



دانشگاه شاهرود دانشکده فیزیک گرایش نانوفیزیک

رشد و بررسی خواص حسگر گازی نانوذرات اکسید قلع آلاییده شده با بورون

دانشجو : مریم قربانی

استاد یا اساتید راهنما :

دکتر مرتضی ایزدی فرد

دكتر محمد ابراهيم قاضى

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ۱۳۹۳

این دست نوشته خاکی

تقدیم به روح آسانی پدرم

9

تقدیم به خانواده ام که با وجودشان به زندگی من معنا بختیدند

سپاس خدای مهربانم که به من نعمت خانواده خوب، سلامتی، فرصت آموختن بخشید. لازم می دانم بر خودم که در این چند خط محدود از کل بلی اساتید راهنای بزرگوارم جناب آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد و جناب آقای دکتر محد ابراهیم قاضی قدر دانی نمایم . تمچنین از پر فتور عثقی و دکتر رحانی که زحمت داوری این پایان نامه را بر عهده گرفتند، تشکر می نایم . از ساعدت و ، کاری بی شائبه دوستان عزیزم که زمینه ساز انجام هر چه بهتر این تحقیق بوده اند و همچنین از دوستانم در دانشکده شیمی به خاطر راههایهای ارز شمندشان تشکر می نمایم . در انتها از خانواده ام که در تامی مراحل زندگی یار وہمراہ من بودہ اند، تشکر وقدر دانی می کنم . به امید انکہ توفیق پاہم جزبرای خدمت به خلق خدا نکوشم .

تعهد نامه

اینجانب مریم قربانی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک گرایش علوم و فناوری نانو (نانو فیزیک) دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه رشد و بررسی خواص حسگرگازی نانوذرات اکسید قلع آلاییده شده با بورون تحت راهنمائی جناب آقای دکتر مرتضی ایزدیفرد و جناب آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی 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 شاهرود » و یا
 « Shahrood University »
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیر گذار 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 ۱۳۹۳/۱۱/۲۸ امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

٥

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.

چکیدہ

در این تحقیق تجربی ابتدا نانوذرات اکسید قلع خالص و آلاییده با بورون به روش سل - ژل تهیه شدند و سپس خواص ساختاری آنها و همچنین کارایی حسگرهای گازی ساخته شده بر پایـه ایـن نانوذرات در حضور گازهای اتانول و متانول مورد بررسی قرار گرفتند. برای بررسی خواص سـاختاری نمونهها از اندازه گیریهای پراش پرتو ایکس (XRD)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی اثر میدانی (FESEM) استفاده شد. طیف XRD نمونههای خـالص وآلاییـده، تشـکیل سـاختار روتایـل چهار گوشی اکسید قلع را تایید نمود. نتایج حاصل از بررسی این طیفها نشان دادند اندازه بلور کها در نمونههای آلاییده در مقایسه با نمونه خالص کاهش یافته است. اندازه بلور کها در محدوده mm ۲۰ – ۷ بدست آمد. همچنین تصاویر FESEM نمونه ها تشکیل ساختاری شامل دانـه هـایی در ابعـاد نانو و سطحی با تخلخل قابل توجه بود. نتایج بررسی عملکرد حسگری نمونهها نشان داد نده اندازه بلور کها در سطحی با تخلخل قابل توجه بود. نتایج بررسی عملکرد حسگری نمونهها نشان داد کـه حساسـیت سطحی با تخلخل قابل توجه بود. نتایج بررسی عملکرد حسگری نمونهها در محدوده mm ۲۰ – ۷ *حسگر* در حضور غلظتهای مختلف گاز، برای نمونـه آلاییـده با //۲۳ ۲ بورون از بیشـترین مقـدار سلحی از در حضور غلظتهای مختلف گاز، برای نمونه آلایـده با //۳ ۲ بورون از بیشـترین مقـدار میگر در حضور نمان در محاسیت این نمونه در حضور گازهای اتانول و متانول به ترتیـب //۹۰ و ۲۰۰۸ بود. دمای کار بهینه برای این نمونه در حضور گازهای اتانول و متانول نیـز بـه ترتـیـب //۹۰ و ۲۰۰۰ و ۲۰۰۰ ۲۵۰ و ۲۰۰۰ ۲۵۰ و .

كلمات كليدى: اكسيد قلع،اكسيد قلع آلاييده، بورون، نانوذرات اكسيد قلع، سل ژل، حسگر گازى

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

- Maryam Ghorbani, Morteza Izadifard and Mohammad E. Ghazi, (1393), Effect of annealing temperature on SnO2 nano_powders gas sensing, 17thIranian Physical Chemistry Conference University of K.N.Toosi, p. 1024-1025
- ۲. قربانی ، مریم؛ ایزدی فرد، مرتضی؛ قاضی، محمد ابراهیم؛ (۱۳۹۳)، اثر آلایش بورون بر خواص حسگری گازی بر پایه نانوذرات اکسید قلع، دوازدهمین کنفرانس ماده چگال،دانشگاه صنعتی اصفهان، ۶۵۱–۶۴۸

فهرست مطالب

فصل اول : معرفی نیمه رسانای اکسید قلع، پارامترهای موثر در عملکرد حسگر گازی و

مروری بر کارهای انجام شده در زمینه حسگر گازی اکسید قلع

۲ – ۱ مقدمه
۲-۱۱کسید قلع
۲-۳مکانیزم حسگری
۲-۴پارامترهای مهم حسگری۴
۵۱-۴-۱ حساسیت
۲-۴-۱ کار
۹ –۴ –۳گزینندگی۹
۹-۱-۴-۴ پایداری
۱ - ۴ - ۵حد تشخیص
۱-۴-۹محدوده دینامیکی
۱-۴-۷زمان پاسخ و زمان بازیابی
۰ -۵مروری بر کارهای انجام شده در زمینه حسگر گازی بر پایه اکسید قلع
۱ -۵-۱اثر عملیات بازپخت بر مشخصه های حسگر گازی بر پایه اکسید قلع
۱ –۵–۲اثر آلایش بر مشخصه های حسگر گازی بر پایه اکسید قلع

فصل دوم: معرفی جزئیات کار آزمایشگاهی و روشهای مشخصهیابی

۲-۱ مقدمه
۲-۲روش سل- ژل۴۲
۲-۳تهیه نمونههای اکسیدقلع خالص و آلاییده با بورون۴۳
۲-۴الگوهای پراش پرتو ایکس۴۶
۲-۵میکروسکوپ الکترونی روبشی
۲-۶الکترودگذاری۴۸
۲-۷مشخصه جریان ولتاژ در دمای اتاق
۲-۸مراحل بررسی کارایی حسگر گازی۴۹

فصل سوم: بررسی خواص ساختاری و کارایی

حسگر گازی بر پایه اکسید قلع خالص

۵۲	۳–۱ مقدمه
۵۲	۳-۲مشخصەيابى نمونەھا
۵۲	۳-۲-۱طيف پراش پرتو ايکس
۵۵	۳-۲-۲ریخت شناسی
۵۶	۳-۲-۳مشخصه های جریان ولتاژ
۵۶	۳-۳بررسی رفتار حسگری نمونهها
۶۲	۳-۴نتیجه گیری

فصل چهارم: بررسی خواص ساختاری و کارایی حسگر گازی

بر پایه نانوذرات اکسید قلع آلاییده با بورون

۶۴	۴–۱مقدمه
۶۴	۴-۲مشخصەيابى نمونەھا
۶۴	۴-۲-۱طيف پراش پرتو ايکس
۶۸	۲-۲-۴ ریختشناسی
۶۸	۴–۲–۳مشخصه جریان ولتاژ نمونههای اکسید قلع آلاییده
۶۸	۴-۳بررسی رفتار حسگری نمونهها
Υ٨	۴-۴نتیجه گیری

فهرست تصاوير

شکل ۱-۱: مکانیزم حسگری گاز کاهنده با استفاده از ماده نوع n. الف) قبل از جذب سطحی اکسیژن
ب) جذب سطحی اکسیژن و ایجاد لایه تهی ج) در حضور گاز کاهنده (R نماد گاز کاهنده) [۱۱]۴
شکل ۱-۲: نمودار پاسخ بر حسب غلظت نیتروژن دی اکسید۷
شکل ۱-۳: فرآیندهای موثر در کنترل آهنگ پاسخ حسگر[۲۲]۸
شکل ۱-۴: نمودار حساسیت بر حسب دما را برای حسگر اکسید قلع در حضور ۱۰۰ ppm گاز متان در
هوای خشک [۲۳].
شکل ۱-۵: طیفXRD نمونههای تهیه شده در دماهای مختلف رشد و بازپخت [۲۶]
شکل ۱-۶: پاسخ حسگرهای تهیه شده در حضور ۲۰۰ppm اتانول برحسب اندازه بلورک [۲۶]۱۲
شکل ۱-۲: پاسخ نمونه های آلاییده با درصدهای مختلف اکسید گالیم برحسب دماهای مختلف در
بازه °C ۴۵۰-۴۵۰ در حضور الف) CO ۳۰۰ppm بازه °C ۲۰۰ اتانول [۲۷]
شکل ۱-۸: پاسخ نمونه های اکسید قلع آلاییده با الف) ٪wt ۵ گالیم و ب) ٪۲۵ wt گـالیم بازپخـت
شده دردماهای C ، ۵۰۰ °C و C ۰۵۰۰ در حضور ۳۰۰ppm اتانول [۲۷]
شکل ۱-۹: الگوهای پراش مربوط به اکسید قلع خالص و آلاییده شـامل ٪ at و ٪ ۱۰ at لانتـانیم
١۶
شکل ۱-۱۰: تصاویر SEM مربوط به نمونه های اکسید قلع الف) خالص ب) شـامل ٪ at لانتـانیم
١۶
شکل ۱-۱۱: حساسیت SnO2 و La- SnO2 در دماهای مختلف در حضور
شکل ۱-۱۲: پاسخ گذرا برای SnO ₂ و SnO ₂ در حضور ۱۰۰ ppm اتـانول در دمـای °C ۳۰۰ (
زمان پاسخ و بازیابی) [۱۴]
شکل ۱-۱۳: پاسخ حسگرهای SnO ₂ خالص و آلاییده در دمای °C ۳۰۰

شکل ۱-۱۴: الف) طیفهای پراش پرتو X نمونه ها ب) تصاویر SEM از سطح نمونه های ۲۰
شکل ۱-۱۵: پاسخ نمونه های خالص و آلاییده در حضور غلظت های مختلف فرمالدهید در دمای ^C °
۲۰[۲۸] ۳۲۰
شکل ۱-۱۶: نمودار پاسخ نمونه آلاییده با ۲٪ جرمی سریم، در دمای C° ۳۲۰ در حضور ۱۰ ppm و
۵۰۰ ppm از بخارهای متانول، اتانول، استون، فرمالدهید [۲۸]
شکل ۱-۱۷: رفتار پاسخ و بازیابی الف) برای همه نمونه ها در حضور ۲۰۰ ppm فرمالدهید ب) نمونه
خالص و ٪۲ جرمی سریم در حضور ۲۰۰ppm متانول ج) اتانول د) استون [۲۸]
$rac{Ti}{Sn}=0.1$ (شکل ۱–۱۸: الگوهای پراش پرتو x نمونه های الف) خالص و درصدهای جرمی مختلف ب
۲۳ [۲۹] $\frac{Ti}{Sn} = 0.8$ (ه $\frac{Ti}{Sn} = 0.5$ (ع $\frac{Ti}{Sn} = 0.3$ (ج
شکل ۱۹-۱۱: تصاویر SEM نمونه های الف) خالص ب) آلاییده <u>Ti=0.5</u> [۲۹]۲۳
شکل ۱-۲۰: ارتباط بین پاسخ نمونه های خالص و نمونه های با درصدهای جرمـی مختلـف اکسـید
تیتانیوم بر حسب دما در حضور ۲۰۰ ppm الف) متانول ب) اتانول ج) فرمالدهید د) استون [۲۹] ۲۳
شکل ۱-۲۱: بستگی پاسخ حسگر به غلظت گاز برای همه نمونـه هـا در دمـای K° ۶۳۳ در حضـور
گازهای الف) متانول، ب) اتانول ج) استون د) فرمالدهید [۲۹]
شکل ۱-۲۲: مشخصه های پاسخ و بازیابی برای نمونه آلاییده شده با <u>Ti</u> =0.8 ۲۵
شکل ۱-۲۳: الف) الگوهای پراش پرتو x [۲۵]
شکل ۱-۲۴: مشخصه های پاسخ نمونه های اکسید قلع آلاییـده بـا الـف) ٪۰ ب) ٪۱ ج) ٪۳ د) ٪۳
ایندیوم بر حسب دماهای مختلف برای غلظت های مختلف متانول [۲۵]
شکل ۱-۲۵: مشخصه های پاسخ نمونه های اکسید قلع آلاییده با الف) ٪ ۰ ب) ٪ ۱ ج) ٪ ۲ د) ٪ ۳ اتمی
ایندیوم بر حسب دماهای مختلف برای غلظت های مختلف اتانول [۲۵]

شکل ۱-۲۶: : مشخصه های پاسخ نمونه های اکسید قلع آلاییده با الف) ٪۰ ب) ٪۱ ج) ٪۲ د) ٪۳
اتمی ایندیوم بر حسب دماهای مختلف برای غلظت های مختلف ۲-پروپانول [۲۵]
شکل ۱-۲۷: مشخصه های پاسخ گذرای نمونه آلاییده شده با /۳at ایندیوم به ازای غلظت ۵۰ ppm
اتانول، متانول و ۲-پروپانول در سه دمای مختلف C° ۱۵۰، C° ۲۰۰، C° ۲۵۰ [۲۵]
شکل ۱-۲۸: : الف) طیف های پراش پرتو x و ب) تصاویر SEM ثبت شده از سطح مربوط به ۳۰
شکل ۱-۲۹: تغییرات پاسخ نمونههای اکسید قلع خالص و آلاییده بر حسب دمای عملیات حسگری به
ازای ۲۰۰ ppm اتانول در محدوده دمایی C° ۲۰۰ تا C° ۴۵۰ [۳۰]
شکل ۱-۳۰: پاسخ نمونههای اکسید قلع خالص و آلاییده بر حسب غلظت اتانول [۳۰]۳۱
شکل ۱-۳۱: مشخصه های پاسخ گذرای همه نمونه های اکسید قلع خالص و آلاییده در حضور ppm
۲۰۰۰ بخار اتانول [۳۰].
شکل ۱-۳۲: پاسخ نمونه های اکسید قلع خالص و آلاییده را در دمای ℃ ۳۰۰ درحضور گازهای
اتانول، استون، آمونیاک و LPG [۳۰]
اتانول، استون، آمونیاک و LPG [۳۰]. شکل ۱-۳۳: طیفهای XRD الف) نانولوله کربنی ب) اکسیدقلع آلاییده با %۷۲ ۰/۰۵ نانولوله کربنی
اتانول، استون، آمونیاک و LPG [۳۰]. شکل ۱-۳۳: طیفهای XRD الف) نانولوله کربنی ب) اکسیدقلع آلاییده با %۷۲ ۰/۰۵ نانولوله کربنی [۳۱].
اتانول، استون، آمونیاک و LPG [۳۰]. شکل ۱-۳۳: طیفهای XRD الف) نانولوله کربنی ب) اکسیدقلع آلاییده با %tw ۲۰۵۵ نانولوله کربنی [۳۱]. شکل ۱-۳۴: نمودار پاسخ برحسب دمای نمونههای اکسید قلع خالص و آلاییده با %tw ۲۰۰۵ و %tw
اتانول، استون، آمونیاک و LPG [۳۰]. شکل ۱-۳۳: طیفهای XRD الف) نانولوله کربنی ب) اکسیدقلع آلاییده با %wt ۰/۰۵ نانولوله کربنی [۳۱]. شکل ۱-۳۴: نمودار پاسخ برحسب دمای نمونههای اکسید قلع خالص و آلاییده با %wt ۰/۰۵ و %wt /۰ نانولوله کربنی در حضور ۳۰۰ppm الف)اتانول ب) استالدهید ج)استون د) تولوئن ه) تـری کلـر
اتانول، استون، آمونیاک و LPG [۳۰]. شکل ۱-۳۳: طیفهای XRD الف) نانولوله کربنی ب) اکسیدقلع آلاییده با %wt ۲۰/۰۵ نانولوله کربنی [۳۱]. شکل ۱-۳۴: نمودار پاسخ برحسب دمای نمونههای اکسید قلع خالص و آلاییده با %wt ۲۰/۰ و %wt /۰ نانولوله کربنی در حضور ۳۰۰pm الف)اتانول ب) استالدهید ج)استون د) تولوئن ه) تـری کلـر اتیلن[۳۱].
اتانول، استون، آمونیاک و LPG [۳۰]. شکل ۱-۳۳: طیفهای XRD الف) نانولوله کربنی ب) اکسیدقلع آلاییده با %wt ۸/۰۵ نانولوله کربنی [۳۱]. شکل ۱-۳۴: نمودار پاسخ برحسب دمای نمونههای اکسید قلع خالص و آلاییده با %wt ۵/۰۰ و %wt /۰ نانولوله کربنی در حضور ۳۰۰ppm الف)اتانول ب) استالدهید ج)استون د) تولوئن ه) تری کلر اتیلن[۳۱]. شکل ۱-۳۵: الگوهای XRD نانوپودرهای اکسید قلع الف)خالص و آلاییده با درصدهای مختلف آلایش
اتانول، استون، آمونیاک و LPG [۳۰]. شکل ۱-۳۳: طیفهای XRD الف) نانولوله کربنی ب) اکسیدقلع آلاییده با %wt ۵۰/۰ نانولوله کربنی [۳۱]. شکل ۱-۳۴: نمودار پاسخ برحسب دمای نمونههای اکسید قلع خالص و آلاییده با %wt ۵۰/۰ و %wt /۰ نانولوله کربنی در حضور ۳۰۰pm الف)اتانول ب) استالدهید ج)استون د) تولوئن ۵) تـری کلـر اتیلن[۳۱]. شکل ۱-۵۳: الگوهای XRD نانوپودرهای اکسید قلع الف)خالص و آلاییده با درصدهای مختلف آلایش شکل ۱-۵۳: الگوهای XRD نانوپودرهای اکسید قلع الف)خالص و آلاییده با درصدهای مختلف آلایش
اتانول، استون، آمونیاک و LPG [۳۰]. شکل ۱-۳۳: طیفهای XRD الف) نانولوله کربنی ب) اکسیدقلع آلاییده با ۱۷۳۵ سافراد کربنی ۳۱]. ۳۵ شکل ۱-۳۴: نمودار پاسخ برحسب دمای نمونههای اکسید قلع خالص و آلاییده با ۱۷۳۵ و ۱۷۳۷ ۱۰ نانولوله کربنی در حضور ۳۰۰pm الف)اتانول ب) استالدهید ج)استون د) تولوئن ه) تـری کلـر ۳۴ اتیلن[۳۱]. ۳۵ شکل ۱-۵۳: الگوهای XRD نانوپودرهای اکسید قلع الف)خالص و آلاییده با درصدهای مختلف آلایش ۳۵ شکل ۱-۵۳: الگوهای XRD نانوپودرهای اکسید قلع الف)خالص و آلاییده با درصدهای مختلف آلایش ۳۵ شکل ۱-۵۳: الکوهای ۲۲۰ ج) ۱۰ سافر در حضور ۳۲].
اتانول، استون، آمونیاک و LPG [۳۰]. شکل ۱-۳۳: طیفهای XRD الف) نانولوله کربنی ب) اکسیدقلع آلاییده با %wt ۵/۰۵ نانولوله کربنی [۳۱] شکل ۱-۴۳: نمودار پاسخ برحسب دمای نمونههای اکسید قلع خالص و آلاییده با %wt ۵/۰۰ و %wt شکل ۱-۴۳: نمودار پاسخ برحسب دمای نمونههای اکسید قلع خالص و آلاییده با %wt ۲۰ /۰ نانولوله کربنی در حضور ۳۰۰pm الف)اتانول ب) استالدهید ج)استون د) تولوئن ه) تـری کلـر اتیلن[۳1] ۳۴ شکل ۱-۳۵: الگوهای XRD نانوپودرهای اکسید قلع الف)خالص و آلاییده با درصدهای مختلف آلایش شکل ۱-۳۵: پاسخ حسگرها برحسب دما در حضور ۳۲۹]. شکل ۱-۳۶: پاسخ حسگرها برحسب دما در حضور ۳۰۰ الف) استالدهید ب) استون ج) اتـانول د)تولوئن هـ) تری کلراتیلن [۳۲].

شکل ۱-۳۸: پاسخ نمونههای خالص و آلاییده الف) در حضور ۵۰۰ ppm گاز اتانول دردماهای مختلف
ب) بستگی پاسخ حسگر برحسب غلظت گاز اتانول۳۹
شکل ۲-۱: مراحل تهیه مواد به روش سل ژل و میکروساختارهای ممکن [۳۸]۴۳
شکل ۲-۲: کوره الکتریکی تیوپی به منظور انجام عملیات بازپخت۴۴
شکل ۲-۳: قالبهای تهیه شده به منظور۴۵
شکل ۲-۴: دستگاه پرس هیدرولیک دانشکده فیزیک دانشگاه شاهرود۴۵
شکل ۲-۵: کوره جعبه ای مورد استفاده به منظور حرارت دادن قرص۴۵
شکل ۲-۶: نمای داخلی از دستگاه پراش پرتو ایکس واقع در دانشکده معدن دانشگاه شاهرود ۴۷
شکل ۲-۷: نمونه قرص الکترودگذاری شده۴۸
شکل ۲-۸: سیستم حسگری واقع در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه شاهرود۴۹
شکل ۳-۱: طیفهای پراش پرتو ایکس نمونههای S400 و S450
شکل ۳-۲: نمودارهای ویلیامسون هال برای نمونههای الف) S400 ب) S450
شکل ۳-۳: تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونههای S400 و S450 در مقیاس ۵۰۰ mm ۵۰۰
شکل ۳-۴: مشخصه جریان ولتاژ نمونههای S400 و S450
شکل ۳-۵: تغییرات پاسخ حسگر به دما در حضور ۲۰۰۰ ppm بخار اتانول
شکل ۳-۶: تغییرات پاسخ حسگر به دما در حضور ۲۰۰۰ ppm بخار متانول
شکل ۳-۷: بستگی پاسخ نمونه S400 در حضور غلظتهای متفاوت
شکل ۳-۸: بستگی پاسخ نمونه S450 در حضور غلظتهای متفاوت
شکل ۳-۹: مشخصههای پاسخ-بازیابی نمونه S400 در دمای کار C° ۲۵۰ در حضور ۲۰۰۰ ppm الف)
اتانول ب) متانول۶۱
شکل ۳-۱۰: مشخصه های پاسخ-بازیابی نمونه S450 در دمای ک_ار ℃ ۲۲۰ در حضـور ۲۰۰۰ ppm
الف) اتانول ب) متانول۶۱

شکل ۴-۱طیفهای پراش پرتو ایکس نمونههای اکسید قلع خالص و۶۵
شکل ۴-۲: نمودارهای ویلیامسون هال برای نمونههای الف) S1 ب) S2 ج) S3
شکل ۴-۳: تصاویر FESEM نمونه های اکسید قلع آلاییده با درصدهای مختلف بورون
شکل ۴-۴: مشخصه های جریان ولتاژ مربوط به نمونه های اکسید قلع آلاییده با ٪ S1:۰/۵، ٪ S2:۱،
./۲ بورون در شرایط دمای اتاق و عدم حضور نور
شکل ۴-۵: پاسخ نمونههای آلائیده S2 بر حسب دمای کار۷۰
شکل ۴-۶: پاسخ نمونه آلائیده S2 بر حسب دمای کار۷۱
شکل ۴-۲: پاسخ نمونه آلاییده با S3 بر حسب دمای کار۷۱
شکل ۴-۸: پاسخ نمونه آلاییده با ٪ ۰/۵ بورون بر حسب غلظتهای مختلف گاز۷۴
شکل ۴-۹: پاسخ نمونه آلاییده با ٪ ۱ بورون بر حسب غلظتهای مختلف گاز۷۴
شکل ۴-۱۰: پاسخ نمونه آلاییده با ٪ ۲ بورون بر حسب غلظتهای مختلف گاز در دمای کار بهینه این
نمونه در حضور اتانول (C° ۱۹۰) و در حضور متانول (C° ۲۵۰)
شکل ۴-۱۱: مشخصههای پاسخ-بازیابی نمونه S1 در حضور ۲۰۰۰ ppm بخار الف) اتانول ب) متانول.
ΥΥ
شکل ۴-۱۲: مشخصههای پاسخ-بازیابی نمونه S2 در حضور ۲۰۰۰ ppm بخار الف) اتانول ب) متانول.
ΥΥ
شکل ۴-۱۳: مشخصههای پاسخ-بازیابی نمونه S3 در حضور ۲۰۰۰ ppm بخار الف) اتانول ب) متانول.
ΥΥ

فهرست جداول

جدول ۱-۱: دمای کار بدست آمده برای نمونه های تهیه شده با اندازه دانه متفاوت در حضور
۲۰۰ppm اتانول [۲۶].
جدول ۲-۱: مقادیر زمان پاسخ و بازیابی برای نمونه های خـالص و آلاییـده بـا ٪ a t لانتـانیوم در
حضور ۱۰۰ ppm اتانول در دمای C° ۳۰۰
جدول ۱-۳: نشانه گذاری نمونههای تهیه شده [۳۰]
جدول ۱-۴: نشانه گذاری نمونه های اکسید قلع خالص و آلاییده [۳۴]
جدول ۳-۱: پارامترهای محاسبه شده با استفاده از طیفهای XRD
جدول ۳-۲: مقادیر دمای کار و بیشینه حساسیت نمونه های S400 و S450
جدول ۳-۳: مقادیر زمان پاسخ و بازیابی در حضور ۲۰۰۰ ppm بخار اتانول و بخار متانول در دمای کار
بهينه نمونهها
جدول ۴-۱: اندیس های میلر، زوایای پراش، اندازه بلورک، کرنش و پارامترهـای شـبکه نمونـه هـای
آلاييده
جدول ۴-۲: مقادیر دمای کار بهینه و بیشینه حساسیت نمونههای اکسید قلع خالص و آلاییده ۷۳
جدول ۴-۳: مقادیر زمان پاسخ و زمان بازیابی در حضور ۲۰۰۰ ppm از بخارهای اتانول ومتانول برای
نمونههای خالص و آلاییده با درصدهای مختلف بورون در دمای کار بهینه نمونهها ۷۸

۱ فسل اول

معرفی نیمه رسانای اکبید قلع، پارامتر دی موثر در عککر دستگر گازی

و مروری بر کار کمی انجام شده در زمینه سکر گازی اکسد قلع

۱-۱ مقدمه

در سال های اخیر حسگرهای بر پایه مواد نیمه رسانا نظیر اکسید قلع (SnO₂) به طور گسترده در تشخیص انواع گازهای آلوده کننده و قابل اشتعال مورد استفاده قرار گرفته است. از مزایای حسگرهای SnO₂ حساسیت فوق العاده، پایداری شیمیایی و گرمایی بالا، طراحی آسان و قیمت پایین می باشد [۱].علاوه بر این روشن شده است که مشخصه های حسگر گازی اکسید قلع به طور چشمگیری به ویژگی های ساختاری آن نظیر اندازه و شکل بلورک ها، نسبت سطح به حجم و میزان تخلخل سطح حسگر وابسته است [۲]. اکسیدقلع علاوه بر استفاده در حسگرهای گازی، درساخت آینه های حرارتی، الکترودهای شفاف سلول های خورشیدی وسایر ابزارهای اپتوالکترونیکی نیز مورد استفاده قرار می گیرد[۳].

۲-۱ اکسید قلع

عنصر قلع دارای دو اکسید اصلی با فرمولهای شیمیایی ⁽ (SnO) و ^۲ (SnO) است. وجود این دو نوع اکسید از ظرفیت دوگانه ی قلع با حالتهای اکسیداسیون +۲ و +۴ ناشی می شود. تا به امروز اکسید قلع (SnO) بسیار کمتر از دی اکسید قلع مورد ارزیابی قرار گرفته است. به عنوان مثال گاف نواری الکتریکی معینی برای SnO مشخص نشده است (در محدوده eV – ۲/۵) در حالی که برای گاف نواری SnO به طور معمول مقدار P/۶ گزارش شده است [۴].

SnO₂ فراوان ترین شکل اکسید قلع و یکی از فن آوری های مهم در کاربردهای حسگر گازی و کاتالیزورهای اکسیداسیون به شمار می رود. در کاربردهای حسگر گازی علاوه بر فاز معمول روتایل ^۳ چهار گوشه^۴ برای تشکیل SnO₂، یک فاز فشار بالای راست گوشه^۵ ، که از فاز روتایل متراکم تر است، وجود دارد. در اکثر مطالعات محققان در زمینه بررسی کارایی حسگری اکسید قلع، ساختار روتایل

Stannic oxide

 $[\]frac{2}{3}$ Stannous oxide

 $^{^{3}}$ Rutile

⁴ Tetragonal ⁵ Orthorombic

این ماده، بررسی و گزارش شده است. ساختار راست گوشه اکسید قلع در حضور گازهای خاصی مثل CO از حساسیت بهتری نسبت به ساختار روتایل برخوردار است [۵]. با این وجود اکسید قلع در حالت طبیعی با ساختار روتایل متبلور میشود، در حالی که شکل گیری فاز راست گوشه به سختی صورت میپذیرد. در مورد اکسید قلع کپهای^۱، برای تشکیل ساختار راست گوشه معمولا فشاری بالاتر از kbar میپذیرد. در مورد اکسید قلع کپهای^۱ ، برای تشکیل ساختار راست گوشه معمولا فشاری بالاتر از ۱۵۰ نیاز است [۶]. فاز کاستریت ^۲ تنها فاز پایدار شناخته شده برای اکسید قلع به شمار میرود که آرایش چهار گوشه با پارامترهای شبکه a=۰/۴۷۳۷ nm (در ساختار چهار گوشی a=ه) و nm

۱–۳ مکانیزم حسگری

زمانی که یک حسگر در غیاب اکسیژن در دمای بالاتر از دمای اتاق حرارت داده می شود، الکترونهای آزاد در میان مرزدانههای لایه نیمهرسانای اکسید فلزی به آسانی شارش پیدا می کنند. در یک اتمسفر حاوی اکسیژن، گونه های اکسیژن روی سطح اکسید فلزی جذب شده و الکترون ها را از نوار رسانش به دام میاندازند. انتقال بار به سطح توسط اکسیژن های جذب سطحی شده باعث ایجاد ناحیه ای تهی از الکترون در سطح نیمهرسانا می شود و این خود منجر به افزایش سد پتانسیل در مرزدانه ها می گردد و از شارش الکترون ها جلوگیری می کند [۸، ۹، ۱۰]. وقتی حسگر نیمه رسانای اکسید فلزی نوع n در معرض گاز قرار می گیرد، دو نوع پاسخ مشاهده شده است: الف) در حضور گاز کاهنده یا الکترون دهنده (مثل هیدروژن، هیدروژن سولفید، مونو اکسید کربن و اتانول)، مولکولهای گاز با اکسیژن جذب سطحی شده وارد برهم کنش می شوند و در نتیجه الکترون های به دام افتاده توسط اکسیژن ها آزاد می شوند و به ناحیه حجمی ماده حسگر بر می گردند. همراه با کاهش تعداد یون های منفی اکسیژن روی سطح، ضخامت لایه بار فضایی و سد پتانسل بین دو دانه به افزایش رسانندگی می شود. ب) در حضور گاز اکسید کننده یا الکترون پذیرنده (مثل اکسیژن، دی اکسید نیتروژن)، به محض جذب مولکولهای گاز روی سطح، الکترونهای آزاد جذب مولکول های گاز می شوند و به طور موثری در نوار رسانش تقلیل مییابند و در نتیجه رسانندگی کاهش می یابد [۶]. در شکل (۱–۱) مکانیزم حسگری ماده نوع n در حضور یک گاز کاهنده نشان داده شده است [۱۱].



شکل ۱-۱: مکانیزم حسگری گاز کاهنده با استفاده از ماده نوع n. الف) قبل از جذب سطحی اکسیژن ب) جذب سطحی اکسیژن و ایجاد لایه تهی ج) در حضور گاز کاهنده (R نماد گاز کاهنده) [۱۱].

۱-۴ پارامترهای مهم حسگری

به منظور تعیین عملکرد حسگر، یک مجموعه پارامتر استفاده می شود. مهمترین پارامترها عبارتند از: حساسیت، دمای کار بهینه، گزینندگی^۱، پایداری^۲، حد تشخیص^۳، محدوده دینامیکی^¹، زمان پاسخ^۵، زمان بازیابی^۶ [۱۲].

- ¹ Selectivity
- ² Stability
- ³ Detection limit
- ⁴ Dynamic range
- ⁵ Response time

⁶ Recovery time

۱-۴-۱ حساسیت

محققان این پارامتر را با روابط مختلفی تعریف می کنند. به عنوان مثال ژنگ و همکاران این یارامتر را برای گاز CO₂ با رابطه (۱–۱) تعریف کردهاند [۱۳].

(۱-۱)

$$S = \frac{R_g}{R_a}$$

در این رابطه R_g مقاومت نمونه در معرض گاز و R_a مقاومت نمونه در هوا است. همین طـور انـگ^۲ و
همکارانش حساسیت را برای بخارات آلی فرار^۳ به صورت رابطه (۱-۲) تعریف کردهاند [۱۴].

$$S = \frac{R_{air}}{R_{vapor}}$$
(7-1)

$$S = \frac{R_a - R_g}{R_g} \tag{(Y-1)}$$

$$S(\%) = \left(R_a - R_g\right) \times \frac{100}{R_a} \tag{(f-1)}$$

در این روابط R_a و R_g به ترتیب مقاومت حسگر در هوا و در معرض گاز هستند. سین 2 و همکارانش حساسیت در حضور گاز اتانول را با رابطـه (۱-۵) تعریـف کردنـد. کـه در آن G_a و G_g بـه ترتیـب رسانندگی نمونه در معرض هوا و در حضور گاز میباشند[۱۶].

$$S = \frac{\left(G_g - G_a\right)}{G_a} \tag{(\Delta-1)}$$

- ¹ Zhang
- ² Ang ³ Volatile organic vapor
- ⁴ Shukla
- ⁵ Mukta
- ⁶ Singh

غالبا به ازای غلظت کم گاز، میزان حساسیت با افزایش غلظت با سرعت قابل توجهی افزایش می یابد، در حالی که در غلظت های بالاتر افزایش میزان حساسیت به طور آهسته صورت می گیرد. به ازای یک ناحیه سطحی ثابت برای هر عنصر حسگری؛ یک غلظت کم گاز، پوشش ضعیفی از مولکول های گاز روی سطح قابل دسترس حسگر ایجاد میکند. بنابر این برهم کنش های سطحی و مولکول های گاز روی سطح قابل دسترس حسگر ایجاد میکند. بنابر این برهم کنش های سطحی و حساسیت افزایش میان میان میان میان میان این برهم کنش های سطحی مولکول های گاز روی سطح قابل دسترس حسگر ایجاد میکند. بنابر این برهم کنش های سطحی و محسول می کنش و مای سطحی و حساسیت افزایش مای سطحی و حساسیت افزایش مای سطحی و حساسیت افزایش مای می دهد. زمانی که پوشش مولکول های روی سطح به نقط و اشباع می دسد، محساسیت افزایش می دهد. زمانی که پوشش مولکول های روی سطح به نقط و اشباع می دسد، برای انجام واکنش های سطحی، حساسیت به مقدار ثابتی می دسترسی به جایگاه مای مناسب برای انجام واکنش های سطحی، حساسیت به مقدار ثابتی می دستر [3]. شکل (۱–۲) نمودار حساسیت بر حسب غلظت گاز دی اکسید نیتروژن را برای لایه نازک اکسید قلع خالص در دمای کار 2° مان این بر حسب غلظت گاز دی اکسید نیتروژن را برای لایه نازک اکسید قلع خالص در دمای کار 2° مانسیت به مود، که در آن حساسیت با رابطه ((۱–۶) محاسبه شده است[10].

$$S(\%) = \frac{R_a}{R_g} \times 100 \tag{(7-1)}$$

۱ -۴ -۲ دمای کار

معمولا به دمایی که بیشینه حساسیت رخ می دهد، دمای کار گفته می شود. عموما حساسیت به دمای عنصر حسگری بستگی دارد. اکثر حسگرهای اکسید فلزی در دماهای بالاتر از دمای اتاق (حدود چند صد درجه سانتیگراد) کار می کنند. برای به دست آوردن یک حساسیت خوب، ضروری است که دمای کار صحیح این مواد با قطعات حسگری را بدانیم. با توجه به جنس ماده و گونه های گازی، مقادیر دمای کار متفاوت است. در یک مورد نوعی، حساسیت به تدریج با دما افزایش می یابد و در دماهای بالاتر به طور آهسته کاهش می یابد. این وابستگی از این موضوع ناشی می شود که پاسخ حسگر در دماهای پایین با فرایند نفوذ و در دماهای بالا با برهم کنش های سطحی کنترل می شود [۶،۱۸]. ضریب نفوذ نودسن ^۲ با رابطه (۱-۷) داده می شود با دما به صورت \overline{T} متناسب است.

¹ Knudsen diffusion coefficient



$$D_{k} = \frac{4r}{3} \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}}$$
 (۷-۱)
در این رابطه r شعاع منفذ 'R، ثابت گاز، T دما، M جرم مولکولی گاز می باشند [۱۹]. همچنین ثابت
آهنگ برهم کنش با رابطه (۱-۸) به صورت نمایی با دما تغییر می کند که در آن، k_{o} ثابت نمایی، R
ثابت گاز و E_{k} انرژی فعالسازی برهم کنش است [۲۰].

$$k = k_o \exp(\frac{-E_k}{2RT}) \tag{A-1}$$

فشار جزئی موثر گاز در ناحیه داخلی حسگر (جایی که مقاومت آن اندازه گیری می شود) می تواند به طور قابل ملاحظه ای از مقدار آن در ناحیه خارجی (محیط اطراف سطح حسگر) کمتر باشد. نسبت پاسخ گاز واقعی به ایده آل با فاکتور سودمندی^۲ (U) معرفی می شود. فاکتورU در محدوده دماهای پایین، با افزایش دما برابر واحد باقی می ماند، در حالی که در دماهای بالا، با افزایش دما و افزایش طول نفوذ (ضخامت لایه حسگر) و کاهش اندازه منفذ کاهش می یابد. این نشان می دهد که بیشینه حساسیت و دمای متناظر آن نه تنها از نوع گاز و اکسید نیمه رسانا تاثیر می پذیرد بلکه به ساختار قطعه (مخصوصا ضخامت لایه) و نوع ماده حسگر انتخاب شده در فرایند نیـز بسـتگی دارد.

¹ Pore radius

² Utility factor

دلیل دیگری که برای کاهش پاسخ گاز در دماهای بالا وجود دارد، این است که با افزایش دما جـذب اکسیژن کاهش مییابد [۲۱]. مجموعهای از فرآیندهایی که می تواننـد عملکـرد حسـگری گـازی را کنترل کنند در شکل (۱–۳) معرفی شده اند [۲۲].

با استفاده از نتایج تجربی می توان بهترین محدوده دمای کار برای عنصر حسگری را تعیین کرد [7]. شکل (۱-۴) نمودار حساسیت بر حسب دما را برای حسگر لایه ضخیم اکسید قلع با ضخامت سا ۱ در حضور ۱۰۰pm گاز متان در هوای خشک را نشان می دهد که در آن بهترین محدوه دمای کار برای حسگر مشخص شده است [۳۳]. این نانوذرات به روش گرما آبی تهیه شدند. در ایس کار، حساسیت با رابطه $\frac{I}{I_a} = S$ محاسبه شده است، که در آن I_a و I_a به ترتیب جریان مدار متصل به نمونه در حضور گاز و عدم حضور گاز است .



شکل ۱-۳: فرآیندهای موثر در کنترل آهنگ پاسخ حسگر[۲۲].



شکل ۱-۴: نمودار حساسیت بر حسب دما را برای حسگر اکسید قلع در حضور ۲۰۰ ppm گاز متان در هوای خشک [۲۳].

۱ -۴ -۳ گزینندگی

یکی از چالشهای اصلی توسعه حسگرهای گازی اکسید فلزی، دستیابی به گزینندگی بالا است. گزینندگی یک حسگر به اختصاص دادن پاسخ به یک گاز مشخص در حضور مخلوطی از گازها، گفته می شود . [۱۲] گزینندگی نقش عمده ای در شناسایی گاز دارد. روش های عمومی بهبود گزینندگی حسگرهای گاز، شامل کنترل دمای کار حسگر، استفاده از افزودنی ها و تعدیل تراکم آنها، فیلترهای گزینشگر گاز، استفاده از آرایه ای از حسگرها است. زمانی که هر گاز دمای کار متفاوتی نسبت به گازهای دیگر دارد، کنترل حساسیت در حضور گاز خاصی امکان پذیر است. استفاده از افزودنی های کاتالیزوری روی اندازه دانه، شکل بلورک ها، تناسب عنصری سطحی و حجمی، سد بین بلورک ها و خواص الکتروفیزیکی تاثیر می گذارند و انتقال الکترون ها را تعدیل می نمایند و بدین سبب مشخصه های پاسخ و در نتیجه گزینندگی را بهبود می بخشند [۹].

۱-۴-۴ پایداری

پایداری، به توانایی حسگر در حفظ مشخصه های حسگری؛ از قبیل حساسیت، گزینندگی، زمان پاسخ و زمان بازگشت، برای یک دوره زمانی خاص، گفته می شود [۲۴].

۱–۴–۵ حد تشخیص

کمترین غلظت گاز که حسگر قابلیت تشخیص آن را در شرایط معین (مخصوصا دمای کار معین) دارد، به عنوان حد تشخیص تعریف می شود [۱۲].

۱-۴-۴ محدوده دینامیکی

محدوده بین حد تشخیص و بالاترین غلظت قابل مشاهده توسط حسگر، بـه عنـوان محـدوده دینامیکی تعریف می شود [۱۲].

۱-۴-۱ زمان پاسخ و زمان بازیابی

زمان پاسخ به مدت زمانی گفته می شود که مقاومت حسگر به ۲۰۰ مقدار نهایی خود در حضور گاز می رسد و زمان بازیابی، مدت زمانی است که مقاومت حسگر بعد از خروج گاز به ۲۰۰ حالت اولیه خود قبل از ورود گاز می رسد[۲۵].

یک حسگر شیمیایی ایده آل دارای حساسیت، گزینندگی، پایداری و محدوده دینامیکی بالا، حد تشخیص پایین، زمان پاسخ کوتاه است. محققان معمولا تنها برای رسیدن به برخی از این مشخصه های ایدهآل، بدون توجه به سایر موارد، تلاش می کنند. از طرفی این کار به این منظور صورت می گیرد که ایجاد یک حسگر ایده آل برای برخی گازها بسیار دشوار است. از طرف دیگر، در کاربردهای واقعی به یک حسگر با مشخصه های ایده آل نیاز نیست. به عنوان مثال یک قطعه حسگر ناظر بر غلظت یک مولفه در فرایندهای صنعتی به یک حد تشخیص در سطح یک قسمت در بیلیون

۵−۱ مروری بر کارهای انجام شده در زمینه حسگر گازی بر پایه اکسید قلع

در این بخش به مطالعه چندین مورد از مقالههای گزارش شده در زمینه حسگر گازی بر پایـه اکسید قلع میپردازیم. در این مقالات، نانو ذرات اکسید قلع به روش های متفاوتی از قبیل گرما آبی،

¹ Parts per billion

سل - ژل، رسوب شیمیایی تهیه شدند و اثر دمای بازپخت و یا آلایش را بر عملکرد حسـگری آنهـا مورد بررسی قرار دادند.

۱-۵-۱ اثر عملیات بازپخت بر مشخصه های حسگر گازی بر پایه اکسید قلع

الف) در سال ۲۰۰۹ سین ^۱ و همکاران اثر دمای بازیخت روی رفتار حسگری اکسیدقلع در حضور اتانول مورد بررسی قرار دادند [۲۶]. این گروه نانوذرات اکسیدقلع را به روش همرسوبی ^۲ در دماهای مختلف محلول سازی (۲۰°۵، ۲۰°۵) ۲۵۵ که کردند و پودرهای تهیه شده از محلول سازی در این دماها را در دماهای ۲۰۰۴، ۲۰°۵۰ و ۲۰۰۰ تحت عملیات بازیخت قرار دادند. طیف XRD نمونهها در شکل ۱-۵) نشان داده شدهاست. این طیفها نشان می دهند که نمونهها با ساختار چهارگوشی رشد یافتهاند. نمونهها در معرض ۲۰۰۹ pr ۲۰۰ اتانول در دماهای مختلف قرار گرفتند تا دمای کار بدست آید. دمای کار برای نمونههای با اندازه بلورک کوچکتر، برابر ۲۰۰۵ و برای نمونه های با اندازه بلورک بزرگتر برابر ۲۰۰۳ بدست آمد. این نتایج در جدول (۱-۱) گزارش شدهاست. کارایی حسگری نمونههای تهیه شده در حضور ۲۰۰۹ اتانول برحسب اندازه بلورک بدست آمده از طیف XRD، مورد بررسی قرار گرفت (شکل (۱-۹)).



شکل ۱-۵: طیفXRD نمونههای تهیه شده در دماهای مختلف رشد و بازپخت [۲۶].

¹ Singh

² Co-precipitation

یاسخ در این کار با رابطه (۱-۵) تعریف شده است. بررسی نتایج، کاهش تدریجی در یاسخ حسگر را با افزایش دمای بازیخت نشان می دهد. با افزایش اندازه ذره، نسبت سطح به حجم ذرات کاهش می یابد که این خود می تواند باعث کاهش فعالیتهای سطحی و کاهش پاسخ حسگر می شود. همین طور با افزایش اندازه ذرات، تعداد جایگاههای فعال مستعد و ذرات متصل به هم و همچنین جذب گونههای گازی کاهش مییابد.

Crystallite size from Scherrer's Reaction Optimum operating Sensing response Sintering temperature (°C) temperature (°C) formula (nm) temperature (°C) (200 ppm ethanol) 05 3.78 250 15.29 400 25 350 11.50 6.67 50 4.42 250 14.00 05 22.14 250 6.33 600 25 13.25 350 8.50 50 19.52 300 7.34 05 30.16 300 5.80 25 800 38.96 350 3.00 50 5.50 34.56 300



جدول ۱-۱: دمای کار بدست آمده برای نمونههای تهیه شده با اندازه دانه متفاوت در حضور ۲۰۰ppm اتانول [۲۶].



شکل ۱-۶: پاسخ حسگرهای تهیه شده در حضور ۲۰۰ppm اتانول برحسب اندازه بلورک [۲۶].

ب) در سال ۲۰۱۳ باقری همکاران پودرهای اکسیدقلع آلاییده با درصدهای مختلف Ga₂O₃ به روش هم رسوبی تهیه کردند [۲۷]. این گروه نمونه های با درصدهای وزنی مختلف آلایش ٪۰، ٪، ۸۵ ، ٪۵ را دردمای ۲۰۵۵ تحت عملیات بازپخت قرار دادند و برای بررسی اثر دمای بازپخت روی پاسخ حسگر، نمونههای با آلایش ٪۳۵ ۵ و ٪۳۵ ۲ را در دماهای متفاوت ۲۰۰۵، ۲۰۵۶، ۲۰۵۶، ۲۰ تحت عملیات بازپخت قرار دادند. این گروه پاسخ حسگرهای بازپخت شده در دمای ۲۰ ۵۰۰ را تحر عملیات بازپخت قرار دادند. این گروه پاسخ حسگرهای بازپخت شده در دمای ۲۰۰۵ را در حضور ۳۰۰۹ تانول و CO مورد بررسی قرار دادند که نتایج این بررسی در شکل (۱–۷) نشان داده شده است. در حضور CO بیشترین حساسیت برای نمونه دارای آلایش %۳۰ ۵ در دمای ۲۰ داده شده است. در حضور CO بیشترین حساسیت برای نمونه دارای آلایش %۳۰ ۵ در دمای ۲۰ نشان داد. این گروه پاسخ حسگر به ۳۰۰ اتانول را برای نمونه دارای آلایش سامل /۳۰ ۵ و ٪۳۰ گالیم که در دماهای ۲۰۰۵، ۲۵ ۶۰ ۶۰ ۲۵ تحت بازپخت قرار گرفتند، بررسی کردند (شکل (۱– ۵)). پاسخ حسگر در نمونههای بازپخت شده در دماهای بالاتر ، به دلیل کاهش نواحی سطحی، کاهش ۸)). پاسخ حسگر در نمونههای بازپخت شده در دماهای بالاتر ، به دلیل کاهش نواحی سطحی، کاهش

۱-۵-۱ اثر آلایش بر مشخصه های حسگر گازی بر پایه اکسید قلع

افزودن آلایش به ماده حسگر با هدف مهار رشد دانه و کاهش اندازه دانه، اصلاح طول دیبای^۱ (ضخامت لایه بار فضایی)، اصلاح برهم کنش های سطح حسگر و گاز، در بهبود مشخصه های حسگری نقش بسزایی دارد [۹]. محققان زیادی اثر آلایش های مختلفی را روی کارایی حسگری اکسید قلع مورد بررسی قرار دادهاند که در ادامه به چند مورد اشاره خواهد شد. الف) در سال ۲۰۱۱ انگ^۲ و همکارانش، به منظور بررسی اثر آلایش لانتانیم بر کارایی حسگری یک حسگر بر پایه اکسید قلع، ابتدا پودرهای شامل نانو ذرات اکسید قلع خالص و آلاییده شده با درصد های مختلف لانتانیم را

¹ Debye lenght

² Ang



شکل ۱-۲: پاسخ نمونه های آلاییده با درصدهای مختلف اکسید گالیم برحسب دماهای مختلف در بازه ۲۰ ۴۵۰ IT۰ اتانول [۲۷].

به روش سل ژل تهیه کردند، سپس این پودرها رابه شکل قرص هایی با ضخامت ۳ ۳ ۳ تبدیل کردند [۱۴]. الگوهای پراش اشعه X نمونه های تهیه شده در شکل (۱–۹) نشان داده شده است. قله های پراش این الگوها شکل گیری ساختار روتایل اکسید قلع را نشان می دهد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (^۱SEM) از سطح نمونه ها در شکل (۱–۱۰) نشان می دهند که دانه های روی سطح قرص های اکسید قلع آلاییده کوچکتر از اکسید قلع خالص است و تراکم زیاد دانه ها در نمونه آلاییده ، منجر به کاهش تخلخل در این نمونه شده است. این گروه کارایی حسگری نمونه ها را در حضور گازهایی از قبیل اتانول، متانول و استون در بازه دمایی ۲۵ ما ۲۰ ۳ ۲۰ ۳ مورد بررسی قرار دادند.

¹ Scanning electron microscope



شکل ۱-۸: پاسخ نمونه های اکسید قلع آلاییده با الف) ٪M ۲ گالیم و ب) ٪۲۵ ۲۵ گالیم بازپخت شده دردماهای ℃ ٬۵۰۰ ℃ ۶۵۰ و ℃٬۸۵۰ در حضور۳۰۰pp اتانول [۲۷].

شکل (۱–۱۱) نمودار حساسیت بر حسب دما را در حضور pm از بخارهای اتانول، متانول و استون برای نمونه های آلاییده با درصدهای وزنی مختلف لانتانیم نشان می دهد، که درآن حساسیت به صورت رابطه (۱-۲) تعریف شده است. در این بررسی، بیشترین حساسیت در حضور بخارهای اتانول و استون را برای هر سه نمونه در دمای ۲[°] ۳۰۰ و در حضور بخار متانول برای نمونه خالص در دمای ۲[°] ۳۰۰ و برای نمونه آلاییده در دمای ۲[°] ۲۵۰ بدست آمد. حساسیت در حضور بخارهای اتانول، متانول و استون برای نمونه آلاییده در دمای ۲[°] ۲۵۰ بدست آمد. حساسیت در حضور بخارهای اتانول، متانول و استون برای نمونه آلاییده در دمای ۲[°] ۲۵۰ بدست آمد. حساسیت در بخارهای اتانول، متانول و استون برای نمونههای آلاییده نسبت به نمونه خالص افزایش میابد، در این که در مورد نمونه شامل ٪ ۵۲ ۵ لانتانیم ، حساسیت در مقایسه با نمونه آلاییده شامل ٪ ۱۰۹ لانتانیم بیشتر است.



شکل ۱-۹: الگوهای پراش مربوط به اکسید قلع خالص و آلاییده شامل ٪ at و ٪ ۱۰ at لانتانیم [۱۴].



شكل ۱-۱۰: تصاوير SEM مربوط به نمونه هاى اكسيد قلع الف) خالص ب) شامل ٪ a t لانتانيم [۱۴].

این گروه اثر لانتانیم در بهبود حساسیت را به موارد ذیل نسبت دادند: الف) لانتانیم به صورت موثری از رشد دانه ممانعت به عمل می آورد که باعث کاهش اندازه دانه می شود و این خود منجر به افزایش ناحیه سطحی برای برهم کنشهای سطحی در حضور بخارهای مورد نظر می گردد. ب) به دلیل بهبود خاصیت بازی سطح توسط لانتانیم، گزینندگی نسبت به هیدروژن زدایی سطحی بهبود می یابد، که این امر موجب بالارفتن حساسیت در حضور بخارهای آلی فرار می شود . در شکل (۱–۱۲) نتیجـه اندازه گیری زمان پاسخ و بازیابی برای ۱۰۰ ppm اتانول در دمای ۲۰ ۲۰۰ برای اکسید قلع خالص و آلاییده شامل ٪ ۵۵۲ لانتانیوم نشان داده شده است. روشن است که مقاومت نمونه آلاییده بیشـتر از نمونه خالص است که می تواند باعث افزایش تغییرات مقاومت و افزایش حساسیت نسبت به نمونه خالص شود مادامی که در معرض بخار اتانول قرار می گیرد. مقادیر زمان پاسخ و بازیابی برای نمونههای خالص و آلاییده شامل ٪ ۵ ۵ لانتانیوم تهیه شده در این کار، در جدول (۱-۲) نشان داده شده است. افزایش در زمان پاسخ می تواند به این دلیل باشد که پوشیده شدن بخشی از سطح اکسید قلع به وسیله La_2O_3 منجر به کاهش تعداد اکسیژن های جذب سطحی شده و در نتیجه آهنگ برهم کنش شیمیایی کاهش می یاب خار است و زمان پاسخ می تواند به این دلیل باشد که پوشیده شدن بخشی از سطح اکسید قلع به وسیله La_2O_3 منجر به کاهش تعداد اکسیژن های جذب سطحی شده و در نتیجه آهنگ برهم کنش شیمیایی کاهش می یابد و زمان پاسخ حسگر را افزایش می دهد. همین طور ممکن است و زمان بایخ می قران پاسخ حسگر ما افزایش می دهد. همین طور ممکن است و زمان بایلی می شود. این گروه همچنین پاسخ حسگرهای خالص و آلاییده را در دمای $^\circ$ ۲۰۰ در حضور غلظت های مختلف اتانول مورد بررسی قرار دادند که در شکل (۱–۱۳) نشان داده شده است. تقریبا به طور خطی با غلظت تغییر می کند.



شکل ۱۱-۱۱: حساسیت SnO2 و La-SnO2 در دماهای مختلف در حضور ۵۰۰ppm الف) بخار اتانول ب) بخار استون ج) بخار متانول [۱۴].

پاسخ یک نیمه رسانای اکسید فلزی با رابطه تجربی (۱-۸) داده می شود [۳۰]:



شکل ۱-۱۲: پاسخ گذرا برای SnO₂ و La-SnO₂ در حضور ۱۰۰ ppm اتانول در دمای ℃ ۳۰۰ (زمان پاسخ و بازیابی) [۱۴].

جدول ۱-۲: مقادیر زمان پاسخ و بازیابی برای نمونه های خالص و آلاییده با ٪ ۵ at لانتانیوم

	Sensitivity (ethanol 100 ppm)	Response time (s)	Recovery time (min)
Pure SnO ₂	9.0	13.3 ± 3.6	3.13 ± 0.2
5 at.% La-SnO ₂	29.7	15.8 ± 2.5	6.5 ± 1.1



ب) در سال ۲۰۱۲ لیو^۱ و همکاران کارایی حسگری اکسید قلع آلاییده شده با سریم (Ce) را در مورد ترکیبات آلی فرار مورد بررسی قرار دادند [۲۸]. به این منظور نانوذرات اکسید قلع آلاییده با درصدهای مختلف سریم به روش گرما آبی ٰ تهیه شدند. آنها با افزودن اتانول و دی اتانول آمین به نانوذرات، ابتدا خمیری از این مواد تهیه و سپس روکشی از این خمیرها روی تیوپ آلومینا بـه قطـر ۱/۲ mm با یک جفت الکترود طلا با فاصله ۶ mm ، ایجاد کردند. سپس این حسـگرها در دمـای C° ۲۰۰ به مدت ۶ ساعت حرارت داده شدند. الگوهای پراش نمونه های تهیه شده، تشکیل فاز کاستریت بدون وجود قله واضحی از ناخالصی را نشان میدهند و همچنین تصاویر SEM ثبت شده از سطح نمونه ها نشان دادند که ابعاد ذرات در نمونه آلاییده کاهش یافته است (شکل ۱-۱۴)). با کاهش ابعاد ذرات به دلیل افزودن سریم، انرژی سطحی بالا می رود و تمایل به توده ای شدن بیشتر می شود. همچنین آنها عملکرد حسگری نانو مواد اکسید قلع خالص و آلاییده با مقادیر مختلف سریم در حضور چهار نوع ترکیب آلی فرار از قبیل فرمالدهید(CH₂O)⁷، متانول، اتانول، استون مورد بررسی قرار دادند. این گروه در ابتدا پاسخ نمونههای آلاییده در حضور غلظتهای مختلف فرمالدهید در دمای C° ۳۲۰ را مورد اندازه گیری قرار دادند، که بالاترین حساسیت مربوط به نمونه با ٪ ۲ جرمی سریم بدست آمد (شکل ۱-۱۵)). حساسیت به صورت رابطه (۱-۲) تعریف شده است. حساسیت در مورد نمونههای آلاییده در مقایسه با نمونه خالص بهبود می یابد. این در حالی است که حساسیت نمونه آلاییده با ٪ ۵ جرمی سریم در مقایسه با ٪۲ جرمی سریم، کاهش می یابد. در شکل (۱–۱۶) نمودار ستونی پاسخ نمونه آلاییده با ٪۲ جرمی سریم، در دمای °C ۳۲۰ در حضور ۱۰ ppm و ۵۰۰ pm از بخارهای مذکور نشان داده شده است. بیشترین پاسخ برای ۵۰۰ ppm بخار استون (۴۸/۵) بدست آمده است. آنها همچنین در کار خود رفتار پاسخ و بازیابی برای همه نمونه ها در حضور فرمالدهید را مورد بررسی قرار دادند (شکل (۱–۱۷ الف)). برای مقایسه بهتر تاثیر آلایش بر رفتار پاسخ و بازیابی به سایرگازها،

¹ Liu

² Hydrothermal

³ Formaldehyde



نمونه آلاییده شامل ٪۲ جرمی سریم انتخاب شد (شکل (۱–۱۷ ب تا د)).

شکل ۱-۱۴: الف) طیفهای پراش پرتو X نمونه ها ب) تصاویر SEM از سطح نمونه های الف) خالص ب) ٪۱ جرمی سریم ج) ٪۲ جرمی سریم د) ٪۵ جرمی سریم [۲۸].




شکل ۱-۱۶: نمودار پاسخ نمونه آلاییده با ۲٪ جرمی سریم، در دمای C° ۳۲۰ در حضور ۱۰ ppm و ۵۰۰ ppm از بخارهای متانول، اتانول، استون، فرمالدهید [۸۲].



شکل ۱-۱۷: رفتار پاسخ و بازیابی الف) برای همه نمونه ها در حضور ۲۰۰ ppm فرمالدهید ب) نمونه خالص و ٪۲ جرمی سریم در حضور ۲۰۰ppm متانول ج) اتانول د) استون [۲۸].

مقایسه نتایج نشان دادند که: هر دو نمونه خالص و آلاییده شده با ۲٪ جرمی سریم، پاسخ و بازیابی سریعتری در حضور متانول و فرمالدهید از خود نشان میدهند. اکسید قلع خالص پاسخ سریعتری به حضور اتانول و استون از خود نشان میدهد در حالی که برگشت به حالت اولیه سختر از نمونه آلاییده صورت می گیرد. این مقایسه نشان میدهد که افزودن سریم به طور قابل ملاحظه ای زمان بازیابی را کاهش میدهد. همانطور که در شکل ((۱–۱۷– الف)) مشاهده می شود نمونه آلاییده مقاومت بیشتری از خود نشان می دهد که این می تواند چنین استدلال شود که آلایش سریم عیوب بیشتری روی الگوی سطح ایجاد می کند که به جذب سطحی اکسیژن از اتمسفر کمک می کند. همچنین می توان گفت سریم به طور کاتالیزوری باعث تجزیه مولکول های اکسیژن می شود که این روند کیفیت جذب سطحی اکسیژن را افزایش می دهد. اکسید سریم (CeO₂) که در نمونه ها حضور دارد، به عنوان ذخیره کننده اکسیژن شناخته می شود. بنابراین، عامل کمک به جذب سطحی بیشتر اکسیژن می شود و در نهایت الکترون های بیشتری از نوار رسانش جذب می شوند و این منجر به مقاومت الکتریکی بیشتر می شود.

ج) در سال ۲۰۱۰ زنگ^۱ و همکاران، تاثیر آلایش ۲۵۵ در عملکرد حسگری نانوذرات اکسیدقلع را مورد بررسی قرار دادند [۲۹]. آنها به پودرهای کامپوزیتی SnO₂-TiO₂ تهیه شده به روش رسوب شیمیایی، مقداری اتانول اضافه کردند و خمیر بدست آمده را روی تیوپ آلومینا که دارای دو سیم طلا به عنوان الکترود بود، پوشاندند. در این کار سیم پیچ آلیاژ نیکل کروم به عنوان حرارت دهنده استفاده شد. در الگوهای XRD این مواد رشد برخی از صفحات ساختار مربوط به اکسید قلع مشاهده گردید. در نمونه های آلاییده، پراش از قلههای مربوط به صفحات (۲۰۰)، (۱۰۱) اکسید تیتانیوم نیز وجود داشت (شکل (۱–۱۸)). شکل (۱–۱۹) تصاویر XEM نمونه های خالص و آلاییده با کلوخهای تقریبا غیر یکنواختی برخوردار هستند. این گروه کارایی حسگری نمونه های تهیه شده را در حضور گازهای اتانول، متانول، فرمالدهید و استون مورد بررسی قرار دادند. شکل (۱–۲۰) پاسخ



شکل ۱ – ۱۸: الگوهای پراش پرتو x نمونه های الف) خالص و درصدهای Ti شکل ۱ – ۱۸: الگوهای پراش پرتو x نمونه های الف) خالص و درصدهای جرمی مختلف بTi = 0.3 (Ti = -0.5 د) Ti = -0.5 (Ti = -0.5 (Ti = -0.5 د) Ti = -0.5 (Ti = -0.5 (Ti = -0.5 د) Ti = -0.5 (Ti =



شکل ۱-۱۹: تصاویر SEM نمونه های الف) خالص ب) آلاییده ISES (۲۹].



شکل ۱-۲۰۰: ارتباط بین پاسخ نمونه های خالص و نمونه های با درصدهای جرمی مختلف اکسید تیتانیوم بر حسب دما در حضور ۲۰۰ ppm الف) متانول ب) اتانول ج) فرمالدهید د) استون [۲۹]

حساسیت به صورت رابطه (۱-۱) تعریف شده است. دمای کار برای فرمالدهید و استون، مقدار یکسان ۵۲ ۶۳۳ و برای اتانول ۵۲ ۵۳ و برای متانول ۵۲ ۶۳ بدست آمد. همین طور این بررسی نشان داد که پاسخ حسگر با افزودن اکسید تیتانیوم به اکسید قلع، با ذکر این نکته که پاسخ به طور آهسته افزایش می یابد، بهبود یافته است . شکل (۱–۲۱) بستگی پاسخ حسگر به غلظت گاز برای همه نمونه های تهیه شده در حضور چهار گاز ذکر شده، در دمای ۵۲ ۳۳ را نشان می دهـد. همچنـین حساسیت با افزایش غلظت در محدوده ۲۰۰ و ۲۰۰ تا ۲۰۰ به طور خطی (بـدون اشـباع^۱ شـدن) افزایش می یابد. شایان ذکر است که در غلظت ۳۵ به طور خطی (بـدون اشـباع^۱ شـدن) افزایش می یابد. شایان ذکر است که در غلظت ۳۹ ۳۵، حساسیت برای همه نمونـه ها در حضور متانول و اتانول از مقدار ۲۰ بیشتر نمیشود، در حالی که برای نمونه های آلاییده حساسیت استون و فرمالدهید بیشتر از این مقدار است. که این رفتار را می توان به خواص شیمیایی متفاوت گازها نسبت داده شود. در شکل (۱–۲۲) مشخصه های پاسخ و بازیابی برای نمونه آلاییـده شـده بـا نسـبت ۸/۰ اکسید تیتانیوم به اکسید قلع در حضور ۲۰۰ و ۲۰۰ و ۲۰۰ گاز اتانول، متانول، فرمالدهید و استون نشان داده شده است. مقایسه نمودارها نشان داد که بالاترین حساسیت مینول، متانول، فرمالدهید و استون نشان داده شده است. مقایسه نمودارها نشان داد که بالاترین حساسیت مینول، متانول استون نشان داده



شکل ۱-۲۱: بستگی پاسخ حسگر به غلظت گاز برای همه نمونه ها در دمای K° ۶۳۳ در حضور گازهای الف) متانول، ب) اتانول ج) استون د) فرمالدهید [۲۹].

¹ Saturation

برای همه نمونه ها زمان پاسخ حدود ۱۵–۱۰ ثانیه و زمان بازیابی حدود ۲۰–۱۴ ثانیه بدست آمد که این محدوده زمانی پاسخگوی نیازهای اساسی برای کاربردهای صنعتی است .



 $\frac{Ti}{Sn} = 0.8$ شکل ۲-۱: مشخصه های پاسخ و بازیابی برای نمونه آلاییده شده با $\frac{Ti}{Sn} = 0.8$ تحت ۲۰۰ ppm تحت ۲۰۰ تانول، متانول، فرمالدهید و استون [۲۹].

د) اثر آلایش ایندیوم بر عملکرد حسگری نانوذرات اکسید قلع، در سال ۲۰۱۳ توسط میشرا^۱ و همکارانش مورد بررسی قرار گرفت [۲۵]. آن ها نانوذرات اکسید قلع خالص و آلاییده با درصدهای مختلف ایندیوم را به روش رسوب شیمیایی تهیه کردند. سپس پودرهای تهیه شده به شکل قـرص هایی با قطر ۱۲mm ۱ و ضخامت ۲mm ۲ درآمدند. این قرص ها در دمای ۲۰۰ به مدت ۲ ساعت در هوا تحت عملیات حرارتی قرار داده شد و از چسب نقره برای ساختن اتصالات اهمی استفاده گردید. در شکل (۱–۲۳) طیف های پراش پرتو X نشان داده شده است. همه قلـه هـای پـراش مربـوط بـه تشکیل ساختار روتایل چهارگوشی اکسید قلع میباشد. مشخصههای پاسخ نمونـههـای اکسـید قلـع خالص و آلاییده در دماهای مختلف برای غلظت های مختلف اتانول، متانول، پروپـانول در شکل (۱– ۲۲) تا (۱–۲۶) نشان داده شده است. در این کار پاسخ با رابطه (۱–۴) تعریف شده است. نتایج نشان داد که: الف) با افزایش دمای عملیات حسگری و همچنین غلظت گاز، پاسخ افزایش می یابد. افزایش داد که: الف) با افزایش دمای عملیات حسگری و همچنین غلظت گاز، پاسخ افزایش می یابد. افزایش

¹ Mishra



شکل ۱ -۲۳: الف) الگوهای پراش پرتو x [۲۵].

این رفتار می تواند به دو دلیل توضیح داده شود: دلیل اول اینکه، کاهش اندازه بلورک با افزودن ایندیوم باعث می شود ناحیه سطحی موثر نمونه ها که در معرض اتمسفر قـرار دارد افـزایش یابد و درنتیجه گونه های اکسیژن جذب سطحی شده روی سطح نمونه افزایش یابد، که این خود می تواند منجر به افزایش جایگاه های حسگری روی سطح شود. جایگزینی یون هـای ⁺¹ در جایگـاه هـای منجر به افزایش جایگاه های حسگری روی سطح شود. جایگزینی یون های بیشتری از اتمسفر روی منجر به افزایش جایگاه های حسگری روی سطح شود. جایگزینی یون های بیشتری از اتمسفر روی منجر به افزایش جایگاه های حسگری روی سطح شود. جایگـاه هـای فعـال تبـدیل مـی گردنـد. ب) مطح متصل شود و با تبادل الکترون با نوار رسانش به جایگـاه هـای فعـال تبـدیل مـی گردنـد. ب) بیشترین پاسخ برای متانول در مورد نمونه آلاییده شامل /۲۵۲ ایندیوم برای غلظت mp ۵۰ در دمای انرژی گرمایی کافی مورد نیاز برای برهم کنش مولکول های متانول بـا گونـه هـای اکسـیژن جـذب سطحی شده، پاسخ کوچکی به متانول نشان می دهد و در دماهای بـالاتر، افـزایش بـرهمکنشهـای سطحی منجر به افزایش پاسخ حسگر می شود. پ) برای نمونه دارای آلایش /۲۵۳، بیشترین پاسخ (در مهمه دماها) برای ۲-پروپانول و سپس به ترتیب برای اتانول و متانول مشاهده شـد و همچنـین ایـن نمونه حتی در ناحیه دماهای پایین حساسیت بالایی به mp ۱۵۰ از ۲ پروپانول از خود نشان داد. این نمونه حتی در ناحیه دماهای پایین حساسیت بالایی به موام از ۲ میروپانول از خود نشان داد. این زمونه می تواند از این حقیقت ناشی شود که الکل های دارای تعداد بیشتری از گروه های -دارای - در ر فتار می تواند از این حقیقت ناشی شود که الکل های دارای تعداد بیشتری از گروه های -دارای - در مقایسه با الکل هایی که شامل تعداد کمتری از این گروه ها هستند، حتی در دماهای پایین راحت تر تجزیه شده و با اکسیژن ترکیب می شوند. این گونهها در ۲-پروپانول و سپس به ترتیب در اتانول و متانول کاهش مییابند.



شکل ۱-۲۴: مشخصه های پاسخ نمونه های اکسید قلع آلاییده با الف) ٪ ۰ ب) ٪ ۲ ج) ٪۲ د) ٪۳ ایندیوم بر حسب دماهای مختلف برای غلظت های مختلف متانول [۲۵].



شکل ۱-۲۵: مشخصه های پاسخ نمونه های اکسید قلع آلاییده با الف) ٪ ۰ ب) ٪ ۱ ج) ٪۲ د) ٪۳ اتمی ایندیوم بر حسب دماهای مختلف برای غلظت های مختلف اتانول [۲۵].

در شکل (۱–۲۷) مشخصه های پاسخ گذرای نمونه آلاییده با /۳at ایندیوم به ازای ۵۰ ppm الکلهای مورد بررسی در سه دمای ^C ۵۰ ۲۵۰ ^C ۲۰۰ ^C ۲۵۰ نشان داده شدهاست. در همه دماها زمان پاسخ به ترتیب برای ۲-پروپانول، اتانول و متانول کاهش می یابد. این رفتار از این واقعیت ناشی می شود که جرم مولکولی ۲-پروپانول از اتانول بیشتر و جرم مولکولی اتانول از متانول بیشتر است.



شکل ۱-۲۶: : مشخصه های پاسخ نمونه های اکسید قلع آلاییده با الف) ٪ ۰ ب) ٪ ۱ ج) ٪ ۲ د) ٪ ۳ اتمی ایندیوم بر حسب دماهای مختلف برای غلظت های مختلف ۲-پروپانول [۲۵].



شکل ۱-۲۷: مشخصه های پاسخ گذرای نمونه آلاییده شده با ٪۲۵۲ ایندیوم به ازای غلظت ۵۰ ppm اتانول، متانول و ۲-پروپانول در سه دمای مختلف $^\circ$ ۱۵۰، $^\circ$ ۲۰۰، $^\circ$ ۲۵۰ [۲۵].

هـ) در سال ۲۰۱۴ چیخال و همکاران، تاثیر عنصر بیسموت (Bi) را روی کارایی حسگری اتانول بر پایه نانوذرات اکسید قلع مورد بررسی قرار دادند [۳۰]. به این منظور نانو ذرات اکسید قلع خالص و آلاییده شده با درصدهای مولی مختلف Bi را با روش هم رسوبی رشـد دادنـد. خمیـری از پودرهای تهیه شده، با افزودن اتیل سلولز ً و مقداری از حلال های آلی به پودر، تهیه شدند. سپس این خمير با تكنيك چاپ `روى زيرلايه آلومينا به ابعاد ۱۰nm×۲۰nm چاپ شد. لايـه هـا در دمـاى °C ۶۵۰ به مدت دو ساعت حرارت دیدند. به منظور اندازه گیری الکتریکی، اتصالات نقره تعبیه شدند. نشانه گذاری نمونه ها در جدول (۱–۳) آورده شده است. طیف های پراش پرتو XRD) و تصاویر SEM ثبت شده از سطح نمونه ها در شکل (۱-۲۸) نشان داده شده است. مطالعه طیفهای XRD حضور قله های یراش مربوط به تشکیل ساختار روتایل اکسید قلع را بدون وجود فاز ناخالصی تایید کردند. تصاویر SEM ثبت شده میکروساختارهای متخلخل شامل توده های متراکم شدهای از نانو ذرات را نشان دادند. در این تصاویر تشکیل دانه های کروی با ابعاد حدود nm دارای تودههای کلمی شکل نشان می دهند. تغییرات یاسخ حسگر با دمای عملیات حسگری به ازای ۲۰۰ ppm اتانول در محدوده دمایی C°۲۰۰ تا C°۴۵۰ در شکل (۱–۲۹) نشان داده شده است. در این کار پاسخ با رابطه (۱-۴) تعريف شدهاست. نمونه اکسيد قلع شامل ٪۳mole بيسموت، بيشترين حساسيت (٪۸۹) را دردمای °C ۳۰۰ از خود نشان می دهد. این گروه پاسخ حسگرهای تهیه شده را در دمای کار آن ها به صورت تابعی از غلظت اتانول مورد بررسی قرار دادند، که نتایج این بررسی در شکل (۱–۳۰) نشان داده شده است. با افزایش غلظت، پاسخ افزایش می یابد و در غلظت های بـالاتر از ۵۰۰ ppm، کـم وبيش به حالت اشباع مي رسد. در غلظت پايين اتانول، نمونه آلاييده شده با ٪۳mole آلايش پاسـخ بسیار خوبی (حدود٪۷۱) در مقایسه با سایر نمونه ها از خود نشان داد. در غلظت های پایین گاز، لایه های تک مولکولی از مولکول های گاز روی سطح حسگر شکل می گیرند که به صورت فعال وارد

¹ Chikhale

²₂ Ethyl cellulose

³ Print screen

واکنش می شوند و پاسخ بالای حسگر را به دنبال دارد. در حالی که در غلظت های بالا، دو لایه از مولکول های گاز روی سطح ایجاد می شود و باعث اشباع پاسخ در غلظت های بالاتر از ۵۰۰ ppm می شوند . یک رابطه ی غیر خطی بین پاسخ و غلظت گاز در مشاهده می شود. با توجه به رابطه (۱-۸) برای همه نمونهها، مقدار N، ۵/۰ بدست می آید.

Sample code	Composition				
B1	Undoped SnO ₂ using co-precipitation method				
B2	99 mole% SnCl ₄ +1 mole% Bi (NO ₃) ₃				
B3	98 mole% SnCl ₄ +2 mole% Bi (NO ₃) ₃				
B4	97 mole% SnCl ₄ +3 mole% Bi (NO ₃) ₃				

جدول ۱ -۳: نشانه گذاری نمونههای تهیه شده [۳۰].



شکل ۱-۲۸: : الف) طیف های پراش پرتو x و ب) تصاویر SEM ثبت شده از سطح مربوط به نمونه های اکسید قلع خالص و آلاییده [۳۰].



مشخصه های پاسخ گذرای همه نمونه ها در حضور ppm ۲۰۰۰ بخار اتانول در شکل (۱–۳۱) نشان داده شده است. این نتایج نشان می دهد که پاسخ حسگر به طور قابل ملاحظه ای با افزایش آلای ش افزایش می یابد که به کاهش در اندازه بلور کها (در اثر افزایش آلایش) نسبت داده شده است. نمونه شامل ./mole بیسموت، دارای حالت های سطحی در دسترس بیشتری برای جذب اکسیژن در مقایسه با سایر نمونه ها است. برای این نمونه زمان پاسخ و بازیابی، به ترتیب ۱۲ و ۳۰ ثانیه محاسبه گردید. همان طور که مشاهده می شود زمان پاسخ و بازیابی برای این نمونه کمتر از سایر نمونه ها



شکل ۱-۳۰: پاسخ نمونه های اکسید قلع خالص و آلاییده بر حسب غلظت اتانول [۳۰].



شکل ۱-۳۱: مشخصه های پاسخ گذرای همه نمونه های اکسید قلع خالص و آلاییده در حضور ۲۰۰۰ ppm بخار اتانول [۳۰].

این گروه به منظور بررسی گزینندگی، پاسخ نمونه های خالص و آلاییده را در دمای C° ۳۰۰ در حضور گازهای اتانول، استون، آمونیاک و LPG مورد بررسی قرار دادند که بیشترین حساسیت مربوط به گاز اتانول برای نمونه شامل ٪۳ آلایش (٪۲۱) و برای نمونه خالص ٪۲۳ است.

و) در سال ۲۰۱۲ احمدنیا و همکاران، تاثیر آلایش نانولولههای کربنی روی کارایی حسگر گازی بر پایه نانوذرات اکسیدقلع در حضور ترکیبات آلی فرار را بررسی کردند [۳۱]. ایـن گروه ابتـدا نانولولههای کربنی را به روش انباشت بخار شیمیایی تهیه و سپس به عنوان آلایش در تهیه نانوذرات اکسیدقلع به روش رسوب اولتراسونیک ^۱ استفاده کردند. پودرهای بدست آمده در دمای C^o ۴۰۰ بـه مدت سه ساعت تحت عملیات بازپخت قرار گرفتند. خمیری از پودرهای تهیه شده روی سطح یک زیرلایه آلومینا (با دو الکترود طلا با فاصله ۱۳۳۱) با روش چاپ، پوشش داده شد. طیـفهـای XRD مربوط به نانولولهها یک قله با شدت زیاد در زاویه ۲۶/۲۳ درجه نشان داد. در طیف اکسیدقلع قلههای متناظر با زوایای ۲۶/۵۶، ۲۲/۲۸، ۴۹/۱۹ و ۶۶/۹۶ به ترتیب مربوط به پراش از صفحات بلوری (۱۰۱)، متناظر با زوایای میروط به تشکیل ساختار روتایل چهارگوشی اکسیدقلع مشاهده شدند (شکل ۱۰–۳۲).



شکل ۱-۳۲: پاسخ نمونه های اکسید قلع خالص و آلاییده را در دمای ۲۰۰ ۲۰۰ درحضور گازهای اتانول، استون، آمونیاک و LPG [۳۰].

¹ Sonication-assisted precipitation method



شكل ۱-٣٣: طيفهاي XRD الف) نانولوله كربني ب) اكسيدقلع آلاييده با %vt ۵ /۰۵ نانولوله كربني [۳۱].

این گروه کارایی حسگری نمونههای خالص و آلاییده با ۲۰۰۵ درصد وزنی و ۲/۱ درصد وزنی نانولوله کربنی را در حضور mm ۳۰۰ اتانول، استالدهید ^۱، استون، تولوئن ^۲ و تری کلر اتیلن ^۳ بر حسب دما در شرایط جو آزمایشگاه، مورد بررسی قرار دادند (شکل ۲-۳۴). این بررسی نشان داد که افزودن نانولوله کربنی به اکسید قلع منجر به کاهش دمای کار بهینه برای همه نمونهها می شود. بیشینه حساسیت برای نمونههای آلاییده در حضور همه گازها به استثنای تری کلراتیلن، بهبود می یابد و نمونه شامل ۳۵ ۸/۰ آلایش از بیشترین حساسیت برخوردار است. برای تری کلراتیلن حساسیت در دماهای کمتر از ۲[°] ۱۵۰ بهبود یافتهاست. بهبود حساسیت در دماهای پایین برای نمونه شامل ۳۵ ۸۰/۰ نانولوله کربنی در حضور استالدهید و برای نمونه شامل ۳۵ ۱/۱ درصد وزنی نانولوله کربنی در مور تولوئن مشاهده شد. پاسخ بالا در دماهای پایین، پایداری طولانی مدت و کاهش مصرف انرژی مور تولوئن مشاهده شد. پاسخ بالا در دماهای پایین، پایداری طولانی مدت و کاهش مصرف انرژی مور تولوئن مشاهده شد. پاسخ بالا در دماهای پایین، پایداری طولانی مدت و کاهش مصرف انرژی مور تولوئن مشاهده شد. پاسخ بالا در دماهای پایین، پایداری طولانی مدت و کاهش مصرف انرژی مور تولوئن مشاهده شد. پاسخ بالا در دماهای پایین، پایداری مولانی مدت و تولوئن مور تولوئن مشاهده شد. پاسخ بالا در دماهای پایین، پایداری مولانی مدت و تولوئن مور تولوئن مشاهده شد. پاسخ بالا در دماهای پایین، پایداری مولانی مدت و تولوئن مور تولوئن مشاهده شد. پاسخ مور اتانول، استالدهید و استون بیشتر از تری کلراتیلن و تولوئن مور تولوئن می مولولهای گاز روی سطح و برهم کنش های انتقال الکترون ناشی می شود. این برهم کنشها، جذب سطحی مولکولهای گاز روی سطح و برهم کنش سطحی مولکولهای جذب سیمیایی و توزیه بازی به با

¹ Acetaldehyde

² Toluene

³ Trichloroethylene

مولکولهای اکسیژن روی سطح SnO₂ تولید می شوند. در مقایسه با تولوئن و تری کلراتیلن، سایر ترکیبات آلی فرار دارای مولکولهای کوچکتری (دارای گروههای کمتر) هستند و راحتتر نفوذ می کنند. مکانیزمهای ممکن برای انجام برهم کنشهای بین اکسیژنهای جذب سطحی شده و گازهای مذکور با روابط زیر بیان شدهاست :

$$CH_3CHO(ads) + 50^- \rightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O + 5e^- \tag{(9-1)}$$

$$C_2H_5OH(ads) + 6O^- \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O + 7e^-$$
 (1.-1)

$$C_2H_6CO(ads) + 80^- \rightarrow 3CO_2(g) + 3H_2O + 8e^-$$
 (1)-1)



نانولوله کربنی در حضور ۳۰۰ppm الف)اتانول ب) استالدهید ج)استون د) تولوئن ه) تری کلر اتیلن [۳۱].

اگرچه حضور تعداد بیشتری از گونههای ⁻O روی سطح منجر به افزایش تولید الکترون میشود، اما در مواردی که گونههای اکسیژن به میزان ناکافی روی سطح وجود دارند، مولکولهای کوچکتر مثل استالدهید با احتمال بیشتری تجزیه و به CO2 و CO2 تبدیل میشوند. مکانیزم برهم کنش برای تولوئن با رابطه ((۱-۱۲) داده شده است. بزرگ بودن این مولکول مانعی برای جذب سطحی توسط اکسیدقلع به شمار میرود و همین طور نیاز بیشتری به گونههای ⁻O دارد تا بتواند به طور کامل به ایسیدقلع به شمار میرود و همین طور نیاز بیشتری به گونههای ⁻O دارد تا بتواند به طور کامل به ایسیدقلع به شمار میرود و همین طور نیاز بیشتری به گونههای ⁻O دارد تا بتواند به طور کامل به ایسیژن با رابطه ((۱-۱۳) از خود نشان میدهد. به دلیل الکترون پذیری گروههای کلر، تری کلراتیلن جذب سطحی شده، تنها یک الکترون در برهم کنش منتقل می کند.

$$C_6H_5CH_3(ads) + 180^- \rightarrow 7CO_2(g) + 4H_2O + 18e^-$$
 (1)-1)

$$C_2HCl_3(ads) + O^- \to C_2HOCl_3(g) + e^- \tag{17-1}$$

ز) احمدنیا و همکاران در کار دیگری در سال ۲۰۱۳، تاثیر آلایش Sm2O3 روی کارایی حسگر گازی بر پایه اکسیدقلع در حضور ترکیبات آلی فرار، را مورد بررسی قرار دادند و عوامل مذکور را برای توضیح رفتار حسگرها به کار بردند [۳۲]. این گروه نانوذرات اکسیدقلع آلاییده با Sm₂O₃را به روش خوداحتراقی محلول کلراید تهیه کردند و یک لایه ضخیم از خمیر مواد روی زیرلایه آلومینا با یک جفت الکترود طلا، به روش چاپ پوشش داده شد. حسگر تهیه شده در دمای C⁰ ۲۰۰۱ به مدت یک ساعت خشک شد و سپس در دمای C⁰ ۲۰۰۹ به مدت ۵ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفت. بررسی الگوهای XRD نمونهها، تشکیل ساختار روتایل اکسیدقلع را نشان داد (شکل (۱–۳۵)).



شکل ۱-۳۵: الگوهای XRD نانوپودرهای اکسید قلع الف)خالص و آلاییده با درصدهای مختلف آلایش Sm₂O₃ : ب) ۲wt% (۰٫۲wt% (۳۲].

همچنین این گروه پاسخ حسگرها بر حسب دما در حضور ۳۰۰ ppm از ترکیبات آلی فرار مانند استالدهید، اتانول، استون، تولوئن و تری کلراتیلن مورد بررسی قرار گرفت (شکل(۱–۳۶)). رابطه دما و پاسخ به اختلاف بین وابستگی دمایی نفوذ گاز (بهطور تقریبی T^{0.5}) و برهم کنش های شیمیایی (

مربوط می شود. $\exp(-\frac{1}{T})$



شکل ۱-۳۶: پاسخ حسگرها برحسب دما در حضور ۳۰۰ ppm الف) استالدهید ب) استون ج) اتانول د)تولوئن هـ) تری کلراتیلن [۳۲].

این گروه عواملی همچون چگالی تهیجاهای اکسیژن، تغییرات مکانیزم سطحی و فاکتور سودمندی لایه حسگری را موثر در بهبود حساسیت معرفی کردند. در حقیقت زمانی که تهی جاهای اکسیژن افزایش مییابد، تعداد اکسیژنهای جذب سطحی شده فعال افزایش مییابد. انتظار داریم به علت شعاع بزرگتر (۲۰۹۷nm) Sm³ از شعاع (۲۱۸ nm)، زمانی که 20mg وارد شبکه Sno می شود، ⁺³ Sm جایگزین ⁺⁴ Sn گردد و تهی جای اکسیژن ایجادکند. همین طور پیشروی واکنشهای اکسیداسیون روی سطح حسگر اکسیدفلزی به خواص اسیدی یا بازی بودن سطح آن بستگی دارد. برای مثال، واکنش اکسیداسیون اتانول میتواند از طریق آبزدایی⁽¹ روی سطح اسیدی) و یا

 $C_2H_5OH \to H_2O + C_2H_4 \tag{1f-1}$

$$C_2H_5OH \to H_2 + CH_3CHO \tag{12-1}$$

اکسیدقلع یک اکسید اسیدی است و افزودن اکسیدهای فلزی بازی از قبیل Sm₂O₃ باعث بهبود خاصیت بازی سطح میشوند، لذا واکنش هیدروژن زدائی بر واکنش آب زدائی غالب میشود (جذب H₂O حاصل از واکنش آب زدائی روی سطوح، منجر به کاهش پاسخ حسگر میشود). در حسگرهای نیمهرسانا، ممانعت از فعالیت کاتالیزوری اغلب منجر به بهبود پاسخ حسگرها میشود. این حقیقت بر اساس فاکتور سودمندی لایه های زیرین حسگری توضیح داده میشود. به عبارتی، اگر فعالیت کاتالیزوری زیاد باشد (مانند اکسیدقلع خالص) مولکول های گاز هدف اساسا روی سطح حسگر، تجزیه میشوند و نفوذ آن ها به لایههای زیرین حسگر محدود میشود. به این معنا که لایه های زیرین حسگری در فرآیند حسگری گاز شرکت نمیکنند. گزارش شده است که افزودن Sm₂O₃ به اکسید قلع، آهنگ اکسیداسیون اتانول را کاهش میدهد که به نفوذ گاز کمک میکند و منجر به افزایش حساسیت میشود [۳۳].

¹ Dehydration

² Dehydrogenation

ح) در سال ۲۰۱۴ بگال و همکاران به بررسی خواص حسگری اتانول برپایه اکسیدقلع آلاییده شده با سریم و پالادیوم پرداختند [۳۴]. این گروه نمونههای پودری موردنیاز را با روش همرسوبی تهیه کردند و یک زیرلایه الومینا را با خمیری از این پودرها پوشش دادند. لایههای تهیه شده در دمای $^{\circ}$ ۶۵۰ $^{\circ}$ به مدت دو ساعت حرارت داده شدند و سپس نمونههای مورد مطالعه علامت گذاری شـدند (جـدول ۴-۱). اتصالات اهمی با چسب نقره روی سطح نمونه تعبیه شد. قلههای موجود در الگو های پراش نمونه ها، تشکیل ساختار روتایل چهارگوشی را نشان داد (شکل ۱-۳۷). در مورد نمونه آلاییده، عدم حضور قلههای ناخالصی به جایگزینی یکنواخت یون ^{+Ce³⁺ در جایگاه +SnO در شبکه SnO نسبت داده} شد. افزودن آلایش منجر به کاهش اندازه بلورک میشود. کارایی حسگری نمونههای تهیـه شـده در حضور ۵۰۰ ppm گاز اتانول دردماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۱-۳۸ الف) . نتایج بدست آمده نشان داد که حضور آلایش (به خصوص پالادیوم) منجر به بهبود حساسیت و کاهش دمای کار بهینه می شود. در این کار پاسخ از رابطه (۱-۴) محاسبه گردیده است. دمای کار از ^C° ۳۵۰ برای نمونه خالص به °۲۵۰ برای نمونه با آلایش %۳wt آلایش پالادیوم می سد. بیشترین حساسیت متعلق به نمونه S5 است که به اندازه ذرات کوچکتر نسبت داده می شود. کاهش اندازه ذرات منجر به ناحیه سطحی ویژه بزرگتر و افزایش فعالیت سطحی می شود. بنابراین انرژی فعال سازی جذب سطحی و برهم كنش سطحي كاهش مييابد. اتمهايي با الكترونگاتيوي بالاتر (نزديك به اكسيژن) منجر به انتقال الكترونيكي از سطح اكسيد به فلز افزوده شده مي شود. در اين مورد برهم كنش متقابل بين اتم های فلز و کاتیون های سطح به عنوان تعیین کننده انتقال الکترونیکی به نظر می آید. مادامی که اکسیژن روی سطح دانههای اکسیدقلع آلاییده با سریم جذب می شوند، خاصیت بازی ایجادشده توسط جایگزیدگی قوی گونه های سریم، می تواند به تجزیه مولکولهای گازی اتانول کمک کند. این گروه همچنین بستگی یاسخ حسگرها به غلظت اتانول در دمای کار بهینه حسگر مورد بررسی قرار دادنـد (شکل ۱-۳۸ب). در غلظت های پایین گاز، در مواجه با ناحیه سطحی ثابت، به خاطر پوشش کمی از مولکول های گاز روی سطح برهم کنشهای سطحی کمتر صورت می گیرد. با افزایش غلظت گاز، برهم کنشهای سطحی در نتیجه پوشش سطحی بزر گتر افزایش مییابد. فراسوی غلظت خاصی، افزایش بیشتری در پوشش سطحی وجود نخواهد داشت و پاسخ اشباع می شود.

Sample code	Composition			
51	Undoped SnO2 using co-precipitation method			
S2	4 wt% Ce-doped SnO ₂			
53	0.5 wt% Pd-loaded 4 wt% Ce-doped SnO2			
S4	1.5 wt% Pd-loaded 4 wt% Ce-doped SnO2			
\$5	3.0 wt% Pd-loaded 4 wt% Ce-doped SnO2			

جدول ۱-۴: نشانه گذاری نمونه های اکسید قلع خالص و آلاییده [۳۴].



شکل ۱-۳۷: طیف پراش پرتو x نمونههای اکسید قلع خالص و آلاییده [۳۴].



شکل ۱-۳۸: پاسخ نمونههای خالص و آلاییده الف) در حضور ۵۰۰ ppm گاز اتانول دردماهای مختلف ب) بستگی پاسخ حسگر برحسب غلظت گاز اتانول

۲ ضل دوم

معرفی جزئیات کار آزمایشگاهی و روشهای

مشخصهيابي

۲-۱ مقدمه

روش های زیادی برای سنتز شیمیایی نانوذرات اکسید قلع گزارش شده است، که متداول ترین آن ها شامل سلژل [۱۴]، اسپری افشانهای [۳۵]، گرما آبی [۲۸] و روش های ماکروویو [۳۶] می شود. در این میان روش سلژل با مزایایی از قبیل سنتز در دمای پایین، تهیه محصولاتی با خلوص بالا، واکنش پذیری شیمیایی بالا، تهیه موادی با ترکیبات جدید، روشی سودمند در تهیه نانوذرات به شمار می رود. از سوی دیگر، قابلیت تهیه محصولات به مقدار زیاد در این روش، این امکان را فراهم می سازد که در کاربردهای حسگری، بتوان المان های حسگری با خواص مشابه تهیه کرد.

در این پروژه نانوذرات اکسیدقلع با روش سلژل تهیه شدند و سپس با دستگاههای میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش پرتو ایکس و طیف سنجی مادون قرمز مورد مشخصه یابی قرار گرفتند.

۲-۲ روش سل-ژل

روش سل ژل برای ساخت مواد با یک محلول شامل آلکوکسیدها و یا نمک فلزات(از قبیل کلریدها، نیتریدها و استاتها) به عنوان پیش ماده و از آب، اسید و یا الکل ها به عنوان حلال شروع می شود. واکنش هایی از قبیل هیدرولیز وکندانسیون باعث به هم پیوستن ذرات می شود که در این مرحله با کنترل pH، دمای سل و یا با افزودن مواد شیمیایی، از ته نشین شدن ذرات جلوگیری می گردد و محیط محلول مستعد تشکیل یک زمینه پلیمری می شود. با حرارت دهی ملایم و از دست رفتن حلال پیوندها قوی تر شده و سل به آرامی به ژل تر که هنوز حاوی حلال است، تبدیل می شود. در نهایت با قرار دادن محصول در یک کوره در دمای بالا، می توان نمونه های مورد نظر را تهیه کرد. شکل (۲–۱)



شکل ۲-۱: مراحل تهیه مواد به روش سل ژل و میکروساختارهای ممکن [۳۸]

۲-۳ تهیه نمونههای اکسیدقلع خالص و آلاییده با بورون

در تهیه محلول موردنظر از کلریدقلع ۵ آبه (SnCl₄.5H₂O) با خلوص ٪ ۹۹/۹ و اسیدبوریک (H₃BO₃) با خلوص بیشتر از ٪ ۹۹/۵ به ترتیب به عنوان منبع قلع و بورون، و از اتیلن گلیکول (C₂H₆O₂) با خلوص بیشتر از ٪ ۹۹ به عنوان حلال استفاده شد. همه مواد اولیه استفاده شده محصولات شرکت مرک^۱ هستند.

¹ Merck product

. در ابتدا ۸۵ ml کلرید قلع به ۸۱ ۱۰۰ اتیلن گلیکول در دمای C° ۸۰ اضافه شد و این محلول به مدت نیم ساعت در این دما هم خورد تا محلول شفافی بدست آمد. pH محلول در ناحیه اسیدی(۱/۵) قرار گرفت که این می تواند در اثر آزاد شدن اسیدکلریدریک(HCl) در طی حل شدن کلرید قلع باشد. محلول شفاف بدست آمده در دمای $^\circ\mathrm{C}$ ۱۲۰ روی صفحه داغ حرارت داده شد تا یک ژل قهوه ای بدست آمد. ژل حاصل پس از ۲۰ دقیقه ماندگاری در دمای اتاق، در دمای $^\circ\mathrm{C}$ ۱۵۰ به مدت ۲۰ ساعت در یک کورہ الکتریکی حرارت دادہ شد. گرم کردن ملایم در دمای $\mathrm{C} \geq \mathrm{C}^\circ$ ۱۵۰ منجر به هیدروژنزدایی وایجاد پل استری O-C-O، که یکی از مکانیزمهای تشکیل شبکه پلیمری است، می شود [۳۹]. سپس به منظور خشکسازی کامل، به مدت ۳ساعت در دمای ^C ۲۰۰ در همان کوره حرارت داده شد. ژل خشک بدست آمده در هاون ساییده شد تا به یودر نرمی تبدیل شود. یودر نهایی بدست آمده در دمای ℃ ۴۰۰ و ℃ ۴۵۰ به مدت ۲ ساعت تحت عملیات بازپخت قرار گرفت. به منظور تهیه نمونه های آلاییده با درصدهای مختلف بورون به میزان ۰/۰۰۵، ۰/۰۱، وزن کلرید قلع به کاررفته در تهیه محلول، در مرحله حل شدن کلریدقلع در دمای $^{\circ}\mathrm{C}$ ، اسیدسیتریک به محلول شفاف اضافه گردید و یودرهای بدست آمده تنها در دمای C° ۴۰۰ بازیخت شدند. عملیات بازیخت در کوره الکتریکی تیویی مدل YTF 1250-30X8 محصول شرکت یاران بهگزین پارسا صورت یذیرفت (شکل ۲-۲)



شکل ۲-۲: کوره الکتریکی تیوپی به منظور انجام عملیات بازپخت

برای تهیه قرص های مورد نیاز عملیات حسگری، ۲۰/۳گرم اتیلن گلیکول به عنوان ماده چسبنده به ۲/۷ گرم از پودرهای تهیه شده اضافه شد و بلافاصله بهوسیله دستگاه پرس هیدرولیک موجود در دانشکده فیزیک دانشگاه شاهرود(شکل ۲-۴)، در قالب تهیهشده مناسب (شکل ۲-۳)، تحت فشار ۲ تن قرار گرفتند و به شکل قرصهایی با ضخامت ۱۳۲۱ و قطر ۱۳ ۲۸ تبدیل شدند. سپس قرصهای تهیهشده به مدت ۳۰ ۳۱ در دمای ۲۰ ۲۰۰ حرارت داده شدند تا اتیلن گلیکول موجود در قرص ها تبخیر شود. به منظور بهبود رسانندگی قرص ها، به مدت ۱۳ ۱۰ در دمای ۲۰ ۲۵ در کوره الکتریکی جعبهای واقع در آزمایشگاه رشد بلور دانشگاه شاهرود حرارت داده شدند (شکل ۲-۵).





شکل ۲-۳: قالبهای تهیه شده به منظور شکل دهی قرص

شکل ۲-۴: دستگاه پرس هیدرولیک دانشکده فیزیک دانشگاه شاهرود



شکل ۲-۵: کوره جعبه ای مورد استفاده به منظور حرارت دادن قرص

۲-۴ الگوهای پراش پرتو ایکس

اطلاعات اساسی بدست آمده از پراش پرتو ایکس، زاویه قله، شدت نسبی ماکزیممها و همچنین پهنای هر قله را شامل میشود. مقایسه موقعیت قلهها با کارتهای استاندارد ('JCPDS)، روشی برای تعیین نوع ساختار بلوری مواد متبلور است. با استفاده از موقعیت قله موردنظر و شاخصهای میلر متناظر با آن در قانون براگ (رابطه (۲–۱)) میتوان اطلاعاتی نظیر ثابت شبکه بدست آورد. (۱-۲)

که در آن d فاصله صفحات همخانواده و λ طول موج پرتو ایکس و θ زاویه براگ است. برای محاسبه پارامترهای شبکه، ابتدا از رابطه براگ، مقدار d محاسبه گردیده و در رابطه پارامترهای شبکه متناظر با هر ساختاری قرارداده می شود. به عنوان مثال پارامترهای شبکه برای ساختار چهارگوشی از رابطه با هر اسختاری قرارداده می شود. به عنوان مثال پارامترهای شبکه برای ساختار چهارگوشی از رابطه (۲-۲) بدست می آید. در ساختار چهارگوشی a=b است. در رابطه a و c پارامترهای شبکه هستند [۴۰].

$$d^{2} = \left\{\frac{h^{2} + k^{2}}{a^{2}} + \frac{l^{2}}{c^{2}}\right\}^{-1}$$
(Y-Y)

شدت اشعه پراشیده، وابسته به جنس، تعداد و نحوه توزیع اتمها در صفحات بلور است. در صورتی که پرتوهای پراشیده شده از صفحات موازی تداخل سازنده نداشته باشند، شدت پرتو بازتابیده کاهش می یابد. متفاوت بودن آرایش اتمها در صفحهها منجر به تفاوت در شدت پرتوهای رسیده از صفحات مختلف و در نتیجه تفاوت در شدت قلههای مربوط به هر صفحه می شود. با به کاربردن پهنای زاویه قله

پراش در رابطه شرر(رابطه (۲-۳) میتوان اندازه میانگین بلورکها را محاسبه کرد [۴۰].
(۳-۲)
در این رابطه
$$\lambda$$
 طول موج پرتو ایکس، β بزرگی پهنا در نیمه بیشینه و θ زاویه پراش براگ است.

همچنین می توان از رابطه ویلیامسونهال (رابطه (۲-۴)) برای محاسبه اندازه بلورک و کرنش شبکه

¹ Standard Diffraction Powder Patterns

استفاده کرد[۴۱].

$$\beta \cos(\theta) = \frac{0.9\lambda}{D'} + 2\eta \sin(\theta)$$
 (۴-۲)
در این رابطه λ طول موج پرتو ایکس، β بزرگی پهنا در نیمه بیشینه و θ زاویـه پـراش بـراگ η
کرنش شبکه و 'D اندازه بلورک بدستآمده از منحنی $(\theta) \cos(\theta)$ بر حسب (θ) است. طیفهای
XRD قرصهای تهیه شده در این کار با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس مدلXMD300 (محصول
شرکت یونی سانتیس ^۲ آلمان) گرفته شد. شکل (۲-۶) نمای داخلی این دستگاه را نشـان مـیدهـد.
نمونه ها در محل قرارگیری نمونه تعبیه شده و زاویه تابش بین ۷۰-۲۰ درجه به صورت بازههای ۱۰
درجهای با زمان تابش ۶۰ ثانیه تنظیم شدند. دستگاه با چرخاندن نمونه این امکان را فراهم می سازد
که تمام سطح نمونه تحت تابش قرار گیرد. طـول مـوج پرتـو ایکـس در ایـن دسـتگاه برابـر بـا mm

۲ - ۵ میکروسکوپ الکترونی روبشی

در میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی، میدان الکتریکی به منبع الکترون اعمال می شود. الکترون ها از گسیل گر می گردد، سپس الکترون ها توسط دوآند شتاب دهی می شوند. پر تو الکترون های ثانویه که از نزدیکی سطح ساطع می شوند حاوی اطلاعاتی از مشخصات سطحی و توپو گرافی سطح نمونه هستند.



شکل ۲-۶: نمای داخلی از دستگاه پراش پرتو ایکس واقع در دانشکده معدن دانشگاه شاهرود

¹ Unisantis company

معمولا سطح نمونه هایی که از رسانندگی پایینی برخوردار هستند، بالایه ناز کی از طلا یا آلیاژ طلا پوشش داده می شود. علت این امر آن است که باید بین نمونه و پایه، اتصال الکتریکی برقرار گردد. نمونه های پودری تهیه شده در این کار روی لایه ای از چسب کربن پخش شدند و بالایه ناز کی از طلا پوشش داده شدند. سپس با استفاده از یک دستگاه FESEM مستقر در دانشگاه تهران تصاویر مورد نظر در مقیاس های متفاوت تهیه شدند.

۲-۶ الکترودگذاری

به منظور الکترودگذاری روی قرص های تهیه شده (به عنوان المان حسگری)، دو لبه قرص (با فاصله ۸mm) به مقداری چسب نقره آغشته شد. چسب نقره نه تنها از قیمت مناسبی برخوردار است، بلکه دارای چسبندگی خوب و رسانندگی بالایی است. به منظور اندازه گیری مقاومت در سیستم حسگر گازی، دو سیم مسی به دو لبه آغشته به چسب نقره متصل شدند(شکل ۲-۷).

۲-۷ مشخصه جریان ولتاژ در دمای اتاق

مشخصه جریان-ولتاژ (I-V) نمونهها، اهمی بودن اتصالات را تایید می کند.به منظور مشخصهیابی جریان-ولتاژ نمونه ها در دمای اتاق از دستگاه پتانسیومتر آنالیز الکتروشیمیایی (Behpajooh-Bt1p2063t) در دانشگاه شاهرود استفاده شد. اساس کار دستگاه، اعمال ولتاژ به دو سر نمونه الکتروگذاری شده و ثبت جریان متناظر با ولتاژ اعمالی است. از عکس شیب نمودار I-V ، در صورت رفتار اهمی نمونه، مقاومت در دمای اتاق را می توان محاسبه کرد.



شکل ۲-۲: نمونه قرص الکترودگذاری شده ۴۸

۲-۸ مراحل بررسی کارایی حسگر گازی

سیستم اندازه گیری حسگر گازی در این پایانامه (شکل ۲-۸) نشان داده شده است. قسمتهایی از دستگاه که در اندازه گیریهای موردنظر به کار گرفته شدند عبارتند از: گرماده که در کف محفظه تعبیه شده است و توانایی گرم کردن تا دمای ۲[°] ۳۵۰ را دارد، ترمومتر و کنترل کننده دما به منظور تنظیم دمای عملیات حسگری، حسگر گرما متصل به گرماده، محفظه استوانه ای تفلونی با ابعاد دهانه ۲۰۰۳ و ارتفاع ۳۰۳، اهرمتر، محل اتصال الکترودهای نمونه به اتصالات اهرمتر، روزنـه پلاستیکی ورود و خروج گاز و هوا که به قطر ۱۵۳۱۲ روی دهانه بالای محفظه تعبیه شده و با درپوش پلاستیکی بسته شده است. درابتدای کار، نمونه حسگر تهیه شده روی گرماده قرار میدهیم (با یک شیشه پیرکس نازک که مانع اتصال نمونه با فلز گرماده شود). اتصالات الکترودها، جهت ثبت مقاومت، شیشه پیرکس نازک که مانع اتصال نمونه با فلز گرماده شود). اتصالات الکترودها، جهت ثبت مقاومت، برقرار می کنیم. قبل از شروع عملیات حسگری به منظور خارج ساختن رطوبت و گازهای جذب شده توسط نمونه، نمونه تحت دمای ۲۰۰۳ قرار میدهیم تا مقاومت نمونه به مقاومتی(تقریبا) پایدار برسد. سپس دمای کار عملیات حسگری را تنظیم می کنیم. مادامی که مقاومت نمونه در دمای مورد نظر به مقدار پایداری رسید، سرنگ حاوی آنالیت که وزن آن را ثبت می کنیم، درون دریوش در و دری گران در دمای مورد نظر به مقدار پایداری رسید، سرنگ حاوی آنالیت را وارد محفظه می کنیم. وزن ثانویه سرنگ بعد از خروج گاز را ثبت می کنیم.



شکل ۲-۸: سیستم حسگری واقع در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه شاهرود

داده ها توسط نرمافزار متصل به اهممتر در بازه زمانی یک ثانیه، ثبت شد. بهمنظور کامل شدن برهم کنشها، به مدت ۴۰۰–۳۰۰ ثانیه بعد از ورود آنالیت، آنالیت در محفظه باقی میماند. سپس درپوش پلاستیکی در محل ورود گاز را برداشته تا نمونه به آرامی در معرض هوای معمولی قرار گیرد. در این کار اختلاف وزن اولیه سرنگ قبل از ورود آنالیت و وزن ثانویه بعد از ورود آنالیت در محاسبه غلظت تقریبی به کار میرود که با تعداد مول های آنالیت در وزن مولکولی آن برابر است. به منظ ور بازی ابی کامل مقاومت، بعد از هر تست حسگری، نمونه به مدت ۱۵ دقیقه تحت دمای 2° ۳۰۰ قرار می گرفت.

۳ فسل سوم

بحث و نتایج: بررسی خواص ساختاری و کارایی

محسكر كازى بريايه اكسيد قلع خالص

۳-۱ مقدمه

در این فصل ابتدا به بررسی خواص ساختاری و مشخصه های جریان – ولتاژ نمونههای اکسید قلع خالص که در دماهای متفاوت ۲° ۴۰۰ و ۲° ۴۵۰ به مدت دو ساعت تحت عملیات بازپخت قرار گرفتند، می پردازیم. سپس نتایج اندازه گیری پارامترهای حسگری این نمونهها در حضور بخار اتانول و متانول مورد مطالعه قرار می گیرد. این نمونهها به ترتیب با علامتهای اختصاری S400 (بازپخت شده در دمای ۲° ۴۰۰) و S450 (بازپخت شده در دمای ۲° ۴۵۰) نام گذاری شدهاند. قابل ذکر است که قرص های تهیهشده از نانوذرات اکسید قلع خالص که در دماهای پایین تر از ۲° ۴۰۰ تحت عملیات بازپخت قرار گرفتند، از دوام مکانیکی خوبی برخوردار نبودند که انجام اندازه گیریهای موردنظر برای آنها امکان پذیر نگردید. عدم استحکام مکانیکی این نمونهها احتمالا به خاطر عدم حذف کامل حلال های مورد استفاده در دماهای کمتر از ۲° ۴۰۰ بوده است. شرایط آماده سازی نمونههای S400

۳-۲ مشخصهیابی نمونهها

۳-۲-۱ طيف پراش پر تو ايکس

برای بررسی ساختار بلوری نمونههای رشد داده شده، طیف پراش اشعه X آنها ثبت گردید. در شکل ۳-۱) طیفهای پرتو ایکس نمونههای S400 و S450 را نشان می دهد. بررسی این طیفها تایید کننده حضور قله های ناشی از پراش از صفحات (۱۱۰)، (۱۰۱)، (۲۰۰)، (۱۱۲)، (۲۰۰)،

شرر (۲–۱) محاسبه گردید. مقدار متوسط اندازه بلور کها برای نمونه S400 و S400 به ترتیب nm ۹/۶ و nm ۱۱/۲ بدستآمد. تنشهای درونی، اعوجاج و یا عیوب شبکه می تواند روی اندازه بلور کها و قلههای پراش موثر باشد. به منظور اعمال تاثیر این عوامل، اندازه متوسط بلور کها (^۲) و کرنش شبکه از رابطه ویلیامسون-هال (۲–۴) نیز محاسبه گردید که منحنیهای مربوطه در شکل (۳–۲) نشان داده شده است. مقادیر بدستآمده از این محاسبات به همراه زوایای پراش و شاخصهای میلر صفحات در جدول (۳–۱) گزارش شده است.



شکل ۳-۱: طیفهای پراش پرتو ایکس نمونههای S400 و S450



شكل ۳-۲: نمودارهاى ويليامسون هال براى نمونههاى الف) S400 ب) S450 .

پارامتر شبکه		D′	ε (×10 ⁻³)	d (Å)	D	2θ(°)	(hkl)	نمونه
c (Å)	a=b (Å)	(nm)	0 (10)		(nm)	20()		2
۳/۱۵	۴/۷۷	۱۰/۲	٨/٧	3/3734	٩/٢	78/41	(11.)	S400
				۲/۶۳۰۷	٩/٩	36/08	(1 • 1)	
				5/3785	۱ • /۶	30/20	(7 • •)	
				1/1894	٨/٩	۵۱/۶۶	(۲۱۱)	
٣/١۵	۴/۷۵	17/1	۶/٨	37/384	۱۱/۸	79/49	(11.)	
				2/8280	17/7	34/11	(1 • 1)	S450
				۲/۳۷۵۳	۱۰/۸	WV/AV	(٢٠٠)	
				١/٧۶٩٠	۱ • /۲	۵۱/۶۷	(711)	

جدول ۳-۱: پارامترهای محاسبه شده با استفاده از طیفهای XRD .

مقایسه فاصله بین صفحات نشان میدهد که برای نمونه S450 ، فاصله بین صفحات در همه راستاها، درمقایسه با فواصل متناظر در نمونه S400، کاهش یافته است. این رفتار ممکن است به خاطر از دست دادن تهی جاهای اکسیژن در موقعیت اتمهای موجود در این صفحات در طی عملیات بازپخت در اتمسفر جو (که حاوی اکسیژن است) باشد. حذف تهی جاهای اکسیژن، کاهش فاصله بین اتمی را به همراه دارد که این خود منجر به تنش تراکمی و کاهش فاصله بین صفحات و کرنش می شود [۴۲]. بررسی نتایج یک کاهش تقریبی کرنش در مورد نمونه S450 را نیز نشان می دهد. اندازه بلور کها دردو نمونه با افزایش دمای بازپخت از ۲°۲۰۰ به ۲°۵۰۰ حدود m ۲ یافته است. این رفتار می تواند به افزایش نفوذ اتمی در دماهای بالاتر نسبت داده شده است [۴۰]. این رفتار با کار سین و همکارانش برای نمونههای اکسید قلع خالص در تطابق است [۲۶].

۳-۲-۲ ریخت شناسی

برای بررسی بیشتر ساختار نمونههای تهیه شده، تصاویر FESEM نمونهها تهیه گردید. شـکل ۳-۳) نمونهای از تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه های پودری S400 و S450 را در مقیاس ۵۰۰nm نشان میدهد.



شکل ۳-۳: تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونههای S400 و S400 در مقیاس A۰۰ M. بررسی این تصاویر نشان میدهد که ساختار هر دو نمونه شامل کلوخههایی با اندازههای متفاوت بوده که از دانههای تقریبا کرویشکل تشکیل شدهاند. اندازه دانه های کروی حدود MT-۵۰ تخمین زده میشوند. بررسی و مقایسه تصاویر نشان میدهد که با افزایش دمای بازپخت اندازه دانه ها قدری افزایش یافته است. در واقع با افزایش دمای بازپخت، پخش سطحی افزایش مییابد که این باعث ادغام دانه های کوچکتر شده و میتواند افزایش اندازه دانهها را به دنبال داشته باشد.

۳-۲-۳ مشخصه های جریان ولتاژ

اندازه گیری مشخصه جریان بر حسب ولتاژ (I-V) نمونه ها، بعد از عملیات الکترودگذاری، تحت شرایط یکسان انجام شد و نتایج این بررسی در شکل (۳–۴) نشان داده شده است. برای هر دو نمونه تغییرات جریان بر حسب ولتاژ به صورت خطی است که نشان دهنده اهمی بودن اتصالات ایجاد شده می باشد. این بررسی نشان می دهد که مقدار مقاومت از ۳/۴ kΩ برای نمونه S400 به ۲/۳ kΩ برای نمونه S450 کاهش می یابد. این نتیجه ممکن است به خاطر وجود تعداد بیشتر مراکز پراکندگی الکترون در مرزدانه ها به علت کوچک بودن اندازه دانهها باشد که بر سایر عوامل موثر بر رسانندگی قرصها، غالب شده است.



شكل ۳-۴: مشخصه جريان ولتاژ نمونههاي S400 و S450 .

۳-۳ بررسی رفتار حسگری نمونهها

مرحله اول در بررسی کارایی یک المان حسگری، بررسی تغییرات حساسیت بر حسب دما به منظور تعیین دمای کار بهینه حسگر آن است. به این منظور حساسیت نمونهها در حضور ۲۰۰۰ ppm از بخار اتانول و و بخار متانول در بازه دمایی C° ۱۶۰ تا C° ۳۴۰ (با تغییرات ۳۰ درجهای دما) بررسی شدند. نتایج این بررسی در شکلهای (۳–۵) و (۳–۶) نشان داده شده است. در این کار حساسیت از
رابطه (۱–۴) محاسبه شده است. همانطور که در شکلها مشاهده میشود در هر دو نمونه ابتدا حساسیت با بالا رفتن دما، افزایش مییابد و پس از رسیدن به یک مقدار بیشینه، دوباره در دماهای بالاتر کاهش مییابد. این رفتار را می توان به این حقیقت نسبت داد که با توجه به رابطه (۱-۸) برای ثابت برهم کنش، انرژی بدست آمده از منبع گرمایی خارجی در دماهای پایین برای غلبه بر سد انرژی فعالسازی برهم کنش کافی نیست [۱۴]. بنابراین با افزایش دما، ثابت برهم کنش و تعداد مولکولهایی که در واکنش شرکت میکنند افزایش مییابد و در دماهای بالاتر این افزایش، افت پیدا میکند.



شکل ۳-۵: تغییرات پاسخ حسگر به دما در حضور ۲۰۰۰ ppm بخار اتانول.



شکل ۳-۶: تغییرات پاسخ حسگر به دما در حضور ۲۰۰۰ ppm بخار متانول.

شکل گیری اکسیژنهای جذب سطحی شده به دمای حسگر بستگی دارد به طوری که به نظر می رسد $^{\circ}\mathrm{C}$ که در دماهای کمتر از محدوده $^{\circ}\mathrm{C}$ ۱۷۵–۱۵۰، اکسیژن به صورت یون $^{\circ}\mathrm{O}_2$ و در دماهای بالاتر از ۱۷۵ به صورت گونههای O^{2} و O^{2} روی سطح حسگر جذب سطحی می شود [۹]. گونه های O^{2} که دردماهای میانی تولید میشوند از گونهی O^{2-} ، پایدارتر بوده و نقش موثرتری در واکنشهای سطحی دارند. بررسی شکلهای (۳–۵) و (۳–۶) نشان میدهد که بهترین گسترهی دمای کار باری هار دو نمونه در محدوده دماهای C° ۲۲۰ و C° ۲۵۰ قرار می گیرد. در دماهای بالا جذب اکسیژن به صورت ناپایدار صورت گرفته و در نتیجه منجر به کاهش گونههای اکسیژن جذب سطحی شده می شود که متعاقب آن حساسیت حسگر کاهش می یابد. در دماهای پایین تر از دمای کار، تعداد جایگاه های فعال کمتری در بالاترین قسمت سطح در واکنش شرکت می کنند. به همین دلیل به گونه های گازی اجازه نفوذ به ناحیه های بین دانهای درون سطح داده میشود، لذا در این محدوده دمایی مکانیزم نفوذ گونههای گازی، کنترل کننده پاسخ حسگر است. حساسیت نسبتا بالای حسـگرهای تهیـه شـده در دماهای پایین بیانگر تخلخل بالای نمونه ها است. با بالا رفتن دما و افزایش واکنش های سطحی در بالاترین قسمت سطح، نفوذ گونه های گازی به درون سطح محدود می شود و واکنش های سطحی پاسخ حسگر را کنترل می کنند. در دمای کار بهینه معمولا تعادلی بین میزان نفوذ و واکنش های سطحی وجود دارد که حسگر بالاترین پاسخ را نشان میدهد [۶]. مقادیر دمای کار و بیشینه حساسیت در حضور بخار اتانول و بخار متانول در جدول ۲-۳) گزارش شده است. اندازه گیری های انجام شده نشان دادند که پاسخ نمونه S400 در حضور بخار اتانول بیشتر از پاسخ آن در حضور بخار متانول است. این رفتار ممکن است به این دلیل باشد که اتانول از تعداد گروههای CH₂ بیشـتری در مقایسه با متانول برخوردار بوده و راحت تر تجزیه می شود و در واکنش های سطحی بیشتری شرکت می کند [۲۵]. دمای کار بهینه در مورد نمونه S450 در مقایسه با نمونه S400 به °C ۲۲۰ کاهش می یابد، که شاید به خاطر کاهش جایگاههای فعال سطحی و غالب بودن مکانیزم نفوذ در دماهای پایین تر باشد. چنین رفتاری در کار باقری و همکاران برای نمونههای اکسید قلع آلاییده با گالیم، در

بیشینه حساسیت در	بیشینه حساسیت در	دمای کار بهینه	·
حضور متانول (٪)	حضور اتانول (./)	(°C)	ىمونە
۷۸	٨٢	۲۵۰	S400
۶۲	87	۲۲۰	S450

جدول ۳-۲: مقادیر دمای کار و بیشینه حساسیت نمونه های S400 و S450 .

حضور اتانول نیز مشاهده شده است (بخش ۱–۵–۱ مروری بر مقالات). همچنین ممکن است غالب بودن مکانیزم نفوذ عامل افزایش پاسخ در حضور متانول در مقایسه با اتانول برای این نمونه باشد. زیرا متانول به دلیل داشتن مولکولهای کوچکتر راحت تر در سطح نفوذ می کند.

در بررسی رفتار المان حسگری، پاسخ هر دو نمونه در حضور غلظـتهـای متفـاوتی از بخارهـای اتانول و متانول (mpm) (۲۰۰۰ ، ۲۰۰۰ ، ۲۰۰۰ ، ۲۰۰۰) در دمای کار بهینه، اندازه گیری شدند. نتایج این بررسی در شکلهای (۳–۷) و (۳–۸) نشان داده شده است. در غلظتهای کم، مولکولهای گاز پوشش ضعیفی روی سطح حسگر ایجاد میکنند، بنابراین واکنشهای سطحی کمی ممکن است رخ دهد. زمانی که غلظت افزایش مییابد پوشش گاز روی سطح افزایش یافته ودر نتیجـه واکـنشهـای سطحی و حساسیت المان حسگری افزایش مییابد [۳۴]. برای نمونههای S400 و S400 مشاهده شد که در بازه اندازه گیری شده، با افزایش غلظت گاز، پاسخ بدون رسیدن به حالت اشباع افزایش مییابد که این رفتار می تواند به دلیل مقدار قابل توجه جایگاههای فعال جذب روی سطح و همچنین تخلخل نمونهها باشد. در ادامه مشخصههای پاسخ-بازیابی نمونههای در حضور mpm (۲۰۰۰ از بخارهای اتانول و متانول در دمای کار بهینه مورد بررسی قرار گرفتند و نتایج این بررسی در شکلهای (۳–۹) و (۳–۱۰) نشان داده شده است. در این بررسی مقاومت نمونهها بر حسب زمان اندازه گیری شدند. مقادیر زمان نشان داده شده است. در این بررسی مقاومت نمونهها بر حسب زمان اندازه گیری شدند. مقادیر زمان نشان داده شده است. در این بررسی مقاومت مونه ها بر حسب زمان اندازه گیری شدند. مقادیر زمان نشان داده شده است. در این بررسی مقاومت نمونهها بر حسب زمان اندازه گیری شدند. مادیر زمان نشان داده شده است. در این بررسی مقاومت نمونه ها بر حسب زمان اندازه گیری شدند. مادیر زمان نشان داده شده است. در این بررسی مقاومت نمونه ها بر حسب زمان اندازه گیری شدند. مادر براین اکسیژن روی سطح حسگر، با به دام انداختن الکترون های نوار رسانش به یونهای منفی اکسیژن تبدیل میشوند و به دنبال آن، لایهای تهی از الکترون در زیر سطح ذرات SnO₂ شکل گرفته و یک سد پتانسیل در مقابل انتقال الکترونها بین دانهها ایجاد میشود و در نتیجه مقاومت الکتریکی افزایش مییابد. زمانی که یک گاز کاهنده در تماس با سطح قرار میگیرد، با گونههای اکسیژن جذب سطحی شده وارد واکنش شده و کاهش سد پتانسیل و مقاومت را به دنبال خواهد داشت. برای نمونه



شکل ۳-۷: بستگی پاسخ نمونه S400 در حضور غلظتهای متفاوت بخارهای اتانول و متانول در دمای کار C° ۲۵۰.



شکل ۲-۸: بستگی پاسخ نمونه ۵۹۶۵ در حضور علطتهای متفاوت بخارهای اتانول و متانول در دمای کار C° ۲۲۰.

S450 زمان پاسخ و بازیابی افزایش یافته است که ممکن است به دلیل افزایش اندازه دانهها (کاهش جایگاه های سطحی) و کاهش تخلخل و یا دمای کار پایین این نمونه باشد. برهم کنشهای سطحی در دمای پایین دارای سرعت کمتری هستند.



شکل ۳-۹: مشخصههای پاسخ-بازیابی نمونه S400 در دمای کار ℃ ۲۵۰ در حضور ۲۰۰۰ ppm الف) اتانول ب) متانول.



شکل ۳-۱۰: مشخصههای پاسخ-بازیابی نمونه S450 در دمای کار ℃ ۲۲۰ در حضور ۲۰۰۰ الف) اتانول ب) متانول.

جدول ۳-۳: مقادیر زمان پاسخ و بازیابی در حضور ۲۰۰۰ ppm بخار اتانول و بخار متانول در دمای کار بهینه نمونهها

زمان بازیابی در حضور	زمان بازیابی در حضور	زمان پاسخ در	زمان پاسخ در	نمونه
بخار متانول (min)	بخار اتانول (min)	حضور متانول (\$)	حضور اتانول (s)	
۲۵	٣٣	140	١١٢	S400
۵۳	44	۲۰۰	10.	S450

۳-۴ نتیجه گیری

در این تحقیق ابتدا نانوذرات اکسید قلع (SnO₂) خالص با استفاده از روش سل ژل تهیه و سپس به مدت دو ساعت در دماهای C[°] ۴۰۰ و C[°] ۴۵۰ تحت عملیات بازپخت قرار گرفتند. تاثیر دمای بازپخت بر خواص ساختاری و کارایی المان حسگری تهیه شده از این نانوذرات، مورد بررسی قرار گرفت. بررسی طیفهای پراش نمونهها تشکیل ساختار روتایل چهارگوشی بدون حضور فاز ثانویه را تایید کرد. اندازه بلورکها از روابط شرر و ویلیامسونهال محاسبه شدند. این بررسی نشان داد که با افزایش دمای بازپخت از C[°] ۴۰۰ به C[°] ۴۵۰ اندازه متوسط بلورکها افزایش می یابد. کارایی حسگری نمونهها در حضورگازهای اتانول و متانول به صورت تابعی از دما و غلظت گاز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی نشان داد که با افزایش دمای بازپخت، حساسیت حسگر در حضور اتانول و متانول حمه، مربوط باشد.

۴ فس جهارم

بحث و نتایج: بررسی خواص ساختاری و کارایی حسکر گازی

بريايه مانوذرات اكسيد قلع آلابيده بابورون

۴-۱ مقدمه

در این فصل ابتدا به بررسی و مقایسه خواص ساختاری نانوذرات اکسید قلع آلاییده با درصدهای وزنی مختلف بورون پرداخته شده است. همه نمونه های آلاییده در دمای C° ۴۰۰ به مدت دو ساعت در اتمسفر جو آزمایشگاه تحت عملیات بازپخت قرار گرفتند. سپس مشخصه جریان – ولتاژ قرصهای تهیه شده از این نانوذرات و همچنین کیفیت حسگری آن ها در حضور بخارات اتانول و متانول مورد بررسی قرار گرفتهاند. نمونههای آماده شده با درصدهای وزنی ۵/۰، ۱ و ۲ به ترتیب با علامت های 21، 22، 23 نامگذاری شدهاند. همچنین به منظور مقایسه در اینجا نمونه خالص بازپخت شده در دمای C به ترای که درفصل سوم مورد ارزیابی قرار گرفت، به عنوان نمونه S0 نامگذاری شده است. تمامی نمونهها با روش ذکر شده در فصل دوم تهیه شدهاند.

۲-۴ مشخصهیابی نمونهها

۴-۲-۴ طيف پراش پرتو ايکس

ایجاد تنش کششی شده که افزایش فاصله صفحات را به دنبال دارد [۴۲] و لذا طبق رابط براگ (رابطه ۲–۱) انتظار داریم زوایای پراش کاهش یابند. با افزایش تراکم آلایش یون های بورون جایگاههای قلع در شبکه را اشغال می کنند [۳۵]، که این خود منجر به ایجاد تهی جاهای اکسیژن در شبکه می شود و حضور تهی جای اکسیژن نیز تنش کششی در شبکه ایجاد می کند [۴۲]. مقایسه شبکه می شود و حضور تهی جای اکسیژن نیز تنش کششی در شبکه ایجاد می کند [۴۲]. مقایسه شبکه می شود و حضور تهی جای اکسیژن نیز تنش کششی در شبکه ایجاد می کند [۴۲]. مقایسه شبکه می شود و حضور تهی جای اکسیژن نیز تنش کششی در شبکه ایجاد می کند [۴۲]. مقایسه علیفهای DRX نشان می دهد که شدت قله های پراش برای نمونه 31 در مقایسه با نمونه 30 کاهش علیفهای DRX نشان می دهد که شدت قله های پراش برای نمونه 31 در مقایسه با نمونه 30 کاهش می دمود به تواند ناشی از قرار گیری اتم های بورون در جایگاه های درون شبکهای باشد که منجر به تداخل ویرانگر پرتوهای پراشیده از مجموعه صفحات موازی می شود. با افزایش آلایش در مورد نمونه 22 و 33 شدت قلههای مربوط به صفحات (۱۰۱) افزایش یافته است که ممکن مورد نمونه 23 مواد زیر در اثر تعییر تراکم مواد پیشبرنده ^۱ باشد [۳۵].



شکل ۴-۱-طیفهای پراش پرتو ایکس نمونههای اکسید قلع خالص و آلاییده با درصدهای وزنی مختلف بورون.

¹ Precursor

با توجه به داده های XRD فاصله بین صفحات در راستاهای مختلف از رابط براگ (۲-۱) و پارامترهای شبکه از رابطه (۲-۲) محاسبه شدند. اندازه بلورکها (D) با استفاده از قلههای پراش در راستاهای متفاوت از رابطه شرر (۲-۳) محاسبه گردید.نتایج بدستآمده در جدول ۴-۱ گزارش شده است. مقدار متوسط اندازه بلورکها بدستآمده با استفاده از رابطه شرر برای نمونههای S2، S1 S2، S3 به ترتیب mn ۵/۹، ۸، ۹، ۷ میباشند. به منظور اعمال تاثیر تنش درونی، اعوجاج شبکه ناشی از حضور آلایش، اندازه متوسط بلورکها (C) و همچنین کرنش از رابطه ویلیامسون هال (رابطه ۲-۹) نیز محاسبه گردید (جدول ۴-۱)، که منحنیهای مربوطه در شکل (۴-۲) نشان داده شده است. با افزایش تراکم آلایش پارامترهای شبکه نیز افزایش مییابند و در مقایسه با نمونه خالص افزایش ثابتهای شبکه درهر دوراستا، هم در صفحه da و هم عمود بر آن صورت میگیرد. همچنین ایس بررسی نشان می دهد که اندازه بلورکها برای نمونههای آلاییده کاهش مییابد، که این ممکن است



شكل ۴-۲: نمودارهاى ويليامسون هال براى نمونههاى الف) S1 ب) S2 ج) S3

ىبكە	پارامتر ش	D´	$E(\times 10^{-3})$	d (Å)	D	20(°)	(hkl)	نمونه	
c (Å)	a=b (Å)	(nm)	0(//10)			20()			
				۳/۳۷۵۸	٩/٢	78/41	(11.)		
				۲/۶۳۰۷	٩/٩	۳۴/۰۸	(1 • 1)	50	
۳/۱۵	۴/۷۷	۱۰/۲	٨/٧	7/8788	۱۰/۶	۳۷/۸۷	(7 • •)	50	
				1/1894	٨/٩	۵۱/۶۶	(711)		
				٣/48.1	٨/۵	T0/VV	(11.)		
				2/8810	٨/٧	۳۳/۶۰	(1 • 1)	C 1	
٣/١٨	۴/۸۹	٨/۴	٨/١	۲/۴۰۷۶	٧/١	۳۷/۳۶	(7 • •)	51	
				1/7808	٧/٨	۵۱/۰۸	(711)		
				37/4770	٨/۶	۲۵/۵۰	(11.)		
				2/8980	٨/۶	۳۳/۲۶	(1 • 1)	50	
٣/٢٢	4/91	٨/٩	۶/۵	2/4490	٩/۶	36/16	(7 • •)		
				١/٨١٢٢	٩/١	۵۰/۳۶	(711)		
				٣/۴٨٨٢	۶/۷	20/08	(11.)		
				۲/۶۸۸۸	٨/۴	87/48	(1 • 1)	52	
٣/٢٠	4/98	٧/١	٩/۶	۲/۴۳۳۳	۵/۹	86/98	(7 • •)	55	
				١/٨٠٧٢	818	۵ • /۵ •	(711)		

جدول ۴-۱: اندیس های میلر، زوایای پراش، اندازه بلورک، کرنش و پارامترهای شبکه نمونه های آلاییده

۴-۲-۲ ریختشناسی

شکل (۴–۳) تصاویر SEM ثبت شده برای نمونه های آلاییده در مقیاس ۵۰۰ m را نشان میدهد. بررسی این تصاویر نشان میدهد که ساختار همه نمونه ها شامل دانه های شبه کروی با اندازه متوسط در محدوده mm-۵۷ mm نشان میباشد. بررسی دقیق تر تصاویر نشان میدهد که با افزایش ناخالصی کلوخه ها متراکم تر و اندازه دانه های تشکیل شده قدری کوچکتر شده اند.

۴-۲-۴ مشخصه جريان ولتاژ نمونههاي اكسيد قلع آلاييده

در شکل (۴–۴) نتایج حاصل از اندازه گیری مشخصههای جریان ولتاژ نمونهها نشان داده شده است. با استفاده از شیب این نمودارها، میتوان مقاومت سطحی نمونهها را در دمای اتاق تخمین زد. مقدار تقریبی مقاومت الکتریکی برای نمونههای S2، S1 ، S2، S3 به ترتیب Δ، ۳/۴، Δ، ۲/۴، Δ ۹، ۲۱ κΩ ۳۱ بدست آمد. این نتیجه نشان میدهد که مقاومت الکتریکی نمونههای آلاییده نسبت به نمونه خالص افزایش مییابد. در شرایط دمای اتاق و عدم حضور نور، عواملی مانند تغییر حاملهای آزاد با وارد کردن آلایش، تفاوت در سطح تماس دانهها و اندازه بلورک، حضور آلایش در سطح به عنوان مراکز پراکندگی می توانند در تعیین مقاومت سطحی موثر باشند [۴۰،۴۵]. در این کار احتمالا کاهش اندازه دانه در اثر آلایش و حضور یون بورون در مرزدانهها منجر به افزایش مراکز پراکندگی الکترون شده و در نتیجه عامل افزایش مقاومت نمونههای آلاییده در مقایسه با نمونه خالص گردیـده است. افزایش در اندازه دانهها در نمونه S2 نسبت به نمونه اکا احتمالا موجب کاهش مقاومت در این نمونه در مقایسه با نمونههای دیگر باشد.

۴-۳ بررسی رفتار حسگری نمونهها

برای قضاوت در مورد کیفیت حسگری نمونههای آلاییده، در ابتدا لازم است دمای کار مناسب آنها را بدست آورد. به این منظور پاسخ هر یک از المانهای حسگری در بازه دمایی C° ۱۶۰ تا C° ۳۴۰ در حضور ۲۰۰۰ ppm بخار اتانول و متانول مورد اندازه گیری قرار گرفت.



شکل ۴-۳: تصاویر FESEM نمونه های اکسید قلع آلاییده با درصدهای مختلف بورون ٪ ۵۱:۰/۵ ٪ ۵۱:۰٪ ۵۲:۰٪ ۲٪ ۵3:۰٪ ۲٪ ۵۱:۰٪

پاسخ حسگرها نیز با رابطه (۱–۴) محاسبه شدند. نتایج این اندازه گیریهای پاسخ بر حسب دما در شکلهای (۴–۵) تا (۴–۷) نشان داده شده است.



شکل ۴-۴: مشخصه های جریان ولتاژ مربوط به نمونه های اکسید قلع آلاییده با ٪ ۲۵٬۰۱۵ ٪ ۶2:۱۰ شکل ۴-۴: مشخصه های جریان ولتاژ مربوط به نمونه های اکسید قلع آلاییده با ٪ ۲۵٬۰۱۵ مرایط دمای اتاق و عدم حضور نور.





آلایش تا میزان ٪ ۲ در نمونه S3 ، دمای کار بهینه این حسگر در حضور اتانول را به سمت دماهای یایین تر جابه جا می کند. کاهش این محدوده دمایی ممکن است به خاطر حضور عنصر بورون در سطح باشد. بورون سه ظرفیتی به دلیل داشتن پوشش الکترونی کم و اوربیتال خالی در اطراف هسته ، یک گیرنده جفت الکترون و اصطلاحا یک اسید لویس به شمار میرود و رخ دادن واکنشهایی که شامل باز لویس ' هستند را تسهیل میبخشد [۴،۴۷،۴۵]، وجود اکسیژن با جفت الکترون غیـر پیونـدی در اتانول و متانول به آنها خاصیت باز لویس میدهد. در این صورت شاید بتـوان گفـت حضـور عنصـر بورون در نمونه انرژی فعالسازی واکنش را کاهش میدهد و دمای بالایی برای رخ دادن واکنش لازم نیست. این در حالی است که محدوده دمای کار بهینه در حضور متانول تقریبا بدون تغییر مانده است. این رفتار را شاید بتوان به قطبیت بیشتر متانول نسبت به اتانول در اثر کمتر بودن شاخههای CH₂ در آن نسبت داد. در الکلهای با قطبیت بالاتر، هیدروژن متصل به اکسیژن، سخت تر جدا می شود و لذا تجزیه متانول در روی سطح حسگر در مقایسه با اتانول به انرژی بالاتری نیاز دارد. در نمونه S1 و S2 ممکن است تراکم پایین بورون قابلیت کاهش انرژی فعالسازی را نداشته و در نتیجه عدم تغییر دمای کار را به دنبال داشته است. حضور قلع با جایگاههای برقراری پیوند پرنشده، در سطح اکسید قلع به أن خاصيت اسيدي مي دهد [۴]. به همين دليل واكنش اكسيداسيون اتانول روى سطح از طريق آبزدایی (رابطه (۴-۱) [۴۸]) محتمل تر می شود.

 $C_2H_5OH \to H_{ads} + CH_3CH_2O_{ads} \to H_2O_{ads} + C_2H_{4(gas)} \to H_2O_{(gas)} + C_2H_{4(gas)}$ (۱-۴) حضور آب در محصولات واکنش الکل ها در سطح اکسید قلع به عنوان اسید لویس، مانع حساسیت فوق العاده این حسگر می شود [۳۲]. مقادیر دمای کار و بیشینه حساسیت در حضور ۲۰۰۳ از بخارهای اتانول و متانول در جدول (۴–۲) آورده شده است. همه نمونهها حساسیت قابل ملاحظهای در حضور mpm ۲۰۰۰ از هر دو گاز (٪۹۰–٪۸۰) از خود نشان می دهند.

¹ Lewis acid

² Lewis base

S 3	S 2	S 1	S 0	نمونه
19.	۲۵۰	۲۵۰	۲۵۰	دمای کار در حضور اتانول (C°)
٩۵	٨٧	٩١	۸۲	بیشینه حساسیت در حضور اتانول(./)
۲۵۰	۲۵۰	۲۵۰	۲۵۰	دمای کار در حضور متانول (C°)
٨۶	٨٠	۸۳	۷۸	بیشینه حساسیت در حضور متانول(٪)

جدول ۴-۲: مقادیر دمای کار بهینه و بیشینه حساسیت نمونههای اکسید قلع خالص و آلاییده در حضور ۲۰۰۰ ppm از بخارهای اتانول و متانول.

نتایج بدست آمده نشان میدهند که با افزودن آلایش پاسخ حسگر در حضور هر دو گاز اتانول و متانول روند بهبود یافته ای دارد. این رفتار را می توان به دو عامل نسبت داد: الف) ایت که حضور بورون، عاملی برای مهار رشد دانه محسوب می شود و کاهش دانه ها و افزایش نسبت سطح به حجم را به دنبال دارد و درنتیجه باعث افزایش جایگاههای فعال حسگری می شود. ب) جایگزینی بورون در جایگاههای قلع شبکه عامل ایجاد تهی جای اکسیژن شده و همچنین حضور این عنصر به عنوان اسید لویس باعث تجزیه راحت ر این الکل ها میگردد. لذا انتظار داریم افزونی این عنصر در نمونه بهبود پاسخ حسگر را به دنبال داشته باشد. در مورد نمونه 22 (شامل ٪۱ بورون)، اندکی افزایش در اندازه بلورک ممکن است عامل کاهش سطح موثر گردیده و لذا این نمونه از حساسیت کمتری در مقایسه با نمونهی 31 (شامل ٪ ۵/۰ بورون) بر خوردار باشد.

در ادامه پاسخ نمونهها در حضور غلظتهای متفاوتی از بخارهای اتانول و متانول (۲۰۰۰ ppm، ۲۰۰۰، ۲۰۰۰) در دماهای کار مربوطه اندازه گیری شدند. نتایج در شکلهای (۴–۸) تا (۴– ۱۰۰) نشان داده شده است.



شکل ۴-۸: پاسخ نمونه آلاییده با ٪ ۵/۰ بورون بر حسب غلظتهای مختلف گاز در دمای کار بهینه این نمونه (C° ۲۵۰).



شکل ۴-۹: پاسخ نمونه آلاییده با ٪ ۱ بورون بر حسب غلظتهای مختلف گاز در دمای کار بهینه این نمونه (C° ۲۵۰).



شکل ۴-۱۰: پاسخ نمونه آلاییده با ٪ ۲ بورون بر حسب غلظتهای مختلف گاز در دمای کار بهینه این نمونه در حضور اتانول (C° ۲۵۰).

نتایج بدست آمده از این بررسی را شاید بتوان با توجه به رابطه جذب سطحی لانگمویر
$$\theta = \frac{\alpha.P}{1+\alpha P}$$

توضیح داد. در این رابطه θ نسبت تعداد جایگاههای سطحی پوشش داده شده توسط گاز بر تعداد کل جایگاههای سطحی است. همچنین P و α به ترتیب فشار یا غلظت گاز و ثابت جذب سطحی لانگمیر هستند[۴۹]. با توجه به رابطه لانگمویر با افزایش غلظت گاز تعداد جایگاههای سطحی سطحی که توسط مولکولهای گاز پوشش داده می شود افزایش می یابد. با افزایش پوشش گاز روی سطح، برهم کنشهای سطحی بیشتری اتفاق می افتد و در نتیجه حساسیت که رابطه مستقیمی با غلظت گاز دارد، افزایش می یابد. با افزایش پوشش ماز روی سطح، برهم کنشهای می اسلحی بیشتری اتفاق می افتد و در نتیجه حساسیت که رابطه مستقیمی با غلظت گاز دارد، افزایش می یابد. با افزایش بیشتری اتفاق می افتد و در نتیجه حساسیت که رابطه مستقیمی با غلظت گاز دارد، افزایش می یابد. با افزایش بیشتری اتفاق می افتد و در نتیجه حساسیت که رابطه مستقیمی با غلظت گاز دارد، افزایش می یابد. با افزایش بیشتری اتفاق می افتد و در نتیجه حساسیت که رابطه مستقیمی با علظت گاز دارد، افزایش می یابد. با افزایش بیشتری اتفاق می افتد و در نتیجه حساسیت که رابطه مستقیمی با علظت گاز دارد، افزایش می یابد. با افزایش بیشتری اتفاق می افتد و در نتیجه حساسیت که رابطه مستقیمی با علظت کاز دارد، افزایش می یابد. با افزایش بیشتر غلظت این نسبت به یک نزدیکتر شده و پوشش سطحی گاز به حالت اشباع می یابد. با افزایش بیشتر غلظت این رابطه هرچقدر α بزرگتر باشد پوشش سطحی از دودتر به حالت اشباع می رسد، یعنی حساسیت در غلظتهای کمتری به حالت اشباع خواهد رسید. این ثابت با احتمال اینکه یک مولکول به جایگاه سطحی نزدیک شود، به طور مستقیم و با دما به طور غیر مستقیم در

ارتباط است [۸۴]. مقایسه این نتایج مربوط به نمونه های آلاییده با نمونه خالص نشان می دهد که حساسیت نمونههای آلاییده در حضور گاز زودتر به حالت اشباع نزدیک می شود. این رفتار ممکن است به این دلیل باشد که با افزایش بورون و متعاقبا افزایش حالت اسیدی سطح، پیوندهای گاز با سطح قوی تر شده و در نتیجه سطح زودتر توسط مولکولهای گاز اشباع خواهد شد. چنین رفتاری در کار چیخال و همکاران برای نمووههای اکسید قلع آلاییده با بیسموت در دمای $^{\circ}$ ۳۰۰ مشاهده می شود [۳۰]. با توجه به اینکه جذب سطحی شیمیایی اتانول قوی تر از متانول است لذا برای یک نمونه با فرض ثابت بودن تعداد جایگاههای سطحی، می توان انتظار داشت که حساسیت در حضور اتانول در غلظت های پایین تری در مقایسه با متانول، به حالت اشباع نزدیک شود. چنین رفتاری در نتایج بدست آمده قابل مشاهده است. همچنین مشاهده می شود که برای نمونه S3 در حضور اتانول که دمای کار $^{\circ}$ ۹۰۰ (پایین تر از دمای کار سایر نمونه ها) است، به دلیل دمای پایین، ثابت α مقدار بزرگتری داشته و حساسیت در غلظت ماهر ۹۰۸ به اشباع می رسد. این در حالی است که برای سایر نمونه ها در غلظت های پایین تر از دمای کار سایر نمونه ها) است، به دلیل دمای پایین، ثابت α مقدار بزرگتری داشته و حساسیت در غلطت موا ۹۰۰ به اشباع می رسد. این در حالی است که برای سایر نمونه ها در غلظت اشتاع با دمان کار ایر نمونه ۵۱ و می برای نمونه 33 در حضور اتانول که بزرگتری داشته و حساسیت در غلطت موا ۹۰۰ به اشباع می رسد. این در حالی است که برای سایر نمونه ها در غلظت اشام ۱۰۰۰ تنها به حالت اشباع نزدیک می شود. رابطه غلظت اشباع با دما در کار برگال و همکارانش به وضوح مشاهده می شود [۳۴].

در شکلهای (۴–۱۱) تا (۴–۱۱) ، مشخصههای پاسخ بازیابی نمونهها در حضور ۳۳۹ بخار اتانول و بخار متانول در دمای کار مربوطه ترسیم شده است. نتایج حاصل از این اندازه گیری ها در جدول (۴–۳) گزارش شده است. نتایج بدست آمده نشان میدهند که در حضور گازهای کاهنده اتانول و متانول مقاومت کاهش یافته است که این نشان دهنده منفی بودن حاملهای اکثریت (اتانول و متانول مقاومت کاهش یافته است که این نشان دهنده منفی بودن حاملهای اکثریت (نیمرسانای نوع n) است. کاهش زمان پاسخ برای نمونه های آلاییده را می توان به افزایش جایگاههای اسمحی ا سطحی نسبت داد، که آهنگ انجام واکنش را افزایش میدهد. زمان پاسخ در حضور اتانول کمتر از متانول است که این میتواند به دلیل تجزیه سریعتر اتانول در مقایسه با متانول باشد. همچنین با افزایش آلایش، زمان بازیابی افزایش مییابد که با توجه به رابطه (۱–۱۰) ممکن است به دلیل افزایش



شکل ۴-۱۱: مشخصههای پاسخ-بازیابی نمونه S1 در حضور ۲۰۰۰ ppm بخار الف) اتانول ب) متانول.



شکل ۴-۱۲: مشخصه های پاسخ-بازیابی نمونه S2 در حضور ۲۰۰۰ ppm بخار الف) اتانول ب) متانول.



شکل ۴-۱۳: مشخصههای پاسخ-بازیابی نمونه S3 در حضور ۲۰۰۰ ppm بخار الف) اتانول ب) متانول.

زمان بازیابی در حضور متانول (min)	زمان پاسخ در حضور متانول (8)	دمای کار در حضور متانول (℃)	زمان بازیابی در حضور اتانول (min)	زمان پاسخ در حضور اتانول (s)	دمای کار در حضور اتانول (℃)	نمونه		
۲۵	140	۲۵۰	٣٣	١١٢	۲۵۰	S 0		
۴۷	٨.	۲۵۰	۶.	11.	۲۵۰	S 1		
۳۵	١	۲۵۰	45	٩٨	۲۵۰	S2		
۵۰	٩٠	۲۵۰	٨.>	194	١٩٠	S 3		

جدول ۴-۳: مقادیر زمان پاسخ و زمان بازیابی در حضور ۲۰۰۰ ppm از بخارهای اتانول ومتانول برای نمونههای خالص و آلاییده با درصدهای مختلف بورون در دمای کار بهینه نمونهها.

۴-۴ نتیجهگیری

در این فصل از تحقیق به بررسی خواص ساختاری و حسگری نانوذرات اکسید قلع آلاییده با بورون پرداخته شد. نانوذرات مورد استفاده با روش سل ژل تهیه و در دمای ۲۰ ۲۰۰ به مدت دو ساعت تحت عملیات بازپخت قرار گرفتند. نتایج اندازه گیریهای XRD تشکیل ساختار روتایل چهارگوشی اکسید قلع بدون حضور فاز آلایش را نشان دادند. به طورکلی با افزودن آلایش ساختار نمونه ها بدون تغییر ماند و تنها شاهد تغییراتی در ابعاد بلورک ها بودیم. نتایج بررسیهای حسگری نشان دادکه با افزایش میزان آلایش حساسیت بهبود می یابد که ممکن است به خاطر کاهش اندازه بلورک و افزایش عیوب از جمله تهی جاهای اکسیژن باشد. برای همه نمونه ها پاسخ حسگر در حضور بلورک و افزایش عیوب از جمله تهی جاهای اکسیژن باشد. برای همه نمونه ها پاسخ حسگر در حضور بادر کار تانول بیشتر از بخار متانول بدست آمد که شاید به خاطر بیشتر بودن تعداد شاخه های cH2 در اتانول در مقایسه با متانول باشد. با افزایش تراکم آلایش ، زمان پاسخ کاهش یافت که ممکن است به افزایشی در زمان بازیابی مشاهده گردید که شاید به دلیل افزایش محصولات واکنش و جداشـدن کندتر محصولات از سطح حسگر باشد.

جمعبندى

مشخصه های حسگر گازی اکسید قلع به طور چشمگیری به ویژگی های ساختاری آن نظیر اندازه و شکل بلورک ها، نسبت سطح به حجم و میزان تخلخل سطح حسگر وابسته است. در این تحقیق در ابتدا نانوذرات اکسید قلع خالص و آلاییده با بورون به میزان ۵/۰، ۱ و ۲ درصد وزنی به روش سل ژل رشد یافت و قرصهایی با قطر mm ۵۱ و ضخامت mm ۱ از این نانوذرات تهیه گردید. سپس تاثیر دمای بازپخت بر مشخصههای ساختاری و عملکرد حسگری آنها مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در فصل سه مورد مطالعه قرار گرفت. با توجه نتایج این فصل و بیشتر بودن حساسیت در نظر گرفته شد. در نتایج بررسی عملکرد حسگری نمونههای آلاییده، بهبود حساسیت در افزودن بورون به نانوذرات مشاهده گردید. همچنین نتایج نشان دادند که با افزایش میزان آلایش بورون، پاسخ حسگر در غلظتهای کمتر به حالت اشباع نزدیک میشود.

چشم انداز آینده

این تحقیق با هدف عمده بررسی اثر آلایش بورون بر عملکرد حسگری نانوذرات اکسید قلع انجام گردید. نتایج بهبود حساسیت نانوذرات را نشان داد. تولید آب در محصولات واکنشهای سطحی روی سطح اسیدی مانعی برای حساسیت بالای حسگر می باشد. لذا پیشنهاد میشود تـاثیر آلایـش عناصری با خاصیت بازی از قبیل سریم نیز مورد بررسی قرار گیرد. همچنین در این پایان نامه تاثیر عملیات بازپخت مورد بررسی قرار گرفت. مشاهده شد که استحکام مکانیکی المانهای حسگری بـه دلیل حذف حلال بهبود یافت و همچنین گزارش شده است که عملیات بازپخت پایـداری حرارتی حسگر را به دنبال دارد. پیشنهاد می شود که دماهای بالای بازپخت در شرایط مختلف جو از جملـه خلا که باعث ایجاد تهی جای اکسیژن می گردد، مورد بررسی قرار گیرد. همچنین می تـوان ایـن نانوذرات و یا سایر نانو ساختارها را به روش گرما آبی تهیه کرد. رشد و بررسی لایه نازک اکسید قلع آلاییده با سریم با دمای بازپخت بالای یازپخت باز مـوارد جالـب بـرای بررسـی عملکـرد حسگری گازهای مختلف میباشد. Moon W., et al., (2004), "Selective Gas Detection of SnO2-TiO2 Gas Sensors".
Journal of Electroceramics, 13(1-3): p. 707-713.

مراجع

2. Mehrabi M., et al., (2010), "Alkaline- and template-free hydrothermal synthesis of stable SnO2 nanoparticles and nanorods for CO and ethanol gas sensing". Sensors and Actuators B: Chemical, 151(1): p. 140-145.

3. Wan Q., et al., (**2004**), "Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors". Applied Physics Letters, **84(18)**: p. 3654-3656.

4. Batzill M. and Diebold U., (2005) "The surface and materials science of tin oxide". Progress in Surface Science, 79(2-4): p. 47-154.

5. L. Sangaletti a, L.E. Depero a , A. Dieguez b , G. Marca a , J.R. Morante b, A. Romano-Rodriguez b , G. Sberveglieri, (1997), "Microstructure and morphology of tin dioxide multilayer thin film gas sensors". Sensors and Actuators B: Chemical,. 44(1–3): p. 268-274.

6.Eranna, G., (2011), "Metal oxide nanostructures as gas sensing devices". CRC Press. pp 19-125

7. Du X., (2007), PhD.thesis, "Understanding and Optimization of Gas Sensors Based on Metal Oxide Semiconductors", Chemi. depart, Colorado university

8 .Bose, S., et al., (2005), "Methane sensitivity of Fe-doped SnO2 thick films".

Sensors and Actuators B: Chemical, 105(2): p. 346-350

9. T. A. Miller, S. D. Bakrania, C. Perez, M. S. Wooldridge, "Nanostructured Tin Dioxide Materials for Gas Sensor Applications", Mechanical Engineering, depart. University of Michigan, USA

10. S. Shukla a, S. Patil a, S.C. Kuiry a, Z. Rahman a, T. Du a, L. Ludwig b, C. Parish b, S. Seal, "Synthesis and characterization of sol–gel derived nanocrystalline tin oxide thin film as hydrogen sensor". Sensors and Actuators B: Chemical, 2003. 96(1): p. 343-353

11. Arafat, M.M., A.S.M.A. Haseeb, and S.A. Akbar, (2014), "Developments in Semiconducting Oxide-Based Gas-Sensing Materials", Comprehensive Materials Processing, S.H.F.B.J.V.T. Yilbas, Editor., Elsevier: Oxford. p. 205-219.

12. Bochenkov, V. and G. Sergeev, (2010), "Sensitivity selectivity and stability of gas-sensitive metal-oxide nanostructures". Metal Oxide Nanostructures and Their Applications, **3**: p. 31-52.

 Zhang, G. and M. Liu, (2000), "Effect of particle size and dopant on properties of SnO2-based gas sensors". Sensors and Actuators B: Chemical,. 69(1–2): p. 144-152.

14. Gaik Tin Ang, Geik Hoon Toh, Mohamad Zailani Abu Bakar*, Ahmad Zuhairi Abdullah, Mohd Roslee Othman, "High sensitivity and fast response SnO2 and La-SnO2 catalytic pellet sensors in detecting volatile organic compounds". **Process Safety and Environmental Protection, 2011. 89(3)**: p. 186-192.

15. Mukta V. Vaishampayan, Rupali G. Deshmukh, I.S. Mulla, "Influence of Pd doping on morphology and LPG response of SnO2", Sensors and Actuators B 131 (2008) 665–672

٨٢

16. Ravi Chand Singh, Manmeet Pal Singh, Onkar Singh, Paramdeep Singh Chandi, (2009), "Influence of synthesis and calcination temperatures on particle size and ethanol sensing behaviour of chemically synthesized SnO2 nanostructures". **Sensors and Actuators B: Chemical, 143**(1): p. 226-232.

17. G.D. Khuspe a , R.D. Sakhare a , S.T. Navale a , M.A. Chougule a , Y.D. Kolekar b , R.N. Mulik a, R.C. Pawar c , C.S. Lee c , V.B. Patil., "Nanostructured SnO2 thin films for NO2 gas sensing applications". Ceramics International, 2013. 39(8): p. 8673-8679.

18. N. Yamazoe, G. Sakai, K. Shimanoe, (2003), "Oxide semiconductor gas sensors", Catalysis Surveys From Asia 7, p 63–75.

19. Sakai, G., et al., (2001), "Theory of gas-diffusion controlled sensitivity for thin film semiconductor gas sensor". Sensors and Actuators B: Chemical, . 80(2): p. 125-131.

20. Gong S., et al., (2009), "Gas sensing characteristics of SnO2 thin films and analyses of sensor response by the gas diffusion theory ", Materials Science and Engineering: B, pp 85 - 90.

21. Jaaniso R, Tan O. (2013), "Semiconductor Gas Sensors", Elsevier Science. p.11

22. Korotcenkov, G., (2008) "The role of morphology and crystallographic structure of metal oxides in response of conductometric-type gas sensors". Materials Science and Engineering: R: Reports, . 61(1–6): p. 1-39.

23. Niederberger, M., et al., "Non-aqueous routes to crystalline metal oxide nanoparticles: Formation mechanisms and applications". **Progress in Solid State Chemistry, 2005. 33(2–4)**: p. 59-70.

24. Pavelko R.G.,(2009), "Comparative study of nanocrystalline SnO2 materials for gas sensor application:Thermal stability and catalytic activity", Sensors and Actuators B 137, pp 637–643

25. Mishra, R.K., S.K. Pandey, and P.P. Sahay, (2013), "Influence of In doping on the structural, photo-luminescence and alcohol response characteristics of the SnO2 nanoparticles". Materials Research Bulletin, 48(10): p. 4196-4205.

26. Ravi Chand Singh, Manmeet Pal Singh, Onkar Singh, Paramdeep Singh Chandi, (2009), "Influence of synthesis and calcination temperatures on particle size and ethanol sensing behaviour of chemically synthesized SnO2 nanostructures". **Sensors and Actuators B: Chemical**, **143**(1): p. 226-232.

27. Minoo Bagheri, Abbas Ali Khodadadi, Ali Reza Mahjoub, Yadollah Mortazavi, (2013), "Highly sensitive gallia-SnO2 nanocomposite sensors to CO and ethanol in presence of methane". Sensors and Actuators B: Chemical, 188(0): p. 45-52.

28. Dejun Liu, Tianmo Liu, Hejing Zhang, Chengling Lv, Wen Zeng, Jianyue Zhang., (2012), "Gas sensing mechanism and properties of Ce-doped SnO2 sensors for volatile organic compounds". **Materials Science in Semiconductor Processing, 15(4)**: p. 438-444.

29. Zeng, W., T. Liu, and Z. Wang, (2010), "Sensitivity improvement of TiO2doped SnO2 to volatile organic compounds". **Physica E: Low-dimensional Systems** and Nanostructures,. 43(2): p. 633-638.

30. L.P. Chikhale, J.Y. Patil , F.I. Shaikh , A.V. Rajgure , R.C. Pawar , I.S. Mulla , S.S. Suryavanshi, (2014), "Effect of Bi doping on structural, morphological, optical and ethanol vapor response properties of SnO2 nanoparticles". Materials Science in Semiconductor Processing, 27(0): p. 121-129.

٨۴

31. Sadegh Ahmadnia-Feyzabad, Abbas Ali Khodadadi, Masoud Vesali-Naseh, Yadollah Mortazavi., (2012), "Highly sensitive and selective sensors to volatile organic compounds using MWCNTs/SnO2". Sensors and Actuators B: Chemical, 166–167(0): p. 150-155.

32. Sadegh Ahmadnia-Feyzabad, Yadollah Mortazavi, Abbas Ali Khodadadi, Sahar Hemmati, "Sm2O3 doped-SnO2 nanoparticles, very selective and sensitive to volatile organic compounds". Sensors and Actuators B: Chemical, 2013. 181(0): p. 910-918.

33. T. Jinkawa, G. Sakai, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, (2000), "Relationship between ethanol gas sensitivity and surface catalytic property of tin oxide sensors modified with acidic or basic oxides", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 155, p. 193–200.

34. L.K. Bagal, J.Y. Patil , M.V. Vaishampayan , I.S. Mulla , S.S. Suryavanshi, (2015), Effect of Pd and Ce on the enhancement of ethanol vapor response of SnO2 thick films. Sensors and Actuators B: Chemical, 207, Part A(0): p. 383-390.

35. Zhang B., et al., (2011), "The structural and electrical studies on the Borondoped SnO2 films deposited by spray pyrolysis", **Vacuum 85**, p. 986-989

36. Krishnakumar T., et al., (2008) Microwave-assisted synthesis and characterization of tin oxide nanoparticles, Mater.Lett.62, p 3437-3440.

37. Dimitriev Y., Ivanova Y., Iordanova R., (2008), "History of Sol Gel science and technology", Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 43, p. 181-192

38. Sumio Sakka, Sol Gel Process and Applications, Handbook of Advanced Ceramics, p 884

٨۵

39. Zhang G., LIU M., (1999), "Preparation of nanostructured tin oxide using a sol-gel process based on tin tetrachloride and ethylene glycol", Journal of materials science 34, p. 3213–3219

40. Mishra R.K., Sahay P.P. ,(2012), "Synthesis characterization and alcohol sensing property of Zn-doped SnO2 nanoparticles", Ceramics International 38, p.2295–2304

41. Arham S., (2012), "Temperature dependent structural and optical properties of tin oxide nanoparticles", Journal of Physics and Chemistry of Solids 73, 943–947

42. Li S., (2009), "Lattice Strain Due to an Atomic Vacancy", International Journal of Molecular Sciences", ISSN 1422-0067, pp 2798-2808

43. Lee H., (2007)., "Preparation and Application of SnO2:Sb⁵⁺ Nanoparticles as a Heterogeneous Catalyst", Journal of the Korean Physical Society, Vol. 53, No. 6, pp. 3588-3592

44. Habibzadeh S., (2010), "CO and ethanol dual selective sensor of Sm2O3doped SnO2 nanoparticles synthesized by microwave-induced combustion", Sensors and Actuators B 144. pp 131–138

45. Keskenler E.F., (2013), "Investigation of boron and yttrium doping effect on structural, electrical and optical properties of sol-gel spin coated sno2 thin films", **Journal of Ovonic Research, Vol. 9, No. 2**, p. 61-71

46. Sivaev I. B., (2014), "Lewis acidity of boron compounds", Coordination Chemistry Reviews 270-271, 75-88

47. Fan J., (1994), "An Examination of the Role of BzO₃ Lewis Acid Sites in Electron Transport on Porous Vycor Glass", **J. Phys. Chem.**, **98**, 13058-13063

48. Boris I. Kharisov, Oxana V. Kharissova, Ubaldo Ortiz Méndez, (2013), Radiation Synthesis of Materials and Compounds, CRC Press, International Standard Book Number-13: 978-1-4665-0523-0 (eBook - PDF)

49. Gupta M. C, (1991), "Statistical Thermodynamics", Halsted Press, 1, pp.358

Abstract

In this work, pure and boron doped tin oxide nanoparticles were synthesized by sol-gel rout. Then structural properties and gas sensing performance of the samples were investigated. For characterization, we used the Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD), I-V measurement apparatus and Gas Sensing Reactor. XRD patterns confirmed the formation of the rutile structure for all samples. The results showed that the crystallites size of the doped sample was decreased compared to the pure sample. The average crystallite sizes were in the range of 7-13 nm. FESEM images demonstrated that all samples consist of quasi-spherical shap grains with nano-scale size and have high porosity. The results of gas sensing performance investigation of the samples showed that the sensitivity is highest value for sample with 2 wt% boron and their values are 95% and 86% to ethanol and methanol, respectively. For this sample, the optimum operating temperature in the presence of ethanol and methanol were 190 °C and 250 °C, respectively.

Keywords: Tin Oxide, Boron tin oxide, tin oxide nanoparticle, Sol Gel, gas sensor



Shahrood University

Faculty of Physics Master of Science Thesis

Growth and investigation of sensing properties of Boron doped Tin oxide

Maryam Ghorbani

Supervisors:

Dr Morteza Izadifard Dr Mohammad Ebrahim Ghazi

February 2015