

تحضير ثنائي اوكسيد القصدير وتطبيقه كمتحسس للغاز

حدهم عمر حسن

جامعة طرابلس كلية التربية - جنزور

Abstract:

In this paper, a thin film was prepared from tin dioxide, SnO₂, by heat treatment of tin sulfide films prepared by SILAR method. The prepared samples in form of tin sulfide films, were examined using diffracted. The results are consistent with previous literature. The membrane was also examined using a scanning electron microscope SEM, and it was found that the membrane is composed of spherical nanoparticles, and the membrane was examined with EXD, and the results proved the presence of sulfur and tin in a ratio of (Sn/S =3/2). To convert the membrane to tin oxide, the membrane is plasticized with a temperature of 400°C, as a result the color changed from dark nutty color to golden color, and X-ray examination showed that the membrane changed to tin oxide. The optical properties were studied, and an energy gap was calculated for tin sulfide and tin oxide, which were 1.9 eV and 3.2 eV, respectively. A gas sensor was manufactured and the sensitivity of the device to LPG was measured using the measuring system and the sensitivity was (S=4.288%).

المخلص:

في هذا البحث تم تحضير غشاء رقيق من ثاني اوكسيد القصدير SnO₂، عن طريق المعالجة الحرارية لأغشية كبريتيد القصدير المحضرة بطريقة السيلار SILAR. فحصت النماذج باستخدام الأشعة السينية الأغشية كبريتيد القصدير. وكانت النتائج تتفق مع الدراسات السابقة. كما فحص الغشاء باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح SEM وتبين ان الغشاء مكون من حبيبات كروية نانوية التركيب كما فحص الغشاء ب EXD واثبتت النتائج وجود عنصري الكبريت و القصدير بنسبة (Sn/S 3/2). لتحويل الغشاء الى اوكسيد القصدير لدن الغشاء بدرجة حرار 400°C حيث تغير في اللون من اللون البني الداكن الى اللون الذهبي واثبت فحص الأشعة السينية الى تحول الغشاء الى اوكسيد القصدير. درست الخواص الضوئية وحسبت فجوة الطاقة لكل من كبريتيد القصدير و اوكسيد القصدير وكانت 1.9 eV و 3.2 eV على التوالي. تم تصنيع متحسس للغاز وقيست حساسية الجهاز ل LPG باستخدام منظومة القياس وكانت الحساسية (S=4.288%).

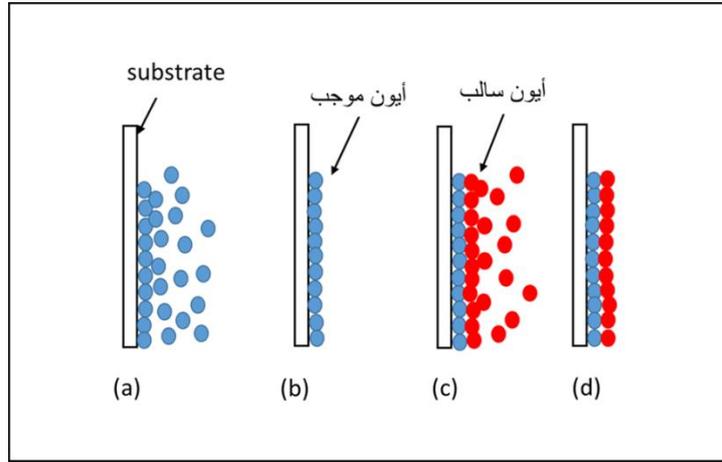
1-المقدمة:

غاز البترول السائل Liquid Petroleum Gas وهو من الغازات السريعة الأشتعال والذي يمثل خطراً على الإنسان والبيئة. أن الاستخدام الواسع لهذا الغاز في الطبخ وكوقود للمركبات ولمخاطره العاليه صار لزاماً علينا

تحسن تسريب الغاز بسرعة وكفاءة. لذا برزت الحاجة الى بناء وتصنيع كواشف لهذا الغاز تتمتع بخواص سرعة الكشف وانتقائية عالية. من بين مواد عديدة ومختلفة تبرز كواشف اشباه الموصلات منها اكاسيد المعادن مثل اوكسيد الخارصين واوكسيد القصدير واوكسيد التيتانيوم واوكسيد النيكل [1].

يعد ثنائي اوكسيد القصدير من اشباه الموصلات ذات طاقة فجوة العريضة $3.7-3.9$ eV. ونظرا لخواصه الكيميائية والضوئية والكهربائية فان له تطبيقات واسعة في الأجهزة الإلكترونية والخلايا الشمسية ومستشعرات الغاز وعامل مساعد في التفاعلات الكيميائية. ثاني اوكسيد القصدير ذو تركيب رباعي ($a=4.74 \text{ \AA}$ and $c=3.19 \text{ \AA}$). نظرا لعرض طاقة فجوة والموصيلية العالية واستقرار اربته الكيميائية يستخدم بشكل واسع كقواعد نافذة للضوء المرئي وموصلة للتيار الكهربائي في الخلايا الشمسية والأجهزة الضوئية الأخرى [2]. ان عنصر القصدير يمتلك عدد التكافؤ +2 و +4 لذا فان للذرات السطحية وحسب ارتباطها مع ذرات الأوكسجين ولخصائص اشباه الموصلات فان للمركب امكانية عالية في المساعدة في تحلل الهيدروكربونات والتطبيقات البيئية الأخرى [3,4] كما الأمكانية العالية في استئثار الغازات [5].

طرق عديدة لتحضير اغشية رقيقة من اوكسيد الخارصين منها الرش الكيميائي [6]، والترذيق [7]، و التبخير الحراري [8]، الترسيب البخاري الكيميائي [9]، و الترسيب الحراري المائي [10]، وطريقة sol-gel [11]. في بحثنا قمنا بتحضير اوكسيد القصدير وبنجاح على مرحلتين الأولى تحضير كبريتيد القصدير لاستخدام طريقة التصاق وتفاعل الطبقات الأيونية المتعاقبة الشكل (1) ومن ثم بالتلدين بدرجة حرارة 400°C حصلنا على غشاء رقيق من اوكسيد القصدير واثبتت نتائج الأشعة السينية والخواص الضوئية بالإضافة الى تحسن الغاز نجاح عملية التحضير والتطبيق كمتحسس جيد لغاز البترول السائل LPG.

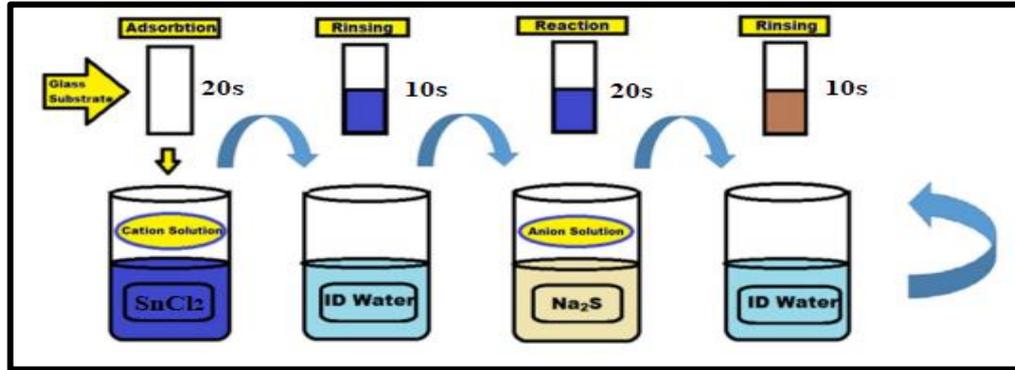


شكل (1) يبين الية طريقة الالتصاق والتفاعل للطبقات الأيونية المتعاقبة

2- الجزء العملي:

يتم تحضير غشاء اوكسيد القصدير عن طريق المعالجة الحرارية لأغشية كبريتيد القصدير المحضر لاحقاً بطريقة سيلار SILAR (امتصاص وتفاعل الطبقة الأيونية المتتالية) على قواعد زجاجية بعد التنظيف الجيد للقواعد الزجاجية بالماء والصابون وضعت في محلول مخفف من حامض الهيدروكلوريك لمدة 6 ساعات. غسلت بالأسيتون والماء المقطر في حوض الأمواج الصوتية على التوالي ثم تعامل حرارياً بدرجة حرارة 100°C ثم تترك لتبرد وتحفظ للاستعمال. التحضير بطريقة السيلار باستخدام المحاليل المائية لكلوريد القصدير SnCl_2 مصدر الأيونات الموجبة للقصدير بتركيز 0.1 مولارتي ومحلول للمركب كبريتيد الصوديوم Na_2S بتركيز 0.2 مولارتي مصدر لايونات الكبريت S^{2-} . الية الترسيب تتم بان تغمر القواعد الزجاجية بالمحلول الأول لعشرين ثانية لامتزاز ايونات القصدير ثم تنتقل الى ماء مقطر لعشر ثواني لأزالة المواد العالقة الغير مرغوب بها، بعد ذلك تغمر القواعد في المحلول الثاني لكي تتفاعل ايونات الكبريتيد مع ايونات القصدير لتكوين كبريتيد

القصدير ومن ثم تغمر بالماء المقطر لأزالة المواد الغير مرغوبة الشكل (2) وتكرر هذه العملية 50 مرة نحصل على غشاء رقيق من SnS وحسب المعادلة (1)



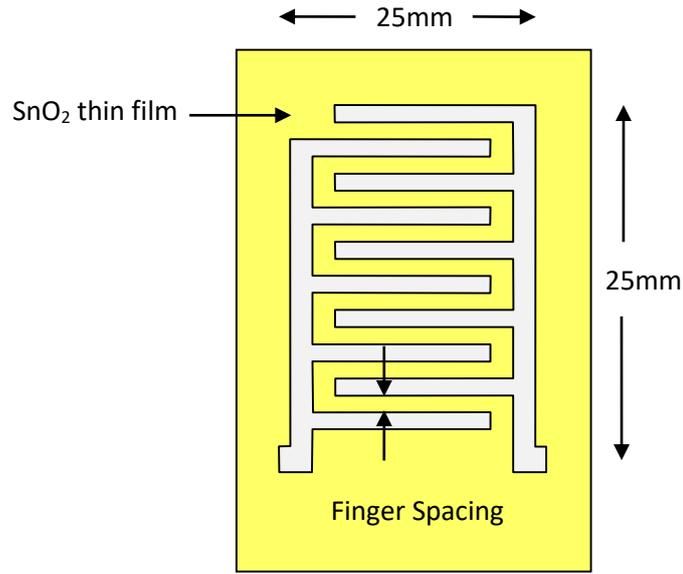
شكل (2) يبين طريقة تحضير الغشاء لـ كبريتيد القصدير سيلار وذلك بغمر القواعد الزجاجية في المحاليل المختلفة والفترة الزمنية للغمر

استخدم جهاز مصنع في مختبرات قسم الفيزياء والمكون من ماطورين خطيين لتنفيذ الحركة الأفقية للتنقل بين دوارق المحاليل والعمودية للغمر والرفع للقواعد الزجاجية ومن المحاليل الشكل (3) تمت السيطرة على الحركة وأوقات الغمر بمسيطر اردوينو اونو والمبرمج لضبط المسافة والزمن.



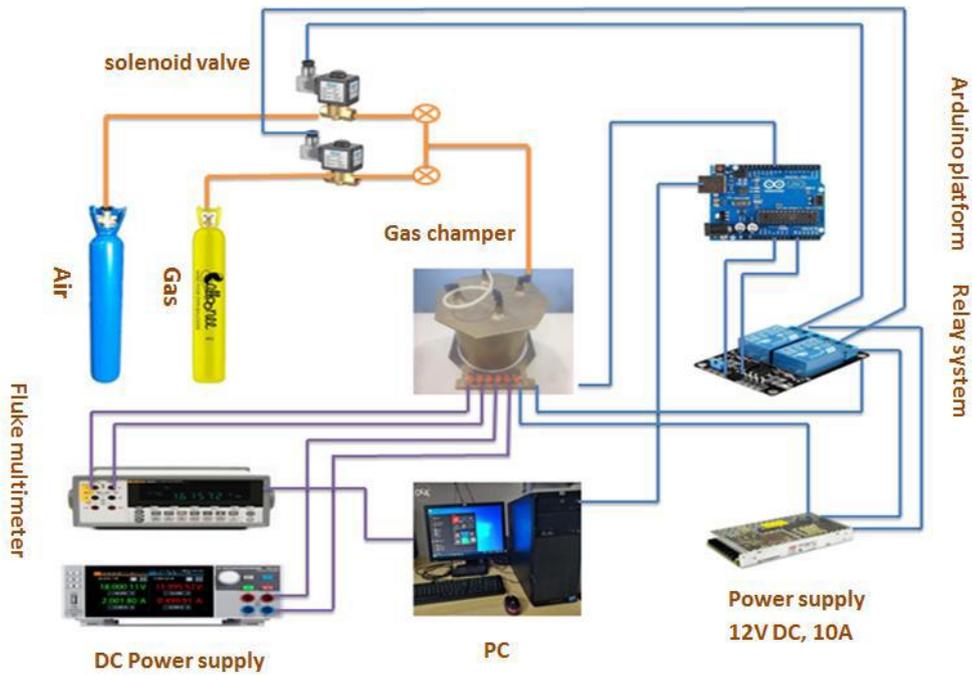
شكل (3) صورة لجهاز التحضير والذي يتكون من محركين للحركة الأفقية للانتقال من دورق الى اخر وحركة عمودية لغمر القواعد بالمحاليل لفترة محددة تنظم العملية بمسيطر الأردوينو مبرمج لهذه الغاية

للحصول على اغشية اوكسيد القصدير تتم تلبدين الأغشية بدرجة الحرارة 400°C ، وذلك لتحديد درجة الحرارة التي يتم فيها انتقال الطور من كبريتيد الى اوكسيد القصدير. فحصدت الأغشية باستخدام تقنية أشعة الحيود السينية XRD باستخدام جهاز XPERT PRO X-RAY DIFFRACTION SYSTEM للحصول على المعلومات للتركيب البلوري للأغشية. تم استخدام المجهر الإلكتروني ال ماسح SEM موديل Nano Nova 450 لدراسة طوبغرافية السطح للأغشية وتحديد حجم الحبيبة. تم استخدام طيف الأمتصاصية والنفاذية بواسطة Shimadzu 1800 UV-Vis spectroscope لتحديد الخواص الضوئية وطاقة الفجوة.



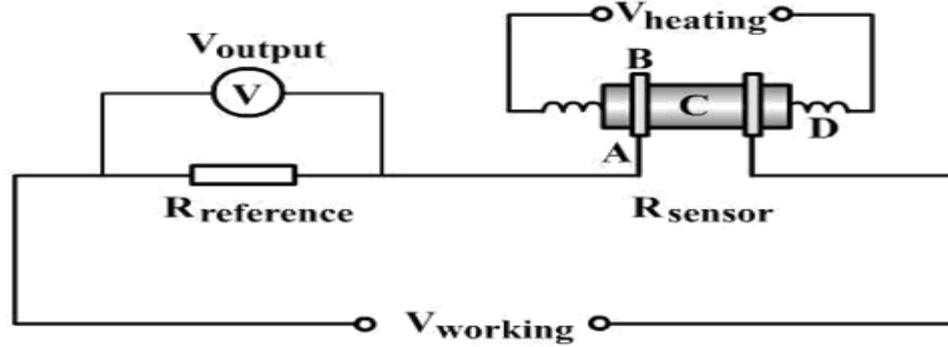
شكل (4) مخطط لكيفية تصنيع المتحسس بترسيب اقطاب الألمنيوم عبر قناع لينتج شكل finger finger

لدراسة التحسس لغاز LPG (LIQUID PETROLUIM GAS) صنع المتحسس وذلك بتبخير معدن الألمنيوم على سطح الغشاء بشكل شبكة وقطبين مايدعى FINER FINER الشكل (4) تم قياس التحسسية للمتحسس بواسطة منظومة بنيت في مختبرات قسم الفيزياء الشكل (5) حيث يثبت النموذج في غرفة الغازات ترفع درجة حرارة النموذج لدرجة القياس يمرر الغاز بعد ضبط التركيز والفترة الزمنية اذ تسلط فولتية ثابتة عبر المتحسس وتؤخذ القراءة عبر طرفي مقاومة ثابتة على شكل فولتية تنقل الى الحاسوب ويسيطر على الزمن والتركيز بمسيطر الأردوينو.



شكل (5) المنظومة الخاصة بقياس التحسسية للغاز LPG [12]

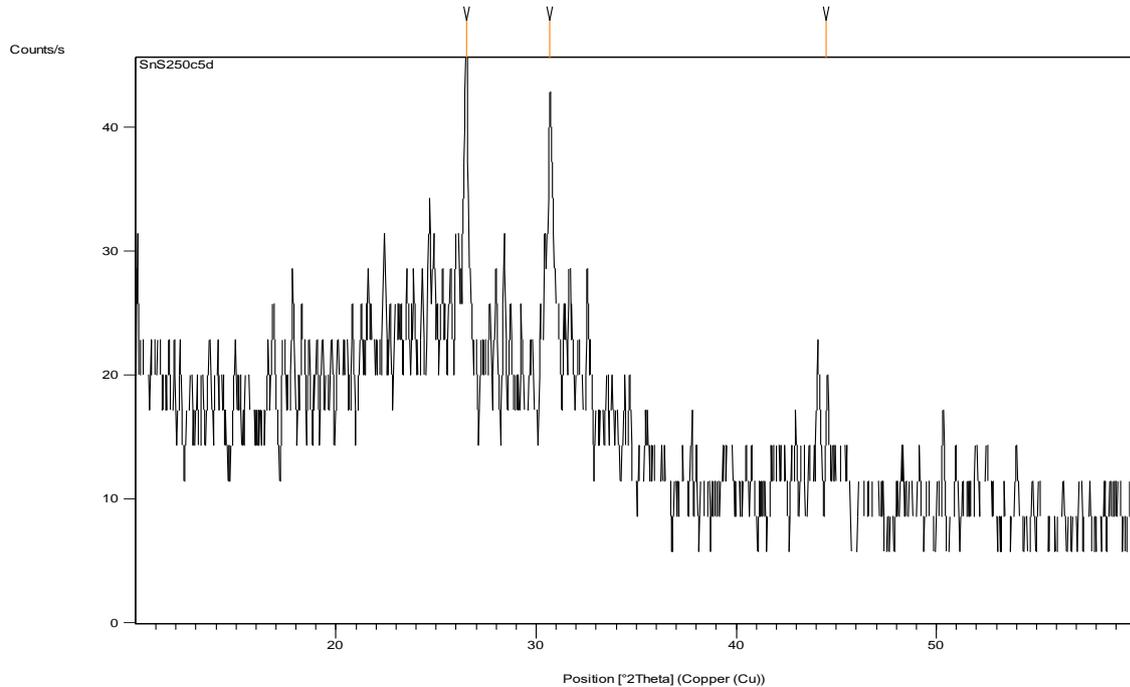
وللحصول على حساسية المتحسس للغاز تربط مقاومة على التوالي مع المتحسس الشكل (6) ويقراً فرق الجهد المتولد نتيجة مرور التيار في المقاومة. ان فرق الجهد يتغير نتيجة تغير مقاومة المتحسس متأثراً بالغاز المار به.



شكل (6) يبين طريقة ربط المتحسس بدائرة القياس اذ تربط المقاومة الثابتة على التوالي مع المتحسس [12]

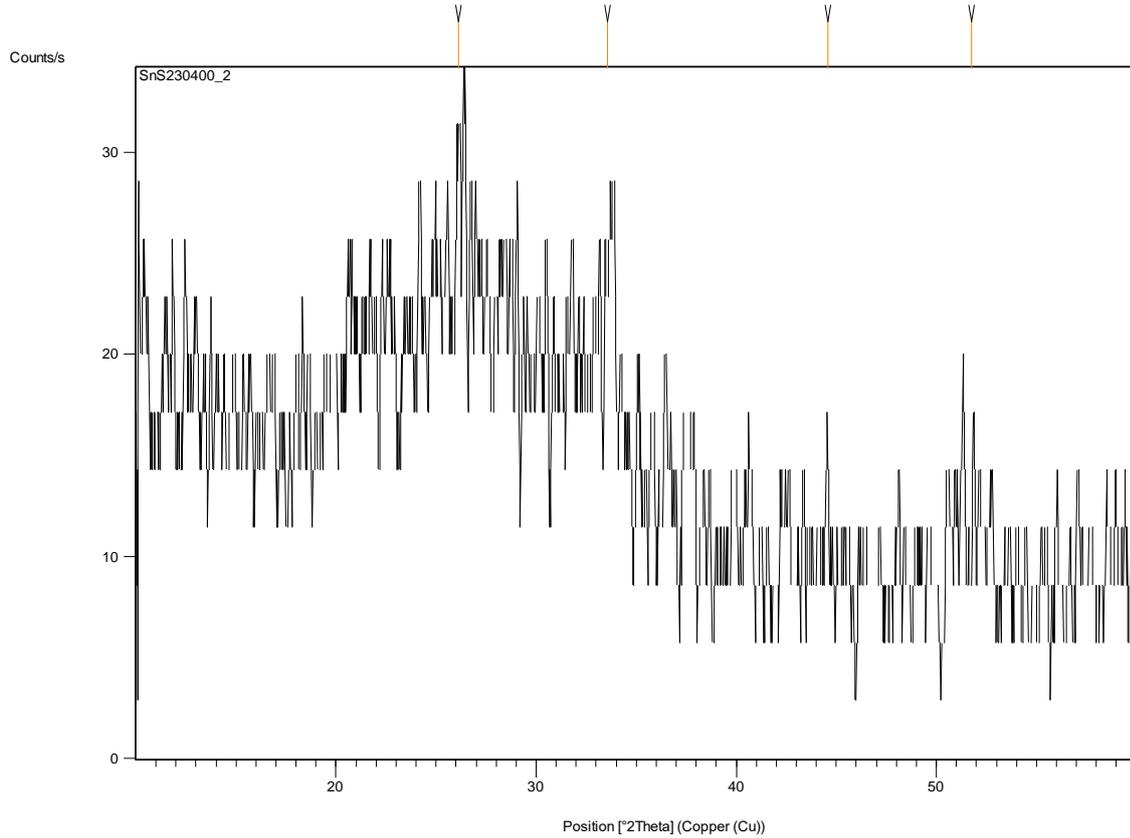
3-النتائج والمناقشة:

ان تحضير غشاء ثاني اوكسيد القصدير يمر بمرحلتين الأولى تحضير كبريتيد الخارصين بطريقة SILAR وفحص النماذج بالأشعة السينية لتحديد التركيب البلوري للأغشية الشكل (7) يبين نتائج الأشعة السينية لأغشية كبريتيد الخارصين كما محضر والذي ينطبق مع ما تظهره الانعكاسات عند الزوايا $2\theta=26.51, 30.69$ and 44.47 عن المستويات $hkl=(120), (101), (141)$ على التوالي اذ تنطبق مع JCPDS 00-039-0354 للمركب SnS ذو التركيب المعيني القائم.



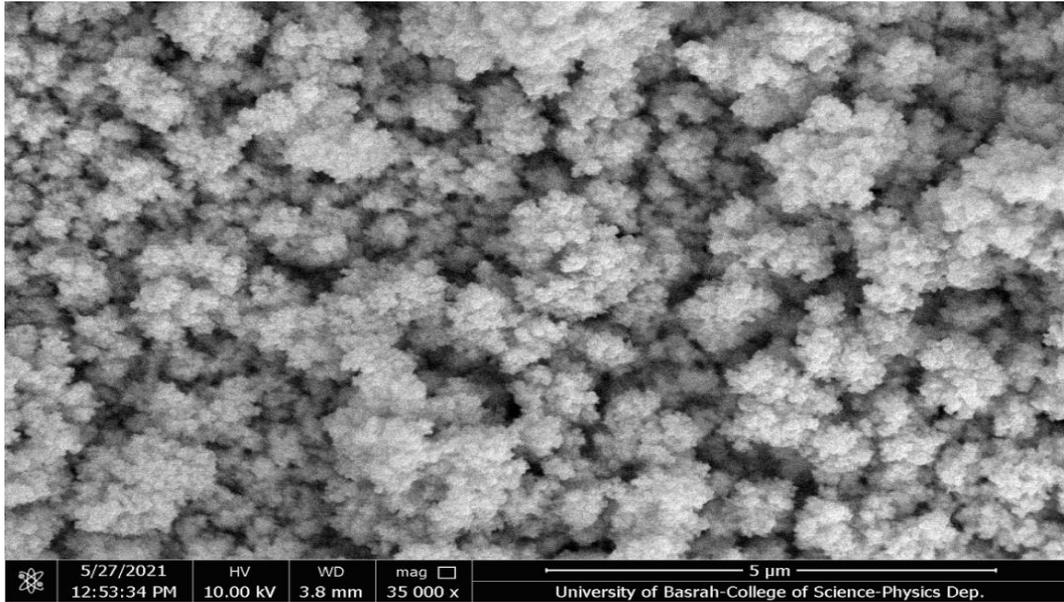
شكل (7) مخطط الأشعة السينية لغشاء SnS كما محضر تظهر فيه قمم المركب.

وللحصول على غشاء اوكسيد تم تلدين الغشاء عند درجة الحرارة 400°C لمدة ساعة واحدة اذ يتحول اللون الى الذهبي وللتأكد من التركيب فان الشكل (8) يمثل فحص حيود الأشعة السينية حيث تظهر زوايا الحيود عند الزوايا $2\theta = 26.10, 33.55, 51.74$ والتي تمثل الانعكاسات عند السطوح البلورية $(110), (101), (220)$ $hkl =$ على التوالي اذ تمثل تطابقا مع البطاقة JCPDS 00-041-1445 للمركب SnO_2 ذو التركيب الرباعي Tetragonal. انخفاض قمم الانعكاس بسبب قلة السمك نتيجة التلدين كذلك وجود الانعكاس عند الزاوية 44.56° يبين بقايا المركب SnS اي عدم تحول المادة كلياً الى SnO_2 .

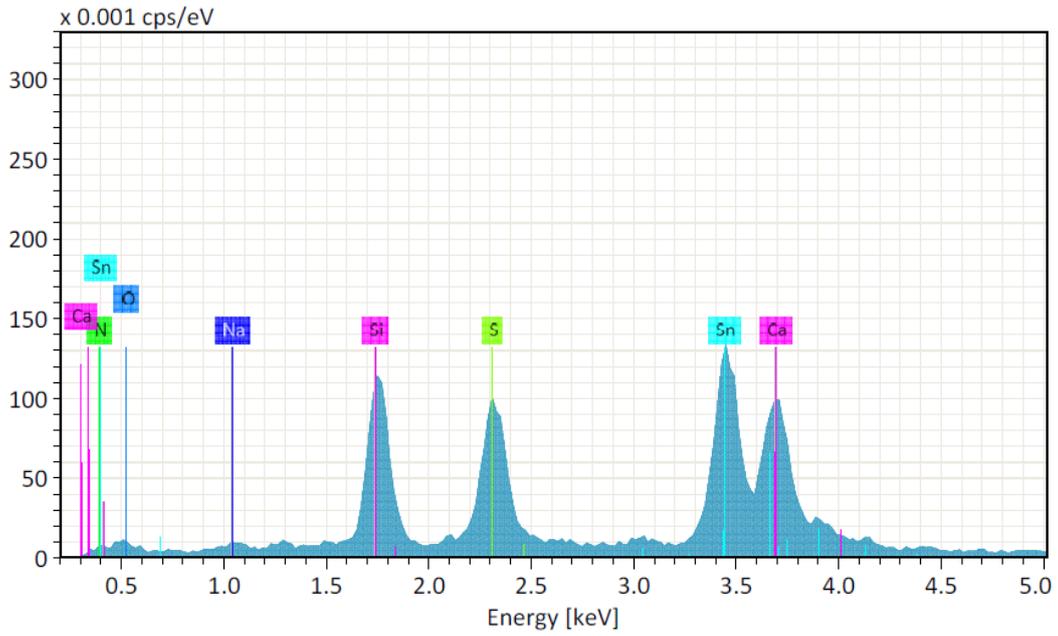


شكل (8) مخطط الأشعة السينية للغشاء بعد التلدين بدرجة الحرارة 400°C يبين قمم المركب SnO_2 .

لمعرفة مورفولوجية السطح وحجم الحبيبة بالنسبة لغشاء SnS تم فحص الغشاء بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح SEM الشكل (9) تبين صورة ان السطح يتكون من حبيبات نانوية متراسة ومتلاصقة ولدراسة التركيب الكيميائي ونسب العناصر الداخلة في التركيب أخذ فحص EDX للغشاء الشكل (10) حيث يبين نسب العناصر ونسبها الداخلة في تركيب النموذج تحت الفحص. كما واضح وجود عنصري القصدير والكبريت بشكل اساس وبنسبة $(\text{Sn}:\text{S}=3:2)$ بالإضافة الى عناصر السليكون والكالسيوم والأوكسجين والعناصر الأخرى والتي تمثل العناصر المشكلة للقاعدة الزجاجية المرسب عليها الغشاء. ايضاً الشكل (10) يمثل حساب نسب العناصر في النموذج.



شكل (9) صورة المجهر الإلكتروني الماسح لسطح غشاء المركب SnS يظهر فيه التركيب الدقيق للغشاء عبارة تراكيب نانوية مجتمعة على شك عناقيد



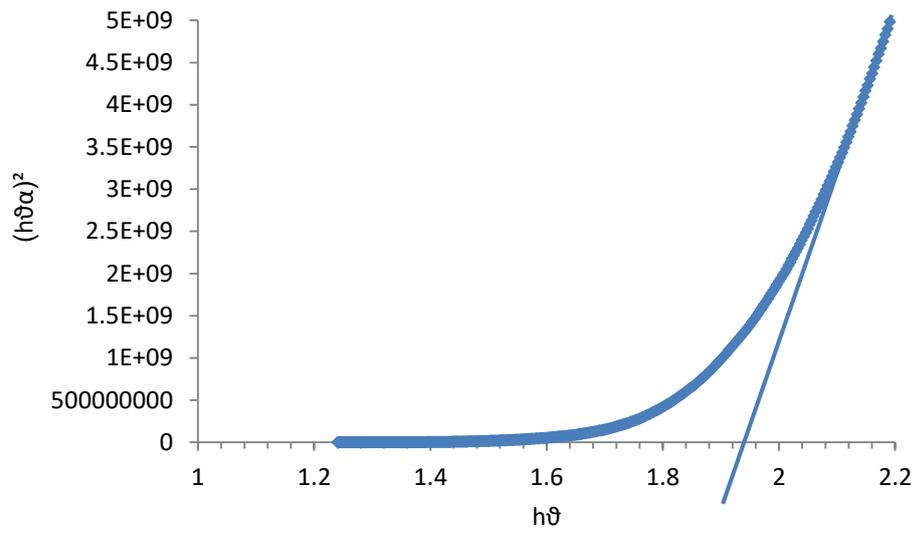
شكل (10) نتيجة فحص النموذج باستخدام تقنية EDX تظهر فيها طيف العناصر المكونة للغشاء وكذلك القاعدة الزجاجية

جدول (1) يبين القيم المحسوبة للعناصر الداخلة في تكوين غشاء SnS ونسبها المئوية

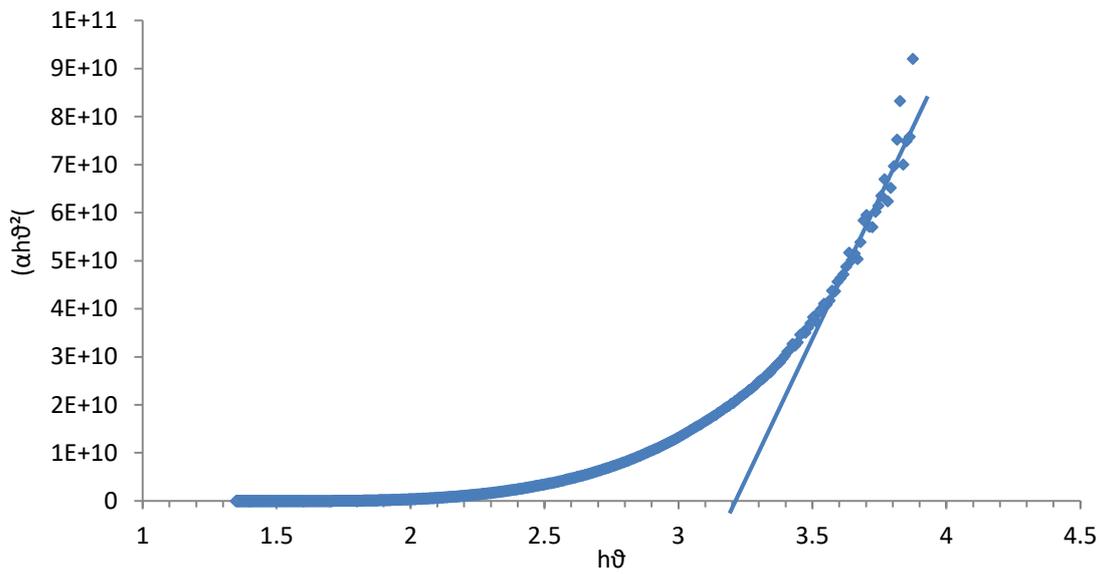
Element At.	Nitrogen	Oxygen	Sodium	Silicon	Sulfur	calcium	Tin	Sum
No	7	8	11	14	16	20	50	
Netto	184	328	19	6475	6288	3007	16000	
Mass[%]	4.53	4.31	0.07	12.02	11.48	8.78	62.01	103.21
Mass Norm [%].	4.39	4.18	0.06	11.65	11.13	8.51	60.08	100.00
Atom [%]	15.24	12.69	0.14	20.16	16.87	10.31	24.60	100.00
abs.error [%] (1 sigma)	1.82	1.41	0.04	0.57	0.47	0.35	1.97	
rel.error [%] (1 sigma)	40.05	32.66	64.91	4.71	4.10	3.96	3.17	

ولدراسة الخواص الضوئية تم تسجيل طيف الامتصاصية للمدى من 300-110 nm وبحساب معامل الامتصاص α وتطبيق علاقة $Tauc$ المعادلة $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ [13]. نحصل على الأشكال (12) و(13) ومن تقاطع الخط المستقيم مع الأحداثي السيني الذي يمثل طاقة الفوتون يمكن تحديد طاقة الفجوة لكل من SnS و SnO₂ وكانت 1.9eV و 3.2eV على التوالي. طاقة الفجوة للمركب SnO₂ تكون اقل من القيمة في البحوث المنشورة وذلك لان الغشاء الرقيق لم يتحول كلياً الى SnO₂ ووجود بقايا من SnS ضمن المركب كما يظهر في تحليل قياسات الأشعة السينية.

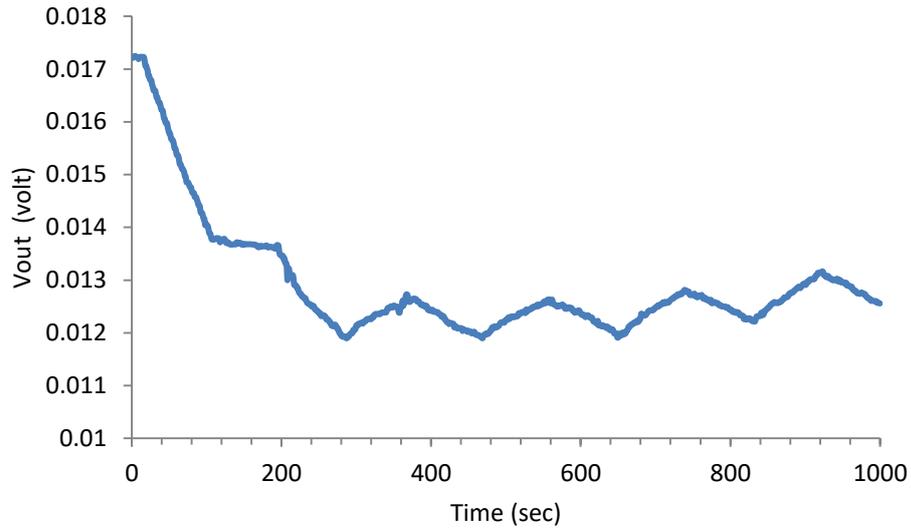
بعد تحضير الغشاء الرقيق من اوكسيد الخارصين من تليد غشاء كبريتيد الخارصين المحضر مسبقاً بطريقة السيلار واجراء الفحوصات كما سبق تم تصنيع جهاز المتحسس كما تقدم. تم فحص استجابة الكاشف لغاز LPG عن طريق منظومة القياس. تم القياس عند درجة حرارة 100°C وفولتية مسلطة 1 Volt وكانت الفولتية المقاسة على مقاومة التوالي مع المتحسس مع الزمن تعطى بالشكل (14) وقيمة التحسية حسب المعادلة (2) [14].



شكل (12) علاقة Tauc لحساب فجوة الطاقة لغشاء SnS



شكل (13) علاقة Tauc لحساب فجوة الطاقة لغشاء SnO2



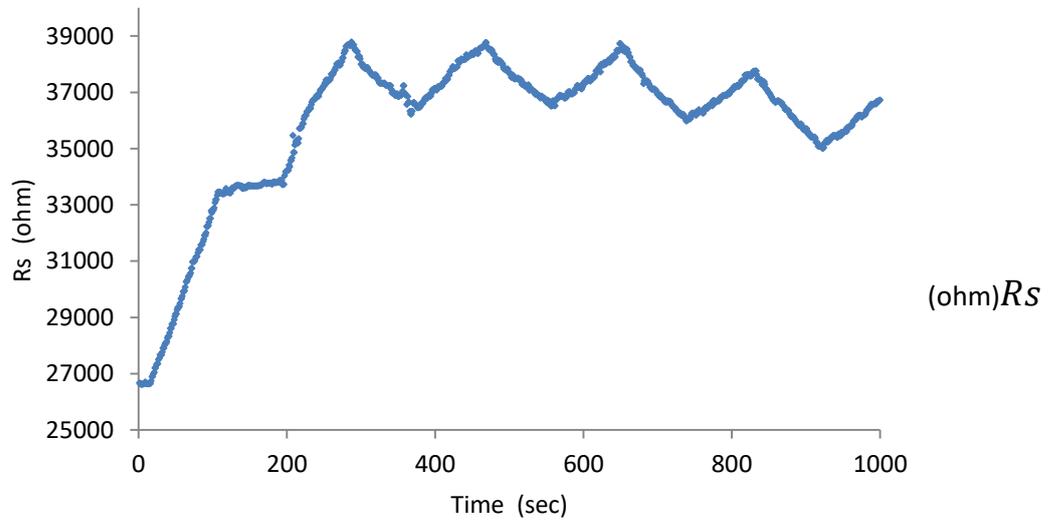
شكل (14) علاقة الفولتية المقاسة على مقاومة التوالي مع الزمن

$$S = \left(\frac{R_{\text{gas}}}{R_{\text{air}}} - 1 \right) * 100\% \quad (2)$$

لحساب قيمة التيار يجب معرفة قيمة مقاومة المتحسس والتي تتغير مع الزمن وأثناء دخول الغاز وحيث ان الشكل اعلاه يبين قراءة الفولتية على المقاومة الثابتة المتصلة على التوالي مع الكاشف وقيمتها 467 kΩ فان مقاومة الكاشف تعطى بالمعادلة (3)

$$R_s = \frac{V_w - V_{\text{out}}}{V_{\text{out}}} * R_r \quad (3)$$

الشكل التالي يبين معادلة مقاومة المتحسس مع تغير تركيز الغاز والذي يتغير مع الزمن. من المعادلة (2) فان التحسسية S=4.288%



شكل (15) علاقة مقاومة المتحسس مع الزمن

- 1- D.S. Dhawale, D.P. Dubal, A.M. More, T.P. Gujar, C.D. Lokhande, Room temperature liquefied petroleum gas (LPG), sensor *Sensors and Actuators B* 147 (2010) 488–494.
- 2- Tadatsugu Minami, Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes, *Thin Solid Films* Volume 516, Issue 17, 1 July 2008, Pages 5822-5828
- 3- Talinungsang, Debarun Dhar Purkayastha, M. Ghanashyam Krishna, Dopant controlled photoinduced hydrophilicity and photocatalytic activity of SnO₂, thin films *Applied Surface Science* Volume 447, 31 July 2018, Pages 724-731
- 4- Mingqian Wang, Yue Liu, Ming Zheng, Xin Zhou, Enhanced visible light response of Ag/SnO₂ nanostructure enables high-efficiency photocatalytic hydrogen evolution, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* Volume 650, 5 October 2022, 129577
- 5- G. Sakai, N. Matsunaga, K. Shimano, N. Yamazoe, Diffusion equation-based analysis of thin film semiconductor gas sensor—sensitivity dependence on film thickness and operating temperature, in: *Proceedings of the Eurosensors XV*, Munich, Germany, 2001.
- 6- Tarey R D and Raju T A 1985 *Thin Solid Films* 221 181.
- 7- Kulkarni A K and Knickerbocker S A Electrical, optical and chemical properties of indium-tin oxidized films grown by sequential electron beam deposition of indium and tin, 1992 *Thin Solid Films* 220 321
- 8- Karasawa T and Miyata Y Electrical and optical properties of indium tin oxide thin films deposited on unheated substrates by d.c. reactive sputtering, 1993 *Thin Solid Films* 223 135.
- 9- M. Kwoka, L. Ottaviano, J. Szuber, AFM study of the surface morphology of L-CVD SnO₂ thin films, *Thin Solid Films* Volume 515, Issue 23, 14 September 2007, Pages 8328-8331
- 10- Ganesh E Patil, Dnyaneshwar D Kajale, Vishwas B Gaikwad, Gotan H Jain Preparation and characterization of SnO₂ nanoparticles by hydrothermal route *International Nano Letters* volume 2, Article number: 17 (2012)
- 11- Sunita Mishra, C. Ghanshyam, Nathai Ram, Satinder Singh, R. P. Bajpai, R. K. Bedi, Alcohol sensing of tin oxide thin film prepared by sol-gel process *Bulletin of Materials Science* volume 25, pages 231–234 (2002).
- 12- Synthesis and Characterization of Reduced Graphene Oxide/TiO₂ Nanocomposite and Its Application as Gas Sensor, MSc. University of Basrah, College of Science, Physics Department, Jan 2022

- 13- J.Tauc,R. Grigorovici,A.Vancu Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium, Volume 15, Issue2 ,1966 Pages 627-637
- 14- S. Ahlersa, G. M'ullera, T. Doll, A rate equation approach to the gas sensitivity of thin film metal oxide materials Sensors and Actuators B 107 (2005) 587–599