طراحی وساخت حسگراکسید قلع با حساسیت بالا به روش سل ژل وتکنیک لایه نشانی چرخشی

محمدجواد کیانی [۱] **مسلم زارع** [۲]

۱- مربی - دانشکده مهندسی برق- دانشگاه آزاد اسلامی واحد یاسوج – یاسوج - ایران
Kianiph@gmail.com
۲- مربی - دانشکده علوم پایه- گروه فیزیک- دانشگاه یاسوج – یاسوج - ایران
Mzare@mail.yu.ac.ir

چکیده: در این مقاله مراحل ساخت حسگر گاز اکسید قلع با روش سل ژل به کمک دستگاه spinner در دمای $۴۰۰^{\circ}C$ گزارش شده است. برای ساخت لایه‌های نازک اکسید قلع از $SnCl_2$ و برای لایه نشانی از شیشه به عنوان پایه استفاده شده است. عمل spin-coating با استفاده از دستگاه spinner و با سرعتهای مختلف، لایه‌هایی با ضخامت های مختلف را نتیجه داده است، پس از ساخت حسگرها تغییرات مقاومت الکتریکی آنها بر حسب سرعت دستگاه و همچنین تغییرات حساسیت با سرعتهای مختلف spinner، برای گاز CO_2 بررسی و منحنی‌های این تغییرات ترسیم گردید. در این تحقیق آزمایشگاهی پس از تحلیل و مطالعه اعداد بدست آمده و مقایسه آنها با یکدیگر، حساسیت بالا و خلوص خیلی خوبی برای نمونه‌های ساخته شده بدست آمد. همچنین یک سرعت بهینه (۱۵۰۰rpm) برای دستگاه spinner ثبت شده است.

کلمات کلیدی: حسگر گاز، دستگاه اسپینر، اسپین کوتینگ، لایه نازک، سل ژل

تاریخ ارسال مقاله: ۱۳۸۷/۱۲/۲۲
تاریخ پذیرش مشروط مقاله: ۱۳۸۹/۰۳/۰۸
تاریخ پذیرش مقاله : ۱۳۹۲/۰۹/۲۵
نام نویسنده‌ی مسئول: محمد جواد کیانی
نشانی نویسنده‌ی مسئول: ایران – یاسوج - دانشگاه آزاد اسلامی واحد یاسوج - دانشگاه مهندسی برق

Journal of Iranian Association of Electrical and Electronics Engineers - Vol.11- No.2- Fall & Winter 2014
[Downloaded from jiaeee.com on 2025-09-01]

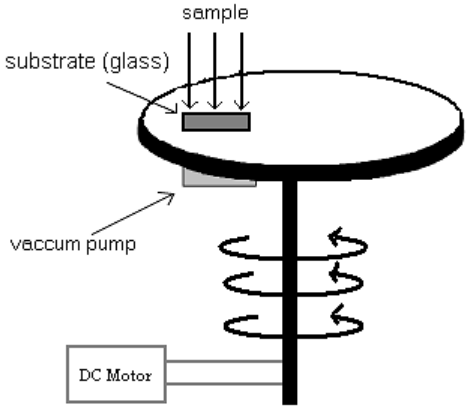
۱- مقدمه

نیمه هادی‌های اکسید قلع(که به هادی‌های شفاف شهرت دارند) به علت دارا بودن خواص ویژه، از جمله مقاومت ویژه پایین و شفافیت لازم برای عبور نور مرئی (بیش از ۸۰ درصد) در ساخت آن دسته از ادوات الکترونیک نوری که در آنها فرانمایی و هدایت اکتریکی‌حائز اهمیت است، بکار می‌روند [۱]. یکی دیگر از کاربرهای هادی‌های شفاف در ساخت سلول‌های خورشیدی می‌باشد[۲]. برای تولید فیلم-های اکسید قلع روش‌های مختلفی ارائه شده است [۴و۳]. در یکی از این روش‌ها، بوسیله لایه نشانی بخار نازک و یا ضخیم اکسید قلع می-توان در ساخت حسگر برخی از گازها استفاده کرد[۶و۵و۱]. یکی از این روش‌ها، لایه‌نشانی به روش سل ژل می‌باشد. لایه‌نشانی به روش سل ژل عبارت است از لایه‌نشانی اکسید قلع SnO_2 با استفاده از واکنش-های شیمیایی از جمله هیدرولیز که یک سیستم دو فاز را سبب می-شود و در دستگاهی به نام Spinner انجام می‌شود. که در ادامه به تفصیل بحث شده است. با لایه‌نشانی به این روش لایه‌های نازک اکسید قلع با درجه خلوص بالا حاصل می‌شود. از همه مهم‌تر، در این تحقیق، حساسیت بالای حسگر ساخته شده با روش مذکور نیز نتیجه شده است که نتایج آن در ادامه گزارش شده است.

۲- ساخت حسگر و روشهای اندازه گیری

برای لایه‌نشانی فیلم‌های نازک تکنیک‌های لایه‌نشانی بخار شیمیایی(CVD) [۷و۱]، تبخیر حرارتی [۸] ، کندوپاش [۹]، افشاندن [۱۰] و تکنیک خلأ [11] مورد استفاده قرار می‌گیرد. نویسندگان مقاله در این تحقیق از روش سل ژل استفاده کرده اند .

شکل (۱) دستگاه Spinner و مراحل مختلف عمل Spin – coating را بطور شماتیک نشان می‌دهد که در آزمایشگاه ساخته شده است. دستگاه Spinner برای ایجاد لایه نازک و یکنواخت بکار می‌رود و همانطور که در شکل(1) مشاهده می‌شود، دارای سطح صاف و دایره ای شکل می‌باشد و با استفاده از یک موتور Dc می‌تواند دور آن را کنترل کرد. برای ثابت نگه داشتن نمونه‌ها بر روی دستگاه Spinner از یک پمپ خلأ استفاده شده است. این روش بدین گونه است که دستگاه Spinner را بعد از آنکه زیر لایه[۱] را روی آن ثابت نگه داشتیم(بوسیله نیروی مکش خلا پمپ)، با یک سرعت ثابت به چرخش در می‌آوریم، آنگاه قطره های محلول سل ژل را که ترکیبات اصلی آن $SnCl_2$ واتانول می‌باشد، بر روی پایه حسگر (زیرلایه) که جنس آن از شیشه می‌باشد می چکانیم. برای داشتن لایه‌های نازک‌تر و دقیق‌تر می توان زمان Spin coating و سرعت Spinner را کنترل کرد.



شکل(۱): شماتیک دستگاه Spinner

برای ساختن حسگر اکسید قلع به این روش ابتدا 14gr دی کلرید قلع ($SnCl_2$) با خلوص ۹۹/۶٪ را در 10 cc اتانول خالص آزمایشگاه[۲] حل کرده که بعلت سرعت بالای هیدرولیز دی کلرید قلع، باید از الکل بدون آب استفاده کنیم. از اسید کلریدریک بعنوان کاتالیزور برای سرعت بخشیدن به فرایند هیدرولیز و کنترل کننده سرعت چگالش محلول و جلوگیری از سفت شدن سریع محلول استفاده شده است.

زیرلایه‌ها را بخوبی شسته و بعد از خشک شدن آنها را بر روی صفحه Spinner محکم بسته و منبع تغذیه را جهت اعمال ولتاژ مناسب تنظیم می‌کنیم. بعد از آماده‌سازی محلول سل ژل، برای کاهش غلظت از اتانول و برای کاهش سرعت چگالش محلول در ظرف مورد استفاده، از اسید کلریدریک رقیق استفاده می‌شود. در این هنگام چند قطره از محلول آماده شده را در هنگام چرخش دستگاه بر روی زیرلایه شیشه می‌چکانیم. باید توجه داشت که سرعت چرخش دستگاه باید ثابت باشد و بخاطر اینکه اطمینان پیدا کنیم که آیا محلول بر روی زیر لایه قرار گرفته است یا خیر، می توان با انجام یک احتمال ریاضی تعداد قطره‌های بیشتری را روی زیر لایه بچکانیم.

برای داشتن لایه‌های نازکتر می توان دو عمل انجام داد.

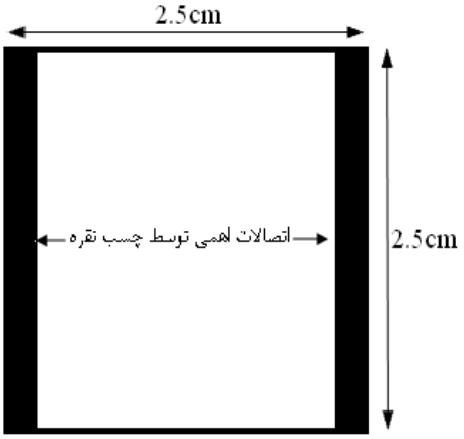
۱- سرعت چرخش دستگاه Spinner را بیشتر کرد.

۲- زمان Spin – coating را طولانی‌تر کرد .

لایه‌های نشانده را به مدت ۲ ساعت در هوای آزاد، خشک و سپس در کوره در دمای $۴۰۰^\circ C$ برای زمانی حدود ۶ ساعت انیل[۳] می کنیم تا ترمیم حرارتی صورت پذیرد. لازم به ذکر است که برای تکرار پذیری حداقل ده مرتبه آزمایش‌ها تکرار شدند و نتایج بدست آمده کاملاً قابل اعتماد می‌باشند. برای اتصالات فلزی جهت اندازه گیری‌های مختلف از چسب نقره استفاده شد و نمونه‌ها جهت تثبیت اتصال پس از نشاندن چسب نقره به مدت ۱۰ دقیقه، در دمای $۱۵۰^\circ C$ گرم شدند. در هر بار آزمایش حساسیت، پس از تثبیت دمای محفظه آزمایش در دمای مورد نظر، مقدار مشخصی گاز بصورت لحظه ای از مجرای ورودی وارد محفظه کرده و دو سر حسگرها را به اهم متر دیجیتال متصل نموده تا

[Downloaded from jiaeee.com on 2025-09-01]

تغییرات هدایت الکتریکی حسگرها در هر مرحله با ورود گاز مورد نظر اندازه گیری شود.



شکل(۲): شما تیک حسگر با اتصالات اهمی و ابعاد ساخته شده

همانطوریکه در شکل (۲) مشاهده می‌شود برای مقایسه درست، همه نمونه‌ها با ابعاد یکسان ساخته شدند و شرایط آزمایش برای همه نمونه‌ها بطور یکسان تکرار گردید.

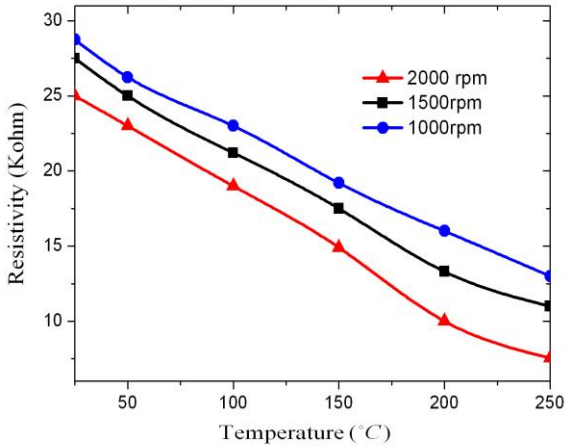
۳- روش اندازه‌گیری و آنالیز داده‌ها

عمومی ترین تعریف برای حساسیت حسگرهای گاز بصورت زیر تعریف می گردد [۱]:

$$S = 1 - \frac{\sigma_g}{\sigma_a} \qquad (۱)$$

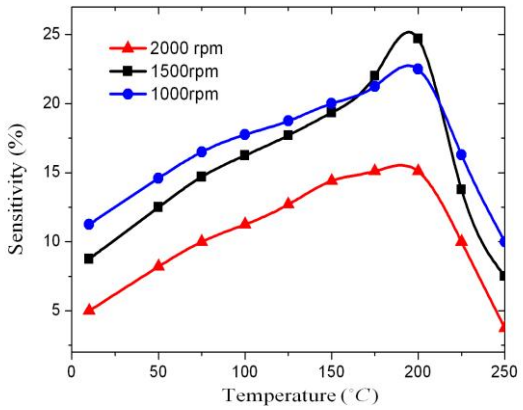
که در آن σ_a هدایت الکتریکی حسگر در محیط عادی (هوا) و σ_g هدایت الکتریکی حسگر در حضور گاز بوده و هر دو پارامتر در یک دمای معین بدست می‌آیند.

پس از لایه نشانی و ساخت حسگرها، ابتدا تغییرات مقاومت الکتریکی حسگرها بر حسب دمای حسگر در محیط هوا برای سرعتهای مختلف Spinner مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج این قسمت از تحقیق در نمودارهای شکل (۳) ترسیم شده است. می‌توان دید که مقاومت الکتریکی تقریبا بصورت خطی با دما، کاهش پیدا می‌کند.



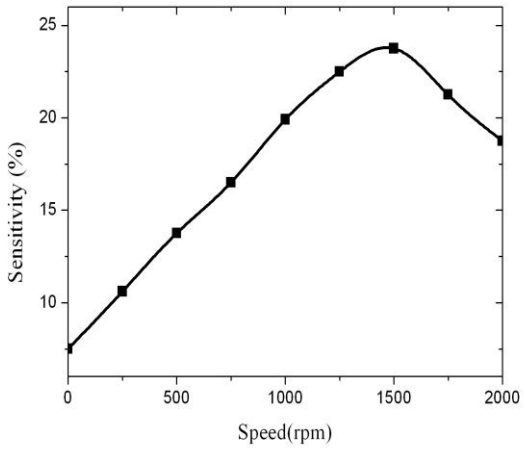
شکل(۳): تغییرات مقاومت الکتریکی نمونه ها با افزایش دما

در مرحله دوم به بررسی نحوه تغییرات حساسیت دورهای مختلف دستگاه، بر حسب دما پرداخته که این تغییرات در منحنی شکل(۴) نشان داده شده است. می‌توان دید با افزایش دمای نمونه‌ها مقدار حساسیت افزایش می‌یابد و در دمای $۲۰۰^\circ C$ بیشینه حساسیت به مقدار ۲۴ ٪ برای نمونه با سرعت ۱۵۰۰rpm اتفاق افتاده است. از این دما به بالا منحنی حساسیت مسیر نزولی را طی می‌کند. در یک دمای ثابت سرعتهای مختلف بیشینه‌های مختلفی را نتیجه می‌دهند. شکل (۵) بیشینه حساسیت نمونه ها را در $۲۰۰^\circ C$ نشان می‌دهد.



شکل (۴): تغییرات حساسیت حسگرها با دما برای حسگرهای ساخته شده در سرعتهای متفاوت(در حضور غلظت تقریبا ثابت ۱۰۰۰ ppm گاز دی اکسید کربن)

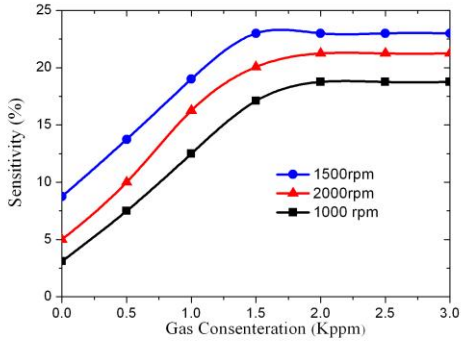
Journal of Iranian Association of Electrical and Electronics Engineers - Vol.11- No.2- Fall & Winter 2014
[Downloaded from jiaeee.com on 2025-09-01]



شکل (۵): حساسیت نمونه‌های ساخته شده بر حسب سرعت دوران اسپینر. این اعداد در غلظت تقریبا ثابت ppm ۱۰۰۰ دود کاغذ در دمای ثابت $۲۰۰^{\circ}C$ بدست آمده اند.

در ادامه سعی شد برای تراکم گاز هدف یک غلظت اشباع تعریف شود. بدین منظور حساسیت نمونه‌ها برای غلظت‌های مشخص در دمای ثابتی، مورد بررسی قرار گرفت. در شکل (۶) منحنی تغییرات حساسیت نمونه‌ها بر حسب تراکم گاز CO_2، در دمای $۲۰۰^{\circ}C$ برای سرعتهای مختلف spinner ترسیم شده است.

از این شکل بوضوح می‌توان دید که برای دورهای مختلف اگر غلظت نمونه از 200ppm بیشتر شود، دیگر حساسیت نمونه به غلظت گاز بستگی ندارد و یک حالت اشباع رخ می‌دهد.

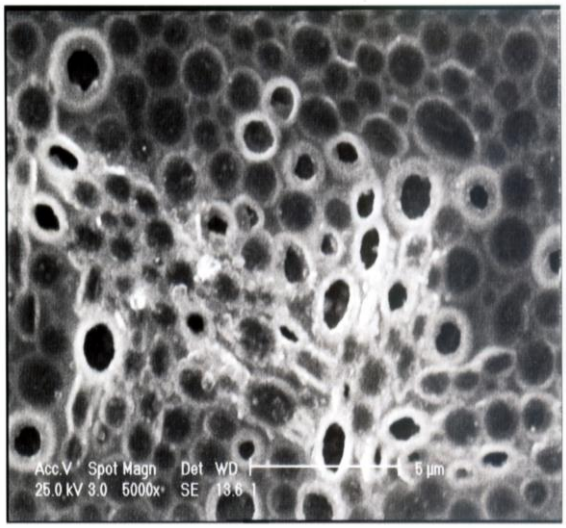


شکل (۶): تغییرات حساسیت نمونه‌ها بر حسب تراکم گاز CO_2 ، در دمای $۲۰۰^{\circ}C$ برای سرعت‌های مختلف spinner

۴- مورفولوژی سطح

دستگاهSEM ، کاونده الکترونی است که از قطر ناچیزی برخوردار است و انرژی الکترون ها در آن می تواند از چند صد الکترون ولت تا ده ها هزار الکترون ولت تغییر کند، در سطح نمونه، کانونی شده و سطح را به صورت خطوط موازی می‌روبد. این عمل همانند روبش باریکه الکترونی در یک چراغ پرتوی کاتدی یا چراغ تلویزیونی است.

پدیده های فیزیکی گوناگونی در اثر برخورد الکترون ها با سطح نمونه ایجاد می شود که از آن جمله می‌توان به پدید آمدن الکترون‌های ثانویه، الکترون‌های برگشتی و پرتوی X ناشی از بر هم‌کنش الکترون-های کاونده و اتم‌های نمونه اشاره کرد. با جمع آوری هر دسته از این الکترون‌ها و یا پرتو X تابیده شده به کمک آشکارساز های مناسب، می‌توان نسبت به تشکیل تصویر از نقاط مختلف سطح روبش شده نمونه و یا تهیه طیف عنصر های موجود در آن اقدام کرد. نشانه پدید آمده در این آشکارسازها تقویت شده و درخشندگی پرتوی الکترونی بر صفحه چراغ پرتوی کاتدی(CRT) ، همزمان با روبش کاونده بر سطح نمونه تغییر می‌کند. بنابراین تناظر مکانی بین باریکه الکترونی روبنده سطح نمونه و تصویر فلورسانس چراغ پرتو کاتدی پدید خواهد آمد. برای کسب اطلاعات بیشتر در مورد ریزساختار و دانه بندی لایه‌های ساخته شده، تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی SEM ازآنها تهیه شد. با توجه به شکل(۷) با بررسی ریز ساختار (مور فولوژی) حسگر اکسید قلع (که با سرعت ۱۵۰۰rpm،کوت شده است)، مشخص می‌شود که لایه اکسید قلع بصورت‌کاملا یکنواختی بر روی بستر رشد کرده است. در تصویر SEM لایه نازک اکسید قلع سطوح شفاف بخوبی مشاهده می‌شود که اندازه متوسط دانه‌ها از مرتبه حدود ۶۰ nm می‌باشد. (ضخامت لایه‌ها حدود ۱۰۰ nm تایید شده است.)

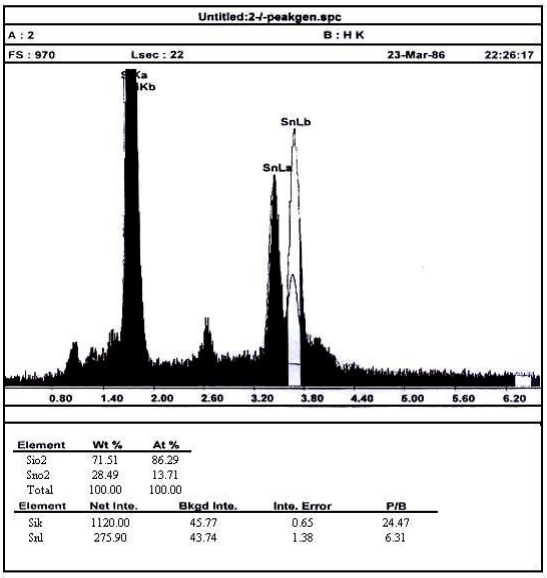


شکل (۷): بررسی ریز ساختار (مور فولوژی) حسگر اکسید قلع در سرعت ۱۵۰۰ rpm

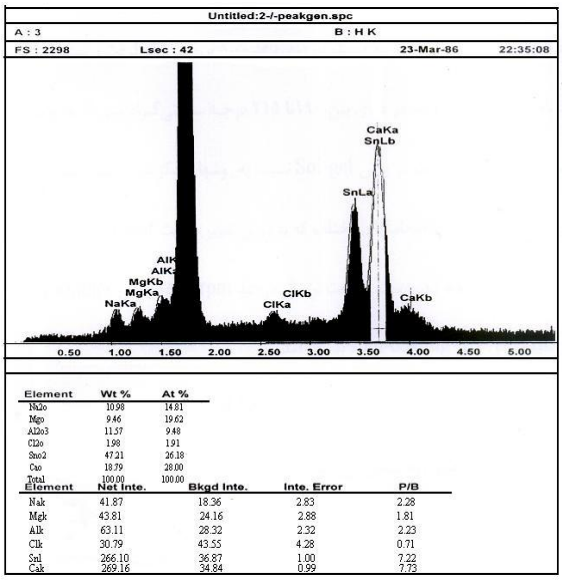
در ادامه مطالعات، آنالیز نمونه ها با استفاده از روش EDX نیز انجام شده است. با استفاده از این آنالیز ها مشخص می شود که این روش می تواند فیلم‌هایی را به وجود آورد که دارای همگنی و خلوص بالاتری نسبت به روش های دیگر شود. شکل (۸) آنالیز EDX مربوط به فیلم اکسید قلع که به روش سل ژل(با سرعت ۱۵۰۰rpm)کوت شده را نشان می‌دهد.

Journal of Iranian Association of Electrical and Electronics Engineers - Vol.11- No.2- Fall & Winter 2014

[Downloaded from jiaeee.com on 2025-09-01]



شکل (۸): آنالیز EDX اکسید قلع ساخته شده به روش سل ژل در سرعت ۱۵۰۰rpm .



شکل (۹): آنالیز EDX اکسید قلع که به روش الکترو شیمیایی ساخته شده و دارای ناخالصی هایی می‌باشد .

شکل (۹) آنالیز EDX مربوط به حسگر ساخته‌شده با روش الکتروشیمیایی می‌باشد. این شکل بیانگر آن است که روش الکتروشیمیایی (و سایر روش‌های دیگر ساخت حسگر گاز) دارای ناخالصی‌هایی است که در آنالیز EDX شکل (۹) بوضوح می‌توان این حقیقت را دید. بعنوان مثال می توان به درصد وزنی Sno_2 اشاره کرد که در روش الکتروشیمیایی دارای ناخالصی‌هایی است.

۵- بحث

طبق مطالعه انجام شده روی سطح اکسید قلع جذب سطحی یونهای اکسژن بصورت O^- یا O^{2-} وجود دارد. این یون‌های منفی اکسیژن، با برخی از گازها واکنش نشان می دهند که باعث می شود الکترون از نیمه‌هادی اکسید قلع آزاد شود و با تغییر هدایت الکتریکی لایه، پی به حضور گاز برده شود. همچنین برای انجام واکنش فوق نیاز به انرژی فعال سازی است که با افزایش دمای حسگر، این انرژی مهیا می‌گردد. این مطلب در منحنی شکل (۳) بوضوح مشاهده می‌شود. با افزایش دما به نقطه‌ای می‌رسیم که ماکسیمم حساسیت در آنجا رخ می‌دهد (شکل ۴) و اصطلاحاً به آن دمای قطع[۴] گویند. بعد از این دما (که برای حسگر $۲۰۰^\circ C$ ثبت گردید)، شاهد کاهش حساسیت هستیم. علت این امر آنست که در این دماها، گاز قبل از اینکه به سطح سنسور برسد با اکسیژن‌های موجود در هوا اکسید می‌شود. (بر خلاف دمای زیر $۲۰۰^\circ C$ که عمل اکسید اسیون در سطح سنسور بخوبی انجام می‌شود).

در نمودار شکل (۶) مشاهده می‌شود که آزمایش‌های انجام شده در شرایط مشابه از نظر سرعت و دما در حضور 3000 ppm گاز CO_2 تفاوت چندانی از نظر حساسیت، نسبت به حالت با غلظت 2000 ppm ندارد. می‌توان برای حسگرهای اکسیدی با افزایش غلظت گاز هدف به یک حد اشباع دست یافت که در مورد این حسگر به این نتیجه می‌رسیم که برای غلظت های بالای 2000 ppm ، دیگر حسگر به افزایش فشار گاز آلوده کننده وابسته نمی باشد.

لایه های نشانده شده به روش سل ژل دارای سطوح صاف، یکنواخت و شفاف می‌باشند. این موارد توسط میکرو گراف های SEM بررسی و تأیید شده است.(شکل (۷) این ادعا را ثابت می کند)

شکل (۸) آنالیز EDX نشان می‌دهد که روش سل ژل می‌تواند فیلم‌هایی را بوجود آورد که از همگنی و خلوص بالایی برخوردار است. و روش‌های شیمیایی دیگر ساخت حسگر گاز، مانند روش الکتروشیمیایی، دارای ناخالصی‌هایی است که در آنالیز EDX شکل (۹) بوضوح می توان این حقیقت را دید.

۶- نتیجه گیری

در این مقاله ساخت حسگر اکسید قلع به روش سل ژل و با کمک دستگاه Spinner مورد بررسی قرار گرفت و نتایج مهمی حاصل شد که مهمترین آنها به شرح زیر می باشد:

روش سل ژل حساسیت بالای حسگر در دمای $۲۰۰^\circ C$ را برای گاز CO_2 نتیجه می‌دهد. همچنین با زیاد شدن سرعت دستگاه Spinner ضخامت دانه‌ها کوچکتر می‌شود. خلل و فرج که در سطح فیلم بوجود می‌آید، زیاد است و ضخامت لایه های ۱۰۰ nm می تواند بهترین حساسیت را نتیجه دهد که سرعت این نوع دستگاه ۱۵۰۰rpm

Journal of Iranian Association of Electrical and Electronics Engineers - Vol.11- No.2- Fall & Winter 2014
[Downloaded from jiaeee.com on 2025-09-01]

بوده است. در مجموع این حساسیت و این ضخامت که به لایه نازک نانومتری نزدیک است در این تحقیق موفقیت چشمگیری بوده است .

مراجع

[1] Salehi A.,"The Effects of Deposition Rate and Substrate *Temperature of ITO Thin Film on Electrical and Optical properties"*,Thin Solid Films,Vol **324**, Issues 1–2, Pages 214–218,1998.

[2] Kulkarni A.K. , Knickerbocker S.A., Thin Solid Films , vol. 2209. , p.321-326,1992.

[۳] حسینی نژاد، سید حمید رضا ، **ساخت سنسور گاز یا استفاده از لایه نشانی اکسید قلع به روش CVD** ، پایان نامه کارشناسی ارشد ، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، دانشکده مهندسی برق ، تهران ، بهمن ۱۳۷۹.

[۴] صالحی، علیرضا، **درآمدی بر میکرو تکنولوژی نیمه هادیها**، مرکز نشر دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، ۱۳۸۰.

[5] Nomura, K., Shiozawa, H.,Takada, T.,"*Gas-sensor properties of films implanted with gold and iron ions*", Journal Of Mater.Sci .Mater . Elec, 8 301-306 ,1997.

[6] Ansari, S.G., Broojerdian, P.,Kulkarni,S.K .,Sainkar, S.R.,Karekar, R.N.,Aiyer, R.C.,*"Effect of thickness on H_2 gas sensitivity of Sno_2 nanoparticle-based thick film resistor"* , Journal OF Mater.Sci .Mater . Elec, **7,** 267-270. ,1996.

[7] Vanzant, P., "*Micro chip fabrication*"., U.S.A , Mc Graw Hill.

[8] Salehi, A., Thin Solid Films **324** 214-218 1998.

[9] Ichihara K., Inque, N ., Okubovasuda, M., Thin Solid Films **245** 152-156 1994.

[۱۰] میرزایی بادیزی ، حسین، **ساخت هادی شفاف بر روی شیشه معمولی با روش افشاندن**، پایان نامه کارشناسی ارشد ، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، سال1379.

[11] Holland, L.,"*Vaccum Deposition of thin films*", Wiley, New York ,p 492-509 , 1958.

زیرنویس‌ها

[1]Substrate
[2] MERK
[3] Anneal
[4]Cutoff Temperature

[Downloaded from jiaeee.com on 2025-09-01]