

مقایسه خواص اپتوالکترونیکی لایه‌های نانوساختار SnO_2 ، In_2O_3 و ITO جهت حسگری اتانول

نسرین جمال پور^۱ | محسن قاسمی^{۱ و ۲*} | ویشتاب سلیمانیان^{۱ و ۲}

۱- گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد

۲- پژوهشکده نانوفناوری، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد

► ghasemi.mohsen@sci.sku.ac.ir

چکیده:

در این مقاله لایه‌های نازک SnO_2 ، In_2O_3 و ITO (SnO_2 ۱۰٪ + In_2O_3 ۹۰٪) با استفاده از روش تبخیر حرارتی روی زیر لایه‌های شیشه انباشت شدند. ضخامت و آهنگ انباشت برای همه نمونه‌ها به ترتیب ۲۲۰ nm و ۰/۱ nm/s انتخاب شد. خواص اپتیکی لایه‌ها در دمای بازپخت ۳۰۰°C مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه همه نمونه‌های بازپخت شده عبور بالایی در طیف نور مرئی از خود نشان دادند. بیش‌ترین عبور (۹۱٪) را لایه بازپختی SnO_2 نشان داد. ضرایب شکست نمونه‌های مختلف در طول موج ۵۵۰ نانومتر در محدوده ۱/۸۸ تا ۱/۹۲ به دست آمد. هم‌چنین با افزودن ناخالصی SnO_2 به In_2O_3 خواص فیزیکی این لایه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج طیف پراش ایکس نشان می‌دهد لایه‌های In_2O_3 و ITO دارای ساختار بس بلورین بوده و در ساختار مکعبی متبلور می‌شوند. در نهایت به منظور مقایسه حساسیت لایه‌های SnO_2 ، In_2O_3 و ITO نسبت به آشکارسازی بخار اتانول، به عنوان یکی از کاربرد مواد نیم‌رسانای شفاف پرداخته شده است. نتایج، حساسیت بالای SnO_2 در مقایسه با In_2O_3 و ITO را برای آشکارسازی بخار اتانول نشان می‌دهند.

واژگان کلیدی: اکسید نیم‌رسانای شفاف، لایه‌های نانو ساختار، خواص اپتیکی، حسگر گاز.

۱ مقدمه

یک حسگر گاز به ابزاری گفته می‌شود که در پاسخ به فشار جزئی گاز یک سیگنال الکتریکی به ما می‌دهد. حسگرها معمولاً از دو بخش تشکیل می‌شوند: المان حسگری که خواص شیمیایی آن در پاسخ به تغییرات غلظت گاز در محیط تغییر می‌کند و مبدل که این تغییرات را به خروجی الکتریکی قابل اندازه‌گیری تبدیل می‌کند [۲]. استنشاق برخی از گازهای سمی، آلوده‌کننده یا کارکردن در محیط گازهای اشتعال‌زا از مواردی هستند که همواره سلامتی انسان را تهدید می‌کنند. هم‌چنین آشکارسازی گازها نقش مهم و فزاینده‌ای در طیف وسیعی از نیازهای مختلف نظیر حفاظت از محیط زیست، ایمنی (تشخیص گازهای انفجاری)، کنترل تخمیر در صنعت مواد

امروزه در میان لایه‌های نازک اپتیکی، نیم‌رساناهای اکسیدی حجم وسیعی از تحقیقات را به خود اختصاص داده و جایگاه ویژه‌ای در صنعت اپتیک و الکترواپتیک دارند. با توجه به خواص متفاوت لایه‌های نازک اکسیدهای رسانای شفاف، یعنی دارا بودن همزمان دو خاصیت شفافیت اپتیکی در گستره مرئی و رسانش الکتریکی، می‌توان از آن‌ها جهت بهبود فناوری‌هایی نظیر سلول‌های خورشیدی، دیودهای نورگسیل، فیلترهای اپتیکی، دستگاه‌های پیزوالکتریک، سلول‌های سوختی، پوشش سطوح در برابر خوردگی و حسگرهای گازی استفاده کرد [۱].

۲ بخش تجربی

مواد و تجهیزات

ابتدا زیرلایه‌های شیشه‌ای را در محلول آب و صابون شست و شو داده سپس به منظور حذف آلودگی‌های باقی مانده، زیرلایه‌ها را به ترتیب در هر یک از حلال‌های اتانول، متانول، ایزوپروپانول، استون و در نهایت با آب مقطر به صورت جداگانه، هر کدام به مدت ۵ دقیقه، در دستگاه اولتراسونیک شست و شو داده شدند. قبل از قرارگرفتن زیرلایه‌ها در محفظه خلأ آن‌ها را با گاز نیتروژن خشک کردیم. سپس از پودرهای سفید رنگ SnO_2 و زرد رنگ In_2O_3 که از شرکت سیگما آلدریج آلمان با خلوص ۹۹/۹۹٪ خریداری شدند، ماده ترکیبی SnO_2 ۹۰٪ In_2O_3 + ۱۰٪ (ITO) به شکل قرص از شرکت مرک آلمان خریداری و در بوتله‌های قایقی از جنس تنگستن به عنوان چشمه هدف در دستگاه لایه‌نشانی تبخیر حرارتی مدل TE302 استفاده شد.

روش آزمایش

محفظه لایه نشانی تا فشار پایه $10^{-5} \times 2/7$ میلی بار تخلیه شد و لایه‌ها در فشار جزئی گاز اکسیژن در فشار 10^{-4} میلی بار انباشت شدند. ضخامت و آهنگ لایه‌نشانی با استفاده از روش کریستال کوارتز کنترل شد. تمام لایه‌های In_2O_3 ، SnO_2 و لایه‌های ترکیبی SnO_2 ۹۰٪ In_2O_3 + ۱۰٪ (ITO) با آهنگ لایه نشانی 0.1 nm/s و در ضخامت 220 nm انباشت شدند. پس از رشد لایه‌ها در شرایط یکسان، به منظور افزایش چسبندگی و تشکیل ساختار بلورین، نمونه‌ها در کوره حرارتی که قابلیت کنترل زمان و دما دارد به مدت ۸۰ دقیقه در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت‌دهی شدند. تصویری از نمونه‌های ساخته شده در ابعاد $10 \text{ mm} \times 35 \text{ mm}$ در شکل (۱) نشان داده شده است.

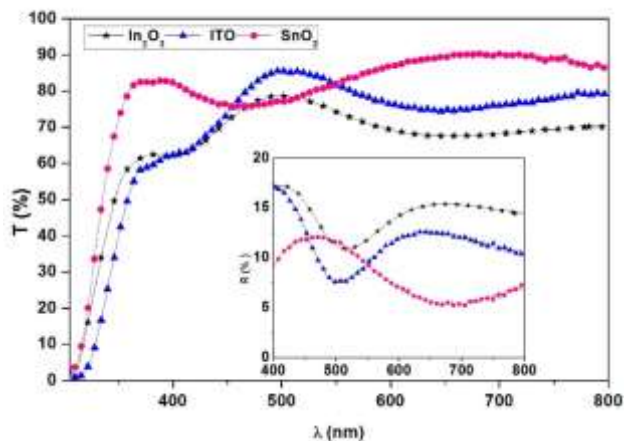
غذایی، تشخیص و نظارت بر بیمار و استفاده خانگی برای تشخیص گاز قابل احتراق را داراست [۳ و ۴]. از این رو شناسایی، اندازه‌گیری و کنترل گازها امری ضروری است.

بسیاری از گازهای سمی و یا اشتعال‌پذیر از جمله مونوکسید کربن، خانواده الکل‌ها، هیدروژن و برخی از گازهای ساده و مرکب عمدتاً توسط حسگرهای مقاومتی گاز مبتنی بر نیم‌رساناهای اکسید فلزی آشکارسازی می‌شوند.

اکسیدهای فلزی علاوه بر ویژگی‌های الکترواپتیکی منحصر بفردشان، به دلیل پایداری شیمیایی و حرارتی بیشترین کاربرد را در ساخت حسگر گازی دارند. از جمله این نیم‌رساناها می‌توان به TiO_2 ، WO_3 ، ZnO ، SnO_2 ، In_2O_3 ، MoO_3 و V_2O_5 اشاره کرد. لایه‌های اکسید فلزی به روش‌های متفاوت شیمیایی و فیزیکی لایه‌نشانی می‌شوند. از جمله آن‌ها می‌توان به روش‌های سل ژل، اسپین کوتینگ، اسپری پایرولیز، تبخیر حرارتی، تبخیر باریکه الکترونی و انواع کند و پاش اشاره کرد [۵-۹].

تحقیقات نشان می‌دهد خواص ساختاری، اپتیکی و الکترونیکی لایه‌ها به شرایط مختلف انباشت لایه از جمله: دمای زیرلایه، فشار جزئی اکسیژن و فرآیندهای بازپخت حساس است. در این مقاله قصد داریم در شرایط انباشت کاملاً یکسان، خواص اپتیکی لایه‌های نازک نیم‌رسانای In_2O_3 ، SnO_2 و ITO (SnO_2 ۹۰٪ + In_2O_3 ۱۰٪) را با یکدیگر مقایسه کنیم و تعیین کنیم کدام یک خواص اپتیکی از قبیل ضرایب عبور، بازتاب و شکست مناسب‌تری از خود نشان می‌دهد. مقایسه خواص اپتیکی و حسگری این سه ماده از موضوعاتی است که کم‌تر به آن پرداخته شده است. هم‌چنین به عنوان یکی از کاربردهای مهم این لایه‌ها، به بررسی و مقایسه خواص حسگری آن‌ها نسبت به آشکارسازی بخار اتانول می‌پردازیم که به دلیل کاربرد زیاد اتانول در صنایع مختلف نظیر پزشکی و زیست-فناوری، هم‌چنین میزان سمیت بسیار کم و در دسترس بودن آن، از این گاز استفاده شده است.

می‌دهد. همان‌طور که از شکل پیداست لایه‌های In_2O_3 عبور کم‌تر و بازتاب بیشتری را نسبت به SnO_2 و لایه‌های ITO نشان می‌دهند. در طول موج ۵۵۰ nm بیش‌ترین عبور ۸۱٪ برای لایه‌های SnO_2 و کم‌ترین عبور ۷۴٪ برای لایه‌های In_2O_3 مشاهده شد.



شکل ۲: تغییرات عبور اپتیکی و بازتاب (داخل شکل) بر حسب طول موج در لایه‌های نازک In_2O_3 ، SnO_2 و ITO در دمای بازپخت 300°C .

بیش‌ترین عبور ۹۱٪ برای لایه‌های SnO_2 در طول موج ۶۷۳nm به دست آمد. عبور بالای لایه‌ها نشان دهنده شفاف بودن آن‌ها در گستره مرئی است. به طور کلی عایق‌ها و نیم‌رساناها برای طول موج‌های با انرژی کم‌تر از گاف انرژی E_g ، شفاف هستند و برای انرژی‌های بالاتر از آن جذب هستند. یک فوتون با انرژی کم‌تر از E_g نمی‌تواند یک الکترون را از نوار ظرفیت به یک حالت خالی در نوار رسانش برساند. در نتیجه بلور شفاف به نظر می‌رسد. از طرف دیگر فوتون‌های با انرژی بیش از گاف انرژی می‌توانند جذب شده و الکترون‌ها را از نوار ظرفیت پر به نوار رسانش خالی برسانند [۱۰]. مطابق شکل (۲)، افزایش میزان عبور ممکن است مربوط به بلورینگی خوب لایه‌ها، کاهش پراکندگی نور و همچنین گاف انرژی پهن لایه‌ها باشد. موجی بودن شکل طیف عبور بیانگر اثرات تداخلی است [۱۲ و ۱۱].

تغییرات در ساختار، چگالی و ریخت‌شناسی لایه‌های نازک نیم‌رسانای شفاف باعث تغییرات در خواص



شکل ۱: نمونه‌های بازپخت شده In_2O_3 ، ITO و SnO_2

به منظور تعیین خواص نوری لایه‌ها، از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل Shimadzu UV-3100 در ناحیه طول موجی ۲۰۰-۸۰۰ استفاده کردیم. با تحلیل داده‌های عبور اپتیکی و بازتاب، ثابت‌های اپتیکی لایه‌ها تعیین شدند. همچنین برای اندازه‌گیری حساسیت نمونه‌ها به منظور آشکارسازی بخار اتانول، پس از بازپخت نمونه‌ها، آن‌ها را در دستگاه حسگری مدل GST-250 قرار دادیم. برای تأمین غلظت مورد نیاز، اتانول به مقدار لازم با استفاده یک میکروسرنج به محفظه شیشه‌ای دستگاه تزریق شد. همچنین لایه‌هایی از جنس طلا جهت اتصالات اهمی در دو انتهای نمونه‌های ساخته شده قرار داده شد تا با اندازه‌گیری دقیق تر تغییرات مقاومت الکتریکی نمونه‌ها قبل و بعد از قرار گرفتن در معرض بخارهای اتانول، میزان حساسیت این لایه‌ها به بخار اتانول را با استفاده از ترموکوپل Ni-Cr و قرار دادن لایه‌ها در دماهای متفاوت تعیین کردیم.

۳ نتایج و بحث

مطالعه خواص اپتیکی لایه‌های نازک

پس از آماده سازی لایه‌ها طیف‌های عبور و بازتاب نمونه‌ها را اندازه‌گیری کردیم. شکل (۲) منحنی عبور و بازتاب بر حسب طول موج برای لایه‌های In_2O_3 ، SnO_2 و ITO سنتز شده با روش تبخیر حرارتی در ضخامت ۲۲۰ نانومتر را نشان

در این پژوهش برای زیرلایه‌های شیشه‌ای، مقدار n_s را ۱/۵۲ در نظر گرفتیم. مقدار ضریب شکست در طول موج ۵۵۰ nm برای SnO_2 ، In_2O_3 و ITO به ترتیب ۱/۸۸، ۱/۹۲ و ۱/۸۹ به دست آمد. تخلخل لایه‌های نازک تأثیر زیادی بر خواص فیزیکی لایه‌ها نظیر چگالی پکیدی، همگنی و ضریب شکست آن‌ها دارد. تخلخل لایه‌ها با استفاده از رابطه (۲) به ضریب شکست وابسته است.

$$\text{تخلخل} = \frac{1}{\epsilon} \left(1 - \frac{n^2 - 1}{n_d^2 - 1} \right)^2 \quad (2)$$

که در آن n_d ضریب شکست بدون تخلخل لایه‌های In_2O_3 ، SnO_2 و ITO است و به ترتیب ۲، ۲/۰۹ و ۲/۱ است [۱۶ و ۱۵]. مقدار تخلخل محاسبه شده برای In_2O_3 ، SnO_2 و ITO به ترتیب ۱۰، ۲۸ و ۱۹٪ به دست آمد. گاف انرژی نمونه‌ها را نیز می‌توان طبق رابطه تائوک (رابطه ۳) محاسبه کرد:

$$ahJ = B(hJ - E_g)^m \quad (3)$$

که h ثابت پلانک، J فرکانس فوتون فرودی، B مقداری ثابت و α ضریب جذب است. برای گاف نواری مستقیم مقدار $m=0.5$ و برای گاف انرژی غیرمستقیم $m=2$ است. با رسم $(\alpha hJ)^m$ بر حسب hJ و سپس با برون‌یابی قسمت خطی نمودار تا مقدار $\alpha=0$ ، گاف انرژی نمونه‌ها به دست می‌آید. شکل (۴) نمودار $(\alpha hJ)^2$ بر حسب hJ را نشان می‌دهد. از شکل پیداست گاف انرژی In_2O_3 ، SnO_2 و ITO به ترتیب ۳/۸۱، ۳/۸۳ و ۳/۶۹ eV است. به طور کلی گاف انرژی را می‌توان بر حسب پارامترهای تأثیر گذار بر آن به صورت زیر نوشت:

$$E_g = E_{go} + DE_g^{B-M} - DE_g^N \quad (4)$$

E_{go} گاف انرژی ذاتی، ΔE_g^{B-M} جابه‌جایی موس-برشتین^۲ (B-M) که مربوط به چگالی حامل‌هاست و به صورت زیر مشخص می‌شود.

$$DE_g^{BM} = \frac{p^2 h^2}{2m^*} \left(\frac{3N}{p} \right)^{2/3} \quad (5)$$

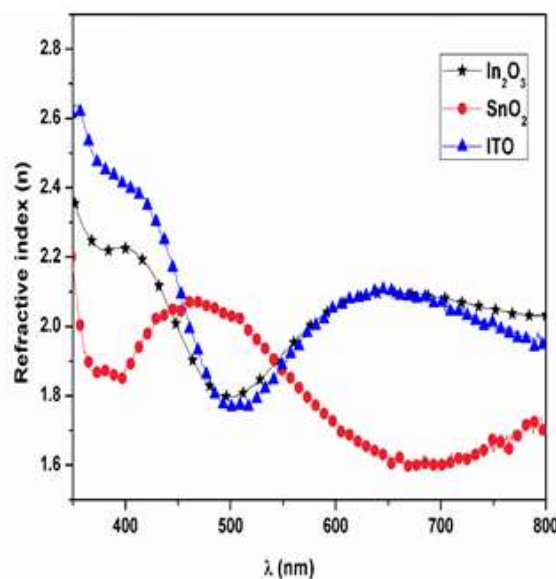
اپتوالکتریکی لایه‌ها و ضرایب شکست و خاموشی می‌شوند.

با توجه به این که در طیف تراگسیل لایه‌ها اثرات تداخلی مشاهده می‌شود، برای محاسبه ضریب شکست لایه‌ها از روش سوانوپل استفاده شده است. در این روش از مقادیر ماکزیمم و مینیمم طیف تراگسیل برای نوری که به طور عمودی به سطح لایه برخورد می‌کند، استفاده می‌شود. بر اساس این روش ضریب شکست لایه‌های نازک را می‌توان با معادله زیر محاسبه کرد:

$$n^2(I) = H + \sqrt{H^2 - n_0^2(I)n_s^2(I)} \quad (1)$$

$$H = \frac{1}{2} (n_0^2(I) + n_s^2(I)) + 2n_0 n_s \frac{\frac{\epsilon}{\epsilon} T_{\max} - T_{\min}}{\frac{\epsilon}{\epsilon} T_{\max} T_{\min}}$$

که در آن n_0 و n_s به ترتیب نشان دهنده ضریب شکست زیرلایه و ضریب شکست هواست [۱۴ و ۱۳]. شکل (۳) ضریب شکست نمونه‌ها را بر حسب طول موج نشان می‌دهد.



شکل ۳: تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج در لایه‌های نازک

In_2O_3 ، SnO_2 و ITO در دمای بازپخت 300°C .

Swanepoel Method

²Tauc

³Burstein-Moss

$$E_g = E_{go} + hN^{2/3} - VD_A^{*-2} \quad (7)$$

در طرف راست رابطه (۷) اگر جمله دوم معادله بر جمله سوم غلبه کند گاف انرژی افزایش پیدا می کند و در صورتی که جمله سوم بر جمله دوم غلبه کند گاف انرژی کاهش می یابد. نتیجه این که افزودن ناخالصی قلع به شبکه In_2O_3 سبب کاهش گاف انرژی In_2O_3 می شود که نشان دهنده غالب بودن افزایش پراکندگی الکترون-الکترون یا الکترون-ناخالصی است.

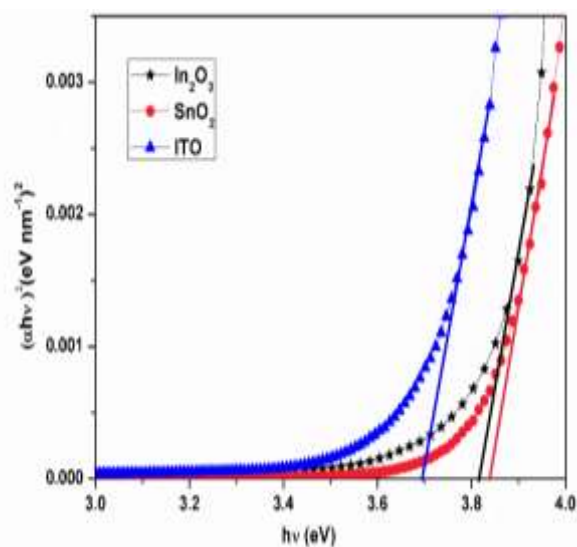
مطالعه خواص ساختاری لایه های نازک

الگوی پراش پرتو ایکس لایه های نازک لایه های In_2O_3 ، SnO_2 و ITO تهیه شده با آهنگ انباشت 0.1 nm/s و دمای بازپخت 300°C در شکل (۵) نشان داده شده است. مطابق شکل، طیف پراش ایکس In_2O_3 و اکسید ایندیوم آلییده با قلع (ITO) با کارت استاندارد ASTM 6-0416، In_2O_3 ساختار مکعبی همخوانی دارد. در طیف پراش لایه های ITO هیچ قله ای که مشخص کننده Sn، SnO یا SnO_2 باشد، دیده نشده است این می تواند به این دلیل باشد که اتم های قلع جانشین اتم های ایندیوم در شبکه In_2O_3 شده اند [۲۰]. بیشترین شدت پراش در زاویه $30/5^\circ$ مربوط به جهت گیری صفحات (۲ ۲ ۲) است، سایر قله ها بازتاب از صفحات (۲ ۱ ۱)، (۴ ۰ ۰)، (۴ ۰ ۰) و (۶ ۲ ۲) را نشان می دهند. شکل (۵ پ)، الگوی پراش به دست آمده از لایه نازک SnO_2 را نشان می دهد. قله پراش بازتاب از صفحات (۱ ۱ ۱) را نشان می دهد. این طیف نشان می دهد که لایه های SnO_2 در ساختار اورتورومبیک با گروه فضایی P212121 متبلور می شوند [۲۱].

میانگین اندازه بلورکها را با استفاده از رابطه شرر (معادله ۸) می توان محاسبه کرد که در آن β پهنا در نصف شدت بیشینه، θ زاویه پراش برحسب درجه، K ضریب شکل بلور، λ طول موج اشعه ایکس و D اندازه بلورکها را معین می کند.

$$D = \frac{kl}{b \cos(q)} \quad (8)$$

در رابطه بالا m^* جرم مؤثر کاهش یافته، h ثابت پلانک و N بیانگر تراکم حاملها است.



شکل ۴: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ لایه های نازک SnO_2 ، In_2O_3 و ITO در دمای بازپخت 300°C .

افزایش در گاف نواری لایه های نازک را می توان بر اساس جابه جایی (B-M) توجیه کرد. مطابق این مدل با افزایش غلظت حاملها گاف نواری اپتیکی افزایش می یابد. همچنین افزایش پراکندگی الکترون-الکترون و الکترون-ناخالصی سبب جابه جایی رو به پایین نوار رسانش و جابه جایی رو به بالای نوار ظرفیت می شود که در نتیجه آن گاف نواری کاهش می یابد. این جابه جایی در رابطه (۴) با ΔE_g^N نشان داده شده است و مطابق رابطه کایانوما در بلورهای کروی به صورت زیر معین می شود:

$$- \Delta E_g^N = E_B \left(\frac{pa_B}{R} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (6)$$

که E_B و α_B به ترتیب انرژی پیوندی اکسیتونی و شعاع بوهر اکسیتونی است [۱۷]. بوجورج [۱۸] و تان [۱۹] به طور تقریبی مقدار اندازه کوانتومی ذرات (R) را نصف اندازه میانگین

$$\text{بلورکها تخمین زدند} \left(R = \frac{1}{2} D_A^* \right)$$

بنابراین اصلاح شده معادله (۴) به صورت زیر است:

³Tan

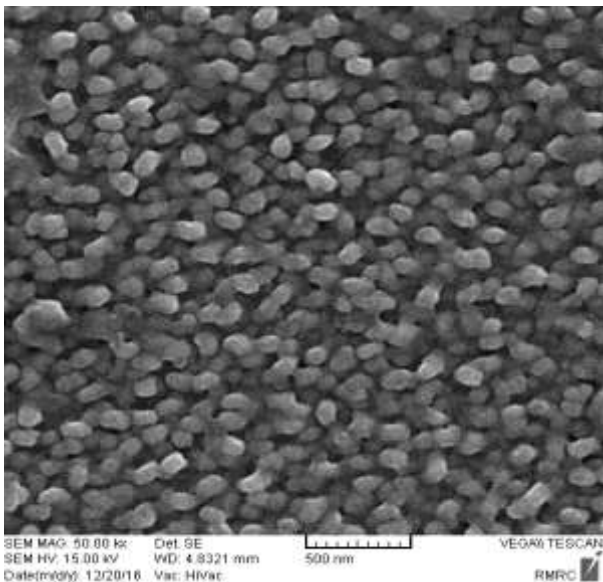
¹Kayanuma

²Bojorge

جدول (۱): میانگین مقادیر حاصل از تحلیل داده‌های پراش پرتو X در نمونه‌ها

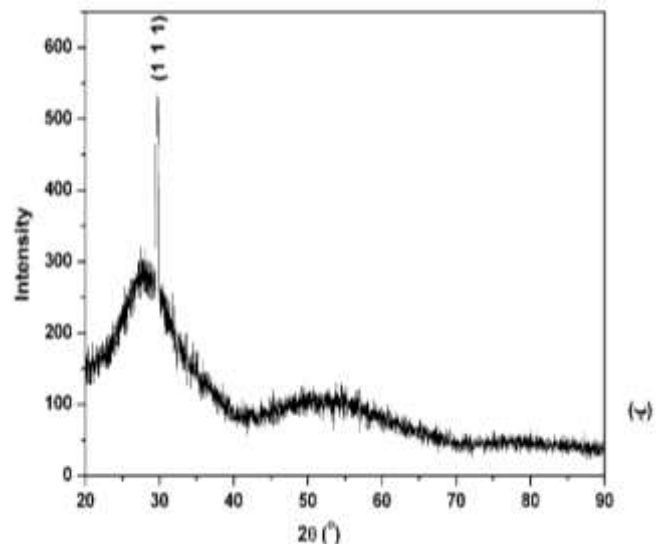
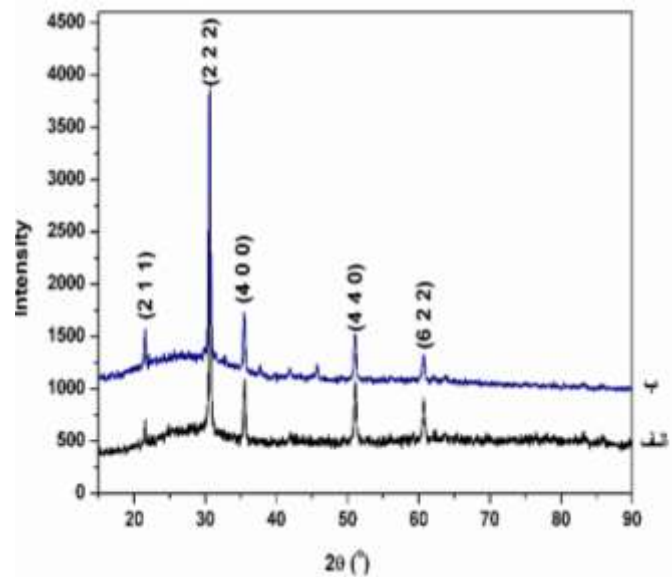
D(nm)	N($\times 10^{15}$)	$\xi(\times 10^2)$	ضخامت (nm)	نوع ماده
$33/5 \pm 0/9$	$5/8 \pm 0/5$	$3/85 \pm 0/10$	۲۲۰	ITO
$46/2 \pm 0/8$	$2/2 \pm 0/2$	$2/23 \pm 0/04$	۲۲۰	In ₂ O ₃
$40/1 \pm 0/6$	$3/4 \pm 0/2$	$3/38 \pm 0/05$	۲۲۰	SnO ₂

به منظور یافتن اطلاعاتی از اندازه، شکل و ریخت شناسی دانه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. شکل (۶) تصویر SEM نمونه $90\% \text{In}_2\text{O}_3 + 10\% \text{SnO}_2$ بازپخت شده و شکل (۷) نمودار درصد توزیع بر حسب اندازه ذرات را نشان می‌دهد.



شکل ۶: تصویر SEM نمونه $90\% \text{In}_2\text{O}_3 + 10\% \text{SnO}_2$

با توجه به شکل، نانو ذرات به شکل کروی و توزیع آن‌ها نسبتاً یکنواخت است. برای محاسبه اندازه ذرات و توزیع پراکندگی ذرات با استفاده از نرم افزار Microstructure measurement اندازه دانه‌ها را تعیین کردیم. اندازه دانه‌ها حدوداً در محدوده $71/3 - 84/4$ nm به دست آمد.



شکل ۵: الگوی پراش XRD (الف) In₂O₃، (ب) ITO، (پ) SnO₂

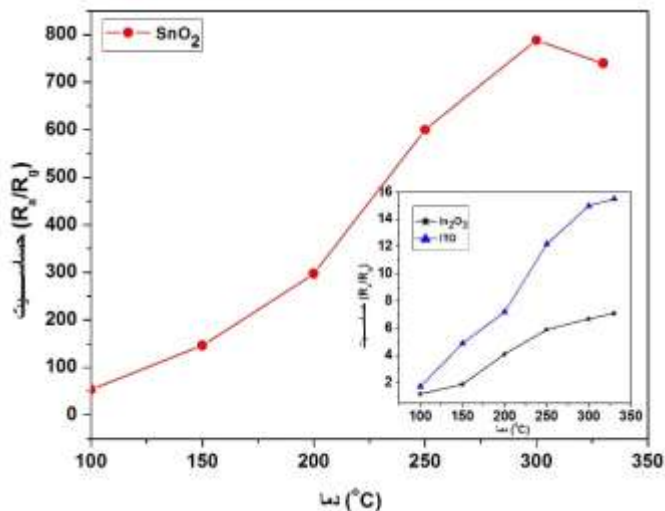
علاوه بر اندازه بلورک‌ها و تخلخل آن‌ها می‌توان پارامترهای دیگر از جمله کرنش شبکه (E) و تعداد دانه‌ها بر واحد سطح (N) را مطابق روابط زیر به دست آورد [۲۲]:

$$e = \frac{b}{4 \tan(q)} \quad (9)$$

$$N = \frac{t}{D^3} \quad (10)$$

میانگین این مقادیر در جدول (۱) به طور خلاصه آورده شده است.

شده است. به علت تفاوت بسیار زیاد حساسیت SnO_2 نسبت به آشکارسازی بخار اتانول در مقایسه با نمونه‌های ITO و In_2O_3 مطابق شکل برای وضوح بهتر، نمودار مقایسه‌ای آن‌ها را در داخل شکل (۸) قرار دادیم.



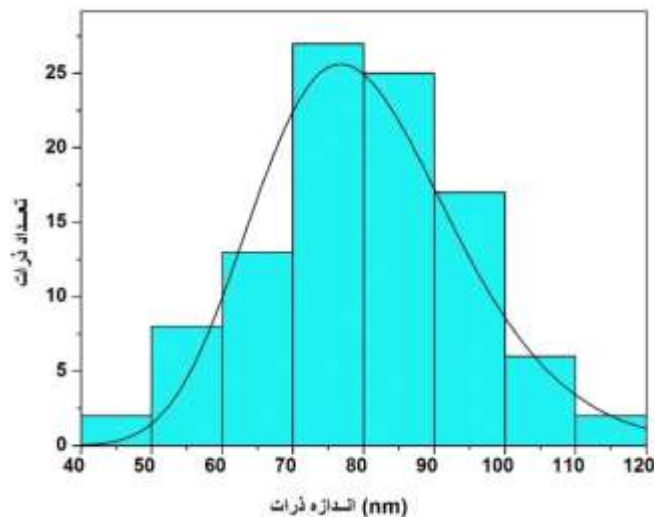
شکل ۸: نمودار حساسیت بر حسب دمای نمونه‌ها در غلظت ۱۵۰۰ ppm بخار اتانول

در هر سه ماده با افزایش دما حساسیت نمونه‌ها افزایش می‌یابد. نمونه SnO_2 بیش‌ترین حساسیت را در دمای 300°C نشان می‌دهد و با افزایش دمای بیش از این مقدار حساسیت آن کم می‌شود. In_2O_3 کم‌ترین حساسیت را به بخار اتانول نشان می‌دهد که با افزودن ناخالصی قلع با درصد $10\% \text{SnO}_2$ در دمای 300°C بیش از دو برابر افزایش می‌یابد.

شکل (۹) نمودار حساسیت بر حسب غلظت گاز را نشان می‌دهد. نمودار بیانگر این است که با افزایش غلظت گاز به دلیل زیادتر شدن بخارهای اتانول و در نتیجه واکنش بیش‌تر با مولکول‌های اکسیژن‌های سطحی و به دام انداختن آن‌ها، مقاومت کاهش و حساسیت افزایش پیدا می‌کند. همچنین به دلیل تفاوت چشمگیر در آشکارسازی بخار اتانول SnO_2 نسبت به لایه‌های In_2O_3 و ITO نمودار پاسخ حسگری In_2O_3 و ITO در داخل شکل (۹) نشان داده شده است. مطابق شکل، In_2O_3 تا غلظت 400 ppm حساسیت بیش‌تری نسبت به ITO به منظور آشکارسازی بخارهای

منحنی توزیع لاگ‌نرمال^۱ به صورت رابطه (۱۱) است در این رابطه، μ و σ ضرایب لاگ‌نرمال و بیانگر مد و میانه در رابطه توزیع هستند.

$$g(D) = \frac{1}{\sqrt{2ps}D} \exp\left\{-\frac{(\ln D - m)^2}{2s^2}\right\} \quad (11)$$



شکل ۷: نمودار درصد توزیع بر حسب اندازه ذرات برای نمونه $10\% \text{SnO}_2$

$9\% \text{In}_2\text{O}_3$

مطالعه خواص حسگری لایه‌های نازک

حساسیت لایه‌های نازک اکسید فلزی برای گازهای کاهنده به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$S = \frac{R_a}{R_g} \quad (12)$$

که در آن R_g و R_a به ترتیب بیان کننده مقاومت نمونه در هوا و در حضور گاز هدف می‌باشند.

هنگامی که لایه‌های SnO_2 ، In_2O_3 و ITO در برابر بخارهای اتانول قرار می‌گیرند، گونه‌های باردار اکسیژن در سطح لایه‌ها با گاز کاهنده اتانول واکنش می‌دهند و باعث می‌شوند الکترون‌های رها شده دوباره به نوار هدایت برگردند، با این عمل مقاومت کاهش و رسانایی افزایش پیدا خواهد کرد. به منظور بررسی حساسیت نمونه‌ها نسبت به آشکارسازی بخار اتانول، نمودار حساسیت بر حسب دما در شکل (۸) نشان داده

¹ Log-normal distribution

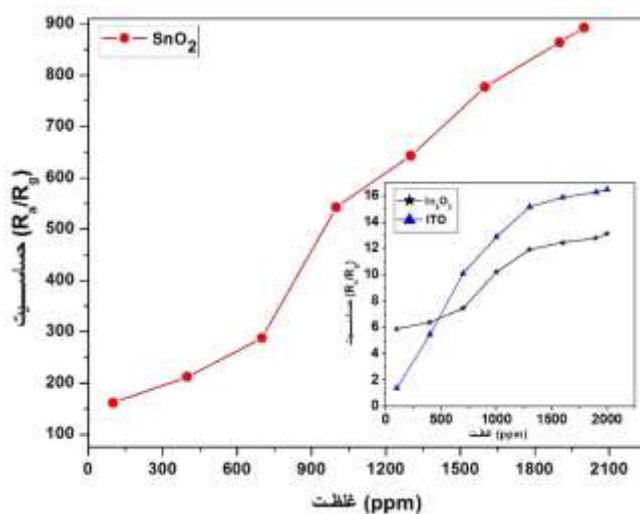
عبور در ناحیه مرئی با مقدار ۹۱٪ به لایه‌های SnO₂ مربوط می‌شود. مقدار ضریب شکست در طول موج ۵۵۰ نانومتر برای SnO₂، In₂O₃ و ITO به ترتیب ۱/۸۸، ۱/۹۲ و ۱/۸۹ و گاف انرژی لایه‌ها به ترتیب ۳/۸۳، ۳/۸۱ و ۳/۶۹ eV به دست آمد. همچنین حساسیت هر سه لایه نازک با آهنگ لایه‌نشانی ۰/۱ nm/s برای آشکارسازی بخار اتانول مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان‌دهنده پاسخ بالای SnO₂ به بخارهای اتانول در مقایسه با In₂O₃ و ITO است. با افزودن ۱۰ درصد ناخالصی قلع به نانوساختارهای In₂O₃ سبب افزایش دو برابری پاسخ حسگری نسبت به آشکارسازی بخار اتانول از این لایه‌ها می‌شویم.

این کار با همکاری پژوهشکده نانوفناوری در دانشگاه شهرکرد انجام شده است، از این رو نویسندگان از معاونت پژوهشی و پژوهش‌کده نانوفناوری دانشگاه شهرکرد به خاطر حمایت‌هایشان صمیمانه تقدیر و تشکر می‌نمایند.

مراجع

- [1] M. Abbasi, and S. M. Rozati, "Deposition of Nanostructured Indium Oxide Thin Films for Ethanol Sensing Applications," J. Electronic Materials., vol. 45, 2855-2860, 2016.
- [2] A. Bouhdjer, A. Attaf, H. Saidi, Y. Benkhetta, M. S. Aida, I. Bouhaf, and A. Rhil, "Influence of annealing temperature on In₂O₃ properties grown by an ultrasonic spray CVD process," Optik-International Journal for Light and Electron Optics., vol. 127, 6329-6333, 2016.
- [3] F. Song, H. Su, J. Han, D. Zhang, and Z. Chen, "Fabrication and good ethanol sensing of biomorphic SnO₂ with architecture hierarchy of butterfly wings," Nanotechnology., vol. 20, 495502, 2009.
- [4] V. S. Vaishnav, P. D. Patel, and N. G. Patel, "Indium Tin Oxide thin film gas sensors for detection of ethanol vapours," Thin Solid Films., Vol. 490, 94-100, 2005.

اتانول نشان می‌دهد و با افزایش غلظت بیش از ۴۰۰ ppm حساسیت نمونه‌های ITO بیش‌تر از In₂O₃ خواهد شد.



شکل ۹: نمودار حساسیت بر حسب غلظت نمونه‌ها در دمای ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد

رفتار و نحوه تغییرات حسگری گاز اتانول بر حسب غلظت در نمونه‌های ITO ساخته شده در این مقاله، مشابه با مرجع [۲۳] است. در سال ۲۰۱۶ عبا سی و همکارانش تأثیر نانوذرات In₂O₃ به منظور آشکارسازی بخاراتانول را مورد مطالعه قرار دادند [۱]. در مقایسه با عملکرد حسگری این لایه نیم‌رسانای اکسیدی با این کار، نتایج ما برای هر سه ماده SnO₂، ITO، In₂O₃ پاسخ حسگری بهتری نشان می‌دهد. همان‌گونه که انتظار داشتیم به دلیل در دسترس بودن بخارهای اتانول بیش‌تر، برای واکنش با گونه‌های باردار اکسیژن سطحی و در نتیجه افزایش غلظت حامل‌های بار، بیش‌ترین پاسخ به گاز اتانول برای هر سه نمونه در غلظت ۲۰۰۰ ppm مشاهده شد [۲۴].

۴ نتیجه‌گیری

لایه‌های SnO₂، In₂O₃ و ITO + ۱۰٪ SnO₂ (ITO) به ۹۰٪ به روش تبخیر حرارتی در ضخامت ۲۲۰ نانومتر و با آهنگ انباشت ۰/۱ nm/s روی بستره‌های شیشه‌ای لایه‌نشانی، سپس در دمای ۳۰۰°C در کوره بازپخت شدند. با مقایسه طیف عبور لایه‌های نازک مختلف دریافتیم بیش‌ترین

evaporation method,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 31, 125012, 2016.

[14] R. Swanepoel, “Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon,” *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, vol. 16, 1214–1222, 1983.

[15] M. Gulen, G. Yildirim, S. Bal, A. Varilci, I. Belenli, and M. Oz, “Role of annealing temperature on microstructural and electro-optical properties of ITO films produced by sputtering,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.*, vol. 24, 467-474. 2013.

[16]. V. Senthilkumar, and P. Vickraman, “Annealing temperature dependent on structural, optical and electrical properties of indium oxide thin films deposited by electron beam evaporation method,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 10, 880-885, 2010.

[17] V. Soleimanian, and M. G. Varnamkhasi, “Influence of Oxygen Partial Pressure on Opto-Electrical Properties, Crystallite Size and Dislocation Density of Sn Doped In_2O_3 Nanostructures,” *Mater. Sci.*, vol. 45, 5395-5403, 2016.

[18] C. D. Bojorge, H.R. Cnepa, U.E. Gilabert, D. Silva, E. A. Dalchiale, and R.E. Marotti, “Synthesis and optical characterization of ZnO and ZnO: Al nanocrystalline films obtained by the sol-gel dip-coating process,” *J. Mater. Sci.*, vol. 18, 1119-1125, 2007.

[19] S.T. Tan, B. J. Chen, X.W. Sun, and W. J. Fan, “Blueshift of optical band gap in ZnO thin films grown by metal-organic chemical-vapor deposition,” *J. Appl. Phys.*, vol. 98, 013505, 2005.

[20] J. George, and C.S. Menon, “Electrical and optical properties of electron beam evaporated ITO thin films,” *Surface and Coatings Technology.*, vol. 132, 45-48, 2000.

[5] W. S. Liu, W. K. Chen, and K. P. Hsueh, “Transparent conductive Ga-doped $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ films with high optical transmittance prepared by radio frequency magnetron sputtering,” *J. Alloys and Compounds.*, vol. 552, 255-263, 2013.

[6] V. S. Vaishnav, S. G. Patel, and J. N. Panchal, “Development of indium tin oxide thin film toluene sensor,” *Sensor. Actuat B- Chem.*, vol. 210, 165-172, 2015.

[7] A. A. Firooz, T. Hyodo, A. R. Mahjoub, A. A. Khodadadi and Y. Shimizu, “Synthesis and gas-sensing properties of nano-and meso-porous MoO_3 -doped SnO_2 ,” *Sensor. Actuat B- Chem.*, vol. 147, 554-560, 2010.

[8] A. M. El Sayed, S. Taha, M. Shaban, and G. Said, “Tuning the structural, electrical and optical properties of tin oxide thin films via cobalt doping and annealing,” *Superlattices and Microstructures.*, vol. 95, 1-13, 2016.

[9] S. J. Ikhmayies, “Properties of Amorphous SnO_2 Thin Films, Prepared by Thermal Evaporation,” *International Journal of Materials and Chemistry.*, vol. 2, 173-177, 2012.

[10] N. Peyghambarian, S. W. Koch, and A. Mysyrowicz, *Introduction to semiconductor optics.* 1993.

[11] A. I. Martinez, and D. R. Acosta, “Effect of the fluorine content on the structural and electrical properties of SnO_2 and ZnO-SnO_2 thin films prepared by spray pyrolysis,” *Thin Solid Films.*, vol. 483, 107-113, 2005.

[12] K. Diwate, K. Mohite, M. Shinde, S. Rondiya, A. Pawbake, A. Date and S. Jadkar, “Synthesis and Characterization of Chemical Spray Pyrolysed CZTS Thin Films for Solar Cell Applications,” *Energy. Proced.*, vol. 110, 180-187, 2017.

[13] A. Taherniya, and D. Raoufi, “The annealing temperature dependence of anatase TiO_2 thin films prepared by the electron-beam

[21] K. Suito, N. Kawai, and Y. Masuda, "High pressure synthesis of orthorhombic SnO₂," Mater Res Bull., vol. 10, 677-680, 1975.

[22] V. V. Pillay, and S. Goyal, "Influence of Sputtering Power, Annealing on the Structural Properties of ITO Films, for Application in Ethanol Gas Sensor," Mater. Today-Proc., vol. 2, 4609-4619, 2015.

[23] Z. Jiao, M. Wu, J. Gu, and X. Sun, "The gas sensing characteristics of ITO thin film prepared by sol-gel method," Sensor. Actuat B- Chem., vol. 94, 216-221, 2003.

[24] R. R. Salunkhe, and C. D. Lokhande, "Effect of film thickness on liquefied petroleum gas (LPG) sensing properties of SILAR deposited CdO thin films," Sens. Actuators- B., vol. 129, 345-351, 2008.