

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده فیزیک
گرایش نانو فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

عنوان پایان نامه:

سنتز نانو سیمهای اکسید روی برای کاربرد در سنسورهای گازی

حسام مینایی

استاد راهنما :

دکتر حمید هراتی زاده

تابستان ۱۳۸۹

تقديم به بهترين هديه الهی، مادر مهربانم

تقدیر و سپاسگذاری:

در ابتدا خدای منان را سپاسگذارم برای این همه لطف و عنایت که اگر خواست او نبود هرگز به این مرحله از زندگی دست نمی یافتم.

از پدر و مادر مهربانم متشکرم برای تمام خوبیهایشان که با تمام وجود مرا تا کنون همراهی کردند و از هیچ کمکی دریغ نکردند. فقط او می داند که آنها چه زحمات خالصانه و بی چشمداشتی برایم کشیدند. امیدوارم این هدیه ناچیز بتواند گوشه ای از زحماتشان را جبران کند.

در این مدت کوتاه با انسانی وارسته آشنا شدم که دارای فضائل اخلاقی و کمالات والا بود. استاد گرانقدری که بر تمامی کمی ها و کاستیهای من چشم دوخت و همواره به من علم، اخلاق و انسانیت آموخت. بسیار سپاسگذارم از آقای دکتر حمید هراتی زاده، استاد راهنمای دلسوز و فهیمم.

تشکر می کنم از بهترین دوست و یاورم، آرام بخش لحظات سختیم، شیرینی زندگیم، همسر مهربانم که همیشه پشتیبانم بوده و هست.

شاید این کار هرگز میسر نمی شد اگر لطف و مساعدت دوستانم نبود. دوستانی که از ابتدای پروژه یاریم کردند و پا به پایم پیش آمدند. ممنون و متشکرم از همه عزیزانی که با صبر و حوصله توانستند با وجود امکانات کم بر مشکلات عظیم فائق آیند و از خود توانمندیهای بزرگی به یادگار گذارند. و تشکر ویژه از آقای سید هادی موسوی که برادرانه مرا در این امر همراهی کردند. صمیمانه دستش را می فشارم و برایش بهترینها را آرزو دارم.

چکیده

واکنش و پاسخ دهی بالای برخی از نانو ساختارهای نیمرسانای اکسیژن دار از جمله نانو سیمهای اکسید روی و اکسید قلع به گازهای گوناگون، منجر به اهمیت این مواد در حسگرهای گازی شده که کاربرد فراوانی در علوم و صنایع مختلف دارند. از اینرو تحقیقات زیادی بمنظور سنتز و ساخت این نانوساختارها با روشهای آزمایشگاهی و نیمه صنعتی در حال انجام است. از این جهت هدف اصلی این پایان نامه سنتز نانو اکسید روی و مطالعه ساختاری آن به منظور بکارگیری آن در سنسورهای گازی می باشد. روش اصلی بکار رفته برای سنتز این نانو ساختارها، CVD است که به کمک کوره الکتریکی و با استفاده از روش اکسیداسیون مستقیم انجام می پذیرد.

نمونه های متعددی از نانو ساختارهای اکسید روی با روشهای Spray, PVD, CVD و تحت شرایط متفاوت سنتز شده اند. مطالعات ساختاری تشکیل نانو ساختارهای اکسید روی به شکل نانو سیمها، نانو میله ها و نانو فلاورها را به خوبی نشان می دهند. قطر نانو سیمهای تشکیل شده در حدود ۸۰-۷۰ نانومتر و طول آنها در حدود چند میکرون است در حالی که در مورد نانو میله ها و نانو فلاورها طول آنها کمتر از یک میکرون می باشد و قطر آنها مشابه نانو سیمهاست. در برخی از نمونه ها نانو ساختارها اشکالی مشابه سنگهای مرجانی گرفته اند.

نمونه های سنتز شده در نواحی مختلف طیف اپتیکی به ویژه در ناحیه بنفش - آبی، سبز و مادون قرمز از خود گسیل نشان می دهند. به گونه ای که طیفها در ناحیه سبز با شدت کمتر و در ناحیه بنفش - آبی و مادون قرمز با شدت بیشتر مشاهده می شود.

سنجشهای حسگری با نمونه های مختلف و با شرایط متفاوت نشان می دهد که نمونه های رشد یافته به روی زیر لایه های آلومینا از حساسیت بهتری نسبت به نمونه های دیگر برخوردارند و همچنین شرایط مناسب برای رسیدن به حساسیت حداکثر نیز مورد بحث قرار گرفته است.

کلید واژه: نانو سیم، حسگر گازی، اکسید روی، نانو فلاورها، نانو میله ها، اسپری، CVD, PVD

فهرست مطالب

i.....	تقدیر و سپاسگذاری
ii	چکیده
۱.....	مقدمه
۳	فصل اول نانو ساختارهای یک بعدی
۴.....	مقدمه
۶.....	۲-۱) نانو سیم ها
۶.....	۱-۲-۱) روش های ساخت
۸.....	۳-۱) انواع نانوسیم ها
۸.....	۱-۳-۱) نانوسیم های فلزی
۸.....	۲-۳-۱) نانوسیم های آلی
۸.....	۳-۳-۱) نانوسیم های سیلیکونی
۹.....	۴-۳-۱) نانوسیم های نیمرسانا
۱۲.....	۴-۱) برخی از کاربردهای نانو سیم ها
۱۳.....	فصل دوم : خواص فیزیکی اکسید روی
۱۴.....	۱-۲) خواص فیزیکی و ساختاری نیمه رساناهای اکسیژن دار
۱۴.....	۲-۲) اکسید روی (ZnO)

فصل سوم : روش های مرسوم در سنتز ZnO و نانوساختارهای آن.....	۱۸
۱-۳ (انواع فرآیندهای سنتز شیمیایی بخار	۱۹
۲-۳ (رسوب دهی فاز بخار	۲۰
۳-۳ (روش رسوبدهی شیمیایی در فاز بخار (CVD)	۲۲
۴-۳ (انواع روشهای CVD	۲۴
۱-۴-۳ (رسوب دهی شیمیایی در فشار اتمسفری (APCVD)	۲۴
۲-۴-۳ (رسوب دهی شیمیایی بخار لایه اتمی (ALCVD)	۲۴
۳-۴-۳ (رسوب دهی شیمیایی بخار در فشار پایین (LPCVD)	۲۵
۴-۴-۳ (رسوب دهی شیمیایی بخار آلی فلزی (MOCVD)	۲۵
۵-۴-۳ (رسوب دهی شیمیایی بخار پلاسمایی میکروویو (MPCVD)	۲۵
۶-۴-۳ (رسوب دهی شیمیایی بخار پلاسمایی (PECVD)	۲۶
۷-۴-۳ (رسوب دهی شیمیایی بخار گرمایی سریع (RTCVD)	۲۶
۸-۴-۳ (رسوب دهی شیمیایی بخار پلاسمایی دور (RPCVD)	۲۶
۹-۴-۳ (رسوب دهی شیمیایی بخار با خلأ خیلی بالا (UHVCVD)	۲۷
۵-۳ (انواع نانوساختارهای تولیدی در روش رسوبدهی شیمیایی در فاز بخار	۲۷
۶-۳ (روش های سنتز اکسید روی	۲۸
۱-۶-۳ (روش ته نشین سازی جرقه ای	۲۸
۲-۶-۳ (روش تبخیر حلال مستقیم محلول الکل شامل KOH و استات روی	۲۸
۳-۶-۳ (روش مخلوط کردن NaOH و ZnSO4	۲۹
۴-۶-۳ (رشد کنترل شده ی ذرات ZnO با اضافه کردن آب	۳۰
۵-۶-۳ (روش رسوب روی استات و آمونیوم کربنات	۳۲
۶-۶-۳ (سنتز ZnO در اندازه نانو	۳۲

۳۳.....	۷-۶-۳) روش اکسیداسیون روی فلزی در محلول H_2O_2
۳۴.....	۷-۶-۳) روش تجزیه پر اکسید روی
۳۴.....	۸-۶-۳) تولید نانو ذرات پر اکسید روی
۳۵.....	فصل چهارم : سنسورهای گازی.....
۳۶.....	۱-۴) سنسور و آشنایی با مفاهیم کلی آن.....
۳۸.....	۲-۴) منابع آلودگی
۳۹.....	۱-۲-۴) ذرات
۳۹.....	۲-۲-۴) منوکسید کربن (CO)
۴۰.....	۳-۲-۴) اکسید گوگرد SO_2 (آنیدرید سولفور)
۴۱.....	۴-۲-۴) اکسید ازت NO_x
۴۱.....	۵-۲-۴) هیدروکربنها (HC)
۴۲.....	۳-۴) مکانیسمهای عمده در تشخیص گاز
۴۳.....	۱-۳-۴) آشکارساز کالری متریک
۴۳.....	۲-۳-۴) آشکار سازی بر اساس تغییر پارامتر های الکتریکی
۴۴.....	۴-۴) روشهای قدیمی حسگری
۴۴.....	۱-۴-۴) طیف سنجی جرمی (MS)
۴۶.....	۲-۴-۴) کروماتوگرافی گازی (GC)
۴۹.....	۵-۴) بررسی برخی از گونه های حسگرهای گازی صنعتی
۴۹.....	۱-۵-۴) حسگر های الکترو شیمیایی
۵۰.....	۲-۵-۴) حسگر های پلی استر های کاتالیزر
۵۰.....	۳-۵-۴) حسگر های مادون قرمز

- ۴-۵-۴) حسگر های دیود شاتکی ۵۱
- ۴-۵-۵) حسگر های هادی ۵۲
- ۴-۵-۶) حسگر های نیمرسانا ۵۲
- ۴-۵-۷) حسگر های مبتنی بر اکسید فلزی ۵۲
- ۴-۵-۸) حسگرهای مقاومتی گاز لایه نازک ۵۳
- ۴-۵-۹) حسگر های مقاومتی گاز لایه ضخیم ۵۴
- ۴-۶) حساسیت انتخابی در حسگرها ۵۵
- ۴-۷) مشخصات یک سنسور ایده آل ۵۶

فصل پنجم : سنتز نانو ساختارهای یک بعدی اکسید روی..... ۵۷

- ۵-۱) دستگاه اسپری کوتینگ ۵۸
- ۵-۱-۱) انواع لایه نشانی که به روش اسپری انجام پذیر می باشد ۵۹
- ۵-۱-۲) روش کار ۶۰
- ۵-۲) دستگاه تبخیر حرارتی در خلأ ۶۲
- ۵-۳) دستگاه CVD ۶۴
- ۵-۳-۱) کوره الکتریکی ۱۱۰۰ درجه ۶۴
- ۵-۳-۲) متعلقات کوره ۶۵
- ۵-۳-۳) آشنایی با سیستم خلا ۶۵
- ۵-۴) مراحل سنتز نانو سیم اکسید روی ۶۶
- ۵-۴-۱) تهیه زیر لایه ها ۶۶
- ۵-۴-۲) مراحل انجام رشد ۶۷
- ۵-۵) معرفی نمونه های سنتز شده..... ۷۰

۶-۵	آنالیز نمونه های سنتز شده.....	۷۱
۵-۶-۱	طیف اپتیکی نمونه ها	۷۱
۵-۶-۲	SEM نمونه ها	۷۵
۵-۶-۳	نتیجه گیری	۷۸
۵-۶-۴	XRD نمونه ها	۷۹
۸۰	فصل ششم : نتایج سنجش سنسورگازی.....	
۶-۱	ساختمان سنسور گازی.....	۸۲
۶-۲	رآکتور یامحفظه اصلی گاز.....	۸۲
۶-۳	سیستم الکتریکی	۸۳
۶-۳-۱	هیتر برقی	۸۳
۶-۳-۲	کنترلر دما	۸۳
۶-۳-۳	دماسنج	۸۴
۶-۳-۴	مولتی متر:.....	۸۴
۶-۴	سیستم گاز رسانی.....	۸۴
۶-۵	سیستم خلأ.....	۸۴
۶-۷	آنالیز و بررسی تستهای سنسوری.....	۸۴
۶-۷-۱	حساسیت	۸۵
۶-۷-۱-۱	حساسیت سنسور در دمای ثابت	۸۵
۶-۷-۱-۲	حساسیت سنسور در فلوی گاز ثابت.....	۹۱
۶-۸	نتیجه گیری.....	۹۵
۹۶	منابع.....	
۹۹	مقالات ارائه شده به کنفرانسهای بین المللی.....	

فهرست شکلها

شکل	صفحه
۱-۱ طبقه بندی کلی نانو ساختارها	۵
۲-۱ چگالی حالتها برای توده جامدها در مقایسه با نانوساختارها	۹
۳-۱ نمایش شماتیک تغییر ساختار الکترونی از حالت کپه ای به نانو ساختار	۱۱
۱-۲ انواع ساختارهای گزارش شده در مورد اکسید روی	۱۵
۲-۲ ساختار متقارن غیرمرکزی در اکسید روی و بروز خاصیت پیزوالکتریک	۱۶
۱-۳ چیدمان شماتیک از روش رسوبدهی شیمیایی در فاز بخار	۲۳
۲-۳ فرآیند تبخیر نانووایرهای اکسیدروی و نشست بر روی زیر لایه	۲۴
۳-۳ جهت‌های رشد ارجح برای ساختار wurtzite	۲۷
۱-۴ نمای کلی طیف سنج جرمی	۴۵
۲-۴ نمای ساده یک کروماتوگراف گازی	۴۷
۳-۴ حسگرهای مقاومتی گاز لایه نازک	۵۳
۴-۴ حسگر لایه ضخیم متخلخل	۵۵
۱-۵ دستگاه اسپری کوتینگ	۵۹
۲-۵ تصویر شماتیک از سیستم اسپری	۶۰
۳-۵ تصویر کوره الکتریکی بکار رفته و متعلقات آن	۶۳
۴-۵ تصویری از سیستم خلأ مورد استفاده در لایه نشانی به روش CVD	۶۵
۵-۵ تصویری از کپسولهای گاز و درپوشها	۶۷
۶-۵ تصویری از نمونه های آنالیز شده در لوله کوارتز	۶۹
۷-۵ الف طیف PL مربوط به نمونه A_1	۷۱
۷-۵ ب طیف PL مربوط به نمونه A_2	۷۲

۷۳	طیف PL مربوط به نمونه B و طیف مربوط به مقاله He Yong-ning et al	۷-۵-ج
۷۴	طیف PL مربوط به نمونه C_1	۷-۵-د
۷۵	عکس SEM گرفته شده از نمونه F	۸-۵-الف
۷۵	عکس SEM گرفته شده از نمونه A_2	۸-۵-ب
۷۵	عکس SEM گرفته شده از نمونه D_1	۸-۵-ج
۷۵	عکس SEM گرفته شده از نمونه D_2	۸-۵-د
۷۶	عکس SEM گرفته شده از نمونه A_2 نانو میله با مقطع ۶ ضلعی	۸-۵-ه
۷۶	عکس SEM گرفته شده از نمونه C_1	۸-۵-و
۷۶	عکس SEM گرفته شده از نمونه C_2	۸-۵-ز
۷۷	عکس SEM گرفته شده از نمونه E_1 ، نانو میله های یک بعدی کولنی مرجانی	۸-۵-ح
۷۷	عکس SEM گرفته شده از نمونه E_2 ، نانو میله های یک بعدی کولنی مرجانی	۸-۵-ط
۷۷	عکس SEM گرفته شده از نمونه E_3 ، نانو میله های یک بعدی کولنی مرجانی	۸-۵-ی
۷۷	عکس SEM گرفته شده از نمونه E_4 ، نانو میله های یک بعدی کولنی مرجانی	۸-۵-ک
۷۸	عکسهای SEM گرفته شده از نمونه g	۸-۵-ل
۷۸	عکسهای SEM گرفته شده از نمونه g	۸-۵-م
۷۹	تصویر XRD تهیه شده از نمونه A که نشاندهنده تشکیل فاز کریستالی ZnO	۹-۵
۸۳	شکل کلی سنسور گازی	۶-۱
۸۶	منحنی تغییرات حساسیت سنسور بر حسب فلوی گاز اکسیژن در دمای اتاق	۶-۲
۸۷	منحنی تغییرات حساسیت سنسور بر حسب فلوی گاز اکسیژن در دمای (50°C)	۶-۳

- ۴-۶ منحنی تغییرات حساسیت سنسور بر حسب فلوی گاز اکسیژن در دمای (100°C) ۸۸
- ۵-۶ منحنی تغییرات حساسیت سنسور بر حسب فلوی گاز اکسیژن در دمای (150°C) ۸۹
- ۶-۶ مقایسه تغییرات حساسیت بر حسب فلوی گاز اکسیژن در دماهای مختلف ۹۰
- ۷-۶ منحنی تغییرات حساسیت بر حسب فلوی گاز ثابت 300cc/min در دماهای مختلف ۹۱
- ۸-۶ منحنی تغییرات حساسیت بر حسب فلوی گاز ثابت 600cc/min در دماهای مختلف ۹۲
- ۹-۶ منحنی تغییرات حساسیت بر حسب فلوی گاز ثابت 900cc/min در دماهای مختلف ۹۳
- ۱۰-۶ مقایسه تغییرات حساسیت نانو ساختار بر حسب تمامی فلوهای گاز اندازه گیری شده ۹۴

فهرست جداول

صفحه	جدول
۳۸	۱-۴ ترکیب هوای خشک و تمیز در نزدیکی سطح دریا
۳۹	۲-۴ انواع گازها که توسط سنسورهای گازی حسگری می شوند
۶۱	۱-۵ رابطه مقاومت با فاصله نازل از صفحه چرخان
۷۰	۲-۵ کدشناسایی و مشخصات نمونه های سنتز شده
۸۶	۱-۶ میزان حساسیت سنسور در دمای اتاق در فلو های مختلف گاز اکسیژن
۸۷	۲-۶ میزان حساسیت سنسور در دمای (۵۰°C) در فلو های مختلف گاز اکسیژن
۸۸	۳-۶ میزان حساسیت سنسور در دمای (۱۰۰°C) در فلو های مختلف گاز اکسیژن
۸۹	۴-۶ میزان حساسیت سنسور در دمای (۱۵۰°C) در فلو های مختلف گاز اکسیژن
۹۱	۵-۶ میزان حساسیت سنسور در فلوی گاز ثابت ۳۰۰cc/min در دماهای مختلف
۹۲	۶-۶ میزان حساسیت سنسور در فلوی گاز ثابت ۶۰۰cc/min در دماهای مختلف
۹۳	۷-۶ میزان حساسیت سنسور در فلوی گاز ثابت ۹۰۰cc/min در دماهای مختلف

پایان نامه فوق مبتنی بر روش تجربی جهت " سنتز نانو سیمهای اکسید روی برای کاربرد در سنسورهای گازی " می باشد که کلیه مراحل سنتز نمونه ها و سنجش گازهای مورد مطالعه در آزمایشگاه تحقیقاتی فیزیک نانو دانشگاه صنعتی شاهرود به انجام رسیده است. نمونه های ساخته شده به کمک SEM, PL مطالعه ساختاری و اپتیکی شده اند که در این رابطه از امکانات موجود در دیگر مراکز تحقیقاتی کشور از جمله دانشگاه تربیت مدرس و دانشگاه تهران برای مطالعه میکروسکوپی نمونه ها، دانشگاه صنعتی شریف برای مطالعه فوتولومینسانس نمونه ها استفاده شده است.

این پایان نامه مشتمل بر ۶ فصل است که در فصل اول مقدمه ای بر نانوساختارهای یک بعدی جهت آشنایی خواننده با این نانو ساختارها و دسته بندی آنها آورده شده است. در فصل دوم خواننده با خواص فیزیکی اکسید روی آشنا می شود و در فصل سوم تکنیک های مختلف جهت سنتز اکسید روی و نانو ساختارهای یک بعدی آن معرفی شده اند. با توجه به هدف این پروژه که استفاده از روشهای نیمه صنعتی و ارزان قیمت تر جهت سنتز نمونه ها می باشد تأکید اصلی بر استفاده از روشهای اقتصادی تر از جمله روشهای شیمیایی می باشد. بر این اساس در این فصل و در فصل پنجم تأکید اصلی بر روشهای بکار گرفته شده در این پروژه جهت سنتز نمونه ها می باشد که این روشها مبتنی بر تکنیکهای اسپری، PVD و CVD به کمک کوره الکتریکی تیوپی می باشد.

فصل چهارم نگاه جامعی دارد بر انواع سنسورهای گازی، گازهای مورد نظر جهت حسگری با توجه به نیاز بخشهای مختلف صنایع و معادن و در ادامه معرفی صنایع مصرف کننده از سنسورهای گازی آمده است. فصل پنجم فرآیند سنتز اکسید روی و نانو ساختارهای آنرا توسط روشهای نام برده شده در بالا تشریح می نماید و نتایج حاصل از سنتز نمونه ها به همراه مطالعات ساختاری آنها در این فصل آمده است.

فصل ششم حاصل نتایج سنجشهای حسگری در شرایط فیزیکی متفاوت و برای گازهای مختلف با هدف دستیابی به شرایط بهینه حسگری این گازها می باشد. با توجه به خصوصیات ساختارهای نانویی از جمله افزایش قابل ملاحظه نسبت سطح به حجم در مقایسه با ساختارهای غیر نانویی و همچنین خصوصیات

ساختاری نانو ساختارهای یک بعدی متفاوت مانند نانوسیمها، نانو تیپ ها، نانو میله ها و... سعی می شود که شرایط بهینه برای راندمان حسگری گازهای مختلف معرفی گردد.

نتایج حاصل از این تحقیق جهت ارائه یک سخنرانی علمی در کنفرانس E-RMS از سری کنفرانسهای انجمن علوم مواد اروپا در دانشگاه صنعتی ورشو در کشور لهستان پذیرفته شده است و همچنین در کنفرانس Nanoscale 2010 در کشور جمهوری چک نیز جهت ارائه پوستر مورد قبول واقع شده است و نیز مقالاتی از نتایج بدست آمده جهت ارائه به ژورنالهای تحقیقاتی ISI در دست تهیه می باشد.

تابستان ۸۹

دانشگاه صنعتی شاهرود

حسام مینایی

فصل اول:

نانو ساختارهای یک بعدی

نانو ساختارهای یک بعدی شامل ساختارهایی می شوند که حداقل در دو بعد آنها به دلیل کوچکی ابعاد آثار کوانتومی پدیدار گردد. تعریف دیگر از این ساختارها، ساختارهایی با یک بعد کوچکتر از ۱۰۰ نانو متر و یک بعد کوچکتر از یک میکرو متر را در بر می گیرد. خواص ساختارهای نانو برخلاف ساختارهای کپه ای که وابسته به وضعیت مولکولی مولکولهای حجم ماده اند، عمدتاً وابسته به وضعیت مولکولی مولکولهای منفرد، مولکولهای سطح یا مولکولهای سطوح مشترک است. خواص مواد در نانو ساختارها بیشتر توسط دو عامل، افزایش نسبت سطح به حجم و تغییرات در ساختار الکترونی مواد که ناشی از اثرات مکانیک کوانتومی بدلیل کاهش سایز ذرات است، تغییر می کند. شکل (۱-۱) یک طبقه بندی کلی از مواد نانو ساختار را نشان می دهد که بطور کلی می توان آنها را در شش گروه اصلی طبقه بندی نمود:

۱. خوشه ها یا دسته های اتمی نظیر نقاط کوانتومی^۱
۲. ذرات و پودرهای با قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر شامل نانوپودرهای فلزی و سرامیکی
۳. ساختارهای یک بعدی با قطر کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر نظیر نانومیله ها^۲، نانو لوله ها^۳، نانوسیمها^۴
۴. لایه های با ضخامت کمتر از ۱۰۰ نانومتر
۵. ساختارهای سه بعدی کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر مانند مواد نانو کریستالی^۵
۶. نانو کامپوزیتها که در برگیرنده مجموعه ای از حالات فوق می باشند.

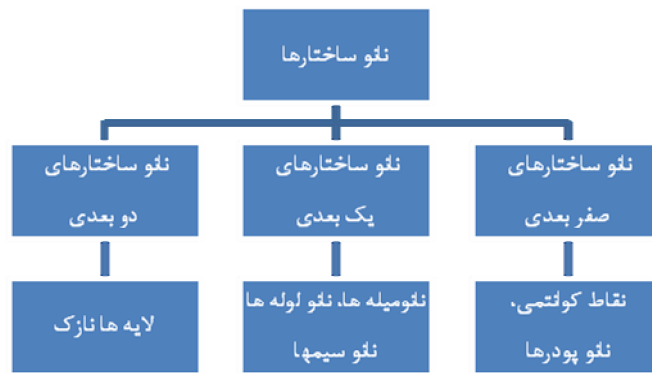
¹ Quantum Dots

² Nano-Rods

³ Nano-Tubes

⁴ Nano-Wires

⁵ Nanocrystalline Materials



شکل ۱-۱ طبقه بندی کلی ننّو ساختارها

اصطلاح ننّو فناوری اغلب به فناوریهای مرتبط با سنتز، ساخت، تولید و بکارگیری ننّو ساختارها و ننّو قطعات اطلاق می شود. با نگاهی دیگر روشهای موجود در فناوری ننّو را می توان به دو روش "بالا به پایین"^۶ و "پایین به بالا"^۷ دسته بندی نمود. روش بالا به پایین سعی می کند با استفاده از شیوه های میکرو فناوری به ساختارهایی با اندازه ای در محدوده نانومتر دست یابد. در روش دوم، واحدهای مولکولی یا اتمی برای ایجاد ساختارهای موردنظر، کنار هم قرار می گیرند و محدوده ای از ابعاد اتمی تا ساختارهای ابر مولکولی در محدوده نانومتر را تشکیل می دهند. این راه کار پایین به بالا عمدتاً توسط تکنیک های شیمیایی کنترل می شود. در حالی که در روش بالا به پایین از جمله در روش لیتوگرافی ارتباط میان ساختار و شرایط تکنیکی مد نظر قرار می گیرد و یکپارچگی ساختارهای ننّو تابع شرایط میکرو تکنیکی بکار رفته می باشد. لازم به ذکر است که با استفاده از فناوری شیمیایی، می توان استحکام پیوند شیمیایی و جهت گیری ترجیحی پیوندها را تضمین کرد و در مجموع، به یک نظم دقیق بر اساس تعداد اتمهای پیوندی یا گروههای اتمی و طبقه بندی جهت گیری فضایی بر اساس تعداد پیوندها و زوایای آنها، دست یافت.

هدف اصلی این رساله سنتز ننّو سیم نیمه رسانای اکسیدروی^۸ به منظور استفاده در سنسورهای گازی می باشد. نیمرسانای اکسیدروی از نیمرساناهای با گاف نواری مستقیم است. در قسمت دوم پس از معرفی ساختاری این گروه نیمه رساناها با ویژگی کلی و فیزیکی آنها آشنا شده، به توضیح روش اصلی مدنظر برای

^۶ Top – Down Aproach

^۷ Bottom-Up Aproach

^۸ Zinc Oxide (ZnO)

سنتز در ادامه کار پژوهشی (سنتز به روش رسوبدهی شیمیایی فاز بخار) پرداخته و این موضوع را با بیان برخی دیگر از روشهای رشد با امکانات موجود تکمیل می کنیم. در بخش سوم نیز به بررسی انواع سنسورهای گازی و اطلاعات بدست آمده از آن پرداخته و در نهایت، در قسمت آخر به آنالیز نانو سیمهای سنتز شده و بررسی کاربردی آنها در سنسورهای گازی می پردازیم.

۲-۱) نانو سیم ها :

دلیل اصلی اهمیت نانوسیمها ساختار تک بعدی نانومتری در راستای قطر و اثرهای کوانتومی منحصر به فردی است که از خود نشان می دهند. عموماً نانو سیم به ساختاری گفته می شود که در یک جهت (جهت طولی) گسترش داده شده و در دو جهت دیگر بسیار محدود شده باشد. نسبت طول به قطر این ساختارها بسیار بالا است ($D \ll L$)

۱-۲-۱) روش های ساخت:

دانش ساخت نانوسیمها به روشهایی همچون رسوبدهی شیمیایی فاز بخار^۹، تزریق تحت فشار بالا^{۱۰}، رسوبدهی الکتروشیمی^{۱۱}، تبخیر حرارتی^{۱۲}، روآراستی باریکه مولکولی پیشرفت بسیاری نموده است. اگرچه برخی از این روشها در کاربردهای خاصی مناسب تر از بقیه هستند، اما روش مناسب بر اساس محدودیتهایی همچون ابعاد سیم، درجه بلوری شدن و قیمت ساخت تعیین می شود.

⁹ Chemical Vapour Deposition (CVD)

¹⁰ High Pressure Injection

¹¹ Electro-Chemical Deposition

¹² Thermal Evaporation

روش‌های مختلفی که برای ساخت نانوسیم‌ها وجود دارد عبارت است از:

۱. لیتوگرافی یا چاپ روی یک سطح (لیتوگرافی نرم)
۲. فرآیند رشد شیمیایی در یک محیط گازی یا مایع همچون رسوبدهی شیمیایی فاز بخار^{۱۳} :
استفاده از نانوذرات به عنوان کاتالیست این فرآیند رشد شیمیایی را فوق‌العاده بهبود می‌دهد.
در نوعی از این فرآیند از ذرات کاتالیست متصل به سطح برای رشد نانوسیم‌های دارای یک سر متصل به سطح استفاده می‌شود (این نانوسیم‌ها لاقط در ابتدا بر سطح عمود هستند).
۳. با خودآرایی برای رشد مستقیم یک نانوسیم روی یک سطح (موازی با سطح):
این راهکار آرایه‌هایی از نانوسیم‌ها را مستقیماً بر روی سطح شکل می‌دهد، که فقط چند نانومتر قطر داشته و ده نانومتر یا کمتر با هم فاصله دارند. با این حال برای ساخت تماس‌های الکتریکی برای این سیم‌ها به راهکارهای دیگری نیازمندیم.
۴. حکاکی شیمیایی سیم‌های بزرگتر و یا با بمباران یک سیم بزرگتر توسط ذرات پرانرژی دیگر (اتم یا مولکول).
۵. برجسته‌کردن سطح یک فلز نزدیک به نقطه ذوب با استفاده از نوک پروب STM و منقبض کردن آنها.
۶. سنتز بخار مایع جامد (VLS) ، در این روش از ذرات تجزیه شده توسط لیزر و یا از محصولات گازی استفاده می‌کنیم.

¹³ Chemical Vapour Deposition (CVD)

۱-۳) انواع نانوسیم‌ها:

۱-۳-۱) نانوسیم‌های فلزی:

نانوسیم‌های فلزی بخاطر خصوصیات منحصر به فردشان که منجر به کاربرد گوناگون آنها می‌شود، یکی از جذاب‌ترین نانوساختارهای یک بعدی هستند. این نانوساختارها کارایی زیادی در قطعات الکترونیکی و اپتیکی دارند. توسعه الکترونیک و قدرت یافتن در این زمینه بستگی به پیشرفت مداوم در کوچک کردن اجزاء الکترونیکی است. با این حال قوانین مکانیک کوانتومی، محدودیت تکنیک‌های ساخت و افزایش هزینه‌های تولید، ما را در کوچکتر کردن تکنولوژی‌های مرسوم و متداول محدود می‌کند. نانوسیم‌ها می‌توانند در رایانه و سایر دستگاههای محاسبه‌گر کاربرد داشته باشند. برای دستیابی به نانو قطعات الکترونیکی پیچیده، به سیم‌های نانومقیاس نیاز داریم. علاوه بر این، خود نانوسیم‌ها هم می‌توانند مبنای اجزای الکترونیکی همچون حافظه باشند.

۱-۳-۲) نانوسیم‌های آلی:

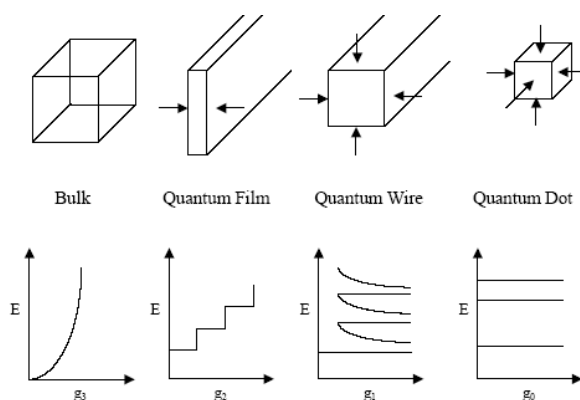
این نوع از نانوسیم‌ها، همانطور که از نامشان پیداست، از ترکیبات آلی به‌دست می‌آیند. ویژگی این سیم‌ها (نظیر رسانایی و مقاومت و هدایت گرمایی) به ساختار مونومر و طرز آرایش آنها بستگی دارد.

۱-۳-۳) نانوسیم‌های سیلیکونی:

این نوع از نانوسیم‌ها بیشترین کاربرد خود را در عرصه پزشکی مانند تشخیص نشانه‌های سرطان، رشد سلول‌های بنیادی و ... نشان داده اند.

۱-۳-۴) نانوسیم‌های نیمرسانا:

ساختار شیمیایی این ترکیبات باعث بوجود آمدن خواص جالب توجهی می شود. برای نیمه رساناهای با ساختار نانو، اتم های سطحی که در مواد توده ای قابل نظر هستند، نقش مهمی در تعیین خواص الکترونی خواهند داشت. علاوه بر اثر سطحی بزرگ نانو ساختارها خواص دیگری مانند خواص اپتیکی و الکترونیکی در نیمرساناها ظاهر می شود. شکل (۱-۲) نشان می دهد که چگالی حالتها^{۱۴} برای توده جامدها در مقایسه با ساختارهای محدود شده دو و سه بعدی آن ها مانند یک لایه نازک و نانو سیم چه تغییراتی می کند. نانو ذرات مانند نقاط کوانتومی رفتار می کنند که در آن ها چاه های پتانسیل برای الکترون ها به محدوده باریکی از هر سه بعد منحصر می شود [1].



شکل (۱-۲) چگالی حالتها برای توده جامدها در مقایسه با نانو ساختارها

در نیمرساناها جذب نوری وقتی اتفاق می افتد که انرژی فوتون فرودی بزرگتر از گاف نواری باشد که منجر به خلق زوج الکترون و حفره می شود. این جفت الکترون حفره می توانند مستقل از هم حرکت کنند و منجر به رسانایی الکتریکی شوند. گاهی اوقات فاصله الکترون و حفره آنقدر زیاد هست که جاذبه کولنی بین آنها قابل صرف نظر باشد. چنین توصیفی برای الکترون-حفره غیر برهمکنشی، نمایش تک ذره ای نامیده می شود. گاهی اوقات، الکترون ها و حفره ها در اثر پتانسیل کولمبی با هم اندرکنش می کنند و شبه ذره ای را تشکیل می دهند که اکسیتون نامیده می شود. مرسوم است که اکسیتون ها به دو دسته طبقه بندی می شوند.

¹⁴ Density Of State (DOS)

دسته اول به عنوان پیوند ضعیف اکسیتون های مات-وانیر^{۱۵} در حالتی که فاصله الکترون-حفره در مقایسه با ثابت شبکه بزرگ است و دسته دوم پیوند قوی اکسیتونهای فرنکل^{۱۶} که فاصله الکترون-حفره هم مرتبه با ثابت شبکه بلورهای یونی و مواد آلی می باشد. اکسیتونهای مات-وانیر، شبیه اتم هیدروژن است. بنابراین، مشابه اتم هیدروژن، این اکسیتون با شعاع بوهر اکسیتونی مشخص می شود. از آنجایی که جرم موثر الکترون-حفره از جرم الکترون کمتر و ثابت دی الکتریک بزرگتر از یک می باشد، شعاع اکسیتونی بزرگتر از شعاع بوهر در اتم هیدروژن و انرژی بستگی آن از انرژی اتم هیدروژن کمتر است. شعاع اکسیتونی از مرتبه ۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر و انرژی بستگی الکترونی در حدود ۱ تا نهایتاً ۱۰۰ میلی الکترون ولت است.

حالت های اکسیتونی در جامدات به طور آزمایشگاهی غالباً در دماهای پایین قابل رویت هستند. به علت اینکه در اکثر موارد تفکیک اکسیتون به حامل های آزاد با انرژی گرمایی قابل دسترس در دمای اتاق رخ می دهد.

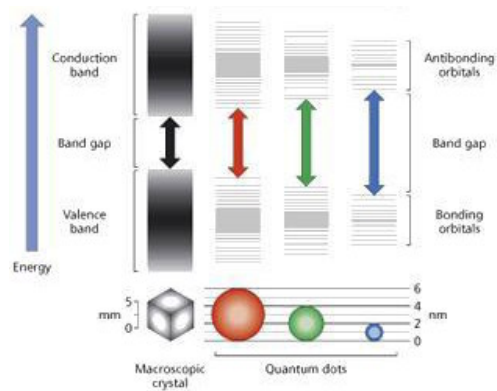
وقتی ابعاد نیمه رسانا تا اندازه نانومتر کاهش می یابد، درجه آزادی در حرکت الکترونها کاهش یافته و ترازهای انرژی به حالت منفصل و کوانتیده در می آیند، در نتیجه اولین تراز انرژی از لبه های نوار رسانش و ظرفیت فاصله گرفته و گاف پیوندی افزایش می یابد. چنین پدیده ای اثر حصر کوانتومی^{۱۷} نام دارد.

شکل (۱-۳) نمایش شماتیک تغییر ساختار الکترونی از حالت کپه ای به نانوساختارها را نشان می دهد. مدل های محاسباتی زیادی اثر انحصار اندازه را در نظر گرفته اند. ساده ترین ایده از محاسبات، توصیف و شبیه سازی با ذره در جعبه است.

¹⁵ Mat-Wannier

¹⁶ Frenkel

¹⁷ Quantum Confinement Effect



شکل (۱-۳) نمایش شماتیک تغییر ساختار الکترونی از حالت کپه ای به نانو ساختار

محدود شدگی کوانتومی، اثرات زیر را در خواص نوری و الکترونیکی نیمرساناها ایجاد می کند.

۱- خواص اپتیکی: همانطوریکه قبلاً گفته شد بستگی خواص نوری به ابعاد ساختار یک تغییر را در باند ممنوعه ایجاد می کند که معادل با بروز گسستگی زیر بانندی مطابق با کوانتیزه شدن در جهت محدود شدگی است. بنابراین گذارهای بین بانندی به سمت طول موج های بزرگتر جابجا می شود که در نهایت به مقدار اولیه برای یک ساختار کپه ای می رسد.

۲-افزایش قدرت نوسانگر : محدود شدگی کوانتومی تغییر اساسی را در چگالی حالت ها برای هر دو باند ظرفیت و هدایت ایجاد می کند و به جای یک پیوستگی در توزیع یکنواخت حالتها، حالت های انرژی در یک محدوده باریک انرژی، جمع می شود. این جمع شدگی حالت های انرژی نزدیک باند ممنوعه زمانی که ابعاد محدود شدگی از چاه کوانتومی به نقاط کوانتومی افزایش می یابد، واضح تر می شود.

۳- گذارهای بین بانندی جدید : این گذارها مطابق با گذار الکترونها از یک تراز به تراز دیگر در باند هدایت یا حفره ها از یک تراز به تراز دیگر در باند ظرفیت به عنوان نتیجه ای از ناخالص شدن در نیمرساناهای خالص شناخته شده اند و به حضور حاملهای آزاد بستگی دارند. گذارهای میان بانندی همواره نیازمند حضور یک حامل در باند هدایت (الکترونها) یا در باند ظرفیت (حفره ها) می باشند.

۴-۱) برخی از کاربردهای نانو سیمها:

خواص فیزیکی، مکانیکی و ترموالکتریک از جمله برخی از کاربردهای این دسته از نانوساختارها می باشد. کار روی نانوسیمها هنوز تا حد زیادی در مرحله تحقیق قرار دارد. یکی از اهداف اصلی پروژه های تحقیقاتی در این زمینه ساخت قطعات پیچیده تجاری از نانوسیمها است، اما این ساختارها نسبت به نانولوله ها از نظر قابلیت تولید انبوه برتری دارند. به نظر می رسد نانوسیمها می توانند در کامپیوترها و سایر دستگاه های محاسبه گر کاربرد داشته باشند. در راستای دستیابی به قطعات الکترونیکی نانومقیاس پیچیده، برای اتصال دهی آنها به سیم های نانومقیاس نیاز داریم. علاوه بر این خود نانوسیمها نیز می توانند مبنای اجزای الکترونیکی همچون حافظه باشند. علاوه بر مواد فلزی و نیمرسانا، ساخت نانوسیم از مواد آلی نیز تحت بررسی می باشد. برخی نانوسیمها یک رفتار رسانایی کاملاً غیرکلاسیک را نشان می دهند. این نانوسیمها شامل نانولوله های کربنی و برخی از نانوسیم های نیمرسانا می شوند. که رساناهای پرتابه ای نامیده می شوند (چون الکترونهای گذرنده از سیم بسیار شبیه گلوله پرتاب شده در لوله تفنگ اند). اولین مشخصه یک رسانای پرتابه ای ثابت بودن مقاومت آن نسبت به طول است، که با رسانایی عادی در الکترونیک روزمره ما- که مقاومت متناسب با طول افزایش می یابد- متفاوت است. رسانایی نانوسیمها در حالتی که بین دو الکتروود قرار می گیرد بررسی می شود، رسانایی این ترکیبات به ابعاد آنها وابسته است. نانوسیمها شکل های ویژه ای دارند. بعضی اوقات اشکال غیر کریستالی و در برخی موارد حالت مارپیچی به خود می گیرند. عدم کریستالی بودن آنها به دلیل یک بعدی بودنشان است. همچنین نانوسیمها به دلیل طبیعت خواص الکتریکی خود که در حضور مواد خاص دچار تغییر می شوند، قابلیت استفاده به صورت سنسور را دارند. نانوسیمها را می توان در ساخت غشاهای جداسازی گازها و سیستم های میکروآنالیز، تولید سیستم های میکروالکترومکانیکی، سرامیکی و تجهیزات آشکارسازی امواج رادیویی به کار برد.

فصل دوم :

خواص فیزیکی اکسید روی

۲-۱) خواص فیزیکی و ساختاری نیمه رساناهای اکسیژن دار

ترکیب عناصر گروه دوم جدول تناوبی با اکسیژن تولید دسته ای از نیمه رساناها را می کند که خواص اپتیکی و ساختاری مفیدی از خود نشان می دهند. از جمله این نیمه رساناها اکسید روی می باشد که در این قسمت به بررسی مختصری از آن پرداخته و با هدف اصلی رشد این نانو سیم در کوره چند منطقه ای موضوع را در قسمتهای بعد ادامه می دهیم.

۲-۲) اکسید روی (ZnO)

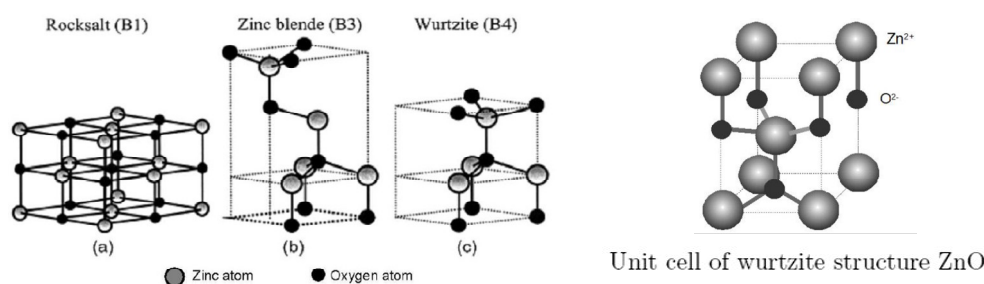
اکسید روی یکی از نیمه رساناهای گروه II-VI با گاف انرژی مستقیم می باشد (گاف انرژی ۳,۳۶ الکترون ولت در دمای اتاق) انرژی بستگی اکسیتونی آن ۶۰ meV است. خصوصیات نوری و الکتریکی خاصی دارد که می تواند کاربردهای زیادی از جمله: پوشش های رسانای اکسیدی با قابلیت عبور دهی بالا برای سلول های خورشیدی، حسگر های گازی، آشکار ساز های نوری فرابنفش، و مشددهای^{۱۸} امواج صوتی بزرگ بعنوان جاذب شیمیایی، وسایل الکتریکی و نوری، کاتالیست هایی برای هیدروژن دار کردن در فاز مایع و کاتالیست هایی برای تخریب فتوکاتالیست به جای نانو ذره های تیتانیوم، داشته باشد. ZnO به خاطر خصوصیات پایداری در مقابل خوردگی نوری و شیمیایی همانند TiO_2 یک ماده نیمه هادی بالقوه در تبدیل انرژی خورشیدی است. اندازه و شکل بلور های رشد کرده ZnO در محلول بوسیله شرایط واکنش، انتخاب پیش ماده، اضافه کردن مولکول های آلی شامل سورفاکتانت آمین و دیگر حلال ها کنترل می شود. بیشتر اعضای این گروه، ساختار ورتزایت^{۱۹} و یا ساختار زینک بلند^{۲۰} دارند. در چنین ساختاری هر آنیون با ۴ کاتیون در گوشه های یک چهار وجهی احاطه شده است. پیوندها از نوع sp^3 کووالانسی می باشد هر چند مواردی از پیوندهای یونی نیز مشاهده گردیده است. [5,6]

¹⁸ Resonator

¹⁹ Wurtzite

²⁰ Zinc Blend

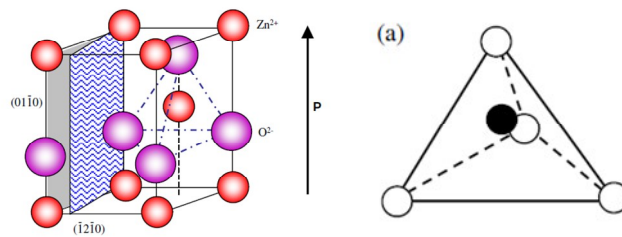
اکسید روی نیز می تواند ساختارهای ورتزایت، زینک بلند و سنگ نمک^{۲۱} را داشته باشد که پایدارترین ساختار مشاهده شده، ساختار ورتزایت می باشد. از نظر تئوری نیز با محاسبه انرژی پیوستگی می توان نشان داد که ساختار ورتزایت حالت پایدار این ساختار حالت پایه ای برای ZnO می باشد و عموماً ساختار غالب و مشاهده شده در مقالات و آزمایشات نیز همین ساختار می باشد. [3] شکل (۱-۲) نشان دهنده انواع ساختارهای مشاهده شده در این ماده می باشد.



شکل (۱-۲) انواع ساختارهای گزارش شده در مورد اکسید روی

این نیمرسانا در ساختار ورتزایت دارای ساختاری ۶ ضلعی با پارامترهای شبکه ای a و c به ترتیب برابر ۰,۳۲۹۶ و ۰,۵۲۰۶۵ نانومتر است که از صفحاتی که متشکل از یونهای Zn^{+2} و O^{-2} به صورت چهارتایی می باشد، تشکیل می شود. این یونها متناوباً در راستای محور C قرار گرفته اند. چنین ساختاری در مواد (ساختار متقارن غیر مرکزی) سبب بروز خواص پیزوالکتریکی می شود. علت اصلی ایجاد میدانهای قطبشی ناشی از اثر پیزوالکتریک عدم تقارن مرکز بارهای مثبت و منفی (سطوح بار مثبت (۰۰۰۱) و منفی (۰۰۰۱)) می باشد که باعث ایجاد یک ممنوم دوقطبی و قطبیدگی در راستای محور C می شود که این موضوع در شکل (۲-۲) به وضوح قابل مشاهده است. [7,8]

²¹ Rock Salt



شکل (۲-۲) ساختار متقارن غیرمرکزی در اکسید روی و بروز خاصیت پیزوالکتریک

یکی از مواردی که سبب کاربردهای بسیاری برای این ماده شده است، انرژی بستگی اکسیتونی که در قسمت قبل در مورد آن صحبت شد در حدود ۶۰ میلی الکترون ولت است. این مقدار نسبت به سایر مواد مشابه در وسایل گسیل دهنده نور آبی و سبز بیشتر است. به عنوان نمونه برای ZnSe در حدود ۲۲ و برای GaN حدود ۲۵ میلی الکترون ولت می باشد. و این انرژی بستگی بالا سبب می شود اکسیتون (زوج الکترون-حفره) در دمای اتاق به حالت پایدار باقی بماند و بازترکیب اکسیتونی در دمای اتاق رخ دهد. با اضافه کردن این موضوع که روشهای رشد این نیمه رسانا نسبت به GaN نسبتاً ساده تر و ارزان تر می باشد، می تواند رقیب نسبتاً قوی برای نیترا گالیم در دیودهای نورگسیل آبی باشد.

از دیگر ویژگیهای این ماده استحکام زیاد و دمای ذوب بالا است که توانایی حمل جریانهایی بالا را دارد. ضمن اینکه اکسید روی نوع n و لایه نازک آن شفاف بوده و می تواند در لیزرهای دیودی آبی، الکترودهای سلول خورشیدی و نمایشگرهای تخت استفاده شود. به عنوان برخی دیگر از ویژگیهای این ماده می توان خاصیت نورگسیلی در نواحی سبز-آبی، خواص اپتیکی غیرخطی بالا، ضریب پیزو الکتریک بالا، ضریب هدایت گرمایی زیاد، خاصیت اشباع در تحرک در میدانهای بالا و خاصیتهایی از جمله جذب دو فوتون و خاصیت محدود کنندگی نوری را نیز اضافه نمود.

رشد نانوساختارهای ZnO بطور جدی تحت تأثیر شرایط خارجی مانند دما قرار دارد. دمای بالا و دیگر شرایط سخت رشد فرآیند جامد شدن را بسیار محدود می کند. در مقابل فرآیند دمای بالا، روش هایی بر اساس محلول های شیمیایی بویژه روشهای ته نشین سازی بخاطر علاقه ی محققین به تولید ساختار های نانو ZnO در دماهای پایین و تولید در مقیاس تجاری توجه خیلی زیادی به خود جلب کرده است. از آن

گذشته روش های ته نشین سازی شیمیایی به آسانی می تواند اندازه های متفاوتی از نانو کریستال ها را تولید کند که تأثیر بسزایی در محصول نهایی خواهد داشت.

فصل سوم:

روش های مرسوم در سنتز ZnO و

نانوساختارهای آن

بدلیل خواص فیزیکی مطلوب ZnO و امکان بکارگیری آن در صنایع مختلف از جمله صنایع الکترونیک و اپتوالکترونیک و موارد دیگر مانند آشکارسازهای گازی (که بیشتر مورد توجه این پروژه تحقیقاتی است) و نیز به خاطر ملاحظات اقتصادی در تولید صنعتی نانوساختارهای ZnO و قطعات مرتبط با آن، تحقیقات گسترده ای در مراکز علمی-پژوهشی و دانشگاهی کشورهای مختلف در دست انجام است که بخش قابل ملاحظه از آنها به تکنیک های سنتز ZnO و نانوساختارهای آن و نیز بکارگیری آنها در ساخت قطعات مورد نیاز اختصاص یافته است. در این فصل ابتدا تکنیک های مورد استفاده در سنتز نانو ساختارها (با تاکید بر تکنیک های شیمیایی بدلیل بکارگیری آنها در انجام پروژه حاضر و به لحاظ توجیه اقتصادی و امکان تولید صنعتی مواد و محصولات) مورد بحث و بررسی قرار می گیرند. در فصل پنجم که مربوط به نتایج کارهای انجام شده برای سنتز نانوساختارهای ZnO می باشد به روش های بکارگرفته شده در سنتز نانوساختارهای یک بعدی ZnO با هدف بکارگیری آنها در سنسورهای گازی با جزئیات بیشتر اشاره شده است.

همانطور که می دانید تکنیک های رشد نانوساختارهای یک بعدی بسیار متنوع بوده، که در این خصوص مقالات متعددی نوشته شده است ولی به طور کلی تمام این تکنیک ها را می توان در دو گروه روشهای پایین به بالا^{۲۲} و یا بالا به پایین^{۲۳} طبقه بندی نمود.[4] سنتز نانوساختارهای اکسیدی به روش رسوبدهی شیمیایی در فاز بخار از طریق یک کوره چند منطقه ای، یک تکنیک پایین به بالا محسوب می شود. در زیر به شرح مختصری از آن و همچنین به انواع مختلف این تکنیک می پردازیم.

۳-۱) انواع فرآیندهای سنتز شیمیایی بخار:

در فرآیندهای سنتز شیمیایی بخار ترکیبات اکسیژن دار، نیتروژن دار یا هالیدهای نیمرساناها تبخیر شده و در اثر واکنش در محیط گاز، نانوساختارهای با خواص اپتیکی و الکترونیک موردنظر را بوجود می آورند. روش عملیات در این سیستم به دو دسته اصلی تقسیم می شود. در گروه اول جوانه زنی به صورت همگن در فاز گاز به صورت غیرستونی صورت می گیرد و نانوذرات کریستالی تولید می شود. این روش چگالش شیمیایی

²² Bottom-Up

²³ Top-Down

بخار^{۲۴} نام دارد. گروه دوم جوانه زنی بر روی یک سطح یا زیر لایه به صورتی ستونی انجام می شود، که منجر به سنتز برخی نانو ساختارهای یک بعدی مانند نانوسیمها، نانو سوزنها و ... می شود. این روش رسوبدهی شیمیایی فاز بخار^{۲۵} نام دارد. در ادامه به شکل کاملتری در مورد روش دوم صحبت می شود.

۳-۲) رسوب دهی فاز بخار :

روش های تولید ساختارها را به شکل دیگری می توان به دو نوع کلی شیمیایی و فیزیکی تقسیم نمود. روش های فیزیکی عموماً روشهای دقیق تر و قابل کنترل تری هستند ولی اکثراً به دلیل نیاز به تجهیزات پیچیده و گران قیمت محدود به مراکز پژوهشی و تحقیقاتی می شوند در حالیکه روش های شیمیایی علی رغم مشکلات موجود در کنترل دقیق فرایند رشد به دلیل ارزان و صنعتی بودن مورد توجه خاصی می باشند. با استفاده از شیمی مولکولی می توان دریافت که چه ماده ای درمقیاس اتمی یا مولکولی تولید شده و اثرات آن را بر خواص ماده ماکروسکوپی پیش بینی کرد. درک اصولی از شیمی کریستالی، ترمودینامیک، تعادل فازی و سینتیک واکنش برای دسترسی به مزایای فرایندهای شیمیایی ضروری است. شیمی گازها نیز گاهی برای آماده سازی مواد اولیه جهت تبدیل به نانو ذرات توسط واکنش های شیمیایی در فاز غیر مایع مورد استفاده قرار می گیرد. رسوب دهی یک جامد از یک محلول یا بخار، روشی عمومی برای تولید نانو ذرات است. [6]

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

²⁴ Chemical Vapour Condensation (CVC)

²⁵ Chemical Vapour Deposition (CVD)

واکنش از مهمترین عوامل در رشد ذره ها بوده و کنترل آن ها جهت دستیابی به ساختارهای مدنظر بسیار مهم است. برای مثال برای دستیابی به ساختارهای هم اندازه با توزیع اندازه بسیار محدود و جلوگیری از توده ای شدن ذرات باید جوانه تقریباً در یک زمان صورت بگیرد. عموماً سینتیک واکنش بر اندازه، توزیع اندازه و خواص فیزیکی ذرات تأثیر گذار است. علاوه بر این غلظت واکنش دهنده ها، دمای واکنش، PH محیط و نسبت افزایش واکنش دهنده ها به محیط واکنش نیز بر پارامترهای فوق مؤثرند. بنابراین کنترل همگنی شیمیایی و استیکیومتری واکنش نیازمند کنترل بسیار دقیق شرایط واکنش است. این فرآیند برای پوشش دهی قطعات مختلف و رسیدن به خواص نوری، الکتریکی، گرمایی، مکانیکی و مقاومت خوردگی ماده به کار می رود. این روش همچنین برای تشکیل لایه ها و الیافی که برای فیلتر کردن مواد کامپوزیت مصرف می شوند، کاربرد دارد. فرآیندهای رسوب دهی بخار به طور معمول در محفظه ی خلأ به دست می آید. رسوب دهی شیمیایی و فیزیکی بخار از مهم ترین روش های رسوب دهی فاز بخار هستند. در یک فرآیند CVD یک لایه از ماده در معرض یک یا چند ماده تبخیر شده قرار می گیرد، و طی آن مواد اولیه با لایه ی مذکور واکنش داده و یا تجزیه شده، محصول رسوبی مورد نظر را به وجود می آورند. البته محصولات جانبی نیز به وجود می آیند که به وسیله گاز خارج می شوند. رسوب دهی شیمیایی بخار به طور وسیع در تولید نیمرساناها (به عنوان یک بخش از فرآیند تولید نانوساختارهای نیمرسانا) و برای رسوب لایه های گوناگون نظیر سیلیکون های پلی کریستال، آمورف، اپی تکسیال، سیلیکون، ژرمانیوم، تنگستن، سیلیکون نیتريد، سیلیکون اکسی نیتريد و تیتانیم نیتريد استفاده می شود. فرآیند CVD برای تولید الماس سنتزی نیز کاربرد دارد.

در زیر به انواع این روشها می پردازیم :

۳-۳) روش رسوبدهی شیمیایی در فاز بخار (CVD):

در این فرآیند که جهت رشد نانوساختارهای یک بعدی نیمرساناهای اکسیژن دار و نیتروژن دار استفاده می شود، ترکیباتی از مواد اولیه با حرارت دادن مستقیم به فاز گاز منتقل می گردند. سپس این گاز با

اکسیژن، آمونیاک و یا سایر گازهای فعال واکنش می دهد تا محصول بدست آید. معمولاً واکنش بین اجزا در دمای مابین ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد و در یک کوره افقی صورت می گیرد که دمای مناطق مختلف آن بصورت مجزا قابل تنظیم باشد. انتقال بخار ترکیبات توسط گازهای خنثی مانند آرگون یا هلیوم انجام می شود. بخار ترکیبات اولیه در دمای کوره تجزیه و با واکنش با گاز فعال جوانه زنی شروع می شود. با توجه به شرایط فرآوری و با هدایت جوانه به سمت زیرلایه هایی در قسمت سرد کوره رسوب نانوساختار موردنظر به شکل ستونی تکمیل می شود. با توجه به این توضیحات مراحل فرآیند رشد نانوساختارهای یک بعدی در این روش را، به صورت زیر می توان درنظر گرفت:

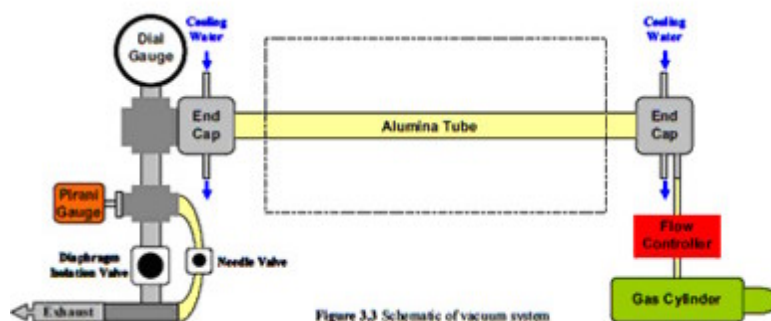
الف) تبخیر ترکیبات شیمیایی مناسب از ماده مورد نظر به روش حرارت دهی مستقیم

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

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

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

لازم به ذکر است در اثر واکنش بین ترکیبات محصولات جانبی نیز تشکیل می شود. برای نمونه در صورت استفاده از ترکیبات کلردار، گاز کلر در سیستم آزاد می شود و از آنجاییکه معمولاً سنتز در فشار کمتر جو اتفاق می افتد، می بایست محصولات جانبی خارج شوند. بدیهی است در صورتیکه ترکیبات کلردار در گاز خروجی وجود داشته باشد به علت خواص خوردندگی و آلودگیهای زیست محیطی می بایست حتماً از بین برود که از راههای متداول می توان ترکیب آن با آب در گازشور نام برد. چیدمان عملی شماتیکی از این کوره و تجهیزات جانبی آن در شکل (۳-۱) نشان داده شده است. [7,10]



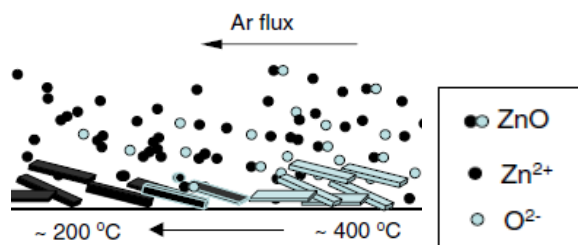
شکل (۱-۳) چیدمان شماتیک از روش رسوبدهی شیمیایی در فاز بخار

عوامل مختلفی نظیر نوع ماده اولیه، نرخ تبخیر، نوع و شار گاز فعال، دمای کوره، نسبت حجمی گاز واکنشگر به گاز خنثی، فشار درون کوره، نوع و دمای زیر لایه بر مشخصات و نوع نانوساختارهای ایجاد شده موثرند. لذا کنترل تمام آنها در این روش به صورت مطلوب پارامترهای آزمایش را زیاد می کند.

به عنوان مثال در ساخت نانو وایرهای اکسید روی، کوره قبل از شروع با یک پمپ روتاری به خلأ میلی تور می رسد، پودر اکسید روی را که حالت توده ای دارد در داخل بوت کوارتز یا آلومینا ریخته و در مرکز کوره که بالاترین دما را دارد قرار می دهیم، دمای مرکز کوره بر روی ۷۰۰ درجه سانتی گراد تنظیم گشته که آن را با آهنگ مناسبی از دمای اتاق به دمای ۷۰۰ درجه می رسانیم. اکسید روی به فاز بخار تبدیل می شود، با ورود آهنگ مناسبی از گاز اکسیژن به سیستم، جوانه زنی شروع می شود. حال با قرار دادن زیر لایه هایی از سیلیکون و آلومینا در قسمت سردتر لوله و دمش گاز خنثی آرگون، رشد بر روی زیر لایه به صورت ستونی آغاز می شود. که در نتیجه ساختارهایی مانند نانو وایرهای اکسیدروی را بوجود می آورد. شکل (۲-۳) چگونگی این فرآیند را نشان می دهد. در رشد نانو وایرهای اکسیدروی، سنتز در فاز جامد-بخار^{۲۶} صورت گرفته اما با اضافه نمودن کاتالیست در بعضی از مقالات سنتز در فاز جامد-مایع-گاز^{۲۷} صورت می پذیرد.

²⁶ Vapour-Solid (VS)

²⁷ Vapour-Liquid-Solid (VLS)



شکل (۲-۳) فرایند تبخیر نانوواپرهاهای اکسیدروی و نشست بر روی زیر لایه

۴-۳) انواع روشهای CVD

۱-۴-۳) رسوب دهی شیمیایی در فشار اتمسفری (Atmosphere Peressor CVD)

APCVD یک روش رسوبی است که در آن واکنش در فشار اتمسفری انجام می شود. فشار اتمسفری باعث می گردد سرعت رسوب لایه افزایش یابد و به حدود ۶۰۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر بر دقیقه می رسد. در این فرآیند، بدلیل تراکم سریع مولکول های گازی، هسته زایی هموزن صورت می گیرد و لایه های تهیه شده از این روش اثرپذیری کمی از خود نشان می دهند. همچنین بدلیل داشتن تغییرات قابل اغماض محصول، این روش کاربرد زیادی در صنعت دارد.

۲-۴-۳) رسوب دهی شیمیایی بخار لایه اتمی (Atomic Layer CVD)

در فرآیند رسوب دهی شیمیایی بخار لایه اتمی، دو ماده اولیه به عنوان مثال (آب و AlCH_3) به طور متناوب داخل محفظه واکنش وارد می شوند. یکی از این مواد در غیاب ماده دوم روی سطح یک زیر لایه جذب شده، و دچار تغییر شیمیایی نمی شود. جذب این ماده تا اشباع شدن سطح ادامه می یابد. سپس ماده ی دوم به محیط اضافه شده و واکنش انجام می پذیرد. ضخامت لایه با مقدار ماده ورودی به محفظه واکنش کنترل می گردد. در این روش امکان کنترل دقیق ضخامت لایه و یک شکل بودن آنها وجود دارد.

۳-۴-۳) رسوب دهی شیمیایی بخار در فشار پایین (Low Pressure CVD)

این فرآیند در فشار پایین تر از فشار اتمسفری انجام می شود. در فشارهای پایین، واکنش های فاز گازی ناخواسته کاهش یافته، باعث بهبود یکنواختی لایه روی زیر لایه می گردد.

۳-۴-۴) رسوب دهی شیمیایی بخار آلی فلزی (Metallic Organic CVD)

در این فرآیند از مواد اولیه آلی فلزی نظیر تانتالیوم اتوکسید و تترا دی متیل آمینوتیتانیوم (TDMAT) برای تولید روکش هایی از جنس اکسید تیتانیوم (TiO_2) و برای تهیه نیتريد تیتانیم (TiN) استفاده می شود. وقتی این روش تحت خلأ خیلی بالا قرار گیرد، MOMBE نامیده می شود.

۳-۴-۵) رسوب دهی شیمیایی بخار پلاسمایی میکروویو (Microwave plasma CVD)

در این روش ماده اولیه در پلاسمایی که از برهمکنش امواج مایکروویو و مخلوط گازی (معمولاً مخلوط گازهای CH_4 , H_2) ایجاد می شود، قرار می گیرد. این برهمکنش فرآیند هسته زایی هتروژن را القا می کند. در مرحله بعد هسته های مذکور به یکدیگر چسبیده و فیلم یکنواختی را تشکیل می دهند. جهت گیری هسته های اولیه وابسته به جریان DC اعمال شده و تاثیرات پلاسما می باشد. مورفولوژی روکش های ایجاد شده از این روش به چندین پارامتر نظیر فشار، ترکیب گاز، و بستر سیلیکون و... بستگی دارد.

۳-۴-۶) رسوب دهی شیمیایی بخار پلاسمایی (Plasma Evaporate CVD)

در این فرآیند از پلاسما برای افزایش سرعت واکنش شیمیایی استفاده می شود. روش PECVD باعث می گردد رسوب در دمای پایین تشکیل شود که در تهیه نیمرسانا ها بدلیل به وجود آوردن محصول مناسب، از ضرورت بالایی برخوردار است. CVD حاصل از پلاسما را در دماهای پایین تری از CVD حرارتی می توان

انجام داد. مثلاً می توان نانولوله های کربنی را بر روی شیشه سود آهکی که در دیگر روش ها به دلیل استفاده از دمای بالا ذوب می شوند، رشد داد. این راهکار مخصوصاً برای تولید وسایل نمایشگر امیدوارکننده است. یکی از مثال های این روش استفاده از پلاسمای مونوکسید کربن و هیدروکربن های مختلف برای ساخت نانولوله ها بر روی کاتالیست می باشد.

۳-۴-۷) رسوب دهی شیمیایی بخار گرمایی سریع (Rapid Temperature CVD)

در روش های RTCVD از لامپ های گرمایی و یا روش های دیگر برای گرما دادن سریع زیر لایه استفاده، می شود. گرما دادن زیرلایه باعث می گردد واکنش در سطح زیرلایه انجام شده و از مقدار آن در فاز گازی کاسته می شود، در این حالت نانوذرات معلق کمتری تولید می گردد.

۳-۴-۸) رسوب دهی شیمیایی بخار پلاسمایی دور (Remote Plasma-Enhanced CVD)

این روش مشابه روش PECVD است و تنها تفاوت آن در موقعیت زیرلایه نسبت به پلاسمای ورودی است. توضیح اینکه زیرلایه به طور مستقیم در ناحیه تخلیه پلاسما قرار نمی گیرد. خارج کردن زیرلایه از ناحیه پلاسما باعث می گردد فرآیند در دمای اتاق انجام شود.

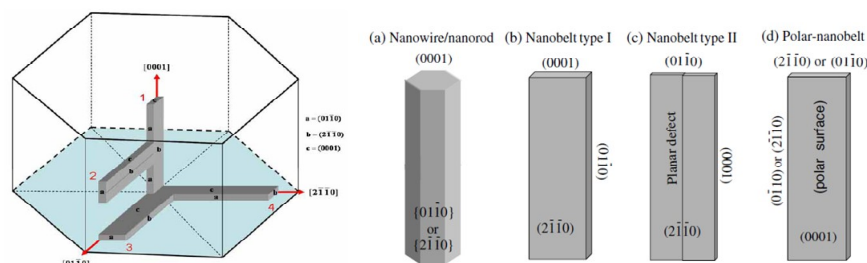
۳-۴-۹) رسوب دهی شیمیایی بخار با خلأ خیلی بالا (Ultra High Vacuum CVD)

در روش UHVCVD انواع ساختارهای نانوبلوری می توانند ایجاد می شوند. این روش برای تولید زیرلایه های چند لایه ای و لایه های اپی تکسیال با کیفیت بالا نظیر ژرمانیوم سیلیکون نیز کاربرد دارد.

۳-۵) انواع نانوساختارهای تولیدی در روش رسوبدهی شیمیایی در فاز بخار:

با توجه به نوع ساختار ماده که جهت های رشد متفاوتی می تواند داشته باشد و اینکه چگونه توانایی کنترل پارامترهای آزمایش را داشته باشیم، انواع مختلفی از ساختارهای یک بعدی نیم رساناها را می توان رشد داد که با توجه به اینکه هریک از این ساختارها خواص نوری و اپتوالکترونیکی منحصر بفردی دارند. به عنوان

نمونه، در ساختار wurtzite سه جهت ارجح $[0001]$ ، $[0110]$ ، $[11\bar{2}0]$ برای رشد دارد و این مواد همراه با سطوح قطبی خود، گسترده وسیعی از ساختارهای جدیدی که توانایی رشد به وسیله تنظیم آهنگهای رشد در راستای این جهت ها را دارد، از خود به نمایش می گذارد.



شکل (۳-۳) جهت های رشد ارجح برای ساختار wurtzite

از آنجاییکه این ساختارها برای هر ماده متفاوت می باشد و بررسی تمام آنها و شرایط حاکم بر آنها بسیار طولانی است در ادامه به مرور برخی از ساختارهای مشاهده شده از طریق این روش در اکسید روی می پردازیم. در این ماده نانوساختارهای یک بعدی مانند نانوسیمها، نانو کمربندها^{۲۸}، نانوشانه ها^{۲۹}، نانو حلقه ها^{۳۰} و نانو فنرها^{۳۱} و چندین و چند ساختار متنوع دیگر با اعمال شرایط مناسب می توان رشد داد.

۳-۶) روش های سنتز اکسید روی: [11]

۳-۶-۱) روش ته نشین سازی جرقه ای

پایه هایی از جنس کوارتز با استون، آب مقطر و و اتانول تمیز و شسته می شوند و سپس با جریان گاز نیتروژن خشک می شوند. دو سوزن تیز از سیم هایی از جنس روی تهیه می شود. دو سوزن بصورت افقی با فاصله 3mm از یکدیگر و در فاصله 2mm بالای مرکز پایه قرار می گیرند. جرقه زمانی اتفاق می افتد که یک خازن با 10kV شارژ شده و به سوزن ها متصل می شود. بوسیله یک سوئیچ چرخشی^{۳۲} این فرآیند مرتباً بین 50-200 بار در هوا و در فشار اتمسفر با مدت زمان جرقه-زنی ۳ ثانیه برای هر جرقه انجام می

²⁸ Nanobelts

²⁹ Nanocombs

³⁰ Nanorings

³¹ Nanosprings

³² Rotary Switch

گیرد. سطوحی که برای ته نشین سازی استفاده می شوند از قبل در دمای ۳۸۰ درجه ی سلسیوس به مدت یک ساعت پخته داده می شوند و سپس مجدداً در دمای بین ۴۰۰ تا ۸۰۰ درجه سلسیوس برای یک ساعت دیگر پخته داده می شوند. سرعت قرار گیری لایه ها^{۳۳} در این روش ۱ nm به ازای هر جرقه است و در نتیجه از این طریق می توان قطر پوسته ها را کنترل کرد.

۳-۶-۲) روش تبخیر حلال مستقیم محلول الکلی شامل KOH و استات روی :

کلوئید های نانو ذره ZnO بوسیله هیدرولیز کردن استات روی در محلول متانول تشکیل می شود. محلول بازی KOH به محلول استات روی و متانول اضافه می شود. محلولی تیره قبل از تولید کلوئیدهای ZnO تشکیل می شود. در این روش پودر روی استات به محلول KOH و متانول اضافه می شود و تا دمای ۶۰ درجه سلسیوس گرم می شود. در هنگام شکل گیری نانو ذره های ZnO در محلول حلال بطور مداوم با استفاده از تبخیر کننده دوار از محلول حذف می شود. اندازه نانو ذره های تولید شده بدین روش ۴-۵ نانو متر است.

۳-۶-۳) روش مخلوط کردن NaOH و ZnSO₄:

در این روش بلور های نانو ذرات و نانو میله های ZnO با استفاده از یک تکنیک ساده که عبارت است از مخلوط کردن ZnSO₄ و NaOH بدون اضافه کردن هیچ گونه ماده افزودنی آلی تولید می شود. یک محلول ذخیره (PH=5.3) از سولفات روی ZnSO₄ ۰/۲ مولار و یک محلول قلیایی (PH=13.8) از هیدروکسید سدیم NaOH ۰/۴ مولار به آرامی با حل کردن (ZnSO₄.7H₂O 99.5%) و NaOH در داخل آب تصفیه شده تهیه می شود. واکنش اساساً با هم زدن و مخلوط کردن محلول ZnSO₄، محلول قلیایی، NaOH و مقداری آب خالص انجام می گیرد. PH نهایی مخلوط روی ۱۳ ثابت می شود زیرا برای تولید مستقیم

بلور های شش گوش ZnO شرایط ابتدایی باید بسیار مناسب باشد. حالت ته نشین شدن در دمای 60°C

برای ۲ ساعت بعد از مخلوط کردن محلول ها اتفاق می افتد. محصول بدست آمده بوسیله دستگاه

سانتریفیوژ با آب خالص شسته می شود و در دمای 60°C در هوا خشک می شود. به هر حال شکل و اندازه

ی ذرات بدست آمده بستگی به مرحله ی مخلوط کردن محلول ها دارد. بعنوان یک روش اسیدی ، ۲۵ میلی لیتر از محلول قلیایی ($\text{NaOH } 0.4 \text{ M}$) بصورت قطره قطره و با سرعت تقریبی ۵ میلی لیتر در دقیقه به محلول اسیدی مادر ($\text{PH}=5.6$) که از ۲۵ میلی لیتر از محلول ذخیره ($\text{ZnSO}_4 0.2 \text{ M}$) و ۵۰ میلی لیتر آب خالص تهیه شده است اضافه می شود. به عنوان یک روند اصلی ۲۵ میلی لیتر از محلول ذخیره ($\text{ZnSO}_4 0.2 \text{ M}$) با سرعت ۵ میلی لیتر در دقیقه به درون یک محلول اصلی ($\text{PH}=13.6$) که از مخلوط کردن محلول قلیایی ($\text{NaOH } 0.4 \text{ M}$) و آب خالص بدست آمده بود اضافه می شود. بطور نمونه ۲۵ میلی لیتر از محلول ذخیره به یک مخلوطی از ۲۵ میلی لیتر از محلول قلیایی و ۵۰ میلی لیتر آب خالص (روش پایه ۱) اضافه می شود. آخرین غلیظ سازی های ZnSO_4 و NaOH برای روش اسیدی و روش پایه ۱ به ترتیب ۰/۵ مولار و ۱ مولار است. رشد دانه های کریستالی برای انجام عمل ریخت شناسی کریستال های ZnO حاصل با استفاده از روش پایه انجام می گیرد. در ابتدا، ذره های دانه مانند کریستال های ZnO بر طبق روش اسیدی که در بالا اشاره شد تهیه می شود و با آب خالص سازی شده ی فراوان شسته می شود. سپس ۱۲/۵ میلی لیتر از محلول ذخیره ($\text{ZnSO}_4 0.2 \text{ M}$ مولار) با سرعت تقریبی ۵ میلی لیتر در دقیقه بطور قطره قطره به محلول اصلی دانه داری از ۱۲/۵ میلی لیتر از محلول قلیایی ($\text{NaOH } 0.4 \text{ M}$ مولار) ، ۲۵ میلی لیتر از آب خالص شده و ۵۰ میلی لیتر از یک سوسپانسیون دانه ای اضافه می شود (روش پایه ۲). مقدار دانه ها ۰/۰۷۷ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر از محلول نهایی با تغییر دادن غلظت سوسپانسیون دانه ای

متفاوت است. در طول تشکیل کریستال های ZnO درجه فوق اشباع با رقیق سازی مداوم کاهش پیدا می کند (روش پایه ی ۳). ابتدا یک محلول اصلی برای روش پایه ۱ با مخلوط کردن ۱۲/۵ میلی لیتر از محلول ذخیره ، ۱۲/۵ میلی لیتر از محلول قلیایی و ۲۵ میلی لیتر آب خالص شده آماده می شود. بعد از ۵ دقیقه هم زدن ، محلول در حال واکنش با اضافه کردن مقدار بسیار زیادی از آب با حجم های ۵۰ میلی لیتر رقیق می شود. غلظت های NaOH و ZnSO_4 در محلول حاصل برای روش پایه ۲ و ۳ به ترتیب ۰/۰۲۵ مولار و ۰/۵ است.

۳-۶-۴) رشد کنترل شده ی ذرات ZnO با اضافه کردن آب:

در این تجربه سنتز نانو ذرات ZnO با استفاده از روش هیدرولیز $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ در متانول با استفاده از روش ته نشین سازی شیمیای انجام می گیرد و اندازه ذرات ZnO سنتز شده با اضافه کردن آب بخوبی کنترل می شود. بدون اضافه کردن آب یا در حجم های پایین اضافه شدن متانول / آب ، فیلم های نانو ذرات ZnO سنتز می شود. با افزایش حجم آب اندازه ذرات ZnO از شکل های نامنظم مانند پوسته ها تا شکل های منظم ، مانند مخروطی شکل با تغییر اندازه از مقیاس نانو تا مقیاس میکرو متفاوت خواهد بود. با افزایش حجم آب اضافه شده ارتفاع مخروط ها کاهش می یابد. این موضوع بطور واضح نشان می دهد که H_2O می تواند رشد ذره های نانو را کنترل کند. در بیشتر مقاله هایی که قبلاً به چاپ رسیده است از هیدروکسید روی و یا نمک ها به عنوان پیش ماده و از آب به عنوان محیط فعال سازند. اخیراً روش دیگری که سنتز نانو ذرات از طریق هیدرولیز $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ بدون اضافه کردن باز هایی مانند NaOH و یا KOH در محلول های الکلی مختلف (متانول ، اتانول و ... که می تواند هیدرولیز نمک های روی را بسهولت کنترل کند) پیشنهاد شده است. آب فقط به عنوان یک محیط فعال ساز که یون OH را تأمین می کند در نظر گرفته می شود. علاوه بر این نکته در بسیاری از مقالات از نقش سورفاکتانت در تنظیم مرفولوژی ZnO یاد شده است. کنترل اندازه ZnO با اضافه کردن آب شاید ساده ترین و موثرترین روش باشد.

در عمل پروسه سنتز نانوذرات ZnO به روش فوق، به این صورت انجام می شود. ابتدا سرامیک های Al_2O_3 به اندازه مناسب برش داده می شوند. این صفحات در محلول متانول غوطه ور شده و سپس به کمک اولتراسونیک شسته می شوند سپس در یک ظرف، 6586/0 گرم از استات روی دو آبه $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ با خلوص ۹۹/۹٪ حل شده در ۳۰ میلی لیتر محلول متانول در حالی که به شدت هم زده می شود اضافه می شود و برای مدت ۱۰ دقیقه در اولتراسون قرار داده می شود تا یک محلول شفاف بدست آید. صفحه های کوچک در ته ظرف برای ته نشین سازی ذره های ZnO قرار می گیرند. آب مقطر با حجم های متفاوت به محلول اضافه می شود. ظرف در تانک آب با دمای ثابت ۶۰ درجه سلسیوس بمدت ۲۴ ساعت قرار داده می شود، سپس خارج شده و تا دمای اتاق خنک می شود. مقداری رسوب سفید رنگ بر روی صفحه های کوچکی که در ته ظرف قرار دارد ته نشین می شود. در مرحله بعد صفحه های کوچک سرامیکی خارج می شوند و به دفعات با متانول شسته و تمیز می شوند.

۳-۶-۵) روش رسوب روی استات و آمونیوم کربنات:

در این روش نانو ذره های ZnO بوسیله ی کلیست پیش ماده در ۴۵۰ درجه ی سلسیوس بمدت ۳ ساعت و کلیست بعد از تقطیر ناهمگن از پیش ماده تولید می شوند. در این تجربه پیش ماده نانو ذره ی ZnO بوسیله ی رسوب دهی از محلول های روی استات و آمونیوم کربنات تهیه می شود. نانو ذره های ZnO بدست می آید که بعد از کلیست از یک سو ، سطح آنها با اسید روغنی برای بهبود همسازی بین نانو ذره های معدنی و ماتریس های آلی روکش دار می شود. یک پیوند کووالانسی به وسیله ی واکنش شیمیایی بین گروه های هیدروکسیلیک بر روی سطح نانو ذره های ZnO و مولکول های آلی بلند زنجیره تشکیل می شود. از طرف دیگر سطح نانو ذره های ZnO با سیلیس روکش دار می شوند. یک پیوند شیمیایی دو رویه بین ZnO و SiO_2 ایجاد می شود و فعالیت های کاتالیستی نانو ذره ZnO بطور قابل توجهی کاهش می یابد.

۳-۶-۶) سنتز ZnO در اندازه نانو:

$ZnAC_2 \cdot 2H_2O$ و $(NH_4)_2 CO_3$ در آب با درجه خلوص بالا برای تشکیل محلول هایی با غلظت معین حل می شوند. هر دو محلول به آرامی و قطره قطره به محلول پلی اتیلن گلیکول که بسیار سریع همزده شده است اضافه می شود. رسوب بوسیله صافی جمع آوری می شود و سپس با آب با درجه خلوص بالا و اتانول شسته می شود. سپس رسوب در ۱۰۰ درجه سلسیوس تحت خلأ برای ۱۲ ساعت خشک می شود تا اینکه پیش ماده آماده شود. بعد از آن پیش ماده به دو قسمت تقسیم می شود. یک قسمت برای یک ساعت آسیاب می شود و سپس در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس برای ۳ ساعت کلیست می شود. برای تهیه نانو ذرات ZnO، پودر بدست آمده برای ۳ ساعت آسیاب می شود و پودر A نامیده می شود. قسمت دیگر برای یک ساعت و بر طبق نسبت وزنی پودر که برای ۱- بوتانول برابر ۱۰:۱ است وارد ۱- بوتانول می شود. مخلوط با استفاده از تقطیر همگن خشک می شود. پیش ماده پردازش شده نیز در دمای ۴۵۰ سلسیوس به مدت ۳ ساعت برای بدست آوردن ZnO کلیست می شود. پودر بدست آمده به مدت ۳ ساعت آسیاب می شود و پودر B نامیده می شود. در مراحل بعد از پودر های A و B و دیگر مواد اولیه چون، متیل اورانژ و ... برای مرفولوژی استفاده می شود.

۳-۶-۷) روش اکسیداسیون روی فلزی در محلول H_2O_2 :

در این روش یک پروسه ی ۳ مرحله ای برای تولید نانو ذرات ZnO پیشنهاد می شود که ساده، مفید، با هزینه ی پائین، اندازه قابل کنترل و دوست دار محیط زیست است.

مرحله اول: سوسپانسیون های کلوئیدی از روی هیدروکسید با قرار دادن روی فلزی (صفحه هایی با پودر هایی با درجه خلوص ۹۹/۹۹٪) در داخل محلول هیدروژن پر اکسید ۳۰٪ با دمای ۶۰-۲۰ درجه سلسیوس برای ۲۴ ساعت و یا بیشتر تهیه می شود. (اگر دمای هیدروژن بیشتر از ۶۰ درجه سلسیوس باشد محلول هیدروژن پر اکسید تولید می شود).

مرحله دوم : سوسپانسیون کلئیدی حاوی هیدروکسید روی، بر روی قطعات نازک سیلیکونی و یا صفحه های شیشه ای کوارتزی که تا دمای ۸۰ درجه سلسیوس گرم شده اند اسپری می شود. مدت زمان اسپری کردن بوسیله ی یک مولد پالس کنترل می شود. در هر ۱۰ ثانیه یک بار و با فاصله زمانی ۳۰ ثانیه مدت زمان کل اسپری شدن ۳۰۰ ثانیه می باشد. هوا با فشار ۰,۴ MPa به عنوان گاز حامل استفاده می شود. سرعت جریان محلول ۲/۵ میلی لیتر در دقیقه است و در ضمن افشانک (۰/۵ میلی لیتر) در فاصله ی ۳۰ سانتی متری قرار می گیرد.

مرحله سوم : لایه های اسپری شده در دمای ۱۰۰ تا ۵۰۰ درجه سلسیوس برای تشکیل نانو ذره ZnO با اندازه مطلوب باز پخت می شود. قبل از اسپری کردن قطعات نازک سیلیکونی یا صفحه های شیشه ای کوارتزی در استون با اولتراسیونیک تمیز می شوند و سپس با آب دیونیزه شده با درجه خلوص بالا شسته می شوند. شکل نانو ذرات سنتز شده در این روش بصورت هگزان و اندازه آن بین ۵ تا ۲۵ نانو متر است. اندازه نانو ذرات در پوسته ها می تواند با کنترل دمای باز پخت تعیین شود.

۳-۶-۷) روش تجزیه پر اکسید روی:

در این روش نانو ذرات ZnO با سوزاندن پر اکسید روی در دمای بیش از ۴۷۳ درجه کلوین به مدت ۲ ساعت تولید می شوند. پر اکسید روی در دمای ۴۷۳ درجه کلوین برای تشکیل ZnO که حاوی یون های پراکسید است تجزیه می شود. نانو ذرات ZnO بدون یون پر اکسید، با تجزیه روی پر اکسید در دمای بیش از ۵۱۳ درجه ی کلوین بدست می آید که دارای فضاهای خالی حاوی اکسیژن است. افزایش پارامتر واحد سلولی و کاهش انرژی اکتیواسیون برای هدایت الکتریکی به خاطر فضاهای حاوی اکسیژن مشاهده می شود. نانو ذرات در این روش کشیدگی شبکه دارند.

۳-۶-۸) تولید نانو ذرات پر اکسید روی :

سل های حاوی ذرات پر اکسید روی به این صورت که ۱۰۰ میلی لیتر از محلول آبی $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ۰,۱ مولار و ۱۰۰ میلی لیتر از محلول آبی NaOH ۰,۱ مولار برای بدست آوردن رسوب

روی هیدروکسید $[Zn(OH_2)]$ با هم مخلوط می شوند. رسوب از محلول با عمل سانتریفیوژ با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه برای ۵ دقیقه جدا می شود. هیدروکسید روی بدست آمده در آب مقطر تجزیه می شود و سپس دوباره با سانتریفیوژ جدا می شود. این روند ۳ بار تکرار می شود و ناخالصی های رسوب جدا می شود. سپس روی هیدروکسید در ۵۰ میلی لیتر محلول آبی هیدروژن پر اکسید که غلظت آن ۱ مولار است تجزیه می شود. محلول تجزیه شده در یک لوله ی شیشه ای ۲۰۰ میلی لیتری بسته در دمای ۳۴۸ درجه ی کلون به مدت ۲ ساعت گرما داده می شود. محلول حاصل یک سل مات از ذرات روی پر اکسید است. سل های بدست آمده در دمای ۳۴۸ درجه کلون به مدت ۶ ساعت خشک می شوند. سپس پودر بدست آمده به منظور تولید نانو ذرات ZnO در دماهای مختلف به مدت ۲ ساعت حرارت داده می شود. طبق نتایج بدست آمده از پراش پرتو (XRD) نانو ذرات در دماهای ۴۳۷، ۴۹۳ و ۵۱۳ درجه کلون تولید می شوند. بر طبق این نتایج نانو ذرات روی پر اکسید در دماهای بالاتر از ۴۷۳ به ZnO تجزیه می شوند. اندازه نانو ذرات تولید شده در دماهای ۴۷۳، ۵۷۳ و ۷۷۳ درجه کلون به ترتیب ۲۱، ۳۰ و ۵۵ نانو متر است. توزیع ذرات بدست آمده در این روش تقریباً متحد الشکل است.

فصل چهارم:

سنسورهای گازی

۴-۱) سنسور و آشنایی با مفاهیم کلی آن:

کلمه سنسور یک عبارت تخصصی است که از کلمه لاتین sensorium به معنی توانایی "حس کردن" یا sensus به معنی "حس" برگرفته شده است. سنسور اطلاعات راجع به محیط از قبیل درجه حرارت، فشار، نیرو و غیره را تبدیل به یک سیگنال الکتریکی می نماید. کاربردهای گوناگون سنسورها و مدارهای الکترونیکی تولید سیگنال، زمینه گسترده ای جهت تولید سنسورها ایجاد می نماید که شروع این زمینه را می توان از ابتدای دهه ۱۹۵۰ در نظر گرفت.

در صنایع مختلف گازها به عنوان مواد اولیه از اهمیت ویژه ای برخوردارند. به این دلیل ساخت حسگرهای گاز برای جلوگیری از حوادث نشت آن بسیار حائز اهمیت است همینطور در محیط زندگی ما ممکن است آلاینده ها و گازهای بسیاری وجود داشته باشند که در نهایت منجر به آلودگی محیط زیست، ایجاد بارانهای اسیدی، اثرات گلخانه ای، تخریب لایه ازن و مسمومیت های خطرناک در افراد شود.

علاوه بر این تشخیص نوع آلاینده جهت محافظت محیط زیست نیز بسیار ضروری و مهم است. تمام آنچه گفته شد در قسمت حسگر اتفاق می افتد که مراحل اصلی حسگری می باشد. سنسورها رابط بین سیستم کنترل الکتریکی از یک طرف و محیط عملیات از طرف دیگر هستند. اگر چه قسمت الکترونیکی سنسورها جهت پردازش اطلاعات مرحله بعدی از عمل حسگری می باشد لیکن این تنها اولین قدم است. در این مرحله، از تعدادی عناصر میکروالکترونیک مانند پردازشگرها، حافظه ها، مبدل های آنالوگ به دیجیتال یا تقویت کننده ها، برای آماده نمودن سیگنال خروجی استفاده می شود. دومین گام نیز اتصال سنسور به بخش مکانیکی می باشد. اطلاعات حاصل شده توسط سنسور پس از عبور از یک طبقه پردازش سیگنال الکتریکی وارد بخش کنترل کننده می شود.

روشهای تشخیص گاز که تا سال ۱۹۹۵ از آنها استفاده می شد تکنیک های معمولی بوده اند. مشکل اساسی این تکنیک ها پاسخ زمانی بالا برای تشخیص گازها بود. در نتیجه برای رفع این مشکل نیاز به

ابزاری با پاسخ زمانی پایین حس می شد. علاوه بر آن ویژگی هایی از قبیل حساسیت بالا و دوام زیاد از جمله مزایای یک سنسور گازی است.

تحقیقات پژوهشگران در اوایل دهه ۱۹۵۰ نشان داد که تغییر در ترکیب گازهای اطراف نیمرسانا می تواند در هدایت الکتریکی آنها تاثیر بگذارد. در آن زمان این اثر در مورد ژرمانیوم تک کریستال بررسی شد و آزمایشات را برای گازهای مختلف اندازه گیری کردند و دریافتند که ژرمانیوم حساسیت کمی نسبت به گازهای محیط دارد. به دلیل مشکل اندازه گیری حساسیت در سنسورهای ساخته شده با این نیمرسانا دانشمندان به این نتیجه رسیدند که دمای کار حسگر را بالا برده و در دمایی بالاتر از دمای اتاق، شرایط کار را برای حسگر فراهم آورند. با بالا بردن دمای سطح حسگرهای گازی، حساسیت الکتریکی آنها نسبت به گازهای مختلف افزایش پیدا کرد اما از سوی دیگر مشکلات دیگری پدیدار شد که کارکرد آنها را مختل نمود. از جمله مهمترین این مشکلات، اکسید شدن سطح نیمرسانا در اثر بالا بردن دما بود. با بروز این مشکلات مواد دیگری شناسایی شدند که نیمرساناهای اکسیدی در اولویت قرار گرفتند. TiO_2 , In_2O_3 , WO_3 , V_2O_5 , SnO_2 , ZnO به عنوان حسگرهای گازهایی نظیر CO , CO_2 , O_2 , H_2 , H_2S آزمایش میزان الكل در تنفس، کنترل فرآیند تخمیر، کنترل تهویه برای منازل و صنایع، کشاورزی و مرغداری، آشکارسازی نشتی آمونیاک در یخچال و آشکارسازی گازهای خانگی (متان، بوتان و پروپان) به کار می رود. هر کدام از این کاربردها و ویژگیها، تکنولوژی منحصر به فردی را برای حسگر طلب خواهد کرد. در میان این حسگرها، حسگرهای مقاومتی گازی برای آشکارسازی گازهای قابل اشتعال و سمی اهمیت فراوان یافته اند. حسگرهای مقاومتی تراکم ذرات را نیز بوسیله تغییر مقاومت (و یا هدایت) الکتریکی ثبت می کنند. در این فصل، در ابتدا به معرفی منابع آلودگی پرداخته و سپس مکانیسمها تشخیص گاز و انواع سنسورهای گازی را مورد بررسی قرار می دهیم.

۲-۴) منابع آلودگی:

اگرچه حسگری گار در بسیار از صنایع از جمله خودروسازی، نظامی، معادن و ... دارای اهمیت زیادی می باشد اما از آنجاییکه آلودگی محیط زیست از جمله دغدغه های مهم بشر در سالهای اخیر بوده، لذا سعی می شود در این بخش از فصل تنها به معرفی منابع آلوده کننده محیط زیست پردازیم. منابع آلوده کننده عموماً از سوزاندن مواد سوختی برای تأمین حرارت و انرژی برای فرآیند تولیدات صنعتی و دفع مواد زائد بوجود می آید. قبل از آنکه ما بتوانیم تعیین کنیم چه موادی به عنوان منابع آلودگی وارد محیط می شود، لازم است بدانیم بسیاری از ترکیباتی را که ما آنها را آلودگی بحساب می آوریم (مانند $CO, SO_2, O_3, NO_2, NH_3$ و...) با درصدهای بسیار پایین اجزا تشکیل دهنده هوای پاک نیز هستند. ترکیب هوای تمیز و خشک در جدول زیر نشان داده شده است.

جدول ۴-۱ ترکیب هوای خشک و تمیز در نزدیکی سطح دریا

جزء ترکیب دهنده	درصد حجمی	ppm
نیتروژن	۷۸/۰۹	۷۸۰۹۰۰
اکسیژن	۲۰/۹۴	۲۰۹۴۰۰
آرگون	۰/۹۳	۹۳۰۰
دی اکسید کربن	۰/۰۳۱۸	۳۱۸
نئون	۰/۰۰۱۸	۱۸
هلیوم	۰/۰۰۰۵۲	۵/۲
کریپتون	۰/۰۰۰۱	۱
گزنون	۰/۰۰۰۰۰۸	۰/۰۸
منو اکسید ازت	۰/۰۰۰۰۲۵	۰/۲۵
هیدروژن	۰/۰۰۰۰۵	۰/۵
متان	۰/۰۰۰۱۵	۱/۵
دی اکسید ازت	۰/۰۰۰۰۰۱	۰/۰۰۱
ازن	۰/۰۰۰۰۰۲	۰/۰۲
دی اکسید گوگرد	۰/۰۰۰۰۰۰۲	۰/۰۰۰۲
منو اکسید کربن	۰/۰۰۰۰۰۱	۰/۱
آمونیاک	۰/۰۰۰۰۰۱	۰/۰۱

این مواد که غلظت آنها در هوای عادی خیلی کم است در هوای آلوده به مقدار زیادی افزایش می یابند. برای مثال غلظت (Particle Per Million) ppm ۵/۰ ازن (O_3) در هوای یک شهر پرجمعیت، عادی است. بنابراین این گازها فقط به صرف حضور ایجاد مشکل نمی کنند بلکه غلظتهای بسیار زیاد آنها که به علت فعالیتهای انسان اتفاق می افتد موجب بروز آلودگی می شود. جدول (۴-۲) طبقه بندی کلی از گازها جهت حسگرهای گازی را نشان می دهد. در ادامه به معرفی و بررسی منابع آلودگی محیط زیست می پردازیم:

جدول ۴-۲ انواع گازها که توسط سنسورهای گازی حسگری می شوند

انواع گازها	مثال
احتراقی (Combustible)	متان، بوتان و استیلن
سمی (Toxic)	مونوکسید کربن و سولفید هیدروژن
خفه کننده (Asphyxiant)	مسمومیت با سیانید هیدروژن

۴-۲-۱) ذرات

بطور کلی به جزء کوچک و مجزایی از توده یک ماده جامد یا مایع، ذره می گویند. سازمان محیط زیست یک چهارم از ذرات آلوده کننده را به علت آتش سوزی جنگلها برآورد می کند که یک سوم از این مقدار، مربوط به سوزاندنیهای کنترل شده و دوسوم دیگر آتش سوزیهای کنترل نشده می باشد. سوزاندن ذغال سنگ نیز ۲۹ درصد از ذرات را در هوا منتشر می کند که بیش از نیمی از آن از طریق نیروگاهها انتشار می یابد.

۴-۲-۲) مونوکسید کربن (CO)

در انتشار مونوکسیدکربن در محیط، وسائط نقلیه بنزین سوز بزرگترین سهم را دارا می باشند. بیشترین انتشار در مناطق شهری اتفاق می افتد و این بدان معناست که در خیابانهای مرکز شهر غلظتهای بالاتر از

۱۰-۱۵ ppm برای دوره ۸ ساعته ترافیک در روز کاملاً عادی است. حتی در شهرهای بزرگ غلظتهای بالاتر از این مقدار هم اندازه گیری شده است. تماس با چنین وضعی در یک روز سبب می شود سطح غلظت کربوکسی هموگلوبین خون تا ۲ درصد افزایش یابد. میل ترکیبی CO با هموگلوبین تقریباً ۲۰۰ برابر اکسیژن است، بنابراین به آسانی اکسیژن را از مولکولهای هموگلوبین جدا کرده و جانشین آن می شود که این موضوع نشان می دهد منوکسید کربن تا چه میزان در آلودگی محیط زیست خطرناک می باشد.

به طور آشکار می توان گفت که کاهش زیاد در سطح منوکسید کربن مناطق شهری فقط با تقلیل تعداد اتومبیلها و یا کنترل فرآیندهای احتراق در موتورهای آنها امکانپذیر است. سوزاندن پسماندهای کشاورزی و آتش سوزی جنگلها از منابع غیر شهری منوکسید کربن بشمار می آیند و بنابراین کمتر برای انسان خطرناک هستند.

۴-۲-۳) اکسید گوگرد SO₂ (آنیدرید سولفور)

نیروگاههای برق عامل ایجاد ۵۰ درصد از کل اکسید گوگرد است. منابع دیگری مانند کارخانه های ذوب مس نیز بطور چشمگیری آنیدرید سولفور تولید می کنند. از طرف دیگر، ذغال سنگ یا نفت سیاه دارای ۱ تا ۳ درصد گوگرد می باشد و احتراق ذغال سنگ ۱۹ برابر این میزان، SO₂ تولید می کند. به عنوان مثال، ذغالی که یک درصد گوگرد داشته باشد، یعنی هر تن آن ۱۰ کیلوگرم گوگرد دارد و از آنجا که وزن مولکولی SO₂ معادل ۶۴ و وزن مولکولی گوگرد ۳۲ است، دو برابر گوگرد موجود در ذغال سنگ به SO₂ تبدیل می شود. بنابراین یک نیروگاه مدرن ذغال سوز، ده هزار تن ذغال سنگ در روز به ازای هر هزار مگاوات مصرف می نماید. که با وجود ۲ درصد گوگرد در ذغال مقدار 38×10^4 کیلوگرم SO₂ در روز تولید می گردد.

۴-۲-۴) اکسید ازت NO_x

دو منبع اولیه تولید اکسیدهای ازت وسایط نقلیه و ایستگاههای تولید نیرو هستند. همچنین سوزاندن گاز طبیعی که علاوه بر تولید مقادیر جزئی HC, CO, SO_x مقادیر بسیار زیادی اکسیدهای ازت تولید می کنند. ساختار و طرح مشعل، کمک بسیار زیادی به کاهش انتشار NO_x حاصل از نیروگاههای برق کمک می کند ولی کاهش انتشار NO_x حاصل از اتومبیلها به علت آنکه بعضی از روشها برای کاهش باعث افزایش CO HC, می گردد، مشکل است.

۴-۲-۵) هیدروکربنها (HC)

عمده اثرات مضر آلودگی هیدروکربن به وسیله خود آنها بوجود نمی آید بلکه به علت محصولات تشکیل شده در اثر فعل و انفعالات شیمیایی حین ورود هیدروکربنها در اتمسفر بوجود می آیند. از این محصولات به عنوان اکسیدهای فتوشیمیایی نام برده می شوند. فعل و انفعالات اتمسفری مسئول تولید اکسیدهای فتوشیمیایی بسیار پیچیده و بطور ناقص شناخته شده اند که در زیر به برخی از جنبه های عمومی آن می پردازیم :

چرخه نوری NO₂ بخش مهمی از این مرحله است ، که از واکنشهای زیر تشکیل شده است:



این واکنشهای رقابتی رادیکالهای آزاد هیدروکربن تولید می کنند که به علت الکترونها جفت نشده بسیار فعالند. سپس رادیکالهای آزاد هیدروکربن، مخلوط کمپلکسی با مواد دیگر، رادیکالهای آزاد و آلوده کننده های اصلی و تشکیلات طبیعی هوا، را تولید می کند. این ترکیب، معمولاً به مقوله « مه دود فتو شیمیایی »^{۳۴} موسوم می باشد. وسایط نقلیه موتوری مهمترین منبع انتشار هیدروکربنها بشمار می آیند. همچنین

³⁴ Photochemical Smog

تبخیر حلالهای آلی از منابعی مانند صنایع رنگ کاری و لعاب کاری و کارخانه های خشک شویی محلی منتشر می گردد.

۴-۳) مکانیسمهای عمده در تشخیص گاز:

سنسورهای گاز نیمرسانا بر اساس پدیده تغییرات و واکنشهای سطحی کار می کنند. بدین معنی که گاز هدف با اتمهای لایه ی سطحی واکنش داده سبب تغییر سطح باند انرژی از نیمرسانا به هادی یا عایق می شود. فناوری هایی که برای ساخت سنسورهای نیمرسانا به کار می رود متنوع بوده که برخی از آنها عبارتند از فناوری نانو ساختارها، لایه های نازک و ضخیم با روشهای فیزیکی و شیمیایی ، فیبر نوری، لیزر نوری، ماکروویو و سینتر^{۳۵}. در این میان نانوساختارها جزو بهترین گزینه ها به منظور بهبود خواص حسگری به شمار می رود. سنسورهای گاز را همچون بسیاری از انواع دیگر سنسورها بر اساس پارامترهای اصلی: میزان پایداری^{۳۶}، میزان حساسیت^{۳۷}، قابلیت یا قدرت انتخاب^{۳۸}، زمان پاسخ^{۳۹} و زمان بازیابی^{۴۰} توصیف یا مشخصه یابی می کنند.

اندازه گیری الکتریکی پارامترهای سنسور تحت تست DUT یا (Device Under Test) در حضور گازهای مختلفی نظیر خانواده الکل در حالت بخار (CH_4 , CO , NO_x , NH_3 و ...) صورت می گیرد. مشخصه یابی سنسور^{۴۱} باید در محدوده دمایی مختلف آن صورت پذیرد. معمولاً سنسورهای گازی که با تکنولوژی لایه ضخیم یا نازک ساخته می شوند در دماهای متفاوتی از ۱۵۰ تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد کار می کنند.

سنسورهای نیمرسانا که تغییرات در سطح مقاومت را شناسایی می کنند جهت اندازه گیری رطوبت نسبی نیز بکار می رود. در راستای تحقق انتظارات از یک سنسور، تلاشهای زیادی در سطح جهان صورت گرفته است اما هیچ کدام عنوان بهترین سنسور را به خود اختصاص نداده است به همین دلیل همچنان فرآیندها و

³⁵ Sinter

³⁶ Stability

³⁷ Sensitivity

³⁸ Selectivity

³⁹ Response Time

⁴⁰ Recovery Time

⁴¹ Characterization

تحقیقات گسترده در جهت بهبود شرایط کاری، قدرت حسگری، پایداری، دمای کارکرد، زمان پاسخ، هزینه بهینه و... قابل طرح می باشد. در این پروژه سعی شده است، با ایجاد نانوساختارهای اکسید روی بررسی تغییرات لازم در جهت بهینه کردن خواص حسگری حرکت کنیم. در این پایان نامه، نانوساختارهای اکسیدروی به روش شیمیایی سنتز شده و پارامترهای حسگری اندازه گیری می شوند و هدف، آن است که با افزایش ابعاد سطح به حجم در این سنسورها، بتوان پایداری و خواص دیگر حسگر را بهبود داد.

۴-۳-۱) آشکارساز کالری متریکی:

در این نوع آشکار سازی با توجه به افزایش دمای ناشی از واکنش آن گاز با یک کاتالیزور تعیین می شود. با اندازه گیری تغییر دما می توانیم وجود گاز را مشخص کنیم.

۴-۳-۲) آشکار سازی بر اساس تغییر پارامترهای الکتریکی:

در این آشکار سازی، در اثر جذب یا واکنش گازها با یک سطح جامد، پارامترهای الکتریکی جامد دچار تغییر می شود. به عنوان مثال، هدایت الکتریکی آن تغییر می کند و با اندازه گیری آن می توانیم وجود گاز را احساس کنیم.

اتم های موجود در سطح جامد نمی توانند تمام الکترونهای ظرفیت خود را در پیوند های به اشتراک بگذارند. این پدیده منجر به ایجاد یک نیروی دایمی به سمت داخل می شود. جذب مولکول های گاز در محیط کاهش انرژی سطحی ماده جامد می شود. جذب مولکول ها توسط یکدیگر به دو شکل ممکن است صورت بگیرد:

الف) جذب فیزیکی که ناشی از ایجاد نیروهای واندروالس بین مولکول هاست.

ب) جذب شیمیایی که با ایجاد پیوند شیمیایی از طریق تبادل الکترون بین اتم ها همراه است.

واضح است که گرمای ناشی از جذب شیمیایی بیش از جذب فیزیکی است.

۴-۴) روشهای قدیمی حسگری :

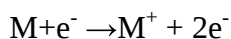
روش های قدیمی مانند کارماتوگرافی گاز و طیف نگاری جرمی از اولین روشهای شناسایی گازها به شمار می روند. هر چند در بیان نحوه کارکرد آنها معمولاً به حسگر حساس آن اشاره نمی شود ولی به واقع این روش ها جهت ایجاد حساسیت انتخابی در حسگر گاز تعبیه شده در دستگاههای مربوط به آن ها به وجود آمده اند.

۴-۴-۱) طیف سنجی جرمی (MS)

طیف سنج جرمی دستگاهی است که مولکولهای گازی باردار را بر اساس جرم آنها دسته بندی می کند. این روش ارتباط واقعی با طیف سنجی نوری ندارد ولی نام طیف سنجی جرمی برای این روشها انتخاب شده است.

۴-۴-۱-۱) فرآیند دستگاه: در داخل دستگاه خلأی به میزان $(10^{-6} - 10^{-5})$ mmHg برقرار است. مقدار کمی از نمونه (حدود $1 \mu l$) توسط یک لوله از دریچه کوچکی وارد منبع یونش می شود. نمونه در اثر گرما و خلأ موجود به صورت گاز درآمده و با جریانی از الکترون های پرانرژی حدود $(50-70 \text{ ev})$

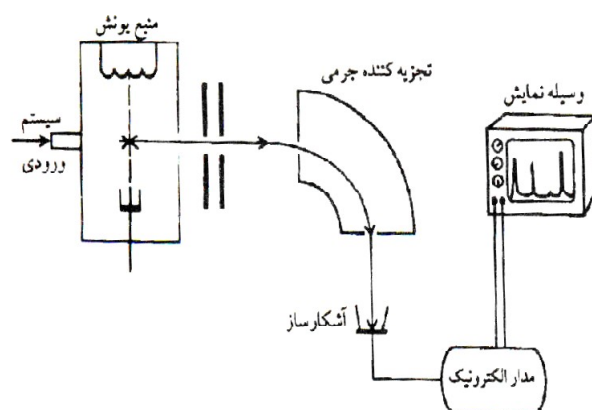
به طرف آند مقابل شتاب گرفته و جذب آن می شود. در نتیجه بمباران الکترونی، قسمتی از مولکول های نمونه (حدود ۱ درصد) یونیزه می شود. در اولین مرحله مطابق واکنش زیر یک الکترون از M خارج شده و یک کاتیون یک ظرفیتی می دهد که وزن آن برابر وزن مولکول جسم است.



در اثر افزایش انرژی الکترون هایی که به نمونه برخورد می کنند، یون M^+ به کاتیون های یک ظرفیتی کوچک تری شکسته می شود. یون های مثبت حاصل از طریق شتابدهنده و نیروی دافعه قطب مثبت آن و همچنین به دلیل تفاوت در فشار موجود بین محل ورود نمونه و فضای سمت راست دستگاه به سمت روزنه کوچکی هدایت شده و پس از گذشتن از آن جریان یون ها از بین دو قطب یک آهنربای قوی که جهت

میدان آن عمود بر مسیر یونها است عبور می کند، کاتیون های موجود به نسبت جرم بر بار (m/e) منحرف شده و از یکدیگر جدا می شوند. ذرات جدا شده پس از برخورد با یک صفحه عکاسی به صورت خطوطی ظاهر می شوند.

دستگاه طیف سنج جرمی، مولکول ها و یون های گازی باردار را بر حسب جرم آنها در میدان آهنربایی از یکدیگر جدا و اندازه گیری می کند. طیف جرمی حاصل جهت تعیین وزن مولکولی دقیق، شناسایی اجسام و تعیین درصد ایزوتوپ ها مورد استفاده قرار می گیرد. شکل (۴-۱) قسمت هایی از یک طیف سنج جرمی را نشان می دهد. [12]



شکل (۴-۱) نمای کلی طیف سنج جرمی

۴-۴-۱-۲) کاربردها: از جمله برخی از اطلاعاتی که از طیف سنج جرمی بدست می آید می توان شناسایی ترکیبات خالص آلی، تعیین وزن مولکولی و فرمول تجربی ترکیب، حضور یا عدم حضور گروه های عاملی در ترکیبات آلی، پایداری انواع مختلف یونها را نام برد. به عنوان مثال برای تعیین ساختار ترکیبات شاخه ای نانو مقیاس با ابعاد $1/5 \text{ nm}$ می توان از روش طیف سنج جرمی با تکنیک یونش الکترواسپری (ESI) استفاده کرد.

همچنین از روش طیف سنجی به طور وسیعی در تجزیه ترکیبات آلی، بیولوژیک، پلیمری حاوی نانو ذرات طلا، فلورینها و ترکیبات شاخه های مورد استفاده قرار می گیرد و می توان ساختار ترکیبات بیولوژیک در محلول را بررسی کرد. [13,14]

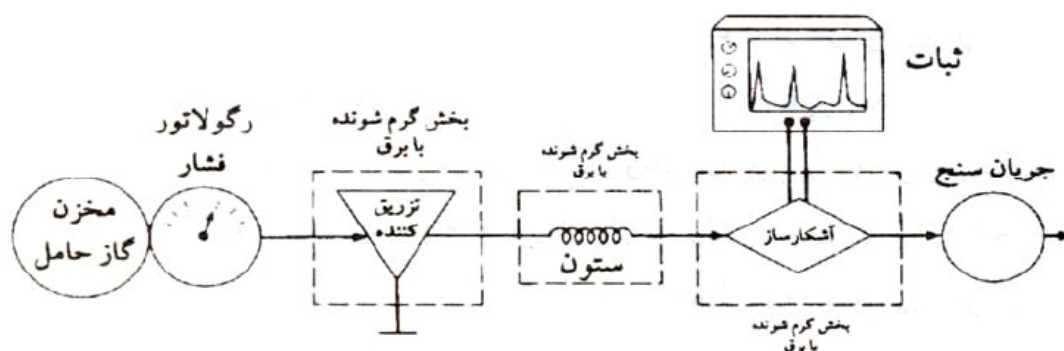
مهمترین مزیت این طیف سنجی به نسبت به سایر روش ها از قبیل IR ، UV-Vis ، XRD ، TEM اسپکتروسکوپی رامان و TGA این است که برای تعیین ترکیبات به طور مستقیم از روشهای فوق نمی توان استفاده کرد.

۴-۲) کروماتوگرافی گازی (GC)

کروماتوگرافی گازی در سال ۱۹۵۲ به وسیله جیمز و مارتین برای جدا کردن مقادیر کم اسیدهای چرب به کار برده شد. این روش، یک روش فیزیکی است که برای جداسازی، شناسایی و اندازه گیری اجزای فرار به کار می رود. به عنوان مثال جدا کردن بنزن (نقطه جوش 80.8°C) از سیلکوهگزان (نقطه جوش $^{\circ}\text{C}$

80.8) بوسیله تقطیر جزء به جزء غیر ممکن است. در صورتی که آنها را در چند دقیقه می توان به کمک کروماتوگرافی گازی جدا نمود و شناسایی کرد. همچنین حدود ۲۰۰ جزء مختلف نفت خام را به آسانی می توان تشخیص داد. این روش سریع و ساده است و برای تشخیص ناخالصیهای موجود در یک ماده فرار یا اندازه گیری گازها و آلودگی مواد به کار می رود.

در کروماتوگرافی گازی، فاز متحرک یک گاز است. فاز ساکن یک ماده جاذب جامد یا مایع پوشش داده شده و یا دارای پیوند با یک جامد بر روی دیواره ستون است. اگر فاز ساکن جامد باشد، روش را کروماتوگرافی گاز - جامد (GSC) و اگر فاز ساکن مایع باشد، روش را کروماتوگرافی گاز - مایع (GLC) می نامند. هر چند هر دو روش در تجزیه به کار می روند ولی GLC بیشتر مورد استفاده قرار می گیرد. جدا شدن اجزای یک نمونه فرار در GLC بر اساس تقسیم آنها بین دو فاز مایع و گاز است. نمونه در فاز متحرک حل شده و فاز ساکن یک مایع دیرجوش است که به صورت لایه نازکی بر روی ذرات یک جامد گسترده شده است. کروماتوگراف گازی از قسمت های نشان داده شده در شکل (۴-۲) تشکیل شده است [15]



شکل (۴-۲) نمای ساده یک کروماتوگراف گازی

برای انتقال ماده تا حسگر معمولاً از نیتروژن یا هلیوم (به عنوان یگ گاز حامل خنثی) استفاده می شود. در دمای ثابت، فشار و سرعت جریان گاز به طرف ستون را با تنظیم کننده فشار و جریان سنج، ثابت نگه داشته می شود. مقدار $0.1-5 \mu L$ از نمونه مایع به وسیله یک سرنگ مخصوص وارد قسمت تزریق نمونه می شود. نمونه های جامد را باید در یک حلال فرار مناسب، حل و سپس تزریق نمود. برای نمونه های گازی نیز باید حجم های بیشتری انتخاب شود. نمونه پس از تزریق در نتیجه گرمای حاصل از سیستم الکتریکی تبدیل به گاز می شود و با گاز حامل مخلوط شده، به طرف ستون می رود. فاز ساکن یک مایع دیرجوش مانند روغن پارافین یا روغن سیلیکون است که تا حدود $400^\circ C$ مقاوم است و به صورت لایه نازکی روی ذرات جامد

گسترده شده است. مایع به کار رفته باید از نظر شیمیایی غیرفعال بوده و برای اجزای نمونه قابلیت انحلال مختلفی داشته باشد. علاوه بر ستون های پر شده می توان از ستون های موئین به طول حدود $10-100$ cm و قطر داخلی $0.25-0.32$ cm استفاده نمود که داخل آنها از سلیت پوشیده شده است و لایه نازکی از مایع دیرجوش بر روی پوشش سیلیس قرار دارد. جدا شدن مواد در ستون، نظیر فرآیند استخراج است.

نمونه که در فاز گاز محلول است از بالای ستون وارد می گردد و اجزای آن بر حسب ضریب توزیع خود بین دو فاز مایع و گاز تقسیم می شوند. در نتیجه اجزای موجود در نمونه بر حسب تمایلی که ستون برای نگهداری آنها دارد از یکدیگر جدا شده و به وسیله عبور گاز حامل، اجزا جدا می شوند و به ترتیبی که متناسب با عکس تمایل نگهداری ستون برای آنها است، از انتهای ستون خارج شده، وارد آشکارساز می گردند. در آشکارساز اجزاء جدا شده موجود در گاز حامل مورد شناسایی و اندازه گیری قرار می گیرند. دمای ستون GC را می توان روی دمای خاصی تنظیم کرده و به صورت همدمای جداسازی را انجام داد. همچنین در برخی موارد که اجزای نمونه در ستون به خوبی جدا نمی شوند، برای جداسازی بهتر از برنامه تنظیمات دمایی استفاده می شود. در این روش دمای ستون را طبق برنامه ای از پیش تعیین شده و با آهنگی مناسب افزایش می دهند تا مواد به تدریج از یکدیگر جدا شوند.

۴-۲-۱) کاربردها: برخی از کاربردهای این روش عبارتند از:

۱- جداسازی و شناسایی برخی از ترکیبات آلی

۲- تعیین ساختار ترکیبات آلی در لاستیک

۳- آنالیز برخی داروهای به شکل نانو ذرات [16,17]

۴-۵) بررسی برخی از گونه های حسگرهای گازی صنعتی :

حسگرها براساس کارکرد به دو دسته اصلی آشکارساز وجود گاز و تشخیص دهنده نوع گاز تقسیم می شوند. دسته ی اول صرفاً وجود گاز را احساس می کنند و در مورد ماهیت آن اطلاعی نمی دهند. دسته دوم علاوه بر احساس گاز، نوع و تراکم آن را نیز مشخص می کنند.

در حال حاضر، کامل ترین دستگاه های تشخیص گاز کارماتوگراف ها هستند که دستگاه هایی حجیم و گران قیمت اند و بکارگیری آن ها به کاربرانی مجرب و کار آزموده نیاز دارند. زمان تشخیص گاز توسط این سیستم ها طولانی بوده و در حدود چند دقیقه می باشد. اساساً کلیه حسگر های گاز موجود به جز حسگر های حالت جامد پیچیده، گران، حجیم و سنگین می باشند و بکارگیری آنها در بسیاری از موارد مقرون به

صرفه نیست. با توجه به گستردگی بسیار حسگرها در این بخش برخی از انواع مهم حسگرها را بطور خلاصه بررسی می کنیم.

۴-۵-۱) حسگر های الکترو شیمیایی :

موادی در فاز گاز و مایع می توانند بطور الکتروشیمیایی شناسایی شوند که واکنش های آنها در داخل سل الکتروشیمیایی کنترل شود. سل الکتروشیمیایی شامل یک الکترولیت، یک الکترود اندازه گیرند، یک الکترود همراه و یک الکترود شاهد می باشد.

۴-۵-۲) حسگر های پلی استر های کاتالیزر:

حسگرهای کاتالیزور برای آشکار سازی هیدرو کربن هایی که توسط چندین بخار مواد آلی ترکیب یا بطور واضح تر سمی شده اند مورد استفاده واقع می شوند. یکی از مشکلاتی که این حسگرها دارند، این است که قبل از پخش شدن گاز نمی توانند هیچ عملی انجام دهند، بنابراین در وضعیت نامشخص باقی می مانند.

۴-۵-۳) حسگر های مادون قرمز:

این تکنولوژی قبلاً در دستگاههای سطح بالا بکار گرفته می شد و هیچ کاربردی در آشکار سازی با حساسیت بالا برای آن وجود نداشت. اما اخیراً ساختار داخلی طراحی شده در داخل سنسورها امکان کاربری از این تکنولوژی با حساسیت بالا را جهت آشکار سازی گازها میسر ساخته است. سنسورهای مادون قرمز متشکل از حالات جامدی هستند که هیچ ترکیب شیمیایی با گاز مورد نظر را انجام نمی دهند. این حسگرها می توانند شرایط بحرانی را تشخیص داده و به کاربر اطلاع دهند، به عبارت دیگر این حسگرها به عنوان کنترل ایمنی به کار برده می شوند یک سنسور گاز مادون قرمز شامل یک منبع مادون قرمز (ساطع کننده امواج شامل طول موج های جذب شده بوسیله گاز معین) و یک آشکار ساز مادون قرمز که توسط یک سلول گازی جدا شده است، اجزای اساسی در یک سنسور گاز مادون را تشکیل می دهد. در سنسورهای غیر مخرب مادون قرمز (NDIR) یک منبع مادون قرمز و یک آشکار ساز مادون قرمز بوسیله یک سلول گاز مشخص از هم جدا شده اند و یک فیلتر میان گذر مادون قرمز نوری در مقابل صفحه آشکار ساز یا منبع قرار می گیرد. این

فیلتر تمامی امواج را از خود عبور می دهد به جز امواجی با طول موجهای را که توسط گاز مورد نظر جذب می شوند (فیلتری تشکیل شده از یک تکه شیشه یا ماده شفاف دیگری با عبور انتخابی که تنها محدوده ای از طول موجهای خاص را در طیف مرئی، فرو سرخ و فرابنفش عبور می دهد) هنگامی که گاز مشخص شده وارد سنسور می شود، بعضی از آنها جذب مادون قرمز شده و مولکول های گاز باعث بسته شدن ارتباط بین آشکارساز و منبع می شود.

با کاهش میزان انتقال امواج به آشکار ساز مادون قرمز، سنسور توسط مداری تراکم و غلظت گاز را اندازه گیری می نماید. با رسیدن به یک حد معین که از قبل تعیین شده است، برای مثال به یک زنگ خطر برای شنیدن فرمان می دهد که خطر گاز وجود دارد .

آشکار سازهای مادون قرمز فوتونی، اگر چه حساسیت بالا و ثابت زمان سریعی دارند اما حساسیت آنها تنها در گستره باریکی از طول موجها در منطقه مادون قرمز نزدیک است و نیز باید در دماهای بخصوصی کار کنند. آشکارسازهای مادون قرمز گرمایی با جذب انرژی مادون قرمز موجب افزایش دما و تغییر یک ویژگی الکتریکی نظیر مقاومت می شود.

۴-۵-۴) حسگر های دیود شاتکی :

حسگرهای گاز سد شاتکی برای اولین بار از اواخر دهه هفتاد قرن گذشته میلادی مطرح شدند. استیل و مک آیور در سال ۱۹۷۶ به کمک Pd-CdS ، ایتو در سال ۱۹۷۹ به کمک Pd-ZnO و یاماموتو در سال ۱۹۸۰ بوسیله Pd-TiO_2 توانستند اولین بار حسگر گاز هیدروژن بسازند. ایتو و کوچیما به کمک ساختار Pd-SiO_2 توانستند گاز H_2 را در دمای اتاق تشخیص دهند اما به تدریج و با مرور زمان این حسگرها در تشخیص انواع گازهای اکسید کننده و یا احیاء کننده دیگر نظیر O_2 ، CO ، CH_4 ، $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ نیز مورد استفاده قرار گرفتند. دی سیک لی و همکاران نشان دادند که می توان از پیوند شاتکی Pt/GaN به عنوان حسگر الکل استفاده کرد استروپ و همکاران در سال ۱۹۹۹ از ساختار دیودهای شاتکی MISiC جهت

تشخیص گاز NO_x بهره بردند. برای ساخت اتصالات شاتکی روشهای متفاوتی نظیر تبخیر در خلأ، افشاندن و کندوپاش استفاده می گردد.

۴-۵-۵) حسگرهای رسانا :

در این سنسورها تاثیر متقابل گاز با جامد (اکسید فلزی نیمرسانای آلی) موجب تغییر در هدایت می شود. یک تغییر در مقاومت همچنین می تواند موجب تغییر در دمای مواد سنسور شود. این سنسورها دارای حساسی بالا می باشند و زمانهای پاسخ در حد دقیقه دارند. با وجود این، آنها در بعضی موارد درجه نسبتاً بالایی از حساسیت را نشان می دهند.

۴-۵-۶) حسگرهای نیمرسانا :

در این نوع سنسورها تغییرات در لایه دوگانه الکتریکی در یک مرز عایق - فاز فلزی برای اندازه گیری استفاده می شود. این سنسور ها بویژه برای تشخیص انواع گازها در دمای اتاق مناسب هستند. زمینه اصلی کاربرد سنسورهای نیمرسانا بطور خانگی، سیستمهای اخطار برای تشخیص CO ، برای تشخیص H_2S در پالایشگاه ها، برای آزمایش میزان الکل در تنفس و برای اندازه گیری رطوبت نسبی کاربرد دارد.

۴-۵-۷) حسگرهای مبتنی بر اکسیدهای فلزی

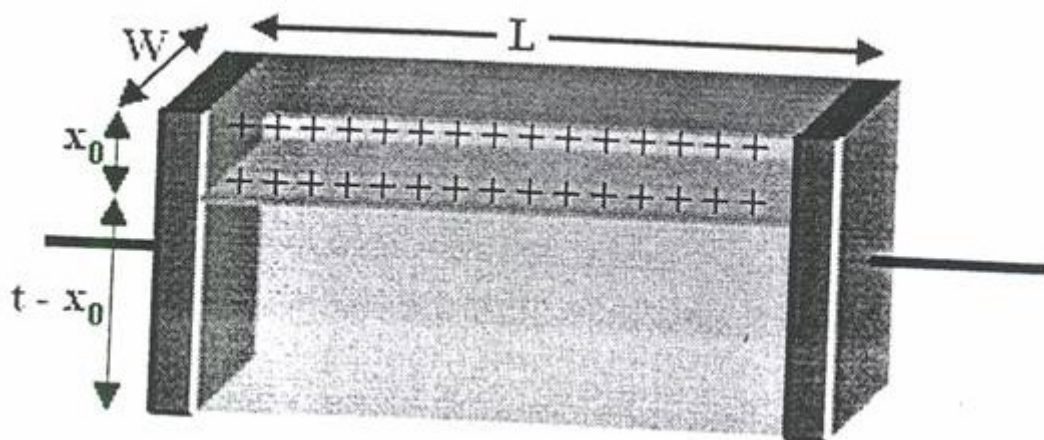
امروزه شرکت های متعددی در زمینه ساخت حسگر های گاز فعالیت دارند. در میان حسگرهای گازی موجود، «حسگرهای مقاومتی گاز» (RGS) برای چندین دهه به خاطر آشکارسازی گازهای قابل اشتعال و سمی، اهمیت فراوان یافته اند. حسگرهای مقاومتی، تراکم ذرات را به وسیله ی تغییر مقاومت (هدایت) الکتریکی ثبت می کنند. علت شهرت این حسگرها به نام مقاومتی نیز به همین خاطر می باشد. این حسگرها عمدتاً از اکسید فلزی (همچون Fe_2O_3 , ZnO , SnO_2) ساخته می شوند. از سال های قبل مشاهده

شده بود که اتم ها و مولکول های گاز با سطح نیمرسانا واکنش داده باعث تغییر خواص سطحی آن می شوند. لیکن اندیشه استفاده از نیمرساناها به عنوان حسگرهای گاز به سال ۱۹۵۳ بر می گردد که براتین و باردین در آزمایشگاه بل به هنگام کار بر روی ژرمانیوم اثر حساسیت به گاز را در آن عنصر مشاهده کردند. بدنبال مشاهدات این دو، محققین دیگری به بررسی نقش اتمسفر گازی بر هدایت الکتریکی نیمه هادی ها پرداختند. حدود ده سال بعد سیاما حساسیت اکسیدهای فلزی را به برخی از گازها گزارش نمود. در همان سال تاگوشی اختراع سنسورهای گاز بر اساس اکسید های فلزی را به ثبت رساند. در سال ۱۹۶۸ در شرکت فیگارو که شش سال قبل از آن توسط تاگوشی بنیان گذاری شده بود، تولید انبوه حسگر های گاز بر پایه SnO_2 حسگرهای گاز تاگوشی آغاز شد. از آن تاریخ به بعد علاوه بر بهبود حسگرهای اکسید قلع، اثر احساس گاز در دیگر اکسید فلزی پیشنهاد گردید. به دلایل فنی، حسگرهای فلزی مبتنی بر SnO_2 در کاربردهای عملی، از اهمیت ویژه ای برخوردارند. هدایت الکتریکی در حسگرهای اکسید قلع همانند همه ی نیمرسانا های نوع n، در حضور گازهای احیا کننده، همچون H_2 ، CO و هیدرو کربن ها افزایش می یابد. گرچه حسگر های SnO_2 ارزان اند و حساسیت بسیار بالایی نیز به طیف وسیعی از گازهای احیا کننده از خود نشان می دهند، با این حال از معایبی همچون عدم داشتن حساسیت انتخابی و جابجایی پاسخ نیز دارند.

۴-۵-۸) حسگرهای مقاومتی گاز لایه نازک

عموما یک RGS لایه نازک از ذرات پراکنده بسیار ریز که به صورت فشرده قرار گرفته اند شکل گرفته است. بر این اساس یک لایه شبه پیوسته شکل می گیرد. با این تعریف می توان یک RGS را یک تک کریستال در نظر گرفت که ناحیه ی تخلیه ای به ضخامت X_0 در سطح آن به وجود می آید. در شکل (۴-۳) فرض کنیم هدایت ویژه نمونه σ باشد و t ، L و W نیز به ترتیب ضخامت، طول و پهنای نمونه باشند. همچنین فرض می کنیم که تنها یک سمت نمونه در معرض گاز قرار داشته باشد، در آن صورت خواهیم داشت:

$$G = \sigma(Wt/L)(1-X_0)$$



شکل ۴-۳ حسگرهای مقاومتی گاز لایه نازک

ملاحظه می شود که اگر x_0 به t نزدیک باشد، هدایت به x_0 حساس خواهد بود. از طرفی دیگر داریم:

$$dG/G = -dx_0 / (t - x_0)$$

با حضور یک عامل احیایی x_0 تغییر می کند.

۴-۵-۹ حسگرهای مقاومتی گاز لایه ضخیم:

در مقابل یک RGS لایه ضخیم ترکیبی از دانه ها با اتصال مرزدانه ای ضعیف و اندازه های متغیر می باشند. این نوع حسگرها دارای خلل و فرج محسوسی می باشند. شکل (۴-۴) یک حسگر لایه ضخیم متخلخل را نشان می دهد. تشریح هدایت در حسگرهای لایه ضخیم مشکل می باشد. این توصیف زمانی مشکل تر می شود که به دانه ها اجازه تفجوشی^{۴۲} نیز داده شود. تفجوشی ابتدائاً برای برقراری استحکام مکانیکی صورت می گیرد. تفجوشی سبب می شود که دانه ها در یکدیگر نفوذ کرده تشکیل گرده بدهند. در شکل زیر مربوط نمونه ای از دانه ها با اتصال مرزدانه و گرده را می توان مشاهده کرد. برای داشتن هدایت، الکترون باید از یک دانه به دانه ی دیگر حرکت کند. ولی هردانه سد پتانسیلی (ناحیه تخلیه ای) در

⁴² sintering

سطح دارد که الکترون باید برای عبور بر آن غلبه کند. فرض می کنیم که ارتفاع سد برای همه دانه ها مقدار ثابت $-q\psi_s$ باشد. چگالی حامل ها در سطح را از ضریب بولتزمن می توان بدین صورت محاسبه کرد:

$$N_s = N_D \exp(q\psi_s/kT)$$

فرض می کنیم که سطح اتصال دانه ها و تعداد اتصالات میان دانه ای در ضریب خطی کمتر حساس G_0 ظاهر شود. بنابراین از معادله بالا داریم:

$$G = 1/R = G_0 \exp(q\psi_s/kT)$$

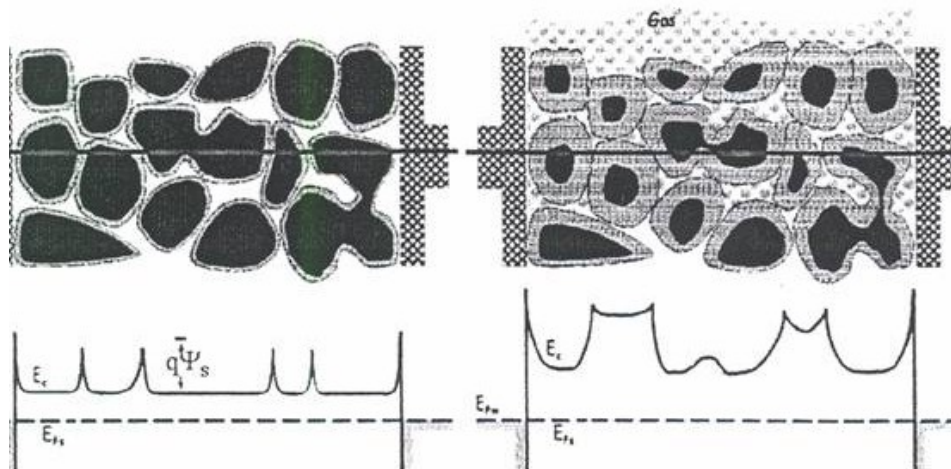
در این وضعیت حساسیت بدین دلیل رخ می دهد که الکترون ها باید از سد $-q\psi_s$ عبور کنند. بنابراین، هدایت به صورت نمایی با ارتفاع سد تغییر می کند. این وضعیت را می توان با وضعیت حسگر لایه نازک مقایسه کرد که در آن هدایت به صورت خطی با x_0 و x_0 با ریشه دوم $-q\psi_s$ تغییر می کند. ملاحظه می شود که در اینجا هدایت به ψ_s حساس تر می باشد. برای یافتن رابطه ای بین هدایت، G ، و تراکم گاز، C ، می توان با این فرض که $R = -\alpha/n_s$ و با مشتق گیری داریم:

$$S = -\{1 + (1 - 2aR/b)^{-1}\} / 2$$

که در آن:

$$a \equiv k_1 N_s \quad b \equiv \alpha(k_1 [O_2] - k_2 N_s)$$

بنابراین اگر داخل پرانتز در معادله بالا کوچک باشد $s = -1/2$ یعنی مقاومت به صورت ریشه دوم تراکم گاز تغییر می کند.



شکل (۴-۴) حسگر لایه ضخیم متخلخل

۴-۶) حساسیت انتخابی در حسگرها:

همانگونه که بیان شد داشتن حساسیت انتخابی نوع گاز از ویژگی های مطلوب یک حسگر گاز می باشد اکثریت حسگرهای ساخته شده از این منظر ضعیف عمل کرده و خروجی آنها عموماً نوع گاز را مشخص نمی کند. تغییر در ساختار با شرایط کاری حسگرها جهت ایجاد حساسیت انتخابی حسگرهای غیر انتخاب گر، امروزه مورد توجه است. کارهای انجام گرفته در این زمینه به صورت زیر دسته بندی می شوند:

۱- روشهای قدیمی از جمله ستونهای کروماتوگرافی که مولفه ها را در ترکیبات گازی به طور فیزیکی جدا می کنند.

۲- دمای کار حسگرها به گونه ای انتخاب می شود که حسگرها به گازهای هدف مشخصی حساس تر باشند.

۳- پاسخ دینامیک حسگر توسط مدولاسیون گاز یا مدولاسیون دمایی تحلیل شده اند. گرچه مدوله کردن تراکم گاز عملاً مشکل است ولی مدوله کردن دمای کار حسگر ساده است.

۴- آرایه ای از حسگرها غیر یکسان ساختار بندی شده روش های بازشناسی الگو برای پردازش سیگنال های حاصل از حسگر اعمال شده است.

۵- فلزاتی به عنوان کاتالیزور به سطح حسگر اضافه شده اند که حساسیت آن ها را نسبت به گازهای هدف تنظیم می کند.

۶- تغییر در ساختار فیزیکی حسگر ایجاد شود.

۷- استفاده از بر سر راه رسیدن گاز به حسگر که مانند غربال مولکول های خاصی از آن عبور می کنند.

و ...

۴-۷) مشخصات یک سنسور ایده آل:

از جمله مشخصات یک سنسور ایده آل، می توان موارد زیر را نام برد.

۱. انتخابی باشد.
۲. بازگشت پذیر باشد.
۳. سرعت پاسخ بالایی داشته باشد.
۴. حساسیت بالایی داشته باشد.
۵. عمر طولانی داشته باشد.
۶. آلوده کننده نباشد.
۷. غیر سمی باشد
۸. بکار گیری آن آسان باشد.
۹. اندازه آن کوچک و قابل حمل باشد.
۱۰. ساخت آن ساده باشد.
۱۱. عدم حساسیت کارکرد به محیط دما.
۱۲. نویز کمی داشته باشد.
۱۳. ارزان باشد.

فصل پنجم:

سنتز نانو ساختارهای یک بعدی

اکسید روی

همانگونه که از عنوان این پایان نامه مشخص است، هدف انجام این پروژه سنتز نانو ساختارهای ZnO جهت بکارگیری آنها در سنسورهای گازی است. بنابراین در قدم اول جهت سنتز نانو ساختارهای ZnO برنامه ریزی شده است که برای نیل به این هدف از روشهای مختلف کمک گرفته ایم. روشهای بکار رفته عبارتند از: اسپری، تبخیر در خلأ و اصلیتین روش انجام کار یعنی روش تبخیر شیمیایی فاز بخار است، که به کمک کوره الکتریکی تیوپی در فشاری کمتر از فشار اتمسفر، فرآیند رشد صورت می پذیرد. در ادامه این فصل فرآیند سنتز نمونه های مختلف یک به یک تشریح شده است. ولی قبل از آن لازم است در خصوص ابزارهای مورد استفاده از جمله دستگاه اسپری و تبخیر حرارتی و سیستم کوره الکتریکی، توضیحات مختصری داده شود.

۵-۱) دستگاه اسپری کوتینگ^{۴۳} :

همانطور که در شکل (۵-۱) ملاحظه می کنید، دستگاه اسپری کوتینگ، به منظور تهیه لایه های نازک و همچنین در برخی از موارد نانوساختارها، از محلول شیمیایی مورد استفاده قرار می گیرد. از قابلیت های اساسی این دستگاه، امکانات متفاوتی است که برای کنترل هرچه بیشتر پارامترهای لایه گذاری در نظر گرفته شده است. این دستگاه علاوه بر دارا بودن تکنولوژی ساده تر نسبت به روشهای فیزیکی مانند تبخیر در خلأ، ارزانتر نیز بوده و امکان لایه نشانی در سطوح مختلف جامد از قبیل فلز و غیر فلز (سرامیک، شیشه و...) را دارد، که در مراکز تحقیقاتی و صنعتی از جمله ساخت فیلتر های اپتیکی، سلول های خورشیدی، سنسورها، آشکار سازها، کارهای تزئیناتی، تهیه لایه های سخت و پوشش های مغناطیسی، تهیه لایه نازک دی الکتریک و... کاربرد فراوانی دارد. [18]



شکل (۵-۱) دستگاه اسپری کوتینگ (آزمایشگاه تحقیقاتی نانو دانشگاه صنعتی شاهرود)

۵-۱-۱) انواع لایه نشانی که به روش اسپری انجام پذیر می باشد:

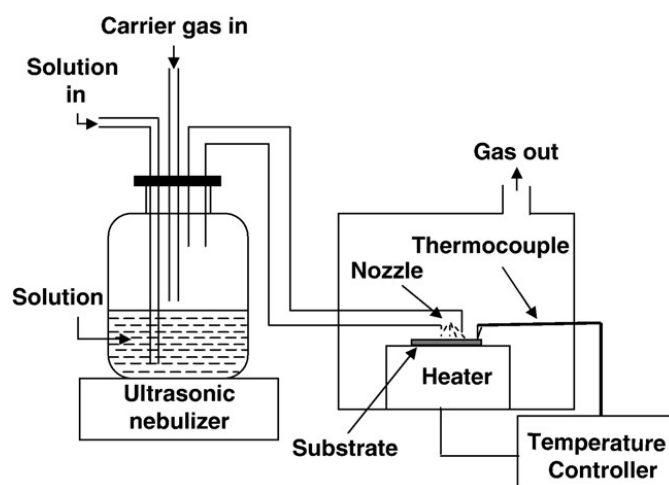
- لایه های نازک و ضخیم اکسیدی از قبیل اکسید مس، اکسید کروم، اکسید نیکل، اکسید وانادیوم و....
- لایه های نازک فلزی از قبیل آلومینیوم، وانادیوم، مس، سرب، آهن، نیکل
- لایه های نازک نیمرسانا (از قبیل گالیوم آرسناید، کادمیوم تلوراید) و لایه های نازک اپتیکی
- لایه های نازک ابر رسانا با ترکیبات مختلف
- لایه های نیمرسانای شفاف اکسید قلع، اکسید ایندیوم و اکسید روی
- لایه های نازک مغناطیسی با ترکیبات مختلف کبالت، نیکل، کروم و آهن.
- لایه های سیلیکون و ژرمانیوم.
- لایه های نازک پلاتین و پالادیوم.

▪ لایه های پوشش های سخت از قبیل اکسید آلومینیوم، اکسید پالادیوم، اکسید زیرکونیوم، اکسید تیتانیوم، ... بر روی زیر لایه های مختلف.

▪ لایه های نازک و ضخیم آلیاژی از ترکیبات تیتانیوم، مس، کبالت، آلو مینیوم و....[19]

۵-۱-۲) سنتز به کمک اسپری :

در این روش از زیر لایه های مختلفی از جمله لام شیشه ای، ویفر سیلیکون (Si)، ویفر آلومینا (Al_2O_3) و زیر لایه ITO استفاده شده است که قبل از استفاده باید به طور دقیق شستشو شوند. روشهای متعددی برای تمیز کردن و شستن آنها از جمله استفاده از دستگاه التراسونیک وجود دارد که در ادامه در مورد آن توضیح داده خواهد شد.



شکل (۵-۲) تصویر شماتیک از سیستم اسپری

مواد لازم برای لایه نشانی ZnO با این روش استات روی دو آب^{۴۴} $(Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O)$ و متانول (CH_3OH) و آب مقطر دو بار تقطیر شده می باشد. همانطور که در تصویر شماتیک (۵-۲) مشاهده می کنید، روش کار به اینصورت است که ابتدا زیر لایه های تمیز را درون دستگاه قرار می دهیم و صفحه را در حالت چرخش می گذاریم. سپس فاصله نازل تا صفحه را تنظیم می کنیم که در اینجا فاصله را حدود ۵۰-۴۰ سانتی متر قرار می دهیم. دمای لازم برای لایه نشانی را هم روی دستگاه تنظیم می کنیم. برای

⁴⁴ zinc acetate dehydrate

لایه نشانی ZnO با توجه به لایه مورد نظر دما را از 420°C تا 550°C انتخاب می کنیم. شیر دستگاه

کمپرسور را باز می کنیم تا فشار هوای دستگاه اسپری به 2.5 bar برسد. سرعت شارش محلول اولیه را بر روی 7-5 میلی لیتر بر دقیقه تنظیم می کنیم. وقتی دمای دستگاه به دمای مورد نظر رسید مقداری از محلول را در استوانه مدرج دستگاه ریخته و دکمه اسپری هوا را زده و بعد شیر استوانه را به آرامی باز کرده و محلول را اسپری می کنیم. برای بار دوم هم به همین ترتیب عمل می کنیم. پس از سرد شدن صفحه چرخان به آرامی نمونه ها را با پنس برداشته و در محل مناسبی برای ادامه کار قرار می دهیم . لازم به ذکر است در انجام آزمایش از چندین روش متمایز برای رشد دادن نمونه استفاده شد که در اینجا به طور مختصر به آنها می پردازیم.

۱- تنظیم فاصله نازل با زیر لایه ها :

یکی از پارامترهای مؤثر در لایه نشانی با دستگاه اسپری، تنظیم فاصله نازل از صفحه چرخان است که در نمونه های گرفته شده قابل رؤیت است. مشاهده می شود که هرچه این فاصله بیشتر باشد، ضخامت لایه ها کمتر و به علت جزیره جزیره شدن سطح لایه، مقاومت آنها بیشتر می شود (مقاومت لایه ها با اهم متر دیجیتال اندازه گیری شده است). در بررسی های انجام شده بر روی لام شیشه ای و ITO مشاهده می شود که وقتی فاصله از 40 cm به 50 cm تغییر می کند مقاومت مطابق جدول زیر تغییر می کند.

جدول ۵-۱ رابطه مقاومت با فاصله نازل از صفحه چرخان

۵۰ (شیشه)	۵۲۳ مگا اهم
۴۰ (ITO)	۰,۴۶ کیلو اهم
۵۴۰ (ITO)	۴۶۷ کیلو اهم

۲- **تکرار لایه نشانی:** در این نوع از روش رشد مشاهده می شود که هرچه تعداد دفعات لایه نشانی افزایش یابد، ضخامت لایه افزایش و مقاومت آن کاهش می یابد. در آزمایشات انجام گرفته بر روی زیر لایه های آلومینا و ITO به وضوح مشاهده شد که لایه هایی که سه بار با شرایط یکسان لایه نشانی شده اند، نسبت به لایه هایی که یک یا دو بار لایه نشانی شده اند، مقاومت کمتری دارند.

۵-۲) دستگاه تبخیر حرارتی در خلأ:

دستگاه تبخیر حرارتی به منظور لایه نشانی لایه های نازک بر روی زیر لایه های مختلف مورد استفاده قرار می گیرد. این دستگاه دارای یک پمپ خلأ مکانیکی^{۴۵} (چرخشی روغنی) و یک پمپ جت بخار^{۴۶} (پمپ پخشی) است. این سیستم می تواند تا حدود 10^{-7} mtorr خلأ ایجاد نماید. در این روش ابتدا با سیستم تبخیر در خلأ لایه نازکی به ضخامت ۵۰۰-۱۰۰ nm بر روی زیر لایه هایی از جنس آلومینا (Al_2O_3)، ITO و سیلیکون (Si) لایه نشانی می کنیم و سپس با استفاده از عملیات حرارتی، تحت شار گاز اکسیژن نانو ساختارهای اکسید روی را تولید می کنیم. روش کار به این صورت است که ابتدا زیر لایه های شسته شده را در محل مشخص خود قرار می دهیم و سپس مقداری ورق نازک فلز روی یا گلوله (shot) آن را بر روی بوت مخصوص قرار می دهیم. بعد از ایجاد خلأ با استفاده از پمپ روتاری و دیفیوژن دستگاه تا 10^{-6} torr، جریان ورودی را بگونه ای تنظیم می کنیم که روی موجود در بوت تبخیر شده و لایه نشانی انجام گیرد. سپس زیر لایه های لایه نشانی شده را در کوره الکتریکی قرار می دهیم و شرایط خلأ را برقرار می نماییم. دمای کوره را بر حسب نوع نانو ساختار دلخواه، تعیین می کنیم و سپس از گاز اکسیژن و آرگون برای تبدیل لایه Zn به ZnO استفاده می نماییم. [20,21,22]

⁴⁵ Rottary
⁴⁶ Diffusion

۵-۳) دستگاه CVD

بخش زیادی از سنتز نانو ساختارهای اکسید روی در این پایان نامه بر این روش متمرکز شده است. از اینرو در این قسمت به بحث مفصلی در مورد معرفی دستگاه و همچنین چگونگی رشد نانو ساختارها می پردازیم.

۵-۳-۱) کوره الکتریکی ۱۱۰۰ درجه

این کوره به منظور اهدافی از جمله تهیه نانو ساختارهای گوناگون (مانند نانو لوله ها، نانو ذرات، نانوسیمها و...) و همچنین به منظور عملیات حرارتی و کلسینه کردن نمونه های مختلف طراحی و ساخته شده است. این دستگاه با ایجاد حرارت موضعی (در شرایط خلأ) در درون لوله ای از جنس کوارتز (SiO_2) طبق برنامه ای تعریف شده به کنترلر، تغییرات دمایی مناسبی را ایجاد می کند. که در زیر به شرح مختصری از اجزا و قسمت های آن می پردازیم. شکل (۵-۳)



شکل (۵-۳) تصویر کوره الکتریکی بکار رفته و متعلقات آن (آزمایشگاه تحقیقاتی نانو دانشگاه صنعتی شاهرود)

۵-۳-۲) متعلقات کوره :

این کوره از ۳ بخش عمده تشکیل شده است:

۱- المنتهای حرارتی: این قسمت از کوره وظیفه گرم کردن ناحیه های مختلف کوره را بر عهده دارد.

بنا به کاربردهای مختلف، کوره از نواحی مختلفی تشکیل می شود. کوره ۱۱۰۰ درجه موجود دارای

۲ ناحیه (Zone) می باشد.

۲- کنترلرهای دمایی: این کنترلرها به منظور کنترل کردن دما و بالا و پایین بردن دمای نواحی مختلف

با شیب دلخواه، طراحی شده است. کنترلر، مدل BATEC PC 21 برای این کار انتخاب شده است.

این وسیله قابلیت برنامه ریزی تا ۹ مرحله را دارد که برای کاربر این امکان را ایجاد می نماید تا به

نحو دلخواه دمای لحظه ای کوره را کنترل کند.

۳- لوله کوارتز: جنس این لوله به این منظور از کوارتز تهیه می شود که کوارتز شوک حرارتی بسیار

پایینی نسبت به مواد مشابه دارد که خود این توانایی را ایجاد می کند که در شیبهای دمایی

مختلف از خود استقامت زیادی نشان دهد. قطر داخلی این لوله ۵ cm و طول آن ۱۲۰ cm در نظر

گرفته شده است.

۵-۳-۳) آشنایی با سیستم خلأ

از آنجا که برای سنتز برخی از نانو ساختارها، ایجاد محیط خلأ لازم و ضروری است، این سیستم

همانطور که در شکل (۴-۵) مشاهده می شود، با مشخصات و اجزای زیر تهیه شده است:

۱- پمپ روتاری: این پمپ که ساخت کشور کره است، دارای ۸ متر مکعب حجم است و توانایی ایجاد

خلأ تا ۱۰ میلی تور را دارد.

۲- خلأ سنج دیجیتال : این وسیله به منظور اندازه گیری خلأ موجود در لوله خلأ پیش بینی شده است، که به صورت سری به پمپ و متعلقات بسته می شود.

۳- لوله ها و اتصالات : این قسمت از سیستم باید دارای دو خصوصیت بارز باشند:
الف: حفظ خلأ موجود.

ب: ایستادگی در برابر دماهای بالا.

به همین منظور از لوله ها و اتصالات استیل و همچنین رابطهایی از جنس سیلیکون استفاده شده است تا دارای مقاومت گرمایی بالایی باشند.

۴- سیستم گازشور : گاز و بخار حاصل از تبخیر مواد اولیه که توسط کوره تولید می شود مملو از مواد اسیدی و در برخی از موارد سمی است. این گازها با مکش پمپ وارد محفظه پمپ و از آنجا وارد محیط آزمایشگاه می شود. برای اینکه از این کار جلوگیری شود با استفاده از دو گازشور که حاوی آب یا روغن هستند، ابتدا گاز خروجی تصفیه می شود و سپس از محیط کار خارج می گردد.



شکل(۴-۵) تصویری از سیستم خلأ مورد استفاده در لایه نشانی به روش CVD (آزمایشگاه تحقیقاتی نانو دانشگاه صنعتی شاهرود)

۵-۴) مراحل سنتز نانو سیم اکسید روی :

برای تهیه و ساخت نانو اکسید روی اجرای چند مرحله لازم است که در زیر به برخی از آنها اشاره می شود. لازم به ذکر است به علت حساسیت بیش از حد این ماده به شرایط محیطی، ضروری است این مراحل با دقت کافی انجام گیرد.

۵-۴-۱) تهیه زیر لایه ها

بدلیل اینکه سنتز نانو اکسید روی به روش CVD در دمای بالا انجام می گیرد از زیر لایه هایی مانند لام شیشه ای که مقاومت دمایی کمی دارند، نمی توان استفاده کرد. از این رو از زیر لایه هایی مانند آلومینا (Al_2O_3) ، سیلیکون و ITO (از ITO در مناطق سرد کوره استفاده می شود) به عنوان بستر رشد و مکان جوانه زنی استفاده می شود. به علت آلودگی سطحی زیر لایه ها ابتدا باید سطوح آنها را با استفاده از روشهای شیمیایی و فیزیکی تمیز کرد. روشهای متعددی برای این منظور بکار می رود که مهمترین آنها عبارتند از :

۱- شستشو در محلول آب و اتانول در دستگاه التراسونیک.

۲- قرار دادن در محلول آب و صابون در حال جوش.

۳- شستشو در محلول آب و اسید کلریدریک (HCl) که به مقدار کافی رقیق شده باشد.

۴- شستشو با آب و استون

نکته : هیچگاه نباید از محلول اسیدی برای تمیز کردن ITO استفاده کرد. زیرا اسید سطح رسانای آنرا از بین می برد.

در پروسه سنتز نمونه ها، تمیز کاری زیر لایه هابه روش اچ شیمیایی به منظور بهبود سطح زیر لایه ها استفاده شده است. به این صورت که ابتدا زیر لایه ها را با استفاده از آب و الکل شستشو داده و سپس در

محلول رقیق شده اسید کلریدریک، HCl و اسید سولفوریک H_2SO_4 به مدت ۱۰ دقیقه در زیر هود می جوشانیم.

در مرحله بعد زیر لایه ها را در محلول اسید HF به مدت ۱۰ الی ۱۵ دقیقه قرار می دهیم. باید توجه کنیم که در تمامی مراحل استفاده از HF از ظروف پلاستیکی استفاده نموده و نکات ایمنی مخصوص کار با اسید فلوریدریک را رعایت نماییم. تمام مراحل شستشو با اسید و اچ نمونه ها باید با رعایت دقیق نکات ایمنی لازم و استفاده از ماسک دستکش و عینک و در زیر هود آزمایشگاهی انجام شود.

۵-۴-۲) مراحل انجام رشد:

در این قسمت به بررسی چگونگی رشد نانو ساختارهای اکسید روی می پردازیم. فلز روی با در نظر گرفتن شرایط مختلف، به نانو ساختارهای اکسیدی گوناگونی تبدیل می شود.



شکل (۵-۵) تصویری از کپسولهای گاز و درپوشها (آزمایشگاه تحقیقاتی نانو دانشگاه صنعتی شاهرود)

مواد اولیه لازم به منظور رشد اکسید روی در این روش، پودر فلز روی و همچنین گلوله (shot) فلز روی می باشد، که درجه خلوص برای هر کدام بسیار اهمیت دارد. گلوله های روی برای شرکت آلفا ایسر^{۴۷} با

⁴⁷ Alfa Aesar

خلوص ۹۹/۹۹۹۹ با اندازه های ۶-۱ mm می باشد. همچنین پودر Zn از تولیدات شرکت مرک^{۴۸} آلمان با خلوص ۹۵ درصد می باشد. در این روش از دو گاز آرگون به عنوان گاز حامل و همچنین از گاز اکسیژن به عنوان گاز فعال استفاده می شود. به دلیل حساسیت بیش از حد نیمرسانای ZnO به اکسیژن اضافی سعی شده است که از گازهایی با خلوص بالا استفاده شود. این دو کپسول گاز محصولی از شرکت ایرپروداکت^{۴۹} هستند با درجه خلوص ۹۹/۹۹۹۹ برای اکسیژن و ۹۹/۹۹۹۹ برای آرگون (شکل ۵-۵).

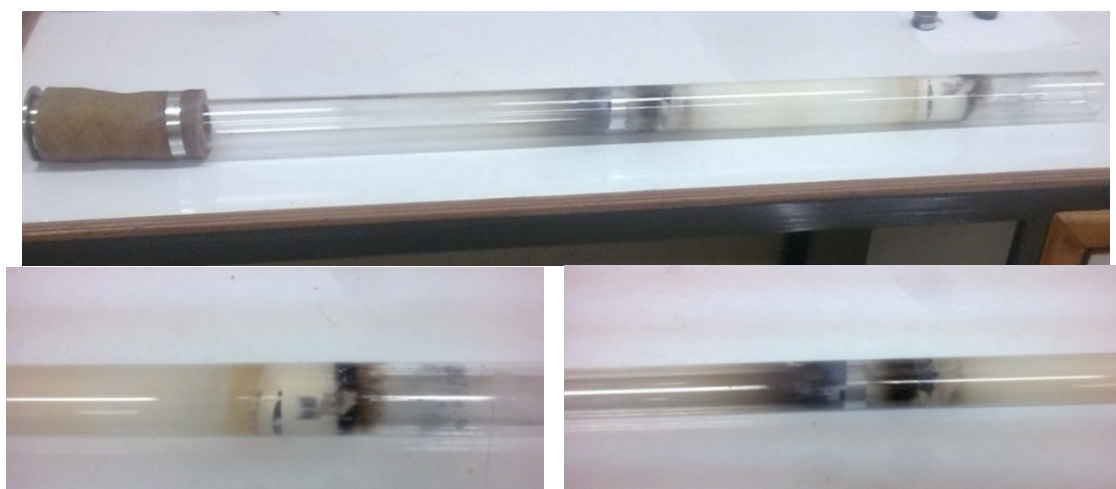
روش کار به این صورت است که ابتدا زیر لایه های از پیش تمیز شده را درون کوره قرار می دهیم. به گونه ای که مناطق سرد و گرم کوره را با توجه به قرارگیری Zone های کوره تعیین می کنیم. معمولاً لایه در مناطقی تشکیل می شود که از مراکز بسیار گرم کوره دور باشد. از آن جهت کوره را با اندازه گیریهایی مناسب به چند قسمت تقسیم می کنیم. آزمایش نشان می دهد که اگر تنها یکی از المنتهای کوره را روشن کنیم، مناطقی که برای رشد نانوساختارها مناسبند، بیشتر می شود. پس از اندازه گیری دقیق کوره، مقدار ماده مدنظر را پس از وزن کردن درون بوت می ریزیم. بوت می تواند از جنس کوارتز یا آلومینا باشد. با توجه به استقامت بالای کوارتز به شوک حرارتی و همچنین تمیز شدن سریع، ما از آن استفاده می کنیم. بهتر است که یک یا دو زیر لایه را به طور برعکس بر روی خود بوت کوارتز قرار دهیم. پس از قرار دادن بوت و همچنین زیر لایه ها در مکان مخصوص خود، درپوشهای کوره را بسته و کوره را روشن می نماییم. در این قسمت باید سعی شود درپوشها به گونه ای بسته شوند که خلأ مورد نیاز تأمین و از نشت آن جلوگیری شود. سپس کوره را با توجه به دمای رشد و همچنین شیب دمایی و ماندگاری در آن دما، پس از تنظیم کردن، روشن می کنیم. سپس سیستم خلأ را فعال می نماییم تا از خروج گازهای اضافی و همچنین هوای محیط اطمینان حاصل کنیم. پس از آن به آرامی شیر گاز آرگون و همچنین گاز اکسیژن را باز می کنیم به گونه ای که خلأ مناسب حفظ شود. روش مؤثر برای این کار استفاده از فلومترهای گاز می باشد. این فلومترها قادر به تنظیم گاز خروجی از کپسول گاز می باشند. پس از تنظیم گاز باید صبر کنیم تا کوره به دمای

⁴⁸ Merck

⁴⁹ AIR PRODUCTS

مدنظر رسیده و پس از طی مراحل تنظیمی خاموش شود. در این مرحله نمونه های سنتز شده را از کوره برداشته و برای عملیات آنالیز آماده می نماییم.

مشاهده می شود که در حین رشد برخی از مناطق لوله سفید رنگ، برخی سیاه رنگ و برخی خاکستری رنگ است. آنالیزهای موجود نشان می دهد که لایه سیاه رنگ مربوط به کربن موجود در لوله است که از بخار روغن تولید شده توسط پمپ ایجاد می شود. لایه خاکستری رنگ به این دلیل تشکیل می شود که در حین رشد اکسیژن کافی به آن منطقه نمی رسد و خود سبب می شود تا در مقایسه با مناطق سفید رنگ اکسید روی به خوبی تشکیل نشود. شکل (۵-۶).



شکل (۵-۶) تصویری از نمونه های آنالیز شده در لوله کوارتز

۵-۵) معرفی نمونه های سنتز شده:

بر اساس توضیحات ارائه شده در این فصل با روشهای مختلف و تحت شرایط متفاوت تعداد زیادی نمونه نانو ساختار ZnO رشد داده شده است که به علت محدودیت منابع مالی پروژه استفاده از XRD, SEM, PL برای تمامی نمونه ها مقدور نبود و فقط تعدادی از آنها با توجه به مطالعات اولیه انجام شده جهت

سنجشهای تکمیلی انتخاب و مورد مطالعه ساختاری و اپتیکی قرار گرفته است. در فصل ششم نیز به خواص الکتریکی این نمونه ها که پارامتر مناسبی برای شناسایی گازها در سنسورهای گازی است اشاره خواهد شد. در جدول (۲-۵) کد شناسایی و مشخصات مربوط به رشد نمونه های مورد مطالعه آمده است.

جدول (۲-۵) کدشناسایی و مشخصات نمونه های سنتز شده

ردیف	کد نمونه	روش رشد	دمای رشد	نوع زیر لایه
۱	A	CVD	۵۶۰	ITO
۲	B	CVD	۵۶۰	سیلیکون
۳	C	PVD + عملیات حرارتی	۵۵۰	Al ₂ O ₃
۴	D	CVD	۵۶۰	ITO
۵	E	CVD	۵۸۰	ITO
6	F	CVD	۵۶۰	Al ₂ O ₃
۷	G	Spray	۵۵۰	سیلیکون

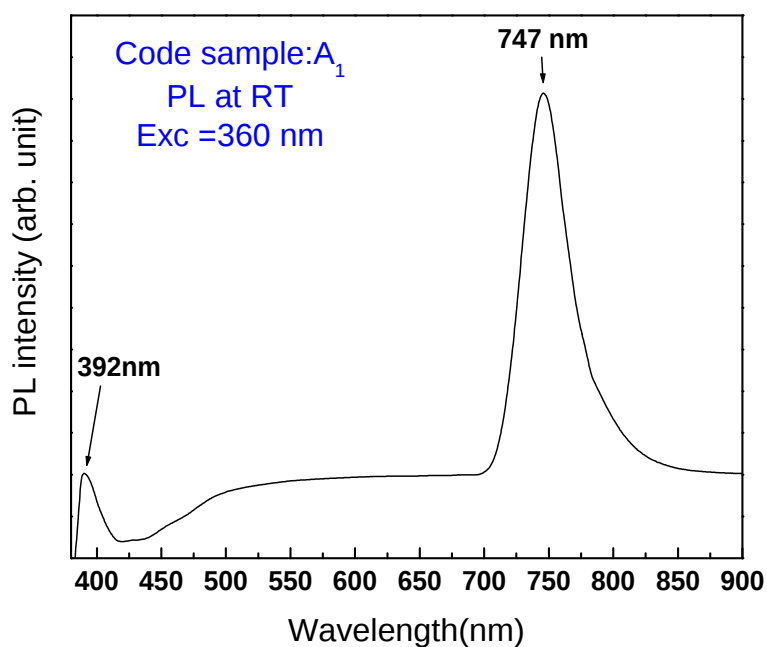
تذکر: نمونه های A₁، A₂، C₁ و C₂ مربوط به نمونه هایی می شوند که در شرایط یکسانی رشد یافته اند با این تفاوت که در نمونه های A₁ و C₁ نمونه ها بر روی بوت قرار داشته اند.

۵-۶) آنالیز نمونه های سنتز شده

۵-۶-۱) طیف اپتیکی نمونه ها

برای مطالعات اپتیکی نمونه های سنتز شده از تکنیک فوتولومینسانس استفاده شده است (این نمونه ها در دانشگاه صنعتی شریف مورد بررسی قرار گرفته اند) که در این خصوص برای تحریک نمونه ها از یک منبع UV با طول موج ۳۶۰ nm و طیف سنجی در دمای اتاق انجام شده است. نمودارهای زیر طیف فوتولومینسانس چند نمونه از نمونه های رشد داده شده را نشان می دهند که در هر تصویر طول موج تحریکی و کد شناسایی نمونه مشخص شده است.

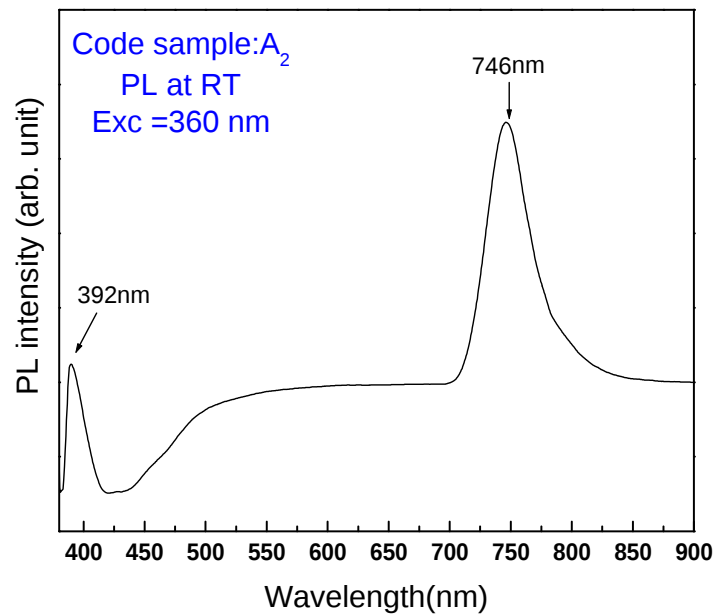
شکل ۵-۷ الف)



شکل ۵-۷ الف : طیف PL مربوط به نمونه A₁ گرفته شده در دانشگاه صنعتی شریف

همانگونه که در طیف PL نمونه A₁ مشاهده می شود دو پیک در ناحیه UV و IR به ترتیب در طول موجهای ۳۹۲ و ۷۴۷ از نمونه گسیل شده است که پیک مربوطه به ناحیه IR به طور نسبی دارای شدت بیشتری است. با توجه به گاف نواری ZnO ، ۳٫۳۶ev در دمای اتاق پیک مربوط به ناحیه UV مربوط به گسیل اصلی ZnO می باشد و پیک ۷۴۷ nm احتمالاً مربوط به نواقص شبکه ای ناشی از جایگزینی اتمهای اکسیژن می باشد.

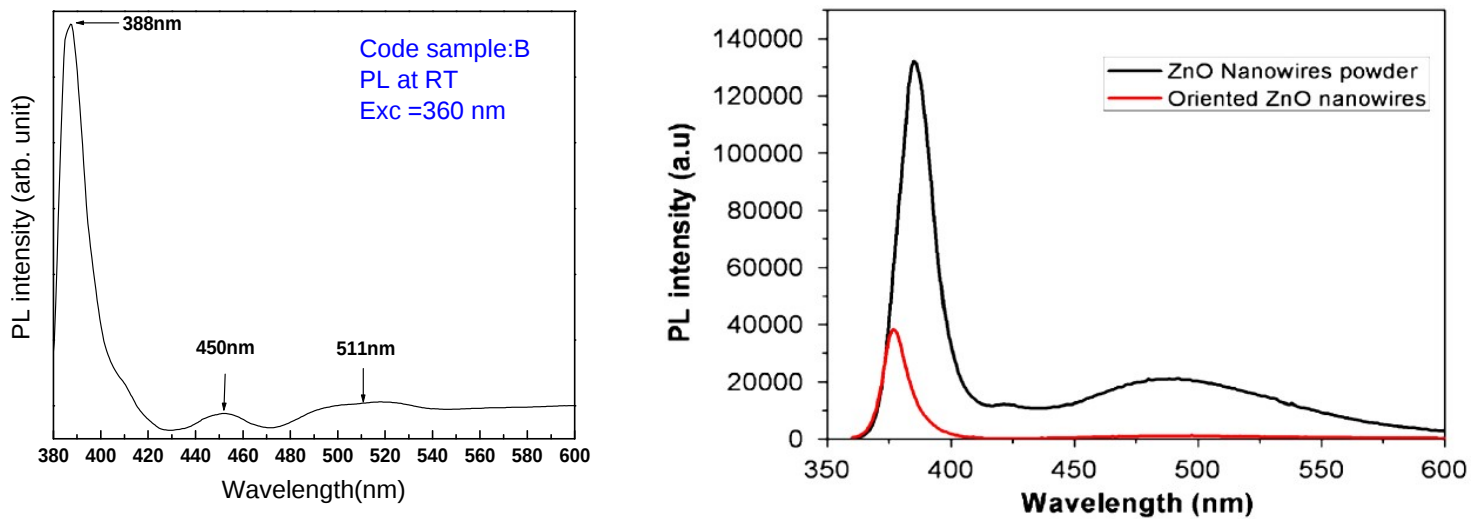
شکل ۵-۷ ب)



شکل ۵-۷ ب : طیف PL مربوط به نمونه A₂ گرفته شده در دانشگاه صنعتی شریف

در طیف گسیلی نمونه A₂ مشابه نمونه قبلی A₁ دو پیک در ناحیه UV و IR با طول موجهای به ترتیب ۳۹۲nm و ۷۴۶ nm مشاهده می شود. و تنها تفاوت آن با نمونه قبلی افزایش نسبی شدت گسیلی پیک ناحیه UV (۳۹۲nm) است.

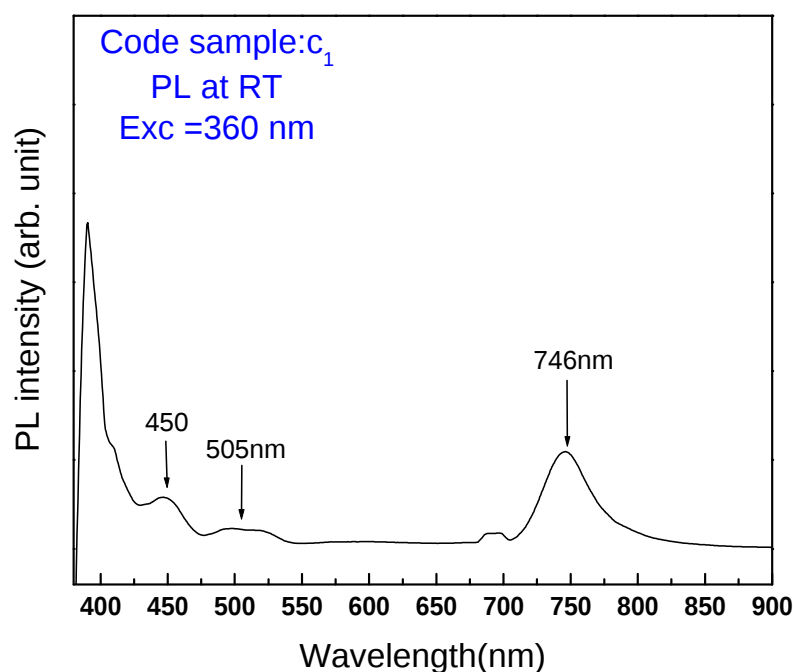
شکل ۵-۷ ج)



شکل ۵-۷ ج: طیف PL مربوط به نمونه B گرفته شده در دانشگاه صنعتی شریف و طیف مربوط به مقاله He Yong-ning *et al*

در طیف اپتیکی این نمونه پیک اصلی در ناحیه UV با شدت نسبی بیشتر نسبت به پیکهای بعدی در طول موجهای ۴۵۰ nm و ۵۱۱ nm مشاهده می شود. ولی بر خلاف نمونه های قبلی در ناحیه IR پیکی مشاهده نمی شود. (که با مقالات He Yong-ning *et al.* و LiXin, *et al.* مقایسه شده است) در مورد منشأ دو پیک ضعیف ۴۵۰nm و ۵۱۱ nm به طور دقیق توضیحی وجود ندارد.

شکل ۵-۷ د)

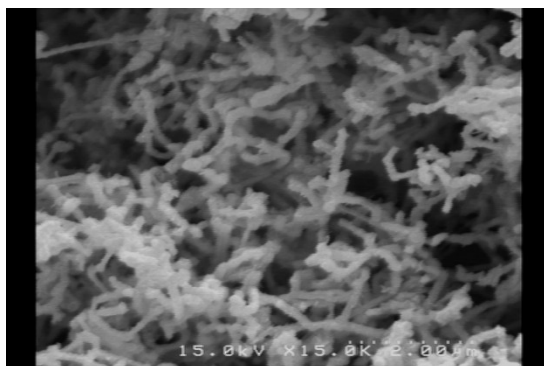


شکل ۵-۷ د: طیف PL مربوط به نمونه C₁ گرفته شده در دانشگاه صنعتی شریف

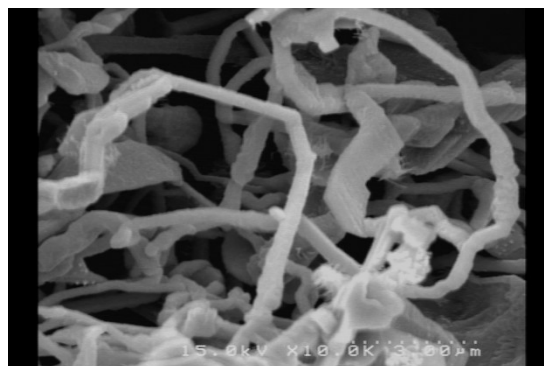
همانگونه که در طیف گسیلی این نمونه مشاهده می شود، پیک اصلی گسیلی که در ناحیه UV قرار گرفته است، دارای شدت بیشتری نسبت به پیکهای بعدی است، که به ترتیب در طول موجهای ۴۵۰ nm، ۵۰۵ nm و ۷۴۶ nm قرار گرفته اند و رفتار این نمونه تا حدودی از رفتار هر سه نمونه قبلی تبعیت می کند. به گونه ای که مانند دو نمونه اول یک پیک گسیلی در ناحیه IR (۷۴۶ nm) دارد. با این تفاوت که شدت آن بسیار کمتر از دو نمونه اول می باشد. همچنین این نمونه مشابه نمونه سوم در ۴۵۰ nm و ۵۰۵ nm دارای دو طیف گسیلی بسیار ضعیف می باشد.

۵-۶-۲) SEM نمونه ها

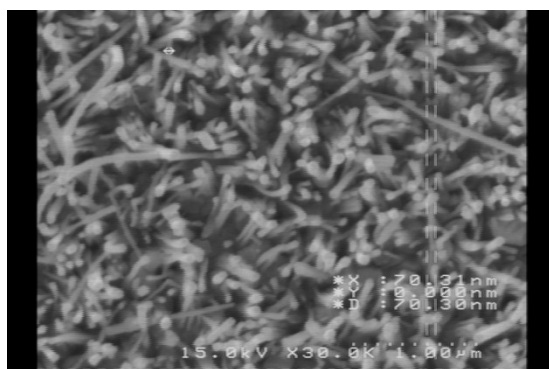
نمونه های رشد داده شده جهت مطالعه ساختاری با میکروسکوپ الکترونی گسیل میدان FE-SEM مورد مطالعه قرار گرفته اند (این نمونه ها در دانشکده فنی دانشگاه تهران مورد آنالیز قرار گرفته است) و همانطور که قبلاً اشاره شد با توجه به محدودیتهای موجود فقط تعدادی از آنها مورد مطالعه قرار گرفته اند. تصاویر SEM بدست آمده تشکیل نانوسیمها و نانومیله های ZnO را به خوبی نشان می دهند. به عنوان نمونه در تصاویر (۵-۸-الف تا د) تشکیل نانوساختارهای یک بعدی با ضخامت حدود ۸۰-۷۰ nm به خوبی قابل مشاهده است. در تصویر (۵-۸-ه) تشکیل نانو میله های ZnO با مقطع شش ضلعی قابل تشخیص است.



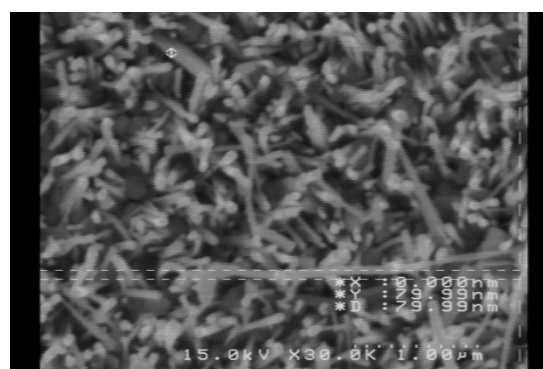
شکل ۵-۸-ب : عکس SEM گرفته شده از نمونه A₂
(دانشکده فنی دانشگاه تهران)



شکل ۵-۸-الف : عکس SEM گرفته شده از نمونه F
(دانشکده فنی دانشگاه تهران)



شکل ۵-۸-د : عکس SEM گرفته شده از نمونه D₂
(دانشکده فنی دانشگاه تهران)

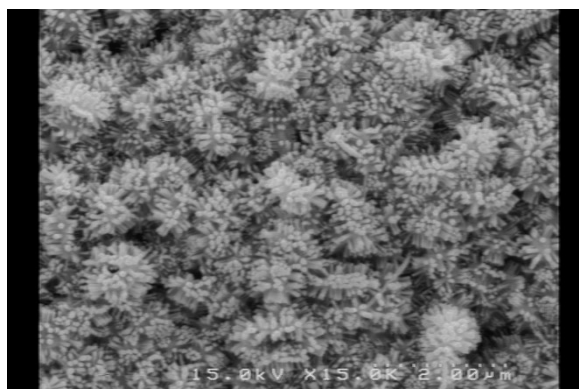


شکل ۵-۸-ج : عکس SEM گرفته شده از نمونه D₁
(دانشکده فنی دانشگاه تهران)



شکل ۵-۸-ه : عکس SEM گرفته شده از نمونه A_2 نانو میله با مقطع ۶ ضلعی (دانشکده فنی دانشگاه تهران)

در تصاویر (۵-۸-و) و (۵-۸-ز) تشکیل نانو میله های با قطر تقریبی ۶۰-۷۰ نانومتر و طول ۳۰۰-۴۰۰ نانومتر قابل مشاهده است.

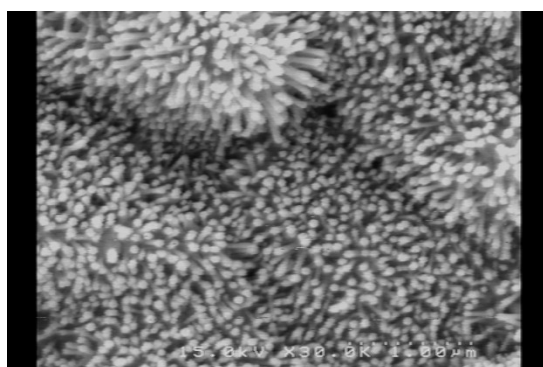


شکل ۵-۸-ز : عکس SEM گرفته شده از نمونه C_2 (دانشکده فنی دانشگاه تهران)

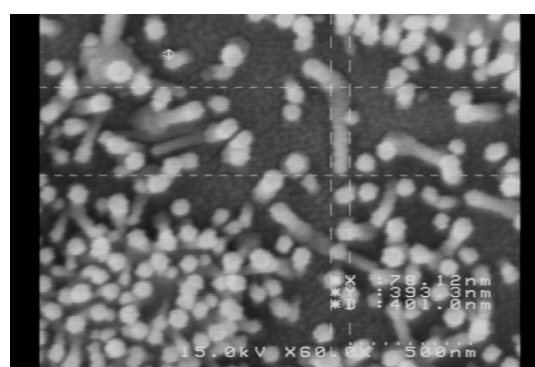


شکل ۵-۸-و : عکس SEM گرفته شده از نمونه C_1 (دانشکده فنی دانشگاه تهران)

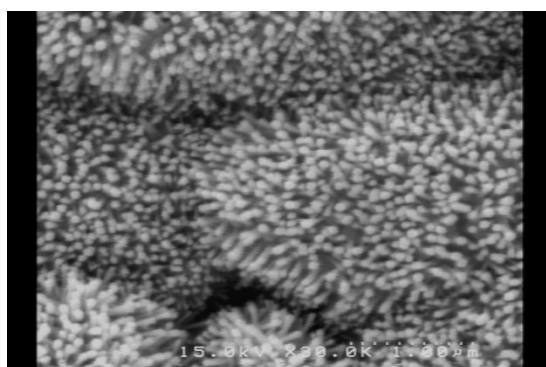
تصاویر نشان دهنده (۵-۸-ح) و (۵-۸-ط) و (۵-۸-ی) و (۵-۸-ک) نانو میله های یک بعدی مشابه کولنی مرجانی با قطر حدود ۷۰-۸۰ نانومتر و طول تقریبی ۴۰۰ نانومتر می باشد.



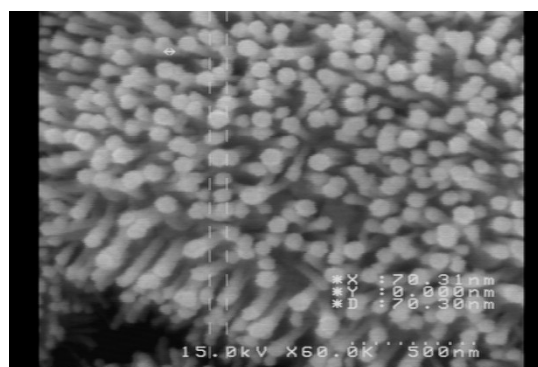
شکل ۵-۸-ط: عکس SEM گرفته شده از نمونه E_2 ، نانو میله های یک بعدی کولنی مرجانی (دانشکده فنی دانشگاه تهران)



شکل ۵-۸-ح: عکس SEM گرفته شده از نمونه E_1 ، نانو میله های یک بعدی کولنی مرجانی (دانشکده فنی دانشگاه تهران)

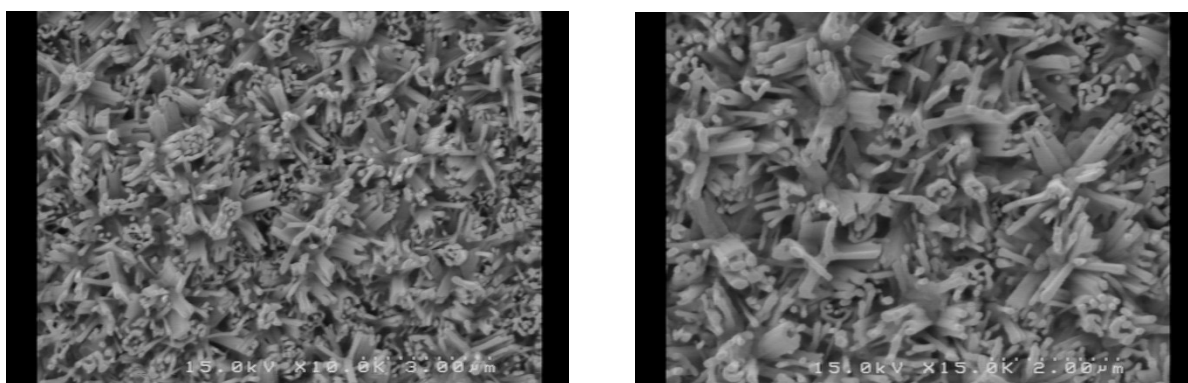


شکل ۵-۸-ک: عکس SEM گرفته شده از نمونه E_4 ، نانو میله های یک بعدی کولنی مرجانی (دانشکده فنی دانشگاه تهران)



شکل ۵-۸-ی: عکس SEM گرفته شده از نمونه E_3 ، نانو میله های یک بعدی کولنی مرجانی (دانشکده فنی دانشگاه تهران)

تصاویر (۸-۵ ل) و (۸-۵ م) تشکیل نانو فلاورهای ZnO^{50} با ساختارهای میله ای یگانه و چندگانه به طول تقریبی ۱ میکرون و قطر ۸۰ نانومتر را نشان می دهند.



شکل ۸-۵- ل ، ۸-۵- ی: عکسهای SEM گرفته شده از نمونه g (دانشکده فنی دانشگاه تهران)

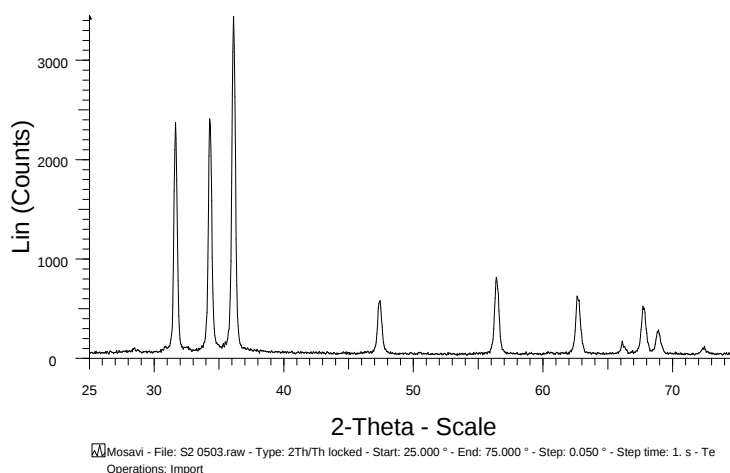
۵-۶-۳) نتیجه گیری

تشکیل نانو ساختارهای یک بعدی ZnO با روشهای متفاوت شیمیایی و فیزیکی بکارگرفته شده توسط مطالعات ساختاری و اپتیکی تأیید شده است و با توجه به نحوه رشد نانو ساختارها همانگونه که از تصاویر SEM و طیفهای اپتیکی PL مشاهده می گردد، تشکیل نانو ساختارها (نانوسیمها، نانو میله ها و نانوفلاورها) و نیز ابعاد و خصوصیات اپتیکی آنها تابع شرایط رشد بوده و می توان با کنترل شرایط رشد به ساختارهای مورد نظر دست یافت. بدیهی است با توجه به کاربردهای مختلف این نانو ساختارها مانند استفاده از آنها در قطعات نوری، سنسورهای گازی، قطعات الکترونیکی و ضروری است که متناسب با هدف پروژه فرآیند رشد انتخاب و تحت کنترل قرار گیرد. با توجه به هدف پروژه حاضر جهت استفاده از این نانوساختارها در سنسورهای گازی در فصل بعدی نتایج تستهای شناسایی گاز مورد بحث و بررسی قرار گرفته و ساختارهای مناسب جهت کاربرد سنسور گازی معرفی می گردد.

⁵⁰ Nanoflower

XRD نمونه ها :

یکی از مهمترین تستهای لازم برای اطمینان از تشکیل یک فاز کریستالی طیف نگاری پرتو ایکس (XRD) می باشد که طیف سنجی انجام شده برای نمونه ها به خوبی اثبات کننده تشکیل فاز کریستالی اکسید روی در نمونه های سنتز شده می باشد. شکل ۹-۵ نمونه ای از طیفهای تهیه شده می باشد که در دانشگاه علوم پایه دامغان گرفته شده است و بیانگر تشکیل پیکهای اصلی اکسیدروی است.



شکل ۹-۵ تصویر XRD تهیه شده از نمونه A که نشاندهنده تشکیل فاز کریستالی ZnO می باشد (دستگاه پرتو ایکس بکار رفته در آزمایشگاه تحقیقاتی فیزیک حالت جامد دانشگاه دامغان قرار دارد)

فصل ششم :

نتایج سنجش سنسور گازی

همان طور که در فصل چهارم اشاره شد، برای تشخیص گازها و مواد شیمیایی به ابزاری نیازمندیم که بتواند به عنوان حسگر گازی عمل کند. از این رو اکسید روی می تواند به عنوان یک نیمرسانای فعال در این حوزه ایفای نقش نماید. این نقش، خود را به صورت تغییر در هدایت الکتریکی بر اثر وجود گازهای مختلف نشان می دهد. در این آشکار سازی، در اثر جذب، یا واکنش گازها با سطح اکسید روی، پارامترهای الکتریکی آن دچار تغییر می شود. این امر به دلیل تحرک بالای الکترونهای رسانش در این ماده و پایداری شیمیایی و حرارتی آن ضمن شرایط آزمایش می باشد. لازم به ذکر است، اتم های موجود در سطح ZnO نمی توانند تمام الکترونهای ظرفیت خود را در پیوندها به اشتراک بگذارند. این پدیده منجر به ایجاد یک نیروی دایمی به سمت داخل می شود. جذب مولکول های گاز توسط اکسید روی باعث کاهش انرژی سطحی ماده جامد می شود. جذب مولکول های گاز به دو شکل ممکن است صورت بگیرد:

الف) جذب فیزیکی که ناشی از ایجاد نیروهای واندروالس بین مولکول هاست.

ب) جذب شیمیایی که با ایجاد پیوند شیمیایی از طریق تبادل الکترون بین اتم ها همراه است.

در سال ۱۹۹۱ یامازو و همکارانش نشان دادند که حجم اکسیدهای فلزی متشکل از ساختارهای نانو، تقریباً از حاملهای بار تهی می باشند و فقط حاملها در حالت های سطحی به دام می افتند به همین دلیل رسانندگی کمتری را نسبت به مواد متشکل از لایه نازک، در هوای محیط دارند. ولی در عوض در هنگام قرار گرفتن در معرض گازهای هدف، نانوساختارها تغییرات رسانندگی بزرگتری را از خود نشان می دهند، زیرا حاملهای بیشتری از حالت به دام افتاده به نوار هدایت منتقل می شوند. از آنجا که سنسورهای گاز نیمرسانا بر اساس پدیده تغییر سطحی کار می کنند، (گاز با اتمهای لایه ی سطحی واکنش داده سبب تغییر سطح باند انرژی از نیمرسانا به رسانا یا نارسانا می شود) و چون نانوساختارهای گوناگون از جمله نانو ساختارهای یک بعدی، این خاصیت را دارا می باشند که دارای سطوح فعال نسبتاً بالایی نسبت به موارد مشابه کپه ای خود می باشند، استفاده از آنها به عنوان سنسور گازی حائز اهمیت است.

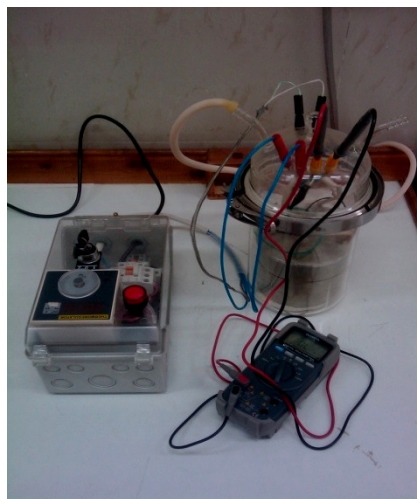
در این فصل بطور مفصل به توصیف ساخت و تهیه سنسور گازی پرداخته و روشهای سنجش گازهای مختلف را با آن بررسی می نماییم. سعی شده است با استفاده از نمونه های سنتز شده با روشهای مختلف که در فصل پنجم در مورد آنها بحث شد، عمل سنسوری را انجام داده، و نتایج را به صورت نمودار و جداول منظمی ارائه نماییم. در آخر به بررسی و تفاوت آنها با نمونه های مشابهی که با روشهای لایه نشانی لایه نازک بدست آمده اند ، می پردازیم.

۱-۶) ساختمان سنسور گازی:

سنسور گازی که در این قسمت آنرا معرفی می کنیم، به منظور سنجش گازهای مختلف با استفاده از محاسبه تغییرات مقاومت نانو ساختارهای یک بعدی ZnO می باشد. به همین دلیل این سیستم از قسمتهای مختلفی تشکیل شده است که در زیر به شرح آنها می پردازیم (شکل ۱-۶).

۲-۶) رآکتور یا محفظه اصلی گاز:

این رآکتور که از جنس پیرکس تهیه شده است ، به گونه ای طراحی شده است که بتواند از یک سو خلأ محیط را تأمین کند و از یک سو مکانی برای ورود گاز داشته باشد. به همین منظور برای درب مخزن آن یک ورودی به عنوان ورودی گاز طراحی شده است که با شلنگهای مخصوص به کیپسول گاز وصل می شود و یک خروجی که به منظور ایجاد خلأ طراحی شده است که به پمپ خلأ متصل می شود. همچنین ورودیهایی به منظور قرار دادن رابط برق در آن تعبیه شده است.



شکل ۶-۱ شکل کلی سنسور گازی

۳-۶) سیستم الکتریکی :

این قسمت شامل هیتر برقی، کنترلر دما، دماسنج و مولتی متر است که در زیر به طور جداگانه مورد بررسی قرار می گیرند.

۳-۶-۱) هیتر برقی :

در سنجش گازها با استفاده از سنسورهای بر پایه نانو ساختارهای ZnO تأثیر دما فاکتور بسیار مهمی محسوب می شود. زیرا در نیمرساناها با افزایش دما، مقاومت الکتریکی کم شده و خود عاملی برای محاسبات حسگری بشمار می آید. وسیله ای که به منظور افزایش دما در این قسمت بکار گرفته شده است هیتر برقی ۸۰۰W است که توانایی گرم کردن زیر لایه ها را تا ۲۵۰ درجه سانتیگراد دارد. به منظور جلوگیری از انتقال گرما به بخشهای مختلف رآکتور، از عایقهای حرارتی مناسب استفاده شده است و تمامی سیمهای برق و اتصالات با پوششهای گرمایی محافظت می شوند.

۶-۳-۲) کنترلر دما :

در قسمت‌های مختلفی از آزمایشات به منظور در نظر گرفتن پارامترهای گوناگون ملزم به ثابت نگه داشتن دما می باشیم. برای این منظور از کنترلر دما استفاده می کنیم، تا بتوانیم در دمای دلخواه سیستم گرمایی خود را خاموش یا روشن کنیم.

۶-۳-۳) دماسنج :

با اینکه می توان با کنترلر دما سیستم گرمایی را تحت کنترل خود درآوریم ، اما برای ثبت دقیق دمای لحظه ای از دما سنج مناسبی استفاده می کنیم.

۶-۳-۴) مولتی متر:

برای ثبت دقیق مقاومت الکتریکی در هر لحظه به مولتی متر احتیاج داریم تا در هر لحظه بتوانیم اثر دما و فشار گاز را بر تغییر مقاومت نانو ساختارهای اکسید روی مشاهده نماییم.

۶-۴) سیستم گاز رسانی :

در این قسمت برای کنترل گاز ورودی به مخزن اصلی گاز از فلومترهای دقیقی استفاده می شود که قابلیت اندازه گیری فلوی گاز از $0 - 100 \text{ CC/min}$ و $100 - 1000 \text{ CC/min}$ را دارد.

۶-۵) سیستم خلأ :

از آنجا که کارایی سنسورها به ویژه در اندازه گیری تغییرات مقاومت به شدت با تغییرات فشار محیط وابسته است ، به همین منظور برای ایجاد خلأ نسبی از یک پمپ روتاری و همچنین از یک خلأ سنج برای محاسبه خلأ موجود استفاده می کنیم.

۶-۷) آنالیز و بررسی تستهای سنسوری

در این قسمت به بررسی آزمایشات گوناگون و نتایج آنها می پردازیم. به علت شرایط و تنوع کاری از لحاظ رشد و انتخاب زیر لایه، مجبور به انجام تستهای گوناگونی با نمونه های متعددی شدیم. در اینجا به تحلیل یکی از این نمونه ها که تشکیل شده از نانوساختار یک بعدی که با روش اسپری بر روی زیر لایه سیلیکون رشد داده شده است، می پردازیم. از آنجا که رفتار سنسوری بر پایه حساسیت سنسور استوار است، روشهای مختلفی را برای بررسی این مهم در نظر می گیریم. که در ادامه به تفصیل به آنها می پردازیم.

۶-۷-۱) حساسیت^{۵۱}:

خواص حسگری یک سنسورگازی با شاخصی با عنوان حساسیت بیان می شود که نشاندهنده تغییرات مقاومتی سنسور در معرض گاز مورد استفاده نسبت به هوا است، که با رابطه زیر بیان می شود.

$$S = \left(\frac{R_g}{R_o} - 1 \right)$$

که در آن R_g مقاومت سنسور در حضور گاز و R_o مقاومت سنسور در هوای اتاق می باشد.

۶-۷-۱-۱) حساسیت سنسور در دمای ثابت:

با توجه به هدف پایان نامه، از نمونه های نانو ساختار اکسید روی سنتز شده به روی زیر لایه ها به عنوان نانو حسگر گازی جهت تشخیص گاز اکسیژن در شرایط متفاوت دمایی با فلوی گاز ثابت استفاده شده است، که نتایج حاصل از حسگری گاز اکسیژن در دمای اتاق و ۳ دمای دیگر (۵۰ و ۱۰۰ و ۱۵۰ درجه سانتیگراد) مورد بحث و بررسی قرار می گیرد.

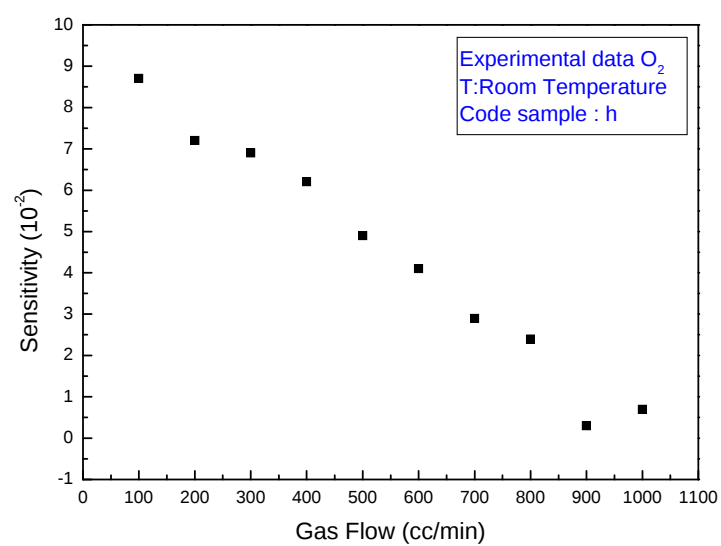
⁵¹Sensitivity

الف (نتایج حسگری اکسیژن در دمای اتاق

مقاومت الکتریکی نمونه در مجاورت هوا (R_0) برابر است با ۸۵ کیلو اهم.

جدول ۱-۶ میزان حساسیت سنسور در دمای اتاق در فلو های مختلف گاز اکسیژن

حساسیت Sensitivity	R_g مقاومت الکتریکی ($K\Omega$)	فلوی گاز اکسیژن (CC/min)	دما ($^{\circ}C$)
$8,7 \times 10^{-2}$	۸۵,۶	۱۰۰	دمای محیطی ($27^{\circ}C$)
$7,2 \times 10^{-2}$	۸۵,۳	۲۰۰	
$6,9 \times 10^{-2}$	۸۷,۱	۳۰۰	
$6,2 \times 10^{-2}$	۸۷,۵	۴۰۰	
$4,9 \times 10^{-2}$	۸۸,۵	۵۰۰	
$4,1 \times 10^{-2}$	۸۹,۲	۶۰۰	
$2,9 \times 10^{-2}$	۹۰,۳	۷۰۰	
$2,4 \times 10^{-2}$	۹۰,۹	۸۰۰	
$0,3 \times 10^{-2}$	۹۱,۲	۹۰۰	
$0,7 \times 10^{-2}$	۹۲,۴	۱۰۰۰	



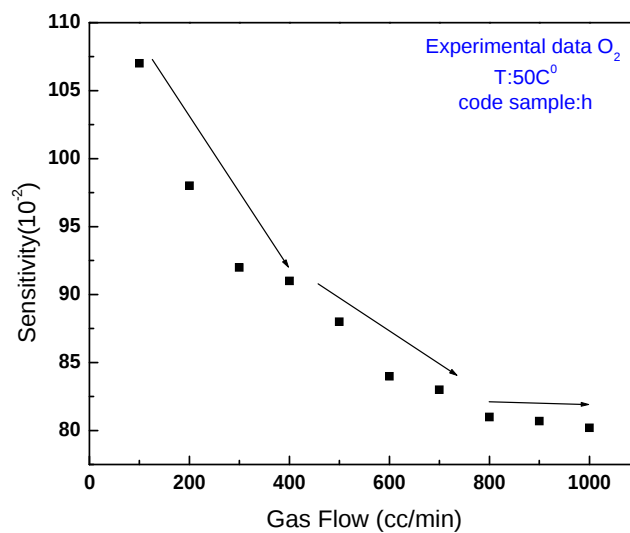
شکل ۶-۲ منحنی تغییرات حساسیت سنسور بر حسب فلوی گاز اکسیژن در دمای اتاق

همانطور که نمودار بدست آمده از نتایج سنجش گاز اکسیژن نشان می دهد، حساسیت لایه سنتزشده در مقابل تغییرات فلوی گاز بر حسب میلی تور به صورت خطی کاهش پیدا می کند. لازم به ذکر است که نمونه استفاده شده برای این سنجش بر روی زیر لایه آلومینا لایه نشانی شده است و شکل‌های ۵-۸-ل، ۵-۸-ی تصاویر SEM مربوط به این نمونه می باشند.

ب) نتایج حسگری اکسیژن در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد

جدول ۶-۲ میزان حساسیت سنسور در دمای (۵۰°C) در فلو های مختلف گاز اکسیژن

حساسیت Sensitivity	مقاومت الکتریکی (K Ω)	فلوی گاز (CC/ min)	دما (°C)
1.07×10^{-2}	۱۷۶,۳	۱۰۰	۵۰ (°C)
9.8×10^{-2}	۱۶۸,۵	۲۰۰	
9.2×10^{-2}	۱۶۳,۶	۳۰۰	
9.1×10^{-2}	۱۶۲,۴	۴۰۰	
8.8×10^{-2}	۱۶۰,۴	۵۰۰	
8.4×10^{-2}	۱۵۷,۱	۶۰۰	
8.3×10^{-2}	۱۵۵,۷	۷۰۰	
8.1×10^{-2}	۱۵۴,۱	۸۰۰	
8.07×10^{-2}	۱۵۳,۶	۹۰۰	
8.02×10^{-2}	۱۵۳,۲	۱۰۰۰	

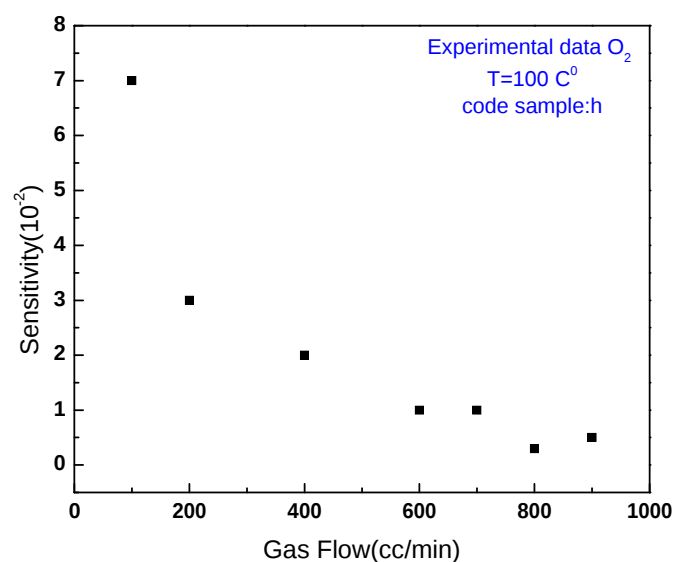


شکل ۶-۳ منحنی تغییرات حساسیت سنسور بر حسب فلو ی گاز اکسیژن در دمای (۵۰°C)

در این تصویر همان نمونه قبلی برای حسگری گاز اکسیژن در فلوهای مختلف مورد استفاده قرار گرفته است. ولی سنجش در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد انجام گرفته است و همانگونه که از نمودار پیداست رفتار حسگر نانویی به ۳ ناحیه با شیبهای $m_1 = -0.05$, $m_2 = -0.02$, $m_3 = -0.001$ تقسیم شده است. به عبارت دیگر حساسیت با مقدار کم اکسیژن کاهش یافته است.

ج (نتایج حسگری اکسیژن در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد

حساسیت سنسور در های مختلف گاز	1×10^{-2}	۸۵,۱	۷۰۰	جدول ۳-۶ میزان دمای (۱۰۰°C) در فلو اکسیژن
	0.3×10^{-2}	۸۵,۳	۸۰۰	
	0.5×10^{-2}	۸۵,۵	۹۰۰	
	13.4×10^{-3}	۹۶,۴	۱۰۰۰	
		الکتریکی (K Ω)		
دمای محیط (۱۰۰°C)	7×10^{-2}	۹۱,۶	۱۰۰	
	3×10^{-2}	۸۷,۷	۲۰۰	
	1.8×10^{-2}	۸۶,۶	۳۰۰	
	2×10^{-2}	۸۵,۲	۴۰۰	
	3.8×10^{-2}	۸۸,۳	۵۰۰	
	1×10^{-2}	۸۶,۱	۶۰۰	



شکل ۴-۶ منحنی تغییرات حساسیت سنسور بر حسب فلوی گاز اکسیژن در دمای (۱۰۰°C)

با توجه به نتایج حسگری در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد که در نمونه بالا آمده است تا فلوی ۳۰۰ میلی تور حساسیت کاهش می یابد و پس از آن حسگر به حالت اشباع می رود و به عبارت دیگر در این دما برای فلوهای پایین حسگری با دقت خوبی صورت می پذیرد و در فلوهای بالاتر این نانو حسگر پاسخگو نیست.

د) نتایج حسگری اکسیژن در ۱۵۰ درجه سانتیگراد

حساسیت سنسور در

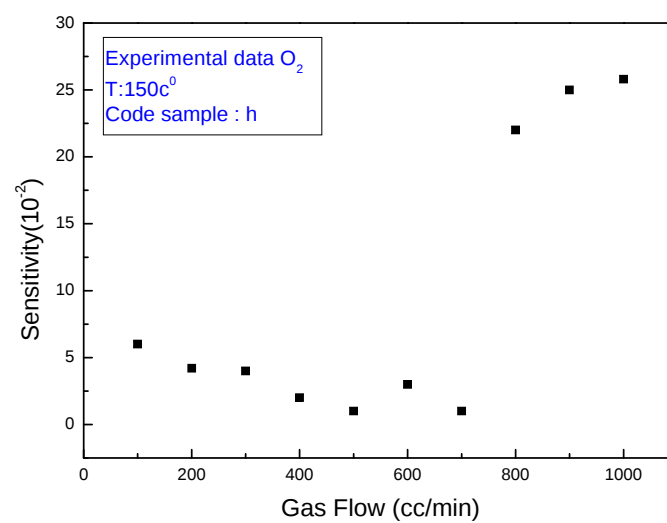
های مختلف گاز

4×10^{-2}	۸۲	۳۰۰	
2×10^{-2}	۸۳,۸	۴۰۰	
1×10^{-2}	۸۶,۶	۵۰۰	
Sensitivity	۸۷,۷	(CC/min)	
1×10^{-2}	۹۳,۶	۷۰۰	
22×10^{-2}	۱۰۳,۹	۸۰۰	
25×10^{-2}	۱۰۶,۶	۹۰۰	
45.1×10^{-2}	۱۱۷,۴	۱۰۰۰	

جدول ۴-۶ میزان

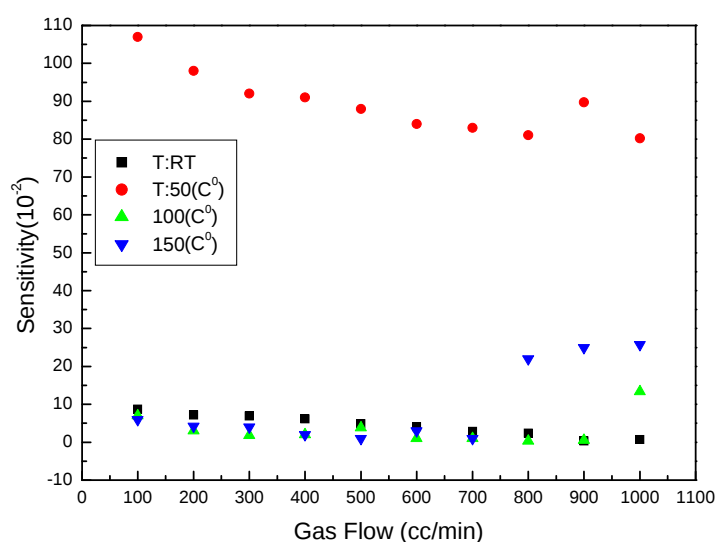
دمای (۱۵۰°C) در فلو

اکسیژن



شکل ۵-۶ منحنی تغییرات حساسیت سنسور بر حسب فلوی گاز اکسیژن در دمای (۱۵۰°C)

با توجه به نمودار بدست آمده برای حسگری در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد ملاحظه می گردد که بر خلاف حالت قبلی عامل حسگری با افزایش فلوی گاز اکسیژن ابتدا کمی کاهش و سپس افزایش می یابد. در نمودار ۵-۶ حالت کلی برای تمامی دماها رسم شده است.



شکل ۶-۶ مقایسه تغییرات حساسیت سنسور نانو ساختار برحسب فلوی گاز اکسیژن در دماهای مختلف

نتیجه گیری :

نانو حسگر ZnO با ساختار نانو فلور جهت حسگری گاز اکسیژن در دماهای پایین از حساسیت خوبی برخوردار است. به عبارت دیگر دمای این حسگر باید در محل مورد استفاده به دمای محیط نزدیکتر باشد.

۶-۷-۲) حساسیت سنسور در فلوی گاز ثابت:

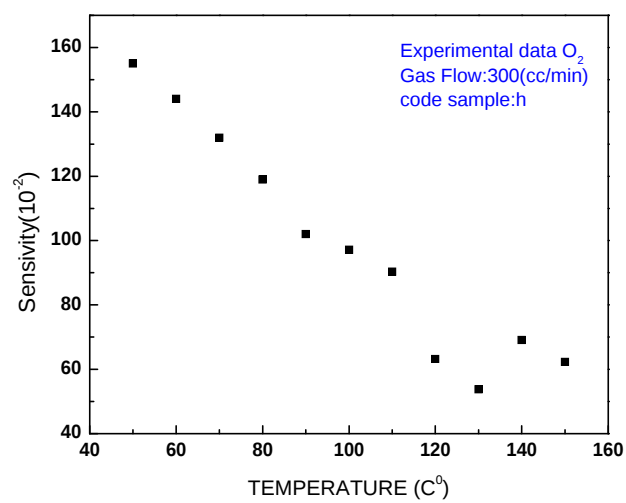
در مرحله بعدی آزمایش، فلوی گاز را ثابت در نظر می گیریم و دمای زیر لایه را تغییر می دهیم. فلوی گاز در

مقادیر ۳۰۰، ۶۰۰ و ۹۰۰ میلی تور ثابت اختیار شده است و دما از ۵۰ تا ۱۵۰°C تغییر یافته است.

الف) حسگری گاز اکسیژن در فلوی ثابت ۳۰۰cc/min

جدول ۵-۶ میزان حساسیت سنسور در فلوی گاز ثابت ۳۰۰cc/min اکسیژن در دماهای مختلف

حساسیت Sensitivity	مقاومت الکتریکی (KΩ)	دما (°C)	فلوی گاز (CC/ min)
155×10^{-2}	۲۱۷,۳	۵۰	فلوی ثابت ۳۰۰ CC/min
144×10^{-2}	۲۰۸,۲	۶۰	
132×10^{-2}	۱۹۷,۹	۷۰	
119×10^{-2}	۱۸۶,۶	۸۰	
102×10^{-2}	۱۷۷,۲	۹۰	
$97,1 \times 10^{-2}$	۱۶۷,۶	۱۰۰	
$90,3 \times 10^{-2}$	۱۶۱,۸	۱۱۰	
$63,2 \times 10^{-2}$	۱۳۸,۸	۱۲۰	
$53,8 \times 10^{-2}$	۱۳۰,۸	۱۳۰	
$69,1 \times 10^{-2}$	۱۴۳,۸	۱۴۰	
$62,3 \times 10^{-2}$	۱۳۸,۵	۱۵۰	

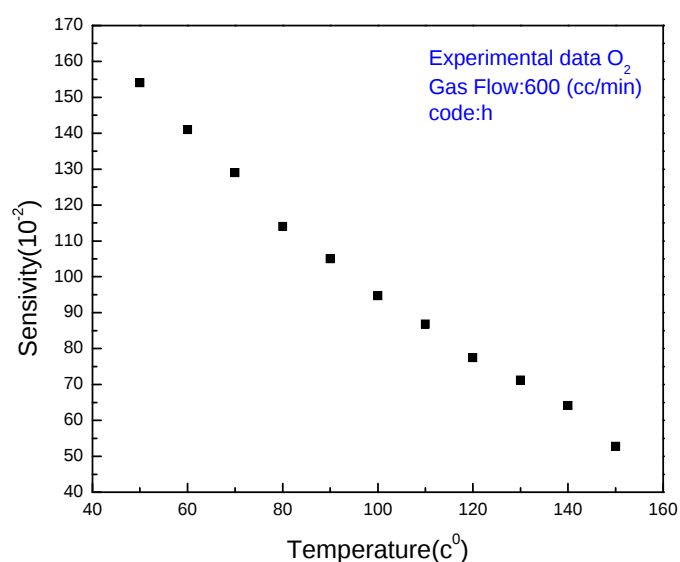


شکل ۶-۷ منحنی تغییرات حساسیت سنسور بر حسب فلوی گاز ثابت ۳۰۰ cc/min اکسیژن در دماهای مختلف

ب) حسگری گاز اکسیژن در فلوی ثابت ۶۰۰cc/min

جدول ۶-۶ میزان حساسیت سنسور در فلوی گاز ثابت ۶۰۰cc/min اکسیژن در دماهای مختلف

فلوی گاز (CC/ min)	دما (°C)	مقاومت الکتریکی (K Ω)	حساسیت Sensitivity
فلو ثابت ۶۰۰ cc/min	۵۰	۲۱۶,۶	154×10^{-2}
	۶۰	۲۰۵,۵	141×10^{-2}
	۷۰	۱۹۴,۹	129×10^{-2}
	۸۰	۱۸۲,۷	114×10^{-2}
	۹۰	۱۷۴,۶	105×10^{-2}
	۱۰۰	۱۶۵,۵	$94,7 \times 10^{-2}$
	۱۱۰	۱۵۸,۸	$86,8 \times 10^{-2}$
	۱۲۰	۱۵۰,۹	$77,5 \times 10^{-2}$
	۱۳۰	۱۴۵,۶	$71,2 \times 10^{-2}$
	۱۴۰	۱۳۹,۵	$64,1 \times 10^{-2}$
	۱۵۰	۱۲۹,۹	$52,8 \times 10^{-2}$

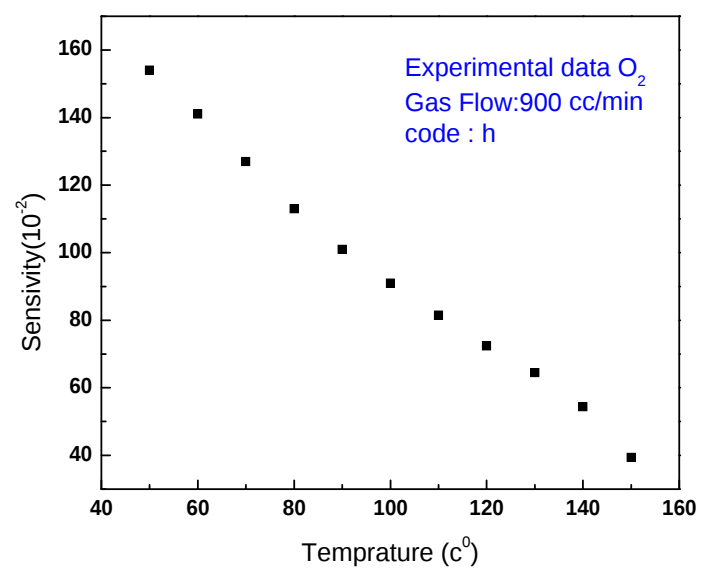


شکل ۸-۶ منحنی تغییرات حساسیت سنسور بر حسب فلوی گاز ثابت ۶۰۰cc/min اکسیژن در دماهای مختلف

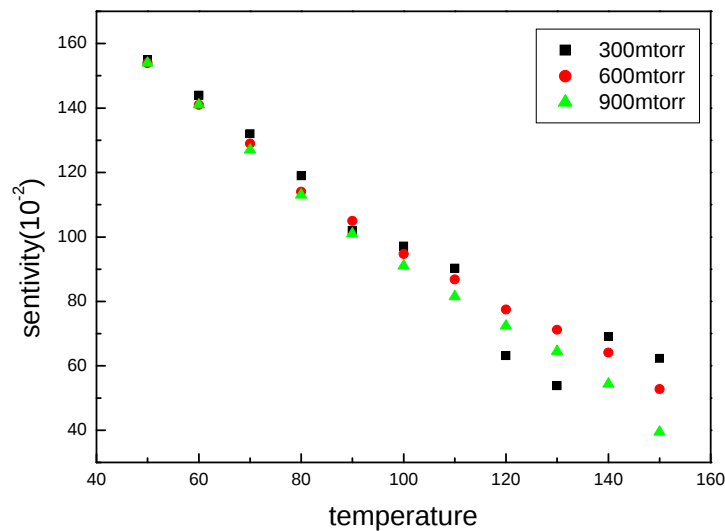
ج) حسگری گاز اکسیژن در فلوی ثابت ۹۰۰ cc/min

جدول ۶-۷ میزان حساسیت سنسور در فلوی گاز ثابت ۹۰۰ cc/min اکسیژن در دماهای مختلف

حساسیت Sensitivity	مقاومت الکتریکی (KΩ)	دما (°C)	فلوی گاز (CC/ min)
154×10^{-2}	۲۱۶,۷	۵۰	فلوی ثابت ۹۰۰ cc/min
141×10^{-2}	۲۰۵,۳	۶۰	
127×10^{-2}	۱۹۳,۱	۷۰	
113×10^{-2}	۱۸۱,۷	۸۰	
101×10^{-2}	۱۷۱,۶	۹۰	
91×10^{-2}	۱۶۲,۴	۱۰۰	
$81,5 \times 10^{-2}$	۱۵۴,۳	۱۱۰	
$72,4 \times 10^{-2}$	۱۴۶,۶	۱۲۰	
$64,5 \times 10^{-2}$	۱۳۹,۹	۱۳۰	
$54,4 \times 10^{-2}$	۱۳۱,۳	۱۴۰	
$39,4 \times 10^{-2}$	۱۱۸,۵	۱۵۰	



شکل ۹-۶ منحنی تغییرات حساسیت سنسور بر حسب فلوی گاز ثابت ۹۰۰ cc/min اکسیژن در دماهای مختلف



نمودار ۶-۱۰ مقایسه تغییرات حساسیت سنسور نانو ساختار برحسب تمامی فلزهای گاز اکسیژن اندازه گیری شده

با توجه به نتایج بدست آمده از این نمودارها می توان استنباط کرد که حسگر فوق در محدوده فلزهای ۳۰۰-۹۰۰ cc/min حساسیت یکسانی داشته و تغییرات آن در این محدوده تابع فلوی گاز نیست.

۸-۶ نتیجه گیری :

با توجه به اندازه گیریهای متعدد با نمونه هایی از جنس زیر لایه آلومینا و ITO و سیلیکون نتایج زیر بدست آمد:

- ۱- بهترین دمای حسگری مربوط به دماهای پایین می باشد.
- ۲- مطلوبترین زیر لایه مربوط به زیر لایه آلومینا است.
- ۳- بیشترین راندمان نمونه های مربوط به آن دسته از نمونه هایی می شود که با روش اسپری و CVD رشد داده شده باشند.

بدیهی است با توجه به نتایج بالا می توان از قطعه الکترونیکی مطلوبی بهره جست ، که در صنایع مختلف از جمله صنایع نفت، خودرو سازی، نظامی و.... کاربرد فراوان داشته باشند.

- [1] Jasprit Singh, Electronic and Optoelectronic properties of Semiconductor structures, Cambridge University Press 2003
- [2] Ludmila Eckertova, Pyhsics of Thin Films, second edition, plenum press,1990
- [3] U. ?zgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. –J. Cho, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005)
- [4]Michael Kohler, Wolfgang Fritzsche, Nanotechnology an introduction to nanostructuring techniques ,c2004
- [5] Dulub O, Boatner L A and Diebold U *Surf. Sci.* **519** 201 (2002)
- [6] Meyer B and Marx D *Phys. Rev. B* **67** 035403 (2003)
- [7] Z.L.Wang, *J.Phys.:Condens.Matter* **16**, R829-R858 (2004).
- [8] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, and Y. Steiner, *Prog.Mat.Sci.* **50**, 293-340 (2005).
- [9] Y. B. Li, Y. Bando, and D. Golberg, *Appl.Phys.Lett* **84**, 3603 (2004).
- [10] Dai Z R, Pan Z W and Wang Z L *Adv. Funct. Mater.* **13**, 9 (2003)

[11] روشهای ساخت نانو ذرات (نانو ذرات اکسید روی) ZnO Mazyar.Bahiraee@Gmail.com

- [12] D. A. Skoog, D. M. West Holt, "Principle of Instrumental Analysis", Saunders College Publishing, Sixth edition, 1994.
- [13] E. Stenhagen, S. Abrahamsson ,F. W. McLafferty, "Registry of Mass Spectral Data",Wiley New York, Vol. 4, 1974
- [14] Aldermaston, Eight Peak Index of Mass Spectra, 2 ed, Mass Spectroscopy Data Center,Reading, United Kingdom, 1974
- [15] J. J. Gaumet,† G. A. Khitrov, and G. F. Strouse, Mass Spectrometry Analysis of the 1.5 nm Sphalerite-CdS Core of [Cd₂S₁₄(SC₆H₅)₃₆DMF₄], *NANO LETTERS*, **2**, 375-379 ,2002
- [16] H. Inoue, H.; Ichiroku, N.; Torimoto, T.; Sakata, T.; Mori, H.; Yoneyama, H. *Langmuir*,**10**, 4517, 1994
- [17] Przybylski, M.; Glocker, M. O. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 806, 1996
- [18] - Coating On Glass by H.K. PULKER, ELSEVIER PUBLICATIONS,1996
- [19] Semi- conducting Transparent Thin Films , by A.L.Dawar. IOP Publications 1995

- [20] Sheng Xu, Yaguang Wei, Melanie Kirkham, Jin Liu, Wenjie Mai, Dragomir Davidovic, Robert L. Snyder, and Zhong Lin Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, *Journal of the American Chemical Society* is published by the American Chemical Society
- [21] F. Fang, D.X. Zhao, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, Y.M. Lu, X.W. Fan, B.H. Li, X.H. Wang, *Materials Letters* 62 (2008) 1092–1095
- [22] Seung Chul Lyu, Ye Zhang, and Cheol Jin Lee, *Chem. Mater.* 2003, 15, 3294–3299.
- [23] M.C. Carotta, A. Cervia, V. di Natalea, S. Gherardi, A. Giberti, V. Guidia, D. Puzzovioa, B. Vendemiata, G. Martinellia, M. Sacerdoti b, D. Calestani, A. Zappettini c,d, M. Zhac, L. Zanotti, *Sensors and Actuators B* 137 (2009) 164–169
- [24] J. Yu, M. Shafiei, M. Breedon, K. Kalantar-zadeh, W. Wlodarski, *Procedia Chemistry* (2009) 97–982
- [25] Jens Eriksson, Volodymyr Khranovskyy, Fredrik, Per-Olov, Rositza Yakimova, Anita Lloyd Spetz, *Sensors and Actuators B* 137 (2009) 94–102
- [26] Jérôme Garnier, Anne Bouteville, Jeff Hamilton, Martyn E. Pemble, Ian M. Povey, *Thin Solid Films* 518 (2009) 1129–1135
- [27] Jin Hyung Juna, Jungwon Yuna, Kyoungah Choa, In-Sung Hwangb, Jong-Heun Leeb, Sangsig Kima, *Sensors and Actuators B* 140 (2009) 412–417
- [28] C. Baratto, S. Todrosa, G. Faglia, E. Cominia, G. Sberveglieri, S. Lettieri, L. Santamari, P. Maddalen, *Sensors and Actuators B* 140 (2009) 461–466
- [29] Shalaka C. Navale, I.S. Mulla, *Materials Science and Engineering C* 29 (2009) 1317–1320
- [30] S ROY and S BASU, *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 25, No. 6, November 2002, pp. 513–515. © Indian Academy of Sciences.
- [31] M.-W. Ahn, K.-S. Park, J.-H. Heo, D.-W. Kim, K.J. Choi, J.-G. Park, *Sensors and Actuators B* 138 (2009) 168–173
- [32] Young-Jin Choi, In-Sung Hwang, Jae-Gwan Park, Kyoung Jin Choi, Jae-Hwan Park and Jong-Heun Lee, *Nanotechnology* 19 (2008) 095508(4pp)
- [33] Jing Yu Lao, Jian Guo Wen, and Zhi Feng Ren, *Nano Letters* 2002 Vol.2, No.11 1287–1291
- [34] Forest Shih-Sen Chien, Chang-Ren Wang, Yu-Lin Chan, Hsiao-Lan Lin, Min-Hung Chen, Ren-Jang Wu, *Sensors and Actuators B* (2009)
- [35] O.Lupan, V.V.Ursaki, G.Chai, L.Chow, G.A.Emelchenko, L.M.Tiginyanu, A.N.Gruzintsev, A.N.Redkin, *Sensors and Actuators B* (2009)
- [36] Neil Ashcroft & David Mermin, *Solid state physics*, c1976

- [37] Faramarz Hossein-Babaei, Maryam Hemmati, Mehrdad Dehmobed, *Sensors and Actuators B* 107 (2005) 461–467
- [38] Shufeng Si, Chunhui Li, Xun Wang, Qing Peng, Yadong Li, *Sensors and Actuators B* 119 (2006) 52–56
- [39] J.F. Chang, H.H. Kuo, I.C. Leu, M.H. Hon, *Sensors and Actuators B* 84 (2002) 258–264
- [40] S. Shukla, S. Seal, L. Ludwig, C. Parish, *Sensors and Actuators B* 97 (2004) 256–265
- [41] Nicole Staszkievicz, Electrical Engineering, University of Florida, NNIN REU Site: Solid State Electronics Laboratory, University of Michigan, Ann Arbor
- [42] Xuan Wang, Qingwen Li, Zhibo Liu, Jin Zhang, Zhongfan Liu, and Rongming Wang 2004 American Institute of Physics. DOI: 10.1063/1.1760594
- [43] Emission Sources and Their Contributions to Ambient Air Concentrations of Pollutants, Dragana Đorđević IChTM – Centre of Chemistry, Serbia
- [44] Sergiu T. Shishiyanu, Teodor S. Shishiyanu, Oleg I. Lupan, *Sensors and Actuators B* 107 (2005) 379–386
- [45] Noboru Yamazoe, *Sensors and Actuators B* 108 (2005) 2–14
- [46] Chu Xiangfeng, Jiang Dongli, Aleksandra B. Djuris'ic, Yu Hang Leung, *Chemical Physics Letters* 401 (2005) 426–429
- [47] Xuan Wang, Qingwen Li, Zhibo Liu, Jin Zhang, Zhongfan Liu and Rongming Wang, 2004 American Institute of Physics. DOI: 10.1063/1.1760594
- [48] JASON L. JOHNSON, YONGHO CHOI, ANT URAL, WANTAE LIM, J.S. WRIGHT, B.P. GILA, F. REN, and S.J. PEARTON, *Journal of ELECTRONIC MATERIALS*, Vol. 38, No. 4, 2009 Special Issue Paper DOI: 10.1007/s11664-008-0596-z 2008 TMS
- [49] Xiangfeng Chu, Tongyun Chen, Wangbing Zhang, Banqiao Zheng, Hengfu Shui, *Sensors and Actuators B* 142 (2009) 49–54
- [50] He Yong-ning, Shang Shi-guang, Cui Wuyuan, Li Xin, Zhu Chang-chun, Hou Xun, *Microelectronics Journal* 40 (2009) 517–519
- [51] Y. Y. Kim, C. H. Ahn, S. W. Kang, B. H. Kong, S. K. Mohanta, H. K. Cho, J. Y. Lee, H. S. Kim, *J Mater Sci: Mater Electron* (2008) 19:749–754
DOI 10.1007/s10854-007-9402-6
- [52] Sheng Xu, Yaguang Wei, Melanie Kirkham, Jin Liu, Wenjie Mai, Dragomir Davidovic, Robert L. Snyder, and Zhong Lin Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130 (45), 14958–14959
- [53] R. T. Rajendra Kumar, E. McGlynn, M. Biswas, R. Saunders, G. Trolliard,

B. Soulestin, J.-R. Duclere, J. P. Mosnier, and M. O. Henry, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 104, 084309 _2008

[54] Kyu-Hyun Bang, Deuk-Kyu Hwang, Sang-Wook Lim, Jae-Min Myoung Journal of Crystal Growth 250 (2003) 437–443

[55] F. Fang, D.X. Zhao, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, Y.M. Lu, X.W. Fan, B.H. Li, X.H. Wang, Materials Letters 62 (2008) 1092–1095

[56] Jia Grace Lu, Paichun Chang, Zhiyong Fan, Materials Science and Engineering R 52 (2006) 49–91

[57] QingWei, Guowen Meng, Xiaohong An, Yufeng Hao and Lide Zhang, Nanotechnology 16 (2005) 2561–2566

[58] Balaji Panchapakesan, Richard Cavicchi, Steve Semancik and Don L DeVoe, Nanotechnology 17 (2006) 415–425

[59] Ying Liu, Jian Dong, Peter J. Hesketh and Meilin Liu, First published as an Advance Article on the web 11th April 2005 DOI: 10.1039/b502974k

[60] Zhiyong Fan and Jia G. Lu, Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties

[61] Seung Chul Lyu, Ye Zhang, and Cheol Jin Lee, Hyun Ruh and Hwack Joo Lee, Chem. Mater. 2003, 15, 3294-3299

[62] Robert Triboulet, Vicente Munoz-Sanjosé, Ramon Tena-Zaera, Mari Carmen Martinez-Tomas and Saïd Hassani, Zinc Oxide – A Material for Micro- and Optoelectronic Applications, 3–14. © 2005 Springer. Printed in the Netherlands.

[63] Michael H. Huang, Yiyang Wu, Henning Feick, Ngan Tran, Eicke Weber, and Peidong Yang ,Adv. Mater. 2001, 13, No. 2, January 16

[64] Chu Xiangfeng, Jiang Dongli, Aleksandra B. Djuris'ic, Yu Hang Leung Chemical Physics Letters 401 (2005) 426–429

[65] Fan, Z Y, Wang, D W, Chang, P C, Tseng, W Y, Lu, Jia G, UC Irvine, Postprints 12.01.2004

[66] Pai-Chun Chang, Zhiyong Fan, Dawei Wang, Wei-Yu Tseng, Wen-An Chiou, Juan Hong, and Jia G. Lu, Chem. Mater. 2004, 16, 5133-5137

[67] Lukas Schmidt-Mende* and Judith L. MacManus-Driscoll ISSN:1369 7021 © Elsevier Ltd 2007

[68] U. Alver, T. Kılınç, E. Bacaksız, T. Küçük?meroğlu, S. Nezir, İ.H. Mutlu, F. Aslan, Thin Solid Films 515 (2007) 3448–3451

[69] He Yong-ning ,ShangShi-guang, CuiWuyuan, LiXin, ZhuChang-chun, HouXun, Microelectronics Journal 40 (2009) 517– 519

مقالات ارائه شده به کنفرانسهای بین المللی

Synthesis and characterization of ZnO nanowires using direct oxidation of Zinc powder

H. Minaie^{1,*}; S.H. Mousavi¹; H. Haratizadeh¹

¹Physics Departemant, Shahrood University of Technologhy, Shahrood, Iran

**Email:hminaphy@yahoo.com*

Submitted to symposium L : Novel materials, coats and nanoengineering of the E-MRS 2010 Fall Meeting, which will be held at the Central Campus of Warsaw University of Technology (Poland) from September 13 to 17, 2010.

Synthesis and characterization of ZnO nanowires using direct oxidation of Zinc powder

H. Minaie^{1,*}; S.H. Mousavi¹; H. Haratizadeh¹

¹Physics Departemant, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

*Email:hminaphy@yahoo.com

Abstract

Recently, synthesis and characterization of one-dimensional (1D) nanostructures of oxide semiconductors such as nanowires and nanorods have been extensively studied due to their large potential applications in optoelectronic and sensor devices. Among these oxide semiconductors, ZnO is an important material with a large direct band gap of 3.36 eV for optoelectronics devices. Also the nanowire-based sensors can be explained by the coupling effect of piezoelectric and semiconducting properties that make ZnO a great potential in the applications of nanoscience and nanotechnology.

Several methods have been reported for synthesis of ZnO 1D-nanostructures such as thermal evaporation, physical vapor deposition (PVD) and etc. In this investigation, we used chemical vapor deposition (CVD) method for growth of ZnO nanostructures. This method has various growth parameters that some changes in synthesis condition will affect on the morphology of the structures. The size and shape of nanowires are controlled by the template temperature using Alumina, Silicon wafer and ITO substrates.

X-ray diffraction (XRD) indicates the formation of ZnO nanostructures and FE-SEM and photoluminescence spectra confirm that the nanostructures possess satisfactory structural and optical qualities.

The effect of growth condition on morphology of Zinc Oxide Nanowires

H. Minaie^{1,*}; S.H. Mousavi¹; H. Haratizadeh¹

¹Physics Departemant, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

**Email:hminaphy@yahoo.com*

accepted in 9th Seminar on Quantitative Microscopy (QM) and 5th Seminar on Nanoscale Calibration Standards and Methods Dimensional and related measurements in the micro- and nanometre range Oct 27th - 29th, 2010

The effect of growth condition on morphology of Zinc Oxide Nanowires

H. Minaie^{1,*}; S.H. Mousavi¹; H. Haratizadeh¹

¹Physics Departemant, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

*Email:hminaphy@yahoo.com

Abstract

Nanoscaled materials are of great interest for their potential applications. The synthesis and characterization of Zinc Oxide naowires has been investigated during these years and the rapid development of ZnO nanowire studies since then have resulted in increased interest in the study and processing of this material. Commonly used methods for the synthesis of nanomaterials include sol–gel, hydrothermal synthesis, electro deposition, electrochemical synthesis, spray pyrolysis, laser ablation and CVD (Chemical Vapour Deposition).

There are many parameters to control the synthesis process of ZnO nanorods/nanowires by CVD method, including usage catalyst, gas control, and different substrates. In this work, we investigated the effect of growth condition on morphology and gas sensing properties of ZnO 1D nanostructures.

FESEM and Photoluminescence analysis have been used to study the structural an optical properties of this material. 1D ZnO nanowires with the width about 80- 100 nm show high intensity blue and green luminescence in visible region.

Abstract

The reaction and high response of nanostructures oxide S.C. (such as Zinc-Oxide and Tin-Oxide) to varicose gases leads to application of these materials in gas sensor which have been used science and technology. So many investigations are done to synthesis and growth of these nanostructures by experimental and Semi-industrial methods. The main purpose of this thesis is synthesis and structural studies of ZnO nanostructures for usage in gas sensors. These nanostructures have mainly synthesized by CVD direct Oxidation method.

Various ZnO nanostructures have been synthesized by Spray, PVD, CVD methods at different conditions. The structural studies show formation of ZnO nanostructures such as nanowires, nanorods and nanoflowers which their lengths are less than few microns and their diameter are about 30-80 nm. In some samples the nanostructures has formed in coral-sand shapes.

The samples exhibit optical excitation in various wavelengths spacially in violet-blue, green and Infra-red region. The optical excitation shows low intensity in green region but high intensity in violet-blue region.

Gas sensing measurements with different samples and conditions exhibit that the grown samples on Al_2O_3 substrate show the best sensitivity compaire to the others.

Keywords: nano-wire, gas sensor, ZnO, nano-flowers, nano-Rods, Spray, PVD ,CVD



Shahrood University of Technology

Department of Physics

nanoPhysics

Master of Science Thesis

Synthesis of ZnO Nanowires for Gas Sensor Applications

Hesam Minaie

**Supervisor:
Dr. Hamid Haratizadeh**

July 2010

This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.