

## دراسة تأثير التلدين على الخواص التركيبية والتحسسية لغاز $\text{SnO}_2$ لأغشية

أفراح عبد الحسين جبر\*  
رسول حسين مخلف\*\*  
عبد الحسين خضير الطيف\*\*  
مروج علي عبود\*\*  
أشواق عبد الحسين جبر\*\*  
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  $\text{SnO}_2$  بطريقة الرش الكيماوي 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  $\text{CO}_2$  قبل و بعد التلدين بالإضافة الى ذلك درس تأثير التلدين على الحجم الحبيبي لتلك الأغشية.

الكلمات المفتاحية: ( thin film,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  gas sensor )

### المقدمة :

لأمتصاص الأوكسجين وتكوين أيونات الأوكسجين التي تقلل من التوصيلية [3].

### المواد وطرائق العمل :

#### تحضير أغشية $\text{SnO}_2$

عند تحضير المحلول المستعمل لترسيب أغشية  $\text{SnO}_2$  استخدمت المادة الكيماوية كلوريدات القصدير المائية (  $\text{SnCl}_2 : 2\text{H}_2\text{O}$  ) 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 ( 35 ml ) ) وتكون الإذابة تدريجية وحسب المعادلة الآتية [5,4] :



#### فحوصات التحسسية لغاز $\text{CO}_2$

#### 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 ).

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 وامتيزازاتها لتؤدي الغرض الذي استخدمت من اجله ، ونظراً للتقدم الصناعي مع زيادة الملوثات الغازية انصببت جهود العديد من الباحثين للوصول الى متحسسات غازية بكلفة قليلة وذات تحسسية وانقاائية 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 إن اختيار الطريقة المناسبة لتحضير الغشاء تعتمد على عوامل عدة أهمها نوع المواد المستخدمة في تحضير الغشاء [2]. حضرت أغشية  $\text{SnO}_2$  الرقيقة - بطريقة الترسيب الحراري الكيماوي من النوع السالب n- type ، طبقت هذه الأغشية في مجال متحسسات الغازية نظراً لإمتلاكها فجوة طاقة واسعة وقابلية إمتزاز عالية لغازات  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2$  حيث تعاني هذه الأغشية من إنخفاض حاجز الجهد في حالة الغازات المختزلة مثل غاز  $\text{H}_2$  لذلك فأن الألكتروونات تحتاج الى كمية قليلة من الطاقة لعبور ذلك الحاجز أي زيادة في التوصيلية وكذلك إرتفاع في حاجز الجهد في حالة الغازات المؤكسدة مثل غاز  $\text{CO}_2$  نظراً

\*قسم الفيزياء-جامعة بغداد

\*\*وزارة العلوم والتكنولوجيا، العراق

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.

ج- 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



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: أفتحة لضخ وتفريغ الغازات ب- فتحة تستخدم كـ ( Glass window ) لأخذ الإشارة. 6- مجهز قدرة ( DC . Power supply ) . 7- قارئ مقاومة. 8- حامل حديدي لوعاء تكوين الغاز.)

#### حساب التحسسية [ 6 ] .

يمكن حساب التحسسية (S) كما يلي [ 1 ] :-

$$S = |(R_g - R_a) / R_a| \times 100\% \dots (1)$$

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 ] :-

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

حيث أن c : تركيز الغاز

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

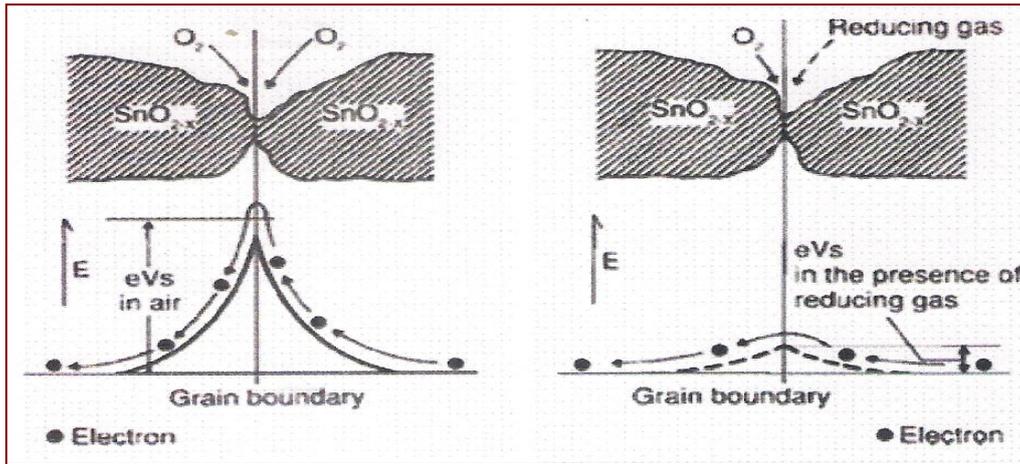
$$S = \sigma_g / \sigma_a \dots (3)$$

إذ إن :-

$\sigma_g$  : توصيلية الغشاء المتحسس بوجود الغاز.

$\sigma_a$  : توصيلية الغشاء المتحسس في الهواء.

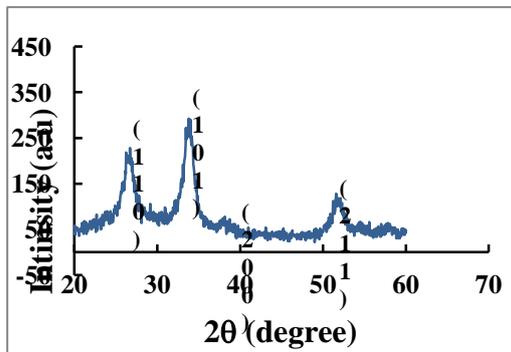
فيالنسبة إلى شبه الموصل من نوع ( n- type ) فإن أيونات الأوكسجين  $O_2$  الموجودة على السطح عند الحدود الحبيبية سوف تمتاز من قبل الغاز إي سوف يقل تركيز حاملات الشحنة وينمو حاجز الجهد ليعرقل مرور حاملات الشحنة فعند تعريض الغشاء إلى غاز مؤكسد مثل (  $CO_2$  ) فيحصل امتزاز لأيونات الأوكسجين الموجودة على 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 (  $H_2S$  ،  $H_2$  ) 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].

### B- نتائج فحص الاشعة السينية

تم التعرف على تركيب الأغشية المحضرة قبل وبعد التلدين باستعمال تقنية حيود الأشعة السينية ، حيث يتم فحص العينات بواسطة جهاز ( XR – DIFRACTOMETER / 6000 Shimadzu ) من نوع ، 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 (  $d = 3.350 \text{ \AA}$  ) وثابت الشبكية (  $a = 4.736 \text{ \AA}$  ) وهذا يتطابق مع نتائج بطاقة ( Stander for Testing Material American, ASTM ) برقم ( 41 – 1445 ) حيث المسافة البينية (  $d = 3.347 \text{ \AA}$  ) وثابت الشبكية (  $a = 4.748 \text{ \AA}$  ) 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<sub>2</sub> قبل التلدين.

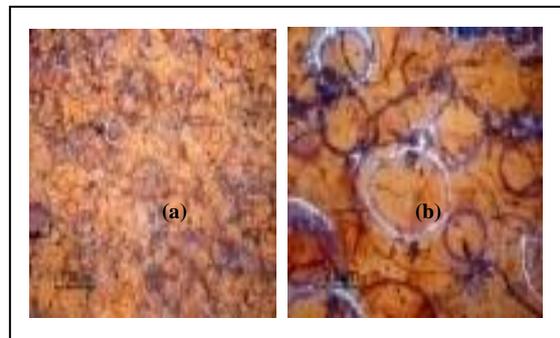
عند تعرض الغشاء الى غاز مختزل فإن أيونات الأوكسجين المتمركز على السطح سوف تقل أي تزداد حاملات الشحنة أي يقل حازر الجهد عند الحدود الحبيبية فبذلك تقل المقاومة أي تزداد التوصيلية وكما في الشكل (2) [6,7].

### النتائج والمناقشة :

#### قياسات الخصائص التركيبية

#### A- نتائج الفحص بالمجهر الضوئي.

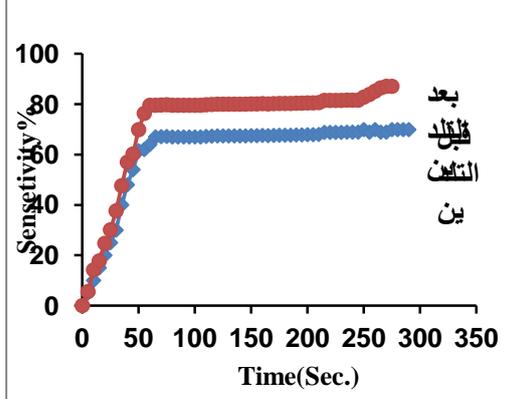
يبين الفحص بالمجهر الضوئي من نوع ( NIKON , ECLIPSE , ME600 ) مزود بآلة تصوير رقمية ( Digital Camera ) من نوع ( Nikon ) بقوة تكبير مقدارها ( 1000X ) لأغشية SnO<sub>2</sub> الرقيقة قبل وبعد التلدين من خلال الشكل (3) ونلاحظ من الشكل وجود تفرعات شجيرية تشير الى مراحل نمو بدائية في الغشاء ونلاحظ بعد التلدين اختفاء أغلب العيوب السطحية والثقوب وظهور الحدود الحبيبية 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<sub>2</sub> قبل وبعد التلدين عند تكبير 1000X

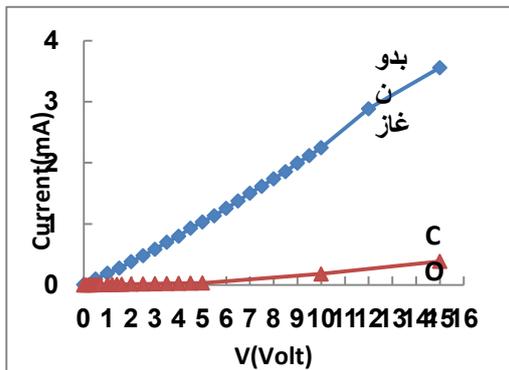
على تحسسية غشاء  $\text{SnO}_2$  حيث يؤدي الى تقليلها وذلك يعزى الى ان التلدين يؤدي الى تحسن التبلور أي كبر الحجم الحبيبي وقلّة الحدود الحبيبية التي يحدث عندها التفاعل بين الغاز والأوكسجين الممتص لذلك فإن التحسسية تقل أي ان التحسسية تتناسب عكسياً مع الحجم الحبيبي.



شكل (6) التحسسية لغشاء  $\text{SnO}_2$  لغاز  $\text{CO}_2$  قبل وبعد التلدين.

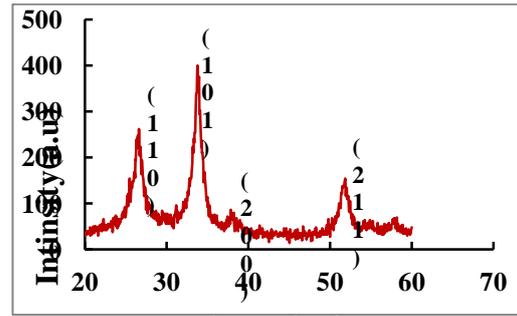
#### خواص التيار – الفولتية .

نلاحظ من الشكل (7) خواص التيار- الفولتية لأغشية  $\text{SnO}_2$  في حالة عدم وجود غاز ( $\text{CO}_2$ ) حيث أن سلوك المنحني سلوك خطي في درجة حرارة الغرفة وهذا السلوك يعتمد على نوع الغاز المستعمل فإذا كان الغاز عامل مؤكسد مثل غاز  $\text{CO}_2$  ، فتكون قيمة التيار في حالة مرور الغاز اقل من قيمة التيار في حالة عدم وجوده لأن الإلكترونات تنتقل من المادة ذات الميل الاعلى لفقدان الإلكترونات ( $\text{SnO}_2$ ) وتدعى بالعامل المختزل الى المادة ذات الميل الاوطأ (غاز  $\text{CO}_2$ ) وتدعى العامل المؤكسد فتتأكسد الاولي وتختزل الثانية [5].



شكل (7) خواص التيار- الفولتية في حالتي وجود وعدم وجود غاز ( $\text{CO}_2$ ) لغشاء  $\text{SnO}_2$  قبل التلدين .

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



شكل (5) حيود الأشعة السينية لغشاء  $\text{SnO}_2$  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 وإعادة ترتيب الحبيبات طاقة كافية للنمو والترتيب داخل الشبكة.

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

اذ ان:-

0.94 ثابت عددي يسمى ثابت شرر  
 $\lambda$  الطول الموجي المستخدم للأشعة السينية (nm)  
 (0.15406

$\beta$  عرض المنحني عند منتصف الشدة العظمى (rad)  
 $\theta$  الزوايا (deg)

جدول ( 1 ) يبين قيم الحجم الحبيبي لغشاء  $\text{SnO}_2$

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

#### (2-3) تغير التحسسية مع التلدين

تم حساب تحسسية الأغشية  $\text{SnO}_2$  عند استخدام غاز  $\text{CO}_2$  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 ( $\text{CO}_2$ ) يلاحظ تأثير التلدين

- 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<sub>2</sub> films Deposition by spray pyrolysis from SnCl<sub>2</sub> and SnCl<sub>4</sub> and Precursors ", Thin films,23 (266):52-59,
- 7- Licznarski .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<sub>2</sub> gas sensors and its application for detection of methanol", Sensors and Actuators", B:Chemical,12(23) : 8-15.

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<sub>2</sub> على سطح الغشاء التي تعمل على تكوين طبقة استنزاف ونمو حاجز الجهد عند الحدود الحبيبية وتمثل ايضاً مصدر لقتص جزيئات الغاز الممتزة على سطح المتحسس [6] .

فبالنسبة إلى شبه موصل من نوع ( n-type ) فإن ايونات الأوكسجين O<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> ) 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 السالبة	المقاومة تقل	المقاومة تزداد
p-type الموجبة	المقاومة تزداد	المقاومة تقل

#### الاستنتاجات:

تبين من نتائج فحوصات الأشعة السينية XRD أن أغشية SnO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> with halogen on the physical properties prepared

## Study the effective of annealing on the structural and sensitivity properties for SnO<sub>2</sub> thin films to CO<sub>2</sub> Gas

*AfrAh.A.jabor\**    *Abdul-Hussain K.Iltaij\*\**    *Ashwaq. A. Jabor\*\**

*Resoul H.Mukalaf\*\**    *Moroobj .A. Abood\*\**

*Karameh. A.muhammad ali\*\**    *Frah. GH.Khalad\**

\*Department of physics , University of Baghdad\*

\*\*Ministry of Science and Technology

### Abstract:

In this research thin films from SnO<sub>2</sub> semiconductor have been prepared by using chemical pyrolysis spray method from solution SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 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<sub>2</sub> thin films for CO<sub>2</sub> gas was studied before and after annealing ,as well as we studied the effect temperature annealing on grain size for prepared thin films .