

ساخت فیلم دو لایه اکسید قلع - اکسید روی و بررسی پایداری و حساسیت حسگرهای گازی تهیه شده از آن

محمد رضا واعظی^۱ - سید خطیب الاسلام صدر نژاد^۲

۱ - پژوهشگاه مواد و انرژی

۲ - دانشگاه صنعتی شریف

چکیده

یک حسگر گازی دو لایه اکسید قلع - اکسید روی با استفاده از لایه‌های نازک اکسید قلع و اکسید روی تهیه شد. لایه بالایی شامل اکسید قلع توسط فرآیند سل ژل همراه با آنیل کنترل شده ساخته شد. لایه پایینی شامل اکسید روی توسط روش غوطه‌وری شیمیایی دو مرحله‌ای (TSCD) با استفاده از محلول آبی شامل یون‌های روی تهیه شد. فیلم دو لایه توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، تفرق اشعه ایکس، آنالیز عنصری EDAX و طیف سنجی جذب اتمی آنالیز شد. از طیف سنجی الکترون اوزه (AES) نیز برای بررسی فصل مشترک لایه نازک استفاده شد. حساسیت به گاز فیلم دو لایه اکسید قلع - اکسید روی توسط اندازه‌گیری‌های مقاومت الکتریکی فیلم دو لایه در حضور گاز هدف و هوا تعیین شد. اگر چه حساسیت حسگر ساخته شده با ایجاد فیلم دو لایه کمی کاهش یافت؛ ولی انتخاب و پایداری حسگر ساخته شده با ایجاد فیلم دو لایه به طور قابل ملاحظه‌ای بهبود یافت. در این مقاله وجود یک لایه انتقالی مرزی بین لایه‌های اکسید قلع و اکسید روی و مکانیزم پایداری فیلم دو لایه مورد بحث قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی: فیلم دو لایه، حسگر گازی، سل ژل، غوطه‌وری شیمیایی دو مرحله‌ای، پایداری، حساسیت.

۱ مقدمه

اخیرا تلاش‌های زیادی جهت توسعه دستگاه‌های ساده، ارزان و قابل اعتماد با هدف کنترل آلودگی هوا و تشخیص گازهای سمی و آلاینده با غلظت‌های کم در هوا و محیط‌های صنعتی و خانگی انجام شده است. حسگرهای بر پایه اکسید فلزات بطور وسیعی برای تشخیص گازهای سمی و قابل احتراق استفاده می‌شوند و در این راستا، اکسیدهای مختلفی نظیر اکسید روی، اکسید قلع، اکسید تیتانیوم و غیره بخاطر واکنش سطحی آنها با گازهای آلاینده محیطی استفاده شده‌اند [۵-۱]. حسگرهای بر پایه اکسید روی و اکسید قلع کاربردهای بسیار زیادی دارند که این به خاطر حساسیت بالای آنها در دمای کاری نسبت کم می‌باشد. اصول حسگری گاز بر پایه تغییر هدایت الکتریکی حسگر در حین تماس با گازهای مشخص می‌شود [۸-۶]. یکی از مشکلات عمده حسگرهای گازی لایه نازک، انتخاب کم (قدرت تشخیص یک گاز معین در حضور گازهای فعال دیگر که بطور همزمان به حسگر اعمال شده اند) و پایداری طولانی (عدم وابستگی حساسیت حسگر به زمان و دفعات آزمایش) مدت آنها می‌باشد که بدین خاطر استفاده آنها را با محدودیتهای خاصی مواجه می‌سازد [۹]. بر اساس نتایج بدست آمده نشان داده شده است که حسگرهای گازی دو لایه خواص حسگری حسگرهای گازی را بهبود می‌دهند [۱۰]. در این پژوهش، از حسگرهای گازی دو لایه اکسید قلع - اکسید روی استفاده شده است. هدف از این کار پژوهشی آن است که با ایجاد فیلم دو لایه اکسید قلع - اکسید روی، انتخاب و پایداری حسگرهای گازی ساخته شده از آنها بهبود یابد.

۲ روش تحقیق ۲-۱ آماده سازی نمونه ها

مواد حساس به گاز اکسید قلع (SnO_2) و اکسید روی (ZnO) به ترتیب توسط روشهای سل ژل و غوطه‌وری شیمیایی دو مرحله‌ای تهیه شدند.

ورق‌های آلومینا با خلوص بالا با ابعاد $10 \times 10 \times 5 \text{ mm}^3$ به عنوان زیر لایه رشد لایه‌های نازک اکسیدی مورد مطالعه قرار گرفتند. پس از چربی‌گیری، زیر لایه‌ها با آب یون زدایی شده شسته شده و سپس تحت جریان هوای داغ خشک شدند. ترکیب نهایی محلول و شرایط حمام مورد استفاده برای ایجاد لایه نازک اکسید روی در جدول ۱ ارائه شده است. محلول کمپلکس روی با ترکیب ارائه شده در جدول ۱ به صورت زیر تهیه شد. ابتدا محلول 0.2 مولار کلرید روی توسط مخلوط کردن مقدار مشخصی از کلرید روی با آب ۲ بار تقطیر تهیه گردید. پس از آن محلول آمونیاک غلیظ بصورت قطره قطره به محلول اضافه شد. پس از گذشت مدت زمانی کوتاهی، رسوبات سفید رنگ هیدروکسید روی تشکیل شده و ویسکوزیته محلول افزایش یافت. افزودن بیشتر آمونیاک غلیظ بصورت قطره قطره باعث حل شدن رسوبات سفید رنگ شده و محلول نسبتاً شفاف بدست آمد. این محلول، هنوز محلول مناسبی جهت تهیه لایه‌های نازک اکسید روی پلی کریستال با کیفیت خوب نمی‌باشد زیرا شامل رسوبات سفید رنگ هیدروکسید روی است. با افزودن بیشتر آمونیاک غلیظ با دقت و حوصله کافی، محلول فوق به آرامی به محلول شفاف تبدیل شده و به محض تشکیل محلول شفاف، عمل افزودن آمونیاک خاتمه یافت. پس از تهیه محلول شفاف، حجم آن به 500 سی سی رسانده شد. این محلول، محلول آبی کمپلکس حاوی یون‌های روی بوده و غلظت یون‌های روی در آن، 0.4 مولار است. پس از تهیه محلول کمپلکس و اضافه کردن افزودنی مناسب به منظور افزایش ترشوندگی محلول، زیر لایه‌ها ابتدا در آن غوطه‌ور شده و بلافاصله در آب جوش به مدت ۲ ثانیه غوطه‌ور شدند. با تکرار این سیکل (غوطه‌وری در محلول کمپلکس و سپس در آب جوش)، ضخامت لایه اکسید روی افزایش یافت. پس از رسیدن به ضخامت مشخص (40 بار غوطه‌وری)، زیر لایه به همراه لایه اکسیدی در دمای 350°C به مدت ۱ ساعت آنیل شد.

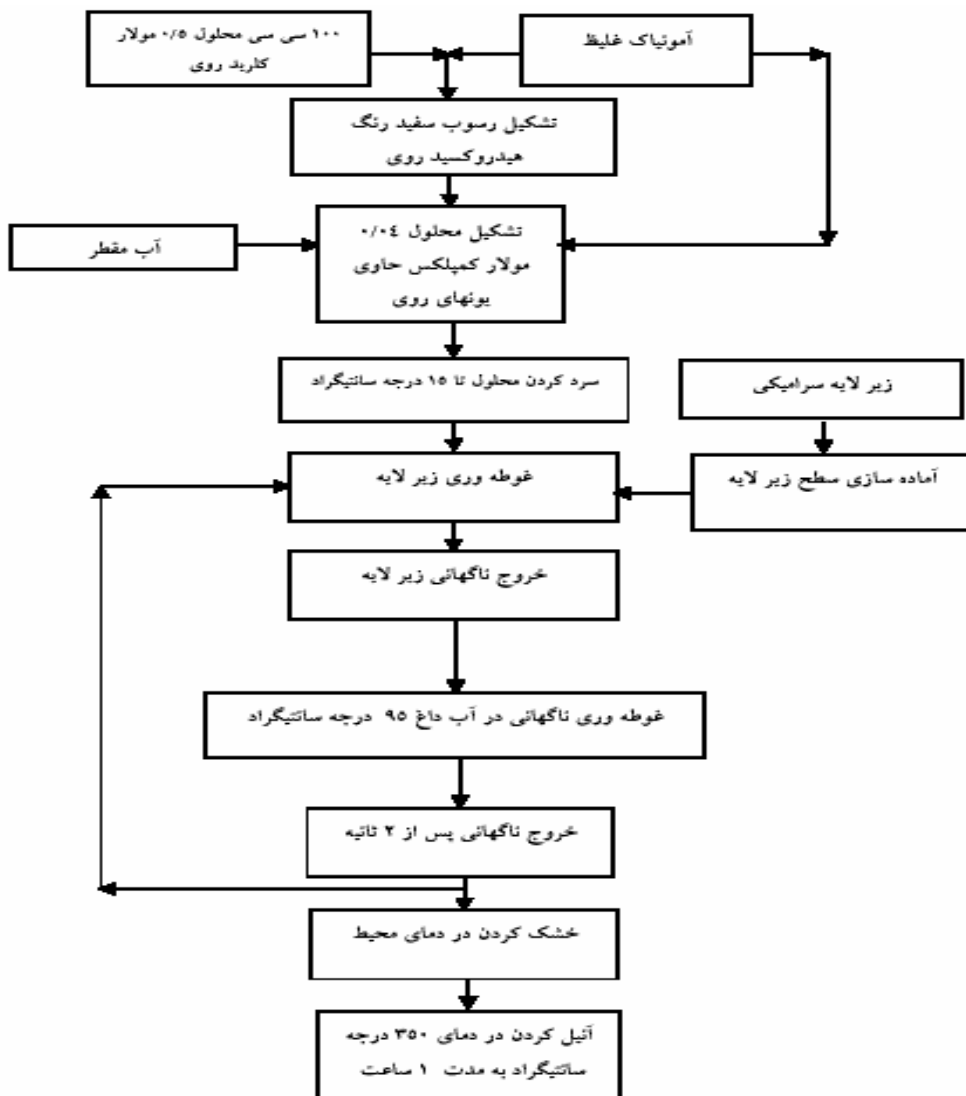
جدول ۱- شرایط حمام و پارامترهای غوطه‌وری شیمیایی برای لایه‌های نازک اکسید روی

متغیرها	محدوده
کلرید روی (گرم بر لیتر)	۲۰-۱۰۰
آمونیاک (میلی لیتر)	۱۰-۵۰
افزودنی (تر کننده)	۱ قطره بر لیتر
pH	۸-۱۱
دمای محلول کمپلکس ($^\circ\text{C}$)	۱۰-۲۰
دمای آب داغ ($^\circ\text{C}$)	۹۰-۱۰۵

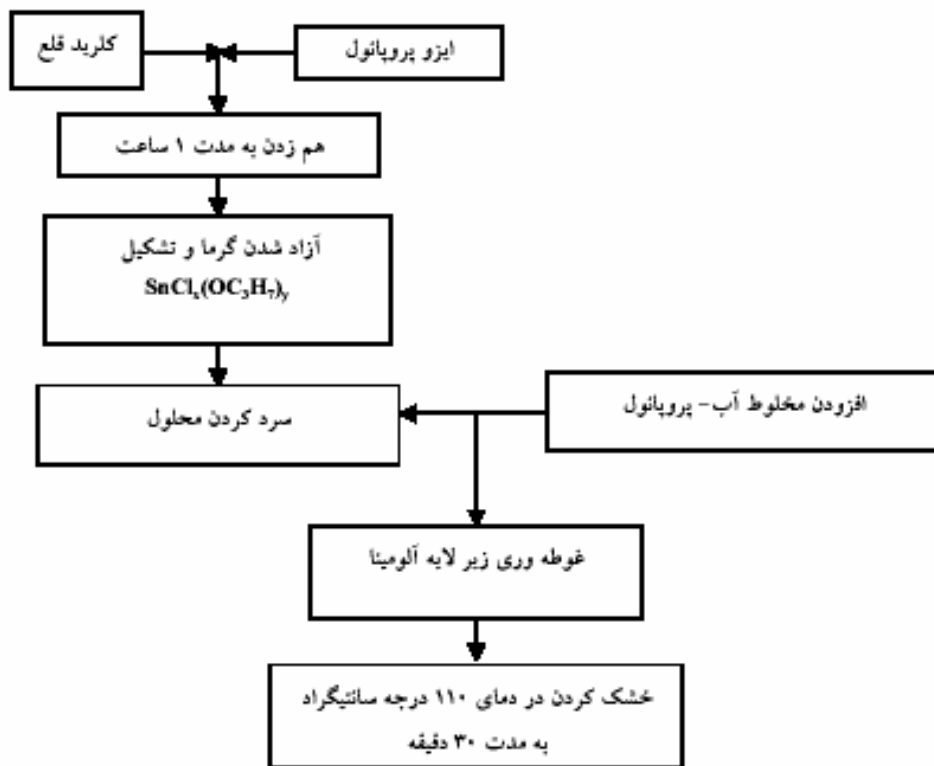
برای تهیه لایه اکسید قلع به روش سل ژل از ماده شروع کننده کلرید قلع (SnCl_4) استفاده شد. برای تهیه سل اکسید قلع خالص از کلرید قلع، آب ۲ بار تقطیر، پروپانول و ایزوپروپانول با نسبت مولی ایزوپروپانول: پروپانول: آب: کلرید قلع برابر $1:9:9:6$ استفاده شد. تهیه سل فوق و اضافه کردن مواد فوق طبق قاعده خاصی صورت می‌گیرد. ابتدا کلرید قلع به دو سوم مقدار کل پروپانول بطور قطره قطره اضافه می‌شود. در اثر افزودن کلرید قلع به پروپانول، مقداری گرما (به‌خاطر انجام واکنش شیمیایی گرمازا) آزاد می‌شود و لذا محلول سرد می‌شود. سپس یک سوم از مقدار آب کل که در پروپانول باقیمانده حل شده است به طور قطره قطره به آن اضافه می‌شود. این امر برای هیدرولیز قلع انجام می‌شود. پس از آن محلول فوق به مدت ۱ ساعت به هم زده شد. پس از آن، سل آماده شده با محلولی از مقدار باقیمانده آب حل شده در مقدار مجاز ایزوپروپانول مخلوط و به دنبال آن، محلول به مدت ۱ ساعت مجدداً به هم زده شد. شکل‌های ۱ و ۲ به ترتیب مراحل آماده سازی لایه‌های نازک اکسید روی و اکسید قلع را نشان می‌دهند.

زیر لایه‌های آلومینا به همراه لایه اکسید روی در سل فوق غوطه‌ور شده و پس از 20 بار غوطه‌وری، در دمای 110°C خشک شده و سپس در دمای 600°C تحت عملیات پخت قرار گرفتند.

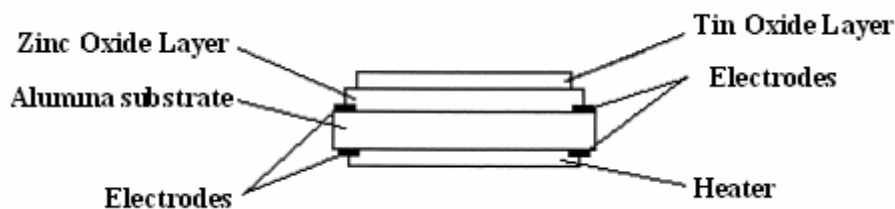
پس از ساخت فیلم دو لایه، اتصال الکترودهای پلاتینی و هیترا جهت بررسی خواص حسگری آن انجام شد. ساختار فیلم دو لایه و متعلقات اندازه‌گیری‌های الکتریکی در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۱- فلوجارت تهیه لایه نازک اکسید روی به روش غوطه‌وری شیمیایی دو مرحله‌ای.



شکل ۲- فلوجارت تهیه لایه نازک اکسید قلع به روش سل زل.



شکل ۳- ساختار فیلم دو لایه اکسید قلع- اکسید روی.

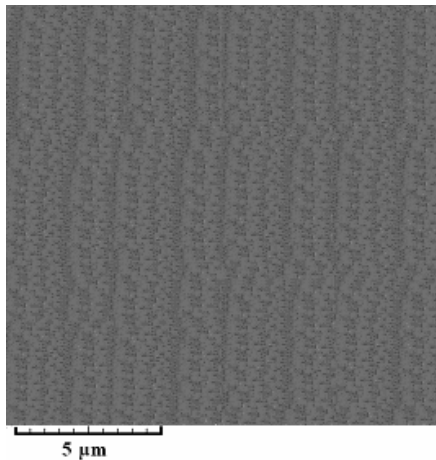
۲-۲ مشخصه یابی و آزمایشات حسگری گاز

مورفولوژی سطح، ترکیب شیمیایی، تعیین فازهای موجود و جهت گیری کریستالی لایه‌های اکسید روی و اکسید قلع ایجاد شده توسط تکنیک‌های مشخص مورد بررسی قرار گرفتند. مورفولوژی سطح با استفاده از میکروسکپ الکترونی روبشی با استفاده از دستگاه فیلیپس مدل MV۲۳۰۰ در ۲۵ کیلو ولت تعیین شد. ترکیب شیمیایی لایه‌ها با استفاده از سیستم EDS مدل Kevex

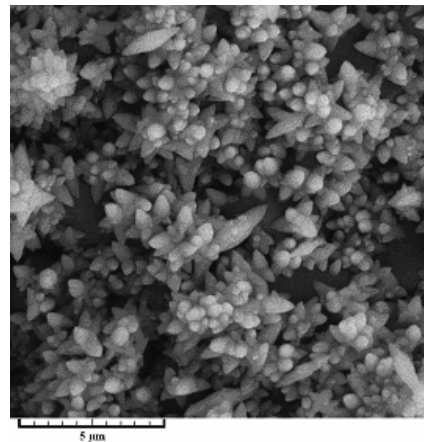
متصل شده به میکروسکپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر ترکیب شیمیایی گزارش شده، بر حسب درصد وزنی بوده و متوسط ۵ مقدار اندازه گیری می‌باشد. جهت تایید دقت آنالیزهای EDS، لایه‌های ایجاد شده توسط شیمی تر با استفاده از طیف سنجی جذب اتمی آنالیز شدند. از روش تفرق اشعه ایکس برای تعیین فازهای موجود و جهت گیری کریستالی مرجح لایه‌ها استفاده شد. بدین منظور از تفرق سنج اشعه ایکس فیلیپس Xpert-Pro با تابش اشعه $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) برای بدست آوردن پیک‌ها و با استفاده از هندسه $2\theta - \theta$ استفاده شد. مقاومت الکتریکی فیلم‌های دو لایه اکسید قلع-اکسید روی در هوا (R_a) و در حضور گازهای مورد نظر (R_p) با استفاده از پروب چهار سر مدل FPP5000 اندازه گیری شد. حساسیت گاز نیز بصورت $S = R_a / R_p$ تعریف شد.

۳ نتایج و بحث

شکل ۴، مورفولوژی سطحی لایه‌های اکسید روی و اکسید قلع ایجاد شده پس از ۴۰ و ۲۰ بار غوطه‌وری را به ترتیب نشان می‌دهد. همانگونه که ملاحظه می‌شود، زیر لایه آلومینا باعث خوشه‌ای شدن کریستالیت‌های اکسید روی می‌شود. شکل ۴-الف به وضوح نشان می‌دهد که لایه اکسید روی راسب شده بر روی زیر لایه آلومینا از کریستالیت‌های دوکی شکل که بطور مرجح عمود بر سطح زیر لایه آرایش گرفته‌اند تشکیل شده است. مورفولوژی سطح لایه اکسید قلع نشان داده شده در شکل ۴-ب فشرده بوده و هیچ گونه میکروترکی در مورفولوژی آن مشاهده نمی‌شود.



(ب)

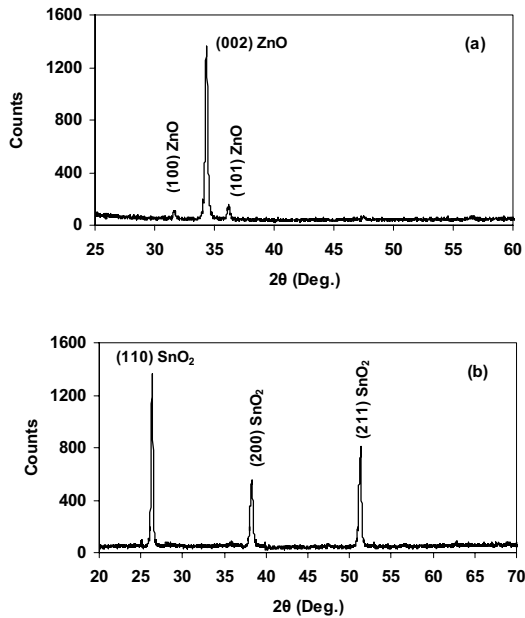


(الف)

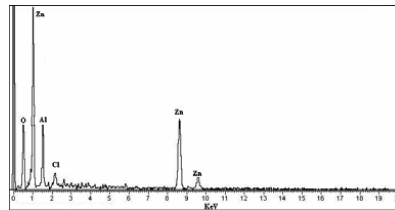
شکل ۴- تصاویر میکروسکپ الکترونی روبشی مورفولوژی لایه‌های اکسید روی (الف) و اکسید قلع (ب).

الگوهای تفرق اشعه ایکس لایه‌های اکسید روی و اکسید قلع در شکل ۵ نشان داده شده‌اند. در طیف تفرق اشعه ایکس اکسید روی، پیک‌هایی در زوایای تفرق $31/3^\circ$ ، $34/6^\circ$ ، $36/2^\circ$ و $47/6^\circ$ که به ترتیب مطابق با صفحات کریستالی (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱) و (۱۰۲) فاز ورزیت هگزاگونال هستند بدست آمده‌اند. این پیک‌ها، مشخصه کریستالی لایه راسب شده را به خوبی تایید کرده و نشان می‌دهند که جهت مرجح رشد، در جهت محور C هگزاگونال و عمود بر سطح زیر لایه است. ضمناً، تمامی پیک‌های نشان داده شده در شکل ۵-ب وجود فاز کریستالی اکسید قلع تتراگونال را نشان می‌دهند.

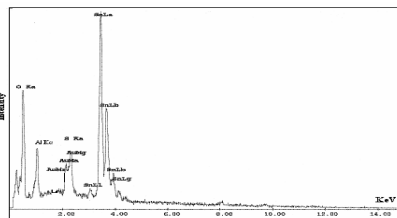
طیفهای EDAX لایه‌های اکسید روی و اکسید قلع، حضور عناصر روی، قلع، اکسیژن، آلومینیم و مقدار کمی کلر را نشان می‌دهد (شکل ۶). منبع آلومینیم از زیر لایه بوده و ذرات کلر از محلول وارد طیف شده‌اند. بطور مثال، یکی از نمونه‌ها توسط شیمی تر با استفاده از طیف سنجی جذب اتمی آنالیز شد. آنالیز طیف سنجی جذب اتمی در مورد لایه‌های اکسید روی و اکسید قلع، اختلاف کمی را با آنالیز EDAX نشان داد. این اختلاف در محدوده قابل قبول و در حد خطای آزمایشگاهی می‌باشد.



شکل ۵- طیف تفرق اشعه ایکس لایه‌های نازک اکسید روی (الف) و اکسید قلع (ب).



(الف)



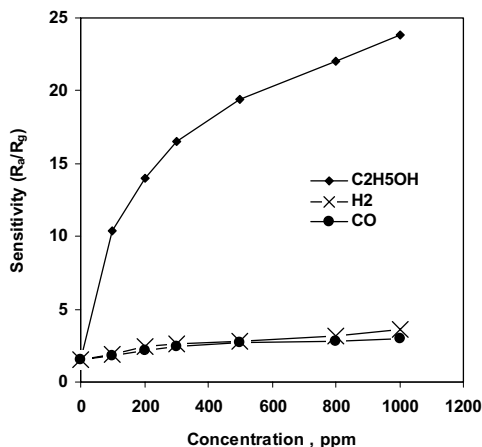
(ب)

شکل ۶- نتایج EDAX لایه‌های نازک اکسید روی (الف) و اکسید قلع (ب).

حساسیت فیلم دو لایه اکسید قلع- اکسید روی به گازهای اتانول، منوکسید کربن و هیدروژن در شکل ۷ نشان داده شده است. این فیلم دو لایه حساسیت بالایی به گاز اتانول نشان داده (S=۲۴) ولی پاسخ بسیار ضعیفی به گازهای منوکسید کربن و هیدروژن

($S < 3$) نشان می‌دهد. این وضعیت نشان می‌دهد که فیلم دو لایه اکسید قلع- اکسید روی یک ماده حسگر مناسب به گازهای الکلی می‌باشد. همچنین لازم به ذکر است که انتخاب این حسگر دو لایه بهتر از انتخاب حسگرهای لایه نازک اکسید روی و اکسید قلع بوده ولی حساسیت آن کمتر است [۷ و ۱۰].

تغییرات مقاومت فیلم دو لایه اکسید قلع- اکسید روی و همچنین لایه نازک اکسید قلع در هوا در جدول ۲ نشان داده شده است. همانگونه که ملاحظه می‌شود، مقاومت فیلم دو لایه اکسید قلع- اکسید روی پس از ۴۸ ساعت به حالت ثبات می‌رسد؛ در صورتی که مقاومت لایه نازک اکسید قلع حتی پس از ۸۴ ساعت نیز از خود تغییرات نشان می‌دهد. به عبارت دیگر، پایداری فیلم دو لایه اکسید قلع- اکسید روی بهتر از لایه نازک اکسید قلع می‌باشد.

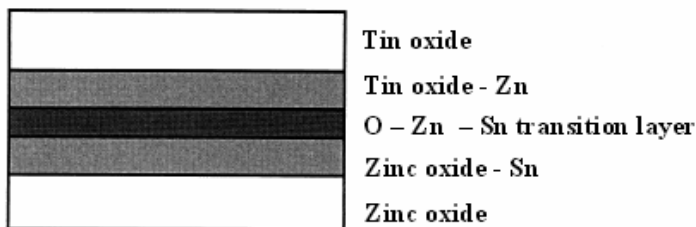


شکل ۷- حساسیت فیلم دو لایه اکسید قلع- اکسید روی به گازهای مختلف بصورت تابعی از غلظت گازها در دمای 300°C .

جدول ۲- تغییر مقاومت فیلم دو لایه اکسید قلع- اکسید روی و لایه نازک اکسید قلع در هوا

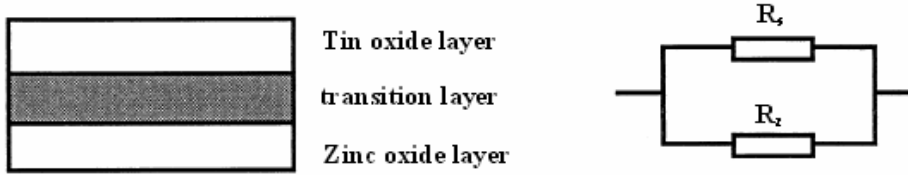
زمان (ساعت)	۰	۱۲	۲۴	۳۶	۴۸	۶۰	۷۲	۸۴	۹۶	۱۰۸
مقاومت فیلم دو لایه ($M\Omega$)	۶۵/۴	۷۰/۳	۷۲/۲	۷۶/۳	۸۲/۲	۸۲/۳	۸۲/۴	۸۲/۳	۸۲/۲	۳/۲۸
مقاومت لایه نازک اکسید قلع ($M\Omega$)	۴۰/۸	۴۳/۲	۴۵/۱	۴۸/۴	۵۲/۱	۵۳/۶	۵۶/۹	۵۶/۴	۵۵/۹	۵۶/۳

سطح و فصل مشترک فیلم دو لایه اکسید قلع- اکسید روی توسط طیف سنجی الکترون اوژه بررسی شدند. توزیع اتمهای قلع، اکسیژن و روی در طول مقطع عمودی مشاهده شد. بر این اساس می‌توان دریافت که اتم روی در لایه اکسید قلع و اتم قلع در لایه اکسید روی نفوذ می‌کند. بنابراین، یک لایه انتقالی مرزی بین لایه اکسید قلع و اکسید روی تشکیل می‌شود (شکل ۸).



شکل ۸- شماتیک لایه انتقالی مرزی در فیلم دو لایه اکسید قلع- اکسید روی.

فیلم دو لایه اکسید قلع- اکسید روی می تواند به صورت مجموع دو مقاومت موازی R_s (مقاومت لایه نازک اکسید قلع) و R_z (مقاومت لایه نازک اکسید روی) در نظر گرفته شود (شکل ۹).



شکل ۹- مدار معادل الکتریکی فیلم دو لایه اکسید قلع- اکسید روی.

حسگر گازی ساخته شده بر اساس فیلم دو لایه می تواند توسط بخش هدایت جریان و بخش حساس به گاز (لایه بالایی) مشخصه یابی شود. بخش هدایت جریان نه تنها باید در فرآیند ساخت کنترل شود بلکه باید برای یک مدت زمان طولانی پایدار باشد. بدین منظور، لایه اکسید روی ساخته شده به روش غوطه‌وری شیمیایی دو مرحله ای بخاطر پایداری آن مناسب می باشد. حساسیت، می تواند بصورت $S = R_{sa} / R_{sg}$ تعریف شود. بنابراین می توان حساسیت فیلم دو لایه اکسید قلع- اکسید روی (S') را بصورت رابطه ۱ نوشت:

$$S' = \left(\frac{R_{sa} \cdot R_z}{R_{sa} + R_z} \right) / \left(\frac{R_{sg} \cdot R_z}{R_{sg} + R_z} \right) = \left(\frac{R_{sa}}{R_{sa} + R_z} \right) / \left(\frac{R_{sg} + R_z}{R_{sg} + R_z} \right) = S \cdot \frac{R_{sg} + R_z}{R_{sa} + R_z} \quad (1)$$

از آنجایی که $R_{sg} < R_{sa}$ می باشد، طبق رابطه ۱ می توان نتیجه گرفت که حساسیت فیلم دو لایه (S') کمتر از حساسیت لایه نازک اکسید قلع (S) است. بنابراین حساسیت فیلم دو لایه کمی کاهش می یابد. این امر به درستی با شرایط آزمایشگاهی نیز مطابقت دارد. بخاطر حساسیت بالای لایه نازک اکسید قلع، کاهش جزئی در حساسیت مساله مهمی نیست. مفهوم پایداری، تغییرات ناچیز مقاومت لایه با زمان می باشد. اگر درصد تغییرات R_{sa} برابر δ باشد، آنگاه رابطه زیر برقرار است:

$$\frac{(1 + \delta) R_{sa} \cdot R_z}{(1 + \delta) R_{sa} + R_z} / \frac{R_{sa} \cdot R_z}{R_{sa} + R_z} = (1 + \delta) \frac{(R_{sa} + R_z)}{(1 + \delta) R_{sa} + R_z} \quad (2)$$

نتیجه رابطه ۲ همواره کمتر از $1 + \delta$ بوده و لذا فیلم دو لایه تغییر مقاومت کمتر داشته و پایداری آن افزایش می یابد. هر چه مقاومت R_z کمتر باشد نتیجه رابطه ۲ کوچکتر شده و پایداری بهبود می یابد.

۴ نتیجه گیری

فیلم دو لایه اکسید قلع- اکسید روی انتخاب و پایداری خوبی را از خود نشان داد ولی حساسیت آن نسبت به لایه نازک اکسید قلع کمی کاهش یافت. همچنین وجود یک لایه انتقالی مرزی بین لایه های اکسید قلع و اکسید روی نیز ثابت شد.

مراجع

- 1- T. Maosong, D. Guorui, G. Dingsan, "Surface modification of oxide thin film and its gas sensing properties", Applied Surface Science, Vol. 171, 2001, pp. 226-230.
- 2- G. Leo, R. Rella, P. Siciliano, S. Capone, J. C. Alonso, V. Pankov, A. Ortiz, "Sprayed SnO2 thin films for NO2 sensors", Sensors and Actuators B, Vol. 58, 1999, pp.370-374.
- 3- A. Ahmad, J. Walsh, T. A. Wheat, "Effect of processing on the properties of tin oxide based thick film gas sensors", Sensors and Actuators B, Vol. 93, 2003, pp.538-545.
- 4- G. G. Mandayo, E. Castano, f. j. Gracia, A. Cirera, A. Cornet, J. R. Morante, "Strategies to enhance the carbon monoxide sensitivity of tin oxide thin films", Sensors and Actuators B, Vol. 95, 2003, pp. 90-96.
- 5- E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, "CO and NO2 response of tin oxide silicon doped thin films", Sensors and Actuators B, Vol. 76, 2001, pp. 270-274.

- 6- T. Becker, S. Muhlberger, C. Bosch, G. Muller, T. Ziemann, K. V. Hectenberg, "Air pollution monitoring using tin oxide based microreactor systems", Sensors and Actuators B, Vol. 69, 2000, pp. 108-119.
- 7- S. M. Lee, Y. S. Lee, C. H. Shim, N. J. Choi, B. S. Joo, K. D. Song, J. S. Huh, D. D. Lee, "Three electrodes gas sensor based on ITO thin film" , Sensors and Actuators B, Vol. 93, 2003, pp. 31-35.
- 8- Y. Suda, H. Kawasaki, J. Namba, K. Iwatsuji, K. Doi, K. Wada, "Properties of palladium doped tin oxide thin films for gas sensors grown by PLD method combined with sputtering process" , Surface and Coating Technology, Vol. 174-175, 2003, pp. 1293-1296.
- 9- M. Z. Atashbar, H. T. Sun, B. Gong, W. Wlodarski, R. Lamb, "NO₂ gas sensitivity of sol gel derived α -Fe₂O₃ thin films" , Thin Solid Films, Vol. 326, 1998, pp. 238-244.
- 10- Z. Jiao, Y. Zhang, "CO sensing Properties of SnO₂ thin prepared by the sol-gel process" , Journal of Functional Materials, Vol. 29, 1998, pp. 458- 461.



◇ The 6th Materials Science & Engineering Conference ◇

