

لایه نشانی نازک سنسور گازی مبتنی بر نیمه هادی اکسید قلع با روش غوطه وری

محمدجواد کیانی^۱ علیرضا صالحی^{۳،۲}

۱- دکتری، گروه برق، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد یاسوج، یاسوج، ایران

kianiph@gmail.com

۲- استاد، دانشکده برق، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران

salehi@kntu.ac.ir

۳- استاد، دانشکده مهندسی شیمی و بیولوژی، دانشگاه شفیلد، انگلستان

a.salehi@sheffield.ac.uk

چکیده: در این مقاله، طراحی و تولید نانو سنسور SnO_2 به روش غوطه وری برای تشخیص CO_2 در یک محیط گازی با استفاده از جذب سطحی گزارش شده است. علاوه بر این، به منظور آماده سازی محلول سل-ژل، محلول SnCl_2 به عنوان ماده اولیه و با غلظت های مختلف به منظور داشتن لایه های مختلف در ضخامت های متنوع انتخاب شده است. در پایان، اندازه گیری ها و آنالیزهای مختلف حساسیت بالا و کیفیت خوب نمونه ها را نشان می دهند.

کلمات کلیدی: حسگر گاز، Dip-coating، لایه نازک، سل ژل

تاریخ ارسال مقاله: ۱۳۹۳/۲/۱۵

تاریخ پذیرش مشروط مقاله: ۱۳۹۴/۱۰/۲۶

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۵/۰۲/۱۲

نام نویسنده ی مسئول: محمد جواد کیانی

نشانی نویسنده ی مسئول: ایران - یاسوج - دانشگاه آزاد اسلامی، واحد یاسوج، گروه برق

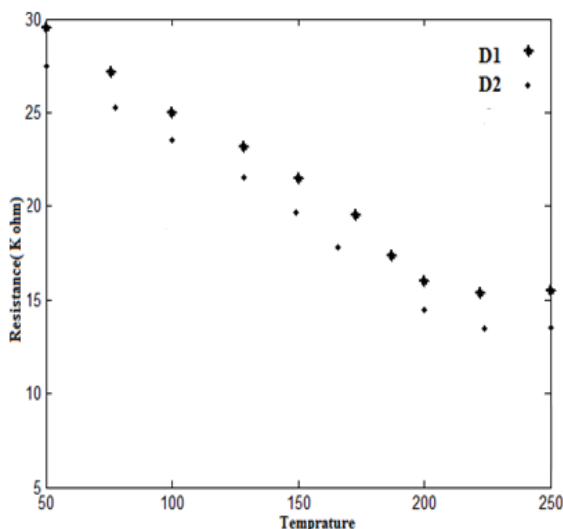
در میان حسگرهای گازی موجود، «حسگرهای مقاومتی گاز» (RGS) برای چندین دهه به خاطر آشکارسازی گازهای قابل اشتعال و سمی، اهمیت فراوان یافته اند [۱-۲]. حسگرهای مقاومتی، تراکم ذرات را بوسیله ی تغییر مقاومت (هدایت) الکتریکی ثبت می کنند [۳]. علت شهرت این حسگرها بنام مقاومتی نیز به همین خاطر می باشد [۳-۴]. این حسگرها عمدتاً از نیمه هادی های اکسید فلزی (همچون SnO_2 , Fe_2O_3 , ZnO) ساخته می شوند. از سال های قبل مشاهده شده بود که اتم ها و مولکول های گاز با سطح نیمه هادی واکنش داده باعث تغییر خواص سطحی آن می شوند [۵-۷]. به دلایل فنی، حسگرهای فلزی مبتنی بر SnO_2 در کاربردهای عملی، از اهمیت ویژه ای برخوردارند [۸-۹]. هدایت الکتریکی در حسگرهای اکسید قلع همانند همانند نیمه هادی های نوع n، در حضور گازهای احیا کننده، همچون CO , H_2 ، هیدرو کربن ها و بنیان های الکلی افزایش می یابد [۹]. گرچه حسگر های SnO_2 ارزانندو حساسیت بسیار بالایی نیز به طیف وسیعی از گازهای احیا کننده از خود نشان می دهند، با این حال از معایبی همچون عدم داشتن حساسیت انتخابی و جابجایی پاسخ نیز رنج می برند [۱۰-۱۱]. فرآوری نانوذرات به صورت سل ژل قابلیت ایجاد قطعات ارزان قیمت را دارا می باشد [۱۲-۱۳]. نوعاً مخلوطی از ذرات سیلیکای نانومتری و افزودنی ها در قالب جای داده می شود [۱۳]. سپس لازم است ژل مرطوب با کنترل دقیقی برای پرهیز از ترک برداشتن خشک شود [۱۳]. پس از آن می توان ماده حاصل را تحت فرآوری بیشتر به شیشه ای شفاف تبدیل کرد. به طور کلی هدف فرآوری sol-gel و فرآوری فوق ساختاری عبارت است از کنترل سطوح و مرز مشترک مواد، در طول مراحل اولیه تولید، قابلیت اطمینان بلندمدت یک ماده معمولاً توسط تغییرات و نوسانات موضعی (محلی) در خواص شیمیایی و فیزیکی سطح و مرزهای مشترک درون ماده محدود میگردد [۱۴]. تاکید صورت گرفته روی فرآوری فوق ساختاری به محدود کردن و تغییرپذیری فیزیکی و شیمیایی از طریق تولید سازه های همگن منحصر بفرد یا تولید فازهای ثانویه با مقیاس فوق العاده کوچک (در حدود ۱۰-۱۰۰nm) مربوط میشود. ایجاد گرادیان های ترکیبی (ساختمانی) سطحی کنترل شده و بدست آوردن خواص فیزیکی منحصر بفرد، از طریق ترکیب مواد آلی و غیر آلی، از دیگر اهداف فرآوری فوق ساختاری می باشند [۱۴-۱۵]. در این تحقیق مراحل ساخت حسگر گاز برای فیلم نازک اکسید قلع با روش سل ژل انجام شده است که نتایج آن به همراه کاربرد این گونه هادی های شفاف به عنوان حسگر گاز گزارش می شود [۱۶]. نتایجی که در این گزارش ارائه می شود نشان می دهد که چگونه می توان با انتخاب پارامترهای مناسب در لایه نشانی به روش سل ژل باعث افزایش حساسیت در سنسور گردید [۱۷].

هدف روش سل ژل انجام فرایندهای شیمیایی در دمای پایین برای تولید اشیاء، فیلم ها، فیبرها، ذرات یا کامپوزیت هایی با شکل و سطح مناسب می باشد که می توانند بعد از یک مرحله فرایند تکمیلی به صورت تجاری مصرف شوند [۱۷-۱۸]. فرایندهای سنتی سرامیک ها منجر به ساخت موادی می شود که ساختار میکرو در محدوده ۱ تا ۱۰۰ میکرومتر دارند [۱۸]. بوسیله فرایند سل ژل می توان ساختار میکرو محصولات را در محدوده ۱ تا ۱۰۰ نانومتر که ساختاری در مرتبه مولکولی می باشد بدست می آورد [۱۹]. این مواد اغلب مشخصه های فیزیکی و شیمیایی یکنواختی دارند [۱۹-۲۰]. در میان روش های مختلف، برای تهیه فیلم های نازک، روش لایه نشانی سل ژل از طریق غوطه وری بدلیل سادگی، تنوع و هزینه پائین عمومیت و کاربرد بیشتری دارد [۲۱-۲۲]. در روش لایه نشانی غوطه وری زیر لایه بطور عمودی درون محلول سل ژل تهیه شده فرو برده شده و سپس طی یک سرعت ثابت بیرون کشیده می شود [۲۳]. بنابراین طی این فرایند سطح آزاد مایع از دو طرف روی (سطح لایه مرزی) زیر لایه قرار می گیرد. مواد آلی طی فرایند حرارت دهی از سطح زیر لایه جدا می شوند [۲۴]. وقتی که سرعت و ویسکوزیته مایع پائین است، فیلم بطور یکنواخت و طبیعی روی سطح زیر لایه قرار میگیرد [۲۵]. بر این اساس پارامترهایی نظیر ویسکوزیته (η)، سرعت کشش (V)، کشش سطحی مایع (γ)، شتاب ثقل (g) و دانسیته محلول (p) روی ضخامت فیلم (h) موثرند [۲۵-۲۶]. همچنین با افزایش ضخامت فیلم، میزان ضریب شکست (n) کاهش و ضریب بازتاب (RS) آن افزایش می یابد [۲۷-۲۸]. برای داشتن لایه های نانو ساختاری با خواص اپتیکی مناسب، لازم است هم به ماهیت سل تهیه شده و هم به ضخامت فیلم و ساختار آن توجه داشته باشیم [۲۹]. اهمیت داشتن سل مناسب از آن جهت است که در نهایت می تواند تاثیر بسزایی در میزان عبور دهی نمونه نهایی داشته باشد، در حقیقت خواص فیزیکی فیلم (همانند میزان عبور نور مرئی) به ماهیت سل وابستگی شدید دارد [۲۹]. در این تحقیق کار عملی در دو مرحله انجام شده که شامل تهیه محلول لایه نشانی و سپس آزمایشات لایه نشانی می باشد. SnO_2 یکی از مهمترین مواد نیمه هادیست، زیرا خصوصیات جالبی از جمله رسانایی الکتریکی بالا، گاف انرژی نسبتاً پهن، شفافیت اپتیکی در نواحی بیشتر از طول موجهای نور مرئی، پایداری شیمیایی و گرمایی مناسب را داراست. به همین علت از این مواد در ساختار ادوات اپتیکی و اپتوالکترونیکی، سنسورهای گازی و سلولهای خورشیدی استفاده میشود. SnO_2 در حالت توده ای عایق می باشد ولی در حالت لایه نازک وضخامتهای کمتر از ۱۰۰ nm دارای گاف انرژی ۳/۶-۴ الکترون ولت است. توقع میرود با لایه نشانی به این روش لایه های نازک اکسید قلع با درجه خلوص بالا حاصل می شود. همانطور که در در شکل (۱) نشان داده شده است پس از تهیه شدن محلول نهایی و همچنین شستشوی دقیق زیرپایه جهت انجام عملیات لایه نشانی زیرپایه (شیشه) را بصورت عمود در محلول فرو

متصل می کنیم تا تغییرات هدایت الکتریکی حسگرها در هر مرحله با ورود گاز مورد نظر اندازه گیری شود. عمومی ترین تعریف برای حساسیت حسگرهای گاز بصورت زیر تعریف می گردد [۳۰]:

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

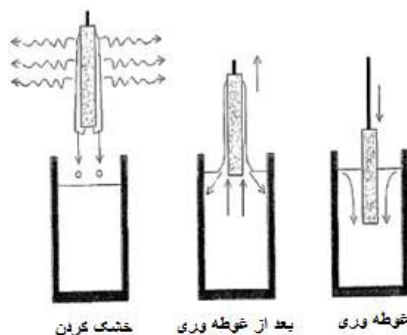
که در آن σ_a هدایت الکتریکی حسگر در محیط عادی (هوا) و σ_g هدایت الکتریکی حسگر در حضور گاز بوده و هر دو پارامتر در یک دمای معین بدست می آیند. پس از لایه نشانی و ساخت حسگرها، ابتدا تغییرات مقاومت الکتریکی حسگرها بر حسب دمای حسگر در محیط هوا برای سنسورهای ساخته شده با روش Dip-Coating در حالت با غلظت کمتر با D_1 (محللول سل ژل با 14gr از دی کلرید قلع) و در حالت با غلظت بیشتر با D_2 (محللول سل ژل با 16gr از دی کلرید قلع) مورد مطالعه قرار گرفت. در ابتدا می توان دید که مقاومت الکتریکی تقریباً بصورت خطی با دما، کاهش پیدا می کند.



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

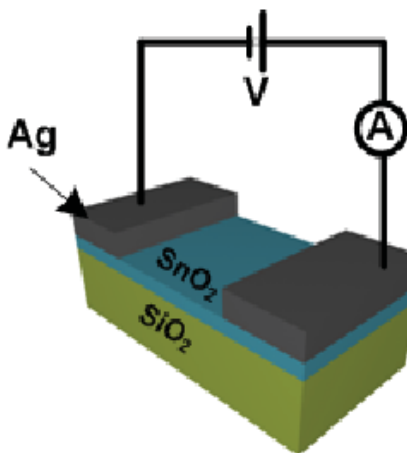
در مرحله دوم به بررسی نحوه تغییرات حساسیت در حالت با غلظت بیشتر و کمتر، بر حسب دما پرداخته که این تغییرات در منحنی شکل (۳) نشان داده شده است. با افزایش دمای نمونه ها مقدار حساسیت افزایش می یابد و در دمای 200°C ، بیشینه حساسیت برای نمونه با غلظت کمتر (محللول سل ژل با 14gr از دی کلرید قلع) اتفاق افتاده است. از این دما به بالا منحنی حساسیت مسیر نزولی خود را طی می کند. شکل (۴) بیشینه حساسیت نمونه ها را در 200°C نشان می دهد، بدان معنی که بهترین دمای کاری برای حساسیت سنسور که باید توسط عوامل بیرونی تامین شود این دما است [۳۱]. علاوه بر آن در شکل ۴ دیده می شود که با کاهش ضخامت لایه ها، حساسیت نسبت به گاز های مورد آزمایش افزایش می یابد.

میبریم و بصورت عمود از محللول بیرون میکشیم. این عملیات بصورت شماتیک است. علت استفاده از این روش آسان بودن، حساسیت بالا، خلوص بالا و کنترل شرایط لایه نشانی و کنترل ضخامت می باشد.



شکل (۱): مراحل آماده سازی لایه نشانی، با روش غوطه وری

لایه های نشاندۀ را به مدت ۲ ساعت در هوای آزاد، خشک و سپس در کوره در دمای 400°C برای زمانی حدود ۶ ساعت انیل می کنیم تا ترمیم حرارتی صورت پذیرد. لازم به ذکر است که برای تکرار پذیری حداقل ده مرتبه آزمایش ها تکرار شدند و نتایج بدست آمده کاملاً قابل اعتماد می باشند. برای اتصالات فلزی جهت اندازه گیری های مختلف از چسب نقره استفاده شد و نمونه ها جهت تثبیت اتصال پس از نشاندن چسب نقره به مدت ۱۰ دقیقه، در دمای 150°C گرم شدند.



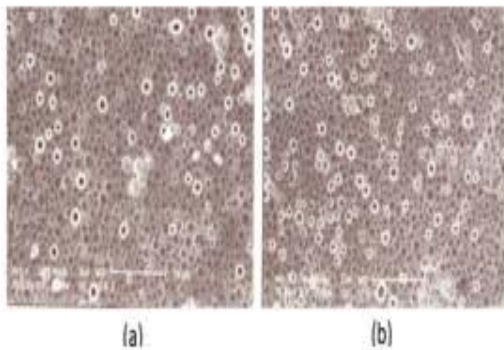
شکل (۲): شما تیک حسگر با اتصالات اهمی و ابعاد ساخته شده

برای مقایسه درست، همه نمونه ها با ابعاد یکسان ساخته شده اند (شکل ۲) و شرایط آزمایش برای همه نمونه ها بطور یکسان تکرار گردیده است.

۳- روش اندازه گیری و آنالیز داده ها

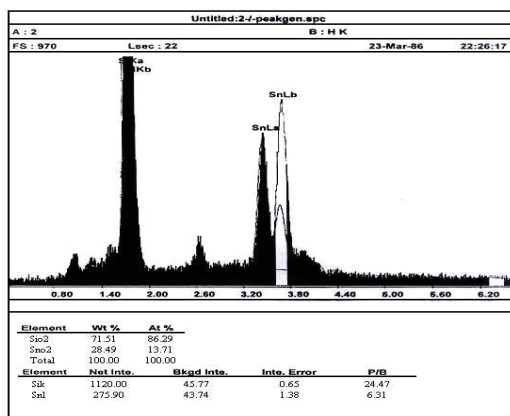
در هر بار آزمایش حساسیت، پس از تثبیت دمای محفظه آزمایش در دمای مورد نظر، مقدار مشخصی گاز بصورت لحظه ای از مجرای ورودی وارد محفظه کرده و دو سر حسگرها را به اهم متر دیجیتال

از منحنی شکل (۵) بوضوح می‌توان مشاهده کرد 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 غلظت‌های بالای 2000 ppm، دیگر حسگر به افزایش فشار گاز آلوده کننده وابسته نمی‌باشد.

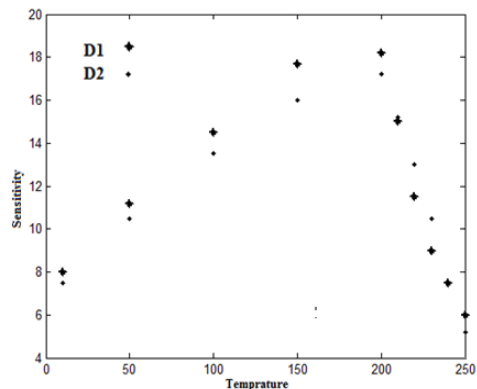


شکل (۶): میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای فیلمهای لا یه نشانی با روش Dip-Coating با غلظت (a) D_1 و (b) D_2

همچنین شکل ۶ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) حسگر اکسید قلع را نشان می‌دهد که با استفاده از روش Dip-Coating انجام شده است، فیلمهای بدست آمده دارای سطوح شفاف می‌باشد. که به دلیل همین شفافیت نیمه هادی اکسید قلع به نیمه هادیهای شفاف معروف هستند. در ادامه مطالعات، شکل (۷) آنالیز EDX مربوط به فیلم اکسید قلع که به روش Dip-Coat لایه نشانی شده را نشان می‌دهد.



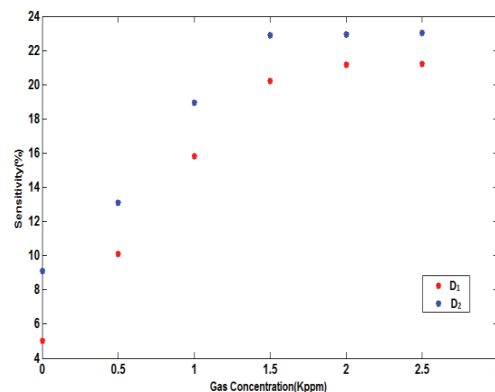
شکل (۷): آنالیز EDX اکسید قلع به روش سل ژل و با سرعت ۱۵۰۰rpm



شکل (۴) تغییرات حساسیت حسگرها با دما برای حسگرها با روشهای مختلف (در حضور غلظت ۱۰۰۰ ppm دی اکسید کربن)

با کاهش ضخامت و نازک شدن لایه ها، گاز می‌تواند به عمق بیشتری نفوذ کند و در نتیجه حسگرها حساسیت بیشتری را نسبت به گاز مورد نظر نشان می‌دهند.

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 می‌دهند که باعث می‌شود 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 و با افزایش دمای حسگر، این انرژی لازم مهیا می‌گردد. این مطلب در منحنی شکل (۴) بوضوح مشاهده می‌شود. با افزایش دما به نقطه ای می‌رسیم که ماکسیمم حساسیت در آنجا رخ می‌دهد. بعد از این دما (که برای حسگر $200^\circ C$ 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 $200^\circ C$ که عمل اکسیداسیون در سطح سنسور به خوبی انجام می‌شود).



شکل (۵): تغییرات حساسیت نمونه‌ها بر حسب تراکم گاز CO_2 ، در دمای $200^\circ C$ برای غلظتهای مختلف محلول سل ژل

- [10] Bahrami, B., et al., Enhanced CO sensitivity and selectivity of gold nanoparticles-doped SnO₂ sensor in presence of propane and methane. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2008. 133(1): p. 352-356.
- [11] Barsan, N., et al., High performance gas sensing of CO: comparative tests for (SnO₂-based) semiconducting and for electrochemical sensors. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2000. 66(1-3): p. 31-33.
- [12] Bukhari, S.M. and J.B. Giorgi, Electrical conductivity dependence of Ni doped Sm(0.95)Ce(0.05)FeO(3-delta) on surface morphology and composition. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2011. 155(2): p. 524-537.
- [13] Chow, C.L., et al., Oxygen Sensing Properties of Strontium Titanate Ferrite Composite Films at Low Temperature. *Sensor Letters*, 2011. 9(1): p. 343-347.
- [14] Della Gaspera, E., A. Martucci, and M. Post. ZnO-NiO Thin Films Containing Au Nanoparticles for CO Optical Sensing. *Sensor Letters*, 2011. 9(2): p. 600-604.
- [15] Garadkar, K.M., et al., Low Cost Nanostructured Anatase TiO₂ as a H₂(S) Gas Sensor Synthesized by Microwave Assisted Technique. *Sensor Letters*, 2011. 9(2): p. 526-532.
- [16] Kaur, J., V.D. Vankar, and M.C. Bhatnagar, Effect of dendrite structures on gas sensing properties in in-doped SnO₂ thin films. *Sensor Letters*, 2008. 6(3): p. 409-412.
- [17] Liu, J., et al., Influences of cooling rate on gas sensitive tin oxide thin films and a model of gradient distributed oxygen vacancies in SnO(2) crystallites. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2010. 145(2): p. 657-666.
- [18] Okazaki, S., et al., A Distributed Hydrogen Gas Sensor Using High Refractive Index Optical Fiber. *Sensor Letters*, 2011. 9(2): p. 688-690.
- [19] Taurino, A., et al., Tuning of the gas-sensing properties of self-assembled In₂O₃ nanoboxes prepared by sol gel techniques. *Sensors and Microsystems, Proceedings*, ed. C.D.A.S.G.F.L.Z.M. DiNatale. 2004. 191-194.
- [20] Yoon, J.-H., H.-J. Lee, and J.-S. Kim, Ammonia Gas-Sensing Characteristics of Pd Doped-WO₃. *Sensor Letters*, 2011. 9(1): p. 46-50.
- [21] Biskupski, D., et al., Nanosized titania derived from a novel sol-gel process for ammonia gas sensor applications. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2011. 153(2): p. 329-334.
- [22] Chaisitsak, S., Nanocrystalline SnO(2):F Thin Films for Liquid Petroleum Gas Sensors. *Sensors*, 2011. 11(7): p. 7127-7140.
- [23] Chiou, J.-C., et al., Effect of Depositing Tin Oxide Thin Film in Liquid Phase and Dip-Coating Cu and Au Catalysts on H(2)S Gas-Sensing Performance. *Sensors and Materials*, 2008. 20(8): p. 425-433.
- [24] Estella, J., et al., A fibre-optic humidity sensor based on a porous silica xerogel film as the sensing element. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2010. 149(1): p. 122-128.
- [25] Garzella, C., et al., Sol-gel TiO₂ and W/TiO₂ nanostructured thin films for control of drunken driving. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2002. 83(1-3): p. 230-237.

آنالیز EDX نشان می دهد که روش سل ژل می تواند فیلم هایی را بوجود آورد که از همگنی و خلوص بالایی برخوردار است.

۴- نتیجه گیری

در میان حسگرهای گازی موجود، حسگرهای فلزی مبتنی بر SnO₂ بدلیل ارزان بودن و حساسیت بسیار بالا و آشکارسازی گازهای قابل اشتعال و سمی اهمیت فراوان یافته اند. همچنین به منظور تهیه فیلم های نازک، روش لایه نشانی سل ژل از طریق غوطه وری بدلیل سادگی، تنوع و هزینه پائین عمومیت و کاربرد بیشتری دارد. پس از لایه نشانی و ساخت حسگرها با روش طریق غوطه وری، اندازه گیریهای الکتریکی و حساسیت حسگرها برای فیلمهای با غلظتهای مختلف محلول سل ژل مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج بدست آمده، حساسیت بالای سنسورهای بدست آمده را تایید می کند. همچنین برای حسگرهای اکسیدی ساخته شده با افزایش غلظت گاز هدف به یک حد اشباع رسیدیم و ثبت شد. در پایان، میکرو گراف های SEM و آنالیز EDX به ترتیب شفافیت و خلوص نمونه های بدست آمده را نشان می دهد.

مراجع

- [1] New infrared flammable and CO(2) gas sensor detects hazards where conventional sensors fail. *Sensor Review*, 2008. 28(1): p. 74-74.
- [2] Structured foam gas sensors. *Sensor Review*, 2011. 31(1): p. 85-86.
- [3] Abad, E., et al., Flexible tag microlab development: Gas sensors integration in RFID flexible tags for food logistic. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2007. 127(1): p. 2-7.
- [4] Abadi, M.S.H., M. Gholizadeh, and A. Salehi, Modeling and simulation of a MOSFET gas sensor with platinum gate for hydrogen gas detection. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2009. 141(1): p. 1-6.
- [5] Arshak, K. and I. Gaidan, Development of an array of polymer/MnO₂/Fe₂O₃ mixtures for use in gas sensing applications. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2006. 118(1-2): p. 386-392.
- [6] Cao, W., et al., An amorphous-like x alpha-(FeO₃)-O-2-(1-x)ZrO₂ solid solution system for low temperature resistive-type oxygen sensing. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2001. 77(1-2): p. 421-426.
- [7] Abe, S., et al., Influences of ball-milling time on gas-sensing properties Of Co₃O₄-SnO₂ composites. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2005. 107(2): p. 516-522.
- [8] Anothainart, K., et al., Light enhanced NO₂ gas sensing with tin oxide at room temperature: and work function measurements. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2003. 93(1-3): p. 580-584.
- [9] Adamyan, A.Z., Z.N. Adamian, and V.M. Aroutiounian, Preparation of SnO₂ films with thermally stable nanoparticles. *Sensors*, 2003. 3(10): p. 438-442.

- [26] Gong, S .et al., Preparation of Tin Oxide Thin Films on Silicon Substrates via Sol-Gel Routes and the Prospects for the H(2)S Gas Sensor. *Sensor Letters*, 2011. 9(2): p. 625-628.
- [27] Hattori, A., et al., Ozone sensor made by dip coating method. *Sensors and Actuators a-Physical*, 1999. 77(2): p. 120-125.
- [28] Huo, L.H., et al., Sol-gel route to pseudocubic shaped alpha-Fe2O3 alcohol sensor: preparation and characterization. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2005. 107(2): p. 915-920.
- [29] Jiang, Z., et al., Highly sensitive and selective butanone sensors based on cerium-doped SnO(2) thin films. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2010. 145(2): p. 667-673.

۳۰. محمد جواد کیانی " طراحی وساخت حسگر اکسید قلع با حساسیت بالا به روش سل ژل و تکنیک لایه نشانی چرخشی" نشریه مهندسی برق و الکترونیک ایران. جلد ۱۱، شماره ۲. سال ۱۳۹۳.
۳۱. علیرضا رضایی " بهبود یادگیری رفتار روبات سیار دارای خطا در سنسورهای آن با استفاده از شبکه بیزین" نشریه مهندسی برق و الکترونیک ایران. جلد ۸، شماره ۱.

