

پایان نامه کارشناسی ارشد

گروه مهندسی برق

گرایش الکترونیک

لایه نشانی ساختارهای اکسیدقلع به روش سل ژل و بررسی ویژگی‌های احساس به
گاز آنها

از:

ندا نوعی

استاد راهنما:

دکتر سید محسن حسینی گلگو

اسفند ۹۲

چکیده:

لایه نشانی ساختارهای اکسیدقلع به روش سل-ژل و بررسی ویژگی‌های احساس به گاز آن‌ها

ندا نوعی

روش سل-ژل و لایه‌نشانی چرخشی به دلیل هزینه کم، سادگی ساخت، تولید محصولات با کیفیت بالا و کنترل آسان ویژگی‌های محصول، روشی پربازده برای ساخت صفحات نازک است. هنگام ساخت صفحات نازک، علاوه بر متغیرهای فرآیند تهیه سل و عملیات لایه‌نشانی، ویژگی‌های صفحات شدیداً وابسته به عملیات ترمیم حرارتی بوده و در مورد حسگرهای گاز اکسید قلع، عملیات ترمیم حرارتی به عنوان آخرین مرحله ساخت، تعیین‌کننده ویژگی‌های حسگری این صفحات می‌باشد. در کار حاضر، با استفاده از نمک‌های غیرآلی در روش سل-ژل و لایه‌نشانی چرخشی، صفحات یکنواخت و بدون ترک‌خوردگی اکسید قلع خالص بدست آمدند. سپس با اعمال روش جدید عملیات ترمیم حرارتی، بدون استفاده از کوره‌های پرمصرف الکتریکی، این صفحات تبدیل به حسگرهای گاز مقاوم‌تری شدند. پس از نشان دادن قابلیت روش جدید عملیات ترمیم حرارتی برای ساخت حسگرهای گاز اکسید قلع در دماهای کمتر از 500°C ، فاز اول کار آزمایشگاهی را بر روی پیدا کردن مدت زمان بهینه عملیات ترمیم حرارتی متمرکز کرده و صفحات لایه‌نشانی شده یکسان را در دمای 400°C به مدت زمان‌های ۲ تا ۵ ساعت تحت عملیات ترمیم حرارتی قرار دادیم. ریخت‌شناسی و ویژگی‌های حسگری این صفحات با استفاده از تصاویر FESEM و انجام عملیات تست گاز در حضور الکل اتانول بررسی شد. نتایج بدست آمده نشان دادند که صفحات با عملیات ترمیم حرارتی به مدت چهار ساعت بهترین پاسخ را از خود نشان دادند. پس از پیدا کردن مدت زمان بهینه عملیات ترمیم حرارتی، در فاز دوم کار آزمایشگاهی، دمای عملیات ترمیم حرارتی را متغیر قرار داده و صفحات اکسید قلع یکسان، به مدت زمان چهار ساعت (مدت زمان بهینه عملیات ترمیم حرارتی) در دماهای 200 ، 300 ، 350 و 450°C ترمیم حرارتی شدند. تصاویر FESEM این صفحات حاکی از نانوذرات بودن دانه‌های اکسید قلع بودند. همچنین ویژگی‌های حسگری این صفحات در دماهای مختلف کار حسگر و در حضور تراکم‌های متفاوت چهار الکل متانول، اتانول، ایزوپروپانول و ۱-بوتانول مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به رفتار حسگری این صفحات در حضور الکل‌های متفاوت، صفحات با دمای عملیات ترمیم حرارتی 350°C حداکثر پاسخ را از خود نشان دادند.

کلید واژه: حسگر گاز مقاوم‌تی، لایه‌نشانی، روش سل-ژل، اکسید قلع، رفتار حسگری.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

ر.....چکیده فارسی

ز.....چکیده انگلیسی

۱.....پیشگفتار

فصل اول: حسگرهای گاز بر مبنای نیمه هادی

۴.....۱-۱. مقدمه

۵.....۲-۱. ساختار و ویژگی های اکسید قلع

۶.....۳-۱. مکانیسم شناسایی گاز در حسگرهای اکسید قلع بدون ناخالصی

۱۰.....۴-۱. پارامترهای مهم در یک حسگر گاز

۱۳.....۵-۱. انواع لایه های حساس در حسگرهای مقاومتی گاز

۱۴.....۶-۱. روش های سنتز

۱۵.....۱-۶-۱. روش سل-ژل

۱۷.....۲-۶-۱. مراحل فرآیند سل-ژل

۱۸.....۳-۶-۱. انواع روش های لایه نشانی در فرآیند سل-ژل

فصل دوم: حسگرهای اکسید قلع ساخته شده با روش سل-ژل

۲۵.....۱-۲. مقدمه

۲۵.....۲-۲. حسگرهای ساخته شده به روش لایه نشانی غوطه وری

۴۰.....۳-۲. حسگرهای ساخته شده به روش لایه نشانی چرخشی

۳۸.....۴-۲. حسگرهای ساخته شده توسط روش دو مرحله ای سل-ژل

۴۲.....۵-۲. جمع بندی

فصل سوم: اثر عملیات ترمیم حرارتی بر روی مواد

۴۴.....۱-۳. مقدمه

۴۵.....۲-۳. تحقیقات انجام شده در زمینه اثر متغیرهای عملیات ترمیم حرارتی بر روی مواد حساس به گاز

۵۴.....۳-۳. جمع بندی

فصل چهارم: کار آزمایشگاهی

۵۶.....۱-۴. مقدمه

۵۷.....۲-۴. مواد و تجهیزات

۵۷.....۳-۴. فرآیند تهیه ی سل

۵۹.....۴-۴. فرآیند لایه نشانی چرخشی

۶۰.....۵-۴. عملیات ترمیم حرارتی

۶۲.....۶-۴. عملیات تست گاز

۶۲.....۷-۴. محاسبه ی تراکم گاز

فصل پنجم: اندازه گیری ها، نتایج و بحث

۶۶.....۱-۵. بررسی و تحلیل ریخت شناسی صفحات اکسید قلع

۶۸.....۲-۵. حسگرهای ساخته شده با زمان های متفاوت عملیات ترمیم حرارتی

۷۶.....۳-۵. حسگرهای ساخته شده با دماهای متفاوت عملیات ترمیم حرارتی

فصل ششم: نتیجه گیری و پیشنهادات

۹۰.....۱-۶. مقایسه و نتیجه گیری

۹۱.....۲-۶. پیشنهادات

۹۲.....مراجع

فهرست جدول‌ها

جدول ۱-۲. حضور نسبی (%) فازهای اکسید قلع تهیه‌شده در دمای 275°C با مقادیر مختلف استیک اسید (۳۹).

جدول ۱-۳. وابستگی مقاومت صفحه ZnO:Al به مدت زمان عملیات ترمیم حرارتی (۵۳).

جدول ۱-۵. ویژگی‌های الکلهای مختلف (تعداد اتم‌های کربن، وزن مولکولی و انرژی لازم برای شکست پیوند) (۸۵).

جدول ۱-۶. مشخصات صفحات امسید قلع بدست آمده با مدت زمان و دمای بهینه عملیات ترمیم حرارتی در این پروژه (۹۰).

جدول ۲-۶. مقایسه ویژگی‌های حسگر ساخته شده توسط عملیات ترمیم حرارتی و عملیات حرارتی توسط کوره الکتریکی

(۹۱).

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱. سلول واحد ساختار کریستالی اکسید قلع (۵).
- شکل ۱-۲. اجزای تشکیل‌دهنده‌ی یک حسگر گاز مقاومتی (۶).
- شکل ۱-۳. الف) تغییرات مقاومت حسگر اکسید قلع ساخته شده با روش سل-ژل با اندازه‌ی دانه در حضور هوا و گاز هیدروژن در دمای 300°C ، ب) وابستگی پاسخ حسگر به اندازه دانه در حضور گاز هیدروژن و مونواکسید کربن در دمای 300°C (۷).
- شکل ۱-۴. طرح کلی سازوکار پاسخ حسگر در حضور اکسیژن موجود در هوا و گاز احیایی (۸).
- شکل ۱-۵. طرح‌واره‌ای از اکسید قلع به‌عنوان ماده حساس نیمه‌هادی. مولکول‌های O_2 موجود در اتمسفر در سطح ماده جذب شیمیایی شده به‌صورت O^- جذب می‌شوند. در حالیکه H_2 اتم‌های O^- را از سطح جذب کرده و به‌صورت H_2O درمی‌آید (۹).
- شکل ۱-۶. پاسخ حسگر لایه نازک اکسید قلع را در حضور 500 ppm گاز متانول به صورت تابعی از دمای کار (۱۲).
- شکل ۱-۷. انواع رشد لایه نازک لایه به لایه، جزیره‌ای و لایه‌ای-جزیره‌ای (۱۴).
- شکل ۱-۸. نمای کلی از تمامی مراحل سل ژل (۱۹).
- شکل ۱-۹. مراحل لایه‌نشانی در روش لایه‌نشانی غوطه‌وری (۲۰).
- شکل ۱-۱۰. سازوکار روش لایه‌نشانی به روش اسپری (۲۱).
- شکل ۱-۱۱. وابستگی ضخامت صفحه و اندازه‌ی دانه به دمای زیرپایه در روش لایه‌نشانی به روش اسپری (۲۱).
- شکل ۱-۱۲. سازوکار روش پرس پودر (۲۲).
- شکل ۱-۱۳. رابطه‌ی فشار پرس در روش پرس پودر با الف) میزان تخلخل و چگالی صفحه، ب) حساسیت و پایداری صفحه (۲۲).
- شکل ۱-۱۴. چهار مرحله‌ی متوالی در روش لایه‌نشانی چرخشی (۲۳)
- شکل ۲-۱. تصاویر الف) SEM، ب) XRD صفحات اکسید قلع ساخته شده با روش سل-ژل و لایه‌نشانی غوطه‌وری (۲۶).
- شکل ۲-۲. تغییرات مقاومت حسگر در حضور گاز هدف (۲۶).
- شکل ۲-۳. تصاویر SEM الف) بستر شیشه‌ای و ب) صفحه‌ی اکسید قلع لایه‌نشانی شده با روش غوطه‌وری (۲۷).
- شکل ۲-۴. تصاویر TEM با مقیاس الف) $0.2\ \mu\text{m}$ ، ب) $100\ \text{nm}$ صفحات اکسید قلع بر روی زیرپایه‌ی شیشه (۲۸).
- شکل ۲-۵. رابطه‌ی پاسخ حسگر با الف) ضخامت لایه‌ی حساس ب) اندازه دانه (۲۸).
- شکل ۲-۶. وابستگی پاسخ حسگر به دمای کار در حضور گاز هیدروژن (۲۹).
- شکل ۲-۷. وابستگی پاسخ حسگر اکسید قلع در حضور 500 ppm و 1000 ppm اتانول (۳۰).

شکل ۲-۸. الف) وابستگی پاسخ حسگر به تراکم اتانول در دمای 350°C ، ب) تغییرات مقاومت حسگر به صورت تابعی از زمان (۳۱).

شکل ۲-۹. پاسخ حسگر به صورت تابعی از ضخامت لایه در دمای 350°C (۳۲).

شکل ۲-۱۰. تغییرات پاسخ حسگر با دمای کار در حضور الکل و آمونیا (۳۲).

شکل ۲-۱۱. وابستگی پاسخ حسگر به تراکم الکل و آمونیا در دمای 350°C (۳۳).

شکل ۲-۱۲. الف) تصویر نوری اکسید قلع بعد از انجام عملیات ترمیم حرارتی در دمای 150°C ، ب) تصویر SEM حسگر ساخته شده (۳۴).

شکل ۲-۱۳. تصاویر XRD صفحات اکسید قلع تحت عملیات ترمیم حرارتی در دماهای الف) 450°C ، ب) 650°C و ج) 850°C (۳۵).

شکل ۲-۱۴. تصاویر SEM از صفحات اکسید قلع با ضخامت‌های الف) 100 ، ب) 250 و ج) 500 نانومتر (۳۵).

شکل ۲-۱۵. پاسخ حسگر اکسید قلع خالص به صورت تابعی از دمای کار در حضور 400 ppm گاز CO (۳۶).

شکل ۲-۱۶. پاسخ حسگر اکسید قلع با آلیش پلاتین به صورت تابعی از دمای کار در حضور 400 ppm گاز CO (۳۶).

شکل ۲-۱۷. تغییرات مقاومت حسگر در حضور تراکم‌های مختلف گاز CO (۳۷).

شکل ۲-۱۸. پاسخ حسگرهای اکسید قلع خالص و با ناخالصی پلاتین در حضور 1000 ppm گاز H_2 ، 300 ppm گاز CO و 1000 ppm الکل متانول در دمای کار بهینه (۳۷).

شکل ۲-۱۹. وابستگی پاسخ حسگرهای ساخته شده با روش الف) A-D و ب) E-H به دما (۳۹).

شکل ۲-۲۰. تصاویر AFM از ریزساختار صفحات اکسید قلع: الف) نمای دو بعدی، ب) نمای سه بعدی از صفحات بر روی زیرپایه شیشه، ج) نمای سه بعدی از صفحات بر روی زیرپایه آلومینا. دایر بزرگ در شکل، نشان‌دهنده ذرات بزرگ (15 nm) و فلش‌های کوچک در شکل، نشان‌دهنده ذرات کوچک (3 nm) هستند (۴۰).

شکل ۲-۲۱. تغییر پاسخ حسگر اکسید قلع در حضور 300 ppm گاز هیدروژن با تغییر دمای کار (۴۱).

شکل ۲-۲۲. وابستگی پاسخ حسگرهای ساخته شده بر روی زیرپایه‌های آلومینا و شیشه به تراکم بخار استون در دمای 200°C (۴۱).

شکل ۳-۱. تصاویر AFM صفحات AZO و ZnO تحت فرآیند ترمیم حرارتی با دماهای مختلف (۴۶).

شکل ۳-۲. تصاویر XRD صفحات AZO و ZnO با دماهای مختلف فرآیند ترمیم حرارتی (۴۷).

شکل ۳-۳. اندازه‌ی کریستالی محاسبه شده برای صفحات AZO و ZnO با دماهای مختلف فرآیند ترمیم حرارتی (۴۷).

شکل ۳-۴. تصاویر XRD صفحات اکسید قلع تحت عملیات ترمیم حرارتی با دماهای مختلف 100°C الی 500°C (۴۸).

- شکل ۳-۵. وابستگی مقاومت و اندازه دانه صفحات اکسید قلع به دمای عملیات ترمیم حرارتی (۴۹).
- شکل ۳-۶. تصاویر XRD صفحات ITO تحت عملیات ترمیم حرارتی با دماهای مختلف (۴۹).
- شکل ۳-۷. ریخت‌شناسی صفحات ITO تحت عملیات ترمیم حرارتی با دماهای مختلف (۵۰).
- شکل ۳-۸. تصاویر XRD صفحات تحت الف) عملیات ترمیم حرارتی با دماهای مختلف ب) عملیات خنک‌سازی در شرایط مختلف (۵۱).
- شکل ۳-۹. وابستگی الف) اندازه دانه و ب) مقاومت صفحات AZO تحت عملیات ترمیم حرارتی با دماهای مختلف (۵۲).
- شکل ۳-۱۰. تصاویر XRD صفحات ZnO:Al تحت عملیات ترمیم حرارتی با زمان‌های مختلف (۵۲).
- شکل ۴-۱. الف) تشکیل ذرات کلوئیدی مستقل از هم در ابعاد نانومتر، ب) اتصال ذرات کلوئیدی به هم و تشکیل ژل (۵۶).
- شکل ۴-۲. طرح‌واره‌ی کلی ساخت حسگرهای اکسید قلع با روش سل-ژل و لایه‌نشانی چرخشی (۵۶).
- شکل ۴-۳. ترکیب شدن محلول کلرید قلع و آب دوبار یونیزه شده توسط همزن مغناطیسی در دمای اتاق (۵۸).
- شکل ۴-۴. آماده‌سازی حمام آب با دمای 90°C به منظور یکسان بودن فرآیندهای لایه‌نشانی (۵۸).
- شکل ۴-۵. الف) محلول سفید رنگ پس از اضافه کردن استیک اسید، ب) سل شفاف بدست آمده در دمای 90°C (۵۹).
- شکل ۴-۶. فرآیند لایه‌نشانی چرخشی با سرعت 6000rpm به مدت زمان ۲۵ ثانیه بر روی زیرپایه‌های شیشه‌ی سودالایم (۵۹).
- شکل ۴-۷. صفحه‌ی سل لایه‌نشانی شده بر روی بستر شیشه بدون اعمال عملیات ترمیم حرارتی (۶۰).
- شکل ۴-۸. سل ژل شده الف) داخل بشر و ب) بر روی بستر شیشه‌ای (۶۰).
- شکل ۴-۹. طرح‌واره‌ی زیرپایه‌ی طراحی شده از جنس میکا (۶۲).
- شکل ۴-۱۰. عملیات تست گاز با استفاده از محفظه‌ی ۳ لیتری (۶۳).
- شکل ۵-۱. تصویر EDX از صفحه‌ی اکسید قلع تحت عملیات ترمیم حرارتی در دمای 400°C به مدت ۳ ساعت (۶۶).
- شکل ۵-۲. تصاویر FESEM صفحه‌ی اکسید قلع تحت عملیات ترمیم حرارتی در دمای 400°C به مدت ۳ ساعت با مقیاس‌های مختلف (۶۷).
- شکل ۵-۳. تصویر FESEM از نمای کناری صفحات اکسید قلع (۶۷).
- شکل ۵-۴. تصاویر FESEM با مقیاس $3\ \mu\text{m}$ از صفحات اکسید قلع الف) S4002، ب) S4003، ج) S4004 و د) S4005 (۶۹).
- شکل ۵-۵. تصاویر FESEM با مقیاس 300nm از صفحات اکسید قلع الف) S4002، ب) S4003، ج) S4004 و د) S4005 (۶۹).

شکل ۵-۶. منحنی‌های آرنیوس حسگرهای اکسید قلع S4002-S4005 (۷۰).

شکل ۵-۷. وابستگی انرژی فعال‌سازی و اندازه دانه حسگرهای اکسید قلع به مدت زمان عملیات ترمیم حرارتی (۷۲).

شکل ۵-۸. پاسخ دینامیک حسگر S4002 در دماهای کار مختلف در حضور ۱۰۰۰ ppm اتانول (۷۳).

شکل ۵-۹. پاسخ دینامیک حسگر S4003 در دماهای کار مختلف در حضور ۱۰۰۰ ppm اتانول (۷۳).

شکل ۵-۱۰. پاسخ دینامیک حسگر S4004 در دماهای کار مختلف در حضور ۱۰۰۰ ppm اتانول (۷۳).

شکل ۵-۱۱. پاسخ دینامیک حسگر S4005 در دماهای کار مختلف در حضور ۱۰۰۰ ppm اتانول (۷۴).

شکل ۵-۱۲. وابستگی پاسخ حسگرهای S4002-S4005 به دمای کار حسگر (۷۴).

شکل ۵-۱۳. وابستگی زمان پاسخگویی حسگرهای S4002-S4005 به دمای کار حسگر در حضور ۱۰۰۰ ppm اتانول (۷۵).

شکل ۵-۱۴. رابطه‌ی پاسخ حسگرهای S4002-S4005 به تراکم الکل اتانول در دمای کار بهینه (۷۵).

شکل ۵-۱۵. پاسخ دینامیک حسگرهای S4002-S4005 به تراکم الکل اتانول در دمای کار بهینه (۷۶).

شکل ۵-۱۶. تصاویر FESEM از صفحات اکسید قلع الف (S2004، ب (S3004، ج (S3504 و د (S4504 (۷۷).

شکل ۵-۱۷. تصاویر FESEM با مقیاس $30\ \mu\text{m}$ از صفحات اکسید قلع الف (S2004، ب (S3504، ج (S4504 و با مقیاس

$1\ \mu\text{m}$ از صفحات اکسید قلع د (S3004، ه (S3504 و و (S4504 (۷۸).

شکل ۵-۱۸. منحنی‌های آرنیوس حسگرهای اکسید قلع با دماهای متفاوت عملیات ترمیم حرارتی (۷۹).

شکل ۵-۱۹. وابستگی انرژی فعال‌سازی و اندازه دانه به دمای عملیات ترمیم حرارتی در حسگرهای S2004، S3004، S3504 و S4504 (۷۹).

شکل ۵-۲۰. منحنی پاسخ حسگرهای الف (S3004، ب (S2004، ج (S450 و د (S3504، به صورت تابعی از دمای کار (۸۰).

شکل ۵-۲۱. وابستگی پاسخ حسگر S2004 به تراکم الکل‌های متفاوت در دمای کار بهینه (۸۰).

شکل ۵-۲۲. وابستگی پاسخ حسگر S3004 به تراکم الکل‌های متفاوت در دمای کار بهینه (۸۱).

شکل ۵-۲۳. وابستگی پاسخ حسگر S3504 به تراکم الکل‌های متفاوت در دمای کار بهینه (۸۱).

شکل ۵-۲۴. وابستگی پاسخ حسگر S4504 به تراکم الکل‌های متفاوت در دمای کار بهینه (۸۱).

شکل ۵-۲۵. سازوکار واکنش مولکول الکل ۱-بوتانول با یون‌های اکسیژن موجود در سطح حسگر اکسید قلع (۸۳).

شکل ۵-۲۶. وابستگی زمان پاسخگویی حسگرهای S2004، S3004، S3504 و S4504 به دمای عملیات ترمیم حرارتی در

حضور ۵۰۰۰ ppm از الکل‌های متانول، اتانول، ایزوپروپانول و ۱-بوتانول (۸۷).

شکل ۵-۲۷. وابستگی زمان بازیابی حسگرهای S2004، S3004، S3504 و S4504 به دمای عملیات ترمیم حرارتی در

حضور ۵۰۰۰ ppm از الکل‌های متانول، اتانول، ایزوپروپانول و ۱-بوتانول (۸۸).

فهرست علائم اختصاری

انرژی لازم برای شکل‌گیری یک مول از ماده	ΔH
ظرفیت گرمایی	C_p
جزء در یک میلیون	ppm
جزء در یک بیلیون	ppb
دمای بحرانی	T_{crit}
گاز احیایی	\mathcal{R}
هدایت الکتریکی نیمه‌هادی	σ
تراکم الکترون	n
ثابت تعادل واکنش	k
بار الکترون واحد	e
قابلیت تحرک باربرها	μ
پراش پرتو ایکس	XRD
میکروسکوپ الکترون روبشی	SEM
میکروسکوپ الکترون روبشی نشر میدانی	FESEM
میکروسکوپ الکترونی عبوری	TEM
دور بر دقیقه	<i>rpm</i>
میکروسکوپ نیروی اتمی	AFM
فلز	M
طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس	EDX
درصد وزنی	%wt
چگالی یون‌های اکسیژن جذب شده در سطح ذرات	N_t

پیشگفتار

در طی دو دهه اخیر، تحقیقات دانشمندان در زمینه حسگرهای گاز، باعث رشد چشمگیری در عملکرد آنها شده است. حسگرهای گاز و به دنبال آن بینی الکترونیکی در زمینه‌های مختلفی مانند تشخیص گازهای قابل اشتعال و سمی، تشخیص حلال‌های آلی، تشخیص بیماری‌ها و فرآیندهای زیستی و در نهایت در مصارف عمومی نظیر بررسی کیفیت محصولات غذایی و عطرها کاربرد دارند. در میان حسگرهای گاز موجود، حسگرهای مقاومتی گاز به دلیل قابلیت آشکارسازی گازهایی نظیر H_2 ، CO ، NO_2 و SO_2 و انواع الکلهای کاربردهای فراوانی یافته‌اند.

معمولاً حسگرهای گاز بر اساس نیمه‌هادی‌های اکسیدی ساخته می‌شوند. سادگی ساخت، هزینه کم و قابلیت تحرک بالای الکترون از مزایای حسگرهای مقاومتی گاز هستند. این حسگرها از لحاظ ساختار لایه حساس بکار رفته در آنها، به دو دسته لایه نازک و لایه ضخیم تقسیم شده و از روش‌های گوناگونی برای ساخت آنها استفاده می‌شود. مواد رایج برای ساخت این حسگرها ZnO ، SnO_2 ، TiO_2 و WO_3 هستند، که همگی نیمه‌هادی نوع n بوده و در شرایط اتمسفر معمولی و دمای کار عادی ($200^\circ C$ الی $400^\circ C$) سطحی خالی از الکترون دارند. ناحیه تخلیه در سطح ناشی از جذب و واکنش شیمیایی ذرات اکسیژن اتمسفر با سطح بوده و تشکیل ذرات یونی و بسیار واکنش‌پذیر O_2^- ، O^- و O^{2-} بر روی سطح، اساس کار حسگرهای مقاومتی گاز است. از میان حسگرهای ساخته شده، حسگر اکسید قلع پرکاربردترین حسگر نیمه‌هادی برای تشخیص انواع آلاینده‌ها و گازهای سوختی است. از مزایای این حسگر، حساسیت بالا، پاسخ سریع، سادگی و هزینه کم ساخت آنها را می‌توان نام برد.

یکی از فاکتورهای مهم در طراحی و ساخت هر حسگر الکترونیکی، بهینه‌سازی شرایط ساخت و عملکرد آن است. عملکرد یک حسگر گاز نیمه‌هادی شدیداً وابسته به ریخت‌شناسی سطح و اندازه دانه ماده‌ی حساس به گاز می‌باشد. از میان مراحل مختلف ساخت این حسگرها، فرآیند نهایی ترمیم حرارتی، حداکثر اثر را بر روی میزان تخلخل سطح و اندازه دانه ماده حساس به گاز

داشته و پیدا کردن مقدار بهینه متغیرهای این مرحله ساخت، برای داشتن حسگرهایی با حداکثر حساسیت، از چالش‌های موجود در تمامی فرآیندهای ساخت با روش‌های متفاوت می‌باشد.

هدف این پروژه، در گام نخست ساخت حسگرهای اکسید قلع با استفاده از روش کم هزینه دو مرحله‌ای سل-ژل و لایه‌نشانی چرخشی و اعمال عملیات ترمیم حرارتی بر روی آنها با استفاده از روش جدید ترمیم حرارتی درجا (بدون نیاز به کوره‌های پرمصرف الکتریکی و کنترل اتمسفر داخل کوره) است. پس از نشان دادن قابلیت روش جدید ترمیم حرارتی درجا برای ساخت حسگرهایی با حساسیت بالا، در گام بعدی، دو متغیر مدت زمان و دمای عملیات ترمیم حرارتی را تغییر داده و ریخت‌شناسی صفحات بدست آمده و رفتار حسگری آنها را به منظور پیدا کردن بهینه این متغیرها، مورد بررسی قرار داده‌ایم.

این پایان‌نامه از هشت فصل تشکیل شده است. در فصل اول به بررسی ساختار و ویژگی‌های اکسید قلع، اجزای تشکیل‌دهنده یک حسگر گاز بر مبنای نیمه‌هادی، پارامترهای مهم جهت بررسی عملکرد حسگر پرداخته و سازوکار شناسایی گاز در حسگرهای اکسید قلع بدون ناخالصی را توضیح می‌دهیم. در ادامه، انواع لایه حساس در حسگرهای مقاومتی گاز، روش سنتز آنها و به صورت جزئی‌تر، روش سل-ژل را معرفی کرده و روش‌های ساخت حسگر با فرآیند سل-ژل را بیان می‌کنیم. فصل‌های سوم و چهارم به ترتیب مروری بر کارهای انجام شده در زمینه حسگرهای ساخته شده با روش سل-ژل و اثر عملیات ترمیم حرارتی بر روی مواد است. در فصل‌های پنجم و ششم به توضیح کار آزمایشگاهی صورت گرفته در این پروژه، ریخت‌شناسی صفحات اکسید قلع ساخته شده و بررسی ویژگی‌های حسگری آنها پرداخته شده است. پس از مقایسه نتایج بدست آمده و نتیجه‌گیری در فصل هفت، پایان‌نامه با فصل مراجع به پایان می‌رسد.

حسگرهای گاز بر مبنای نیمه‌هادی

فصل اول

شناسایی گازهای آلوده‌کننده و قابل اشتعال برای سامانه‌ها و فرآیندهای کنترل امنیت و محافظت از محیط زیست، اهمیت ویژه‌ای دارد. از روش‌های متنوعی برای شناسایی گازها استفاده می‌شود که از آن جمله می‌توان به کروماتوگرافی گازها^۱ و حسگرهای گاز نیمه‌هادی^۲ اشاره نمود [۴-۱]. بدون در نظر گرفتن فن‌آوری به کار رفته، مشخصات یک حسگر ایده‌آل عبارت است از: برگشت پذیر بودن، سریع بودن، حساسیت بالا، پایداری، بدون آلودگی و مسمومیت بودن، عملکرد ساده، اندازه کوچک (قابل حمل)، ساخت ساده و هزینه ساخت پایین [۵]. حسگرهای گاز نیمه‌هادی به دلیل هزینه پایین ساخت، حساسیت بالا و پاسخ سریع، جایگزین مناسبی برای سایر سامانه‌های اندازه‌گیری گاز به شمار می‌آیند [۶]. این حسگرها از قابلیت اطمینان بالایی برخوردار بوده و می‌توان آنها را به گونه‌ای طراحی کرد که در شرایط محیطی مختلفی مانند دماهای بالا کار کنند. همچنین می‌توان حسگرهای نیمه‌هادی را به صورت آرایه‌ای به کار گرفت تا بتوانند به طور همزمان وجود چندین نوع گاز را در تراکم‌های مختلف در محیط اعلام کنند [۷]. با این حال عملکرد آنها مانند دقت و قدرت انتخابگری نیاز به بهبود داشته و تحقیقات زیادی در جهت افزایش کیفیت و بازدهی آنها صورت می‌گیرد.

در دهه‌ی ۱۹۲۰ پیشرفت‌های زیادی در زمینه‌ی حسگرهای گاز شروع به شکل گرفتن کرد. تا آن زمان، در معادن از چراغ‌های نفتی و پرندگان برای تشخیص گازهای قابل اشتعال و مقدار اکسیژن موجود در محیط به صورت کیفی استفاده می‌کردند. حسگرهای گاز بر مبنای نیمه‌هادی اکسید قلع (که به آن stannic oxide هم گفته می‌شود) برای اولین بار توسط سیاما^۳ ارائه شدند و در سال ۱۹۶۲ به ثبت رسیدند. از آن زمان تا حال، تحقیقات و پیشرفت‌های وسیعی در زمینه‌ی این حسگرها انجام شده است [۸-۱۰]. اکسید قلع رایج‌ترین ماده برای ساخت حسگرهای گاز نیمه‌هادی در سطح تجاری و صنعتی محسوب می‌شود، زیرا دمای عملکرد حسگرهای ساخته شده با این ماده پایین بوده و از حساسیت بالایی برخوردار هستند، طراحی این حسگرها از لحاظ مکانیکی ساده است و از همه مهمتر تولید آنها کم‌هزینه است [۱۱].

میلیون‌ها حسگر گاز مونواکسید کربن با استفاده از اکسید قلع به عنوان عنصر حساس به گاز، تولید شده است که طول عمر طولانی (بیش از ۱۰ سال) از خود نشان داده‌اند. در طول ۱۵ سال اخیر، تحقیقات زیادی برای درک سازوکار شیمیایی و الکتریکی حسگرهای گاز هنگام شناسایی گاز انجام شده است [۱۲-۱۴]، ولی همچنان درک کاملی از رفتار این حسگر وجود ندارد. از جمله کارهایی که در زمینه‌ی مدل‌سازی رفتار حسگرهای گاز بر مبنای اکسید قلع وجود دارند می‌توان به مقاله‌های

^۱ Gas chromatography

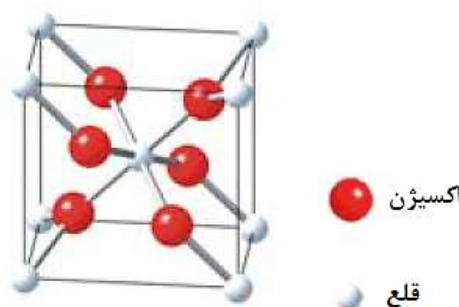
^۲ Semiconductor gas sensors

^۳ Sayama

گپل و شیربام^۱ [۱۳]، یامازویی^۲ [۱۴]، واتسون و ایکوها^۳ [۱۵]، هوزر^۴ [۱۶] و پارک و اکبر^۵ [۱۷] را نام برد. امروزه، علی‌رغم درک پایه‌ای از سازوکار فیزیکی و شیمیایی حسگرهای اکسید قلع، توانسته‌ایم با روش‌های تجربی، عملکرد این حسگرها را بهبود ببخشیم. پیدا کردن وابستگی بین ریزساختار اکسید قلع و عملکرد آن، هدف نهایی برای بدست آوردن حسگرهایی است که ذرات لای‌ی حس‌کننده‌ی آنها در ابعاد نانومتر بهینه شده‌اند. در قسمت بعدی، ابتدا ویژگی‌های اکسید قلع را بیان کرده و سپس سازوکارهای فیزیکی و شیمیایی شناسایی گاز در این حسگرها توضیح داده می‌شوند.

۲-۱. ساختار و ویژگی‌های اکسید قلع

اکسید قلع یک نیمه‌هادی شفاف با پایداری شیمیایی و مکانیکی بالا بوده و فقط یک فاز پایدار با آرایش اتمی چهاروجهی (تتراگونال^۶) دارد که به آرایش روتایل^۷ یا کاسیتريت^۸ معروف است [۱۸]. در شکل ۱-۱، ساختار سلول واحد کریستال اکسید اکسید قلع دیده می‌شود. دواپر بزرگ در این شکل نشان‌دهنده‌ی اتم‌های اکسیژن هستند. انرژی لازم برای شکل‌گیری یک مول اکسید قلع برابر با $\Delta H = 1.9 \times 10^3 \text{ J/mol}$ و ظرفیت گرمایی آن برابر با $C_p = 52.59 \text{ J/mol.K}$ است. چگالی این ماده در دمای 300 K برابر با 6.95 g/cm^3 و نقطه‌ی ذوب آن 1630°C است. در ساختار کریستالی آن، اتم‌های فلز جهت‌گیری هشت‌وجهی و اتم‌های اکسیژن جهت‌گیری مسطح سه‌وجهی دارند. پارامترهای شبکه‌ی کریستالی اکسید قلع برابر با مقادیر $a = b = 4.737 \text{ \AA}$ و $c = 3.186 \text{ \AA}$ است. موقعیت اتمی در دمای 300 K ، اتم‌های فلزی در سلول واحدی اکسید قلع در موقعیت‌های اتمی $(0,0,0)$ و $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ و اتم اکسیژن در موقعیت $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + u)$ قرار گرفته‌اند که در آن $u = 0.387$ است.



شکل ۱-۱. ساختار سلول واحد کریستال اکسید قلع.

^۱ Göpel and Schierbaum

^۲ Yamazoe

^۳ Watson and Ihokura

^۴ Hozer

^۵ Park and Akbar

^۶ Tetragonal

^۷ Rutile

^۸ Cassiterite

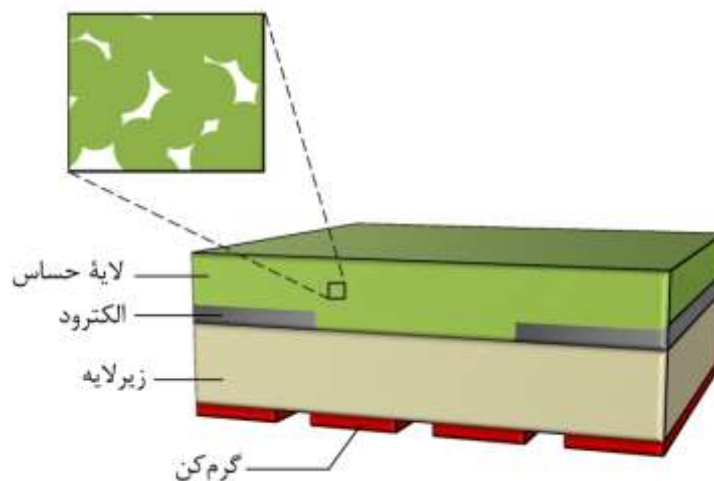
اندازه‌ی شکاف انرژی آن برابر با $E = 3.6 \text{ eV}$ بوده و تغییرات آن با تغییر دما از 300 K تا 1300 K ، حداکثر برابر با $1.2 \times 10^{-3} \text{ eV/K}$ است [۱۹]. با توجه به ویژگی‌های شیمیایی گفته شده، اکسید قلع پایداری حرارتی بالایی داشته و فقط با مواد قلیایی متراکم و داغ صدمه می‌بینند. این ویژگی اکسید قلع آن را به یک گزینه‌ی مناسب برای ساخت حسگرهای گاز تبدیل می‌کند.

۳-۱. مکانیسم شناسایی گاز در حسگرهای اکسید قلع خالص

یک حسگر مقاومتی گاز عموماً از بخش‌های زیر تشکیل شده است (شکل ۲-۱) [۲۰]:

- لایه‌ی حساس
- زیرپایه
- الکترودهایی که برای اندازه‌گیری مشخصه‌های الکتریکی استفاده می‌شوند.
- گرم‌کننده که با یک لایه عایق الکتریکی از لایه‌ی حسگر و الکترودها جدا شده است.

عملکرد حسگرهای اکسید قلع به صورت مستقیم وابسته به اندازه‌ی ذرات اکسید قلع، نحوه‌ی اتصال این ذرات به هم و وجود ناخالصی است [۱۳ و ۱۴ و ۲۱ و ۲۲]. به عنوان مثال، عملکرد حسگرهای اکسید قلع به طور قابل ملاحظه‌ای با کاهش اندازه‌ی دانه‌های اکسید قلع تا ابعاد نانومتر و اضافه کردن ناخالصی به آن (معمولاً فلزات نجیب یا اکسیدهای فلزی دیگر)، بهبود می‌یابد [۱۳ و ۱۴].

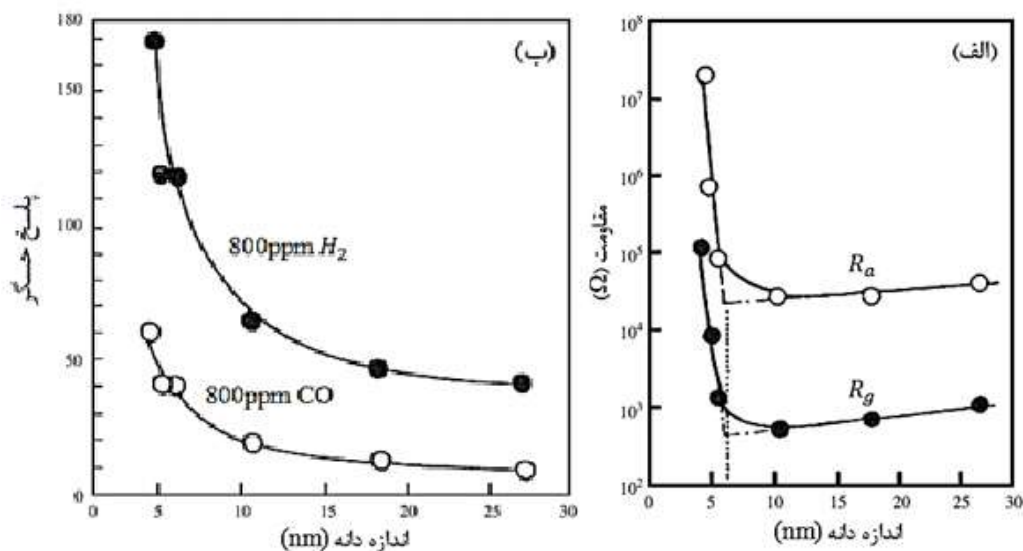


شکل ۲-۱. اجزای تشکیل‌دهنده‌ی یک حسگر گاز مقاومتی.

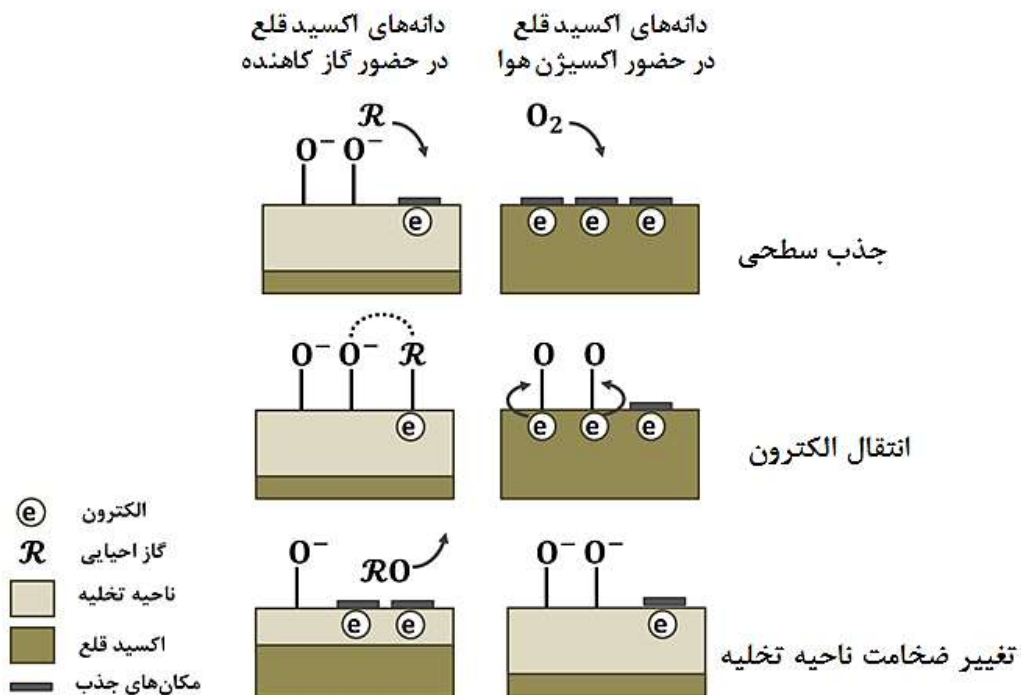
در شکل‌های ۱-۳، مقاومت و پاسخ یک حسگر اکسید قلع به صورت تابعی از اندازه‌ی دانه‌های اکسید قلع رسم شده است [۱۴]. پاسخ یک حسگر، به صورت معادله‌ی (۱-۱) تعریف می‌شود که در آن، R_{air} مقاومت حسگر در حضور هوا و R_{gas} مقاومت آن در حضور گاز احيایی است. این پارامتر در حضور گازهای اکسیدی به صورت معکوس رابطه‌ی (۱-۱) تعریف می‌شود. همان‌طور که در این شکل‌ها مشخص است، برای اندازه‌ی دانه‌های کوچکتر از ۶ نانومتر افزایش ناگهانی مقاومت حسگر و در نتیجه پاسخ حسگر را شاهد هستیم.

$$S = \frac{R_{air}}{R_{gas}} \quad \text{گازهای احيایی} \quad (1-1)$$

اکسید قلع یک نیمه‌هادی نوع n بوده و رسانایی حسگر در حضور گازهای احيایی مانند مونواکسیدکربن، افزایش و در حضور گازهای اکسیدی همچون اکسیژن کاهش می‌یابد. تعامل اکسیژن با سطح سبب کسر الکترون از نیمه‌هادی می‌شود که در نتیجه‌ی آن یک ناحیه‌ی خالی از الکترون در سطح دانه‌های اکسید قلع به وجود می‌آید. این ناحیه‌ی خالی از الکترون (لایه‌ی بار فضا) دارای مقاومت الکتریکی بالایی است و ناحیه‌ی مرکزی دانه‌ها که تراکم الکترون در آنجا تغییری نکرده و همچنان بالاست، ناحیه‌ای با مقاومت الکتریکی کم است. حالت شیمیایی اکسیژن جذب شده (اتمی یا مولکولی) به دمای کار حسگر وابسته است. شکل ۱-۴ نحوه‌ی واکنش اکسیژن و گاز احيایی R با سطح اکسید قلع و ایجاد ناحیه‌ی تخلیه را نشان می‌دهد. در دماهای کمتر از 175°C ، ذرات اکسیژن به صورت مولکولی و یک بار یونیزه شده، O_2^- ، و در دماهای بالای 175°C ، اتم‌های اکسیژن به صورت یک بار یونیزه شده، O^- ، و دو بار یونیزه شده، O^{2-} ، غالب هستند [۲۳].



شکل ۱-۳. الف) تغییرات مقاومت حسگر اکسید قلع ساخته شده با روش سل-ژل با اندازه‌ی دانه در حضور هوا و گاز هیدروژن در دمای 300°C ، ب) وابستگی پاسخ حسگر به اندازه دانه در حضور گاز هیدروژن و مونواکسیدکربن در دمای 300°C [۱۴].

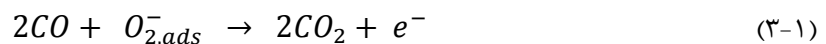
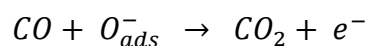


شکل ۴-۱. طرح کلی سازوکار پاسخ حسگر در حضور اکسیژن موجود در هوا و گاز احیایی.

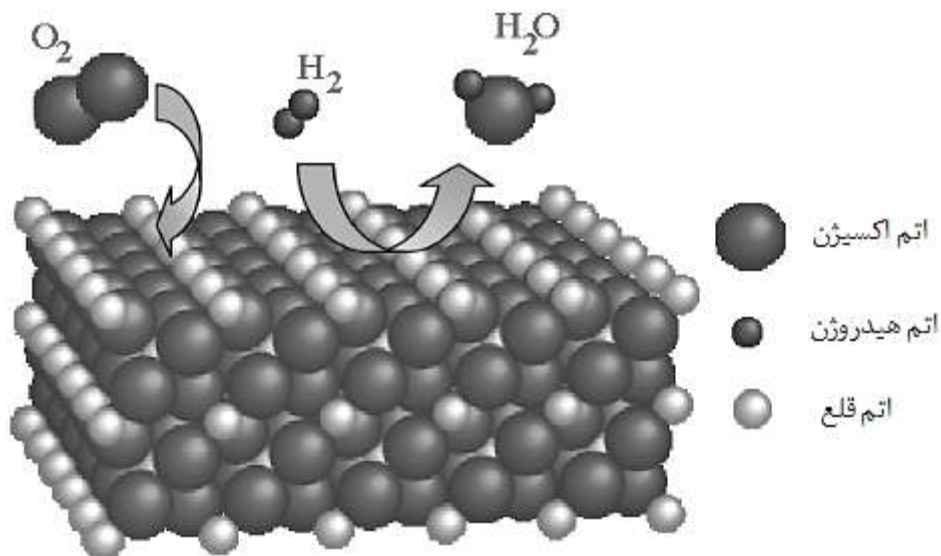
واکنش‌های اکسیدی در سطح را می‌توان بصورت معادله‌ی (۲-۱) در نظر گرفت [۲۰]:



پاسخ حسگر اکسید قلع ناشی از واکنش‌های سطحی بین اکسید قلع و گازهای احاطه‌کننده‌ی آن است. وقتی حسگر در معرض گاز احیایی مانند مونواکسیدکربن یا هیدروژن قرار می‌گیرد، واکنش‌های سطحی (۳-۱) و (۴-۱) رخ می‌دهند:



به موجب این واکنش‌ها، الکترون به اکسید قلع بازگردانده می‌شود و مقاومت ناحیه‌ی تخلیه کاهش می‌یابد. در حالت پایدار، واکنش‌های اکسیدی (۲-۱) که سبب کاهش الکترون در سطح حسگر می‌شوند و واکنش‌های احیایی (۳-۱) که سبب بازگرداندن الکترون به سطح حسگر می‌شوند، با یکدیگر به یک حالت تعادل می‌رسند [۲۰]. شکل ۵-۱، نحوه‌ی تعامل گازهای اکسیژن و هیدروژن (مثالی از یک گاز احیایی) با سطح نیمه‌هادی اکسید قلع را نشان می‌دهد [۲۴].



شکل ۵-۱. طرح‌واره‌ای از اکسید قلع به‌عنوان ماده‌ی حساس نیمه‌هادی. مولکول‌های O_2 موجود در اتمسفر در سطح ماده جذب شیمیایی شده به‌صورت O^- جذب می‌شوند. در حالیکه H_2 اتم O^- را از سطح جذب کرده و به‌صورت H_2O درمی‌آید.

با توجه به واکنش می‌توان مشاهده کرد که با زیاد شدن تراکم گاز H_2 در محیط، چگالی یون‌های O^- موجود در سطح نیمه‌هادی کاهش، چگالی الکترون در نیمه‌هادی افزایش یافته و بنابراین مقاومت کاهش می‌یابد. رویکرد دیگری برای توجیه سازوکار حسگرهای هدایت سطحی وجود دارد، به این صورت که ممکن است گاز واکنش‌دهنده با سطح حسگر، به جای واکنش با اکسیژن هوا که جذب سطح حسگر شده است، با اکسیژن‌های موجود در شبکه‌ی کریستالی حسگر واکنش داده و جاهای خالی اکسیژن را به جا بگذارد (V_o) که به‌عنوان دهنده (V_o^{+2}) عمل می‌کنند. معادله‌ی شیمیایی چنین اتفاقی در واکنش (۵-۱) نشان داده است:



اکسیژن در محیط تمایل دارد که دوباره سطح جامد را اکسید نموده و جاهای خالی اکسیژن را بردارد که معادله‌ی واکنش را بدین صورت می‌توان در نظر گرفت:



بنابراین رقابتی بین اکسیژن بردارنده‌ی جاهای خالی اکسیژن و گاز قابل اشتعال مولد جاهای خالی اکسیژن وجود دارد. آشکار سازی گاز بر اساس تولید نقص در شبکه (در اینجا جاهای خالی اکسیژن) به ثابت نفوذ (قابلیت تحرک) نقص‌های ایجاد شده بستگی دارد. دو وضعیت را می‌توان در نظر گرفت: ثابت نفوذ نزدیک به صفر و ثابت نفوذ بسیار بالا. اگر ثابت نفوذ به صفر نزدیک باشد، در آن صورت جاهای خالی اکسیژن در سطح باقی مانده و اکسیداسیون مجدد به سرعت صورت گرفته و مقاومت

نیز به سرعت به حالت پایدار می‌رسد. برداشتن اکسیژن می‌تواند با ظهور یک موقعیت سطحی دهنده، به صورت $O_{lattice}^{2-}$ از شبکه کسر شود. از طرف دیگر اگر ثابت نفوذ خیلی بالا باشد، جاهای خالی اکسیژن به سرعت در بدنه نفوذ خواهند کرد و حالت تعادل بین احیاء با \mathcal{R} و اکسیداسیون مجدد با اکسیژن هوا به سرعت رخ خواهد داد. بنابراین، استوکیومتری بدنه (چگالی دهنده‌های بدنه) تابعی تک مقدار از فشار جزئی گاز احیایی خواهد بود [۲۴].

۴-۱. پارامترهای مهم در یک حسگر گاز

جهت بررسی عملکرد یک حسگر گاز، پارامترهایی مشخص شده است [۲۵]. مهم‌ترین پارامترها عبارتند از:

پاسخ حسگر: پاسخ یک حسگر گاز در حضور گازهای احیایی طبق رابطه‌ی (۱-۱)، به صورت نسبت مقاومت حسگر در حضور هوا و مقاومت آن در حضور گاز هدف تعیین می‌شود. برای گازهای احیایی مانند مونواکسیدکربن و هیدروژن، مقاومت در حضور گاز هدف، R_g ، به دلیل سازوکار جذب اکسیژن در سطح حسگر، کمتر از مقاومت آن در حضور هوا است. پاسخ حسگر شدیداً به میزان تخلخل لایه‌ی حساس به گاز، ضخامت آن، دمای کار حسگر، میزان ناخالصی و اندازه‌ی دانه‌های ماده‌ی حساس به گاز وابسته است. با وجود اثر مشهود تخلخل ذرات بر روی پاسخ حسگر، تحقیقات کمی در زمینه‌ی اندازه‌گیری تخلخل ذرات صورت گرفته است. همچنین مشاهده شده است که با کوچک شدن اندازه‌ی ذرات، پاسخ حسگر افزایش قابل ملاحظه‌ای یافته است [۲۰]. دلیل این امر افزایش نسبت سطح لایه‌ی حساس حسگر به حجم آن است. پارامتر دیگری که در پاسخ حسگر اثر می‌گذارد، وجود ناخالصی در ماده‌ی حساس به گاز است که باعث افزایش تراکم گازهای جذب شده در سطح حسگر می‌شوند. معمولاً از فلزات نجیب طلا، نقره، پلاتین، پالادیوم، ایریدیوم و رودیوم به عنوان ناخالصی در حسگرها استفاده می‌کنند [۲۵].

انتخاب‌گری: انتخاب‌گری یک حسگر گاز، قابلیت تشخیص گاز مورد نظر در میان ترکیبی از چندین گاز متفاوت است. گازهای متفاوت معمولاً پاسخ‌های مشابهی را در حسگرهای اکسید قلع ایجاد می‌کنند (به غیر از حالتی که پاسخ حسگر را در برابر گاز احیایی با پاسخ آن در مقابل گاز اکسیدی مقایسه کنیم). روش‌های رایج جهت بهبود قدرت انتخاب‌گری حسگرهای گاز عبارت‌اند از استفاده از چندین حسگر به صورت آرایه‌ی حسگری، کنترل دمای کار حسگر، استفاده از ناخالصی و استفاده از یک لایه یا وسیله‌ی فیزیکی مابین گاز هدف و سطح حساس [۲۰]. در یک حسگر گاز، برای هر گازی یک دمای بحرانی مشخصی وجود دارد که پاسخ حسگر در آن دما، به حداکثر مقدار خود می‌رسد. از این دمای بحرانی می‌توان به عنوان پارامتری برای شناسایی گازهای متفاوت در یک حسگر استفاده کرد.