ۵-۷: نمودار تغییرات حساسیت لایه نازک SnO_2 خالص برحسب تابعی از فشار گاز اکسیژن در

۶۴ دماهای کاری مختلف (الف- نمونه ۱، ب- نمونه ۲، ج- نمونه ۳)

شکل ۵-۸: نمودار تغییر حساسیت نمونه‌های SnO_2 خالص با ضخامت‌های متفاوت به صورت تابعی از

۶۵ فشار گاز اکسیژن در دمای کاری بهینه 120°C

شکل ۵-۹: نمودار تغییرات حساسیت نمونه‌ها با تغییر دمای کاری بازای 2000ppm گاز اکسیژن

۶۷ (الف) و دی‌اکسیدکربن (ب) در هوا

شکل ۵-۱۰: نمودار تغییرات حساسیت نمونه‌ها با تغییر تراکم گاز با دمای کاری بهینه (الف) گاز

۶۸ اکسیژن و (ب) گاز دی‌اکسیدکربن در محفظه هوا در فشار یک جو

- شکل ۵-۱۱: مقایسه حساسیت نمونه ۳ برای تراکم‌های مختلف گاز اکسیژن و دی‌اکسیدکربن در شرایط دمایی کاری بهینه حسگر در محفظه هوا ۶۹
- شکل ۵-۱۲: طیف XRD نمونه قبل (الف) و بعد از بازپخت در دماهای (ب) ۲۰۰ و (ج) ۲۵۰ °C ۷۱
- شکل ۵-۱۳: تصاویر SEM نمونه‌های لایه نازک SnO_۲ خالص با کمترین ضخامت و بازپخت شده به ترتیب در دمای (الف) ۲۰۰ و (ب) ۲۵۰ °C ۷۳
- شکل ۵-۱۴: رفتار وابستگی دمایی حساسیت نمونه‌های مورد بررسی قبل و بعد از بازپخت نسبت به گاز (الف) O_۲ و (ب) CO_۲ ۷۴
- شکل ۵-۱۵: رفتار وابستگی حساسیت نمونه‌ها، قبل و بعد از بازپخت نسبت به تراکم گاز (الف) O_۲ و (ب) CO_۲ در محفظه هوا ۷۵
- شکل ۵-۱۶: طیف عبور اپتیکی نمونه‌های آرایش شده با ناخالصی کبالت با درصدهای وزنی مختلف ۷۸
- شکل ۵-۱۷: طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌های لایه نازک SnO_۲ با (الف) ۱۰، (ب) ۱۳، (ج) ۱۶ و (د) ۲۰ درصد وزنی ناخالصی کبالت ۷۹
- شکل ۵-۱۸: مقایسه طیف XRD نمونه‌ها با درصدهای مختلفی از ناخالصی کبالت. چنانچه پیداست نمونه با ۱۶ درصد وزنی ناخالصی کبالت از کوچکترین ارتفاع قله (۱۱۰) و در نتیجه کمترین میزان بلورینگی برخوردار می‌باشد ۸۱
- شکل ۵-۱۹: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه‌های لایه نازک SnO_۲:Co با درصدهای مختلفی از ناخالصی ۸۲
- شکل ۵-۲۰: رفتار وابستگی دمایی حساسیت در حسگرهای لایه نازک SnO_۲ خالص و SnO_۲:Co در

حضور ۱۰۰۰ ppm گاز (الف) O_2 و (ب) CO_2 ۸۴

شکل ۵-۲۱: رفتار وابستگی تراکم مولکول‌های گاز بر حساسیت حسگرهای لایه نازک SnO_2 خالص و

$SnO_2:Co$ در دمای کاری بهینه برای گازهای (الف) O_2 و (ب) CO_2 ۸۵

شکل ۵-۲۲: بررسی رفتار حسگری لایه‌های نازک $SnO_2:Co$ در حضور ۱۰۰۰ ppm از گازهای

اکسیژن و دی‌اکسیدکربن، با تغییر دمای کاری [۱۱] ۸۶

فهرست جدول‌ها

عنوان.....	صفحه.....
جدول ۵-۱: مقدار مواد اولیه لازم برای تهیه ۵۰ میلی‌لیتر محلول	۵۰
جدول ۵-۲: ضخامت لایه‌های نشانده شده به روش اسپری پیرولیز در دمای زیرلایه متفاوت ...	۵۲
جدول ۵-۳: اندازه بلورک‌ها در نمونه‌های لایه‌نشانی شده در دماهای مختلف زیرلایه‌ای	۵۴
جدول ۵-۴: ضخامت لایه‌های نشانده شده از حجم‌های متفاوت محلول اولیه	۵۸
جدول ۵-۵: مقادیر FWHM، θ و اندازه بلورک‌ها در نمونه‌های لایه‌نشانی شده با حجم‌های مختلف از محلول اولیه	۵۹
جدول ۵-۶: اندازه بلورک‌ها بدست آمده از فرمول شرر بعد از بازپخت	۸۲
جدول ۵-۷: مقدار مواد مورد نیاز برای تهیه محلول اولیه با ناخالصی کبالت	۷۱
جدول ۵-۸: ضخامت لایه‌های بدست آمده با درصد‌های مختلفی از ناخالصی کبالت	۷۲
جدول ۵-۹: مقادیر β ، θ و اندازه بلورک‌ها مربوط به نمونه‌های آلاینش شده با درصد‌های وزنی مختلف ناخالصی کبالت	۷۴

فصل اول

حسگرهای گازی،

مروری بر مقالات

۱-۱ مقدمه

امروزه علاقه زیادی به توسعه حسگرهای گازی برای مراقبت دائمی از آلودگی هوا، آشکارسازی گازهای خطرناک در معادن، درجه بندی محصولات کشاورزی مانند قهوه و ادویه جات، ایمنی منازل، آشکار سازی گاز خروجی از وسایل نقلیه موتوری و ... شده است.

یک حسگر گازی به قطعه‌ای اطلاق می‌شود که یک خروجی الکتریکی در پاسخ به تغییر فشار جزئی گاز به ما بدهد. این حسگرها معمولاً از دو بخش تشکیل می‌شوند: المان حسگری و مبدل. المان حسگری که خواص شیمیایی آن در پاسخ به تغییرات غلظت گاز در محیط تغییر می‌کند و مبدل که این تغییرات را به سیگنال الکتریکی قابل اندازه‌گیری تبدیل می‌کند [۱].

از کاربردهای حسگرهای گازی می‌توان در اتومبیل‌ها (کنترل تهویه اتومبیل‌ها، کنترل فیلتر، آشکارسازی بخار بنزین)، ایمنی (آشکارسازی آتش‌سوزی، آشکارسازی نشت گازها، آشکارسازهای گازهای سمی / قابل اشتعال / منفجره، کنترل دیگ بخار)، کیفیت هوای خانگی (پالاینده هوا، کنترل تهویه، کنترل فرآیند پخت غذا)، کنترل محیطی (ایستگاههای هواشناسی، مشاهده آلودگی)، تغذیه (کنترل کیفیت غذاهای بسته‌بندی (تغییر بو)، کنترل تخمیر) و پزشکی (آنالیز تنفسی (تست الکل یا دیگر موارد)) اشاره کرد [۲].

از جمله حسگرهای گازی می‌توان حسگرهای گازی حالت جامد را نام برد که در ادامه به توضیح درباره آن پرداخته می‌شود.

۱-۲- حسگرهای گازی حالت جامد

هنگامیکه دانشمندان مطالعات تحقیقاتی خود را بر روی پیوندگاه‌های نیمرسانای p-n انجام می‌دادند، متوجه شدند که این پیوندگاه‌ها به گازهای پس‌زمینه محیطی حساس هستند. در آن زمان، چنین رفتاری به عنوان یک مشکل تلقی می‌شد، و برای رفع آن، تراشه نیمرسانا را در یک کپسول قرار دادند. تا آنکه در سال ۱۹۷۰ تاگوچی و همکارانش [۳] یک حسگر حالت جامد از جنس نیمرسانا را برای آشکارسازی هیدروکربن‌ها به بازار عرضه کردند. در حالت کلی یک حسگر حالت جامد متشکل از یک یا چند اکسید فلزی نظیر اکسید قلع، اکسید آلومینیوم و... است که در حضور گاز سبب تجزیه آن به ترکیبات یا یون‌های باردار شده و سبب انتقال الکترون می‌شود. مهمترین مشخصات این حسگرها عبارتند از:

الف) طول عمر: حسگرهای حالت جامد از طول عمر متوسط بالایی، در حدود ۱۰ سال یا بیشتر، برخوردارند.

ب) تنوع پذیری^۱: از ویژگی‌های مهم حسگرهای حالت جامد تنوع زیاد این حسگرهاست. بدین معنا که این حسگرها قادرند انواع گوناگونی از گازها را آشکارسازی نمایند [۴].

۱-۳- حسگرهای گازی مبتنی بر نیمرساناهای اکسید فلزی

اساس آشکارسازهای مبتنی بر لایه‌های اکسید فلزی بر پایه تغییر مقاومت سطحی لایه‌ها بر اثر جذب مولکول‌های گاز است. برهم‌کنش مولکول‌های گاز-جامد بر تراکم الکترونی در لایه نازک اثر گذاشته و رسانندگی الکتریکی آن را تحت تاثیر قرار می‌دهد. این حسگرها از ساده‌ترین انواع حسگرهای گازی در مقایسه با دیگر حسگرهای گازی بشمار می‌آیند. این قطعات از امتیازات ویژه‌ای نظیر ابعاد کوچک، ساخت ساده، هزینه کم و اندازه‌گیری الکترونیکی ساده برخوردار می‌باشند.

^۱ Versatility

۱-۴- مروری بر مقالات

پس از گزارش براتین و باردین در ۱۹۵۲ [۵] مبنی بر تغییر مقاومت سطحی یک نیمرسانا در معرض گاز، تلاش‌های زیادی توسط سیاما و همکارانش [۶] و نیز تاگوچی [۷] انجام شد تا از تغییر رسانندگی الکتریکی نیمرساناهای اکسید فلزی بترتیب (SnO_2 و ZnO) برای آشکارسازی گازها استفاده شود. سرانجام در سال ۱۹۷۰ حسگرهای گاز نیمرسانای مقاومتی توسط تاگوچی و با حمایت شرکت فیگاروی ژاپن ساخته و به صورت تجاری به بازار عرضه شدند.

در سال ۱۹۹۸ ژانگ و همکارانش [۸] خواص الکتریکی نانو بلورک‌های فشرده شده اکسید قلع را مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها مشاهده کردند که در دمای اتاق با افزایش فشار جزئی گاز اکسیژن مقاومت الکتریکی نمونه‌های SnO_2 نانو بلورکی افزایش می‌یابد.

جی کروتچنکوف و همکارانش [۹] از بررسی ساختاری و حسگری لایه‌های نازک SnO_2 لایه‌نشانی شده به روش اسپری پایرولیز بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای دریافتند که جهت‌گیری بلوری و اندازه بلورک‌ها نقش مهمی در حساسیت قطعه به عهده دارند. آن‌ها همچنین نشان دادند که در این لایه‌ها جهت‌گیری غالب صفحات بلوری (۱۱۰) و (۲۰۰) می‌باشد. این لایه‌های بسیلوری ضخامت‌هایی بین ۴۰ تا ۱۶۰ نانومتر داشتند و اندازه بلورکی در این نمونه‌ها در گستره ۸ تا ۲۵ نانومتر تغییر می‌کردند.

علاوه بر این مطالعه خواص حسگری لایه‌های نازک SnO_2 خالص، تهیه شده به روش اسپری پایرولیز ($T_{\text{pyr}} = 300-550^\circ\text{C}$) با ضخامت ۲۰۰-۳۰ نانومتر نسبت به گاز ازن توسط جی کروتچنکوف و همکارانش [۱۰] انجام شد. طبق گزارش ارائه شده توسط این گروه پاسخ این لایه‌ها به گاز ازن بسیار سریع بوده و از حساسیت لازم جهت مشاهده و کنترل این گاز برخوردار هستند. در این تحقیق کارآیی این حسگر با حسگرهای ساخته شده از لایه‌های In_2O_3 و WO_3 که به همین روش

تهیه شده‌اند، مقایسه شده است. نتایج بدست آمده حاکی از آن است که در حسگرهای لایه نازک SnO_2 واکنش با گاز توسط فرآیندهای جذب^۱/پس‌دهی^۲ کنترل می‌شود.

در سال ۲۰۰۷ شریرام پاتیل و همکارانش [۱۱] رفتار حسگری لایه‌نازک اکسیدقلع آلاینش شده با ناخالصی کبالت و لایه‌نشانی شده به روش اسپری پیرولیزیز را نسبت به گازهای اکسیژن و دی-اکسیدکربن و بخار استون بررسی کردند. بررسی رفتار حسگری در دماهای مختلف در بازه 300°C - ۵۰ انجام شد. این مطالعه نشانگر مشخصه حسگری مناسب‌تری برای بخار استون در مقایسه با گازهای اکسیژن و دی‌اکسیدکربن بود. آن‌ها همچنین اثر غلظت ناخالصی کبالت و دمای کاری در رفتار حسگری را مورد تحقیق قرار دادند. در این تحقیق دمای بهینه کاری برای گاز اکسیژن 200°C ، برای دی‌اکسیدکربن 250°C و برای بخار استون حدود 300°C گزارش شده است.

ماکتا ویشامپایان و همکارانش [۱۲] اثر ناخالصی آهن در خواص سطحی نانوبلورک‌های اکسیدقلع و حسگری گاز سولفید هیدروژن را بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند که اکسید قلع آلاینش شده با ۱ درصد مولی ناخالصی آهن از بالاترین حساسیت نسبت به این گاز برخوردار بوده، به طوری که قادر به آشکارسازی غلظت‌های ناچیز از این گاز (10 ppm) در دمای اتاق می‌باشد. علت این مشاهدات به تغییر اندازه بلورکی ۴۰ نانومتری برای SnO_2 خالص به ۱۸ نانومتر در لایه SnO_2 آلاینش شده با ۱ درصد مولی ناخالصی آهن نسبت داده شده است.

۱. تیبرسیو- سیلور و همکارانش [۱۳] لایه‌های نازک $\text{SnO}_2:\text{Ga}$ تهیه شده به روش اسپری پیرولیزیز را به عنوان حسگر گاز اکسیژن مورد مطالعه قرار دادند. در این تحقیق ناخالصی گالیم برای افزایش فعالیت کاتالیزگری سطح لایه با اکسیژن اضافه شده بکار رفته است. مقاومت لایه در شرایط محیطی هوای خشک و با اضافه کردن اکسیژن زیادی از فشار جزئی صفر تا 10^{-4} پاسکال اندازه‌گیری شده است. نتایج آزمایشات مبین آن است که ماکزیمم مقدار حساسیت در فشار جزئی

^۱ adsorption

^۲ desorption

حدود ۱۳۳/۳ پاسکال از گاز اکسیژن و در دمای کاری $350^{\circ}C$ و نیز به ازای ۳ درصد از غلظت ناخالصی گالیم در محلول اولیه، بدست می‌آید و مقدار این ماکزیمم ۲/۱ ارزیابی شده است.

جی. کروتچنکوف و همکارانش [۱۴] در گزارشی به بررسی اثر ضخامت لایه‌های نازک SnO_2 لایه‌نشانی شده به روش اسپری پایرولیزیز در مشخصات حسگری گاز در این لایه‌ها پرداخته‌اند. در این تحقیق به طور اجمالی بیان شده است که چگونه ضخامت اکسیدهای فلزی بر پارامترهای مهم وابسته به مشخصه‌های اصلی یک حسگر گازی نظیر حساسیت و دمای بهینه کاری حسگر موثرند.

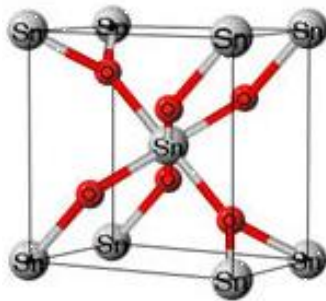
در گزارشی دیگر توسط جی. کروتچنکوف و همکاران [۱۵]، بر اساس نتایج تجربی بدست آمده با مطالعه بر روی خواص ساختاری و حسگری حسگرهای گاز حالت جامد لایه نازک SnO_2 و In_2O_3 که به روش اسپری پایرولیزیز لایه‌نشانی شده‌اند، اثر اندازه بلورک روی پارامترهای این حسگرها بررسی شده است. آن‌ها همچنین به مطالعه رابطه بین اندازه دانه و برخی از پارامترهای حسگری نظیر بزرگی سیگنال حسگر، آهنگ پاسخ حسگر، پایداری گرمایی و حساسیت حسگر نسبت به رطوبت پرداخته‌اند. نتایج آن‌ها حاکی از آن است که اندازه دانه‌ها یکی از مهمترین پارامترهای اکسیدهای فلزی است که تقریباً تمام مشخصات مربوط به عملکرد حسگرهای گازی حالت جامد از نوع لایه نازک را کنترل می‌کند.

لایه‌های نازک اکسید قلع
(SnO_2) و پارامترهای موثر
در حسگری گاز

در این فصل نخست به معرفی خواص ساختاری و فیزیکی لایه‌های نازک SnO_2 پرداخته و مواردی از کاربردهای این لایه‌ها را مورد مطالعه قرار می‌دهیم. در ادامه با معرفی لایه‌های نازک SnO_2 به عنوان حسگر گاز به بررسی و بیان نظری طرز کار این حسگرها می‌پردازیم. در پایان پارامترهای تاثیرگذار در خواص ساختاری و نحوه تاثیر آن‌ها بر پاسخ حسگر را مورد بررسی قرار می‌دهیم.

۱-۲- خواص ساختاری و فیزیکی لایه‌های SnO_2

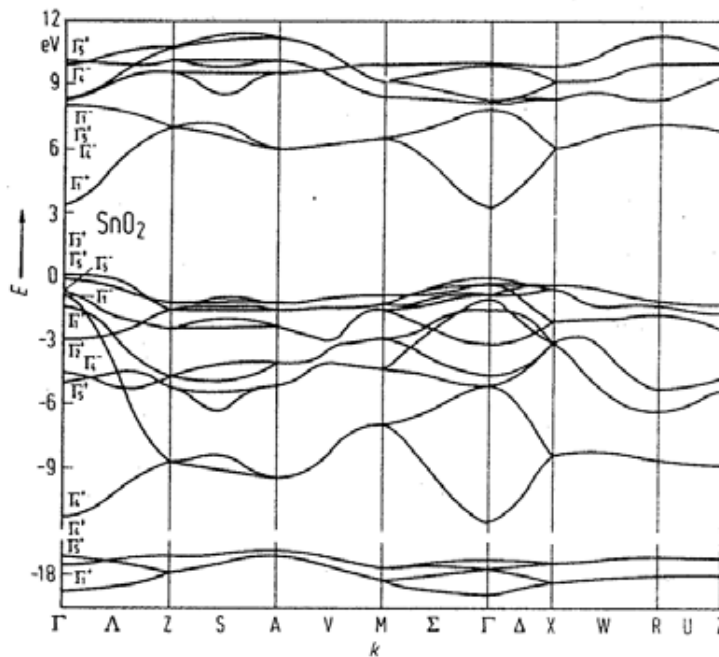
در سال‌های اخیر حسگرهای گازی مبتنی بر اکسید قلع (SnO_2)، به دلیل پایداری‌های مکانیکی و شیمیایی در توسعه حسگرهای گازی از نقش ویژه‌ای برخوردار بوده‌اند [۱۶، ۱۷ و ۱۸]. لایه‌های اکسید قلع غالباً در فاز پایدار چهار وجهی موسوم به روتیل رشد می‌یابند. شکل ۱-۲ نمای شماتیک برای این ساختار است.



شکل ۱-۲: ساختار روتیل برای SnO_2 ، یاخته واحد SnO_2 با چهار آنیون O^{2-} و دو کاتیون Sn^{4+} [۲].

یاخته واحد در این ماده شامل شش شش اتم (دو اتم قلع و چهار اتم اکسیژن) می‌باشد. به طوری که اتم‌های قلع در مرکز توسط شش اتم اکسیژن آن‌ها را احاطه کرده‌اند. اتم‌های فلزی (کاتیون‌های Sn^{4+}) در مکان‌های $(0, 0, 0)$ و $(0/5, 0/5, 0/5)$ در یاخته واحد واقع شده‌اند و اتم‌های اکسیژن (آنیون‌های O^{2-}) در موقعیت‌های $(u, u, 0)$ و (u, u, \pm) قرار گرفته‌اند، به طوری که پارامتر u برابر $0/307$ است. پارامترهای شبکه $a = b = 4/7382$ آنگستروم و $c = 3/1871$ آنگستروم

با نسبت c/a برابر با 0.6726 می‌باشند [۱۹]. لایه‌های اکسید قلع بلورین معمولاً از یک گاف نواری نسبتاً پهن (3.6 eV) برخوردار بوده و در ناحیه مرئی شفاف هستند [۲۰]. شکل ۲-۲ ساختار نواری این ماده در شرایط تناسب عنصری کامل را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۲: دیاگرام نواری برای SnO_2 [۱].

اگر چه انتظار می‌رود لایه‌های نازک SnO_2 بلورین با توجه به گاف نسبتاً پهن‌شان از تراکم الکترونی ذاتی پایینی برخوردار بوده و از لحاظ الکتریکی نارسانا باشند، تحقیقات انجام شده در لایه-نشانی به روش اسپری پایرولیزیز حاکی از رسانندگی نوع n در این لایه‌ها بوده و این ویژگی معمولاً به کمبود اتم‌های اکسیژن در جایگاه‌های شبکه‌ای این ماده نسبت داده می‌شود. وجود ناکاملی‌های بلوری وابسته به تهی‌جایگاه‌های اکسیژن در نقش ترازهای شبه بخشنده با انرژی‌های E_{D1} و E_{D2} در 0.3 و 0.15 الکترون ولت زیر لبه نوار رسانش عمل می‌کنند. تحقیقات انجام شده حاکی از آن است که این ترازها در دمای $200-400^\circ \text{C}$ یونیده می‌شوند [۲۱].

۲-۲-۲- برخی از کاربردهای لایه‌های SnO_2

۱-۲-۲- الکترودهای شفاف

لایه‌های نازک SnO_2 ، به دلیل دارا بودن همزمان دوخاصیت رسانندگی الکتریکی بالا و شفافیت اپتیکی در ناحیه مرئی، کاربردهای فراوان در قطعات نمایشگر کریستال مایع، قطعات الکتروکرومیک^۱ (ECD)، دیودهای نور گسیل، لامپ‌های لیان الکتریکی و حافظه‌های اپتیکی^۲ دارند.

۲-۲-۲- باتری‌های خورشیدی

امروزه تبدیل انرژی خورشیدی به انرژی الکتریکی با توجه به مسئله بحران انرژی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. از این‌رو به ساخت باتری‌های خورشیدی ارزان قیمت و با ضریب تبدیل انرژی بالا توجه زیادی شده است. پوشش‌های اکسیدی SnO_2 آلاینده با فلوئور بطور گسترده در سلول‌های خورشیدی لایه نازک ساخته شده از سیلیکون آمورف هیدروژن‌دار بکارگرفته شده است [۲۲].

۳-۲-۲- بازتابنده‌های امواج فرسرخ

با لایه‌نشانی لایه‌ای از SnO_2 بر روی شیشه بخش قابل توجهی از امواج گرمایی وابسته به تابش فرسرخ با طول موج‌های بلندتر از ۱۰ میکرومتر بازتاب شده و مانع از عبور آن می‌شود. بدین ترتیب این پوشش‌ها دارای ضریب عبور بالا در ناحیه مرئی و نیز ضریب بازتاب بالا در ناحیه فرسرخ دور هستند.

^۱ Electro-Chromic Devices

^۲ Optical Memories

۲-۲-۴- عنصر گرم کننده در پنجره هواپیما

توجه به رسانندگی الکتریکی در لایه‌های نازک SnO_2 با قرار دادن لایه‌ای از این ماده بر روی پنجره هواپیماها و اعمال یک پتانسیل از تشکیل یخ یا مه بر روی پنجره جلوگیری می‌شود.

۲-۲-۵- پوشش‌های پایدار و محافظ روی ظرف‌های شیشه‌ای

با توجه به استحکام مکانیکی این لایه‌ها، پوشش دادن بطری‌های شیشه‌ای توسط این ماده سبب استحکام بیشتر آن‌ها می‌گردد [۲۳].

۲-۲-۶- حسگرهای گازی

یکی از کاربردهای مهم لایه‌های SnO_2 استفاده از آن‌ها در قطعات حسگرهای گازی است که این موضوع مورد مطالعه ما در این پایان‌نامه می‌باشد.

۲-۳- تعریف حساسیت یک حسگر گازی

حساسیت مشخصه‌ای از قطعه حسگر است که در اثر یک تغییر در خواص فیزیکی و/یا شیمیایی ماده حسگری که در معرض گاز قرار می‌گیرد، به وجود می‌آید. همچنین این واژه برای کوچکترین نمونه غلظت یک گاز که می‌تواند در محیط حسگری آشکارسازی شود بکار می‌رود. پارامتر حساسیت، در مورد حسگرهای گازی مقاومتی، به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\% S = \frac{|R_{gas} - R_{air}|}{R_{air}} \times 100 \quad (2-23)$$

که در آن R_{gas} مقاومت نمونه در حضور گاز مورد نظر و R_{air} مقاومت نمونه در حضور هوا است.

۲-۴- دیدگاه نظری سازوکار حسگری

از نقطه نظر فیزیکی قطع تناوب بلوری در سطح می‌تواند به تشکیل ترازهای انرژی جایگزیده به صورت حالت‌های پذیرنده یا دهنده، برای انجام عمل تبادل یا اشتراک الکترون‌ها عمل کرده و بر خواص الکتریکی جامد به ویژه مواد نیم‌رسانا اثر گذارد. این حالت‌های سطحی همچنین می‌توانند از عدم تناسب عنصری، ناراستی‌های ذاتی، پیوندهای آویزان^۱ و یا از ناخالصی‌ها نیز حاصل شوند [۱].

در مواد بسبلوری، که از بلورک‌ها تشکیل می‌شوند بی‌نظمی طبیعی مرزدانه‌ها با ایجاد ترازهای انرژی در گاف انرژی می‌توانند موجب تغییراتی در ساختار نواری ماده شوند. به‌دام افتادن بارها به ویژه در مرز سطحی دانه‌ها سبب ایجاد مناطق بارفضایی همراه با میدان الکتریکی داخلی شده و این خود منجر به خمیدگی نواری و سد پتانسیل می‌شود. به منظور تعیین ارتفاع سد در مرز این مناطق می‌توان از معادله پواسون یک بعدی به صورت:

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = -\frac{dE}{dx} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon} \quad (1-2)$$

استفاده کرد، که در آن $\phi(x)$ پتانسیل الکترواستاتیک در فاصله x از مرز، ρ چگالی بار در آن جا و ϵ ثابت دی‌الکتریک ماده است. در صورتی که اندازه دانه‌ها به اندازه کافی بزرگ باشد به طوری که مناطق خنثی در داخل آن قرار گیرد، می‌توان از شرایط مرزی $\phi|_{x=0} = V_s$ و $\left.\frac{d\phi}{dx}\right|_{x=0} = 0$ استفاده کرد؛ که V_s ارتفاع سد پتانسیل است. در یک نیم‌رسانای نوع n با یک تقریب ساده، چگالی بار خالص در ناحیه تهی ($0 < x < W$)، که W عرض ناحیه بار فضایی است، برابر $\rho(x) = eN_D$ چگالی حالت‌های بخشنده) خواهد بود. با حل معادله پواسون می‌توان عرض ناحیه تهی را بدست آورد:

$$W = \sqrt{\frac{\epsilon V_s}{eN_D}} \quad (2-2)$$

با اطلاع از W بزرگی بارفضایی در ناحیه بار فضایی برابر خواهد بود با:

^۱ Dangling Bonds

$$Q_{SS} = eN_D W = \sqrt{eN_D V_s} \quad (3-2)$$

تنها با در نظر گرفتن حالت‌های سطحی و چشم پوشی از پتانسیل تماسی بین دانه‌ها و اعمال شرط خنثایی بار خواهیم داشت:

$$\sqrt{eN_D V_s} = Q_{SS} = e \int N_{SS}(E) f_{SS}(E, E_f) dE \quad (4-2)$$

در این شرایط ارتفاع سد برابر خواهد بود با:

$$eV_s = \frac{Q_{SS}}{N_D} = \frac{e}{N_D} \left[\int N_{SS}(E) f_{SS}(E, E_f) dE \right] \quad (5-2)$$

به طوری که N_{SS} چگالی سطحی خالص حالت‌های باردار در واحد انرژی و f_{SS} احتمال اشغال ترازهای مرزی است که با آمار فرمی-دیراک^۱ داده می‌شود.

$$f_{SS}(E) = \frac{1}{1 + \exp((E - E_f) / k_B T)} \quad (7-2)$$

بنابراین:

$$eV_s = \frac{e N_{SS}}{N_D} \left[\frac{1}{1 + \exp((E_{SS} - E_f) / k_B T)} \right] \quad (8-2)$$

وجود این سد پتانسیل در فصل مشترک دانه‌ها از حرکت حامل‌های آزاد اکثریت از یک دانه به دانه دیگر جلوگیری می‌کند [۲۳].

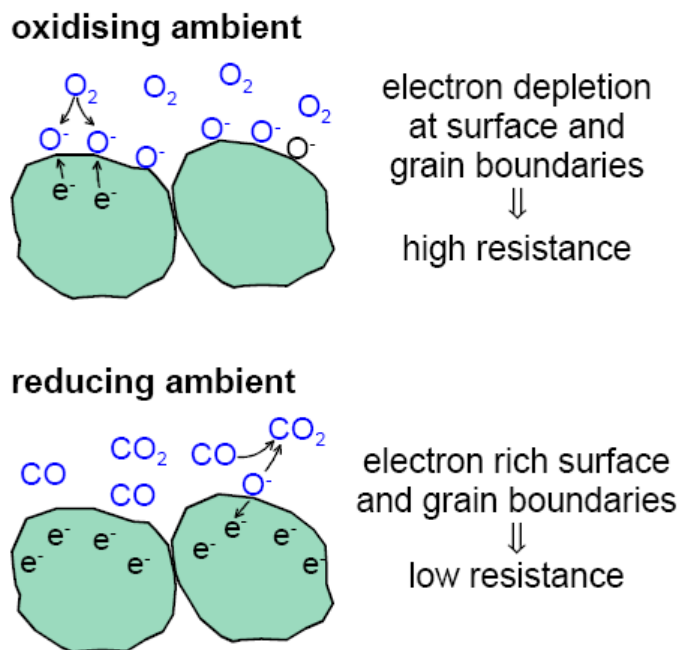
۲-۵- اساس عملکرد حسگرهای لایه نازک SnO_۲

اصولا آشکارسازی حسگر SnO_۲ نوع n به تعداد یون‌های اکسیژن جذب شده روی دانه‌های SnO_۲ مربوط می‌شود. بر اثر جذب اکسیژن موجود در هوا بر روی سطح دانه‌ها در لایه بسبلوری در سطح و مرزدانه‌ها فرآیند تهی‌سازی از الکترون‌ها ایجاد شده و سرانجام به کاهش رسانایی قطعه منجر می‌شود.

^۱ Fermi-Dirac statistic

یون‌های اکسیژن جذب شده می‌توانند به صورت‌های مختلف از جمله O_2^- ، O^- یا O^{2-} موجود باشند [۲۱].

گازهای کاهنده مانند منوکسید کربن یا هیدروکربن‌ها به‌طور مستقیم با نیم‌رسانا برهم‌کنش نمی‌کنند، در عوض با اکسیژن جذب شده واکنش می‌دهند. به‌طوری‌که الکترونی که قبلاً توسط گونه‌های اکسیژن جذب شده به دام افتاده، آزاد می‌شود و به نوار رسانش اکسید فلز می‌رود. به این طریق سبب افزایش چگالی بار و در نتیجه افزایش رسانندگی می‌شود. گازهای اکساینده مانند دی‌اکسید نیتروژن یا ازن، مانند پذیرنده عمل می‌کنند، الکترون‌ها را از حالت‌های سطحی نیم‌رسانا به دام می‌اندازند. این کاهش در تراکم بار سبب کاهش رسانندگی می‌شود [۱]. شکل ۲-۳ تصویری شماتیک از واکنش گازهای اکساینده و کاهنده با سطح نیم‌رسانا را نشان می‌دهد.

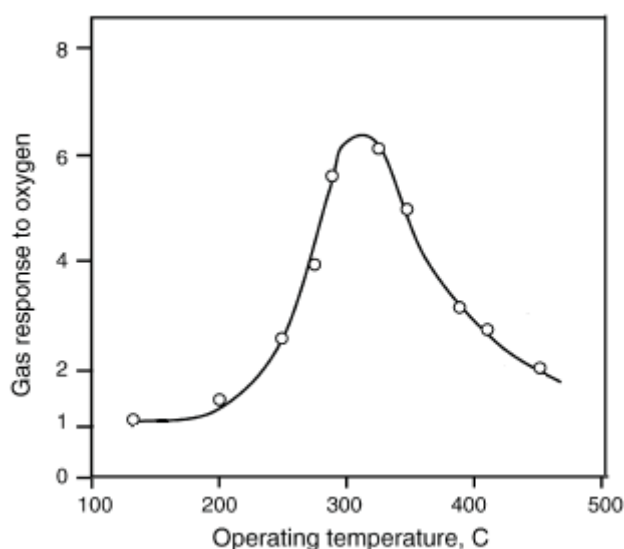


شکل ۲-۳: اصول کار حسگر گاز اکسید فلزی در حضور گازهای اکساینده و کاهنده [۲۱].

۲-۶- اثر دما بر حسگری لایه‌های نازک SnO_2

دمای سطح حسگر یکی از پارامترهای مهم و تاثیرگذار بر حساسیت حسگرهای گازی مبتنی بر اکسیدهای فلزی است. علت آن است که فرآیندهایی همچون جذب سطحی و پس‌دهی سطحی فرآیندهایی هستند که به دما وابسته‌اند و می‌توانند پوشش سطحی حسگر توسط گونه‌های یونی و مولکولی را کنترل کنند.

بعد از انجام عمل حسگری گاز، مولکول‌های گاز جذب شده می‌توانند (در دماهای پایین) برای یک مدت طولانی روی سطح حسگر باقی بمانند و یا با ماده حسگری واکنش داده سبب از بین رفتن حساسیت سنجشگری حسگر شوند. این نیز می‌تواند به عنوان تایید دیگری بر نقش مهم دما در کارایی حسگر گازی باشد. دمای کاری برای رسیدن به بالاترین حساسیت نسبت به گاز معین به‌طور تجربی تعیین می‌شود. شکل ۲-۴ نمونه‌ای از وابستگی دمایی حساسیت یک حسگر گاز لایه نازک SnO_2 را نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود حساسیت حسگر به ازای یک دما به ماکزیمم مقدار خود می‌رسد که به دمای بهینه کاری قطعه موسوم است.



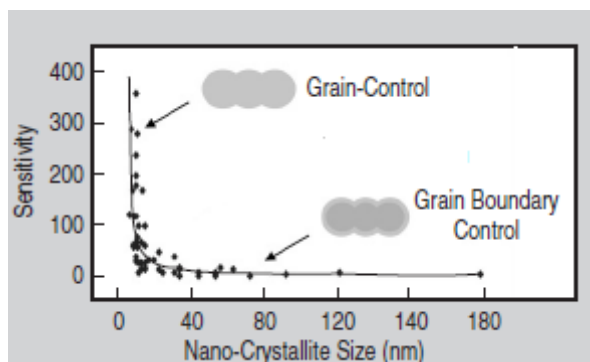
شکل ۲-۴: وابستگی دمایی پاسخ حسگر لایه نازک SnO_2 نسبت به گاز اکسیژن [۱۰].

۷-۲- بررسی ساختاری لایه نازک SnO₂ به عنوان حسگر گازی

بررسی ساختار و خواص شیمیایی- فیزیکی لایه‌های اکسید فلزی SnO₂ با ابعاد نانو که به عنوان حسگرهای گاز حالت جامد بکار می‌روند، نشان داده است که پارامترهایی مانند شکل بلوری، نانوساختارها، جهت‌گیری صفحات بلوری و ساختار سطح در عملکرد حسگر موثرند. در ادامه به بررسی چند پارامتر مهم مرتبط با ساختار لایه که در خواص حسگری آن تاثیرگذارند می‌پردازیم.

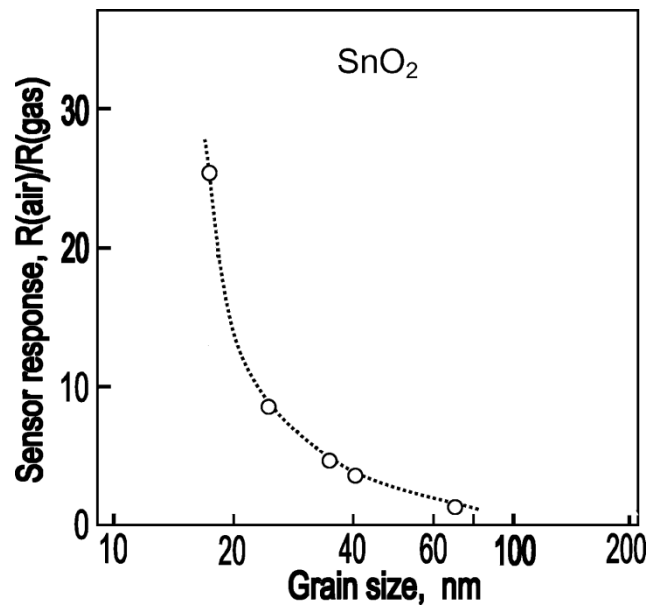
۷-۲-۱- اثر اندازه دانه در مشخصات حسگری گاز

یکی از عوامل مهم که بر خاصیت حسگری حسگرهای گازی نیم‌رسانا موثر است میکروساختار عنصر بسبلوری است. هنگامی که اندازه بلورک خیلی بزرگ است (بزرگتر از دو برابر ضخامت لایه بار فضایی) در این حالت مقاومت حسگر گازی با مقاومت ایجاد شده در مرزدانه‌ها تعیین می‌شود که مستقل از اندازه دانه است؛ در نتیجه حساسیت نیم‌رسانای اکسید فلزی مستقل از اندازه بلورک است. اما در صورتی که اندازه بلورک کوچک باشد مقاومت الکتریکی حسگر گازی به تندی افزایش می‌یابد و اساساً با مقاومت دانه کنترل می‌شود. در این حالت حساسیت حسگر گازی با کاهش اندازه بلورک افزایش می‌یابد [۲۴]. شکل ۲-۵ رفتار حساسیت به صورت تابعی از اندازه نانو بلورک‌ها را برای حسگرهای گاز اکسید نیم‌رسانا نشان می‌دهد.



شکل ۲-۵: حساسیت به صورت تابعی از اندازه بلورک [۲۴].

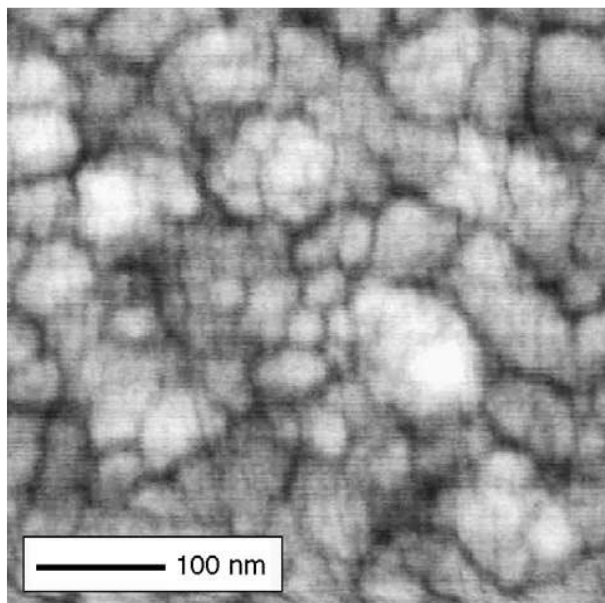
نمونه‌ای از بررسی رفتار تغییر حساسیت حسگر لایه نازک SnO_2 (لایه‌نشانی شده به روش اسپری پائریولیز در دمای لایه‌نشانی 450°C و در دمای کاری 350°C) با تغییر اندازه دانه توسط جی. کروتچنکوف و همکاران [۱۵] انجام شده است که نتایج آن در شکل ۲-۶ نشان داده شده است.



شکل ۲-۶: اثر اندازه دانه در پاسخ حسگر لایه نازک SnO_2 نسبت به گاز هیدروژن [۱۵].

همچنین کاهش در اندازه بلورکی در محدوده نانومتری به طور قابل ملاحظه‌ای خواص جذب را تقویت می‌کند. شکل و اندازه نانو بلورک‌ها اثر قابل توجهی بر فراوانی روی مقدار مولکول‌های گاز جذب شده و نوع پیوندی که در سطح اتفاق می‌افتد دارد. علاوه بر اندازه و شکل دانه‌ها، کلوخه‌ای شدن^۱ لایه نیز می‌تواند در پاسخ حسگر به گاز نقش داشته باشد. شکل ۲-۷ نمونه‌ای از تصویر SEM مربوط به لایه SnO_2 که به صورت کلوخه‌ای لایه‌نشانی شده است را نشان می‌دهد [۲۵].

^۱ Agglomeration



شکل ۲-۷: تصویر SEM لایه انباشته شده SnO_2 لایه‌نشانی شده در دمای 370°C و با ضخامت ۷۰ نانومتر [۲۵]

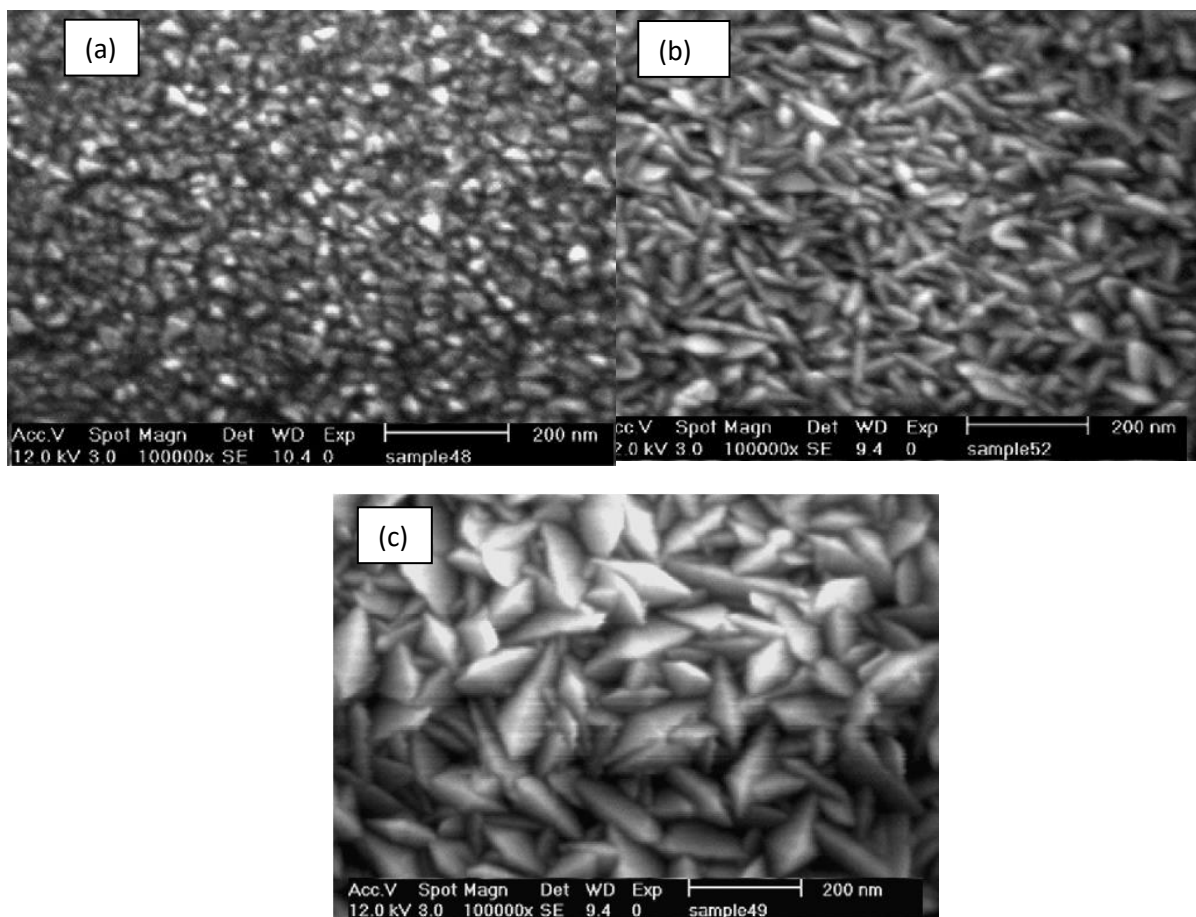
همانطور که قبلاً ذکر شد کاهش در اندازه دانه نقش دانه‌ها را در اثرات حسگری گاز افزایش می‌دهد. نتیجه بدست آمده این است که اندازه کوچک بلورک‌ها (دانه‌ها) برای بهبود حسگری ضروری است. اما لایه‌هایی که به صورت کلوخه‌ای در آمده‌اند متشکل از دانه‌های کوچکتری هستند که به صورت چگال‌تری بر روی هم انباشته شده و در نتیجه قابلیت نفوذ کمتری برای گاز وجود خواهد داشت. بنابراین، چنین ساختارهایی مشخصات حسگری ضعیف‌تری نسبت به لایه‌هایی با اندازه بلورکی بزرگتر دارند.

۲-۷-۲- بررسی اثر ضخامت در حسگری لایه‌های نازک SnO_2

علاوه بر موارد ذکر شده در بالا، ضخامت لایه نیز تاثیر زیادی در خواص حسگری لایه دارد. تفاوت لایه‌های حسگری نازک و ضخیم تنها در ضخامت آنها نیست بلکه در میکروساختار آنها نیز هست و می‌تواند به کارایی متفاوتی منجر شود [۲۶]. در موردی که ضخامت سطح تهی شده از الکترون در حدود ضخامت لایه است، می‌توان حساسیت بالایی را انتظار داشت. بنابراین، حساسیت حسگر اکسید-

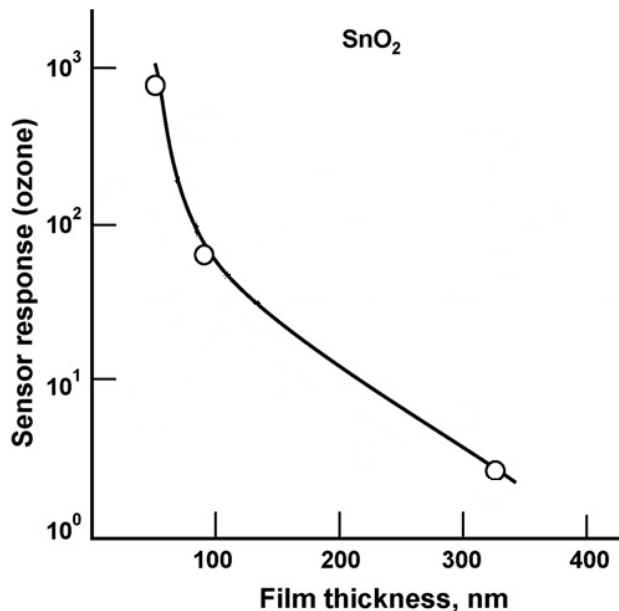
فلزی مستقیماً از ضخامت لایه تهی شده توسط اکسیژن القاء شده در سطح، نسبت به ضخامت کل لایه، متأثر می‌شود.

به منظور بررسی اثر ضخامت در میکروساختار لایه چند نمونه از تصاویر SEM لایه‌های نازک SnO_2 با ضخامت‌های مختلف در شکل ۲-۸ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که تغییر ضخامت لایه با تغییرات زیادی در مورفولوژی لایه همراه است، به گونه‌ای که اندازه و حالت بلورک‌های تشکیل دهنده لایه حسگر به شدت تغییر می‌کند. چنانچه پیداست با افزایش ضخامت لایه، اندازه دانه‌بندی سطح نیز افزایش یافته است.



شکل ۲-۸- تصاویر SEM لایه‌های نازک SnO_2 با ضخامت‌های مختلف؛ (a) ضخامت ۵۰-۴۰ نانومتر (b) ضخامت ۹۰-۸۰ نانومتر (c) ۳۸۰-۳۱۰ نانومتر [۱۳].

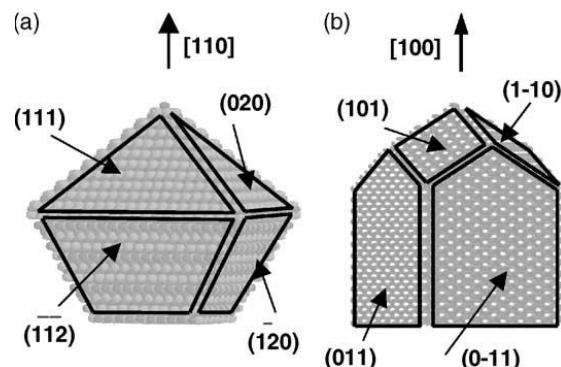
همچنین معلوم شده است که ضخامت لایه در میزان حساسیت حسگر به گازهای مختلف نیز موثر است [۲۷]، به طوری که لایه نازک SnO_2 با ضخامت ۵۰-۳۰۰ nm بیشتر به گازهای اکساینده مانند اکسیژن، ازن، NO_2 و . . . پاسخ می‌دهد در حالی که لایه‌های ضخیم (ضخامت ۸۰-۱۵ μm) به گازهای کاهنده‌ای مانند CO و CH_4 حساس هستند. با این وجود، معلوم شده که با کاهش دمای کار حسگر، حسگر با لایه ضخیم نیز پاسخ قابل توجهی به گازهای اکساینده نشان داده است. شکل ۲-۹ اثر افزایش ضخامت لایه نازک SnO_2 لایه‌نشانی شده به روش اسپری پیرولیز را در حسگری نسبت به گاز ازن نشان می‌دهد.



شکل ۲-۹: اثر ضخامت لایه SnO_2 حسگر در پاسخ به گاز ازن و در دمای کاری 300°C [۱۴].

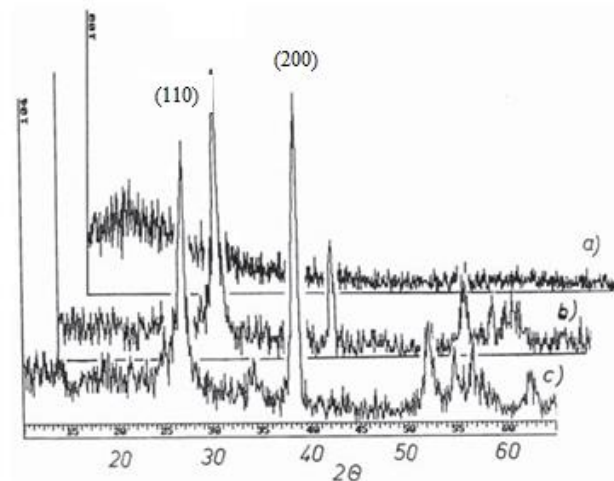
علاوه بر تاثیر ضخامت لایه در اندازه بلورک‌ها و دانه‌بندی سطح لایه جهت‌گیری صفحات بلوری را نیز می‌تواند تحت تاثیر قرار دهد. مشخصات جذب شیمیایی به طور قابل توجهی با تغییر جهت‌گیری بلوری تغییر می‌کند، که نشان‌دهنده تغییر چشمگیر پیوند شیمیایی ذرات جذب شده با سطح است که وابسته به ساختار اتمی ماده می‌باشد. معلوم شده است که بسته به ضخامت لایه و پارامترهای

لایه‌نشانی، نانوبلورک‌های SnO_2 می‌توانند شکل‌های مختلفی داشته باشند و با صفحات بلوری مختلفی مشخص شوند. به عنوان مثال، شکل نانو بلور SnO_2 لایه‌نشانی شده به روش اسپری در دمای 425°C و با ضخامت‌های مختلف در شکل ۲-۱۰ نشان داده شده است [۲۳].



شکل ۲-۱۰: نتایج شبیه‌سازی کامپیوتری نانوبلور SnO_2 لایه‌نشانی شده به روش اسپری در دمای 425°C : (a) ضخامت ۸۰-۴۰ نانومتر و (b) ضخامت ۳۰۰ نانومتر [۲۳].

دیده می‌شود که علاوه بر پایدارترین صفحه (110) ، سطوح خارجی نانوبلور SnO_2 می‌توانند به وسیله صفحات بلوری دیگری که ساختار و پیکربندی الکترونی متفاوتی دارند، شکل بگیرند. شکل ۲-۱۱ تاثیر ضخامت در طیف XRD لایه‌های نازک SnO_2 را نشان می‌دهد. چنانچه پیداست جهت‌گیری غالب بلوری در این لایه‌ها (110) و (200) می‌باشد و با تغییر ضخامت جهت‌گیری غالب بلورک‌ها تغییر می‌کند.



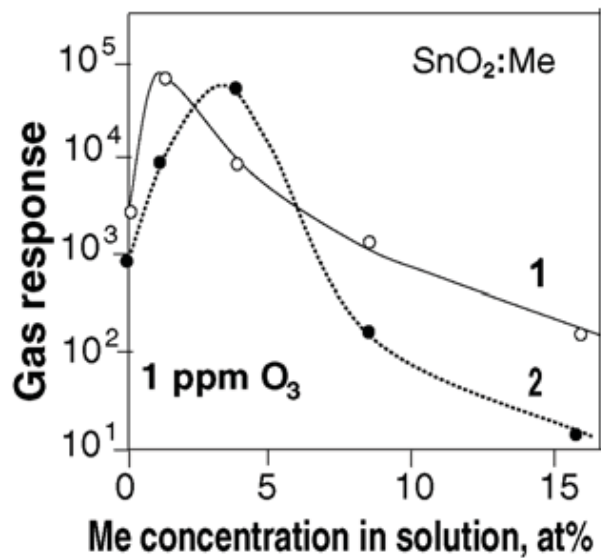
شکل ۲-۱: اثر ضخامت در تغییر جهت گیری بلوری لایه‌های نازک SnO_2 ; (a) ضخامت ۲۰-۳۰ نانومتر، (b) ضخامت ۴۰-۵۰ نانومتر و (c) ضخامت ۱۶۰ نانومتر [۹].

۲-۷-۳- بررسی اثر ناخالصی در خواص ساختاری و حسگری حسگرهای نیمه-رسانای اکسید فلزی

تحقیقات اخیر نشان داده است که افزودن برخی ناخالصی‌ها به اکسیدهای فلزی می‌تواند در افزایش حساسیت نمونه تاثیر بسزایی داشته باشند. برای این منظور افزودنی‌های کاتالیزگر فعال مانند فلزات نجیب و اکسیدهای فلزی و ناخالصی‌های خنثی استفاده می‌شوند. افزودن این ناخالصی‌ها به اکسیدهای فلزی پایه همچنین پارامترهایی مانند تراکم حامل‌های بار، خواص شیمیایی- فیزیکی شبکه اکسیدفلزی، خواص الکترونی و فیزیکی- شیمیایی سطح (طیف انرژی حالت‌های سطحی، انرژی جذب و پسمدهی و ...)، اندازه بلورک‌ها و ... را تغییر می‌دهند.

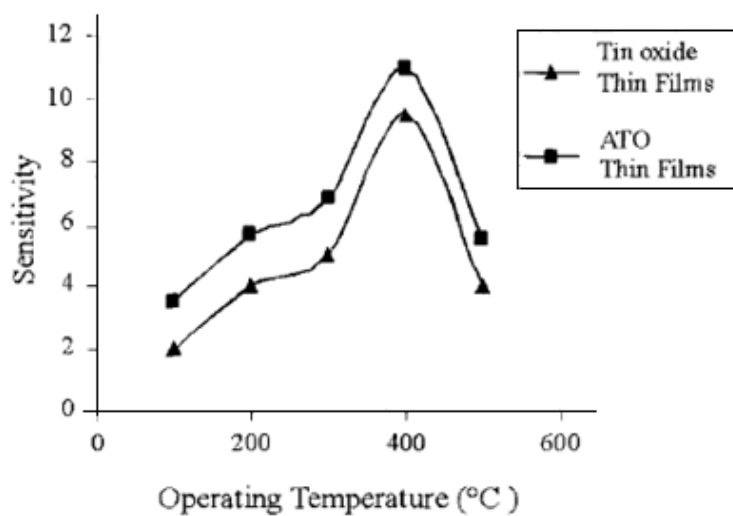
برای مثال، آرایش SnO_2 با ناخالصی Nb به میزان ۰/۱ درصد مولی سبب کاهش اندازه بلورکی از ۲۲۰ نانومتر در SnO_2 خالص به حدود ۳۰ نانومتر در نمونه آرایش شده، گردیده است [۲۵]. همچنین طبق نتایج بدست آمده از طیف پراش پرتو ایکس، آرایش لایه‌های نازک SnO_2 با مقدار یکسانی از ناخالصی‌های فلزی مانند Cu، Co، Ni و Fe اندازه بلورکی را از ۳۲ نانومتر در نمونه خالص بترتیب به ۲۵، ۲۶، ۲۷ و ۲۱ نانومتر در نمونه‌های آرایش یافته کاهش داده است [۲۸].

شکل‌های ۱۲-۲ و ۱۳-۲ برخی از نتایج مربوط به خواص حسگری لایه‌های نازک SnO_2 آلوده شده با ناخالصی‌های Fe و Co را نشان می‌دهند.



شکل ۱۲-۲: اثر آلودگی لایه نازک SnO_2 با ناخالصی‌های فلزی در پاسخ حسگری لایه به گاز ازن؛ (۱) $\text{SnO}_2:\text{Fe}$ و (۲) $\text{SnO}_2:\text{Co}$ [۲۵].

همانطور که در شکل ۱۲-۲ به وضوح دیده می‌شود اثر آلودگی لایه نازک SnO_2 با ناخالصی‌های فلزی که منجر به کاهش اندازه دانه می‌گردد، به میزان زیادی حساسیت را بهبود بخشیده است. همچنین اثر افزودن ناخالصی در خواص الکترونی و فیزیکی-شیمیایی سطح را می‌توان در رفتار حسگری لایه نازک SnO_2 آلوده شده با آنتیموان در شکل ۱۳-۲ ملاحظه کرد.



شکل ۲-۱۳: بررسی رفتار حساسیت به صورت تابعی از دمای کار حسگر برای لایه‌نازک SnO_2 خالص و $\text{SnO}_2:\text{Sb}$

[۲۹]

دلیل افزایش حساسیت در لایه آرایش شده عمدتاً بخاطر اینست که Sb به عنوان یک دهنده عمل می‌کند، تراز فرمی در SnO_2 بالا می‌رود و ترازهای انرژی لایه بعد از آرایش تغییر می‌کند، و این آهنگ تفکیک مولکول‌های گاز کاهنده را سرعت می‌بخشد؛ در نتیجه حساسیت افزایش می‌یابد [۲۹].

روش‌های لایه‌نشانی و
تکنیک‌های مشخصه‌یابی

در این فصل به معرفی کلی برخی از روش‌هایی که معمولاً برای نشان دادن لایه‌های نازک به منظور ساخت حسگرهای گازی اکسید فلزی بکار می‌روند و نیز تکنیک‌هایی که برای مشخصه‌یابی آنها استفاده می‌شوند، می‌پردازیم.

۳-۱- معرفی روش‌های لایه‌نشانی لایه‌های نازک

روش‌های مختلفی برای تهیه لایه‌های نازک وجود دارد که می‌توان آنها را در سه گروه عمده تقسیم بندی کرد: روش‌های فیزیکی، شیمیایی و ترکیبی. در ادامه به معرفی هر یک از این روش‌ها می‌پردازیم.

۳-۱-۱- روش‌های لایه‌نشانی بخار فیزیکی^۱ (PVD)

لایه‌نشانی به روش بخار فیزیکی (PVD) فرآیندی است که لایه نازک یک ماده مطابق با مراحل زیر روی یک زیرلایه نشانده می‌شود:

- ۱- ماده‌ای که باید لایه‌نشانی شود به بخار تبدیل می‌شود.
 - ۲- بخار از میان یک ناحیه با فشار پایین تا زیرلایه عبور داده می‌شود.
 - ۳- بخار بر روی زیرلایه مورد نظر به صورت یک لایه نازک چگالیده می‌شود.
- از جمله موارد مرسوم وابسته به لایه‌نشانی بخار فیزیکی می‌توان به روش تبخیر گرمایی^۲ در خلاء و کندوپاش^۳ اشاره کرد:

الف- تبخیر گرمایی در خلاء

در این روش نمونه‌ای جامد از ماده مورد نظر در داخل بوتله‌ای که در یک محفظه خلاء (به بزرگی 10^{-6} تا 10^{-7} تور^۱) واقع است، قرار داده می‌شود. در این محفظه شرایط خلأ بالا این اطمینان را حاصل

^۱ Physical vapor deposition

^۲ Thermal Evaporation

^۳ Sputtering

می‌کند که اتم‌ها یا مولکول‌های تبخیر شده با کمترین برخورد با دیگر اتم‌ها یا مولکول‌های گاز در داخل محفظه به زیرلایه برسند. در این شرایط بوته به کمک یک رشته تنگستن (تبخیر مقاومتی) یا پرتو الکترون^۲ (تبخیر پرتوالکترونی) گرم شده و بخار می‌گردد. امتیازات و اشکالات این روش را می‌توان به صورت زیر دسته‌بندی کرد:

امتیازات تبخیر گرمایی در خلاء:

۱- آهنگ لایه‌نشانی بالا

۲- آسیب ندیدن سطح زیرلایه در طی لایه‌نشانی

۳- بدست آمدن خلوص بالا از لایه به خاطر شرایط خلأ بالا

۴- تمایل کمتر به گرمایش غیرعمدی زیرلایه

از اشکالات وارد به روش تبخیر گرمایی در خلاء می‌توان به عدم امکان تمیز کردن زیرلایه در جای خود اشاره کرد.

ب- کندوپاش

در این روش اتم‌ها در نتیجه بمباران با یون‌های پر انرژی از سطح ماده کنده شده و بر روی زیرلایه چگالیده می‌شوند. از امتیازات این روش می‌توان به موارد ذیل اشاره نمود:

۱- کندوپاش را می‌توان از هدف‌هایی با اندازه بزرگ بدست آورد،

۲- امکان بدست آوردن لایه‌های نازک با ضخامت‌های یکنواخت در روی تراشه‌های بزرگ وجود دارد.

۳- ضخامت لایه به آسانی با ثابت نگه‌داشتن پارامترهای عملیاتی و تنظیم دمای نشانندن کنترل می‌شود.

۴- تمیزکاری زیرلایه در خلاء را پیش از لایه‌نشانی می‌توان انجام داد.

به این روش ایراداتی نیز وارد است، برای مثال:

^۱ Torr

^۲ Electron beam

۱- هزینه بالا

۲- آهنگ لایه‌نشانی نسبتاً پایین

۳- از بین رفتن برخی مواد مانند جامدهای آلی در طی بمباران یونی [۳۰].

۳-۱-۲- لایه‌نشانی به روش بخار شیمیایی

در این روش مؤلفه یا مؤلفه‌هایی از فاز گاز روی سطح یک زیرلایه با انجام واکنشی شیمیایی به صورت یک لایه نازک جامد چگالیده می‌شوند. واکنش شیمیایی معمولاً نزدیک یا روی زیرلایه‌ای که در دمای بالایی تنظیم شده رخ می‌دهد، و یک لایه جامد بر روی سطح زیرلایه به شکل یک لایه نازک شکل می‌گیرد. فرآیندهای لایه‌نشانی به روش بخار شیمیایی برای تولید لایه‌های نازک و پوشش‌ها، کاربردهای فزاینده‌ای در ساخت قطعات الکترونیکی حالت جامد، قطعات سیستم‌های ریز الکترومکانیکی، ساخت بلبرینگ و ابزار برنده، اجزای رآکتور هسته‌ای و ... پیدا کرده است [۳۰].

۳-۱-۳- لایه‌نشانی به روش‌های ترکیبی

این روش لایه‌نشانی به صورت ترکیبی از روش‌های شیمیایی و فیزیکی می‌باشد. از جمله روش‌هایی که می‌توان به عنوان روش ترکیبی در نظر گرفت روش سل-ژل و اسپری پیرولیز می‌باشند.

الف- سل-ژل^۱

روش سل-ژل یک تکنیک لایه‌نشانی از محلول شیمیایی است که برای تولید لایه‌های نازک اکسید فلزی استفاده می‌شود. در این روش معمولاً از یک محلول شیمیایی که آن را "سل" می‌نامند برای تولید یک ژل یکپارچه، استفاده می‌شود. سل، طبق تعریف به پخش ذرات کلئیدی و یا پلیمری در داخل مایعات اطلاق می‌شود. به طور کلی فرآیند سل-ژل شامل گذار سیستم از فاز مایع (سل) به یک فاز جامد (ژل) می‌باشد. ماده اولیه‌ای که معمولاً در این مورد استفاده می‌شود نمک‌های فلزی

^۱ Sol-gel

هستند. بعد از انجام واکنش‌های هیدرولیز و پلیمریزاسیون (واکنش‌های چگالش) ژل کلوئیدی شکل می‌گیرد. با استفاده از روش فروری^۱ یا پوشش‌دهی چرخشی^۲، ژل بطور یکنواخت بر روی سطح بستر گسترده می‌شود. بعد از عملیات خشک کردن لایه نشانده شده آماده می‌شود [۳۱].

ب- اسپری پایرولیز

در این فرآیند محلولی شامل مواد اولیه (نمک‌های آلی- فلزی حل شده در آب یا الکل) تحت فشار یک گاز خنثی (مانند نیتروژن) به صورت پودر درآمده و بر روی زیرلایه قرار می‌گیرد. ذرات ریز محلول اسپری با رسیدن به زیرلایه داغ تجزیه گرمایی شده، لایه فلزی رسوب و بخش غیرفلزی آن تبخیر می‌شود. این روش علاوه بر سادگی، مزایای دیگری به شرح ذیل دارد:

- ۱- امکان آرایش محلول به میزان موردنظر جهت دریافت لایه‌ای با مقدار ناخالصی دلخواه
- ۲- عدم نیاز به محیط خلاء
- ۳- قابلیت لایه‌نشانی بر روی سطوح بزرگ
- ۴- امکان تغییر آهنگ لایه‌نشانی و در نتیجه تهیه لایه‌هایی با ضخامت‌های متفاوت در گستره‌ای وسیع با تغییر پارامترهای اسپری.
- ۵- امکان تهیه لایه‌ای با تراکم ناخالصی شیب‌دار در ضخامت لایه با تغییر تدریجی ترکیب محلول اسپری.

^۱ Dip coating

^۲ Spin coating

۳-۲- تکنیک‌های مشخصه‌یابی

۳-۲-۱- روش‌های کلی در مشخصه‌یابی

به منظور کسب اطلاعات مورد نیاز و شناسایی لایه‌ها از تکنیک‌های آزمایشگاهی گوناگونی استفاده می‌گردد. هر یک از این تکنیک‌ها بسته به شیوه عملگری آن مبتنی بر برهم‌کنش بین ماده و تابش الکترومغناطیسی، الکترون‌ها یا یون‌ها و یا ذرات گسیل شده ثانویه استوار است [۳۲]. در این میان به معرفی اجمالی دو تکنیک پراش پرتو ایکس (XRD) و تصویربرداری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) که در مشخصه‌یابی نمونه‌های خود از آنها استفاده نموده‌ایم، می‌پردازیم.

الف- پراش پرتو ایکس (XRD)

پراش پرتو ایکس (XRD) روش تجربی رایجی است که برای مشخص کردن پارامترهای مرتبط با ساختار بلوری جامدات و لایه‌های نازک بلورین شامل نوع ساختار و تشخیص فازهای بلوری در ماده، ثابت شبکه، جهت گیری تک بلور (بلورک‌ها)، ابعاد بلورک‌ها (در نمونه‌های بسبلوری)، نقایص، تنش و ... بکار می‌رود. این روش یک تکنیک غیرمخرب بوده و به آماده سازی دقیق نمونه نیازی ندارد.

پرتوهای X تابشی غالباً در محدوده طول موجی ۲/۵ - ۰/۵ آنگستروم بوده و در برهم‌کنش با اتم‌ها

در صفحات بلوری مختلف بر اساس قانون براگ به صورت:

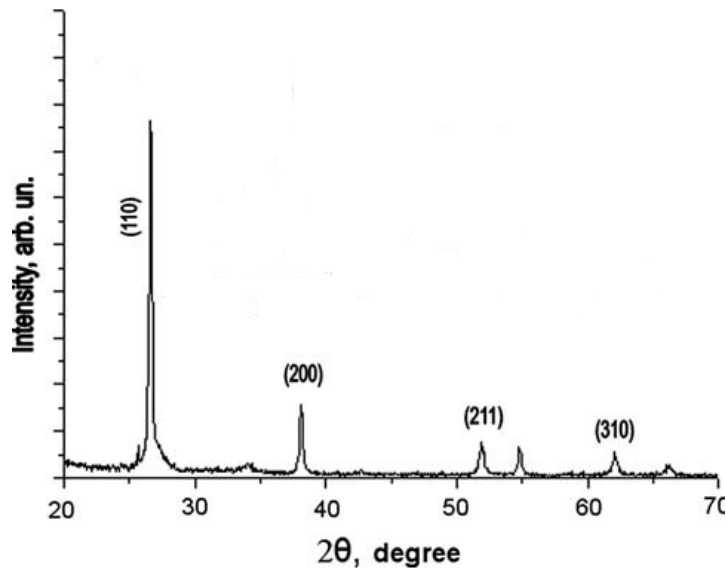
$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (۱-۳)$$

پراکنده می‌شوند. در این عبارت d فاصله بین صفحات، λ طول موج پرتو ایکس و n مرتبه پراش است.

چنانچه ماده موردنظر بسبلور باشد، طیف پراش بسته به جهت‌گیری بلورک‌های مختلف بدست

می‌آید. شکل ۳-۱ نمونه‌ای از طیف XRD مربوط به لایه نازک SnO_2 خالص که به روش اسپری

پایرولیز تهیه شده است را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۱: طیف پراش پرتو ایکس نمونه لایه نازک SnO_2 خالص، لایه‌نشانی شده در دمای 450°C [۲۸].

بدیهی است در صورت معلوم بودن زاویه پراش وابسته به هر خانواده از صفحات بلوری و نیز طول موج پرتو فرودی می‌توان فاصله بین صفحات را بدست آورد. علاوه بر این، در نمونه‌های بسبلور می‌توان با استفاده از رابطه شرر [۳۳]:

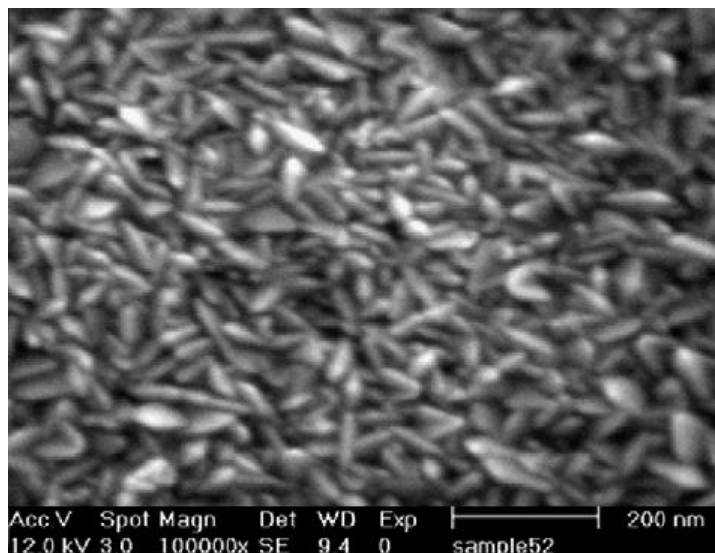
$$D = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} / B \cos(\theta) \quad (۲-۳)$$

اندازه بلورک‌های وابسته به هر قله پراش را تعیین نمود. در این رابطه D اندازه بلورک، λ طول موج پرتو ایکس، B تمام پهنا در نیم ماکزیمم بر حسب رادیان و θ زاویه براگ است.

ب- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

تصویر برداری با کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) روشی است که برای آنالیز سطحی نمونه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. مورفولوژی سطح لایه، شامل اندازه و حالت دانه‌ها، وجود ترکیبات، حضور برآمدگی‌ها، اثبات خلل و فرج‌های لایه، ترک‌های ریز، شکل‌گیری بافت سطحی و ... اطلاعاتی هستند که می‌توان به کمک تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بدست آورد [۳۴].

در این روش، هنگامی که یک پرتو الکترونی سطح نمونه را روشن می‌کند الکترون‌های مشاهده شده توسط این پرتو به سمت عقب پراکنده می‌شوند و در نتیجه تصویری از سطح ایجاد می‌شود. الکترون‌هایی که به صورت ترموئینیکی^۱ (الکترون‌های گسیل شده از اجسام داغ) از رشته کاتدی یعنی تنگستن گسیل می‌شوند به سمت آند کشیده می‌شوند و توسط عدسی‌های چگالنده به صورت باریکه نقطه‌ای بسیار ریز (به اندازه حدود ۵۰ آنگستروم) متمرکز می‌شوند. انرژی پرتو الکترونی از چند هزار تا ۷۰ هزار الکترون ولت تغییر می‌کند؛ مقادیری که معمولاً بکار می‌روند ۲۰۰۰۰ تا ۵۰۰۰۰ الکترون ولت هستند. به محض برخورد پرتو الکترونی به نمونه، از سرعت الکترون‌های اولیه کاسته شده و اتلاف انرژی آن به طور غیرکشسان به دیگر الکترون‌های اتمی و شبکه انتقال می‌یابد. به واسطه پراکندگی کتره‌ای، در بازگشت، پرتو اولیه به طور مؤثری گسترده می‌شود و توزیعی از الکترون‌ها با دامنه وسیعی از طیف انرژی حاصل می‌آید [۳۵]. شکل ۲-۳ نمونه‌ای از تصاویر SEM بدست آمده از سطح لایه نازک SnO_2 خالص را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۳: تصویر SEM لایه نازک SnO_2 خالص لایه‌نشانی شده به روش اسپری پایرولیز در دمای 475°C - ۴۵۰ [۱۴].

¹ Thermioinically

معرفی جزئیات سیستم‌های
آزمایشگاهی به کار گرفته
شده و سامانه حسگر گازی

۴-۱- معرفی و نحوه کار با دستگاه اسپری پایرولیزیز

در این فصل به معرفی سیستم‌های آزمایشگاهی که ما در کار تجربی خود در این پایان‌نامه مورد استفاده قرار داده‌ایم، می‌پردازیم. ابتدا به طور مختصر سیستم‌های استفاده شده برای مشخصه‌یابی نمونه‌ها را معرفی می‌کنیم و سرانجام مشخصات سامانه حسگر گازی را که توسط خود ما طراحی و آماده شده است، شرح می‌دهیم.

برای تهیه لایه‌های نازک از سیستم لایه نشانی اسپری پایرولیزیز موجود در آزمایشگاه نانو (آزمایشگاه رشد بلور) در دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده شده است. این دستگاه شامل قسمت‌های زیر می‌باشد:

۱- محفظه که به بخشی از دستگاه اسپری اطلاق می‌شود که شامل افشانه و گرمکن زیرلایه است. دیواره‌های محفظه عایق‌بندی شده‌اند تا دمای نسبتاً بالای گرمکن هدر نرفته و قطرات ریز محلول اولیه حین انتقال از افشانه تا زیرلایه گرمای لازم را کسب کنند. در بعضی از دستگاه‌ها برای رسیدن به این مقصود در دیواره‌های محفظه نیز از گرمکن الکتریکی استفاده می‌شود.

۲- سیستم اسپری همراه با نازل یا افشانه که در مورد این دستگاه از نوع هوای فشرده است و دارای یک شیر مدرج بوده که قابلیت تنظیم شار خروجی محلول اولیه را به ما می‌دهد. فاصله نازل تا زیرلایه از ۳۰ تا ۸۰ سانتی‌متر قابل تغییر است. همچنین نازل قادر به انجام حرکت روبشی بر روی زیرلایه‌ها برای پوشش‌دهی بهتر آن‌ها می‌باشد.

۳- صفحه داغ که در قسمت زیرین آن با المنت مارپیچی شکل پوشیده شده است. این گرمکن قادر است گرمای یکنواختی تا دمای $600^{\circ}C$ را ایجاد کند. به منظور تهیه یک لایه حتی‌الامکان یکنواخت این صفحه می‌تواند با حرکت دورانی تا ۳۰ دور بر دقیقه چرخش کند.

۴- سیستم بالابر و تنظیم فاصله نازل تا صفحه داغ.

۵- هواکش خارجی و کانال مربوطه که در بالای دستگاه به منظور خروج گازهای سمی ایجاد شده

است.

۶- قسمت‌های کنترلی دستگاه شامل کنترل دمای صفحه داغ، سرعت چرخش صفحه داغ، قدرت مکش هود و فشار گاز حامل.

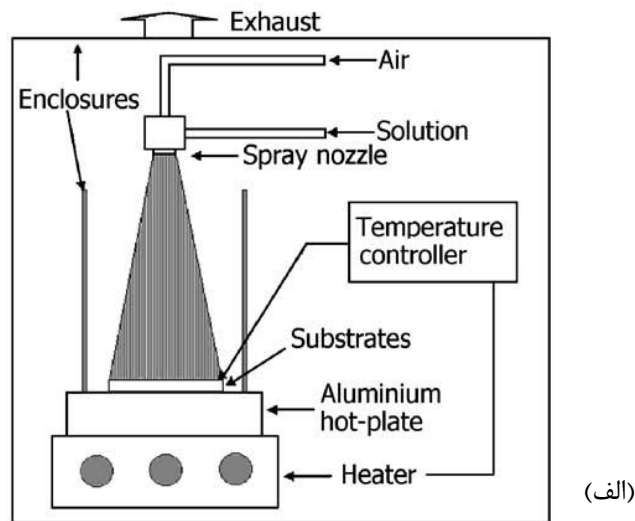
۷- قسمت کنترل الکتریکی و اجرای فرمان‌ها در داخل محفظه جانبی دستگاه.

در شروع نخست باید صفحه گرم‌کن را سمباده زده و تمیز نمود تا ضایعات باقیمانده از اسپری محلول قبلی از روی صفحه پاک شود. سپس فاصله نازل تا بستر را تنظیم کرده و دقت می‌شود که مرکز نازل در راستای مرکز صفحه قرار داشته باشد. همان‌طور که قبلاً اشاره شد برای اینکه لایه‌ها یکنواخت باشند صفحه داغ که زیرلایه‌ها روی آن قرار دارند یک حرکت چرخشی دارد که دوره تناوب آن در تمام آزمایشات ثابت نگه داشته می‌شود. بنابراین، سرعت چرخش صفحه، دمای مورد نیاز و فشار گاز حامل را نیز تنظیم کرده و نهایتاً زیرلایه‌های تمیز شده (در هر بار اسپری ۴ زیرلایه) را کنار هم روی صفحه قرار داده و گرم‌کن را روشن می‌کنیم. گاز انتخابی ما برای اسپری برای تمام نمونه‌ها، هوا انتخاب شده است. پارامترهای مهم و اثرگذار در فرآیند لایه‌نشانی عبارتند از: دمای زیرلایه، فاصله نازل تا زیرلایه، سرعت شارش محلول، فشار هوای ورودی، سرعت چرخش زیرلایه، غلظت محلول و حجم محلول اسپری شده که با توجه به خصوصیات لایه نازکی که باید نشانده شود، تعیین می‌شوند. پس از اینکه زیرلایه به دمای موردنظر رسید محلول موردنظر را در محل مخصوص قرار داده و اسپری می‌کنیم. توجه داریم که این محلول باید چنان اختیار شود که پس از انجام یک واکنش گرماگیر معین، بتواند ماده هدف را بدون ایجاد ناخالصی بر روی زیرلایه بنشانند. این محلول توسط افشانه بر روی زیرلایه اسپری می‌شود. بعد از اتمام اسپری گرم‌کن را خاموش کرده و هود را روشن می‌کنیم تا دمای دستگاه پایین بیاید. پس از سرد شدن دستگاه لایه‌ها را بر می‌داریم.

شکل ۴-۱- (الف) نمایی شماتیک از دستگاه اسپری پایرولیزیز و شکل ۴-۱- (ب) تصویر واقعی

دستگاه اسپری، که به عنوان سیستم لایه‌نشانی استفاده شده به همراه اجزای اصلی آن شامل محفظه اسپری، افشانه، گرمکن زیرلایه، کنترل کننده دما و هود را نشان می‌دهد. این دستگاه توسط شرکت

داخلی "فن آوری توسعه صنعت روز" طراحی شده و نام تجاری آن Spray Coating System می- باشد. این دستگاه با توجه به کنترل کاربر بر پارامترهای گوناگون رشد، امکان رشد لایه‌هایی با کیفیت بالا را فراهم کرده است.



شکل ۴-۱: نمایی از دستگاه اسپری پیرولیز نشان دهنده اجزای مختلف آن

۴-۲- معرفی سیستم مشخصه‌یابی ساختاری نمونه‌ها

۴-۲-۱- دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)

مشخصه‌یابی ساختاری نمونه‌های لایه نازک توسط دستگاه پراش اشعه X (XRD) مدل D8 Advance Bruker، با تابش پرتو ایکس $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 0.15405 \text{ nm}$) در محدوده زاویه پراش $2\theta = 20-70^\circ$ و با گام‌های 0.04° درجه انجام شده است. شکل ۴-۲ تصویر این دستگاه را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۲: دستگاه پراش پرتو-X (XRD) در دانشگاه علوم پایه دامغان

۴-۲-۲- دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

توپولوژی و خواص سطحی و آنالیز عنصری لایه‌ها توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شده است. بدین منظور نمونه‌ها در ابعاد $1 \times 1/5$ سانتی‌متر برش زده شدند و سپس پوششی از طلا بر روی آن‌ها قرار داده شد تا برای تصویربرداری SEM از سطح آن‌ها آماده شوند. تصویر دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل ۴-۳ نشان داده شده است.



شکل ۴-۳: تصویر دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی در آزمایشگاه میکروالکترونیک دانشکده فنی دانشگاه تهران

۴-۳- دستگاه طیف سنج عبور اپتیکی

از آنجایی که با استفاده از طیف عبور اپتیکی می‌توانیم مشخصه‌های مهمی از لایه نازک از جمله ضخامت آن را تعیین کنیم لذا این طیف از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد. طیف سنجی عبور اپتیکی برای نمونه‌ها توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis گروه شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود انجام گرفته است. این دستگاه اسپکتروفوتومتر دو باریکه‌ای، طیف عبور را بر حسب تابعی از طول موج در بازه‌ای مشخص تعیین می‌کند و ضریب عبور اپتیکی لایه موردنظر را نسبت به یک شاهد (در اینجا ما از زیرلایه شیشه به عنوان شاهد استفاده کردیم) ارزیابی می‌کند. تصویر این دستگاه در شکل ۴-۴ نشان داده شده است.

ضخامت لایه‌ها در تمام نمونه‌ها به کمک فرانژهای تداخلی قابل رویت در طیف عبور اپتیکی محاسبه می‌شود. معمولاً از روش سوانپل^۱ [۳۶] برای محاسبه ضخامت لایه استفاده می‌شود، اما به دلیل اینکه در لایه‌هایی با ضخامت‌های کمتر از ۳۰۰ نانومتر تعداد فرانژهای تداخلی کم است لذا روش سوانپل برای محاسبه مقادیر ضخامت در این لایه‌ها با مشکل روبرو می‌شود و این ضعف روش سوانپل می‌باشد [۳۷]، بنابراین ما در این تحقیق با استفاده از الگوریتم کمینه سازی غیر مقید نقطه-گرا^۲ و به کمک نرم افزار PUMA ضخامت لایه‌ها را محاسبه کردیم و به نتایج دقیق‌تری دست یافتیم.



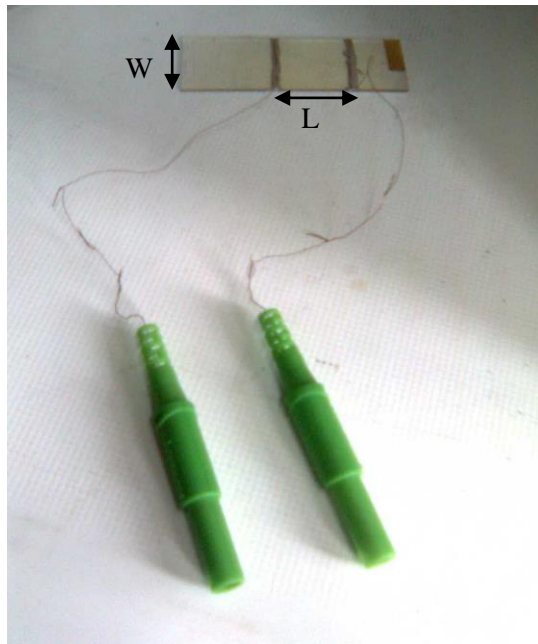
شکل ۴-۴: دستگاه طیف سنجی UV-Vis مدل (UV-160) Shimadzu گروه شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود

^۱ Swanepoel

^۲ Un constrained minimization algorithm

۴-۴- عنصر حسگر

ما در این تحقیق برای ساخت یک نمونه آزمایشگاهی عنصر حسگر گاز از اسلایدهای شیشه‌ای به ابعاد $۷/۵ \times ۲/۵$ سانتی‌متر به عنوان زیرلایه استفاده کردیم که این زیرلایه‌ها از ویژگی رسانندگی الکتریکی پایین، سختی و پایداری خوبی برخوردار بودند. برای انجام عملیات حسگری به اندازه‌گیری تغییرات مقاومت الکتریکی لایه‌ها نیاز داشتیم. برای این منظور نمونه‌ها را توسط چسب نقره الکتروود-گذاری کردیم. همچنین به منظور ایجاد اتصالات الکتریکی مربوط به پایانه‌های خروجی نیز از چسب نقره استفاده شد. شکل (۴-۵) یک نمونه آزمایشگاهی الکتروودگذاری شده به همراه اتصالات پایانه‌ها را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۵: لایه نازک آماده شده به عنوان حسگر گاز

مقاومت ورقه‌ای (R_{\square}) نمونه به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$R_{\square} = \frac{W}{L} R \quad (۱-۴)$$

که در آن R مقاومت الکتریکی بین دو الکتروود و L و W به ترتیب طول و پهنای نمونه می‌باشند. با توجه به این رابطه ملاحظه می‌شود در صورتی که $L = W$ باشد، آنگاه مقاومت ورقه‌ای با مقاومت R برابر خواهد بود.

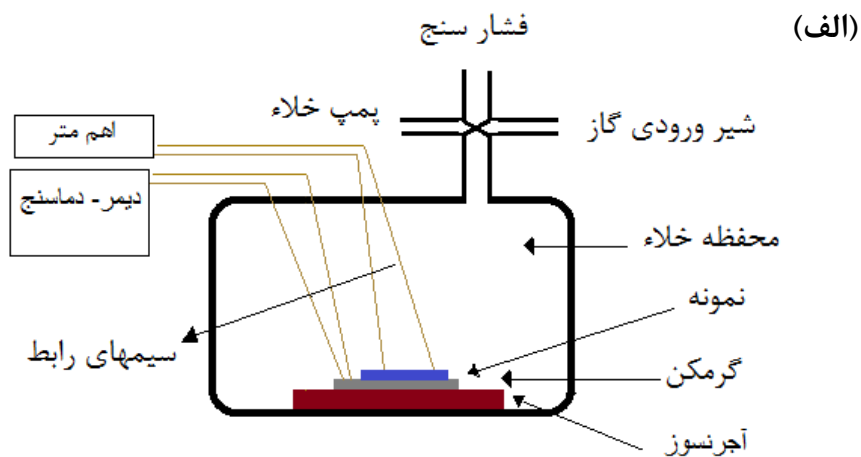
لازم به ذکر است که بین مقاومت ورقه‌ای (R_{\square})، ضخامت لایه (t) و مقاومت ویژه الکتریکی لایه ρ ، رابطه زیر برقرار می‌باشد:

$$\rho = R_{\square} t \quad (2-4)$$

۴-۵- معرفی سیستم حسگری ساخته شده برای اندازه‌گیری حساسیت بر حسب تراکم گاز خالص

برای اندازه‌گیری میزان حساسیت المان حسگر در حضور گاز، نیاز به طراحی و ساخت یک سیستم اندازه‌گیری است که امکان انجام آزمایش در آن باشد. برای بررسی عملکرد یک حسگر در برابر تراکم گاز موجود در اتمسفر محیط نیاز به محفظه‌ای بسته است تا بتوان از آن برای بررسی دقیق‌تر عملکرد حسگری و جلوگیری از تاثیرگذاری عوامل مزاحم محیطی روی نمونه، استفاده کرد. شکل ۴-۶-الف) تصویر شماتیک و شکل ۴-۶-ب) تصویر واقعی سامانه حسگر گازی که توسط خودمان در دانشگاه صنعتی شاهرود طراحی و آماده‌سازی شده است به همراه سایر بخش‌های مرتبط با آن را نشان می‌دهد. قسمت‌های مختلف دستگاه به شرح زیر است:

۱- محفظه اصلی: یک محفظه شیشه‌ای (دسیکاتور شیردار با قطر دهانه ۲۴ cm) که از ویژگی‌هایی همچون جادار بودن، شفاف بودن، نشت ناپذیر و مقاوم بودن در برابر گرما برخوردار است.



شکل ۴-۶: تصویری از سیستم حسگری برای اندازه‌گیری با تغییر فشار گاز

۲- گرم کننده الکتریکی (هیتر): از این وسیله برای گرمادهی نمونه مورد نظر به منظور افزایش برهم-کنش گاز با لایه حساس استفاده می‌شود (شکل ۴-۷). این قطعه که به صورت یک المان تخت می-باشد دارای ابعاد $11/5 \times 13/5$ cm است و با اتصال به برق شهری و با توان ۴۵۰ وات کار می‌کند.



شکل ۴-۷: گرم کننده الکتریکی

- ۳- آجر نسوز: از این قطعه به عنوان نگهدارنده هیتر استفاده می شود تا از انتقال گرما به محفظه و سایر قسمت‌ها جلوگیری نماید.
- ۴- اهم سنج: برای اندازه گیری مقاومت الکتریکی ورقه‌ای، در نمونه‌های لایه نازک استفاده می شود. دقت این دستگاه 0.001Ω می باشد.



شکل ۴-۸: مولتی متر (اهم سنج) برای اندازه گیری مقاومت الکتریکی

۵- منبع تغذیه: این دستگاه علاوه بر عملگری به صورت یک منبع تغذیه متغیر DC، برای گرم کردن نمونه، دمای قطعه گرم‌کننده (هیتر) را نیز به وسیله ترمومتری که روی آن تعبیه شده است با دقت $\pm 1^{\circ}\text{C}$ بدست می‌دهد.



شکل ۴-۹: منبع تغذیه (دایمر- دماسنج) برای گرم کردن هیتر

۶- سیم‌ها و اتصالات الکتریکی: به منظور قرائت مقاومت الکتریکی نمونه‌ها در حین گازدهی در داخل محفظه از سیم‌های رابط که به پایانه‌های خروجی حسگر متصل شده و از طریق روزنه‌هایی به خارج از محفظه اصلی انتقال یافته‌اند استفاده شده است. این روزنه‌ها طوری پر شده‌اند که هیچ‌گونه نشتی به بیرون نداشته باشند.

۷- روزنه ورود و خروج گاز: از یک سه راهی فلزی برای اتصالات شیلنگ مربوط به ورود گاز، پمپ خلأ و نصب فشار سنج در روی دستگاه استفاده شده است.

۸- پمپ خلأ: برای ایجاد خلأ در محفظه قبل از وارد کردن گاز مورد نظر از یک پمپ روتاری استفاده شده است که می‌تواند داخل محفظه را تا فشاری در حدود ۱۰ torr برساند (شکل ۴-۱۰).



شکل ۴-۱۰: پمپ خلاء (پمپ روتاری)

۹- فشار سنج: برای کنترل مقدار گاز داخل محفظه از یک دستگاه فشار سنج مدل Lutron Vc-9200 استفاده شده است. این دستگاه قادر است خلأیی تا ۰/۱ torr را ثبت کند.



شکل ۴-۱۱: فشار سنج

۱۰- کپسول گاز: برای تحقیق در میزان حساسیت نمونه‌های خود از کپسول‌های گاز اکسیژن و دی-اکسیدکربن با درجه خلوص ۹۹/۹۹٪ استفاده شده است.

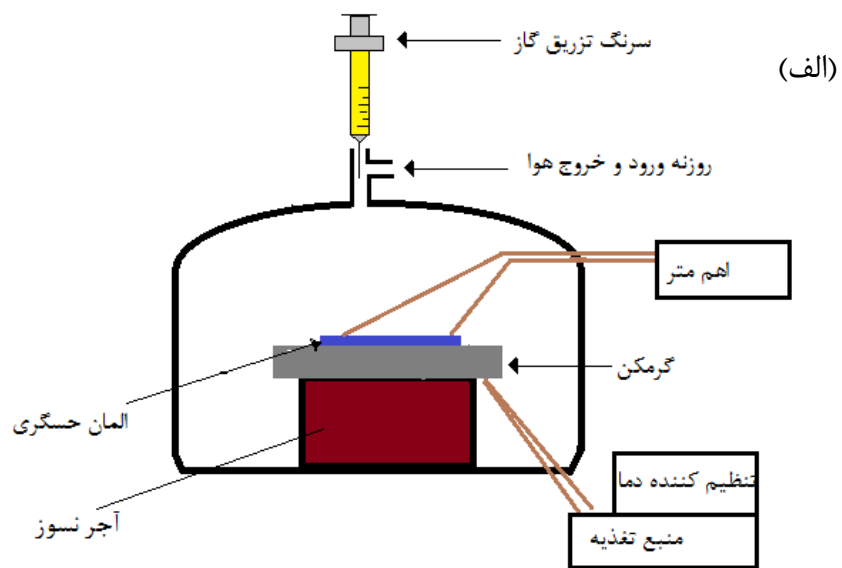
۴-۶- معرفی سیستم حسگری ساخته شده برای اندازه‌گیری حساسیت بر- حسب تراکم گاز در حضور هوا

در این روش از پمپ استفاده نشده و حسگری در محیط کاملاً عادی و در حضور هوا انجام می‌شود. در این روش سرنگ (شکل ۴-۱۲) توسط گاز تا حجم مورد نیاز پر شده و به داخل محفظه هوا که المان حسگر در آن واقع است تزریق می‌گردد. برای این منظور سرنگ به محفظه متصل شده و پس از تزریق گاز تغییر مقاومت ورقه‌ای نمونه قرائت می‌شود.



شکل ۴-۱۲: تصویری از سرنگ استفاده شده برای تزریق گاز

شکل ۴-۱۳- (الف) نمایی شماتیکی از سیستم تهیه شده در آزمایشگاه و شکل ۴-۱۳- (ب) تصویر واقعی سامانه طراحی شده را برای حسگری با تغییر تراکم گاز و در حضور هوا نشان می‌دهد.



شکل ۴-۱۳: تصویری از سیستم حسگری در آزمایشگاه برای اندازه‌گیری حساسیت با تغییر تراکم گاز

مشخصه‌یابی و بررسی
حسگرهای گازی مبتنی
بر لایه‌های نازک SnO_2

در این فصل جزئیات و نتایج کارهای آزمایشگاهی انجام شده برای تهیه لایه‌های نازک اکسید قلع به منظور استفاده به عنوان حسگر گاز ارائه می‌شود. مراحل مختلف انجام کار را در ادامه توضیح می‌دهیم.

۵-۱- مراحل اجرایی تهیه لایه‌های نازک SnO_2 به روش اسپری پیرولیز

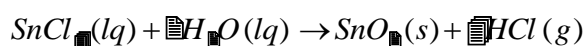
۵-۱-۱- آماده سازی زیرلایه

در ابتدا نخست به شرح مختصری درباره تمیزکاری سطح زیرلایه می‌پردازیم. زیرلایه‌های استفاده شده در این کار تحقیقاتی از ورقه‌های شیشه با ابعاد $2/5\text{cm} \times 7/5\text{cm}$ بوده است. علت استفاده از این زیرلایه در نمونه‌های ما با توجه به گزارش دیگر محققین این است که سبب دستیابی به لایه-هایی با ناهمواری و زبری بیشتر می‌گردد که می‌تواند در راستای کاربرد آن در قطعات حسگر گازی امری مطلوب به‌شمار آید [۳۹].

در انجام تمیزکاری زیرلایه‌ها آنها را ابتدا با آب و صابون شستشو داده و سپس به مدت ۱۰ دقیقه در محلول حاوی آب مقطر و اسید کلریدریک جوشانده سپس نمونه‌ها را به مدت ۱۰ دقیقه در محلول استون قرار دادیم. در مرحله آخر زیرلایه‌ها با آب مقطر شستشو داده شده و با گاز ازت خشک کردیم. در این شرایط زیرلایه‌ها آماده قرار گیری در کوره اسپری هستند.

۵-۱-۲- نحوه تهیه محلول اولیه

برای تهیه لایه‌های نازک SnO_2 خالص از محلول ۰/۱ مولار $SnCl_4$ مایع با خلوص ۹۹/۹ درصد استفاده شده است. از آنجا که طبق واکنش:



آب نیز جزء مواد واکنش دهنده می‌باشد، علاوه‌براین به ازای هر مول کلرید قلع، دو مول آب مقطر

خالص به محلول اضافه گردیده است. از اتانول خالص C_2H_5OH به عنوان حلال و رقیق کننده محلول اولیه نیز استفاده شده است. با اطلاع از مشخصات مواد اولیه (جدول ۵-۱) مقدار مواد لازم برای تهیه ۵۰ میلی لیتر محلول را به صورت زیر محاسبه می کنیم:

جدول ۵-۱: مقدار مواد اولیه لازم برای تهیه ۵۰ میلی لیتر محلول

چگالی (g/ml)	جرم مولی (g/mol)	ماده اولیه
۲/۲۱	۲۶۰/۵	$SnCl_4$
۱	۱۸	H_2O

$$SnCl_4: 260.5 \left(\frac{g}{mol} \right) \times 0.1 \left(\frac{mol}{l} \right) \times 0.05 (l) \times \frac{1 (ml)}{2.21 (g/ml)} = 0.595 (ml)$$

$$H_2O: 18 \left(\frac{g}{mol} \right) \times 0.2 \left(\frac{mol}{l} \right) \times 0.05 (l) \times 1 \left(\frac{ml}{g} \right) = 0.182 (ml)$$

برای تهیه محلول اولیه این حجم از مواد اولیه را توسط پیپت جدا کرده و در ظرفی مدرج می ریزیم. سپس حجم محلول را توسط اتانول خالص (حلال) به حجم مورد نظر (۵۰ میلی لیتر) می رسانیم.

در این مرحله از کارهای آزمایشگاهی به بررسی تاثیر دو عامل مهم در تهیه لایه های نازک نانوساختار اکسید قلع مانند تغییر حجم محلول اسپری شده و تغییر دمای زیرلایه در فرآیند لایه نشانی می پردازیم. لازم به ذکر است که برای مطالعه دقیق این عوامل سایر پارامترهای لایه نشانی را باید در هر مرحله اسپری ثابت نگه داریم. پارامترهای لایه نشانی می توانند نقش مهمی در ریز ساختارهای لایه و در نتیجه اثر مهمی در خواص حسگری داشته باشند.

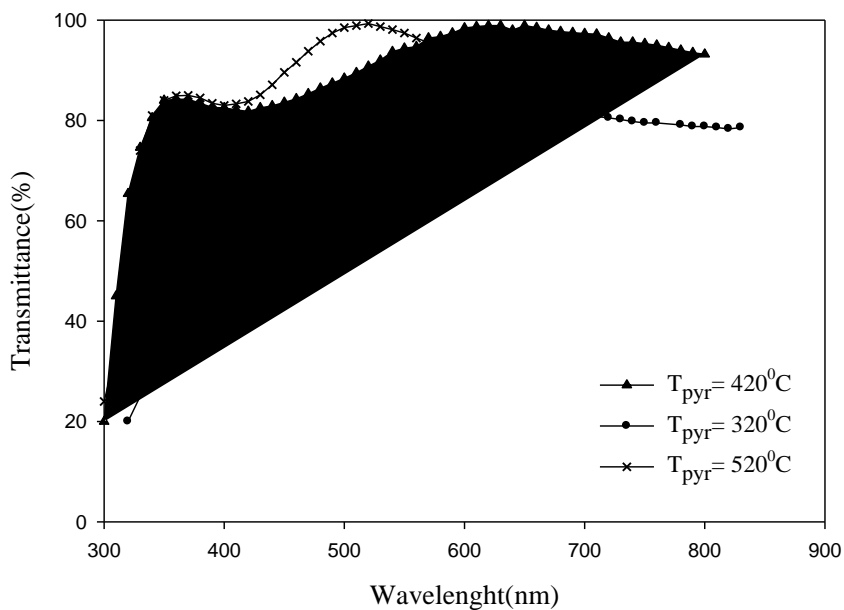
۵-۲- مشخصه‌یابی و بررسی خواص حسگری لایه‌های نازک SnO_2 خالص، نشانه شده در دماهای پایرولیز متفاوت

۵-۲-۱ تهیه لایه‌های نازک SnO_2 با دمای زیرلایه‌ای متفاوت

در این مرحله از ۵۰ میلی لیتر محلول اولیه با شرایطی که قبلاً ذکر شد به عنوان محلول ثابت در فرآیند اسپری استفاده شده است و اثر تغییر دمای زیرلایه به ازای مقادیر ۳۲۰، ۴۲۰ و 520°C در فرآیند رشد بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک مورد بررسی قرار گرفته است. سایر پارامترهای مربوط به شرایط لایه‌نشانی لایه‌ها شامل حجم محلول، آهنگ اسپری، ارتفاع نازل تا زیرلایه، فشار گاز حامل، سرعت چرخش صفحه داغ بترتیب عبارتند از: ۵۰ (میلی لیتر)، ۱۰ (میلی لیتر بر دقیقه)، ۴۵ (سانتی-متر)، (bar) ۲/۵ و ۱۰ (دور بر دقیقه).

۵-۲-۲ تعیین ضخامت لایه‌ها با استفاده از مشخصه‌یابی طیف عبور اپتیکی (UV-VIS) لایه‌ها

طیف عبور اپتیکی لایه‌های نازک SnO_2 خالص که در دماهای مختلفی لایه‌نشانی شده‌اند، در شکل (۵-۱) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود طیف عبور اپتیکی لایه‌ها حاکی از آن است که با افزایش دمای زیرلایه شفافیت اپتیکی لایه‌ها نیز افزایش می‌یابد. این امر می‌تواند به دلیل افزایش تبلور لایه‌ها و در نتیجه کاهش پراکندگی نور از مرزخانه‌ها باشد [۴۰]. حضور فریزهای تداخلی و نقاط مینیمم و ماکزیمم در این طیف‌ها حاصل تداخل پرتوهای بازتابیده از مرز هوا - لایه با پرتو بازتابیده از مرز لایه - زیرلایه است [۳۷]. وضوح هرچه بیشتر در نقاط ماکزیمم و مینیمم، بویژه در دماهای بالاتر به معنای ایجاد لایه‌ای همگن‌تر است [۴۱]. لذا چنین لایه‌هایی برای کاربرد در حسگری توصیه نمی‌شود.



شکل ۵-۱: طیف عبور اپتیکی نمونه‌های لایه‌نشانی شده در دماهای متفاوت زیرلایه

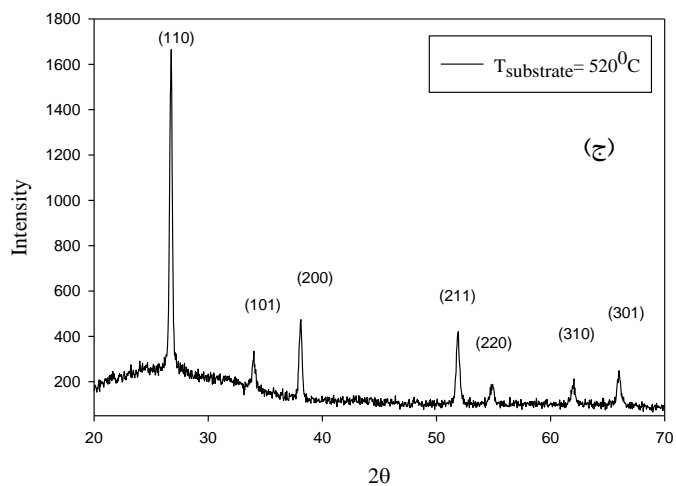
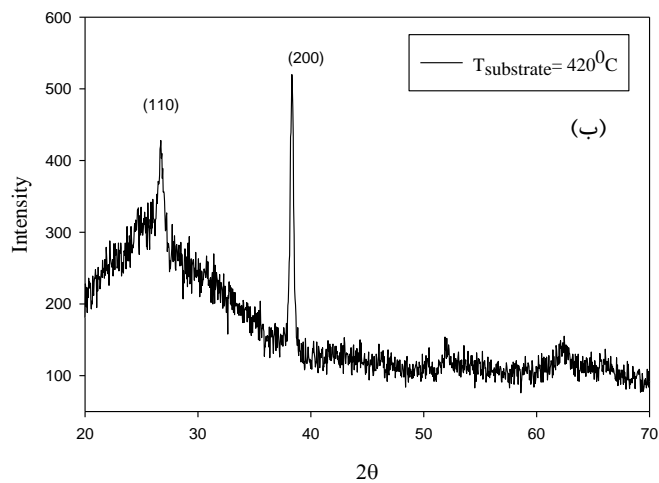
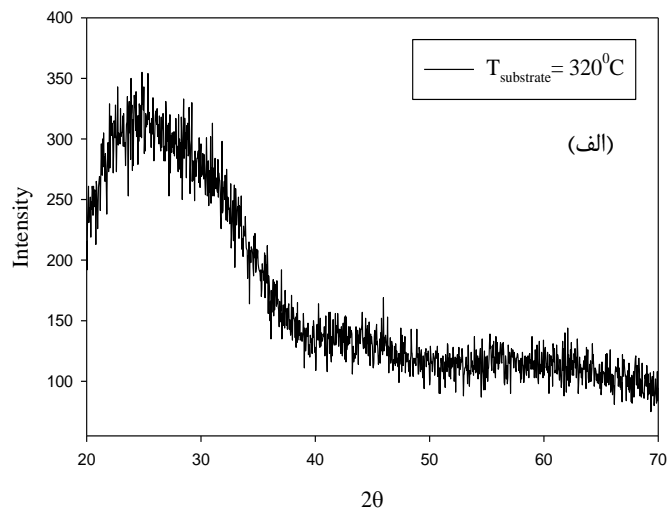
به کمک این طیف‌ها و با استفاده از روش ذکر شده در بخش ۴-۳ می‌توان ضخامت لایه‌ها را محاسبه کرد. ضخامت‌های محاسبه شده برای این نمونه‌ها در جدول ۵-۲ آورده شده است.

جدول ۵-۲: ضخامت لایه‌های نشانده شده به روش اسپری پایرولیزیز در دمای زیرلایه متفاوت

دمای زیرلایه ($^{\circ}\text{C}$)	۳۲۰	۴۲۰	۵۲۰
ضخامت لایه (nm)	۱۸۰	۱۹۷	۲۲۰

۵-۲-۳- مشخصه‌یابی ساختاری نمونه‌ها با استفاده از روش XRD

طیف پراش پرتو ایکس این لایه‌های نازک SnO_2 که در دماهای مختلفی لایه‌نشانی شده‌اند، در شکل‌های ۵-۲ (الف-ج) نشان داده شده است.



شکل ۵-۲: طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌های SnO_2 خالص لایه نشانی شده در دمای زیر لایه‌ای (الف) 320°C ، (ب) 420°C و (ج) 520°C

همان طور که مشاهده می شود در دمای $320^{\circ}C$ لایه دارای ساختار آمورف بوده و با افزایش دمای لایه نشانی از $320^{\circ}C$ تا $520^{\circ}C$ شدت قله ها در طیف افزایش می یابد. این قله ها مشخصه فاز اکسید قلع طبیعی^۱ هستند. طیف پراش بازتاب های غالب وابسته به صفحات بلوری (۱۱۰) و (۲۰۰) را نشان می دهد، که در توافق با طیف پراش پرتو ایکس در دیگر گزارش های منتشر شده لایه های SnO_2 خالص به روش اسپری پایرولیز است [۴۲ و ۴۳]. علاوه بر این بازتاب ها، بازتاب های دیگر لکن ضعیف تر از صفحات (۱۰۱)، (۱۱۱)، (۲۱۰)، (۲۱۱) نیز مشاهده می شود. چنانچه پیداست با افزایش دمای زیر لایه میزان بلورینگی در نمونه ها بیشتر شده است. که در توافق با تصاویر SEM این لایه ها که در ادامه به آنها پرداخته ایم، می باشد.

اندازه محاسبه شده برای بلورکها با استفاده از رابطه شرر (۳-۲) به ازای $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ، و مقادیر تمام پهنا در نیمه بیشینه قله (FWHM)، β ، و زاویه براگ θ ، برای قله با جهت گیری غالب در جدول ۳-۵ آورده شده است.

جدول ۳-۵: اندازه بلورکها در نمونه های لایه نشانی شده در دماهای مختلف زیر لایه ای

دمای زیر لایه ($^{\circ}C$)	۳۲۰	۴۲۰	۵۲۰
β (deg)	-	۰/۳۲۸	۰/۲۶۳
θ (deg)	-	۱۹/۱۷	۱۳/۳۵
D(nm)	-	۲۵/۶۳	۳۱/۰۳

چنانچه ملاحظه می شود در این لایه ها ابعاد بلورکها (D) و نیز جهت گیری ترجیحی لایه های بسببوری بستگی به دمای لایه نشانی داشته و با افزایش دمای زیر لایه ابعاد بلورکها از ۲۵/۶۳ تا ۳۱/۰۳ نانومتر افزایش یافته است. از آنجا که کاهش در اندازه بلورکها سبب افزایش سطح موثر

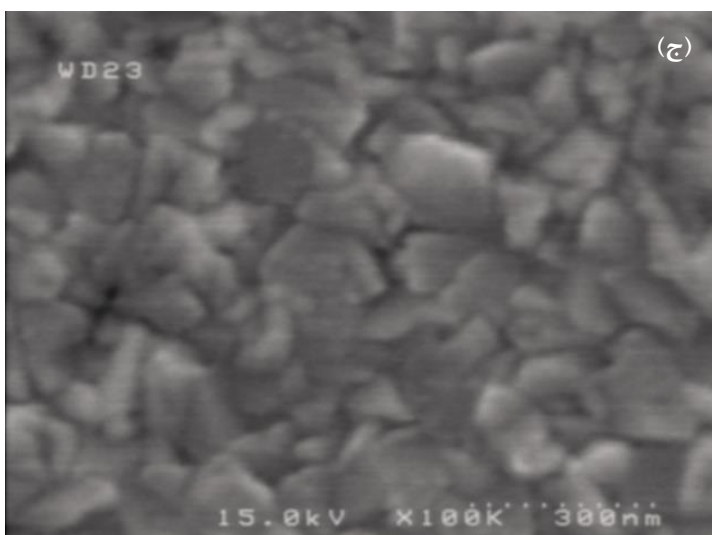
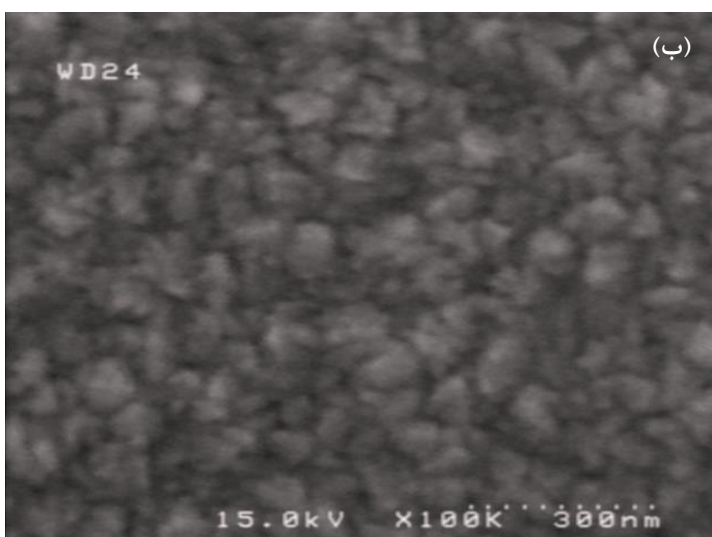
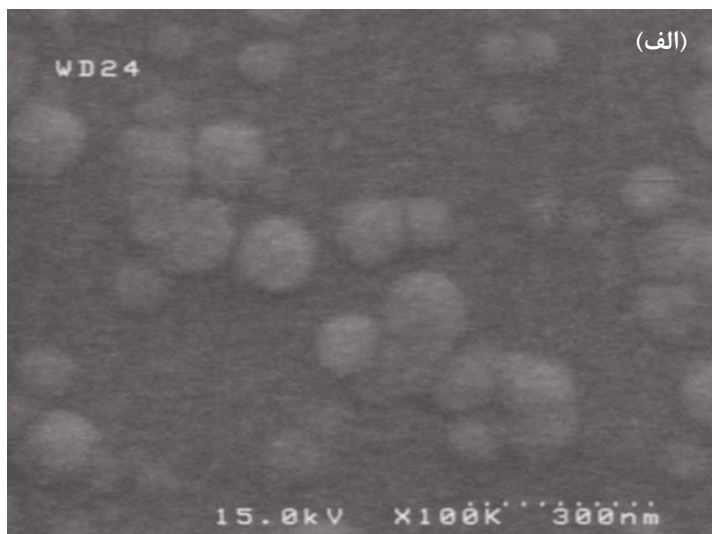
^۱Casseterite

تماس با مولکول‌های گازی خواهد شد بنابراین انتظار می‌رود در این شرایط حساسیت حسگر گازی بزرگتر باشد. با توجه به نتیجه بدست آمده می‌توان دریافت که دمای زیرلایه‌ای $420^{\circ}C$ به عنوان دمایی که به ازای آن ابعاد بلورک‌ها کمینه هستند، اختیار شود. در ادامه سعی کرده‌ایم با بکارگیری ترندهای دیگر، در همین دمای زیرلایه‌ای، نمونه‌هایی با ابعاد بلورکی کوچکتر تهیه نماییم.

۵-۲-۴- مشاهده دانه‌بندی و بررسی خواص سطحی نمونه‌ها با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

شکل ۳-۵ تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه‌های مورد بحث را نشان می‌دهد. چنانچه پیداست علاوه بر تاثیر دمای رشد بر سمت‌گیری ترجیحی بلوری (شکل ۲-۵)، مورفولوژی ساختار سطحی لایه‌های نازک SnO_2 خالص نشانده شده نیز قویا به دمای لایه‌نشانی بستگی دارد. این وابستگی به صورت تغییر در ابعاد دانه‌ها قابل مشاهده است. واضح است که نمونه رشد یافته در دمای زیرلایه‌ای $420^{\circ}C$ از ابعاد دانه‌ای ریزتری در مقایسه با دو نمونه دیگر برخوردار می‌باشد. این نتایج با گزارش جی. کروتچنکوف و همکاران [۴۴] که لایه‌های SnO_2 خالص رشد یافته در دمای پایرولیزیز بالاتر ($T_{pyr} > 500^{\circ}C$) سطحی هموارتر و اندازه دانه بزرگتری دارند و در دماهای پایرولیزیز پایین ($T_{pyr} < 350^{\circ}C$) تحلیل جزییات ساختار به دلیل برخورداری از ساختار آمورف امکان‌پذیر نمی‌باشد، مطابقت خوبی دارند. نکته جالب توجه دیگر آنکه دانه‌ها در سطح نمونه با دمای رشد $320^{\circ}C$ به صورت گوی‌سنگ^۱ بوده و سطح این دانه‌ها پله‌دار هستند. حضور تعداد زیادی از این پله‌ها در سطح خصوصیتی است که این دانه‌ها را از بلورک‌های تخت با صفحات بلوری سطحی منظم، به ویژه برای فرآیند جذب مربوط به بهبود اثرات حسگری گاز، متمایز می‌کند [۴۴].

^۱ Spherulite



شکل ۵-۳: تصویر SEM به منظور بررسی اثر دمای لایه‌نشانی بر مورفولوژی و سطح لایه نازک SnO_۲ خالص نشانده

شده در سه دمای (الف) ۳۲۰، (ب) ۴۲۰ و (ج) ۵۲۰ °C

اکنون با شناخت جزئیات لایه‌ها و گزینش لایه رشد یافته در شرایط دمایی زیرلایه‌ای $420^{\circ}C$ به عنوان مناسب‌ترین نمونه، در ادامه به سازو کارهای گوناگون جهت تغییرات ابعاد بلورکی و دانه‌بندی سطحی هرچه بیشتر با کمک‌گیری از تغییر حجم محلول اولیه اسپری (بخش ۳-۵) و آرایش نمونه (بخش ۴-۵) در همین شرایط رشد می‌پردازیم.

۳-۵- مشخصه‌یابی و بررسی خواص حسگری لایه‌های نازک SnO_2 ، حاصل از اسپری حجم‌های مختلفی از محلول اولیه

۳-۵-۱ تهیه لایه‌های نازک SnO_2 با حجم‌های مختلفی از محلول اولیه

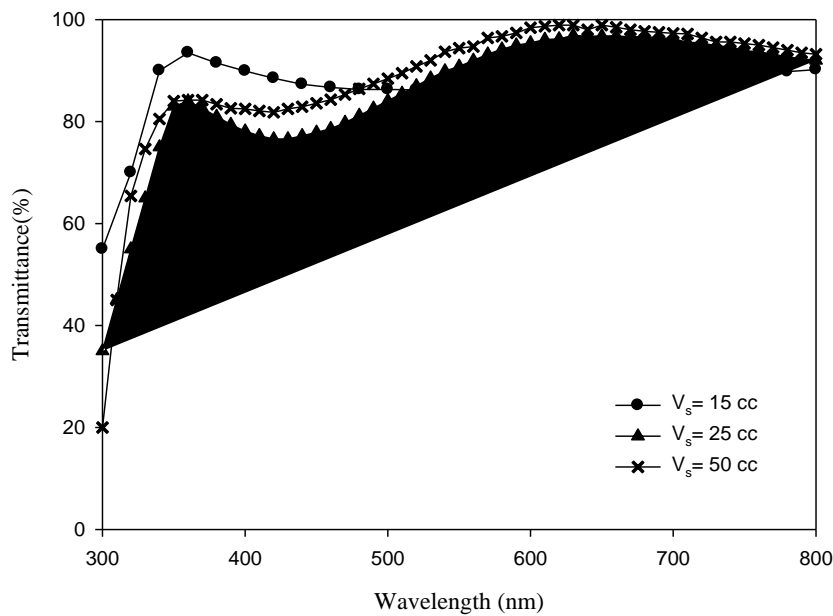
در این بخش به بررسی خواص فیزیکی و نیز حسگری لایه‌های نازک اکسید قلع خالص که با ضخامت‌های مختلف از طریق تغییر در حجم محلول اولیه و ثابت نگه‌داشتن سایر پارامترها تهیه کرده‌ایم، می‌پردازیم.

برای این منظور ابتدا ۵۰ میلی لیتر محلول اولیه را که به صورت ترکیب ۰/۶ میلی لیتر $SnCl_4$ ، ۰/۲ میلی لیتر H_2O و بقیه محلول اتانول می‌باشد را اسپری می‌کنیم. و در مراحل بعدی برای ۲۵ میلی لیتر محلول از ترکیب ۰/۳ میلی لیتر $SnCl_4$ و ۰/۱ میلی لیتر H_2O و برای ۱۵ میلی لیتر محلول از ترکیب ۰/۱۸ میلی لیتر $SnCl_4$ و ۰/۰۵ میلی لیتر H_2O استفاده شده است. سایر پارامترهای لایه‌نشانی مشابه با تهیه نمونه‌ها در بخش (۲-۵) می‌باشد.

۳-۵-۲ تعیین ضخامت نمونه‌ها به کمک طیف عبور اپتیکی (UV-VIS)

طیف عبور اپتیکی نمونه‌های SnO_2 خالص لایه‌نشانی شده در دمایی $420^{\circ}C$ با حجم‌های مختلف یاد شده از محلول اولیه، بر حسب طول موج (در گستره ۳۰۰ تا ۸۰۰ nm) در شکل ۴-۵ نشان داده شده است. به گزارش دیگر پژوهشگران حضور ماکزیمم و مینیمم‌های تداخلی در این لایه‌ها نشان-

دهنده یکنواختی لایه‌ها است [۴۵]. این ویژگی به‌خوبی در نمونه‌های با حجم اسپری ۵۰ و ۲۵ میلی-لیتر آشکار است، لکن در نمونه تهیه شده با حجم ۱۵ میلی‌لیتر چندان قابل مشاهده نمی‌باشد. این امر می‌تواند نشانگر نایکنواختی در پوشش لایه در این نمونه باشد که تاثیر آن در حسگری گازها خودنمایی می‌کند (بخش ۵-۳-۵).



شکل ۴-۵: طیف عبور اپتیکی نمونه‌های لایه‌نشانی شده با حجم‌های متفاوتی از محلول اولیه

با استفاده از نرم‌افزار PUMA در تعیین ضخامت لایه‌ها به نتایج قید شده در جدول ۴-۵ دست

یافتیم.

جدول ۴-۵: ضخامت لایه‌های نشانده شده از حجم‌های متفاوت محلول اولیه

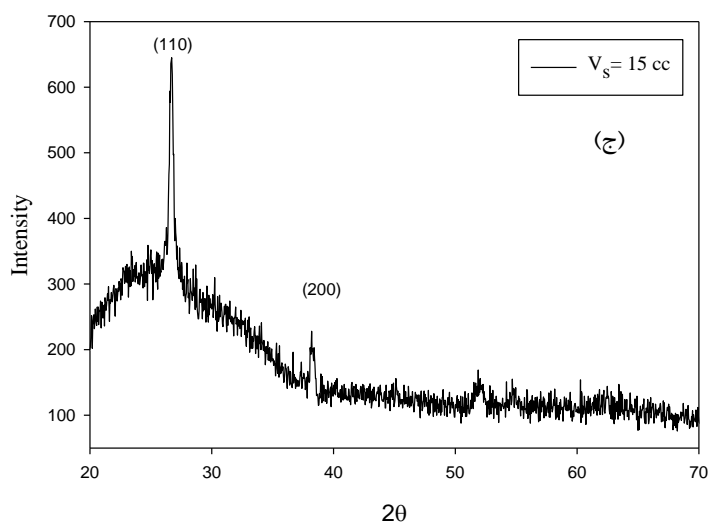
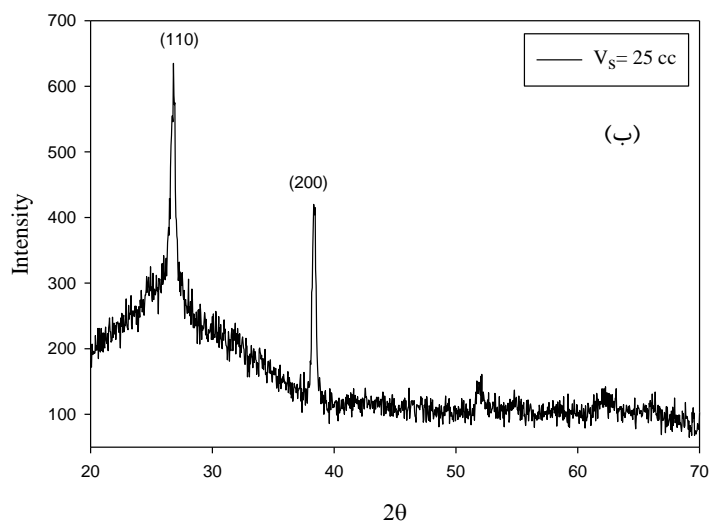
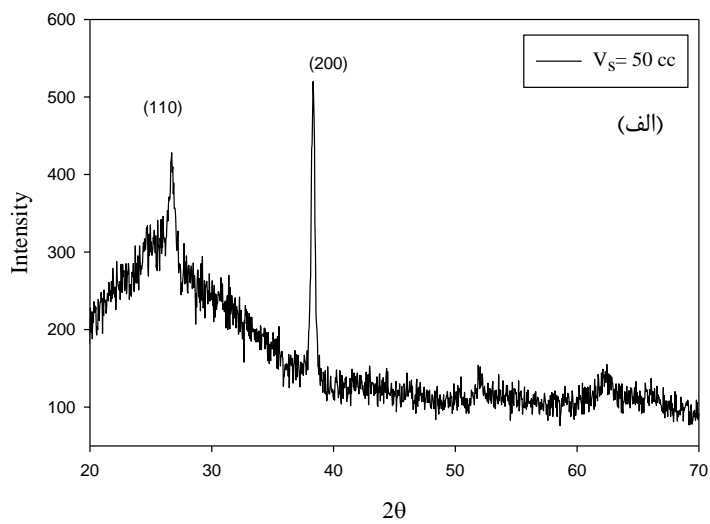
حجم محلول اولیه	۵۰ میلی‌لیتر	۲۵ میلی‌لیتر	۱۵ میلی‌لیتر
ضخامت لایه (نانومتر)	۱۹۷	۱۷۶	۱۵۰

۵-۳-۳- مشخصه‌یابی ساختاری نمونه‌ها با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD)

شکل ۵-۵ طیف XRD لایه‌های نشانده شده با حجم‌های متفاوت از محلول اولیه را نشان می‌دهد. این طیف نشانگر آن است که با تغییر ضخامت لایه از ۱۹۷ به ۱۷۶ و سپس به ۱۵۰ نانومتر جهت‌گیری غالب در صفحات بلوری از (۲۰۰) به (۱۱۰) تغییر یافته است. نکته جالب توجه آن که بنابر گزارش جی. کروتچنکوف و همکاران [۹] برای نمونه‌های تهیه شده به روش اسپری پایرولیز، دیده شده است که نمونه با جهت‌گیری (۱۱۰) از ابعاد بلورکی کوچک‌تری در مقایسه با جهت‌گیری (۲۰۰) برخوردار بوده و در نتیجه می‌تواند در کاربردهای حسگری موثرتر باشد. این پیش‌بینی با نتایج بدست آمده ما برای اندازه بلورک‌ها در این سه نمونه که با استفاده از رابطه شرر (معادله ۳-۲) قابل محاسبه است، جدول ۵-۵، مطابقت دارد.

جدول ۵-۵: مقادیر FWHM، θ و اندازه بلورک‌ها در نمونه‌های لایه‌نشانی شده با حجم‌های مختلف از محلول اولیه

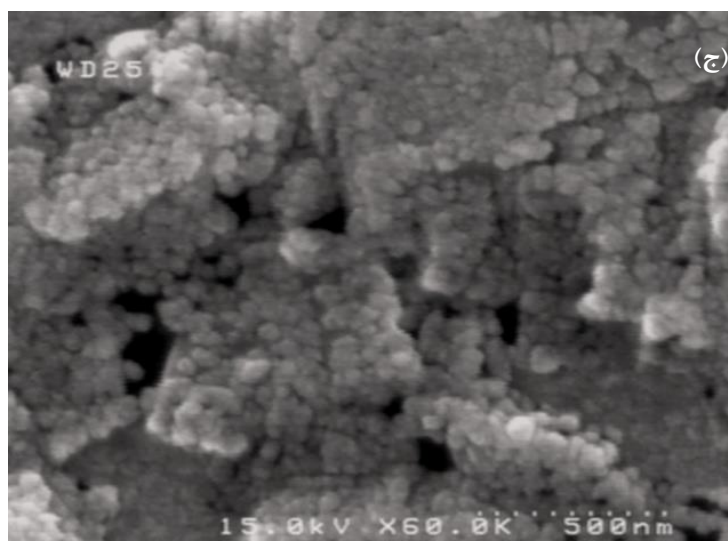
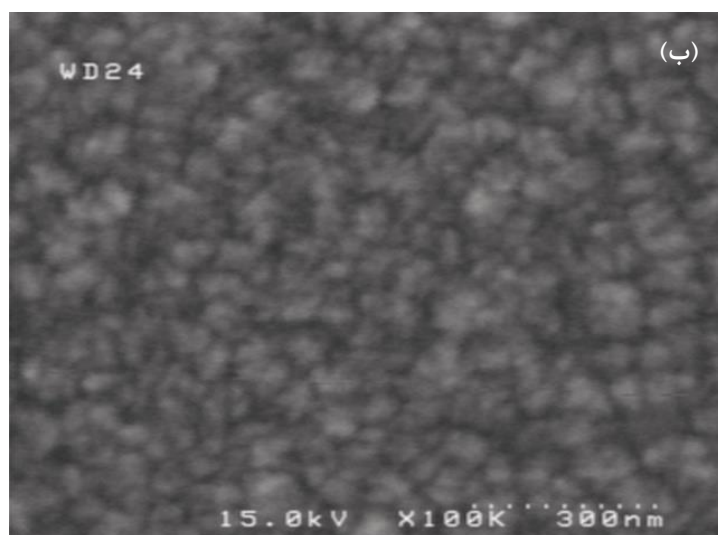
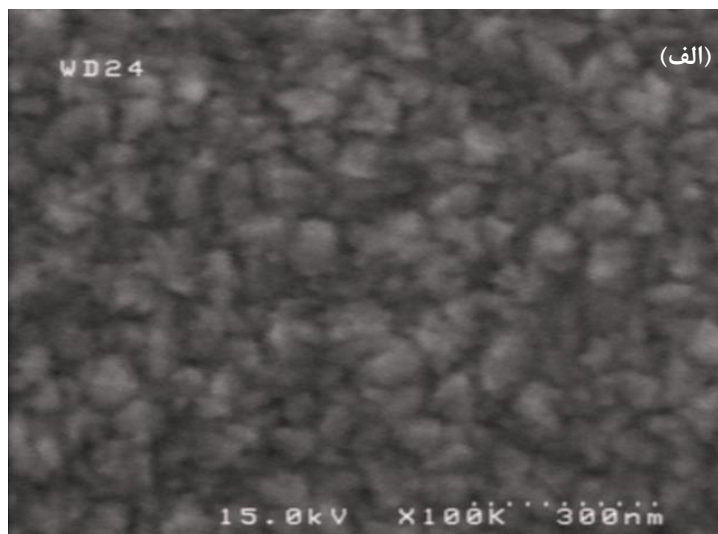
حجم محلول اولیه	۵۰ میلی‌لیتر	۲۵ میلی‌لیتر	۱۵ میلی‌لیتر
β (deg)	۰/۳۲۸	۰/۳۵۶	۰/۳۹۵
θ (deg)	۱۹/۱۷	۱۳/۳۸	۱۳/۳۸
D(nm)	۲۵/۶۳	۲۲/۹۳	۲۰/۶۶



شکل ۵-۵: طیف XRD نمونه‌های بدست آمده از محلول اولیه با حجم (الف) ۵۰، (ب) ۲۵ و (ج) ۱۵ cc

۵-۳-۴- مشاهده دانه‌بندی و بررسی خواص سطحی نمونه‌ها با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

تصاویر SEM این نمونه‌های لایه‌نشانی شده با ضخامت‌های مختلف در شکل ۵-۶ نشان داده شده است. چنانچه پیداست کاهش ضخامت لایه به تغییر قابل ملاحظه‌ای در مورفولوژی سطح لایه منجر شده است. مشاهده می‌شود که این نتایج در توافق خوبی با نتایج گزارش شده توسط جی. کروتچنکوف [۱۴] که اثر تغییر ضخامت لایه را در دانه‌بندی و مورفولوژی سطح بررسی کرده است (بخش ۲-۷-۲)، می‌باشند. نکته قابل ذکر در مورد این تصاویر آنکه سطح نمونه‌های وابسته به تصاویر (الف) و (ب) هموارتر از نمونه (ج) می‌باشد که بسیار ناصاف و حتی شامل تخلخل‌های موضعی نیز می‌باشد. این تصاویر با نتایج طیف عبور اپتیکی بدست آمده از نمونه‌ها در این خصوص، هماهنگی خوبی دارد.



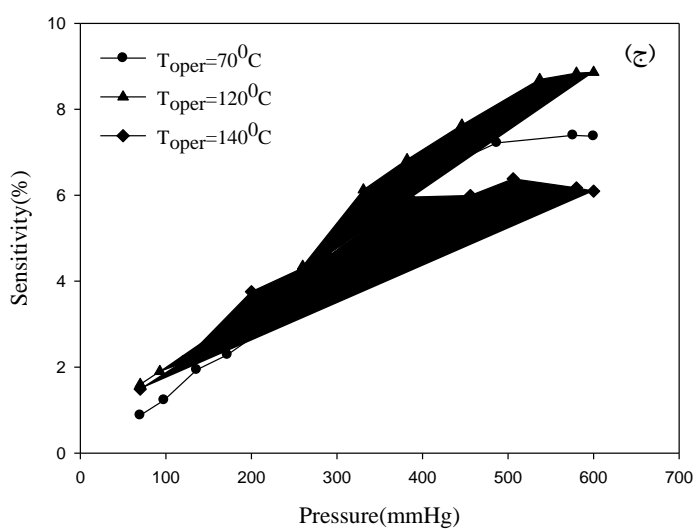
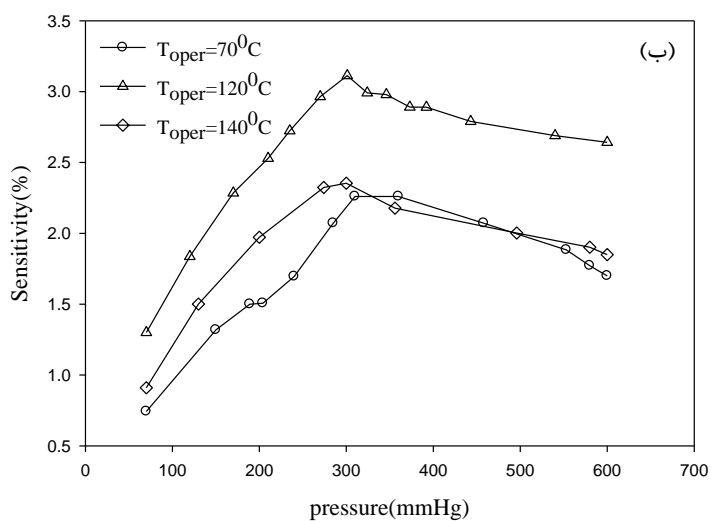
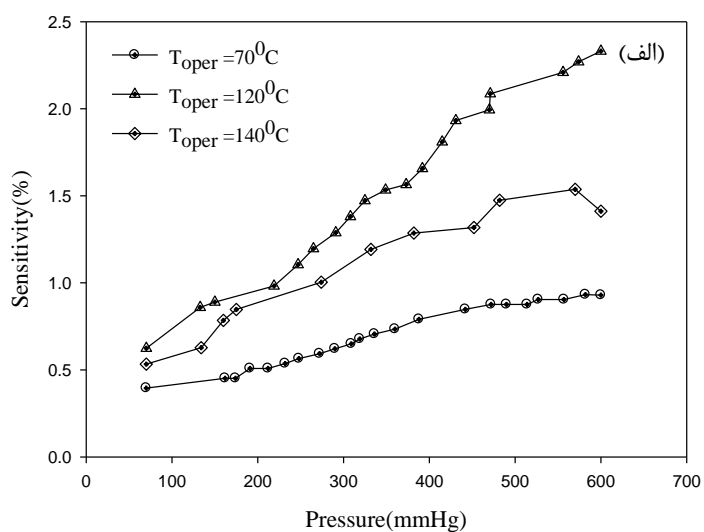
شکل ۵-۶: تصاویر SEM لایه‌های نازک SnO_2 خالص تهیه شده از حجم‌های مختلفی از محلول اولیه (الف) ۵۰، (ب) ۲۵ و (ج) ۱۵ سانتی‌متر مکعب.

۵-۳-۵- بررسی رفتار حسگری نمونه‌ها در حضور گازهای O_2 و CO_2

اکسیژن یکی از گازهایی است که به طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار می‌گیرد. حسگرهای اکسیژن برای کنترل فرآیندهای سوختی (نسبت هوا به سوخت) در گازهای ورودی موتور اتومبیل، کوره‌های گرمایشی صنعتی، برای نظارت محیط مانند معادن زیر زمینی، میدان‌های نفتی و جلوگیری از مسمومیت گازی بکار می‌رود [۱۳]. 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 [۴۶].

الف - حسگری نمونه‌ها بر حسب تغییرات فشار گاز O_2 خالص

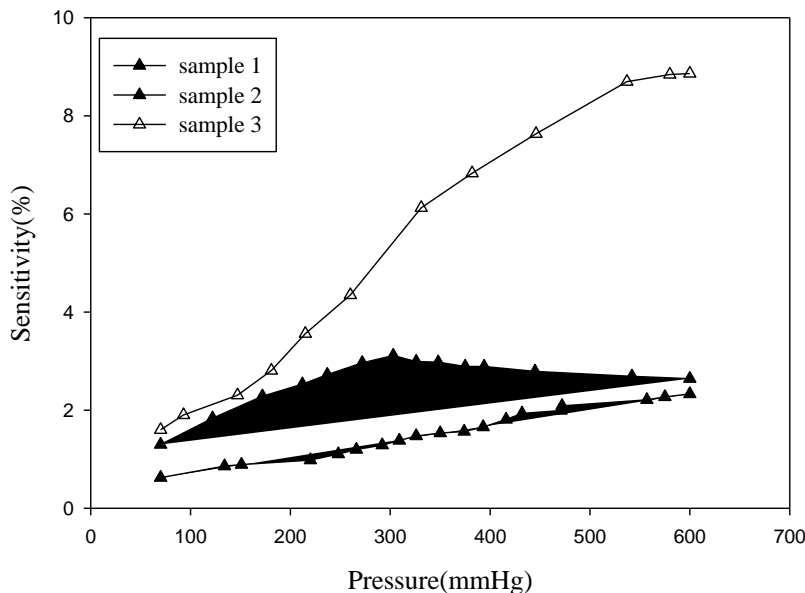
شکل ۵-۷ (الف - ج) رفتار حساسیت نمونه‌های لایه‌نشانی شده شده از حجم‌های ۵۰، ۲۵ و ۱۵ میلی‌لیتر محلول اولیه (به ترتیب نمونه‌های ۱، ۲ و ۳) را در حضور گاز اکسیژن در بازه فشاری ۷۰ تا ۶۰۰ mmHg و در دماهای کاری ۷۰، ۱۲۰ و $140^{\circ}C$ نشان می‌دهد. چنانچه پیداست در فشارهای بالا حساسیت با شیب کمتری در مقایسه با فشارهای پایین تغییر می‌کند. این روند کاهش حساسیت در فشارهای بالا در حسگرهای گازی، معمولاً به اشباع حالت‌های سطحی نسبت داده می‌شود [۱۳]. علاوه بر این، نتایج بدست آمده گواه آن است که حساسیت نمونه‌ها با افزایش فشار گاز و نیز تغییر دمای کاری آنها تغییر می‌کند. این تغییرات به گونه‌ای است که با افزایش دمای کار قطعه از ۷۰ به $120^{\circ}C$ حساسیت رو به افزایش گذارده لکن در دمای بالاتر ($140^{\circ}C$) حساسیت تنزل می‌یابد. شباهت روند کلی افت و خیزها در این نمونه‌ها نشانگر آن است که دمای $120^{\circ}C$ که به ازای آن حساسیت نمونه‌ها بیشینه مقدار خود را داراست می‌تواند معرف دمای بهینه کاری نمونه‌ها باشد.



شکل ۵-۷: نمودار تغییرات حساسیت لایه نازک SnO_2 خالص بر حسب تابعی از فشار گاز اکسیژن در دماهای کاری مختلف (الف- نمونه ۱، ب- نمونه ۲، ج- نمونه ۳).

شکل ۵-۸ تغییرات حساسیت بر حسب فشار گاز اکسیژن را برای این سه نمونه در دمای کاری

بهینه $120^{\circ}C$ نشان می‌دهد.



شکل ۵-۸: نمودار تغییر حساسیت نمونه‌های SnO_2 خالص با ضخامت‌های متفاوت به صورت تابعی از فشار گاز اکسیژن در دمای کاری بهینه $120^{\circ}C$.

داده‌ها حاکی از آن است که نمونه با ضخامت کم‌تر (150nm)، نمونه ۳، از حساسیت نسبی بیشتری در مقایسه با دو نمونه دیگر برخوردار است. این موضوع با توجه به ابعاد بلورکی کوچکتر در این نمونه، همچنین مورفولوژی سطح که حاکی از زبری بیشتر در آن است و سبب بیشتر شدن سطح موثر تماس و در نتیجه افزایش فراوانی حالت‌های سطحی (وابسته به تهی جاهای اکسیژن) می‌شود، امری قابل انتظار است [۴۷]؛ که در توافق خوبی با تئوری مطرح شده در بخش ۲-۷-۲ مربوط به وابستگی حساسیت لایه نازک به ضخامت لایه، می‌باشد. جی. کروتچنکوف و همکارانش [۹] نیز نشان دادند که ضخامت لایه (t) اثر شدیدی روی حساسیت نسبت به گاز لایه‌های نازک SnO_2 (200nm - 20) داشته‌اند. به روش اسپری پایرولیزیز دارد و لایه‌های بسیار نازک به محض قرارگرفتن در معرض گاز حساسیت بالایی از خود نشان می‌دهند؛ شاید به این دلیل که با کاهش ضخامت لایه

اندازه دانه نیز کاهش می‌یابد [۲۸].

ب- حسگری نمونه‌ها بر حسب تغییرات تراکم گازهای O_2 و CO_2 در فشار جو

در این بخش برای اندازه‌گیری حساسیت قطعات معرفی شده در بخش الف بجای سنجش آن‌ها در حضور گاز O_2 و بررسی رفتار آن‌ها بر حسب تابعی از فشار گاز در محفظه، حسگری این قطعات را در محفظه هوا در فشار جو با تزریق گاز مورد نظر انجام داده‌ایم. به منظور اطلاع از میزان تراکم گاز بر- حسب "قسمت در میلیون"^۱ می‌توان از رابطه (۵-۱) به صورت

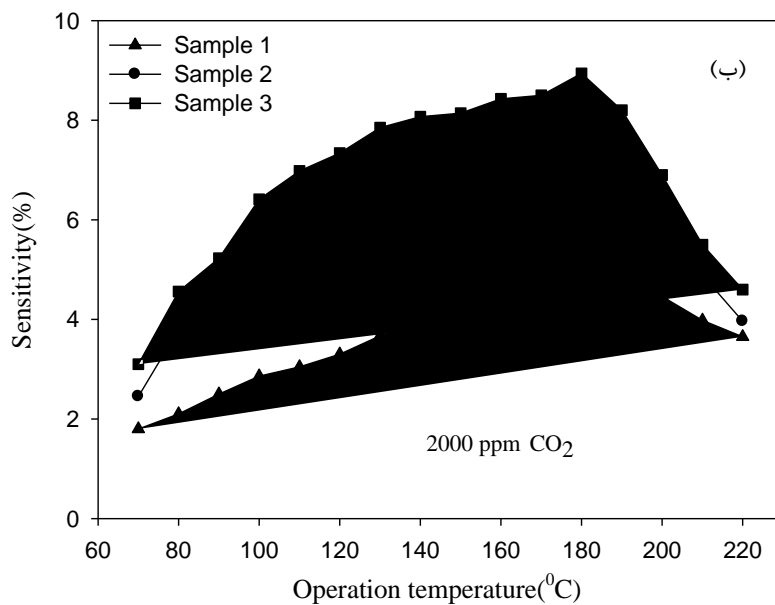
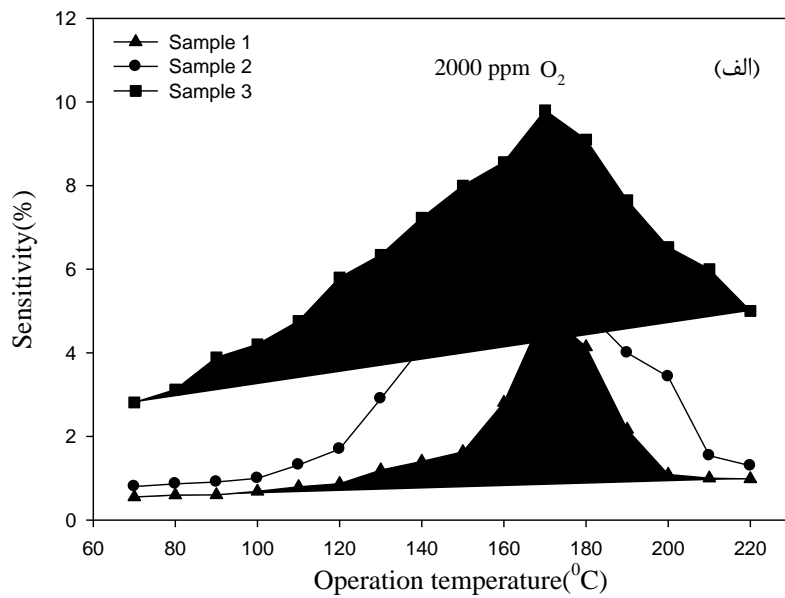
$$C_{ppm} = \frac{V_g}{V_g + V_{air}} \times 10^6 \quad (۵-۱)$$

استفاده کرد به طوری که V_g حجم گاز تزریق شده و V_{air} حجم محفظه هوا در فشار اتمسفر می‌باشد. شکل‌های ۵-۹ (الف و ب) بترتیب رفتار حساسیت قطعات مورد بررسی را به ازای ppm ۲۰۰۰ گاز اکسیژن و گاز دی‌اکسیدکربن برحسب دمای کاری قطعه از ۷۰ تا $220^\circ C$ نشان می‌دهند. چنانچه پیداست رفتار کلی نمونه‌ها برای این گازها مشابه یکدیگر بوده به طوری که با افزایش دمای کار از ۷۰ تا $170^\circ C$ برای گاز اکسیژن و از ۷۰ تا $180^\circ C$ برای گاز دی‌اکسیدکربن حساسیت رو به افزایش گذارده و در دماهای بالاتر تنزل می‌یابد. بنابراین موضع قله حساسیت در دمای $170^\circ C$ دمای بهینه حسگری گاز اکسیژن و دمای $180^\circ C$ دمای بهینه حسگری گاز دی‌اکسیدکربن در این نمونه‌ها محسوب می‌شوند.

با توجه به مطالب بخش ۵-۳-۵ ملاحظه گردید دمای بهینه کار برای حسگر گاز اکسیژن نسبتاً خالص در فشار بالا در حدود $120^\circ C$ بدست آمد در حالی که دمای بهینه کار در این بخش برای گاز اکسیژن در هوا $170^\circ C$ بدست آمده است. علت این تفاوت می‌تواند ناشی از وجود مولکول‌های گاز مخلوط در هوا شامل نیتروژن، بخار آب و سایر مولکول‌ها باشد. به نظر می‌رسد احتمالاً وجود این مولکول‌ها و جذب سطحی آنها مانع از پیوندهای مولکول‌های اکسیژن تزریق شده با پیوندهای سطحی مربوط به

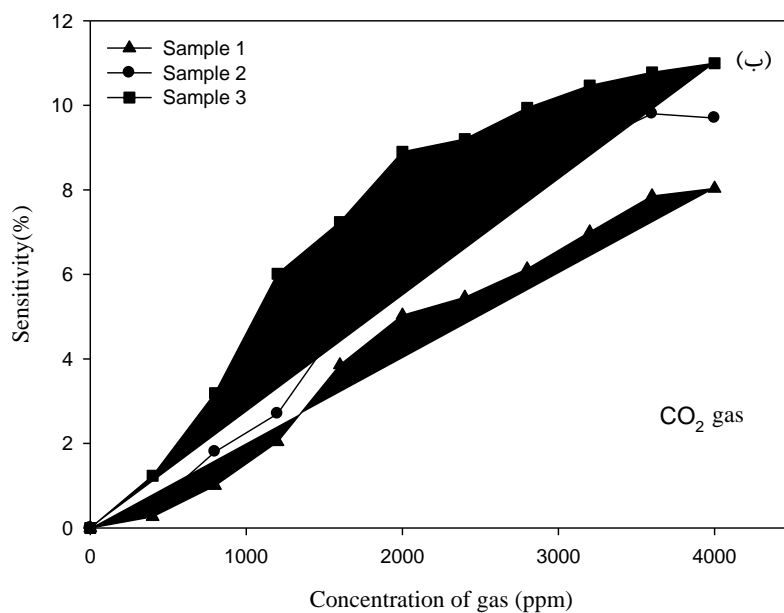
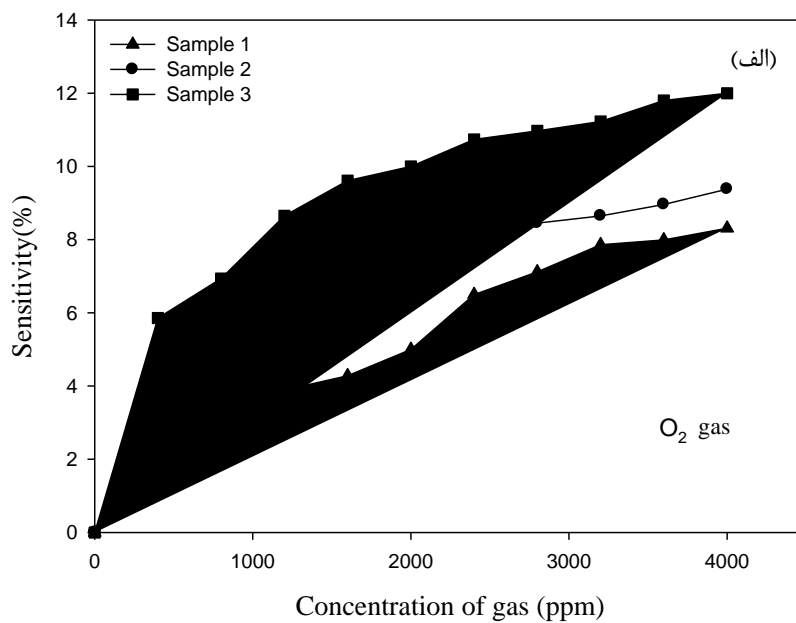
^۱ Part per million (ppm)

پیوندهای آویزان اکسیژن در لایه SnO_2 باشد، به طوری که با بیشتر شدن دمای سطح نمونه امکان شکستن این پیوند مولکولها فراهم گردیده و به دنبال آن برهم کنش مولکولهای اکسیژن تسهیل شده است.



شکل ۵-۹: نمودار تغییرات حساسیت نمونه‌ها با تغییر دمای کاری برای بازای ۲۰۰۰ ppm گاز اکسیژن (الف) و دی‌اکسید-کربن (ب) در هوا.

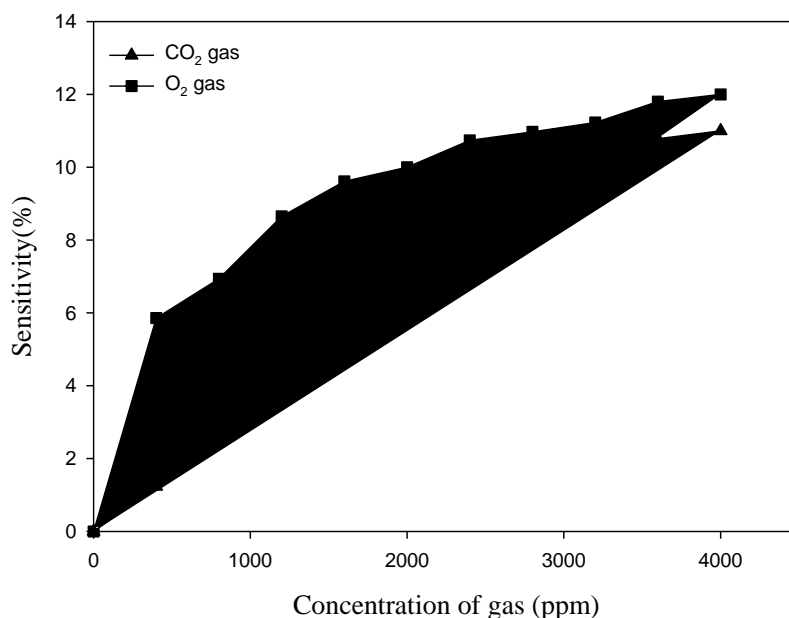
اکنون در شرایط دمای کاری بهینه این قطعات به بررسی رفتار حساسیت آنها با تراکم گازهای مزبور (برحسب ppm) پرداخته‌ایم. نتایج این بررسی در شکل‌های ۵-۱۰ (الف و ب) نشان داده شده است.



شکل ۵-۱۰: نمودار تغییرات حساسیت نمونه‌ها با تغییر تراکم گاز با دمای کاری بهینه (الف) گاز اکسیژن و (ب) گاز دی‌اکسیدکربن در محفظه هوا در فشار یک جو.

همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش تراکم هر دو گاز نخست حساسیت قطعات به مرور افزایش یافته و در تراکم‌های بالاتر (≈ 3000 ppm) روند تغییرات کند و به حالت اشباع نزدیک می‌شود. نکته جالب توجه دیگر آن‌که در هر دو مورد، نمونه ۳ (با کوچکترین ابعاد بلورکی و دانه‌بندی سطحی همراه با تخلخل) از بیشترین حساسیت برخوردار است.

شکل ۵-۱۱ تغییرات حساسیت این نمونه را بر حسب تراکم گازهای مورد نظر نشان می‌دهد. از مقایسه داده‌ها می‌توان دریافت که این قطعه در شرایط دمایی بهینه کاری خود در حضور گاز اکسیژن از حساسیت بالاتری در مقایسه با گاز دی‌اکسیدکربن در هوا برخوردار است. علت این امر می‌تواند ناشی از کوچکتر بودن اندازه مولکول‌های گاز O_2 (0.37 nm) در مقایسه با مولکول‌های گاز CO_2 (0.77 nm) [۲۸] و در نتیجه امکان جذب سطحی بیشتر مولکول‌های اکسیژن در مقایسه با مولکول‌های دی‌اکسیدکربن در سطح لایه باشد.



شکل ۵-۱۱: مقایسه حساسیت نمونه ۳ برای تراکم‌های مختلف گاز اکسیژن و دی‌اکسیدکربن در شرایط دمایی کاری بهینه حسگر در محفظه هوا.

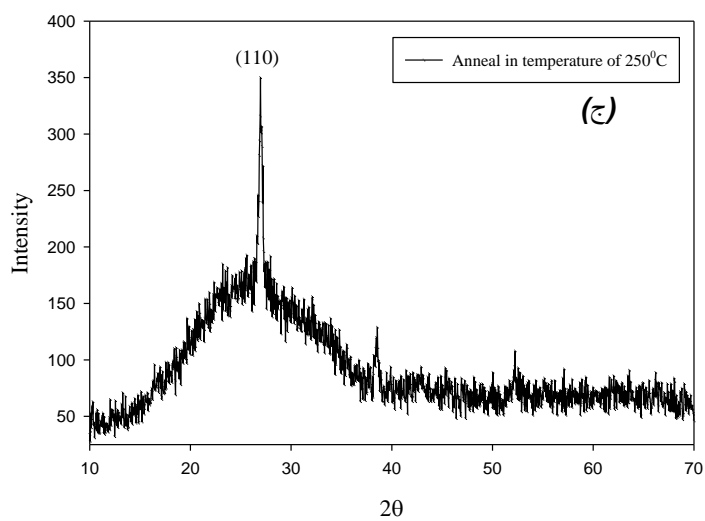
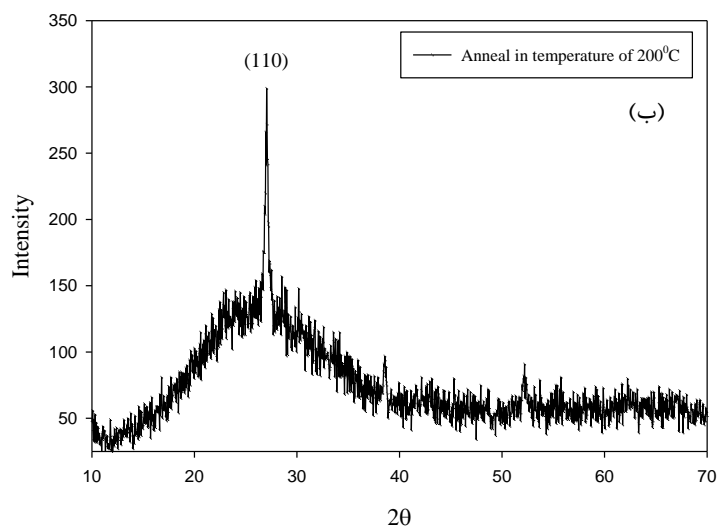
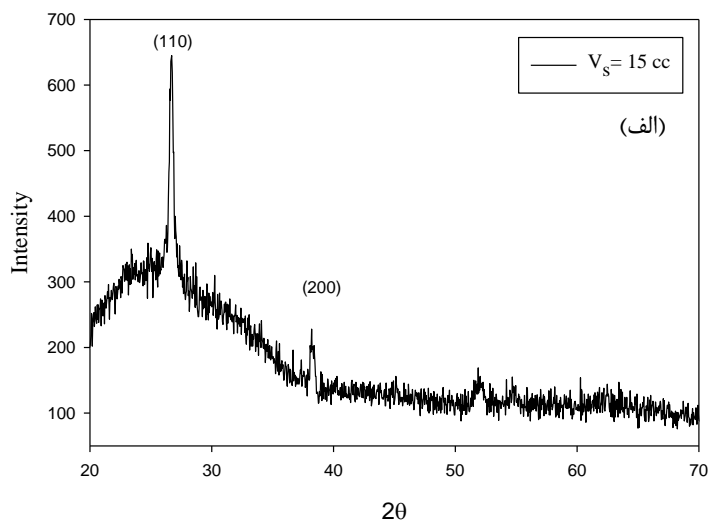
در ادامه با توجه به نتایج بدست آمده در نمونه ۳ که از بیشترین حساسیت برای گازهای اکسیژن و دی‌اکسیدکربن برخوردار می‌باشد نمونه‌هایی با شرایط رشد یکسان با آن را تهیه نموده و به بررسی اثر بازپخت (بخش ۴-۵) و نیز تاثیر افزودن ناخالصی (بخش ۵-۵) در توانایی حسگری گازها پرداخته-ایم.

۴-۵- مطالعه تاثیر بازپخت بر خواص فیزیکی و نیز حسگری لایه نازک SnO_2 خالص

برای بررسی اثر بازپخت از نمونه SnO_2 خالص با حجم محلول اولیه ۱۵ میلی‌لیتر (بخش ۳-۵) استفاده کردیم. این نمونه به مدت ۳۰ دقیقه در خلاء با فشار ۱۰ torr و در دو دمای ۲۰۰ و 250°C حرارت داده شد. در ادامه به مشخصات فیزیکی این دو نمونه و رفتار حسگری گازی آن‌ها می‌پردازیم.

۴-۵-۱- مشخصه‌یابی ساختاری و مورفولوژی سطح نمونه‌ها

شکل ۱۲-۵ طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌های تحت بررسی را در شرایط قبل (شکل ۵-۵-ج) و بعد از بازپخت نشان می‌دهد.



شکل ۵-۱۲: طیف XRD نمونه قبل (الف) و بعد از بازیخت در دماهای (ب) $200^{\circ}C$ و (ج) $250^{\circ}C$

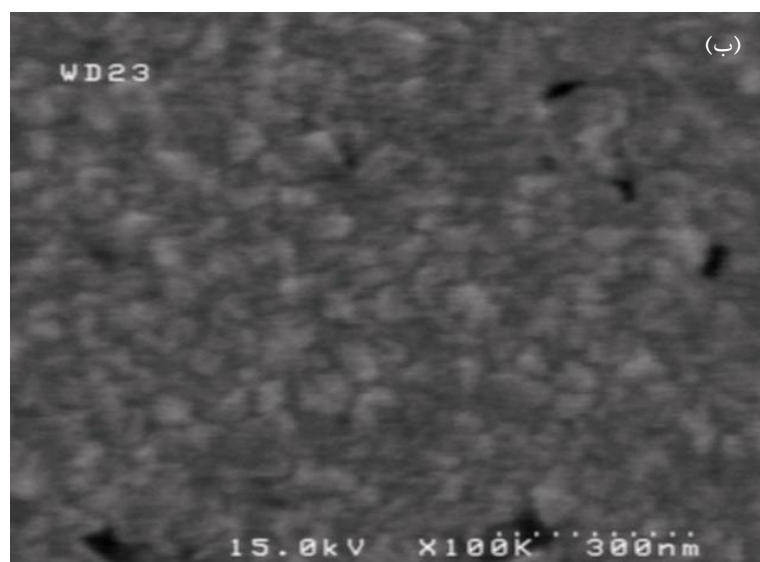
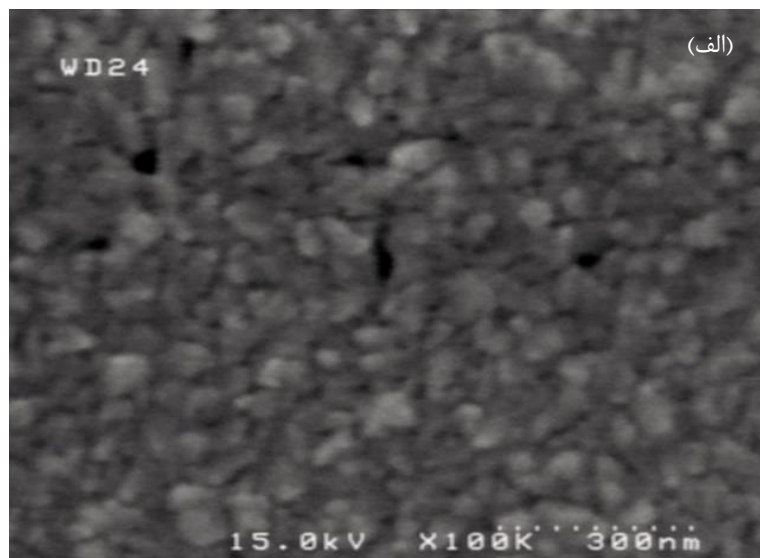
اطلاعات وابسته به کمیت‌های موثر در تعیین ابعاد بلورک‌ها در نمونه‌ها (رابطه شرر، معادله ۳-۲) به همراه مقادیر مربوط به ابعاد بلورک‌ها در این نمونه‌ها در جدول ۵-۹ آمده است.

جدول ۵-۶: اندازه بلورک‌ها بدست آمده از فرمول شرر بعد از بازپخت

دمای بازپخت ($^{\circ}C$)	بدون بازپخت	۲۰۰	۲۵۰
β (deg)	۰/۳۹۵	۰/۲۷۵	۰/۳۵۶
θ (deg)	۱۳/۳۸	۱۳/۵۵	۱۳/۴۹
D(nm)	۲۰/۶۶	۲۹/۷	۲۲/۹۴

نتایج حاکی از آن است که در دمای بازپخت $200^{\circ}C$ ابعاد بلورک‌ها امکان بیشتری برای بزرگتر شدن پیدا کرده‌اند تا دمای بازپخت $250^{\circ}C$. این موضوع با توجه به تصاویر SEM (شکل ۵-۱۳) که نقشی از دانه‌بندی و نیز میزان تخلخل سطح به دست می‌دهد، مطابقت دارد. چنانچه انتظار می‌رود بعد از بازپخت، ذرات بزرگتر از پیوستگی و تجمع^۱ ذرات کوچکتر بدست آمده‌اند. همانطور که از تصاویر SEM پیداست سطح لایه نازک SnO_2 قبل از بازپخت، سطحی ناهموارتر از شرایط بعد از بازپخت است که با نتایج گزارش شده توسط چن و همکارانش [۲۳] در توافق است.

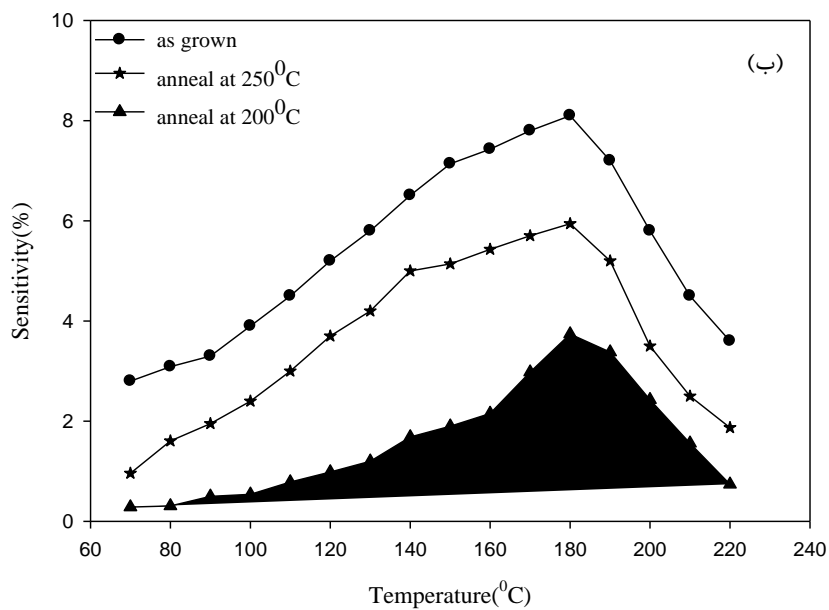
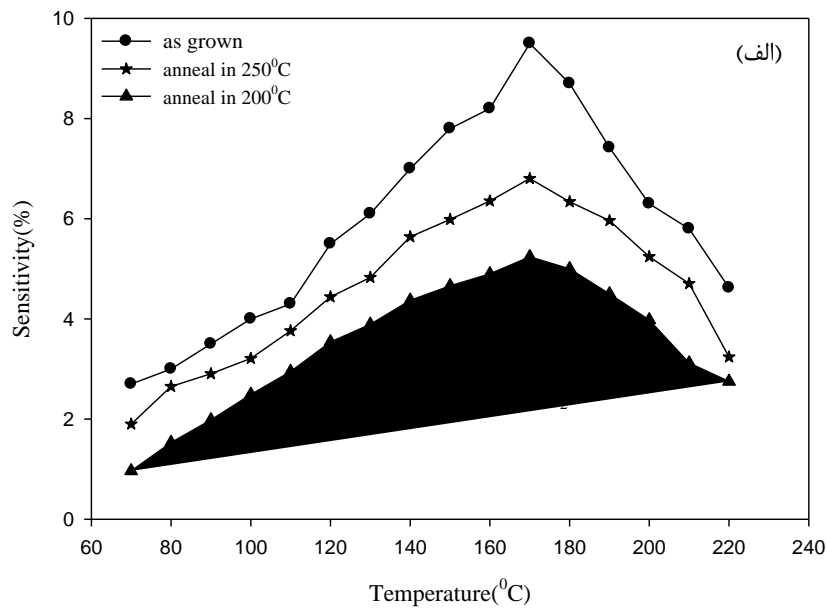
^۱ Agglomeration



شکل ۵-۱۳: تصاویر SEM نمونه‌های لایه نازک SnO_2 خالص با کمترین ضخامت و بازپخت شده به ترتیب در دمای (الف) 200°C و (ب) 250°C

۵-۴-۲- بررسی رفتار حسگری نمونه‌ها

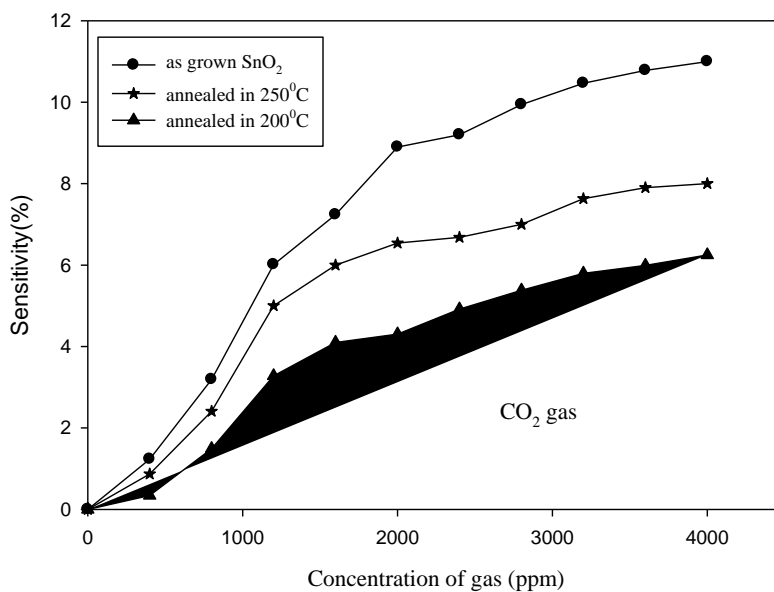
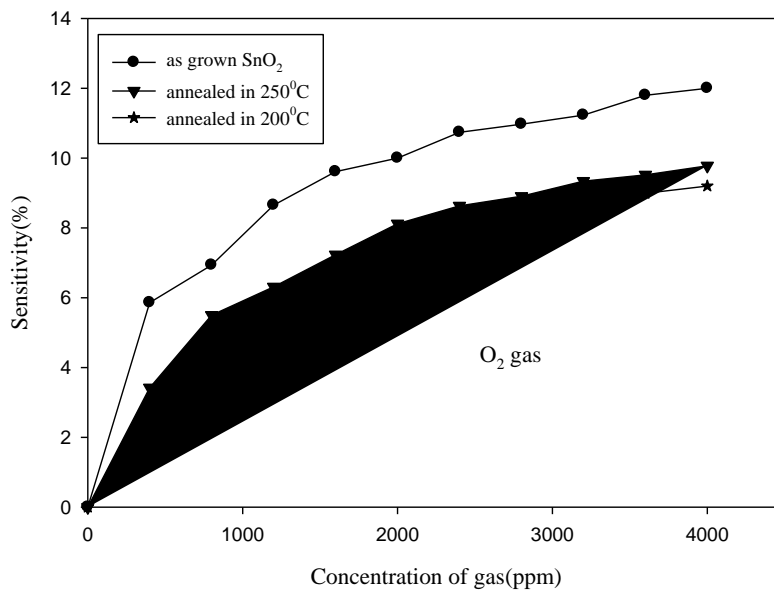
شکل ۵-۱۴ (الف و ب) رفتار حسگری نمونه‌های بازپخت شده را نسبت به دو گاز اکسیژن و دی-اکسیدکربن با تغییر دمای کاری نشان می‌دهد. همان‌گونه که پیداست در این شرایط نیز دمای بهینه کاری نسبت به گاز اکسیژن همچنان 170°C و نسبت به گاز دی‌اکسیدکربن 180°C باقی مانده است.



شکل ۵-۱۴: رفتار وابستگی دمایی حساسیت نمونه‌های مورد بررسی قبل و بعد از بازپخت نسبت به گاز (الف) O₂ و (ب) CO₂.

با مشخص شدن دمای بهینه کاری به بررسی رفتار حسگری نمونه‌ها با تغییر تراکم گاز پرداخته-

ایم. شکل ۵-۱۵ (الف و ب) نتایج این اندازه‌گیری‌ها را برای نمونه‌های مورد بررسی نشان می‌دهد.



شکل ۵-۱۵: رفتار وابستگی حساسیت نمونه‌ها، قبل و بعد از بازپخت نسبت به تراکم گاز (الف) O_۲ و (ب) CO_۲ در محفظه هوا.

ملاحظه می‌شود با انجام عمل بازپخت حساسیت نمونه در مقایسه با نمونه بازپخت نشده کاهش یافته است. این رخداد را می‌توان به تغییرات ایجاد شده در اندازه بلورک‌ها و نیز هموارشدگی سطح نمونه‌ها پس از بازپخت نسبت داد، که موجب کاهش سطح تماس مؤثر پیوند برای مولکول‌های گاز در سطح لایه شده است.

۵-۵-۵- مشخصه‌یابی و بررسی خواص حسگری لایه‌های نازک اکسید قلع، آلایش شده با ناخالصی کبالت ($\text{SnO}_2:\text{Co}$)

۵-۵-۵-۱- تهیه نمونه‌های $\text{SnO}_2:\text{Co}$ با درصدهای وزنی متفاوت

افزودن ناخالصی به اکسیدهای فلزی به صورت کپه‌ای^۱ یا اصلاح در سطح لایه یکی از جذاب‌ترین روش‌های بهینه‌سازی خواص حسگری گازها در حسگرهای حالت جامد است. برای این منظور بسته به گاز مورد سنجش از ناخالصی‌های مختلف نظیر عناصر گذار (Fe , Mn , Co , Ni , Cu)، و یا اکسیدهای فلزی (SiO_2 , Al_2O_3) در حالت کپه‌ای و یا از فلزات نجیب (Ag , Pd , Pt) به صورت تبخیر در سطح لایه استفاده شده است [۴۷ و ۴۸]. این ناخالصی‌ها می‌توانند در نقش تسریع کننده در جذب مولکول‌های گاز مورد بررسی عمل کنند. از آن‌جا که بنا به گزارش سیل و همکاران [۲۴] افزوده شدن ناخالصی‌هایی با ظرفیت کمتر از ۴+ در شبکه مواد اکسیدی می‌تواند به افزایش حساسیت قطعه نسبت به مولکول‌های گازهای اکسیژن‌دار منجر شود، بر این اساس ما از اتم‌های Co با ظرفیت ۲+ به عنوان ناخالصی برای آلایش لایه‌های نازک SnO_2 خود استفاده کرده‌ایم.

با توجه به گزارش کروتچنکوف و همکارانش [۲۹]، که درصدهای ناخالصی بیش از ۱۰ درصد وزنی برای رسیدن به لایه‌هایی با بهینه پاسخ حسگر گاز پیشنهاد شده است، ما در آلایش نمونه‌های خود با کبالت از درصد های وزنی ۱۰، ۱۳، ۱۶ و ۲۰ استفاده کردیم. با افزودن این مقادیر از ناخالصی به ۱۵ میلی‌لیتر از محلول اولیه و با ایجاد شرایط لایه‌نشانی مشابه در بخش (۵-۳)، لایه‌هایی با آلایش ۱۰، ۱۳، ۱۶ و ۲۰ درصدی کبالت بدست آوردیم.

در آلایش لایه نازک SnO_2 با ناخالصی کبالت از کلرید کبالت ۶ آبه ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) به عنوان منبع تولید کبالت استفاده کردیم. این ناخالصی به صورت درصد وزنی به مواد اولیه اضافه شده است. به منظور حلالیت بهتر این ناخالصی در محلول ابتدا این ناخالصی را در مقدار کمی HCl حل کرده و

^۱ Bulk

سپس به محلول اصلی اضافه می‌کنیم. به عنوان مثال برای اضافه کردن ۱ درصد وزنی ناخالصی کبالت به محلول اولیه که ۱۵ میلی‌لیتر انتخاب شده است به صورت زیر عمل کرده‌ایم:

$$\frac{Co}{Sn} = \frac{\text{Co}}{\text{Sn}}$$

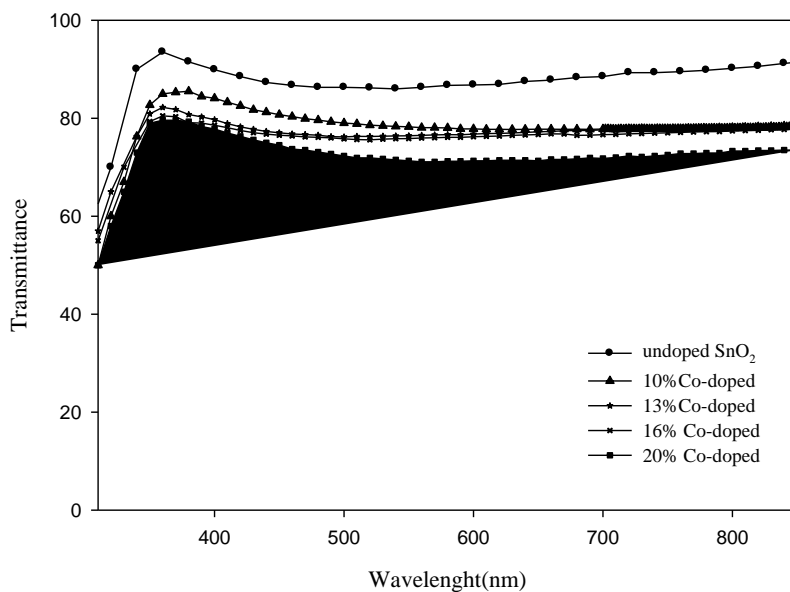
در ۱۵ میلی‌لیتر محلول ۰/۱ مولار $SnCl_4$ مایع، ۰/۳۹ گرم $SnCl_4$ و در این مقدار از $SnCl_4$ ، ۰/۱۸ گرم Sn وجود دارد. بنابراین به میزان ۰/۰۱ این مقدار که معادل ۱/۸ میلی‌گرم است باید کبالت اضافه شود. با استفاده از مقادیر جرم اتمی کبالت (۵۸/۹۳) و جرم اتمی $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (۲۳۷/۹۳) و به کمک یک تناسب ساده می‌توان مقدار جرم لازم از $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ را محاسبه کرد که مقداری برابر ۷/۲ میلی‌گرم بدست می‌آید. در جدول ۵-۶ مقادیر بکار گرفته از مواد مختلف ذکر شده است.

جدول ۵-۷: مقدار مواد مورد نیاز برای تهیه محلول اولیه با ناخالصی کبالت

Co/Sn (%wt)	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (mg)	$SnCl_4$ (mg)	حجم محلول (cc)
۱۰	۷۱/۸	۳۹۰/۷۵	۱۵
۱۳	۹۳/۳	۳۹۰/۷۵	۱۵
۱۶	۱۱۴/۹	۳۹۰/۷۵	۱۵
۲۰	۱۴۳/۶	۳۹۰/۷۵	۱۵

۵-۵-۲- تعیین ضخامت لایه‌ها با استفاده از طیف عبور اپتیکی (UV-VIS)

شکل ۵-۱۶ طیف عبور اپتیکی این نمونه‌ها را نشان می‌دهد.



شکل ۵-۱۶: طیف عبور اپتیکی نمونه‌های آلیش شده با ناخالصی کبالت با درصدهای وزنی مختلف

روند کلی تغییرات ضریب عبور بر حسب طول موج در این نمونه‌ها تا حد زیادی شبیه به یکدیگر بوده، بنابراین انتظار می‌رود از ضخامت یکسانی برخوردار باشند. نتایج حاصل از بکارگیری نرم‌افزار puma به منظور تعیین ضخامت لایه‌ها در جدول ۵-۸ آورده شده‌اند.

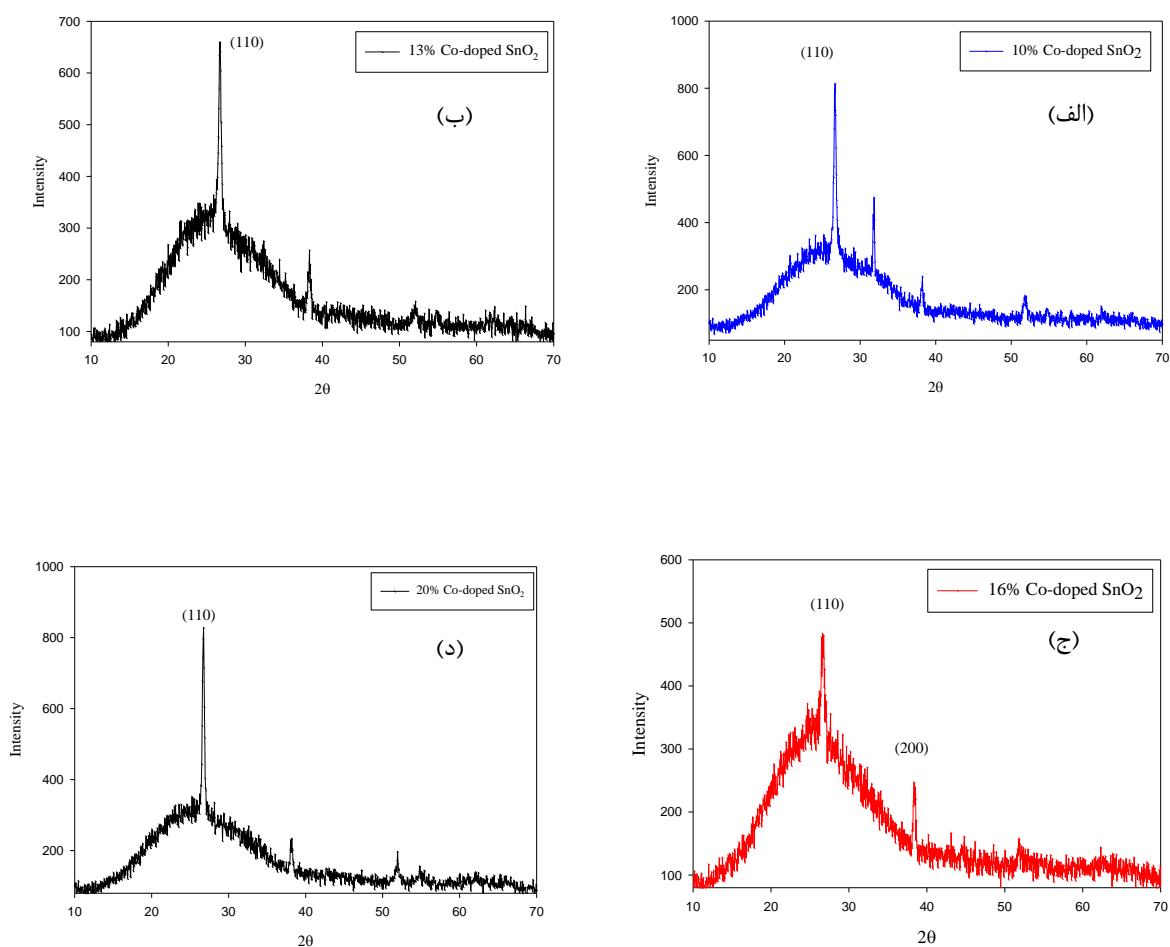
جدول ۵-۸: ضخامت لایه‌های بدست آمده با درصدهای مختلفی از ناخالصی کبالت

در صد وزنی کبالت	۰	۱۰	۱۳	۱۶	۲۰
ضخامت (نانومتر)	۱۵۰	۱۴۸	۱۴۵	۱۴۲	۱۴۸

چنانچه از نتایج محاسبات انجام شده ملاحظه می‌شود افزایش درصد وزنی ناخالصی تا حدی به کاهش ضخامت لایه منجر شده است به طوری که نمونه با ۱۶ درصد وزنی ناخالصی دارای کمترین ضخامت (۱۴۲ nm) در مقایسه با دیگر نمونه‌هاست.

۵-۳-۵- مشخصه‌یابی ساختاری لایه‌ها با استفاده از روش XRD

شکل ۱۷-۵ طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌های آلیش شده با درصدهای مختلفی از ناخالصی کبالت را نشان می‌دهد. نتایج حاکی از غالب بودن سمتگیری (۱۱۰) در این نمونه‌های بسپلوری است.



شکل ۱۷-۵: طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌های لایه نازک SnO₂ با (الف) ۱۰، (ب) ۱۳، (ج) ۱۶ و (د) ۲۰ درصد وزنی ناخالصی کبالت

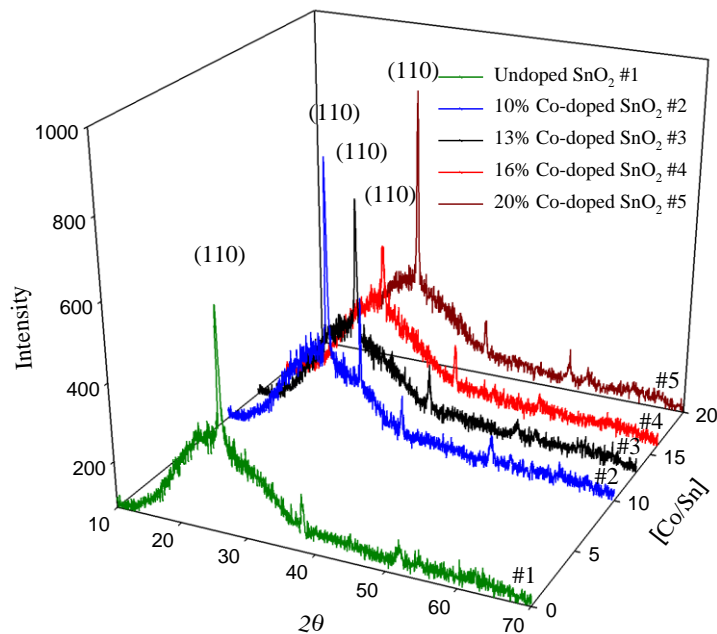
با استفاده از رابطه شرر (معادله ۲-۳) و به‌کارگیری مقادیر وابسته به کمیات مربوط به این معادله شامل θ (زاویه براگ)، و β (FWHM) مقادیر ابعاد بلورک‌ها قابل محاسبه است (جدول ۵-۹).

چنانچه ملاحظه می‌شود نمونه با ۱۶ درصد وزنی ناخالصی از کمترین اندازه بلورکی (۱۷/۳ nm) برخوردار است.

جدول ۵-۹: مقادیر θ ، β و اندازه بلورک‌ها مربوط به نمونه‌های آرایش شده با درصدهای وزنی مختلف ناخالصی کبالت

در صد وزنی کبالت	۰	۱۰	۱۳	۱۶	۲۰
β (deg)	۰/۳۹۵	۰/۳۱	۰/۳۵۱	۰/۴۷۲	۰/۳۰۸
θ (deg)	۱۳/۳۸	۱۳/۳۲	۱۳/۲۸	۱۳/۳۴	۱۳/۳۴
D(nm)	۲۰/۶۶	۲۶	۲۳/۲	۱۷/۳	۲۶/۵

به‌منظور مقایسه طیف‌های پراش نمونه‌ها، مجموعه آن‌ها به همراه نمونه بدون ناخالصی در شکل ۵-۱۸ آورده شده است. ملاحظه می‌شود با افزایش مقدار کبالت، شدت قله‌های (۱۱۰) تا ۱۶ درصد وزنی کاهش و سپس به ازای ۲۰ درصد وزنی ناخالصی ارتفاع قله افزایش یافته است، که نشانگر تغییرات میزان بلورینگی در این نمونه‌هاست.

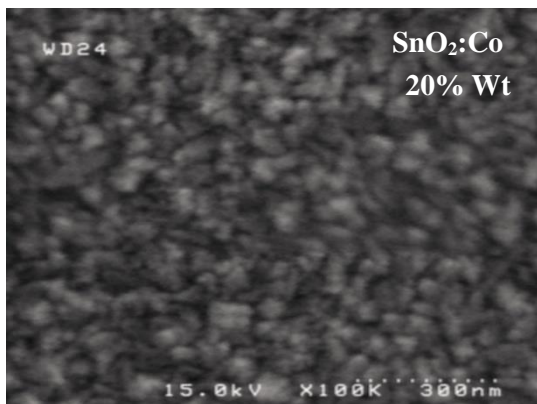
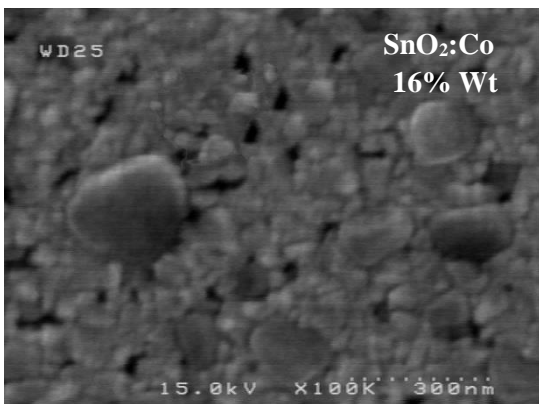
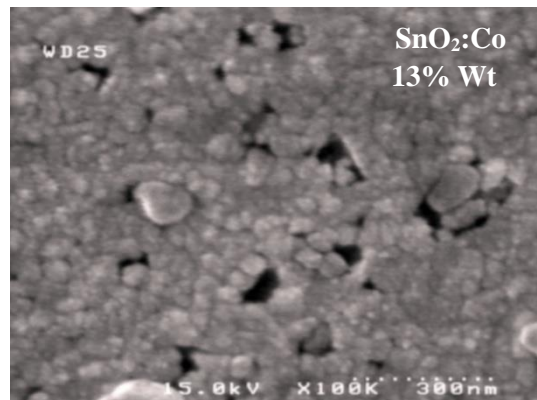
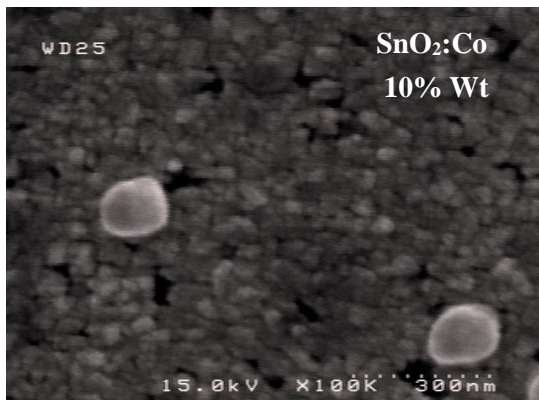
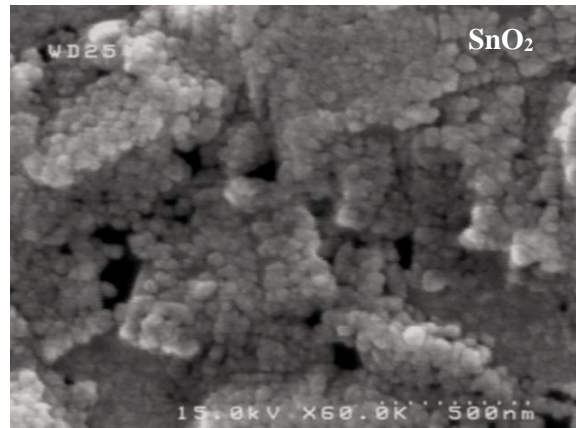


شکل ۵-۱۸: مقایسه طیف XRD نمونه‌ها با درصدهای مختلفی از ناخالصی کبالت. چنانچه پیداست نمونه با ۱۶ درصد وزنی ناخالصی کبالت از کوچکترین ارتفاع قله (۱۱۰) و در نتیجه کمترین میزان بلورینگی برخوردار می‌باشد.

۵-۴-۵- مشاهده دانه‌بندی و بررسی خواص سطحی نمونه‌ها با استفاده از

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

شکل ۵-۱۹، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود در مقایسه با نمونه خالص، در این نمونه‌ها با افزایش مقدار ناخالصی، دانه‌بندی لایه‌ها ریزتر شده و در نمونه با ۱۶ درصد وزنی کبالت ابعاد دانه‌ها و تخلخل‌های سطحی به کوچکترین مقدار خود رسیده است که می‌تواند پیامد حساسیت حسگری گازی بیشتر باشد که در بخش بعدی به آن پرداخته شده است.

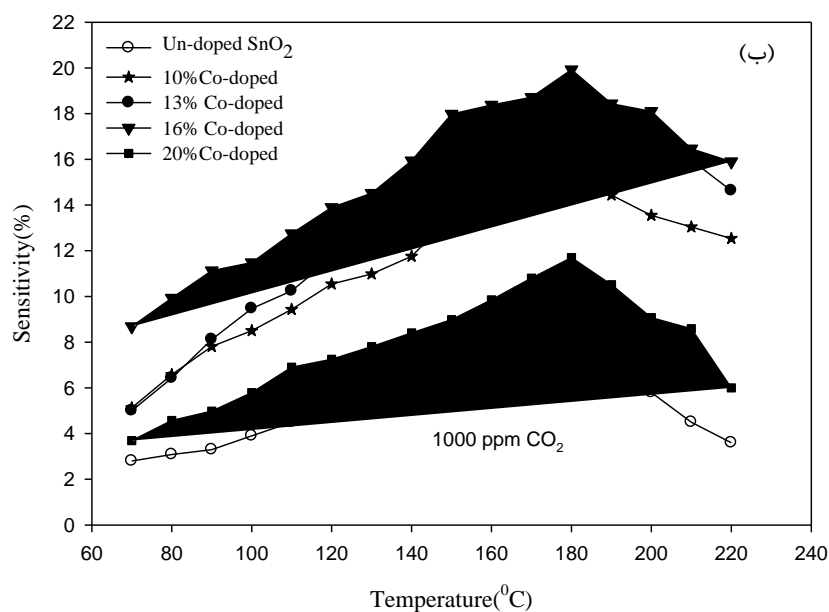
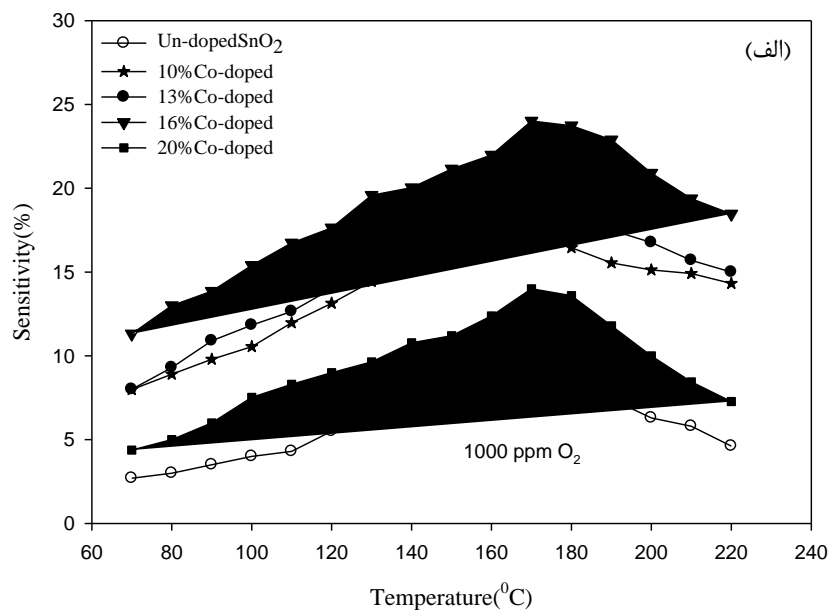


شکل ۵-۱۹: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه‌های لایه نازک SnO₂:Co با درصدهای مختلفی از ناخالصی.

۵-۵-۵- بررسی رفتار حسگری نمونه‌ها

با توجه به مطالب نظری مطرح شده در بخش ۲-۶ دمای حسگر پارامتر مهمی است که فرآیندهای جذب و پس‌دهی را کنترل می‌کند، لذا تعیین دمای بهینه برای عملگری حسگر از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. بنابراین برای مطالعه حسگری این نمونه‌ها نسبت به گازهای O_2 و CO_2 در مرحله نخست لازم است دمای عملگری بهینه قطعه بدست آید. برای این منظور لایه‌ها در بازه دمایی $70^\circ C$ تا $220^\circ C$ در حضور 1000 ppm گاز قرار گرفتند. نتایج مربوط به حساسیت نمونه‌ها بر حسب تابعی از دمای عملگری قطعه در شکل ۵-۲۰ نشان داده شده است. شکل (الف) مربوط به حسگری نمونه‌ها در برابر گاز O_2 و شکل (ب) مربوط به حسگری با گاز CO_2 است.

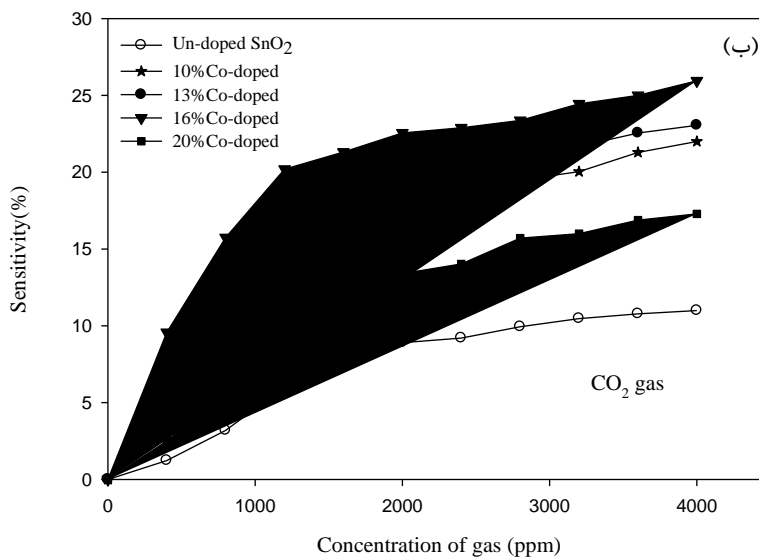
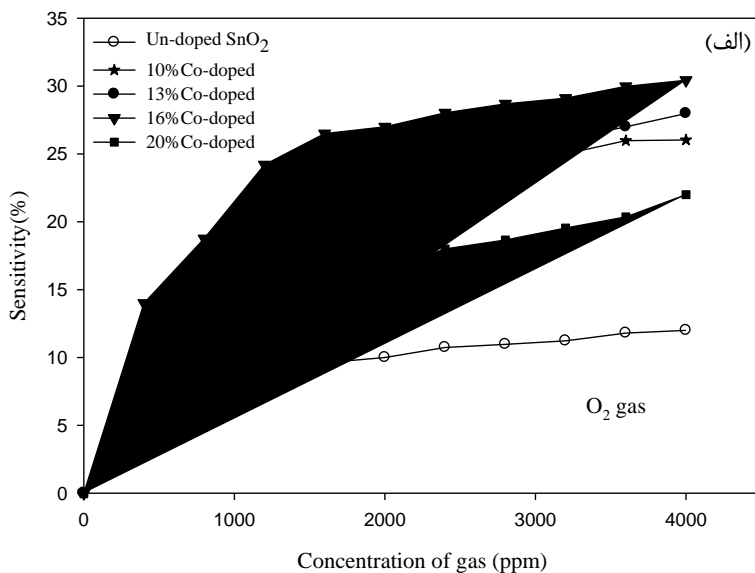
نتایج بدست آمده حاکی از آن است که نمونه آلاینش شده از حساسیت بیشتری در مقایسه با نمونه آلاینش نشده برخوردار بوده و نمونه با ۱۶ درصد وزنی ناخالصی در بالاترین موقعیت حساسیت واقع شده است. نکته جالب توجه آن که دمای بهینه کاری تحت تاثیر آلاینش ناخالصی قرار نگرفته و همان مقادیر قبلی (دمای $170^\circ C$ در حضور گاز اکسیژن و $180^\circ C$ با حضور گاز دی‌اکسیدکربن) ثابت باقی مانده است. این مقادیر در مقایسه با گزارش ارائه شده توسط پاتیل و همکارانش [۱۱] که دمای کار بهینه حسگر را برای حسگری گاز اکسیژن $220^\circ C$ و برای حسگری گاز دی‌اکسیدکربن $270^\circ C$ بدست آورده‌اند، کاهش چشمگیری را نشان می‌دهد.



شکل ۵-۲۰: رفتار وابستگی دمایی حساسیت در حسگرهای لایه نازک SnO₂ خالص و SnO₂:Co در حضور ppm ۱۰۰۰ گاز (الف) O₂ و (ب) CO₂.

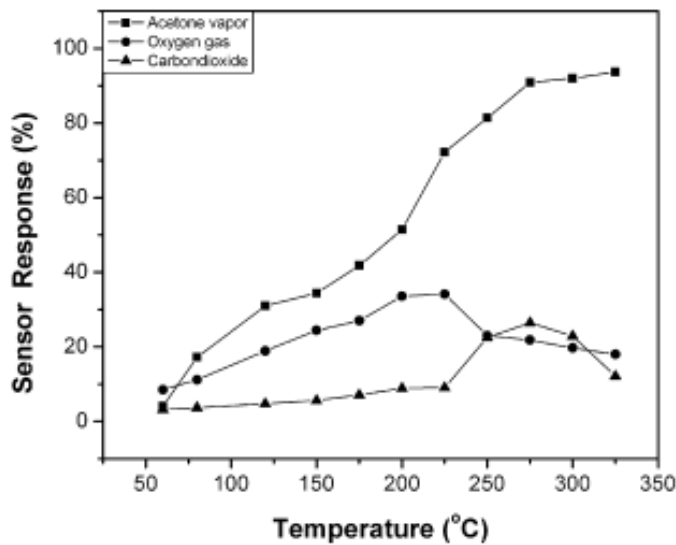
شکل‌های ۵-۲۱ تغییر وابستگی حساسیت نمونه‌ها را بر حسب تراکم گازهای O₂ و CO₂ نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود با افزایش تراکم هر دو گاز حساسیت به مرور افزایش یافته و در تراکم‌های بالاتر (بیشتر از ۱۵۰۰ ppm) جذب مولکول‌های گاز بر روی سطح نمونه به حالت اشباع

رسیده و حساسیت تقریباً ثابت می‌ماند.



شکل ۵-۲۱: رفتار وابستگی تراکم مولکول‌های گاز بر حساسیت حسگرهای لایه نازک SnO₂ خالص و SnO₂:Co در دمای کاری بهینه برای گازهای (الف) O₂ و (ب) CO₂.

به منظور بررسی رفتار حسگری نمونه‌های SnO₂ آلاینش شده با ناخالصی کبالت در حضور گازهای اکسیژن و دی‌اکسید کربن، نمونه‌ای از کار انجام شده توسط پاتیل و همکارانش به منظور مقایسه در شکل (۵-۲۲) آورده شده است.



۲۲-۵: بررسی رفتار حسگری لایه‌های نازک SnO₂:Co در حضور ۱۰۰۰ ppm از گازهای اکسیژن و دی‌اکسیدکربن، با تغییر دمای کاری.

از نکات قابل ذکر در این داده‌ها می‌توان به موارد ذیل اشاره کرد:

(۱) شیب تغییرات حساسیت در محدوده تراکم پایین (کمتر از ۱۵۰۰ ppm) گازها در نمونه‌های آلاینش شده بیشتر از نمونه خالص است.

(۲) نمونه با ۱۶ درصد وزنی ناخالصی کبالت در حسگری هر دو گاز (CO₂ و O₂) در مقایسه با دیگر نمونه‌ها در بالاترین موقعیت حساسیت در تمامی بازه تراکمی بین صفر تا ۴۰۰۰ ppm واقع است. این رخداد با توجه به کوچکی ابعاد بلورکی همچنین دانه‌بندی ریز و تخلخل‌های سطحی که به سطح تماس موثر بیشتر در نمونه منجر می‌گردد قابل توصیف است.

(۳) با مقایسه موضع حساسیت سنجی نمونه با ۱۶ درصد ناخالصی، ملاحظه می‌شود این نمونه در حسگری گاز O₂ حساس‌تر از گاز CO₂ است. این موضوع می‌تواند متأثر از احتمال بیشتر در تمایل پیوند مولکول‌های گاز اکسیژن با پیوندهای معلق ناشی از تهی‌جا‌های اکسیژن در سطح بلورک‌ها در مقایسه با مولکول‌های CO₂ باشد.

نتیجه گیری

بر اساس نتایج بدست آمده از طیف پراش پرتو ایکس (XRD) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) لایه‌های نشانده شده SnO_2 خالص به روش اسپری پایرولیزیز و از حجم ۵۰ میلی‌لیتر محلول اولیه در دماهای زیر لایه‌ای متفاوت دیده شد که نمونه بدست آمده در دمای 420°C از کوچکترین اندازه بلورکی (۲۵/۶۶ نانومتر) برخوردار بوده و کوچکترین دانه‌بندی را در سطح ساختار دارا می‌باشند. لذا این دما به عنوان دمای مناسب برای تهیه لایه نازک SnO_2 به عنوان حسگر برگزیده شد.

کاهش حجم محلول اولیه از ۵۰ تا ۱۵ میلی‌لیتر در فرآیند لایه‌نشانی سبب تغییر جهت‌گیری بلوری این ساختارهای بسیلوری تتراگونال از (۲۰۰) به (۱۱۰) شد و به نمونه‌هایی با ضخامت کمتر و اندازه بلورکی کوچکتر دست یافتیم، به طوری که نمونه بدست آمده از اسپری محلول اولیه با کمترین حجم (۱۵ میلی‌لیتر) ضخامتی حدود ۱۵۰ نانومتر و اندازه بلورکی ۲۰/۶۶ نانومتر را به دست داد. برای انجام تست حسگری نمونه‌ها از گازهای اکسیژن و دی‌اکسید کربن استفاده کردیم و به نتایج خوبی رسیدیم به طوری که این نمونه در دمای عملگری 170°C بیشترین حساسیت را نسبت به گاز اکسیژن و در دمای عملگری 180°C بیشترین حساسیت را نسبت به گاز دی‌اکسیدکربن از خود نشان داد.

آلایش ۱۶ درصدی این نمونه با ناخالصی کبالت اندازه بلورکی را تا ۱۷/۳ نانومتر کاهش داد و در نتیجه حساسیت بیشتری برای این نمونه به دست آمد. جالب توجه این که نمونه‌های آلایش شده نیز در همان دو دمای قبلی نسبت به این دو گاز بیشترین حساسیت را نشان دادند به طوری که این دو دما به عنوان دمای عملگری بهینه برای گاز اکسیژن و دی‌اکسیدکربن شناخته شدند.

بررسی اثر بازپخت در دو دمای 200°C و 250°C در نمونه خالص با کمترین ضخامت توسط طیف XRD و تصاویر SEM افزایش اندازه بلورکی و افزایش اندازه دانه‌ها و همواری در سطح را نشان

می‌دهد که می‌تواند بهترین توجیه برای کاهش چشمگیر حساسیت در نمونه بازیخت شده نسبت به گازهای اکسیژن و دی‌اکسید کربن باشد.

- [1] Patrick Reichel, (2005), Ph.D. Thesis, “Development of a Chemical Gas Sensor System”, Eberhard Karls University of Tübingen.
- [2] Abhijith. N, (2006), M. Sc Thesis, “Semi conducting Metal Oxide Gas Sensors: Development and related Instrumentation”, Faculty of Engineering, Indian Institute of Science.
- [3] N. Taguchi, (1970), US Patent 3 644 795
- [4] [Jack Chou](#), (1999), “A Practical Guide to Selection, Operation and Applications, Hazardous Gas Monitors”, President & Founder ,International Sensor Technology.
- [5] Brattain, J, (1952), “Surface Properties of germanium”, Bell. Syst. Tech. Journal, Vol. 32.
- [6] T. Seiyama, A. Kato, K. Fujinshi and M. Nagatani, (1962), “A new detector for gaseous components using semiconductive thin films”, *Anal Chem*, 34, 1502 -1503.
- [7] Taguchi, N. Japan Patent 45-38200.
- [8] J. X. Zhang, Y. X. Li, C. H. Shek, and J. K. L. Lai, (1998), “Sensitivity to oxygen and response characteristics of nanocrystalline SnO₂ at room temperature”, *Nanostructured materials*, Vol. 10, No. 1, pp. 55-63.
- [9] G. Korotcenkov, M. DiBattista, J. Schwank, V. Brinzari, (2000), “Structural characterization of SnO₂ gas sensing films deposited by spray pyrolysis”, *Materials Science and Engineering B77*, 33–39.
- [10] G. Korotcenkov, I. Blinov, M. Ivanov, J.R. Stetter, (2007), “Ozone sensors on the base of SnO₂ films deposited by spray pyrolysis”, *Sensors and Actuators B* 120, 679–686.
- [11] Shriram B. Patil, P.P. Patil, Mahendra A. More, (2007), “Acetone vapour sensing characteristics of cobalt-doped SnO₂ thin films”, *Sensors and Actuators B* 125, 126–130.
- [12] Mukta V. Vaishampayan, Rupali G. Deshmukh, Pravin Walke, I.S. Mulla, (2008), “Fe-doped SnO₂ nanomaterial: A low temperature hydrogen sulfide gas sensor”, *Materials Chemistry and Physics*, 109, 230–234.
- [13] A. Tiburcio-Silver, A. Sánchez-Juárez, (2004), “SnO₂:Ga thin films as oxygen gas sensor”, *Materials Science and Engineering B* 110, 268–271.

- [14] G. Korotcenkov, B.K. Cho, (2009), "Thin film SnO₂-based gas sensors: Film thickness influence", *Sensors and Actuators B*, 142, 321–330.
- [15] G. Korotcenkov, S.-D. Han, B. K. Cho, and V. Brinzari, (2009), "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, 1–17.
- [16] X. Pan and J. G. Zhang, (1997), "Microstructure of and crystal defects in the nanocrystalline tin dioxide thin films", *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 472, 87- 92.
- [17] A.Cirera, A. Dieguez, R. Diaz, A. Cornet and J. R. Morante, (1999), "New method to obtain stable small- sized SnO₂ powders for gas sensors", *Sensors and Actuators B*, 58, 360- 364.
- [18] A.Cirera, A. Cornet, J. R. Morante, S. M. Olaizola, E. Castanno and J. Gracia, (2000), "Comparative structural study between sputtered and liquid pyrolysis nanocrystalline SnO₂", *Materials Science and Engineering B*, 69, 70, 406- 410.
- [19] A. Dieguez, (1999), PhD. Thesis, "Structural Analysis for the improvement of SnO₂- Based Gas Sensors", Universitate de Barcelona, Barcelona.
- [20] L. Schmidt–Mende, J. L. MacManus–Driscoll – *Materials Today* **10** (2007) 40.
- [21] Danick Briand, (2001), Ph.D Thesis, "Thermally Isolated Microelectronic Devices for Gas Sensing Applications", University of Neuchâtel, Switzerland.
- [22] A. L. Dawar, J. C. Joshi – *Journal of materials science* **19** (1984) 1.
- [۲۳] رضوانی، حسین، (۱۳۸۷)، پایان نامه کارشناسی ارشد: "طراحی و ساخت حسگر گازی لایه-نازک، نانوساختار نیمرسانای SnO₂ و مطالعه اثر ناخالصی Cu روی خواص حسگری"، دانشکده فیزیک، دانشگاه فردوسی مشهد.
- [24] S. Seal and S. Shukla,(2002), "Nanocrystalline SnO Gas Sensors in View of Surface Reactions and Modifications"*Nanomaterials, JOM*, P.35- 38
- [25] G. Korotcenkov, (2005), "Gas response control through structural and chemical modification of metal oxide films: state of the art and approaches", *Sensors and Actuators B*, 107, 209–232.

- [26] Faramarz Hossein-Babaei and Mohammad Orvatinia, (2003), “Analysis of Thickness Dependence of the Sensitivity in Thin Film Resistive Gas Sensors”, *Sensors and Actuators*, Vol. B, No. 89 pp 256-261.
- [27] Chaonan Xu, (1991), “Grain Size Effects on Gas Sensitivity of Porous SnO₂-Based Element”s, *Sensors and Actuators*, Vol. B, No. 3 pp 147-155.
- [28] G. Korotcenkov, V. Brinzari, I. Boris, (2008), “(Cu, Fe, Co, or Ni)-doped tin dioxide films deposited by spray pyrolysis: doping influence on film morphology”, *J Mater Sci* 43, 2761–2770.
- [29] N. Sankara Subramanian, B. Santhi, T. sornakumar, G. Karthik Subbaraj, C. Vinoth and G. Murugan, (2004), “Studies on pyrolytically Sprayed SnO₂ and Sb-SnO₂ Thin Films for LPG Sensor Applications”, *Ionics*, 10, 273-282.
- [30] L. Maissel and R. Glang, (1970), “Handbook of Thin Film Technology”, McGraw Hill, Inc., New York.
- [31] Jerzy Zarzyckij, (1997), “Past and Present of Sol-Gel Science and Technology”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 8, 17–22.
- [32] D.G. Rickerby, (2000), “Structural and Dimensional Control in Micromachined Integrated Solid State Gas Sensors”, *Sensors and Actuators*, Vol. B, No. 69, pp 314-319.
- [33] B. D. Cullity, (1978), “Elements of X-ray Diffractions”, Addison Wesley, London 102.
- [34] Kwang Soo Yoo, (1995), “Surface Morphology and Gas Sensing Characteristics of SnO₂- X thin film Oxidized from Sn Films”. *Sensors and Actuators*, Vol. B, No. 24-25 pp 474-477.
- [35] Milton Ohring, (1002), *The Material Science of thin films*, pp 249-305.
- [36] R. Swanepoel, (1984), *J. Phys. E. Sci. Instrum*, 17, 896.
- [37] José Miguel Alves Correia Pires, (2003), Ph.D. Thesis, “Thin films for gas sensors”.
- [38] F. Chaabouni, M. Abaab, B. Rezig, (2004), “Metrological characteristics of ZnO oxygen sensor at room temperature”, *Sensors and Actuators B* 100 200–204.
- [39] D. Sumangala Devi Amma, V.K. Vaidyan, P.K Manoj, (2005), Deposition of SnO₂:F Thin Films on Polycarbonate Substrates by PECVD for Antifouling Properties, *Material Chemistry and Physics*, 93, 194.
- [40] T. Serin, N. Serin, S. Karadeniz, H. Sari, N. Tuğluoğlu, (2006), *Journal of Non-*

Crystalline Solids, 352, 209.

[41] J. Zhang, K. Colbow, (1997), “Surface silver clusters as oxidation catalysts on semiconductor gas sensors”, *Sensors and Actuators B*, 40 47–52.

[42] W.K. Choi, S.K. Song, J.S. Cho, (1997), “H₂ gas-sensing characteristics of SnO_x sensors fabricated by reactive ion-assisted deposition with/without an activator layer”, *Sensors and Actuators B*, 40, 21–27.

[43] G. Korotcenkova, A. Cornet, E. Rossinyol, J. Arbiol, V. Brinzari, Y. Blinov, (2005), “Faceting characterization of tin dioxide nanocrystals deposited by spray pyrolysis from stannic chloride water solution”, *Thin Solid Films*, 471, 310– 319.

[44] Shadia J.Ikhayies and Riyad N. Ahmad-Bitar, (2008), “Effect of Processing on the Electrical Properties of Spray-Deposited SnO₂:F Thin Films”, *American Journal of Applied Sciences*, 5, 6, 672-677.

[45] O. Lupan, L. Chow, S. Shishiyanu, E. Monaico, T. Shishiyanu, V. S_ontea, B. Roldan Cuenya, A. Naitabdi, S. Park, A. Schulte, (2009), “Nanostructured zinc oxide films synthesized by successive chemical solution deposition for gas sensor applications”, *Materials Research Bulletin*, 44, 63–69.

[46] J. Aguilar-Leyva, A. Maldonado, M. de la L. Olvera, (2007), “Gas-sensing characteristics of undoped-SnO₂ thin films and Ag/SnO₂ and SnO₂/Ag structures in a propane atmosphere”, *Materials Characterization*, 58, 740–744.

[47] Charles E.Mortimer, (1986), *Chemistry*, Sixth Edition, Wadsworth Publishing Company.

[48] G. Korotcenkov, V. Macsanov, V. Brinzari, V. Tolstoy, J. Schwank, A. Cornet, J. Morante, (2004), “Rational Synthesis and Optimization of Multifunctional Solid-State Gas Sensors” *Thin Solid Films*, 467, 209– 214.

Abstract

Here in this work we have studied the gas (O_2 and CO_2) sensing properties of SnO_2 thin films which are grown by spray pyrolysis method. Through this research we have studied several parameters such as: substrate temperature, the volume of sprayed solution, annealing process and presence of impurities (here Co atoms) on the crystal structure and surface morphology of the layer which in turn affect on the gas sensing of the device.

For structural properties, surface morphology and thickness of the layers we have used the X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), and UV-Vis. spectrometer.

According to experimental results we found that a number of parameters including the size and preferential crystallite direction, also surface grain morphology have crucial influences on the sensitivity of the device.

Keywords: Gas sensor, Tin oxide, Sensitivity, Oxygen gas, Carbon dioxide gas, Crystallite size, Preferential direction.



Shahrood University of Technology

Faculty of physics

Metal oxide semiconductor gas sensor

Mozhgan Mahdizadeh Rokhi

Supervisor:

Dr. Hosein Eshghi

Date: 20/Jul/2010