بررسی خواص حسگری لایه‌های اکسید قلع نانوساختار لایه‌نشانی شده به روش‌های تبخیر گرمایی و کَند و پاش نسبت به اتانول

شهرام سیدین[1*]، سیدمحسن حسینی گلگو[2]، محمد حسین قزل‌ایاغ[3] و فریما آگند[4]

۱- مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

۲- گروه مهندسی برق و الکترونیک، دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، رشت

۳- گروه الکترونیک، دانشکده فاوا، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، تهران

۴- دانشکده شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۱/۱۱/۳- دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۲/۸/۲۵)

چکیده – در این مقاله، نحوه ساخت و ارزیابی حسگرهای گاز مبتنی بر لایه نازک اکسید قلع نانوساختار به دو روش تبخیر گرمایی (نوع I) و کَند و پاش (نوع II) نسبت به اتانول بررسی شده است. لایه نازک اکسید قلع برروی زیرلایه‌هایی از ویفر سیلیکن ایجاد و برروی آن‌ها عملیات حرارتی انجام شد. با استفاده از روش‌های ساختارسنجی و تحلیل مختلف (SEM، AFM، XRD و EDS) ریزساختار بدنه‌های نیمه‌هادی مورد ارزیابی قرار گرفت. تصاویر SEM، وجود دانه‌بندی یکنواخت با ابعاد نانومتری در هر دو نوع نمونه را نشان داد. مقاومت حسگرها در هوای تمیز و تغییرات گذرای مقاومت آن‌ها در پاسخ به تغییرات آنی بخار اتانول (۳۰۰۰ppm) مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. پس از پایداری حسگرها، پاسخ ۳ برای حسگر نوع I و ۱/۱۸ برای حسگر نوع II به‌دست آمد که بیانگر خواص حسگری بهتر لایه نازک اکسید قلع نانوساختار ایجاد شده به روش تبخیر گرمایی بود. دلیل آن‌را می‌توان ناشی از سطح مؤثر، مکان‌های جذب و مقاومت بیس‌لاین بیش‌تر به واسطهٔ داشتن دانه‌های ریزتر دانست هرچند به لحاظ زمان پاسخ و بازیابی، عملکرد کندتری داشت.

واژگان کلیدی : حسگر گاز، اکسید قلع، نانوساختار، تبخیر گرمایی، کَند و پاش ، اتانول.

* : مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: sh.seyy@gmail.com

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.6.4]

Investigation of Sensory Properties of Nanostructure Tin Oxide Layers Deposited by Thermal Evaporation and Sputtering Methods Compared to Ethanol

Sh. Seyyedin[1*], S. M. Hosseini-Golgoo[2], M. H. Ghezel ayagh[3] and F. Agend[4]

1- Faculty of Materials Science and manufacturing Technology, Malek-Ashtar University of Technology, Tehran, Iran
2- Electrical Engineering Department, University of Guilan, Rasht, Iran
3- Faculty of Electronic & IT, Emam Hossein University, Tehran, Iran
4- Department of Chemistry and Chemical Engineering, Malek-Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

Abstract: ***In this paper, manufacturing and evaluation of ethanol gas sensors based on thin films of nanostructure tin oxide have been investigated. SnO_2 thin films were prepared by both thermal evaporation (type I) and sputtering (type II) methods and heat treated on silicon wafer substrates. Scanning electron microscope (SEM), atomic force microscope (AFM), X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive spectra (EDS) are employed to study the morphology and chemical composition of the semiconductor samples. Nano-scale grain size with homogenous distribution showed in SEM images of both types. Sensors resistance in air and its variation-transient response toward ethanol vapours (3000 ppm) was determinated. The response of the stable sensors was obtained 3 and 1.18 for type I and type II, respectively. That showes thin film of nanostructure tin oxide by thermal evaporation (type I) has better sensitivity than the other. More effective surface, adsorption sites and base-line resistance due to the more fine grain size in type I nanostructure, are its important reasons. however, it is slow due extensive rise time and fall time.***

Keywords:, ***Gas sensor, Tin oxide, Nanostructure, Thermal evaporation, Sputtering, Ethanol***

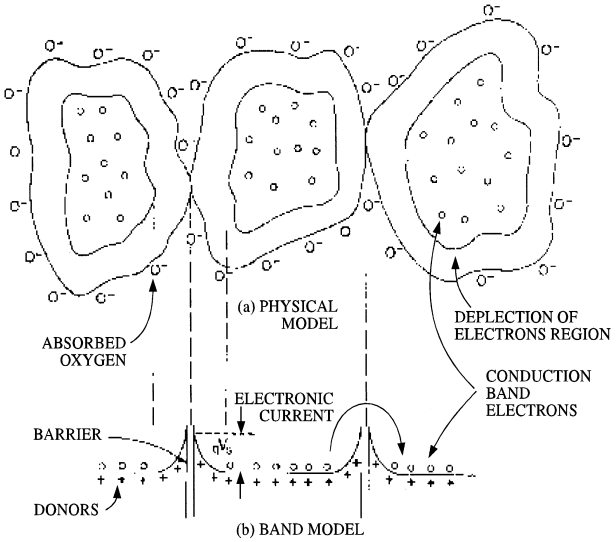
۱- مقدمه

حساسیت خواص الکتریکی نیمه‌هادی‌ها نسبت به گازهای موجود در محیط (همانند O_2، CO، CH_4، H_2، C_2H_5OH و رطوبت) از سال‌های دور مورد توجه بوده است. در سال ۱۹۶۲ سیاما و همکاران [۱] نشان دادند که لایه‌های نازک ZnO که تا دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد گرما داده شده‌اند، به مقادیرِ بسیار کمِ گازهای نجیب، بسیار حساس است. هم‌چنین در همان سال تاگوچی [۲] خواص مشابه را برای SnO_2 تف‌جوشی شده نشان داد. حسگرهای نیمه‌هادی بر پایه واکنش میان نیمه‌هادی و گاز موجود در محیط استوارند که در نتیجهٔ چنین واکنشی تغییری در میزان رسانایی نیمه‌هادی ایجاد می‌شود. اکسید قلع (II) (SnO_2) یکی از مواد نیمه‌هادی است که به‌طور گسترده در حسگری گازها استفاده می‌شود و دارای این قابلیت است که در غلظت‌های بسیار پایین گاز، حساسیت بالایی از خود نشان دهد [۳-۸].

برای ساخت حسگرهای گاز، لایه‌های نازک یا لایه‌های ضخیم اکسید قلع توسط روش‌های مختلفی بر روی زیرلایه‌هایی از جنس‌های مختلف لایه‌نشانی می‌شود. به‌منظور افزایش حسگری، می‌توان این لایه‌ها را با عناصری مانند طلا، پالادیوم و پلاتین آلاییده کرد [۹-۱۱]. هم‌چنین می‌توان با تغییر پارامترهای فرایند لایه‌نشانی مانند دمای زیرلایه، فشار گاز، نوع گاز موجود در محفظه و توان دستگاه، حسگری این لایه‌های را افزایش داد. لایه حاصل از این فرایندها، غالباً ساختاری غیر بلوری دارند و برای رسیدن به ساختار بلوری و به‌طور خاص نانو سایز شدن دانه‌ها، تحت فرآیند آنیل در دما و زمان بهینه قرار می‌گیرند [۴، ۹ و۱۲-۲۲]. در نهایت بعد از الکترودگذاری و بستن مدار الکتریکی، آزمون‌های حسگری بر روی این زیرلایه‌ها صورت می‌گیرد.

حسگرهایی که در دمای زیر $600^{o}C$ کار می‌کنند، مقاومت ویژه سطح دانه‌ها را به‌واسطه جذب و واکنش با گاز تغییر می‌دهند. هدایت الکتریکی اصولاً از مرز دانه‌ها صورت می‌گیرد،

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.6.4]



شکل۱- ساختار سطح حسگر [۲۳].

به‌طوری‌که مولکول‌های اکسیژن روی سطح دانه اکسید فلزی جذب می‌شود و برای تشکیل یون‌های اکسیژن، الکترون‌ها را جذب می‌کند (شکل ۱)[۲۳]. این پدیده یک محدوده خالی در مرزهای دانه ایجاد می‌کند که باعث ایجاد باند خمشی در ماده می‌شود و مقاومت ویژه ماده را افزایش یا کاهش می‌دهد. وقتی یک مولکول مثل CO برای تشکیل CO_2 با اکسیژن جذب شده واکنش می‌دهد، عناصر دوباره به ماده اکسیدی پس داده می‌شوند و مقاومت ویژه کاهش می‌یابد [۴-۷، ۹-۱۱، ۱۳، ۱۸، ۲۰ و ۲۲-۲۶].

در پژوهش حاضر، خواص حسگری لایه‌های اکسید قلع نانوساختار لایه‌نشانی شده به روش‌های تبخیر گرمایی و کَند و پاش نسبت به اتانول در ارزیابی ساختارسنجی بررسی و پاسخ‌های حسگری آن‌ها ارائه شده است.

۲- مواد و روش پژوهش

مواد مورد استفاده شامل اکسید قلع(II) از درجه الکترونیکی با خلوص ۹۹/۵٪ محصول شرکت Merck، چسب هادی جهت اتصال الکتریکی به مواد نیمه‌هادی و برقراری اتصالات اهمی (محصول شرکت Contronics آمریکا)، سیم المنت (آلومینوفروکروم نازک به قطر ۰/۲ میلی‌متر) برای ساخت ریزگرمکن حسگر، آب مقطر، استن، ویفر سیلیکن به‌عنوان زیرپایه در فرایندهای لایه‌نشانی هستند. هم‌چنین از تجهیزاتی نظیر سیستم لایه‌نشانی با روش تبخیر گرمایی و کَند و پاش ، کوره‌ی الکتریکی، همزن مافوق صوت نیز استفاده شده است.

با استفاده از برش لیزر، ویفر سیلیکن به قطعات مستطیلی شکل با ابعاد $۱۰\times۷\ mm^2$ برش داده شد. برای ایجاد ضخامت‌های مطلوب از اکسید بر روی سیلیکن، از اکسیداسیون گرمایی سیلیکن استفاده شد. ویفر سیلیکن به‌مدت دو ساعت در دمای ۱۱۰۰ °C در کوره قرار داده شد. اتمسفر کوره هوا بوده ، در حین فرایند به‌طور متوسط در هر پنج دقیقه دمش هوای محیط به داخل کوره صورت می‌گرفت. مطابق پارامترهای جدول (۱) برای لایه‌نشانی به روش تبخیر گرمایی از منبع پودری اکسید قلع و برای ساخت حسگرهای نمونه‌های نوع I، به روش کَند و پاش از تارگت اکسید قلع استفاده و ساخت حسگرهای نمونه‌های نوع II طی مراحل زیر انجام شد.

۱- آماده‌سازی زیرپایه‌ها

۲- لایه‌نشانی اکسید قلع

۳- عملیات حرارتی نمونه‌ها

۴- نصب اتصال‌های الکتریکی مناسب.

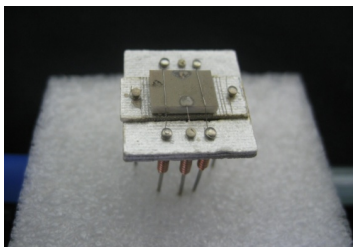
برای رسیدن به ساختارهای نانو در دانه‌بندی لایه‌ها،به مدت دو ساعت عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، بر روی نمونه‌ها اعمال شد..

بررسی ساختارشناسی و اندازه دانه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA II شرکت TESCAN با انرژی باریکه الکترون‌های اولیه فرودی ۱۰ و ۲۰ کیلوالکترون ولت و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) با نام تجاری DME ساخت دانمارک و با نوکی به شعاع ۱۰ نانومتر انجام پذیرفت. شناسایی ساختار بلوری و فازهای تشکیل شده در لایه‌ها، توسط پراش‌سنج پرتو ایکس (XRD) مدل X Pert MPD شرکت Philips هلند و تحلیل از سطح نمونه‌ها با سیستم طیف‌سنجی پخش انرژی (EDS) نصب شده بر روی SEM مدل SR-50 شرکت Isiabt ژاپن انجام شد.

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.6.4]

جدول۱- پارامترهای لایه‌نشانی اکسید قلع برای تولید نمونه‌های نوع I و II.

پارامتر	روش تبخیر گرمایی	روش کَند و پاش
سطح خلاء با استفاده از پمپ چرخشی (torr)	$\approx 10^{-3}$	$\approx 10^{-3}$
سطح خلاء نهایی (torr)	$\approx 3/4 \times 10^{-5}$	$\approx 2/3 \times 10^{-5}$
ولتاژ اعمالی به گرم‌کن تنگستنی در حالت پایدار	۰/۹ V	---
جریان عبوری از گرم‌کن تنگستنی در حالت پایدار	≈ ۶۵ A	---
توان RF	---	۱۹۵ W
فاصلهٔ هدف از زیرپایه‌ها (cm)	۱۲	۱۲
نرخ متوسط لایه‌نشانی (nm/min)	۰/۱	۰/۲
ضخامت لایه نهایی (nm)	۱۵۰	۱۵۰
رنگ لایه‌ها	خاکستری مایل به زرد	قهوه‌ای



شکل۲- یک نمونهٔ حسگر نصب شده بر روی ریزگرم‌کن.

برای آماده‌سازی نمونه‌ها جهت بررسی عملکرد حسگری، ریزگرم‌کن‌های مقاومتی در مجاورت سطح حساس برای کارکرد مطلوب حسگر که در دمای بالا به‌دست می‌آید، تهیه شد. مجموعهٔ نمونه و گرمکن بر روی یک عایق گرمایی از جنس میکا تعبیه شد. از چسب هادی نقره به‌عنوان اتصال الکتریکی نمونه‌ها و از سیم‌های نازک پلاتین به‌عنوان الکترود که وظیفه اتصال نمونه را به مدار خارجی بر عهده دارد، استفاده شد. شکل ۲ تصویر یک نمونهٔ حسگر نصب شده بر روی ریزگرم‌کن را نشان می‌دهد.

یکی از پارامترهایی که برای مقایسه عملکرد حسگرها مورد استفاده قرار می‌گیرد پاسخ حسگر است که برای حسگر نوع-n، به‌صورت رابطه (۱) تعریف می‌شود[۲۷]:

$$\text{Response} = \frac{R_a}{R_g} = \frac{R_g + \Delta R}{R_g} = 1 + \frac{\Delta R}{R_g} \qquad (۱)$$

که درآن Ra و Rg مقاومت حالت پایدار حسگر به‌ترتیب در هوای تمیز و هوای آلوده به گاز هدف و ΔR اختلاف این دو مقدار است. در برخی از مراجع $\Delta R/Rg$ را طبق رابطه(۲) به‌عنوان پاسخ تعریف نموده‌اند که به اندازهٔ یک واحد از تعریف قبل کمتر است:

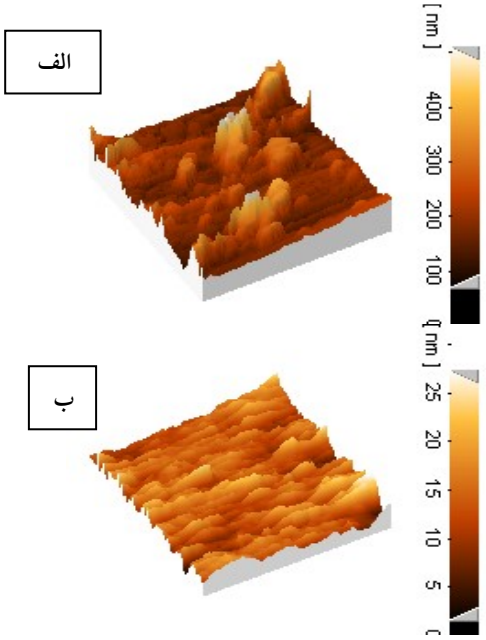
$$\text{Response} = \frac{\Delta R}{R_g} \qquad (۲)$$

این عبارت در برخی از متون به‌صورت درصد تغییر مقاومت نیز بیان می‌شود [۲۸]. در پژوهش حاضر همواره از رابطهٔ (۱) برای محاسبهٔ پاسخ حالت پایدار حسگر استفاده شده است.

۳- نتایج و بحث

جهت بررسی ساختار سطحی و تعیین زبری سطح لایه‌ها، تصاویر AFM نمونه‌ها در شکل (۳) ارائه شده است. ناحیه اسکن شده برای نمونه نوع I دارای ابعاد $10\times10\ \mu m^2$ و برای نمونه نوع II، $500\times500\ nm^2$ بود. در تصویر (۳-الف) که مربوط به نمونه نوع I است، لایه‌ها به‌صورت جزیره‌ای و پاره پاره توزیع شده و یکنواخت نیستند. هم‌چنین از تصاویر AFM حاصله ارتفاع تپه‌ها حدود ۵۰۰ نانومتر تخمین زده شد که می‌توان دلیل آن‌را در سطح ناصاف سیلیکن اکسید شده جستجو نمود. در واقع ذرات مشاهده شده در این تصویر مربوط به ذرات اکسید سیلیکن رشد یافته در سطح سیلیکن اند و

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.6.4]

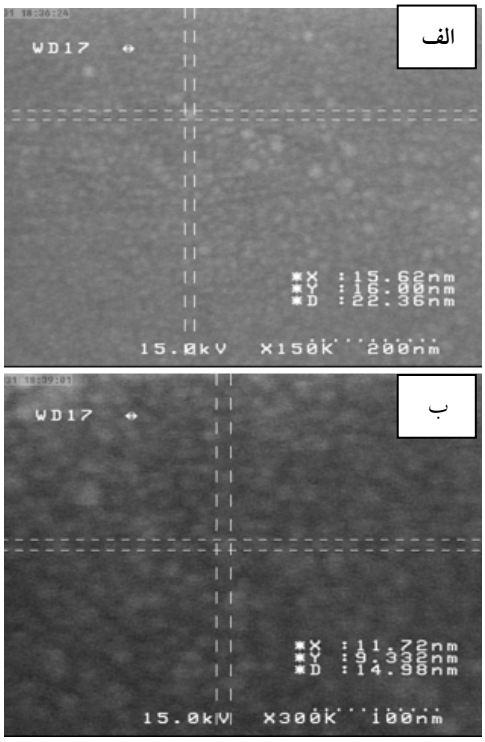


شکل۳- تحلیل AFM الف) از یک سطح μm^2 ۱۰ × ۱۰نمونهٔ نوع-I لایه‌نشانی شده بر روی زیرپایه‌ی سیلیکن اکسید شده، ب) از یک سطح μm^2 ۰/۵×۰/۵ از نمونهٔ نوع-II لایه‌نشانی شده بر روی زیرپایهٔ شیشهٔ سودالایم. نمونه‌ها به‌مدت دو ساعت در دمای ۴۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد تفجوشی شده است.

ذرات اکسید قلع را باید با تفکیک‌پذیری بالاتری از هر یک از قله‌های مشاهده شده در این شکل جستجو نمود.

برای نمونه نوع II ابتدا تصاویر تحلیل AFM از سطح با ابعاد ۵ در ۵ میکرون گرفته شد که تصاویر به دست آمده نشان‌دهنده عدم یکنواختی در لایه‌نشانی بود و لایه‌ها به‌صورت خوشه‌ای بر روی قسمت‌های مختلف سطح پخش شد و این خوشه‌ها دارای ارتفاع بالایی بودند. بنابراین احتمال داده شد که نوک حسگر دستگاه AFM مورد استفاده دارای اشکال باشد. به این علت بررسی بیشتر در سطح اسکن nm^2 ۵۰۰ × ۵۰۰ صورت گرفت که در شکل (۳- ب) ارائه شده است. از این تصویر دو نکته قابل تأمل است. یکی وجود ذراتی با اندازهٔ کمتر از ۲۰ نانومتر و دیگری کشیدگی واضح تصویر. برای بررسی دقیق‌تر، سطح نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترون عبوری مورد بررسی قرار گرفت.

در شکل‌های (۴) و (۵)، تصویر SEM از ریزساختار نمونه‌های

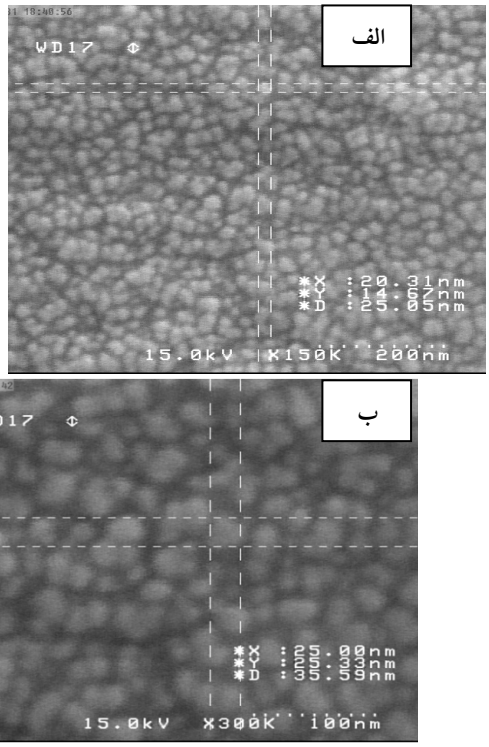


شکل ۴- تصاویر SEM از نمونهٔ نوع I لایه‌نشانی شده بر روی زیرپایهٔ سیلیکن اکسید شده، تصاویر اسکن شده در بزرگ نمائی‌های متفاوت. نمونه‌ها به‌مدت دو ساعت در دمای ^oC ۴۰۰ تفجوشی شده است.

نوع I و II برای بررسی ساختاری لایه‌های لایه‌نشانی شده به‌وسیله روش‌های تبخیر گرمایی و کَند و پاش و محاسبهٔ اندازه دانه‌ها ارائه شده است. هر دو تصویر، وجود دانه‌بندی کاملاً یکنواخت را در فیلم‌های لایه‌نشانی شده و در ابعاد نانومتری نشان می‌دهند. اندازهٔ دانه‌ها برای نمونه نوع I در محدودهٔ ۱۱ تا ۱۶ نانومتر و برای نمونه نوع II در محدودهٔ ۲۵-۱۲ نانومتر تخمین زده می‌شوند.

نتیجهٔ XRD از نمونه نوع I و نوع II در شکل (۶) نشان داده شده است. همان‌گونه که از شکل پیداست هیچ‌گونه پیک واضحی در طیف حاصل دیده نمی‌شود. این امر را می‌توان به‌این‌دلیل مرتبط دانست که مقادیر بسیار کوچک اندازهٔ دانه که در تصاویر SEM مشخص شد، سبب ایجاد قله‌های بسیار پهن در طیف XRD می‌شود. این قله‌های پهن در طیف نوفه‌دار مربوط به زیرپایهٔ غیر بلوری مدفون می‌شوند ، لذا هیچ‌گونه

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.6.4]

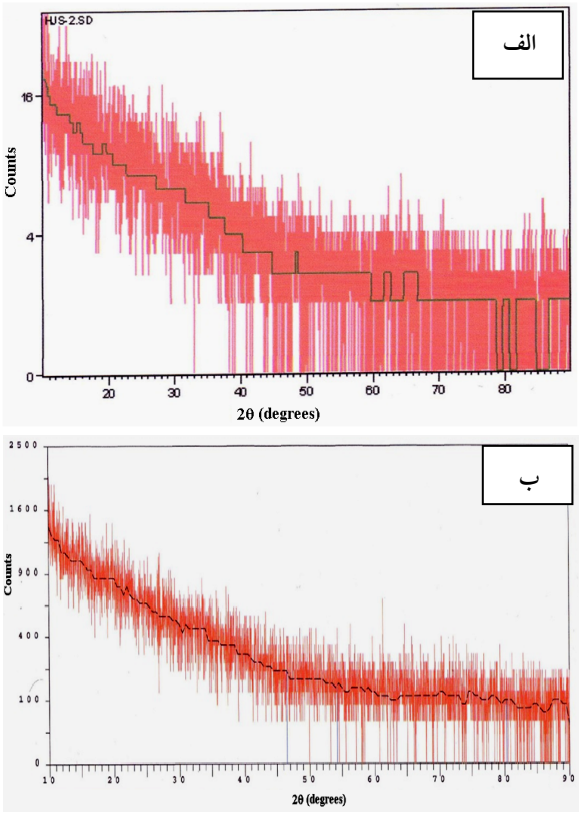


شکل ۵- تصاویر SEM از نمونهٔ نوع II لایه‌نشانی شده بر روی زیرپایهٔ سیلیکن اکسید شده، تصاویر اسکن شده در بزرگنمائی‌های متفاوت . نمونه‌ها به‌مدت ۲ ساعت در دمای ^{o}C ۴۰۰ تفجوشی شده است.

الگوی واضحی در طیف‌های XRD مشاهده نمی‌شود. علت پهن شدن قله‌ها را می‌توان از رابطهٔ شرر[1] استخراج کرد که نحوهٔ محاسبهٔ اندازهٔ ذره(Rx)، را از الگوهای XRD بیان می‌نماید:

$$R_x = 0.9\,\lambda / \beta \mathrm{Cos}\theta \qquad (۳)$$

در رابطهٔ (۳)، λ طول موج اشعهٔ X تولیدی (مثلاً برای تشعشع CuKα، ۱/۵۴ آنگستروم است)، β پهنای کل در نصف حداکثر یک قله (FWHM)[2] برحسب رادیان و θ زاویهٔ انحراف است. β معیاری از پهن یا تیز بودن قله‌هاست. هر چه β بزرگ‌تر باشد، قله‌ها پهن‌تر است که این امر بنا به رابطه (۳) سبب کاهش اندازهٔ ذره می‌شود.

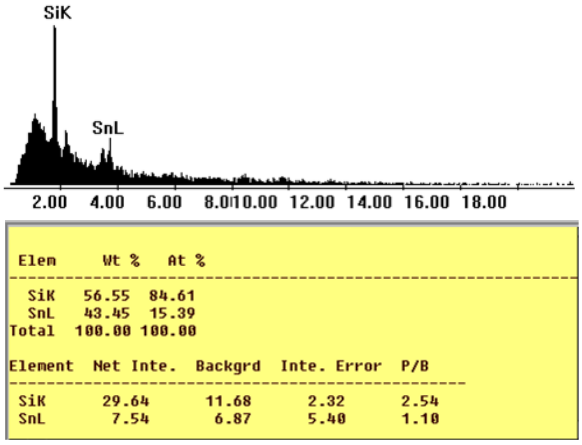


شکل ٦- طیف XRD مربوط به الف) نمونه نوع I و ب) نمونه نوع II.

به‌دلیل عدم مشاهدهٔ پیک‌های اکسید قلع در طیف‌های XRD، برای تعیین ترکیب شیمیایی (در حد کیفی)، از تحلیل EDS سیستم SEM استفاده شد. دستگاه مورد استفاده فاقد قابلیت شناسایی اکسیژن بود، اما سایر مواد را با دقت مناسبی ردیابی می‌نمود. در شکل (۷) نتایج تحلیل EDS نمونه‌های نوع I و II نشان داده شده است که مؤید وجود لایه‌ای با ترکیبی از قلع است و با توجه به مادهٔ اولیهٔ در هر دو روش لایه‌نشانی، قطعیت جنس لایهٔ موجود از اکسید قلع حاصل می‌آید. لازم به ذکراست که وجود Si در نتایج، مربوط به زیرپایهٔ سیلیکنی نمونه‌ها است.

ارزیابی الکتریکی لایه‌های نشانده شده به روش تبخیر گرمایی (نوع I) و کَند و پاش (نوع II) حاکی از آن بود که مقاومت لایه‌ها بیش از ۴۰ MΩ است. این امر نشان‌دهندهٔ غیر بلوری (و عایق) بودن لایه‌ها است که پس از تفجوشی [۱۵، ۱۷ و۲۴]، مقاومت لایه‌ها در محدودهٔ ۱۸-۱۲ کیلواهم قرار گرفته است.

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.6.4]



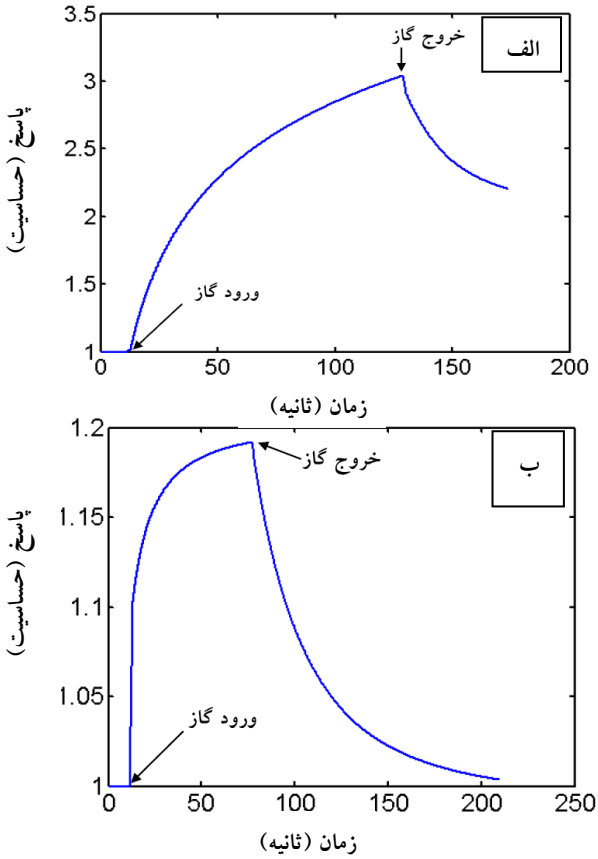
شکل ۷- نتایج تحلیل EDS نمونه‌های نوع I و II.

نمودار پاسخ دینامیکی نمونه‌های حسگر نوع I و II که در دمای ۴۰۰ °C به‌مدت دو ساعت تفجوشی شده بودند در حضور ۳۰۰۰ ppm اتانول و دمای ۲۹۰ °C سطح حسگر در شکل (۸) ارائه شده است.

زمان پاسخ (t_r) به‌صورت مدت زمان رسیدن پاسخ حسگر از مقدار ۰/۱ تا ۰/۹ حداکثر آن در حضور گاز تعریف می‌شود. به‌طور مشابه زمان بازیابی(t_f) به‌صورت مدت زمان رسیدن پاسخ حسگر از مقدار ۰/۹ تا ۰/۱ مقدار حداکثر آن پس از برداشتن گاز (در هوای تمیز) تعریف می‌شود. برای محاسبهٔ این دو مقدار مناسب است که از پاسخ نرمال شدهٔ حسگر استفاده شود. این منحنی برای حسگرهای نوع I و II در شکل (۹) نشان داده شده است. برای حسگر نوع I در شرایط آزمایش، زمان پاسخ برابر با ۸۳ ثانیه و زمان بازیابی حدود ۳۰۰ ثانیه و برای حسگر نوع II، زمان پاسخ برابر با ۲۵ ثانیه و زمان بازیابی ۷۵ ثانیه محاسبه شد.

مطابق منحنی‌های شکل (۸) (حاصل محاسبات تغییرات مقاومت نمونه‌ها)، عدد پاسخ ۳ برای حسگر نوع I و عدد پاسخ ۱/۱۸ برای حسگر نوع II به‌دست آمد.

اندازه و سرعت پاسخ دو نوع حسگر در نمودار شکل (۱۰) در مقایسه با هم‌دیگر نمایش داده شده است. همان‌طورکه مشاهده می‌شود اندازه پاسخ (حساسیت) حسگر نوع II (برابر با ۱/۱۸) کم‌تر از نوع I (برابر با ۳) است. از طرفی زمان

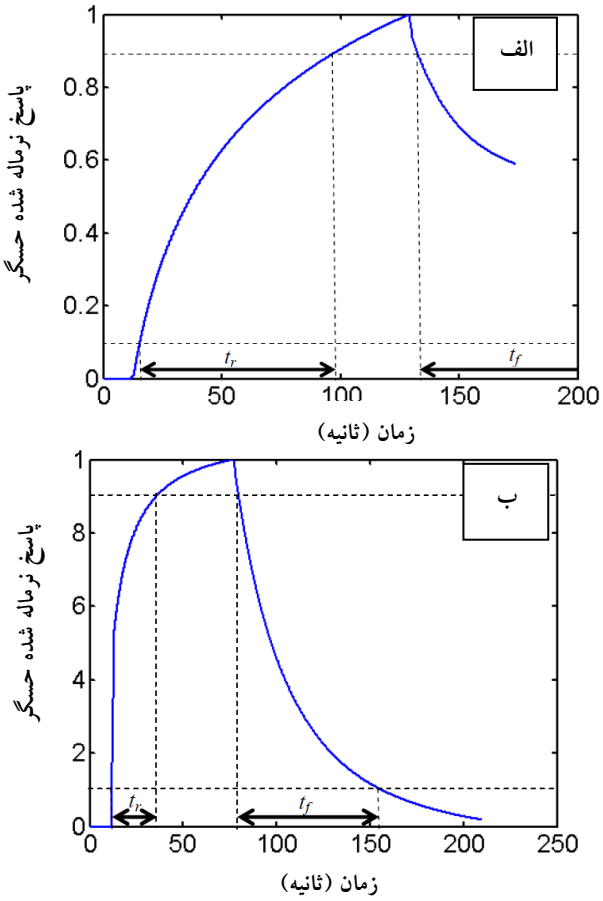


شکل ۸- نمودار پاسخ دینامیکی حسگر در دمای ۲۹۰ °C سطح حساس در حضور ppm ۳۰۰۰ اتانول. الف) نوع I و ب) نوع II.

صعود و فرود حسگر نوع I بیش‌تر است یا به‌عبارت دیگر این نوع حسگر در سرعت پاسخ‌دهی و بازیابی، کندتر عمل کرده است. بنابراین از نظر حساسیت، حسگر نوع I، با گستره اندازه ذرات ۱۶-۱۱ nm، عملکرد بهتری نسبت به حسگر نوع II (با گستره اندازه ذرات ۲۵-۱۲ nm، دارد. دلیل آن‌را می‌توان ناشی از سطح مؤثر و مکان‌های جذب بیش‌تر و از طرفی نیز مقاومت خط پایه بالاتر در حسگر نوع I به واسطهٔ داشتن دانه‌های ریزتر دانست. در نتیجه همین پدیده، تراکم آستانه و گستره دینامیکی آن نسبت به حسگر نوع II بهتر شده است [۳، ۴ و۲۵].

زیادتر بودن زمان پاسخ و بازیابی در حسگر نوع I را نیز می‌توان به ریزتر بودن دانه‌های آن مرتبط دانست که به‌دلیل بیش‌تر بودن سطح مؤثر و مکان‌های جذب، زمان جذب و

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.6.4]



شکل ۹- پاسخ نرمال شدهٔ الف) شکل ۸-الف و ب) شکل ۸-ب.

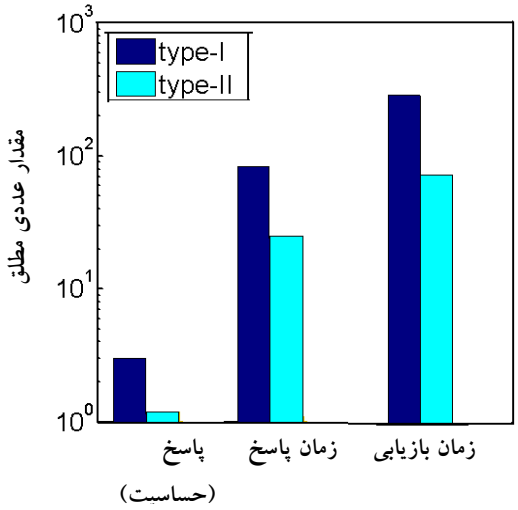
واجذب در آن بالاتر رفته است به همین علت حسگر، عملکرد کندتری از خود بروز داده است [۷ و ۲۶].

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، ساخت حسگرهای گاز اتانول مبتنی بر لایه‌های نازک اکسید قلع نانوساختار ایجاد شده با دو روش تبخیر گرمایی (نوع I) و کَند و پاش (نوع II) و ارزیابی خواص حسگری آنها انجام شد. نتایج به‌دست آمده نشان داد که:

۱. مقاومت الکتریکی لایه‌های نشانده شده به روش تبخیر گرمایی و کَند و پاش بزرگ‌تر از ۴۰ MΩ بود که بیانگر عایق بودن لایه‌ها بود، لیکن با اعمال فرایند تفجوشی و تشکیل دانه‌های بلوری، مقاومت لایه‌ها در گستره ۱۸-۱۲ کیلواهم قرار گرفت.

۲. تصاویر SEM، وجود دانه‌بندی یکنواخت و در ابعاد



شکل ۱۰- مقایسه حساسیت، زمان پاسخ و زمان بازیابی در دو نوع حسگر ساخته شده.

نانومتری را در لایه‌های هر دو روش لایه‌نشانی نشان داد. اندازهٔ دانه‌ها برای نمونه‌های نوع I در گستره ۱۱ تا ۱۶ نانومتر و برای نمونه‌های نوع II در بازهٔ ۲۵-۱۲ نانومتر تعیین شد.

۳. در نتایج مربوط به تحلیل XRD هیچ‌گونه پیک واضحی در طیف حاصل مشاهده نشد. این امر را می‌توان به مقادیر بسیار کوچک اندازهٔ دانه و پدیده پهن شدگی پیک‌ها نسبت داد. نتایج DES، ترکیب شیمیایی لایه‌ها را در حدکیفی، تأیید نمود.

۴. در دو لایه نازک نانوساختار ایجاد شده به روش‌های تبخیر گرمایی و کَند و پاش تحت شرایط لایه‌نشانی و تفجوشی یکسان، حسگر ساخته شده از نمونهٔ تبخیر گرمایی دارای حساسیت بیش‌تری نسبت به گاز بود.

۵. در دمای ۲۹۰ °C و حضور ۳۰۰۰ ppm بخار اتانول، برای حسگر نوع I عدد پاسخ ۳ و برای حسگر نوع II عدد پاسخ ۱/۱۸ به‌دست آمد که بیانگر حساسیت بهتر حسگر نوع I (با اندازه ذرات ۱۶-۱۱ nm) نسبت به حسگر نوع II (با اندازه ذرات ۲۵-۱۲ nm) است.

۶. زیادتر بودن زمان پاسخ و بازیابی در حسگر نوع I که نشانگر کندی عملکرد آن است، می‌تواند به‌دلیل ریزتر بودن دانه‌های آن و در نتیجه افزایش زمان جذب و واجذب باشد.

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.6.4]

واژه‌نامه

1. Scherrer Equation
2.full width half maximum

مراجع

1. Seiyama T., Kato, A., Fulishi K., Nagatani M., "A New Detector for Gaseous Components Using semiconductive thin films", *Analytical Chemistry*, Vol. 34, pp. 1502-1503, 1962.
2. Chiba A.,in "*Chemical Sensor Technology*", Vol. 4, Yamauchi S. (Ed.), Kodansha, Tokyo, p.1, 1991.
3. Ansari S.G., Boroojerdian P., Sainkar S.R., "Grain Size Effects on H_2 Gas Sensitivity of Thick Film Resistor Using SnO_2 Nanoparticles", *Thin Solid Films*, Vol. 295, pp. 271-276, 1997.
4. Cavicchi R.E., Semancik S., Dimeo JR F., Taylor, C.J., "Use of Microhotplates in the Controlled Growth and Characterization of Metal Oxides for Chemical Sensing", *Electroceramics*, Vol. 9, pp.155–164, 2002.
5. Sberveglieri, G.,"Recent Developments in Semiconducting Thin-Film Gas Sensors", *Sensors and Actuators B: Chemical,* Vol. 23, Iss.2-3 , pp. 103-109, 1995.
6. Baratto, C., Comini, E., Faglia, G., Sberveglieri, G., Zha M., Zappettini A., "Metal Oxide Nanocrystals for Gas Sensing", *Sensors and Actuators B,* Vol. 109, pp 2-5, 2005.
7. Batzill M., Diebold U., "The Surface and Materials Science of Tin Oxide", *Progress in Surface Science,* Vol.79, pp.47–154, 2005.
8. Lee Y.C., Tan O. K., Huang H., Tse M. S., "Deposition and Gas Sensing Properties of Tin Oxide Thin Films by Inductively Coupled Plasma Chemical Vapor Deposition", *Electroceram*, Vol. 16, pp. 507–509, 2006.
9. Comini E., Vomiero A., Faglia G., Della Mea, G., Sberveglieri G., "Influence of Iron Addition on Ethanol and CO Sensing Properties of Tin Oxide Prepared with the RGTO Technique", *Sensors and Actuators B,* Vol. 115, pp. 561–566, 2006.
10. Wollenstein J., Bottner H., Jaegle M., Becker W.J., Wagner E., "Material Properties and the Influence of Metallic Catalysts at the Surface of Highly Dense SnO_2 Films", *Sensors and Actuators B*, Vol. 70 , pp. 196–202, 2000.
11. Jinkawa T., Sakai G., Tamaki J., Miura N., Yamazoe, N., "Relationship Between Ethanol Gas Sensitivity and Surface Catalytic Property of Tin Oxide Sensors Modified with Acidic or Basic Oxides", *Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 155, pp.193–200, 2000.
12. Song S-K., Cho J-S., "Structure and Gas-Sensing Characteristics of Undoped Tin Oxide Thin Films Fabricated by Ion-assisted Deposition", *Sensors and Actuators B*, Vol. 46, pp. 42–49, 1998.
13. Martinelli G., Carotta M.C., "Thick-Film Gas Sensors", *Sensors and Actuators B*, Vol. 23 , pp. 157–161, 1995.
14. Honore M., Lenaerts S., Desmet J., Huyberechts G., Roggen J., "Synthesis and Characterization of Tin Dioxide Powders for the Realization of Thick-Film Gas Sensors", *Sensors and Actuators B*, Vol. 18–19, pp. 621–624, 1994.
15. Laghrib S., Amardjia-Adnani H., Abdi D., "Thermal Oxidation of Tin Layers and Study of the Effect of Their Annealing on Their Structural and Electrical Properties", *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 13, pp. 364-370, 2010.
16. Khan A.F., Mehmood M., "Optical Characterization of rf-Magnetron Sputtered Nanostructured SnO_2 Thin Films", *Chinese Physics Letters*, Vol. 26, 077803, 1-4, 2009.
17. حسینی گلگو، س.م.، *"بهینه‌سازی اکسید روی آمورف و فرآیندهای اولیه در فرآیند Recrystallization"*، پایان‌نامهٔ کارشناسی ارشد دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، ۱۳۸۲.
18. Diaz Delgado R., "Tin Oxide Gas Sensors: An Electrochemical Approach", PhD. Thesis, Barcelona university, 2002.
19. Dai Z. R., Wei Pan Zh., Wang Zh. L., "Novel Nanostructures of Functional Oxides Synthesized by Thermal Evaporation", *Advanceed Functional Materials*, Vol. 13, pp.9-24, 2003.
20. Ahmad A., Walsh J., "The Influence of Precursor Powders and Processing Parameters on the Properties of SnO_2-Based Gas Sensors", *Materials Science,* Vol. 38, pp.4325–4332, 2003.
21. Zhao Y., Feng Zh., Liang Y., "SnO_2 Gas Sensor Films Deposited by Pulsed Laser Ablation", *Sensors and Actuators B*, Vol. 56, pp. 224–227,1999.
22. Brousse, T., Schleich, D. M., "Sprayed and Thermally Evaporated SnO_2 Thin Films for Ethanol Sensors", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 31, Iss.1-2, pp.77-79, 1996.
23. Blaser G., Ruhl Th., Diehl C., Ulrich M., Kohl D., "Nanostructured semiconductor Gas Sensors to Overcome Sensitivity Limitations due to Percolation Effects", *Physica A*, Vol. 266, pp. 218–223, 1999.
24. Sarala Devi, G., Masthan S. K., Shakuntalav M., Rao J., "Correlation Between Structural Properties and Gas Sensing Characteristics of SnO_2 Based Gas Sensors", *Journal of Materials, Science: Materials in Electronics*, Vol. 10, pp. 545–549, 1999.

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.6.4]

25. Adamyan A.Z., Adamian Z. N., Aroutiounian V.M., "Preparation of SnO_2 Films with Thermally Stable Nanoparticles", *Sensors*, Vol. 3, pp. 438–442, 2003.
26. Idriss H., Seebauer E.G., "Reactions of Ethanol Over Metal Oxides", *Molecular Catalysis A: Chemical,* Vol. 152, pp. 201–212, 2000.
۲۷. حسینی گلگو، س.م.، حسین‌بابایی، ف.، افضل‌زاده، ر.، "آشکارسازی گازهای قابل اشتعال توسط حسگر اکسید قلع ساخته شده به روش تبخیر با باریکه الکترونی"، *نشریه علمی پژوهشی شریف*، شمارهٔ ۳۸، ص. ۲۱-۲۹، ۱۳۸۶.
۲۸.. حسینی گلگو، س.م.، *"تعیین مدل یک حسگر گاز تحت مدولاسیون دمایی برای شناسایی بو"*، پایان‌نامهٔ دکتری ، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، ۱۳۸۸.

.

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.6.4]