

تولید لایه های نازک اکسید قلع آلاینش شده توسط پالادیم به روش سل-ژل

سید خطیب الاسلام صدرنژاد^۱، محمدرضا واعظی^۲

^{۲،۱} دانشکده مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی شریف

چکیده: بنابر تحقیقات انجام شده، جذب گاز روی سطح نیمه هادی باعث تغییر هدایت الکتریکی می شود و از اینرو مطالعات زیادی برای ساخت دستگاههایی که بتوانند گازهای سمی و آتشزا را بطور قابل اطمینانی تشخیص دهند انجام شد. بهترین مواد برای حسگری گازها، لایه های اکسید قلع (SnO_2) می باشند. در این مقاله، مرور کوتاهی بر مکانیزم کار حسگرهای گازی لایه نازک (*Thin Film Gas Sensor*) بر پایه اکسید قلع (مکانیزم واکنش گازهای احیایی روی سطح نیمه هادی) ارائه شده است که برای مونیتور کردن گازهای سمی در کاربردهای خانگی (*Domestic*) استفاده می شوند. سه مشخصه مهم هر حسگر گازی، حساسیت (*Sensitivity*)، انتخاب (*Selectivity*) و پایداری (*Stability*) آنها می باشد. عیب اصلی حسگرهای گازی نیمه هادی، انتخاب کم آنها نسبت به ذرات گازی است. با انجام فرآیند آلاینش (*doping*) این مواد با عناصری نظیر Pt ، Pd و ... یا راسب کردن یک لایه کاتالیست، می توان انتخاب این مواد نیمه هادی را نسبت به یک ذره گازی مشخص افزایش داد. در این مقاله، لایه های نازک اکسید قلع به روش سل-ژل تهیه شده و جهت بهبود رفتار حسگری آنها، با پالادیم آلاینش شده اند. نتایج بدست آمده نشان می دهند که لایه های ایجاد شده کریستالی و از نوع SnO_2 (در حالت غیر آلاینش شده) و $\text{SnO}_2 - \text{PdO}$ (در حالت آلاینش شده) بوده و میزان میکروترک در آنها قبل از عملیات پخت بسیار زیاد است.

۱- مقدمه

احساس بو یکی از نیازهای اساسی است که خداوند متعال آن را بصورت یکی از حواس پنجگانه در انسان تعبیه نموده است. پیشرفت تکنولوژی و تنوع وسیع فعالیتهای روزمره باعث شده است که مکملی برای حس بویایی که قادر به تشخیص گازهای مختلف، خصوصاً گازهای بی بو و سمی نیز باشد جستجو گردد. هم اکنون حسگرهای گاز در زمینه های متعدد و وسیعی کاربرد پیدا کرده اند که کاربردهای پزشکی، داروسازی، غذایی، شیمیایی، نظامی و ... از آن جمله اند.

انواع حسگرهای گاز با توجه به کاربرد آنها به دو دسته آشکارساز گاز (*Gas Monitors*) و تشخیص دهنده گاز (*Gas analyzers*) تقسیم می شوند. دسته اول صرفاً وجود گاز را احساس می کنند و در مورد ماهیت و غلظت گاز اطلاعی نمی دهند. دسته دوم علاوه بر احساس گاز، نوع و غلظت آن را نیز مشخص می کنند. در حال حاضر، کاملترین دستگاههای تشخیص گاز، کروماتوگرافی گاز می باشند که دستگاههایی حجیم و گران قیمت هستند و بکارگیری آنها به اپراتورهای مجرب و آموزش دیده نیاز دارد. زمان تشخیص گاز توسط این سیستمها نیز طولانی بوده و در حدود چند ده دقیقه می باشد. اساساً کلیه حسگرهای گازی، بجز حسگرهای حالت جامد، پیچیده، گران، حجیم و سنگین می باشند و بکارگیری آنها در بسیاری از موارد مقرون به صرفه نیست. حسگرهای گاز نیمه هادی وسایل نسبتاً جدیدی هستند که مجموعه ای از ویژگیهای مثبت را ارائه می دهند. این حسگرها ارزان، کوچک، سبک و ساده بوده و سرعت مناسبی را در تشخیص مجموعه گازهای احیایی و اکسیدی ارائه می دهند [۱ و ۲].

سه پارامتر مهم یک حسگر عبارتست از: حساسیت، انتخاب و پایداری. حساسیت حسگر به صورت نسبت اندازه عامل متغیر حسگر در هوای آلوده به گاز هدف به اندازه همان عامل در هوای خالص تعریف می شود. این عامل متغیر در مورد حسگرهای گازی، هدایت الکتریکی لایه حساس است. لذا حساسیت حسگرهای مقاومتی بصورت $S = R_a/R_g$ یا $S = G_g/G_a$ تعریف می شود [۴]. انتخاب عبارتست از قدرت تشخیص یک گاز هدف معین در حضور گازهای فعال دیگر که بطور همزمان به حسگر اعمال شده اند [۵].

پایداری یک حسگر نیز بیانگر عدم وابستگی حساسیت حسگر به زمان، دفعات آزمایش و گاز مورد آزمایش قبلی است [۶]. برای تهیه حسگرهای گازی از اکسیدهای نیمه هادی، تاکنون روشهای مختلفی توسط محققین بکار رفته است. در حال حاضر، عمومی ترین روش ساخت حسگرهای گاز روش سل-ژل است. این روش علاوه بر ارزانی، حسگرهای مناسبی را از نظر حساسیت نتیجه می دهد. انجام آلاینش نیز به راحتی با افزایش ترکیبات مورد نظر به مواد اولیه امکان پذیر است [۷ و ۸].

سل و ژل به دو حالت فیزیکی و شیمیایی اطلاق می شود که در طول این فرآیند رخ می دهد. سل محلولی شامل اجزای مختلف از جمله ترکیب مورد نظر است که بصورت ذرات معلق در محلول بوده و از نظر ابعادی در وضعیتی هستند که نه در محلول حل می شوند و نه

رسوب می‌کنند. هنگامی که ذرات وزن بحرانی پیدا می‌کنند ناپایدار می‌شوند. در این حالت، کنترل محلول بسیار اهمیت دارد، زیرا ممکن است به جای پیوستن زنجیره‌های ذرات به یکدیگر و تشکیل ژل، از حالت تعلیق خارج شده و رسوب کنند. برای ایجاد ترکیب شیمیایی مناسب برای پوشش‌دهی باید افزودنی‌های دیگری به مواد خام اضافه کرد. سپس طی عملیات هیدرولیز و پلیمریزاسیون، محلول سل را به تدریج به حالت ویسکوالاستیک و سپس به حالت ژل تبدیل نمود. طی مرحله خشک کردن، مواد فرار از ژل خارج می‌شوند. مرحله بعد پختن ژل خشک شده در دمای تف جوشی می‌باشد [۹ و ۱۰].

در این پژوهش تولید لایه‌های نازک به کمک فرآیند مذکور تحت بررسی قرار گرفته و مکانیزم حسگری گاز آنها مطالعه شده است.

۲- روش تحقیق

در این تحقیق، نمونه‌های آزمایشگاهی از جنس شیشه سودا- لایم به طول ۲۵، عرض ۱۵ و ضخامت ۱ میلی‌متر مورد استفاده قرار گرفته‌اند. ترکیب شیمیایی نمونه‌ها در جدول ۱ آورده شده است. برای تهیه سل، به آلکوکسید قلع با فرمول شیمیایی $(OC_3H_7)_y SnCl_x$ ، مقادیر مناسبی آب مقطر، ۱ پروپانول و ۲ پروپانول اضافه شد و سپس مخلوط بدست آمده حدود ۱ ساعت در دمای اتاق بوسیله همزن مغناطیسی یکنواخت شد. نمونه‌های شیشه‌ای پس از عملیات آماده سازی سطحی شامل شستشو با آب مقطر و استن در اتوکلاو خشک شدند. عملیات پوشش‌دهی بر روی نمونه‌ها توسط غوطه‌ور کردن آنها در محلول ساخته شده صورت گرفت. عملیات خشک کردن نمونه‌ها در دمای $110^\circ C$ در خشک‌کن به مدت ۵/۰ ساعت انجام و سپس به منظور افزایش استحکام و تفجوشی، عملیات پخت در دمای $600^\circ C$ انجام شد.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی زیرلایه شیشه سودا- لایم

نوع اکسید	ترکیب شیمیایی (درصد وزنی)
Al_2O_3	۱/۱۱
MgO	۴/۱
CaO	۶/۸۷
Fe_2O_3	< ۰/۰۸
TiO_2	< ۰/۰۴
SiO_2	۷۳/۱
Na_2O	۱۴/۰۵
K_2O	۰/۴۴
SO_3	۰/۱۱

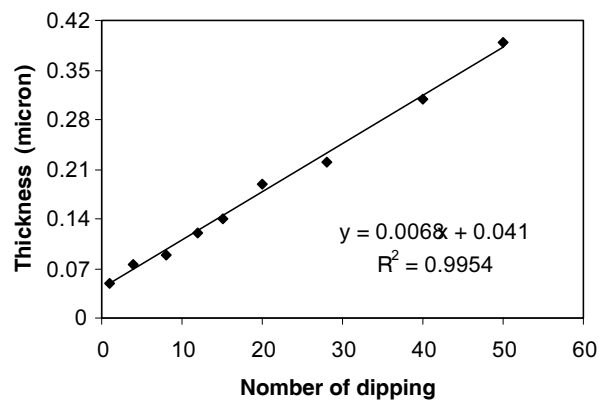
به منظور بهبود حساسیت و انتخاب حسگرهای ساخته شده از اکسید قلع، عملیات آلیس با استفاده از کلرورپالادیم انجام شد. بدین منظور برای تهیه پوشش‌های اکسیدی $95\%SnO_2-5\%PdO$ ، سل اکسید قلع تهیه شده در فوق با مقدار مناسبی از بوتانل رقیق شده و سپس مقدار مشخصی کلرورپالادیم به آن اضافه شد. سل تهیه شده به مدت ۲۴ ساعت با همزن مغناطیسی یکنواخت شد. سپس نمونه‌ها به روش غوطه‌وری در محلول فوق غوطه‌ور شدند.

آنالیز ساختاری شامل شناسایی فازها و تعیین کریستالینته لایه‌ها توسط تکنیک XRD انجام شد. ضخامت لایه‌های اکسیدی با استفاده از روش مقطع زدن و استفاده از میکروسکپ روبشی اندازه‌گیری شد. همچنین از میکروسکپ الکترونی روبشی برای بررسی مورفولوژی لایه‌ها و بررسی نحوه رشد ذرات اکسیدی و از آنالیز عنصری EDAX و روبش خطی (Line Scan) جهت آنالیز لایه‌ها استفاده شد.

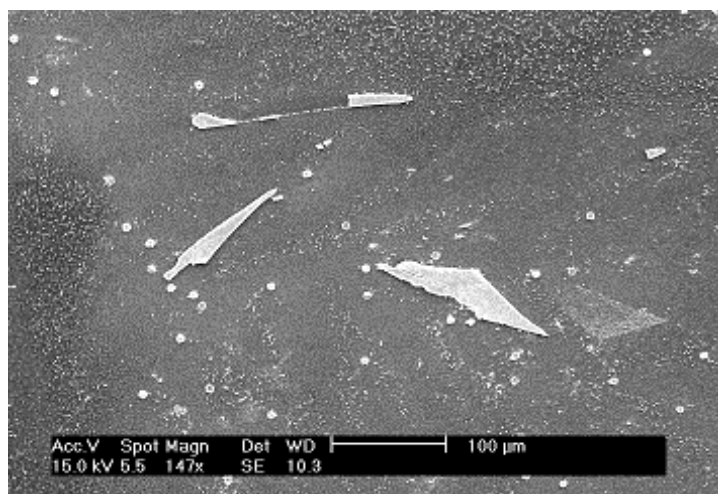
۳- نتایج و بحث

منحنی تغییرات ضخامت (δ) برحسب تعداد دفعات غوطه‌وری (N) در شکل ۱ نشان داده شده است. همانگونه که ملاحظه می‌شود با افزایش N ضخامت لایه‌ها بر اساس رابطه (۱) افزایش می‌یابد:

$$\delta(\mu m) = 0.006N + 0.041 \quad (1)$$

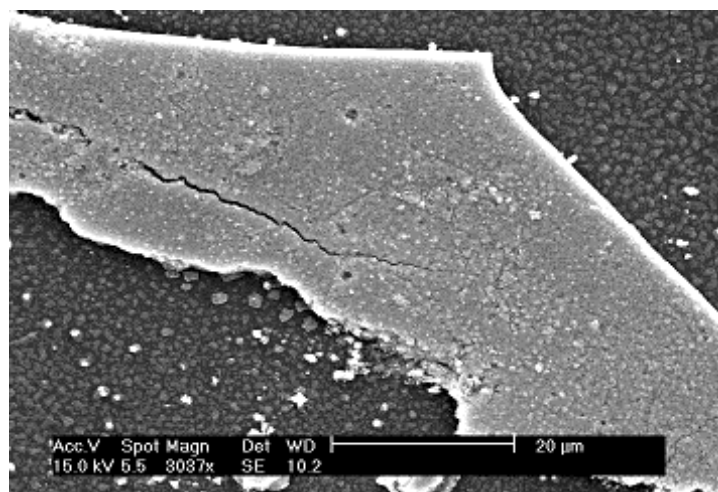


شکل ۱- منحنی تغییرات ضخامت لایه اکسید قلع بر حسب تعداد دفعات غوطه وری



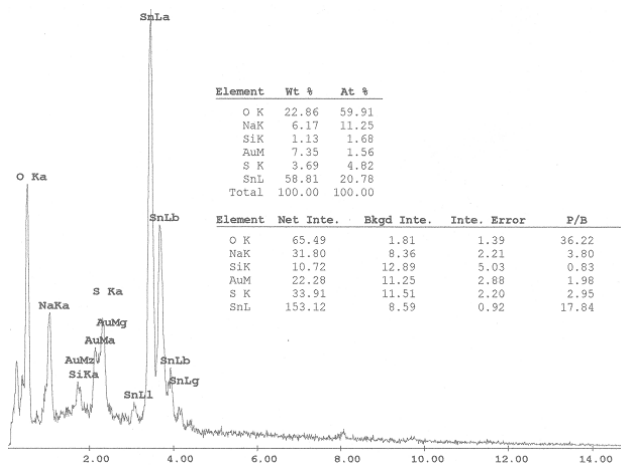
شکل ۲- تصویر میکروسکپ الکترونی روبشی سطح لایه اکسیدی غیر آرایش شده (بزرگنمایی ۱۴۷*)

در شکل ۲، تصویر میکروسکوپی SEM از سطح لایه پوششی نشان داده شده است. همانگونه که ملاحظه می‌شود سطح لایه بطور کامل پوشش نگرفته است. از آنجایی که دستیابی به لایه‌های نازک با استفاده از این روش نیاز به سطوحی بسیار صیقلی و عاری از هر گونه گرد و غبار و ذرات چسبنده به سطح زیر لایه است و هرگونه چربی و اثر انگشت دست و ... عملیات پوشش‌دهی را با مشکل مواجه می‌سازد لذا باید در هنگام پوشش‌دهی دقت لازم را مبذول داشت تا پوشش بطور یکنواخت روی سطح ایجاد شود.

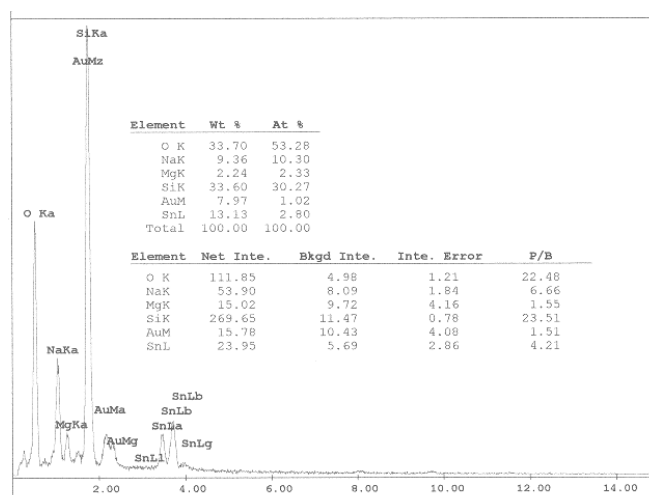


شکل ۳- تصویر میکروسکپ الکترونی روبشی سطح لایه اکسیدی غیر آرایش شده (بزرگنمایی ۱۱۸۰*)

شکل ۳، تصویر میکروسکوپی SEM سطح لایه را در بزرگنمایی بالاتر نشان می‌دهد. همانگونه که ملاحظه می‌شود سطح زیر لایه شیشه پس از آنیل در دمای 600°C کریستالی شده است. آنالیز نقطه‌ای EDAX از مناطق پوشش اکسیدی (سفیدرنگ) و دانه‌ای شکل (زیر لایه شیشه) به ترتیب در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است. آنالیز مربوطه در شکل ۴ مقدار قابل ملاحظه‌ای Sn را روی سطح تأیید می‌کند، ولی در شکل ۵، مقدار Sn بسیار کم بوده و مقدار Si بسیار بالاست که نشان‌دهنده آن است که مناطق دانه‌ای شکل (تیره رنگ)، پوشش اکسیدی نمی‌باشد.



شکل ۴- نتایج آنالیز نقطه‌ای EDAX از مناطق سفیدرنگ موجود در شکل ۳



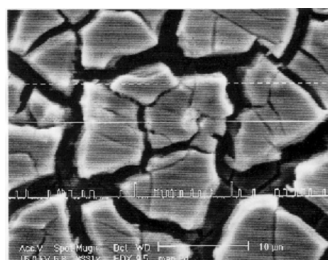
شکل ۵- نتایج آنالیز نقطه‌ای EDAX از مناطق دانه‌ای شکل (تیره رنگ) موجود در شکل ۳

تصویر میکروسکوپی سطح لایه پوشش ژل خشک شده (آلایش شده با Pd) بر روی زیر لایه شیشه به همراه رویش خطی Sn و Pd به ترتیب در شکل‌های ۶ و ۷ نشان داده شده است. همانگونه که ملاحظه می‌شود توزیع Sn و Pd در سطح یکنواخت می‌باشد و سطح پوشش حاوی ترک‌های میکروسکوپی زیادی می‌باشد. از آنجایی که حضور میکروتِرک‌ها و تخلخلها در فرآیند حسگری گاز مفید هستند، لذا مفید است که پوششهای اکسیدی پس از مرحله خشک شدن تحت عملیات پخت قرار نگیرند. دیفراکتوگرام لایه اکسیدی آلایش شده با Pd پس از ۲۸ بار غوطه‌وری در شکل ۸ نشان داده شده است. همانگونه که ملاحظه می‌شود لایه‌های بدست آمده کریستالی نبوده و شدیدترین پیک مربوط به SnO_2 و PdO به ترتیب در زوایای $2\theta = 26/6^{\circ}$ و $2\theta = 33/8^{\circ}$ ایجاد شده‌اند و رشد آنها به ترتیب روی صفحات (۱۱۰) و (۱۰۱) صورت می‌گیرد.

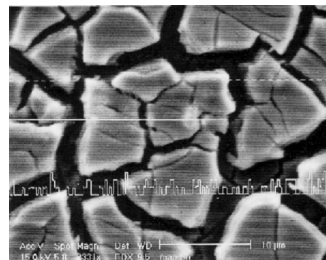
۳-۱- مکانیزم حسگری گاز لایه‌های اکسید قلع

اکسید قلع (SnO_2) پرمصرف‌ترین ماده برای ساخت حسگرهای نیمه هادی اکسیدی می‌باشد. این ماده دارای پهنای ممنوعه وسیع ($E_g = 3/6\text{eV}$) بوده و سلول واحد آن ساختار چهاروجهی روتیل دارد. تجربه نشان داده است که هنگام ساخت ماده، عموماً سطح (۱۱)

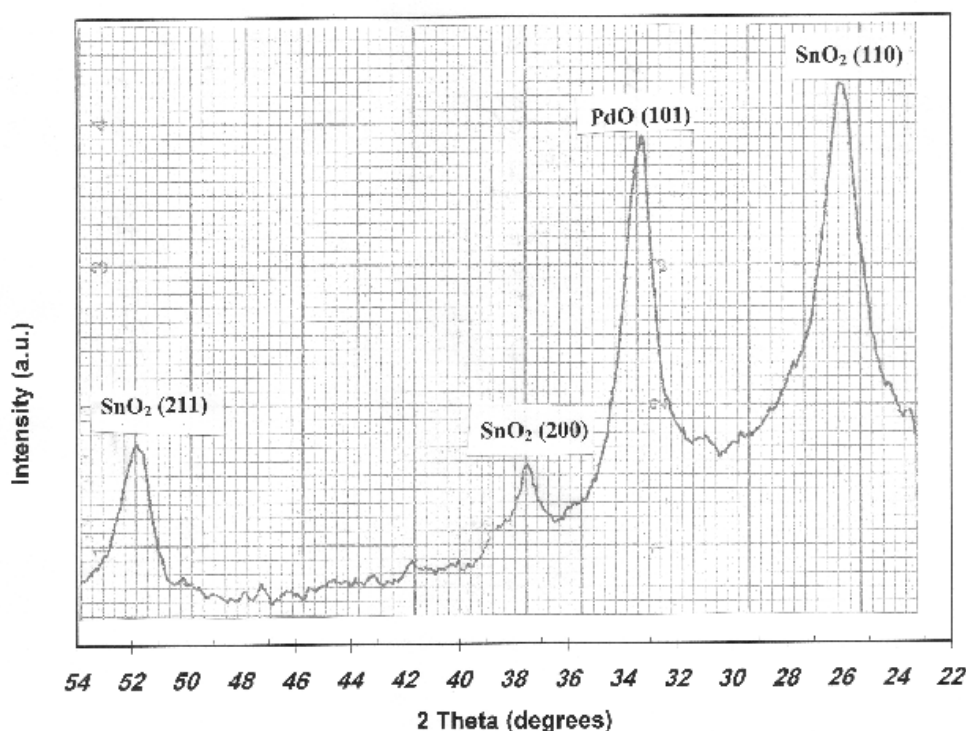
به عنوان سطح خارجی ماده تشکیل می‌شود. در ساختار این نیمه هادی، نواقصی بطور ذاتی وجود دارد. نتایج آزمایشگاهی نشان داده است که نسبت اتمهای اکسیژن به قلع در حجم کریستال SnO_2 با شرایط رشد آن تغییر می‌کند [۱۱].



شکل ۷- تصویر میکروسکپ الکترونی روبشی سطح لایه اکسیدی آلیش شده با Pd (با روبش خطی Pd)



شکل ۶- تصویر میکروسکپ الکترونی روبشی سطح لایه اکسیدی آلیش شده با Pd (با روبش خطی Sn)



شکل ۸- دیفراکتوگرام لایه اکسید قلع آلیش شده با Pd

اکسیژن های محیط و اکسیژن های ناشی از تجزیه بخار آب محیط در سطح کریستال جذب شده و با آن به تعادل می‌رسند. اکسیژن محیط مستقیماً با جای خالی اکسیژن های در سطح واکنش داده و غلظت حامل و در نتیجه هدایت الکتریکی را تغییر می‌دهد. اتمهای اکسیژن محیط می‌توانند بطور مولکولی یا اتمی جذب سطح شوند. مولکول اکسیژن به شکل O_2 جذب فیزیکی می‌شود. این مولکول بصورت باردار (O_2^-) نیز جذب شیمیایی می‌شود.

در عمل، مولکول اکسیژن ابتدا بصورت فیزیکی جذب می‌شود. سپس این مولکول تجزیه شده بصورت اتمی در محل اکسیژنهای در سطح قرار می‌گیرد. این مکانیزم در مراحل مختلفی اتفاق می‌افتد و هر مرحله انرژی فعال سازی ویژه‌ای دارد. اکسیژن جذب شده بصورت مولکولی تأثیر ناچیزی روی هدایت حسگر دارد. اکسیژنهایی که بصورت اتمی جذب شده‌اند می‌توانند به شکل O^- یا بصورت O^{2-} درآیند که شکل اخیر ناپایدار بوده و سریعاً به اکسیژنهای شبکه بلوری تبدیل می‌شود. تنها ذراتی که جذب شیمیایی شده‌اند (مولکولی یا اتمی) می‌توانند به تغییر هدایت منجر شوند زیرا تنها در این حالات تولید الکترون آزاد صورت می‌گیرد. O^- بیشترین نقش را در تغییر ضریب هدایت ماده و در نتیجه حساسیت حسگر دارد.

در دمای زیر 100°C ، اکسیژن عمدتاً بصورت بدون بار (O_2) جذب می‌شود. انرژی فعال سازی جذب O_2^- از انرژی جذب O_2 بیشتر و از

انرژی جذب O^- کمتر است. بنابراین در محدوده دمای $100^\circ C$ تا $150^\circ C$ عمده اکسیژن‌ها بصورت O_2^- است. در دمای بالاتر از $150^\circ C$ ، اکثر O_2^- از سطح جدا شده و غلظت O^- غالب می‌شود. در واکنش اتمسفر محیط با حسگر گاز نیز نقش O_2^- چشمگیرتر است [۱۲].

۴- نتیجه‌گیری

یافته‌های حاصل از آنالیز عنصری نشان می‌دهد که یک لایه پوششی که بخش اعظم آن مربوط به فاز SnO_2 است بر روی شیشه تشکیل شده است. همچنین نتایج آنالیز عنصری لایه‌های آلاینش شده با Pd نیز مقدار مشخص Pd را نشان می‌دهد که متناسب با درصد وزنی پالادیم آلاینش شده است. تصویر میکروسکوپی سطح پوشش قبل از فرآیند پخت شامل میکروترکهای زیادی است. ژل قبل از خشک شدن شامل تخلخل و ترکهای متعدد و پر شده از فاز مایع در زمینه فاز جامد است. اگر بتوان با کنترل محلول توسط پارامترهایی از قبیل pH، دما و نوع حلال یک ژل هموژن از نظر اندازه و توزیع یکسان تخلخل ایجاد نمود، پدیده ترک خوردن به حداقل می‌رسد. در غیر این صورت، ژل با اندازه حفره‌های مختلف به سادگی در طول خشک شدن ترک می‌خورد.

مراجع

1. S. Capone, M. Epifani, F. Quaranta, P. Siciliano, L. Vasanelli, "Application of a Semiconductor sol-gel sensor array to the discrimination of pollutants in air", *Thin solid films*, 391: 314-319, (2001).
2. G. Leo, R. Rella, P. Siciliano, S. Capone, J.C. Alonso, V. Pankov, A. Ortiz, "Sprayed SnO_2 thin films for NO_2 sensors", *Sensor and Actuator*, B58: 370-374, (1999).
3. R. Bene, Z. Pinter, I.V. Perczel, M. Fleischer, F. Reti, "High temperature Semiconductor gas sensors", *Vacuum*, 61: 275-278 (2001).
4. A.C. Lang, M. Fleischer, H. Meixner, "Surface modifications of Ga_2O_3 thin film sensors with Rh, Ru, and Ir clusters", *Sensors and Actuators*, B66: 80-84 (2000).
5. D.A. Arnaldo, G. Sberveglieri, "Sensors for domestic applications", *Proceedings of the first European School on Sensors*, 1994.
6. T. Seiyama, A. Kato, K. Fujushi, and M. Nagattani, "A new detector for gaseous components using semiconductor thin film", *Anal chem.*, 34: 1052-1058 (1962).
7. K. Daoudi, B. Canut, M.G. Blanchin, C.S. Sandu, V.S. Teodorescu, J.A. Roger, "Tin-doped indium oxide thin films deposited by sol-gel dip-coating technique", *Materials science and Engineering*, C21: 313-3 (2002).
8. S. Capone, P. Siciliano, F. Quaranta, R. Rella, M. Epifani, L. Vasanelli, "Analysis of Vapours and foods by means of an electronic nose based on a sol-gel metal oxide sensors array", *Sensors and Actuators B69*: 230-235 (2000).
9. H. Schmidt, M. Menning, "Wet coating Technologies for Glass", Saarbrucken, Germany, 2000.
10. J. Puetz, F.N. Chalvet, M.A. Aegerter, "Wet Chemical deposition of transparent conducting coatings in glass tubes", *Thin Solid Films*, 442: 53-59 (2003).
11. Y.D. Wang, C.L. Ma, X.H. Wu, X.D. Sun, and H.D. Li, "Mesostuctured tin oxide as sensitive materials for C_2H_5OH sensor", *Talanta* 57: 875-882 (2002).
12. J. Oviedo, M.J. Gillan, "First Principles study of the interaction of oxygen with the SnO_2 (110) Surface", *Surface Science*, 490: 221-236 (2001).