

دراسة خواص التوصيلية الكهربائية لأغشية ثاني أكسيد القصدير الرقيقة المعالجة بواسطة أشعة الزينون النبضية المستخدمة كعناصر تحسس للغازات .

منير هليل جدوع*

أكاتارينا ستانسلافنا**

ستانسلاف أفانوفيتش**

تاريخ قبول النشر 18 / 2 / 2009

الخلاصة:

من خلال النتائج التجريبية لهذا العمل وجدنا بان تغير الخواص والتوصيلية الكهربائية لأغشية ثاني أكسيد القصدير مع تغير تركيز الغاز عند درجات الحرارة 260°C و 360°C بعد عملية المعالجة بالأشعة الفوتونية تملك تطابق مع تغير تلك الخواص تحت تأثير المعالجة الحرارية الايزوثرمية. وجدنا بان معالجة أغشية SnO_2 بواسطة إشعاع مكثف بنبضات قصيرة ولمدة أجزاء من الثانية تؤثر على تبلور الأغشية وزيادة ملحوظة للتحسس بالغازات.

كلمات مفتاحية: توصيلية كهربائية، أغشية، ثاني أكسيد القصدير، أشعة فوتونية، تحسس، تبلور.

المقدمة:

في هذا العمل درس تأثير نبضات الإشعاع الضوئي على الخواص الفيزيائية لأغشية SnO_2 والتي تستخدم كأساس لتصنيع متحسسات الغازات والأبخرة، التي يتم الحصول عليها بواسطة تقنية الطلاء بالرش Spray hydrolysis deposition method.

المواد وطرائق العمل:

تم الحصول على أغشية SnO_2 بواسطة طريقة الرش لمحلول $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (40% ethanol) على أساس من الالومينا (Al_2O_3) بدرجة حرارة $773 - 973 \text{ K}$ بسبك يتراوح بين 1 إلى 2 مايكرومتر ومقاومة كهربائية سطحية (80 - $1800 \text{ Ohm}/\square$).

عولجت أغشية SnO_2 بواسطة نبضات إشعاع في الهواء بواسطة مصباح من الزينون بطول موجي (1600 - 200 nm) مع مدة للنبضة الواحدة 0.3 ثانية من خلال منظومة UOL.P-1 الموجودة في إحدى مختبرات قسم أشباه الموصلات في جامعة فارونيش التكنولوجية في روسيا الاتحادية حيث أجرينا هذه القياسات للنماذج.

طريقة وأسلوب المعالجة للنماذج موضح في الجدول رقم (1)

إن أغشية SnO_2 المتعددة التبلور تستخدم بشكل واسع في تصنيع نبائط التحسس في متحسسات الأبخرة والغازات [1]. تعتمد تحسس أغشية SnO_2 للغازات اعتماد كبير على الحجم الحبيبي للأغشية فكلما كان الحجم الحبيبي صغير كلما كانت درجة تحسس هذه الأغشية كبير للغازات، ويرجع السبب في ذلك إلى التغير في توزيع الشحنة الكهربائية على سطح غشاء SnO_2 والتغير الحاصل في المقاومة الكهربائية للغشاء عنصر التحسس SnO_2 [2]. إن الحجم الحبيبي للغشاء المتعدد التبلور Polycrystalline film يعتمد على درجة الحرارة و شروط التبلور للغشاء [3].

عند المعالجة الحرارية الايزوثرمية isotherm لدرجة حرارة عالية سوف تؤثر ليس فقط على درجة التحسس للغازات وكذلك على الأساس substrate وجميع أجزاء المتحسس. إن هذا من الممكن إن يؤدي إلى ظهور عمليات حرارية مختلفة في الغشاء والأساس substrate ، على سبيل المثال : يؤثر على سرعة انتشار الذرات و التفاعل الكيميائي المتبادل بين سطح الغشاء و عناصر المتحسس مع الهواء المحيط . المعاملة الحرارية على شكل نبضات بواسطة إشعاع من مصباح زينون، بمعامل امتصاص عالي (cm^{-1} $10^4 - 10^5$)، هذا يعني بان معظم الفيض للإشعاع سوف يمتص من قبل غشاء SnO_2 بعمق (cm^{-1} $10^4 - 10^5$). إن تعرض غشاء SnO_2 لنبضات سريعة (قصيرة المدة الزمنية) سوف يقلل من فاعلية عمليات الانتشار على الحدود الفاصلة بين غشاء SnO_2 والأساس Substrate وبين حبيبات المتعددة التبلور في ما بينها.

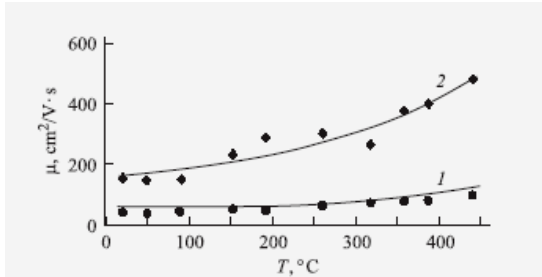
* جامعة واسط / كلية العلوم

** جامعة فارونيش التكنولوجية / روسيا الاتحادية

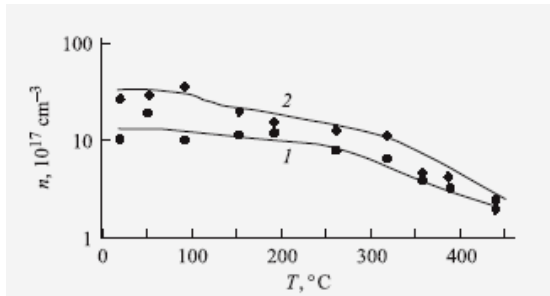
لوحظ بأنه عند درجة الحرارة $T \approx 600^\circ\text{C}$ سوف نحصل على انخفاض قليل القيمة للمقاومة الكهربائية السطحية، وان الاستقرار في المقاومة الكهربائية سوف يحصل بعد أول نبضة ولمدة 0.3 sec.

من خلال ما سبق درسنا في البداية النماذج التي تعرضت للتشيع عند درجات الحرارة 600°C (بعد نبضة واحدة لمدة 0.3 sec). و 530°C (بعد نبضتين ولمدة 0.3 sec). التي سوف يتم توضيح الخواص الفيزيائية لاحقاً.

إن خواص التغير في الحركية μ Mobility للشحنات الحرة بالاعتماد على درجة الحرارة بعد عملية التشيع بالأشعة الفوتونية وعند درجات الحرارة 600°C و 530°C التي يوضحها الشكل رقم (1) تتطابق مع خواص تغير الحركية μ Mobility للشحنات الحرة بعد المعاملة الحرارية الثابتة (Isotherm treatment) في نفس درجات الحرارة 600°C و 530°C . حيث إن زيادة الحركية لحاملات الشحنة الحرة مع ارتفاع في درجة الحرارة من الممكن إن يكون ناتج من تشتت حاملات الشحنة على أيونات الشوائب الداخلة في تركيب مادة الغشاء [4]، لكن لتحديد هذا السلوك يتطلب دراسة خاصة في هذا الموضوع نتطلع بان نقوم بها في بحوث لاحقه.



شكل (1): اعتماد الحركية μ Mobility لحاملات الشحنة الحرة على درجة الحرارة لأغشية SnO_2 بعد التعرض للأشعة الفوتونية: 1- عند درجة حرارة 530°C (بعد نبضتين ولمدة 0.3sec)، 2- عند درجة حرارة 600°C (بعد نبضة واحدة لمدة 0.3 sec).



شكل (2): العلاقة بين تركيز حاملات الشحنة الحرة بالاعتماد على درجة الحرارة لأغشية SnO_2 بعد التعرض للأشعة الفوتونية: 1- عند درجة حرارة 530°C (بعد نبضتين ولمدة 0.3 sec)، 2- عند درجة حرارة 600°C (بعد نبضة واحدة لمدة 0.3 sec).

جدول (1): فترات المعالجة للنماذج المستخدمة.

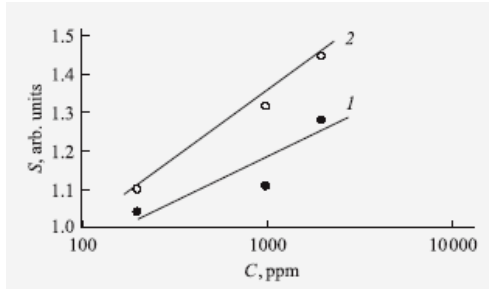
رقم النموذج	درجة الحرارة $^\circ\text{C}$ ،	فترة النبضة، Sec	القدرة Watt/cm^2 ،
1	400	0.3 (x 3)	8
2	465	0.3 (x 2)	9
3	530	0.3 (x 2)	10
4	600	0.3	12

قبل وبعد تشيع النماذج أجريت قياس المقاومة الكهربائية للأغشية في مدى درجة حرارة - 20 $^\circ\text{C}$ بطريقة الأقطاب الأربعة. وكذلك تم قياس تركيز وحركية حاملات الشحنة الحرة. التحسس للغشاء تحت تأثير الغاز التي تحدده العلاقة $S = R_a/R_g$ حيث R_a تمثل مقاومة الغشاء في الهواء و R_g تمثل مقاومة الغشاء عند وجود الغاز المدروس (الكحول الايثيلي). معامل النفاذية للأغشية تم قياسه بواسطة مقياس الطيف نوع SF-16.

النتائج والمناقشة:

لدراسة تأثير المعاملة الفوتونية النبضية على الخواص الالكتروفيزيائية لنماذج للأغشية موضوع البحث، أجريت إجراء قياس العوامل البصرية والكهربائية للأغشية قبل وبعد تعريض النماذج للتشيع. مكنتنا نتائج قياسات النفاذية البصرية α قبل وبعد المعالجة بالتشيع من اختيار درجة الحرارة و فترة اللازمة للمعالجة للنماذج النبضية للتشيع والمعالجة الحرارية. عند تعرض نماذج الأغشية موضوع الدرس لنبضات متكررة عند درجات الحرارة 400، 465، 530 درجة مئوية لاحظنا بان النفاذية البصرية α لا تتغير بشكل ملحوظ. حيث يصل معامل النفاذية إلى قيمة مستقرة عند درجة الحرارة 400°C وبعد فقط ثلاث نبضات تشيع (لمدة 0.3 sec لكل نبضة)، وعند درجات الحرارة 465°C و 530°C بعد نبضتي تشيع (لمدة 0.3 sec لكل نبضة). إما في حالة النموذج رقم 4 لاحظنا ان في حالة التشيع الفوتوني عند درجة حرارة 600°C نحصل على استقرار للخواص البصرية عند أول نبضة ولمدة 0.3 sec فقط.

لقد أجريت دراسة اعتماد تغير المقاومة الكهربائية السطحية لأغشية SnO_2 مع درجة الحرارة قبل وبعد المعالجة التشيعية عند درجات حرارة مختلفة. تحليل البيانات التجريبية أوضحت لنا بان التشيع عند درجة حرارة $T \approx 400^\circ\text{C}$ يؤدي إلى استقرار المقاومة الكهربائية السطحية عند التشيع لثلاث مرات ولمدة 0.3 sec لكل نبضة بينما يحدث الاستقرار في المقاومة الكهربائية في درجات الحرارة $T \approx 465^\circ\text{C}$ و $T \approx 530^\circ\text{C}$ بعد النبضة الثانية وبمدة 0.3 sec لكل نبضة. لكن



شكل (4): حساسية أغشية ثاني SnO₂ لأبخرة الكحول الأيثيلي قبل (1) المعالجة بالأشعة الفوتونية وبعد المعالجة لنبضة واحدة من الأشعة الفوتونية (2) عند المعاملة الحرارة لدرجة حرارة 600 oC (نموذج رقم 4).

بعد التشعيع بالأشعة الفوتونية درجة التحسس الغازي للأغشية تتزايد (بمعدل 15%)، لكن هذه النتائج واضحة بصورة أكثر عند المعاملة الحرارية في درجة حرارة T=600°C وبعد تشعيع نبضة واحدة ولمدة 0.3 sec. أما في حالة المعاملة الحرارية للأغشية عند درجة حرارة T=530°C فإن استقرارية أو ثبات النتائج تحصل بعد إجراء تشعيع ولمرتبتين (نبضتين ولمدة 0.3 sec لكل نبضة).

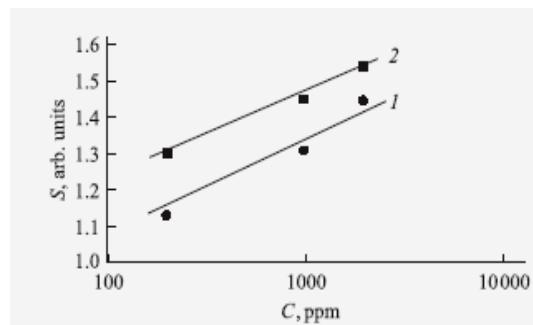
تم دراسة خواص تأثير ايونات الغاز المدروس (الكحول الأيثيلي) مع الأوكسجين الممتص من على سطح الأغشية. إن تركيز حاملات الشحنة الحرة وكذلك حركية حاملات الشحنة الحرة في حالة تفاعل الغاز المدروس مع الأوكسجين الممتص من على الغشاء وبصيغة O⁻ (عند درجة حرارة °C ~260) تزداد طردياً مع زيادة تركيز الغاز بمقدار القوة 1/2 حسب العلاقة (α c^{1/2}, μ α c^{1/2})، أما قيمة التوصيلية الكهربائية للغشاء فإنها بدورها تزداد زيادة طردية خطية مع زيادة تركيز الغاز حسب العلاقة (σ α c¹). إذا كان تفاعل الأوكسجين يحدث بالصيغة O²⁻ (عند درجة الحرارة °C ~360)، فإن قيم كل من تركيز و حركية حاملات الشحنة الحرة والتوصيلية الكهربائية سوف تخضع للعلاقات التالية (σ α c^{3/2}, μ α c^{1/3}, n α c^{1/3})، هذا يعني بسبب اعتماد الخواص الكهربائية لأغشية SnO₂ مع تركيز الغاز عند درجة الحرارة هذه (°C ~360) من الممكن تقدير دور الايونات المختلفة للأوكسجين في عملية التفاعلات مع الغاز الخاضع للدراسة.

لاختبار الصيغ الخاصة بتفاعل ايونات الغاز مع سطح الأغشية تم إجراء دراسات تجريبية لدراسة تغير الخواص الكهربائية والفيزيائية لأغشية SnO₂ بواسطة منظومة قياس ظاهرة هول (Hall Effect) باستخدام حجرة خاصة (Chamber) تحوي الغاز المدروس. حيث تمت دراسة تغير كل من تركيز n و حركية μ حاملات الشحنة الحرة

إن العلاقة في تغير تركيز حاملات الشحنة الحرة بالاعتماد على درجة الحرارة بعد عملية التشعيع بالأشعة الفوتونية وعند درجات الحرارة 600°C و 530°C التي يوضحها الشكل رقم (2)، حيث نستطيع إن نلاحظ بأنه في مدى درجات الحرارة °C 200 - 20، إن التغير في تركيز حاملات الشحنة عملياً تبقى ثابتة. مع ارتفاع درجة الحرارة لأعلى من °C 200 كذلك يمكن أن نلاحظ انخفاض في تركيز حاملات الشحنة بصورة منتظمة مماثل في لما هو في أغشية SnO₂ في حالة المعاملة الحرارية الأيزوثيرمي [5]. هذه الظاهرة من الممكن ان تكون مرتبطة مع ميكانيكية امتصاص الأوكسجين من الهواء المحيط من قبل غشاء SnO₂. حيث نستطيع توضيح ذلك كما يلي: إن امتصاص الأوكسجين من خلال سطح غشاء SnO₂ يكون بثلاث أنواع من

جزيئات الأوكسجين: O⁻, O²⁻, O₂⁻. التحول من صيغة إلى صيغة أخرى من صيغ الأوكسجين يعتمد على درجة الحرارة ونوع التفاعل، على سبيل المثال في درجات الحرارة لأعلى من °C 150 تغطي الصيغ O⁻, O²⁻، وفي الحالات التي يتطلبها انتقال الكترولونات من نطاق التوصيلية إلى الحالة السطحية سوف يؤدي إلى انخفاض في تركيز حاملات الشحنة في غشاء SnO₂، وان هذا مطابق للمعطيات التجريبية لعملائنا هذا وكذلك يطابق ما توصل إليه الباحث في العمل [6].

إن تأثير التشعيع بالأشعة الفوتونية على درجة التحسس الغازي لأغشية SnO₂ يعتبر من أهم الأسئلة التي يجب الاهتمام بدراستها في عملنا هذا، لأن ذلك يعتبر من الخواص الأساسية لعمل متحسسات الغازات المصنوعة من أغشية أشباه الموصلات. حيث تم دراسة تأثير التشعيع بالأشعة الفوتونية على التحسس الغازي قبل وبعد التشعيع، النتائج موضحة في الشكل 3 و 4.



شكل (3): حساسية أغشية ثاني SnO₂ لأبخرة الكحول الأيثيلي قبل (1) المعالجة بالأشعة الفوتونية وبعد المعالجة لنبضتين من الأشعة الفوتونية (2) عند المعاملة الحرارة لدرجة حرارة °C 530 (نموذج رقم 3).

الحرارة 260°C و 360°C بعد عملية المعالجة بالأشعة الفوتونية تملك تطابق مع تغير تلك الخواص تحت تأثير المعالجة الحرارية الايزوثرمية . من خلال هذا نستطيع أن نتوصل إلى أن تأثير المعالجة الإشعاعية الفوتونية والمعالجة الحرارية الايزوثرمية ليس لها دور في تغير ميكانيكية تحسس الأغشية وإنما زيادة حساسية هذه الأغشية من المرجح أن يعود على حساب تقليل الحجم الحبيبي للغشاء متعدد التبلور.

المصادر:

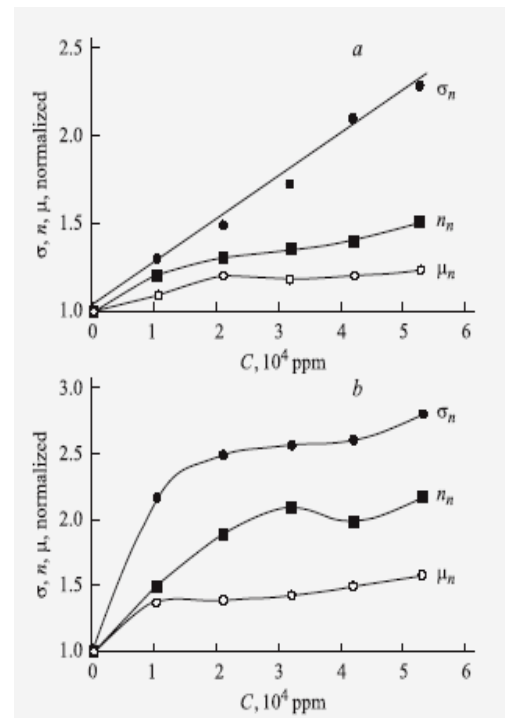
- 1- Hagermark K.I., 1982. Some basic aspects of semiconductor gas sensor. J. Appl. Phys. 54. : 3825 – 3831.
- 2- Gopel W., Schierbaum K.D. 1995. SnO₂ sensor: current status and future prospects. Sensor and Actuators. 26 (2): 1–2.
- 3- Yamazoe N., Tamaki C. Xu, Miura J., N.. 1990. Relationship between gas sensitivity and microstructure of porous SnO₂ .J. Electrochem. Soc. 58(12): 1143 –1148.
- 4- Kukuev V.I., Jadua M.H., Domashevskaya E.P.. 2000. Gas sensitive layers with surface modulated conductivity. Russian chemical and Biological Sensors: 4 Int (29-31 may 2000). Workshop, Russia, St. Petersburg : 168-169
- 5- Jadua M.H., Kukuev V.I., Rembeza E.S.. 2002. Character of change in electro conductance of sensor layers based on tin dioxide. J. Perspektivnye materialy. 1: 20 – 24.
- 6- Kohl D. 1989. Surface processes in the detection of reducing gases with SnO₂ based devices. J. Sensor and Actuators. 18.71– 114.

والتوصيلية الكهربائية σ لأغشية SnO₂ عند وجود أبخرة الكحول الأيثيلي بتركيز $(1-5 \cdot 10^4 \text{ ppm})$ عند درجات الحرارة 260°C و 360°C بعد عملية التشعيع. الشكل رقم 5 يوضح اعتماد التغير في التوصيلية الكهربائية $\sigma_n = \sigma / \sigma_o$ ،

التركيز $n_n = n / n_o$ والحركية لحاملات الشحنة

لأغشية SnO₂ $\mu_n = \mu / \mu_o$ مع التغير في

تركيز بخار الكحول الأيثيلي في الهواء حيث إن كل من σ_o , n_o , μ_o تمثل القيم المقاسة عند وجود الهواء فقط بدون وجود بخار الكحول. بينما القيم σ , n , μ تمثل القيم المقاسة عند وجود بخار الكحول.



شكل (5): اعتماد الخواص الكهربائية للغشاء SnO₂ (بعد المعاملة بالأشعة الفوتونية ، نموذج رقم 3) على تركيز بخار الكحول الأيثيلي عند درجات الحرارة (b - 360 °C) ، (a-260 °C).

من خلال النتائج التجريبية التي حصلنا عليها نلاحظ بان تغير الخواص الكهربائية والتوصيلية الكهربائية مع تغير تركيز الغاز عند درجات

Study of properties of electrical conductivity of Tin dioxide thin films treated with Xenon impulse radiation used as Gas sensors

*Moner H. Jadw**

*Akatarena S.***

*Stanoslav I.***

*Wassit University (Iraq).

**Voronezh University of technology (Russia)

Key words: Electrical conductivity, films, Tin dioxide, photons rays, sensitivity, crystallization.

Abstract:

During of Experimental result of this work , we found that the change of electrical conductivity proprieties of tin dioxide with the change of gas concentration at temperatures 260°C and 360°C after treatment by photons rays have similar character after treatment isothermally. We found that intensive short duration impulse annealing during the fractions of a second leads to crystallization of the films and to the high values of its gas sensitivity.