پنجمین کنفرانس ملی خلأ ایران
پژوهشکده علوم و صنایع غذایی
مشهد مقدس ۱۰ و ۱۱ اسفند ۹۰
Archive of SID

# لایه نشانی ZnO به روش تبخیر باریکه الکترونی و بررسی اثر الکترود پلاتین بر حسگری بخارات الکلی

**فروتن،غلامرضا[۱]؛ افضل زاده، رضا[۱] ؛ ملکی، محمدهادی[۲]؛بزرگ زاده ،حمیدرضا[۳]**

[۱]گروه فیزیک دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی ، خیابان شریعتی-خیابان مجتبایی-خیابان کاویان

[۲] پژوهشکده لیزر و اپتیک سازمان انرژی اتمی ایران، انتهای کارگر شمالی، سازمان انرژی اتمی ایران

[۳]پژوهشکده گاز ، پژوهشگاه صنعت نفت ، ضلع غربی استادیوم آزادی

## خلاصه

*با استفاده از روش تبخیر باریکه الکترونی، لایه ZnO را روی لام شیشه لایه نشانی کرده و در دمای ۵۰۰ °C آنیل نمودیم. سپس الکترود پلاتین روی لایه ZnO با همان روش انباشت شد و در نهایت بعنوان حسگر گاز مورد استفاده قرار گرفت. حسگرها در معرض بخار الکل های اتانول، متانول، پروپانول و بوتانول قرار گرفتند. تغییر حساسیت در حسگر با افزایش غلظت الکل ها مورد بررسی قرار گرفت.*

# Thin film deposited ZnO utilizing E-beam and studies on effect of Pt electrode on alcohol vapor sensing properties

**Forootan, Gholamreza[1]; Afzalzadeh, Reza1; Maleki, Mohammad Hadi[2]; Bozorgzade, Hamidreza[3]**

[1] *K. N Toosi University of Technology*

[2] *Optic and Laser Research Institute*

[3] *Gas Division, Research Institute of Petroleum Industry*

## Abstract

*Utilizing electron beam evaporation technique, ZnO layer is deposited on soda lime glass substrate and then annealing at 500°C for 2 hours, then Pt electrode was coated on different ZnO layer samples with the same method and eventually were used as gas sensors. Sensors were exposed to vapors of different alcohols i.e , ethanol , methanol, propanol and butanol. Change in sensitivity of sensors by increase in concentration of the alcohols was investigated .*

## مقدمه

اکسید روی (ZnO) به عنوان حسگر گاز، الکترودهای سلول خورشیدی،وسایل موجبر اپتیکی و غیره استفاده میشود. حسگرهای گازی ZnO به روشهای مختلف همچون تک کریستال،کپه ای،لایه نازک،لایه ضخیم ، پیوندهای ناهمگون[۱]، الکتروفوزیوس[۲]، ساخته میشوند.لایه نازک ZnO را با روشهای متعددی می توان تولید کرد.روش های رسوب بخار فیزیکی (PVD) از قبیل: مگنترون اسپاترینگ [۳]، تبخیر باریکه الکترونی، تبخیر حرارتی[٤]، اسپری تجزیه شیمیایی [٥] و روش PLD [٦] مورد استفاده قرار گرفته اند. همچنین روش های متنوعی از تکنیک های رسوب بخار شیمیایی از قبیل: CVD با فشار پایین ، CVD در فشار جو و CVD باکمک افشانه[۷] مورد استفاده قرار گرفته اند. جنس اتصال الکتریکی در ویژگی های حسگرهای نیمرسانای اکسید فلزی تاثیر به سزایی دارد. روش های آماده سازی و ساخت


www.SID.ir

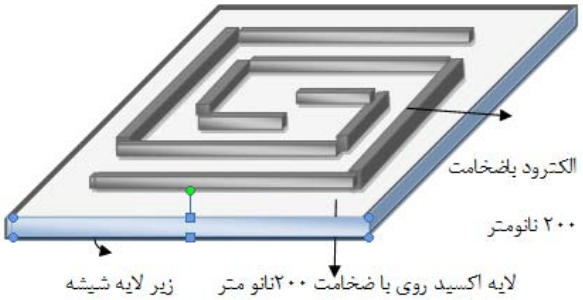
Archive of SID

نیز میتواند اثر قابل توجهی بر ساختار و خواص حسگر های گازی اکسید فلزی بگذارد. باریکه الکترونی یکی از روش هایی است که برای لایه نشانی اکسید فلزات ترجیح داده میشود. از مزایای این روش لایه نشانی خلوص بالا و عدم تجزیه اکسید فلزی در هنگام تبخیر برای موادی که دمای تبخیر بالا دارند را میتوان نام برد. اما به دلیل بالا بودن هزینه دستگاه فقط در برخی آزمایشگاه ها وجود دارد [۸و۹].در این کار پژوهشی، لایه نشانی اکسید روی با روش تبخیر باریکه الکترونی انجام گرفته است. سپس پاسخ این لایه ها به عنوان حسگر با الکترود پلاتین نسبت به بخار الکل های اتانول، متانول ، پروپانول و بوتانول مورد بررسی مقایسه ای قرار گرفت.

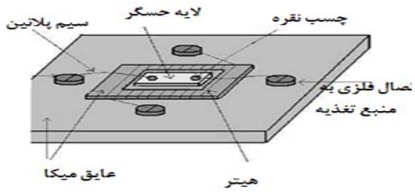
## کارآزمایشگاهی

لایه نازک اکسید روی بر روی زیرآیند شیشه باروش تبخیر باریکه الکترونی در خلاء انباشت شد. قبل از لایه نشانی بر روی زیرآیندها برای افزایش چسبندگی و استحکام لایه ابتدا زیر آیندها با مایع ظرف شویی و پنبه کاملا شستشو داده شد تا آلودگی های روی آنها پاک شود. سپس زیرآیندها را با استون و سپس با آب مقطر شسته و آنها را در محیطی که عاری از هر گونه آلودگی قرار دادیم تا کاملاً خشک شوند. لایه نشانی با روش تبخیر باریکه الکترونی(توسط دستگاه لایه نشانی بالزر ۵۱۰ در پژوهشکده لیزر و اپتیک،سازمان انرژی اتمی) انجام گرفت. در این پژوهش، اکسید روی با نرخ و ضخامت قابل کنترل به ضخامت ۲۰۰ نانومتر لایه نشانی شد. پس از لایه نشانی، نمونه ها در کوره قرار داده شد و در دمای ۵۰۰°C به مدت ۲ ساعت آنیل شدند. بعد از بیرون آوردن نمونه ها از کوره یک سطح کاملاً شفاف و روشن روی زیرآیند مشاهده گردید. در ادامه پلاتین روی لایه های مختلف لایه نازک اکسید روی با ضخامت ۲۰۰ نانومتر با همان روش باریکه الکترونی انباشت شدند. طرح واره لایه نازک اکسید روی همراه با الکترود که از آن بعنوان حسگر گاز استفاده شد، در شکل(۱) نشان داده شده است.

برای برقراری اتصال الکتریکیِ حسگر در مدار الکتریکی ازخمیر نقره و سیم پلاتین، به دلیل تحمل دمای بالا، استفاده شد. از آنجایی که نمونه ها باید در دماهای مختلفی آزمایش شوند، یک هیتر کوچک از جنس نیکل کروم در زیر نمونه قرار می گیرد که مابین آنها یک عایق حرارتی قرار داده شد. شکل(۲) طرحواره سنسور همراه با چسب نقره،هیتر وسیم پلاتین را نشان می دهد.



شکل (۱)–طرح واره لایه نازک اکسید روی با الکترود



شکل (۲) سامانه نصب حسگر اکسید روی ساخته شده

تغییر دمای حسگر در حین آزمایش برای بدست آوردن مناسبترین دما که دمای کار نامیده میشود انجام میگیرد. دمای کار یکی از عواملی است که می تواند اثر عمده ای بر حساسیت برای گازهای مختلف داشته باشد. دمای کار این حسگر در غلظت ppm ۲۵۰۰ از بخار الکل های اتانول، متانول، پروپانول و بوتانول اندازه گیری شد که نتایج در جدول ۱ آمده است.

جدول (۱)– دمای کار بر حسب تراکم برای ppm ۲۵۰۰ از بخار الکل های اتانول، متانول، پروپانول و بوتانول

| نوع الکل | اتانول | متانول | پروپانول | بوتانول |
|---|---|---|---|---|
| پاسخ سنسور | ۲۷۰ | ۲۷۵ | ۲۸۰ | ۲۹۰ |

همانطوری که از جدول مشخص است با افزایش چگالی الکل ها دمای کار نیز افزایش می یابد. بعد ازمشخص شدن دمای کار حسگر برای الکل های مربوطه، به بررسی تغییرات اعمال شده بر


www.SID.ir

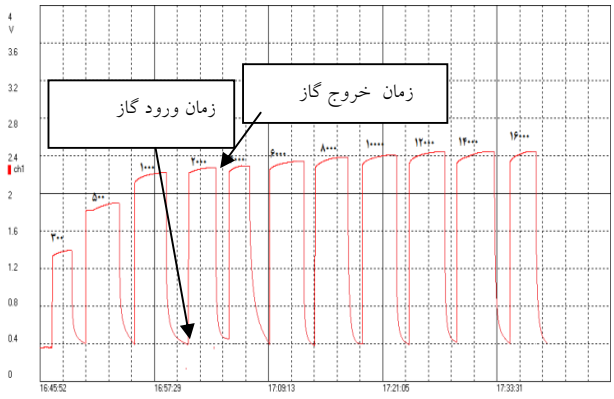
Archive of SID

روی پاسخ حسگر بر حسب غلظت گاز هدف می پردازیم. حساسیت سنسور از رابطه $S=\frac{R_g}{R_a}$ بدست می آید که $R_a$ مقاومت سنسور قبل از قرار دادن گاز و $R_g$ مقاومت سنسور درحضور گاز است.

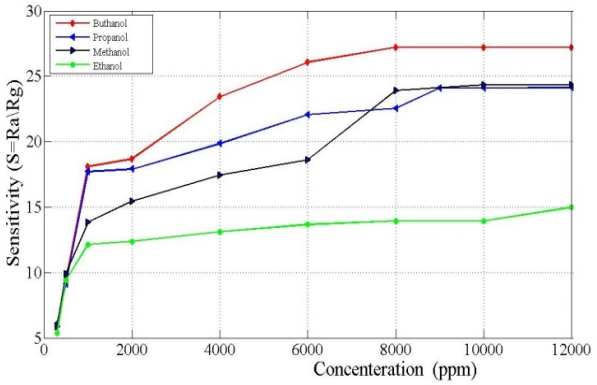
مکانیسم حسگری برای نیمه رسانای نوع n بدین صورت است که مولکول های اکسیژن اتمسفر روی سطح جذب می شوند و منجر به جذب الکترون ها از باند رسانش نیمه رسانا می شوند. متناسب با دمای حسگر این مولکولها تبدیل به مولکول های یونیزه شده $O_2^-$ یا اتم های یونیزه شده($O^-$ تنها یا دو بار یونیزه شده $O_2^{2-}$ ) شده با گاز مورد آزمایش واکنش میدهند. با حضور اکسیژن بر روی سطح حسگر حالت های سطح بوسیله کاهش غلظت حامل ها تغییر میکند و یک لایه تهی نزدیک سطح نیمرسانا تشکیل می شود[۱۰]. با ایجاد لایه تهی مقاومت حسگر افزایش پیدا می کند. وقتی حسگر در معرض یک گاز کاهنده قرار می گیرد مقاومت حسگر بر اثر واکنش گاز با یون های اکسیژن جذب شده کاهش می یابد و سد پتانسیل ناحیه تهی کاهش می یابد و منجر به افزایش رسانایی می شود[۱۱]. با افزایش غلظت گاز هدف رسانایی حسگر نیز افزایش می یابد. منحنی پاسخ دینامیکی حسگر ZnO با الکترود پلاتین به بخار اتانول در شکل۳ نشان داده شده است. حسگررا درمعرض بخار الکل های متانول، پروپانول و بوتانول نیز قرار دادیم و در نمودارهای پاسخ دینامیکی آنها نیز مشاهده گردید که با افزایش غلظت الکل، پاسخ حسگر نیز افزایش می یابد. این نمودار با استفاده از مالتی متر دیجیتال و ثبت اطلاعات به صورت لحظه به لحظه در کامپیوتر ترسیم شده است. به دلیل تشابه نتایج نمودارهای پاسخ دینامیکی برای الکل های دیگر ارایه نشده است. نمودار حساسیت بر حسب غلظت برای حسگر پلاتین در شکل های ٤ نشان داده شده است.

## نتایج

در شکل های ٤ تغییرات حساسیت بر حسب غلظت نشان میدهد که با بالا رفتن غلظت بخار گاز مربوطه و نیز وزن مولکولی الکل حساسیت حسگر افزایش می یابد. طبق یک نظریه، در تراکم وزنی ثابت، الکل سنگین تر بار منفی بیشتری در سطح نیمرسانا ایجاد کرده و باعث کاهش بیشتری در سد پتانسیل می شود. با توجه به ارتباط نمایی ارتفاع سد پتانسیل ناشی از تجمع بار و حساسیت حسگر افزایش تغییرات مشاهده شده از اتانول تا بوتانول قابل توجیه است[۱۲].




شکل (۳)- نمودار پاسخ دینامیکی سنسور اکسید روی به الکترود پلاتین به اتانول با غلظت های مختلف




**شکل ٤**- حساسیت بر حسب غلظت با الکترود پلاتین

**ذرات پلاتین بعنوان کاتالیزور برای واکنش های جذبی بین یون های اکسیژن جذب شده و مولکول های اتانول (و بقیه الکل ها)،بعلت کاهش انرژی فعال سازی عمل می کنند[۱۳]. جذب اکسیژن روی کاتالیروز باعث گرفتن الکترون از کاتالیزور شده و کاتالیزور هم الکترون را از ناحیه نزدیک سطح نیمرسانا می گیرد که باعث افزایش ناحیه تهی در نیمرسانا میشود. وقتی**



www.SID.ir

Archive of SID

**حسگر در معرض گاز کاهنده قرار میگیرد در طی فرآیند برگشت الکترون به نوار رسانش، الکترون های بیشتری به به نوار رسانش برمی گردند و رسانایی وپاسخ حسگر افزایش می یابد [۱۲] .**


### تشکر و قدردانی

نویسندگان بابت حمایت مالی شرکت ملی گاز ایران برای انجام این پژوهش تشکر و قدردانی مینمایند.


## مراجع


[۱] P. Mitra, A. P. Chatterjee and H.S. Maiti, "ZnO thin film sensors" ,*Materials Letters* **35**, pp. 33-35, 1998

[۲] F. Taghibakhsh and F. Hossein Babaei, "Electrophoretically Deposited Zinc Oxide Resistive Thick Film Gas sensors" , *IEEE Electronics Letters Journal*, Vol.**36**, No.21, pp. 1815-1816, 2000.

[۳] C.A. Papadopoulos and J. N. Avaritsiotis, ″A model for the gas sensing properties of tin oxide thin films with surface catalysts″, *Sensors and Actuators*, B**28**, pp. 201-210,1995.

[٤] J. R. LaGraff, G. Z. Pan and K. N.Tu,"Si ion implantation of SrTi$O_3$passivated YB$a_2Cu_3O_{7-x}$ films for multilayer processing of electronic circuits ", *Phscica C* **338**, pp. 269-283, 2000.

[٥] P. S. Patil,"Versatility of chemical spray pyrolysis technique" , *Matter. Chem. Phys*. **59**, pp.185-189, 1999

[٦] D. G. Chrisey, G. K. Hubler (Eds), "*Pulsed Laser Deposition of Thin Films"* , Wiley, New York, 1994

[۷] G. A. Battiston, R. Gerbasi, M. Porchia, R. Bertoncello, and F. Caccavale, "Chemical vapour deposition and characterization of gallium oxide thin films" , *Thin Solid Films* **279**, pp.115-118, 1996.

[۸] **فیزیک و فن آوری لایه های نازک** ، تالیف دکتر رضا افضل زاده، چاپ انتشارات دانشگاه صنعتی خواجه نصیر الدین طوسی(۱۳۸۹).

[۹] A. Wisitsoraat and A. Tuantranont, E.Comini and G., Sberveglieri, W. Wlodarski, " Gas-Sensing Character-ization of $TiO_2$-ZnO Based Thin Film" , *IEEE Sensors* **2006**, EXCO, Daegu, Korea / October 22-25, 2006.

[۱۰] N. Al-Hardan , M. J. Abdullah, A. AbdulAziz, H. Ahmad , " Low operating temperature of oxygen as gas sensor based on undoped and Cr-doped ZnO films ", Applied Surface Science **256** pp. 3468–3471, 2010.

[۱۱] Zachary Mark Seeley, Amit Bandy opadhyay, Susmita Bose, " Titanium dioxide thin films for high temperature gas sensors" , *Thin Solid Films* **519**, 434–438, 2010.

[۱۲] حسینی گلگو.سید محسن، حسین بابایی. فرامرز، افضل زاده، رضا،"آشکار سازی گازهای قابل اشتعال توسط حسگر مقاومتی اکسید قلع ساخته شده به روش تبخیر با باریکه الکترونی"، *مجله علمی پژوهشی شریف* (۱۳۸۶).

[۱۳] Niyom Hongsith and Supab Choopun ,"Enhancement of Ethanol Sensing Properties by
Impregnating Platinum on Surface of ZnO Tetrapods *", IEEE Sensors Journal*, VOL.**10**, NO.1, Jan. 2010.

[۱۴] Rezaei, Ameneh Mohammad; Afzalzadeh, Reza″, Ethanol Sensing Properties of Pure and Ag Nano Particles-Doped Zinc Oxide with Noble Metal Catalytic Contacts ″ , *Sensor Letters*, Volume **8**, Number 6, December 2010, pp. 777-783(7)




www.SID.ir