دراسة تأثير التلدين على الخواص التركيبية والتحسسية CO_2 لغاز SnO_2 لأغشية

افراح عبد الحسين جبر* عبد الحسين خضير الطيف** أشواق عبد الحسين جبر**
رسول حسين مخلف** مروج علي عبود** كرامة عبد علي محمد علي**
فرح غانم خالد*

استلام البحث 3، كانون الثاني، 2011
قبول النشر 30، حزيران ، 2011

الخلاصة:
تم في هذا البحث تحضير أغشية رقيقة لشبه الموصل SnO_2 بطريقة الرش الكيمياوي على قواعد زجاجية الحراري ذات درجة حرارة (723K) باستخدام محلول مائي لكلوريدات القصدير المائية وبتركيز (0.125M) بسمك (300nm) .أجريت عملية التلدين للأغشية المحضرة عند درجة حرارة(823K). تم دراسة الخواص التركيبية والتحسسية للأغشية المحضرة لغاز CO_2 قبل و بعد التلدين بالاضافة الى ذلك درس تأثير التلدين على الحجم الحبيبي لتلك الأغشية.

الكلمات المفتاحية:(thin film, SnO_2,CO_2 gas sensor)

المقدمة :

نتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرائق تحضير الأغشية الرقيقة وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الغشاء وتجانسه ، وتعددت طرائقها وأصبح لكل طريقة خصوصياتها وامتيازاتها لتؤدي الغرض الذي استخدمت من اجله ، ونظراً للتقدم الصناعي مع زيادة الملوثات الغازية انصبت جهود العديد من الباحثين للوصول الى متحسسات غازية بكلفة قليلة وذات تحسسية وانتقائية عالية مع تقنية تشغيل بسيطة [1]، وتوسع استخدام أكاسيد اشباه الموصلات (Semiconductor Oxides) كمتحسسات للغاز في جميع مجالات الحياة لأن صحة وسلامة الفرد من المواضيع العلمية المهمة من أجل توفر الأمان والسلامة مع كل ناحية من نواحي العمل .ان اختيار الطريقة المناسبة لتحضير الغشاء تعتمد على عوامل عدة أهمها نوع المواد المستخدمة في تحضيرالغشاء [2]. حضرت أغشية SnO_2 الرقيقة - بطريقة الترسيب الحراري الكيميائي من النوع السالب n- type ، طبقت هذه الأغشية في مجال متحسسات الغازية نظراً لإمتلاكها فجوة طاقة واسعة وقابلية إمتزاز عالية لغازات CO_2, NO_2,H_2S,H_2 حيث تعاني هذه الأغشية من إنخفاض حاجز الجهد في حالة الغازات المختزلة مثل غاز H_2 لذلك فأن الألكترونات تحتاج الى كمية قليلة من الطاقة لعبور ذلك الحاجز أي زيادة في التوصيلية وكذلك إرتفاع في حاجز الجهد في حالة الغازات المؤكسدة مثل غاز CO_2 نظرا لأمتصاص الأوكسجين وتكوين أيونات الأوكسجين التي تقلل من التوصيلية [3].

المواد وطرائق العمل :

تحضير أغشية SnO_2

عند تحضير المحلول المستعمل لترسيب أغشية SnO_2 أستخدمت المادة الكيميائية كلوريدات القصدير المائية ($SnCl_2 : 2H_2O$) وهي بشكل مسحوق ابيض اللون بتركيز (0.125 M) وذلك بإذابة (2.8 gm) من المادة في (100 ml) من محلول مكون من (ماء مقطر (30ml) ، وميثانول (35 ml)، وحامض الهيدروكلوريك المركز HCl (35ml)) وتكون الإذابة تدريجية وحسب المعادلة الآتية[5,4] :

$$SnCl_2 \xrightarrow{723\ K} SnO_2 + Cl_2$$

فحوصات التحسسية لغاز CO_2

قياسات تحسسية الغشاء للغازات

تم استخدام المنظومة المبينة في الشكل (1) لمعرفة تحسسية الغشاء لغازات مختلفة والمتكونة من.

1- مضخة تفريغ نوع Rotary. 2- أنابيب توصيل.3- متحسس قياس التفريغ. 4- قارئ الضغط. 5 - حجرة وضع العينات(Chamber) وفيها:

أ-فتحة لضخ وتفريغ الغازات.

ب- فتحة تستخدم كـ (Glass window).

*قسم الفيزياء-جامعة بغداد
**وزارة العلوم والتكنولوجيا، العراق

جـ- Lead throw لأخذ الإشارة. ،6- مجهز قدرة (DC . Power supply). 7- قارئ مقاومة. 8- حامل حديدي لوعاء تكوين الغاز.)
بعد توصيل أقطاب الألمنيوم المرسبة على الغشاء بأسلاك توصيل تثبت العينة على قاعدة داخل الحجرة ويتم ضخ الغاز وقراءة التغير في مقاومة الغشاء مع الزمن (كل 5 ثواني) وكذلك قياس التيار مقابل الفولتية في حالة عدم وجود الغاز وبوجود الغاز لمعرفة تأثير الغاز على الغشاء.

شكل (1) منظومة التحسس للغازات (1- مضخة تفريغ نوع Rotary. 2- أنابيب توصيل 3- متحسس قياس 4- قارئ الضغط. 5 - حجرة وضع العينات(Chamber) وفيها:
أ-فتحة لضخ وتفريغ الغازات.ب- فتحة تستخدم كـ (Glass window).جـ- Lead throw لأخذ الإشارة.
6- مجهز قدرة (DC . Power supply).7- قارئ مقاومة. 8- حامل حديدي لوعاء تكوين الغاز.)

<u>حساب التحسسية</u>[6] .

يمكن حساب التحسسية (S) كما يلي [1] :-

$$S = |(R_g - R_a) / R_a| \times 100\% \quad \ldots.(1)$$

حيث إن :-

R_g : المقاومة الكهربائية للغشاء المتحسس بوجود الغاز.

R_a : المقاومة الكهربائية للغشاء المتحسس في الهواء.

ويمكن أيضا حسابها من المعادلة التالية [2]:-

$$S = |(R_g - R_a) /c R_a| \times 100\% \quad \ldots.(2)$$

حيث أنc : تركيز الغاز

ويمكن حساب التحسسية باستخدام التوصيلية وحسب ما يلي [3] :-

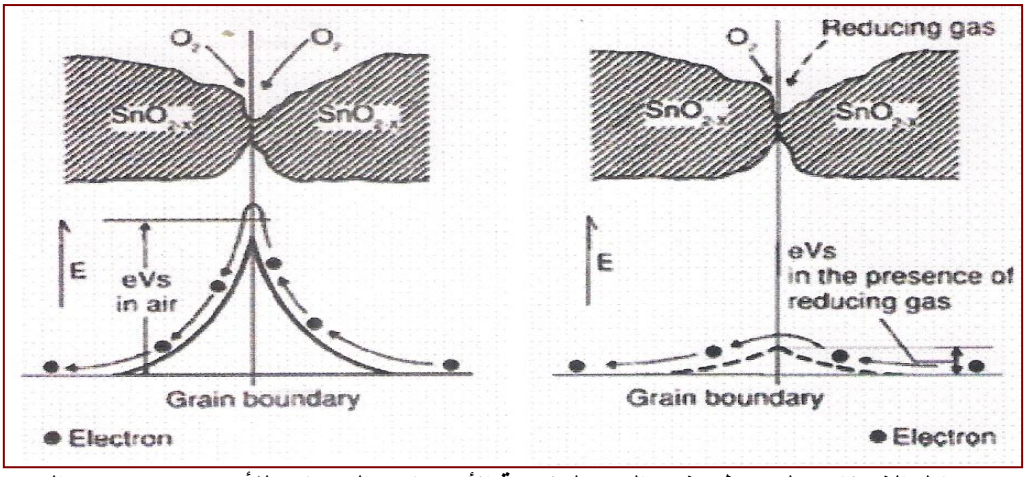
$$S = \sigma_g / \sigma_a \quad \ldots\ldots..(3)$$

إذ إن :-

σ_g : توصيلية الغشاء المتحسس بوجود الغاز.

σ_a : توصيلية الغشاء المتحسس في الهواء.

فبالنسبة إلى شبه الموصل من نوع (n-type) فأن ايونات الأوكسجين O_2 الموجودة على السطح عند الحدود الحبيبية سوف تمتز من قبل الغاز إي سوف يقل تركيز حاملات الشحنة وينمو حاجز الجهد ليعرقل مرور حاملات الشحنة فعند تعريض الغشاء إلى غاز مؤكسد مثل (CO_2) فيحصل امتزاز لأيونات الأوكسجين الموجودة على السطح عند الحدود الحبيبية وبذلك سوف يقل تركيز حاملات الشحنة إي زيادة في مقاومة الغشاء إي التوصيلية تقل إما في حالة تعريض الغشاء إلى غاز مختزل مثل (H_2 ، H_2S) فأيونات الأوكسجين الممتز على السطح سوف تقل إي سوف يزداد تركيز حاملات الشحنة إي يقل حاجز الجهد فبذلك تقل مقاومة والشكل (2) يمثل تأثير أمتزاز الغاز على حاجز الجهد.



شكل (2) تبادل الشحنات على سطح شبه الموصل نتيجة الأمدصاص الكيميائي للأوكسجين وتوزيع الجهد عبر التقاء الحبيبات [6] .

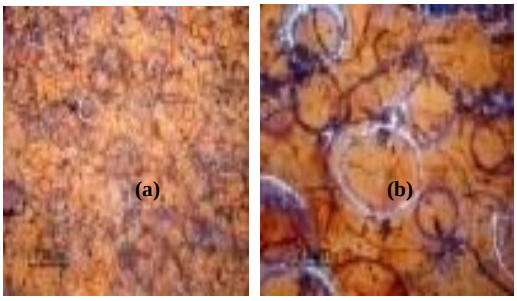
عند تعرض الغشاء الى غاز مختزل فأن أيونات الأوكسجين الممتز على السطح سوف تقل أي تزداد حاملات الشحنة أي يقل حاجز الجهد عند الحدود الحبيبة فبذلك تقل المقاومة أي تزداد التوصيلية وكما في الشكل (2).[7,6]

النتائج والمناقشة :

قياسات الخصائص التركيبية

A- نتائج الفحص بالمجهر الضوئي.

يبين الفحص بالمجهر الضوئي من نوع (NIKON , ECLIPSE , ME600) مزود بآلة تصوير رقمية (Digital Camera) من نوع (Nikon) بقوة تكبير مقدارها (1000X)لأغشية SnO_2 الرقيقة قبل وبعد التلدين من خلال الشكل (3) ونلاحظ من الشكل وجود تفرعات شجيرية تشير الى مراحل نمو بدائية في الغشاء ونلاحظ بعد التلدين اختفاء أغلب العيوب السطحية والثقوب وظهور الحدود الحبيبة بشكل واضح وهذا يشير الى تحسن التركيب البلوري للغشاء أي تحسن في خصائص الأغشية .

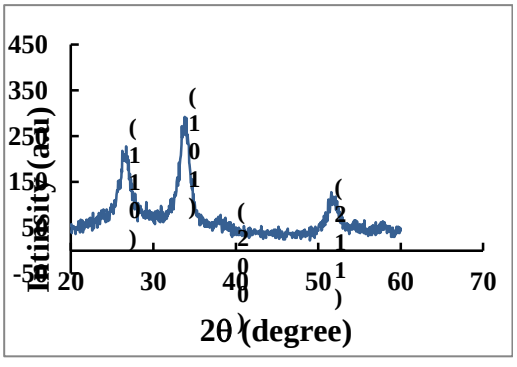


a- *قبل التلدين* b- *بعد التلدين*

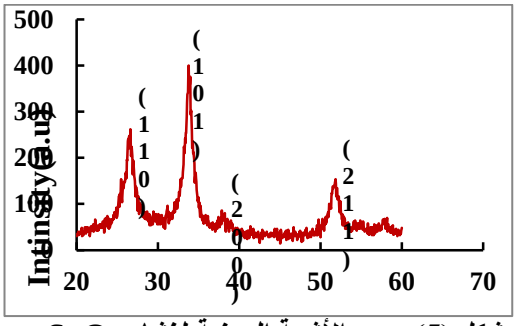
شكل (3) صور المجهر الضوئي لغشاء SnO_2 قبل وبعد التلدين عند تكبير 1000X

B- نتائج فحص الاشعة السينية

تم التعرف على تركيب الأغشية المحضرة قبل وبعد التلدين باستعمال تقنية حيود الأشعة السينية ، حيث يتم فحص العينات بوساطة جهاز(XR – DIFRACTOMETER / 6000) من نوع Shimadzu ، اذ تبين انها ذات تركيب متعدد التبلور (Polycrystalline) ومن النوع رباعي (Tetragonal) وبأتجاهية سائدة (110,101,200,211) وتم حساب المسافة البلورية للمستوي البلوري (101) من قانون براك فكانت (d = 3.350A°) وثابت الشبكية (a = 4.736 Å) وهذا يتطابق مع نتائج بطاقة (Stander for Testing Material American,ASTM) برقم (1445 – 41) حيث المسافة البينية (d = 3.347 Å) وثابت الشبكية (a = 4.748 Å) مع وجود اختلاف طفيف بين القيم المحسوبة والقيم القياسية ومع الدراسات السابقة **[2]** كما موضح في الأشكال (4),(5).



شكل (4) حيود الأشعة السينية لغشاء SnO_2 قبل التلدين.



شكل (5) حيود الأشعة السينية لغشاء SnO_2 بعد التلدين عند 823K .

تم حساب الحجم الحبيبي بتعويض القيم التي تم الحصول عليها من نتائج حيود الأشعة السينية في الأشكال السابقة في معادلة (4) [6] المعتمدة على (Full width half max) وكما مبين في الجدول

(1) وقد وجد بأن معدل الحجم الحبيبي يزداد بزيادة التلدين وهذا يعزى الى أن التلدين الى الغاء بعض المستويات والعيوب الموجودة بعد حصول عملية نمو وأعادة ترتيب الحبيبات طاقة كافية للنمو والترتيب داخل الشبيكة.

$$G.S = \frac{0.94\lambda}{\beta\cos\theta} \dots\dots\dots\dots (4)$$

اذ ان:-

0.94 ثابت عددي يسمى ثابت شرر

λ الطول الموجي المستخدم للأشعة السينية(nm) 0.15406

β عرض المحني عند منتصف الشدة العظمى (rad)

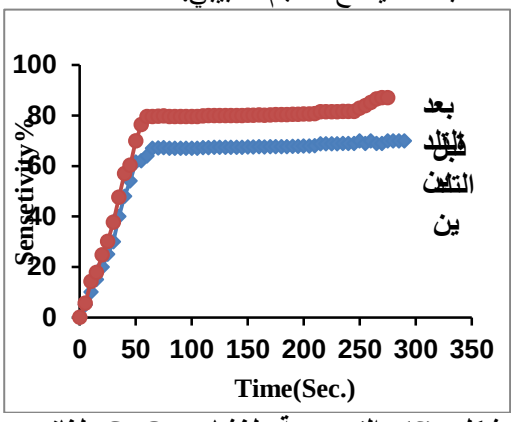
θ الزواية (deg)

جدول (1) يبين قيم الحجم الحبيبي لغشاء SnO_2.

	2θ(deg) ST	2θ(deg)cal	d st (Å)	d cal (Å)	hkl	G.S(nm)
قبل التلدين	26.592 33.893 37.949 51.780	26.5820 33.815 37.933 51.777	3.347 2.642 2.369 1.763	3.350 2.645 2.367 1.764	110 101 200 211	17.068 17.33 23.076 30.373
بعد التلدين	26.611 33.893 37.949 51.780	26.576 33.837 37.958 51.747	3.347 2.642 2.369 1.764	3.351 2.646 2.366 1.765	110 101 200 211	20.210 20.33 26.152 33.530

(2-3) تغير التحسسية مع التلدين

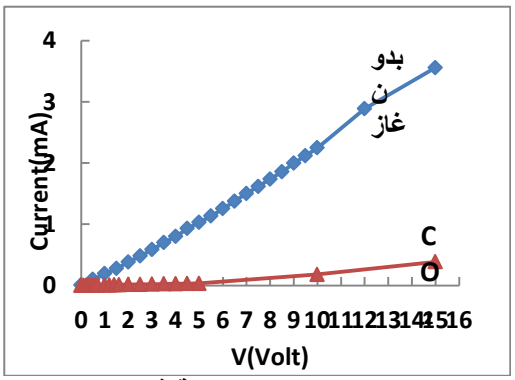
تم حساب تحسسية الأغشية SnO_2 عند أستخدام غاز CO_2 بعد قياس مقاومة الغشاء في حالة عدم وجود الغاز ومن ثم قياس مقاومة الغشاء في حالة وجود الغاز بوصفه دالة للزمن [6] وتبين الشكل (6) تحسسية الغشاء لغاز (CO_2) يلاحظ تاثير التلدين على تحسسية غشاء SnO_2 حيث يؤدي الى تقليلها وذلك يعزى الى ان التلدين يؤدي الى تحسن التبلور أي كبر الحجم الحبيبي وقلة الحدود الحبيبية التي يحدث عندها التفاعل بين الغاز والأوكسجين الممتص لذلك فأن التحسسية تقل أي ان التحسسية تتناسب عكسياً مع الحجم الحبيبي.



شكل (6) التحسسية لغشاء SnO_2 لغاز CO_2قبل وبعد التلدين.

خواص التيار – الفولتية .

نلاحظ من الشكل (7) خواص التيار– الفولتية لأغشية SnO_2 في حالة عدم وجود غاز (CO_2) حيث أن سلوك المنحني سلوك خطي في درجة حرارة الغرفة وهذا السلوك يعتمد على نوع الغاز المستعمل فأذا كان الغاز عامل مؤكسد مثل غازCO_2 ، فتكون قيمة التيار في حالة مرور الغاز اقل من قيمة التيار في حالة عدم وجوده لأن الالكترونات تنتقل من المادة ذات الميل الاعلى لفقدان الالكترونات (SnO_2) وتدعى بالعامل المختزل الى المادة ذات الميل الاوطأ (غازCO_2) وتدعى العامل المؤكسد فتتأكسد الاولى وتختزل الثانية [5].



شكل (7) خواص التيار- الفولتية في حالتي وجود وعدم وجود غاز(CO_2) لغشاء SnO_2 قبل التلدين .

استخدمت أكاسيد أشباه الموصلات للكشف عن تراكيز قليلة للغازات الخطيرة الموجودة في الهواء

الجوي ، حيث يعتمد مبدأ ميكانيكية الكشف على عملية امتزاز الغازات على سطح اوكسيد شبه الموصل المعتمدة على وجود العيوب الحجمية وعلى التركيب البلوري للغشاء حيث تظهر ذرات الأوكسجين على شكل ايونات O_2 على سطح الغشاء التي تعمل على تكوين طبقة استنزاف ونمو حاجز الجهد عند الحدود الحبيبية وتمثل ايضاً مصدر لقنص جزيئات الغاز الممتزة على سطح المتحسس [6] .

فبالنسبة إلى شبه موصل من نوع (n-type) فأن ايونات الأوكسجين O_2 الموجودة على السطح عند الحدود الحبيبية سوف تمدص من قبل الغاز إي سوف يقل تركيز حاملات الشحن وينمو حاجز الجهد ليعرقل مرور حاملات الشحنة فعند تعريض الغشاء إلى غاز مؤكسد مثل (CO_2) فيحصل امدصاص لأيونات الأوكسجين الموجودة على السطح عند الحدود الحبيبية وبذلك سوف يقل تركيز حاملات الشحنة إي يزداد في مقاومة الغشاء إي التوصيلية تقل حسب الجدول (2) [8,7].

جدول (2) تغير مقاومة أوكسيد شبه الموصل مع نوع الغاز [8] .

Material نوع المادة	Reducing gas الغاز المختزل	Oxidizing gas الغاز المؤكسد
n-type السالب	المقاومة تقل	المقاومة تزداد
p-type الموجب	المقاومة تزداد	المقاومة تقل

الاستنتاجات:

تبين من نتائج فحوصات الأشعة السينية XRD أن أغشية SnO_2 النقية الرقيقة المحضرة ذات تركيب متعدد التبلور من النوع الرباعي قبل وبعد التلدين حيث نلاحظ ان التحسسية تقل بعد التلدين أي ان التحسسية تتناسب عكسياً مع الحجم الحبيبي، حيث أن التلدين أدى إلى زيادة معدل الحجم الحبيبي.

المصادر:

1-Elah,N. A. Elah, , 2005"Study the effect of doped SnO_2 with halogen on the physical properties prepared by chemical spray pyrolysis technique " M . Sc, Thesis, Al Mustansiriyah University.

2-. Aljabiry ,J. , 2007"Studying the effect of molarity on the physical and sensing properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis technique", Ph. D. Thesis, University Technology.

3- Hildenbrand ,J. , 2003 " Simulation and characterization of a micromachined gas sensors and preparation for model order reduction", Ph. D. Thesis, Albert Ludwig University.

4- Wang Ch., Yin .L. & Zhang,L. 2010 " Metal oxide gas sensors : sensitivity and Influencing factor", Sensors, 10(20) :123-127.

5- Dmitriev .S., 2005 " Tin dioxide based thin film gas sensors of Hydrogen", J. Appl. Phys. 4(1): 34-40.

6- Gordillo. G., . Moreno. L, Delacruz. G., .W. and Teteran ,P. , 1995. " preparation and Characterization of SnO_2 films Deposition by spray pyrolysis from $SnCl_2$ and $SnCl_4$ and Precursors ", Thin films,23 (266):52-59,

7- Licznerski .B., 2009"Thick –Film gas micro sensors based on tin oxide ",bulletin of the polish Academy of science, 52(1):248-255.

8- Wongchoo suka.Ch, Wisitsoraatb. A and. Tuantranontb. A 2010", portable electronic nose based on carbon nanotube – SnO_2 gas sensors and its application for detection of methanol", Sensors and Actuators", B:Chemical,12(23) : 8-15.

Study the effective of annealing on the structural and sensitivity properties for SnO_2 thin films to CO_2 Gas

*Afrah.A.jabor** *Abdul-Hussain K.Iltaif*** *Ashwaq. A. Jabor***
*Resoul H.Mukalaf*** *Morooj .A. Abood***
*Karameh. A.muhmmad ali*** *Frah. GH.Khalad**

Department of physics , University of Baghdad
**Ministry of Science and Technology

Abstract:

In this research thin films from SnO_2 semiconductor have been prepared by using chemical pyrolysis spray method from solution $SnCl_2.2H_2O$ at 0.125M concentration on glass at substrate temperature (723K).Annealing was preformed for prepared thin film at (823K) temperature. The structural and sensing properties of SnO_2 thin films for CO_2 gas was studied before and after annealing ,as well as we studied the effect temperature annealing on grain size for prepared thin films .