

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای

پایان نامه کارشناسی ارشد نانو فیزیک

عنوان:

بررسی خواص حسگرهای گازی بر پایه‌های نانوساختارهای اکسید
روی

استاد راهنما:

دکتر مرتضی ایزدی فرد

دکتر محمد ابراهیم قاضی

پژوهشگر:

ریحانه قوشه‌ئی

زمستان ۹۸

تقدیم بہ:

ہمسرم بہ صمیمیت باران

پدرم بہ استواری کوه

مادرم بہ زلالی چشمہ

تقدیر و تشکر:

اکنون که بیاری پروردگار و یاری و راهنمایی اساتید بزرگ موفق به پایان این رساله شده‌ام و وظیفه خود دانسته که نهایت پاسکزاری را از تمامی عزیزانی که در این راه به من کمک کرده‌اند راه به گل آورم

در آغاز از اساتید بزرگ و دانشمند جناب آقای دکتر ایزدی فرد و جناب آقای دکتر قاضی که راهنمایی این پایان‌نامه را به عهده داشته‌اند کمال تشکر را دارم.

از همسر دلسوز و مهربانم که زحمات و استاری این پایان‌نامه را بر عهده داشته و حضور و همراهی اش همیشه راه را به من نشان داده و مرا در این راه استوار و ثابت قدم نموده نیز قدردانی می‌نمایم.

از داوران گرامی که زحمات داور و تصحیح این پایان‌نامه را به عهده داشته‌اند کمال پاس را دارم.

خالصانه از تمامی اساتید و معلمان و مدرسانی که در مقاطع مختلف تحصیلی به من علم آموخته و مرا از سرچشمه دانایی سیراب کرده‌اند تشکر می‌کنم.

از کلیه هم‌دانشگاهیان، هم‌رئیس عزیز و دوستان خوبم نیز نهایت پاس را دارم.

چکیده:

امروزه از اصول مختلفی برای تشخیص گاز استفاده می‌شود. حسگر گاز یک نوع مبدل است که مولکول‌های گاز را آشکارسازی و متناسب با غلظت گاز موردنظر، سیگنال تولید می‌کند. از میان انواع حسگرهای گاز، نیمه‌هادی‌های اکسید فلزی از نوید بخش‌ترین حسگرهای گاز هستند که برای اندازه‌گیری گازها حتی در غلظت‌های کم استفاده شده‌اند. در این پایان نامه به بررسی استفاده از نانوساختارهای اکسید روی به عنوان حسگرگازی جهت شناسایی بخار اتانول پرداخته شده است. بدین منظور نانومیله‌های اکسید روی و لایه‌های نازک اکسید روی سنتز شدند. برای سنتز نانومیله‌های اکسید روی از یک روش دومرحله‌ای استفاده گردید. در مرحله اول با استفاده از روش لایه‌نشانی چرخشی یک لایه‌ی نازک از اکسید روی به‌عنوان لایه‌ی بذری بر روی زیرلایه شیشه لایه‌نشانی گردید. غلظت محلول لایه‌نشانی لایه‌ی بذری به‌عنوان یک پارامتر متغیر در نظر گرفته شد. سپس با استفاده از روش سل-ژل (غوطه‌وری) نانومیله‌های اکسید روی بر روی لایه بذری سنتز گردید. برای سنتز لایه‌های نازک اکسید روی از دو روش لایه‌نشانی غوطه‌وری و لایه‌نشانی با سامانه لیزر پالسی استفاده گردید. مطالعه‌ی ساختاری و مورفولوژی کلیه نمونه‌ها با دستگاه‌های پراش پرتو پراش ایکس و میکروسکوپ الکترونی صورت گرفت. علاوه بر این خواص اپتیکی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش صورت گرفت. برای بررسی خواص حسگری نمونه‌ها از یک چیدمان حسگری استفاده گردید و مقاومت الکتریکی نمونه‌ها در معرض بخار اتانول ثبت گردید. هفت نوع مختلف از نانوساختارهای اکسید روی تهیه شد و به عنوان حسگر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج تست حسگری برای نمونه‌های نانومیله‌های اکسید روی (رشد داده شده به کمک لایه بذری)، نشان می‌دهد که این نمونه‌ها پتانسل بالاتری برای استفاده به‌عنوان حسگرگازی در مقایسه با نمونه‌های لایه نازک اکسید روی (تهیه شده به کمک غوطه‌وری و لیزر پالسی) برای تشخیص گاز اتانول هستند. بالاترین میزان حساسیت حسگر به ۱۰۰ ppm گاز اتانول برای نمونه‌های لایه‌ی نازک در دمای ۲۲۰ °C حدود ۲۷ درصد می‌باشد که در حدود ۱۰ درصد کمتر از پاسخ

تهیه شده از نانومیله‌های اکسید روی می‌باشد. علاوه بر این زمان پاسخ نیز در حسگرهای بر پایه نانومیله‌ها کمتر از حسگرهای مبتنی بر نمونه‌های لایه نازک هستند که این یک مزیت فوق‌العاده محسوب می‌گردد.

کلمات کلیدی : نانوساختارهای اکسید روی، نانومیله، لایه نازک، حسگر گازی، بخار اتانول

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه‌ای بر حسگرهای گازی	۸
۱-۱- مقدمه	۱۰
۲-۱- حسگرهای گازی	۱۲
۳-۱- دسته‌بندی حسگرهای گازی	۱۴
۴-۱- حساسیت	۱۵
۱-۴-۱- آرایش سطح یا فلزات نجیب	۱۱
۲-۴-۱- ساختار ریز	۱۲
۵-۱- گزینش پذیری	۱۴
۱-۵-۱- فیلترها	۱۵
۶-۱- پایداری و قابلیت تکثیر	۱۴
۷-۱- زمان پاسخ و زمان بازپاسخ	۱۴
۸-۱- حد آشکارسازی	۱۴
۹-۱- سازوکار پاسخ	۲۳
فصل دوم: نانوساختارهای اکسید روی	۲۵
۱-۲- مقدمه	۲۶
۱-۱-۲- ساختار بلوری و پارامترهای شبکه	۲۸
۲-۱-۲- نقص جای خالی اکسیژن	۳۰
۳-۱-۲- حساسیت قوی به گونه‌های گاز جذب‌شونده	۳۱
۲-۲- انواع نانوساختارهای اکسید روی	۳۳
۴-۲- خواص حسگری نانوساختارهای اکسید روی	۳۵
فصل سوم: مواد، روش‌های سنتز و معرفی دستگاه‌های آنالیز	۳۹
۱-۳- مقدمه	۳۹
۲-۳- مواد	۳۹

۳-۳- روش‌های سنتز نمونه‌ها	۳۹
۳-۳-۱ سنتز نانومیله‌های اکسید روی	۳۹
۳-۳-۲ سنتز لایه‌های نازک اکسید روی به روش سل ژل غوطه‌وری	۳۹
۳-۳-۳ سنتز لایه‌های نازک اکسید روی به روش لیزر پالسی	۳۹
۳-۴- معرفی دستگاه‌های آنالیز	۳۹
۳-۴-۱ دستگاه پراش پرتو ایکس	۳۹
۳-۴-۲ دستگاه طیفسنجی مرئی-فرابنفش	۳۹
۳-۴-۳ آنالیز طیف سنجی رامان	۳۹
۳-۴-۴ میکروسکوپ الکترونی روبشی	۳۹
۳-۴-۴ چیدمان بررسی خواص حسگری	۳۹
فصل چهارم: بحث و بررسی نتایج	۴۰
۴-۱- مقدمه	۴۱
۴-۲- نانو میله‌های اکسید روی	۴۵
۴-۳- لایه‌های نازک اکسید روی	۷۵
۴-۴- لایه‌های نازک اکسید روی با روش PLD	۱۰۵
فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات	۱۲۰
۵-۱- مقدمه	۱۲۱
منابع و مآخذ	۱۲۵

فهرست شکل‌ها

فصل اول

- شکل ۱-۱: گزینش پذیری حسگر اکسید آهن-۲ به گاز NO_2 نسبت به گازهای دیاکسید کربن، آمونیوم ... ۱۷
- شکل ۱-۲: پایداری حسگر لایه نازک اکسید آهن-۲ نسبت به گاز NO_2 در طی یک بازهی یک ماهه ۱۸
- شکل ۱-۳: منحنی‌های مشخصات پاسخ و بازیابی حسگر برپایه نانومیله‌های اکسیدروی ۲۰
- شکل ۱-۴: منحنی‌های مشخصات پاسخ و بازیابی حسگر برپایه نانوسیم‌های اکسیدروی ۲۰

فصل دوم

- شکل ۲-۱: سه نوع ساختار بلوری اکسید روی ۲۱
- شکل ۲-۲: ساختار ورتزایت اکسید روی ۲۱
- شکل ۲-۳: مدل کره‌ای چسبان ساختار شبکه‌ای اکسید روی در اطراف تهی جای اکسیژن ۲۲
- شکل ۲-۴: نمایش کلی نانوساختارها از لحاظ بعد ۲۲
- شکل ۲-۵: طرح‌واره ای از ساختارهای شبه یک بعدی ۲۵
- شکل ۲-۶: مثال‌هایی از نانوساختارهای اکسید روی ۲۵
- شکل ۲-۷: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نانو ذرات کروی اکسید روی در مقاله لی و همکاران ۲۹
- شکل ۲-۸: نمودارهای حسگری برای نانو ذرات کروی اکسید روی در مقاله لی و همکاران ۲۹
- شکل ۲-۹: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نانو سیم‌های اکسید روی در مقاله گو و همکاران ۳۱
- شکل ۲-۱۰: پاسخ حسگر نسبت به زمان برای اتانول و بوتانول گزارش شده در مقاله گو و همکاران ۳۱
- شکل ۲-۱۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نانو میله‌های اکسید روی در مقاله ژئو و همکاران ۳۲
- شکل ۲-۱۲: دمای کار حسگر ساخته شده از نانو میله‌های اکسید روی در مقاله ژئو و همکاران ۳۳

فصل سوم

- شکل ۳-۱: طرح‌واره فرایند لایه‌نشانی با استفاده از دستگاه لایه‌نشانی چرخشی و رشد نانومیله‌ها در محلول آبی ۴۴
- شکل ۳-۲: طرح‌واره فرایند لایه‌نشانی لایه نازک اکسید روی با استفاده از دستگاه لایه‌نشانی غوطه‌وری ۴۵

- شکل ۳-۳ : تصویر سامانه لایه‌نشانی PLD ۴۷
- شکل ۴-۳ : تصویر دستگاه پراش پرتو X ۴۸
- شکل ۵-۳ : تصویر دستگاه Uv-Vis و رامن ۵۳
- شکل ۶-۳ : تصویر چیدمان دستگاه بررسی خواص حسگری ۵۵
- شکل ۷-۳ : تصویر دستگاه کندوپاش ۵۶

فصل چهارم

- شکل ۴-۱ : الگوی پراش XRD نانومیله‌های اکسید روی نمونه‌ی S-1 ۶۲
- شکل ۴-۲ : نمودار ویلیامسون-هال برای محاسبه‌ی اندازه بلورک نمونه‌ی S-1 ۶۳
- شکل ۴-۳ : الگوی پراش XRD نانومیله‌های اکسید روی نمونه‌ی S-2 ۶۵
- شکل ۴-۴ : نمودار ویلیامسون-هال برای محاسبه‌ی اندازه بلورک نمونه‌ی S-2 ۶۶
- شکل ۴-۵ : الگوی پراش XRD نانومیله‌های اکسید روی نمونه‌ی S-3 ۶۷
- شکل ۴-۶ : نمودار ویلیامسون-هال برای محاسبه‌ی اندازه بلورک نمونه‌ی S-3 ۶۸
- شکل ۴-۷ : مقایسه تغییرات جایگاه قله‌ی دسته‌صفحات (۱۰۰) و (۰۰۲) ۶۹
- شکل ۴-۸ : تصاویر میکروسکوپ الکترونی برای نمونه‌ی S-1 ۷۱
- شکل ۴-۹ : تصاویر میکروسکوپ الکترونی برای نمونه‌ی S-2 ۷۲
- شکل ۴-۱۰ : تصاویر میکروسکوپ الکترونی برای نمونه‌ی S-3 ۷۳
- شکل ۴-۱۱ : مقایسه‌ی تصاویر میکروسکوپ الکترونی برای نانومیله‌های اکسید روی ۷۴
- شکل ۴-۱۲ : آنالیز طیف‌سنجی رامن برای نمونه‌ی S-1 ۷۵
- شکل ۴-۱۳ : آنالیز طیف‌سنجی رامن برای نمونه‌ی S-2 ۷۶
- شکل ۴-۱۴ : آنالیز طیف‌سنجی رامن برای نمونه‌ی S-3 ۷۷
- شکل ۴-۱۵ : مقایسه‌ی آنالیزهای رامن برای نانومیله‌های اکسید روی ۷۸

شکل ۴-۱۶: تصاویر طیف جذبی برای نمونه‌ی S-1	۷۹
شکل ۴-۱۷: نمودار تاک برای طیف جذبی نمونه‌ی S-1	۸۰
شکل ۴-۱۸: تصاویر طیف جذبی برای نمونه‌ی S-2 و نمودار تاک	۸۰
شکل ۴-۱۹: تصاویر طیف جذبی برای نمونه‌ی S-3 و نمودار تاک	۸۱
شکل ۴-۲۰: مقایسه‌ی تصاویر جذبی برای نانومیله‌های اکسید روی	۸۱
شکل ۴-۲۱: روند تغییرات مقاومت نمونه‌ی S-1 در معرض ۱۰۰ ppm اتانول در دماهای مختلف	۸۲
شکل ۴-۲۲: پاسخ حسگر مبتنی بر نمونه‌ی S-1 در معرض ۱۰۰ ppm اتانول در دماهای مختلف	۸۳
شکل ۴-۲۳: روند تغییرات پاسخ و زمان پاسخ و بازیابی حسگر S-1 در معرض ۱۰۰ ppm اتانول در دماهای مختلف	۸۴
شکل ۴-۲۴: روند تغییرات مقاومت نمونه‌ی S-1 در معرض غلظت‌های مختلف از اتانول در دمای ۲۱۰	۸۵
شکل ۴-۲۵: پاسخ حسگر S-1 در معرض غلظت‌های مختلف از اتانول در دمای ۲۱۰	۸۵
شکل ۴-۲۶: تغییرات پاسخ و زمان پاسخ و بازیابی حسگر S-1 در معرض غلظت‌های مختلف از اتانول در دمای ۲۱۰	۸۶
شکل ۴-۲۷: روند تغییرات مقاومت نمونه‌ی S-2 در معرض ۱۰۰ ppm اتانول در دماهای مختلف	۸۷
شکل ۴-۲۸: پاسخ حسگر مبتنی بر نمونه‌ی S-2 در معرض ۱۰۰ ppm اتانول در دماهای مختلف	۸۷
شکل ۴-۲۹: روند تغییرات پاسخ و زمان پاسخ و بازیابی حسگر S-2 در معرض ۱۰۰ ppm اتانول در دماهای مختلف	۸۸
شکل ۴-۳۰: روند تغییرات مقاومت نمونه‌ی S-2 در معرض غلظت‌های مختلف از اتانول در دمای ۲۱۰	۸۸
شکل ۴-۳۱: پاسخ حسگر S-2 در معرض غلظت‌های مختلف از اتانول در دمای ۲۱۰	۸۹
شکل ۴-۳۲: تغییرات پاسخ و زمان پاسخ و بازیابی حسگر S-2 در معرض غلظت‌های مختلف از اتانول در دمای ۲۱۰	۸۹
شکل ۴-۳۳: روند تغییرات مقاومت نمونه‌ی S-3 در معرض ۱۰۰ ppm اتانول در دماهای مختلف	۸۷
شکل ۴-۳۴: پاسخ حسگر مبتنی بر نمونه‌ی S-3 در معرض ۱۰۰ ppm اتانول در دماهای مختلف	۸۷
شکل ۴-۳۵: روند تغییرات پاسخ و زمان پاسخ و بازیابی حسگر S-3 در معرض ۱۰۰ ppm اتانول در دماهای مختلف	۸۸
شکل ۴-۳۶: روند تغییرات مقاومت نمونه‌ی S-3 در معرض غلظت‌های مختلف از اتانول در دمای ۲۱۰	۸۸
شکل ۴-۳۷: پاسخ حسگر S-3 در معرض غلظت‌های مختلف از اتانول در دمای ۲۱۰	۸۹

- شکل ۴-۳۸: تغییرات پاسخ و زمان پاسخ و بازیابی حسگر S-3 در معرض غلظت‌های مختلف از اتانول در دمای ۲۱۰..... ۹۰
- شکل ۴-۳۹: مقایسه‌ی پاسخ حسگرهای مبتنی بر نانومیله‌های اکسید روی در دمای بهینه و غلظت‌های مختلف اتانول ۹۰
- شکل ۴-۴۰: الگوی پراش XRD نانومیله‌های اکسید روی نمونه‌ی T-1 ۹۲
- شکل ۴-۴۱: نمودار ویلیامسون-هال برای محاسبه‌ی اندازه بلورک نمونه‌ی T-1 ۹۲
- شکل ۴-۴۲: الگوی پراش XRD نانومیله‌های اکسید روی نمونه‌ی T-2 ۹۳
- شکل ۴-۴۳: نمودار ویلیامسون-هال برای محاسبه‌ی اندازه بلورک نمونه‌ی T-2 ۹۴
- شکل ۴-۴۴: الگوی پراش XRD نانومیله‌های اکسید روی نمونه‌ی T-3 ۹۴
- شکل ۴-۴۵: نمودار ویلیامسون-هال برای محاسبه‌ی اندازه بلورک نمونه‌ی T-3 ۹۵
- شکل ۴-۴۶: مقایسه تغییرات جایگاه قله‌ی دسته‌صفحه (۱۰۱) و (۰۰۲) ۹۵
- شکل ۴-۴۷: تصاویر میکروسکوپ الکترونی برای نمونه‌ی T-1 ۹۶
- شکل ۴-۴۸: تصاویر میکروسکوپ الکترونی برای نمونه‌ی T-2 ۹۶
- شکل ۴-۴۹: تصاویر میکروسکوپ الکترونی برای نمونه‌ی T-3 ۹۷
- شکل ۴-۵۰: مقایسه‌ی تصاویر میکروسکوپ الکترونی برای لایه‌نازک اکسید روی ۹۷
- شکل ۴-۵۱: تصاویر طیف جذبی برای نمونه‌ی T-1 و نمودار تاک ۹۸
- شکل ۴-۵۲: تصاویر طیف جذبی برای نمونه‌ی T-2 و نمودار تاک ۹۸
- شکل ۴-۵۳: تصاویر طیف جذبی برای نمونه‌ی T-3 و نمودار تاک ۹۹
- شکل ۴-۵۴: روند تغییرات گاف نواری برای نمونه‌های لایه نازک ۱۰۰
- شکل ۴-۵۵: پاسخ حسگر مبتنی بر نمونه‌ی T-1 در معرض ppm ۱۰۰ اتانول در دماهای مختلف ۸۳
- شکل ۴-۵۶: روند تغییرات پاسخ و زمان پاسخ و بازیابی حسگر T-1 در معرض ppm ۱۰۰ اتانول در دماهای مختلف ۸۴
- شکل ۴-۵۷: پاسخ حسگر T-1 در معرض غلظت‌های مختلف از اتانول در دمای ۲۲۰..... ۸۵
- شکل ۴-۵۸: تغییرات پاسخ و زمان پاسخ و بازیابی حسگر T-1 در معرض غلظت‌های مختلف از اتانول در دمای ۲۲۰..... ۸۶

- شکل ۴-۵۹: پاسخ حسگر مبتنی بر نمونه‌ی T-2 در معرض ۱۰۰ ppm اتانول در دماهای مختلف..... ۸۳
- شکل ۴-۶۰: روند تغییرات پاسخ و زمان پاسخ و بازیابی حسگر T-2 در معرض ۱۰۰ ppm اتانول در دماهای مختلف..... ۸۴
- شکل ۴-۶۱: پاسخ حسگر T-2 در معرض غلظت‌های مختلف از اتانول در دمای ۲۲۰..... ۸۵
- شکل ۴-۶۲: تغییرات پاسخ و زمان پاسخ و بازیابی حسگر T-2 در معرض غلظت‌های مختلف از اتانول در دمای ۲۲۰..... ۸۶
- شکل ۴-۶۳: پاسخ حسگر مبتنی بر نمونه‌ی T-3 در معرض ۱۰۰ ppm اتانول در دماهای مختلف..... ۸۳
- شکل ۴-۶۴: روند تغییرات پاسخ و زمان پاسخ و بازیابی حسگر T-3 در معرض ۱۰۰ ppm اتانول در دماهای مختلف..... ۸۴
- شکل ۴-۶۵: پاسخ حسگر T-3 در معرض غلظت‌های مختلف از اتانول در دمای ۲۲۰..... ۸۵
- شکل ۴-۶۶: تغییرات پاسخ و زمان پاسخ و بازیابی حسگر T-3 در معرض غلظت‌های مختلف از اتانول در دمای ۲۲۰..... ۸۶

فهرست جدول‌ها

جدول ۱-۱:	رفتار نیم‌رسانای نوع n و p نسبت به گازهای اکسند و کاهنده	۳۰
جدول ۱-۳:	مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده برای سنتز نانوساختارهای اکسید روی در این پایان‌نامه	۳۸
جدول ۲-۳:	شرایط سنتز هر یک از لایه‌های لایه‌نشانی شده با استفاده از لایه‌نشانی چرخشی به‌عنوان لایه‌ی بذری	۴۲
جدول ۳-۳:	شرایط سنتز هر یک از لایه‌های نازک اکسید روی لایه‌نشانی شده با استفاده از لایه‌نشانی غوطه‌وری	۴۵
جدول ۱-۴:	نحوه محاسبه اندازه بلورک‌های نمونه S-1 با استفاده از رابطه‌ی دی-شرر	۵۵
جدول ۲-۴:	نحوه محاسبه اندازه بلورک‌های نمونه S-2 با استفاده از رابطه‌ی دی-شرر	۵۹
جدول ۳-۴:	نحوه محاسبه اندازه بلورک‌های نمونه S-3 با استفاده از رابطه‌ی دی-شرر	۶۳
جدول ۵-۴:	اندازه بلورک‌ها و کرنش شبکه‌ای برای هر سه نمونه	۶۹
جدول ۶-۴:	محاسبه پارامترهای سلول واحد هر نمونه و مقایسه با نتایج سایرین	۶۹
جدول ۹-۴:	مقایسه‌ی گاف نواری محاسبه شده برای نانومیله‌های سنتز شده	۷۸
جدول ۱۰-۴:	اطلاعات استخراج شده از الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه‌ی T-1	۵۵
جدول ۱۱-۴:	اندازه‌ها و میانگین بلورک‌های نمونه T-1 با استفاده از رابطه‌ی دی-شرر	۵۹
جدول ۱۲-۴:	اطلاعات استخراج شده از الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه‌ی T-2	۶۳
جدول ۱۳-۴:	اندازه‌ها و میانگین بلورک‌های نمونه T-2 با استفاده از رابطه‌ی دی-شرر	۶۹
جدول ۱۴-۴:	اطلاعات استخراج شده از الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه‌ی T-3	۶۹
جدول ۱۵-۴:	اندازه‌ها و میانگین بلورک‌های نمونه T-3 با استفاده از رابطه‌ی دی-شرر	۷۸
جدول ۱۴-۴:	اطلاعات استخراج شده از الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه‌ی T-3	۶۹
جدول ۱۵-۴:	اندازه‌ها و میانگین بلورک‌های نمونه T-3 با استفاده از رابطه‌ی دی-شرر	۷۸
جدول ۱۴-۴:	اطلاعات استخراج شده از الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه‌ی T-3	۶۹
جدول ۱۵-۴:	اندازه‌ها و میانگین بلورک‌های نمونه T-3 با استفاده از رابطه‌ی دی-شرر	۷۸

جدول ۴-۱۳: اندازه‌ها و میانگین بلورک‌های نمونه T-2 با استفاده از رابطه‌ی دبی- شرر..... ۶۹

جدول ۴-۱۴: اطلاعات استخراج شده از الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه‌ی T-3..... ۶۹

جدول ۴-۱۵: اندازه‌ها و میانگین بلورک‌های نمونه T-3 با استفاده از رابطه‌ی دبی- شرر..... ۷۸

جدول ۴-۱۴: اطلاعات استخراج شده از الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه‌ی T-3..... ۶۹

جدول ۴-۱۵: اندازه‌ها و میانگین بلورک‌های نمونه T-3 با استفاده از رابطه‌ی دبی- شرر..... ۷۸

جدول ۴-۱۴: اطلاعات استخراج شده از الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه‌ی T-3..... ۶۹

فصل اول : مقدمه‌ای بر حسگرهای گازی

۱-۱- مقدمه

در طول دو دهه گذشته، رشد بی سابقه‌ای در شمار محصولات و خدماتی رخ داده که اطلاعات به دست آمده از راه دیده‌بانی و اندازه‌گیری با استفاده از انواع مختلف حسگرها^۱ مورد استفاده قرار می‌دهند. فناوری حسگری در دامنه وسیعی از حوزه‌ها از آب و هوا گرفته تا پزشکی، بازرگانی و صنایع کاربرد دارد. در بسیاری از کشورهای جهان به خاطر منافع بالقوه فناوری حسگری به تشویق و توسعه آن اهمیت زیادی داده می‌شود. اهمیت این کار به این دلیل است که تشویق به رشد فناوری‌های حسگری به صورت یک‌گرایش فناورانه جدید می‌تواند منجر به تولید محصولات جدید در کیفیت و بازدهی بهتر شود. حسگر دستگاہی است که یک کمیت فیزیکی را اندازه‌گیری کرده و آن را به یک سیگنال که می‌تواند به وسیله یک مشاهده‌گر یا یک اسباب خوانده شود تبدیل می‌کند. برای مثال دماسنج با جیوه درون آن، دمای اندازه‌گیری شده را با توسل به انقباض و انبساط جیوه درون یک لوله شیشه‌ای مدرج نشان می‌دهد. یا یک ترموکوپل دما را به یک ولتاژ خروجی که می‌تواند به وسیله ولت‌متر خوانده شود، تبدیل می‌کند. در واقع حسگر اسبابی است که یک سیگنال یا محرک را می‌گیرد و به آن پاسخ می‌دهد. در این جا اصطلاح محرک به معنی خاصیت یا کمیتی تعریف می‌شود که نیاز است تا به سیگنال الکتریکی تبدیل شود. میزان حساسیت حسگر به میزان تغییر خروجی آن در اثر تغییر کمیت در حال اندازه‌گیری بستگی دارد [۱].

گازها همواره در زندگی روزمره بشر وجود داشته اند و در اکثر موارد بوی گازها معرف آن‌ها است. بینی انسان به عنوان یک حسگر بسیار پیشرفته عمل می‌کند و توانایی تشخیص صدها بوی مختلف را دارا می‌باشد، اما وجود یک گاز خاص را نمی‌تواند از سایر گازها تمایز دهد. علاوه بر این در بسیاری از موارد، گازها بدون بو، سمی، قابل اشتعال و خطرناک هستند [۲]. در محیطی که زندگی می‌کنیم آلاینده‌ها و گازهای بسیاری وجود دارند که در نهایت منجر به تخریب محیط زیست، ایجاد باران‌های اسیدی، اثرات گلخانه‌ای، تخریب

¹ Sensor

لایه ازن، ایجاد مسمومیت‌های خطرناک در افراد و آتش سوزی می‌شوند، لیکن برای تشخیص این گازها به ابزاری نیازمندیم که بتوانیم آن‌ها را تشخیص و از یکدیگر تمایز دهیم. برای مقاصد عملی، احتیاج به حسگری با هزینه پایین، اندازه کوچک، توان تفکیک بالا، پاسخ زمانی کوتاه، گزینش‌پذیری^۱ بالا، حساسیت بالا و ساخت آسان است. بنابراین تحقیقات گسترده‌ای برای طراحی حسگرهای کوچک و ارزان‌قیمت که دارای خصوصیات بالا باشند، انجام شده است و این موضوع همچنان در حال بررسی پیشرفت و توسعه می‌باشد [۳].

با پیشرفت نانوفناوری و ایجاد مواد جدید و بهبود خصوصیات آنها، بحث حسگرها در دهه‌های اخیر از اهمیت بیشتری برخوردار شده است. بعضی از کاربرد حسگرها عبارتند از: کنترل میزان گازها در محیط پیرامون، تشخیص منابع نفت و گاز، کنترل مراحل سوخت در خودروها، اندازه‌گیری گازهای موجود در جو زمین، پیشگیری از آتش‌سوزی‌ها، بررسی فعالیت آتش‌فشان‌های خاموش، نشت یابی، اطمینان از صحت انجام فرآیندهای آزمایشگاهی.

۱-۲- حسگرهای گازی

واژه حسگر از لغت لاتین "sentire" به معنای درک کردن گرفته شده است. مشخصه کلیدی حسگر تبدیل انرژی از یک شکل به شکل دیگر است. حسگر را می‌توان یک وسیله الکترونیکی دانست که یک کمیت فیزیکی (شیمیایی) مانند، دما، فشار، صدا و غیره را اندازه‌گیری و به یک سیگنال الکتریکی تبدیل می‌کند. حسگرهای گازی دستگاه‌هایی هستند که نسبت به تغییر غلظت یک گاز حساس می‌باشند. به منظور مقایسه کیفیت انواع حسگرهای گازی برای یک حسگر گاز ایده‌آل ویژگی‌هایی تعریف می‌شوند.

¹ Selectivity

- حساسیت بالا^۱ : به گونه‌ای که نشت‌یاب یک گاز باید مقادیر جزئی گاز را تشخیص دهد. بالا بردن حساسیت حسگر به حضور گاز مورد نظر یکی از ویژگی‌های مهم یک حسگر محسوب می‌شود .
- قدرت گزینش^۲ : به نحوی که گاز مورد نظر را در هر ترکیبی از گازها حس کند، یعنی تنها به گاز هدف واکنش نشان می‌دهد.
- قابلیت برگشت‌پذیری^۳ : هنگامی که یک حسگر واکنش نشان دهد، باید پس از صفر شدن غلظت گاز، دوباره به حالت اولیه برگردد و همان کارایی را داشته باشد. یعنی پس از هشدار حسگر، حسگر باید بتواند به حالت اولیه برگردد.
- پاسخ دهی سریع^۴ : هر چه زمان پاسخ یک حسگر نسبت به حضور گاز کمتر باشد، آن حسگر مناسب‌تر می‌باشد. هرچه زمان پاسخ حسگر به حضور گاز سریع‌تر باشد، زمان بیشتری برای عملکرد در مقابل گاز مورد نظر وجود دارد.
- پایداری^۵ : با گذشتن زمان خواص حسگری پایدار بماند.
- آلوده نکردن محیط^۶
- غیر سمی^۷
- توانایی کار در محیط‌هایی با شرایط سخت مانند محیط گازهای خورنده
- عملکرد ساده^۸ : استفاده از حسگر باید به گونه‌ای باشد که نیاز به شرایط خاص و یا ابزار خاص وجود نداشته باشد و در هر شرایط بتوان از آن استفاده کرد.

¹ High sensitive

² Selective chemically

³ Fast Reversible

⁴ Fast response

⁵ Stability

⁶ None contaminating

⁷ None poisoning

⁸ Simple operation

- اندازه کوچک قابل حمل: هرچه ابعاد یک حسگر کوچک باشد به ما کمک می‌کند تا بتوان آن را در مکان‌های متفاوت به راحتی کار گذاشت و از آن استفاده نمود.
- طول عمر^۱: هرچه طول عمر یک حسگر زیادتر باشد، استفاده از آن مقرون به صرفه‌تر خواهد بود.
- غیرحساس به تغییرات دما و فشار محیط و رطوبت: هرچه یک حسگر نسبت به تغییرات محیطی حساسیت کمتری نشان دهد، مناسب‌تر می‌باشد.
- قابلیت اطمینان^۲: حسگر باید به گونه ای باشد که برای مصرف کننده ایجاد خطر نکند. به عنوان مثال درجایی که خطر اشتعال وجود دارد استفاده از یک حسگر که دارای خروجی الکتریکی می‌باشد، خطر آفرین است.
- نوفه^۳ کم
- قیمت پایین^۴: قیمت یک حسگر باید به گونه‌ای باشد که به راحتی بتوان آن را تهیه نمود

۱-۳- دسته بندی حسگرهای گازی

دسته بندی‌های مختلفی برای حسگرهای گازی ارائه شده است، به عنوان نمونه می‌توان آن‌ها را به صورت زیر دسته بندی کرد [۴]:

- حسگرهای گازی حالت جامد^۵
- سیستم‌های طیف‌نگاری^۶
- حسگرهای گازی اپتیکی^۷

¹ Lifetime

² Reliability

³ Noise

⁴ Low price

⁵ Solid state gas sensors

⁶ Spectroscopic systems

⁷ Optical gas sensors

مشخصه اصلی حسگرهای گازی حالت جامد، برهم کنش برگشت پذیر گاز با سطح حالت جامد است. به این صورت که ابتدا ماده واکنش دهنده به سطح حسگر نفوذ کرده و جذب آن می شود، سپس برهم کنش بین گاز و سطح حسگر باعث تغییر در میزان مقاومت شده (مرحله پاسخ دهی) و واجذب گاز از سطح حسگر در مرحله هوادهی (مرحله بازپاسخ) صورت می گیرد و این تغییر به صورت یک سیگنال خروجی درآمده و ایجاد حساسیت می کند و این فرآیند باعث تغییر در مقاومت الکتریکی می شود. مواد آلی یا غیر آلی به عنوان آرایه فعال در این قطعات استفاده می شوند. حسگرهای حالت جامد، که بر اساس اصول و مواد مختلفی ساخته می شوند، بهترین کاندیدا برای گسترش حسگرهای گازی تجاری به حساب می آیند. در حال حاضر سه نوع اصلی حسگرهای گازی حالت جامد در مقیاس بزرگ استفاده می شوند:

- حسگرهای بر پایه الکترولیت های جامد (حسگرهای الکترو شیمیایی)
- حسگرهای بر پایه احتراق کاتالیزورها (حسگرهای کاتالیزور)
- حسگرهای بر پایه مدوله سازی مقاومت اکسیدهای نیم رسانا (حسگرهای هدایت سنج)

در حسگرهای نیم رسانا مواد نیم رسانا به طور عمده مسئول عملکرد حسگر هستند. اولین بار در سال ۱۹۶۲ کاربرد اکسیدهای فلزی در زمینه حسگری گازها مورد توجه قرار گرفت [۵]. امروزه حسگرهای گازی نیم رسانا به خاطر قیمت پایین، حساسیت بالا، زمان پاسخ مناسب، توانایی تشخیص و تمایز تعداد زیادی از گازها و سادگی در عمل، مورد توجه هستند. مشخصه های اصلی حسگر گازی به طور اجتناب ناپذیری تحت تاثیر انتخاب ماده حسگری است. پارامترهای مختلفی می تواند در طول انتخاب ماده برای حسگرهای حالت جامد استفاده شوند. یک بررسی اصولی پارامترهای مطلوب مواد مورد استفاده در حسگرهای گازی نشان می دهد که ویژگی های مورد نیاز ما، انتخاب نوع ماده حسگری را تعیین می کند. این خصوصیات شامل توانایی جذب سطحی، خواص شیمیایی، خواص فیزیکی-الکتریکی و الکترونیکی، پایداری ترمودینامیکی،

ساختار بلوری، سازگاری با مواد و تکنولوژی‌های مورد استفاده در ساخت حسگرهای گازی، قابل اطمینان می‌باشند. در ادامه به مشخصه‌های مهم حسگرهای گازی پرداخته شده است.

۱-۴- حساسیت

حساسیت را می‌توان به صورت نسبت متوسط پاسخ خط پایه حسگر در حضور هوا به پاسخ آن در حضور گاز مورد نظر تعریف کرد. خط مبنا به عنوان رسانایی در هوای تمیز، هوای خشک، به جز مواقعی که اثرات رطوبت در میزان حساسیت به دیگر گازها اندازه‌گیری می‌شود، تعریف می‌شود. در برخی مواقع، خط مبنا به عنوان رسانایی در هوای تمیز با مقدار بخار آب معین تعریف می‌شود. معادله (۱-۱) حساسیت بهنجار شده (S) یک حسگر را تحت شرایط فیزیکی ثابت نشان می‌دهد [۶]:

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

در این رابطه X مقدار متوسط یک پارامتر قابل اندازه‌گیری است. عوامل زیادی روی حساسیت یک حسگر تاثیر می‌گذارند که از جمله آنها می‌توان به ترکیب شیمیایی، آلودگی سطح با فلزات نجیب، ساختار ریز، رطوبت و دما اشاره کرد. در ادامه به توصیف برخی از آنها پرداخته‌ایم.

۱-۴-۱- آلودگی سطح با فلزات نجیب

در بیشتر حسگرهای گازی، پاسخ رسانندگی به وسیله تاثیر واکنش‌های کاتالیزوری در حضور گاز آشکار شده بر روی سطح ماده حسگر، تعیین می‌شود. کنترل فعالیت کاتالیزوری ماده حسگر یکی از شیوه‌های افزایش عملکرد حسگرهای گازی است [۷]. در عمل اکسیدهای فلزی مانند Cu_2O ، ZnO ، TiO_2 ، SnO_2 و Fe_2O_3 به عنوان ماده حسگری از نقطه نظر کاتالیزوری، فعالیت خیلی کمی دارند. فلزات نجیب به دلیل اکسایش کاتالیزوری موثر بالا می‌توانند در افزایش واکنش‌های سطحی حسگرهای گازی

استفاده شوند. در بیشتر گزارش‌ها برای افزایش حساسیت از فلزاتی مانند Ag, Au, Pt, Pd استفاده می‌کنند [۸]. در سال‌های اخیر در بهینه کردن خواص حسگرهای گازی، استفاده از فناوری نانو مورد توجه بوده است. فناوری نانو با افزایش سطح موثر برهمکنش بین مولکول‌های گاز و سطح حسگر می‌تواند حساسیت حسگر را به نحو قابل توجهی افزایش دهد.

۱-۵- گزینش‌پذیری^۱

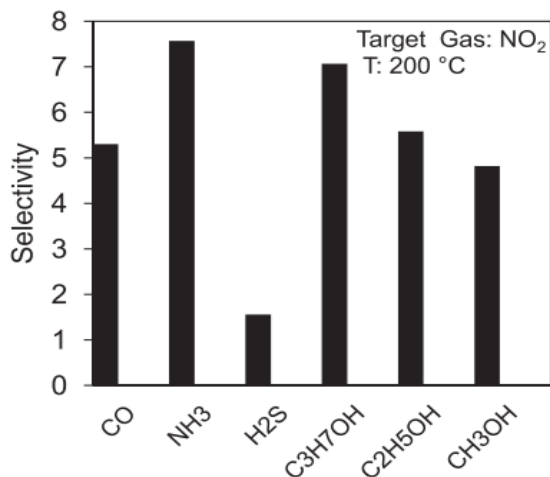
گزینش‌پذیری یک حسگر توانایی تشخیص یک گاز در میان دیگر گازهاست. گزینش‌پذیری یک حسگر به وسیله مقایسه پارامترهای قابل اندازه‌گیری برای هر گاز خاص تعیین می‌شود. معادله (۲-۱) گزینندگی یک گاز (s) مورد مطالعه را توصیف می‌کند که در این معادله نماد b معرف گاز مورد مطالعه و نماد a معرف گاز هدف در همان غلظت است [۹].

$$S = \left| \frac{X_{\text{gas(a)}}}{X_{\text{gas(b)}}} \right| \quad (2-1)$$

یکی از چالش‌های اصلی توسعه‌ی حسگرهای گازی افزایش گزینش‌پذیری است. اگرچه رسیدن به گزینش‌پذیری دقیق در عمل دشوار است. دو رویکرد کلی برای افزایش ویژگی گزینش‌پذیری حسگرها وجود دارد. یکی از آن‌ها آماده کردن اکسید فلزی است که به طور خاص به یکی از گازهای موجود در ترکیب گازها حساس و سطح مقطع حساسیت آن نسبت به سایر گازها صفر یا خیلی پایین باشد. برای انجام این کار بهینه کردن دما، آلودگی با عناصر مختلف و چگالی آلاینده‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد. رویکرد دیگر براساس آماده کردن مواد حسگری مختلف، برای تمایز بین چندین گونه گازی در یک ترکیب است. این کار را نمی‌توان به وسیله یک حسگر انجام داد بلکه معمولاً از آرایه‌ای از حسگرها استفاده می‌شود. شکل (۱-۱)

¹ Selectivity

میزان گزینش پذیری یک حسگر مبتنی بر لایه‌ی نازک اکسید آهن-۲ به گاز NO₂ را در مقایسه با سایر گازها نشان می‌دهد.



شکل (۱-۱): گزینش پذیری حسگر اکسید آهن-۲ به گاز NO₂ نسبت به گازهای دی‌اکسید کربن، آمونیوم، H₂S، اتانول، متانول، پروپانول [۹].

۱-۵-۱- فیلترها

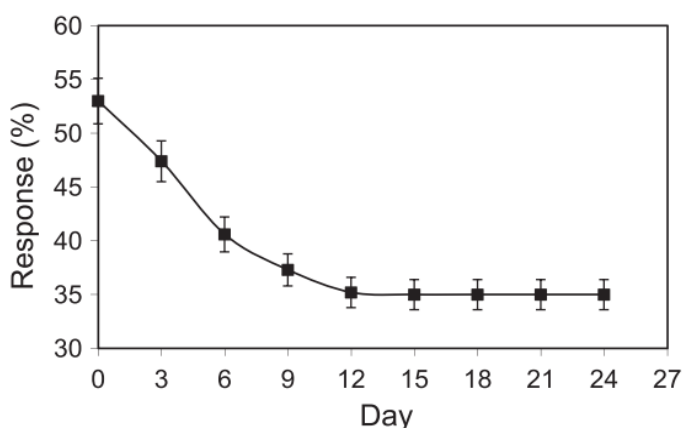
در ترکیب‌های گازی، اکسیدهای فلزی نه به طور گزیننده بلکه با محدوده وسیعی از گازها با رفتار شیمیایی مشابه واکنش می‌دهند. برای غلبه بر این مشکل یکی از راه‌حل‌ها استفاده از فیلترهای گازی هستند که قبل از ماده حساس قرار داده می‌شوند. فیلترها، گازهای مداخله‌گر را قبل از رسیدن به ماده حساس تعدیل می‌کنند، بنابراین از تاثیر گازهای مداخله‌گر جلوگیری می‌کنند. فیلترها به دو دسته اصلی تقسیم می‌شوند: فیلترهای انفعالی^۱ و فیلترهای فعال^۲ یا به بیان دیگر فیلترهای فیزیکی و شیمیایی. در واقع اصل عملکرد فیلترهای شیمیایی عبارت است از واکنش شیمیایی گزیننده مولکول‌های گاز با ماده فیلتر یا تجزیه کاتالیزوری گازهای مداخله‌گر روی سطح فیلتر با تشکیل محصولات با پایداری کم‌تر که تاثیری روی ویژگی‌های الکتریکی ماده حساس ندارند [۱۰].

^۱ Active Filters

^۲ Passive Filters

۱-۶- پایداری و قابلیت تکثیر^۱

لازمه یک حسگر خوب ثابت ماندن میزان حساسیت و سیگنال تولیدی در طول مدت عمر کاری حسگر می‌باشد. پایداری، همان تکرارپذیری اندازه‌گیری‌های دستگاه حسگری بعد از استفاده طولانی می‌باشد. به عبارت دیگر پایداری، توانایی یک حسگر برای فراهم نمودن قابلیت تکرار نتایج برای یک دوره زمانی خاص است. این موارد شامل حفظ حساسیت، گزینش پذیری، زمان پاسخ و زمان بازگشت است. به بیان دیگر پایداری توانایی یک حسگر برای حفظ مشخصه‌های کارایی‌اش را برای یک دوره زمانی خاص است [۱۱]. شکل (۱-۲) پایداری یک حسگر بر پایه لایه نازک اکسید آهن را نسبت به گاز NO_2 در طی یک بازه‌ی زمانی یک ماهه نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل دیده می‌شود پاسخ حسگر پس از طی ۱۰ روز به ۴۰ درصد مقدار اولیه افت کرده و پس از آن ثابت مانده است که نشان می‌دهد حسگر دارای پایداری قابل قبولی می‌باشد.



شکل (۱-۲): پایداری حسگر لایه نازک اکسید آهن نسبت به گاز NO_2 در طی یک بازه‌ی یک ماهه [۹].

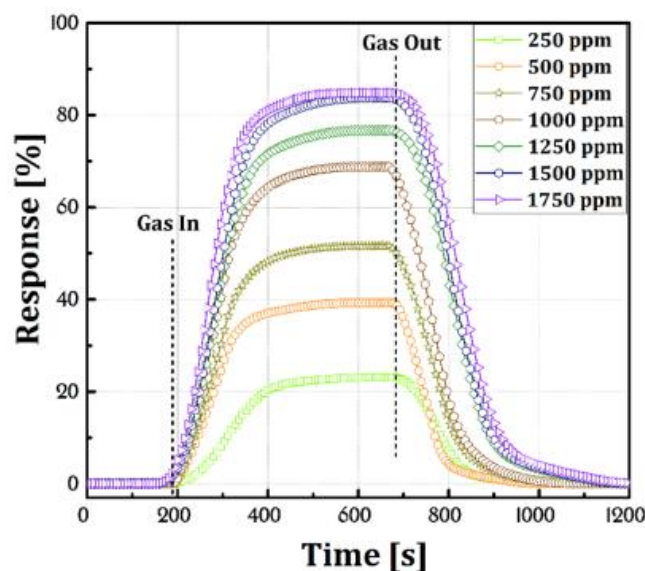
۱-۷- زمان پاسخ و زمان بازیابی^۲

زمان مورد نیاز برای یک حسگر که پاسخ آن به ۹۰ درصد تغییرات خود در زمان حضور گاز برسد را زمان

¹ Stability and reproducibility

² Response and Recovery time

پاسخ می‌گویند و زمان مورد نیاز برای یک حسگر که پاسخ آنها به ۹۰ درصد تغییرات خود در حضور هوا دست یابد، زمان بازیابی نامیده می‌شود [۱۲]. شکل (۳-۱) منحنی‌های مشخصات پاسخ و بازیابی یک حسگر برپایه نانومیله‌های ZnO تحت غلظت‌های متفاوت از گاز متان را که توسط گروه کیمیاگر و همکاران گزارش شده است را نشان می‌دهد.

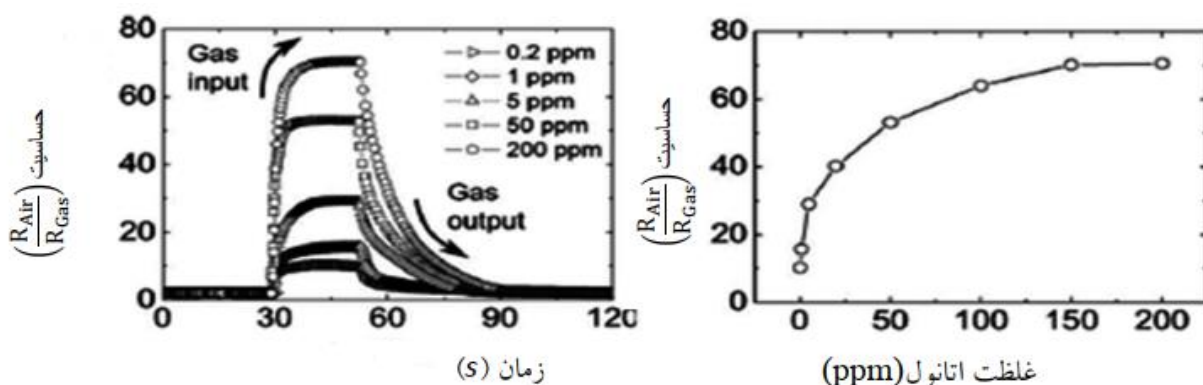


شکل (۳-۱): منحنی‌های مشخصات پاسخ و بازپاسخ حسگر برپایه نانومیله‌های ZnO [۱۳].

۸-۱ حد آشکارسازی^۱

یک حسگر گازی با کارایی بالا باید بتواند مقادیر جزئی از یک گاز مشخص را آشکارسازی کند. کمترین مقدار ماده‌ای که حسگر بتواند یک پاسخ به آن داشته باشد حد آشکارسازی نامیده می‌شود. حسگرهای برپایه نانو ساختارهای ZnO می‌توانند مقادیر خیلی کم را هم تشخیص بدهند. شکل (۴-۱) مشخصات پاسخ و بازپاسخ یک حسگر گازی بر پایه نانوسیم‌های ZnO و حساسیت آن را به صورت تابعی از غلظت اتانول با مقدار ۰/۲ ppm نشان می‌دهد.

¹ Detection limit



شکل (۱-۴): (الف) نمودار پاسخ و بازیابی یک حسگر گازی نانوسیم‌های ZnO (ب) نمودار حساسیت به صورت تابعی از غلظت اتانول [۱۴].

۹-۱ ساز و کار پاسخ

فرآیند حسگری یک حسگر، بر پایه تغییرات خواص فیزیکی آن با تغییرات محیط است. برای نیمه‌رساناها خواص الکتریکی ماده حسگر در حضور گازهای اکسیدکننده یا احیاکننده تغییر می‌کند. عوامل زیادی بر روی پاسخ حسگر تاثیر گذار هستند. یکی از این پارامترها گاز اکسیژن می‌باشد. در دمای بین 100°C تا 500°C برهم‌کنش سطح با اکسیژن اتمسفر منجر به جذب یونی در شکل‌های مولکولی (O_2) و اتمی ($\text{O}^{-2}, \text{O}^{-}$) می‌شود. مطالعات ثابت کرده است در دمای زیر 150°C شکل مولکولی غالب است و با افزایش دما گونه‌های یونی غلبه می‌کنند. به بیان دیگر غالب شدن گونه‌ها، وابسته به دما و تا حدودی آلودگی سطحی است و حضور این گونه‌ها باعث تشکیل یک لایه تهی در سطح اکسید فلز می‌شود. معادله توصیف کننده جذب یونی اکسیژن می‌تواند به صورت زیر نوشته شود [۱۵]:



که O_2^{gas} معرف مولکول اکسیژن در اتمسفر است. نماد e^{-} معرف الکترونی است که می‌تواند به سطح برسد و به این معناست که انرژی کافی برای غلبه بر میدان الکتریکی ناشی از بارهای اطراف را دارد. تراکم الکترون ها با n_s معلوم می‌شود ($n_s = [e^{-}]$). نماد S معرف جایگاه جذب سطحی شیمیایی اشغال

نشده برای اکسیژن سطحی، تهی جاهای اکسیژن و دیگر نقص‌های سطحی هم‌انرژی است. $O_{\beta S}^{-\alpha}$ معرف

گونه‌های اکسیژن جذب شیمیایی شده به صورت زیر است [۱۵]:

✓ برای گونه‌های یکبار یونیزه شده $\alpha = 1$ و برای گونه دو بار یونیزه شده $\alpha = 2$

✓ برای گونه‌های اتمی $\beta = 1$ و برای گونه مولکولی $\beta = 2$

جذب شیمیایی اکسیژن فرآیندی است که شامل دو بخش الکتریکی و شیمیایی است. جذب شیمیایی با به دام انداختن یک الکترون در یک حالت سطحی تولید می‌شود و حالت سطحی در غیاب مولکول یا اتم جذب سطحی شده وجود ندارد. این حقیقت نشان می‌دهد که در آغاز، جذب سطحی شیمیایی پارامتری محدود کننده است، انرژی فعال‌سازی برای جذب سطحی یا تجزیه، ناشی از دسترسی نامحدود الکترون‌های آزاد در غیاب خمش نواری است. بعد از ایجاد بار سطحی یک محدودیت شدید از سد پتانسیل به وجود می‌آید که الکترون برای رسیدن به سطح باید به آن غلبه کند. و جذب^۱ سطحی از همان ابتدا توسط هر دو بخش شیمیایی و الکتریکی کنترل می‌شود.

در فرآیند عمومی آشکارسازی گاز توسط حسگرهای گازی نیم‌رسانا زمانی که سطح اکسید فلزی در مجاورت هوا قرار می‌گیرد، اکسیژن موجود در هوا روی سطح اکسید فلزی جذب سطحی می‌شود. جذب سطحی اکسیژن گونه‌های یونی O_2^- ، O^- و O^{2-} را شامل می‌شود که الکترون مورد نیاز را از نوار رسانش می‌گیرند. سینماتیک جذب سطحی به وسیله واکنش‌های زیر توضیح داده می‌شود [۱۳]:



^۱ Desorption

در میان این گونه‌های O_2^- زیر دمای 100°C ، O^- بین دمای 100°C تا 300°C و O^{2-} در دمای بالاتر 300°C پایدار هستند. به دام افتادن الکترون‌ها توسط مولکول‌های جذب سطحی شده باعث کاهش تعداد آن‌ها در نوار رسانش و بنابراین کاهش رسانندگی می‌شود. این کاهش به دلیل ایجاد یک ناحیه تهی از الکترون روی سطح نیمرسانا است که اصطلاحاً به این ناحیه، لایه بار فضایی^۱ گفته می‌شود. لایه بار فضایی ناحیه‌ای است که به دلیل گیر افتادن الکترون‌ها توسط اکسیژن جذب سطحی شده، کمبود حامل‌های بار دارد. ضخامت این ناحیه به میزان خمش نواری^۲ بستگی دارد.

اکسیدهای فلزی به کار رفته در حسگرهای گازی، رسانندگی نوع n یا p دارند. جهت تغییر رسانندگی نیمرسانای نوع n و p در برهم‌کنش با گازهای یکسان، عکس یکدیگر است. یک الگوی سازگار با نوع پاسخ در جدول (۱-۱) آمده است. زمانی که سطح اکسید نوع n در معرض گاز هدف قرار می‌گیرد، گازهای کاهنده با گونه‌های اکسیژن واکنش داده و موجب آزاد شدن الکترون و در نتیجه افزایش رسانندگی می‌شوند و گازهای اکسیدکننده با واکنش با گونه‌های اکسیژن با جذب الکترون رسانندگی را کاهش می‌دهند. با تغییر مقاومت سطح اکسید، گاز آشکارسازی می‌شود.

جدول (۱-۱): رفتار نیمرسانای نوع n و p نسبت به گازهای اکسند و کاهنده

نوع نیمرسانا	گازهای کاهنده	گازهای اکسند
نیمرسانای نوع p	کاهش مقاومت	افزایش مقاومت
نیمرسانای نوع n	افزایش مقاومت	کاهش مقاومت

¹ Space_ charge layer

² Band bending

فصل دوم : نانوساختارهای اکسید روی

۲-۱- مقدمه

اکسید روی^۱ (ZnO) از سال ۱۹۳۵ بصورت گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است و امروزه بسیاری از صنایع به شدت به این ماده وابسته‌اند. پیشرفت فن‌آوری رشد برای ساخت بلورهای با کیفیت بالا و لایه‌های روآرایی^۲، امکان تحقق دستگاه‌های الکترونیکی و اپتوالکترونیکی مبتنی بر ZnO را ایجاد کرده است [۱۷ و ۱۸]. در علم مواد، اکسید روی به‌عنوان یک نیم‌رسانای اکسید فلزی مرکب از گروه II-VI جدول تناوبی طبقه‌بندی می‌شود که گاف نواری^۳ آن در مرز بین نیم‌رساناهای یونی و کووالانسی قرار دارد. اکسید روی دارای گاف نواری ۳/۳ eV در دمای اتاق و انرژی اکسیتونی^۴ بالا (حدود ۶۰ meV) است [۱۸]. این ترکیب از پایداری حرارتی و مکانیکی در دمای بالا برخوردار است که آن را به یک ماده‌ی جذاب برای استفاده‌ی بالقوه در الکترونیک، الکترونیک نوری و تکنولوژی لیزر تبدیل کرده است [۱۹]. از خاصیت پیزو الکتریک^۵ و پیرو الکتریک^۶ ZnO می‌توان به‌عنوان یک حسگر، مبدل، ژنراتور انرژی و همچنین فوتوکاتالیست در تولید هیدروژن استفاده کرد. همچنین غیر سمی بودن و خاصیت زیست تخریب‌پذیری کم، آن را به یک ماده‌ی موردعلاقه برای زیست پزشکی و سامانه‌های حامی محیط‌زیست تبدیل کرده است [۲۰].

اکسید روی همانند همتایش گالیوم نیترات (GaN) دارای اهمیت ویژه‌ای برای ساخت قطعات نوری فرابنفش و آبی است. برای این کاربردها اکسید روی نسبت به گالیوم نیترات دارای چندین مزیت است [۲۱]. مهمترین آن‌ها، انرژی بستگی بالا و توانایی رشد روی بسترهای تک بلوری می‌باشد. این خواص از ZnO آن را به یک کاندیدای ایده‌آل برای استفاده از انواع دستگاه‌های مختلف مانند حسگرها و دیودهای لیزری فرابنفش تا دستگاه‌های مبتنی بر فناوری نانو مانند صفحه‌های نمایشگر تبدیل کرده‌است. اکسید روی با

¹ Zinc oxide

² Epitaxy

³ Bandgap energy

⁴ Exciton binding energy

⁵ Piezoelectric

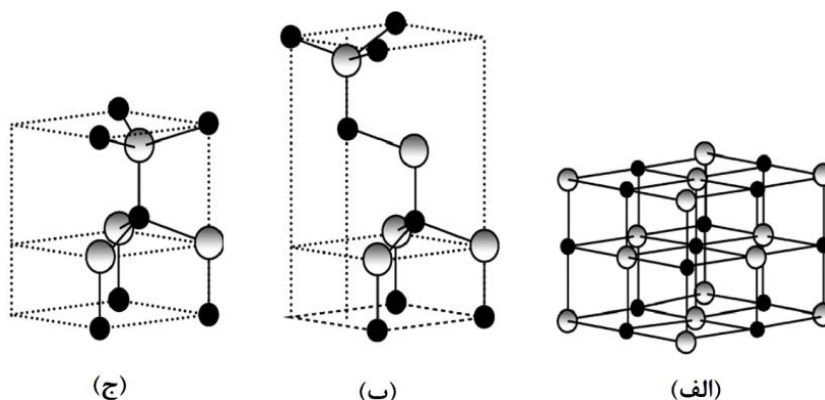
⁶ Pyroelectric

خواص فیزیکی و شیمیایی منحصربه‌فرد خود مانند پایداری شیمیایی بالا، طیف گسترده جذب شیمیایی و پایداری نوری، یکی از انواع مواد چندمنظوره است.

۱-۱-۲- ساختار بلوری و پارامترهای شبکه

ترکیبات نیمرسانای دوتایی گروه II-VI جدول تناوبی معمولاً به شکل‌هایی: نمک سنگی^۱، ساختار بلند روی^۲ و شش‌گوشی^۳ نوع ورتزایت^۴ تبلور می‌شوند.

به اینصورت که در گوشه‌های چهاروجهی این ساختارها، هر آنیون توسط چهار کاتیون و برعکس احاطه شده است. در شکل (۱-۲) طرح‌واره سه ساختار بلوری ZnO نشان داده شده است.



شکل (۱-۲): سه نوع ساختار بلوری اکسید روی الف: ساختار مکعبی (نمک طعام)، ب: ساختار بلند روی،

ج: ساختار شش‌گوشی ورتزایت [۲۲]

در دما و فشار محیط، اکسید روی معمولاً به صورت ساختار ورتزایت متبلور می‌شود؛ اما ساختار نمک سنگی ممکن است در فشار بالا ایجاد شود. همچنین ساختار زینک بلند تنها بر روی بسترهای مکعبی ایجاد می‌شود [۲۲]. تحت شرایط عادی، ساختار ورتزایت پایدارتر است. در شکل (۲-۲) طرح کلی سلول واحد

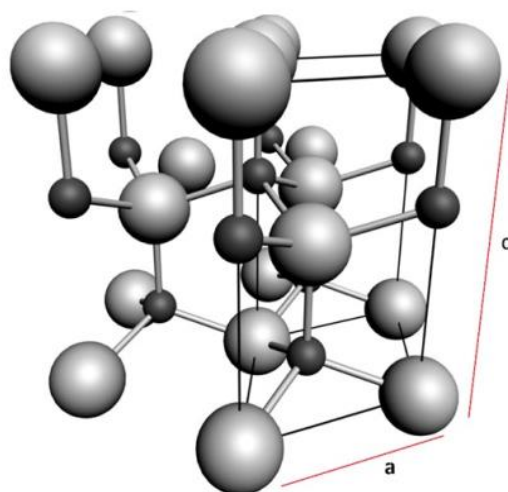
¹ Cubic

² Zinc blende

³ Hexagonal

⁴ Wurtzite-type

ساختار ورتزایت اکسید روی نشان داده شده است.

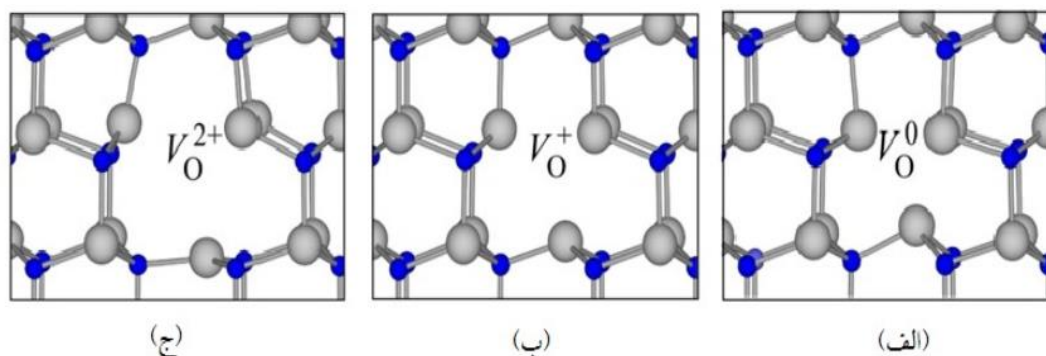


شکل (۲-۲): ساختار ورتزایت اکسید روی. اتم‌های O کره‌های بزرگتر و با رنگ سفید نشان داده شده است، اتم‌های Zn با کره‌های کوچکتر و سیاه نشان داده شده است [۲۳].

ورتزایت یک سیستم بلوری شش گوشه است، که از اتصال دو زیر شبکه‌ی Zn^{2+} و O^{2-} مشخص می‌شود، به قسمی که هر یون Zn به وسیله‌ی یون‌های O و برعکس در یک شبکه چهاروجهی احاطه شده است. این تقارن چهاروجهی منجر به تقارن قطبی در طول محور شش ضلعی می‌شود. این ویژگی تقارن قطبی دلیلی برای تعدادی از خواص اکسید روی از جمله: خاصیت پیزوالکتریک، قطبش خودبه‌خودی و همچنین یک عامل کلیدی در رشد بلور، زدایش و ایجاد نقص در ساختار آن است. گذشته از قطبش ذاتی در بلور اکسید روی، تقارن چهاروجهی ناشی از این ترکیب نیز نشان دهنده‌ی پیوند کووالانسی نوع sp^3 است [۲۳]. با اینحال، پیوند Zn-O دارای مشخصات یونی بسیار قوی است، که منجر به افزایش گاف نواری آن به مقداری بیش از یک پیوند کووالانسی می‌شود. در نتیجه؛ اکسید روی در مرز بین ترکیبات کووالانسی و ترکیبات یونی طبقه‌بندی می‌شود. ساختار ورتزایت برای بلور ایده آل دارای یک سلول واحد شش گوشه با دو پارامتر ثابت شبکه‌ی $a=3.2495\text{\AA}$ و $c=5.2069\text{\AA}$ می‌باشد [۲۴].

۲-۱-۲- تهی جاهای اکسیژن^۱

یکی از مزیت‌های بی‌نظیر اکسید روی که آن را به یکی از بهترین گزینه‌ها برای استفاده در حسگرهای گازی تبدیل کرده است، حضور تهی جاهای ذاتی اکسیژن در ساختار آن است و به این دلیل ZnO در شرایط ذاتی یک نیم‌رسانای نوع n محسوب می‌شود [۲۵]. دو مورد از نقص‌ها در ناحیه‌ی سطح اکسید روی، نقص تهی جای اکسیژن (V_O) و نقص تهی جای روی (V_{Zn}) است. تهی جای اکسیژن در ساختار اکسید روی می‌تواند در سه ظرفیت مختلف V_O^{+2} ، V_O^{+1} و V_O^0 اتفاق بیفتد. این حالات در شکل (۲-۳) نشان داده شده‌اند. در حالت ظرفیت طبیعی (V_O^0) چهار اتم Zn در همسایگی جای خالی اکسیژن نسبت به حالت تعادل خود ۱۲ درصد به سمت داخل جابه‌جا شده‌اند، در حالت ظرفیت V_O^{+1} میزان جابه‌جایی ۳ درصد به سمت خارج است و در حالت ظرفیت V_O^{+2} میزان جابه‌جایی آن ۲۳ درصد به سمت خارج می‌باشد. این حالات مختلف در انرژی‌های مختلفی از گاف نواری رخ می‌دهند [۲۵].



شکل (۲-۳): مدل کره‌ای چسبان ساختار شبکه‌ای اکسید روی در اطراف تهی جای اکسیژن، (الف): حالت خنثی، (ب):

حالت ظرفیت V_O^{+1} و (ج): حالت ظرفیت V_O^{+2} [۲۵].

ساختار تک بلوری کامل ZnO تنها تحت شرایط فشار اکسیژن بالا و دمای نسبتاً بالا بدست می‌آید. اما در شرایط محیطی، بلوری شدن ZnO همراه تهی جاهای اکسیژن است که نقص اصلی در این ساختار محسوب

¹ Oxygen Vacancy

می‌شود. این تهی جا به عنوان دهنده‌ی الکترون (نوع n) عمل می‌کند که اغلب به صورت قابل توجهی باعث افزایش هدایت الکتریکی می‌شود. افزایش تهی جاهای اکسیژن منجر به افزایش چگالی الکترون‌ها و در نتیجه افزایش ذاتی در هدایت اکسید روی می‌شود.

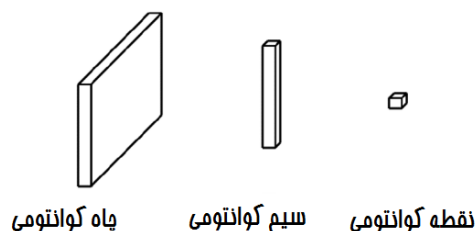
۲-۱-۳- حساسیت قوی به گونه‌های گاز جذب‌شونده

رسانایی نانوساختارهای ZnO به گونه‌های گاز قرار گرفته در معرض سطح آن وابسته است. همان‌گونه که اشاره گردید در ساختار بلوری ZnO نقص تهی جای اکسیژن وجود دارد که از لحاظ الکتریکی و شیمیایی فعال است؛ این تهی جا به عنوان دهنده‌ی نوع n عمل می‌کند که اغلب به صورت قابل توجهی باعث افزایش هدایت الکتریکی می‌شود. در نیمرسانای نوع n الکترون‌ها حامل‌های بار اکثریت هستند که، با توجه به جذب O_2 موجود در هوای محیط بر روی سطح نیمرسانا، چگالی الکترون‌ها کم می‌شود، که نتیجه‌ی آن ایجاد یک لایه‌ی تخلیه^۱ روی سطح حسگر است [۲۶]. این لایه‌ی تخلیه باعث افزایش مقاومت اکسید فلزی می‌شود. هنگامی که حسگر در معرض گاز موردنظر قرار می‌گیرد، به ویژه اگر گاز از نوع کاهنده مانند CO باشد، تعاملی بین گاز کاهنده و O_2 جذب‌شده به وجود می‌آید؛ که منجر به آزاد شدن الکترون‌های به دام افتاده توسط اکسیژن به داخل ماده می‌شود، در نتیجه باعث افزایش چگالی حامل‌ها (الکترون‌ها) و کاهش مقاومت آن است. هنگامی که یک گاز اکسنده مانند NO_2 با سطح اکسید روی در تماس باشد به دلیل تجزیه‌ی گاز و جذب شدن اتم‌های پذیرنده الکترون و قرارگیری در مکان‌های خالی، الکترون‌ها به صورت مؤثر از نوار هدایت خالی شده که منجر به کاهش هدایت الکتریکی می‌شود. بنابراین؛ تشخیص گاز انجام می‌گیرد. اکسید روی به طیف وسیعی از گازها از جمله متان، آمونیاک، اتانول، متانول، اکسیژن، هیدروژن، سولفید هیدروژن و غیره حساس است [۲۶].

¹ Depletion layer

۲-۲- انواع نانوساختارهای اکسید روی

وجود ساختارهای نانومتری متنوع اکسید روی باعث طبقه‌بندی آن در بسیاری از زمینه‌های فناوری نانو در میان مواد جدید با کاربردهای بالقوه شده است. چند دلیل اصلی برای استفاده از مواد نانومتری بجای مواد با ساختار میکروسکوپی در برنامه‌های کاربردی وجود دارد. یکی از این دلایل کاهش ابعاد است، که این مطابق قواعد مکانیک کوانتومی می‌تواند منجر به افزایش گاف نواری شود که به آن اثر حبس کوانتومی^۱ گفته می‌شود [۲۷]. یکی از دسته بندی‌های متداول نانوساختارها، تقسیم بندی آنها بر اساس تعداد ابعادی است که در محدوده‌ی نانومتری قرار دارند. طبق این دسته بندی، نانومواد به سه دسته چاه کوانتومی، سیم کوانتومی و نقطه کوانتومی تقسیم می‌شوند. این تقسیم بندی در شکل (۲-۴) نشان داده شده است. چاه کوانتومی^۲ داری ساختار دوبعدی (2D) همانند یک صفحه‌ی نازک که در یک بعد محدود است و اگر این محدودیت بیشتر باشد و نسبت به دو بعد محدود باشیم ساختار سیم کوانتومی^۳ یا تک‌بعدی (1D) بدست می‌آید. گام نهایی کاهش ابعاد در ساختار صفر بعدی (0D) شکل می‌گیرد که در هر سه بعد محدودیت داریم که ساختار معمولاً به نقطه‌های کوانتومی^۴ اشاره دارد. اکسید روی در سه نوع ساختار یک بعدی، دو بعدی و سه بعدی شکل می‌گیرد. ساختارهای یک بعدی بزرگترین گروه را تشکیل می‌دهند.



شکل (۲-۴): نمایش کلی نانوساختارها از لحاظ بعد

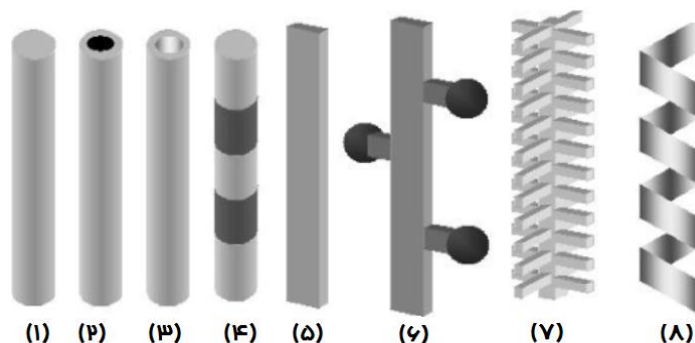
¹Quantum Confinement

²Quantum Well

³Quantum Wire

⁴Quantum dots

به تازگی انواع مختلفی از نانو ساختارهای شبه-یک بعدی^۱ با خواص، ترکیب و مورفولوژی مناسب با استفاده از روشهای مناسب سنتز شده‌اند که شامل نانوسیم^۲، نانومیل^۳، نانولوله^۴، ساختار هسته-پوسته با هسته داخلی فلزی^۵، نانوشانه^۶، نانوسوزن^۷، نانوتسمه^۸، مارپیچی^۹، فنری^{۱۰}، ساختار چند لایه^{۱۱}، نانونوار^{۱۲}، ساختار شبه درختی^{۱۳}، ساختار سلسله مراتبی^{۱۴}، حلقوی^{۱۵} و نظایر آنها می‌باشند. بعضی از این ساختارها در شکل (۵-۲) نشان داده شده‌اند.



شکل (۵-۲): طرح‌واره ای از ساختارهای شبه یک بعدی شامل: (۱) نانوسیم و نانومیل، (۲) ساختار هسته-پوسته با هسته داخلی فلزی، (۳) نانولوله (۴) ساختار چند لایه، (۵) نانوتسمه، (۶) ساختار شبه درختی، (۷) ساختار سلسله مراتبی، (۸) نانوفنر [۲۸]

¹ Quasi-one dimensional

² Nanowire

³ Nanorod

⁴ Nanopipe

⁵ Core-shell structures with metallic inner core

⁶ Nano-Comb

⁷ Nano -Needle

⁸ Nanobelt

⁹ Nano-Helix

¹⁰ Nano-Spring

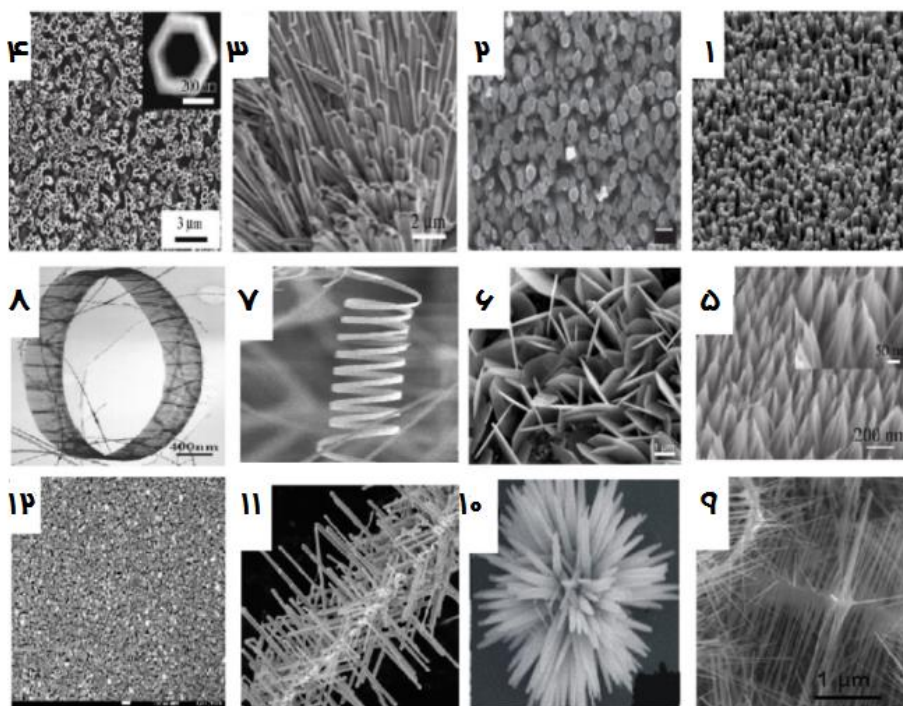
¹¹ Heterostructures

¹² Nanotape

¹³ Dendrite

¹⁴ Hierarchical nanostructure

¹⁵ Nano-Ring



شکل (۲-۶): مثالی از نانوساختارهای اکسید روی شامل: (۱) نانوسیم، (۲) نانومیل، (۳) نانوتسمه، (۴) نانوتیوب، (۵) نانوسوزن، (۶) نانورقه، (۷) نانوفنر، (۸) نانوحلقه، (۹) نانوشانه، (۱۰) ساختار گلبرگی، (۱۱) ساختار مرتبه‌ای، (۱۲) فیلم نازک [۲۸].

همچنین اکسید روی در ساختارهای دوبعدی مانند: نانوصفحه^۱، نانورقه^۲، نانوگلوله^۳ نیز سنتز شده است [۲۸]. نمونه‌ای از ساختارهای سه بعدی شامل: ساختار گل برگ^۴، قاصدکی^۵، کریستال برفی^۶، خارپشت مانند^۷ و غیره در شکل (۲-۶) نشان داده شده است. اکسید روی یکی از بزرگترین مجموعه‌ی نانوساختارها را از لحاظ تنوع در ساختار در میان تمام مواد شناخته شده فراهم می‌کند.

¹ Nanoplate
² Nanosheet
³ Nanopellet
⁴ Nano Flower
⁵ Dandelion
⁶ Snowflake
⁷ Urchin-like

۲-۳- خواص حسگری نانوساختارهای اکسید روی

نیمرساناهای اکسید فلزی از قبیل اکسید روی، به دلیل حساسیت آن‌ها به بسیاری از گازها و همچنین روش‌های ساخت ساده و کم‌هزینه، انتخاب مناسبی برای استفاده در کاربردهای حسگری گاز هستند. در حالت کلی، گونه‌های گاز به دو گروه اصلی طبقه‌بندی می‌شوند: گروه اول، گازهای اکسیدکننده^۱ یا پذیرنده الکترون مانند دی اکسید کربن (CO_2) و دی اکسید نیتروژن (NO_2) می‌باشند و گروه دوم، شامل: گازهای کاهنده^۲ یا دهنده الکترون مانند منواکسید کربن (CO)، دی سولفید هیدروژن (H_2S)، هیدروژن (H_2)، اتانول و غیره. همانطور که در فصل گذشته اشاره شد، هنگامی که یک گاز کاهنده بر روی سطح اکسید فلزی نوع n جذب شود، الکترون‌های اضافی وارد سطح نیمرسانا می‌شوند، که نتیجه‌ی آن کاهش مقاومت سطح است. برای گازهای اکسیدکننده این عمل برعکس اتفاق می‌افتد و الکترون‌های سطح توسط گونه‌های جذب‌شده‌ی گاز به دام افتاده و مقاومت افزایش می‌یابد.

حساسیت نانوساختارهای اکسید روی بطور قوی وابسته به ناحیه‌ی سطحی آن است. بطوریکه هرچه اندازه نانوساختارها کمتر و همچنین ساختار پرمنفذتر باشد، حساسیت بیشتر است. همچنین منظم بودن شبکه‌ی بلوری اکسید روی باعث افزایش تهی‌جای‌های اکسیژن می‌شود، که برای بهبود پاسخ‌دهی حسگر مناسب است. فرایند سنتز نانوساختارهای اکسید روی اغلب دارای یک مرحله بازپخت^۳ دمای بالا است که این بازپخت تأثیر زیادی در منظم شدن شبکه‌ی بلوری آن دارد. بازپخت در دماهای بالا باعث بهتر شدن گرفتن ساختار بلوری می‌شود؛ اما این دمای بالا نیز باعث افزایش اندازه نانوذرات و همچنین کلوخه شدن آنها خواهد شد. از این‌رو باید دمای بهینه برای بازپخت نانوساختارها اعمال شود. در حال حاضر، از میان انواع نانوساختارهای اکسید روی، ساختارهای یک‌بعدی به دلیل داشتن مورفولوژی مناسب، انتقال و برانگیختگی

¹ Oxidizer

² Reducer

³ Annealing

مؤثر الکترون‌ها، نسبت سطح به حجم بالا، پایداری شیمیایی و گرمایی بالا با حداقل مصرف انرژی و وزن کم، بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. ساختارهای یک‌بعدی شامل: انواع نانوسیم، نانومیل، نانوتیوب، نانوفیبر، نانوتسمه، نانونوار، نانوسوزن، ساختار درختی و مرتبه‌ای و غیره هستند. این گوناگونی در مورفولوژی، درجات مختلفی از موفقیت‌ها در سنجش گازهای کاهنده و اکسیدکننده را به ارمغان می‌آورد. بنابراین نوع مورفولوژی و حتی روش سنتز نانوساختارها نیز در تشخیص نوع گاز مؤثر است. از آنجا که هر ساختار اکسید روی در شرایط یکسان پاسخ‌دهی بهتری به یک نوع گاز خاص نسبت به دیگر گازها دارد در ادامه به بررسی این موضوع می‌پردازیم.

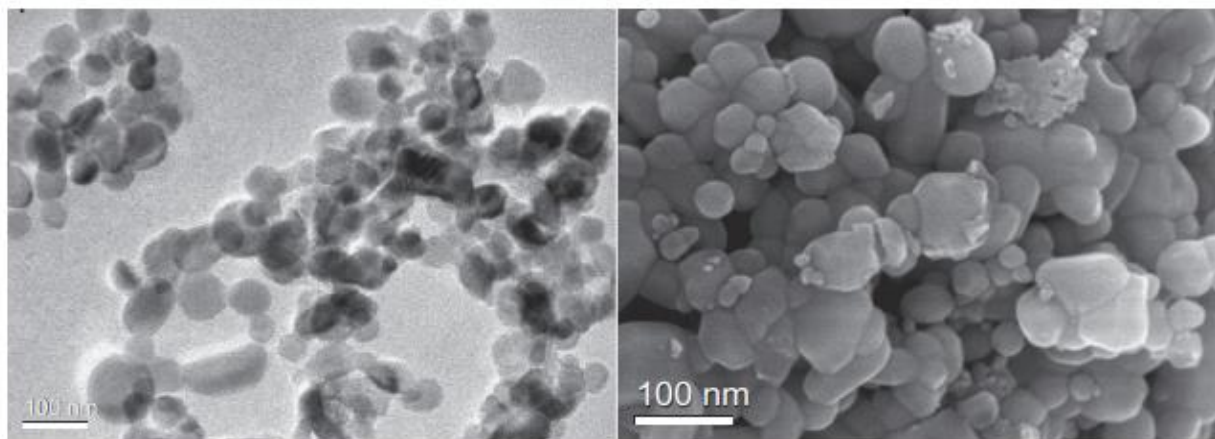
مورفولوژی سطح تا حد زیادی روی عملکرد حسگر می‌تواند تأثیرگذار باشد. سطوح ناصاف و زبر نیز باعث افزایش حساسیت می‌شوند، به دلیل اینکه این ناصافی باعث افزایش جایگاه‌های فعال اکسیژن و در نتیجه افزایش واکنش‌پذیری سطح می‌شود. همچنین نانوساختارهای با اندازه کوچکتر به نسبت ناحیه‌ی سطحی بالاتری دارند و حساسیت آنها بالاتر است. حسگرهای مبتنی بر نانوساختارهای اکسید روی قادر به اندازه‌گیری محدوده وسیعی از گازها در غلظت‌های خیلی کم هستند. این حسگرها زمان پاسخ‌دهی و بازیابی از چند دهم ثانیه تا چند دقیقه دارند. با این حال، این حسگرها نیز دارای یک سری معایب مانند: عملکرد در دمای نسبتاً بالا، قابلیت گزینش‌پذیری ضعیف، زمان بازیابی زیاد و طول عمر کوتاه هستند. امروزه نانوساختارهای اکسید روی توسط روش‌های متنوعی تولید می‌شوند. این گوناگونی روش‌های سنتز باعث بوجود آمدن مجموعه‌ی بزرگی از ساختارها می‌شود. نانوساختارهای با مورفولوژی متفاوت دارای خواص حسگری متفاوت نسبت به هم هستند که باعث حساسیت بیشتر یک ساختار نسبت به دیگر ساختارها به یک گاز خاص می‌شود. در حالت کلی پاسخ نانوساختارها نسبت به نانوذرات بیشتر بوده و همچنین دارای پایداری بهتری هستند.

۲-۴- مروری بر چندین مقاله جدید مرتبط با خواص حسگری نانوساختارهای اکسید

روی

۲-۴-۱- خواص حسگری نانو ذرات کروم اکسید روی

لی و همکاران^۱ [۲۹] گزارشی از سنتز نانوذرات کروم اکسید روی و حساسیت آن به عنوان حسگر بخار استون را ارائه کردند. در این گزارش برای تهیه این نانو ذرات از ۰/۵ گرم روی استات به عنوان پیش ماده روی و از دی متیل فرم آمید^۲ و اتانول به عنوان حلال استفاده شده است. محلول آماده شده به مدت ۴ ساعت در دمای ۶۰۰°C در یک کوره تیوبی حرارت داده شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM^۳) و روبشی (SEM^۴) برای نانو ذرات در مقیاس ۱۰۰ نانومتر در شکل (۲-۷) نشان داده شده است. همانطور که در شکل مشخص است این نانو ذرات دارای مورفولوژی کاملاً کروم هستند.



شکل (۲-۷): تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (شکل راست) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (شکل چپ) برای نانو ذرات کروم اکسید روی در مقاله لی و همکاران [۲۹].

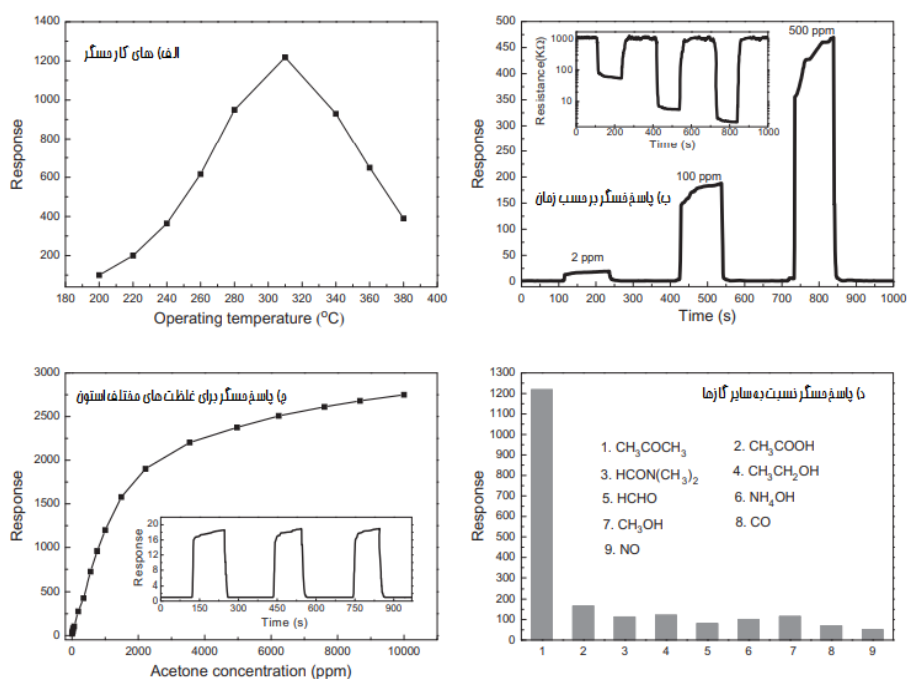
پس از آماده سازی نمونه‌ها، آنها به شکل قرص شکل داده شده و سپس الکتروودگذاری شدند تا به عنوان حسگر برای تشخیص غلظت‌های مختلف بخار استون استفاده شوند.

¹ X.B. Li

² Dimethylformamide (DMF)

³ Scanning Electron Microscope

⁴ Transmission Electron Microscope



شکل (۲-۸): الف) نمودار دمای کار حسگر، ب) نمودار پاسخ حسگر نسبت به زمان، ج) نمودار پاسخ حسگر نسبت به غلظت های مختلف و د) نمودار پاسخ حسگر نسبت به سایر گازها گزارش شده در مقاله لی و همکاران [۲۹].

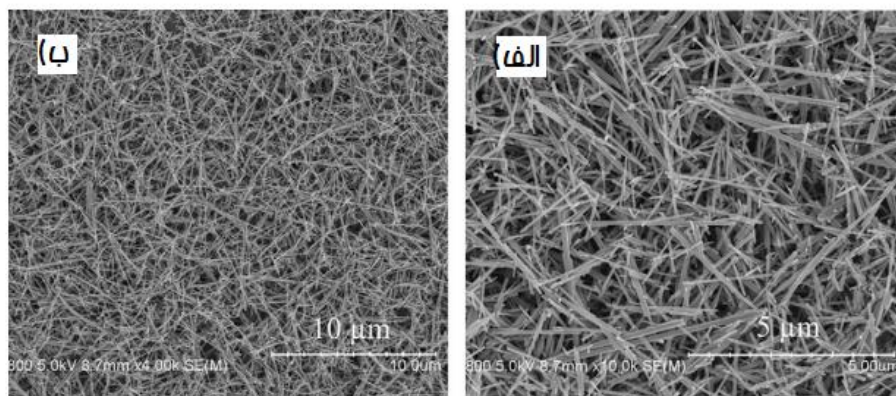
شکل (۲-۸) نتایجی که این حسگر برای تشخیص بخار استون ثبت شده است را نشان می دهد. در این کار بهترین دمای کار برای حسگر ۳۱۰°C بدست آمد. پاسخ حسگر در معرض غلظت های مختلف بخار استون از ۲ ppm تا ۵۰۰ ppm مشخص گردید. زمان پاسخ این حسگر در حدود ۳-۴ ثانیه و زمان بازیابی بین ۴ تا ۵ ثانیه اندازه گیری شد که نتایج موفقیت آمیزی محسوب می گردد. همچنین پاسخ حسگر به ۸ گاز و بخار دیگر مورد بررسی قرار گرفت که حساسیتی به مراتب کمتر از پاسخ این حسگر نسبت به بخار استون داشتند و این نشان می دهد که حسگر فوق دارای گزینش پذیری بالایی نسبت به بخار استون دارد.

۲-۴-۲- خواص حسگری نانو سیم های اکسید روی

گو و همکاران^۱ [۳۰] در مقاله ای به بررسی خواص حسگری نانوسیم های اکسید روی پرداخته اند. آنها با

^۱ Cuiping Gu

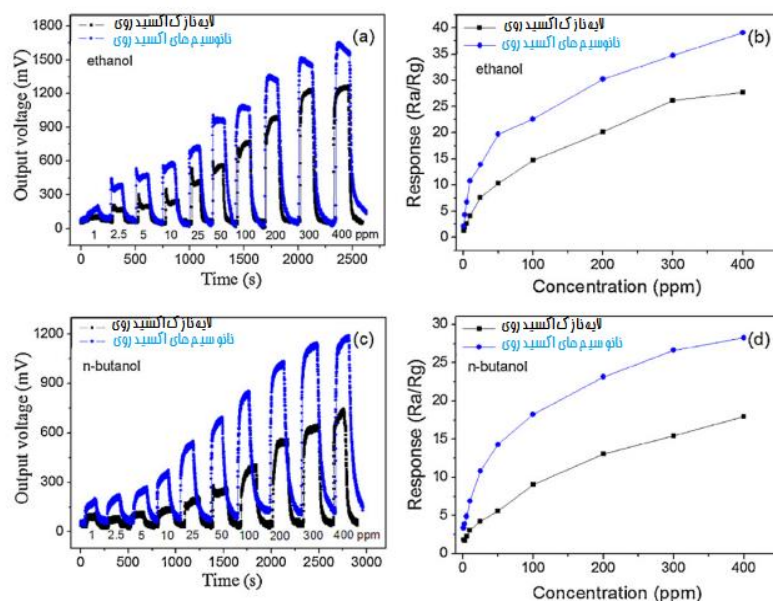
استفاده از روش گرماآبی^۱، نانوسیم‌های اکسید روی را تولید کردند. برای تهیه این نانوساختارها ۵ میلی‌لیتر از محلول آبی هیدروکسید سدیم با غلظت ۱ میلی‌مولار بر لیتر و ۲۵ میلی‌لیتر از محلول آبی نترات روی ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) با غلظت ۲/۵ میلی‌مولار بر لیتر را در ظرف اتوکلاو ریخته و به مدت ۵ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه قرار دادند. در شکل (۲-۹) تصویر میکروسکوپ اتمی روبشی (SEM) را از نانوسیم‌های تولید شده نشان می‌دهد. در مرحله‌ی بعدی، نانوسیم‌های تولید شده به عنوان یک حسگر گازی برای تشخیص مقادیر مختلف اتانول و بوتانول (C_4H_9OH) مورد استفاده قرار گرفتند. شکل (۲-۱۰) میزان حساسیت نانوسیم‌های تولید شده در مقایسه با یک حسگر لایه نازک اکسید روی برای تشخیص بوتانول و اتانول در غلظت‌های مختلف را نشان می‌دهد. در این کار بهترین دمای کار برای حسگری که از نانوسیم‌های اکسید روی ساخته شده بود برای تشخیص اتانول $260^{\circ}C$ و برای بوتانول $320^{\circ}C$ گزارش شد. همانطور که در شکل مشخص است، حسگر ساخته شده از نانوسیم‌های اکسید روی توانایی تشخیص غلظت‌هایی در حدود ۱ ppm را نیز دارد که نشان می‌دهد حسگر فوق دارای حساسیت بسیار زیادی می‌باشد.



شکل (۲-۹): تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوسیم‌های اکسید روی گزارش شده در مقاله گو و همکاران در

مقیاس ۱۰ μm و ۵ μm [۳۰].

¹ Hydrothermal synthesis



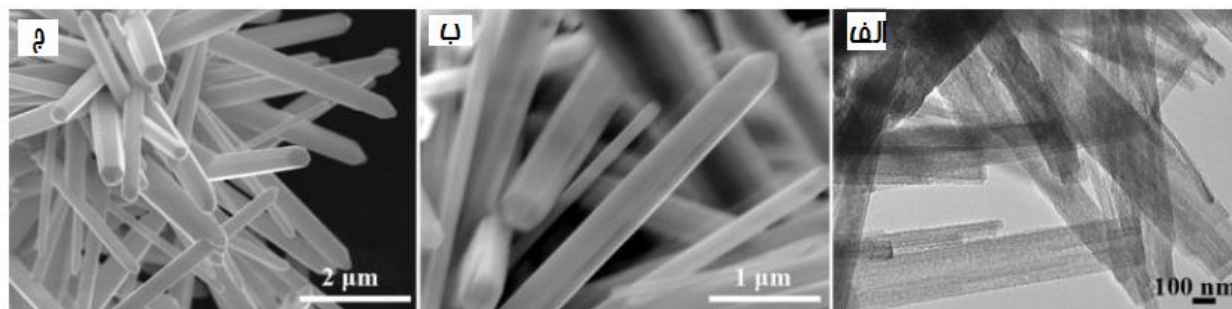
شکل (۲-۱۰): پاسخ حسگر نسبت به زمان برای اتانول (بالا) و بوتانول (پایین) و همچنین پاسخ حسگر نسبت به غلظت-های مختلف این بخارها. گزارش شده در مقاله گو و همکاران [۳۰].

۳-۴-۲- خواص حسگری نانو میله‌های اکسید روی

ژئو و همکاران^۱ در سال ۲۰۱۸ [۳۱] در مقاله‌ای به بررسی خواص حسگری نانومیله‌های اکسید روی پرداختند. در این تحقیق آن‌ها از روش گرمایی برای سنتز این نانوساختار معروف ارائه دادند. در این روش ابتدا ۴/۵ میلی‌مول از نیترات روی ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) در ۴۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد و پس از ۱۰ دقیقه که محلول بر روی هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد، مقدار ۶۰ میلی‌مول هیدروکسید سدیم به آن اضافه گردید. محلول به داخل ظرفی از جنس تفلون منتقل شد و در دستگاه اتوکلاو به مدت ۱۰ ساعت در دمای $120^\circ C$ قرار گرفت. پس از خارج شدن از اتوکلاو، پودر حاصل شده با استفاده از اتانول در دستگاه سانتیفیوژ شستشو داده شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای $60^\circ C$ خشک گردید. در نهایت پودر به‌دست آمده به مدت ۲ ساعت در یک کوره با دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت. شکل (۲-۱۱) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از نانومیله‌های اکسید روی سنتز شده را در دو مقیاس مختلف نشان می‌دهد. همچنین

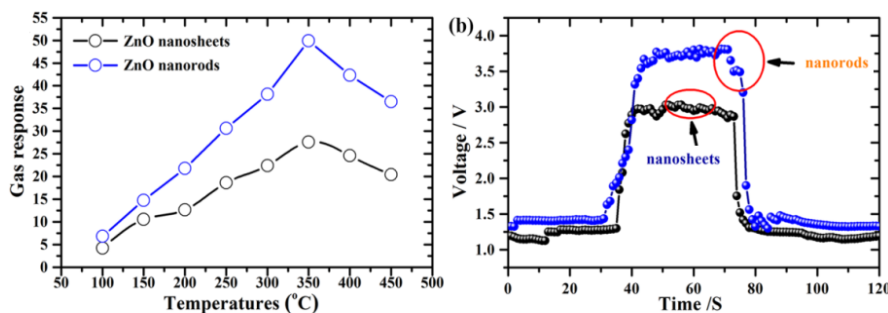
¹ Ling Zhu

تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از این نانومیله‌ها نیز در این شکل دیده می‌شود.



شکل (۲-۱۱): تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانومیله‌های اکسید روی در دو مقیاس مختلف (الف) $2\mu\text{m}$ و (ب) $1\mu\text{m}$ و (ج) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از این نانومیله‌ها گزارش شده در مقاله ژئو و همکاران [۳۱].

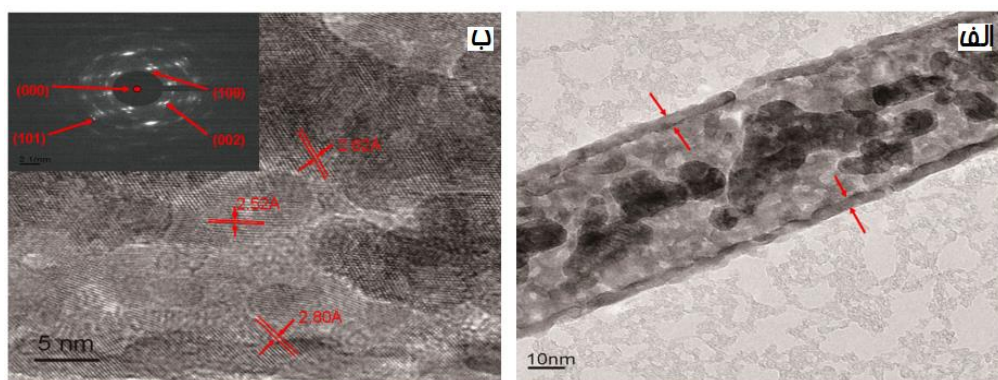
پس از سنتز نانومیله‌ها، آن‌ها الکتروود گذاری شدند تا به عنوان یک حسگر برای تشخیص بخار اتانول مورد بررسی قرار گیرند. علاوه بر این یک نانوساختار دیگر از اکسید روی در کنار این حسگر مورد بررسی قرار گرفت تا نتایج با یکدیگر مورد مقایسه قرار گیرند. نمودارهای پاسخ حسگر در دماها و زمان‌های مختلف در شکل (۲-۱۲) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشخص است بهترین دما برای پاسخ حسگر ساخته شده از نانومیله‌های اکسید روی، حدود 350°C می‌باشد. غلظت بخار اتانول در این آزمایش 200ppm بود. همچنین زمان پاسخ و زمان بازیابی برای حسگر ساخته شده از نانومیله‌های اکسید روی به ترتیب ۱۶ ثانیه و ۱۶ ثانیه گزارش شدند.



شکل (۲-۱۲): دمای کار حسگر ساخته شده از نانومیله‌های اکسید روی و پاسخ این حسگر نسبت به زمان. گزارش شده در مقاله ژئو و همکاران [۳۱].

۲-۴-۴- خواص حسگری نانولوله‌های اکسید روی

یک نمونه از تحقیقات جالبی که بر روی خواص حسگری نانولوله‌های اکسید روی انجام شده توسط لی^۱ و همکاران [۳۲] صورت گرفته است. برای سنتز این نانولوله‌ها با استفاده از روش گرماآبی ابتدا ۱/۱۹ گرم از نیترات روی ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، ۰/۱۶ گرم هیدروکسید سدیم، ۰/۱۴ گرم هگزامتیلن تترامین^۲ و ۰/۳۴ گرم سدیم فلوئورید^۳ به ۴۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد و سپس به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق بر روی هم زن مغناطیسی همزده شد. سپس این محلول به داخل ظرفی از جنس تفلون منتقل شده و در دستگاه اتوکلاو به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت. هنگامی که اتوکلاو سرد شد، محلول باقیمانده با آب مقطر و اتانول دو بار شسته شده و در دمای اتاق خشک شد. شکل (۲-۱۳) تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانولوله‌های اکسید روی را نشان می‌دهد. پس از سنتز موفقیت‌آمیز نانومیله‌های اکسید روی، بررسی بر روی خواص حسگری آنها انجام شد.



شکل (۲-۱۳): تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از نانولوله‌های اکسید روی گزارش شده در مقاله لی و همکاران. در تصویر الف) دیواره نانولوله مشخص شده است. در تصویر ب) داخل لوله نشان داده شده است [۳۲].

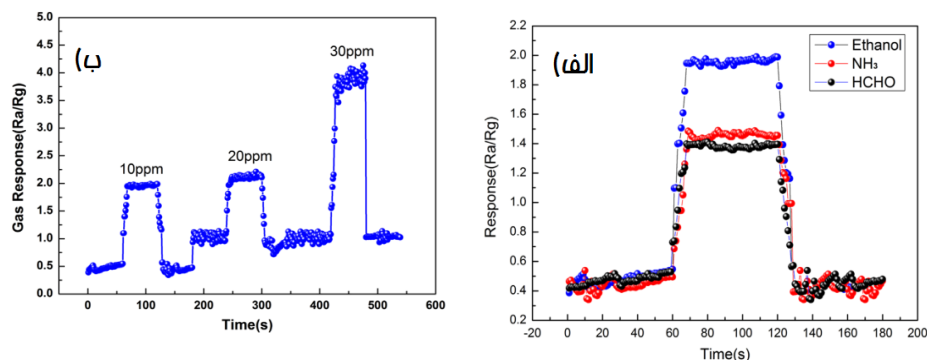
طبق این بررسی که نمودارهای مربوطه در شکل (۲-۱۴) نشان داده شده است، حسگر برای تشخیص مقادیر بسیار کم ۱۰ ppm از بخارات اتانول، آمونیاک و متانول به کار رفته است. نتایج بدست آمد، نشان دادند که

^۱ Sufen Li

^۲ Hexamethylenetetramine

^۳ Sodium Fluoride (NaF)

این حسگر حساسیت بهتری نسبت به اتانول در مقایسه با دو بخار دیگر دارد. همچنین زمان پاسخ و بازیابی برای ۱۰ ppm بخار اتانول در حدود به ترتیب ۸ و ۱۳ ثانیه می‌باشد. در این کار علاوه بر این پاسخ حسگر ساخته شده با نانولوله‌های اکسید روی به غلظت‌های ۲۰ ppm و ۳۰ ppm بخار اتانول نیز بررسی شده است.



شکل (۱۴-۲): (الف) پاسخ حسگر ساخته شده از نانولوله‌های اکسید روی به ۱۰ ppm از بخارات اتانول، آمونیاک و متانول نسبت به زمان. (ب) پاسخ حسگر به غلظت‌های مختلف اتانول نسبت به زمان. گزارش شده در مقاله لی و همکاران [۳۲].

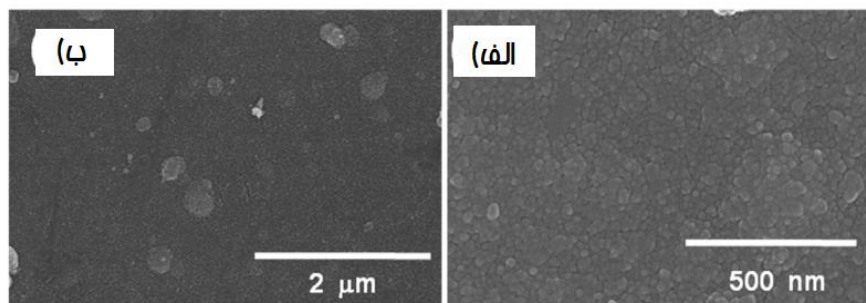
۲-۴-۵- خواص حسگری لایه‌های نازک اکسید روی

آخرین مقاله‌ای که در این بخش به بررسی آن می‌پردازیم، تحقیق پاتیل^۱ و همکاران [۳۳] در سال ۲۰۱۶ می‌باشد. در این مقاله، لایه‌های نازک اکسید روی با استفاده از روش سیلار^۲ بر روی زیر لایه شیشه لایه‌نشانی گردید. برای این منظور دو محلول در ظرف‌های جداگانه تهیه شد که شامل: ظرف اول حاوی ۲۵ میلی‌مول روی استات محلول در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر و ظرف دوم حاوی محلول یک درصد پراکسید هیدروژن (آب اکسیژنه) در آب مقطر بودند. برای فرآیند لایه‌نشانی، پس از آنکه زیرلایه‌ها به‌طور کامل شسته شدند، ابتدا در محلول ظرف اول که حاوی اکسید روی است قرار داده شدند. پس از خارج شدن و خشک شدن، با آب مقطر شسته شده و سپس آن‌ها را وارد محلول آب اکسیژنه کردند و از آن خارج نمودند. با خشک شدن و شستشوی مجدد لایه یک تکرار از فرآیند لایه‌نشانی تمام می‌شود. در این کار

¹ Vithoba L. Patil

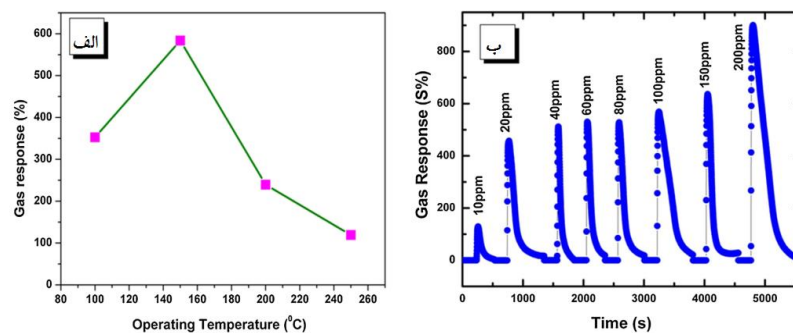
² SILAR technique

این چرخه ۱۰ بار تکرار گردیده است. پس از اتمام هر ۱۰ تکرار از چرخه‌ی لایه‌نشانی، لایه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه داخل کوره با دمای 300°C قرار گرفتند. شکل (۲-۱۵) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از لایه‌های نازک اکسید روی سنتز شده با روش سیلار که در مقاله فوق گزارش شده بود را نشان می‌دهد.



شکل (۲-۱۵): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از لایه‌های نازک اکسید روی در دو مقیاس مختلف. گزارش شده توسط پاتیل و همکاران [۳۳].

برای تعیین خواص حسگری این لایه‌ها، دو الکتروود از جنس طلا بر روی آن‌ها لایه‌نشانی شدند. سپس در داخل یک محفظه قرار داده شده و در معرض غلظت‌های مختلف از گاز دی‌اکسید نیتروژن قرار گرفتند. برای تعیین دمای کار بهینه، پاسخ حسگر در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت و بیشترین پاسخ در دمای 140°C ثبت گردید. سپس در این دما، پاسخ حسگر نسبت به غلظت‌های مختلف گاز دی‌اکسید نیتروژن از ۱۰ تا ۲۰۰ ppm بر حسب زمان ثبت گردید که در شکل (۲-۱۶) نشان داده شده است.



شکل (۲-۱۶): الف) تعیین دمای کار مناسب برای حسگر لایه نازک اکسید روی نسبت به ۱۰۰ ppm گاز دی‌اکسید نیتروژن (NO_2). ب) پاسخ این حسگر نسبت به زمان برای غلظت‌های مختلف NO_2 گزارش شده توسط پاتیل و همکاران [۳۳].

فصل سوم : مواد، روش‌های سنتز و معرفی

دستگاه‌های آنالیز

۳-۱- مقدمه

همانگونه که در بخش‌های قبلی اشاره شده شد، نانوساختارهای اکسید روی به روش‌های مختلفی مانند رسوب گذاری بخار^۱ فیزیکی، گرماآبی^۲، سل-ژل^۳، میکروامولسیون^۴، مکانیکی^۵ سنتز می‌شوند. فرایند سنتز نانوساختارها همراه با یک مرحله‌ی بازپخت است. بازپخت با دماهای بالاتر باعث بهبود ساختار بلوری می‌شود. اما این دمای بالا باعث بزرگ‌تر شدن سایز نانوساختار و همچنین کلوخه شدن آنها می‌شود، بنابراین باید دمای بهینه برای بازپخت اعمال شود. در ادامه ابتدا به بررسی روش‌های مختلف سنتز انواع نانوساختارهای اکسید روی در این پایان نامه پرداخته شده‌است. سپس روش‌های مشخصه‌یابی نمونه‌ها معرفی شده‌اند.

۳-۲ مواد شیمیایی مورد استفاده

تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده برای سنتز نانوساختارهای اکسید روی در این پایان‌نامه ساخت شرکت مرک آلمان^۶ بودند که مشخصات این مواد در جدول (۳-۱) گزارش شده است:

جدول (۳-۱): مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده برای سنتز نانوساختارهای اکسید روی در این پایان‌نامه.

نام ماده شیمیایی	نام لاتین	فرمول شیمیایی	جرم مولی	خلوص
۱- روی استات دی هیدرات	Zinc acetate dihydrate	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	183.48 g/mol	۹۹/۹۰ درصد
۲- نیترات روی هگزا هیدرات	Zinc nitrate hexahydrate	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	297.49 g/mol	۹۹/۹۰ درصد
۳- دی اتانول آمین	Diethanolamine	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$	105.14 g/mol	۹۹/۹۰ درصد
۴- هیدرواکسید سدیم	Sodium hydroxide	NaOH	39.997 g/mol	۹۹/۹۰ درصد
۵- تارگت اکسید روی	ZnO PLD target	ZnO	-	۹۹/۹۹ درصد
۶- اتانول	Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46.07 g/mol	۹۹/۰۰ درصد

¹ Vapor deposition

² Hydrothermal synthesis

³ Sol-gel process

⁴ Precipitation from microemulsions

⁵ Mechanochemical processes

⁶ Merck ®

۷- آب دی یونیزه	Deionized water	H ₂ O	18.02 g/mol	۹۹/۰۰ درصد
-----------------	-----------------	------------------	-------------	------------

۳-۳- روش‌های سنتز نمونه‌ها

برای سنتز نانوساختارهای اکسید روی روش‌های متفاوتی وجود دارد و با توجه به هر کاربردی که برای این نانوساختارها در نظر گرفته می‌شود، روش متناسب برای آن انتخاب می‌شود. همانطور که در فصل گذشته اشاره شد، نانوساختارهای اکسید روی دارای مورفولوژی‌های بسیار متنوعی بوده و در نتیجه هر ساختار می‌تواند دارای ویژگی‌های الکتریکی و اپتیکی متفاوت منحصر به فردی می‌باشند. در این پایان نامه سه ساختار متفاوت از نانوساختارهای اکسید روی که بیشترین استفاده را به عنوان حسگرگازی دارند انتخاب گردید و شرایط هر سنتز به عنوان متغیر در نظر گرفته شد. نانو ساختارهای اکسید روی سنتز شده در این پایان نامه عبارتند از:

لایه‌ی فوق نازک^۱ اکسید روی سنتز شده با روش لایه نشانی لیزر پالسی^۲ (PLD) بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای^۳.

لایه‌ی نازک اکسید روی سنتز شده با روش لایه نشانی سل-ژل^۴ غوطه‌وری^۵ بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای. نانومیله‌های اکسید روی سنتز شده با روش لایه نشانی سل-ژل چرخشی^۶ بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای. پس از سنتز نمونه‌ها در شرایط مختلف آزمایشگاهی، از هر یک از آنها تست‌های مختلف الکتریکی، اپتیکی و حسگری به عمل آمد. در فصل بعد به بررسی و تحلیل نتایج پرداخته شده‌است.

۳-۳-۱- سنتز نانومیله‌های اکسید روی

در این تحقیق، برای سنتز نانومیله‌های اکسید روی بر روی بستر شیشه از روش سل-ژل چرخشی در دو

¹ Ultrathin film

² Pulsed laser deposition

³ Glass substrate

⁴ Sol-Gel

⁵ Dip coating

⁶ Spin coating

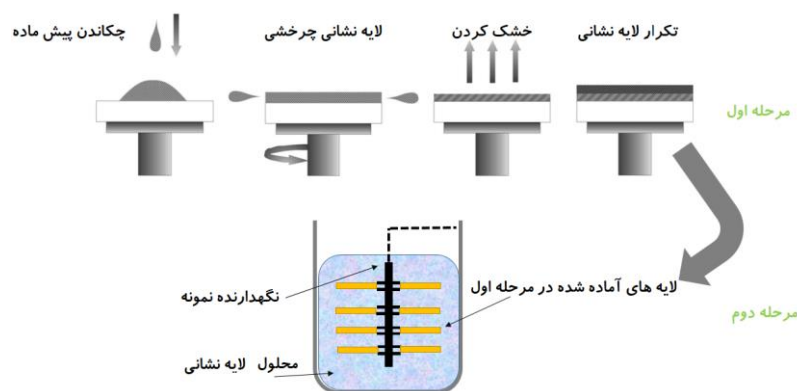
مرحله استفاده می‌کنیم. ابتدا زیر لایه‌های شیشه‌ای در ابعاد $2/5 \times 2/5$ سانتی‌متر مربع با آب و صابون، استون و اتانول شستشو داده شدند و سپس با گاز نیتروژن خشک شدند. در گام اول، لایه بذر نانوذرات اکسید روی بر روی شیشه لایه نشانی شد. لایه بذر موجب رشد نانومیلها در مرحله بعدی بر روی بستر زیرلایه خواهد شد. برای تهیه محلول لایه نشانی لایه بذر از محلول روی استات دی هیدرات در اتانول استفاده شد. برای این منظور در مرحله اول $0/2172$ گرم پودر روی استات و $1/138$ میلی‌لیتر دی اتانول آمین را به یک بشر حاوی 20 میلی‌لیتر اتانول اضافه می‌کنیم. در این مرحله غلظت پیش‌ماده روی در محلول $0/05$ مول برلیتر بود. سپس بشر بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد و در دمای 60°C به مدت 30 دقیقه با سرعت 300 دور در دقیقه هم خورد. در طی فرایند همزدن، با اضافه کردن مقدار کمی اتانول حجم محلول را ثابت نگه می‌داریم. پس از سرد شدن محلول، با استفاده از روش سل-ژل چرخشی در سرعت 3000rpm ، به مدت 30 ثانیه لایه نشانی انجام شد. سپس لایه حاصل به مدت 10 دقیقه در کوره با دمای 180°C خشک سازی شد، پس از 5 بار تکرار عملیات لایه نشانی چرخشی، لایه‌های بدست آمده در کوره الکتریکی در دمای 500°C به مدت 1 ساعت بازپخت شدند.

جدول (۳-۲): شرایط سنتز هر یک از لایه‌های لایه‌نشانی شده با استفاده از لایه‌نشانی چرخشی به‌عنوان لایه‌ی بذر

نام نمونه	وزن روی استات	حجم محلول لایه نشانی	غلظت روی استات	دمای بازپخت نهایی
S-1	$0/2172$	20 mL : روز اول	$0/05\text{ M}$	500°C
S-2	$0/2172$	16 mL : روز دوم	$0/063\text{ M}$	500°C
S-3	$0/2172$	13 mL : روز سوم	$0/077\text{ M}$	500°C

به‌منظور بررسی اثر عمرسل بر روی خواص نانوساختارهای اکسید روی، محلول آماده شده در طی دو روز بعدی در یک محیط تمیز نگهداری شده عملیات لایه‌نشانی برای آن‌ها انجام شد. تمامی چرخه‌ی لایه‌نشانی که در بالا ذکر شد، برای محلول باقی مانده طی دو روز بعد نیز تکرار گردید. پس از طی یک روز حجم محلول لایه‌نشانی به 16 میلی‌لیتر و پس از طی دو روز حجم آن به 13 میلی‌لیتر کاهش یافت. مشخصات

هر سه پیش ماده و نام لایه‌ها که برای تهیه لایه‌ی بذر مورد استفاده قرار گرفت در جدول (۲-۳) گزارش داده شده است. پس از تهیه‌ی لایه بذر بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای، با استفاده از یک فرایند سل-ژل عملیات سنتز نانو میله‌های اکسید روی بر روی لایه‌ی بذر انجام شد. برای این منظور محلول آبی ۰/۰۰۱ مولار زینک نیترات از اضافه کردن ۰/۰۳۷۵ گرم نیترات روی هگزا هیدرات و ۸ گرم هیدروکسید سدیم در ۲۰۰ میلی‌لیتر آب دی یونیزه تهیه گردید. نمونه‌ها به طور افقی درون این محلول شناور شده و از کف بشر فاصله داشتند. محلول درون بشر بر روی یک همزن مغناطیسی، در دمای 70°C و با سرعت ۵۰ دور در دقیقه هم‌خورد. پس از طی ۹۰ دقیقه نمونه‌ها از ظرف خارج شده و با آب مقطر شسته شدند. در انتها لایه‌ها به مدت ۱ ساعت در دمای 50°C حرارت داده شدند. شکل (۲-۳) شمای کلی فرایند لایه نشانی نانومیله-های اکسید روی را نشان می‌دهد.

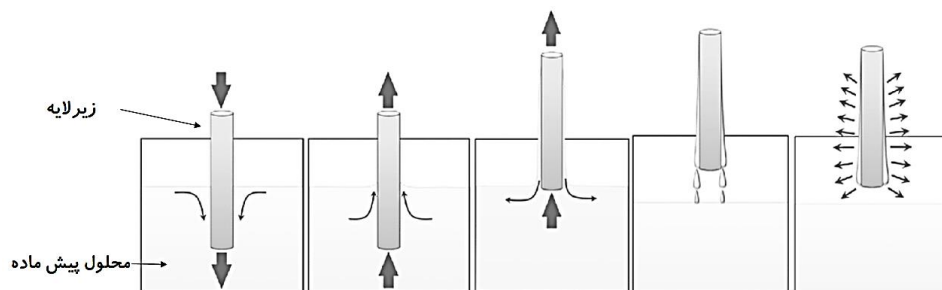


شکل (۱-۳): طرح‌واره فرایند لایه نشانی با استفاده از دستگاه لایه‌نشانی چرخشی و رشد نانومیله‌ها در محلول آبی

۲-۳-۳- سنتز لایه‌های نازک اکسید روی به روش سل ژل غوطه‌وری

برای سنتز لایه‌های نازک اکسید روی بر روی بستر شیشه از روش سل-ژل غوطه‌وری استفاده گردید. برای این منظور از یک محلول حاوی ۱/۰۸۶۵ گرم روی استات دی‌هیدرات و ۰/۵۶۹ میلی‌لیتر دی اتانول-آمین در ۱۰ میلی‌لیتر اتانول استفاده شد. پس از اضافه کردن مواد به اتانول، محلول حاصل بر روی همزن مغناطیسی و به مدت ۲۰ دقیقه در دمای 60°C هم خورد. غلظت پیش ماده روی در محلول در این مرحله

حدود ۰/۵ مول بر لیتر بود. برای تهیه لایه‌های نازک اکسید روی با استفاده از روش لایه‌نشانی غوطه‌وری از محلول فوق استفاده شد. زیرلایه‌های شیشه‌ای مانند روش اشاره شده در بخش قبل شستشو داده شدند. سرعت ورود زیرلایه داخل محلول لایه‌نشانی ۳۰ میلی‌متر بر دقیقه انتخاب شد. نمونه‌ها یک دقیقه داخل محلول قرار گرفته و با همان سرعت خارج شدند. پس از خروج هر نمونه از محلول، در دمای اتاق خشک سازی شده و سپس در کوره‌ای با دمای 500°C به مدت ۱ ساعت قرار داده شدند. از باقیمانده محلول لایه‌نشانی برای لایه‌نشانی در روزهای دوم و سوم نیز استفاده شد. طرح‌واره فرایند لایه‌نشانی در شکل (۳-۳) نشان داده شده است.



شکل (۳-۲): طرح‌واره فرایند لایه‌نشانی لایه‌های نازک اکسید روی با استفاده از روش سل_ژل غوطه‌وری.

در روز دوم با تبخیر اتانول و کاهش حجم آن به ۷/۵ میلی‌لیتر غلظت روی استات در این روز به ۰/۶۷ مولار رسید. شرایط و تمامی مراحل لایه‌نشانی همانند روز اول تکرار گردید. در روز سوم، حجم محلول لایه‌نشانی به حدود ۶ میلی‌لیتر رسید و با استفاده از این محلول لایه‌نشانی نمونه‌های سوم همانند دو روز قبل انجام گرفت. در جدول (۳-۲) نام نمونه‌ها و شرایط و غلظت پیش‌ماده‌هایی که لایه‌نشانی با آنها صورت گرفت گزارش شده است.

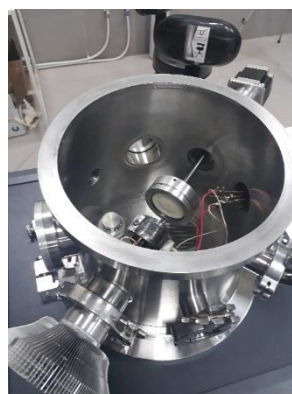
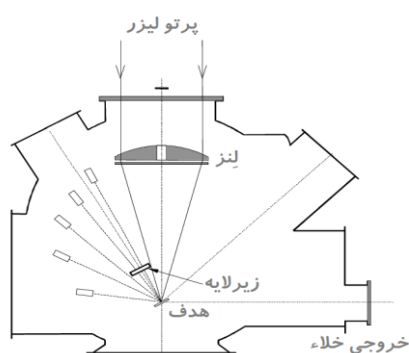
جدول (۳-۲): تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده برای سنتز نانوساختارهای اکسید روی در این پایان‌نامه

نام نمونه	وزن روی استات	حجم محلول لایه‌نشانی	غلظت روی استات	دمای بازپخت نهایی
T-1	۱/۰۸۶۵	۱۰ mL: روز اول	۰/۵ M	500°C
T-2	۱/۰۸۶۵	۷/۵ mL: روز دوم	۰/۶۷ M	500°C

۵۰۰ °C	۰/۸۳ M	۶ mL روز سوم	۱/۰۸۶۵	T-3
--------	--------	--------------	--------	-----

۳-۳-۳- سنتز لایه‌های نازک اکسید روی به روش لیزر پالسی^۱

لایه نشانی به روش لیزر پالسی (PLD) یکی از انواع لایه‌نشانی به روش فیزیکی برای تهیه لایه‌های نازک است، با این ویژگی که منبع انرژی در خارج از محفظه خلا قرار می‌گیرد. در این روش از لیزری با پالس های کوتاه و پرقدرت برای تبخیر مواد هدف استفاده می‌شود. لایه نشانی به روش لیزر پالسی روش موفقیت آمیزی برای رشد لایه‌های ابررسانا و نیمرسانا به شمار می‌رود. همچنین برای ساخت لایه نازک بلوری، اکسید های سرامیکی، لایه‌های نیتریدی، ساختارهای چندلایه ای فلزی کاربرد دارد. این روش لایه نشانی به علت ایجاد چسبندگی خوب میان لایه و زیرلایه بدون نیاز به گرم نمودن زیرلایه فرصت مناسبی را برای پوشش دهی مواد حساس به گرما به ویژه پلیمرها فراهم می آورد. تجهیزات اصلی سامانه لایه نشانی لیزر پالسی شامل محفظه عملیات، منبع لیزر، مجموعه اپتیک و سیستم خلاء است. اجزای محفظه عملیات عبارت اند از: بدنه محفظه خلا با درب ها و دریچه های دید، مجموعه هدف گردان با قابلیت تنظیم محل اثر پرتو به ماده هدف، مجموعه نگهدارنده و گرداننده نمونه‌ها، گرمکن تابشی، ضخامت سنج بلور کوارتز که همگی مخصوص کار در محیط خلا هستند.



شکل (۳-۳): تصویر سامانه لایه نشانی PLD و طرح شماتیک پروسه لایه نشانی با استفاده از دستگاه PLD

^۱ Pulsed laser deposition

سیستم خلا مرکب از پمپ های مکانیکی چرخشی و توربومولکولار، خلا سنج ها و شیرهای خلا با کنترل دستی می باشد. در این پایان نامه از سامانه لایه نشانی PLD مستقر در آزمایشگاه فیزیک پلاسما و لیزر دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده گردید. تصویر سامانه لایه نشانی PLD و طرح شماتیک پروسه ی لایه نشانی در شکل (۳-۴) نشان داده شده است. برای شروع لایه نشانی ابتدا زیرلایه های شیشه به روش اشاره شده در روش های قبلی شستشو داده و سپس با استفاده از دستگاه مادون قرمز خشک شدند. محفظه ی دستگاه PLD استفاده شده قابلیت قرار دادن سه نمونه را در خود داشت. در این بخش ما تعداد پالس های تابیده شده به نمونه را به عنوان متغیر برای هر نمونه در نظر گرفتیم. فشار محفظه خلا در تمامی مراحل آزمایش در حدود 9×10^{-4} میلی بار تنظیم شد. آزمایش پس از شمارش برخورد ۴۷۰۰ پالس به سطح هدف متوقف شد. این تعداد پالس در زمان ۹۰ ثانیه انجام گرفت. در این آزمایش شدت لیزر ثابت و در حدود ۴۳ میلی ژول بر سانتیمتر مربع و فرکانس لیزر ۱۰ هرتز در نظر گرفته شد. پس از اتمام لایه نشانی، لایه ها از دستگاه خارج شدند.

۳-۴- معرفی دستگاههای آنالیز

۳-۴-۱- دستگاه پراش پرتو ایکس^۱

دستگاه XRD یا دستگاه پراش اشعه ایکس یکی از تجهیزات منحصر بفرد برای آنالیز و تعیین مشخصات بلورها در آزمایشگاه می باشد. اصول طراحی دستگاه XRD بر پایه تابش پرتو X به نمونه در زوایای مختلف و تحلیل الگوی پراش یا بازتابش آن می باشد. از جمله مواردی که می توان در آنالیز با دستگاه XRD تعیین کرد تشخیص فاز بلور، اندازه و شکل دانه بلورک، فاصله بین لایه های بلور، تعیین جهت گیری و موقعیت بلور، اندازه گیری درصد بلوریت نمونه، ترکیب اتم های بلور و ساختار آن می باشد. الگوی پراش اشعه X برای هر ماده، یکتا و منحصر به فردی می باشد. تاکنون الگوی پراش تعداد زیادی از مواد بلوری توسط

^۱ X-ray crystallography (XRD)

تجهیزات ایکس آردی جمع آوری شده است. در حالت کلی با مقایسه الگوی پراش اشعه ایکس بدست آمده با الگوی پراش استاندارد ترکیب بلوری شناسایی می شود. شکل (۳-۵) تصویر این دستگاه را نشان می دهد.



شکل (۳-۴): تصویر دستگاه پراش پرتو ایکس مدل فیلیپس

بررسی فازی نمونه های سنتز شده با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس انجام شد. برای این کار، از دستگاه XRD مدل PW1800 PHILIPS مجهز به یک تولید کننده پرتو $\text{CuK}\alpha$ با طول موج 1.54 انگستروم و ولتاژ شتاب دهنده 40 کیلوولت و جریان 30 میلی آمپر استفاده شد. این اندازه گیری ها در محدوده ی زاویه ی پراش 4 تا 90 درجه، با گام 0.02 درجه و در مدت زمان آشکار سازی 2 ثانیه انجام شدند. با توجه با اطلاعات پراش پرتو ایکس برای هر نمونه، می توان متوسط اندازه بلورک های هر نمونه (D) را محاسبه نمود. این اطلاعات با استفاده از رابطه ی دی-شرر^۲ قابل محاسبه خواهد بود [۳۴]:

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1-3)$$

که در رابطه فوق، λ طول موج پرتو ایکس تابیده شده به نمونه ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$)، β نصف پهنای قله در ارتفاع بیشینه و θ زاویه پراش می باشد. علاوه براین، از آنجایی که پهن شدگی پیک ها ممکن است ناشی از کرنش های شبکه ای باشد که هنگام تهیه لایه ها بر سلول واحد اعمال شده، اندازه متوسط بلورک ها توسط

¹ Step Size

² Debye-Scherrer

نمودار ویلیامسون - هال^۱ نیز می‌تواند محاسبه گردد [۳۵]. یکی از ایرادهای که بر روش دبی-شرر وارد می‌شود این است که پهن شدگی قله‌ها را تنها به اندازه دانه‌ها مربوط می‌کرد در حالی که مطالعات نشان می‌داد پهنای قله‌ها علاوه بر اندازه دانه به کرنش‌های شبکه‌ای هم مربوط است. ویلیامسون و هال اندازه دانه و کرنش‌های درون شبکه‌ای را عامل پهن شدگی قله‌های حاصل از پراش پرتو ایکس معرفی کردند. براساس نظریه ارائه شده توسط ویلیامسون- هال عرض قله در نصف شدت بیشینه تابعی از اندازه دانه و همچنین کرنش‌های درون شبکه‌ای است:

$$\beta = \beta_S + \beta_D \quad (۲-۳)$$

که در معادله بالا β_D و β_S به ترتیب پهن شدگی قله بر اثر اندازه دانه و کرنش‌های شبکه‌ای است. بر اساس مدل ارائه شده توسط ویلیامسون- هال تغییر پهنای قله بر اثر کرنش شبکه‌ای برابر است با:

$$\beta_D = 4\varepsilon \tan\theta \quad (۳-۳)$$

(۳)

که در رابطه فوق، ε بزرگی کرنش شبکه‌ای ایجاد شده و θ زاویه پراش می‌باشد. با استفاده از رابطه دبی-شرر و رابطه بالا می‌توان رابطه ویلیامسون-هال را به شکل زیر بازنویسی کرد:

$$\beta = \beta_S + \beta_D = \frac{0.9 \lambda}{D \cos\theta} + 4\varepsilon \tan\theta \rightarrow \quad (۴-۳)$$

$$\beta \cos\theta = 0.9 \lambda / D + \varepsilon \times 4 \sin\theta$$

با قرار دادن مقدار β یا همان عرض قله در نصف شدت بیشینه و زاویه پراش در رابطه (۴-۳) نمودار $\beta \cos\theta$ بر حسب $\sin\theta$ رسم، از شیب خط بزرگی کرنش شبکه‌ای ایجاد شده (ε) و اندازه عرض از مبدا آن با اندازه متوسط بلورک‌ها به دست می‌آیند. یکی دیگر از پارامترهای بسیار مهم که از اطلاعات پراش

^۱ Williamson-Hall

پرتو X به دست می آید، اندازه‌ی پارامترهای سلول واحد شبکه‌ی بلوری نمونه‌ی مورد نظر می‌باشد. بر طبق یک دسته‌بندی در کتاب‌های حالت جامد، هفت دستگاه بلوری^۱ وجود دارد که ۱۴ شبکه براوه^۲ را دربر می‌گیرد. هر یک از این شبکه‌های براوه با ۶ پارامتر a, b و c به‌عنوان بردارهای سلول واحد و α, β و γ به‌عنوان زوایای بین این بردارها تعریف می‌شود. با استفاده از اطلاعات پراش پرتو X و رابطه‌ی براگ^۳ می‌توان این پارامترها را به دست آورد. رابطه‌ی براگ به این صورت می‌باشد [۳۶]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (۵-۳)$$

با داشتن زاویه‌ی پراش (θ) و طول موج پرتو X تابیده شده (λ)، می‌توان d را محاسبه کرد. با داشتن d و رابطه‌ی بین دسته صفحات و پارامترهای سلول واحد برای هر یک شبکه‌های براوه این پارامترها محاسبه می‌شوند. به‌عنوان مثال برای یک شبکه‌ی شش گوشه که در آن پارامترهای سلول واحد به صورت $\alpha = 90^\circ, \beta = 120^\circ, \gamma = 120^\circ$ و $a = b \neq c$ تعریف می‌شود، می‌توان a و c را با استفاده از اطلاعات پراش پرتو X به صورت زیر محاسبه کرد [۳۷]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (۶-۳)$$

که در رابطه فوق d همان فاصله‌ی بین صفحه‌ای در رابطه براگ، (hkl) اندیس‌های میلر^۴ و a, c پارامترهای سلول واحد می‌باشد. با جایگذاری برای هریک از پیک‌های مشخص شده در پراش پرتو X نمونه، مقادیر a و c به دست می‌آید.

۳-۴-۲- دستگاه طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش

طیف‌بینی مرئی-فرابنفش یکی از پرکاربردترین روش‌های آنالیزی است. دستگاه اسپکتروسکوپی مرئی-

^۱ Crystal system

^۲ Bravais lattice

^۳ Bragg's law

^۴ Miller indices

فرابنفش در بیشتر آزمایشگاه‌ها برای شناسایی و اندازه‌گیری ترکیبات آلی و غیرآلی برای محدوده وسیعی از محصولات و فرایندها شامل مواد غذایی، دارو و کود، محصولات پتروشیمی، رنگ‌ها و اسانس‌ها و نوکلئیک اسیدها به کار می‌رود. اساس طیف بینی جذبی فرابنفش-مرئی اندازه‌گیری میزان جذب یک پرتوی نوری، در محدوده طیفی ناحیه مرئی از طول موج (۳۸۰-۷۷۰ nm) و فرابنفش (۲۰۰-۳۸۰ nm) با عبور از درون یک نمونه یا بعد از انعکاس از سطح یک نمونه است. جذب تابش الکترومغناطیسی در این ناحیه سبب برانگیختگی الکترون‌ها بین ترازهای الکترونی می‌گردند. همه ترکیبات آلی قادر به جذب امواج الکترومغناطیس هستند چون همه آنها دارای الکترون در لایه ظرفیت هستند که توانایی برانگیخته شدن به ترازهای بالاتر را دارند. هر الکترون در مولکول انرژی حالت پایه خود را دارد و به حالت‌های برانگیخته خاصی نیز می‌تواند انتقال یابد که تمامی این انتقالات براساس محاسبات مکانیک کوانتومی برای هر مولکول مشخص و قابل پیش بینی است. بنابراین هر مولکول یا ترکیب طیف جذبی خاص خود را دارد که این طیف یکی از مشخصه‌های فیزیکی هر ترکیب است. به منظور بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها از یک دستگاه طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش^۱ مدل Shimadzu UV-1800 مستقر در آزمایشگاه نانو دانشگاه صنعتی شاهرود، استفاده گردید. در طی این آنالیز میزان جذب و عبور هر نمونه بر حسب طول موج فوتون‌های گسیل شده اندازه‌گیری گردید. برای تعیین گاف نواری نمونه‌ها از رابطه تاوک^۲ استفاده می‌کنیم. رابطه تاوک به صورت زیر می‌باشد [۳۸]:

$$\alpha h\nu = \gamma(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (۷-۳)$$

که در رابطه‌ی فوق، $h\nu$ انرژی فوتون جذب شده، α ضریب جذب، γ یک ثابت، E_g اندازه گاف نواری و n با توجه به نوع گذار تعیین می‌گردد.

مقدار n برای نیم‌رساناهایی با گاف مستقیم ۱ و با گاف غیر مستقیم ۴ منظور می‌گردد [۳۹]. همچنین

^۱ UV-Vis spectroscopy

^۲ Tauc relation

ضریب جذب را می‌توان از رابطه زیر محاسبه نمود [۴۰]:

$$\alpha = 2.0303 \times 10^3 \left(\frac{A}{L} \right) \quad (۸-۳)$$

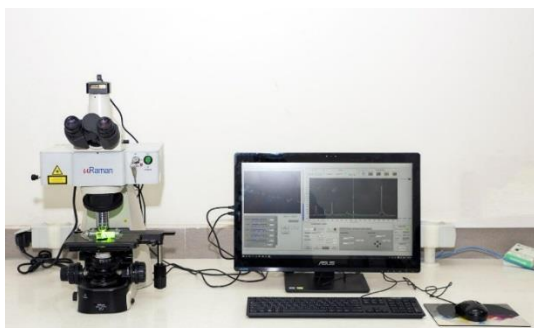
که در آن A اندازه جذب و L طولی که نور از آن عبور می‌کند می‌باشد. با جایگذاری مقادیر α و n و برون یابی خطی نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ($h\nu$)، مقدار گاف نواری محاسبه می‌گردد.

۳-۴-۳- آنالیز طیف سنجی رامان

طیف سنجی رامان یک تکنیک طیف سنجی مولکولی است که کاربرد های متنوعی در زمینه های تحقیقاتی مختلف پیدا کرده است. در یک طیف رامان محور افقی عموماً بر حسب عدد موج تابش پراکنده شده و یا بر حسب تغییرات ایجاد شده در عدد موج باریکه پراکنده شده نسبت به عدد موج باریکه منبع می‌باشد در حالی که محور عمودی شدت پیک‌ها را به صورت نسبی نشان می‌دهد. هنگامی که یک فوتون با انرژی مشخص که معمولاً مربوط به طول موج لیزر به کار رفته در آن می‌باشد از منبع به نمونه تابیده می‌شود، یک پراکندگی رامان صورت می‌گیرد. در پراکندگی رامان، بر اثر انتقال انرژی میان فوتون تابیده شده و مولکول-های ماده، طول موج اولیه تغییر کرده و در اثر از دست دادن انرژی، طول موج افزایش می‌یابد و یا در اثر گرفتن انرژی، طول موج کاهش می‌یابد. میزان این تغییرات انرژی (چه کاهش و چه افزایش) به تناسب با بسامد ارتعاشات مولکولی گونه‌ی پراکنده کننده نور می‌باشد. پس پراکندگی رامان به دو دسته کلی تقسیم بندی خواهد شد. دسته اول که دارای طول موج بلندتر (انرژی کمتر) از تابش اولیه است و دسته دوم که طول موج کوتاه‌تر (انرژی بیشتر) از تابش اولیه دارند. برای تعیین نوع پیوندها، ناخالصی‌ها و نقص‌های شبکه ای نمونه‌ها از یک دستگاه طیف‌سنج رامان^۱ مدل uRaman-532-Ci مستقر در آزمایشگاه نانو دانشگاه صنعتی شاهرود، استفاده گردید. در شکل (۳-۵) دستگاه طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش و دستگاه طیف‌سنج

¹ Raman Microspectrometer

رامان مشاهده می‌شود.



شکل (۳-۵): تصویر دستگاه طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش و دستگاه طیف‌سنج رامان مستقر در آزمایشگاه نانو دانشگاه صنعتی شاهرود

۳-۴-۴- میکروسکوپ الکترونی روبشی

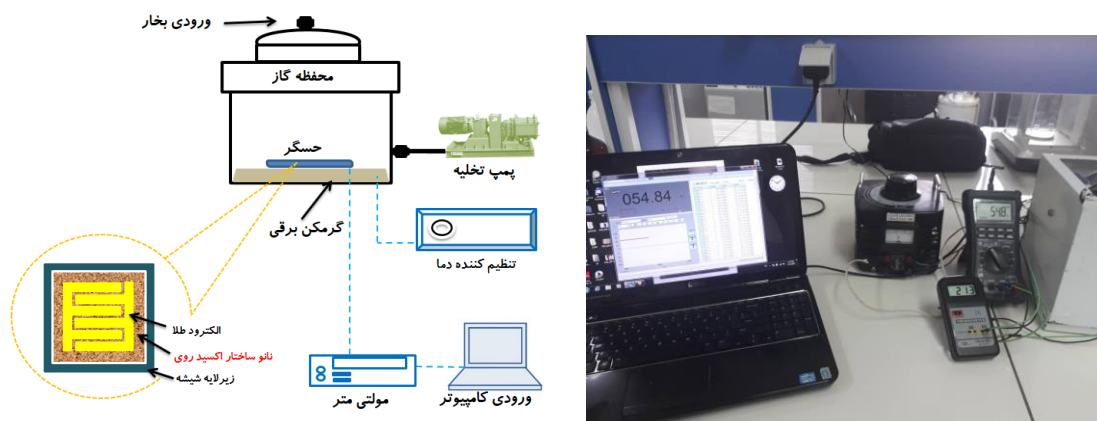
برای بررسی ریزساختار و مورفولوژی (اندازه، شکل و توزیع اندازه ذرات) نمونه‌های به‌دست آمده در شرایط مختلف از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (FESEM) مدل Hitachi S-41600 استفاده شد. میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی به منظور جمع‌آوری اطلاعات ساختاری، شیمیایی و مورفولوژیکی از نانوذرات در مقیاس اتمی یا نانومتری ساخته می‌شوند. همانند دیگر میکروسکوپ‌های الکترونی، به دلیل استفاده از پرتوی الکترونی در میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی، حد تفکیک بسیار بالایی از نمونه‌های جامد قابل دستیابی است. در اثر برهمکنش الکترون با نمونه انرژی الکترون‌های اولیه کاهش می‌یابد که باعث انتشارات ثانویه مختلفی از نمونه می‌شود و بعضی از الکترون‌ها که تفرق غیر الاستیکی (یعنی در انرژی و جهت پرتو تغییر ایجاد شود) کرده‌اند از نمونه بازتابیده می‌شوند. این امواج الکترونی را می‌توان جهت تولید سیگنال و فراهم کردن تصویر استفاده کرد.

۳-۴-۵- چیدمان بررسی خواص حسگری

برای بررسی خواص حسگری نمونه‌ها از سیستم حسگر گازی مستقر در آزمایشگاه نانو دانشگاه صنعتی شاهرود، استفاده شد. این سیستم شامل یک محفظه گاز، گرمکن برقی، مولتی‌متر به همراه خروجی

^۱ Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)

کامپیوتر، تنظیم کننده دما و پمپ تخلیه بوده که چیدمان آن در شکل (۳-۶) نشان داده شده است. همچنین پیش از استفاده از نمونه‌های آماده شده به عنوان حسگر، بر روی آنها الکترودهایی از جنس طلا با استفاده از دستگاه کندوپاش^۱ مدل DSR1 مستقر در آزمایشگاه نانو دانشگاه صنعتی شاهرود، لایه نشانی شدند. شکل (۳-۷) تصویر دستگاه کندوپاش را نشان می‌دهد.



شکل (۳-۶): الف) چیدمان دستگاه بررسی خواص حسگری نمونه‌ها ب) طرح واره ای از این سیستم

هنگامی که حسگر در معرض گاز مورد نظر که برای شناسایی آن به کار رفته است قرار می‌گیرد، به دلیل یک دسته از واکنش‌هایی که در فصل گذشته به آن اشاره کردیم دچار تغییر مقاومت می‌شود. به عبارت دیگر مقاومت حسگر در معرض گاز نسبت به مقاومت در حالت عادی حسگر ممکن است بیشتر یا کمتر باشد. برای حسگرهایی که از نیمرساناهای نوع n ساخته شده‌اند، هنگامی که در معرض گازهای کاهنده مثل متان (CH_4)، آمونیاک (NH_3) و دی‌سولفید هیدروژن (H_2S) قرار گیرند مقاومت‌شان افزایش یافته و هنگامی که در معرض گازهای اکسنده مثل دی‌اکسید کربن (CO_2)، دی‌اکسید نیتروژن (NO_2) و اتانول ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)، مقاومت‌شان کاهش می‌یابد. به همین ترتیب، مقاومت حسگرهایی که از نیمرساناهای نوع p ساخته شده‌اند در معرض گازهای کاهنده کم و در معرض گازهای اکسنده زیاد می‌شود.

¹ sputtering



شکل (۷-۳): ستگاه کندوپاش مدل DSR1 مستقر در آزمایشگاه نانو دانشگاه صنعتی شاهرود

در هر صورت به منظور تعیین حساسیت حسگر برای تمامی آنها، پاسخ حسگر را طبق روابط (۸-۳) و (۹-۳) تعریف می‌کنیم. اگر حسگر در معرض گاز دچار افزایش مقاومت شود (نیمرساناهای نوع n در معرض گازهای کاهنده و نوع p در معرض گازهای اکسنده)، پاسخ حسگر به صورت زیر خواهد بود [۱۳]:

$$Response = \frac{R_{gas} - R_{air}}{R_{gas}} \times 100 \quad (۹-۳)$$

و در صورتی که حسگر در معرض گاز دچار کاهش مقاومت شود (نیمرساناهای نوع n در معرض گازهای اکسنده و نوع p در معرض گازهای کاهنده)، پاسخ حسگر به صورت زیر خواهد بود:

$$Response = \frac{R_{air} - R_{gas}}{R_{air}} \times 100 \quad (۱۰-۳)$$

که در روابط بالا R_{air} مقاومت حسگر در حالت عادی و R_{gas} مقاومت حسگر در معرض گاز می‌باشد.

فصل چهارم : بحث و تحلیل نتایج

۴-۱- مقدمه

پس از لایه‌نشانی و آماده‌سازی نمونه‌ها، در این فصل به بررسی و تحلیل نتایجی که از بررسی خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی نمونه‌ها به دست آمده است، پرداخته شده است. در هر بخش نتایج حاصل از آنالیزهای طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش، پراش پرتو ایکس، طیف سنجی رامان، میکروسکوپ الکترونی روبشی و اندازه‌گیری حسگری نمونه‌ها برای هر نمونه مورد بررسی قرار می‌گیرد. سپس در پایان همان بخش نتایج با یکدیگر مقایسه گردید. در ابتدای این فصل به بررسی نانومیله‌های اکسید روی پرداخته شده، سپس در بخش‌های سوم و چهارم به ترتیب لایه‌های نازک اکسید روی سنتز شده با روش غوطه‌وری و روش PLD مورد بررسی قرار می‌گیرند.

۴-۲- بررسی خواص فیزیکی و حسگری نانومیله‌های اکسید روی به روش لایه نشانی

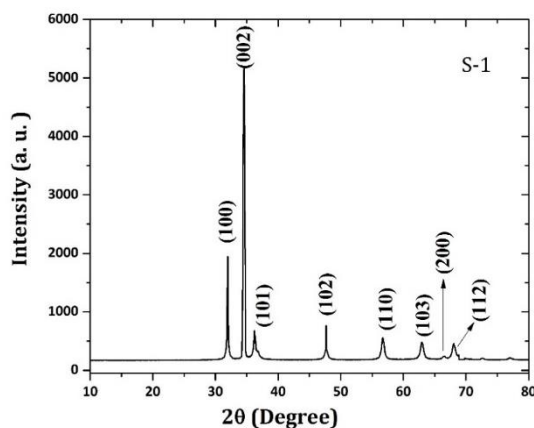
چرخشی

در این بخش به بررسی خواص فیزیکی و حسگری نانومیله‌های اکسید روی سنتز شده به روش لایه‌نشانی چرخشی خواهیم پرداخت. این بخش به ترتیب شامل تحیل و بررسی نتایج حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی، نتایج حاصل از طیف سنجی رامان، آنالیز طیف سنجی مرئی-فرابنفش بوده و در انتهای این بخش به بررسی خواص حسگری نانومیله‌های اکسید روی پرداخته شده است.

۴-۲-۱- آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)

شکل (۴-۱) الگوی XRD نانومیله‌های اکسید روی که لایه بذری آن در روز اول لایه نشانی شد (نمونه S-1) و محلول پیش ماده آن دارای کمترین غلظت می‌باشد را نشان می‌دهد. همانطور که در این الگو دیده می‌شود، قله‌های پراش در زوایای 31° ، 34° ، 36° و 47° و 56° مطابق با کارت شماره ۱۴۵۱-۳۶ تشکیل ساختار اکسید روی در فاز شش گوشه‌ای را تایید می‌کند. با توجه به شدت نسبی قله در زاویه 34° که مطابق با دسته صفحات (۰۰۲) می‌باشد، مشخص می‌شود که نانومیله‌ها در راستای عمود بر این

صفحه (راستای محور Z) رشد داشته‌اند. بنابراین می‌توان استنباط نمود که پس از لایه‌نشانی لایه‌ی بذر و قرار دادن لایه‌ها در محلول نیتрат روی نانومیله‌ها بر روی آن و در راستای عمود بر زیرلایه رشد کرده‌اند. با این‌همه بر این هیچ قله‌ی اضافه که مربوط به ناخالصی یا فاز اختلاتی دیگری باشد در الگو دیده نمی‌شود. با توجه به توضیحاتی که در فصل سوم در رابطه با استفاده از اطلاعاتی که از می‌توان از داده‌های XRD استخراج کرد، ابتدا به محاسبه اندازه بلورک‌ها با استفاده از معادله‌ی دیبی- شرر می‌پردازیم.



شکل (۴-۱): الگوی (XRD) نانومیله‌های اکسید روی که لایه‌ی بذر آن‌ها در روز اول لایه‌نشانی شدند (S-1). در جدول (۴-۱) پارامترهای مورد نیاز برای محاسبه اندازه‌ی بلورک‌ها با استفاده از رابطه‌ی دیبی- شرر و همچنین اندازه میانگین بلورک‌ها نشان داده شده است.

جدول (۴-۱): نحوه محاسبه اندازه بلورک‌های نمونه S-1 با استفاده از رابطه‌ی دیبی- شرر

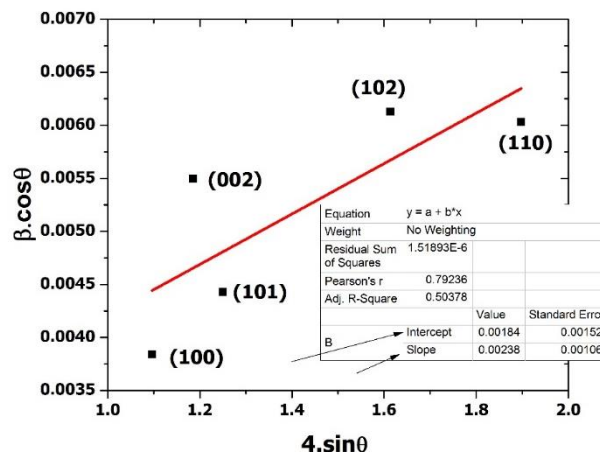
قله‌ی مربوط به دسته صفحات	موقعیت قله (2θ) (درجه)	نصف پهنای قله در ارتفاع بیشینه (رادیان)	طول موج پرتو X (nm)	اندازه بلورک (nm)
(100)	۳۱/۸۳	۰/۰۰۳۹۹۵	۰/۱۵۴	۳۶/۰۸
(002)	۳۴/۴۹	۰/۰۰۵۷۵۳	۰/۱۵۴	۲۵/۲۵
(101)	۳۶/۴۲	۰/۰۰۴۶۶۱	۰/۱۵۴	۳۱/۳۱
مقدار میانگین:				۳۰/۸۷

همچنین همانطور که در فصل گذشته اشاره شد، محاسبه‌ی اندازه‌ی بلورک با استفاده از روش دیبی -

شرر می‌تواند تحت تاثیر کرنش‌های شبکه‌ای با اندازه‌ی واقعی تفاوت محسوسی داشته باشد. از این رو با

استفاده از روابطی که در فصل گذشته ارائه کردیم - روابط (۳-۲) الی (۴-۳) - اندازه‌ی بلورک‌ها را برای

این نمونه با استفاده از روش ویلیامسون- هال محاسبه می‌کنیم. شکل (۲-۴) نمودار ویلیامسون- هال برای نمونه S-1 را نشان می‌دهد.



شکل (۲-۴): استفاده از روش ارائه شده توسط ویلیامسون- هال برای محاسبه اندازه‌ی بلورک نمونه S-1.

با استفاده از نرم افزار اورجین^۱، عرض از مبدا^۲ نمودار را بدست آورده و در رابطه $\frac{0.9\lambda}{D}$ قرار می‌دهیم تا اندازه بلورک به‌دست آید. برای نمونه‌ی S-1 مقدار عرض از مبدا در حدود ۰/۰۰۱۸۴ بود و در نتیجه اندازه متوسط بلورک در حدود ۷۵ nm برآورد شد. همانطور که در فصل گذشته اشاره شد، شیب^۳ این نمودار کرنش شبکه‌ای نمونه را نشان می‌دهد. دلیل تفاوت بین اندازه بلورک‌ها در محاسبات دبی - شرر و ویلیامسون- هال همین مقدار کرنش شبکه‌ای (۰/۰۰۲۳۸) برای این نمونه می‌باشد. علاوه براین همانطور که فصل گذشته شرح داده شد، می‌توان پارمترهای سلول واحد اکسید روی در فاز شش گوشه‌ی ورتزایت $(a = b \neq c)$ را به‌دست آورد. با توجه به معادلات (۳-۵) و (۳-۶)، با جایگذاری اندیس‌های میلر دسته صفحات (۱۰۰) و (۰۰۲) مقادیر a و c را می‌توان به‌صورت محاسبه کرد:

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta} \quad (۱-۴)$$

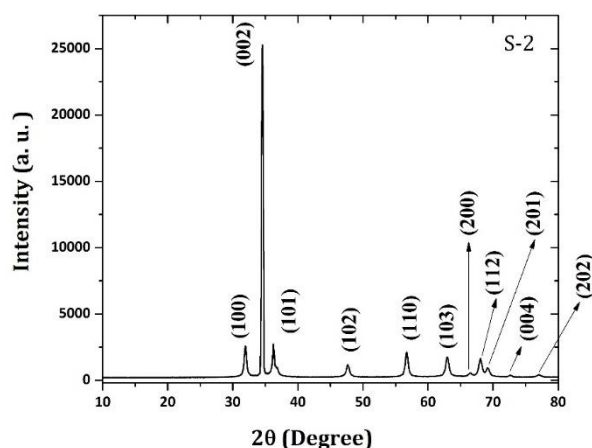
^۱ OriginPro 2015 64Bit

^۲ Intercept

^۳ Slope

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta} \quad (۲-۴)$$

برای نمونه ی S-1 این مقادیر عبارتند از: $a = ۳/۲۴۲۳ \text{ \AA}$ و $c = ۵/۱۹۴۸ \text{ \AA}$. در پایان این بخش نتایج مربوط به اندازه ی بلورک ها و پارامترهای سلول واحد هر سه نمونه با مقادیری که در مقالات سایرین گزارش شده است مقایسه خواهد شد. شکل (۳-۴) تصویر پراش پرتو ایکس (XRD) را برای نمونه های که لایه بذر آن در روز دوم لایه نشانی شده است را نشان می دهد (نمونه S-2).



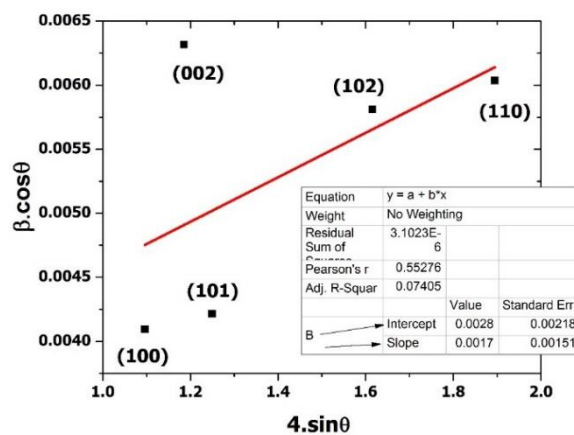
شکل (۳-۴): الگوی (XRD) نانومیله های اکسید روی که لایه ی بذر آن ها در روز دوم لایه نشانی شدند (S-2).

از مقایسه این شکل با شکل (۱-۴) مشخص می شود که این نمونه نیز در فاز شش گوش ورتزایت متبلور شده دارای قله پراش نسبتاً شدیدتری (نسبت به سایر قله های) مربوط به دسته صفحات (۰۰۲) می باشد که می تواند نشان دهنده راستای ترجیحی قوی تری نسبت به نمونه قبلی باشد. علاوه بر این شدت دسته صفحات (۲۰۱) و (۰۰۴) در الگوی پراش نسبت به نمونه ی قبلی محسوس تر است. بطور مشابه با استفاده از رابطه دی-شرر و روش ویلیامسون- هال اندازه تقریبی بلورک ها محاسبه شد. جدول (۲-۴) پارامترهای مورد نیاز برای محاسبه اندازه ی بلورک ها با استفاده از رابطه ی دی-شرر و همچنین اندازه میانگین بلورک ها را نشان می دهد.

جدول (۴-۲): نحوه محاسبه اندازه بلورک‌های نمونه S-2 با استفاده از رابطه‌ی دبی - شرر

اندازه بلورک (nm)	طول موج پرتو X (nm)	نصف پهنای قله در ارتفاع بیشینه (رادیان)	موقعیت قله (2θ) (درجه)	قله‌ی مربوط به دسته صفحات
۳۳/۸۵	۰/۱۵۴	۰/۰۰۴۲۵۷	۳۱/۷۹	(100)
۲۱/۹۰	۰/۱۵۴	۰/۰۰۶۶۱۳	۳۴/۴۶	(002)
۳۳/۶۹	۰/۱۵۴	۰/۰۰۴۳۳۱	۳۶/۴۰	(101)
۲۹/۸۱	مقدار میانگین:			

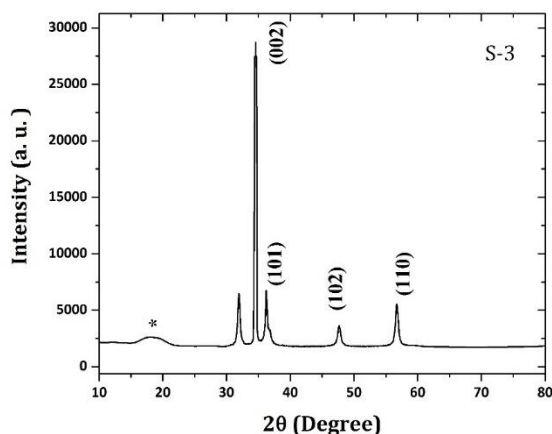
برای محاسبه اندازه‌ی بلورک با استفاده از روش ویلیامسون- هال از ۵ قله‌ی مربوط به دسته صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲) و (۱۱۰) استفاده شد. شکل (۴-۴) نمودار ویلیامسون- هال برای نمونه S-2 را نشان می‌دهد.



شکل (۴-۴): استفاده از روش ارائه شده توسط ویلیامسون- هال برای محاسبه اندازه‌ی بلورک نمونه S-2. با توجه به نمودار برازش شکل (۴-۴) اندازه‌ی بلورک‌های نمونه‌ی S-2 در حدود ۴۹ nm برآورد می‌گردد که در مقایسه با نمونه‌ی قبلی دارای اندازه‌ی بلورک‌های کوچکتری می‌باشد. همچنین مشخص شد که اختلاف اندازه‌ی بلورک‌هایی که از روابط دبی - شرر و ویلیامسون- هال برای این نمونه به دست آمد اختلاف کمتری با نمونه‌ی قبلی (S-1) دارد که می‌تواند به دلیل سهم کمتر کرنش‌های شبکه‌ای باشد. کرنش شبکه بلوری با استفاده از رابطه ویلیامسون- هال برابر ۰/۰۰۱۷ به دست آمد که در حدود کوچکتر ۴۰ درصد از نمونه‌ی قبلی کمتر می‌باشد. مشابه نمونه‌ی قبلی اندازه پارامترهای سلول واحد (a و c) نیز با استفاده از

روابط (۴-۱) و (۴-۲) قابل محاسبه است. با استفاده از این روابط مقادیر پارامترهای سلول واحد برای نانومیله‌های اکسید روی نمونه‌ی S-2 برابر است با $a = 3.2461 \text{ \AA}$ و $c = 5.1986 \text{ \AA}$.

شکل (۵-۴) تصویر پراش پرتو ایکس را برای نمونه سوم (S-3) که لایه‌ی بذر آن در روز سوم سنتز شد را نشان می‌دهد. این نمونه نیز دارای یک قله شدید در راستای دسته صفحات (۰۰۲) بوده که مانند قبل تاییدی بر رشد نانومیله‌های اکسید روی خواهد بود.



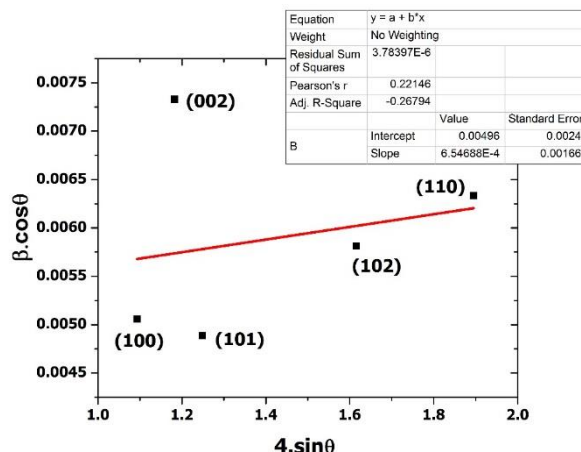
شکل (۵-۴): الگوی (XRD) نانومیله‌های اکسید روی که لایه‌ی بذر آن‌ها در روز سوم لایه‌ی نشانی شدند (S-3).

همانطور که در تصویر مشخص است، یک قله‌ی اضافی پهن در الگوی پراش پرتو X نمونه‌ی S-3 وجود دارد که مطابق با کارت مرجع شماره ۱۴۵۱-۳۶ مربوط ساختار اکسید روی در فاز شش گوشه‌ی ورتزایت نمی‌باشد. این قله که بین زوایای 15° تا 25° گسترده شده و در شکل با علامت * مشخص شده است می‌تواند به دلیل ناخالصی، اثر زیرلایه و یا وجود Zn (OH) در نمونه [۴۱] باشد.

جدول (۳-۴): نحوه محاسبه اندازه بلورک‌های نمونه S-3 با استفاده از رابطه‌ی دی-شرر

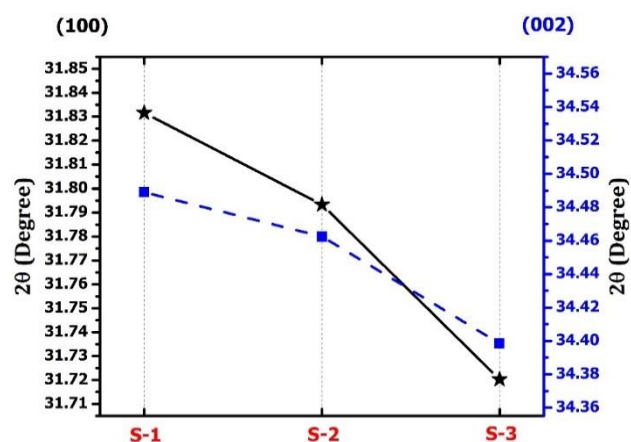
اندازه بلورک (nm)	طول موج پرتو X (nm)	نصف پهناي قله در ارتفاع بیشینه (رادیان)	موقعیت قله (2θ) (درجه)	قله‌ی مربوط به دسته صفحات
۲۷/۵۳	0.154	۰/۰۰۵۲۳۳	۳۱/۷۲۰	(100)
۱۸/۹۷	0.154	۰/۰۰۷۶۷۱	۳۴/۴۰	(002)
۲۹/۴۸	0.154	۰/۰۰۴۹۴۸	۳۶/۳۹	(101)
۲۵/۲۲	مقدار میانگین:			

با استفاده از رابطه دبی- شرر و روش ویلیامسون- هال اندازه قطر بلورک‌های این نمونه به‌ترتیب در حدود ۲۵nm و ۲۸nm محاسبه گردید. همچنین کرنش شبکه بلوری برابر ۰/۰۰۰۷ بدست آمد.



شکل (۴-۶): استفاده از روش ارائه شده توسط ویلیامسون- هال برای محاسبه اندازه‌ی بلورک نمونه S-3. با توجه به کرنش شبکه‌ای بسیار کوچک این نمونه، کوچک بودن اختلاف اندازه‌ی بلورک محاسبه شده با هر دو روش دبی- شرر و روش ویلیامسون- هال قابل پیش‌بینی بود. با استفاده از روابط (۴-۱) و (۴-۲) مقادیر پارامترهای سلول واحد برای نمونه‌ی S-3، $a = 3/2534 \text{ \AA}$ و $c = 5/2080 \text{ \AA}$ به‌دست آمد.

شکل (۴-۷) مقایسه تغییرات جایگاه قله دسته صفحات (۱۰۰) و (۰۰۲) را در نمونه‌های مختلف برحسب عمرسل استفاده شده برای عملیات لایه نشانی نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود، هر دو قله (۱۰۰) و (۰۰۲) در طی روزهای اول تا سوم لایه نشانی دارای تغییر جایگاه قله به سمت زوایه‌های کمتر (جابجایی قرمز) هستند. برای دسته صفحات (۱۰۰) یا همان دسته صفحات موازی با صفحه‌ی افقی، جایگاه قله در نمونه‌هایی که محلول لایه‌نشانی لایه ی بذر آن دارای لزجت کمتری بوده است، از $2\theta = 31.83^\circ$ به $2\theta = 31.72^\circ$ در روز آخر کاهش یافته است. همچنین جایگاه دسته صفحات (۰۰۲) نیز از $2\theta = 34.49^\circ$ در روز اول به $2\theta = 34.40^\circ$ در روز آخر کاهش یافته است. دلیل این جابجایی را می‌توان به کرنش‌های شبکه‌ای که قبلاً به آن اشاره شد مربوط باشد.



شکل (۴-۵): مقایسه تغییرات جایگاه قله دسته صفحات (۱۰۰) که با خط سیاه توپر نمایش داده شده و دسته صفحات (۰۰۲) که با خط آبی خط چین نشان داده شده است.

جدول (۴-۴) اندازه بلورک‌ها و کرنش شبکه‌ای را به‌طور مقایسه‌ای برای هر سه نمونه نشان می‌دهد.

جدول (۴-۴): اندازه بلورک‌ها و کرنش شبکه‌ای برای هر سه نمونه

نام نمونه	اندازه‌ی بلورک با روش دبی - شرر (nm)	اندازه‌ی بلورک با روش ویلیامسون - هال (nm)	اختلاف دو روش (nm)	کرنش شبکه‌ای $\times 10^{-3}$
S-1	۳۰/۸۷	۷۵/۱۲	۴۴/۳۴	۲/۳۸
S-2	۲۹/۸۱	۴۹/۵۱	۱۹/۷۰	۱/۷۰
S-3	۲۵/۳۳	۲۷/۹۴	۴/۶۱	۰/۶۵

از اطلاعات جدول (۴-۴) می‌توان استنباط کرد که کرنش شبکه‌ای با افزایش عمر سل کاهش یافته‌است.

این موضوع می‌تواند بر روی سایر خواص الکتریکی و اپتیکی نمونه‌های نانومیله‌های اکسید روی سنتز شده

نیز اثر داشته باشد که در ادامه به آن خواهیم پرداخت. همچنین جدول (۴-۵) پارامترهای سلول واحد هر

نمونه را نشان می‌دهد. در انتهای این جدول، این مقادیر با نتایج سایرین مقایسه شده است.

جدول (۴-۵): محاسبه پارامترهای سلول واحد هر نمونه و مقایسه با نتایج سایرین

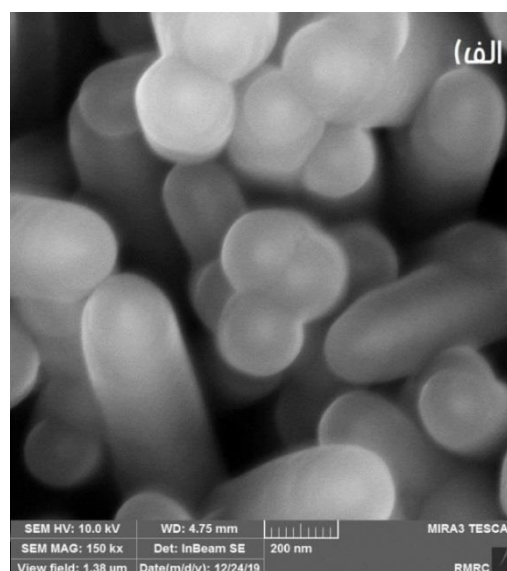
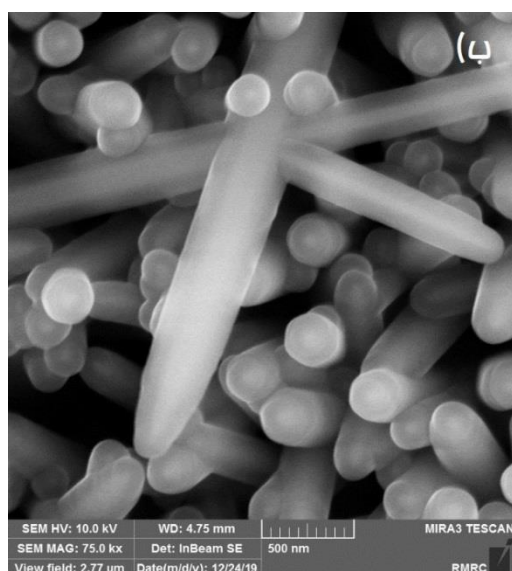
نام نمونه	اندازه‌ی a (Å)	اندازه‌ی c (Å)	نسبت c/a	منبع
S-1	۳/۲۴۲۳	۵/۱۹۴۸	۱/۶۰	پژوهش حاضر
S-2	۳/۲۴۶۱	۵/۱۹۸۶	۱/۶۰	پژوهش حاضر

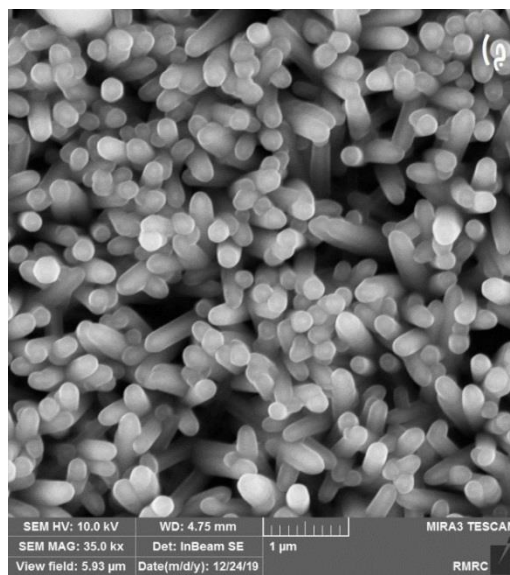
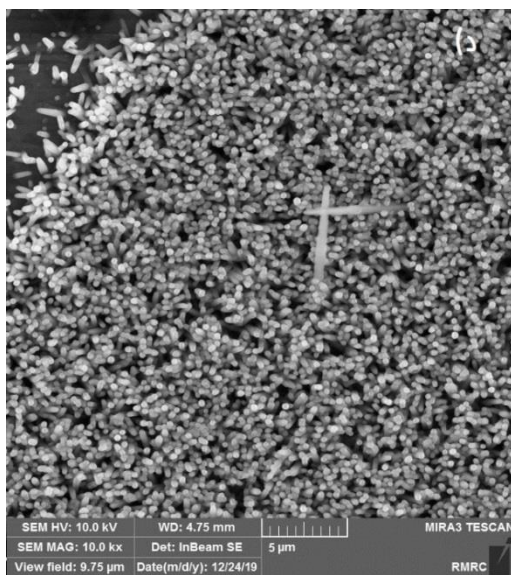
پژوهش حاضر	۱/۶۰	۵/۲۰۸۰	۳/۲۵۳۴	S-3
[۴۲]	۱/۶۰	۵/۲۰۳۸	۳/۲۴۹۰	NR-1
[۴۳]	۱/۶۰	۵/۲۱۶۰	۳/۲۵۱۰	NR-2

با توجه به جدول فوق پارامترهای به دست آمده کاملاً منطبق با نتایج سایر مقالات ارائه شده می باشد.

۴-۲-۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)

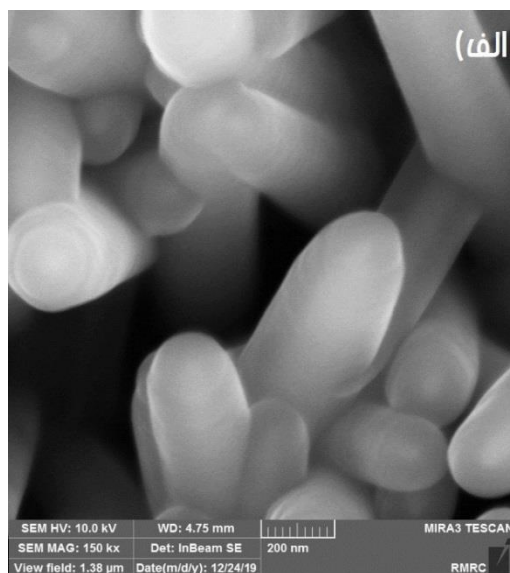
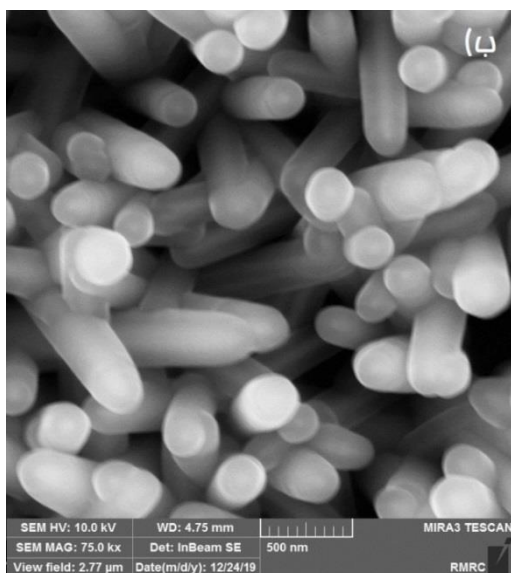
شکل (۴-۸) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی را برای نانومیله‌هایی که لایه‌ی بذر آنها در روز اول لایه‌نشانی شده‌اند (نمونه‌ی S-1) نشان می‌دهد. همانطور که در تصاویر مشخص است این نانومیله‌ها دارای قطری در حدود ۱۵۰-۲۰۰ nm بوده و راستایی تقریباً عمود بر صفحه دارند. همچنین در مقیاس بزرگتر (شکل د) مشخص می‌شود که نانومیله‌ها بر روی صفحه به طور نسبتاً همگنی رشد پیدا کرده‌اند.

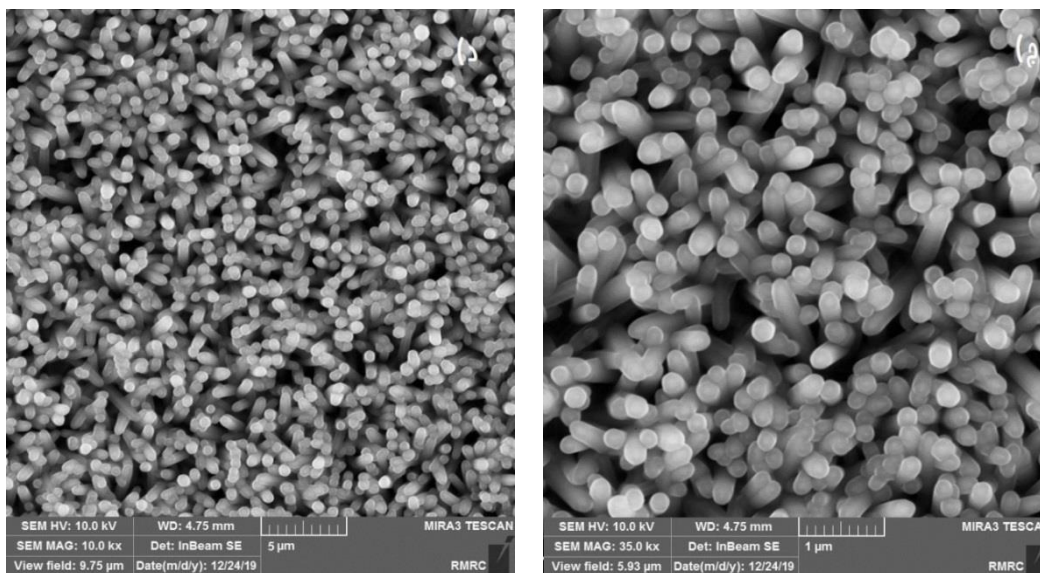




شکل (۴-۸): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نانومیله‌های اکسید روی نمونه‌ی S-1 ، در مقیاسهای الف) nm (۲۰۰، ب) ۵۰۰ nm، ج) ۱ μm و د) ۵ μm.

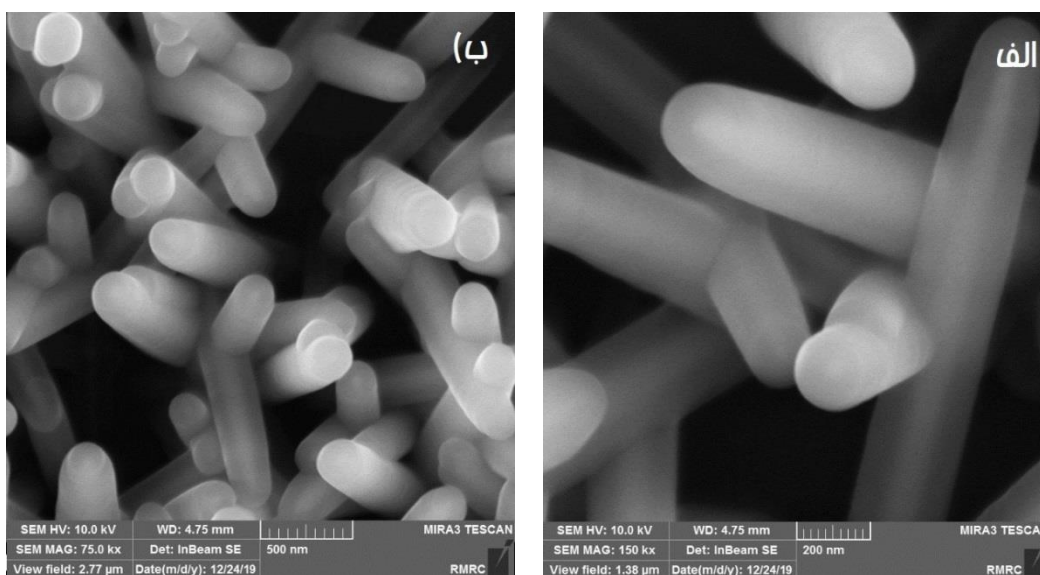
علاوه بر این چگالی تراکم نانومیله‌ها، یا به عبارت دیگر تعداد نانومیله‌ها بر واحد سطح یک پارامتر مهم دیگر برای بررسی نمونه‌ها می‌باشد [۴۴]. برای محاسبه این پارامتر از مقیاس ۱ μm استفاده می‌کنیم. یک مربع به اضلاع ۱ μm بر روی تصویر در نظر گرفته و تعداد نانومیله‌هایی که در آن قرار دارند را می‌شماریم. برای نمونه‌ی S-1 این مقدار برابر $\frac{1}{\mu m^2} \times 28$ و یا $\frac{1}{cm^2} \times 10^9 \times \frac{2}{8}$ می‌باشد. شکل (۴-۹) تصاویر میکروسکوپ الکترونی برای نانومیله‌های نمونه‌ی S-2 نشان می‌دهد.

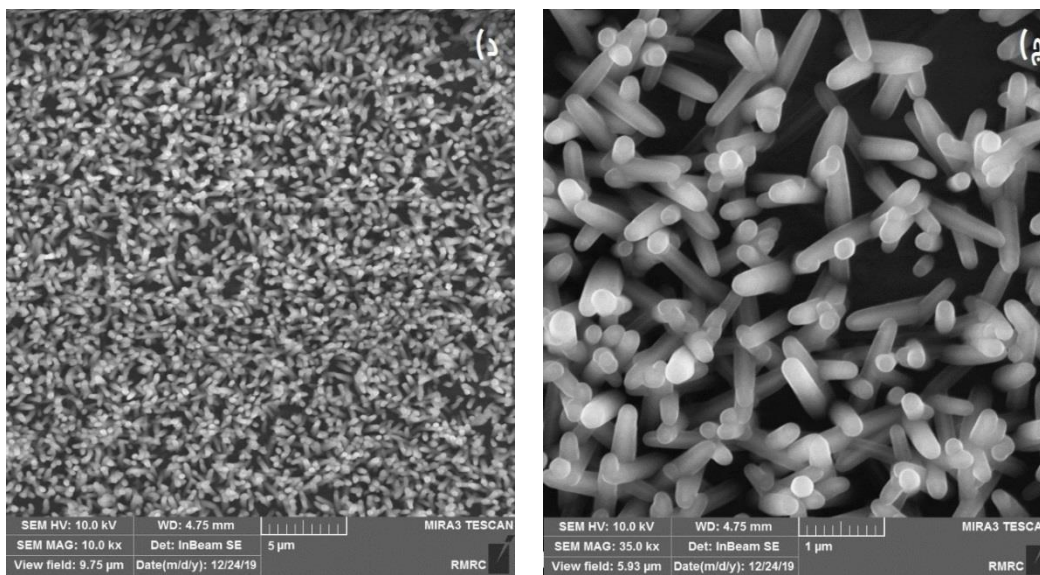




شکل (۴-۹): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نانومیل‌های اکسید روی نمونه‌ی S-2، در مقیاسهای الف) nm (۲۰۰، ب) ۵۰۰ nm، ج) ۱ μm و د) ۵ μm.

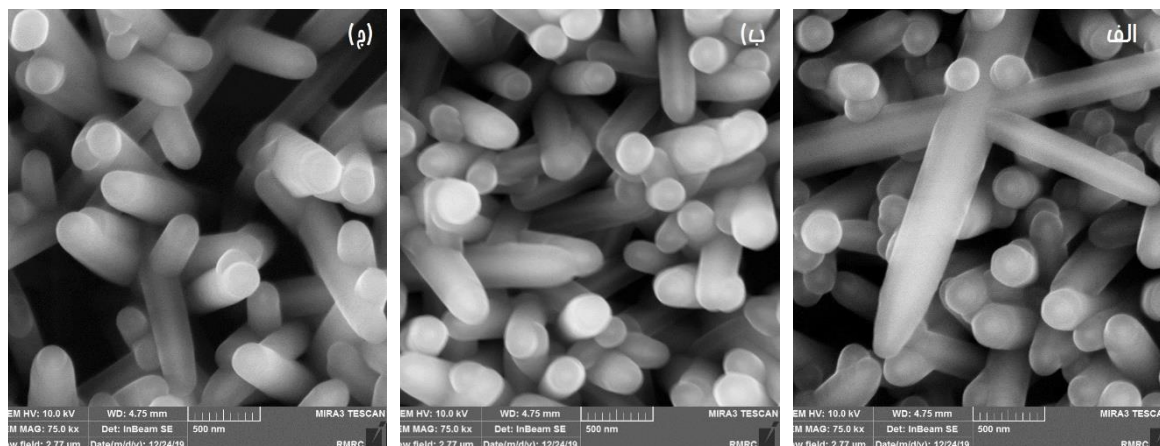
به طور مشابه این نانومیل‌ها نیز دارای قطری تقریباً برابر با ۲۰۰ nm هستند، با این تفاوت که در این نمونه نانومیل‌ها مجزاتر هستند بر خلاف نمونه‌ی قبلی که تعداد زیادی نانومیل در آن به هم چسبیده بودند. علاوه بر این، چگالی این نانو میل‌ها بر واحد سطح کمتر از نمونه‌ی قبلی است ($\frac{1}{cm^2} \times 10^9 \times \frac{1}{3}$) که به معنی آن است به ازای یک سطح مشخص، این نانومیل‌ها کم‌تراکم‌تر بر روی زیر لایه رشد کرده‌اند.





شکل (۴-۱۰): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نانومیله‌های اکسید روی نمونه‌ی S-3، در مقیاسهای الف) ۲۰۰ nm، ب) ۵۰۰ nm، ج) ۱ μm و د) ۵ μm.

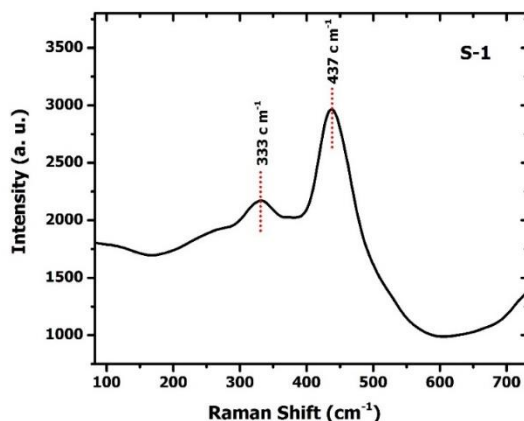
در پایان تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نمونه‌ی S-3 در شکل (۴-۱۰) نشان داده شده است. با بررسی این تصاویر و مقایسه با تصاویر قبلی به نظر می‌رسد افزایش لزجت محلول لایه‌نشانی لایه‌ی بذر بر روی قطر نانومیله‌های سنتز شده تاثیری نداشته و در تمامی نمونه‌ها ثابت مانده است در حالی که شاهد آن هستیم که تراکم تعداد نانومیله‌ها بر واحد سطح کاهش یافته است و در نمونه S-3، کمترین تراکم برای چگالی نانومیله‌ها مشاهده می‌شود. این مقدار برای نمونه‌ی S-3 در حدود $\frac{1}{cm^2} \times 10^8 \times 6$ محاسبه گردید. از مقایسه یک مقیاس یکسان از تصاویر نانومیله‌هایی که لایه‌ی بذر آنها در روزهای متفاوت سنتز شده‌اند با یکدیگر، اثر عمر محلول لایه‌نشانی لایه بذر بر روی تراکم رشد نانومیله‌ها بر روی سطح مشهود است (شکل (۴-۱۱)). این کاهش تراکم نانومیله‌ها با افزایش عمر محلول لایه‌نشانی و کاهش کرنش شبکه‌ای که در بخش قبل بررسی کردیم ممکن است مرتبط باشد. به عبارت دیگر از روی شواهد و مقایسه‌ی نتایج XRD و FESEM نمونه‌ها می‌توان اینطور استنباط کرد که تراکم بالای نانومیله‌های اکسید روی در یک نمونه، منجر به ایجاد کرنش شبکه‌ای در آن نمونه می‌گردد.



شکل (۴-۱): مقایسه تصاویر میکروسکوپ الکترونی برای نانومیله‌های اکسید روی در مقیاس ۵۰۰ nm. الف) نمونه‌ی S-1، ب) نمونه‌ی S-2 و ج) نمونه‌ی S-3.

۴-۲-۳- آنالیز طیف سنجی رامان

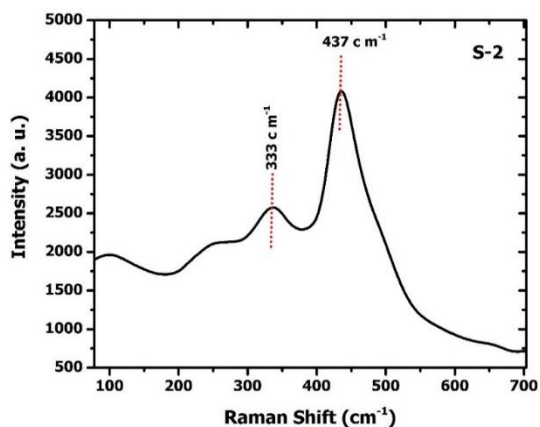
یکی از ابزارهای مهمی که می‌تواند درک ما را در مورد خواص نانوساختارهای اکسید روی افزایش دهد استفاده از طیف‌سنجی رامان می‌باشد. شکل (۴-۱۲) آنالیز طیف سنجی رامان را برای نمونه‌ی S-1 نشان می‌دهد.



شکل (۴-۱۲): آنالیز طیف‌سنجی رامان برای نانومیله‌های اکسید روی نمونه‌ی S-1

همانطور که مشاهده می‌شود، این طیف که از تحریک نمونه‌ی نانومیله‌های اکسید روی (S-1) با لیزری با طول موج ۵۳۲ nm ایجاد شده شامل دو قله‌ها اصلی در نقاط 333 cm^{-1} و 437 cm^{-1} می‌باشد. هر یک از این قله‌ها نشان دهنده مدهای فونون نوری خاصی در منطقه‌ی اول بریلوئن (Γ) هستند. برای اکسید روی

پنج مد رامان فعال در نظر گرفته می‌شود که بخشی یا تمام آنها در آنالیز طیف‌سنجی رامان مشاهده می‌شوند. این مدها عبارتند از : $E_2(\text{low})$, $E_2(\text{high})$, $E_1(\text{TO})$, $A_1(\text{TO})$ و $A_1(\text{LO})$. مدهای A_1 و E_1 مدهایی قطبی هستند و (TO) و (LO) در جلوی آنها، نشان‌دهنده‌ی عرضی^۱ بودن و یا طولی^۲ بودن فونون نوری می‌باشد [۴۵]. به‌هرحال در طیف رامان نمونه‌ی S-1، قله‌ی 437 cm^{-1} متعلق به مد $E_2(\text{high})$ می‌باشد. این مد ناشی از ارتعاش اتم‌های سنگین مانند روی بوده و وجود این قله در طیف نمونه‌ی اکسید روی نشان‌دهنده‌ی ساختار بلوری شش گوشه در فاز ورتزایت می‌باشد [۴۶]. علاوه بر این کیفیت بلوری نمونه نیز توسط این مد تعیین می‌گردد. به عبارت دیگر، هرچقدر این قله بزرگ‌تر و تیزتر باشد، ساختاری بلوری نمونه باکیفیت‌تر است. قله‌ی 333 cm^{-1} متعلق به مد عرضی E_1 یا $E_1(\text{TO})$ می‌باشد. مدهای قطبی مدهای A_1 و E_1 ناشی از نقص‌های شبکه‌ای، اعواج بلوری و یا نقص‌های اکسیژن در نظر گرفته می‌شوند. یکی از پارامترهای مهم در این نمودار نسبت مد $E_2(\text{high})$ به مد $E_1(\text{TO})$ بوده که برای این نمونه $1/61$ می‌باشد [۴۶]. صرف نظر از اندازه‌ی قله‌ها، هر چقدر اندازه‌ی این نسبت بزرگ‌تر باشد، کیفیت بلوری نمونه بالاتر است. شکل (۴-۱۳) آنالیز طیف سنجی رامان را برای نمونه‌ی S-2 نشان می‌دهد.

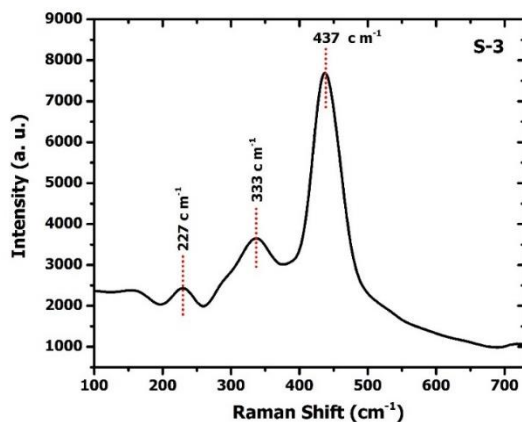


شکل (۴-۱۳): آنالیز طیف‌سنجی رامان برای نانومیله‌های اکسید روی نمونه‌ی S-2

¹ Transverse Optical (TO)

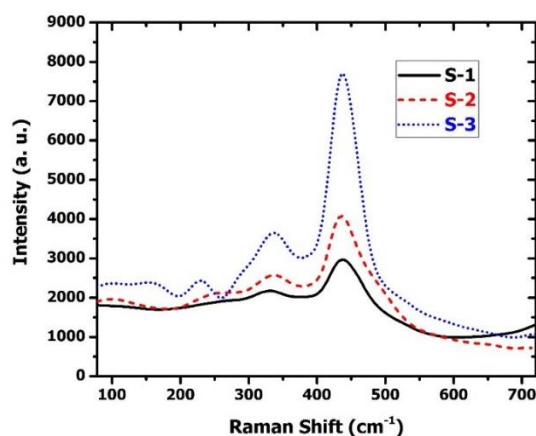
² Longitudinal Optical (LO)

مانند نمونه‌ی قبلی این طیف نیز دارای همین دو قله بوده با این تفاوت که در این نمونه مد $E_2(\text{high})$ شدت بیشتری دارد و می‌توان استنباط کرد که این نمونه کیفیت بلوری بالاتری در فاز ورتزایت دارد. این نتایج با نتایجی که قبلاً در بخش XRD ارائه دادیم در توافق می‌باشند. در آن قسمت توضیح داده شد که شدت قله‌های الگوی پراش برای دسته صفحه‌ی (۰۰۲) نمونه‌ی S-2 دارای شدت بیشتری نسبت به نمونه‌ی S-1 هستند و این می‌تواند به دلیل ساختار بلوری منظم‌تر این نمونه باشد. اندازه‌ی پارامتر نسبت مد $E_2(\text{high})$ به مد $E_1(\text{TO})$ برای این نمونه در حدود $1/83$ است. در انتها آنالیز طیف رامان برای نمونه‌ی S-3 در شکل (۴-۱۴) مشاهده می‌شود. این طیف دارای تیزترین و بزرگ‌ترین قله‌ی مربوط به مد $E_2(\text{high})$ بوده و نشان می‌دهد که نمونه‌ی S-3 ساختار بلوری باکیفیت‌تری نسبت به دو نمونه‌ی قبلی دارد. برای این نمونه مقدار پارامتر نسبت دو مد مشاهده شده در حدود $2/1$ بوده که از دو نمونه‌ی دیگر بزرگتر است. علاوه بر این دو قله که در نمونه‌های قبلی نیز موجود بود یک قله‌ی اضافی 227 cm^{-1} در مشاهده شد. این مد می‌تواند مربوط به اثرات زیرلایه باشد.



شکل (۴-۱۴): آنالیز طیف‌سنجی رامان برای نانومیله‌های اکسید روی نمونه‌ی S-3

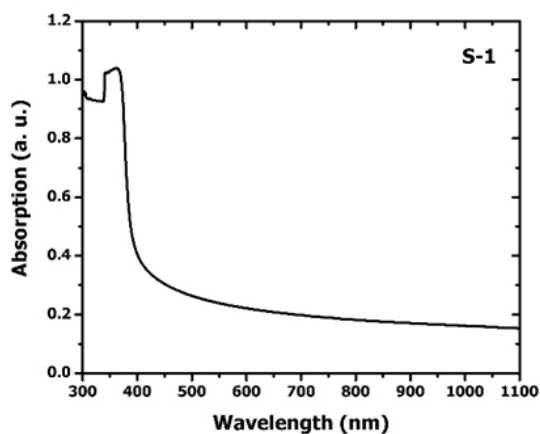
شکل (۴-۱۵) طیف رامان مربوط به هر سه نمونه را در یک شکل نشان می‌دهد. همانطور که اشاره شد، شدت قله‌ی برای نمونه‌ی S-3 نسبت به دو نمونه‌ی دیگر بسیار بیشتر بوده که به خوبی در تصویر دیده می‌شود.



شکل (۴-۱۵): مقایسه طیف پراکندگی رامان برای هر سه نمونه ی S-1، S-2 و S-3

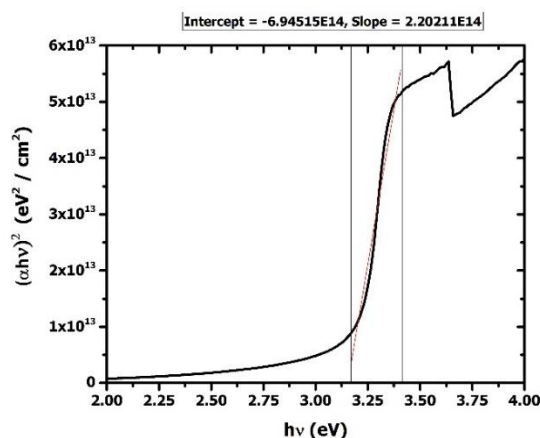
۴-۲-۴- آنالیز طیف سنجی ناحیه ی مرئی-فرابنفش

شکل (۴-۱۶) طیف جذبی برای نانومیله های اکسید روی که لایه ی بذر آن ها در روز اول لایه نشانی شده اند (دارای کمترین لزجت) را نشان می دهد (نمونه ی S-1). در این شکل، مشاهده می شود که طیف جذبی دارای یک قله ی جذب تیز در ناحیه فرابنفش بوده که پهنای آن نسبتا کم می باشد. موقعیت این قله در محدوده ی ۳۰۰ nm تا ۴۰۰ nm برآورد گردید. لبه ی جذب نمونه در ناحیه فرابنفش بوده و این به این معناست که گاف نواری آن در محدوده ی ۳ eV تا ۴ eV می باشد. طیف جذب در ناحیه ی مرئی (۴۵۰ nm تا ۹۰۰ nm) به نرمی کاهش یافته و در این ناحیه تقریبا ثابت می باشد.



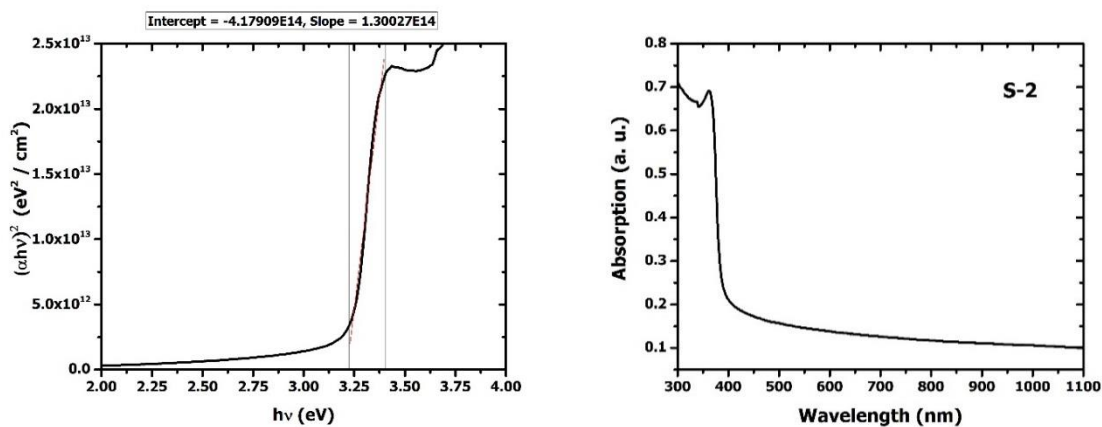
شکل (۴-۱۶) طیف جذبی برای نانومیله های اکسید روی نمونه ی S-1.

با استفاده از روابطی که در فصل قبل به آن اشاره شد (۷-۳ و ۸-۳)، می‌توان گاف نواری را برای این نمونه با استفاده از رابطه‌ی تاوک به‌دست آورد. برای استفاده از رابطه‌ی تاوک، ضخامت تقریبی نمونه $2\text{ }\mu\text{m}$ در نظر گرفته شد. با قرار دادن مقادیر جذب در رابطه‌ی (۸-۳) و محاسبه‌ی مقدار α نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ رسم شد. شکل (۴-۱۷) نمودار تاوک را برای طیف جذبی که در شکل (۴-۱۶) نشان داده شده است را نمایش می‌دهد.



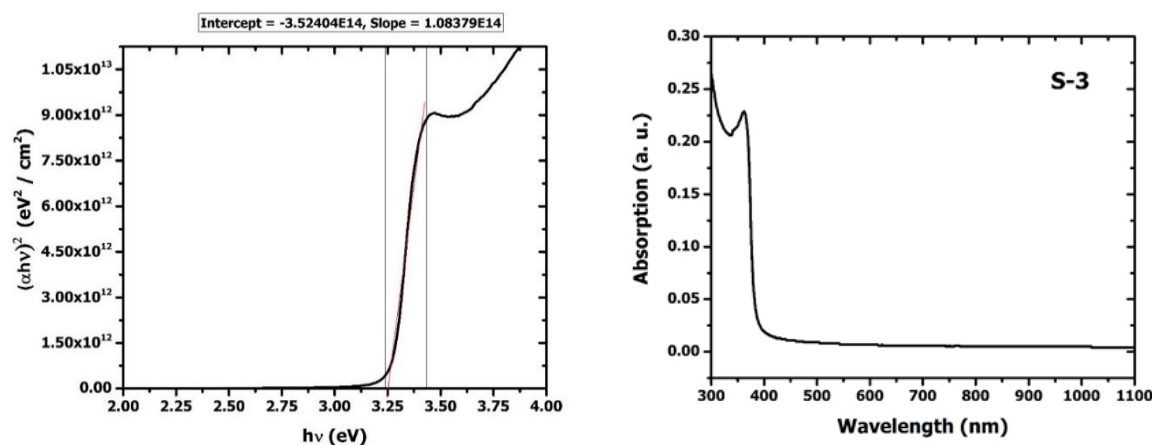
شکل (۴-۱۷) نمودار تاوک را برای طیف جذبی نانومیله‌های اکسید روی نمونه‌ی S-1

از برازش نمودار فوق با استفاده از نرم‌افزار اورجین می‌توان معادله‌ی خط مماس بر نمودار را به‌دست آورد. این خط دارای شیب $2/20211 \times 10^{14}$ و عرض از مبدا $6/9451 \times 10^{14}$ می‌باشد.



شکل (۴-۱۸): طیف جذبی برای نمونه‌ی S-2 و نمودار تاوک برای این طیف جذبی.

بنابراین این خط مماس محور افقی را در نقطه‌ی $3/15 \text{ eV}$ قطع می‌کند که همان گاف نواری برای این نمونه می‌باشد. شکل (۴-۱۸) طیف جذبی برای نانومیله‌های اکسید روی نمونه‌ی S-2 و رابطه‌ی تاوک برای طیف جذبی این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. طیف جذبی این نمونه نیز دارای یک قله در ناحیه فرابنفش می‌باشد. تفاوتی که این طیف جذبی با نمونه‌ی قبلی دارد این است که این نمونه در ناحیه‌ی مرئی مقدار جذب کمتری دارد. کاهش پهنای طیف جذب به معنای این است که نمونه قادر به جذب طیف متنوعی از فوتون‌ها با انرژی‌های متغیر نخواهند بود. همچنین با استفاده از رابطه‌ی تاوک گاف نواری برای این نمونه برابر $3/21 \text{ eV}$ محاسبه شد. نهایتاً به بررسی آخرین نمونه که در روز سوم لایه نشانی شد و محلول لایه نشانی لایه بذر آن دارای بیشترین لزجت بود می‌پردازیم. شکل (۴-۱۹) طیف جذبی برای نانومیله‌های اکسید نمونه S-3 و نمودار تاوک برای این طیف جذبی را نشان می‌دهد.



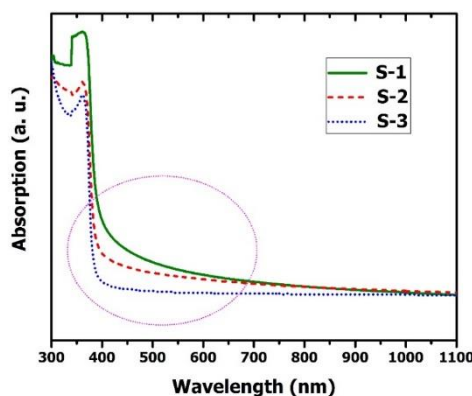
شکل (۴-۱۹): طیف جذبی برای نمونه‌ی S-3 و نمودار تاوک برای این طیف جذبی.

همانطور که مشاهده می‌شود گاف نواری برای این نمونه از روی برازش نمودار در حدود $3/25 \text{ eV}$ محاسبه می‌شود که بیشترین مقدار در مقایسه با سایر نانومیله‌های سنتز شده می‌باشد. جدول (۴-۷) مقادیر گاف نواری را برای هر سه نمونه که از رابطه‌ی تاوک محاسبه شده‌اند را نشان می‌دهد.

جدول (۴-۷): مقایسه‌ی گاف نواری محاسبه شده برای نانومیله‌های سنتز شده

نام نمونه	S-1	S-2	S-3
اندازه گاف نواری (eV)	۳/۱۵	۳/۲۱	۳/۲۵

برای بررسی دلیل روند افزایشی مقدار گاف نواری، طیف‌های جذبی هر سه نمونه در شکل (۴-۲۰) با یکدیگر مقایسه شده‌اند. ناحیه‌ای که با خط‌چین در نمودار مشخص شده، لبه‌ی جذب طیف جذبی نمونه‌ها می‌باشد. با افزایش عمر محلول لایه‌نشانی این لبه‌ی جذب به سمت طول موج‌های کوچکتر متمایل شده و شیب آن افزایش می‌یابد. از این رو گاف نواری برای نمونه‌هایی با عمر بیشتر محلول لایه‌نشانی، بزرگتر است.



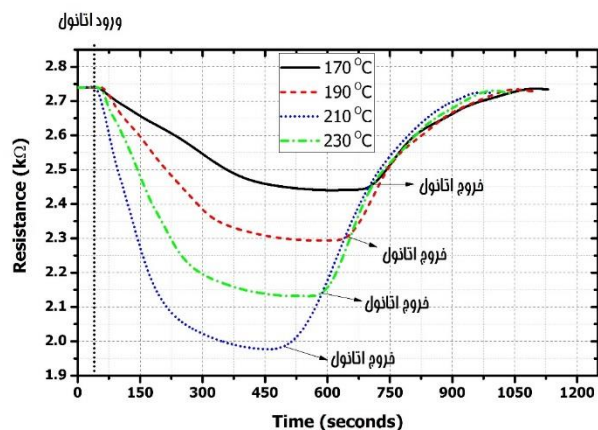
شکل (۴-۲۰): طیف‌های جذبی برای هر سه نمونه از نانومیله‌های اکسید روی سنتز شده.

یکی از مواردی که می‌تواند بر افزایش گاف نواری تاثیر داشته باشد، اندازه‌ی بلورک می‌باشد. به طور معمول با کاهش اندازه‌ی بلورک، گاف نواری یک نیمرسانا افزایش پیدا می‌کند. همانطور که در بخش قبلی اشاره شد، با افزایش عمر سل، اندازه‌ی بلورک در نمونه‌های نانو میله‌های اکسید روی کاهش یافته بود. از این رو می‌توان استنباط نمود، افزایش گاف نواری با افزایش عمر سل می‌تواند ناشی از کاهش اندازه بلورک‌ها باشد.

۴-۲-۵- خواص حسگری نمونه‌ها

در این بخش به تحلیل و بررسی نتایج حاصل از رفتار نمونه‌ها به عنوان یک حسگرگازی، هنگامی که در معرض یک گاز مشخص قرار می‌گیرند پرداخته شده است. همانطور که در فصل اول اشاره شد، اساس کار حسگرهای گازی مقاومتی، تغییر مقاومت نمونه در معرض یک گاز به‌خصوص در مقایسه با عدم حضور آن گاز در نزدیکی نمونه می‌باشد. دلیل این تغییر مقاومت نیز همانگونه که به‌طور مفصل در فصول دوم اشاره شد، جذب و واجذب گونه‌های یونی اکسیژن که بر روی سطح نیمرسانا بر اثر نقص‌های شبکه‌ای قرار گرفته‌اند

می‌باشد. شکل (۴-۲۱) تغییرات مقاومت نمونه‌ی S-1 که لایه‌ی بذریه‌ها در روز اول لایه‌نشانی شده است را در معرض ۱۰۰ ppm گاز اتانول در دماهای مختلف نشان می‌دهد.



شکل (۴-۲۱): روند تغییرات مقاومت نانومیله‌های اکسید روی نمونه‌ی S-1 در معرض ۱۰۰ ppm اتانول در دماهای مختلف.

همانطور که در این شکل مشخص است، هنگامی که نمونه در معرض اتانول قرار می‌گیرد مقاومت آن کاهش می‌یابد. این کاهش مقاومت به دلیل اینکه اکسید روی یک نیم رسانای نوع n و بخار اتانول یک گاز اکسند می‌باشد و در فصل اول به آن اشاره شد، توجیه می‌شود.

فرایند کاهش مقاومت نانومیله‌های اکسید روی در معرض اتانول را می‌توان به صورت زیر توضیح داد. هنگامی که اتانول وارد محفظه‌ی حسگر می‌گردد، بین گونه‌های یونی اکسیژن که بر روی سطح اکسید روی قرار دارند و اتانول واکنش زیر اتفاق می‌افتد:



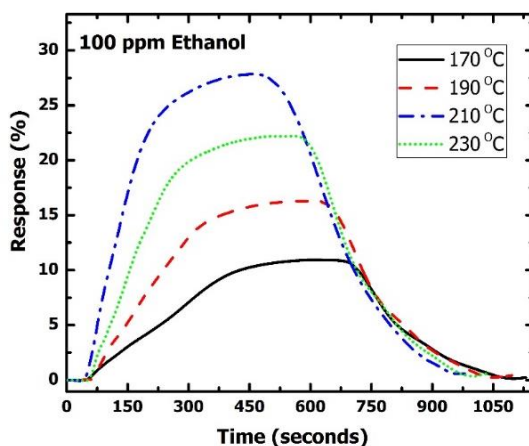
همانطور که در معادله‌ی بالا مشخص است، حین انجام واکنش، ۶ الکترون به ازای هر مولکول اتانول آزاد می‌شود. این الکترون‌ها به لایه‌ی رسانش اکسید روی تزریق شده و باعث کاهش مقاومت سطحی آن می‌شود. پس از خروج اتانول و ورود گاز بی اثر به داخل محفظه‌ی حسگر، مولکولهای اکسیژن موجود در محفظه با جذب الکترون از لایه‌ی رسانش نمونه تبدیل به گونه‌های یونی شده و بر روی سطح نیمرسانا مجدداً جذب

می‌گردند و در نتیجه مقاومت سطحی نمونه مجدداً افزایش می‌یابد.

برای بررسی دقیقتر رفتار حسگر نسبت به گاز اتانول، نمودار پاسخ با رابطه‌ی (۴-۴) تعریف می‌شود.

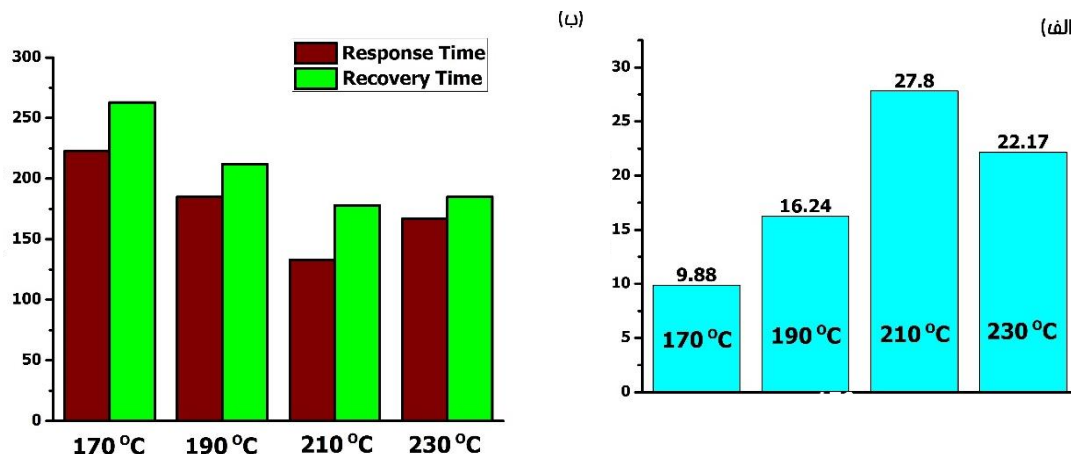
$$Response = \frac{R_{air} - R_{ethanol}}{R_{air}} \times 100 \quad (۴-۴)$$

در صورتی که مقاومت حسگر در معرض اتانول تغییر چندانی در مقایسه با مقاومت حسگر در معرض هوا نداشته باشد ($R_{air} \sim R_{ethanol}$) یا به عبارت دیگر حسگر حساسیت پایینی نسبت به اتانول داشته باشد، پاسخ به سمت صفر میل می‌کند و در صورتی که مقاومت حسگر در معرض اتانول بسیار کاهش پیدا کرده و به سمت صفر میل کند ($R_{ethanol} \rightarrow 0$) و یا به عبارت دیگر حسگر حساسیت بالایی نسبت به اتانول داشته باشد، شاهد پاسخ صد در صدی حسگر خواهیم بود. شکل (۴-۲۲) پاسخ حسگر S-1 را نشان می‌دهد.



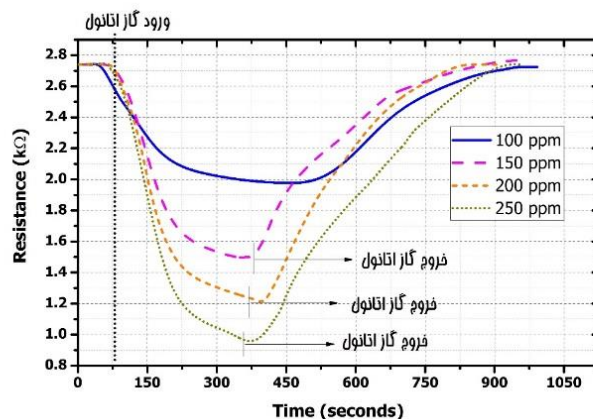
شکل (۴-۲۲): پاسخ حسگر مبتنی بر نانومیله‌های اکسید روی نمونه‌ی S-1 در معرض ۱۰۰ ppm گاز اتانول در دماهای مختلف.

با توجه به شکل (۴-۲۲)، مشخص می‌شود که پاسخ حسگر به ۱۰۰ ppm اتانول از دمای ۱۷۰ °C شروع شده و به بیشترین مقدار خود (۲۷/۸۰) در دمای ۲۱۰ °C می‌رسد. بنابراین به نظر می‌رسد که دمای کار مناسب حسگر بر پایه نمونه‌ی S-1 دمای ۲۱۰ °C باشد. شکل الف (۴-۲۳) روند تغییرات پاسخ نسبت به دما را نشان می‌دهد. اندازه‌ی زمان پاسخ و زمان بازیابی در شکل ب (۴-۲۳) نشان داده شده است.



شکل (۴-۲۳): الف) روند تغییرات پاسخ و ب) زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر بر پایه نمونه‌ی S-1 در معرض ppm ۱۰۰ گاز اتانول در دماهای مختلف این حسگر

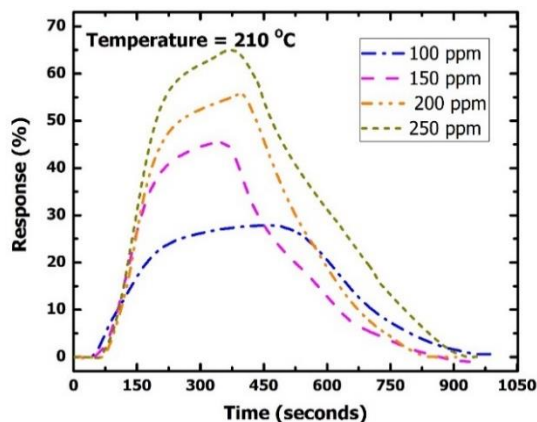
همانطور که در فصل اول اشاره شد، زمان پاسخ زمانی است که پس از ورود گاز تغییرات مقاومت به ۹۰٪ بیشترین مقدار خود می‌رسد و زمان بازیابی زمانی است که پس از خروج گاز، مقاومت حسگر به ۹۰٪ مقدار اولیه می‌رسد. پس از آنکه دمای کار حسگر (دمایی که در آن حسگر بیشترین پاسخ را دارد) را تعیین کردیم، تغییرات مقاومت نمونه در معرض غلظت‌های مختلف از اتانول بررسی گردید. شکل (۴-۲۴) تغییرات مقاومت این نمونه برای غلظت‌های مختلف اتانول در دمای 210°C را نشان می‌دهد.



شکل (۴-۲۴): روند تغییرات مقاومت نمونه‌ی S-1، در معرض غلظت‌های مختلف از اتانول در دمای 210°C .

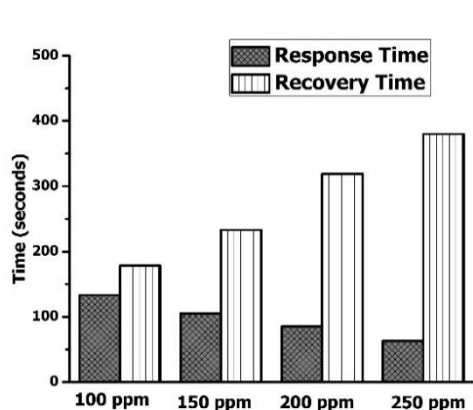
با استفاده از این اطلاعات و معادله‌ی (۴-۴)، نمودار پاسخ برای حسگر مبتنی بر نمونه‌ی S-1 رسم شد که در شکل (۴-۲۵) نشان داده شده است. مطابق این شکل پاسخ حسگر برای غلظت‌های ppm ۱۰۰ تا ppm

۲۵۰ از ۲۷٪ تا ۶۳٪ افزایش یافته است. با افزایش غلظت گاز اتانول، زمان پاسخ حسگر به طور محسوسی کاهش می‌یابد. از سوی دیگر، با افزایش اندازه‌ی پاسخ و کاهش زمان پاسخ، زمان بازیابی حسگر نیز افزایش یافته که می‌تواند به دلیل بالا بودن انرژی بازگشتی واکنش (۳-۴) باشد.

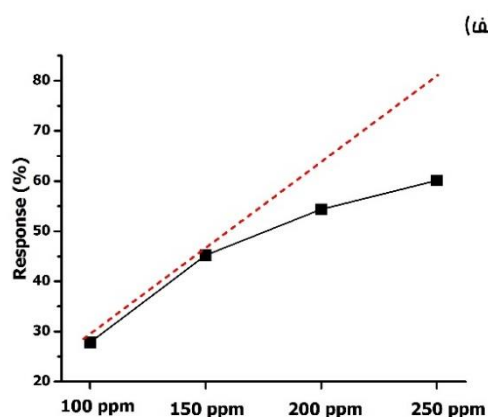


شکل (۴-۲۵): پاسخ حسگر بر پایه S-1، در معرض غلظت‌های مختلف از اتانول در دمای 210°C .

با استفاده از اطلاعات این نمودار می‌توان نمودار تغییرات پاسخ و اندازه زمان پاسخ و زمان بازیابی را تعیین نمود. با افزایش غلظت گاز اتانول حسگر به مرحله‌ی اشباع نزدیک می‌شود. به عبارت دیگر پس از افزایش میزان مشخصی از غلظت اتانول، پاسخ حسگر افزایش قابل ملاحظه‌ای نخواهد داشت. شکل (۴-۲۶) این نمودارها را نشان می‌دهد.



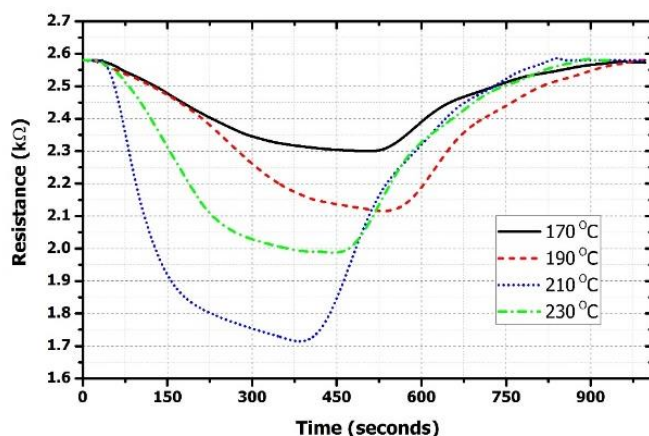
(الف)



(ب)

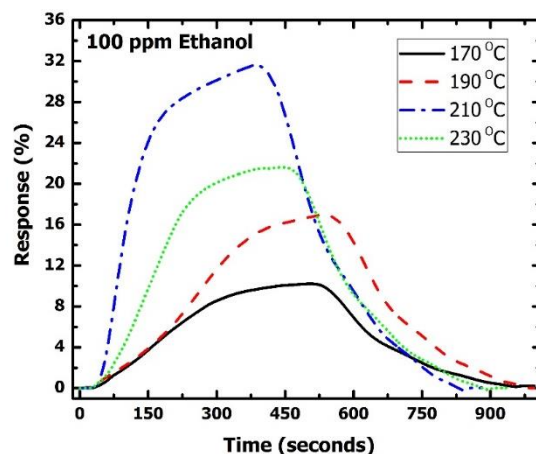
شکل (۴-۲۶): (الف) نمودار تغییرات پاسخ و (ب) زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر بر پایه S-1 در معرض غلظت‌های مختلف از اتانول در دمای 210°C .

همانطور که در شکل (۴-۲۰) مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت تا ۲۰۰ ppm پاسخ به صورت خطی افزایش می‌یابد. ولی پس از این غلظت، افزایش پاسخ شروع به انحراف از افزایش خطی می‌کند. فرآیندهای انجام گرفته برای نمونه‌ی S-1، به طور مشابه برای نمونه‌هایی که لایه‌ی بذری آنها در روز دوم لایه‌نشانی شده بود (S-2) نیز انجام گرفت. شکل (۴-۲۷) تغییرات مقاومت نمونه‌ی S-2 را در معرض ۱۰۰ ppm اتانول در دماهای مختلف نشان می‌دهد.



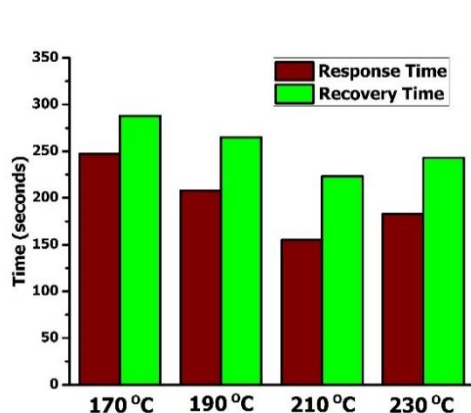
شکل (۴-۲۷): روند تغییرات مقاومت نانومیله‌های اکسید روی نمونه‌ی S-2 در معرض ۱۰۰ ppm اتانول در دماهای مختلف.

همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، با افزایش دما، کاهش مقاومت نمونه بیشتری می‌کند. بیشترین تغییر در دمای ۲۱۰ °C صورت گرفت و در این دما مقاومت نمونه از $2580\ \Omega$ به حدود $1700\ \Omega$ کاهش پیدا کرده است. علاوه بر این، تقریباً در تمامی دماها پس از خروج کامل گاز اتانول از محفظه‌ی گاز، مقاومت نمونه‌ی S-2 به مقدار اولیه‌ی خود بازگشته است. با استفاده از داده‌های مقاومتی حسگر، نمودار پاسخ رسم گردید که در شکل (۴-۲۸) نشان داده شده است.

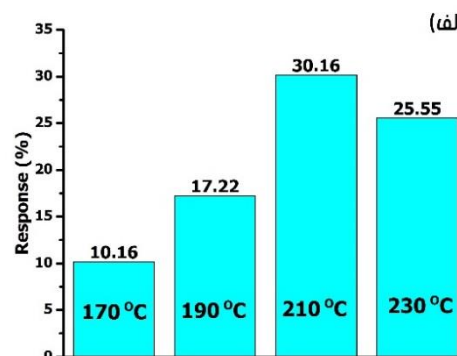


شکل (۴-۲۸): پاسخ حسگر مبتنی بر نانومیله‌های اکسید روی نمونه‌ی S-2 در معرض ۱۰۰ ppm گاز اتانول در دماهای مختلف.

شکل (۴-۲۸) نشان می‌دهد که حسگر پاسخ نسبتاً خوبی حتی در دماهای پایین به گاز اتانول داشته است. بهترین پاسخ که حسگر مبتنی بر نمونه‌ی S-2 نشان داده است در دمای 210°C بوده که در حدود ۳۰/۱۶٪ می‌باشد. این حسگر در دمای 170°C نیز در حدود ۱۰٪ پاسخ نشان داده که نزدیک به پاسخ نمونه‌ی S-1 در همین دما بوده است. همچنین زمان پاسخ و زمان بازیابی این حسگر (بر پایه نمونه‌ی S-2) در شکل ب (۴-۲۹) نشان داده شده است.



(ب)

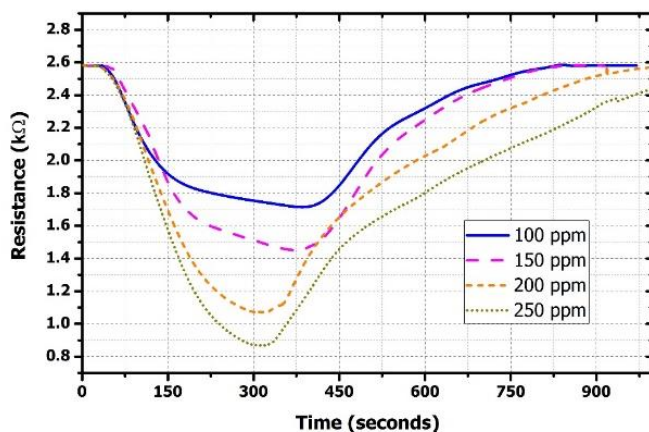


(الف)

شکل (۴-۲۹): (الف) روند تغییرات پاسخ و (ب) زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر بر پایه نمونه‌ی S-1 در معرض ۱۰۰ ppm گاز اتانول در دماهای مختلف این حسگر

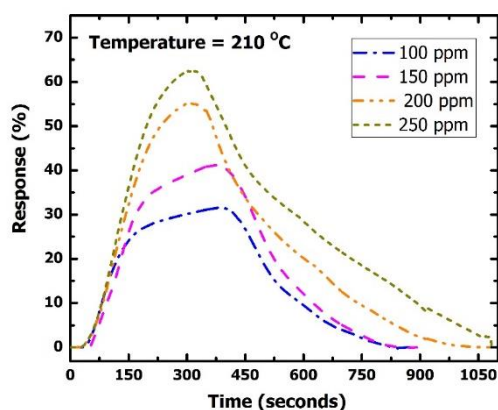
زمان پاسخ برای این حسگر از ۲۵۳ ثانیه در دمای 170°C اندازه‌گیری شده و با افزایش دما، این زمان

کاهش یافته و به کمترین مقدار خود در دمای 170°C (در حدود ۱۵۶ ثانیه) می‌رسد. کاهش زمان پاسخ برای این حسگر در این دما متوقف شده و پس از آن، افزایش دما موجب افزایش زمان پاسخ می‌شود. همچنین با توجه به این نمودار، زمان بازیابی نیز با افزایش دما کاهش یافته است. کمترین مقدار زمان بازیابی برای حسگر مبتنی بر نمونه‌ی S-2 در دمای 210°C بوده که در حدود ۲۲۵ ثانیه می‌باشد. پس از تعیین بهترین دما برای پاسخ بیشینه‌ی حسگر S-2، اثر غلظت گاز اتانول بر این حسگر مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۴-۳۰) تغییرات مقاومت نمونه‌ی S-2 در دمای 210°C را در معرض غلظت‌های مختلف گاز اتانول نشان می‌دهد.



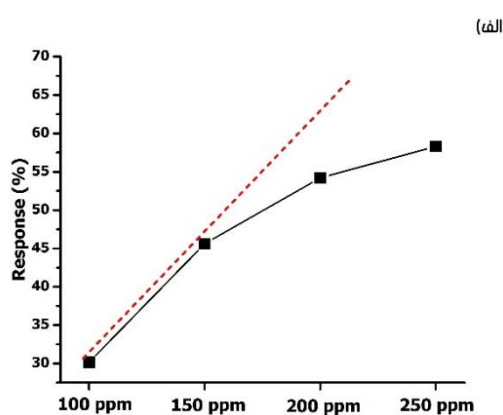
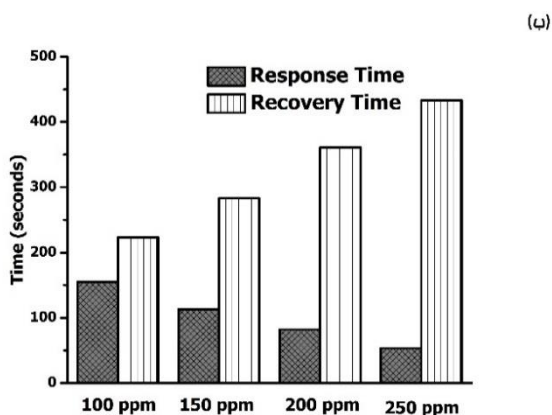
شکل (۴-۳۰): روند تغییرات مقاومت نمونه‌ی S-2، در معرض غلظت‌های مختلف از اتانول در دمای 210°C .

همانطور که در نمودار مشخص است، مقاومت نمونه‌ی S-2 با افزایش غلظت اتانول، کاهش بیشتری پیدا می‌کند. این روند برای غلظت‌های بالاتر شتاب بیشتری دارد. به عنوان مثال در غلظت ۲۰۰ ppm مقاومت نمونه S-2 از $2580\ \Omega$ به حدود $1030\ \Omega$ افت پیدا می‌کند در حالی که با افزایش غلظت به ۲۵۰ ppm مقاومت نمونه تنها در حدود $50\ \Omega$ کمتر می‌شود. با استفاده از اطلاعاتی که از این تغییرات مقاومت نمونه در معرض غلظت‌های مختلف گاز اتانول ثبت شد، نمودار پاسخ حسگر را در دمای بهینه (دمای 210°C) رسم شد. شکل (۴-۳۱) این نمودار را نشان می‌دهد. بالاترین پاسخ این حسگر نسبت به ۲۵۰ ppm گاز اتانول ثبت شده که در حدود ۶۲٪ می‌باشد.



شکل (۴-۳۱): پاسخ حسگر برپایه S-2، در معرض غلظت‌های مختلف از اتانول در دمای ۲۱۰°C.

با استفاده از شکل (۴-۳۱)، تغییرات پاسخ در غلظت‌های مختلف در شکل (۴-۳۲) الف نشان داده شده است. همانطور که اشاره شد، در غلظت‌های بالاتر یک انحراف در افزایش خطی پاسخ برای حسگر مشاهده می‌شود.

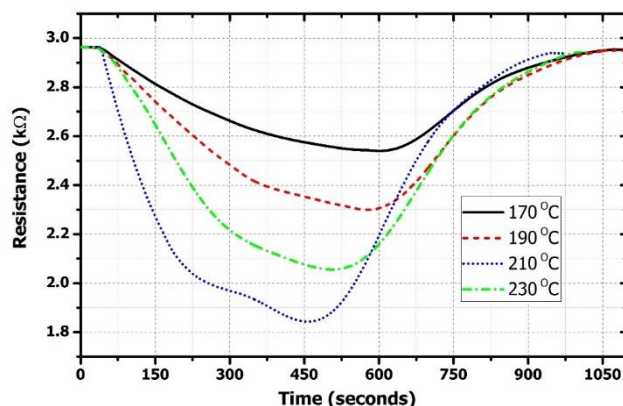


شکل (۴-۳۲): الف) نمودار تغییرات پاسخ و ب) زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر برپایه S-2 در معرض غلظت‌های مختلف از اتانول در دمای ۲۱۰°C.

زمان پاسخ و بازیابی حسگر مبتنی بر نمونه‌ی S-2 در شکل ب (۴-۳۲) نشان داده شده است. مطابق این شکل، زمان پاسخ این حسگر با افزایش غلظت گاز اتانول، کاهش یافته و به زیر ۷۰ ثانیه برای غلظت ppm ۲۵۰ می‌رسد. این موضوع نشان می‌دهد که اگرچه افزایش غلظت بیشتر، پاسخ بیشتری را به همراه ندارد اما موجب کاهش زمان پاسخ برای حسگر می‌شود. از سوی دیگر زمان بازیابی این حسگر با افزایش غلظت

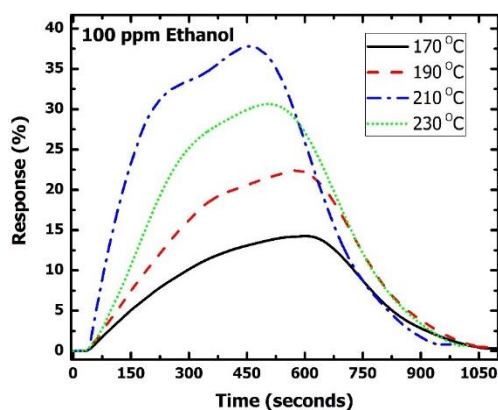
افزایش یافته که این امر می‌تواند یکی از نقاط ضعف جدی حسگر در نظر گرفته شود.

شکل (۳۳-۴) نمودار تغییر مقاومت حسگر بر پایه‌ی نمونه‌ی S-3 را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل مشاهده می‌شود که تغییر مقاومت نمونه در معرض ۱۰۰ ppm گاز اتانول از حدود دمای 170°C شروع شده و به بیشترین مقدار تغییرات در دمای 210°C می‌رسد. در این دما مقاومت نمونه از حدود $2900\ \Omega$ به حدود $1800\ \Omega$ می‌رسد. پس از این دما، افزایش دمای کار حسگر، موجب تغییر بیشتر مقاومت نمونه نشده و نتیجه‌ای معکوس دارد.

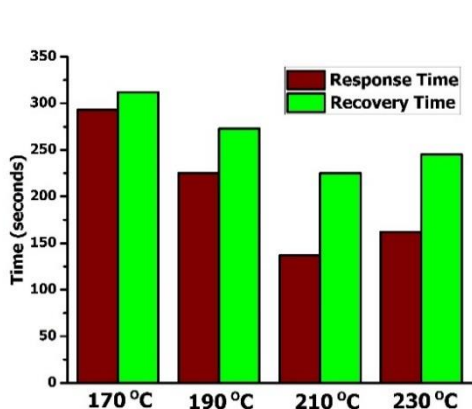


شکل (۳۳-۴): روند تغییرات مقاومت نانومیله‌های اکسید روی نمونه‌ی S-3 در معرض ۱۰۰ ppm اتانول در دماهای مختلف.

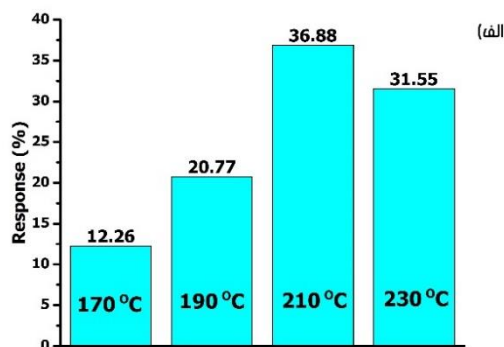
با استفاده از این نمودار و رابطه‌ی (۴-۴) پاسخ حسگر مبتنی بر نمونه‌ی S-3 محاسبه شد که در شکل (۳۴-۴) نشان داده شده است. این نمودار نشان می‌دهد که بیشترین پاسخ برای حسگر S-3 نسبت به ۱۰۰ ppm گاز اتانول در دمای 210°C اتفاق می‌افتد و در حدود ۳۶٪ است. این اندازه‌ی پاسخ، بیشترین مقدار در مقایسه با نمونه‌های دیگر در شرایط یکسان است. از این رو دمای 210°C به عنوان دمای بهینه‌ی حسگر در نظر گرفته شد. یکی از علایق محققین ساخت حسگرهایی است که در دماهای پایین، پاسخ خوبی داشته باشند. حسگر S-3 در دمای 170°C دارای ۱۲/۵٪ پاسخ می‌باشد که نسبتاً پاسخ مناسبی است. پاسخ حسگر S-3 به ۱۰۰ ppm گاز اتانول در سایر دماها در شکل الف (۳۵-۴) مشاهده می‌شود.



شکل (۴-۳۴): پاسخ حسگر مبتنی بر نانومیله‌های اکسید روی نمونه‌ی S-3 در معرض ۱۰۰ ppm گاز اتانول در دماهای مختلف



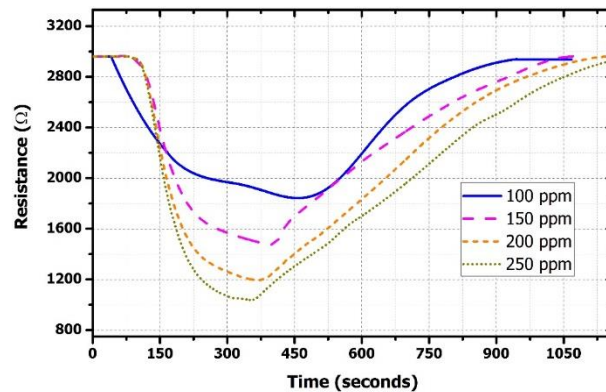
(ب)



(الف)

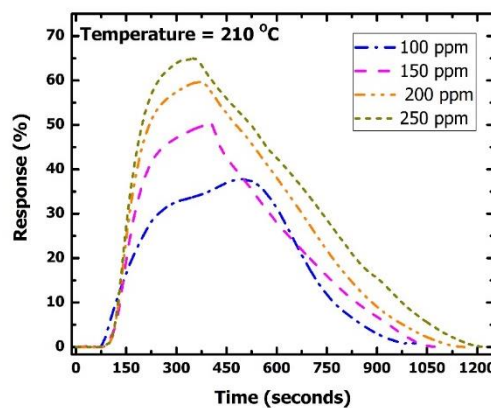
شکل (۴-۳۵): (الف) روند تغییرات پاسخ و (ب) زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر بر پایه نمونه‌ی S-3 در معرض ۱۰۰ ppm گاز اتانول در دماهای مختلف این حسگر

زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر در شکل ب (۴-۳۵) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود دمای پاسخ حسگر در دمای بهینه‌ی آن کمترین مقدار بوده و در حدود ۱۴۰ ثانیه برآورد گردید. پس از مشخص شدن دمای بهینه حسگر S-3، این حسگر در معرض غلظت‌های ۱۰۰-۲۵۰ ppm از گاز اتانول قرار گرفت و تغییر مقاومت نمونه ثبت گردید.



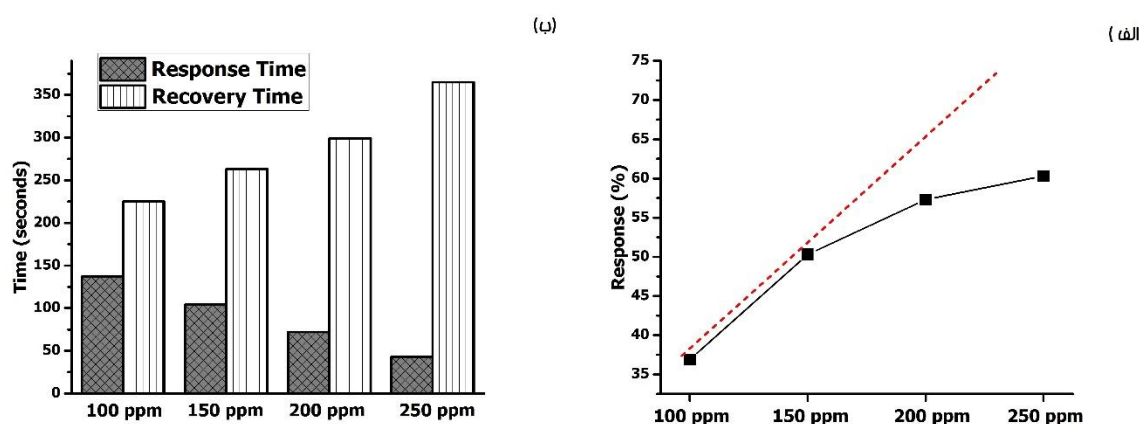
شکل (۴-۳۶): روند تغییرات مقاومت نمونه‌ی S-3، در معرض غلظت‌های مختلف از اتانول در دمای 210°C .

شکل (۴-۳۶) این تغییر مقاومت‌ها را برای نمونه S-3 در دمای نشان می‌دهد. مقاومت حسگر با افزایش غلظت کاهش یافته و از مقدار $2900\ \Omega$ در معرض هوا به مقدار $1550\ \Omega$ در مجاورت $150\ \text{ppm}$ و مقدار $2900\ \Omega$ در مجاورت $250\ \text{ppm}$ از گاز اتانول می‌رسد. با استفاده از تغییرات مقاومت نمونه‌ی S-3 می‌توان نمودار پاسخ این حسگر را در مجاورت غلظت‌های مختلف از گاز اتانول محاسبه کرد. برای این منظور از رابطه‌ی (۴-۴) استفاده گردید. شکل (۴-۳۷) پاسخ حسگر در دمای 210°C نشان می‌دهد. همانطور که در در شکل مشخص شده، در این حسگر نیز مانند نمونه‌های قبلی با افزایش غلظت گاز اتانول، اندازه‌ی پاسخ نیز افزایش می‌یابد.

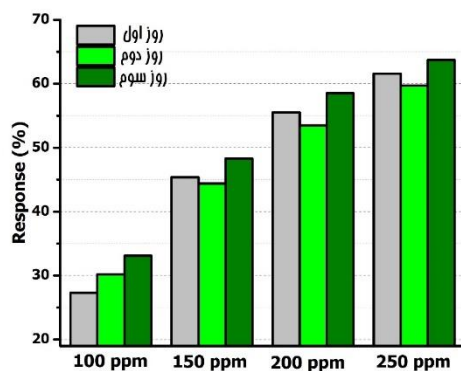


شکل (۴-۳۷): پاسخ حسگر برپایه S-3، در معرض غلظت‌های مختلف از اتانول در دمای 210°C .

پاسخ حسگر S-3 برای غلظت ۲۰۰ ppm در حدود ۵۸٪ گزارش شد. همچنین پاسخ این حسگر برای مابقی غلظت‌ها در شکل الف (۳۷-۴) مشاهده می‌شود. زمان پاسخی و بازیابی حسگر S-3 در شکل ب (۳۸-۴) مشاهده می‌شود. همانطور که در تصاویر واضح است زمان بازیابی این حسگر نیز مانند نمونه‌های قبلی با افزایش غلظت گاز اتانول، به شدت افزایش می‌یابد. به عنوان مثال زمان پاسخ برای حسگر S-3 در غلظت ۲۵۰ ppm کمتر از ۵۰ ثانیه بود درحالی‌که زمان بازیابی آن بیشتر از ۳۵۰ ثانیه اندازه‌گیری شد.



شکل (۳۸-۴): الف) نمودار تغییرات پاسخ و ب) زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر برپایه S-3 در معرض غلظت‌های مختلف از اتانول در دمای ۲۱۰°C.



شکل (۳۹-۴): مقایسه پاسخ حسگرهای مبتنی بر نانومیله‌های اکسید روی که لایه‌ی بذر آنها در روز اول (S-1)، روز دوم (S-2) و روز سوم (S-3) لایه‌نشانی شده‌اند، در معرض غلظت‌های مختلف از اتانول در دمای ۲۱۰°C.

پس از آنکه خواص حسگری تمامی نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت، در ادامه به مقایسه‌ی نتایجی که در بخش خواص حسگری نانومیله‌های اکسید روی به دست آمد می‌پردازیم و این نتایج با نتایج تحقیقات سایرین مقایسه شد. برای شروع در شکل (۴-۳۹) پاسخ حسگر نسبت به غلظت‌های متفاوت در دمای کار بهینه‌شان را نشان می‌دهد.

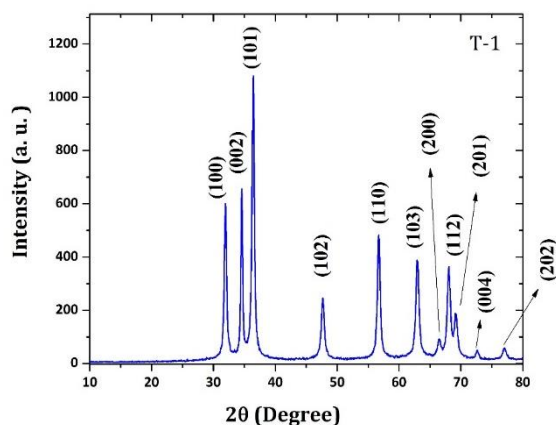
۴-۳- بررسی خواص فیزیکی و حسگری لایه‌های نازک اکسید روی به روش غوطه‌وری

پس از بررسی خواص فیزیکی و حسگری نانومیله‌های اکسید روی در بخش ۲-۴، در این بخش به بررسی و تحلیل نتایج آنالیزهای لایه‌های اکسید روی سنتز شده می‌پردازیم. در فصل سوم نحوه‌ی سنتز این لایه‌های نازک با روش غوطه‌وری و تفاوت محلول لایه‌نشانی نمونه‌های T-1، T-2 و T-3 به‌طور کامل توضیح داده شد. در این فصل به‌ترتیب به تحلیل و بررسی نتایج حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی، نتایج حاصل از طیف سنجی رامان، آنالیز طیف سنجی مرئی-فرابنفش بوده پرداخته شد و سپس خواص حسگری لایه‌های نازک اکسید روی نمونه‌های T-1، T-2 و T-3 مورد مطالعه قرار گرفت.

۴-۳-۱- آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)

شکل (۴-۴۰) الگوی پراش پرتو X را برای نمونه‌ی لایه نازک اکسیدروی سنتز شده در روز اول (T-1) را نشان می‌دهد. بر اساس داده‌های کارت مرجع^۱ شماره ۱۴۵۱-۳۶، این لایه‌های نازک در فاز شش گوشه‌ی ورتزایت اکسید روی متبلور شده‌اند. سپس قله‌های مرتبط با دسته‌صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱) (۱۰۲)، (۱۱۰)، (۱۰۳)، (۲۰۰)، (۱۱۲)، (۲۰۱)، (۰۰۴) و (۲۰۲) در این الگوی پراش شناسایی شد. جایگاه قله‌های مشخص شده در کارت مرجع به‌همراه جایگاه قله‌های مشاهده شده برای این نمونه در جدول (۴-۹) آورده شده است.

^۱ JCPDS Card



شکل (۴-۴): پراش پرتو ایکس برای لایه‌های نازک اکسید روی نمونه‌ی T-1.

سه قله که در زوایای $31/80^\circ$ ، $34/57^\circ$ و $36/54^\circ$ قرار دارند و مربوط به دسته‌صفحات به‌تریب (۱۰۰)، (۰۰۲) و (۱۰۱) هستند، بیشترین شدت را در بین تمامی قله‌ها دارند.

جدول (۴-۹): اطلاعات استخراج شده از الگوی پراش پرتو X برای نمونه‌ی T-1

دسته صفحه	موقعیت قله مشاهده شده ($^\circ$)	موقعیت قله استاندارد ($^\circ$)	فاصله‌ی بین صفحه‌ای نمونه (d) (nm)	فاصله‌ی بین صفحه‌ای استاندارد (d_0) (nm)	نصف پهنای قله در ارتفاع بیشینه (رادیان)
(100)	$31/80$	$31/769$	$0/28113$	$0/28133$	$0/057423$
(002)	$34/57$	$34/421$	$0/25773$	$0/26023$	$0/039848$
(101)	$36/54$	$36/252$	$0/24516$	$0/24750$	$0/043569$
(102)	$47/64$	$47/538$	$0/19065$	$0/19104$	$0/056361$
(110)	$56/78$	$56/602$	$0/16239$	$0/16241$	$0/064901$
(103)	$63/22$	$62/862$	$0/14762$	$0/14765$	$0/090581$
(200)	$66/88$	$66/378$	$0/14058$	$0/14066$	$0/0155501$
(112)	$68/38$	$67/961$	$0/13755$	$0/13776$	$0/0113732$
(201)	$69/26$	$69/100$	$0/13549$	$0/13577$	$0/0148852$
(004)	$72/88$	$72/623$	$0/12963$	$0/13002$	$0/0175569$
(202)	$77/84$	$76/951$	$0/12268$	$0/12375$	$0/0174620$

علاوه بر این در جدول (۴-۸) فاصله‌های بین صفحه‌ای (d) نمونه‌ی T-1، برای تمامی دسته صفحات

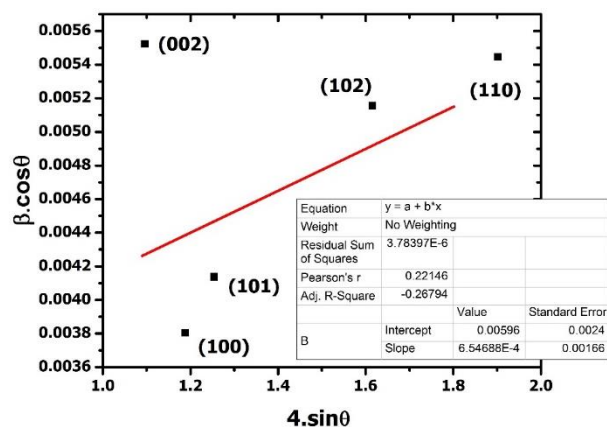
محاسبه و با اندازه‌ی استاندارد آن (d_0) مقایسه شده است. بزرگی اختلاف بین d و d_0 ($|d - d_0|$) یک

پارامتر مهم در مورد وجود تنش‌های فشاری و یا کششی در شبکه‌ی بلوری می‌باشد. با استفاده از اطلاعات جدول فوق و رابطه‌ی (۳-۱)، می‌توان اندازه‌ی بلورک‌های نمونه‌ی T-1 را به روش دی-شرر محاسبه کرد. جدول (۴-۱۰) اندازه‌ی بلورک‌های محاسبه شده با استفاده از اطلاعات ۵ قله‌ی بیشینه در الگوی پراش این نمونه را نشان می‌دهد. با استفاده از محاسبات جدول (۴-۱۰)، اندازه‌ی میانگین بلورک‌های نمونه‌ی T-1 در حدود ۳۰ nm برآورد گردید.

جدول (۴-۱۰): اندازه بلورک‌های محاسبه شده‌ی نمونه T-1 با استفاده از رابطه‌ی دی-شرر

نام دسته صفحه	(۱۰۰)	(۰۰۲)	(۱۰۱)	(۱۰۲)	(۱۱۰)
اندازه‌ی بلورک (nm)	۲۵/۰۹	۳۶/۴۲	۳۳/۵۸	۲۶/۸۸	۲۵/۴۵
میانگین اندازه	۲۹/۴۷ nm				

همانند بخش قبلی که اندازه‌ی بلورک‌های نانومیله‌های اکسید روی با روش ویلیامسون- هال نیز محاسبه شد، در بخش حاضر نیز با استفاده از این روش اندازه‌ی بلورک‌ها را محاسبه می‌کنیم. شکل (۴-۲) نمودار ویلیامسون- هال برای نمونه T-1 را نشان می‌دهد. مقدار عرض از مبدا برای این نمونه ۰/۰۰۵۹۶ به‌دست آمد که با قرار دادن آن با $\frac{0.9\lambda}{D}$ ، مقداری اندازه‌ی بلورک نمونه‌ی T-1، در حدود ۲۳ nm محاسبه می‌شود. همچنین با استفاده از مقدار به‌دست آمده برای شیب نمودار، کرنش شبکه‌ای این نمونه در حدود $10^{-4} \times$ ۶/۵ تعیین می‌شود. دلیل نزدیکی مقدار اندازه‌ی بلورک محاسبه شده با هر دو روش ویلیامسون- هال و دی-شرر برای نمونه‌ی T-1، می‌تواند به دلیل پایین بودن کرنش بین شبکه‌ای این نمونه باشد. مشابه بخش قبل با استفاده از رابطه‌ی (۳-۶)، پارامترهای سلول واحد برای هر نمونه محاسبه شد. برای محاسبه‌ی پارامترهای سلول واحد نانومیله‌های اکسید روی از دو دسته صفحه‌ی (۱۰۰) و (۰۰۲) استفاده شد.



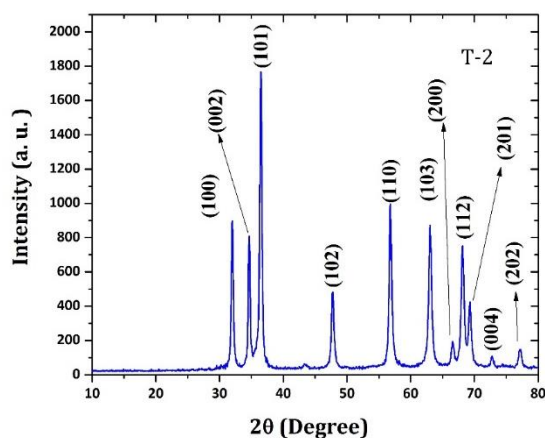
شکل (۴-۴): استفاده از روش ارائه شده توسط ویلیامسون- هال برای محاسبه اندازه‌ی بلورک نمونه T-1.

از آنجایی که در الگوی پراش نمونه‌های لایه نازک سنتز شده در این پژوهش، شدت قله‌ی (۱۰۱) بیشتر از شدت قله‌ی (۰۰۲) می‌باشد، از دو دسته‌ی صفحه‌ی (۱۰۰) و (۱۰۱) برای جایگذاری در رابطه‌ی (۳-۶) و محاسبه‌ی پارامترهای سلول واحد نمونه‌های لایه نازک استفاده گردید. بنابراین با ثابت بودن رابطه‌ی (۱-۴)، رابطه‌ی (۴-۲) به صورت زیر تغییر یافت:

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta} \quad (۱-۴)$$

$$c = \frac{\lambda a}{\sqrt{(3a^2 \sin^2 \theta - \lambda^2)}} \quad (۵-۴)$$

با استفاده از روابط فوق مقدار a برابر $۳/۲۴۵۴۶۳ \text{ \AA}$ و با قرار دادن مقدار a در رابطه‌ی (۵-۴)، مقدار c برابر $۵/۱۹۳۵۰۶ \text{ \AA}$ محاسبه گردید. شکل (۴-۴) الگوی پراش پرتو X برای نمونه‌ی T-2 را نشان می‌دهد.



شکل (۴-۴۲): پراش پرتو ایکس برای لایه‌های نازک اکسید روی نمونه‌ی T-2.

این تصاویر نشان می‌دهد که این نمونه‌ها نیز در فاز یکسانی با نمونه اول قرار دارند. بنابراین تغییر لزجت پیش‌ماده تغییری بر فاز بلوری لایه‌های نازک اکسید روی نداشته است. جدول (۴-۱۱) اطلاعات مربوط به الگوی پراش این نمونه را نشان می‌دهد.

جدول (۴-۱۱): اطلاعات استخراج شده از الگوی پراش پرتو X برای نمونه‌ی T-2

دسته صفحه	موقعیت قله مشاهده شده (°)	موقعیت قله استاندارد (°)	فاصله‌ی بین صفحه‌ای (d) نمونه (nm)	فاصله‌ی بین صفحه‌ای (d ₀) استاندارد (nm)	نصف پهناي قله در ارتفاع بیشینه (رادیان)
(100)	۳۱/۷۸	۳۱/۷۶۹	۰/۲۸۱۲۱	۰/۲۸۱۳۳	۰/۰۰۵۱۱۱۷
(002)	۳۴/۵۵	۳۴/۴۲۱	۰/۲۵۹۸۷	۰/۲۶۰۲۳	۰/۰۰۴۱۷۸۳
(101)	۳۶/۵۱	۳۶/۲۵۲	۰/۲۴۵۸۱	۰/۲۴۷۵۰	۰/۰۰۵۱۶۸۳
(102)	۴۷/۶۰	۴۷/۵۳۸	۰/۱۹۰۶۵	۰/۱۹۱۰۴	۰/۰۰۵۹۳۰۶
(110)	۵۶/۷۶	۵۶/۶۰۲	۰/۱۶۲۳۹	۰/۱۶۲۴۱	۰/۰۰۶۲۹۲۳
(103)	۶۲/۹۳	۶۲/۸۶۲	۰/۱۴۷۵۱	۰/۱۴۷۶۵	۰/۰۰۸۲۴۰۷
(200)	۶۶/۵۱	۶۶/۳۷۸	۰/۱۴۰۴۱	۰/۱۴۰۶۶	۰/۰۱۱۳۲۳۲
(112)	۶۸/۲۵	۶۷/۹۶۱	۰/۱۳۷۲۵	۰/۱۳۷۷۶	۰/۰۰۸۸۵۶۳
(201)	۶۹/۴۶	۶۹/۱۰۰	۰/۱۳۵۱۵	۰/۱۳۵۷۷	۰/۰۰۹۹۸۰۲
(004)	۷۲/۸۶	۷۲/۶۲۳	۰/۱۲۹۶۶	۰/۱۳۰۰۲	۰/۰۱۵۶۳۶۱
(202)	۷۷/۷۱	۷۶/۹۵۱	۰/۱۲۲۷۳	۰/۱۲۳۷۵	۰/۰۱۲۵۳۶

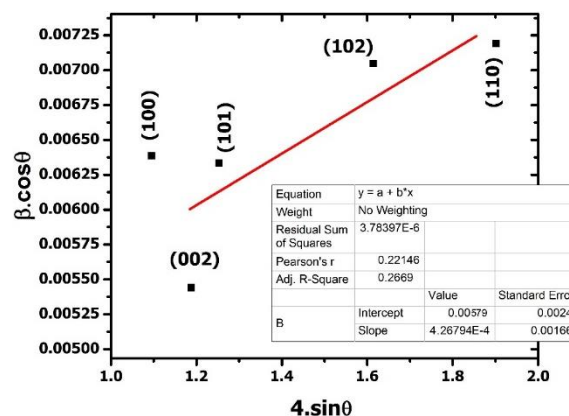
با استفاده از اطلاعات پنج قله‌ی اول جدول فوق، اندازه‌ی بلورک‌های نمونه‌ی T-2 با استفاده از روش دبی-

شرر محاسبه گردید. این اندازه‌ها و مقدار میانگین‌شان در جدول (۴-۱۲) آورده شده است. از مقایسه اندازه‌ی این بلورک‌ها با اندازه‌ی بلورک‌های نمونه‌ی T-1 مشخص می‌شود که این نمونه دارای بلورک‌هایی کوچک-تری است.

جدول (۴-۱۲): اندازه بلورک‌های محاسبه شده‌ی نمونه T-2 با استفاده از رابطه‌ی دی-شرر

نام دسته صفحه	(۱۰۰)	(۰۰۲)	(۱۰۱)	(۱۰۲)	(۱۱۰)
اندازه‌ی بلورک (nm)	۲۸/۱۹	۳۴/۷۳	۲۸/۴۱	۲۵/۵۴	۲۵/۰۳
میانگین اندازه	۲۸/۳۸ nm				

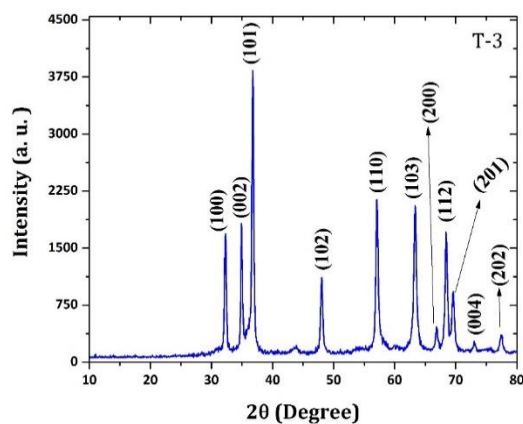
برای محاسبه‌ی اندازه‌ی بلورک‌ها نمونه‌ی T-2 با استفاده از رابطه‌ی ویلیامسون- هال نمودار (۴-۴۳) رسم گردید.



شکل (۴-۴۳): استفاده از روش ارائه شده توسط ویلیامسون- هال برای محاسبه اندازه‌ی بلورک نمونه T-2

با استفاده از نمودار فوق اندازه‌ی بلورک‌ها و کرنش شبکه‌ای به ترتیب ۲۴ nm و $4/25 \times 10^{-4}$ برآورد گردید. همچنین با استفاده از روابط (۴-۱) و (۴-۵)، اندازه‌ی پارامترهای سلول واحد محاسبه شد. این مقادیر برای بردار a نمونه‌ی T-2 برابر $3/247434 \text{ \AA}$ و برای بردار c آن برابر $5/196591 \text{ \AA}$ محاسبه شد. از مقایسه‌ی بین پارامترهای سلول واحد نمونه‌ی T-1 و T-2، مشخص می‌شود، سلول واحد نمونه‌ی T-2 دارای حجم بزرگ‌تری می‌باشد. در شکل (۴-۴۴) الگوی پراش آخرین نمونه که محلول لایه‌نشانی آن

بیشترین لزجت را نشان داده شده است. مانند نمونه‌های قبلی این نمونه نیز در فاز شش گوشه‌ای ورتزایت اکسید روی متبلور شده است. این فاز از انطباق دسته صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲) و (۱۱۰) با قله‌هایی در زوایای به ترتیب $31/78^\circ$ ، $34/51^\circ$ ، $36/47^\circ$ ، $47/59^\circ$ و $56/72^\circ$ مشخص گردید. افزایش شدت قله‌های (۱۰۱) و (۱۰۲) در نمونه‌ی T-3 نسبت به نمونه‌های T-1 و T-2 به‌طور محسوسی مشاهده می‌شود. علاوه بر این شدت بقیه‌ی قله‌ها نیز افزایش نسبی داشته است.



شکل (۴-۴): پراش پرتو ایکس برای لایه‌های نازک اکسید روی نمونه‌ی T-3.

اطلاعات این الگوی پراش شامل زاویه‌ی پراش و نصف‌پهنای قله در ارتفاع بیشینه برای هر یک از قله‌های مشاهده شده در الگوی پراش (۴-۴) در جدول (۴-۱۳) آورده شده است.

جدول (۴-۱۳): اطلاعات استخراج شده از الگوی پراش پرتو X برای نمونه‌ی T-3

دسته صفحه	موقعیت قله مشاهده شده ($^\circ$)	موقعیت قله استاندارد ($^\circ$)	فاصله‌ی بین صفحه‌ای (d) نمونه (nm)	فاصله‌ی بین صفحه‌ای استاندارد (d ₀) (nm)	نصف پهنای قله در ارتفاع بیشینه (رادیان)
(100)	31/78	31/769	0/28123	0/28133	0/0056540
(002)	34/51	34/421	0/25999	0/26023	0/0043641
(101)	36/47	36/252	0/24607	0/24750	0/0051029
(102)	47/59	47/538	0/19058	0/19104	0/0068302
(110)	56/72	56/602	0/16252	0/16241	0/0069242
(103)	62/91	62/862	0/14755	0/14765	0/0082668
(200)	66/53	66/378	0/14038	0/14066	0/0126540

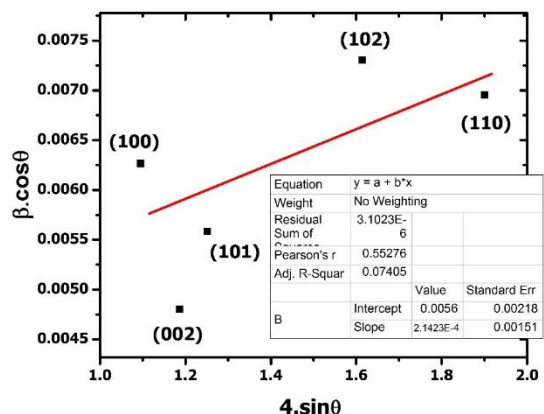
۰/۰۰۸۵۵۵۷	۰/۱۳۷۷۶	۰/۱۳۷۱۱	۶۷/۹۶۱	۶۸/۳۳	(112)
۰/۰۰۹۸۳۸۸	۰/۱۳۵۷۷	۰/۱۳۵۲۲	۶۹/۱۰۰	۶۹/۴۲	(201)
۰/۰۱۳۴۶۵	۰/۱۳۰۰۲	۰/۱۳۰۴۳	۷۲/۶۲۳	۷۲/۳۶	(004)
۰/۰۱۴۴۱۲	۰/۱۲۳۷۵	۰/۱۲۲۸۹	۷۶/۹۵۱	۷۷/۵۹	(202)

با استفاده از این اطلاعات، اندازه‌ی بلورک با روش دی-شرر محاسبه گردید. جدول (۴-۱۴) این اندازه‌ها و مقدار میانگین آن‌ها را که در حدود ۲۶/۶۵ nm برای نمونه‌ی T-3 نشان می‌دهد.

جدول (۴-۱۴): اندازه بلورک‌های محاسبه شده‌ی نمونه T-3 با استفاده از رابطه‌ی دی-شرر

نام دسته صفحه	(۱۰۰)	(۰۰۲)	(۱۰۱)	(۱۰۲)	(۱۱۰)
اندازه‌ی بلورک (nm)	۲۵/۴۹	۳۳/۲۵	۲۸/۵۹	۲۱/۸۵	۲۲/۹۵
میانگین اندازه	۲۶/۶۵ nm				

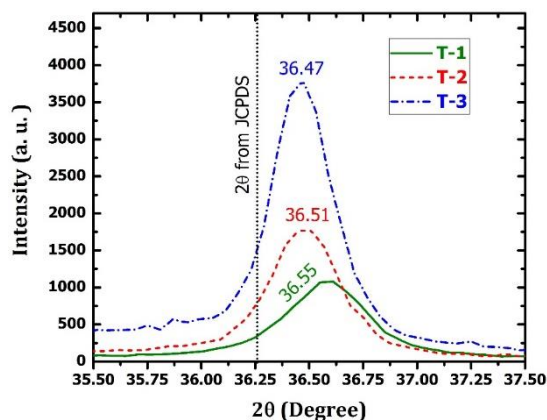
همچنین نمودار (۴-۴۵)، نحوه‌ی محاسبه‌ی اندازه‌ی بلورک‌های نمونه‌ی T-3 را با استفاده از روش ویلیامسون-هال نشان می‌دهد. مطابق این محاسبات، اندازه‌ی بلورک‌های نمونه‌ی T-3 با روش فوق در حدود ۲۷ nm بوده و کرنش شبکه‌ای برای آن $۱۰^{-۴} \times ۴/۲۵$ می‌باشد.



شکل (۴-۴۵): استفاده از روش ارائه شده توسط ویلیامسون-هال برای محاسبه اندازه‌ی بلورک نمونه T-3

اندازه‌ی پارامترهای سلول واحد برای نمونه‌ی T-3 برابر $۳/۲۴۷۴۳۱ \text{ \AA}$ برای a و برابر $\text{\AA}$ برای c محاسبه گردید. برای بررسی اثر شرایط لایه‌نشانی بر روی الگوی پراش پرتو X نمونه‌های لایه نازک اکسید روی، این الگوها را با یکدیگر بررسی شد. شکل (۴-۴۶) شدت و جایگاه بزرگترین

قله‌ی هر سه نمونه (مربوط به دسته صفحه‌ی (۱۰۱)) را نشان می‌دهد. A.



شکل (۴-۴): مقایسه‌ی شدت و جایگاه قله‌ی مربوط به دسته صفحه‌ی (۱۰۱) برای هر سه نمونه لایه نازک اکسید روی

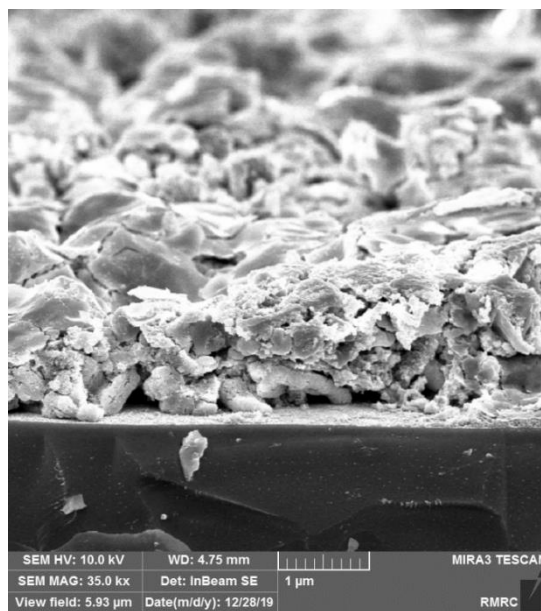
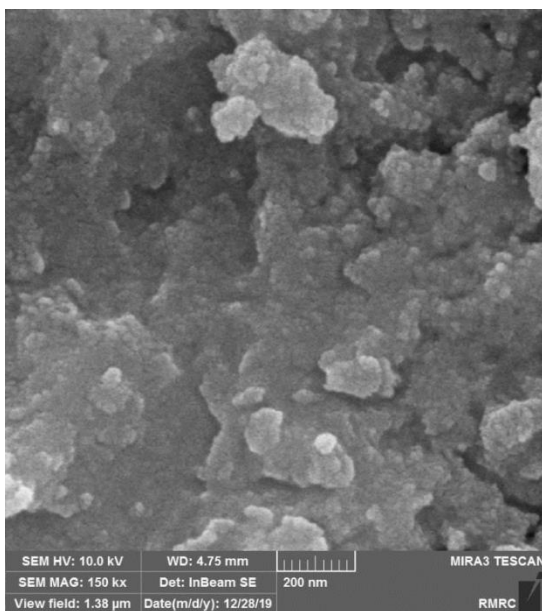
جدول (۴-۱۵)، به طور خلاصه اندازه‌ی بلورک، کرنش و پارامترهای سلول واحد را برای هر سه نمونه به‌طور مقایسه‌ای نشان می‌دهد. مطابق این شکل با افزایش عمر سل محلول لایه نشانی جایگاه قله‌ی مربوط به دسته صفحات (۱۰۱)، به اندازه استاندارد خود نزدیک می‌شود.

جدول (۴-۱۵): اندازه‌ی بلورک، کرنش و پارامترهای سلول واحد برای نمونه‌های T-1، T-2 و T-3

نام نمونه	اندازه‌ی بلورک با استفاده از روش دبی شرر (nm)	اندازه‌ی بلورک با استفاده از روش ویلیامسون (nm)	کرنش شبکه‌ای	بردار a (Å)	بردار c (Å)
T-1	۲۹/۴۷	۲۳/۲۴	$۶/۴۹ \times ۱۰^{-۴}$	۳/۲۴۵۴	۵/۱۹۳۵
T-2	۲۸/۳۸	۲۳/۹۶	$۴/۲۵ \times ۱۰^{-۴}$	۳/۲۴۷۴	۵/۱۹۶۶
T-3	۲۶/۶۵	۲۴/۷۳	$۲/۱۴ \times ۱۰^{-۴}$	۳/۲۴۷۴	۵/۲۰۵۳

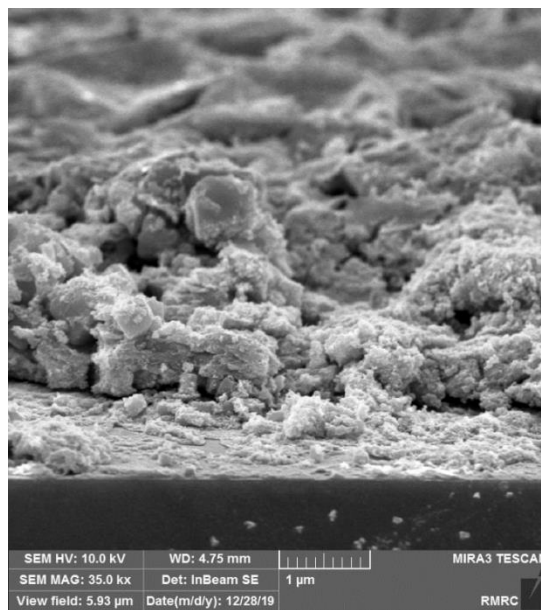
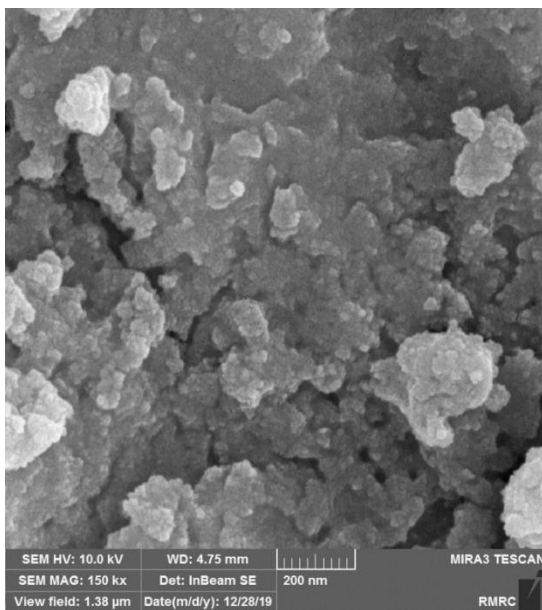
۴-۳-۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی لایه‌های نازک سنتز شده

شکل (۴۷-۴) تصاویر میکروسکوپ الکترونی را برای نمونه‌های لایه نازک اکسید روی نمونه‌ی T-1 در دو مقیاس نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، نمونه‌ی T-1 دارای سطحی یکنواخت و همگن بوده و از ساختار بلوری مطلوبی برخوردار می‌باشد.



شکل (۴-۴۷): تصاویر میکروسکوپ الکترونی برای لایه‌های نازک اکسید روی نمونه‌ی T-1 در دو مقیاس 200 nm و $1\text{ }\mu\text{m}$.

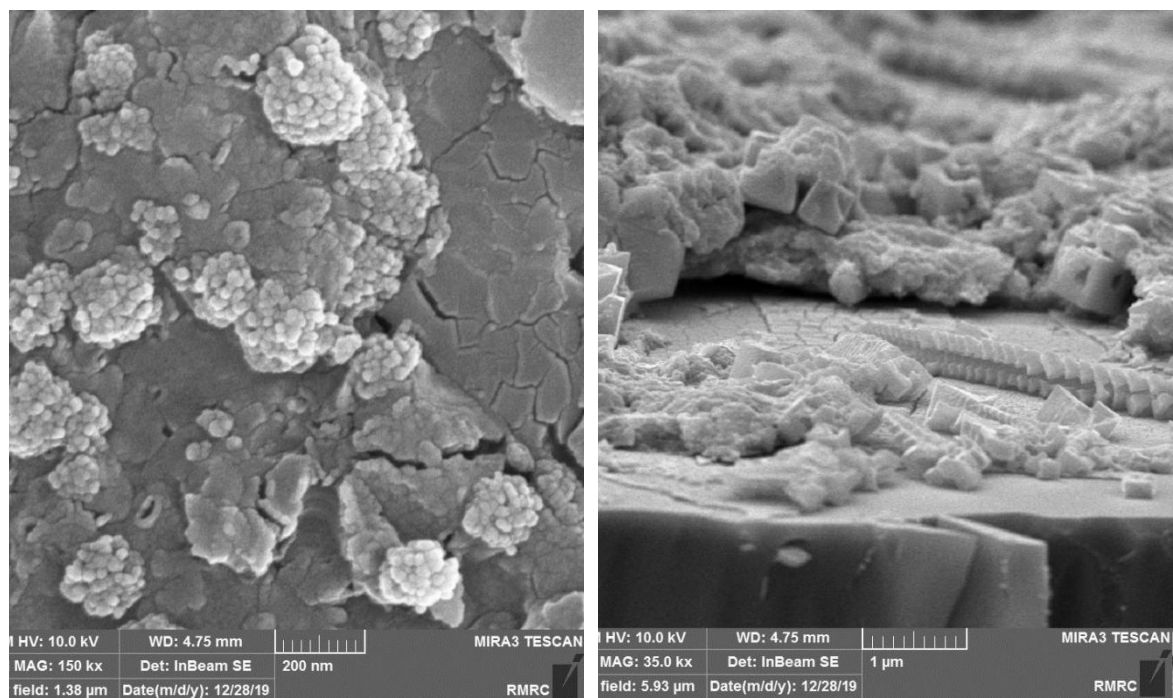
همچنین ضخامت تقریبی لایه‌ی T-1 در حدود $600\text{--}700\text{ nm}$ برآورد گردید. بنابراین می‌توان گفت تکرار در چرخه‌ی لایه‌نشانی غوطه‌وری ضخامت مناسبی را در نمونه ایجاد کرده است.



شکل (۴-۴۸): تصاویر میکروسکوپ الکترونی برای لایه‌های نازک اکسید روی نمونه‌ی T-2 در دو مقیاس 200 nm و $1\text{ }\mu\text{m}$.

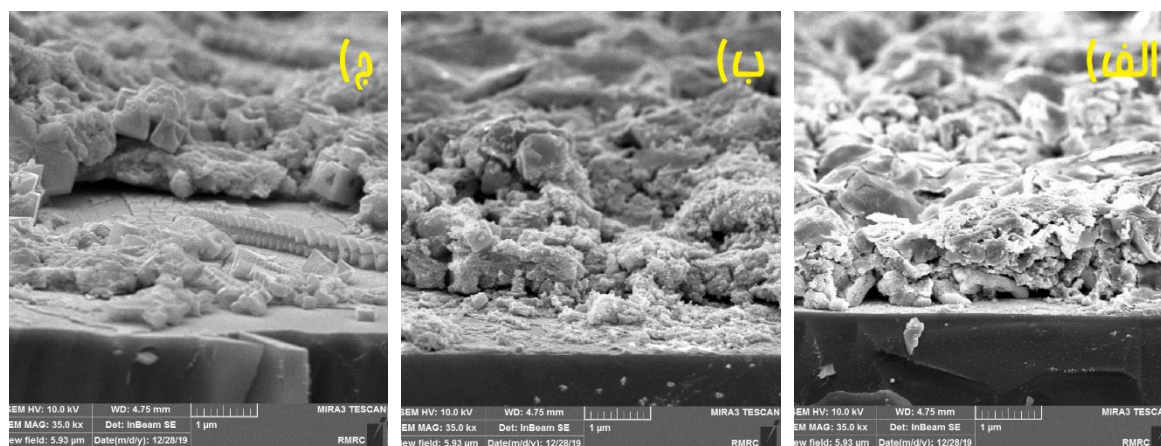
در برخی از نقاط بر روی سطح لایه‌ی نازک اکسید روی نمونه‌ی T-1 ترک‌هایی دیده می‌شود. این ترک‌ها می‌تواند ناشی از حرارت دمای بازپخت نمونه باشد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نمونه‌ی T-2 در شکل (۴-۴۸) آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، کیفیت بلوری نمونه‌ی T-2 در مقایسه با نمونه‌ی قبلی بهبود یافته است و این با نتایجی که در بخش XRD مطرح کردیم، در توافق می‌باشد. ساختار فیزیکی سطحی در هر دو نمونه تقریباً یکسان به نظر می‌رسد که با توجه به یکسان بودن روش لایه‌نشانی و دمای بازپخت قابل توجیه می‌باشد.

علاوه براین، ضخامت هر دو لایه تقریباً یکسان تخمین زده می‌شود. شکل (۴-۴۹) تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌ای که در روز سوم لایه‌نشانی شده است (نمونه T-3) را نشان می‌دهد. این لایه‌ها نیز دارای ساختاری مشابه با دو نمونه‌ی قبلی هستند با این تفاوت که ساختار بلوری در این نمونه (T-3)، نمونه‌ای که محلول لایه‌نشانی آن بیشترین لزجت را داشت به وضوح بهبود محسوسی داشته است.



شکل (۴-۴۹): تصاویر میکروسکوپ الکترونی برای لایه‌های نازک اکسید روی نمونه‌ی T-3 در دو مقیاس ۲۰۰ nm و ۱ μm.

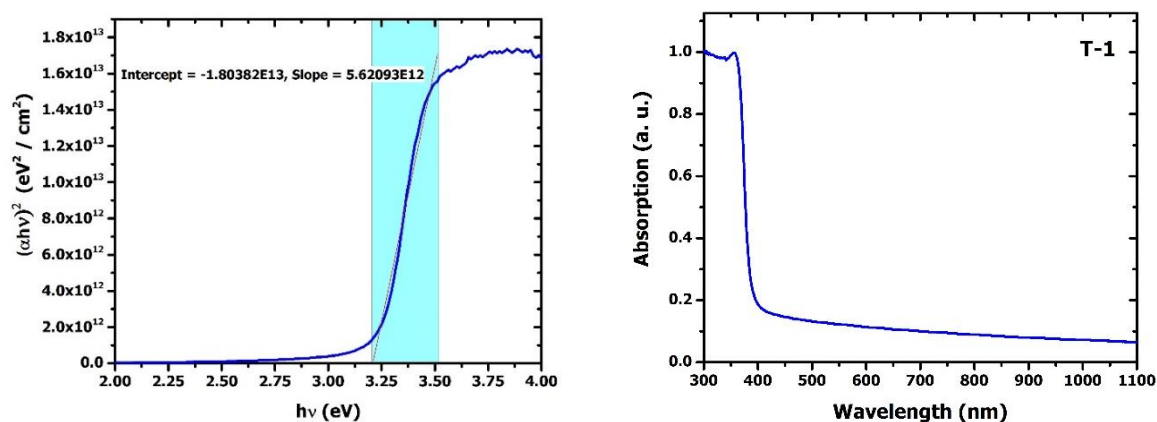
برای درک بهتر این تغییر تصاویر هر سه نمونه در یک مقیاس یکسان در کنار یکدیگر آورده شده است. با توجه به شکل (۴-۵۰) نمونه‌ی بالاترین کیفیت بلوری را دارا می‌باشد.



شکل (۴-۵۰): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای لایه‌های نازک اکسید روی در مقیاس $1\ \mu\text{m}$. (الف) نمونه‌ی T-1، (ب) نمونه‌ی T-2 و (ج) نمونه‌ی T-3.

۴-۳-۴- آنالیز طیف سنجی مرئی-فرابنفش

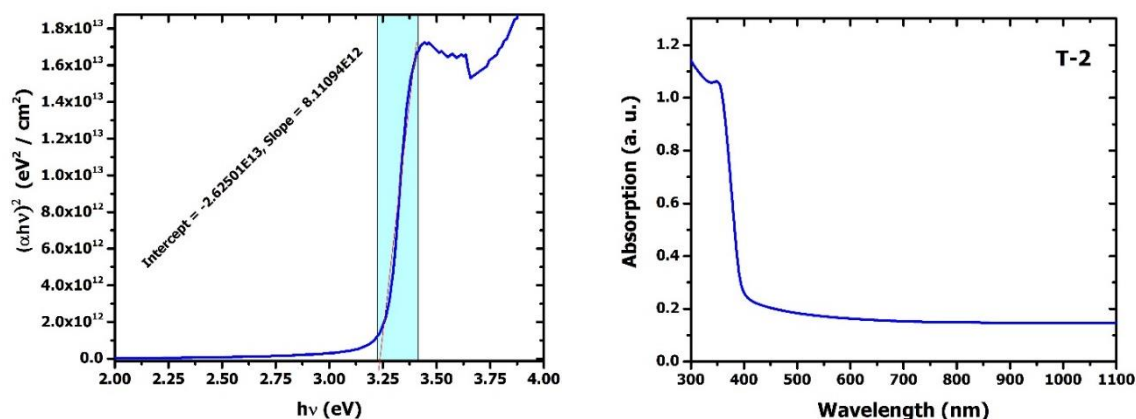
شکل (۴-۵۱) طیف جذبی لایه‌های نازک اکسید روی که در روز اول با استفاده از روش لایه نشانی غوطه‌وری لایه‌نشانی شده‌اند (نمونه‌ی T-1) را نشان می‌دهد. طیف شامل یک قله‌ی نیز در ناحیه‌ی فرابنفش بوده و پس از آن در طول موجهای بزرگ‌تر از شدت جذب نمونه به شدت کاسته می‌شود.



شکل (۴-۵۱): طیف جذبی برای لایه نازک اکسید روی نمونه‌ی T-1 و نمودار تاوک را برای این طیف جذبی.

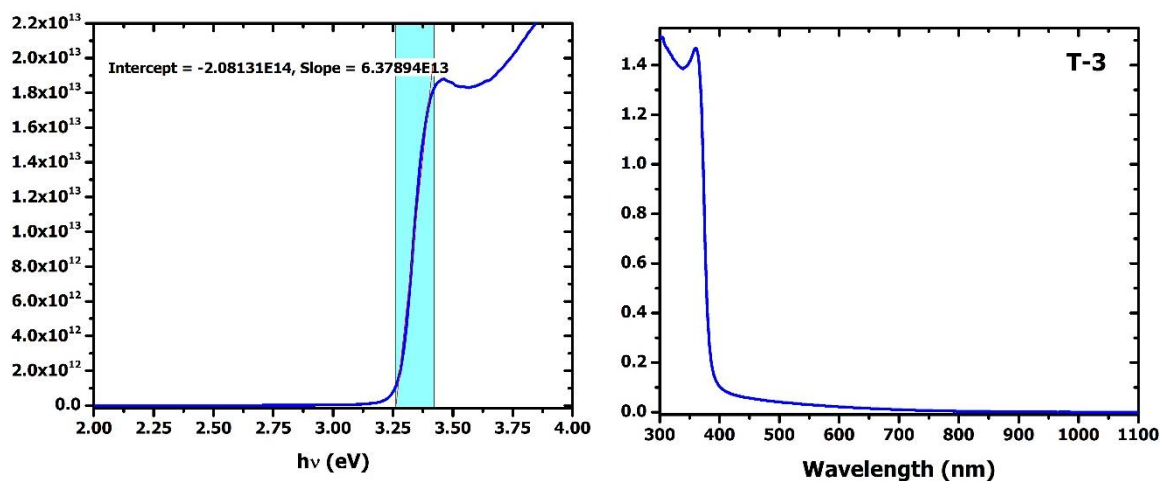
همانند بخش قبل با استفاده از طیف جذبی نمونه‌ی T-1، نمودار تاوک برای این طیف جذبی رسم می‌گردد. با توجه به این نمودار مقدار گاف نواری برای این نمونه در حدود ۳/۲۱ eV تعیین شد. این مقدار با توجه به جایگاه لبه‌ی جذب طیف جذبی نمونه که در شکل نشان داده شده است قابل توجیه است.

شکل (۴-۵۲) طیف جذبی و نمودار تاوک را برای نمونه‌های لایه نازک T-2 نشان می‌دهد. از مقایسه‌ی طیف جذبی این نمونه با نمونه‌ی قبلی مشخص می‌شود که طیف جذبی در ناحیه‌ی مرئی برای نمونه‌ی T-2 تقریباً ثابت مانده است، در حالی طیف جذبی نمونه‌ی T-1 در این ناحیه کاهش یافته است. با توجه به نمودار تاوک، اندازه گاف انرژی برای این طیف جذبی در حدود ۳/۲۳ eV برآورد می‌گردد. افزایش گاف انرژی نسبت به نمونه‌ی T-1، بسیار کوچک بوده و ممکن است ناشی از جابجایی کوچک لبه‌ی جذب طیف جذبی باشد.



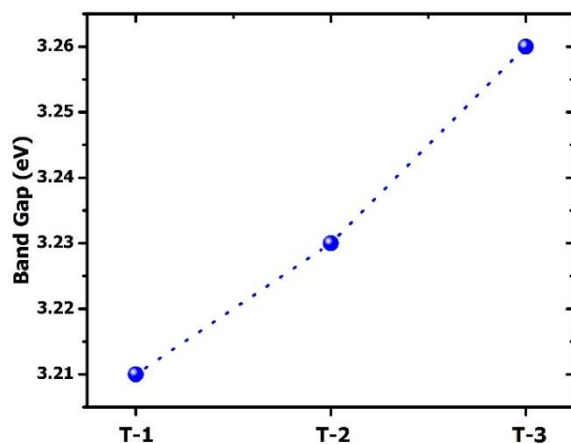
شکل (۴-۵۲): طیف جذبی برای لایه نازک اکسید روی نمونه‌ی T-2 و نمودار تاوک را برای این طیف جذبی.

به طور مشابه، شکل (۴-۵۳) طیف جذبی و نمودار تاوک را برای آخرین نمونه‌ی لایه نازکی که پیش‌ماده لایه‌نشانی آن بیشترین لزجت را داشته است، نشان می‌دهد.



شکل (۴-۵۳): طیف جذبی برای لایه نازک اکسید روی نمونه ی T-3 و نمودار تاوک را برای این طیف جذبی.

گاف نواری این نمونه در حدود $3/26$ الکترون ولت می باشد. تغییرات گاف نواری برای نمونه های لایه نازک که در روزهای اول تا سوم با استفاده از روش غوطه وری لایه نشانی شده اند در شکل (۴-۵۴) نشان داده شده است. مطابق این شکل، گاف نواری طی این مدت افزایش یافته است.

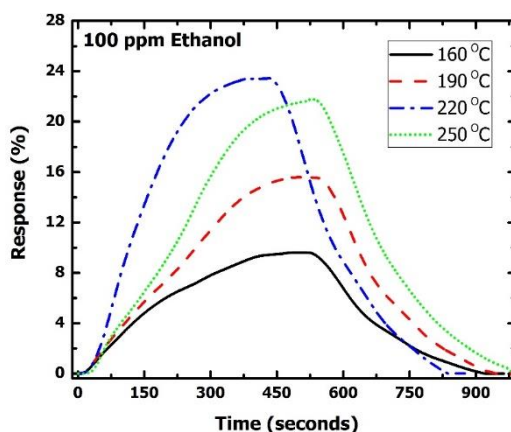


شکل (۴-۵۴): روند تغییرات گاف نواری برای نمونه های T-3, T-2, T-1

۴-۳-۴- آنالیز حسگری برای لایه های نازک اکسید روی

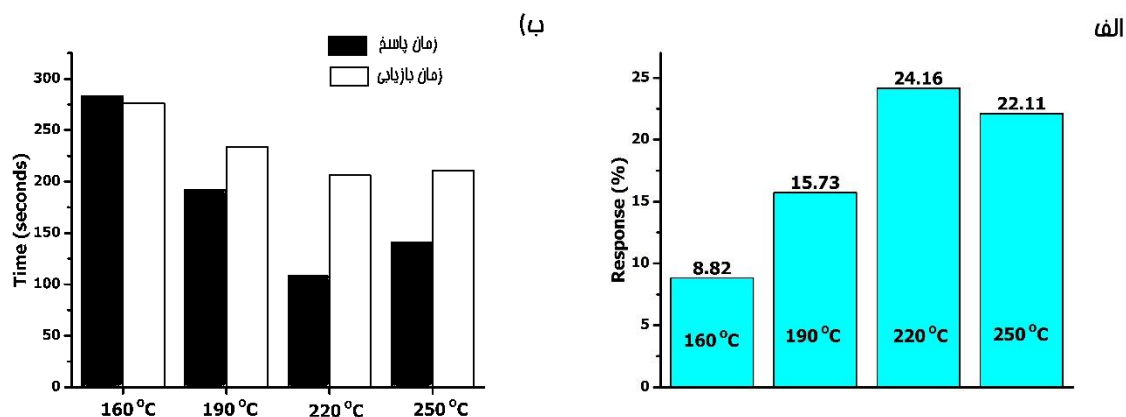
همانند بخش قبل، نمونه های لایه نازک اکسید روی که با محلول های لایه نشانی متفاوت با استفاده از روش لایه نشانی غوطه وری تهیه شده بودند را در معرض بخار اتانول قرار داده و رفتار حسگری آن را بررسی

کردیم. برای شروع ابتدا نمونه‌ها را در معرض ۱۰۰ ppm اتانول قرار داده و دمای بهینه برای کار حسگر را انتخاب می‌کنیم. شکل (۴-۵۵) پاسخ حسگر مبتنی بر لایه نازک اکسید روی به ۱۰۰ ppm اتانول در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. این پاسخ با استفاده از رابطه‌ی (۴-۴) و داده‌های تغییر مقاومت نمونه‌ی T-1 رسم شده است. همانطور که در تصاویر مشخص است، پایین‌ترین دمایی که حسگر در آن دما نسبت به حضور اتانول واکنش می‌دهد، دمای 160°C بوده که چیزی در حدود کمتر از ۹٪ می‌باشد. با افزایش دمای حسگر، پاسخ نیز افزایش یافته و به بیشترین مقدار خود در دمای 220°C می‌رسد. بنابراین این دما به‌عنوان دمای کار حسگر در نظر گرفته شد. برای بررسی دقیق‌تر، شکل (۴-۴۳) مقادیر پاسخ را برای دماهای مختلف به همراه زمان پاسخ و زمان بازیابی نشان می‌دهد.



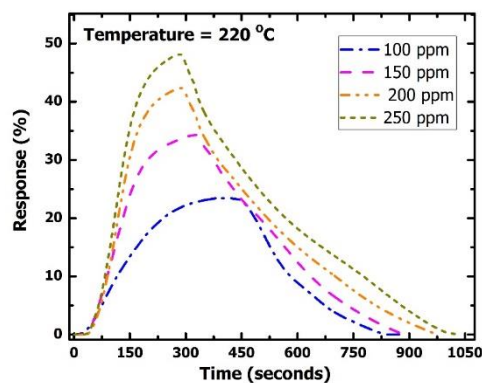
شکل (۴-۵۵): پاسخ حسگر مبتنی بر لایه نازک اکسید روی نمونه‌ی T-1 در معرض ۱۰۰ ppm گاز اتانول در دماهای مختلف.

بر اساس اطلاعات شکل (۴-۵۶)، زمان پاسخ و بازیابی حسگر بر پایه‌ی نمونه‌ی T-1، با افزایش دما کاهش می‌یابد. زمان پاسخ و بازیابی این حسگر در دمای 220°C ، برابر ۱۰۶ ثانیه و ۲۱۱ ثانیه می‌باشد.



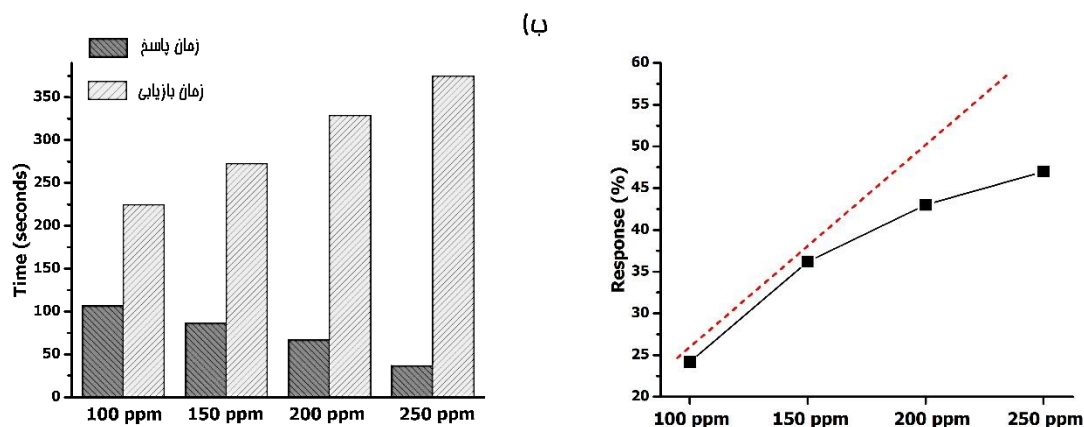
شکل (۴-۵۶): الف) روند تغییرات پاسخ و ب) زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر بر پایه نمونه‌ی T-1 در معرض ppm ۱۰۰ گاز اتانول در دماهای مختلف این حسگر

پس از تعیین دمای کار حسگر، آن را در معرض غلظت‌های مختلف از اتانول قرار دادیم. پاسخ حسگر مبتنی بر نمونه‌ی T-1 برای غلظت‌های مختلف اتانول در شکل (۴-۵۷) آورده شده است.



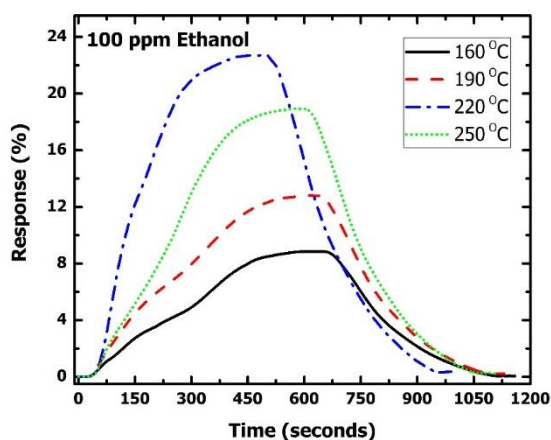
شکل (۴-۵۷): پاسخ حسگر مبتنی بر نمونه‌ی T-1 در معرض غلظت‌های مختلف از اتانول در دمای ۲۲۰°C.

علاوه براین، با استفاده از اطلاعات شکل (۴-۵۷) تغییرات نمودار پاسخ و زمان پاسخ و بازیابی برای پاسخ حسگر به غلظت‌های مختلف اتانول نیز رسم شد که در شکل (۴-۵۸) آورده شده است.



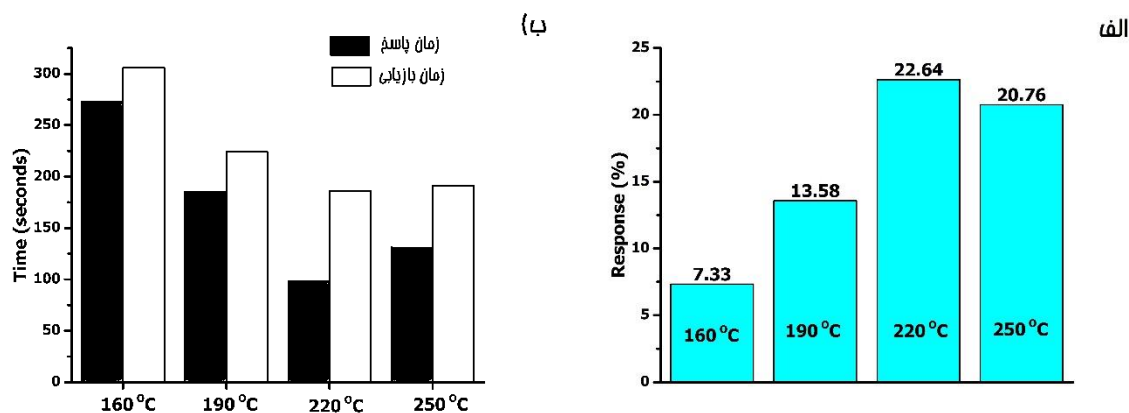
شکل (۴-۵۸): الف) نمودار تغییرات پاسخ ب) زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر مبتنی بر نمونه‌ی T-1، در معرض غلظت‌های مختلف از اتانول در دمای 220°C .

شکل (۴-۵۹) نمودار پاسخ حسگر مبتنی بر نمونه‌ی T-2 را نسبت به ۱۰۰ ppm اتانول در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. دمای کاربهبهینه برای این حسگر نیز مانند نمونه‌ی قبلی در دمای 220°C تعیین شد. در این دما، پاسخ حسگر مبتنی بر نمونه‌ی T-2 در حدود ۲۲٪ می‌باشد. علاوه بر این زمان پاسخ این حسگر به ۱۰۰ ppm گاز اتانول به ترتیب برابر ۲۶۵، ۱۶۶، ۹۷ و ۱۰۸ ثانیه در دماهای 160°C ، 190°C ، 220°C و 250°C ثابت گردید.



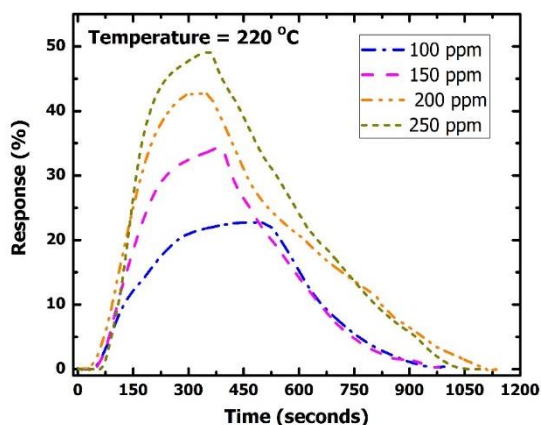
شکل (۴-۵۹): پاسخ حسگر مبتنی بر لایه‌نازک اکسید روی نمونه‌ی T-2 در معرض ۱۰۰ ppm گاز اتانول در دماهای مختلف.

در شکل (۴-۶۰) زمان‌های بازیابی حسگر در دماهای فوق در کنار زمان‌های پاسخ ترسیم شده است. مطابق با این شکل زمان‌های پاسخ و بازیابی با افزایش دما تا دمای 220°C کاهش یافته است.



شکل (۴-۶۰): روند تغییرات پاسخ (ب) زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر مبتنی بر بر نمونه‌ی T-1، در معرض ۱۰۰ ppm اتانول در دماهای مختلف

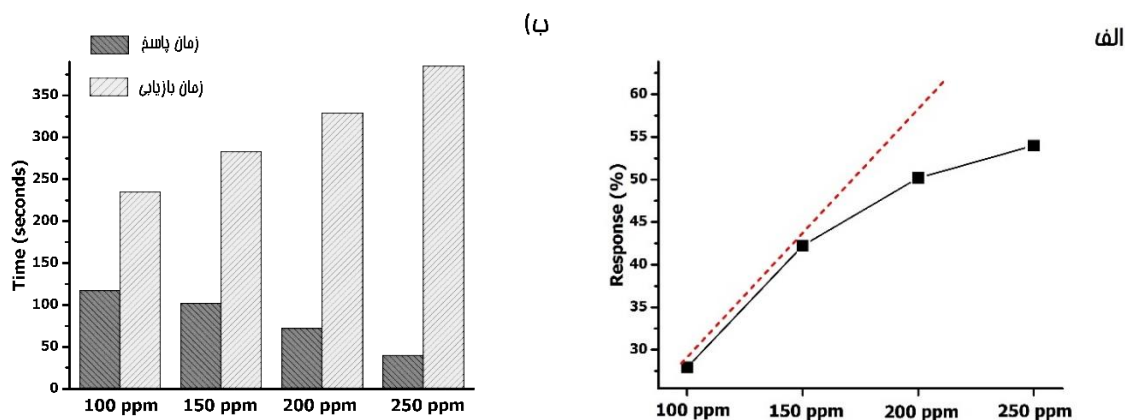
پس از تعیین دمای بهینه‌ی حسگر T-2، این حسگر در معرض غلظت‌های بالاتری از گاز اتانول قرار گرفت. برای این منظور غلظت‌های ۱۵۰ ppm، ۲۰۰ ppm و ۲۵۰ ppm در نظر گرفته شدند. شکل (۴-۶۱) پاسخ حسگر مبتنی بر نمونه‌ی T-2 را به این غلظت‌ها نشان می‌دهد.



شکل (۴-۶۱): پاسخ حسگر مبتنی بر نمونه‌ی T-1 در معرض غلظت‌های مختلف از اتانول در دمای 220°C

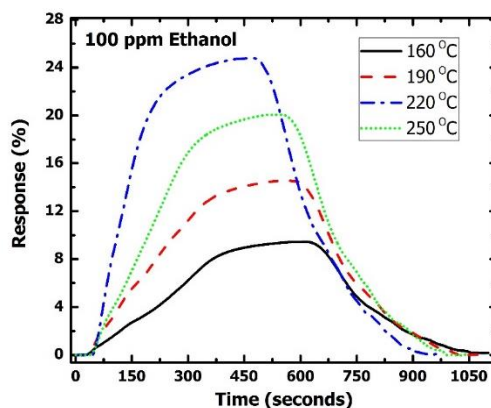
همچنین در شکل (۴-۶۲) نمودار تغییرات پاسخ و زمان بازیابی و پاسخ حسگر T-2 در دمای کار بهینه‌اش

نسبت به غلظت‌های متفاوت از گاز اتانول نشان داده شده است.



شکل (۴-۶۲): الف) نمودار تغییرات پاسخ (ب) زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر مبتنی بر نمونه‌ی T-2، در معرض غلظت‌های مختلف از اتانول در دمای 22°C .

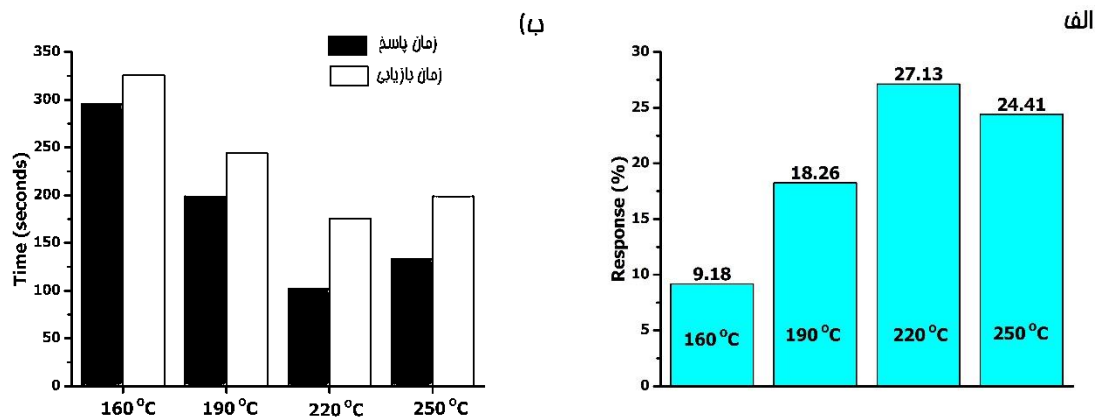
و نهایتاً نمودار پاسخ حسگر بر پایه‌ی نمونه‌ی T-3 بر اساس داده‌های مقاومت نمونه در معرض 100 ppm گاز اتانول و در دماهای مختلف رسم شد. این نمودار در شکل (۴-۶۳) آورده شده است.



شکل (۴-۶۳): پاسخ حسگر مبتنی بر نمونه‌ی T-3 در معرض 100 ppm اتانول در دماهای مختلف.

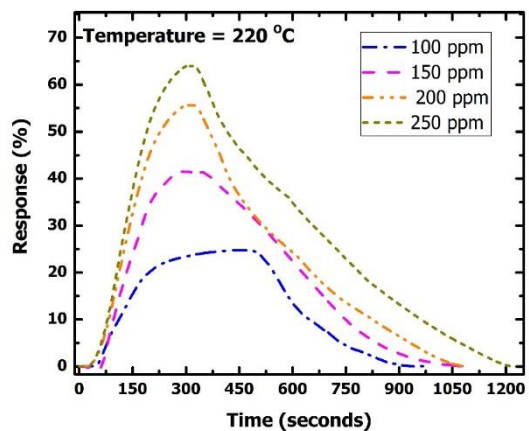
مطابق این نمودار، این حسگر در دمای بهینه‌ی خود (220°C) پاسخی معادل ۲۷/۱۳٪ را ثبت نموده است. پاسخ حسگر در دماهای 160°C تا 250°C در شکل (۴-۶۴) الف) آورده شده است. همچنین در قسمت (ب) این شکل زمان پاسخ و بازیابی برای این حسگر در دماهای مختلف جمع آوری شده است. همانطور که

در شکل مشهود است، زمان پاسخ در دمای بهینه‌ی حسگر زیر ۱۰۰ ثانیه ثبت شده است.

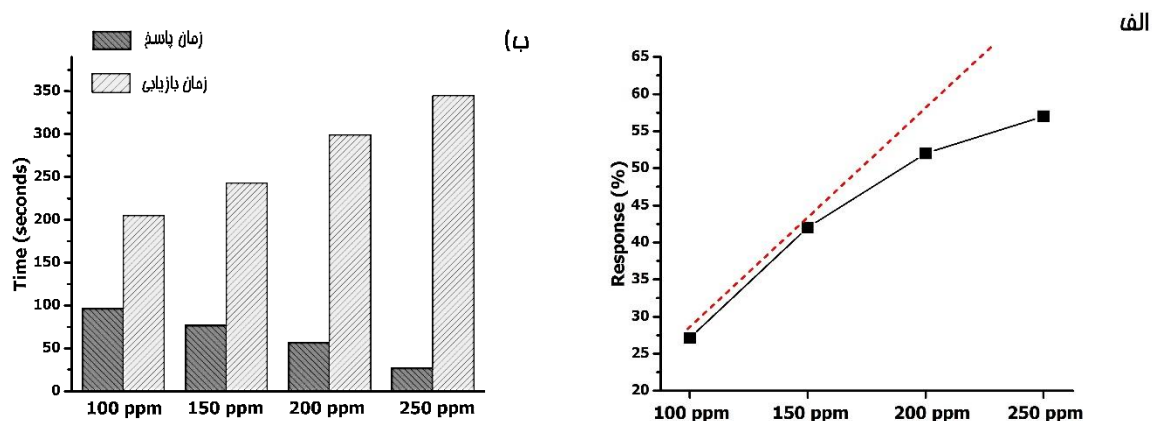


شکل (۴-۶۴): الف) روند تغییرات پاسخ ب) زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر مبتنی بر نمونه‌ی T-3 در معرض ppm ۱۰۰ اتانول در دماهای مختلف

مشایه حسگرهای T-1 و T-2، این حسگر نیز پس از تعیین دمای بهینه، در معرض غلظت‌های مختلف از گاز اتانول قرار گرفته و تغییر مقاومت آن ثبت گردید. سپس با استفاده از این داده‌ها نمودار پاسخ آن رسم شد که در شکل (۴-۶۴) نشان داده شده است.



شکل (۴-۶۵): پاسخ حسگر مبتنی بر نمونه‌ی T-3، در معرض غلظت‌های مختلف از اتانول در دمای ۲۲۰°C

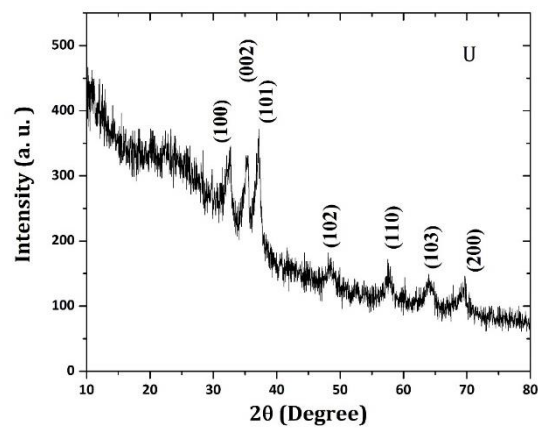


شکل (۴-۶۶): الف) نمودار اشباع تغییرات پاسخ ب) زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر مبتنی بر لایه‌های نازک اکسید روی که در روز سوم لایه‌نشانی شده‌اند، در معرض غلظت‌های مختلف از اتانول در دمای 220°C .

۴-۴- لایه‌های نازک اکسید روی لایه‌نشانی شده با PLD

۴-۴-۱- آنالیز پراش پرتو ایکس

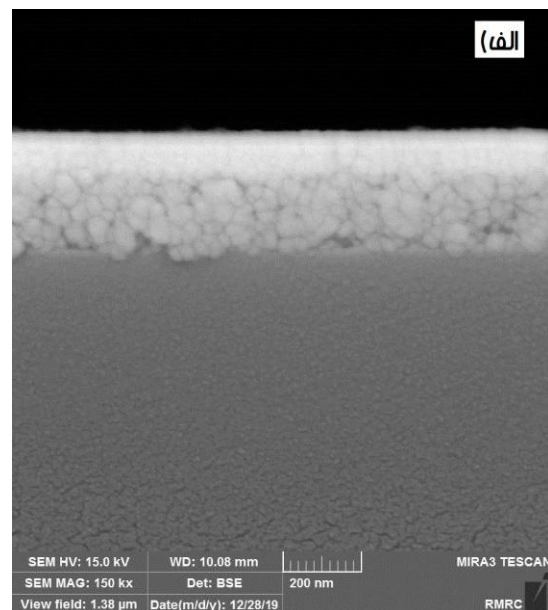
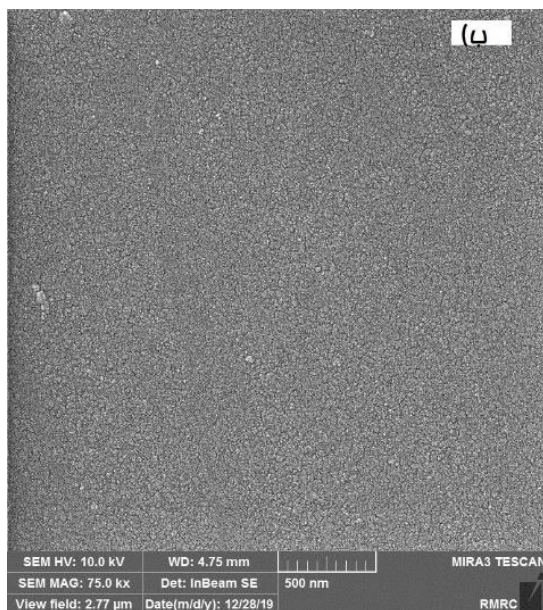
شکل (۴-۶۷) تصویر پراش پرتو ایکس را برای نمونه‌ی لایه‌ی فوق نازک اکسید روی را نشان می‌دهد. همانطور که در تصویر مشخص است این پراش دارای نویز زیادی است زیرا اشعه ایکس قدرت نفوذ زیادی در مواد دارد و برای پوشش‌های خیلی نازک هم‌زمان قله‌های زیرلایه و پوشش باهم دیده می‌شود و همپوشانی این قله‌ها می‌تواند در تحلیل قله‌ها مزاحمت ایجاد کند. اگر ضخامت پوشش خیلی کم باشد، شدت قله‌های مربوط به پوشش بسیار کاهش می‌یابد و ممکن است که این قله‌ها مشاهده نشوند و یا تشخیص آن‌ها از نویز امکان‌پذیر نباشد. با اینحال از مقایسه این تصویر مشخص می‌شود که این نمونه نیز مطابق با کارت شماره ۸۰-۰۰۷۴ بوده و نشان می‌دهد لایه‌های نازک اکسید روی سنتز شده در فاز شش گوشه‌ای و رتزیات قرار دارند.



شکل (۴-۶۷): پراش پرتو ایکس برای لایه‌ی نازک اکسید روی که با روش PLD لایه‌نشانی شده است.

۴-۴-۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

شکل (۴-۶۸) تصاویر میکروسکوپ الکترونی را برای نمونه لایه نشانی شده با لیزر پالسی (PLD) را در دو مقیاس، از بالا و از سطح مقطع برشی نشان می‌دهد. همانطور که در تصویر (۴-۶۸) الف) مشخص است، ضخامت لایه‌ی PLD در حدود ۲۰۰ nm بوده و ساختار بلوری بسیار متراکمی دارد.

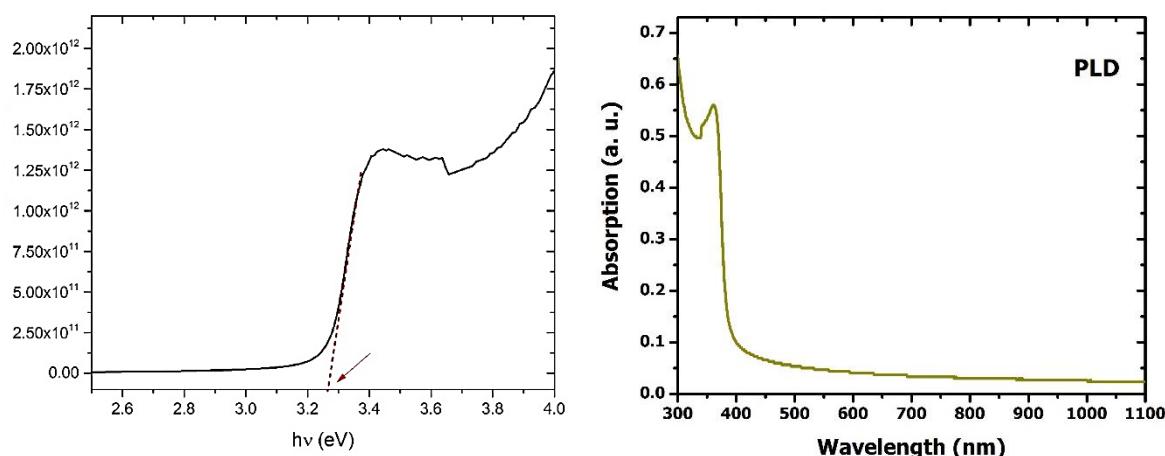


شکل (۴-۶۸): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای لایه‌های نازک اکسید روی لایه‌نشانی شده با PLD (الف) مقیاس ۲۰۰ nm و (ب) مقیاس ۵۰۰ nm

سطح نمونه بسیار همگن بوده و در تمامی قسمت‌های نمونه یکسان است. با توجه به اینکه نمونه‌ها پس از لایه‌نشانی با روش لیزر پالسی، بازپخت نشدند، اندازه‌ی کوچک بلورک‌ها انتظار می‌رفت. علاوه بر این برخلاف نمونه‌های لایه‌نازکی که با استفاده از لایه‌نشانی غوطه‌وری لایه‌نشانی شدند (سری T) و تصاویر SEM آن‌ها در بخش گذشته مورد بررسی قرار گرفت، این نمونه‌ها هیچ ترک و سوراخی، حتی در اندازه بسیار کوچک در سطح خود ندارند و این یکی از مزیت‌های مهم لایه‌نشانی با روش‌های خلاء نسبت به روش‌های سل-ژل می‌باشد.

۴-۳- آنالیز طیف سنجی مرئی-فرابنفش

شکل (۴-۶۹) طیف جذبی از لایه‌های نازک اکسید روی که با روش PLD لایه‌نشانی شده‌اند را نشان می‌دهد. با توجه به شکل مشخص می‌گردد که لبه جذب این طیف در ناحیه فرابنش قرار داشته و پهنای پیک آن بین ۳۴۵ تا ۳۹۵ نانومتر می‌باشد.



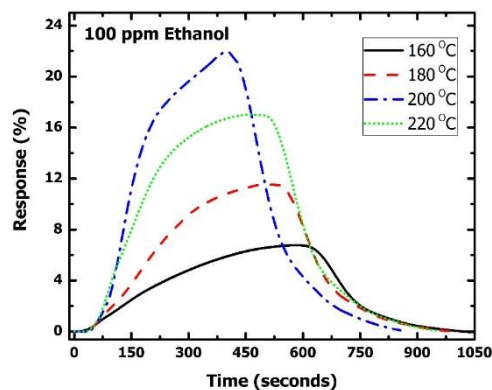
شکل (۴-۶۹): طیف جذبی لایه‌های نازک اکسید روی که با روش PLD لایه‌نشانی شده‌اند به همراه نمودار تاوک طیف جذبی.

با استفاده از این طیف جذبی، می‌توان نمودار تاوک را برای این نمونه رسم نمود. با توجه به برون یابی قسمت خطی نمودار تاوک اندازه گاف نواری در حدود ۳/۲۱ eV محاسبه می‌گردد. این اندازه‌ی گاف نواری

تقریباً در حدود نمونه‌های قبلی می‌باشد.

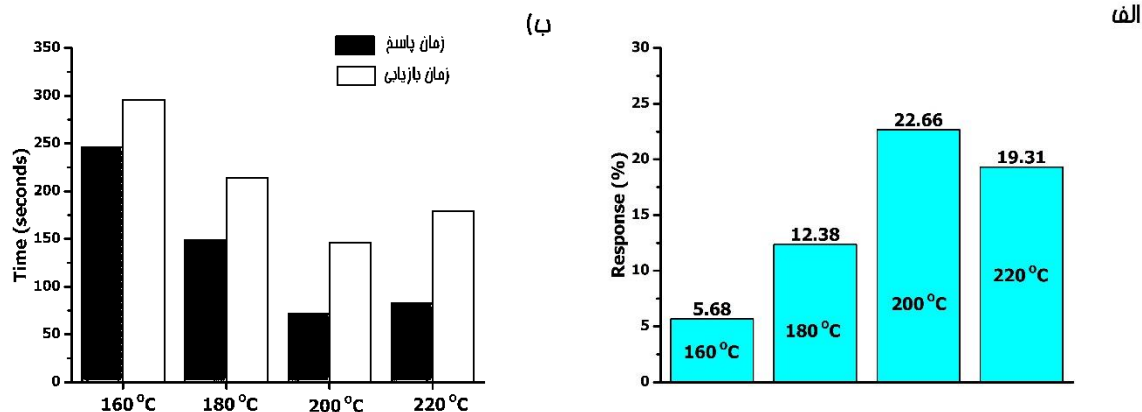
۴-۴-۴- آنالیز حسگری برای لایه‌های نازک اکسید روی لایه نشانی شده با روش PLD

شکل (۴-۷۰) نمودار پاسخ را برای حسگر مبتنی بر لایه نازک لایه نشانی شده با PLD نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است این حسگر از حدود دمای 160°C شروع به پاسخ کرده و در دمای 200°C دارای پاسخ مناسبی می‌باشد. با استفاده از اطلاعات این نمودار می‌توان زمان پاسخ و بازیابی را بدست آورد. شکل (۴-۷۱) این زمان‌ها را برای حسگر نشان می‌دهد.



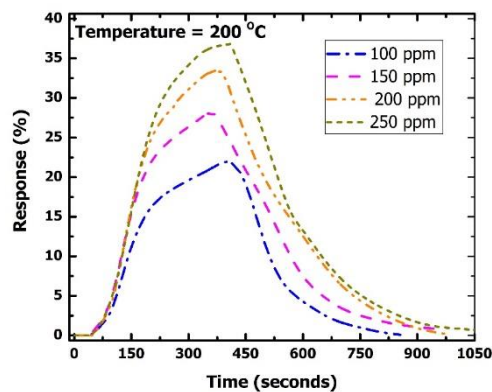
شکل (۴-۷۰): پاسخ حسگر مبتنی بر لایه‌های نازک اکسید روی لایه نشانی شده با PLD، در معرض ۱۰۰ ppm اتانول در دماهای مختلف.

زمان پاسخ حسگر برای این نمونه از حدود ۲۵۰ ثانیه شروع شده و به حدود ۱۰۰ ثانیه برای حسگر در دمای بهینه‌ی آن (۴-۷۰) می‌رسد. این در واقع این حسگر که بر پایه‌ی نمونه‌ی PLD ساخته شده است، زمان پاسخ خوبی دارد، در حالیکه زمان بازیابی آن نسبت به نمونه‌های قبلی بالاتر است.

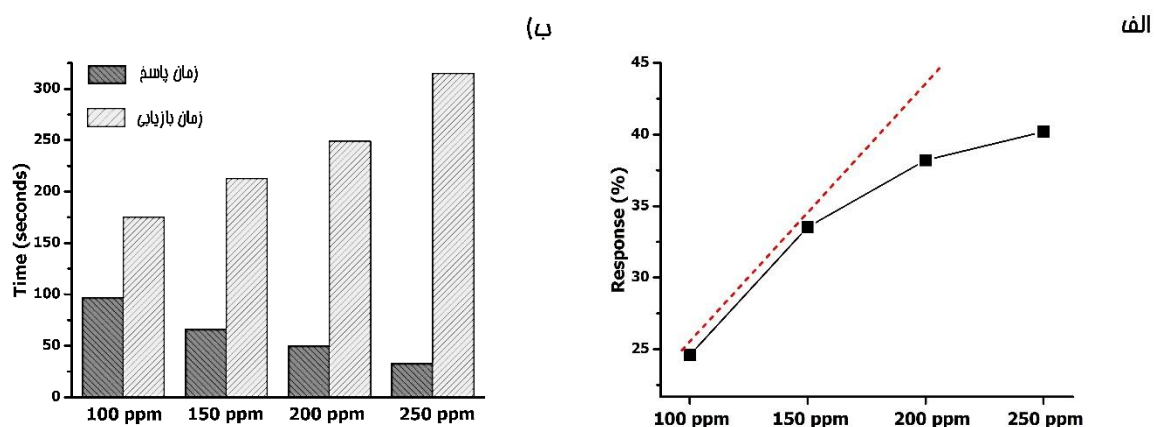


شکل (۴-۷۱): الف) روند تغییرات پاسخ ب) زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر مبتنی بر لایه‌های نازک اکسید روی لایه نشانی شده با PLD در معرض ۱۰۰ ppm اتانول در دماهای مختلف

شکل (۴-۷۲) پاسخ این حسگر را نسبت به غلظت‌های متفاوت از گاز اتانول نشان می‌دهد. همینطور در شکل (۴-۷۳) این روند تغییرات که با افزایش غلظت افزایش یافته است را نشان می‌دهد. زمان پاسخ و بازیابی این حسگر نسبت به غلظت‌های مختلف گاز اتانول نیز در شکل (۴-۷۳) آورده شده است.



شکل (۴-۷۲): پاسخ حسگر مبتنی بر لایه‌های نازک لایه نشانی شده با PLD، در معرض غلظت‌های مختلف از اتانول در دمای ۲۰۰°C



شکل (۴-۷۳): الف) نمودار تغییرات پاسخ ب) زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر مبتنی بر لایه‌های نازک لایه نشانی شده با PLD، در معرض غلظت‌های مختلف از اتانول در دمای 200°C .

۴-۵- نتیجه گیری و پیشنهادات

طی چند سال گذشته، تعداد مقالات مربوط به حسگری گازی با نانومواد به شدت افزایش یافته است. در دنیای امروز، نیاز شدیدی به حسگرهای الکترونیکی پایدار، حساس و ساده که بتواند مقادیر بسیار کم از گازها را شناسایی کند، احساس می‌شود. از چنین حسگرهایی می‌توان برای شناسایی مواد زیستی یا عوامل شیمیایی خطرناک استفاده کرد. در این پروژه، به مطالعه‌ی مورفولوژی، خواص ساختاری و اپتیکی نانوساختارهای اکسید روی پرداخته شده است. علاوه بر این، به بررسی پتانسیل هر یک از نمونه‌ها برای استفاده به عنوان حسگر نیز پرداخته شد. در این بخش به شرح چند نتیجه‌ی مهم که از این پایان‌نامه حاصل شده است و ارائه‌ی چند پیشنهاد برای انجام تحقیقات آتی خواهیم پرداخت.

۵-۴-۱- نتیجه‌گیری

در این پایان‌نامه پس از سنتز نانوساختارهای اکسید روی خواص ساختاری، اپتیکی و خواص حسگری هر نمونه مورد بررسی قرار گرفت. در فصل سوم روش سنتز این نانوساختارها شرح داده شد. ۳ نوع از نانومیله‌های اکسید روی که لایه‌ی بذر آنها با استفاده از سه غلظت مختلف از محلول لایه نشانی در سه روز

متوالی لایه‌نشانی شده بود که به ترتیب S-1، S-2 و S-3 نامگذاری شدند. به همین صورت ۳ نوع لایه‌های نازک اکسید روی با روش لایه نشانی غوطه‌وری که محلول لایه نشانی آنها در سه روز متوالی لایه‌نشانی شده بود و دارای غلظت متفاوتی بودند آماده گردید که به ترتیب T-1، T-2 و T-3 نامگذاری شدند. نمونه‌ی هفتم نیز که با سامانه لیزر پالسی لایه‌نشانی شده بود، P-1 نامگذاری شد. در فصل چهارم به نتایج به دست آمده از آنالیز XRD، SEM، طیف سنجی رامان، آنالیز اپتیکی مرئی فرابنفش و اندازه‌ی حساسیت حسگر ساخته‌شده از این نمونه‌ها نسبت به گاز اتانول برای هر یک از نمونه‌ها اشاره شد. نتایج حاصل از پراش پرتو X نانومیله‌های اکسید روی نشان داد که این نانومیله‌ها در راستای ترجیحی (۰۰۲) رشد کرده‌اند. بزرگی و تیزی قله همین دسته صفحه در طیف پراش برای هر سه نمونه حاصل شد. به عبارت دیگر نانومیله‌ها در جهت عمود بر صفحه رشد کرده‌اند. شدت قله برای نمونه‌ی S-2 از دو نمونه دیگر بیشتر بود و این می‌تواند به نقش زیرلایه و لایه‌ی بذر در راستای جهت گیری نانومیله‌ها مربوط باشند. از طرفی دیگر با استفاده از داده‌های حاصل از XRD این نمونه‌ها اندازه بلورک برای هر نمونه با استفاده از دو روش ویلیامسون-هال و دبی-شرر به دست آمد. اندازه‌ی این بلورک‌ها با استفاده از روش دبی شرر برای نمونه‌های S-1، S-2 و S-3 به ترتیب برابر ۳۱، ۲۹ و ۲۵ نانومتر محاسبه شد. این اندازه برای این نمونه‌ها با استفاده از روش ویلیامسون-هال به ترتیب ۷۵، ۴۹ و ۲۸ برای نمونه‌های S-1، S-2 و S-3 اندازه‌گیری شد. تفاوت در این اندازه‌ها که به دلیل وجود کرنش شبکه‌ای در ساختاری بلوری نمونه‌ها می‌باشد برای نمونه‌ی S-1 بیشترین مقدار و برای نمونه‌ی S-3 کمترین مقدار را دارد. این نتایج نشان می‌دهد با افزایش غلظت لایه‌ی بذر منجر به کاهش کرنش شبکه‌ای شده است. تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی شکل میله‌ای بودن نانوساختار سنتز شده را تایید کرد. این نانومیله‌ها برای هر سه نمونه دارای قطری در حدود ۲۰۰ nm هستند. همچنین تراکم نانومیله‌ها در واحد سطح با افزایش غلظت محلول لایه‌ی بذر کاهش یافت که این موضوع می‌تواند با نتایج حاصل از XRD در توافق باشد. علاوه بر این با استفاده از نتایج طیف سنجی مرئی-فرابنفش مشخص

شد هر سه نمونه دارای یک طیف جذبی تقریباً یکسانی با یک پیک تیز در ناحیه فرابنفش و یک پیک پهن در ناحیه مرئی هستند. با کاهش غلظت محلول لایه نشانی لایه‌ی بذر بر شدت پیک ناحیه‌ی مرئی افزوده گردید. با استفاده از رابطه‌ی تاک اندازه‌ی گاف نواری برای نمونه‌های S-1، S-2 و S-3 به ترتیب ۳/۱۵ eV، ۳/۲۱ و ۳/۲۵ محاسبه گردید. در نهایت هر سه نمونه مورد بررسی حسگری قرار گرفتند و نتایج حسگری نشان می‌داد که حساسیت نانومیله‌ها به بخار اتانول در دمای ۲۱۰ درجه بیشترین مقدار را دارد. در این دما نسبت به اندازه‌گیری حساسیت حسگر به سایر غلظت‌های مورد بررسی قرار گرفت و نمونه سوم بیشترین مقدار حساسیت (در حدود ۰/۶۷٪) را نشان داد. آنالیزهای شرح داده شده برای نمونه‌های لایه نازک نیز مورد مطالعه قرار گرفت. با استفاده از داده‌های XRD برای نمونه‌های لایه نازک مقدار اندازه بلورک با استفاده از رابطه‌ی دبی-شرر در حدود ۲۹، ۲۷ و ۲۶ به ترتیب برای نمونه‌های T-1، T-2 و T-3 اندازه‌گیری شد. همچنین با استفاده از نمودار طیف جذبی نمونه‌ها و رابطه‌ی تاک، گاف نواری برای نمونه‌های T-1، T-2 و T-3 به ترتیب در حدود ۳/۱۹، ۳/۲۰ و ۳/۲۲ محاسبه شد. بر طبق نتایج حسگری نمونه‌ها، دمای بهینه هر سه حسگر مبتنی بر نمونه‌ها ۲۱۰ °C برآورد گردید. بیشترین حساسیت به اتانول مربوط به نمونه‌ی T-3 بوده که ۴۸٪ نسبت به ۲۵۰ ppm گاز اتانول محاسبه گردید. همچنین کوچکترین زمان پاسخ برای حسگرهای مبتنی بر نانومیله‌های اکسید روی در حدود ۱۳۲ ثانیه اندازه‌گیری شده (نمونه‌ی S-1، دمای ۲۱۰ °C و غلظت ۱۰۰ ppm) در حالیکه کمترین زمان پاسخ برای حسگرهای مبتنی بر لایه‌های نازک اکسید روی برای همین مقدار غلظت اتانول در حدود ۲۳۷ ثانیه می‌باشد.

۵-۴-۲- پیشنهادات پژوهش‌های آتی

✓ آرایش با ناخالصی

مطالعات بسیاری در مورد بررسی تأثیر ناخالصیها بر خواص حسگر گازی اکسید روی انجام و نتایج نشان می‌دهد که افزودن ناخالصیهای نظیر Co ، Cr و Mn به اکسید روی یک بهبود قابل توجهی را در خواص حسگری حسگرهای گاز اکسید روی ایجاد می‌کند.

✓ لایه‌نشانی با روش‌های تحت خلاء

مطالعات نشان داده است که نمونه‌هایی که با روش‌های تحت خلاء مانند کندوپاش لایه نشانی شده اند کیفیت بلوری بهتری داشته و این می‌تواند به بهبود حساسیت حسگر کمک کند.

✓ تأثیر دمای بازپخت

همانطور که در فصل اول اشاره شد، تأثیر دمای باز پخت بر حساسیت حسگری نمونه یک پارامتر بسیار مهم می‌باشد. این دما می‌تواند به‌صورت دقیقی تعیین شود.

منابع و مآخذ

- [1]. Zhou, F. et al. Recent developments in coal mine methane extraction and utilization in China: a review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 31, 437–458 (2016)
- [2]. Azad, S., Sadeghi, E., Parvizi, R. & Mazaheri, A. Fast response relative humidity clad-modified multimode optical fiber sensor with hydrothermally dimension controlled ZnO nanorods. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 66, 200–206 (2017)
- [3]. Zhang, S. L., Lim, J. O., Huh, J. S. & Lee, W. Selective growth of ZnO nanorods and its gas sensor application. *IEEE Sensors Journal*. 12 (11), 3143–3148 (2012).
- [4]. Mehrabian, M., Mirabbaszadeh, K. & Afarideh, H. Fabrication of ZnO nanorods and assessment of changes in optical and gas sensing properties by increasing their lengths. *Physica Scripta*. 88(6), 065303 (2013)
- [5]. Chaabouni, F., Abaab, M. & Rezig, B. Metrological characteristics of ZnO oxygen sensor at room temperature. *Sensors and Actuators B: chemical*. 100(1-2), 200–204 (2004).
- [6]. Dhahri, R. et al. Gas sensing properties of Al-doped ZnO for UV-activated CO detection. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 49(13), 135502 (2016)
- [7]. Woo, H. S., Na, C. W., Kim, I. D. & Lee, J. H. Highly sensitive and selective trimethylamine sensor using one-dimensional ZnO–Cr₂O₃ hetero-nanostructures. *Nanotechnology*. 23(24), 245501 (2012)
- [8]. Khayatian, A., Kashi, M. A., Azimirad, R. & Safa, S. Enhanced gas-sensing properties of ZnO nanorods encapsulated in a Fe-doped ZnO shell. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 47(7), 075003 (2014).
- [9]. Zolghadr, S., Khojier, K. & Kimiagar, S. Study of sensitivity and selectivity of α -Fe₂O₃ thin films for different toxic gases and alcohols. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 54, 6–13 (2016).
- [10]. Ahn, M. W. et al. Gas sensing properties of defect-controlled ZnO-nanowire gas sensor. *Applied physics letters*. 93(26), 263103 (2008)
- [11]. Chang, C. M., Hon, M. H. & Leu, I. C. Preparation of ZnO nanorod arrays with tailored defect-related characteristics and their effect on the ethanol gas sensing performance. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 151(1), 15–20 (2010).
- [12]. Fan, S. W., Srivastava, A. K. & Dravid, V. P. UV-activated room-temperature gas sensing mechanism of polycrystalline ZnO. *Applied Physics Letters*. 95(14), 142106 (2009)
- [13]. Kimiagar, Salimeh, Najafi, Vahid, Bartłomiej Witkowski, Rafal Pietruszka, and Marek Godlewski. High performance and low temperature coal mine gas sensor activated by UV-irradiation. *Scientific reports* 8, 16298 (2018)
- [14]. Hsueh, Ting-Jen, et al. Highly sensitive ZnO nanowire ethanol sensor with Pd adsorption. *Applied Physics Letters* 91.5 053111 (2007)
- [15]. Hamedani, N. F., Mahjoub, A. R., Khodadadi, A. A. & Mortazavi, Y. Microwave assisted fast synthesis of various ZnO morphologies for selective detection of CO, CH₄ and ethanol. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 156(2), 737–742 (2011).
- [17]. Wang, X., Summers, C. J. & Wang, Z. L. Large-scale hexagonal-patterned growth of aligned ZnO nanorods for nano-optoelectronics and nanosensor arrays. *Nano letters*. 4(3), 423–426 (2004)
- [18]. Witkowski, B. S. "Applications of ZnO Nanorods and Nanowires-A Review." *ACTA PHYSICA POLONICA A* 134.61226-1246. (2018)

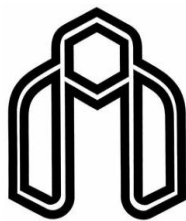
- [19] Azimirad, R., Khayatian, A., Safa, S. & Kashi, M. A. Enhancing photoresponsivity of ultra violet photodetectors based on Fe doped ZnO/ZnO shell/core nanorods. *Journal of Alloys and Compounds*. 615, 227–233 (2014)
- [20] A. Kolmakov, Y. Zhang, G. Cheng, and M. Moskovits, Detection of CO and O₂ Using Tin Oxide Nanowire Sensors, *Advanced Materials*, vol. 15, pp. 997-1000, (2003)
- [21] H. Gu, Z. Wang, and Y. Hu, "Hydrogen Gas Sensors Based on Semiconductor Oxide Nanostructures," *Sensors*, vol. 12, pp. 5517-5550, (2012)
- [22]. Nandanapalli, Koteeswara Reddy, and Devika Mudusu. "Surface Passivated Zinc Oxide (ZnO) Nanorods by Atomic Layer Deposition of Ultrathin ZnO Layers for Energy Device Applications." *ACS Applied Nano Materials* 1.8 4083-4091. (2018)
- [23] V. Coleman and C. Jagadish, "Basic properties and applications of ZnO," *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications*, pp. 1-20, (2006)
- [24] A. Janotti and C. G. Van de Walle, "Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor," *Reports on Progress in Physics*, vol. 72, p. 126501, (2009)
- [25]. A. Kolmakov and M. Moskovits, Chemical sensing and catalysis by onedimensional metal-oxide nanostructures, *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 34, pp. 151-180, (2004)
- [26]. Najafi, Vahid, Samira Zolghadr, and Salimeh Kimiagar. "Remarkable reproducibility and significant sensitivity of ZnO nanoparticles covered by Chromium (III) oxide as a hydrogen sulfide gas sensor." *Optik* 182 (2019): 249-256.
- [27]. Hierold, Christofer. "From micro-to nanosystems: mechanical sensors go nano." *Journal of Micromechanics and Microengineering* 14, no. 9 (2004): S1.
- [29]. Li, X. B., S. Y. Ma, F. M. Li, Y. Chen, Q. Q. Zhang, X. H. Yang, C. Y. Wang, and J. Zhu. "Porous spheres-like ZnO nanostructure as sensitive gas sensors for acetone detection." *Materials Letters* 100 (2013): 119-123.
- [30]. Gu, Cuiping, Li Shanshan, Jiarui Huang, Chengcheng Shi, and Jinhui Liu. "Preferential growth of long ZnO nanowires and its application in gas sensor." *Sensors and Actuators B: Chemical* 177 (2013): 453-459.
- [31]. Zhu, Ling, Wen Zeng, and Yanqiong Li. "New insight into gas sensing property of ZnO nanorods and nanosheets." *Materials Letters* 228 (2018): 331-333.
- [32]. Li, Sufen, Tianmo Liu, Yu Zhang, Wen Zeng, Fusheng Pan, and Xianghe Peng. "Hydrothermal synthesis of the sealed ZnO nanotube and its growth mechanism." *Materials Letters* 143 (2015): 12-15.
- [33]. Patil, Vithoba L., Sharadrao A. Vanalakar, Pramod S. Patil, and Jin H. Kim. "Fabrication of nanostructured ZnO thin films based NO₂ gas sensor via SILAR technique." *Sensors and Actuators B: Chemical* 239 (2017): 1185-1193.
- [34]. Patterson, A. L. "The Scherrer formula for X-ray particle size determination." *Physical review* 56, no. 10 (1939): 978.
- [35]. Nath, D., Singh, F., & Das, R. "X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles-a comparative study". *Materials Chemistry and Physics*, no 239 (2020), 122021.
- [36]. Warren, Bertram Eugene. *X-ray Diffraction*. Courier Corporation, 1990.

- [37]. Singh, A., and H. L. Vishwakarma. "Study of structural, morphological, optical and electroluminescent properties of undoped ZnO nanorods grown by a simple chemical precipitation." *Materials Science-Poland* 33, no. 4 (2015): 751-759.
- [38]. Tauc, J., Radu Grigorovici, and Anina Vancu. "Optical properties and electronic structure of amorphous germanium." *physica status solidi (b)* 15, no. 2 (1966): 627-637.
- [39]. Serpone, N., D. Lawless, and Rr Khairutdinov. "Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO₂ particles: size quantization versus direct transitions in this indirect semiconductor?." *The journal of Physical Chemistry* 99, no. 45 (1995): 16646-16654.
- [40]. Kumar, P. Madhu, S. Badrinarayanan, and Murali Sastry. "Nanocrystalline TiO₂ studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states." *Thin solid films* 358, no. 1-2 (2000): 122-130.
- [41]. Wang, Mingsong, Lingxia Jiang, Eui Jung Kim, and Sung Hong Hahn. "Electronic structure and optical properties of Zn (OH) 2: LDA+ U calculations and intense yellow luminescence." *RSC Advances* 5, no. 106 (2015): 87496-87503.
- [42]. Mufti, Nandang, Anggreta Damayanti, and Ahmad Taufiq. "The Growth of ZnO Nanorods on Stainless-steel foils and Its Application for Piezoelectric Nanogenerator." In *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1093, no. 1, p. 012004. IOP Publishing, 2018.
- [43]. Perillo, Patricia María, Mariel Nahir Atia, and Daniel Fabián Rodríguez. "Studies on the Growth Control of ZnO Nanostructures synthesized by the Chemical Method." *Matéria (Rio de Janeiro)* 23, no. 2 (2018).
- [44]. Najafi, V. and Kimiagar, S., 2018. Cd-free Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cell on a flexible substrate using nano-crystal ink. *Thin Solid Films*, 657, pp.70-75.
- [45]. Lo, S.S. and Huang, D., 2010. Morphological variation and Raman spectroscopy of ZnO hollow microspheres prepared by a chemical colloidal process. *Langmuir*, 26(9), pp.6762-6766.
- [46]. Khan, Aurangzeb. "Raman spectroscopic study of the ZnO nanostructures." *J. Pak. Mater. Soc* 4, no. 1 (2010).

Abstract:

Nowaday, various methods are used to identify gases. A gas sensor is a type of converter that detects gas molecules and produces signals in proportion to the concentration of the gas. Among the types of gas sensors, metal oxide semiconductor sensors are the most promising gas sensors that have been used to detect gases even at low concentrations. In this thesis, Zinc Oxide (ZnO) nanostructures have been studied as a gas sensor to detect ethanol vapor. For this purpose, ZnO nanorods and ZnO thin films were selected. A two-step method was used to synthesize ZnO nanorods. In the first step, a thin layer of ZnO was coated by spin coating method as a seed layer on a glass substrate. Concentration of the deposition solution of seed layer was considered as a variable parameter. Then, ZnO nanorods was grown on the seed layer using a sol-gel method. Moreover Pulsed laser deposition (PLD) and Dip coating methods were used to synthesize ZnO thin films. In the dip coating method, a deposition solution with different concentrations was used to prepare ZnO thin film samples. The structure and morphology of all samples was studied with X-ray diffraction and scanning electron microscope. In addition, the optical properties of the samples were determined using an Ultraviolet-visible (Uv-Vis) spectroscopy device. A hand-made setup was used to evaluate the gas sensor properties of the samples by measuring electrical resistance of the samples in air and exposed to ethanol vapor. Seven different types of ZnO nanostructures were tested as sensors. Gas sensing results for ZnO nanorods show that these samples have a higher potential for use as a ethanol vapor sensor compared to ZnO thin film samples. The highest response to 100 ppm of ethanol for thin film samples was ~ 27% at 220 °C, which is about 10% lower than the ZnO nanorods sensor response at 220 °C. In addition, the response time in the nanorods based sensors are smaller than the sensors based on thin film samples, which is a great advantage. For example, the smallest response time for sensors based on ZnO nanorods is measured at about 132 seconds (S-1, 100 ppm concentration), while the lowest response time for thin film sensors is about 237 seconds for the same amount of ethanol.

Key word: Zinc oxide nanostructures, Nanorods, Thin films, Gas sensor, Ethanol vapor



Shahrood University of Technology

Faculty of physics and nuclear engineering

M.Sc. Thesis in Nano Physics

**Investigation of Gas Sensor Properties Based on Zinc
Oxide Nanostructures**

Reyhaneh Ghoshei

Supervisers:

Dr. Morteza Izadi Fard

Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi

Desember 2019