



دانشکده فنی

پایان نامه کارشناسی ارشد

مهندسی برق

گرایش الکترونیک

بررسی تأثیر دما و زمان تفجوشی بر ویژگی‌های حسگری لایه‌های نازک اکسید قلع

از :

زهرا اسمعیل زاده فشتمی

استاد راهنما :

دکتر سید محسن حسینی گلگو

اسفند ماه 1392

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
چکیده فارسی.....ش	
چکیده انگلیسی.....ص	
پیشگفتار.....1	
فصل اول: حسگرهای مقاومتی لایه نازک گاز	
1-1. تعریف واژه‌ی حسگر.....3	
2-1. چرا از حسگرهای گازی استفاده می‌کنیم.....4	
3-1. انواع حسگرهای گازی.....4	
4-1. تاریخچه حسگرهای گاز مقاومتی.....6	
5-1. اصول عملکرد حسگرهای مقاومتی گاز.....6	
6-1. نقش دما در حساسیت حسگرها.....10	
7-1. لایه‌ی حساس.....10	
8-1. مفهوم لایه‌های نازک.....11	
9-1. خواص الکتریکی لایه‌های نازک.....12	
10-1. روش‌های سنتز لایه‌های نازک.....13	
1-10-1. لایه‌نشانی به روش تبخیر شیمیایی.....13	
2-5-2. لایه‌نشانی به روش تبخیر فیزیکی.....14	
11-1. مورفولوژی و مطالعات ساختاری لایه‌های نازک.....16	
1-11-1. پراش اشعه‌ی ایکس (XRD).....16	
2-11-1. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).....17	
3-11-1. میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM).....18	

فصل دوم: تاثیر اندازه دانه بر خواص حسگری

- 1-2. مقدمه..... 20
- 2-2. تاثیر اندازه دانه بر روی خواص حسگری نیمه‌هادی‌ها..... 20
- 3-2. تاثیر اندازه دانه بر روی هدایت لایه‌های اکسید فلزی..... 23
- 4-2. تاثیر سطح ویژه بر روی خواص حسگری گاز..... 25
- 5-2. تاثیر اندازه دانه بر خواص حسگری SnO_2 در مواجهه با گاز..... 26
- 6-2. تاثیر اضافه کردن ناخالصی بر حساسیت..... 29

فصل سوم: تاثیر پارامترهای تف‌جوشی بر عملکرد حسگرهای گازی

- 1-3. پایه‌ی علم پخت..... 32
- 2-3. پارامترهای موثر آنیل روی خواص حسگری..... 33
- 3-3. رشد دانه..... 35
- 4-3. قانون رشد دانه..... 37
- 5-3. اثر مدت زمان آنیل..... 39
- 6-3. اثر دمای آنیل..... 42
- 7-3. اثر آلایش در جلوگیری از رشد دانه..... 46
- 8-3. اثر حفره در جلوگیری از رشد دانه..... 48

فصل چهارم: روش تحقیق و کار آزمایشگاهی

- 1-4. مقدمه..... 50
- 2-4. مواد مورد استفاده..... 50
- 3-4. لایه‌نشانی اکسید قلع..... 52
- 4-4. آماده‌سازی نمونه‌ها برای عملیات حرارتی و تست حسگری..... 53
- 5-4. عملیات حرارتی نمونه‌ها..... 55
- 1-5-4. دسته اول: آنیل در زمان مختلف..... 57
- 2-5-4. دسته دوم: آنیل در دماهای مختلف..... 57

- 57.....6-4 طراحی و ساخت سامانه‌ی ثبت پاسخ‌ها.....
- 58.....7-4 گازهای هدف.....
- 60.....8-4 اندازه‌گیری و ثبت پاسخ‌های حسگر.....
- 60.....9-4 محاسبه تراکم گاز.....
- 62.....10-4 تعریف حساسیت در حسگرهای گازی.....
- 63.....11-4 زمان پاسخ و بازیابی حسگر.....

فصل پنجم: تحلیل پاسخ‌ها، نتایج و بحث

- 64.....1-5 معرفی و هدف.....
- 65.....2-5 ارزیابی نمونه‌های لایه‌نشانی شده.....
- 66.....3-5 توصیف عملیات حرارتی.....
- 67.....4-5 عملیات حرارتی دسته اول.....
- 70.....1-4-5 بررسی رفتار دمایی نمونه‌ها.....
- 73.....2-4-5 مورفولوژی سطح لایه‌های نازک.....
- 75.....3-4-5 تغییرات پاسخ با دمای کاری.....
- 78.....4-4-5 تغییرات پاسخ حسگر در تراکم‌های مختلف گاز هدف.....
- 80.....5-4-5 پاسخ دینامیکی حسگر گاز.....
- 88.....5-5 عملیات حرارتی دسته دوم.....
- 92.....1-5-5 بررسی رفتار دمایی نمونه‌ها.....
- 93.....2-5-5 مورفولوژی سطح لایه‌های نازک.....
- 94.....3-5-5 تغییرات پاسخ با دمای کاری.....
- 96.....4-5-5 تغییرات پاسخ حسگر در تراکم‌های مختلف گاز هدف.....
- 96.....5-5-5 پاسخ دینامیکی حسگر گاز.....
- 104.....6-5 روشی جدید جهت یافتن زمان و دمای بهینه‌ی آنیل.....

فصل ششم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات

105.....1-6. نتیجه‌گیری.....

107.....2-6. پیشنهادات.....

فصل هفتم:

108.....مراجع.....

فهرست جدول‌ها

- جدول 1-1. مشخصات یک حسگر شیمیایی ایده‌آل. (5)
- جدول 1-3 مساحت ویژه و اندازه دانه را با افزایش زمان آنیل. (42)
- جدول 1-4 پارامترهای لایه‌نشانی لایه‌های نازک اکسید قلع به روش تبخیر حرارتی. (54)
- جدول 2-4 برخی از ویژگی‌های شیمیایی الکل‌های متانول، اتانول، 1- پروپانول، 1- بوتانول. (59)
- جدول 1-5 ضرائب مربوط به منحنی‌های برازش شده در فرآیند تشکیل هسته برای حسگرهای دسته اول. (69)
- جدول 2-5 ضرائب مربوط به منحنی‌های برازش شده در فرآیند دوم آنیل برای حسگرهای دسته اول. (70)
- جدول 3-5 مقادیر انرژی فعال‌سازی و ثابت محاسبه شده برای حسگرهای دسته اول. (73)
- جدول 4-5 دمای کار بهینه برای هر حسگر در حضور گازهای هدف مختلف برای حسگرهای دسته اول. (76)
- جدول 5-5 مقادیر برازش شده در فرآیند اول برای نمونه‌های دسته دوم. (90)
- جدول 6-5 مقادیر برازش شده در فرآیند دوم برای حسگرهای دسته دوم. (91)
- جدول 7-5 مقادیر انرژی فعال‌سازی برای حسگرهای دسته دوم. (92)
- جدول 8-5 دمای کار بهینه برای نمونه‌های دسته دوم در حضور گازهای هدف مختلف برای حسگرهای دسته دوم. (96)

فهرست شکل‌ها

- شکل 1-1. ساختار یک حسگر گاز مقاومتی، (الف) نمایش از کنار، (ب) نمایش از بالا. (7)
- شکل 1-2. طرح‌واره‌ای برای تشریح افزایش هدایت به دلیل کاهش ارتفاع سد در حسگرهای گاز SnO_2 . (الف) اکسیژن بر سطح ذره‌ی SnO_2 جذب شده سد پتانسیلی در مرزخانه‌ها شکل می‌گیرد. (ب) سد پتانسیل با استفاده از واکنش اتم‌های اکسیژن با گاز احیایی کاهش یافته به الکترون‌ها اجازه می‌دهد راحت‌تر از دانه‌ای به دانه‌ی دیگر حرکت کنند که در نتیجه این عمل هدایت ویژه افزایش می‌یابد. (9)
- شکل 1-3. طرح‌واره‌ی ساختار لایه و زیرپایه نسبت به هم. (11)
- شکل 1-4. طرح‌واره محفظه خلا برای ساخت لایه نازک به روش تبخیر حرارتی. (15)
- شکل 1-5. طرح‌های XRD مشاهده شده برای لایه‌های آلاینش شده و آلاینش نشده SnO_2 در دماهای زیر پایه و فشارهای متفاوت بعد از آنیل در 450 درجه سانتی‌گراد به مدت 1 ساعت در هوا. (17)
- شکل 1-6. تصاویر SEM از لایه‌ی SnO_2 لایه‌نشانی شده بر روی زیرلایه‌هایی با دمای (الف) 150 درجه سانتی‌گراد (ب) محیط. (18)
- شکل 1-7. تصاویر TEM از لایه‌ی SnO_2 لایه‌نشانی شده با توان کندوپاش (الف) 30 وات (ب) 60 وات. (19)
- شکل 1-2. طرح‌واره توصیف اثر اندازه دانه بر حساسیت. (22)
- شکل 2-2. طرح‌واره‌ای از مدل هدایت لایه‌های اکسید فلزی برای دانه‌های (الف) بزرگ و (ب) کوچک. (23)
- شکل 2-3. تصویر SEM لایه‌ها در مقیاس $2 \mu\text{m}$ (الف) نمونه S_1 و (ب) نمونه S_2 . (24)
- شکل 2-4. منحنی‌های مقاومت برحسب زمان برای فشار $8/4\text{mmHg}$ گاز اکسیژن (الف) نمونه‌ی S_1 در دمای 280 درجه و (ب) نمونه S_2 در دمای 260 درجه سانتی‌گراد. (25)
- شکل 2-5. رابطه میان سطح ویژه حسگرهای SnO_2 و حساسیت آن نسبت به 500 ppm گاز هیدروژن در هوا و در دمای 573k . (26)
- شکل 2-6. (الف) تاثیر اندازه دانه بر روی حساسیت حسگر SnO_2 نسبت به 800 ppm گاز H_2 و CO در دمای 300 درجه. (ب) تغییر اندازه دانه SnO_2 با تغییر دمای تف‌جوشی. (ج) حساسیت SnO_2 خالص و آلاینش شده نسبت به 800 ppm گاز H_2 برحسب اندازه دانه. (27)
- شکل 2-7. پاسخ گازی لایه‌های نازک نسبت به غلظت اتانول مربع مربوط به نمونه اول با اندازه دانه 78 نانومتر و مثلث مربوط به نمونه 2 با اندازه دانه 5 نانومتر. (28)

شکل 2-8. تغییر میزان حساسیت حسگر در مواجهه با 300 ppm گاز هیدروژن در دمای 140 °C بر حسب اندازه دانه SnO₂. (29)

شکل 2-9. اثر آلاینش مواد با اکسیدهای مختلف بر روی پاسخ SnO₂ به گاز N₂O. (30)

شکل 2-10. پاسخ حسگر SnO₂ خالص و آلاینش شده با 5 و 10 درصد ناخالصی لانتانوم بعنوان تابعی از دمای کار به 500 ppm (الف) استون (ب) اتانول و (ج) متانول. (31)

شکل 3-1. طیف‌های XRD برای لایه‌های نازک قلع آنیل شده در جریان اکسیژن و در دمای (الف) 400 درجه برای مدت 1 و 2 ساعت (ب) 300 درجه برای مدت 1 ساعت و (ج) 500 درجه برای مدت 2 و 10 ساعت. (34)

شکل 3-2. رشد سلول‌های کف صابون در یک محفظه‌ی مسطح. (37)

شکل 3-3. اندازه دانه به‌عنوان تابعی از زمان آنیل در دماهای مختلف. (40)

شکل 3-4. نتایج رشد دانه نمونه‌های نانو ساختار SnO₂ در آنیل طولانی مدت برای (الف) پودر و قرص‌های پرس شده در فشارهای (ب) 5/ و (ج) 1 گیگا پاسکال. (41)

شکل 3-5. تغییرات پاسخ حسگرها و زمان پاسخ آنها به 500 ppm گاز NO₂ بعنوان تابعی از زمان آنیل. (41)

شکل 3-6. اثر دمای آنیل بر روی (الف) الگوهای XRD و (ب) پاسخ حسگر لایه ضخیم اکسید روی. (43)

شکل 3-7. اثر دمای آنیل بر روی (الف) سطح موثر و (ب) خواص حسگری حسگرهای لایه ضخیم WO₃. (44)

شکل 3-8. تصاویر AFM فیلم‌های WO₃ لایه‌نشانی شده در دمای اتاق و آنیل شده در دماهای 200، 350، 500 و 600 درجه. (45)

شکل 3-9. پاسخ فیلم‌های WO₃ به 10 ppm از گاز NO₂ بر حسب دمای عملیاتی برای دماهای مختلف آنیل. (46)

شکل 3-10. اندازه دانه SnO₂ بر حسب تابعی از نسبت آنتیموان به قلع. (47)

شکل 3-11. اثر افزودن ناخالصی بر روی اندازه دانه‌ی حسگر اکسید قلع در دماهای مختلف آنیل. (47)

شکل 3-12. ارزیابی توزیع اندازه حفره برای نانو کریستال اکسید تیتانیوم در دو دمای 350 و 700 درجه سانتی‌گراد. (49)

شکل 4-1. طرح‌واره‌ی سامانه‌ی استفاده شده برای لایه‌نشانی SnO₂. (52)

شکل 4-2. طرح‌واره‌ی از سامانه‌ی طراحی شده برای عملیات آنیل در این کار. (54)

شکل 4-3. تصاویر واقعی یک نمونه (الف) گرمکن و (ب) حسگر نصب شده بر روی گرمکن. (55)

شکل 4-4. سامانه‌ی طراحی شده برای آنیل. (56)

شکل 4-5. پروفایل دما-زمان برای آنیل نمونه‌های SnO₂. (56)

شکل 4-6. سامانه‌ی طراحی شده برای انجام آزمون‌های حسگری. (58)

شکل 4-7 نمونه بردار مایعات با حجم میکرولیتر. (59)

شکل 4-8 زمان پاسخ و زمان بازبایی برای حسگر. (63)

شکل 5-1 تصاویر SEM از (الف) مقطع نمونه‌ی لایه‌نشانی شده بر روی زیرپایه‌ی شیشه سودالایم (ب) تصویر لایه قبل از عملیات آنیل. (66)

شکل 5-2 نمودارهای تغییر مقاومت لایه‌های نازک در حین عملیات آنیل در اکسیژن هوا، برای حسگرهای S4001-S4004. (67)

شکل 5-3 منحنی‌های برازش شده‌ی مقاومت حسگرها در فرآیند اول (تشکیل هسته) در دقایق اولیه‌ی آنیل برای نمونه‌های (الف) S4001 (ب) S4002 (ج) S4003 (د) S4004. دایره‌های توپر مربوط به نقاط اندازه‌گیری و منحنی‌ها مربوط به برازش می‌باشند. (68)

شکل 5-4 منحنی‌های برازش شده فیلم‌ها در فرآیند دوم آنیل (دوباره کرسیتال شدگی) (الف) S4001 (ب) S4002 (ج) S4003 (د) S4004. دایره‌های توپر مربوط به نقاط اندازه‌گیری و منحنی‌ها مربوط به برازش می‌باشند. (69)

شکل 5-5 منحنی مقاومت بر حسی دمای کاری برای لایه‌های اکسید روی آلیس شده با Al_2O_3 . (71)

شکل 5-6 منحنی‌های آرنیوس برای نمونه‌های S4001-S4004. (72)

شکل 5-7 تصاویر SEM در مقیاس 300nm از نمونه‌ی لایه‌نشانی شده (الف) S4001 (ب) S4002 (ج) S4003 (د) S4004. (74)

شکل 5-8 اندازه دانه‌ی حسگرها بر حسب زمان آنیل برای نمونه‌های S4001-S4004. (74)

شکل 5-9 نمودارهای پاسخ حسگر بر حسب دمای کاری برای نمونه‌های S4001، S4002، S4003 و S4004 در تراکم ثابت 1000 ppm از گاز هدف (الف) متانول (ب) اتانول (ج) 1-پروپانول (د) 1-بوتانول. (75)

شکل 5-10 تغییرات پاسخ حسگرهای S4001-S4004 در حضور تراکم‌های مختلف (الف) متانول، (ب) اتانول، (ج) 1-پروپانول و (د) 1-بوتانول. (79)

شکل 5-11 منحنی‌های پاسخ دینامیکی حسگرهای (الف) S4001، (ب) S4002، (ج) S4003 و (د) S4004 در حضور 1000 ppm بخار متانول در دماهای کاری مختلف. (81)

شکل 5-12 منحنی‌های پاسخ دینامیکی حسگرهای (الف) S4001، (ب) S4002، (ج) S4003 و (د) S4004 در حضور 1000 ppm بخار اتانول در دماهای کاری مختلف. (82)

شکل 5-13 منحنی‌های پاسخ دینامیکی حسگرهای (الف) S4001، (ب) S4002، (ج) S4003 و (د) S4004 در حضور 1000 ppm بخار 1-پروپانول در دماهای کاری مختلف. (83)

شکل 5-14 منحنی‌های پاسخ دینامیکی حسگرهای (الف) S4001، (ب) S4002، (ج) S4003 و (د) S4004 در حضور 1000 ppm بخار 1-بوتانول در دماهای کاری مختلف. (84)

شکل 5-15 تغییرات زمان پاسخ چهار حسگر S4004-S4001 در حضور 1000 ppm بخار متانول با تغییر دمای کاری حسگر. (85)

شکل 5-16 همان شکل 5-15 در حضور بخار اتانول. (86)

شکل 5-17 همان شکل 5-15 در حضور بخار 1-پروپانول. (86)

شکل 5-18 همان شکل 5-15 در حضور بخار 1-بوتانول. (87)

شکل 5-19 نمودار زمان بازیابی حسگرهای S4001-S4004 بعنوان تابعی از دمای کاری در حضور 1000 ppm گاز (الف) متانول، (ب) اتانول، (ج) 1-پروپانول و (د) 1-بوتانول. (88)

شکل 5-20 منحنی‌های مقاومت لایه‌ها در حین فرآیند آنیل برای نمونه‌های (الف) S3002 و S3502، (ب) S4002 و S4502. (89)

شکل 5-21 منحنی‌های برازش شده‌ی حسگرها در فرآیند اول (تشکیل هسته) در دقایق اولیه‌ی آنیل برای نمونه‌های (الف) S3002، (ب) S3502، (ج) S4002 و S4502. (90)

شکل 5-22 منحنی‌های برازش شده‌ی حسگرها در فرآیند دوم (رشد دانه) در طی آنیل برای نمونه‌های (الف) S3502، (ب) S4002 و (ج) S4502. (91)

شکل 5-23 منحنی‌های آرنیوس برای نمونه‌های دسته دوم S3002، S3502، S4002 و S4502. (92)

شکل 5-24 تصاویر SEM در مقیاس 300nm برای نمونه‌های (الف) S3002، (ب) S3502، (ج) S4002 و (د) S4502. (93)

شکل 5-25 منحنی اندازه دانه‌ی حسگرها بعنوان تابعی از دمای آنیل برای حسگرهای دسته دوم. (94)

شکل 5-26 منحنی‌های پاسخ حسگر برحسب دمای کاری برای چهار نمونه‌ی S3002، S3502، S4002 و S4502 در حضور تراکم ثابت 1000 ppm از (الف) متانول (ب) اتانول (ج) 1-پروپانول (د) 1-بوتانول. (95)

شکل 5-27 نمودارهای پاسخ چهار حسگر در حضور تراکم‌های مختلف (الف) متانول (ب) اتانول (ج) 1-پروپانول (د) 1-بوتانول. (97)

شکل 5-28 منحنی‌های پاسخ دینامیکی حسگرهای (الف) S3002، (ب) S3502، (ج) S4002 و (د) S4502 در حضور 1000 ppm بخار متانول در دماهای کاری مختلف. (98)

شکل 5-29 منحنی‌های پاسخ دینامیکی حسگرهای (الف) S3002، (ب) S3502، (ج) S4002 و (د) S4502 در حضور 1000 ppm بخار اتانول در دماهای کاری مختلف. (99)

شکل 5-30 منحنی‌های پاسخ دینامیکی حسگرهای (الف) S3002، (ب) S3502، (ج) S4002 و (د) S4502 در حضور 1000 ppm بخار 1-پروپانول در دماهای کاری مختلف. (100)

شکل 5-31 منحنی‌های پاسخ دینامیکی حسگرهای (الف) S3002، (ب) S3502، (ج) S4002 و (د) S4502 در حضور 1000 ppm بخار 1-بوتانول در دماهای کاری مختلف. (101)

شکل 5-32 تغییرات زمان پاسخ چهار حسگر S3002، S3502، S4002 و S4502 در حضور 1000 ppm بخار (الف) متانول، (ب) اتانول، (ج) 1-پروپانول و (د) 1-بوتانول با تغییر دمای کاری حسگر. (102)

شکل 5-33 تغییرات زمان بازبایی چهار حسگر S3002، S3502، S4002 و S4502 در حضور 1000 ppm بخار (الف) متانول، (ب) اتانول، (ج) 1-پروپانول و (د) 1-بوتانول با تغییر دمای کاری حسگر. (103)

شکل 5-34 منحنی‌های پاسخ حسگر در طول آنیل کنترل نشده. (104)

فهرست علائم اختصاری

بار الکترون واحد	e
قابلیت تحرک باربرها	μ
لایه‌نشانی به روش تبخیر شیمیایی	CVD
لایه‌نشانی به روش تبخیر فیزیکی	PVD
پراش اشعه X	XRD
میکروسکوپ الکترونی روبشی	SEM
میکروسکوپ الکترونی عبوری	TEM
رسانش الکتریکی	G
اندازه دانه	D
ضخامت لایه‌ی تهی از بار	L
تراز انرژی	E_b
طول دبای	λ_D
نیروی کشش سطحی	γ
انرژی گرمایی جهت فعال‌سازی فرآیند	Q
ثابت جهانی گاز	R
نسبت حجمی	f_v
آمپر	A
ولت	V
نانومتر	nm
میکرولیتتر	μl
جزء در یک میلیون	ppm
دانسیتته‌ی الکلیها	ρ
مقاومت الکتریکی	R
جرم مولی	M
حسگر مقاومتهی گاز	RGS

تراکم وزنی	C
حساسیت حسگر	S
پاسخ حسگر	SR
زمان پاسخ	t_r
زمان بازیابی	t_f
میلی الکترون ولت	meV

بررسی تأثیر دما و زمان تفجوشی بر ویژگی‌های حسگری لایه‌های نازک اکسید قلع

زهرا اسمعیل‌زاد فشتمی

در کار حاضر بررسی خواص الکتریکی لایه‌های نازک اکسید قلع خالص با ضخامت 300 نانومتر، که به روش تبخیر حرارتی در خلا بر روی زیرپایه‌ی سرد شیشه لایه‌نشانی شده بودند، مورد بررسی قرار می‌گیرد. دما و زمان تفجوشی از جمله پارامترهای تأثیرگذار بر خواص حسگری می‌باشند که بررسی تأثیر آن‌ها در خواص حسگری این لایه‌ها از اهداف اصلی در این پایان‌نامه است. برای یافتن زمان و دمای بهینه‌ی آنیل عملیات تفجوشی نمونه‌ها، در دو مرحله صورت گرفت. در مرحله‌ی اول نمونه‌ها در دمای ثابت 400 درجه‌ی سانتی‌گراد برای مدت زمان‌های مختلف 1، 2، 3 و 4 ساعت آنیل شدند. پس از آنیل نمونه‌ها عملیات تست حسگری با بخارات الکی متانول، اتانول، 1-پروپانول و 1-بوتانول انجام گرفت. مورفولوژی لایه‌ها توسط تصاویر SEM مورد بررسی قرار گرفتند و اندازه دانه‌ها برای این نمونه‌ها به ترتیب برابر با 10، 16، 23 و 30 نانومتر تخمین زده شد. بعد از بررسی‌های حسگری نمونه‌ها مشخص شد که برای نمونه‌های موجود زمان بهینه‌ی تفجوشی دو ساعت است. در مرحله-ی دوم، نمونه‌ها در دماهای 300، 350، 400 و 450 درجه‌ی سانتی‌گراد برای مدت زمان دو ساعت تحت آنیل قرار گرفتند. مجدداً به کمک تصاویر SEM در این مرحله، اندازه‌ی دانه برای این نمونه‌ها به ترتیب برابر با 8، 11، 17 و 33 نانومتر تخمین زده شد. پس از انجام آزمایش حسگری، دمای 350 درجه‌ی سانتی‌گراد به عنوان دمای بهینه‌ی تفجوشی در مرحله‌ی دوم حاصل شد. سرانجام روشی جدید تحت عنوان آنیل کنترل نشده برای تعیین زمان و دمای بهینه‌ی آنیل نمونه‌ها معرفی می‌شود. اعمال روش مذکور بر لایه‌های اکسید قلع سبب شد که با تعداد نمونه‌های کمتر و در مدت زمان بسیار کوتاه‌تری همان اعداد به عنوان دما و زمان بهینه‌ی تفجوشی برای این نمونه‌ها حاصل شود.

کلید واژه: حسگر مقاومتی گاز، اکسید قلع، لایه‌نشانی فیلم نازک، زمان تفجوشی، دمای تفجوشی

Abstract:

An study on the annealing time and temperature effect on the gas sensing properties of tin oxide thin films

Zahra Esmailzade Fashtami

In this work, a thin film pure tin-oxide, with 300 nm thickness, was deposited in on cold glasses using thermal evaporation technique. The time and temperature of Annealing are some of the most effective parameters which affect on gas sensing properties. Analyzing these conditions and changing some of them in order to improve sensing characteristics was the main goal here. In order to find an optimum annealing time and temperature, the samples were annealed in two steps with different time-temperature plan. In first step, samples were annealed in 400°C with time durations of 1, 2, 3 and 4 hours. Then, sensors were tested using wide concentration range of methanol, ethanol, 1-propanol and 1-butanol vapors. Layers morphology was analyzed using SEM images which revealed grain size for annealed samples was about by 10, 16, 23 and 30 nm, respectively. Analyzing recorded responses time and level in first step revealed that 2 hours is the optimal annealing time duration. In the next step samples were annealed in 300, 350, 400 and 450°C for 2 hours which was the optimal time duration. The grain size estimated from SEM images for 300, 350, 400 and 450°C was 8, 11, 17 and 33 nm. Sensing experiments showed that 350°C is the optimal annealing temperature in second step. Finally in order to find annealing optimal characteristics, a new method, named uncontrolled annealing was introduced. The results in this step achieved using much less samples compared to two other steps.

Key words: Resistivity Gas Sensor, Tin Oxide, Thin Film Deposition, Annealing Time, Annealing Temperature

پیشگفتار

شناسایی گازهای سمی و خطرناک توسط حسگرهای گازی برای حفاظت از محیط زیست و سلامت انسان‌ها بسیار مهم می‌باشد. نانوحسگرها، حسگرهایی در ابعاد نانو هستند که به خاطر کوچکی و نانومتری بودن ابعادشان از دقت و واکنش‌پذیری بالایی برخوردارند به طوری که حتی به تراکم کم گاز نیز عکس‌العمل نشان می‌دهند. در سال‌های اخیر اکسیدهای فلزی نیمه‌رسانا به علت دارا بودن مزایایی از قبیل حساسیت بالا، قیمت کم و سادگی تکنولوژی ساخت توجهات بسیاری را در حوزه‌ی حسگرهای گازی به خود جلب کرده‌اند. این حسگرها عمدتاً نیمه‌هادی اکسید فلزی همچون اکسید قلع، اکسید روی و اکسید مس ساخته می‌شوند. لایه‌های اکسید فلزی نانو ساختار یا حاوی ذراتی با ابعاد نانو، به دلیل دارا بودن نسبت سطح به حجم بالا، از گزینه‌های قابل اطمینان و مناسب در ساخت حسگرهای شیمیایی هستند. نسبت سطح به حجم بسیار بالا، نقش مهمی را در پاسخ‌دهی حالت سطحی حسگر ایفا می‌کند. از طرفی در حسگرهای لایه نازک به علت سطح تماس زیاد لایه با محیط، واکنش‌پذیری لایه نسبت به بدنه افزایش می‌یابد.

به دلیل رابطه معکوسی که بین سطح و اندازه دانه وجود دارد، مواد در مقیاس نانو که سطح مؤثر بالایی را ارائه می‌دهند، مطلوب‌تر می‌باشند. نتایجی که تا به امروز بدست آمده است یافته‌های دیگر محققان را راجع به نقش اندازه‌ی دانه بر پاسخ حسگر تأیید می‌نماید. علاوه بر بهبود حساسیت که توسط حسگرها با ساختار نانو مشاهده می‌شود، پاسخ سریعتر حسگر نیز یکی از امتیازات ویژه می‌باشد. به‌هرحال باید توجه شود که اثرات اندازه دانه، غالباً بوسیله فاکتورهای دیگری پیچیده می‌شود. عمده‌ترین آن‌ها، فاکتورهایی هستند که با تفجوشی حسگر در حین فرآیند ساخت حسگر مرتبط می‌باشند. تفجوشی یکی از مراحل اساسی در تعیین ساختار سرامیک‌های اکسید فلزی است. دما، زمان و محیط (اکسیدی، احیایی یا خنثی) سه عامل مهم در فرآیند تفجوشی محسوب می‌شوند.

در این پروژه، پس از ساخت نمونه‌های اکسید قلع با یکی از روش‌های سنتز لایه نازک همچون روش تبخیر حرارتی، انجام عملیات حرارتی، آنیل نمونه‌ها با دما و زمان کنترل شده مد نظر است. در گام بعدی، از روی نمونه‌های حاصل ویژگی احساس به گاز آن‌ها در حضور چند گاز الکی بررسی می‌شود.

این پایان‌نامه از پنج فصل تشکیل شده است. در فصل اول ساختار و نحوه‌ی عملکرد و روش‌های سنتز و ارزیابی حسگرهای لایه نازک مورد بررسی قرار می‌گیرد. به دلیل اهمیت اندازه‌دانه‌های ساختار حسگر در بهبود خواص حسگری، در فصل دوم به این مقوله پرداخته می‌شود. فصل سوم به ارزیابی اثر شرایط مختلف عملیات حرارتی بر روی خواص احساس به گاز حسگرها اختصاص دارد و فرآیند رشد دانه به عنوان مهم‌ترین اثر عملیات حرارتی به تفصیل مورد بررسی قرار می‌گیرد. در فصل چهارم به بررسی کار آزمایشگاهی صورت گرفته به منظور ثبت پاسخ یک حسگر مقاومتی گاز تحت شرایط کنترل شده‌ی آنیل می‌پردازیم و در فصل پنجم به بررسی روش ارائه شده در این کار پرداخته و نتایج بدست آمده از پاسخ حسگرها تحت زمان و دمای متفاوت آنیل و در حضور بخارات الکلی متفاوت مورد بحث قرار می‌گیرد و سرانجام روشی جدید برای انتخاب زمان و دمای بهینه‌ی آنیل معرفی می‌شود.

حسگرهای مقاومتی لایه نازک گاز

فصل اول

1-1. تعریف واژه‌ی حسگر [1]

امروزه واژه حسگر به‌عنوان یکی از واژه‌های تخصصی از نوآوری‌های فنی، در پشت ایده‌هایی همچون ریزپردازنده¹، ترانسیپوتر²، طراحی‌های گوناگون برای حافظه‌ها و دیگر مؤلفه‌های الکترونیکی، پنهان نمی‌ماند. با این وجود، هنوز هم فقدان یک تعریف دقیق همانند آنچه برای واژگانی شبیه پروب، گیج³ و مبدل⁴ وجود دارد، در مورد آن دیده می‌شود. قطع نظر از واژه حسگر ترکیباتی همچون عنصر حسگر⁵، سیستم حسگر⁶، حسگرهای هوشمند⁷ و غیره نیز بسیار دیده می‌شوند. حسگر، یک واژه‌ی تخصصی است که از کلمه لاتین sensorium، به‌معنی توانایی حسی یا sensus، بمعنای حس گرفته شده است. با دانستن سرچشمه‌ی ایده‌ی حسگرها، تأکید بر قیاس بین حسگرهای حاصل از فن‌آوری و اندام‌های حسی انسان، واضح به‌نظر می‌رسد. در اینجا لازم است واژه

¹ . Microprocessor

² . Transputer

³ . Gage

⁴ . Transducer

⁵ . Sensor element

⁶ . Sensor system

⁷ . Intelligent sensor

حسگر تعریف شود: حسگر، وسیله‌ایست که کمیت فیزیکی را طوری تبدیل می‌کند (تغییر می‌دهد) که بتواند به صورت یک کمیت الکتریکی اندازه‌گیری شود (تغییر کند) تا بتواند بصورت الکتریکی پردازش یا انتقال داده شود.

2-1. چرا از حسگرهای گازی استفاده می‌کنیم؟

اجتماع صنعتی پیشرفته امروزی کالاها و خدمات متعدد جهانی را همراه با یک سری مسائل و مشکلات مرتبط با توسعه تکنولوژی با خود به همراه آورده است. افزایش بی‌رویه صنعتی شدن، نمایش و کنترل پیوسته آلودگی موجود در هوا را در کارخانه‌ها، آزمایشگاه‌ها، بیمارستان‌ها و اکثر محیط‌های فنی ضروری می‌سازد. در سال‌های اخیر، چندین نوع گاز در نواحی مختلف استفاده شده‌اند. در حقیقت، در بسیاری از صنایع، گازها به‌طور فزاینده‌ای به‌عنوان مواد اولیه اهمیت یافته‌اند. به‌همین دلیل، توسعه آشکارسازهای گازهای بسیار حساس، اهمیت یافته است تا از حوادث ناشی از نشت گاز جلوگیری شود. چنین آشکارسازهایی باید نمایش پیوسته تراکم گازهای ویژه در محیط را به‌صورت کیفی و انتخابی، ممکن سازند. ویژگی‌هایی به شرح جدول 1-1، مشخصه‌های یک آشکارساز شیمیایی ایده‌آل را لیست می‌کند. ابزارهای آشکارساز گازی به‌طور فزاینده‌ای برای سلامت و ایمنی صنعت، دستگاه‌های اندازه‌گیری محیطی و کنترل فرآیند مورد نیاز می‌باشند. برای برآورده کردن این تقاضا، تحقیقات قابل ملاحظه‌ای در زمینه حسگرهای جدید در جریان است که شامل کوشش‌هایی برای توسعه‌ی عملکرد ادوات سنتی، از قبیل حسگرهای اکسید فلز مقاومتی، تا مهندسی نانو¹ می‌باشد. حسگرهای اکسید فلزی برای چندین دهه به‌خاطر آشکار سازی کم‌هزینه گازهای قابل اشتعال و سمی، مورد استفاده قرار گرفته‌اند. به هر حال مسائلی از قبیل حساسیت، قابلیت انتخاب و پایداری به‌خاطر رویکردهای گرانتر، کاربرد آنها را محدود ساخته است [2].

3-1. انواع حسگرهای گازی

حسگرهای گاز به دو دسته کلی، شامل حسگرهای شیمیایی و حسگرهای فیزیکی تقسیم می‌شوند. یک حسگر شیمیایی قطعه‌ای است که توانایی تبدیل کمیت شیمیایی به سیگنال الکتریکی را داشته و به تراکم ذرات ویژه‌ای همچون اتم‌ها، مولکول‌ها و یون‌ها در گازها و جامدات با ایجاد یک سیگنال الکتریکی پاسخ می‌دهد [3]. حسگرهای شیمیایی با حسگرهای فیزیکی تفاوت بسیاری دارند که می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: اول، تعداد گونه‌های شیمیایی که با حسگر واکنش می‌دهند معمولاً خیلی زیاد است. حدود 100 کمیت فیزیکی را می‌توان با استفاده از حسگرهای فیزیکی ثبت کرد. اما در مورد حسگرهای شیمیایی، این تعداد چندین برابر بیشتر است. مثالی از این نوع را می‌توان در تعداد مؤلفه‌هایی دید که تست آن‌ها در آزمایشگاه‌های پزشکی صورت

¹. Nanoengineering

جدول 1-1. مشخصات یک حسگر شیمیایی ایده‌آل [2]

Chemicallyselective	قابلیت انتخاب به لحاظ شیمیایی
Reversible	برگشت پذیر
Fast	سریع
Highlysensitive	حساسیت بالا
Durable	پایدار
Noncontaminating	بدون آلودگی
Nonpoisoning	بدون مسمومیت
Simple operation	عملکرد ساده
Small Size (portability)	اندازه کوچک (قابل حمل)
Simple Fabrication	ساخت ساده
Low noise	نویز پایین
Low manufacturing costs	هزینه ساخت پایین

می‌گیرد. دوم، حسگرهای شیمیایی باید در مقابل کمیتی که اندازه‌گیری می‌شوند "باز" باشند و نمی‌توانند همانند حسگرهای دما به صورت بسته‌بندی در آیند. این بدان معناست که این نوع حسگرها در معرض اثرات ناخواسته‌ای همچون نور و آلودگی قرار دارند. انواع حسگرهای شیمیایی که می‌توانند در یک بینی الکترونیکی استفاده شوند باید بتوانند به مولکول‌های بویایی در فاز گاز، که نوعاً مولکول‌های آلی فرار می‌باشند پاسخ دهند [4]. حسگرهای شیمیایی، هم‌اکنون بسیار رشد یافته و به روش‌های مختلف ساخته شده‌اند [5]. این حسگرها بر پایه اصول الکتریکی، دمایی، نوری و جرمی دسته‌بندی می‌شوند. حسگرهای شیمیایی شامل حسگرهای مقاومتی گاز (RGS)، پلیمرهای هادی آلی¹ (CP) [6] و [7]، خازن‌های شیمیایی، ترانزیستورهای اثر-میدانی MOS (MOSFET) [8-10]، ریزترازوی کریستال کوارتز² (QCM) [11] و [12]، موج صوتی سطحی³ (SAW) [13] و ادوات دیگری می‌باشند که در آرایه‌ی حسگر در بینی‌های الکترونیکی استفاده می‌شوند. حساسیت، قابلیت انتخاب، برگشت پذیری، پاسخ

¹. Organic conducting polymers

². Quartz crystal microbalance

³. Surface acoustic wave