

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک

گرایش حالت جامد

عنوان:

طراحی و ساخت قطعات حسگر گازی نانوساختار برای کاربری در گازسنج‌های صنعتی

دانشجو:

امید ملکان

استاد راهنما:

دکتر حمید هراتی‌زاده

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

زمستان ۱۳۹۲

برای پدرم به شکرانه زحمات و امیدش

مادرم به پاس مهر و محبت اش

و همسرم به شکرانه شکیبایی اش در روزهای سخت

تقدیر و سپاسگذاری

سپاس خدایم را از آغاز تا انجام.

تجربه‌ای متفاوت بود، سرشار از شور و هیجان، روشنایی و امید به آینده، آکنده از طراوت و ترنم دانش‌اش، آزمایشگاه ۲۰۱. شگفت‌انگیز بود همکاری در این تیم. هدف‌های تبیین شده مشخص و تلاش و پشتکار برای نیل به آن‌ها. راهنمایی‌های ارزشمند معلممان، دکتر هراتی زاده بهترین مسیر بود برای پیمودن. بسیار سپاسگذارم از وجودش در کنارمان و خوشحال از اینکه بیش از دو سال از بهترین سال‌های عمرمان را در کنار هم به شادی گذراندیم. صبوری را از آرامشش آموختیم و انسانیت را از قلب پاکش. و اینگونه آغاز کردیم مسیر بی‌انتهای دانش‌اندوزی را.

محبت‌های بی‌دریغ عزیزترین دوستانم را هرچند که شایسته مهرشان نیست، اما تمام چیزاست که دارم، با زیباترین جمله در دنیایم جبران می‌کنم؛ "دوستان دارم". یاشار، جواد، میثاق و زهرا، مرضیه، مهرداد، رویا، مریم، وحید، صادق، نرگس، سپاس از حضورتان!

بر خود لازم می‌دانم از دوست عزیزم علی اسدی بخاطر همکاری‌اش در طراحی مدار الکترونیکی تشکر و تقدیرم را اعلام دارم.

در انتها همچون همیشه قدردان حضور پررنگ خانواده‌ام در تمام مراحل زندگی هستم.

تعهد نامه

اینجانب امید ملکان دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود

نویسنده پایان نامه طراحی و ساخت قطعات حسگر گازی نانوساختار برای کاربری در گازسنج‌های صنعتی

تحت راهنمایی دکتر حمید هراتی زاده متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده :

حسگرهای گازی دستگاههایی هستند که می‌توانند غلظت یک گاز بخصوص را به یک سیگنال الکتریکی تبدیل کنند. اکسید قلع (SnO_2) و اکسید روی (ZnO) جزء مهمترین موادی هستند که به عنوان حسگرهای گازی مورد استفاده قرار می‌گیرند. در سال‌های اخیر، حجم وسیعی از تحقیقات بر روی حسگرهای گازی نانومقیاس انجام شده‌است. کاهش اندازه‌ی حسگرهای SnO_2 و ZnO در ابعاد نانومتر، عملکرد حسگری آن‌ها را در قیاس با حسگرهای میکرومتری به‌طور قابل توجه‌ای افزایش داده‌است. یکی از دلایل برتری این حسگرها شکل نانو ساختاری آن‌ها می‌باشد که نسبت سطح به حجم بالایی نسبت به دیگر مواد دارند. در این پروژه حسگر صنعتی قابل حمل با پایه‌ی نانو ساختار که منبع تغذیه این حسگر باطری‌های حداکثر تا ۱۲ ولت بوده و در محیط گازی تست شده‌است. در نمونه‌های حسگری (قبل از سنتز نانو ساختار) یک قطعه فیلامان داغ در ساختار سرامیکی حاوی مولایت (آلومینا Al_2O_3) تعبیه شده تا مانع از تماس مستقیم ناحیه‌ی حرارتی با گاز شود. سپس نانو میله‌ها و نانو سیم‌های SnO_2 و ZnO به عنوان ماده حسگری به روش رسوبدهی بخار شیمیایی (CVD) در یک کوره الکتریکی افقی دو ناحیه‌ای رشد داده‌شد و برای سنتز از گاز فعال صنعتی استفاده شده تا هزینه و صنعتی بودن پروژه مدنظر قرار گرفته شود. نانوساختارهای یک بعدی سنتز شده به وسیله‌ی پراش پرتو X ، میکروسکوپ روبشی الکترونی و طیف فوتولومینسانس مشخصه‌یابی شدند. عملکرد حسگری نانوساختارهای SnO_2 سنتز شده برای گاز مایع بررسی شد. اما در مورد نانو ساختارهای ZnO بر روی زیر لایه‌ی آلومینا از ماندگاری خوبی برخوردار نبوده و برای تست‌های حسگری نمی‌توان از آن‌ها استفاده کرد. نانوساختارهای SnO_2 حساسیت و گزینش بسیار خوبی به گاز مایع نشان دادند. در دماهای بالا، حسگرگازی نسبت به غلظت‌های بسیار کم گاز LPG بسیار حساس بود. بنابراین وابستگی حساسیت به ابعاد نانوسیم‌ها، نانوسیم‌های SnO_2 با قطر کمتر و چگال‌تر، به عنوان گزینه‌ی برتر برای حسگر گازی در نظر گرفته‌شد.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول: حسگرهای گازی صنعتی.....	۱.....
۱-۱- مقدمه.....	۲
۱-۲- دسته بندی حسگرهای گازی.....	۵
۱-۳- حسگرهای گازی نیمه رسانا اکسید- فلزی.....	۷
۱-۴- مشخصات مهم حسگرهای گازی عبارتند از.....	۸
۱-۴-۱- حساسیت.....	۸
۱-۴-۲- گزینندگی.....	۹
۱-۴-۳- دمای کار.....	۹
۱-۴-۴- پایداری یا تکرار پذیری.....	۹
۱-۴-۵- زمان پاسخ.....	۱۰
۱-۴-۶- زمان بازگشت پذیری.....	۱۰
۱-۵- مکانیزم پاسخ در حسگرهای گازی.....	۱۰
۱-۶- سنسورهای سری MQ.....	۱۴
۱-۶-۱- ویژگی ها.....	۱۵.....
۱-۶-۲- انواع سنسورهای سری M Q.....	۱۶
۱-۶-۳- سنسور گاز سنسور MQ-9.....	۱۷

فصل دوم: سنتز و نتایج حاصل از سنتز نانوساختارهای یک بعدی اکسید قلع و اکسید

۱۹	روی.....
۲۰	۱-۲ نانوساختارهای یک بعدی.....
۲۰	۱-۱-۲ رویکرد بالا به پایین.....
۲۱	۲-۱-۲ رویکرد پایین به بالا.....
۲۲	۲-۲ سنتز نانوساختارهای یک بعدی از فاز بخار.....
۲۳	۱-۲-۲ مکانیزم بخار جامد.....
۲۶	۲-۳ قسمت های مختلف یک سیستم CVD.....
۲۶	۱-۳-۲ کپسول های گاز فعال و متعلقات آن.....
۲۶	۲-۳-۲ اتصالات لوله ای.....
۲۷	۳-۳-۲ شیرهای سوزنی و شارسنگ ها.....
۲۷	۴-۳-۲ درپوش ها.....
۲۸	۵-۳-۲ لوله واکنش.....
۲۸	۶-۳-۲ کوره و کنترلر.....
۲۹	۷-۳-۲ پمپ های خلأ و خلأ سنجها.....
۳۰	۸-۳-۲ گاز شو.....
۳۱	۴-۲ مراحل سنتز نانومیله های اکسید قلع.....
۳۴	۵-۲ کاربرد و خواص نانوسیمهای اکسید قلع.....
۳۴	۶-۲ کاربرد و خواص نانوساختارهای اکسید روی.....

۷-۲ پارامترهای اساسی در سنتز کنترل شده‌ی نانوسیمهای اکسید قلع ۳۶

۷-۲-۱ تغییر فاصله‌ی چشمه از زیر لایه ۳۷

۷-۲-۲ اثر آهنگ رشد ۳۷

۷-۲-۳ اثر جنس زیر لایه ۳۷

۷-۲-۴ اثر دمای چشمه ۳۸

۷-۲-۵ تغییر شار گاز واکنشگر ۳۸

۷-۲-۶ تغییر در زمان واکنش ۴۰

۸-۲ مطالعه خواص ساختاری لایه‌ها با استفاده از طیف پراش پرتو X ۴۲

۸-۲-۱ اکسید قلع ۴۱

۸-۲-۲ اکسید روی ۴۳

فصل سوم: مدار الکترونیکی حسگر گازی صنعتی ۴۷

۳-۱ مقدمه ۴۸

۳-۲ دیاگرام کلی مدار الکترونیکی ۴۸

۳-۲-۱ بخش ورودی ۴۹

۳-۲-۲ بخش پردازش ۵۰

۳-۲-۲-۱ میکروکنترلرها AVR و معرفی مدل ATmega32 ۵۰

۳-۲-۲-۲ مهمترین مشخصات این میکروکنترلر ATMEGA 32 ۵۰

۳-۲-۲-۳ نحوه ی کار با میکروکنترلر ATMEGA 32 ۵۵

۳-۲-۳ خروجی.....	۵۶
۳-۳ تغذیه مدار.....	۵۷
۳-۴ برنامه نویسی میکروکنترلر ATMEGA 32.....	۵۰

فصل چهارم: نتایج مشخصه‌یابی حسگرهای گازی ساخته شده بر پایه‌ی نانومیله‌های اکسید

قلع.....	۷۱
۴-۱ مقدمه.....	۷۲
۴-۲ مشخصه‌یابی فیلامان داغ.....	۷۲
۴-۳ الکتروگذاری.....	۷۴
۴-۳-۱ تبخیر حرارتی در خلا.....	۷۴
۴-۴ نحوه‌ی اندازه‌گیری غلظت گاز.....	۷۶
۴-۵ نتایج حاصل از حسگر نانوساختار SnO_2 سنتز شده به روش CVD.....	۷۷
۴-۵-۱ پاسخ دهی حسگر نانوساختار SnO_2 در مجاورت گاز LPG.....	۷۷
۴-۵-۲ زمان پاسخ و بازیابی حسگر نانوساختار SnO_2 برای گاز LPG.....	۸۲
۴-۶ بحث و نتیجه‌گیری.....	۸۴

فهرست شکل‌ها

شکل ۱-۱: توصیف شماتیک جذب شیمیایی اکسیژن روی سطح حسگرهای گازی اکسید-فلز

.....	۱۲
-------	----

- شکل ۲-۱: گونه‌های مختلف اکسیژن آشکارسازی شده در دماهای مختلف روی سطح اکسید قلع با تکنیک‌های مختلف ۱۳
- شکل ۳-۱: توصیف شماتیک تغییر مقاومت اکسید-فلز با جذب اکسیژن روی سطح ۱۴
- شکل ۴-۱: نمایی از سنسور گاز سری MQ ۱۵
- شکل ۵-۱: مدار راه انداز سنسور سری MQ ۱۵
- شکل ۱-۲: (الف) رشد کنترل شده‌ی نانوساختارهای یک بعدی با رویکرد پایین به بالا. (ب) تصاویر SEM و TEM از نانوسیم‌های رشد یافته روی زیرلایه Si ۲۲
- شکل ۲-۲: نمایی کلی از فرایند CVD ۲۵
- شکل ۳-۲: نمونه‌ی آزمایشی هیتر پیچیده شده در زیر لایه ۳۲
- شکل ۴-۲: قالب‌های آماده شده برای زیرلایه ۳۲
- شکل ۵-۲: زیر لایه‌ها بعد از بیرون آمدن از قالب و آماده برای مرحله‌ی بازپخت ۳۳
- شکل ۶-۲: نانوساختارهای مختلف ZnO ۳۶
- شکل ۷-۲: تصویر SEM از نانو میله‌های رشد داده شده SnO_2 با شار گاز واکنشگر ۱۵۰ sccm ۳۹
- شکل ۸-۲: تصویر SEM از نانو میله‌های رشد داده شده SnO_2 با شار گاز واکنشگر ۱۵۰ sccm ۳۹
- شکل ۹-۲: تصویر SEM از نانو میله‌های رشد داده شده SnO_2 با شار گاز واکنشگر ۱۰۰ sccm ۳۹
- شکل ۱۰-۲: تصویر SEM از نانو میله‌های رشد داده شده SnO_2 با شار گاز واکنشگر ۱۰۰ sccm ۴۰
- شکل ۱۱-۲: تصویر SEM از نانو میله‌های SnO_2 رشد داده شده در زمان ۱۲۰ min ۴۰

- شکل ۲-۱۲ : تصویر SEM نانو میله‌های SnO_2 رشد داده‌شده در زمان ۹۰ min ۴۱
- شکل ۲-۱۳ : الف: نمودار XRD مربوط به نانو میله‌های SnO_2 با زمان واکنش ۱۲۰ min ب:
- نمودار XRD مربوط به نانو میله‌های SnO_2 با زمان واکنش ۹۰ min ۴۲
- شکل ۲-۱۴: الف: نمودار XRD از نانو میله‌های رشد داده‌شده SnO_2 با شار گاز واکنشگر
- ۱۵۰ sccm ب: نمودار XRD از نانو میله‌های رشد داده‌شده SnO_2 با شار گاز واکنشگر ۱۰۰ sccm
- ۴۳
- شکل ۲-۱۵ : نمودار XRD از نانو میله‌های رشد داده‌شده ZnO با شار گاز واکنشگر ۱۵۰ sccm
- ۴۴
- شکل ۲-۱۶ : نمودار XRD از نانو میله‌های رشد داده‌شده ZnO با شار گاز واکنشگر sccm
- ۱۰۰ ۴۴
- شکل ۲-۱۷ : تصاویر SEM نانو سیم‌های ZnO ۴۵
- شکل ۲-۱۸ : طیف PL نمونه SnO_2 ۴۶
- شکل ۳-۱: دیاگرام کلی مدار الکتریکی حسگر گازی ۴۸
- شکل ۳-۲ : پتانسیو متر یا مقاومت‌های متغییر استفاده شده در مدار ۴۹
- شکل ۳-۳ : سویچ‌های عیب یابی ۵۰
- شکل ۳-۴ : نمایی از میکروکنترلر AVR ۵۲
- شکل ۳-۵ : میکروکنترلر ATMEGA32 و تمام پایه‌های آن ۵۴
- شکل ۳-۶: نمایی از خازن الکترولیت و عدسی استفاده شده در مدار ۵۶
- شکل ۳-۷ : $4 \times 20 \text{ LCD}$ استفاده شده در مدار ۵۷
- شکل ۳-۸ : آی سی رگولاتور و نقش هر یک از پایه‌های آن ۵۸
- شکل ۳-۹ : کامپایلر AVR code vision ۵۹
- شکل ۳-۱۰ : نرم افزار PROGISP ۶۱

- شکل ۳-۱۱ : نقشه‌ی pcb مدار قبل از مرحله‌ی چاپ ۶۸
- شکل ۳-۱۲ : نقشه مدار چاپی ۶۹
- شکل ۳-۱۳ : شکل کلی مدار پس از چاپ ۶۹
- شکل ۴-۱ : دستگاه تبخیر حرارتی موجود در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود .. ۷۵
- شکل ۴-۲: الف) تصویر شماتیک قطعه حسگری. ب) نانوسیمهای SnO_2 سنتز شده بر روی زیرلایه کوارتز. ج) الکترودهای طلا جایگذاری شده بر روی لایه نانوسیمهای SnO_2 . د) قطعه حسگری آماده شده. ۷۶
- شکل ۴-۳ : پاسخ‌دهی حسگر SnO_2 در معرض گاز LPG در دماهای مختلف ۸۰
- شکل ۴-۴ : حساسیت حسگر SnO_2 به ۱۰۰۰ ppm از گاز LPG در دمای کار 300°C ۸۰
- شکل ۴-۵ : حساسیت حسگر SnO_2 به ۲۵۰۰ ppm از گاز LPG در دمای کار 300°C ۸۱
- شکل ۴-۶ : حساسیت حسگر SnO_2 به ۳۰۰۰ ppm از گاز LPG در دمای کار 300°C ۸۱
- شکل ۴-۷ : زمان پاسخ‌دهی و بازیابی حسگر SnO_2 در حضور گاز LPG برای ۱۰۰۰ ppm ۸۲
- شکل ۴-۸ : زمان پاسخ‌دهی و بازیابی حسگر SnO_2 در حضور گاز LPG برای ۲۰۰۰ ppm ۸۲
- شکل ۴-۹ : زمان پاسخ‌دهی و بازیابی حسگر SnO_2 در حضور گاز LPG برای ۲۵۰۰ ppm ۸۳
- شکل ۴-۱۰ : زمان پاسخ‌دهی و بازیابی حسگر SnO_2 در حضور گاز LPG برای ۳۰۰۰ ppm .. ۸۳

فهرست جداول

- جدول ۱-۱ : مقایسه‌ی حسگرهای مختلف ۸
- جدول ۱-۴ : مشخصه‌یابی دمایی حسگر ۷۳

فصل اول

حسگرهای گازی صنعتی

با افزایش جمعیت جهانی، صنعتی شدن و آلودگی هوا ناشی از حمل و نقل، صنایع مختلف و ... به طور مداوم در حال افزایش می باشد. آلودگی هوا، نشر گاز های گل خانه ایی از منابع بالا سبب گرم شدن کره ی زمین، بارش باران های اسیدی و تولید غبارهای فتوشیمیایی می شود که خطری بسیار جدی برای سلامت انسان و محیط زیست محسوب می شود. سیستم های هشدار دهنده بر مبنای سنسورها یک راه حل جهت افزایش بازدهی انرژی مورد استفاده ی سیستم های احتراقی مختلف و کاهش نشر گازهای گلخانه ای می باشد. علاوه بر این، حسگرها برای کنترل فرآیند با افزایش سوددهی و بهبود کیفیت محصول در بخشهای مختلف صنعت می توانند به کار گرفته شوند. مونیتورینگ و کنترل کیفیت هوا، کنترل فرایند صنعتی، حمل و نقل، سلامت و ایمنی (آشکار سازی سموم، گازهای قابل اشتعال و منفجر شونده در معادن، صنایع و محیط های مسکونی)، علم تشخیص بیماری، بازیافت مواد و... از جمله کاربردهای حسگر می باشد [۱].

حسگرهای گازی دستگاه هایی هستند که می توانند غلظت یک گاز خاص را به یک سیگنال الکتریکی تبدیل کنند به عنوان جزء مهم و شناخته شده در بینی های الکتریکی به حساب می آیند به جای آنالیز تک تک اجزای گاز به وسیله ی تکنیک هایی مثل کروماتوگرافی گاز طیف نگاری اپتیکی یا طیف نگاری جرمی حسگرهای گازی به دنبال الگوی مشخص یا اثر پاسخ مواد مختلف برای ترکیبی از گازها هستند [۱].

سنسورها عموماً رابط بین سیستم کنترل الکتریکی از یک طرف و محیط، عملیات رشته کارها یا ماشین از طرف دیگر هستند. سنسور اطلاعات راجع به محیط از قبیل درجه حرارت، فشار، نیرو و را تبدیل به یک سیگنال الکتریکی می نماید. ازدیاد سنسورها و مدارات الکتریکی تغییر شکل دهنده ی سیگنال، فرصت مهیجی برای تعداد زیادی از کاربردها پدید می آورد. بنابراین برهه ی زمانی جدیدی در زمینه ی سنسور در دهه ی ۱۹۸۰ شروع شد [۱].

یک نیاز فوری برای توسعه‌ی سریع حسگرهای کم قیمت با طراحی ساده و حساسیت بالا برای استفاده در محیط‌های ناگوار موجود در فرایندهای متالورژی، شیشه، سرامیک، هوا و فضا، کاغذ سازی و تولید انرژی وجود دارد. تکنولوژی جاری حسگرها بر پایه‌ی الکتروشیمی و اسپکتروسکوپی تکنیک‌های بسیار گران و پرمه‌دست هستند، حسگرهای گازی حالت جامد ساخته شده از مواد نیمه هادی به علت قیمت پایین، اندازه‌ی کوچک، سهولت تولید و سازگاری با سیستم‌های الکترونیکی بسیار حائز اهمیت می‌باشد [۱].

خواص الکتریکی بیشتر مواد نیمه‌هادی از قبیل اکسید تنگستن، اکسید تیتانیوم، اکسید روی و اکسید قلع با جذب یا واکنش با گازهای مختلف در محیط تحت تاثیر قرار می‌گیرد. از میان اکسیدهای ذکر شده، هدایت الکتریکی SnO_2 و ZnO به صورت کاملاً مشخص هنگامی که در معرض گازهای احیایی و اکسیدی قرار می‌گیرد، تحت تاثیر قرار می‌گیرد.

اخیراً از نانو ساختارهای اکسید قلع و اکسید روی از قبیل نانو تسمه‌ها، نانو سیم‌ها و نانو لوله‌ها برای آشکارسازی گازهای اکسیژن، منواکسید کربن، اتانول، هیدروژن، دی اکسید کربن با موفقیت استفاده شده‌است [۴].

اگر چه سنسورها به همراه علم میکروالکترونیک پردازشگر اطلاعات یک گام مهم رو به جلو را عرضه می‌دارد لیکن این تنها اولین قدم است. در این مرحله سنسورها از تعدادی از عناصر میکروالکترونیک موجود برای مثال به شکل پردازشگرها، حافظه‌ها، مبدل‌های آنالوگ به دیجیتال یا تقویت کننده‌ها، برای آماده نمودن سیگنال خروجی استفاده می‌کنند. دومین گام نیز اتصال سنسور به بخش مکانیکی می‌باشد.

اطلاعات حاصل شده توسط سنسور پس از عبور از یک طبقه پردازش سیگنال الکتریکی وارد بخش کنترل کننده می‌شود. حال با توجه به این که ما در محیطی که زندگی می‌کنیم و یا در معادن و پالایشگاه وجود گازهای سمی و خطرناک می‌تواند برای سلامت ما مضر باشد.

برای آشکارسازی این گازها و مواد شیمیایی به انرژی نیازمندیم که بتوان آن‌ها را تشخیص داده و در صورت امکان بتوان با آن‌ها مقابله کرد و یا حتی تشخیص نوع گاز می‌تواند کمک بزرگی برای مداوای افرادی که مسموم شده‌اند کند و همچنین تشخیص آلاینده‌ها جهت محافظت محیط زیست بسیار ضروری و مهم است. در بین انواع حسگرهای گازی، تحقیقات بیشتر بر روی حسگرهای گازی مقاومتری متمرکز شده‌است. نانو ساختارهای تهیه شده در این پروژه نیز برای ساخت حسگر گازی مقاومتری ساخته شده‌اند. عملکرد این حسگرها براساس تغییر مقاومت الکتریکی نمونه‌ی حسگری در حضور یک گاز قابل جذب بر روی آن‌ها بنا شده‌است.

به طور کلی حسگرهای مقاومتری به نوع گازی که می‌خواهند آشکار کنند فوق العاده حساس هستند. چرا که برخی از گازها با آشکارسازی بر روی سطح حسگر، مقاومت نمونه را کم (گازهای کاهنده مانند: H_2 ، استون، H_2S و...) و بعضی مقاومت نمونه را زیاد (گازهای اکسنده مانند: O_2 و...) می‌کنند.

اصول پایه در پشت عملکرد تمام حسگرهای گازی؛ حساسیت، گزینش گاز، برگشت پذیری و پاسخ حسگرهاست. این اصول به عنوان پارامترهای قابل اندازه‌گیری تعریف می‌شوند. حساسیت یک حسگر به عنوان اندازه‌گیری کمترین غلظت از یک گاز مورد نظر که حسگر می‌تواند آشکارسازی کند، تعریف می‌شود.

حساسیت را می‌توان بصورت نسبت متوسط پاسخ خط پایه‌ی حسگر که در حضور هواست نسبت به پاسخ آن به یک غلظت خاص از گاز مورد نظر محاسبه کرد. معادله ی ۱-۱ حساسیت نرمالیزه شده‌ی یک حسگر که تحت یک سری شرایط فیزیکی ثابت عمل کرده‌است را نشان می‌دهد.

$$Sensitivity_X(p) = \left| \frac{X_{baseline} - X_{gas}}{X_{baseline}} \right| \quad (1-1)$$

که X مقدار متوسط یک پارامتر قابل اندازه‌گیری است و p مربوط به داده‌های مشخصی است. گزینش به عنوان توانایی حسگر در تشخیص یک گاز در میان گازهای دیگر است.

گزینش گاز حسگر می‌تواند به صورت مقایسه‌ی پارامترهای قابل اندازه‌گیری برای هر گاز مورد مطالعه، تعیین شود. معادله ی ۱-۲ گزینش گاز حسگر را برای یک گاز مورد مطالعه توصیف می‌کند که (a) مربوط به گاز مورد مطالعه‌ی دیگری است و (b) مربوط به گاز هدف در همان غلظت است.

$$Selectivity_{X(p)} = \left| \frac{X_{gas(a)} - X_{gas(b)}}{X_{gas(a)}} \right| \quad (2-1)$$

پارامتر برگشت‌پذیری، قابلیت حسگر در بازگشت به حالت اولیه‌ی خود بعد از قرار گرفتن در معرض یک گاز بخصوص است. برگشت پذیری یک حسگر بازمان سنجیده می‌شود.

۲-۱ دسته بندی حسگرهای گازی

دسته‌بندی گوناگونی برای حسگرهای گازی ارائه شده‌است [۲]. با توجه به میزان استفاده، حسگرهای گازی را بسته به نوع تکنولوژی ساخت بکار رفته در آن‌ها به سه گروه عمده می‌توان تقسیم کرد: حسگرهای گازی حالت جامد^۱، سیستم‌های طیف‌نگاری^۲ و حسگرهای گازی اپتیکی^۳.

سیستم‌های طیف‌نگاری بر پایه تحلیل مستقیم جرم مولکولی یا طیف ارتعاشی گاز هدف قرار دارند. این حسگرها به طور کلی ترکیبی از گازهای متفاوت را با دقت خوبی اندازه‌گیری می‌کنند. کروماتوگرافی جرمی و طیف سنجی جرمی مهم‌ترین سیستم‌های حسگر گاز طیف‌نگاری هستند. حسگرهای اپتیکی طیف جذبی گازی که با نور تحریک شده است را اندازه‌گیری می‌کنند. این نوع از حسگرها به طور معمول نیازمند یک سیستم پیچیده شامل: یک منبع تولید نور تکرنگ و یک حسگر اپتیکی برای تحلیل طیف جذبی می‌باشند (حسگرهای اپتیکی فیبر نوری یا لایه‌نازک در دسته

^۱ Solid state gas sensor

^۲ Spectroscopic system

^۳ Optical gas sensor

حسگرهای حالت جامد طبقه‌بندی می‌شوند). حسگرهای حالت جامد، که بر اساس اصول و مواد مختلفی قرار دارند، بهترین کاندیدا برای گسترش حسگرهای گازی تجاری به حساب می‌آیند. عمده علت توجه دنیای علم و صنعت به این حسگرها به خاطر برتری‌هایی نظیر اندازه کوچک، حساسیت بالا در آشکارسازی غلظت‌های کم (در اندازه 1 ppm یا حتی 2 ppb) محدوده‌ی وسیعی از ترکیبات شیمیایی گازی، امکان بهره‌برداری به صورت بلادرنگ^۳، تولید گروهی و قیمت پایین می‌باشد. در حالی که سیستم‌های آنالیز سنتی نظیر طیف سنجی جرمی^۴، NMR، و کروماتوگرافی برای مصارف خانگی بسیار گران و حجیم می‌باشند. علاوه بر این بسیاری از آنالیزها با این دستگاه‌ها نیازمند تهیه نمونه می‌باشند به‌طوری که آنالیز درون خطی و پاسخ‌دهی هم‌زمان مشکل می‌شود. مشخصه‌ی کلیدی حسگرهای گازی حالت جامد برهم‌کنش برگشت‌پذیر گاز با سطح ماده جامد است. مواد آلی (نظیر پلیمرهای هادی، پروفین‌ها^۵، و فتالوسیانین‌ها^۶) یا غیرآلی (نظیر نیمه‌رساناهای اکسید-فلز) که به صورت لایه نازک یا ضخیم جایگذاری می‌شوند، به عنوان لایه فعال در این قطعات استفاده می‌شوند. خواندن خروجی نیز از طریق الکترودها، آرایه‌های دیود، ترانزیستورها، اجزای موج سطحی، مبدل‌های مد ضخامت، یا آرایه‌های اپتیکی امکان‌پذیر است.

در این پایان نامه بر روی آشکارسازی گونه‌های گازی بحث می‌کنیم، تاکید ما بر آشکارسازی گازهای قابل اشتعال (نظیر الکل‌ها، گازهای مایع و دیگر هیدروکربن‌ها) است. آشکارسازی این گازها در هوا توسط حسگرهای نیمه رسانا نخست با نیمه‌رساناهای اکسید-فلز انجام شد. اگر چه به طور مقدماتی مطالعاتی با استفاده از ترانزیستورهای اثر میدان (FET) برای حسگری هیدروژن انجام شده بود. این دو رهیافت حسگر شیمیایی کاملاً متفاوت هستند. در مورد یک نیمه رسانای اکسید فلز نظیر SnO_2 ،

^۱ part per million

^۲ Part per billion

^۳ Online

^۴ nuclear magnetic resonance

^۵ porphyrins

^۶ phthalocyan

یک واکنش شیمیایی بین اکسیژن و گاز قابل اشتعال در سطح جامد رخ داده و مقاومت سطح جامد را تغییر می‌دهد. برای حساس کردن مقاومت به چنین فعالیت‌های شیمیایی، باید اکسیدهای فلزی با شکل‌ها یا ویژگی‌های خاص و افزودنی‌های ویژه‌ای انتخاب شوند.

حسگرهای گازی نیمه رسانا به طور کلی بر پایه اکسیدهای فلزی نظیر ZnO ، NiO ، SnO_2 ، WO_3 ، In_2O_3 ، TiO_2 می‌باشد [۲].

۳-۱ حسگرهای گازی نیمه‌رسانا اکسید- فلزی

نیمه‌رساناهای اکسید- فلزی (MOS) یکی از مواد مهمی هستند که در حسگرهای گازی به کار برده می‌شوند. برای اولین بار در دهه‌های گذشته کشف شد که وقتی مولکول‌ها با سطح نیمه‌رساناها برهم‌کنش می‌کنند، می‌توانند ویژگی‌های سطحی مانند هدایت و پتانسیل سطحی نیمه‌رساناها را تحت تاثیر قرار دهند. اولین حسگر گازی نیمه‌رسانای مقاومتی^۱، توسط سیاما^۲ در سال ۱۹۶۲ ساخته شد [۳]. بعد از آن، نیمه‌رساناهای اکسید- فلزی به دلیل ارزان بودن و نسبتاً سادگی، بطور گسترده‌ای به عنوان حسگرهای گازی مورد مطالعه قرار گرفتند. اکسیدهای فلزی به دلیل حساسیت بالای ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن‌ها به محیط شیمیایی اطراف خود، حوزه‌ی وسیعی از الکترونیک را به خود اختصاص داده‌اند. بر این اساس، اکسیدهای فلزی از معروف‌ترین حسگرهای تجاری شده‌اند. مواد مختلفی برای کاربرد حسگرهای اکسید فلزی گزارش شده‌اند که شامل اکسیدهای فلزی تک عنصری مانند ZnO ، SnO_2 ، WO_3 ، TiO_2 ، Fe_2O_3 ، و یا اکسیدهای چند عنصری مانند SrTiO_3 ، MgAl_2O_4 ، BiFeO_2 می‌باشد [۳].

جدول زیر مقایسه‌ای بین حسگرهای گازی نیمه رسانا و دیگر حسگرهای حالت جامد را نشان می‌دهد [۴]. مشاهده می‌شود حسگرهای گازی با پایه‌ی اکسیدهای فلزی نسبت به دیگر حسگرهای حالت جامد از مزایای بیشتری برخوردارند به همین دلیل در این پایان‌نامه این حسگرها را انتخاب

^۱chemoresistive semiconductor gas sensor

^۲ seivam

کرده ایم.

جذب مادون قرمز	رسانا حرارتی	الکترو شیمیایی	احتراق کاتالیستی	نیمه رساناها	پارامتر
عالی		خوب	خوب	عالی	حساسیت
عالی	خوب	خوب	خوب	خوب	دقت
عالی	بد	خوب	بد	ضعیف	گزینش گری
ضعیف	خوب	ضعیف	خوب	عالی	زمان پاسخ دهی
خوب	خوب	بد	خوب	خوب	پایداری
عالی	خوب	ضعیف	خوب	خوب	دوام
ضعیف	خوب	خوب	عالی	عالی	نگهداری
ضعیف	خوب	خوب	عالی	عالی	هزینه
بد	خوب	ضعیف	خوب	عالی	مناسب برای دستگاه های قابل حمل

جدول ۱-۱ : مقایسه‌ی حسگرهای مختلف

۴-۱ مشخصات مهم حسگرهای گازی عبارتند از [۳-۵]

۱-۴-۱ حساسیت

مشخصه ای از قطعه حسگر است که در اثر یک تغییر در خواص فیزیکی و یا شیمیایی ماده حسگری که در معرض گاز قرار می گیرد، به وجود می آید. همچنین این واژه برای کوچکترین نمو غلظت یک گاز که می تواند در محیط حسگری آشکارسازی شود بکار می رود. پارامتر حساسیت در مورد حسگرهای گازی مقاومتی، به صورت زیر تعریف می شود:

$$S = \left| \frac{R_g - R_a}{R_a} \right| \quad (۳-۱)$$

که در آن R_g مقاومت نمونه در حضور گاز مورد نظر و R_a مقاومت نمونه در حضور هوا است.

۲-۴-۱ گزینندگی

منظور از آن توانایی یک حسگر در آشکارسازی و پاسخ به یک گاز معین در حضور یک گاز معین در حضور چندین گاز دیگر است.

حساسیت و گزینندگی یک حسگر با کنترل دما (دمای کار حسگرها به گونه‌ای انتخاب می‌شود که حسگرها به گازهای مشخصی حساس تر باشند)، استفاده از کاتالیست‌ها و ناخالصی، استفاده از فیلترها، تغییر اندازه و ... بهتر می‌شود. حسگرهای گازی نیمه‌رسانا اغلب گزینش ضعیفی دارند که عملکردشان در اغلب موارد به واکنش گازهای احیا کننده با اکسیژن جذب شده بستگی دارد (برای بحث مکانیزم واکنش، بخش بعد را ببینید).

۳-۴-۱ دمای کار

منظور دمایی است که حسگر در آن بیشینه حساسیت را به یک گاز هدف دارد و از مشخصات مهم در تعیین حساسیت حسگرهای گازی است. پاسخ یک حسگر به حضور یک گاز (تغییر مقاومت) وابسته به فرایندهای فعال سازی یعنی سرعت واکنش شیمیایی و سرعت پخش مولکول‌های گاز روی سطح ماده حسگر است. در دماهای پایین، پاسخ حسگر توسط سرعت واکنش شیمیایی و در دماهای بالا توسط سرعت پخش مولکول‌های گاز محدود می‌شود. در دماهای میانی سرعت هر دو فرایند برابر می‌شود که در آن دماها بهترین پاسخ را داریم. برای هر گازی دمای خاصی هست که در آن بیشینه ی حساسیت حسگر به دست می‌آید.

۴-۴-۱ پایداری یا تکرار پذیری

این ویژگی نشان دهنده توانایی حسگر برای چندید بار استفاده و ارجاع خروجی‌های یکسان به ازای اعمال ورودی‌های یکسان می‌باشد. در واقع پایداری مشخصه‌ای است که به تکرارپذیری اندازه گیری‌ها پس از استفاده طولانی از قطعه بر می‌گردد.

۵-۴-۱ زمان پاسخ

به صورت کمترین زمان ممکن که طی آن بیشترین میزان حساسیت توسط حسگر می‌رسیم، تعریف می‌شود. از لحاظ تجاری کمینه کردن این زمان نقش زیادی در بهبود کیفیت حسگر دارد.

۶-۴-۱ زمان بازگشت پذیری

به صورت کمترین زمان لازم پس از انجام آزمایش، برای برگشت به حالت اولیه و آماده شدن جهت آزمایش دیگر تعریف می‌شود.

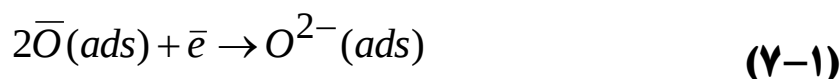
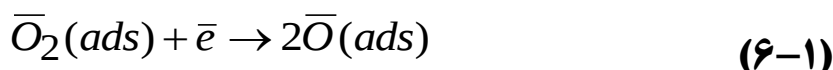
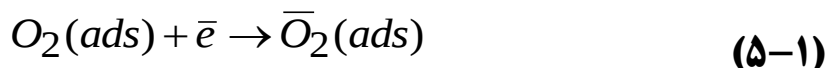
۵-۱ مکانیزم پاسخ در حسگرهای گازی

مکانیزم حسگری یک حسگر، تغییر مشخصات آن با تغییرات محیط است و نمایش تغییرات مشخصات از تغییرات میزان گاز آسان‌تر است. برای نیمه‌رساناها مشخصات الکتریکی در حضور گازهای اکسیدکننده یا احیاکننده تغییر می‌کند. فرایند حسگری گاز برای نیمه رساناهای اکسید-فلزی شامل دو تابع کلیدی است:

در مرحله‌ی اول تشخیص گاز هدف در بر همکنش گاز- جامد، که باعث تغییر الکتریکی سطح اکسید می‌شود و معمولاً به یک تابع گیرنده مربوط می‌شود و دیگری، تبدیل پدیده‌ی سطحی به تغییرات مقاومت الکتریکی حسگر است، که به عنوان یک تابع مبدل است. اگر چه در ادامه روی مکانیزم حسگری نانوکریستال اکسید قلع تمرکز می‌کنیم، اما این مکانیزم برای تعداد زیادی از اکسیدهای فلزی نیز کاربرد دارد [۸]. تابع گیرنده‌ی یک حسگر گازی به خصوصیات شیمیایی سطح نیمه‌رسانای اکسید فلزی برای جذب و واکنش با گاز مورد مطالعه مربوط می‌شود.

یکی از نیمه‌رساناهای اکسید فلزی SnO_2 است که ما به عنوان مثال به بررسی مکانیزم حسگری آن می‌پردازیم. زمانی که سطح SnO_2 در هوای معمولی قرار دارد را در نظر می‌گیریم. اکسیژن یکی از عناصر فعال در هواست که ۲۰٪ حجم هوا را تشکیل می‌دهد. تهی‌جاهاى اکسیژن در سطح اکسید -

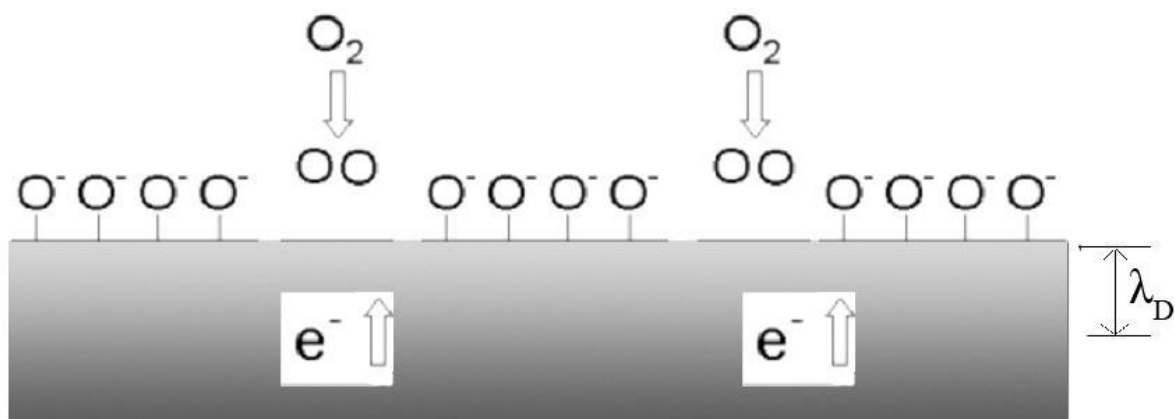
فلز بصورت الکتریکی و شیمیایی فعال هستند. اکسیدهای فلزی معمولاً بطور طبیعی در مقابل اکسیژن بی اثر هستند چون به محض اینکه اکسید فلز در مجاورت هوا قرار گیرد همیشه اکسیژن جذب سطح اکسید فلز می شود. مولکول های اکسیژن به تهی جاها در سطح اکسید- فلز مقید می شوند و الکترون ها را از سطح اکسید- فلز به دام می اندازند (مطابق شکل ۱-۱) و بصورت آنیون های بار دار اکسیژن مقید باقی می مانند. الکترون های گیر افتاده، دیگر در رسانش جامد شرکت ندارند و بنابراین مقاومت سطح اکسید افزایش می یابد. این فرآیندها توسط واکنش های زیر بیان می شوند [۳]:



در این واکنش های سطحی، (gas) ، (ads) به ترتیب مربوط به گاز آزاد و مولکول های جذب شده در سطح و $\bar{e}$ مربوط به الکترون های SnO_2 می باشد.

$O^{2-}(ads)$, $\bar{O}(ads)$, $\bar{O}_2(ads)$ نیز مربوط به مولکول های مختلف اکسیژن که جذب

شیمیایی یا فیزیکی سطح شده اند، می باشد.

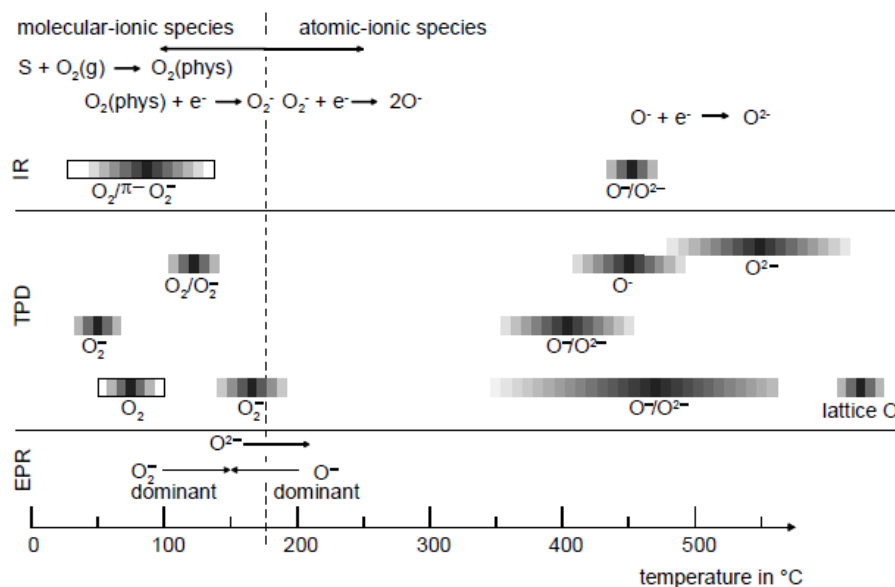


شکل ۱-۱: توصیف شماتیک جذب شیمیایی اکسیژن روی سطح حسگرهای گازی اکسید-فلز

واکنش‌های گونه‌های مختلف اکسیژن (۱-۴) تا (۱-۷) در سطح اکسیدهای فلزی توسط روش‌های مختلفی مشخصه‌یابی می‌شوند، مانند مادون قرمز IR, TPD, EPR و غیره [۶].

نتایج به دست آمده از اندازه‌گیری‌های IR, EPR, TPD نشان می‌دهند که شکل‌های مختلف گونه‌های اکسیژن در سطح، تابع دماست. شکل جذب گونه‌های اکسیژن به عنوان تابعی از دما که به روش‌های IR, EPR, TPD بدست آمده‌است را نشان می‌دهد.

براساس بررسی‌های انجام شده، گونه‌های مولکولی O_2^- در دمای زیر $150^\circ C$ روی سطح ظاهر می‌شوند و در دماهای بالاتر از $450^\circ C$ ($O_2^-(ads)$) پایدار باقی می‌ماند در حالی که در دمای بین $150^\circ C$ تا $450^\circ C$ ($\bar{O}(ads)$) نقش اصلی را بازی می‌کند [۶]. حسگرهای گازی اکسید فلزی معمولاً در دماهای بالا ($250-500^\circ C$) به منظور افزایش فعالیت شیمیایی بین ماده حسگری و گازهای مورد مطالعه عمل می‌کنند، که عمدتاً به تشکیل آنیون‌های اکسیژن در این دماها که در بالا بحث شد، منجر می‌شود.

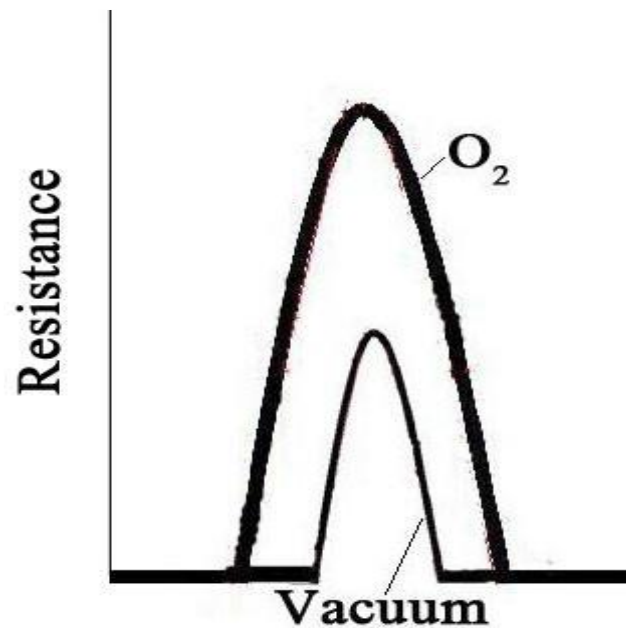


شکل ۱-۲: گونه‌های مختلف اکسیژن آشکارسازی شده در دماهای مختلف روی سطح اکسید قلع با تکنیک‌های مختلف

اکسیژن باردار مولکولی $O_2^-(ads)$ که در دمای پایین بعد از قرار گرفتن در مجاورت اکسیژن بر روی سطح اکسید فلز ظاهر می‌شود معمولاً تا دمای $200^\circ C$ پایدار است.

وقتی که حسگر گازی حالت جامد در هوای معمولی در دماهای بالا قرار می‌گیرد، سطح آن توسط آنیون‌های اکسیژن پوشیده می‌شود و یک لایه‌ی بار فضایی بر روی سطح اکسید فلز تشکیل می‌شود مانند شکل (۱-۲). لایه‌ی بار فضایی ناحیه‌ای است که کمبود حامل‌های بار به دلیل گیر افتادن الکترون‌ها توسط اکسیژن‌های جذب شیمیایی شده، دارد. ضخامت نوعی لایه‌ی بار فضایی (ضخامت دبی یا طول دبی) برای SnO_2 بدون ناخالصی حدود $306 \text{ \AA}$ است [۳].

وقتی که یک حسگر گازی نیمه‌رسانای نوع-n در مجاورت هوا قرار می‌گیرد، مقاومت حسگر نسبت به مقدار مرجع در خلا افزایش می‌یابد، مطابق شکل ۱-۳ مقاومت بالا در مرز دانه‌ها منجر به رسانش کمتر در اکسید می‌شود.



شکل ۳-۱: توصیف شماتیک تغییر مقاومت اکسید-فلز با جذب اکسیژن روی سطح

گازهای دیگر موجود در فضا نیز می‌توانند باعث تغییر مقاومت اکسید فلز شوند که در ادامه در مورد رفتار سطحی اکسیدهای فلز با بخار آب و مونو اکسید کربن CO و بخار الکل بحث خواهیم کرد.

۶-۱ سنسورهای سری MQ

از سری سنسورهای تشخیص انواع گاز، سنسورهای سری MQ می‌باشد که کاربرد فراوانی دارند و با قیمت‌های متفاوت و نسبتاً ارزان در مدل‌های مختلفی در بازار ایران یافت می‌شوند.

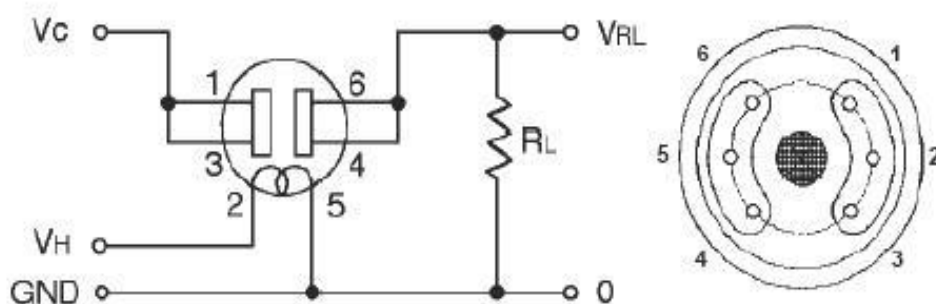
از نظر کارایی و نحوه‌ی استفاده نیز بسیار ساده می‌باشد اما تنها مشکل موجود در داندلود دیتا شیت‌های آن می‌باشد که به راحتی یافت نمی‌شود.



شکل ۴-۱: نمایی از سنسور گاز سری MQ

۱-۶-۱ ویژگی‌ها [۹]

- حساسیت بالا در برابر گازهای مایع فشرده، گازهای طبیعی و گاز شهری
- دقت نسبتا بالا و قیمت مناسب
- رنج وسیع اندازه گیری
- واکنش و عکس العمل سریع
- پایداری و طول عمر زیاد
- مدار کنترل ساده



شکل ۵-۱: مدار راه انداز سنسور سری MQ

همانطور که در شکل بالا می‌بینید یک هیتر برای گرم شدن سنسور است که پایه ی V_H مربوط به آن می‌باشد و باید به آن ولتاژ ۵ ولت وصل نمایید تا هیتر روشن شود. در این صورت هیتر کمی

گرم می‌شود که جای نگرانی نیست.

اما پایه‌ی دیگر V_C نام دارد که به آن ولتاژ ۵ الی ۲۴ ولت وصل می‌شود البته در سنسورهای مختلف این ولتاژ تغییر می‌کند که با افزایش گاز میزان هدایت در سنسور افزایش یافته و ولتاژ خروجی در پایه‌ی V_{RL} تغییر می‌کند و با افزایش گاز ولتاژ خروجی نیز افزایش پیدا می‌کند که با وصل آن به adc میکرو می‌توان ولتاژ آن را اندازه گرفت و در هنگام افزایش گاز و در نتیجه افزایش ولتاژ خروجی، دستگاه پردازش مورد نظر را انجام دهد.

این سنسورها شیمیایی هستند و برای فعال شدن آنها از یک هیتر داخلی استفاده شده پس باید توجه داشت که هر چه این سنسور مدت زمان بیشتری روشن باشد دقت و حساسیت آن بیستر می‌شود. در ابتدا اتصال این سنسورها به برق ولتاژ خروجی از ۵ ولت شروع به کم شدن می‌کند و نهایتاً بعد از یک تایم حدود یک ساعت به یک سطح ولتاژ نسبتاً ثابت می‌رسد (حدود چند صد میلی ولت) که برای هر کدام از سنسورها حتی با یک شماره هم این مقدار متفاوت است. این کم شدن ولتاژ ادامه دارد و بعد از ۲۴ ساعت روشن بودن مداوم، تقریباً تغییری ندارد.

فقط در بعضی موارد نادر باید توجه داشت که در صورت استفاده از adc باید از این ولتاژ صرف نظر شود و در برنامه بعد از یک ساعت شروع به اندازه‌گیری کند و مقدار به دست آمده توسط adc با مقدار قبلی مقایسه و در صورت کمتر بودن، مقدار کمتر به عنوان مبنا انتخاب شود.

عمر این سنسورها حدود ۵ سال است. گرد و خاک، دما و رطوبت در میزان اندازه‌گیری اثر دارند همچنین میزان ریزل تغذیه نیز در دقت اندازه‌گیری اثر دارد. هنگام اتصال سنسور برای اولین بار بوی سوختن می‌دهد که ناشی از حرارت هیتر است و چیز مهمی نیست.

۱-۶-۲ انواع سنسورهای سری MQ

سنسور MQ-2: حساس به کلیه گازهای مشتعل و دود [۱۰]

سنسور MQ-3: حساس به گازهای طبیعی - متان [۱۱]

سنسور MQ-4: حساس به گازهای طبیعی - متان [۱۲]

سنسور MQ-5: حساس به گاز LPG گازهای طبیعی ایجاد شده از سوختن [۱۳]

سنسور MQ-6: حساس به گازهای بوتان پروپان, LPG [۱۴]

سنسور MQ-7: حساس به منوکسیدکربن [۱۵]

سنسور MQ-8: حساس به هیدروژن و گازهای ایجاد شده از سوختن [۱۶]

سنسور MQ-9: حساس به کلیه گازهای مشتعل و منوکسیدکربن [۱۷]

سنسور MQ214: حساس به گاز متان [۱۸]

سنسور MQ216: حساس به کلیه گازها و گازهای ایجاد شده از سوختن [۱۹]

سنسور MQ307A: حساس به گازهای منوکسیدکربن [۲۰]

سنسور MQ309A: حساس به کلیه گازهای مشتعل و منوکسیدکربن [۲۱]

۱-۶-۳ سنسور گاز سنسور MQ-9 [۱۷]

این سنسور همان طور که گفته شد حساس به کلیه گازهای مشتعل و منوکسیدکربن می باشد.

در ادامه مشخصات آن آورده شده است.

مشخصات این سنسور:

زمان مورد نیاز برای عملکرد درست: ۶۰ ثانیه

حداکثر رطوبت کاری: ۶۵٪

ولتاژ کاری : ۵ ولت AC/DC

مقاومت هیتر: ۳۳ اهم

توان مصرفی: ۳۵۰ میلی وات

خروجی سنسور : ولتاژ از میلی ولت تا ۳,۵ ولت

این سنسورهای موجود در بازار چون نمونه‌ی حسگری آنها به صورت نانو ساختار نمی‌باشد در نتیجه می‌توان با این مکانیزم و تشکیل نانو ساختار اکسید فلزی عملکرد بهتری از سنسور دریافت کرد. سری سنسورهای موجود در بازار نسبت به رطوبت حساس بوده و از عملکرد خوبی برخوردار نیستند در این پروژه سعی بر آن است که این مشکل نیز بر طرف شود.

فصل دوم

سنتز و نتایج حاصل از سنتز نانو ساختارهای

یک بعدی اکسید قلع و اکسید روی

۱-۲ نانو ساختارهای یک بعدی

به دلیل داشتن نسبت سطح به حجم بالا و اندازه کوچک در حد طول دبی، این ساختارها حساسیت بسیاری به فرآیندهای شیمیایی سطحی دارند. به علاوه، محدودیت اندازه این ساختارها، موجب تغییرات گاف نواری، قابلیت نوری بالا و سرعت عملکرد بیشتر آنها می‌شود. در ۱۵ سال اخیر نانومواد معدنی مختلفی؛ اعم از تک عنصری و نیمه‌رساناهای ترکیبی به‌طور موفقیت آمیزی تولید شده‌اند [۲۲].

عملکرد و خصوصیات یک ماده در وهله‌ی اول به طبیعت و دقت و کارایی روش ساخت و تولید ماده بستگی دارد. در حالی که روش‌های پیشرفته‌ی ساخت و تولید، ابعاد، مورفولوژی، خلوص فاز و ترکیب شیمیایی بسیار مهم می‌باشد. در چند سال گذشته، محققان روش‌های متعددی برای سنتز نانوساختارهای یک بعدی مورد مطالعه قرار داده‌اند، مانند ساییدگی لیزری^۱، انتقال بخار^۲، سلوترمال^۳، انسداد کولمب^۴ یا (تونل زنی تک الکترون)، تولید الکترو شیمیایی با کمک الگو^۵ و رسوبدهی بخار شیمیایی^۶ [۲۳]. این روش‌های رشد نانو ساختارهای یک بعدی باعث پیشرفت در کنترل اندازه، مورفولوژی، ترکیب شیمیایی و کیفیت نانوساختار یک بعدی تک کریستالی شده‌است.

به‌طور کلی فرآیند سنتز مواد به دو دسته‌ی متفاوت تقسیم می‌شود: رویکرد بالا به پایین و رویکرد پایین به بالا. در این بخش به طور مختصر به بررسی این دو رویکرد می‌پردازیم.

۱-۱-۲ رویکرد بالا به پایین

در رویکرد بالا به پایین معمولاً از تکنیک‌های سطحی، لیتوگرافی، اتچ کردن و رسوبدهی

^۱ laser ablation

^۲ vapor transport

^۳ solvothermal

^۴ Coulomb blockade

^۵ template- assisted electrochemical synthesis

^۶ chemical vapor deposition (CVD)

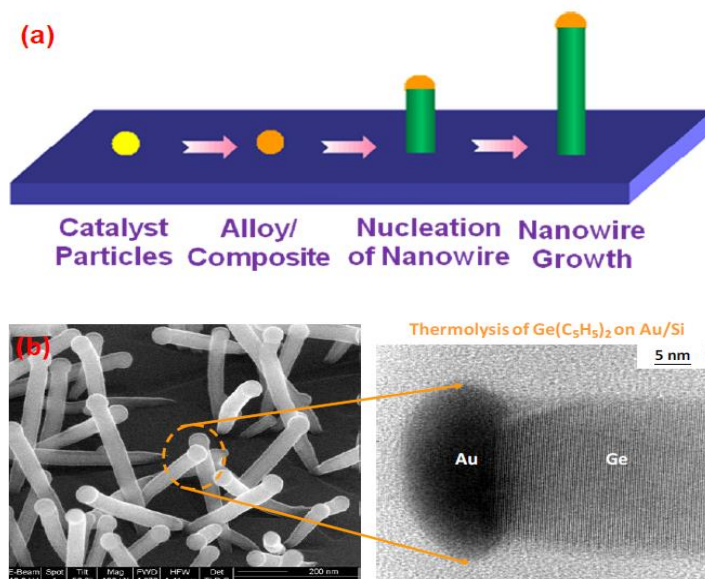
استفاده می‌شود تا الگوی از قبل طراحی شده را روی یک لایه قرار داده و بتوان یک ساختار پیچیده‌تر را طراحی کرد [۲۴]. رویکرد بالا به پایین در کاربردهای وسیعی موفق بوده‌است شاید بهترین مثال برای این رویکرد، کاربرد میکروالکترونیک باشد که می‌توان نانوساختارهای یک بعدی کاملاً همسان و با ویژگی‌های الکتریکی یکسان را تولید کرد.

۲-۱-۲ رویکرد پایین به بالا

در رویکرد پایین به بالا ساختارهای اصلی به صورت شیمیایی و فیزیکی از تجمع اجزای سازنده در مقیاس نانو ساخته می‌شوند و بسیار شبیه به روش طبیعی شکل گرفتن پروتئین‌ها و دیگر ماکرومولکول‌ها در ساخت سیستم‌های پیچیده بیولوژیکی است. در عملکرد پایین به بالا می‌توان اجزای سازنده شیمیایی نانو مقیاس را با هم ترکیب کرد که در رویکرد بالا به پایین ممکن نیست و در نتیجه ترکیبات منحصر بفردی را در یک سیستم مجتمع بدست آورد. برای به کارگیری این رویکرد در فناوری نانو، سه اصل مهم در قلب قطعات و مدارهای مجتمع وجود دارد. اول؛ رویکرد پایین به بالا نیاز دارد که اجزای سازنده نانوساختار را بتوان به طور دقیق کنترل کرد و ترکیب شیمیایی، ساختار، اندازه و مورفولوژی آنها قابل تنظیم باشد، تا با تنظیم این مشخصات بتوان ویژگی‌های فیزیکی متناظر را تعیین کرد. نیل به این هدف، نیاز به روش‌هایی دارد که طراحی نسبی و تولید پیش‌بینی شده‌ای از اجزای سازنده را در برگیرد. دوم؛ کشف و توسعه قطعات بر پایه‌ی این اجزای سازنده، بحث برانگیز است. نانوساختارهای یک بعدی ممکن است بسیار شبیه به جریان الکتریکی در قطعات اپتوالکتریکی عمل کنند، اگر چه انتظار است که تحول اساسی در پتانسیل این ساختارها به واسطه خصوصیات کوانتومی آنها اتفاق افتد و سوم و مهمترین اصل در رویکرد پایین به بالا؛ توسعه‌ی طراحی و معماری روش‌های جمع آوری این اجزای سازنده است که قابل پیش‌بینی باشند و بتوانند این اجزای سازنده را در این طراحی سازمان‌دهی کنند [۲۳].

علاوه بر روش‌های رایج که در بالا بحث شد، چندین روش مفید دیگر نیز برای تولید وجود دارد،

مانند روش خود-مونتاژ^۱ نانو ذرات، الگوهای بر پایه DNA^۲، نانولوله‌های کربنی و نانوفیبرهای کربنی [۵]. ولی اغلب این تکنیک‌ها در مرحله‌ی توسعه هستند و مسائل متعددی در استفاده از آن‌ها برای تولید انبوه نانوساختارهای یک بعدی وجود دارد.



شکل ۲-۱: الف) رشد کنترل شده‌ی نانوساختارهای یک بعدی با رویکرد پایین به بالا. ب) تصاویر SEM و TEM از نانوسیم‌های رشد یافته روی زیرلایه Si

۲-۲ سنتز نانوساختارهای یک بعدی از فاز بخار

در سال‌های گذشته تکنیک‌های رشد به‌طور نمایی افزایش یافته‌است. مکانیزم رشد نانوساختارها را به دو دسته‌ی متفاوت می‌توان تقسیم کرد: بدون کاتالیزور و با کمک کاتالیزور، که می‌توان رشد فاز محلول و بخار را از هم تمیز داد. نیمه‌رساناها (Si, Ge, Si-Ge و غیره) و اکسیدهای فلزی (TiO₂, ZnO, SnO و غیره) اغلب به‌صورت فاز بخار سنتز می‌شوند، اگر چه تکنیک‌های رشد فاز محلول دارای فرآیندهای تغییرپذیر و کم هزینه‌تری هستند.

مکانیزم‌های مختلفی وجود دارد که به وجود کاتالیزور بستگی دارد مانند فرآیند بخار-مایع-

^۱ self-assembly of nanoparticles

^۲ DNA based templating

جامد^۱ (VLS)، فرآیند محلول- مایع- جامد^۲ (SLS) و یا فرآیند بخار- جامد^۳ (VS).

۱-۲-۲ مکانیزم بخار- جامد

روش های تولید ساختارها را به شکل دیگری می توان به دو نوع کلی شیمیایی و فیزیکی تقسیم نمود. روش های فیزیکی عموماً روشهای دقیق تر و قابل کنترل تری هستند ولی اکثراً به دلیل نیاز به تجهیزات پیچیده و گران قیمت محدود به مراکز پژوهشی و تحقیقاتی می شوند در حالیکه روش های شیمیایی علی رغم مشکلات موجود در کنترل دقیق فرایند رشد، به دلیل ارزان و صنعتی بودن مورد توجه خاصی می باشند. با استفاده از شیمی مولکولی می توان دریافت که چه ماده ای در مقیاس اتمی یا مولکولی تولید شده و اثرات آن را بر خواص ماده ماکروسکوپی پیش بینی کرد. درک اصولی از شیمی کریستالی، ترمودینامیک، تعادل فاز و سینتیک واکنش برای دسترسی به مزایای فرآیندهای شیمیایی ضروری است. شیمی گازها نیز گاهی برای آماده سازی مواد اولیه جهت تبدیل به نانو ذرات توسط واکنش های شیمیایی در فاز غیر مایع مورد استفاده قرار می گیرد. لایه نشانی یک جامد از یک محلول یا بخار، روشی عمومی برای تولید نانو ذرات است.

لایه نشانی فاز بخار به فرآیندی اطلاق می گردد که طی آن مواد در حالت بخار از طریق تراکم و واکنش شیمیایی به حالت جامد بر می گردند. فرآیند کلی در این روش عبارت است از واکنش هایی که در ماده اتفاق می افتد تا آن را بر اثر یک عملیات حرارتی تبخیر نموده، پس از اینکه محصول به حالت اشباع رسید لایه نشانی از طریق جوانه زنی همگن یا غیر همگن صورت می گیرد. تشکیل ماده ای پایدار با حضور عوامل خارجی (کاتالیزور) یا بدون حضور آن سبب رشد ساختارهای متفاوتی از جمله نانوسیم ها، نانو سوزن ها و غیره می شود. هسته ها پس از تشکیل، از طریق پخش شروع به رشد می کنند. گرادیان غلظت و دمای واکنش از مهمترین عوامل در رشد ذره ها بوده و کنترل آن ها جهت

^۱ vapor-liquid-solid (VLS)

^۲ solution-liquid-solid (SLS)

^۳ vapor-solid (VS)

دستیابی به ساختارهای مدنظر بسیار مهم است. برای مثال برای دستیابی به ساختارهای هم اندازه با توزیع اندازه بسیار محدود و جلوگیری از توده ای شدن ذرات باید جوانه تقریباً در یک زمان صورت بگیرد. عموماً سینتیک واکنش بر اندازه، توزیع اندازه و خواص فیزیکی ذرات تأثیر گذار است. علاوه بر این غلظت واکنش دهنده‌ها، دمای واکنش، PH محیط و نسبت افزایش واکنش دهنده‌ها به محیط واکنش نیز بر پارامترهای فوق مؤثرند. بنابراین کنترل همگنی شیمیایی و استیکیومتری واکنش نیازمند کنترل بسیار دقیق شرایط واکنش است. این فرآیند برای پوشش دهی قطعات مختلف و رسیدن به خواص نوری، الکتریکی، گرمایی، مکانیکی و مقاومت خوردگی ماده به کار می‌رود. این روش همچنین برای تشکیل لایه‌ها و الیافی که برای فیلتر کردن مواد کامپوزیت مصرف می‌شوند، کاربرد دارد. فرآیندهای لایه نشانی بخار به طور معمول در محفظه‌ی خلاء به دست می‌آید. لایه نشانی شیمیایی و فیزیکی بخار از مهم ترین روش‌های لایه نشانی فاز بخار هستند. لایه نشانی شیمیایی بخار به طور وسیع در تولید نیم‌رساناها (به عنوان یک بخش از فرآیند تولید نانو ساختارهای نیم‌رسانا) و برای لایه نشانی‌های گوناگون نظیر سیلیکون‌های پلی کریستال، آمورف، اپی تکسیال، سیلیکون، ژرمانیوم، تنگستن، سیلیکون نیتريد، سیلیکون اکسی نیتريد و تیتانیوم نیتريد استفاده می‌شود. فرآیند CVD برای تولید الماس سنتزی نیز کاربرد دارد.

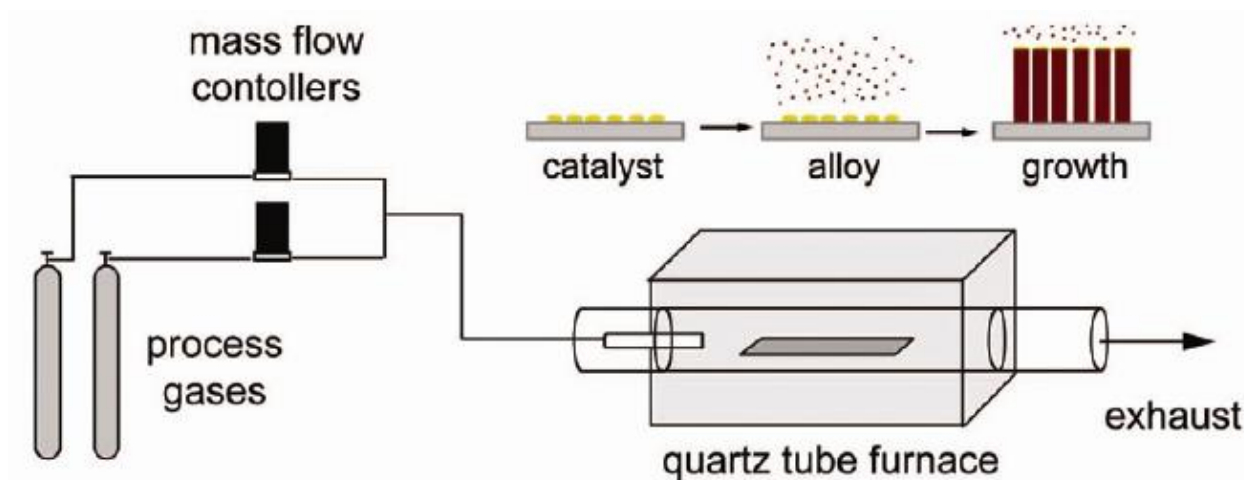
معمولاً واکنش بین اجزا در دمای مابین ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد و در یک کوره افقی صورت می‌گیرد که دمای مناطق مختلف آن بصورت مجزا قابل تنظیم باشد. انتقال بخار ترکیبات توسط گازهای خنثی مانند آرگون یا هلیوم انجام می‌شود. بخار ترکیبات اولیه در دمای کوره تجزیه و با واکنش با گاز فعال جوانه زنی شروع می‌شود. با توجه به شرایط فرآوری و با هدایت جوانه به سمت زیرلایه‌هایی در قسمت سرد کوره لایه نشانی نانو ساختار موردنظر به شکل ستونی تکمیل می‌شود. با توجه به این توضیحات مراحل فرآیند رشد نانو ساختارهای یک بعدی در این روش را، به صورت زیر می‌توان درنظر گرفت:

الف) تبخیر ترکیبات شیمیایی مناسب از ماده مورد نظر به روش حرارت دهی مستقیم

ب) انتقال بخار ترکیبات توسط گازهای خنثی مانند آرگون یا هلیوم. در این منطقه ترکیبات مولکولی تجزیه شده و به صورت یونهای فعالی در می آیند. بدیهی است یونها به نوع ترکیب ماده اولیه (هیدروکربنی، کلریدی و ...) بستگی دارد.

پ) با دمش یک گاز فعال مانند اکسیژن یا آمونیاک، واکنش بین اجزا در فاز گاز انجام می شود و توسط مکانیزم جوانه زنی شروع به رشد می کنند.

ت) گاز حامل خوشه های تشکیل شده را به قسمت سرد کوره منتقل نموده و جوانه زنی بر روی یک سطح به صورت ستونی آغاز می شود.



شکل ۲-۲: نمایی کلی از فرایند CVD

لازم به ذکر است در اثر واکنش بین ترکیبات محصولات جانبی نیز تشکیل می شود. برای نمونه در صورت استفاده از ترکیبات کلردار، گاز کلر در سیستم آزاد می شود و از آنجاییکه معمولاً سنتر در

فشار کمتر جو اتفاق می‌افتد، می‌بایست محصولات جانبی خارج شوند. بدیهی است در صورتیکه ترکیبات کلردار در گاز خروجی وجود داشته باشد به علت خواص خوردندگی و آلودگی‌های زیست محیطی می‌بایست حتماً از بین رود که از راههای متداول می‌توان ترکیب آن با آب در گازشور نام برد.

۳-۲ قسمت های مختلف یک سیستم CVD

در این پروژه برای رشد نانو ساختارهای اکسید قلع و اکسید روی به روش CVD از سیستم کوره الکتریکی تیوبی ساخت شرکت نانو شات ایران استفاده شده‌است که در این پروسه از پیش ماده‌ی پودری Sn و Zn استفاده شد و حداکثر دمای رشد 1070°C انتخاب شد. نانوسیم‌های رشد یافته از مکانیزم VS پیروی می‌کنند .

۱-۳-۲ کپسول‌های گاز فعال و متعلقات آن

کپسول گازها اجباراً می‌بایستی مجهز به رگلاتور (فشار شکن) باشند. رگلاتورها علاوه بر وظیفه کنترل فشار گاز خروجی، ما را از مقدار گاز داخل کپسول مطلع می‌کنند. از ابتدا توصیه می‌شود که جنس رگلاتورها، فلومترها، شیرهای سوزنی و... متناسب با نوع گاز انتخاب شود. به صورتی که برای هر گاز رگلاتور مخصوص به خود را باید استفاده کرد و با توجه به این که برخی از گازها خاصیت خوردندگی دارند باید به جنس رگلاتور دقت کرد.

۲-۳-۲ اتصالات لوله‌ای

جنس لوله کشی‌ها بایستی از فولاد باشد. دلیل این انتخاب به دو مسئله بر می‌گردد. اول اینکه مقاومت آن در برابر خوردگی توسط گازهای فعال مورد استفاده نظیر آمونیاک (NH_3) زیاد است. دوم اینکه در اتصال میان لوله‌هایی که به اجبار متناسب با محیط آزمایشگاه و سیستم، خم و بریده می‌شوند باید از اتصالات ویژه برای به هم وصل کردن لوله‌ها استفاده شود تا هوابندی را تضمین کند، که قابل استفاده برای لوله‌های مسی و آلومینیومی نیست چرا که این فلزات نرم بوده و دارای خلل و فرج

های سطحی زیادی هستند، در نتیجه سفت بستن اتصالات جلوی نشتی احتمالی را نمی‌گیرد. نکته مهمی که نباید فراموش کرد مسئله آلودگی است. لوله‌ها قبل از استفاده شدن باید به طور کامل پاکیزه شوند. هر نوع آلودگی در داخل لوله ممکن است باعث ایجاد اختلال در فرایند رشد شود به طوری که نمونه‌ها به طور کامل خراب شوند. بهترین راه برای مقابله با این موضوع شستن محیط داخل لوله‌ها به کمک یک محلول رقیق اسید مانند HCl است.

۳-۳-۲ شیرهای سوزنی^۱ و شارسنج^۲ ها

در مسیر لوله کشی بین رگلاتورها و درپوش ورودی لوله کوره، وجود دو قطعه دیگر ضروری می‌باشد. یکی شیرهای سوزنی از جنس استیل و دوم فلومتر (شارسنج) می‌باشد. وظیفه فلومتر، تعیین و کنترل شار ورودی گاز به درون لوله کوره است. فلومترها به دو نوع دستی یا ساچمه‌ای و کامپیوتری تقسیم می‌شوند برای کنترل شار گاز وارد شده زمانی که حتی بتوان تعداد ذرات گاز ورودی را کنترل کرد از فلومتر های کامپیوتری استفاده می‌شود. در این پروژه از دو فلومتر ساچمه‌ای با دقت ۳۰ sccm برای کنترل شار گاز واکنشگر و گاز حامل استفاده شده‌است.

۴-۳-۲ درپوش‌ها

پس از طی این مراحل لوله می‌بایستی به ورودی درپوش لوله بسته شود. این درپوش‌ها وظیفه متصل کردن لوله کوره (از جنش آلومینا یا کوارتز) به لوله‌های گاز را دارد. در این جا سه نکته مهم مطرح می‌شود. اول اینکه این درپوش‌ها بایستی هوابندی شدن سیستم را تضمین کند. دوم، درپوش‌ها نباید در اثر افزایش دما صدمه دیده یا منبسط شوند که این مسئله باعث نشت گاز می‌شود. و سوم، تمامی این شرایط باید برای یک لوله شکننده فراهم شود. برای اتصالات از فلنج‌ها و کلمپ‌های تمام استیل و شیلنگ سیلیکونی استفاده شده‌است.

^۱ Union connector

^۲ flowmeter

۲-۳-۵ لوله واکنش

کوره‌های الکتریکی همگی دارای یک لوله بلند هستند که محل قرار دادن بوته سرامیکی، زیرلایه و محل برهم‌کنش مواد اولیه است. این لوله را از جنس کوارتز (SiO_2) یا آلومینا (Al_2O_3) می‌سازند چون مقاومت بسیار بالایی در مقابل دمای بالا و تغییرات دمایی شدید دارند و از قیمت نسبی خوبی برخوردار می‌باشند. باید دانست که طول و حجم کوره در نتیجه آزمایشات تاثیر دارد. البته تا حالا هیچ گروهی تحقیقاتی در این رابطه گزارشی ارائه نکرده است.

۲-۳-۶ کوره و کنترلر^۱

به کمک المنت هایی از جنس کنتال می‌توان دمای کوره را تا ۱۱۵۰ درجه سانتی گراد بالا برد. با عبور تنظیم شده جریان برق از این المنت‌ها، می‌توان کوره را برنامه ریزی کرد. دمای کوره با استفاده از ترموکوپل‌هایی از نوع K که می‌توانند دما را تا ۱۲۰۰ درجه سلسیوس اندازه‌گیری کنند استفاده می‌شود. به کمک کنترلر دما که ترموکوپل به آن متصل است می‌توان فعالیت کوره را در ده مرحله تعریف کرد و در هر مرحله پارامترهای دما و زمان را تغییر داد. به عنوان مثال می‌توان تعیین کرد کوره با چه شیب دمایی به دمای هدف برسد و یا برای فعالیت کوره بازه زمانی تعریف کرد. وجود منطقه دمایی مستقل زمانی ارزش خودش را نشان می‌دهد که قصد داشته باشیم مواد اولیه و زیر لایه داخل کوره را در دو دمای متفاوت قرار دهیم.

لازم به ذکر است کوره الکتریکی دو ناحیه ای دارای دو ناحیه ی گرمایی ۲۰ سانتی متری می‌باشد که ناحیه مفید گرمایی آن با دمای یکنواخت ۱۵ سانتی متر وسط هر یک از منطقه های گرمایی می‌باشد. همچنین دو ناحیه سرد در طرفین کوره به طول ۷/۵ سانتی متر قرار دارند.

برای اینکه برنامه‌های لازم جهت تنظیم دما و زمان را به کوره ی الکتریکی بدهیم از کنترلرهای دمایی (PID) استفاده می‌کنیم.

^۱ controller

۷-۳-۲ پمپ‌های خلأ و خلأ سنج ها

قسمت خروجی لوله واکنش به ورودی پمپ خلأ متصل می‌شود. برای انجام واکنش مطلوب و رسیدن به هدف نهایی که سنتز لایه مورد نظر می‌باشد، داشتن محیطی عاری از هرگونه آلودگی بسیار قابل اهمیت خواهد بود. برای این منظور استفاده از پمپ های خلأ راه کاری مناسب است. بسته به مقدار خلأ مورد نیاز پمپ های مختلفی می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند. پمپ های معمول مورد استفاده در سیستم های CVD، پمپ روتاری (قابلیت خلا تا 10^{-3} تور)، پمپ دیفیوژن (قابلیت خلا تا 10^{-6} تور) و پمپ توربومولکولار (قابلیت خلا تا 10^{-8} تور) می‌باشند. برای استفاده از این پمپ‌ها باید نکاتی را در نظر گرفت. به عنوان مثال پمپ روتاری می‌تواند به طور مستقیم با استفاده از اتصالات خلأ (فلنج ها و کلمپ ها) به لوله واکنش متصل و خلأ مورد نظر را تامین کند. اما در مورد پمپ‌های دیفیوژن و توربو این کار ممکن نمی‌باشد زیرا این پمپ ها برای شروع کار نیاز به یک خلأ اولیه دارند که باید توسط پمپ روتاری تامین گردد. همچنین در این پمپ‌ها نیاز به یک پمپ پشتیبان هم می‌باشد که مجدداً از پمپ روتاری استفاده می‌شود. برای کاهش هزینه و استفاده نکردن از دو پمپ روتاری مجزا برای ایجاد خلأ اولیه و پمپ پشتیبان، معمولاً یک سیستم خلأ متشکل از یک پمپ روتاری، پمپ دیفیوژن و یا پمپ توربو و چند مورد اتصالات خلأ مانند سه راهی‌ها، شیرهای باز و بسته خلأ و شیلنگ‌های خرطومی استیل استفاده می‌شود. در این سیستم ها به طور خلاصه در ابتدا پمپ روتاری روشن شده و لوله واکنش را تا فشار میلی تور کاهش می‌دهد. سپس با استفاده از سیستم طراحی شده (استفاده از سه راهی و شیرها) ورودی پمپ روتاری از لوله واکنش به خروجی پمپ دیفیوژن یا توربو منتقل می‌شود و سپس پمپ دیفیوژن یا روتاری روشن می‌شود تا لوله را به خلأ مورد نیاز برساند.

برای سنجش خلأ از خلأسنج استفاده می‌شود. بسته به نوع محدوده اندازه‌گیری خلأ از خلأسنج های متفاوتی استفاده می‌شود. به عنوان مثال در مورد پمپ‌های ذکر شده، برای اندازه‌گیری خلأ پمپ

روتاری از خلأسنج پیرانی و برای اندازه‌گیری خلأ ایجاد شده توسط پمپ‌های دیفیوژن و توربو از خلأسنج پنینگ یا کاتد سرد استفاده می‌شود. به طور خلاصه هر محدوده خلأ، خلأسنج مخصوص به خود را می‌طلبد و یک نوع خلأسنج خاص برای تمام محدوده‌ها کاربرد ندارد.

در نهایت خروجی پمپ‌های خلا به دلیل امکان وجود گازهای سمی در لوله واکنش باید به بیرون از محیط آزمایشگاه هدایت شود، اما قبل از آن باید وارد گاز شو شود.

۲-۳-۸ گازشو^۱

در انتهای سیستم بخش خروجی قرار می‌گیرد که به کمک یک شلنگ لاستیکی به گازشوها متصل است. وظیفه گازشوها تصفیه گازهای خروجی قبل از ورود آنها به محیط بیرون است. گازهای خروجی ترکیبی از گازهای واکنش‌گر و بخارات تشکیل شده در حین فرایند رشد می‌باشد. گازشو ظرف استوانه‌ای شکل است که حاوی یک حلال مناسب (معمولاً ترکیبی از آب و روغن) می‌باشد تا گازهای خروجی را از آلاینده‌ها پاک کند. از دو ظرف گازشو استفاده می‌شود که یکی از گازشوها پر و دیگری خالی تا در زمان فعالیت کوره، فشار گاز خروجی آب درون گازشو اول را با فشار به درون گازشو دوم می‌فرستد. عبور گاز از گازشو دوم حاوی آب باعث عملیات پالایش می‌شود. پس از اتمام کار کوره، گاز باقی مانده درون لوله کوارتز که به دلیل فعالیت کوره داغ و منبسط شده بود، آرام آرام سرد و منقبض می‌شود. این مسئله باعث ایجاد یک حالت مکش می‌شود و نتیجه آن ورود آب به درون لوله کوره است. در این حالت وجود گازشو خالی از سرازیر شدن آب به درون لوله کوره جلوگیری می‌کند. البته برای این کار باید به ورودی و خروجی دقت کرد چرا که ورودی و خروجی دو گازشو برعکس هم هستند.

^۱ scrubber



شکل ۲-۳: کوره الکتریکی ساخت شرکت نانوشات

۴-۲ مراحل سنتز نانومیله‌های اکسید قلع

برای تهیه و ساخت نانوسیم‌های اکسید قلع اجرای چند مرحله لازم است که در زیر به برخی از آن‌ها اشاره می‌شود. لازم به ذکر است به علت حساسیت بیش از حد این ماده به شرایط محیطی، انجام این مراحل با دقت کافی ضروری است. در این قسمت به بررسی چگونگی رشد نانوساختارهای اکسید قلع (SnO_2) و اکسید روی (ZnO) پرداخته شده است. مرحله‌ی اول، آماده سازی زیر لایه‌ها می‌باشد. ابتدا قالب‌های به اندازه‌ی زیر لایه‌ها آماده کرده و هیتتر(هات فیلامان) که به صورت سیم می‌باشد را به گونه‌ای می‌پیچیم که با کمترین ولتاژ بیشترین گرما را تولید کند. در این مرحله با آزمایش‌های متعدد به این نتیجه رسیدیم که بهترین حالت، زمانی اتفاق می‌افتد که هیترها را به صورت فنرهایی کنار هم قرار دهیم.

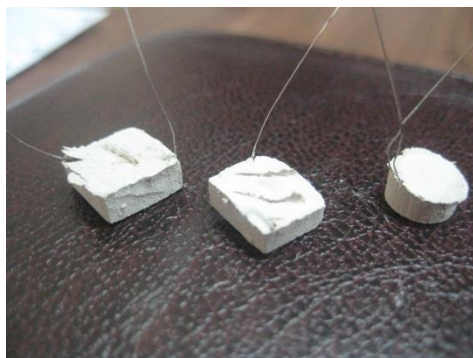


شکل ۲-۴: نمونه‌ی آزمایشی هیتر پیچیده شده در زیر لایه



شکل ۲-۵: قالب‌های آماده شده برای زیرلایه

مرحله‌ی بعد هیتر را درون قالب قرار داده و به روش دوغ آبی، آلومینا را در آن می‌ریزیم. بعد از خشک شدن اولیه زیر لایه‌های آلومینا را از قالب در آورده و برای بیسکویت کردن آماده می‌کنیم. در مرحله‌ی بیسکویت کردن دمای کوره را 600°C و آهنگ افزایش دما را $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ قرار می‌دهیم. بعد از مرحله‌ی بیسکویت کردن زیر لایه‌ها را به طور کامل تراش داده تا شکل صاف و منظمی پیدا کنند. در این مرحله زیرلایه‌ها برای بازپخت آماده‌اند. برای بازپخت زیرلایه‌ها دمای کوره‌ی تیوپی را تا 1200°C و با آهنگ $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ افزایش و زیرلایه‌ها را در همین دما به مدت ۱۸۰ دقیقه قرار می‌دهیم تا به طور کامل آماده شوند.



شکل ۲-۶: زیر لایه‌ها بعد از بیرون آمدن از قالب و آماده برای مرحله‌ی بازپخت

بعد از آماده سازی کامل زیر لایه‌ها مواد اولیه لازم به منظور رشد، اکسید قلع و اکسیدروی (در این روش، پودر فلز قلع و روی از تولیدات شرکت مرک آلمان با خلوص ۹۵ درصد است) می‌باشند. در این روش از گاز آرگون به عنوان گاز حامل و گاز اکسیژن به عنوان گاز واکنشگر استفاده می شود که کپسول گاز آرگون محصولی از شرکت Air Product با درجه خلوص ۹۹/۹۹۹ و کپسول حاوی گاز اکسیژن صنعتی می‌باشد تا جنبه‌ی صنعتی بودن پروژه مد نظر قرار گیرد.

روش کار به این صورت است که ابتدا زیرلایه‌های از پیش تمیز شده، درون کوره قرار داده می شوند. معمولاً لایه‌ها در نواحی تشکیل می‌شوند که از مراکز بسیار گرم کوره دور باشد. سپس ماده‌ی مورد نظر پس از وزن کردن درون بوته ریخته می‌شود. بوته می‌تواند از جنس کوارتز یا آلومینا باشد. در این آزمایشات از بوته‌ی آلومینا ساخت شرکت نانو شات ایران استفاده شده‌است. پس از قرار دادن بوته و زیرلایه‌ها در محل مناسب، درپوش‌های کوره را بسته و کوره را روشن می‌کنیم. باید دقت شود که درپوش‌ها به گونه‌ای بسته شوند که خلأ مورد نیاز تامین و از نشت آن جلوگیری شود. سپس سیستم خلا را فعال کرده تا از خروج گازهای اضافی و هوای محیط اطمینان حاصل گردد. پس از تنظیم شیب دمایی و مدت زمان ماندگاری در آن دما، کوره را روشن کردیم. سپس به آرامی شیر گاز آرگون و اکسیژن را باز کرده و به کمک فلومترهای گازی میزان گاز ورودی به کوره را کنترل کردیم به‌گونه‌ای که فشار در طول فرایند حدود ۲۰۰ mTorr حفظ شود. پس از اتمام فرایند CVD و مراحل

تنظیم شده، کوره خاموش و سپس نمونه‌های سنتز شده از نواحی مختلف کوره جمع‌آوری شد.

در این پایان‌نامه اثر پارامترهای رشد اعم از دمای رشد، آهنگ افزایش دما و زمان واکنش، مورفولوژی و ابعاد نانوسیم‌ها به‌طور سیستماتیک و مشخصات فوتولومینسانس و حسگری این ساختارها بررسی شده‌است.

۵-۲ کاربرد و خواص نانوسیم‌های اکسید قلع

SnO_2 به عنوان یک نیمه‌رسانای نوع-n با گاف نواری مستقیم حدود $E_g = 3.6 \text{ eV}$ در دمای اتاق، یکی از مهم‌ترین موادی است که برای کاربرد حسگری گاز به‌کار برده می‌شود [۲۵]. قطعات فوتوالکترونیکی، کاتالیزورها، الکترودهای رسانشی شفاف نانوساختارهای یک بعدی اکسید قلع به روش‌های مختلفی سنتز می‌شوند که عبارتند از انتقال بخار، احیای کربوترمال، رسوبدهی بخار شیمیایی مولکولی، اکسید کردن سیم‌های قلع الکتروانباشت شده، اکسید کربن بخار قلع در دماهای بالا، الکترواسپین [۲۳].

۶-۲ کاربرد و خواص نانوساختارهای اکسید روی

اکسید روی (ZnO) نیمه رسانای نوع-P با گاف نواری مستقیم و $E_g = 3.37 \text{ eV}$ می‌باشد. این نیمه رسانا از سال ۱۹۳۵ به صورت گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته در یک دهه اخیر با توجه به توسعه تکنولوژی رشد آن به صورت تک بلوری و لایه های نازک که منجر به ساخت دستگاه های الکترونیکی و اپتوالکترونیکی گردیده مورد توجه دانشمندان واقع شده است [۲۶]. اکسید روی ماده‌ای است با کاربردهای متنوع مخصوصاً در حسگرهای گازی دارای گروههای مختلف مورفولوژی رشد مانند نانو سیم ها^۱، نانومیلها^۲، نانو تسمه ها^۳، نانوقفس ها^۴، نانو شانه ها^۵، نانو فنرها^۱ و ... می‌باشد

^۱ nanowires

^۲ nanorods

^۳ nanobelts

^۴ nanocages

^۵ nanocombs

(شکل ۲-۷) [۲۷] و به روشهای مختلف از جمله لایه نشانی بخارشیمیایی (CVD)، هیدروترمال^۲، سل-ژل^۳، تبخیر کربوترمال^۴، لایه نشانی بخار شیمیایی آلی-فلزی^۵ (MOCVD) و اسپری پایرولیز^۶ و ... تهیه شده‌اند [۲۸-۳۰].

تاکنون، مطالعات زیادی بر سنتز کنترل شده نانوسیم‌های اکسیدهای فلزی با مکانیزم VS متمرکز شده‌اند. اما، مطالعات کمی بر روی سینتیک رشد نانوسیم‌های اکسید فلزی وجود دارد، به-خصوص مطالعات تئوری مربوط به مکانیزم رشد بسیار کم است. نانوسیم‌های رشدیافته به‌طور متوسط در جهات و سطوح مختلف رشد یافته‌اند که به دلیل پراکندگی اندازه ذرات کاتالیزور و ذرات جذب شده‌ی پیش ماده در نقاط مختلف زیرلایه است [۲۸]. به‌کارگیری روش CVD و مکانیزم VS برای رشد در این پروژه، ما را در سنتز کنترل شده‌ی نانوسیم‌های اکسید قلع موفق ساخت.

^۱ nanosprings

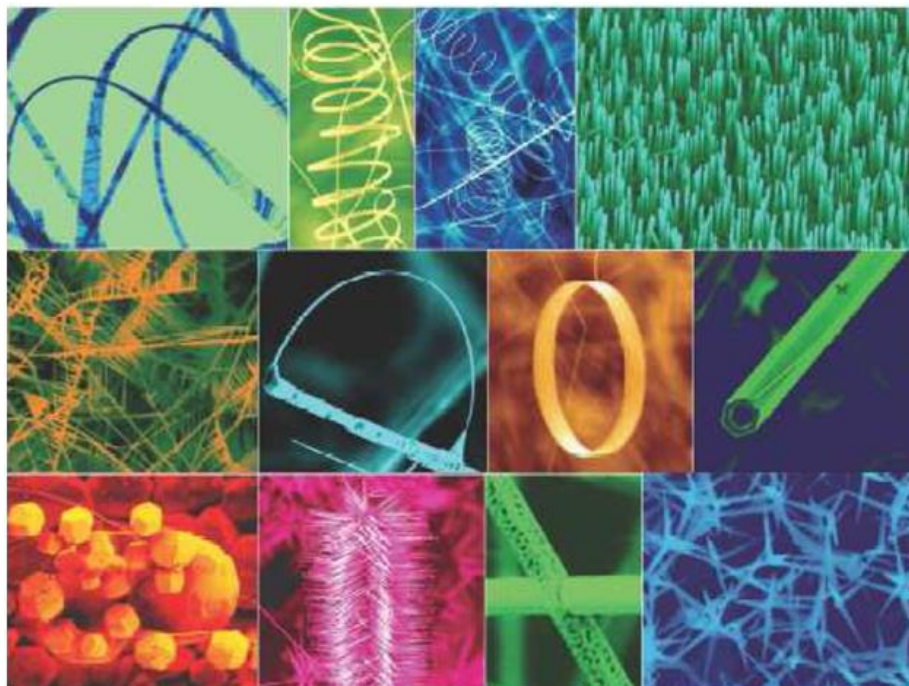
^۲ Hydrothermal

^۳ Sol-gel

^۴ Carbothermal

^۵ Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)

^۶ Spray pyrolysis



شکل ۷-۲: نانوساختارهای مختلف ZnO [۲۷].

۷-۲ پارامترهای اساسی در سنتز کنترل شده‌ی نانوسیم‌های اکسید قلع

فرایند CVD به پارامترهای فرایند مثل دمای زیر لایه (Ts)، آهنگ افزایش دما، شار گاز واکنشگر و زمان واکنش بستگی دارد به‌طوری که این پارامترها بر مورفولوژی، ترکیب و ابعاد نانوساختارها تاثیر مستقیم دارند. برای رسیدن به نتایج تکرارپذیر، بدست آوردن شرایط بهینه برای پارامترهای فرایند رشد بسیار مهم است. اگرچه هر آزمایش CVD حداقل ۱۲۰ دقیقه زمان نیاز دارد، اما بدست آوردن شرایط بهینه برای پارامترهای دخیل، به‌صورت آزمون و خطا بررسی می‌شود. بنابراین تشخیص و رسیدن به شرایط بهینه پارامترهای فرایند برای رشد نانوساختارها هدفی بزرگ و مهم است. کمترین تغییرات دما می‌تواند مورفولوژی ساختارها را تحت تاثیر قرار دهد. برای تکرارپذیر بودن پروسه سنتز، یک روش‌شناسی و شبیه‌سازی CVD برای پیش بینی شرایط بهینه پارامترهای فرایند مورد نیاز است.

در این پروژه دو پارامتر تغییر شار گاز واکنشگر و تغییر زمان فرایند CVD مورد بررسی قرار

گرفته است. اما پارامترهای متعدد دیگری در تشکیل نانوساختارها در فرآیند CVD مؤثرند. با توجه به تحقیقاتی که قبلاً صورت گرفته است، حالت بهینه‌ای برای این پارامترها به دست آمده است. در این پروژه از این حالت‌های بهینه استفاده شده و دو پارامتری که بررسی نشده‌اند را مورد بررسی قرار دادیم. از جمله‌ی این پارامترها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد.

۲-۷-۱ تغییر فاصله‌ی چشمه از زیر لایه

مواد استفاده شده (Zn و Sn) در این پروژه به صورت پودر بوده و در کوره پس از رسیدن به دمای تبخیر به حالت گازی در آمده و با گاز اکسیژن صنعتی واکنش داده و به وسیله‌ی گاز آرگون به ناحیه‌ی سرد کوره منتقل می‌شوند. در این ناحیه‌ی سرد جوانه زنی نانوساختارها صورت می‌گیرد در نتیجه فاصله‌ی چشمه از زیر لایه (ناحیه‌ی سرد) پارامتر مهمی در جوانه زنی نانو ساختارها محسوب می‌شود. در تحقیقات صورت گرفته برای زیر لایه‌ی آلومینا بهترین فاصله‌ی چشمه از زیر لایه بین ۱۲ تا ۱۴ سانتیمتر در نظر گرفته شده است. در این پروژه این فاصله را ۱۳ cm در نظر گرفتیم.

۲-۷-۲ اثر آهنگ رشد

پارامتر تاثیر گذار دیگری که بر مورفولوژی سطح نانو ساختارها موثر است، آهنگ رشد نانو ساختار است. با افزایش زمان رسیدن به دمای رشد، اتم‌ها زمان کافی برای قرار گرفتن روی هم به صورت تک لایه اتمی را پیدا می‌کنند که منجر به بلندتر شدن طول نانوسیم‌ها و همچنین متراکم‌تر شدن آن‌ها می‌شود. اما در عین حال قطر نانوسیم‌ها کاهش می‌یابد. در نتیجه برای سنتز نانو ساختارهایی با تراکم بهتر، زمان رسیدن به دمای واکنش را افزایش دادیم. یعنی آهنگ افزایش دما را زیاد کردیم. در این پروژه آهنگ افزایش دما $7/5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در نظر گرفته شده است.

۲-۷-۳ اثر جنس زیر لایه

در این پروژه به دلیل محدودیت در انتخاب زیر لایه به خاطر قرار گرفتن المنت در آن فقط از یک نوع زیر لایه (آلومینا) استفاده شد تا به روش دوج آبی المنت‌ها را در آن قرار دهیم.

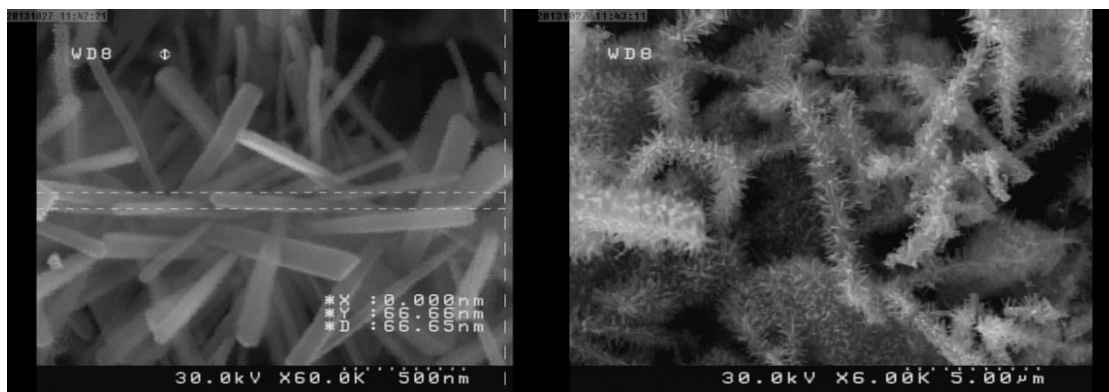
۴-۷-۲ اثر دمای چشمه

پارامتر مهم بعدی در فرایند CVD، دمای چشمه است که فشار جزئی ماده‌ی چشمه در فاز بخار را کنترل می‌کند. قابلیت رسیدن گاز واکنش‌کننده به سطح زیرلایه و دمایی که پراکندگی گاز محدود می‌شود، از فاکتورهای کلیدی در سنتز یکنواخت نانوساختارها به حساب می‌آیند [۲۹]. انتقال گاز واکنش‌کننده به سطح زیرلایه، مستقیماً با دمای چشمه کنترل می‌شود به طوری که فشار تحت خلاء بالا را تعیین می‌کند (10^{-6} Torr). در فرآیندهای انجام شده دمای چشمه را 1070°C قرار دادیم. البته برای دماهای پایین‌تر نیز آزمایش انجام شد، ولی لایه روی زیر لایه تشکیل نشد.

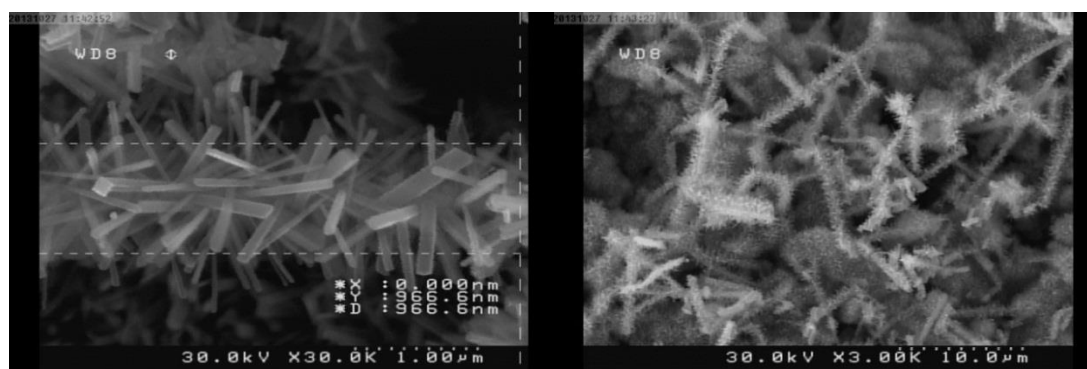
۵-۷-۲ تغییر شار گاز واکنشگر

در روش چگالش از فاز بخار شیمیایی از پودر ماده مورد نظر در حضور گاز حامل و گاز واکنش دهنده استفاده می‌شود.

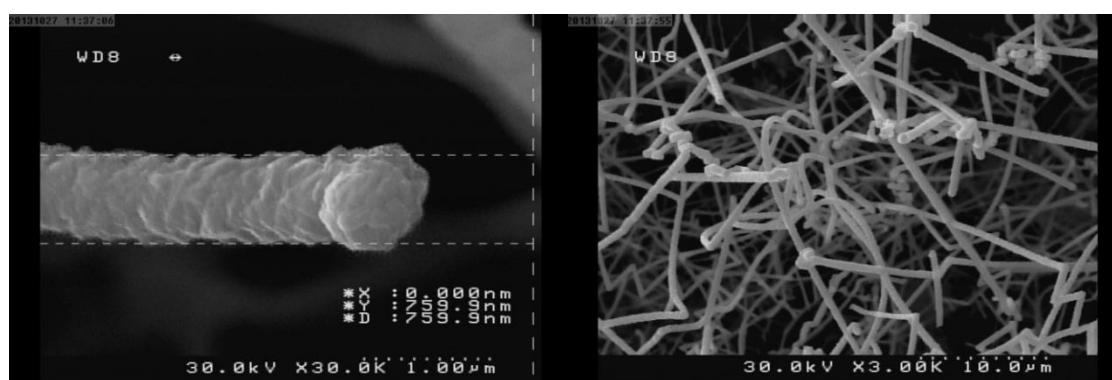
اساس کار این روش بدین صورت است که پودر فلزی ماده‌ای (مثلاً قلع) برای تشکیل اکسید قلع (که قرار است لایه نشانی شود بالاتر از نقطه ذوب با یک تبخیر سطحی توسط گاز حامل به سطح زیرلایه منتقل شده و با رسیدن به دمای مورد نظر برای رشد با گاز واکنش دهنده در یک بازه زمانی معین بر روی سطح زیرلایه ایجاد می‌شود. در نتیجه شار گاز واکنشگر نقش اساسی در تشکیل نانو ساختار دارد با توجه به عکس‌های SEM گرفته شده از نانو سیم‌ها در شارهای مختلف گاز واکنشگر می‌توان مشاهده کرد که با افزایش شار گاز واکنشگر نانو سیم‌های با تراکم بهتر و شکل ساختاری مناسب‌تری تشکیل شده‌اند.



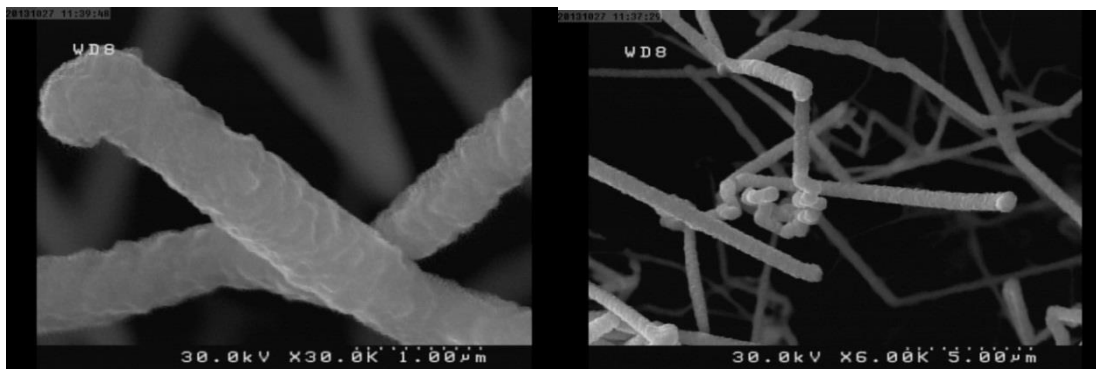
شکل ۸-۲: تصویر SEM از نانو میله‌های رشد داده شده SnO_2 با شار گاز واکنشگر ۱۵۰ sccm



شکل ۹-۲: تصویر SEM از نانو میله‌های رشد داده شده SnO_2 با شار گاز واکنشگر ۱۵۰ sccm



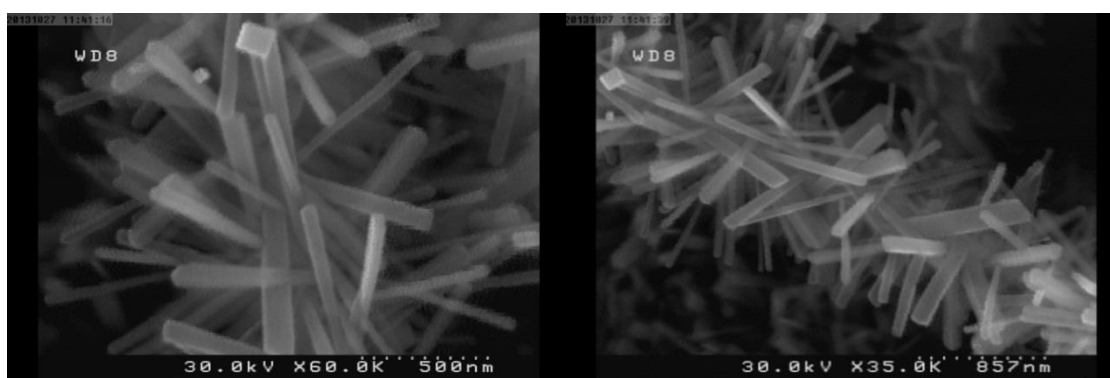
شکل ۱۰-۲: تصویر SEM از نانو میله‌های رشد داده شده SnO_2 با شار گاز واکنشگر ۱۰۰ sccm



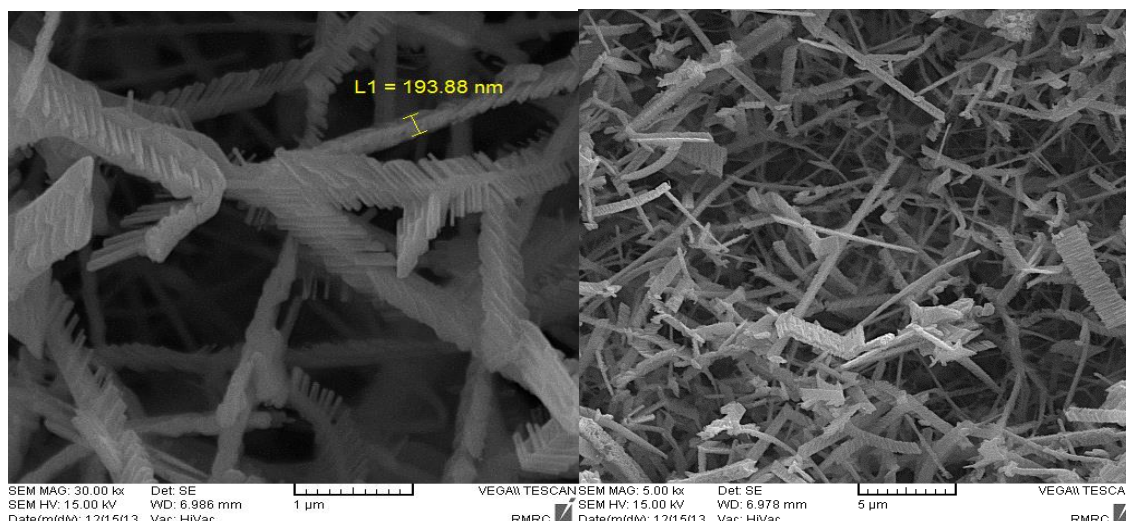
شکل ۲-۱۱: تصویر SEM از نانو میله‌های رشد داده شده SnO_2 با شار گاز واکنشگر ۱۰۰ sccm

۲-۷-۶ تغییر در زمان واکنش

این پروژه به منظور طراحی حسگری صنعتی تعریف شده است بنابراین زمان نقش مهمی دارد و باید فرآیند تولید حسگر به حداقل برسد. به همین منظور تاثیر پارامتر زمان را مورد بررسی قرار دادیم. با کاهش زمان واکنش طول نانو ساختارها کاهش می‌یابد و با توجه به تصاویر SEM تهیه شده از نمونه‌ها، با کاهش زمان واکنش کیفیت نانو ساختارهای سنتز شده کم می‌شود.



شکل ۲-۱۲: تصویر SEM نانو میله‌های SnO_2 رشد داده شده در زمان ۱۲۰ min

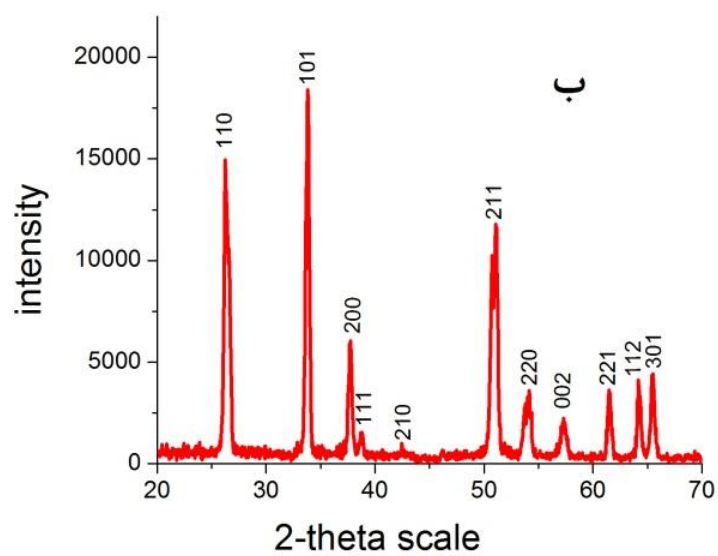
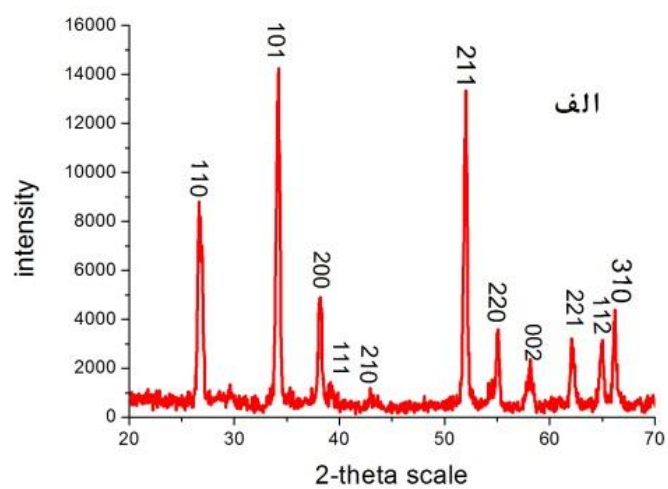


شکل ۲-۱۳: تصویر SEM نانو میله‌های SnO_2 رشد داده شده در زمان ۹۰ min

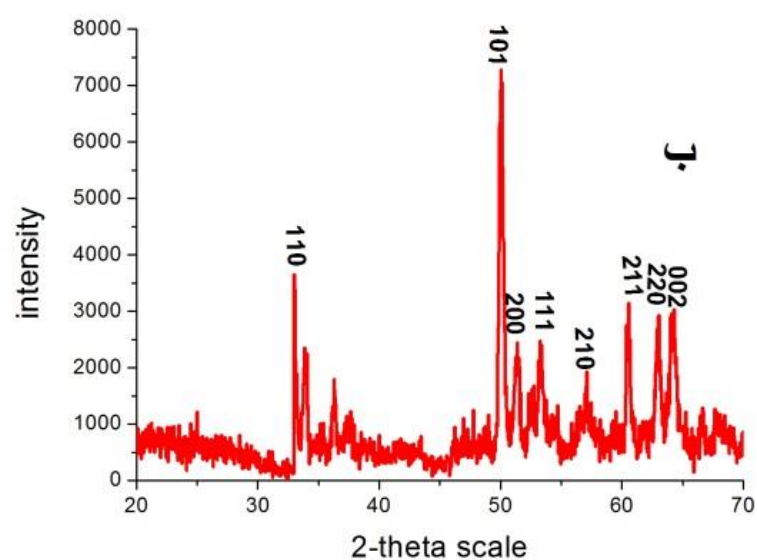
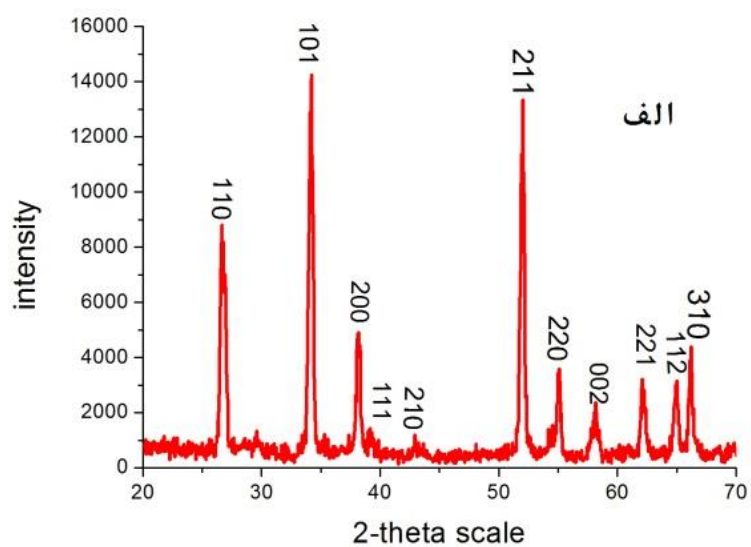
۸-۲ مطالعه خواص ساختاری لایه‌ها با استفاده از طیف پراش پرتو X

۱-۸-۲ اکسید قلع

آنالیز ساختار کریستالی نانوسیم‌های اکسید قلع بر روی زیرلایه‌ی آلومینا را به‌وسیله‌ی آنالیز XRD در شکل ۲-۱۴ می‌بینید. داده‌های XRD نشان می‌دهد که تمام قله‌ها مربوط به ساختار کریستالی روتایل است [۲۳]. پیک‌های SnO_2 مربوط به صفحات بلوری (۱۱۰) در حدود ۲۶ درجه، (۱۰۱) در حدود ۳۴ درجه، (۲۰۰) در حدود ۳۷ درجه، (۱۱۱) در حدود ۳۸/۵ درجه، (۲۱۱) در حدود ۵۲ درجه، (۲۲۰) در حدود ۵۵ درجه، (۰۰۲) در حدود ۵۸ درجه، (۳۱۰) در حدود ۶۲ درجه، (۱۱۲) در حدود ۶۵ درجه و (۳۰۱) در حدود ۶۶ درجه در پراش پرتو ایکس در شکل قابل تشخیص است و شکل گیری فاز کریستالی اکسید قلع را تایید می‌کند.



شکل ۲-۱۴: الف: نمودار XRD مربوط به نانو میله‌های SnO_2 با زمان واکنش ۱۲۰ min ب: نمودار XRD مربوط به نانو میله‌های SnO_2 با زمان واکنش ۹۰ min



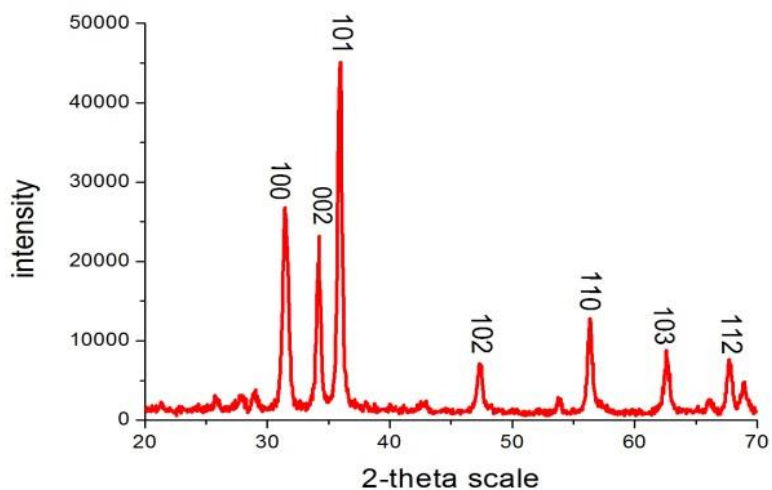
شکل ۲-۱۵: الف: نمودار XRD از نانو میله‌های رشد داده شده با شار گاز واکنشگر ۱۵۰ sccm ب: نمودار XRD از نانو میله‌های رشد داده شده با شار گاز واکنشگر ۱۰۰ sccm

۲-۸-۲ اکسید روی

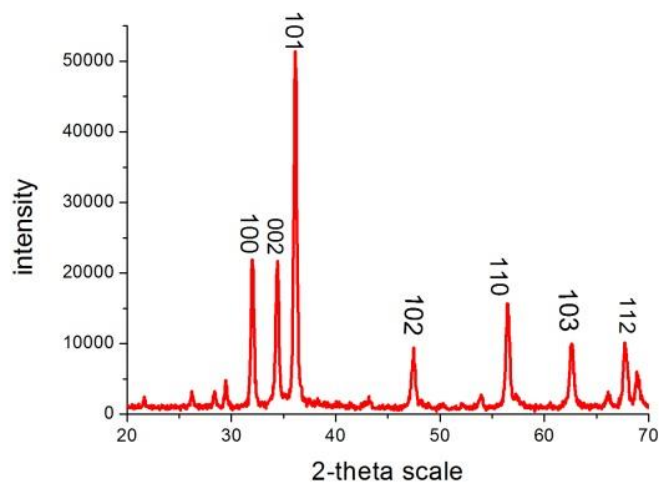
طیف XRD این نانوساختارها در شکل نشانگر آن است که همگی آنها از ساختار هگزاگونال

ورتزایت بسببوری با جهت رشد ترجیحی (۰۰۲) با پارمترهای شبکه $a = 0.325 \text{ nm}$ و $c = 0.521 \text{ nm}$

هستند. تمامی پیک‌ها در طیف‌های XRD ساختار اکسید روی را نشان می‌دهد.

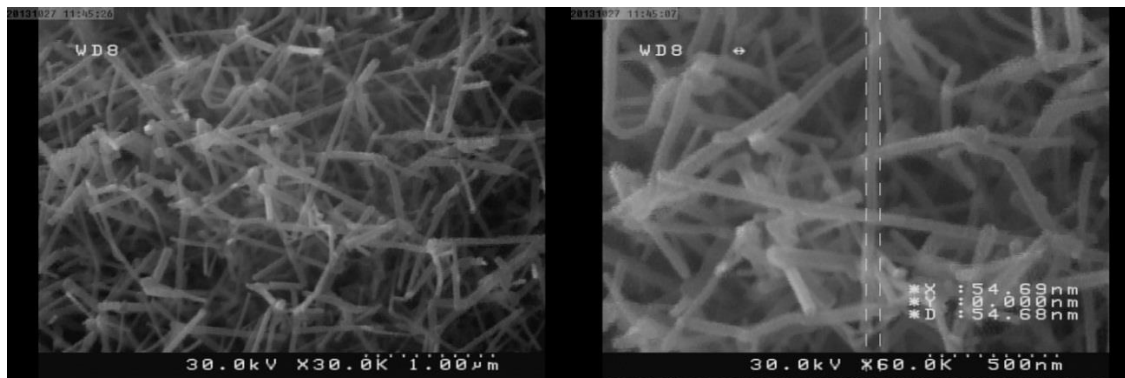


شکل ۲-۱۶: نمودار XRD از نانو میله‌های رشد داده شده ZnO با شار گاز واکنشگر ۱۵۰ sccm



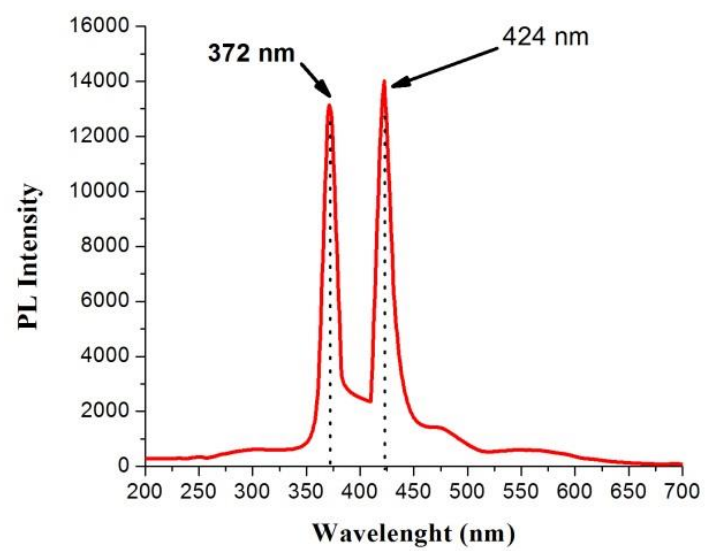
شکل ۲-۱۷: نمودار XRD از نانو میله‌های رشد داده شده ZnO با شار گاز واکنشگر ۱۰۰ sccm

اکسید روی سنتز شده بر روی زیر لایه‌ی آلومینا هر چند برای مقاصد حسگری مناسب نبود و از ماندگاری خوبی برخوردار نیست اما تصاویر SEM تهیه شده‌ی یکی از نمونه‌ها به خوبی تشکیل نانو ساختار را تایید می‌کند.



شکل ۲-۱۸ : تصاویر SEM نانو سیم‌های ZnO

اندازه‌گیری فوتولومینسانس برای تحقیق کیفیت نانو میله‌های SnO_2 انجام شده است. شکل طیف PL در دمای اتاق نانوسیم‌های SnO_2 را نشان می‌دهد که دارای پیک‌های نسبتاً شدید در ۳۷۲ و ۴۲۴ نانومتر است که با توجه به گزارشاتی که تاکنون شده است مربوط به گسیل نواری نانوسیم‌های SnO_2 می‌باشد [۳۱]. این گسیل نواری مربوط به نقایص ساختاری که احتمالاً به دلیل آهنگ رشد بالا بوده است، می‌باشد [۲۳]. با توجه به طیف فوتولومینسانس مشخص است اکسید قلع در طول موج‌های حدود ۳۷۰ و ۴۲۰ گسیل بسیار خوبی دارد. در نتیجه در این طول موج‌ها طیف جذبی خوبی می‌تواند داشته باشد. با توجه به طیف جذبی می‌توان این ماده را با یک چشمه‌ی UV تحریک کرد. در حسگر های گازی صنعتی وجود ناحیه‌ی حرارتی می‌تواند برای گازهای قابل اشتعال خطر ساز باشد. در نتیجه این حسگر را می‌توان با نور تحریک کرد تا ناحیه‌ی حرارتی را حذف شود.



شکل ۱۹-۲ : طیف PL نمونه SnO_2

فصل سوم

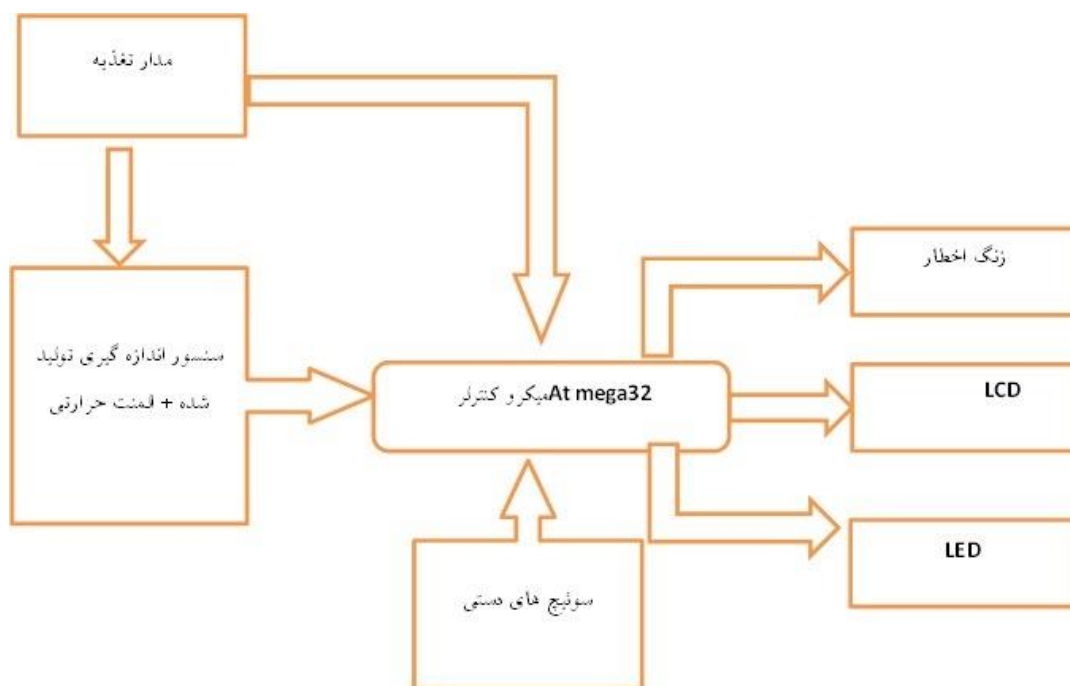
مدار الکترونیکی حسگر گازی

صنعتی

۱-۳ مقدمه

در حسگرهای گازی صنعتی برای پردازش اطلاعات و تبدیل پارامترهای متغیر (مقاومت، ولتاژ و...) به اطلاعات قابل فهم و نمایش آن‌ها بر روی نمایشگرها از مدار الکترونیکی استفاده می‌شود. هدف از تولید مدار الکترونیکی، ساخت وسیله‌ای هوشمند است که بتواند مقدار تغییرات مقاومت ایجاد شده توسط سنسور را اندازه‌گیری کرده و با الگوریتم‌های کالیبره کردن^۱ بتواند تا حد امکان خطای اندازه‌گیری و سایر نویزها را حذف کند و در نهایت با مطابقت دادن اطلاعات بدست آمده نوع گاز تست شده را مشخص کرده و در بخش خروجی آن را نمایش دهد.

۲-۳ دیاگرام کلی مدار الکترونیکی



شکل ۱-۳: دیاگرام کلی مدار الکترونیکی حسگر گازی

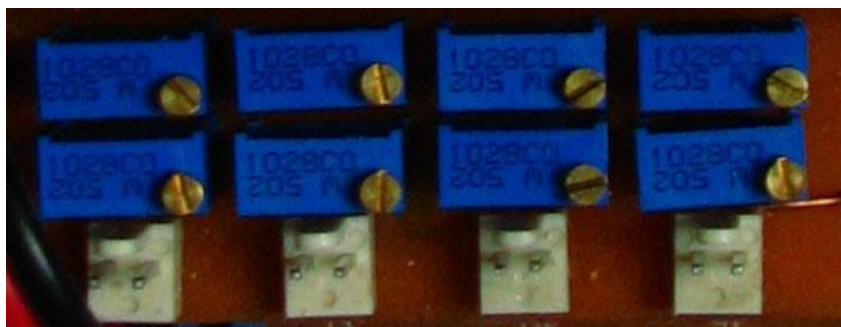
این مدار به سه بخش ورودی، پردازش و خروجی تقسیم می‌شود که به شرح ذیل می‌باشند.

^۱ calibration

^۲ Diagram

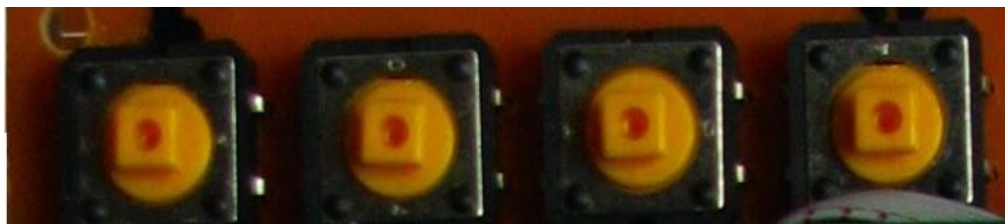
۱-۲-۳ بخش ورودی

این بخش شامل دو قسمت می‌باشد. قسمت اول مجموعه مقاومت‌های متغیری که برای اندازه‌گیری خروجی سنسور به کار می‌رود و یا به عبارت دیگر، برای کالیبره کردن دستی در سیستم مورد استفاده قرار می‌گیرند. این مدار برای حسگری طراحی شده‌است که قابلیت اتصال به چهار نمونه‌ی حسگری متفاوت را دارد که هر یک از آن‌ها توانایی آشکار سازی گازهای مختلف را دارند. به همین منظور از چهار ورودی مختلف استفاده شده‌است تا هر یک از حسگرها به طور جداگانه برای گازهای مختلف کالیبره شوند. علاوه بر این چون دمای کار برای حسگرهای مختلف با یکدیگر تفاوت دارد، می‌توان با تغییر ولتاژ هر یک از هیترهای موجود در نمونه‌های حسگری دمای کاری متفاوتی را برای هر یک از آن‌ها تنظیم کرد.



شکل ۲-۳: پتانسیو متر یا مقاومت‌های متغیر استفاده شده در مدار

قسمت دوم سویچ‌های جداگانه‌ای است که جهت عیب‌یابی و اشکال زدایی کردن برنامه و استارت و استاپ کردن نرم افزاری مدار به کار می‌رود.



شکل ۳-۳: سویچ‌های عیب یابی

در این مدار چهار عدد از این کلیدها برای راحتی اپراتور در نظر گرفته شده است تا هر یک از حسگرها به طور جداگانه کنترل شود.

۲-۲-۳ بخش پردازش

در این بخش از یک میکروکنترلر^۱ ATmega 32 از خانواده AVR شرکت اتمل^۲ استفاده شده که با توجه به شرایط آزمایشگاهی از مزیت‌های نسبی مانند در دسترس بودن و پروگرام کردن راحت و با سرعت بالا و امکان اتصال بخش ADC^۳ و دیگر مزایا نسبت به میکروکنترلرهای موجود بهره‌مند است.

۱-۲-۲-۳ میکروکنترلرها AVR و معرفی مدل ATmega32

یکی از انواع میکروکنترلرهای جدید که در بازار الکترونیک ارائه شده است، میکروکنترلرهای شرکت اتمل با نام میکروکنترلرهای خانواده AVR می‌باشد. این میکروکنترلرهای هشت بیتی به دلیل قابلیت برنامه نویسی توسط کامپایلر زبان‌های سطح بالا (HLL)^۴ بسیار مورد توجه قرار می‌گیرند. این میکروکنترلرها از معماری^۵ RISC برخوردارند و شرکت اتمل سعی نموده است با استفاده از معماری پیشرفته و دستورات بهینه، حجم کد تولید شده را کم و سرعت اجرای برنامه را بالا ببرد.

^۱ Microcontroller

^۲ Atmel

^۳ Analog to Digital Convertor

^۴ High-level programming language

^۵ Reduced Instruction set computer

یکی از مشخصات این نوع میکروکنترلرها دارا بودن ۳۲ رجیستر^۱ همه منظوره می‌باشد. همچنین در این میکروکنترلرها از حافظه‌های کم مصرف و غیر فرار فلاش^۲ و EEPROM^۳ استفاده می‌شود.

کامپایلرهایی به زبان BASIC و C که زبانهای پرکاربرد در دنیا هستند، برای این نوع میکروها طراحی شده‌است و علاوه بر آن از زبان اسمبلی نیز همچنان می‌توان برای برنامه نویسی استفاده کرد.

به عنوان مثال کامپایلر^۴ BASCOM با زبان BASIC برای برنامه نویسی این نوع از میکروکنترلرها می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد.

میکروکنترلرهای AVR به سه دسته اصلی تقسیم می‌شوند:

• سری AT90S یا AVR

• سری TINYAVR

• سری MEGA AVR

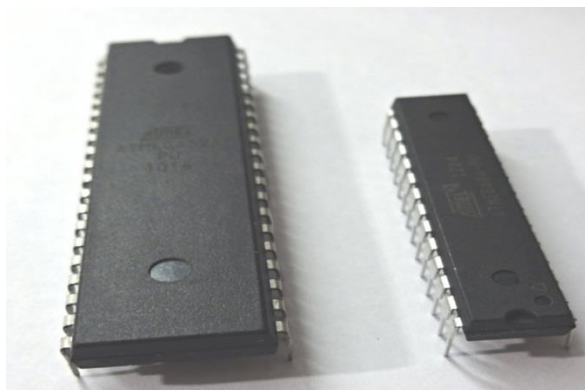
میکروکنترلرهای نوع MEGA AVR دارای قابلیت‌های بیشتری نسبت به دو سری دیگر هستند. در اینجا به بررسی مشخصات و پایه های یکی از میکروکنترلرهای پرکاربرد سری مگا به نام ATmega32 می‌پردازیم:

^۱ Register

^۲ Flash

^۳ Electrically Erasable Programmable Read-Only Memory

^۴ Compiler



شکل ۳-۴: نمایی از میکروکنترلر AVR

۲-۲-۲-۳ مهم‌ترین مشخصات این میکروکنترلر ATMEGA 32

- کارایی بالا و توان مصرفی کم
- ۳۲ رجیستر (ثبات) ۸ بیتی
- سرعت با سقف ۱۶ میلیون دستور در ثانیه در فرکانس 16 MHZ
- ۳۲ کیلو بایت حافظه فلاش داخلی قابل برنامه‌ریزی با قابلیت ده هزار بار نوشتن و پاک کردن
- ۲ کیلو بایت حافظه داخلی^۱ SRAM
- ۱۰۲۴ بایت حافظه EEPROM داخلی قابل برنامه‌ریزی با قابلیت صد هزار بار نوشتن و خواندن
- قابلیت ارتباط JTAG^۱

^۱ Static random-access memory

- دو تایمر^۲/شمارنده هشت بیتی
- یک تایمر/شمارنده شانزده بیتی
- چهار کانال PWM^۳
- هشت کانال مبدل A/D ده بیتی
- یک مقایسه کننده آنالوگ داخلی
- برنامه‌ی نگهبان^۴ قابل برنامه‌ریزی با اسیلاتور داخلی
- ارتباط سریال برای برنامه‌ریزی: ISP^۵
- سریال قابل برنامه‌ریزی^۶
- دارای شش حالت خواب
- اسیلاتور داخلی RC
- کار با ولتاژ ۴/۵ تا ۵/۵ ولت
- فرکانس کاری صفر تا ۱۶ مگاهرتز

^۱ Joint Test Action Group

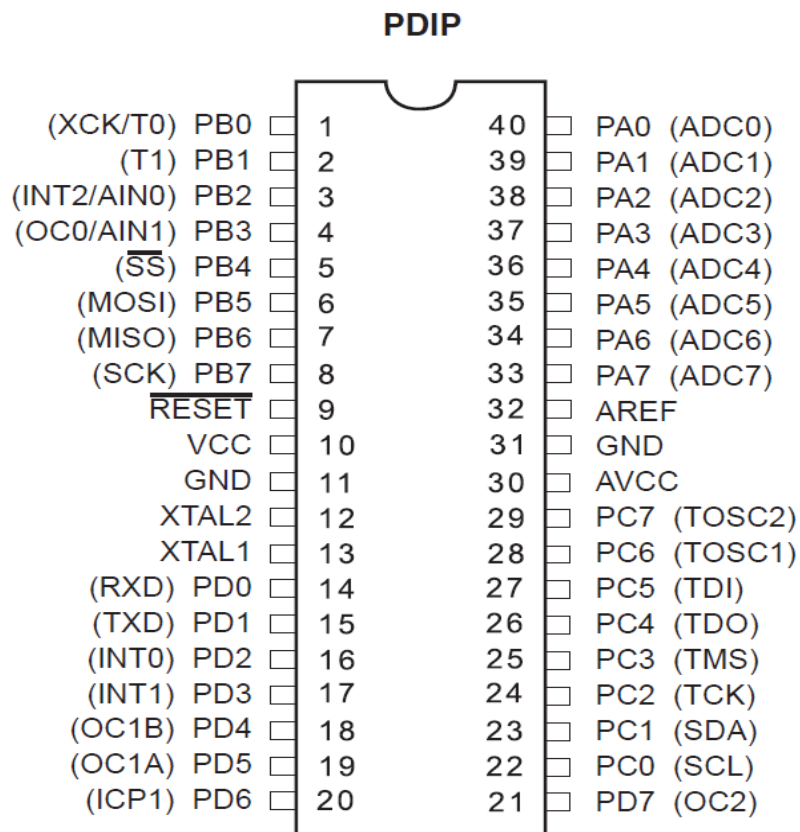
^۲ timer

^۳ Pulse-width modulation

^۴ Watchdog

^۵ Internet service provider

^۶ Usart



شکل ۳-۵: میکروکنترلر ATMEGA32 و تمام پایه‌های آن

۳-۲-۲-۳ نحوه ی کار با میکروکنترلر ATMEGA 32

ابتدا پایه‌های GND^۱ را به منفی (صفر ولت) اتصال می‌دهیم. سپس با استفاده از یک رگولاتور

7805 که در مدار تعبیه شده ولتاژ 5/00v را از طریق پایه ی VCC در اختیار میکرو قرار می‌دهیم.

با تنظیم کلاک داخلی 4MHZ، میکرو کار خود را آغاز خواهد کرد. پایه ی reset جهت شروع

مجدد سخت افزاری میکروکنترلر به کار می‌رود، به این صورت که این پایه را با یک میکروسوئیچ به

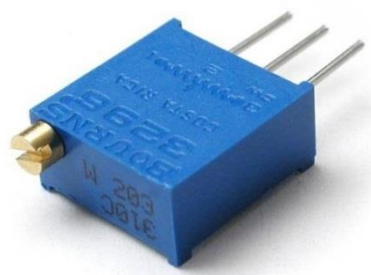
منفی اتصال می‌دهیم.

^۱ Ground

پین‌های شماره ۶ الی ۱۱ جهت پروگرام کردن میکرو از طریق ارتباط ^۱ spi به صورت برنامه نویسی در مدار برنامه‌ریزی خواهد شد.

پین‌های ۲، ۱ جهت نوسان سازی خارجی استفاده خواهد شد. در این مدار از پورت ^۲ B میکرو جهت راه اندازی LCD استفاده می‌شود.

این مدار برای اندازه‌گیری و آنالیز مقاومت‌های متغیر حسگرها در مجاورت گازهای مختلف طراحی شده است. این کار از طریق اعمال ولتاژ معین که از طریق یک چند نوبت برای هر واحد اندازه گیری تعبیه شده و اندازه‌گیری ولتاژ بعد از سنسور توسط واحد ^۳ adc میکروکنترلر انجام می‌شود.



شکل ۳-۶: پتانسیومتر برای تنظیم مقاومت و کالیبره کردن سنسور

این بخش از میکروکنترلر به پورت A میکرو اتصال دارد و یک داده خروجی دیجیتال با ۱۰ بیت ^۴ داده است. این داده پس از اندازه‌گیری از الگوریتم‌های کالیبریشن عبور داده شده تا خطای اندازه گیری را به حداقل رساند و نهایتاً در اختیار واحد خروجی برنامه قرار گرفته و آن را به صورت منظم بر روی LCD نمایش دهد.

توانایی میکرو برای اندازه‌گیری ولتاژ مقادیر بین صفر تا ۵ ولت می‌باشد. علاوه بر موارد ذکر شده

^۱ Serial peripheral interface

^۲ PORT

^۳ Analog digital convertor

^۴ bit

این مدار مجهز به یک زنگ اختار و یک LED^۱ جهت دباگ کردن^۲ و تست می باشد.

در این مدار از چند خازن الکترولیت^۳ و چند خازن عدسی جهت کاهش نواسانات ناخواسته ولتاژ

استفاده می گردد.



شکل ۳-۷: نمایی از خازن الکترولیت و عدسی استفاده شده در مدار

۳-۲-۳ خروجی

ال سی دی ها به دونوع اساسی الفبایی که فقط م توانند حروف الفبای انگلیسی به اضافهی

کارکترها معمول را نمایش دهد(مثلا * و / و | و ...). و دیگری قادر به نمایش تصاویر و تمامی کارکترها

است. البته بسته به نوع ال سی دی این نمایش نیز می تواند متفاوت باشد. در بخش خروجی از یک

lcd 4×20 کاراکتری استفاده شده است. این نمایشگر از طریق پروتکل ارتباطی spi به میکروکنترلر

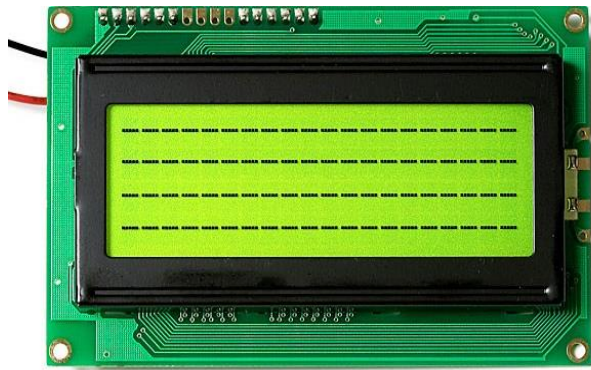
متصل می شود. این نمایشگر مقاومت های متغیر نمونه های حسگری را در مجاورت گازهای مختلف

قرار می گیرند را نشان می هد.

^۱ Liquid-crystal-display

^۲ debug

³ Electrolytes



شکل ۳-۸ : LCD ۴×۲۰ استفاده شده در مدار

۳-۳ تغذیه مدار

تغذیه این مدار از دو بخش تشکیل می‌شود :

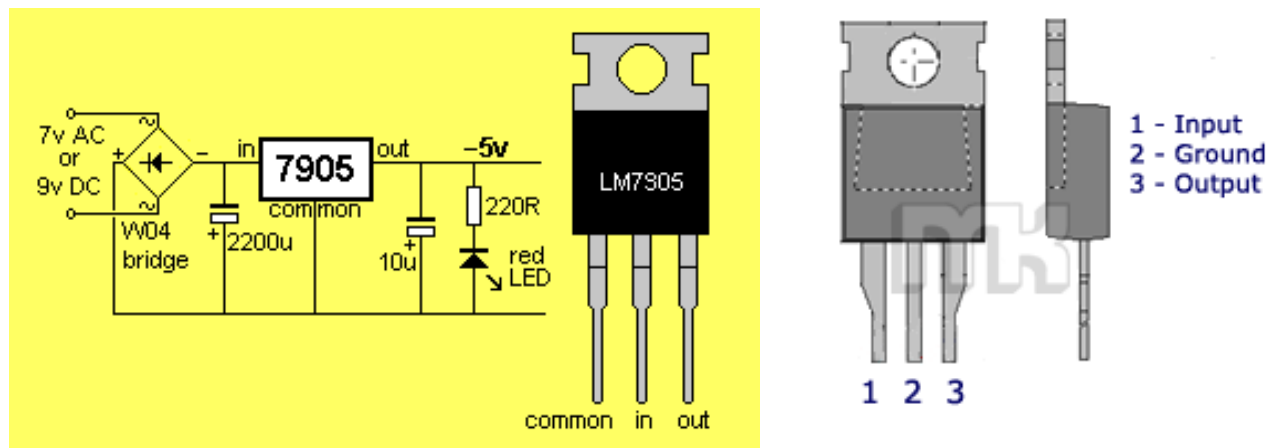
اعمال ولتاژ به المنت موجود در نمونه‌ی حسگری که این ولتاژ بین ۳ تا ۱۲ ولت متغیر است تا حسگر در دماهای مختلف عملیات آشکارسازی را انجام دهد. این مدار توسط یک ترانزیستور، ولتاژ اعمال شده به المنت را کنترل می‌کند.

تغذیه مدار اصلی که شامل میکروکنترلر ، lcd ، و سایر بخش‌های دیجیتال است. برای راه اندازی این مدار از دو رگولاتور استفاده شده‌است . اولین رگولاتور 7812 جهت ایجاد ولتاژ ثابت ۱۲ ولت و دیگری رگولاتور 7805 جهت ایجاد ولتاژ ثابت ۵ ولت است .

به منظور تثبیت ولتاژ مورد نظر در نقاط مختلف مدار از آی سی‌های رگولاتور استفاده می‌کنیم. تثبیت به این منظور انجام می‌شود که ما در مدار نیاز به یک ولتاژ ثابت، مثلاً ۵ ولت dc داریم ولی نوساناتی در ولتاژ ورودی به مدار ما وجود دارد که بر عملکرد مدار تاثیر می‌گذارد. از این رو از آی سی رگولاتور به منظور تثبیت‌کننده ولتاژ استفاده می‌کنیم.

آی سی رگولاتور دو نوع مثبت و منفی هستند و با پیش شماره‌های ۷۸ برای نوع مثبت و ۷۹ برای نوع منفی شناخته می‌شوند دو رقم بعد از این عددها نشان دهنده ولتاژ آی سی می‌باشد.

رگولاتور L7812 قطعه‌ای جهت کاهش و تثبیت ولتاژ می‌باشد. این آی سی می‌تواند با ولتاژ ورودی تا ۳۵ ولت، در خروجی ولتاژ تثبیت شده ۱۲ ولت مثبت ارائه دهد.



شکل ۳-۹: آی سی رگولاتور و نقش هر یک از پایه‌های آن

۴-۳ برنامه نویسی میکروکنترلر ATMEGA 32

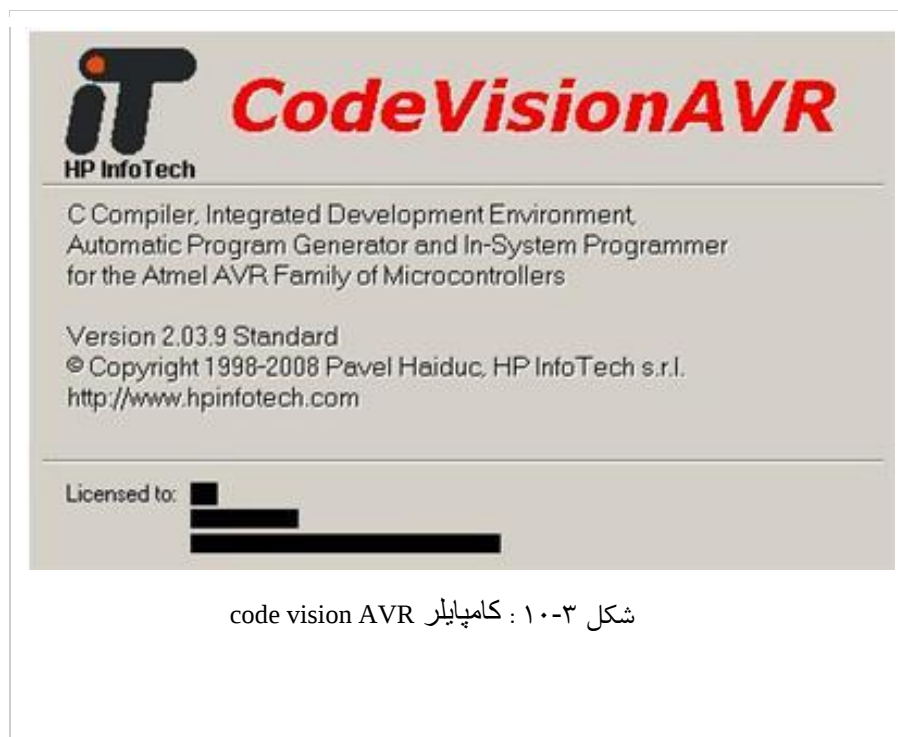
مزیت استفاده از زبان C :

زبان C دارای ساختار یکپارچه و نسبتاً واحدی است که موجب سهولت در کار می‌شود. از نرم افزارهایی که به جهت برنامه نویسی و پروگرام کردن و شبیه سازی میکروکنترلر استفاده می‌شوند، می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

AVR Studio و Prog isp و Code Vision AVR

در این پروژه از کامپایلر CodeVisionAvr استفاده شده است. این کامپایلر برای میکروکنترلرهای شرکت اتمل طراحی شده است و بر اساس ساختارهای زبان C کار می کند. این نرم افزار تحت محیط های ویندوز Windows 98, Me, NT 4, 2000, XP and Vista اجرا می شود.

این کامپایلر به خاطر داشتن یک wizard که کمک شایانی در ایجاد برنامه می کند شهرت یافته است و برای کاربران غیر حرفه ای که برای مقاصد خاص از میکروکنترلرها استفاده می کنند این wizard فوق العاده مفید و موثر می باشد.



کتابخانه های متنوعی به صورت پیش فرض در codevision وجود دارد که کاربر می تواند در

صورت نیاز از این کتابخانه‌ها استفاده نماید . لیست امکانات codevision از قرار زیر است:

Alphanumeric LCD modules

Philips I²C bus

National Semiconductor LM75 Temperature Sensor

Philips PCF8563, PCF8583, Maxim/Dallas Semiconductor DS1302 and DS1307 Real

Time Clocks

Maxim/Dallas Semiconductor 1 Wire protocol

Maxim/Dallas Semiconductor DS1820, DS18S20 and DS18B20 Temperature Sensors

Maxim/Dallas Semiconductor DS1621 Thermometer/Thermostat

Maxim/Dallas Semiconductor DS2430 and DS2433 EEPROMs

SPI

Power management

Delays

Gray code conversion

یکی از ویژگی‌های خوب این نرم افزار در ورژن های اخیر آن پشتیبانی تقریباً کامل نرم

افزار proteus از کدهای تولید شده توسط این کامپایلر است که به خوبی از آن می‌توان به عنوان

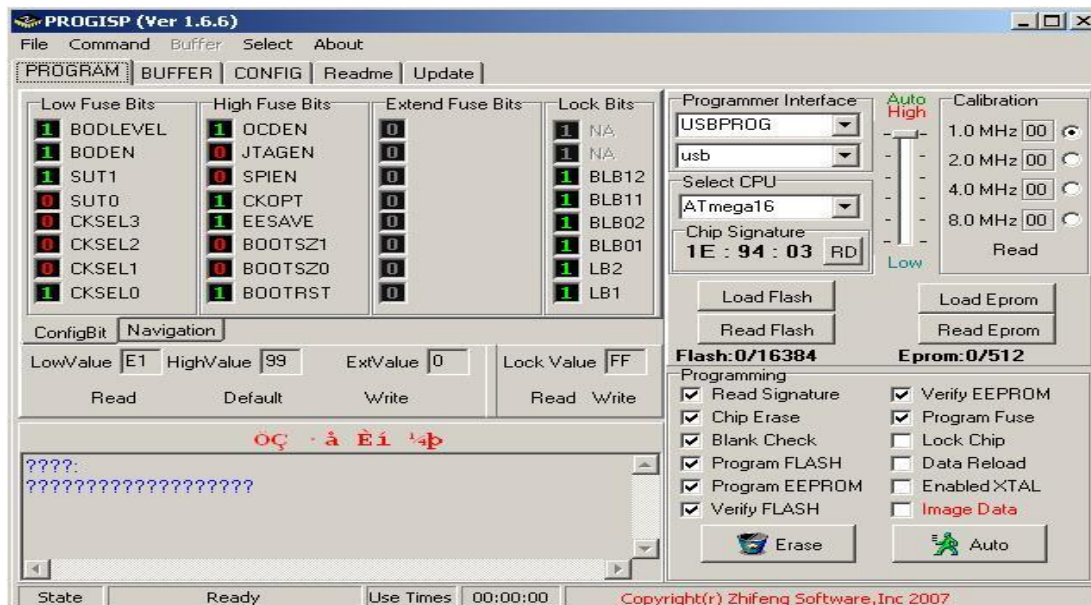
یک تست کننده‌ی کد استفاده کرد.

یکی از نرم افزارهای قدرتمند جهت پروگرام نمودن میکروکنترلرهای AVR نرم افزار progisp

است. این نرم افزار با قابلیت پشتیبانی از تعداد بسیار زیادی پروگرامر، از محبوبیت بسیاری در میان

کاربران برخوردار است. در این پروژه برای برنامه نویسی از نرم افزار code vision avr و برای پروگرام

کردن میکروکنترلر از نرم افزار prog isp استفاده می‌شود.



شکل ۳-۱۱ : نرم افزار PROGISP

متن برنامه‌ی نوشته شده به صورت زیر می‌باشد:

/******

This program was produced by the
CodeWizardAVR V2.03.4 Standard
Automatic Program Generator

© Copyright 1998-2008 Pavel Haiduc, HP InfoTech s.r.l.

<http://www.hpinfotech.com>

Project :

Version :

Date : 2012/10/27

Author :

Company :

Comments:

Chip type : ATmega32

Program type : Application

Clock frequency : 4.000000 MHz

Memory model : Small

External RAM size : 0

Data Stack size : 256

*****/

```
#include <mega32.h>
```

```
// Alphanumeric LCD Module functions
```

```
#asm
```

```
.equ __lcd_port=0x18 ;PORTB
```

```
#endasm
```

```
#include <lcd.h>
```

```
#include <delay.h>
```

```
#include <stdlib.h>
```

```
#define buz PORTD.2
```

```
#define ADC_VREF_TYPE 0x40
```

```
#define r1 read_adc(7)
```

```
#define r2 read_adc(6)
```

```
#define r3 read_adc(5)
```

```
#define r4 read_adc(4)
```

```
#define k1 PIND.6
```

```
#define k2 PIND.5
```

```
#define k3 PIND.4
```

```
#define k4 PIND.3
```

```
float x[11]={0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0};
```

```
// Read the AD conversion result
```

```
bit lock = 1;
```

```
int delay_counter = 0;
```

```
unsigned int read_adc(unsigned char adc_input)
```

```
{
```

```
ADMUX=adc_input | (ADC_VREF_TYPE & 0xff);
```

```
// Delay needed for the stabilization of the ADC input voltage
```

```
delay_us(10);
```

```

// Start the AD conversion
ADCSRA|=0x40;
// Wait for the AD conversion to complete
while ((ADCSRA & 0x10)==0);
ADCSRA|=0x10;
return ADCW;
}

// Declare your global variables here
void alarm(char num,char delay){
char counter=0;
for(counter=0;counter<num;counter++){
buz=1;
delay_ms(delay);
buz=0;
delay_ms(delay);
}
}

void error(void){
alarm(200,1);
buz=1;
delay_ms(400);
alarm(200,1);
buz=1;
delay_ms(400);
}

void v2lcd(unsigned long int data,char x ,char y){
char str[16];
ltoa(data,str);
lcd_gotoxy(x,y);
lcd_puts(str);
//lcd_putsf(" ");
}

```

```

void w2lcd(char flash *lc2,char x,char y){
lcd_gotoxy(x,y);
lcd_putsf(lc2);
}
void main(void)
{
// Declare your local variables here


// Input/Output Ports initialization
// Port A initialization
// Func7=In Func6=In Func5=In Func4=In Func3=In Func2=In Func1=In Func0=In
// State7=T State6=T State5=T State4=T State3=T State2=T State1=T State0=T
PORTA=0x00;
DDRA=0x00;


// Port B initialization
// Func7=In Func6=In Func5=In Func4=In Func3=In Func2=In Func1=In Func0=In
// State7=T State6=T State5=T State4=T State3=T State2=T State1=T State0=T
PORTB=0x00;
DDRB=0x00;


// Port C initialization
// Func7=In Func6=In Func5=In Func4=In Func3=In Func2=In Func1=In Func0=In
// State7=T State6=T State5=T State4=T State3=T State2=T State1=T State0=T
PORTC=0x00;
DDRC=0x00;


// Port D initialization
// Func7=In Func6=In Func5=In Func4=In Func3=Out Func2=Out Func1=In Func0=In
// State7=T State6=T State5=T State4=T State3=0 State2=0 State1=T State0=T
PORTD=0x00;
DDRD=0x0C;

```

```

// Timer/Counter 0 initialization
// Clock source: System Clock
// Clock value: Timer 0 Stopped
// Mode: Normal top=FFh
// OC0 output: Disconnected
TCCR0=0x00;
TCNT0=0x00;
OCR0=0x00;

// Timer/Counter 1 initialization
// Clock source: System Clock
// Clock value: Timer 1 Stopped
// Mode: Normal top=FFFFh
// OC1A output: Discon.
// OC1B output: Discon.
// Noise Canceler: Off
// Input Capture on Falling Edge
// Timer 1 Overflow Interrupt: Off
// Input Capture Interrupt: Off
// Compare A Match Interrupt: Off
// Compare B Match Interrupt: Off
TCCR1A=0x00;
TCCR1B=0x00;
TCNT1H=0x00;
TCNT1L=0x00;
ICR1H=0x00;
ICR1L=0x00;
OCR1AH=0x00;
OCR1AL=0x00;
OCR1BH=0x00;
OCR1BL=0x00;

// Timer/Counter 2 initialization

```

```

// Clock source: System Clock
// Clock value: Timer 2 Stopped
// Mode: Normal top=FFh
// OC2 output: Disconnected
ASSR=0x00;
TCCR2=0x00;
TCNT2=0x00;
OCR2=0x00;

// External Interrupt(s) initialization
// INT0: Off
// INT1: Off
// INT2: Off
MCUCR=0x00;
MCUCSR=0x00;

// Timer(s)/Counter(s) Interrupt(s) initialization
TIMSK=0x00;

// Analog Comparator initialization
// Analog Comparator: Off
// Analog Comparator Input Capture by Timer/Counter 1: Off
ACSR=0x80;
SFIOR=0x00;

// ADC initialization
// ADC Clock frequency: 1000.000 kHz
// ADC Voltage Reference: AVCC pin
// ADC Auto Trigger Source: None
ADMUX=ADC_VREF_TYPE & 0xff;
ADCSRA=0x82;

// LCD module initialization

```

```

lcd_init(20);
x[1]=0;
while (1)
{
    w2lcd("r1=",0,0);
    w2lcd("r2=",0,1);
    w2lcd("r3=",0,2);
    w2lcd("r4=",0,3);
    w2lcd("ohm",7,1);

    v2lcd(r1,13,0);
    v2lcd(r2,13,1);
    v2lcd(r3,13,2);
    v2lcd(r4,13,3);

    //x[1] = (488000/76)-(r1*450/76);
    //if ( r1<230 || r1>1010)  alarm(1,10);
    //x[2] = -(r2*100/9)+59000/9;

    x[1] = 6500-(r2*6);
    if (( r2<240 || r2>1010)&&(lock==1))  alarm(1,10);
    if (k2==1) lock=0;
    v2lcd(x[1],3,1);

    //v2lcd(k4,16,3);
    //v2lcd(k3,17,3);
    //v2lcd(k2,18,3);
    //v2lcd(k1,19,3);

    if (delay_counter>10) {
        delay_counter=0;
        lcd_clear();
    }
}

```

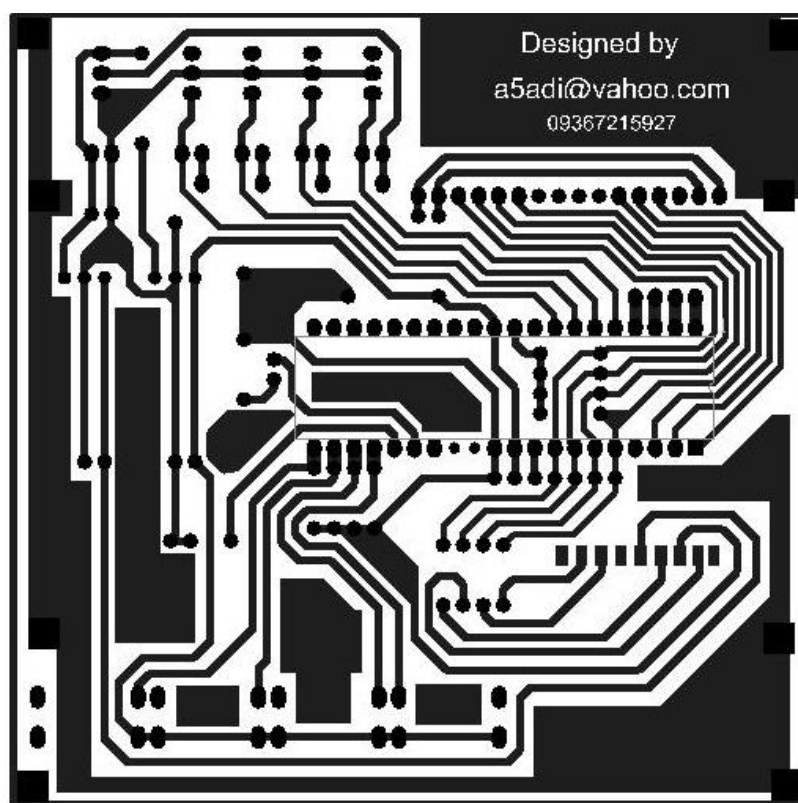
```

delay_counter++;
//delay_ms(1);
//break;

};
}

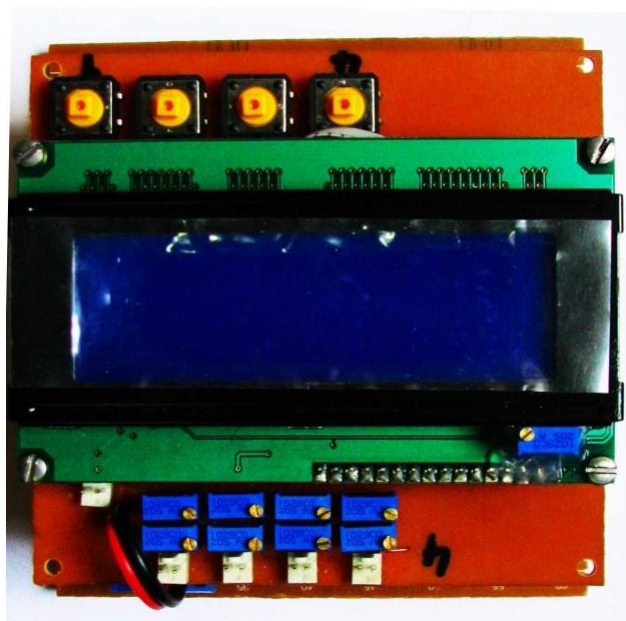
```

در طراحی pcb این مدار از نرم افزار Altium designer 08 استفاده شده است که یکی از قدرتمند ترین نرم افزار ها در طراحی مدارهای الکترونیکی است. نقشه pcb طراحی شده به صورت زیر است.

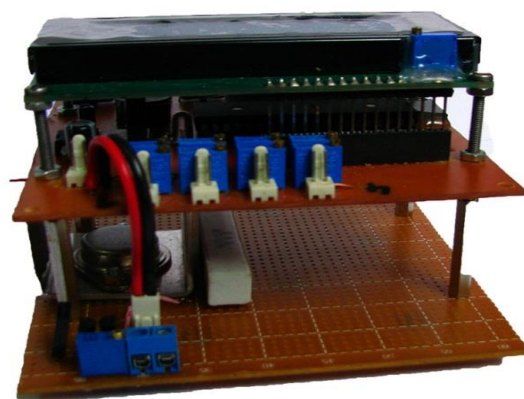
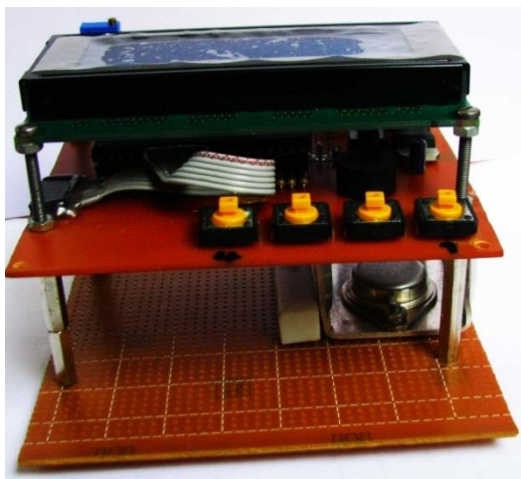


شکل ۳-۱۲: نقشه ی pcb مدار قبل از مرحله ی چاپ

مدار نهایی پس از تولید و مونتاژ



شکل ۳-۱۳: نقشه مدار چاپی



شکل ۳-۱۴: شکل کلی مدار پس از چاپ

فصل چهارم:

نتایج مشخصه‌یابی حسگرهای گازی ساخته

شده بر پایه‌ی نانومیله‌های اکسید قلع

نانو ساختارهای سنتز شده ی اکسید قلع و اکسید روی برای بررسی تست‌های حسگری مورد مطالعه قرار گرفتند. از آنجایی که لایه‌های تشکیل شده از اکسید روی بر روی زیر لایه ی آلومینا از پایداری خوبی برخوردار نبودند، در نتیجه برای تست‌های حسگری از آن‌ها استفاده نکرده و فقط حسگرهای اکسید قلع (SnO_2) در مجاورت گازهای مختلف مورد بررسی قرار گرفتند. عملکرد حسگری نانوسیم‌های SnO_2 ساخته شده، برای دو گاز مورد مطالعه قرار گرفت:

(۱) گاز مایع^۱

(۲) دی هیدروژن سولفید (H_2S)

برای بررسی حساسیت حسگرگازی نانوسیم‌های SnO_2 از غلظت‌های مختلف گاز مایع ۱۰ ppm، ۱۰۰ ppm، ۲۰۰ ppm، ۵۰۰ ppm، ۱۰۰۰ ppm و برای بخار اتانول از غلظت‌های ۴۰۰۰ ppm، ۸۰۰۰ ppm و ۱۲۰۰۰ ppm استفاده شد. برای کنترل دقیق جریان گاز، از یک فلوکنترلر دیجیتال بهره بردیم.

۲-۴ مشخصه‌یابی فیلامان داغ

در حسگر صنعتی قابل حمل هیتر (فیلامان داغ) درون زیر لایه قرار گرفته است طبیعتاً نحوه ی قرار گیری آن در زیر لایه از اهمیت ویژه ای برخوردار است تا با کمترین ولتاژ بیشترین گرما را تولید کند. لذا ابتدا فیلامان‌ها را به صورت یک صفه پیچیدیم و بعد به صورت دو صفه ی روی هم که در شکل مشخص است. ولی نهایتاً به صورت فنرهایی کنار یک دیگر دمای کار مناسب را از هیتر دریافت کرد.

در حالتی که سیم‌های المنت به صورت فنرهای پیچیده شده در کنار یکدیگر قرار گرفتند چون

^۱ Liquified petroleum gas (LPG)

نسبت به حالت‌های قبلی طول بیشتری از هیتر به صورت فنر در آمده است، بازدهی بیشتری دارد. البته تمام این آزمون و خطاها برای رسیدن به شکل هیتر قرار گرفته در زیر لایه به این خاطر بود که تا حد ممکن نمونه‌ی حسگری تولید شده کوچک باشد. قالب‌هایی که برای زیرلایه‌ها ساخته شد در ابعاد $4 \times 8 \times 6$ mm و $4 \times 8 \times 10$ mm و دایره‌ایی به قطر ۶ mm و ضخامت ۴ mm طراحی شده‌اند. چون در حسگر قابل حمل ابعاد نمونه‌ی حسگری نمی‌تواند از اندازه‌ای بزرگتر باشد. در زیر جدولی تهیه شده‌است که در آن زیرلایه‌هایی که المنت‌های فنر شده در کنار یکدیگر در ۳ ردیف قرار گرفته اند و قطر فنرها $1/5$ mm است با اعمال ولتاژ دو سر هیتر جریان عبوری از آن و دمایی که زیر لایه به آن می‌رسد را نشان می‌دهد. دماهایی که در جدول زیر به دست آمده‌اند به گونه‌ای هستند که تا دمای کار حسگر گازی SnO_2 است.

ولتاژ (V)	جریان (A)	دمای زیر لایه
۶/۷	۰/۷۸	100°C
۱۰	۱/۱۲	150°C
۱۰/۷	۱/۲۵	200°C
۱۱/۲	۱/۳۳	250°C
۱۲	۱/۳۹	300°C

جدول ۴-۱: مشخصه‌یابی دمایی حسگر

در جدول بالا با تغییر ولتاژ دمای نمونه‌ی حسگری افزایش می‌یابد و در حداکثر ولتاژ ۱۲ V دمای کار 300°C را تامین می‌کند. بعد از مشخصه‌یابی دمایی نمونه‌های حسگری نوبت به الکتروگذاری نمونه‌ها می‌رسد.

۳-۴ الکتروودگذاری

یکی از متغیرهای مهم در پاسخ حسگری حسگرهای هدایت‌سنجی، الکترودهای میکروساختار است. بسیاری از گازهای مورد مطالعه مثل اتانول، به راحتی روی سطح اکسید فلز در دماهای کار بالا تجزیه می‌شوند و شاهد تغییرات غلظت گاز مورد نظر در مواد اکسید فلز خواهیم بود. در نتیجه غلظت گاز مورد نظر در روی سطح لایه، بسیار کمتر از غلظت آن در اتمسفر خارج است. یک مسیر کوتاه‌تر برای پخش گاز، افزایش غلظت گاز روی سطح و در نتیجه حساسیت بهتر برای حسگر است.

در این پروژه الکترودهای طلا را به فاصله ۴-۵mm از هم، روی سطح نانوسیم‌های اکسید قلع با استفاده از یک ماسک ساده از ورقه‌ی آلومینیوم به روش تبخیر حرارتی جایگذاری کردیم (شکل) به-طوری که ضخامت الکترودها ۲۰۰ nm بود.

۱-۳-۴ تبخیر حرارتی در خلا

در این روش جایگذاری ماده در خلا صورت می‌گیرد. فرایند لایه‌نشانی شامل مراحل زیر است:

۱- تبدیل ماده مورد نظر توسط تبخیر از حالت جامد به حالت گازی

۲- انتقال اتم‌ها از منبع تبخیر به زیرلایه

۳- چگالش این ذرات به شکل جامد بر روی زیرلایه

ساده‌ترین روش برای تبخیر مواد استفاده از روش تبخیر مقاومتی است. در این روش از یک منبع تبخیر (قایق یا بوت^۱) از جنس فلزات مقاوم (مانند تنگستن، تانتالوم^۲ یا مولیبدن^۳) یا گرافیت که نقطه ذوب بسیار بالایی دارند، استفاده می‌شود [۲]. در این روش طلا به صورت ورقه‌های بسیار نازک در قایق تنگستن قرار داده شد و با عبور جریان الکتریکی از قایق ماده تبخیر شده و لایه‌نشانی انجام شد.

^۱ boat

^۲ tantalum

^۳ molybdenum

شکل ۴-۱ دستگاه تبخیر حرارتی استفاده شده برای الکتروگذاری را نشان می‌دهد. این دستگاه دارای یک پمپ خلا مکانیکی^۱ (چرخشی روغنی^۲) و یک پمپ جت بخار (پمپ پخشی) است. این سیستم می‌تواند تا حدود 10^{-2} mTorr خلا ایجاد نماید.

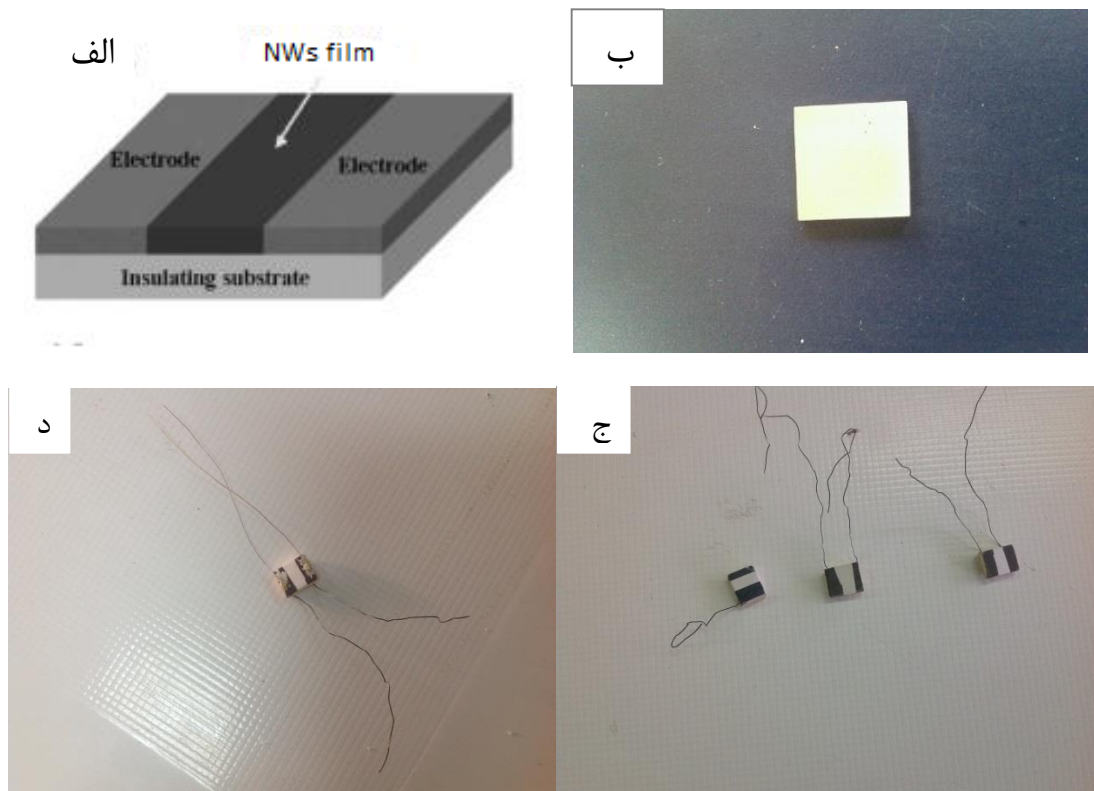
بعد از جایگذاری الکترودهای طلا، نمونه‌ی تهیه شده با کمک چسب نقره و سیم مسی به اتصالات مربوط به اهم متر متصل شده تا به طور کامل برای تست‌های حسگری آماده شود.



شکل ۴-۱ : دستگاه تبخیر حرارتی موجود در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود

^۱ Rotary

^۲ Diffusion



شکل ۴-۲: الف) تصویر شماتیک قطعه حسگری. ب) نانوسیم‌های SnO_2 سنتز شده بر روی زیرلایه کوارتز. ج) الکترودهای طلا جایگذاری شده بر روی لایه نانوسیم‌های SnO_2 . د) قطعه حسگری آماده شده.

۴-۴ نحوه اندازه‌گیری غلظت گاز

جزء در میلیون (ppm^1) واحدی است که در غلظت‌های کم گازها به کار می‌رود [۲]. برای محاسبه

غلظت گاز مورد نظر در هوا به ppm از رابطه‌ی زیر:

$$\text{ppm} = \frac{V_{\text{Gas}}}{V_{\text{air}} + V_{\text{Gas}}} \times 10^6 \quad (۱-۴)$$

می‌توان استفاده کرد؛ که در آن V_{gas} حجم گاز مورد نظر و V_{air} حجم هوای موجود در محفظه

مورد نظر است.

^۱ Part Per Million

۵-۴ نتایج حاصل از حسگر نانوساختار SnO_2 سنتز شده به روش CVD

بعد از آماده کردن نمونه‌های برای انجام تست‌های حسگری از یک راکتور استفاده می‌کنیم. این راکتور از قسمت‌های زیر تشکیل شده است:

اتصالات برای برقراری تماس اهمی با لایه‌ی نانوسیم‌های اکسید قلع این اتصالات طوری با الکترودهای فلزی برقرار می‌شود که امکان خواندن لحظه به لحظه مقاومت فراهم شود.

روزنه‌ی ورود گاز هدف: ابعاد این روزنه بسیار کوچک انتخاب شد و فقط در هنگام وارد کردن گاز هدف باز می‌شود.

روزنه‌ی ورودی و خروجی هوا: برای وارد نمودن هوا یا گاز ازت و خارج نمودن گاز هدف باقی مانده در محفظه، جهت آماده سازی مجدد سیستم برای اندازه‌گیری جدید تعبیه شده‌اند. این روزنه‌ها فقط در هنگام ورود گاز ازت باز می‌شوند.

مدار الکتریکی: نمونه‌های حسگری بر روی مدار الکتریکی قرار گرفته تا ولتاژ المنت‌ها را توسط منبع تغذیه تامین کند و مقاومت‌های متغیر را نشان دهد.

محفظه اصلی: تمامی قطعات ذکر شده در بالا، در داخل محفظه‌ای از جنس شیشه قرار می‌گیرند که با یک درب شیشه‌ای، سیستم بسته‌ای را فراهم می‌کند. برای اندازه‌گیری‌های دقیق، این سیستم به وسیله‌ی ارینگ و دستگیره طوری بسته می‌شود که هیچ‌گونه نشتی گاز به بیرون نداشته باشد به منظور جلوگیری از انتقال گرما به بخش‌های مختلف راکتور از عایق‌های حرارتی مناسب استفاده شده‌است.

اهم متر: از یک مولتی متر دیجیتال با دقت بالا مدل PSIP-86D که قابلیت ثبت داده‌ها با کامپیوتر را دارد، استفاده شد. چون مدار توانایی ثبت داده‌ها را ندارد از این مولتی متر استفاده شده تا با ثبت داده‌ها نمودارها را رسم و برای کالیبره کردن حسگر از آن‌ها استفاده کرد.

فلوکنترلر: برای اندازه‌گیری میزان دقیق گاز ورودی به محفظه از یک فلوکنترلر دیجیتال در مسیر ورود گاز به محفظه استفاده شد. این فلوکنترلر با دقت اندازه‌گیری بالا توانایی اندازه‌گیری جریان گاز بین ۰ تا ۱۰۰۰ sccm را دارد که محصول شرکت Besta است.

کپسول گاز مایع: از یک کپسول یک لیتری گاز مایع موجود در بازار برای تامین گاز مایع استفاده شد.

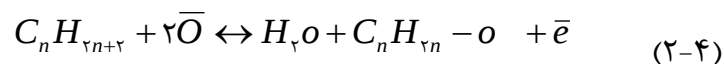
کپسول گاز نیتروژن: از گاز نیتروژن جهت ایجاد تهویه در سیستم و آماده نمودن آن برای اندازه‌گیری مجدد استفاده شد که گاز ازت علاوه بر از بین بردن اثرات رطوبت بر روی حسگر به منظور به‌دست آوردن خط پایه‌ی حسگر به کار برده شده است. کپسول گاز ازتی که در این آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت محصول شرکت Air product با خلوص ۹۹/۹۹۹۹٪ بود.

۴-۵-۱ پاسخ دهی حسگر نانوساختار SnO_2 در مجاورت گاز LPG

دو نمونه از بهترین نمونه‌های حسگر ساخته شده را برای بررسی حساسیت به دو گاز LPG و دی‌هیدروژن سولفید انتخاب شدند. هر دو نمونه نانو میله‌های SnO_2 بر روی زیر لایه‌ی آلومینا ساخته شده‌اند. در ادامه به بررسی اثر دما بر حساسیت این دو حسگر تهیه شده برای غلظت‌های ۱۰۰۰ ppm، ۲۰۰۰ ppm، ۲۵۰۰ ppm و ۳۰۰۰ ppm گاز LPG و ۶۰ ppm و ۳۰ ppm دی‌هیدروژن سولفید می‌پردازیم. برای پایداری مقاومت حسگرها، ابتدا هر کدام را در دمای کار مورد نظر به مدت ۳۰ دقیقه در معرض گاز ازت و محیط قرار دادیم. سپس تمام روزنه‌های راکتور حسگر را کاملاً بسته تا هیچ گونه نشتی نداشته باشد. پس از آن گاز را با فلوی مشخص و مورد نظر به راکتور تزریق می‌کنیم. و اهم‌تر متصل به کامپیوتر مقاومت لحظه به لحظه حسگر را ثبت می‌کند. بعد از اندازه‌گیری هر غلظت مشخص گاز برای برگشتن به حالت پایه‌ی حسگر (خط پایه) روزنه‌ی ورود هوا را باز کرده و اجازه می‌دهیم حسگر مدت طولانی در همان دما در معرض هوا قرار گیرد تا مقاومت آن به خط پایه برگردد. این کار مستلزم زمان بسیاری است که گاه اندازه‌گیری حساسیت حسگر برای یک غلظت مشخص

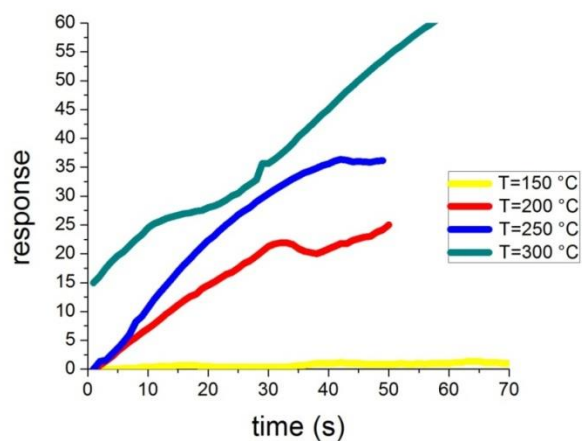
ساعات‌ها به‌طول می‌انجامید. در ادامه نتایج بدست آمده از تست حسگرهایی در دماها و غلظت‌های گازی مختلف را مشاهده خواهید کرد.

مقاومت نمونه‌ها به محض وارد شدن گاز LPG کاهش می‌یابد. هیدروکربن‌ها قبل از واکنش با اکسیژن جذب سطحی شده، از سطح اکسید فلزی جدا می‌شوند. پس از جدا شدن مولکول‌های LPG، مکانیزم سرازیر شدن^۱ فعال می‌شود. مولکول‌های جدا شده روی سطح SnO₂ سرازیر می‌شوند و سپس با اکسیژن جذب سطحی شده برهم‌کنش می‌کنند. مولکول‌های LPG با اکسیژن جذب سطحی شده به‌صورت زیر واکنش می‌کنند:



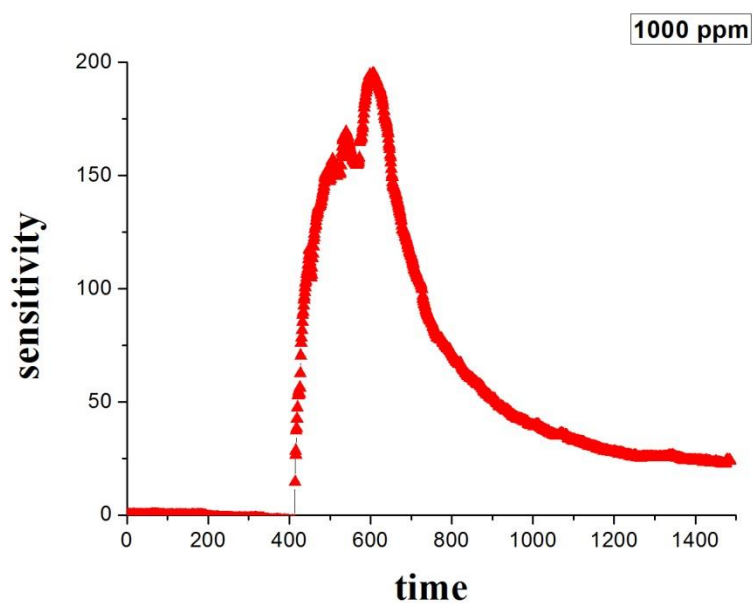
برهم‌کنش گونه‌ی گاز احیاکننده با اکسیژن‌های جذب شیمیایی شده، باعث آزاد شدن الکترون-های گیرافتاده می‌شود و در نتیجه باعث افزایش چگالی حامل‌های بار در حجم لایه‌ی حساس SnO₂ می‌شود. افزایش چگالی الکترون‌ها در نوار هدایت در لایه‌ی SnO₂ باعث کاهش مقاومت حسگر در حضور گاز احیاکننده می‌شود. شکل حساسیت حسگر SnO₂ به ۲۰۰۰ ppm گاز LPG را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که می‌بینید ماکزیمم حساسیت در دمای ۳۰۰°C به دست آمده- است.

^۱spillover

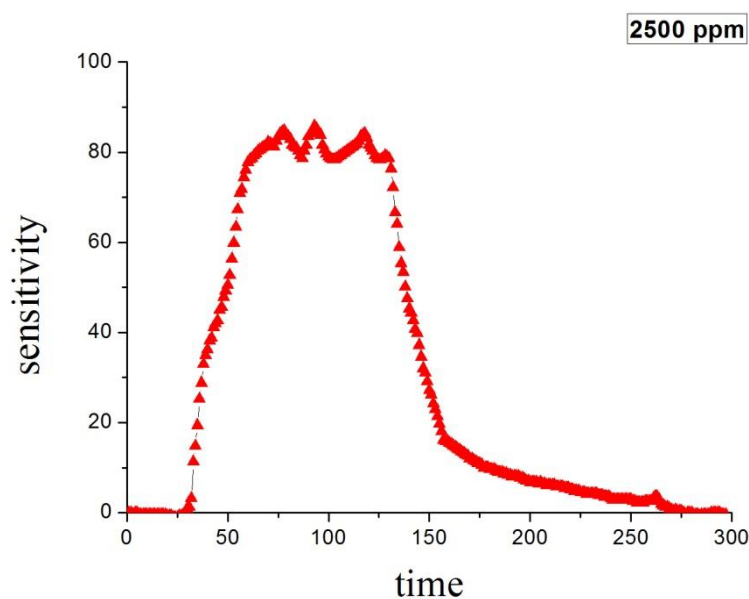


شکل ۳-۴: پاسخ‌دهی حسگر SnO_2 در معرض گاز LPG در دماهای مختلف

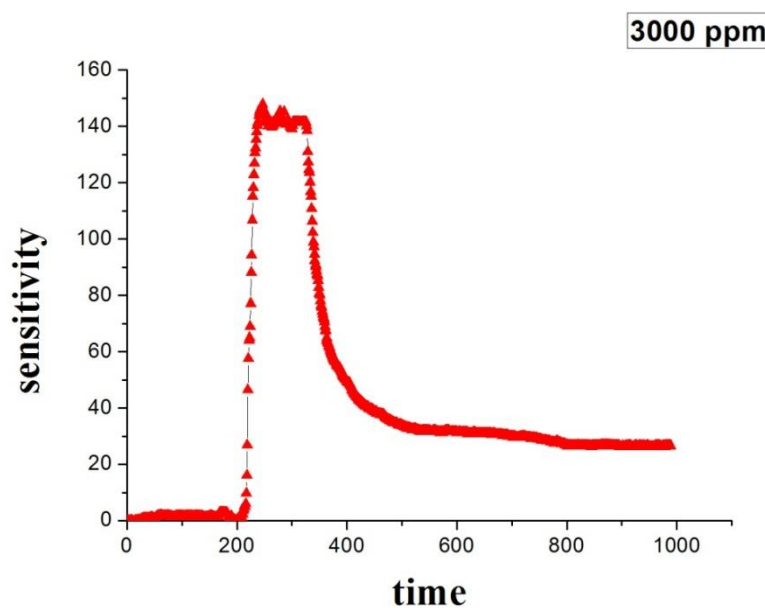
با توجه به شکل، افزایش دما باعث افزایش حساسیت نانومیله‌های SnO_2 می‌شود. با توجه به شکل مشخص است دمای کار این حسگر 300°C می‌باشد. بعد از مشخص شدن دمای کار حسگر آن را در مجاورت غلظت‌های مختلف گاز قرار می‌دهیم.



شکل ۴-۴: حساسیت حسگر SnO_2 به 1000 ppm از گاز LPG در دمای کار 300°C



شکل ۴-۵: حساسیت حسگر SnO_2 به ۲۵۰۰ ppm از گاز LPG در دمای کار 300°C

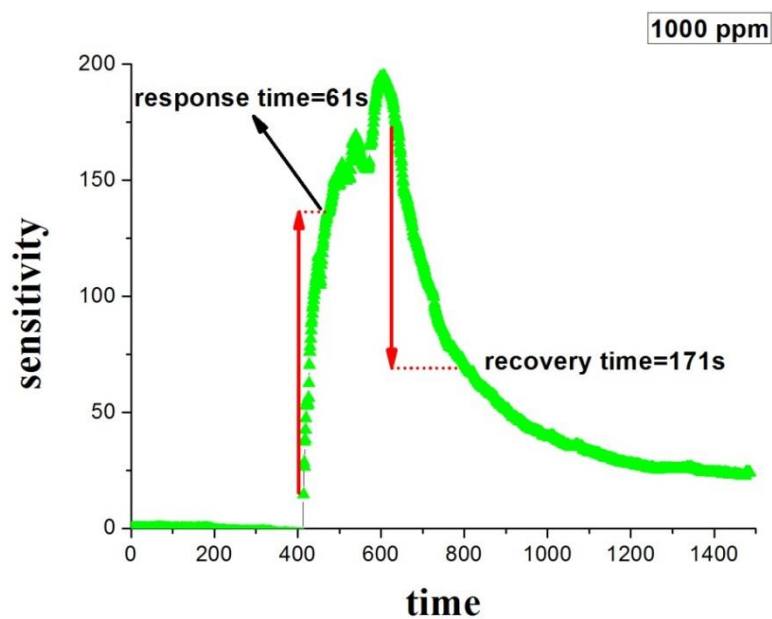


شکل ۴-۶: حساسیت حسگر SnO_2 به ۳۰۰۰ ppm از گاز LPG در دمای کار 300°C

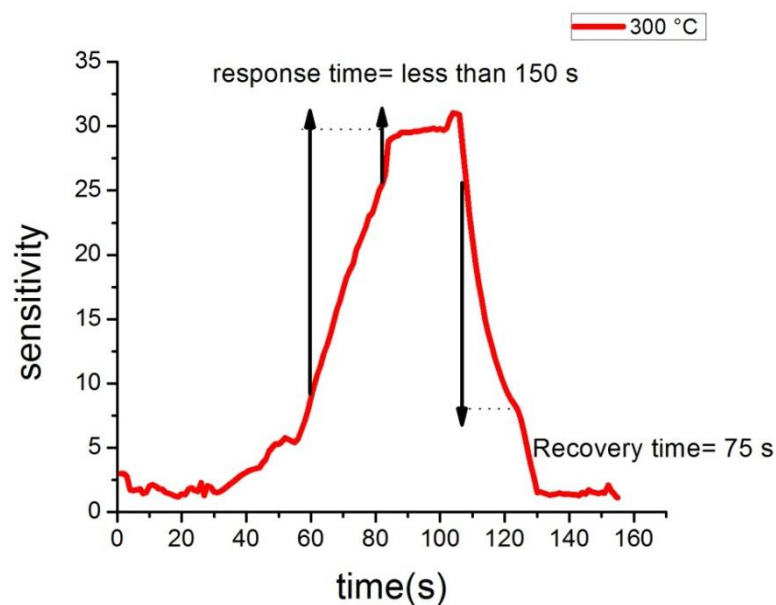
۴-۵-۲ زمان پاسخ و بازیابی حسگر نانوساختار SnO_2 برای گاز LPG

زمان پاسخ (بازگشت) به صورت مدت زمانی که نیاز است تا تغییرات مقاومت قطعه از ۱۰٪ (۹۰٪) به ۹۰٪ (۱۰٪) مقدار تعادلی خود در حضور گاز اکسیدکننده (احیا کننده) برسد، تعریف می-شود. مهم ترین ویژگی حسگرهای گازی نانوساختار، پاسخ سریع آن ها به حضور گاز است. یکی از مهم-

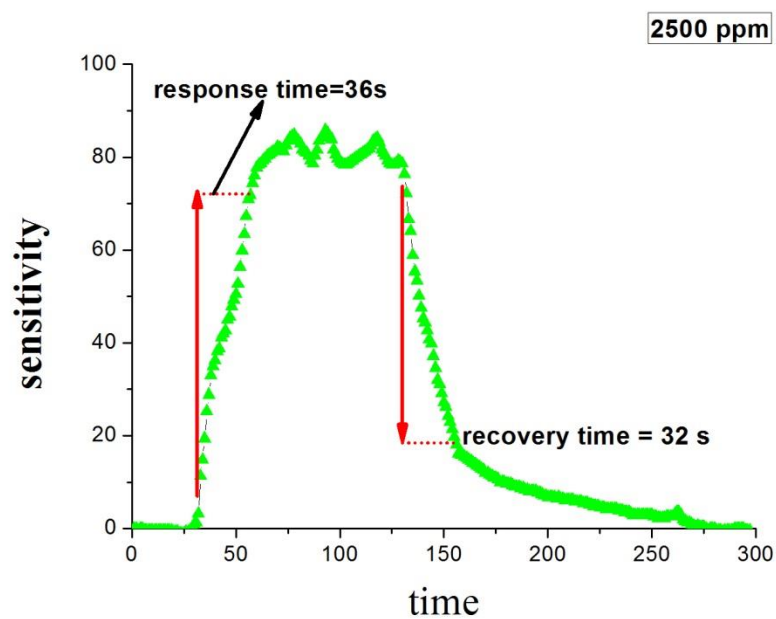
ترین دستاوردهای این پروژه، ساخت حسگرهای گازی صنعتی بر پایه‌ی نانومیله‌های SnO_2 با زمان پاسخ بسیار سریع می‌باشد. در شکل‌های زیر زمان پاسخ و بازگشت برای حسگر SnO_2 در غلظت‌های مختلف نشان داده شده است و با افزایش غلظت گاز زمان پاسخ دهی حسگر کاهش می‌یابد.



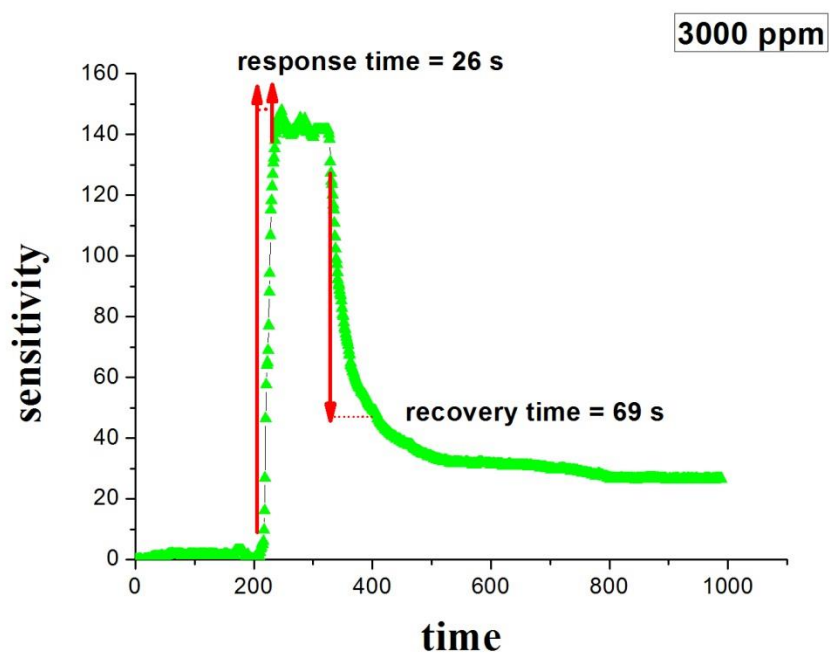
شکل ۴-۷: زمان پاسخ‌دهی و بازیابی حسگر SnO_2 در حضور گاز LPG برای ۱۰۰۰ ppm



شکل ۴-۸: زمان پاسخ‌دهی و بازیابی حسگر SnO_2 در حضور گاز LPG برای ۲۰۰ ppm



شکل ۴-۹: زمان پاسخ‌دهی و بازیابی حسگر SnO_2 در حضور گاز LPG برای ۲۵۰۰ ppm



شکل ۴-۱۰: زمان پاسخ‌دهی و بازیابی حسگر SnO_2 در حضور گاز LPG برای ۳۰۰۰ ppm

۶-۴ بحث و نتیجه گیری

در این پروژه هدف ساخت حسگر گازی صنعتی قابل حمل می باشد با توجه به اینکه حسگرهای گاز در صنایع مختلف از قبیل پتروشیمی، معادن و ... استفاده می شوند. ما به دنبال صنعتی کردن این پروژه و تجاری کردن آن هستیم. مهم ترین دستاورد این پروژه قرار دادن میکرو المنت ها در زیر لایه ی آلومینا و به دست آوردن دمای بهینه برای هر یک از نمونه ها می باشد. دستاورد دیگر طراحی مدار الکترونیکی می باشد که قابلیت راه اندازی چهار حسگر به طور هم زمان و شناسایی چهار گاز را دارد. رشد موفقیت آمیز نانومیله های SnO_2 و نانو سیم های ZnO با کیفیت و تراکم بالا بر روی زیرلایه ی آلومینا است که تصاویر SEM و نمودارهای XRD آن را تصدیق می کنند. شرایط رشد بهینه برای هر کدام از این مواد بدست آمده است. ساخت حسگر گازی بر پایه ی نانومیله های SnO_2 و خواص حسگری آن برای دو گاز مهم و پر کاربرد در صنایع و منازل گاز مایع LPG و دی هیدروژن سولفید بررسی شده است. در این پروژه اثر دما بر حساسیت حسگرهای ساخته شده بررسی شد و کمترین غلظت قابل شناسایی توسط حسگر معرفی شد. نانو ساختار های تولید شده به روش CVD و با استفاده از گازهای صنعتی از تراکم و مورفولوژی خوبی برخوردارند. حسگر پس از قرار گرفتن در مجاورت گاز LPG حساسیت خوبی از خود نشان می دهد و با تغییر غلظت گاز زمان پاسخ دهی و بازگشت حسگر نیز کاهش می یابد. برای گاز دی هیدروژن سولفید تست های حسگری نتیجه ی خوبی نداشته اند. به همین منظور نمودارهای حسگری را در این فصل نمایش نداده ایم.

۷-۴ چشم انداز آینده

در این پروژه طراحی و ساخت حسگر گازی صنعتی با پایه ی نانو ساختار انجام شد و در حین تحقیقات انجام شده پیشنهادات زیادی را برای ادامه ی کار می توان به علاقه مندان داد که عبارتند از:

۱- کالیبره کردن حسگر در مجاورت گازهای مختلف

۲- با تغییر پارامترهای سنتز می توان نانو ساختارهایی با مورفولوژی بهتر سنتز کرد به صورتی که به

حالت بهینه و تکرار پذیر برای رشد نانو ساختارها دست یافت.

۳- تاثیر رطوبت بر عملکرد حسگر در شرایط مختلف را می توان بررسی کرد.

۴- این حسگر را می توان در معرض گازهای مختلف قرار داده تا دمای کار مناسب برای هر گاز را به دست آوریم.

۵- تست های لازم بر روی حسگر را در شرایط کاری انجام دهیم.

۶- بهینه سازی این حسگرهای نانوساختار به خصوص با هدف پایداری طولانی مدت. بنابراین تحقیقاتی می تواند در زمینه ی ماندگاری و انتخاب گری این حسگرها انجام شود.

هنوز ملاحظات زیاد دیگری وجود دارد که می توانند عملکرد حسگرهای گازی مورد مطالعه در این پایان نامه را بهبود بخشند. تحقیقات بیشتری برای پایداری و تکرار پذیری سنتز نانوساختارها نیاز است تا روش های سنتز این نانو ساختار برای تولید کاملاً صنعتی و استفاده از آنها رایج شود.

پیوست:

مروری کوتاه بر برخی از تکنیک‌های مشخصه‌یابی نانوساختارهای اکسیدفلزی

در این بخش روش‌های بررسی نمونه‌های سنتز شده، به‌طور مختصر شرح داده شده‌است. اگرچه روش‌های بیشتری برای بررسی در حال حاضر وجود دارد، اما سعی شده‌است تا روش‌های ذکر شده (با امکانات موجود و اهداف مورد نظر) در فصل‌ها و یا مراجع مورد استفاده این پایان‌نامه، معرفی شوند. در این پایان‌نامه خواص ساختاری نانوساختارها به‌وسیله پراش پرتو ایکس^۱ (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان^۲ (SEM) و طیف سنجی فتولومینسانس^۳ (PL) مورد مطالعه قرار گرفته‌است.

پراش پرتو ایکس (XRD)

این روش بر اساس قانون تفرق براگ کار می‌کند، به این ترتیب که پرتوهای پراش اشعه ایکس پس از برخورد با نمونه، دچار تفرق می‌شوند. با تغییر زاویه تابش، میزان اشعه تفرق تغییر یافته تغییر می‌کند. به این ترتیب می‌توان با انحراف دادن نمونه، به طیفی از اشعه‌های تفرق یافته بر حسب زاویه تابش دست یافت. بر اساس میزان اشعه تفرق یافته، جابجایی‌هایی در طیف حاصل مشاهده می‌شود. به این ترتیب که هر جهت کریستالی در یک ماده مشخص دارای قله‌ای در زاویه‌ای مشخص در طیف حاصل می‌باشد. بنابراین با روش XRD می‌توان علاوه بر جهت‌های کریستالی موجود در نمونه، به نوع ماده کریستالی نیز پی برد. در طیف حاصل از XRD، ارتفاع قله‌ها نشان‌دهنده فراوانی ماده با جهت کریستالی خاص آن است، در حالیکه تیزی این قله‌ها، نشان‌دهنده بزرگی دانه‌های کریستالی می‌باشد. پیک‌های بدست آمده از تفرق، مشخصه مواد مختلف و صفحات بلوری متفاوت است که با استفاده از

^۱ X-Ray Diffraction (XRD)

^۲ Scanning Electron Microscope (SEM)

^۳ Photoluminescence (PL) spectroscopy

زاویه پراش می‌توان فازها را تعیین نمود.

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

علاوه بر این در شناسایی نانوساختارها اگر اندازه نانوذرات در محدوده دانه های کریستالی باشد می‌توان از رابطه دبای شرر^۱ و سایر روابط اندازه ذرات را نیز تخمین زد.

$$D = \frac{K\lambda}{B}$$

در رابطه فوق θ زاویه تفرق، λ طول موج اشعه، d فاصله سطوح کریستال، B پهنای پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع، K مشخصه پرتو و D اندازه دانه‌های بلوری را مشخص می‌کند [۳۵-۳۶].

میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدان (FESEM)

اساس کار میکروسکوپ‌های الکترونی بسیار شبیه به میکروسکوپ‌های نوری است با این تفاوت که در میکروسکوپ‌های الکترونی از اشعه الکترون به جای نوری استفاده می‌شود و علاوه بر شکل نمونه مورد مشاهده، می‌توان ساختار و ترکیب آن را نیز به‌دست آورد. مراحل کلی که در تمام انواع میکروسکوپ‌های الکترونی انجام می‌شود، به شرح زیر است :

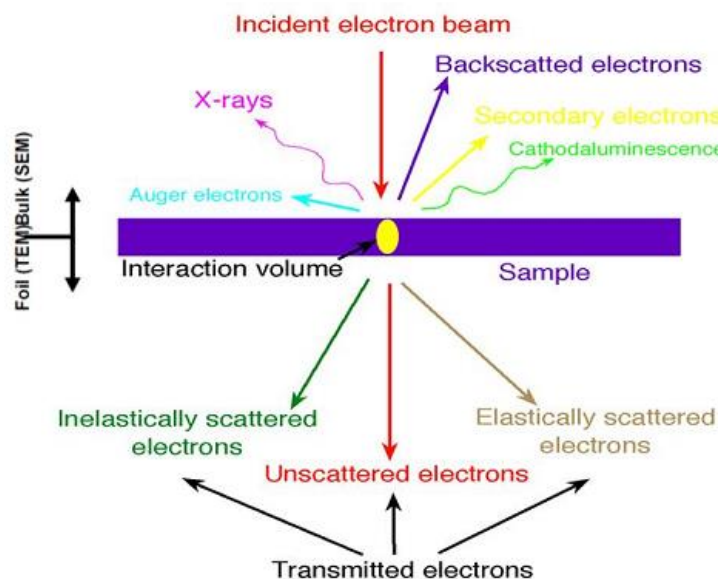
با کمک یک منبع الکترون، شاری از الکترون تولید می‌شود و سپس با شتاب دادن این الکترون‌ها در میدان الکتریکی، به سمت نمونه گسیل می‌شوند. با باریک و متمرکز کردن اشعه با کمک دریچه فلزی و عدسی‌های مغناطیسی، آن‌را به باریکه ای همگون تبدیل می‌کنند. با کمک عدسی مغناطیسی، باریکه تولید شده بر روی نمونه تابیده می‌شود. با برهم‌کنش الکترون‌های تابیده شده و اتم‌های سطح نمونه، باریکه الکترونی دچار تغییر می‌شود. این برهم‌کنش و تغییرات شناسایی می‌شوند و به‌صورت تصویر نمایش داده می‌شوند. بر اساس نحوه شناسایی برهم‌کنش‌ها و تغییرات، کار انواع میکروسکوپ-های الکترونی از یکدیگر متمایز می‌شوند. به منظور جلوگیری از پراکندگی الکترون‌ها و همچنین بروز

^۱ Sherrer Equation

واکنش‌های شیمیایی، بررسی نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی باید در محیط خلأ انجام شود.

برخلاف میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی که منبع باریکه آن الکترون‌های گسیلی (تفنگ الکترونی) بر اثر گسیل گرمایونی از فیلامان یا رشته تنگستنی حاصل می‌شود، در میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی گسیل میدانی از اعمال یک میدان الکتریکی برای تولید پرتو الکترونی مبتنی بر پدیده تونل زنی استفاده می‌شود.

برخورد یک باریکه الکترونی به هدف سبب گسیل انواع مختلفی از الکترون‌ها می‌شود که به صورت شماتیک در شکل (۱-۱) نشان داده شده است.



شکل ۱-۱: مکانیزم‌های مختلف در اثر برخورد باریکه الکترونی به سطح نمونه

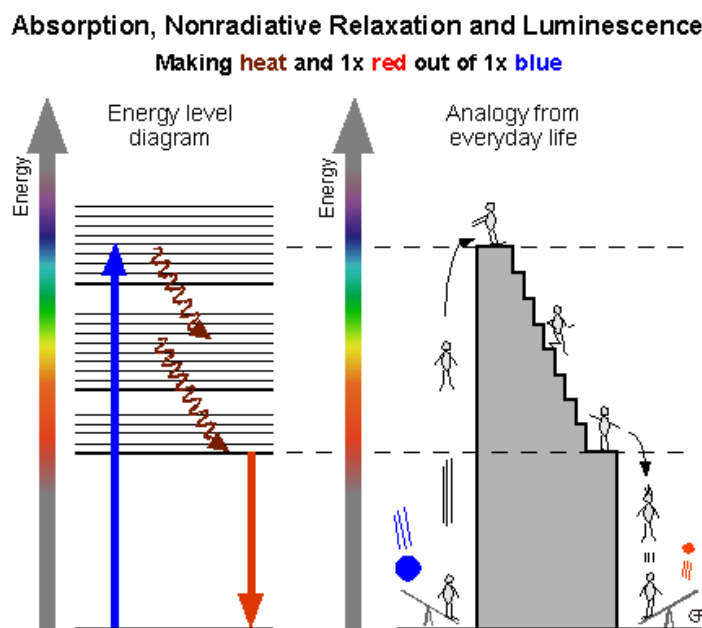
روش FESEM شناخته شده ترین و پر استفاده ترین روش در تحلیل سطوح است. در روش FESEM می‌توان تصاویر را با قدرت تفکیک بالا و عمق میدان عالی با کمک اشعه کاملاً متمرکز شده الکترون تهیه کرد.

اگرچه بررسی با روش FESEM موجب تخریب سطح تحت تابش نمی‌شود، اما اگر جنس ماده تحت تابش نارسانا و یا نیمه‌رسانا باشد، بار الکترون‌های تابانده شده بر روی سطح باقی می‌ماند و رفته

رفته تصویر به دست آمده همراه با نویز می شود. بنابراین برای برخی نمونه ها لازم است که لایه نازکی را از ماده ای رسانا (اغلب طلا) روی سطح نشانده که این مسئله سبب تخریب نمونه برای انجام مشخصه یابی های بعدی می شود. نمونه تصاویر گرفته شده از سطح با روش FESEM به تعداد زیادی در فصول مختلف این پایان نامه دیده می شود [۳۲].

طیف سنجی فتولومینسانس (PL)

فتولومینسانس یک روش اسپکتروسکوپی غیرمخرب برای بررسی خواص اپتیکی مواد می باشد. پرتو نوری با شدت بالا به نمونه تابیده و توسط آن جذب می شود و سپس نمونه نوری با طول موج بالاتر گسیل می کند. به منظور تحریک نمونه می بایست نوری با طول موج کوتاه تر از گاف نواری آن استفاده نمود. انرژی داده شده باعث تحریک الکترون از نوار ظرفیت به حالات مجاز برانگیخته می شود. هنگامی که الکترون به حالت پایدار بازمی گردد، انرژی آزاد نموده که این انرژی ممکن است به صورت گسیل نور آزاد شود. مکانیزم گسیل لومینسانس پس از تحریک الکترون به ترازهای بالایی در شکل (۲-۱) نشان داده شده است [۳۳].



شکل ۲-۱ : مکانیزم گسیل فتولومینسانس

انرژی و طول موج گسیلی به فاصله‌ی مابین دو تراز تحریکی و حالت تعادل بستگی دارد. شدت و

طیف چنین تابشی در برگیرنده اطلاعات مهمی از نمونه می‌باشد [۳۴].

تأثیر شار گاز واکنشگر بر نانو ساختار اکسید قلع (SnO_2) سنتز شده در شرایط خلأ به روش (CVD)

ملکان، امید^۱؛ هراتی زاده، حمید^۱؛ محمدیان، جواد^۱

^۱شاهرود، بلوار دانشجو، دانشگاه صنعتی شاهرود، دانشکده فیزیک

چکیده

مواد نانو ساختار به خاطر ویژگی های منحصر به فردی که نسبت به ساختارهای غیر نانویی از خود نشان می دهند کاربردهای ویژه ای در صنایع مختلف را به خود اختصاص داده اند. به همین منظور نانو میله های اکسید قلع (SnO_2) به روش CVD و در شرایط خلأ برای کاربری در حسگرهای گازی صنعتی سنتز شده اند. در این تحقیق اثر تغییر شار گاز واکنشگر (O_2) و تاثیر آن در مورفولوژی نانو ساختارهای اکسید قلع مطالعه شده است. نتایج نشان می دهد که تغییر شار گاز واکنشگر موجب تشکیل نانو ساختارهایی با شکل و ابعاد متفاوت می گردد. نمونه های سنتز شده در شار 150 sccm از گاز اکسیژن ساختار مناسب و تراکم بهینه ای را از نانومیله ها با قطری در محدوده $20-30 \text{ nm}$ از خود نشان می دهد. این نانو میله ها در شرایط مختلف و با تغییر پارامترهای متفاوت سنتز شده اند. در این تحقیق با تغییر شار گاز واکنشگر و شرایط فیزیکی حاکم بر راکتور رشد به شرایط بهینه برای سنتز نانو میله های اکسید قلع دست یافتیم.

Effect of reactive gas flow of nanostructured tin oxide (SnO_2) was synthesized in a vacuum method (CVD)

Malekan, Omid¹; Haratizade, Hamid¹; Mohamadian, Javad¹

¹Shahrood, Daneshjoo Boulevard, Shahrood University of Technology, Physics Department

Abstract

Nanostructured materials due to the unique characteristics compared to other Nano-structures show the specific applications have accounted for in different industries. Therefore, Nano-rods, tin oxide (SnO_2) CVD method and the vacuum conditions have been synthesized for use in industrial gas sensors. In this study, the effect of changing the flow of reactive gas (O_2) and its effect on the morphology of tin oxide nanostructures have been studied. The results indicate that changes in reactive gas flow results in the formation of Nano-structures are with different shapes and dimensions. Samples synthesized in the flux of oxygen 150 sccm fit and show optimal density of Nano-rods with diameters in the range $20-30 \text{ nm}$. The Nano-rods in different conditions by varying different parameters have been synthesized. In this study, the change in the physical conditions governing the reactive gas flux reactor optimal growth conditions for the synthesis of tin oxide Nano-rods achieved.

مقدمه

اخیرا نانو ساختارهای یک بعدی اکسیدهای فلزی مانند نانو سیم ها، نانو لوله ها و نانو میله ها توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده اند. این ساختارها به دلیل داشتن نسبت سطح به حجم بسیار بالا و همچنین تنوع کریستالی کاربردهای گسترده بالای این نانو ساختار های یک بعدی، استفاده های زیادی در صنایع مختلف به خود اختصاص داده اند [۱،۲].

نانو ساختارهای یک بعدی اکسید قلع به روش های مختلفی مانند اسپری پايرولیس، سل ژل، MB-CVD و CVD سنتز می شوند. ما در این مطالعه از روش CVD و در شرایط خلأ به دلیل امکان سنتز در دمای پایین تر، قابلیت کنترل بیشتر در شرایط رشد و

همچنین قابلیت تولید انبوه این نانو ساختار، ارزان قیمت بودن و قابلیت صنعتی شدن استفاده کرده ایم [۳].

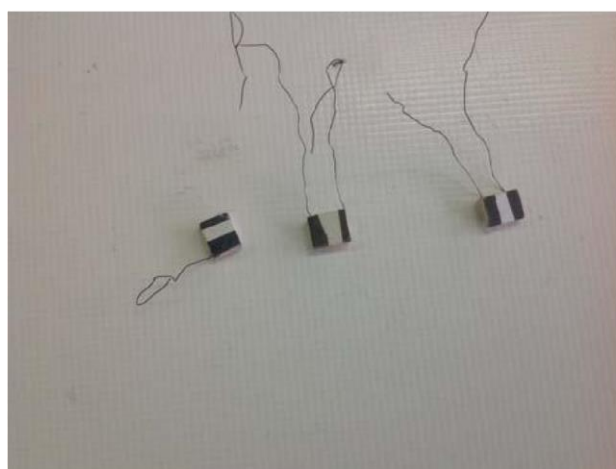
بخش تجربی

سنتز های انجام شده به روش چگالش از فاز بخار شیمیایی (CVD) می باشد که ماده ی سنتز شده اکسید قلع (SnO_2) و نانو ساختار رشد یافته نانو میله های SnO_2 بر روی زیر لایه ی آلومینا (Al_2O_3) می باشند. ابتدا زیر لایه ها به روش دوج آبی در ابعاد دلخواه ($10 \times 6 \times 2 \text{ mm}$) آماده شده و سپس در دمای 600°C (توسط کوره ی الکتریکی دو ناحیه ای high vac - CVD 210 شرکت نانو شات ایران) بیسکویت شده اند پس از آن نمونه ها در دمای 1200°C (توسط کوره ی الکتریکی سه ناحیه ای شرکت کربولایت آلما 1800°C) بازپخت و برای سنتز نانو ساختارهای اکسید قلع (SnO_2) آماده شده اند. فرایند سنتز در کوره ی الکتریکی دو ناحیه ای تحت اتمسفر گازهای خاص که محصول شرکت نانو شات می باشد و قابلیت اتصال به سیستم خلاء بالا را دارد، استفاده شده است.

برای فرایند سنتز از دو کپسول حاوی گاز های Ar و O_2 استفاده شده است و فشار گاز توسط رگلاتو به هر کپسول کنترل می شود البته قبل از ورود گاز داخل محفظه ی کوره توسط دو فلو کنترلر جدا شار مشخصی از گاز ها وارد محفظه می گردد. به این نکته توجه کردیم که چون سیستم متصل به پمپ خلا می باشد اتصالات به طور کامل هوا بندی شده تا از نشت گاز به محیط آزمایشگاه و شکستن خلاء جلوگیری شود. لوله ی کوره ی الکتریکی از جنس کوارتز است که قابلیت تحمل خلاء بالا را دارد. برای سیستم خلا از پمپ روتاری استفاده شده است که این پمپ ساخت کشور کره است، دارای ۸ متر مکعب حجم و توانایی ایجاد خلا تا ۱۰ میلی تور را دارد. و برای اندازه گیری خلا موجود در لوله ی کوارتز از خلا سنج دیجیتال استفاده شده است که به صورت سری به پمپ و متعلقات بسته می شود. در مرحله ی سنتز پس از آماده کردن زیر لایه ها و قرار دادن آنها در کوره پارامتر شار گاز واکنشگر (O_2) را در یک مرحله 100 sccm و در مرحله ی بعد 150 sccm قرار داده ایم. دمای فرایند 1070°C

و شار گاز حامل (Ar) 300 sccm می باشد. پس از اتمام فرایند سنتز، نمونه ها داخل کوره تحت خلاء در زمان مشخصی مانده و بعد از آماده سازی کامل آنها برای آنالیز های SEM و XRD فرستاده شده تا بررسی های لازم انجام شود.

شکل ۱ نمونه ها را بعد لایه نشانی و الکتروود گذاری نشان می دهد این نمونه ها آماده شده اند تا تست های حسگری گاز را انجام دهند. با توجه به شکل سیم هایی که از نمونه ها بیرون آمده اند نقش هیتز در حسگر را ایفا کرده تا دمای کار برای حسگر را تامین کند اختلاف پتانسیل این هیتزها توسط باتری تامین می شود. نتایج آزمایشات حسگری گازی این نمونه ها در آینده منتشر خواهد شد.

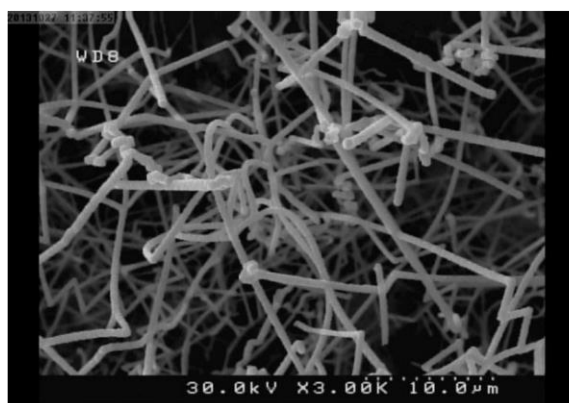


شکل ۱: نمونه ها بعد از لایه نشانی و الکتروود گذاری

نتایج و بحث

نمونه های نانو ساختار اکسید قلع به روش چگالش از فاز بخار شیمیایی و به کمک کوره الکتریکی به روی زیر لایه ی آلومینا رشد داده شده اند. شکل ۲، ۳، ۴ و ۵ تصویر SEM نمونه های رشد داده شده نانو میله اکسید قلع را نشان می دهند. با توجه به تصاویر SEM می توان ساختار های تشکیل شده با تغییر شار گاز واکنشگر اکسیژن را برای دو حالت 100 sccm و 150 sccm مشاهده کرد. در شکل ۳ و ۴ نانو ساختار تشکیل شده و نانو میله ها از تراکم خوبی برخوردارند و نظم خوبی را در رشد آنها مشاهده می کنیم و برای

در شکل ۵ پیک های مربوط به زوایای ۶۶، ۶۴/۵، ۶۲، ۵۷/۵، ۵۴/۵، ۵۱/۵، ۳۸/۵، ۳۷، ۳۴، ۲۶ تشکیل ساختار تتراگونال SnO_2 را تایید می کند. راستای ترجیحی رشد نانو ساختار ها در جهت (۱۰۱) می باشد و از رابطه ی دبای شرر اندازه ی ذرات ۲۴ nm بدست می آید.

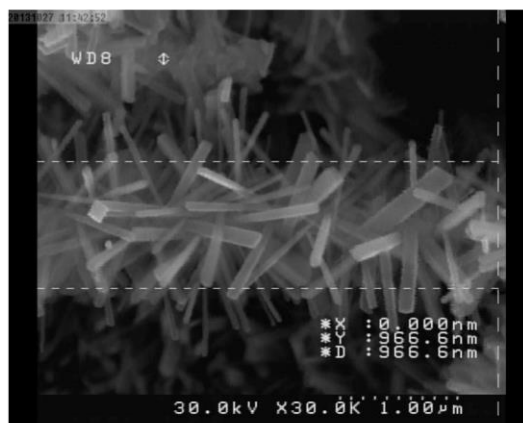


شکل ۴: تصویر SEM از نانو میله های رشد داده شده SnO_2 با شار گاز واکنشگر ۱۰۰ sccm

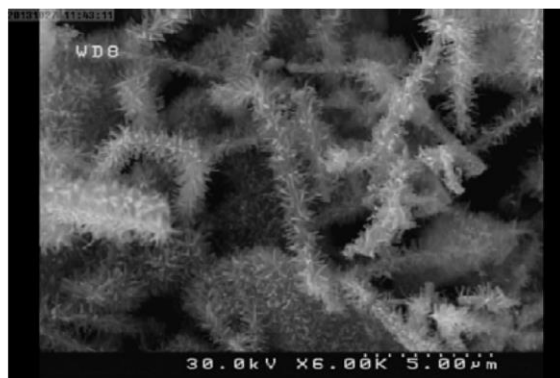


شکل ۵: تصویر SEM از نانو میله های رشد داده شده SnO_2 با شار گاز واکنشگر ۱۰۰ sccm

کاربرد های حسگری گازی پاسخدهی مناسبی را از خود نشان می دهند. ولی در شکل ۴ ساختار تشکیل شده به صورتی است که میله ها قطر و طول نسبتاً زیادی در حد میکرون داشته و نظمی در رشد آن ها مشاهده نمی شود. با این وجود تست های حسگری این نمونه ها نیز در دست انجام است که در آینده ای نزدیک منتشر خواهد شد. طیف پراش پرتو ایکس برای نمونه ای که نانو ساختار تشکیل شده را نشان می دهد و کریستال های SnO_2 را تصدیق می کند. (شکل ۶)



شکل ۲: تصویر SEM از نانو میله های رشد داده شده SnO_2 با شار گاز واکنشگر ۱۵۰ sccm

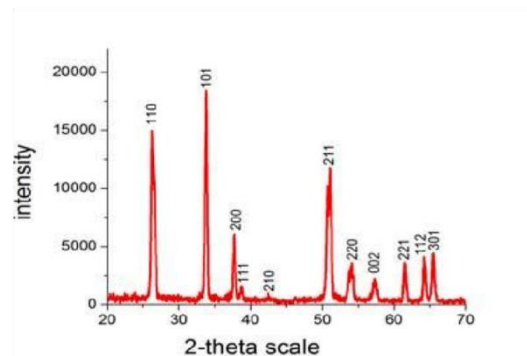


شکل ۳: تصویر SEM از نانو میله های رشد داده شده SnO_2 با شار گاز واکنشگر ۱۵۰ sccm

گازهای مختلف از خود نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد با توجه به آزمایش‌ها محدوده‌ی ۱۵۰ sccm شرایط بهینه‌ای را برای رشد ایجاد کرده است. راجع به نتایج حسگری این نمونه در آینده گزارش خواهد شد.

مرجع‌ها

- [1] IKorotcenkovand; “*TablesMetal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?*” Materials Science and Engineering B 139 (2007) 1–23
- [2] Sunghoon Park, Chanseok Hong, Jungwoo Kang, Namhee Cho,ChongmuLee;“ Growth of SnO₂ nanowires by thermal evaporation on Au-coated Si substrates Glassy Water”; *Current Applied Physics* 9 (2009) S230–S233.
- [3].M. Tonezzer and R.G. Lacerda; Zinc oxide nanowires on carbon microfiber as flexible gas sensor, *Physica E*, 2010.



شکل ۶: پراش پرتو ایکس از نانو میله های SnO₂

نتیجه گیری

این تحقیق نشان می‌دهد شار گاز واکنشگر (O₂) یک پارامتر مهم در تشکیل ساختار است که می‌توان نانو ساختار یا ساختارهای متفاوت را تولید کرد. این ساختارها حسگری‌های متفاوتی را از خود نشان داده و هر ساختار عکس العمل متفاوتی را در مقابل

Study on LPG Sensing Behavior of SnO₂ Nano-structures Synthesized by Industrial Method

O.Malekan^{*a}, H.Haratizade^a and J.mohammadian^a

^aDepartment of Physical, Shahrood University of Technology, shahrood, Iran

(E-mail: omidmalakan@yahoo.com)

Keywords: Tin oxide, Industrial Gas Sensors, 1D nanostructure, chemical vapor condensation (CVD)

Introduction

Tin oxide (SnO₂), a stable and large band gap (n-type) semiconductor, has been widely used in gas sensors due to its low cost, high sensitivity, fast gas response and high stability of parameters [1]. 1D SnO₂ nanocrystals are considered to be the most promising gas sensing materials of sensors because of their higher surface-to-volume ratio than the conventional sensing materials[2-3].

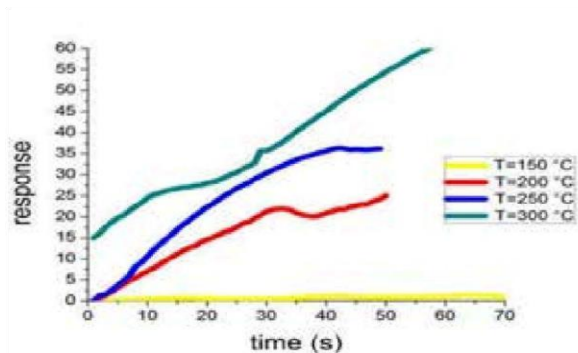


Fig. 1. Gas response for various temperature.

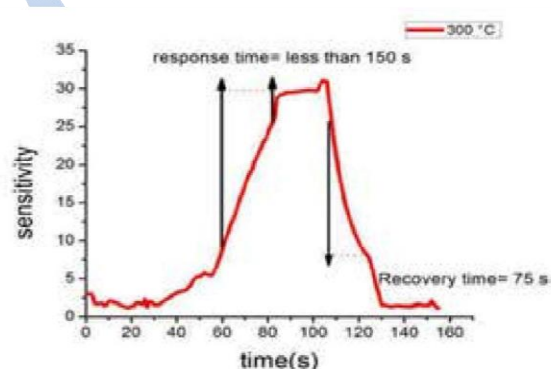


Fig. 2. Response-recovery time curves of SnO₂ nanostructure sensor in 300 °C

Experimental methods

Our resistive gas-sensor is a sensor with the active layer of SnO₂ nanowires grown on the insulating layer of alumina (Al₂O₃). For synthesis of these nanostructures a 2-zone electrical furnace (CVD) with capability of working under vacuum and/or specified gas atmosphere was used.

For preparing the sensor device, first, grout like mixture of alumina and molite was swaged in a specific cast. Then these devices were biscuited and annealed in an electrical furnace at 600 °C and 1200 °C respectively. Afterward they were putted in a tube furnace with the specific parameters (evaporation temperature 1070 °C, flow rate of Ar gas 300 sccm, flow rate of O₂ gas 100 sccm). Then under a flow of argon and oxygen (*the gases used was the industrial ones*) when the tube was completely vacuumed to 10⁻² Torr, synthesis of SnO₂ nanostructures was proceed. The Au electrodes were deposited on as produced layer by PVD system. For studying the sensing behavior of these nanostructures electrodes were wired and placed in a reactor (GSR-1 Nano SAT Co.).

A reactor was made of a chamber, flowmeter, multimeter, tow valves and a heater and controller.

Then the N₂ flow was applied for turning the sensor to its stable point. Afterward LPG flow was applied and sensing behavior of device was studied for various temperatures.

Results and discussion

X-ray diffraction data of synthesized nanowires were shown in Fig. 3. All the diffraction peaks of could be indexed as the SnO₂ Tetragonal rutile structure with lattice parameters $a=0.475\text{nm}$ and $c=0.319\text{nm}$. Nanostructures grow preferentially along the direction (101) and the Debye Scherrer equation shows the particle size of 24 nm. No peaks for residual Sn or SnO₂ impurities were found. In this study sensors were tested at different temperatures ranging from

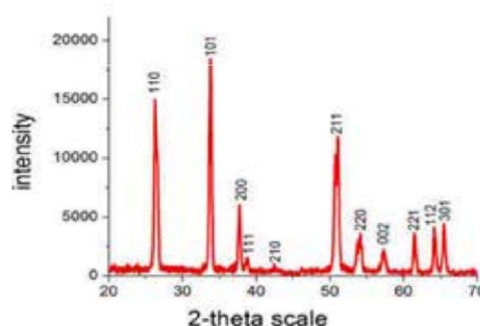


Fig. 3. XRD spectra of SnO₂ nanowires.

150 to 300 °C to find optimize working temperature. The gas sensing experiment was performed to examine the responses of the SnO₂ nanostructures with different temperature to LPG. Fig.1. shows the gas response measured for as-prepared SnO₂ nanowires to 2000 ppm LPG in air and best gas adsorption occurs at 300 °C. The sensitivity was calculated using the expression below:

$$S_G = [(R_g - R_a) / R_a] \times 100.$$

R_g is resistant of layer in presses target gas, R_a is resistivity when it's being exposed to nitrogen gas. Response time and recovery time for the sensor acting at 300 °C has been shown on Fig.2. For SnO₂ gas sensors, the sensing activity involves "oxygen ionosorption" and the reaction of reducing gases with ionosorbed oxygen ions [1]. At 300 °C more electrons trapped by oxygen ions and the sample resistance decreases.

Conclusions

In this study, synthesis of one-dimensional nanostructures was proceed and sensing behavior of fabricated industrial tin oxide gas sensor for flammable gases such as LPG was studied. The effect of temperature on the gas sensor sensitivity was also investigated. The results show that the sensitivity of the sensor increases with increasing temperature and the optimum temperature for the sensor is a function of the active layer substance and the target gas. The prepared sensors showed the best sensitivity, response and recovery time at the temperature of 300 °C.

References

- [1]. Yu Lingmin; Fan Xinhui; Qi Lijun; Ma Lihe; Y Wen; Applied Surface Science 257 (2011) 3140–3144
- [2]. G. Korotcenkov; Materials Science and Engineering B 139 (2007) 1–23
- [3]. M Tonezzer; N.V.Hieu; SensorsAndActuatorsB163 (2012) 146–152

منابع :

- [۱] مریم صالحی، پایان نامه کارشناسی ارشد، ۱۳۸۷، رشد نانو ساختار یک بعدی اکسید قلع از فاز بخار با مکانیزم بخار- مایع- جامد، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف.
- [۲] محمدباقر رحمانی، پایان نامه کارشناسی ارشد، شهریور ۱۳۸۳، ساخت حسگرهای گازی اکسید-فلز و بررسی اثر ناخالصی ها در افزایش حساسیت آن ها به گاز هیدروژن، دانشکده فیزیک، دانشگاه فردوسی مشهد.
- [3]. Mintang Liu, 2010 “Synthesis of ZnO Nanowires and Applications as Gas Sensors”
A Thesis Submitted to the College of Graduate Studies and Research, **University of Saskatchewan Saskatoon.**
- [4]. G.korotcenkov, 2007 “ Metal oxides for solid-state gas sensors: what determines our choice? ” **Materials Science and Engineering B 139 (2007) 1–23**
- [5]. N.N.Gedam, A.V.Kadu, P.R.Padole, A.B.Bodade, G.N.Chaudhari, 2009 **sensor & Transducers Journal. Vol. 110, Issue 11, pp.86-95.**
- [6]. vorgelegt von, 2005 “**Characterisation and Functionality of SnO Gas Sensors Using Vibrational Spectroscopy**”.
- [7] Sunghoon Park, Chanseok Hong, Jungwoo Kang, Namhee Cho, *ChongmuLee*, 2009 “ Growth of SnO₂ nanowires by thermal evaporation on Au-coated Si substrates Glassy Water” **Current Applied Physics 9 S230–S233.**
- [8].N. Barsan, U. Weimar, 2003, Journal of Physics: **Condensed Matter, 15 (20), p. R813.**
- [۹] سید صابر میر حسینی، پایان نامه کارشناسی، بهمن ماه ۱۳۹۲، هشدار گاز به وسیله ی پیامک، دانشکده انقلاب اسلامی تهران (انستیتو برق)، دانشگاه فنی و حرفه ای.
- [10]. Technical data, MQ-2 gas sensor, Hanwei electronics co. , LTD, [http:](http://)

//www.hwsensor .com.

[11]. Technical data, MQ-3 gas sensor, Hanwei electronics co. , LTD, <http://www.hwsensor .com>.

[12]. MQ-4 Semiconductor Sensor for Natural Gas, Henan Hanwei Electronics Co., Ltd.

[13]. MQ-5 Semiconductor Sensor for Combustible Gas, Zhengzhou Winsen Electronics Technology Co., Ltd, www.winsensor.com

[14]. MQ-6 Semiconductor Sensor for Combustible Gas, Zhengzhou Winsen Electronics Technology Co., Ltd, www.winsensor.com

[15]. Technical data, MQ-7 gas sensor, Hanwei electronics co , LTD, <http://www.hwsensor .com>.

[16]. Technical data, MQ-8 gas sensor, Hanwei electronics co , LTD, <http://www.hwsensor .com>.

[17]. MQ-9 Semiconductor Sensor for CO/Combustible Gas, Henan Hanwei Electronics Co., Ltd, www.hwsensor.com.

[18]. Technical data, MQ-214 gas sensor, Hanwei electronics co , LTD, <http://www.hwsensor .com>.

[19]. Technical data, MQ-216 gas sensor, Hanwei electronics co , LTD, <http://www.hwsensor .com>.

[20]. MQ307A co gas sensor, Hanwei electronics co , LTD, <http://www.hwsensor .com>.

[21]. MQ309A co gas sensor, Hanwei electronics co , LTD, <http://www.hwsensor .com>.

[22]. C. N. R. Rao, F. L. Deepak, G. Gundiah, A. Govindaraj, 2003, Prog. **Solid State Chem.**, **31**, 5.

[23]. Jun Pan, 2010“ Chemical Vapor Deposition of One Dimensional Tin Oxide Nanostructures: Structural Studies” Surface Modifications and Device Applications,

Ph.D thesis.

[24]. H. W. Ra, K. S. Choi, J. H. Kim, Y. B. Hahn, Y. H. Im, 2008, **Small**, **4**, **1105**.

[25]. Kyoung Jin Choi, Ho Won Jang, 2010 “ One-Dimensional Oxide Nanostructures as Gas-Sensing Materials: Review and Issues” **Sensors**, **10**, **4083-4099**.

[26]. C. Jagadish and S.J. Pearton, Zinc Oxide-Bulk, 2006 “ Thin Films and Nanostructures” **Elsevier** .

[27]. z.l.wang, 2007, **Appl. Phys. A** .**88** () **7–15**.

[28]. S.W. Kim, S. Fujita, H.K. Park, B. Yang, H.K. Kim, D.H Yoon, 2006, **Journal of Crystal Growth** **292 - 306–310**.

[29]. (a) X. G. Wen, S. H. Wang, Y. Ding, Z. L. Wang, S. Yang, 2005, **J. Phys. Chem. B**, **109**, **215**.

[30]. T. Dedova, M. Krunk, M. Grossberg, O. Volobujeva, I. Oja Acik, 2007, **Superlattices and Microstructures** **42 - 444–450**.

[31]. Zhang, N.; Yu, K.; Li, Q. Wan, Q. , 2008 “ Room-temperature high-sensitivity H₂S gas sensor based on dendritic ZnO nanostructures with macroscale in appearance” **J. Appl. Phys.**, **103**, **104305**.

[32]. Z. A. Hu, T. Xu, R. J. Liu, H. L. Li, 2004, **Mater. Sci. Eng. A**, **371**, **236**.

[۳۳] یاسر ارجمند، کارشناسی ارشد، تیرماه ۱۳۹۰، رشد نانو ساختارهای اکسید روی به روش اسپری پایرولیزیز-تبخیر حرارتی پایان نامه ، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[34]. Timothy H. Gfroerer, 2000 “ Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interface” **Encyclopedia of Analytical Chemistry**.

[35] Cullity B. D., (1956) “ Elements Of X-Ray Diffraction” **Addison-Wesley**, pp **99**.

[36] Qadri S. B et al., (1999), **Phys. Rev. B** **60**, pp. **9191**.

Abstract

Gas sensors are type of devices which could monitor concentrations of a special gas by converting it to an electercial signal. Tin Oxide (SnO_2) and Zink Oxide (ZnO) are of the important materials that have applications in Gas sensors. In recent years wide range of studies are concentrated on Nano-structured Gas sensors. Low dimension of SnO_2 and ZnO Nano-sized sensors have increased their potential in compare with micrometer ones. The reason is their nano structure which give them high surface per volume ratio. In this thesis industrial portable sensors based on nano structures were manufactured and tested in special gaseous atmospheres. Batteries with maximum voltage of 12 were used as power source. A filament was used in a substrate made of ceramic (combination of Alumina & Mollite) to prevent the direct contact of it with gas. Then Nano wires and Nano rods of SnO_2 and ZnO synthesized through chemical vapor deposition method (CVD) were used as active layers of the sensors. Industrial Oxygen gas was used in synthesis process to concentrate on industrial aspect of the project. One dimensional nano structures then was characterized by XRD, SEM and PL spectroscopy. The sensitivity of SnO_2 Nano structures to LPG was investigated. In the case of ZnO its nano structures were not stable on the substrate and thus were not suitable for sensor applications. SnO_2 Nano structures have shown sensitivity and selectivity to LPG. In high temperatures the gas sensor was so sensitive to low concentrations of LPG. Thus, regarding to dependence of sensitivity to dimension of the nano rods and nano wires with less diameter, these nano structures have selected as the best choice for Gas sensors.



Shahrood University of Technology

Physics Department

Solid State Physics

Master of Science Thesis

**Design and Manufacturing of Nano-structured Gas Sensor
Devices for Use in Industrial Gas Sensors**

Omid Malekan

Supervisor:

Dr. Hamid Haratizadeh

Winter 2014