

السلام عليكم



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده فیزیک

گرایش نانو فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

بررسی مکانیزم حسگری در حسگرهای نانو ساختار گاز اتانول

نگارنده: سحر افضلی

استاد راهنما

دکتر حمید هراتی زاده

بهمن ۱۳۹۹

تقدیم بہ

خدائی کہ آفرید

جہان را، انسان را، عقل را، علم را، معرفت را، عشق را

و بہ کسانی کہ عشقان را در وجودم دمید:.....

شکر و قدردانی

بر خود واجب می‌دانم از استاد فرزانه جناب آقای دکتر هراتی زاده که به عنوان استاد راهنما در

مراحل مختلف این پایان نامه همواره با سعه صدر در کنار من بودند

و در طول مدت تحصیل از راهنمایی‌های اخلاقی و علمی ایشان بهره‌جسته‌ام شکر و قدردانی نمایم.

تعمدنامه

این جانب سحر افضلی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته نانو فیزیک دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تحت عنوان "بررسی مکانیزم حسگری در حسگرهای نانو ساختار گاز اتانول" تحت راهنمایی جناب آقای دکتر حمید هراتی زاده متعهد می شوم.

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

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

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

چکیده

حسگرهای گاز برای تشخیص گازهای خطرناک از اهمیت اساسی برخوردار هستند، زیرا گازهای سمی اغلب قابل اشتعال، بدون بو، بی‌رنگ، نامرئی، هستند و به‌سرعت تبخیر می‌شوند. در مقایسه با سایر مواد مورد استفاده در کاربردهای حسگرهای گاز، نیمه‌رساناهای اکسید فلزی به دلیل هزینه کم، طراحی ساده و سهولت تولید، زمان پاسخ کوتاه و دامنه تشخیص گسترده توجه زیادی را برای تشخیص گاز به خود جلب کرده‌اند. هدف این پژوهش بررسی نتایج تجربی سنتز نانو ساختارهای ZnO و تحلیل مکانیزم حسگری گاز اتانول می‌باشد. ابتدا در بخش تجربی به روش سنتز و مطالعه‌ی ویژگی‌های ساختاری، ریخت‌شناسی نانو ورقه‌های متخلخل ZnO پرداخته شد. سپس عوامل مؤثر بر افزایش کارایی حسگر مورد پژوهش قرار گرفت. تحلیل الگوی XRD در نمونه‌ی بعد از باز پخت، حاکی از وجود ZnO با تبلور بالا است که مقایسه دو نمونه بعد از باز پخت نشان داد با افزایش دمای باز پخت تعداد صفحات (۰۰۲) که احتمالاً تهی جای اکسیژن بیشتری دارد، افزایش می‌یابد. تصاویر FE-SEM نمونه‌ها نیز تأکیدی بر تشکیل نانو ورقه‌های متخلخل ZnO بود که همچنین با افزایش دما افزایش تخلخل در نمونه‌ها مشاهده شد. نتایج بررسی حسگری نمونه‌ها نشان داد که پاسخ حسگر در حضور غلظت‌های مختلف گاز اتانول و در دما عملیاتی متفاوت برای نمونه Z-5 از بیشترین مقدار برخوردار است. به‌طوری‌که پاسخ نمونه Z-3 در دمای 300°C و در غلظت ۸۰۰ ppm، ۴۱٪ و پاسخ نمونه Z-5 در همان غلظت و همان دما ۵۲٪ بود.

واژه‌های کلیدی: اکسید روی، گرما آبی، حسگرهای اکسید فلزی، مکانیزم حسگری

فهرست مطالب

فصل ۱: کلیات

۱-۱ مقدمه	۲
۲-۱ تعریف حسگرهای گازی	۳
۳-۱ تاریخچه حسگری	۳
۴-۱ کاربرد حسگرهای اکسید فلزی	۴
۵-۱ معرفی گاز اتانول	۵
۶-۱ اهمیت حسگری گاز اتانول	۵
۷-۱ جمع‌بندی	۶

فصل ۲: مروری بر مطالعات گذشته

۱-۲ مقدمه	۸
۲-۲ سنتز نانو میله‌های یک‌بعدی ZnO به روش هیدروترمال برای کاربرد حسگر گاز اتانول	۸
۱-۲-۲ بررسی خواص ساختاری	۹
۲-۲-۲ خواص حسگری گاز	۱۱
۳-۲-۲ بررسی مکانیزم حسگری	۱۳
۳-۲ سنتز نانو گل‌های ZnO به روش هیدروترمال و بهبود ویژگی‌های حسگری به منظور تشخیص گاز اتانول	۱۵
۱-۳-۲ بررسی خواص ساختاری	۱۶
۲-۳-۲ خواص حسگر گازی	۱۸
۳-۳-۲ بررسی مکانیزم حسگری	۱۹
۴-۲ سنتز نانو ورقه‌های متخلخل ZnO به روش هیدروترمال به منظور حسگری گاز اتانول	۲۰
۱-۴-۲ بررسی خواص ساختاری	۲۱
۲-۴-۲ خواص حسگر گازی	۲۲
۳-۴-۲ بررسی مکانیزم حسگری	۲۳
۵-۲ سنجش فوق‌العاده بالا گاز اتانول با استفاده از میکرو گل‌های متخلخل ZnO	۲۵
۱-۵-۲ بررسی خواص ساختاری	۲۵

۲۷	۲-۵-۲ خواص حسگر گازی.....
۲۹	۳-۵-۲ بررسی مکانیزم حسگری.....
۳۰	۶-۲ جمع‌بندی

فصل ۳: مکانیزم حسگری و معیارهای ارزیابی حسگرهای گاز اکسید فلزی

۳۲	۱-۳ مقدمه
۳۲	۲-۳ مکانیزم عملکرد حسگرهای نیمه‌رسانا اکسید فلزی
۳۴	۳-۳ چگالی حامل‌های بار اکثریت
۳۶	۴-۳ نیمه‌رساناهای اکسید فلزی نوع n و نوع p
۴۰	۵-۳ تأثیر اندازه دانه بر مکانیزم حسگری
۴۲	۶-۳ پارامترهای ارزیابی حسگر گاز
۴۲	۱-۶-۳ پاسخ حسگر
۴۳	۲-۶-۳ دمای عملیاتی
۴۵	۳-۶-۳ گزینش گری
۴۷	۴-۶-۳ پایداری
۴۷	۵-۶-۳ زمان پاسخ و زمان بازیابی
۴۸	۷-۳ جمع‌بندی

فصل ۴: بررسی و تحلیل تجربی سنتز نانوساختارهای اکسید روی و حسگری گاز اتانول

۵۰	۱-۴ مقدمه
۵۰	۲-۴ روش‌های سنتز
۵۰	۱-۲-۴ روش هیدروترمال
۵۱	۲-۲-۴ سنتز ZnO به روش هیدروترمال و بررسی اثر باز پخت در سنتز این ماده
۵۲	۳-۴ روش‌های مشخصه‌یابی و اندازه‌گیری خواص ساختاری
۵۲	۱-۳-۴ مطالعه ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها
۵۶	۲-۳-۴ بررسی تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)
۵۹	۳-۳-۴ طیف‌سنجی EDX
۶۰	۴-۴ الکتروود گذاری
۶۰	۵-۴ لایه نشانی

۶-۴ راکتور تست حسگر گازی	۶۱
۷-۴ بررسی رفتار حسگری نمونه‌ها	۶۲
۸-۴ بررسی افزایش کارایی حسگر بر پایه نانو ورقه‌های متخلخل ZnO	۷۰
۹-۴ نتیجه‌گیری	۷۲
چشم‌انداز آینده	۷۳
مراجع	۷۴

فهرست اشکال

- شکل (۱-۲) نمودار الگوی XRD نمونه‌های سنتز شده در شرایط مختلف سورفکتانت ۹
- شکل (۲-۲) تصاویر SEM با بزرگنمایی کم و زیاد از محصولات ZnO سنتز شده در شرایط مختلف سورفکتانت. (a) و (b) فقط برای SDS، (c) و (d) فقط برای PEG400، (e) و (f) برای ترکیب SDS و PEG400 با نسبت مولی ۱:۱ است ۱۱
- شکل (۳-۲) (الف) زمان‌های پاسخ، (ب) زمان‌های بازیابی و (ج) پاسخ‌های ZNR یک‌بعدی در مواجهه با ۱۰۰ ppm اتانول به‌عنوان تابعی از دمای کار ۱۲
- شکل (۴-۲) تصویر شماتیک از مکانیزم سنجش ZNR های یک‌بعدی در معرض گاز اتانول ۱۵
- شکل (۵-۲) نمودارهای الگوی XRD محصولات به‌دست‌آمده با ریخت شناسی های مختلف: (الف) نانو ذرات، (ب) نانو صفحات و (ج) نانو گل ها ۱۶
- شکل (۶-۲) تصاویر SEM نمونه‌های ZnO: (a-b) نانو ذرات، (c-d) نانو صفحه و (e-f) نانو گل [۹] ۱۷
- شکل (۷-۲) (a) پاسخ سه حسگر ساخته‌شده از ZnO با ساختارهای مختلف نانو در معرض ۴۰۰ ppm اتانول در دماهای مختلف. (b) پاسخ سه حسگر تحت غلظت اتانول مختلف در ۳۵۰ °C. (c) منحنی پاسخ-بازیابی سه حسگر در دمای ۳۵۰ °C و در حضور ۴۰۰ ppm اتانول. (d) مکانیزم سنجش گاز در هوا و در حضور اتانول ۱۹
- شکل (۸-۲) (a) الگوی XRD و (b) طیف EDX از نانو صفحات ZnO سنتز شده ۲۱
- شکل (۹-۲) تصاویر SEM با بزرگنمایی (a) کم و (b) زیاد از نانو صفحات متخلخل ZnO ۲۲
- شکل (۱۰-۲) تغییرات مقاومت حسگر نانو ورقه متخلخل ZnO در حضور غلظت‌های مختلف اتانول در دمای کاری (a) ۴۵۰ °C، (b) ۴۰۰ °C، (c) ۳۵۰ °C و (d) ۲۵۰ °C (ه) منحنی پاسخ گاز به‌عنوان تابعی از غلظت مختلف اتانول ۲۳
- شکل (۱۱-۲) تصویر شماتیک مکانیزم سنجش حسگر بر پایه نانو ورقه متخلخل ZnO در حضور اتانول ۲۴
- شکل (۱۲-۲) نمودار الگوی XRD میکرو گل‌های متخلخل ZnO سنتز شد ۲۶
- شکل (۱۳-۲) (a – b) تصویر SEM از میکرو گل‌های متخلخل ZnO (c) تصویر FE-SEM از نانو صفحه متخلخل ZnO؛ (d – e) تصویر میکرو گل‌های غیر متخلخل ZnO. (f) تصویر SEM از نانو صفحات غیر متخلخل ZnO ۲۷
- شکل (۱۴-۲) رابطه بین پاسخ حسگر و دمای کار در حضور ۵۰ ppm گاز اتانول [۱۱] ۲۸

شکل (۲-۱۵) پاسخ حسگر بر پایه میکرو گل های متخلخل و غیر متخلخل ZnO به غلظت های مختلف اتانول در دمای °C ۲۶۰..... ۲۹

شکل (۲-۱۶) تصویر شماتیک مکانیزم سنجش گاز در حسگر بر پایه میکرو گل های متخلخل و غیر متخلخل ZnO..... ۳۰

۲-۶-جمع بندی ۳۰

شکل (۳-۱) تشکیل ساختارهای هسته-پوسته الکترونیکی در نیمه رساناهای اکسید فلزی (a) نوع n (b) نوع p..... ۳۳

شکل (۳-۲) نمودار شماتیک تغییر مقاومت حسگر هنگام قرار گرفتن در معرض گاز کاهنده در حسگرهای MOS نوع n (شکل سمت چپ) و نوع p (شکل سمت راست) ۳۵

شکل (۳-۳) مکانیزم سنجش نیمه رساناهای اکسید فلز نوع n هنگامی که در معرض گاز کاهنده قرار می گیرند ناحیه رسانش گسترش می یابد ۳۷

شکل (۳-۴) سازوکار مکانیزم سنجش حسگر WO₃ هنگامی که در معرض هوا و در معرض گاز 3- hydroxy-2-butanone قرار می گیرد ۳۸

شکل (۳-۵) (a) نمایش شماتیک حسگرهای گاز NiO نوع p. (b) هنگام قرار گرفتن در معرض اکسیژن. (c) هنگام قرار گرفتن در معرض گاز کاهنده. (d) هنگام قرار گرفتن در معرض گاز اکسیدکننده..... ۳۹

شکل (۳-۶) تصویر شماتیک تأثیر اندازه بلور بر روی حساسیت حسگرهای اکسید فلزی: D>>2L (a) D>2L (b) D<2L (c) ۴۱

شکل (۳-۷) اثرات اندازه بلور SnO₂ بر پاسخ حسگری هنگامی که در معرض CO و H₂ قرار می گیرند ۴۲

شکل (۳-۸) منحنی تغییرات حساسیت بر حسب دمای کار ۴۳

شکل (۳-۹) گزارش شبیه سازی گونه های مختلف اکسیژن بر روی سطح SnO₂ ۴۵

شکل (۳-۱۰) پاسخ های WO₃ و WO₃ آلاینش یافته با Pt به گازهای هدف مختلف ۴۶

شکل (۳-۱۱) تغییرات پاسخ بر حسب دمای کار حسگر ZnO به 100 ppm گاز اتانول و کلرو بنزن..... ۴۷

شکل (۴-۱) الگوی XRD نمونه های Z، Z-3، Z-5 ۵۳

شکل (۴-۲) نمودارهای ویلیام سون هال برای نمونه های (الف) Z، (ب) Z-3 و (ج) Z-5 ۵۵

شکل (۴-۳) تصویر SEM مربوط به نمونه Z در مقیاس 100nm و 500 nm و 1µm ۵۷

شکل (۴-۴) تصویر SEM مربوط به نمونه Z-3 در مقیاس 100nm و 500 nm و 1µm ۵۸

شکل (۴-۵) تصویر SEM مربوط به نمونه Z-5 در مقیاس 100nm و 500 nm و 1µm ۵۸

- شکل (۴-۶) آنالیز EDX مربوط به نمونه Z ۵۹
- شکل (۴-۷) آنالیز EDX مربوط به نمونه Z-3 ۵۹
- شکل (۴-۸) آنالیز EDX مربوط به نمونه Z-5 ۶۰
- ۴-۵- لایه نشانی ۶۰
- شکل (۴-۹) تصویر شماتیک لایه نشانی به روش دراپ کستینگ ۶۱
- شکل (۴-۱۰) دستگاه حسگری آزمایشگاه سولار- سنس ۶۲
- شکل (۴-۱۱) نمودار تغییرات مقاومت برحسب زمان نمونه Z-3 در حضور غلظت 800 ppm گاز اتانول و در دمای 300°C ۶۳
- شکل (۴-۱۲) نمودار تغییرات مقاومت برحسب زمان نمونه Z-5 در حضور غلظت 800 ppm گاز اتانول و در دمای 300°C ۶۴
- شکل (۴-۱۳) نمودار پاسخ برحسب زمان نمونه Z-3 در دماهای (الف) 300°C ، (ب) 270°C ، (ج) 230°C و (د) 200°C و در حضور غلظت‌های مختلف اتانول ۶۵
- شکل (۴-۱۴) نمودار پاسخ برحسب زمان نمونه Z-5 در دماهای (الف) 300°C ، (ب) 270°C ، (ج) 230°C و (د) 200°C و در حضور غلظت‌های مختلف اتانول ۶۶
- شکل (۴-۱۵) پاسخ حسگر (الف) Z-3 و (ب) Z-5 به غلظت اشباع گاز اتانول در دماهای مختلف، (ج) مقایسه پاسخ دو نمونه به‌عنوان تابعی از دما ۶۷
- شکل (۴-۱۶) پاسخ حسگر (الف) Z-3 و (ب) Z-5 به غلظت‌های مختلف گاز اتانول در دمای کار مطلوب، (ج) مقایسه پاسخ دو نمونه به‌عنوان تابعی از غلظت‌های مختلف گاز اتانول ۶۸
- شکل (۴-۱۷) پاسخ حسگری نمونه Z-3 در سطح اشباع غلظت گاز اتانول (400 ppm) و در دمای کارکرد مطلوب 300°C ۶۹
- شکل (۴-۱۸) پاسخ حسگری نمونه Z-5 در سطح اشباع غلظت گاز اتانول (400 ppm) و در دمای کارکرد مطلوب 300°C ۶۹
- شکل (۴-۱۹) تصویر شماتیک مکانیزم تشخیص حسگر گاز مبتنی بر ZnO در معرض (a) هوا و (b) اتانول ۷۱

فهرست جداول

جدول (۱-۴) پارامترهای محاسبه شده از طیف پراش پرتو ایکس ۵۶

فصل ۱:

کلیات

۱-۱ مقدمه

امروزه فرآیندهای صنعتی به‌طور گسترده‌ای شامل استفاده و ساخت مواد بسیار خطرناک به‌خصوص گازهای سمی و قابل اشتعال است. انتشار این گازها خطر بالقوه‌ای برای انسان و محیط‌زیست پیرامون آن دارد. انسان همواره متناسب با نیازهای خود اقدام به تولید و استفاده از مواد موجود در طبیعت و همچنین ساخت دستگاه‌های مختلف می‌کند. امروزه با توجه به گسترش صنعت و همچنین افزایش استفاده از مواد شیمیایی مختلف در فعالیت‌های گوناگون، اهمیت خطرناک بودن برخی از مواد شیمیایی برای انسان و محیط‌زیست پیرامون آن بیش‌ازپیش موردتوجه قرار گرفته است. از سویی دیگر دانش به اینک که چه میزان از این گازها در یک محیط وجود دارد، می‌تواند به انسان در انجام برخی از فعالیت‌ها از جمله نظارت بر کیفیت هوا، نشت خطرناک ^۱ LPG در خودروها و همچنین دستگاه‌های ایمنی ادوات جنگی مانند سیستم شناسایی گازهای سمی و تشعشعات رادیواکتیو و غیره یاری نماید. لازمه تمامی موارد یادشده، توانایی انسان در میزان کنترل محیط پیرامون خود و بررسی تغییرات آن است؛ که بدین منظور مستلزم استفاده از ابزارهای مختلف مانیتورینگ^۲ می‌باشد که در ابتدای این مسیر حسگرها قرار دارند، ازاین‌رو امروزه استفاده از حسگرها در کاربردهای متنوع و بخش‌های مختلف زندگی بشر افزایش یافته است. استفاده روزافزون از این حسگرها در بخش‌های مختلف زندگی بشر، توجه بسیاری از محققان را در سراسر جهان به خود جلب کرده است به‌گونه‌ای که تلاش برای بهبود کارایی و عملکرد این حسگرها در چند دهه اخیر افزایش یافته است.

همچنین با پیشرفت فناوری نانو دانشمندان توانسته‌اند افق جدیدی را در زمینه حسگرهای گازی به دست آورند. حسگرهای گازی ساخته‌شده در مقیاس نانو بسیار حساس، انتخابی و پاسخگو هستند؛ بنابراین تأثیر فناوری نانو بر روی حسگرهای نانو بسیار زیاد است [۱، ۲].

^۱ Liquefied petroleum gas

^۲ Monitoring

ابتدا در فصل اول کلیات پژوهش و اهمیت انجام آن برشمرده شده است. فصل دوم، به بررسی مطالعات آزمایشگاهی گذشته پرداخته شده است. در فصل سوم مکانیزم سنجش حسگرهای گازی اکسید فلزی بررسی شده است و همچنین در فصل چهارم نتایج آزمایش‌های اولیه و مشخصه یابی حاصل از پژوهش انجام شده برشمرده شده و پیشنهادهایی برای پژوهش‌های بعدی ارائه شده است.

۲-۱ تعریف حسگرهای گازی

واژه حسگر از لغت لاتین “sentire” برگرفته شده است که به معنی درک و مشاهده کردن می‌باشد. در تعریف کلی، حسگر یک دستگاه، ماشین و یا یک زیرسیستم است که هدف آن شناسایی رخدادها یا تغییرات در محیط خود و ارسال اطلاعات به صورت یک خروجی کاربردی است. یک حسگر همیشه با وسایل الکترونیکی دیگری مورد استفاده قرار می‌گیرد. درواقع حسگر وسیله‌ای است که یک کمیت فیزیکی را اندازه گرفته و آن را به یک سیگنال الکترونیکی تبدیل می‌کند که به وسیله یک ناظر یا دستگاه اندازه‌گیری قابل رؤیت می‌باشد [۳].

۳-۱ تاریخچه حسگری

تاریخچه‌ی حسگری گاز به قرن گذشته برمی‌گردد، جایی که کارگران معادن ازجمله مهم‌ترین گروه‌هایی بودند که از اهمیت تشخیص گازهای خطرناک در محیط خودآگاه شدند. در سال‌های اولیه، حیوانات کوچک مانند پرندگان یک جایگزین ضعیف برای سنجش این خطر بودند. در دهه‌های گذشته دانشمندان به پیشرفت حسگرهای گازی مختلفی مانند حسگرهای الکتروشیمیایی، حسگرهای سوخت کاتالیزوری و غیره پرداخته‌اند. این حسگرها کاربردهای وسیعی در مهندسی شیمی، پزشکی، کشاورزی، معماری و

غیره دارند. همچنین در قرن گذشته چندین نوع عمده از حسگرهای گازی به‌طور تجاری توسعه یافته‌اند. یک نوع مهم از حسگرهای تجاری حسگرهای اکسید فلزی نیمه‌رسانا^۱ هستند [۴].

۱-۴ کاربرد حسگرهای اکسید فلزی

در چند دهه گذشته نیمه‌رساناهای اکسید فلزی به دلیل کم‌هزینه بودن و سادگی نسبی به‌عنوان حسگر گاز موردبررسی قرار گرفته‌اند. اکسیدهای فلزی دارای طیف گسترده‌ای از خصوصیات الکترونیکی، شیمیایی و فیزیکی هستند که اغلب به تغییرات محیط شیمیایی پیرامون خود بسیار حساس هستند. به دلیل این ویژگی‌ها، اکسیدهای فلزی به یکی از محبوب‌ترین حسگرهای تجاری تبدیل شده‌اند. گزارش شده است که مواد زیادی به‌عنوان حسگرهای اکسید فلز از جمله اکسیدهای فلزی تک جزئی مانند ZnO ، SnO_2 ، WO_3 ، TiO_2 و Fe_2O_3 قابل استفاده هستند.

حسگرهای مبتنی بر رسانش نیمه‌رساناهای اکسید فلزی به دلیل هزینه کم، تنوع زیاد، حساسیت مناسب، سهولت استفاده و قابلیت شناسایی تعداد زیادی از گازها به‌صورت گسترده‌ای به‌عنوان حسگر گاز موردبررسی قرار گرفته‌اند. حسگرهای مبتنی بر رسانش، غلظت گاز هدف را به‌وسیله تغییر مقاومت الکتریکی ثبت می‌کنند علت شهرت این حسگرها به نام مقاومتی نیز به همین خاطر می‌باشد. این حسگرها عمدتاً از نیمه‌رسانا اکسید فلزی ساخته می‌شوند. ZnO از اولین اکسیدهای نیمه رسانایی است که به‌عنوان حسگر گاز استفاده شده است و همواره به علت خواصی همچون پایداری شیمیایی و حرارتی بالا، حساسیت به طیف وسیعی از گازها، قیمت ارزان، زمان پاسخ کوتاه، ساخت آسان و امکان تهیه ذرات در مقیاس نانو موردتوجه بوده است [۵].

¹ Semiconductor metal oxide sensors

بنابراین ZnO به دلیل خواص عملکردی بسیار خوبی که دارد دارای کاربردهای فراوانی است و از این جهت تبدیل به ماده‌ای مهم برای انجام تحقیق و پژوهش در زمینه ساخت حسگرهای نیمه‌رسانا اکسید فلزی شده است [۶].

۵-۱ معرفی گاز اتانول

اتانول (C_2H_5OH) گازی قابل احتراق و بی‌رنگ با بوی تحریک‌کننده بوده که به دلیل کاربردهای متنوع آن در زیست پزشکی، بیمارستان‌ها، صنعت شراب، آزمایشگاه‌ها و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرد. این گاز در صنعت به عنوان حلال و ماده واسطه شیمیایی برای تولید بیشتر ترکیبات آلی استفاده می‌شود. همچنین به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی با هر نسبتی در آب حل می‌شود. اتانول در مقایسه با ترکیبات آلی که وزن مولکولی یکسانی با آن دارند، نقطه جوش بالاتری دارد. جرم مولکولی آن $46/069$ است. نقطه ذوب آن $114^{\circ}C$ و نقطه جوش آن $78/37^{\circ}C$ است [۷].

۶-۱ اهمیت حسگری گاز اتانول

اتانول در بسیاری از فعالیتهای صنعتی و علمی کاربرد دارد. اتانول با فرمول شیمیایی C_2H_5OH به عنوان ماده اولیه بسیاری از صنایع مانند صنایع شوینده و ضد عفونی‌کننده‌ها، حلال‌ها، مواد غذایی و نیز به عنوان سوخت شناخته شده است. بخار گاز اتانول یک گاز خواب‌آور و با طبیعت سمی و قابلیت اشتعال می‌باشد. قرار گرفتن در معرض بخار الکل به صورت مداوم امکان بروز سرطان کبد و به خصوص در زنان احتمال سرطان سینه را افزایش می‌دهد؛ بنابراین تقاضا و درخواست‌های فراوانی جهت اندازه‌گیری و کنترل غلظت اتانول در صنایع مختلف وجود دارد. به عنوان مثال با اندازه‌گیری میزان غلظت بخار اتانول در بالای ظرف تخمیر می‌توان نرخ تولید الکل را در آن کنترل نمود. همچنین استفاده از حسگر بخار اتانول در حوزه‌های تحقیقاتی مانند زیست‌شناسی، علوم غذایی، کشاورزی و بررسی‌های محیطی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. یکی از کاربردهای مهم حسگر اتانول در حوزه انتظامی، کنترل

و شناسایی رانندگانی که از مشروبات الکلی استفاده کرده‌اند، می‌باشد. برای این کار باید حسگر قابلیت اندازه‌گیری حداقل ۲۰۰ ppm بخار اتانول را داشته باشد که متناظر با تقریباً ۰/۵ گرم اتانول در هر لیتر است. از این جهت نیاز به استفاده از حسگرها در کاربردهای متنوع و بخش‌های مختلف صنعت به صورت روزافزون افزایش می‌یابد [۸].

۷-۱ جمع‌بندی

در این فصل به ضرورت بررسی و مطالعه حسگرهای گازی پرداخته شد و سپس به طور تخصصی ساختار و کاربردهای حسگر اتانول مورد بررسی قرار گرفت.

فصل ۲:

مروری بر مطالعات گذشته

۱-۲ مقدمه

در این فصل مروری بر پژوهش‌های صورت گرفته در زمینه سنتز، مشخصه یابی و مکانیزم حسگرهای گازی پرداخته می‌شود. با توجه به هدف این پژوهش مقالاتی مورد بررسی قرار گرفته‌اند که از روش سنتز هیدروترمال برای تهیه نانو ذرات ZnO استفاده شده است و مکانیزم های سنجش گاز مورد پژوهش قرار گرفته‌اند.

۲-۲ سنتز نانو میله‌های یک بعدی ZnO به روش هیدروترمال برای

کاربرد حسگر گاز اتانول با عملکرد بالا:

سیکای ژائو^۱ و همکاران [۹] به سنتز نانو میله‌های یک بعدی به روش هیدروترمال پرداخته‌اند و همچنین اثرات سورفکتانت^۲ را بر روی پاسخ حسگری نانو میله‌های ZnO مورد بررسی قرار داده‌اند. برای سنتز نانو میله‌های ZnO از روش هیدروترمال ابتدا ۱/۸ mMol استات روی ($\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) در ۱۰۵ mL آب مقطر حل شد، سپس به مدت ۱۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. پس از آن، ۱۱ mL محلول ۰/۲۵ M سدیم هیدروکسید (NaOH) در محلول بالا تحت هم زدن مغناطیسی شدید اضافه شد. بعد از آن ۱۵ mL محلول سدیم دودسیل سولفات (SDS^3)، ۰/۱ M و ۰/۶۴ mL پلی اتیلن گلیکول ($\text{PEG}400^4$) به عنوان سورفکتانت طی ۵ دقیقه به صورت پیاپی به محلول فوق اضافه شد و سپس محلول به دست آمده به مدت ۴۵ دقیقه درون محفظه فراصوت قرار داده شد. بعد از آن محلول به دست آمده به یک اتوکلاو ضد زنگ تفلون با ظرفیت ۲۰۰ mL منتقل شد و در دمای 160°C برای ۱۵ ساعت گرم شد.

¹ Sikai Zhao

² Surfactant

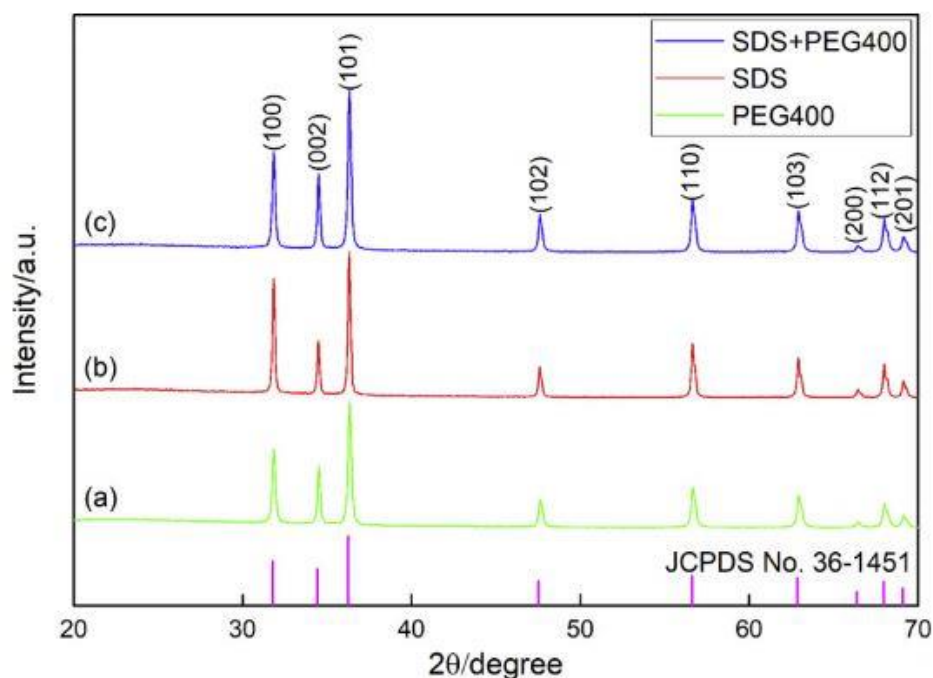
³ Sodium dodecyl sulfate

⁴ Polyethylene glycol 400

رسوبات سفیدرنگ پس از سرد شدن اتوکلاو به صورت طبیعی، چندین بار با آب مقطر و اتانول شست‌وشو داده شدند و در دمای 80°C به مدت ۶ ساعت خشک شدند. سرانجام، پودرهای آماده شده در دمای 400°C به مدت ۴ ساعت باز پخت شدند.

۱-۲-۲ بررسی خواص ساختاری

شکل (۱-۲) الگوی XRD محصولات ZnO با مواد مختلف سورفکتانت را نشان می دهد. همان طور که در شکل مشاهده می شود تمام الگوی پراش به خوبی با ساختار شش گوشه خالص با ثابت های شبکه $a=b=0.32498\text{ nm}$ و $c=0.52066\text{ nm}$ برابر می باشد که مطابق با کارت استاندارد است (JCPDS card no.36-1451)؛ و از همه مهم تر، هیچ قله ناخالصی مشخصی مشاهده نمی شود که نشان دهنده خلوص بالای محصولات است.



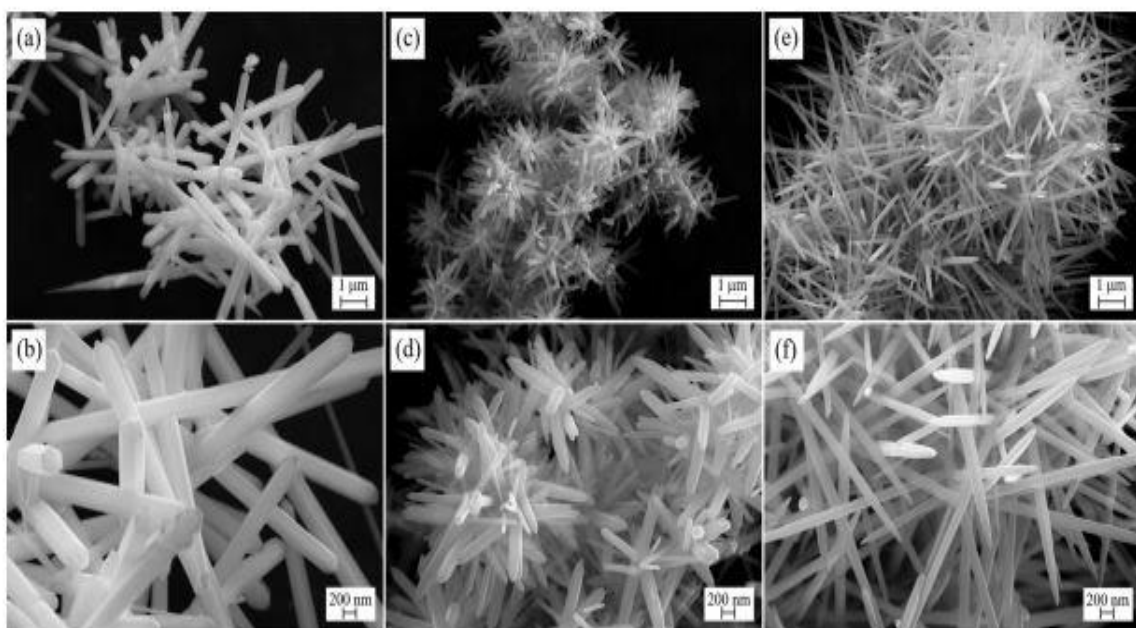
شکل (۱-۲) نمودار الگوی XRD نمونه های سنتز شده در شرایط مختلف سورفکتانت [۹]

¹ X-ray diffraction

در شکل (۲-۲) تصاویر ${}^1\text{FE-SEM}$ از محصولات ZnO با کمک شرایط مختلف سورفکتانت نشان داده شده است. با توجه به شکل در صورتی که از SDS به عنوان سورفکتانت استفاده می شود، محصولات میله مانند و دارای توزیع اندازه گسترده ای با قطر ۳۱۰ تا ۵۴۰ nm و طول ۲/۰ - ۵/۲ μm هستند (شکل (۲-۲) (a) و (b))؛ و هنگامی که فقط از PEG400 به عنوان سورفکتانت استفاده می شود، محصولات گل مانند هستند و توسط ${}^2\text{ZNR}$ های نامنظم کوتاه با قطر ۷۰ تا ۲۲۰ nm و طول ۰/۶ تا ۱/۰ μm ترکیب می شوند (شکل (۲-۲) (c) و (d)). مهم تر از همه، هنگامی که از مخلوط SDS و PEG400 به عنوان سورفکتانت ترکیبی استفاده می شود، ZNR های یک بعدی یکنواخت با نسبت طول به قطر زیاد به دست می آیند (شکل ۲-۲ (e) و (f)). اندازه محصولات دارای قطر ۱۲۰ تا ۱۸۰ nm و طول ۲/۴ تا ۴/۵ هستند، بدین معنی است که محصولات ZnO با استفاده از سورفکتانت ترکیبی دارای سطح ویژه بیشتری نسبت به مواردی هستند که فقط از SDS یا PEG400 به عنوان سورفکتانت استفاده می شوند؛ بنابراین، این ZNR های یک بعدی می توانند گاز بیشتری را جذب کرده و جایگاه های فعال تری را برای افزایش خواص حسگری گاز فراهم کنند. نتایج نشان می دهد که سورفکتانت های SDS و PEG400 نقش مهمی در کنترل ریخت شناسی و اندازه محصولات در طی فرآیند هیدروترمال دارند.

¹ Field emission scanning electron microscope

² ZnO NanoRods



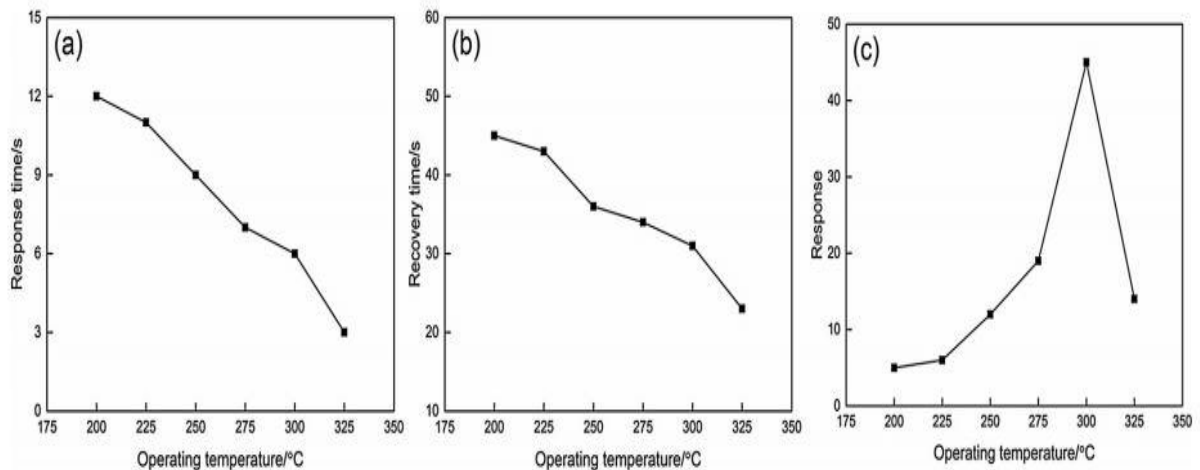
شکل (۲-۲) تصاویر SEM با بزرگنمایی کم‌وزیاد از محصولات ZnO سنتز شده در شرایط مختلف سورفاکتانت. (a) و (b) فقط برای SDS، (c) و (d) فقط برای PEG400، (e) و (f) برای ترکیب SDS و PEG400 با نسبت مولی ۱:۱ است [۹]

۲-۲-۲ خواص حسگری گاز

نتایج حاصل از پژوهش انجام‌شده توسط سیکای ژائو و همکاران نشان می‌دهد که عملکرد حسگرهای گاز بر اساس مواد اکسید فلزی به‌طور قابل‌توجهی تحت تأثیر دمای کار قرار می‌گیرد. زمان‌های پاسخ / بازیابی و حسگر پارامترهای مهمی برای ارزیابی عملکرد حسگرهای گاز هستند که نقشی اساسی در کاربردهای عملی دارند. نتایج مربوط به زمان‌های پاسخ / بازیابی و همچنین پاسخ حسگر در معرض ۱۰۰ ppm گاز اتانول در دمای مختلف کار در شکل (۲-۳) ارائه شده است. همان‌طور که در شکل (۲-۳) نشان داده شده است، در محدوده دمای عملیاتی ۲۰۰ تا ۳۲۵ °C، زمان پاسخ و بازیابی به ترتیب از ۱۲ به ۳ ثانیه و ۴۵ به ۲۳ ثانیه به‌طور چشمگیری کاهش می‌یابد که به جذب سریع‌تر و سینتیک دفع گاز در سطح ZNR های یک‌بعدی نسبت داده می‌شود.

اگرچه افزایش دمای کار می‌تواند به‌طور قابل‌توجهی زمان پاسخ / بازیابی را کوتاه کند، اما در اکثر حسگرهای گاز مبتنی بر مواد اکسید فلزی، پاسخ حسگر در دمای عملیاتی بالاتر بسیار کاهش می‌یابد.

شکل (۳-۲) (ج) وابستگی پاسخ حسگر به دمای کار را پس از قرار گرفتن در معرض ۱۰۰ ppm گاز اتانول نشان می‌دهد. می‌توان مشاهده کرد که با افزایش دمای کار، پاسخ به تدریج افزایش می‌یابد و در دمای کار ۳۰۰ °C، بهترین پاسخ به دست می‌آید. پس از آن، با افزایش دمای عملکرد، پاسخ حسگر به شدت کاهش می‌یابد. این پدیده‌ها را می‌توان با سینتیک جذب و دفع گاز در سطح ZNR های یک‌بعدی توضیح داد. با افزایش دمای کار، به این دلیل پاسخ بهتری مشاهده می‌شود که مولکول‌های گاز اتانول جذب‌شده به اندازه کافی فعال‌شده‌اند تا با اکسیژن جذب‌شده واکنش دهند که این اتفاق تا دمای بهینه مشخص ادامه می‌یابد. هنگامی که دمای کار بالاتر از دمای بهینه باشد، جذب گاز اتانول و اکسیژن بر روی سطح دشوار شده و شروع به وا جذب از سطح ZNR های یک‌بعدی قبل از واکنش می‌کند که منجر به کاهش پاسخ حسگر می‌شود. در نتیجه، دمای عملیاتی بهینه یک نقطه تعادل برای دو اثر فوق است و برای بسیاری از حسگرهای گاز بر اساس مواد اکسید فلزی که قبلاً گزارش شده است، دمای عملیاتی بهینه وجود دارد. همچنین دمای عملیاتی ۳۰۰ °C به عنوان دمای عملیاتی بهینه برای اندازه‌گیری‌های سنجش گاز در این مقاله انتخاب می‌شود.

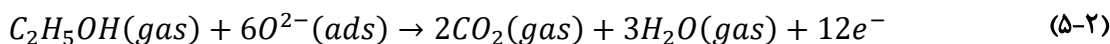
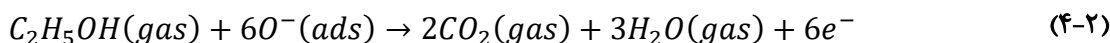


شکل (۳-۲) (الف) زمان‌های پاسخ، (ب) زمان‌های بازیابی و (ج) پاسخ‌های ZNR یک‌بعدی در مواجهه با ۱۰۰ ppm اتانول به عنوان تابعی از دمای کار [۹]

۳-۲-۲ بررسی مکانیزم حسگری

مکانیزم حسگری ZNR های یک بعدی نسبت به گاز اتانول در شکل (۴-۲) نشان داده شده است. به طور گسترده ای پذیرفته شده است که مکانیزم حسگرهای ZnO را می توان با توجه به سینتیک جذب و دفع گاز در سطح مواد ZnO توضیح داد.

در معرض هوا، اکسیژن بر روی سطح ZNR یک بعدی جذب می شود و الکترون ها را از نوار رسانش می گیرد و گونه های اکسیژن جذب شیمیایی شده (O_2^- ، O^- و O^{2-}) را تشکیل می دهد که نوع آن ها به دمای عملکرد حسگر بستگی دارد (معادله ۱-۲ تا ۳-۲) در این حالت، همان طور که در بالا تجزیه و تحلیل شد، در دمای عملیاتی بهینه $300^\circ C$ ، گونه های O^- و O^{2-} بر روی سطح ZNR یک بعدی جذب می شوند.



به دلیل از دست رفتن الکترون نوار رسانش، یک منطقه ضخیم تخلیه الکترون با سد پتانسیل بالا بر روی سطح ZNR یک بعدی ایجاد می شود و در نتیجه مقاومت حسگر بالا می رود؛ اما، سد پتانسیل سطحی تشکیل شده مانع روند انتقال الکترون می شود، بنابراین هنگامی که مولکول های اکسیژن جذب شده اشباع می شوند، مقاومت حسگر پایدار خواهد شد؛ و هنگامی که حسگر در معرض گاز اتانول قرار می گیرد، گونه های اکسیژن جذب شیمیایی شده می توانند با گاز اتانول واکنش دهند و CO_2 و H_2O تشکیل دهند (معادله (۴-۲) و (۵-۲)).

در نتیجه، الکترون های محبوس شده به نوار رسانش ZNR های یک بعدی بازمی گردند که این امر منجر به کاهش ضخامت منطقه تخلیه و همچنین کاهش سد پتانسیل می شود، یعنی غلظت حامل های اکثریت (الکترون) کاهش می یابد. به همین علت، مقاومت حسگر کاهش یافته و سیگنال

پاسخ تولید می شود. مقاومت حسگر هنگامی که گونه های اکسیژن جذب شیمیایی شده کاملاً با گاز اتانول واکنش می دهند، یک مقدار ثابت را حفظ می کند و هنگامی که حسگر مجدداً در معرض هوای تازه قرار می گیرد، اکسیژن هوا دوباره روی سطح ZNR یک بعدی جذب می شود و مقاومت حسگر دوباره به حالت اولیه خود بازمی گردد.

بر اساس مکانیزم ذکر شده در بالا، پاسخ حسگر متناسب با مقدار اکسیژن جذب شده مؤثر و انتشار گاز بر روی سطح مواد حسگری است؛ بنابراین، می توان عملکرد عالی حسگر را به نسبت طول به قطر زیاد و ساختار یک بعدی ZNR ها نسبت داد که می تواند به ترتیب یک سطح خاص بزرگ را با جایگاه های فعال کافی و انتشار گاز کافی به منظور عمل حسگری فراهم کند. علاوه بر این، نقص های^۱ سطح بلور نیز به عنوان یک عامل کلیدی در تعیین خواص حسگر گاز نانو مواد ZnO در نظر گرفته می شود که می تواند به دودسته طبقه بندی شود، به این صورت که روی بین نشینی^۲ (Zn_i)، روی نا به جای^۳ (Zn_o) و تهی جای اکسیژن^۴ (Vo) متعلق به دسته نقص دهنده هستند، در حالی که تهی جای روی (V_{Zn})، اکسیژن بین نشینی (O_i) و اکسیژن نا به جای (O_{Zn}) در دسته نقص گیرنده گروه بندی می شوند. با توجه به گزارشات نقص دهنده ها می توانند در بلورهای ZnO الکترون های آزاد را تولید کنند و به عنوان مکان های فعال برای جذب شیمیایی اکسیژن اتمسفر عمل کنند و در نتیجه باعث افزایش خواص حسگری گاز حسگرها بر اساس مواد ZnO می شود. (همچنین روشن است که نقایص گیرنده برعکس هستند) همان طور که در تجزیه و تحلیل^۵ XPS تأیید شده است، تعداد زیادی نقص دهنده Vo بر روی سطح ZNR وجود دارد که منجر به بهبود عملکرد حسگر نسبت به گاز اتانول می شود.

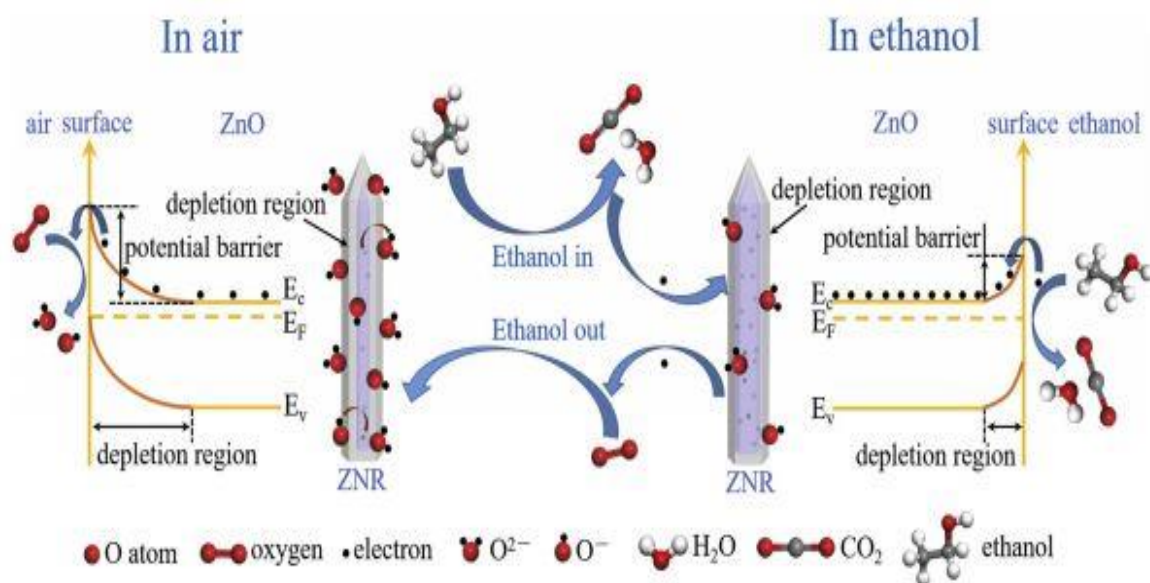
¹ defects

² interstitial

³ antisite

⁴ oxygen vacancy

⁵ X-ray Photoelectron Spectroscopy



شکل (۴-۲) تصویر الگووار از مکانیزم سنجش ZNR های یک بعدی در معرض گاز اتانول [۹]

۳-۲ سنتز نانو گل های ZnO به روش هیدروترمال و بهبود ویژگی های حسگری به منظور تشخیص گاز اتانول

لینگ ژو^۱ و همکاران [۱۰] اثرات مواد اولیه در سنتز به روش هیدروترمال برای ماده ی ZnO را مورد بررسی قرار دادند. در این آزمایش برای تهیه نانو گل های ZnO به روش هیدروترمال ابتدا ۰/۱M نیترات روی $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ و ۰/۱M سورفکتانت تری متیل آمونیوم برماید ($CTAB^+$) را در آب مقطر به مدت ۳ ساعت توسط همزن، هم زده شد. پس از آن ۰/۶M سدیم هیدروکسید (NaOH) به آرامی به محلول فوق اضافه شد. پس از هم زدن به مدت ۰/۵ ساعت، محلول به دست آمده به یک اتوکلاو استیل ضد زنگ تغلون منتقل شد و برای مدت ۱۶ ساعت و در دمای $150^\circ C$ درون کوره قرار داده شد. سپس به طور طبیعی به دمای اتاق سرد شد. در انتها رسوبات سفید تشکیل شده و برای شست و شو، این

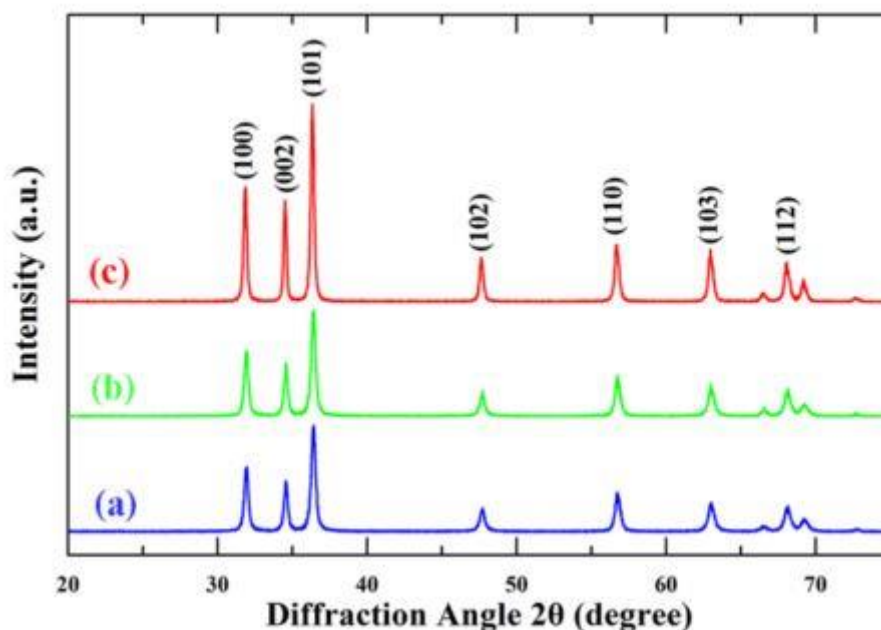
¹ Ling Zhu

² $(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$

محصولات با چندین بار با آب مقطر و اتانول سانتریفیوژ شده سپس در دمای 60°C به مدت ۲۴ ساعت در هوا خشک شد. در انتها با کلسینه کردن رسوب در 500°C به مدت ۲ ساعت، نانو ذرات ZnO به دست آمد. نانو صفحات و نانو ذرات ZnO نیز به همین روش تهیه شده‌اند تنها تفاوت به ترتیب در عدم وجود CTAB و افزودن سدیم هیدروکسید 0.2 M بود.

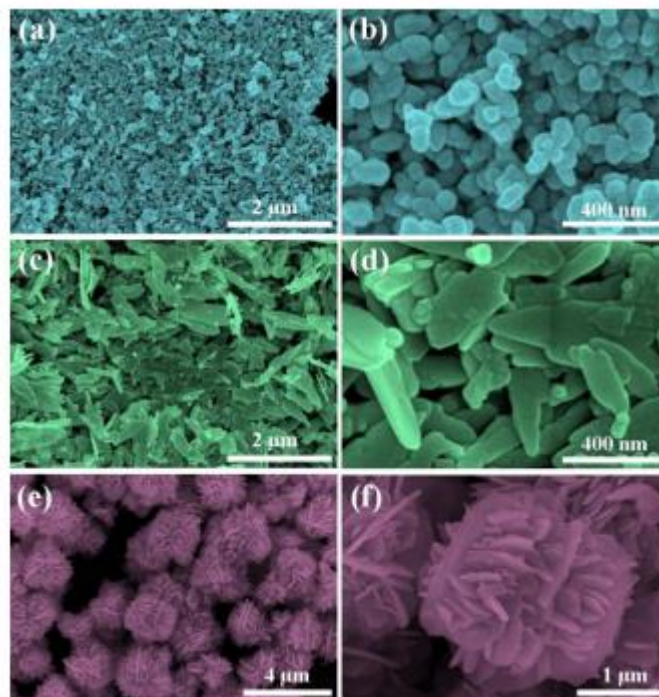
۱-۳-۲ بررسی خواص ساختاری

برای تعیین فاز محصولات، الگوهای XRD سه نمونه با ریخت‌شناسی متفاوت در شکل (۵-۲) بررسی شده است. تمام قله‌های پراش سه نمونه دقیقاً با نمونه‌های ZnO استاندارد مطابقت دارد (JCPDS Card No. 36-1451). هیچ قله اضافی دیگری ناشی از ناخالصی‌ها مشاهده نمی‌شود که این حاکی از خلوص بالای همه نمونه‌ها است.



شکل (۵-۲) نمودارهای الگوی XRD محصولات به دست آمده با ریخت‌شناسی‌های مختلف: (الف) نانو ذرات، (ب) نانو صفحات و (ج) نانو گل‌ها [۱۰]

با توجه به شکل (۶-۲) ریخت‌شناسی محصولات به‌دست‌آمده توسط SEM بررسی می‌شود. شکل (۶-۲) (a) و (b) تصاویر SEM از نانو ذرات ZnO را نشان می‌دهد، می‌توان نانو ذرات را مشاهده کرد که کوچک و نامنظم هستند و قطر متوسط آن‌ها در محدوده ۴۰ تا ۸۰ nm است. شکل (۶-۲) (c) و (d) تصاویر SEM از نانو صفحات را نشان می‌دهد، به صورتی که می‌توان مشاهده کرد تعداد زیادی نانو صفحات با ضخامت ۳۰ nm به‌طور تصادفی و بدون هیچ نظم‌ی روی هم قرار گرفته‌اند و هیچ ساختار دیگری یافت نمی‌شود. همچنین نانو گل‌های ZnO در شکل (e) و (f) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود بسیاری از نانو گل‌های ZnO با قطر ۲ μm به‌طور یکنواخت در کل نمونه توزیع شده‌اند. اعتقاد بر این است که متفاوت از دو نانو ساختار دیگر، این نانو ساختار با فواصل و منافذ وسیع، برای بهینه‌سازی در عملکردهای سنجش گاز مفید است.



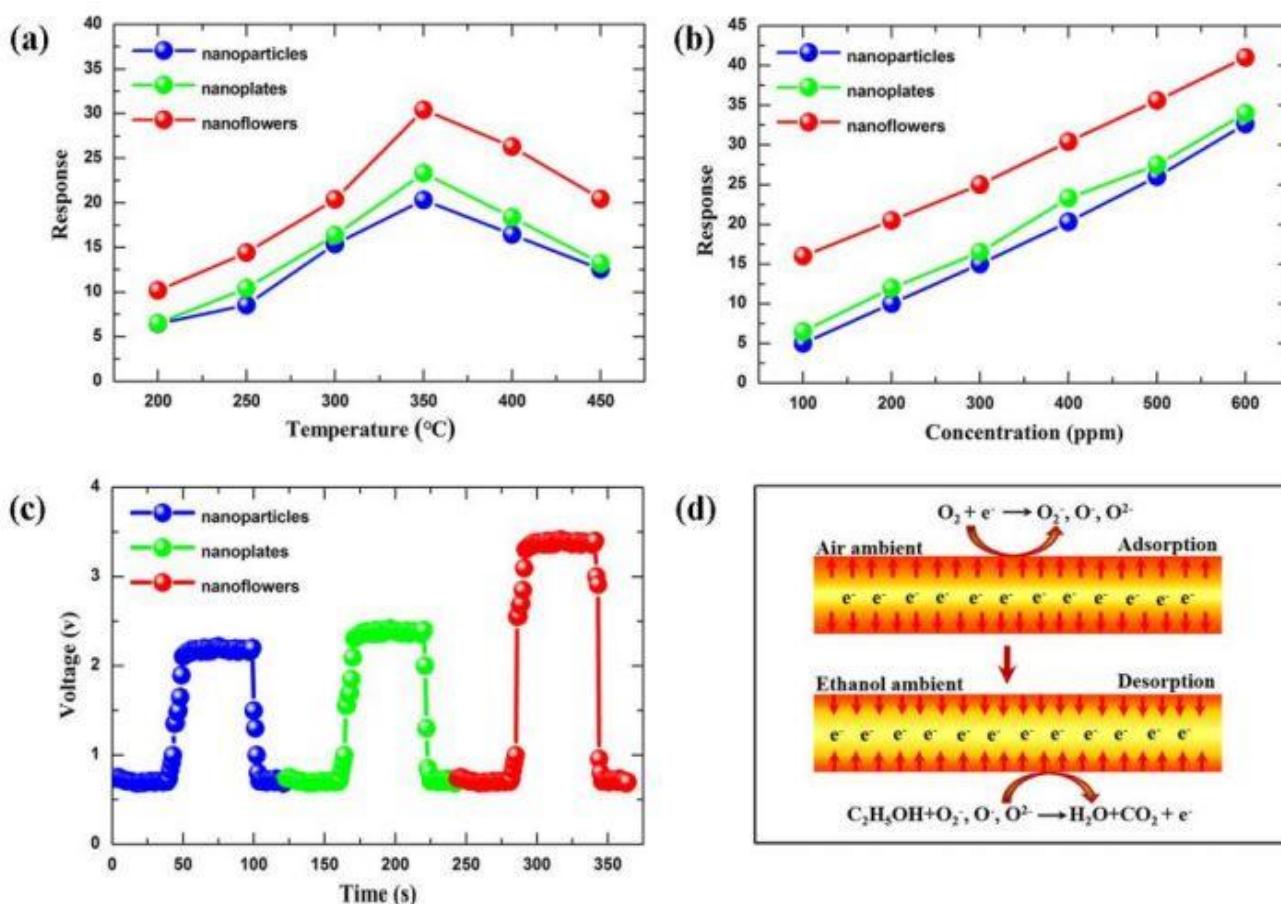
شکل (۶-۲) تصاویر SEM از نمونه‌های ZnO: (a-b) نانو ذرات، (c-d) نانو صفحه و (e-f) نانو گل [۱۰]

۲-۳-۲ خواص حسگر گازی

شکل (۷-۲) (a) پاسخ سه حسگر گاز را در دماهای مختلف کار از ۲۰۰ تا ۴۵۰ °C تحت غلظت ppm ۴۰۰ اتانول نشان می‌دهد که در آن می‌توان روند مشابهی را برای تغییر پاسخ مشاهده کرد که در ابتدا پاسخ افزایش می‌یابد و سپس با افزایش دما کاهش می‌یابد حداکثر پاسخ‌های گاز برای نانو ذرات، نانو صفحات و نانو گل‌ها به ترتیب در دمای عملیاتی مطلوب ۳۵۰ °C به ترتیب ۲۰/۳، ۲۳/۳ و ۳۰/۴ است. به‌وضوح، در میان هر سه حسگر، حسگر ساخته‌شده از نانو گل‌ها بیشترین واکنش را نسبت به گاز اتانول در تمام دمای بررسی‌شده نشان می‌دهد.

در مرحله بعدی، همان‌طور که در شکل (۷-۲) (b) ارائه شده است، پاسخ حسگرها نسبت به گاز اتانول در محدوده غلظتی ۱۰۰ تا ۶۰۰ ppm در دمای ۳۵۰ °C اندازه‌گیری می‌شود. با توجه به شکل پاسخ‌های هر سه حسگر گاز با افزایش غلظت اتانول در محدوده اندازه‌گیری شده تقریباً به‌صورت خطی افزایش می‌یابد. بار دیگر، حسگر ساخته‌شده از نانو گل‌ها پاسخ گاز بهتری نسبت به نانو ذرات و نانو صفحات نشان می‌دهد.

شکل (۷-۲) (c) ویژگی‌های پاسخ و بازیابی سه حسگر را در دمای ۳۵۰ °C تحت ppm ۴۰۰ گاز اتانول نشان می‌دهد که از آن می‌توان دریافت که ولتاژ حسگرها هنگامی که در معرض گاز اتانول قرار دارد به‌سرعت بالا می‌رود و در صورت خروج گاز اتانول به حالت اولیه خود بازمی‌گردد. تفاوت مشهود این سه مورد این است که ولتاژ حسگر ساخته‌شده از نانو گل از ولتاژ دو حسگر دیگر بیشتر است. علاوه بر این با توجه به تعریف، زمان پاسخ و زمان بازیابی، به ترتیب برای نانو ذرات حدود ۱۲ و ۴ ثانیه، برای نانو صفحات ۱۲ و ۵ ثانیه و برای نانو گل‌ها ۱۰ و ۴ ثانیه ارزیابی می‌شود که این‌ها نشان می‌دهد نانو گل‌ها نسبت به نانو ذرات و نانو صفحات به اتانول حساس‌ترند. با توجه به نتایج فوق، می‌توان نتیجه گرفت که نانو گل‌های ZnO در مقایسه با نانو ذرات و نانو صفحات دارای رفتار حساس به گاز اتانول هستند، بنابراین مواد بسیار کارآمد برای کاربردهای حساس هستند.



شکل (۷-۲) (a) پاسخ سه حسگر ساخته شده از ZnO با ساختارهای مختلف نانو در معرض ۴۰۰ ppm اتانول در دماهای مختلف. (b) پاسخ سه حسگر تحت غلظت اتانول مختلف در ۳۵۰ °C. (c) منحنی پاسخ-بازیابی سه حسگر در دمای ۳۵۰ °C و در حضور ۴۰۰ ppm اتانول. (d) مکانیزم سنجش گاز در هوا و در حضور اتانول [۱۰]

۳-۳-۲ بررسی مکانیزم حسگری

مکانیزم سنجش گاز ZnO را می توان با تغییر مقاومت ناشی از جذب و دفع اکسیژن توضیح داد. همان طور که در شکل (۷-۲) (d) نشان داده شده است، هنگامی که حسگر در محیط هوا قرار می گیرد، مولکول های اکسیژن بر روی سطح ZnO جذب می شوند و سپس با خارج شدن الکترون از نوار رسانش ZnO که بسیار به دمای عملکرد وابسته است، به گونه های اکسیژن به صورت O_2^- ، O^- ، O^{2-} یونیزه می شوند.

الکترون یک لایه ضخیم تخلیه الکترون را ایجاد می کند که در نتیجه منجر به افزایش مقاومت حسگر می شود. با این حال، هنگامی که گاز اتانول به محفظه آزمایش تزریق می شود، مولکول های اتانول با گونه های اکسیژن موجود در سطح واکنش می دهند که الکترون های محبوس شده را دوباره به نوار رسانش ZnO آزاد می کند و در نتیجه باعث کاهش عرض لایه تخلیه الکترون می شود، در نهایت باعث می شود مقاومت حسگر کاهش یابد.

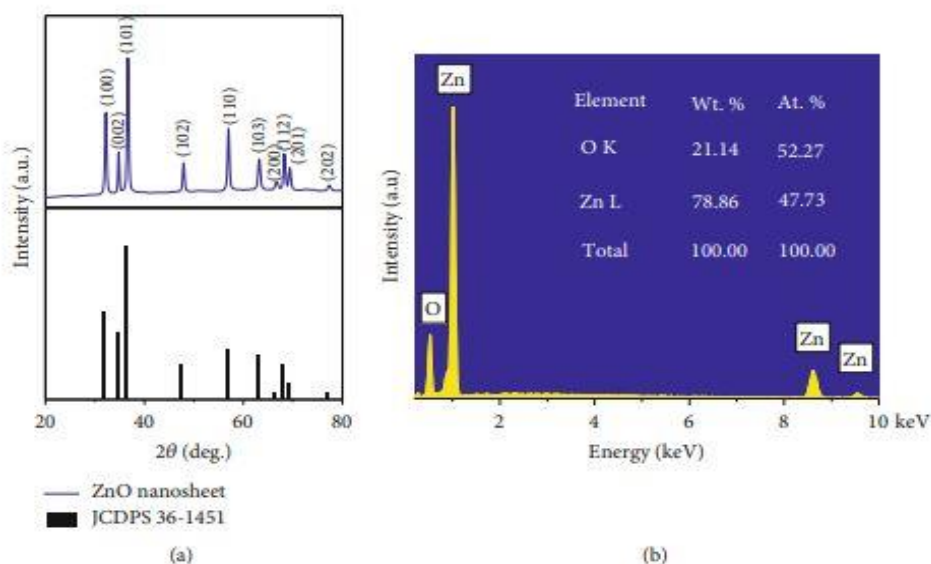
۴-۲ سنتز نانو ورقه های متخلخل ZnO به روش هیدروترمال به منظور حسگری گاز اتانول

لای ون دوی^۱ و همکاران [۱۱] مکانیزم سنجش نانو ورقه های متخلخل را بررسی کردند. جهت سنتز نانو میله های ZnO: ابتدا ۶ mMol نیترات روی $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ در ۳۰ mL آب مقطر حل شد، سپس به مدت ۱۵ دقیقه توسط همزن، هم زده شد. علاوه بر این، ۲۰ mL محلول اوره (CH_4N_2O) در محلول بالا تحت هم زدن مغناطیسی شدید اضافه شد تا PH به ۵ برسد. محلول به دست آمده به یک اتوکلاو ضد زنگ تفلون با ظرفیت ۱۰۰ میلی لیتری منتقل شد و در دمای $220^\circ C$ برای ۲۴ ساعت حفظ شد و سپس به طور طبیعی در دمای اتاق سرد شد. رسوبات تولید شده توسط سانتریفیوژ جمع آوری شده، سه بار به طور متناوب با آب مقطر و اتانول شست و شو داده شدند و در دمای $60^\circ C$ به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. سرانجام، پودر های آماده شده در دمای $600^\circ C$ باز پخت شدند.

¹Lai Van Duy

۱-۴-۲ بررسی خواص ساختاری

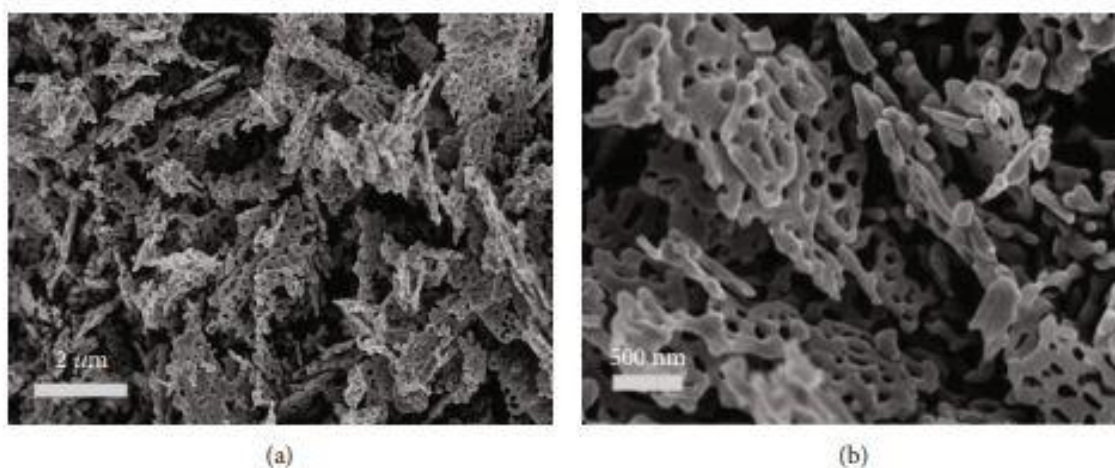
شکل (۸-۲) الگوی XRD را برای نمونه ZnO سنتز شده نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود تمام الگوهای پراش مطابق با مقادیر استاندارد نمونه ZnO است (JCPDS card no.36-1451). هیچ فاز ناخالصی در XRD دیده نمی‌شود و قله پراش شدید و تند نشان می‌دهد که نمونه‌های ZnO تهیه‌شده دارای تبلور عالی هستند. تجزیه و تحلیل EDX وجود عناصر Zn و O را در صفحات نانو نشان می‌دهد. ترکیبات Zn و O به دست آمده از تجزیه و تحلیل EDX به ترتیب ۵۲/۲۷٪ و ۴۷/۷۲٪ است که تقریباً برابر با استوکیومتری ZnO است.



شکل (۸-۲) (a) الگوی XRD و (b) طیف EDX از نانو صفحات ZnO سنتز شده [۱۱]

شکل (۹-۲) (a) و (b) تصاویر SEM نانو ورقه‌های متخلخل ZnO را نشان می‌دهد. با مشاهده شکل (a) می‌توان دریافت که محصولات به دست آمده از نانو ورقه‌های همگن با ساختار متخلخل تشکیل شده‌اند. شکل (b) نشان می‌دهد که نانو ورقه‌های سنتز شده از ساختارهای متخلخل نانومتری تشکیل شدند و همچنین بسیاری از حفره‌های کوچک و گرد به قطر ۸۰ nm به طور مساوی بر روی سطح توزیع می‌شوند.

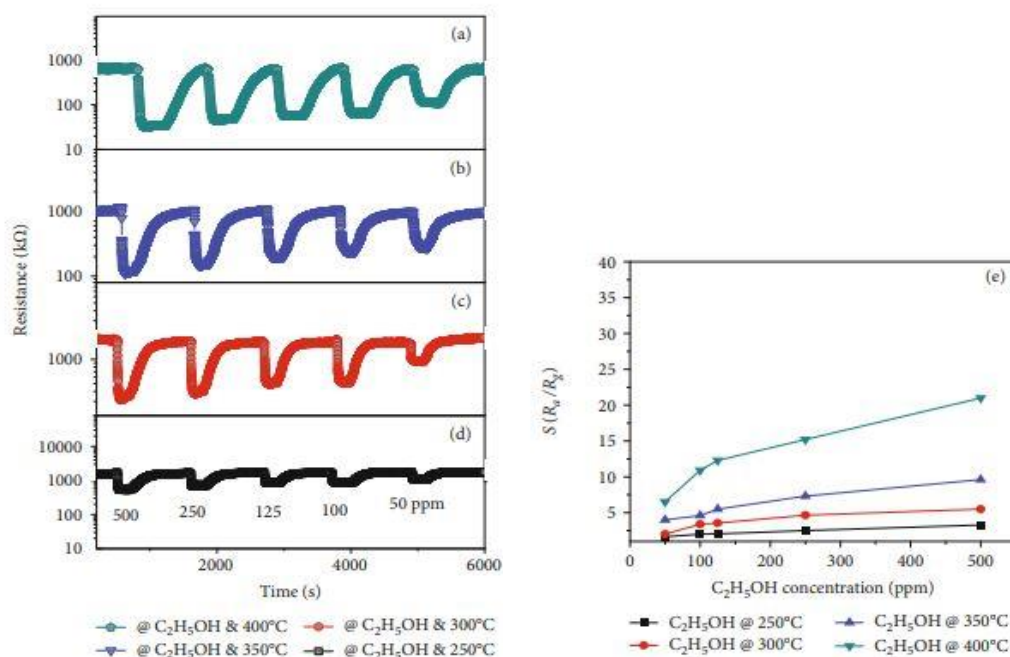
ممکن است نسبت زیاد سطح به حجم ورقه‌های نانو، مکان‌های بزرگی را برای جذب مولکول گازی فراهم کند و در نتیجه باعث افزایش عملکرد سنجش گاز می‌شود.



شکل (۲-۹) تصاویر SEM با بزرگنمایی کم (a) و زیاد (b) از نانو صفحات متخلخل ZnO [۱۱]

۲-۴-۲ خواص حسگر گازی

شکل (۲-۱۰) (a تا d) تغییرات مقاومت برحسب زمان حسگر را در دمای عملیاتی مختلف، از ۲۵۰ تا ۴۰۰ °C در حضور غلظت‌های مختلف اتانول نشان می‌دهد. واضح است که مقدار پاسخ حسگر در ابتدا با افزایش دمای کار افزایش می‌یابد و سپس کاهش می‌یابد. حداکثر پاسخ برای اتانول ۲۱ است که در دمای کار مطلوب ۴۰۰ °C حاصل می‌شود. در شکل (۲-۱۰) (c) تغییرات پاسخ حسگر را برحسب غلظت‌های مختلف اتانول که در دماهای مختلف اندازه‌گیری می‌شود، نشان داده شده است. با توجه به نمودارها پاسخ حسگر با افزایش غلظت اتانول در محدوده اندازه‌گیری شده، در تمام دماهای اندازه‌گیری شده، پاسخ حسگر افزایش می‌یابد. در غلظت معین، پاسخ حسگر با افزایش دمای کار افزایش می‌یابد.



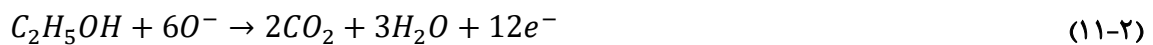
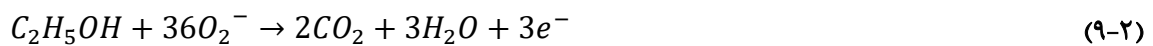
شکل (۲-۱۰) تغییرات مقاومت حسگر نانو ورقه متخلخل ZnO در حضور غلظت‌های مختلف اتانول در دمای کاری (a) ۴۵۰ °C، (b) ۴۰۰ °C، (c) ۳۵۰ °C و (d) ۲۵۰ °C (e) منحنی پاسخ گاز به‌عنوان تابعی از غلظت مختلف اتانول [۱۱]

۳-۴-۲ بررسی مکانیزم حسگری

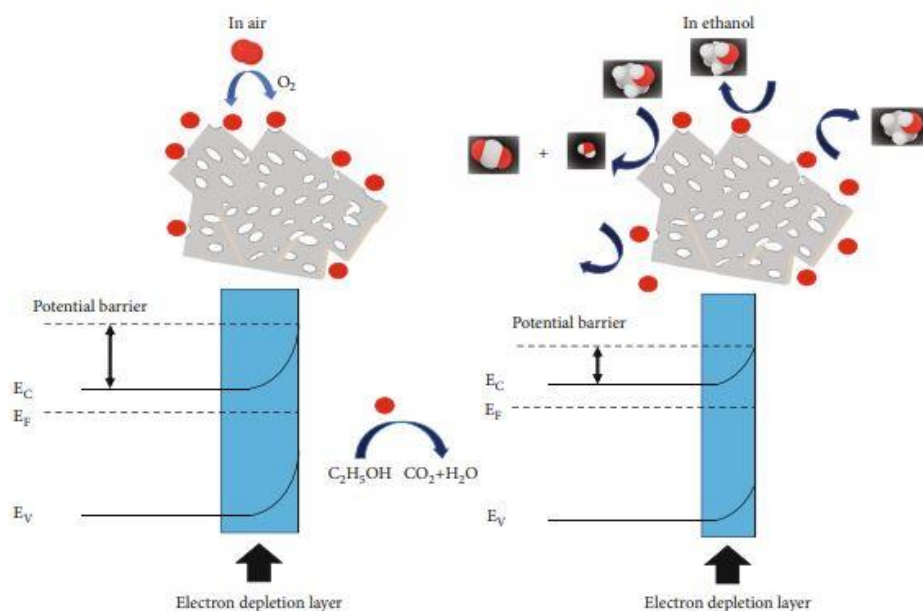
مکانیزم سنجش حسگرهای اکسید فلزی بر اساس جذب و دفع مولکول‌های گاز و واکنش‌های شیمیایی در سطح مواد فعال انجام می‌شود. در شکل (۲-۱۱)، برای توضیح مکانیزم سنجش گاز، نمودار نوارهای نانو ورقه‌های متخلخل ZnO در معرض هوا و گاز اتانول نشان داده شده است. ZnO نیمه‌رسانای نوع n است. هنگامی که حسگر در معرض هوا قرار می‌گیرد، مولکول‌های اکسیژن از جو به سطح ZnO جذب می‌شوند و سپس از طریق به دام انداختن الکترون‌های آزاد از نوار رسانش، به گونه‌های آنیون اکسیژن تبدیل می‌شوند، همان‌طور که در معادلات زیر نشان داده شده است:



هنگامی که بخار گاز کاهنده اتانول به سطح حسگر نزدیک می‌شود، با گونه‌های اکسیژن جذب‌شده بر روی ورقه‌های ZnO واکنش می‌دهد که در نتیجه، الکترون‌های به دام افتاده به نوار رسانش ZnO برمی‌گردند و در نهایت باعث کاهش لایه تخلیه سطح و مقاومت حسگر می‌شوند. روند واکنش بین گونه‌های اکسیژن جذب سطح و اتانول توسط معادلات زیر توضیح داده شده است:



با توجه به ساختار متخلخل نانو ورقه‌ها، مولکول‌های گاز می‌توانند به راحتی بر روی سطح کل نانو ورقه‌های ZnO جذب‌شده و منطقه تخلیه را به میزان قابل توجهی تغییر دهند، بنابراین عملکرد سنجش گاز را به حداکثر می‌رسانند [۱۳].



شکل (۱۱-۲) تصویر الگووار مکانیزم سنجش حسگر بر پایه نانو ورقه متخلخل ZnO در حضور اتانول [۱۱]

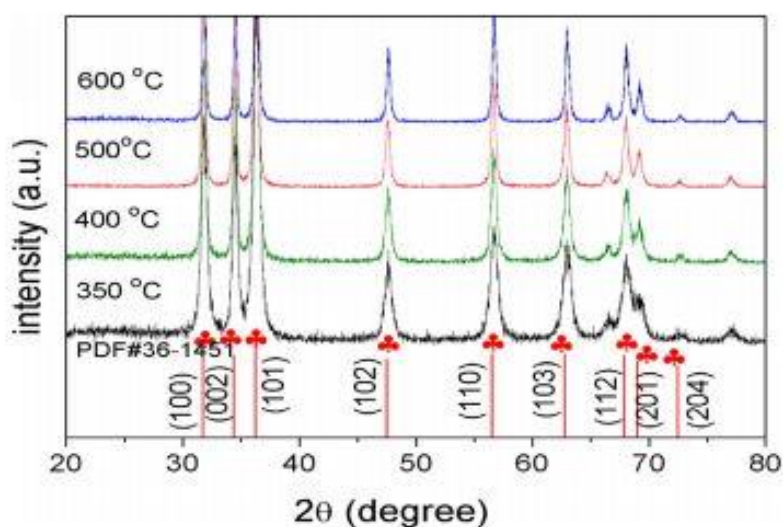
۵-۲ سنجش فوق‌العاده بالا گاز اتانول با استفاده از میکرو گل‌های متخلخل ZnO

لیمینگ سونگ^۱ و همکاران [۱۲] تأثیر اوره بر تخلخل میکرو گل‌های ZnO را بررسی کردند. در ابتدا ۱ گرم نیترات روی ۶ آب (Zn (NO₃)₂.6H₂O) و ۰/۳۳۰۱ گرم اوره (CO(NH₂)₂) و ۰/۱۸۹ گرم‌تری سدیم سیترات (C₆H₅. Na₃O₇.2H₂O) در ۹۰ mL آب مقطر حل شد و سپس به مدت یک ساعت تحت همزن مغناطیسی هم زده‌شده تا محلول همگن به دست آید. این محلول به اتوکلاو ۱۰۰ میلی‌لیتری ضدزنگ با پوشش تفلون در دمای ۱۳۰ °C به مدت ۴ ساعت منتقل شد. محصولات به‌دست‌آمده به مدت سه بار با آب دو یونیزه و اتانول سانتریفیوژ شدند و در خلأ و دمای ۷۰ °C خشک شدند. درنهایت محصولات به‌دست‌آمده در دمای ۳۵۰ و ۴۰۰ °C به مدت ۵ ساعت باز پخت شدند.

۱-۵-۲ بررسی خواص ساختاری

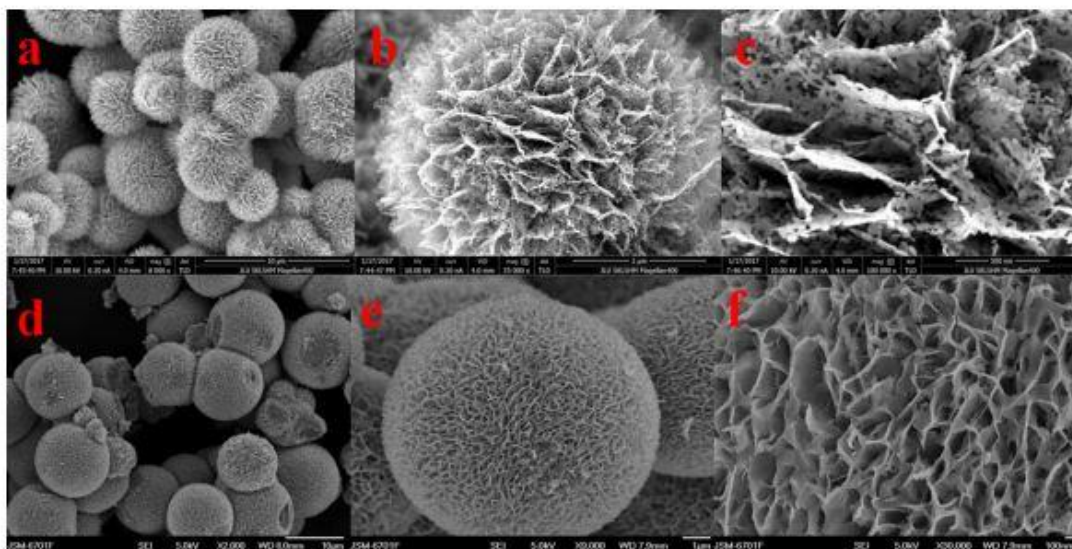
شکل (۱۲-۲) الگوی XRD برای ۲ نمونه متخلخل ZnO در دو دمای باز پخت را نشان می‌دهد. از مشاهده این تصویر به‌راحتی می‌توان دریافت که تمام صفحه‌های بلوری کاملاً با نمونه استاندارد ZnO مطابقت دارند (JCPDS card no.36-1451). علاوه بر این، هیچ قله ناشی از ناخالصی‌های دیگر در این تصویر مشاهده نشد که این امر نشان‌دهنده خلوص بالا میکرو گل‌های متخلخل ZnO می‌باشد. با تحلیل قله‌های نمودار XRD مربوط به دو نمونه باز پخت شده در دماهای متفاوت مشخص شده است که شدت قله‌ها در طی دمای باز پخت افزایش می‌یابد. این پدیده عمدتاً به دلیل رشد دانه‌های بلوری و افزایش تبلور است. مشاهدات فوق نشان می‌دهد که با افزایش دمای باز پخت اندازه بلورک افزایش می‌یابد.

¹Liming Song



شکل (۲-۱۲) نمودار الگوی XRD میکرو گل‌های متخلخل ZnO سنتز شده [۱۲]

ریخت‌شناسی میکرو گل‌های متخلخل و غیر متخلخل ZnO توسط SEM مشخص شد. شکل (۲-۱۳) (a-b) تصویر SEM از میکرو گل‌های متخلخل ZnO را نشان می‌دهد. از شکل (a)، به‌وضوح دیده می‌شود که محصولات سنتز شده از یکنواختی خوبی برخوردار هستند. همان‌طور که در شکل (d) نشان داده شده است، میکرو گل‌های ZnO از ورقه‌های فوق‌العاده نازک تشکیل شده‌اند. همچنین همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود سطح نانو ورقه‌ها منافذ زیادی را به نمایش می‌گذارد. ساختار متخلخل از آن جهت که باعث نفوذ گاز می‌شود برای حسگر گاز مطلوب است. از مقایسه سطح گلبرگ میکرو گل‌های ZnO در شکل (c) و شکل (f) مشاهده می‌شود که منافذ بر روی سطح گلبرگ در شکل (f) وجود ندارد. از این‌رو نتایج به‌طور مؤثر نشان می‌دهد که افزایش دمای باز پخت به تولید تخلخل کمک می‌کند و خواص حسگر گاز را بهبود می‌بخشد.

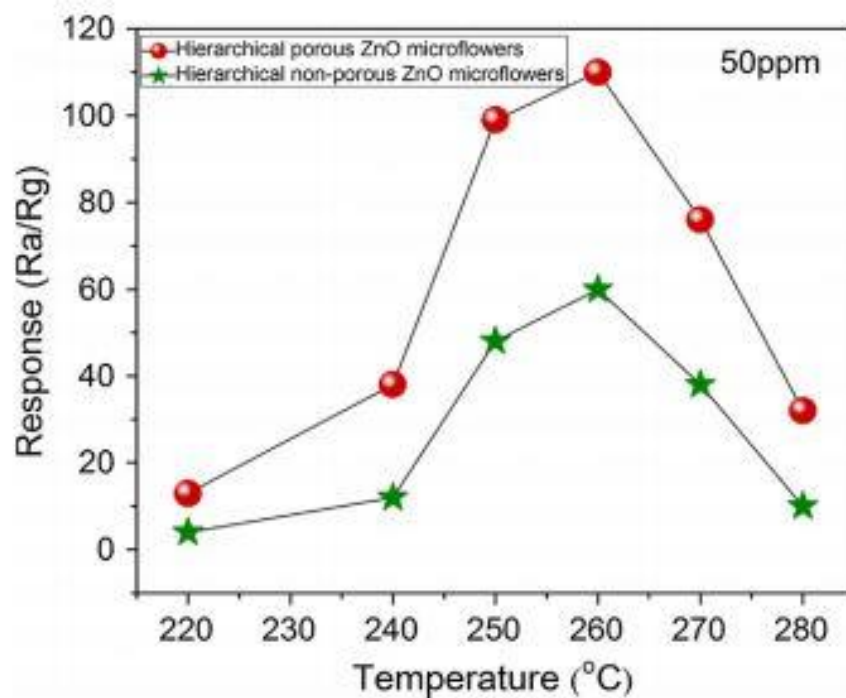


شکل (۲-۱۳) (a – b) تصویر SEM از میکرو گل‌های متخلخل ZnO (c) تصویر FE-SEM از نانو صفحه متخلخل ZnO؛ (d – e) تصویر میکرو گل‌های غیر متخلخل ZnO. (f) تصویر SEM از نانو صفحات غیر متخلخل ZnO [۱۲]

۲-۵-۲ خواص حسگر گازی

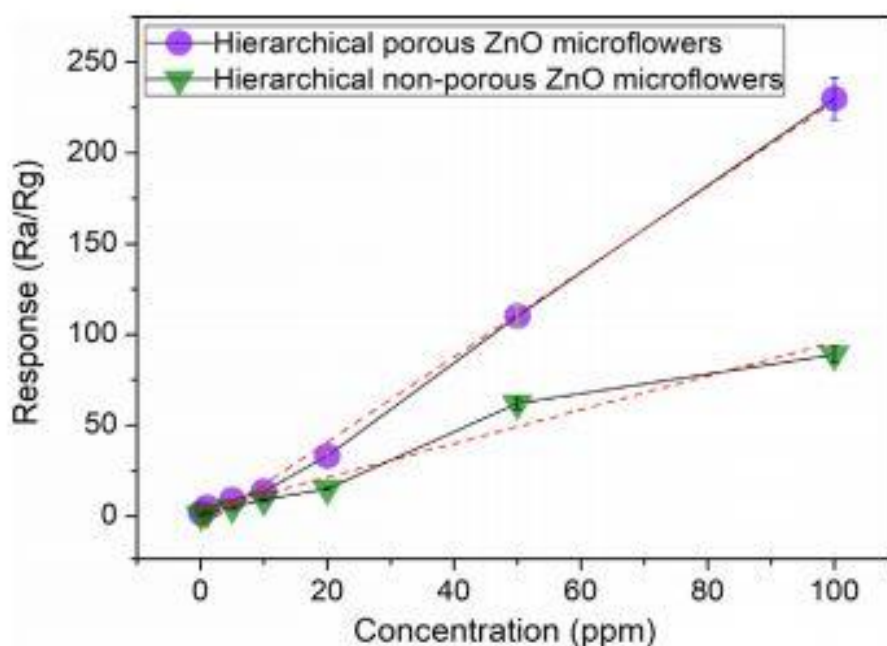
دمای کار مطلوب یک ویژگی کاربردی قابل توجه برای حسگرهای گاز است. در شکل (۲-۱۴) رابطه بین دمای کار و پاسخ‌های حسگر گاز به ۵۰ ppm اتانول ارائه شده است. به وضوح مشاهده می‌شود که در محدوده دمایی از ۲۲۰ تا ۲۶۰ °C، پاسخ حسگر مبتنی بر ریز گل‌های متخلخل و غیر متخلخل ZnO روند افزایشی را نشان می‌دهند که حداکثر پاسخ ۱۱۰ در ۲۶۰ °C است. با این وجود، هنگامی که دمای کار بیش از ۲۶۰ °C، پاسخ حسگر گاز به تدریج کاهش می‌یابد؛ بنابراین، ۲۶۰ °C به عنوان دمای کار مطلوب حسگرهای گاز مبتنی بر ریز گل‌های متخلخل و غیر متخلخل ZnO است. نتایج نشان می‌دهد که دمای کار تأثیر زیادی در پاسخگویی حسگرهای گاز دارد، زیرا حساسیت گاز توسط تحرک الکترون و رسانایی الکتریکی مواد کنترل می‌شود. اگر دمای کار بسیار کم باشد، در این صورت مولکول‌های اتانول نمی‌توانند بر سطح ماده فعال جذب شده و با آنیون‌های اکسیژن موجود بر روی سطح ماده فعال واکنش دهند؛ بنابراین حسگر گاز که در ابتدا حساسیت خوبی به اتانول نشان نمی‌دهد، با افزایش دمای کار، می‌تواند واکنش اکسیژن را با مولکول‌های اتانول تسهیل کند و در نتیجه حساسیت گاز را بهبود بخشد.

با این حال، با افزایش بیشتر دمای کار بالاتر از 260°C ، گونه‌های اکسیژن جذب‌شده روی سطح ZnO به تدریج کاهش می‌یابند و در نتیجه منجر به کاهش پاسخ حسگر گاز می‌شوند.



شکل (۲-۱۴) رابطه بین پاسخ حسگر و دمای کار در حضور ۵۰ ppm گاز اتانول [۱۲]

برای ارزیابی خصوصیات حسگری گاز ریز گل‌های متخلخل ZnO، عملکرد سنجش گاز را برای غلظت‌های متفاوت اتانول از ۰/۱ تا ۵۰ ppm در دمای کار مطلوب 260°C بررسی شده است. از شکل (۲-۱۵) مشاهده می‌شود که پاسخ حسگر مبتنی بر ZnO متخلخل و غیر متخلخل با افزایش غلظت اتانول به صورت خطی افزایش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهد که حسگر میکرو گل‌های متخلخل ZnO بهترین انتخاب برای تشخیص گاز اتانول است.



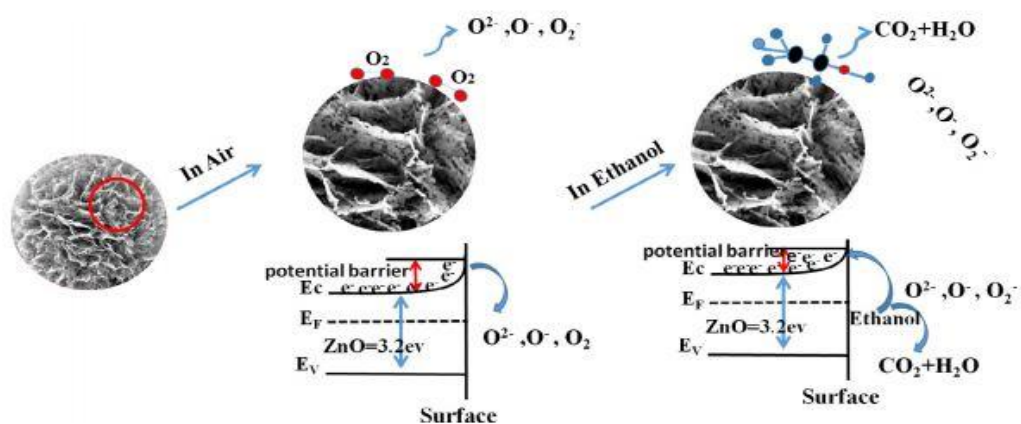
شکل (۲-۱۵) پاسخ حسگر بر پایه میکرو گل‌های متخلخل و غیر متخلخل ZnO به غلظت‌های مختلف اتانول در دمای ۲۶۰ °C [۱۲]

۳-۵-۲ بررسی مکانیزم حسگری

مکانیزم سنجش حسگر گاز ZnO را می‌توان به شرح زیر توضیح داد: هنگامی که حسگر ریز گل‌های متخلخل و غیر متخلخل ZnO در معرض هوا قرار می‌گیرند، توده‌ای از مولکول‌های اکسیژن در سطح حسگر ZnO جذب می‌شوند و متعاقباً مولکول‌های اکسیژن جذب‌شده الکترون‌های آزاد را از نوار رسانش به دام می‌اندازد تا یون‌های اکسیژن (O_2^- , O^- , O^{2-}) تشکیل شود. این فرآیند یک لایه کاهش الکترون در سطح ریز گل‌های متخلخل و غیر متخلخل ZnO ایجاد می‌کند و منجر به افزایش مقاومت حسگر مبتنی بر ZnO می‌شود.

با ورود گاز اتانول، مولکول‌های اتانول با یون‌های اکسیژن جذب‌شده واکنش نشان داده و الکترون را به نوار رسانش برمی‌گرداند؛ بنابراین، رسانایی الکتریکی در حسگر میکرو گل‌های متخلخل و غیر متخلخل ZnO مراتبی افزایش می‌یابد. تاکنون، بسیاری از تحقیقات نشان می‌دهد که عملکرد حسگر گاز به‌طور عمده به شکل و ساختار مواد بستگی دارد. در این پژوهش، عملکرد بالای سنجش گاز یک

حسگر مبتنی بر ریز گل‌های متخلخل ZnO ناشی از ساختار متخلخل منحصربه‌فرد است. از طرف دیگر، به راحتی می‌توان فهمید که ریز گل‌های ZnO با منافذ فراوان، سطح فعال زیادی برای جذب مولکول‌های اتانول به منظور واکنش با یون‌های اکسیژن موجود بر روی سطح دارند از این رو پاسخ میکرو گل‌های متخلخل ZnO را افزایش می‌دهد. از طرف دیگر، منافذ زیاد روی سطح گلبرگ‌ها مسیر خوبی برای انتشار گاز هدف است؛ بنابراین ساختار و ریخت‌شناسی ریز گل‌های متخلخل ZnO عملکرد سنجش گاز را تسهیل می‌کند. روند واکنش مربوط به سنجش گاز در شکل (۲-۱۶) ارائه شده است.



شکل (۲-۱۶) تصویر الگو وار مکانیزم سنجش گاز در حسگر بر پایه میکرو گل‌های متخلخل و غیر متخلخل ZnO [۱۲]

۲-۶ جمع‌بندی

در این فصل مروری بر مقالات در زمینه رشد و مشخصه یابی نانو ماده‌ی ZnO و بررسی مکانیزم سنجش صورت پذیرفت. دریافتیم که تغییر در پارامترهای رشد تأثیر بسیار زیادی بر روی ساختار نانو ماده ZnO به وجود می‌آورد که باعث تغییر خواص حسگری در آن‌ها می‌شود. همان گونه که گفته شد ایجاد تخلخل باعث بهبود خواص حسگری می‌شود و همچنین دمای عملیاتی بهینه برای حسگرهای اکسید فلزی در محدوده ۳۰۰ تا ۵۰۰ °C قرار دارد، محدوده‌ای که تمایل زیادی برای تشکیل O^{2-} وجود دارد.

فصل ۳:

کانونیزم حُسکری و معیارهای ارزیابی حُسکریهای گاز اکسید فلزی

۱-۳ مقدمه

مکانیزم سنجش حسگرهای گاز مبتنی بر نیمه‌رساناهای اکسید فلزی عمدتاً با اندازه‌گیری تغییرات مقاومت مواد حسگری هنگامی که در معرض اتمسفر حاوی گازهای هدف (اکسیدکننده و احیاکننده) قرار می‌گیرند بررسی می‌شوند [۱۳].

مکانیزم عملکرد حسگرهای MOS^۱ تحت تأثیر ترکیب شیمیایی اکسید نیمه‌رسانا، ساختار سطح و همچنین تعامل بین ذرات گاز و اتم‌های سطح ماده سنجش است؛ که در این فصل به بررسی جامع مکانیزم حسگری در حسگرهای نانو ساختار خواهیم پرداخت [۱۴].

۲-۳ مکانیزم عملکرد حسگرهای نیمه‌رسانا اکسید فلزی

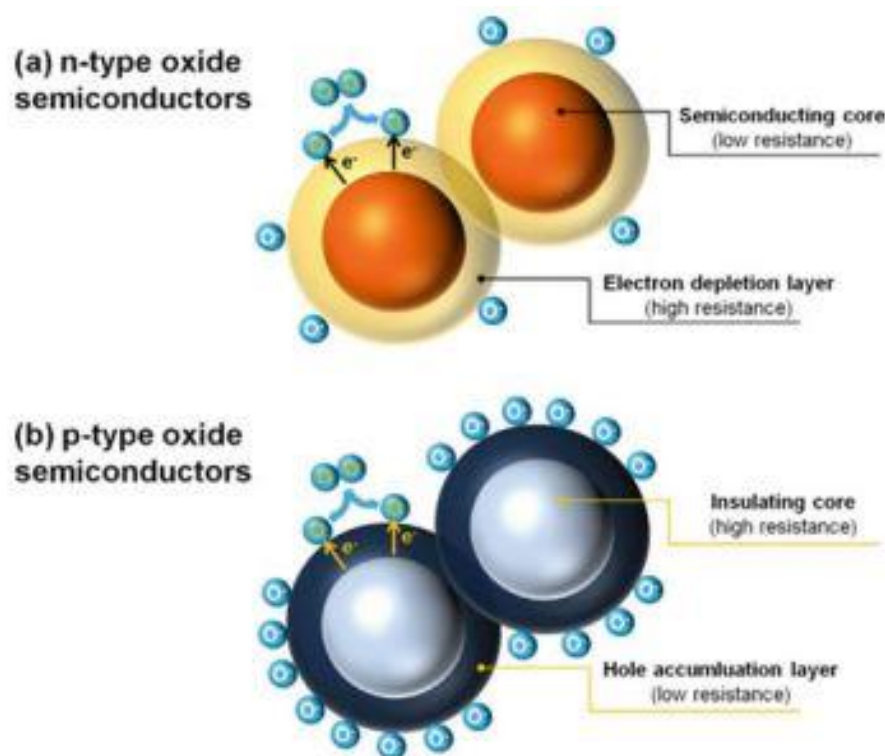
برای اکثر مواد حسگری نیمه‌رساناهای اکسید فلزی (به‌عنوان مثال، نیمه‌رساناهای نوع n و p)، مکانیزم حسگری از نوع کنترل سطح بسیار مناسب است، زیرا نشان می‌دهد رفتار تشخیص گاز به تغییر غلظت حامل در لایه تخلیه الکترون (EDL)^۲ این اکسیدهای فلزی بستگی دارد.

ویژگی‌های حسگر گاز نیمه‌رساناهای اکسید فلزی به تشکیل پیکربندی هسته-پوسته الکترونیکی توسط جذب اکسیژن بستگی دارد. به‌طور جزئی، در دماهای بالا ($100^{\circ}\text{C} <$)، مولکول‌های اکسیژن بر روی سطح نیمه‌رساناهای اکسید فلزی نوع n جذب می‌شوند (به‌عنوان مثال، SnO_2 و ZnO) و با گرفتن الکترون از سطح نیمه‌رساناها به انواع اکسیژن مانند O^- ، O_2^- و O_2^- یونیزه می‌شوند. به‌طور کلی، این گونه‌های جذب یونی (O^- ، O_2^- و O_2^-) به ترتیب در دمای $150 >$ ، $150-400$ و $400 <^{\circ}\text{C}$ آشکار می‌شوند.

¹ Metal Oxide Semiconductor

² Electron deposition layer

شوند که باعث ایجاد ساختارهای هسته پوسته الکترونیکی می‌شوند (شکل (۱-۳) a)، جایی که یک منطقه نیمه‌رسانای نوع n در هسته‌ها و لایه تخلیه الکترونی در پوسته‌های ذرات وجود دارد. به‌طور مشابه، جذب گونه‌های اکسیژن در نیمه‌رساناهای اکسید فلز نوع p، به دلیل برهم‌کنش الکترواستاتیک بین گونه‌های مخالف بار، یک لایه تجمع حفره بر روی سطح ماده تشکیل می‌دهد (شکل (۱-۳) b) که مجدد باعث ایجاد پیکربندی هسته-پوسته الکترونیکی می‌شود؛ که این امر سبب ایجاد منطقه عایق در هسته‌ها و لایه تجمع حفره‌های نیمه‌رسانا در سطح این ذرات می‌شود [۱۵، ۱۶].



شکل (۱-۳) تشکیل ساختارهای هسته-پوسته الکترونیکی در نیمه‌رساناهای اکسید فلزی (a) نوع n (b) نوع p [۱۵].

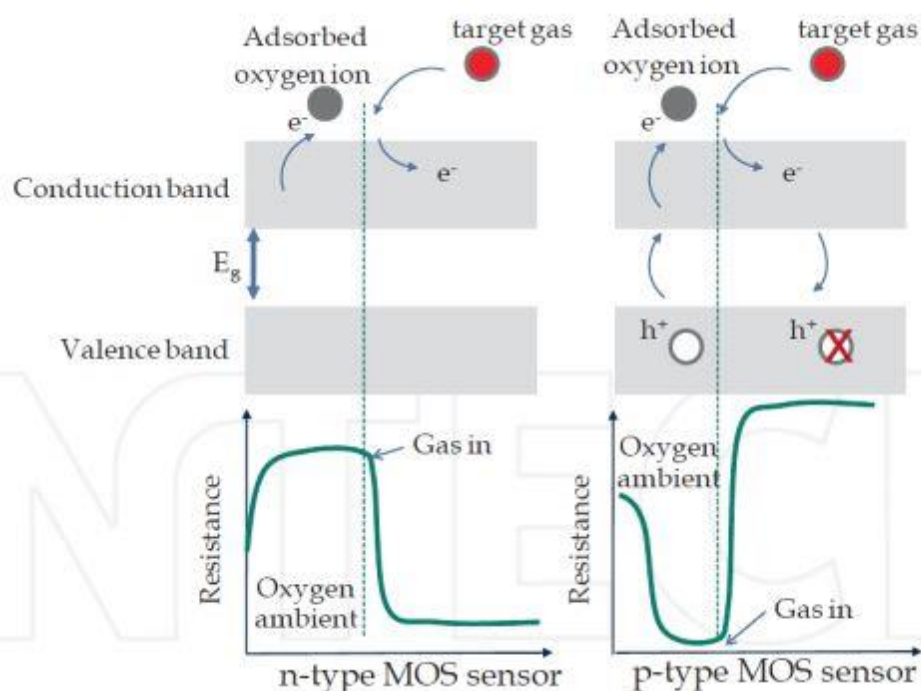
۳-۳ چگالی حامل‌های بار اکثریت

بر اساس اصل اساسی واکنش در نیمه‌رساناهای اکسید فلزی، گاز هدف به وسیله واکنش اکسایش-کاهش گونه‌های آنیون اکسیژن بر روی سطح فعال نیمه‌رسانا اکسید فلزی واکنش می‌دهد و منجر به تغییر چگالی حامل‌های اکثریت می‌شود. تغییر در چگالی حامل‌های اکثریت مستقیماً رسانایی حسگرهای اکسید فلزی را نتیجه می‌دهد.

با این حال دو نوع حسگر MOS، نوع n و نوع p بر اساس آلایش مختلف مواد نیمه‌رسانا اکسید فلزی وجود دارد که در حسگرها مورد استفاده قرار می‌گیرد. این دو نیمه‌رسانا دارای حامل‌های اکثریت متفاوت هستند و در نتیجه تغییرات رسانایی در آن‌ها متفاوت است. ثابت شده که در نیمه‌رسانای نوع n حامل‌های اکثریت الکترون‌ها هستند که بعد از تعامل گاز هدف (گاز کاهنده) یا یون‌های اکسیژن در سطح نیمه‌رسانا فعال، e موجود در یون اکسیژن به نوار رسانش نیمه‌رسانا نوع n انتقال می‌یابد. غلظت e ها (حامل‌های اکثریت) افزایش می‌یابد که این امر منجر به افزایش رسانایی یا کاهش مقاومت می‌شود؛ اما در نیمه‌رسانا نوع p حامل‌های اکثریت حفره‌ها هستند؛ که بعد از قرار گرفتن در معرض گاز هدف و تعامل بین مولکول‌های گاز هدف و یون‌های اکسیژن جذب شده بر روی سطح، e های آزاد شده به نوار ظرفیت منتقل شده و با حفره‌ها ترکیب می‌شوند که منجر به کاهش غلظت حامل‌های اکثریت نوع p می‌شوند؛ و این روند ترکیب مجدد الکترون-حفره و از بین رفتن حامل اکثریت منجر به کاهش رسانایی یا افزایش مقاومت می‌شود. شکل (۲-۳) مقایسه بین حسگر گاز MOS نوع n و نوع p را بعد از قرار گرفتن در معرض گاز هدف کاهنده نشان می‌دهد. در ابتدا هر دو حسگر MOS در هوا گرم می‌شوند و آنیون‌های اکسیژن روی سطح ماده فعال حسگر تشکیل می‌شوند و باعث تغییر مقاومت در حسگر می‌شود. حسگر گاز MOS نوع n به دلیل برهمکنش با اکسیژن منجر به کاهش غلظت e می‌شود و در طی فرایند اکسیداسیون، باعث افزایش مقاومت می‌شود. در مقابل حسگر گاز MOS نوع p ،

به علت برهمکنش اکسیژن با e^- های نوار ظرفیت منجر به افزایش حفره‌ها (حامل‌های اکثریت نوع p) می‌شود که در نتیجه مقاومت کاهش و رسانایی افزایش می‌یابد.

شکل سمت چپ فرایند سنجش را در حسگرهای نوع n نشان می‌دهد. هنگامی که گاز هدف به محفظه حسگر MOS نوع n وارد می‌شود مولکول‌های گاز با یون‌های اکسیژن موجود در سطح نیمه‌رسانا، برهم‌کنش می‌کنند و e^- ها به نوار رسانش باز می‌گردند که این امر منجر به افزایش غلظت e^- ها (حامل اکثریت) می‌شود که در نتیجه مقاومت نیمه‌رسانا نوع n کاهش می‌یابد. شکل سمت راست سازوکار حسگرهای MOS نوع p هنگام قرار گرفتن در معرض گاز هدف کاهنده را نشان می‌دهد که متعاقباً بر اثر برهم‌کنش مولکول‌های گاز هدف با گونه‌های منفی اکسیژن، e^- ها را به نوار ظرفیت برگشته که در نتیجه با حفره ترکیب شده و غلظت حفره‌ها در نیمه‌رسانا نوع p کاهش یافته که این امر منجر به افزایش مقاومت می‌شود [۱۴].



شکل (۲-۳) نمودار الگووار تغییر مقاومت حسگر هنگام قرار گرفتن در معرض گاز کاهنده در حسگرهای MOS نوع n (شکل سمت چپ) و نوع p (شکل سمت راست) [۱۴]

۳-۴ نیمه‌رساناهای اکسید فلزی نوع n و نوع p

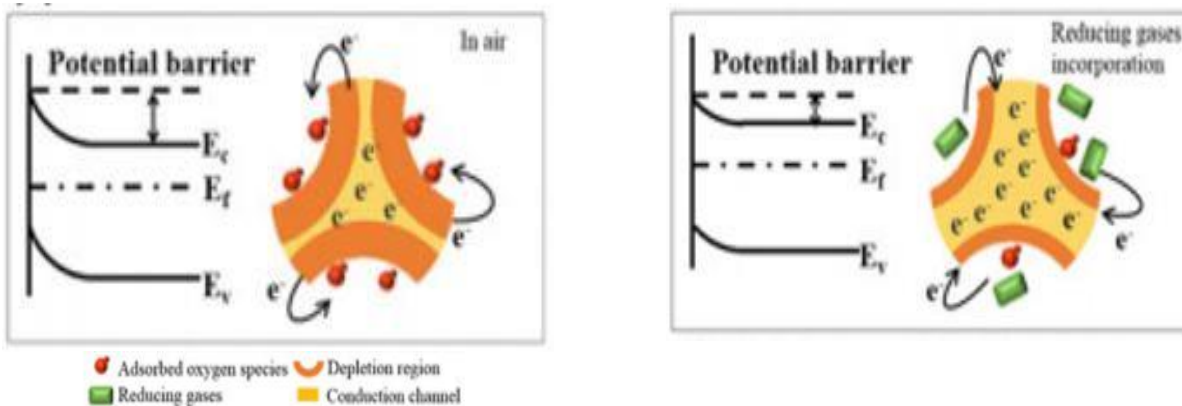
مقاومت نیمه‌رساناها نقش مهمی در ارزیابی خصوصیات فیزیکوشیمیایی اکسیدهای فلزات بازی می‌کند و بسته به ماهیت فیزیکی آن‌ها و آنالیت‌های^۱ گازی مقاومت آن‌ها افزایش یا کاهش می‌یابد. به‌عنوان مثال، مکانیزم حسگری نیمه‌رساناهای نوع n در شکل (۳-۳) نشان داده شده است. به‌وضوح دیده می‌شود که حامل‌های جریان در نیمه‌رساناهای نوع n الکترون‌ها هستند (e^-) و هنگامی که مولکول‌های اکسیژن به سطح اکسیدها جذب می‌شوند، با گرفتن الکترون از سطح، آنیون‌های اکسیژن مانند O^{2-} و O^- را تشکیل می‌دهند؛ که تحت اتمسفر محیط می‌تواند چگالی الکترون را کاهش دهد و در نتیجه مقاومت را افزایش دهد. توزیع الکترون نیمه‌رساناها فقط در یک عمق محدود نزدیک به سطح توسط گونه‌های اکسیژن جذب‌شده تحت تأثیر قرار می‌گیرند. علاوه بر این، منطقه ایجادشده با تراکم کمی از الکترون به‌عنوان لایه تخلیه الکترون نامیده می‌شود که عمق آن از سطح به‌عنوان طول دبای^۲ (L_D) تعریف می‌شود که معمولاً چندین نانومتر است. محاسبه طول دبای نیمه‌رسانا در معادله (۳-۱) داده شده است که ϵ ثابت دی‌الکتریک است، k_B ثابت بولتزمن، T دمای مطلق کلوین، q بار اولیه و N_d چگالی مواد ناخالصی (اعم از اهداکننده یا پذیرنده) است [۱۷، ۱۸].

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{q^2 N_d}} \quad (۳-۱)$$

هنگامی که نیمه‌رسانا نوع n در معرض گازهای کاهنده، مانند CO ، H_2 ، CH_4 ، C_2H_5OH قرار گیرد، الکترون‌ها از طریق واکنش سطح بین گونه‌های اکسیژن منفی و گازهای کاهنده به اکسیدهای تخلیه‌شده برمی‌گردند؛ که این امر می‌تواند مقاومت اکسیدهای فلزی خالص را کاهش دهد، درحالی که برای گازهای اکسیدکننده مانند Cl_2 ، NO_x و SO_2 ، می‌تواند باعث کاهش الکترون شود و در نتیجه باعث کاهش

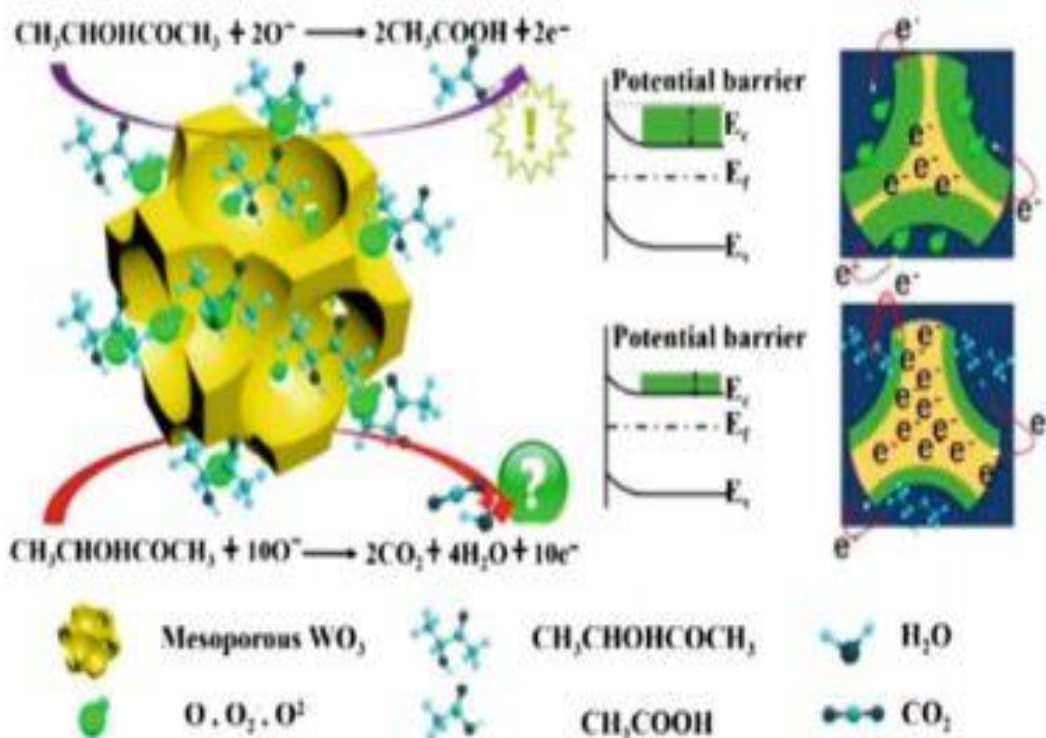
¹ Analyte
² Debye

رسانایی و همچنین افزایش مقاومت می‌شود.



شکل (۳-۳) مکانیزم سنجش نیمه‌رساناهای اکسید فلز نوع n هنگامی که در معرض گاز کاهنده قرار می‌گیرند ناحیه رسانش گسترش می‌یابد [۱۷].

به‌طور مثال مکانیزم واکنش بین حسگر مبتنی بر WO_3 متخلخل و گازهای هدف را می‌توان با یک مدل تخلیه سطح معمول توضیح داد. همان‌طور که در شکل (۳-۳) نشان داده شده است، هنگامی که حسگر در معرض هوا قرار می‌گیرند، مولکول‌های اکسیژن می‌توانند از طریق شیمیایی بر روی سطح WO_3 جذب شوند تا الکترون‌ها را از نوار رسانش گرفته و آنیون‌های اکسیژن جذب شده (O_2^- و O^- ، O^{2-}) را تشکیل دهند. در همین حال، یک لایه بار ضخیم فضایی در نزدیکی سطح WO_3 تشکیل شده که با بالا رفتن مقاومت، سد پتانسیل را افزایش می‌دهد. برعکس، هنگامی که حسگرهای مبتنی بر WO_3 در معرض گاز کاهنده 3-hydroxy-2-butanone قرار می‌گیرند، مولکول‌های گاز هدف با گونه‌های اکسیژن منفی واکنش نشان می‌دهند و الکترون‌ها را آزاد می‌کنند که منجر به کاهش ضخامت سد پتانسیل و مقاومت الکتریکی می‌شود [۱۹].

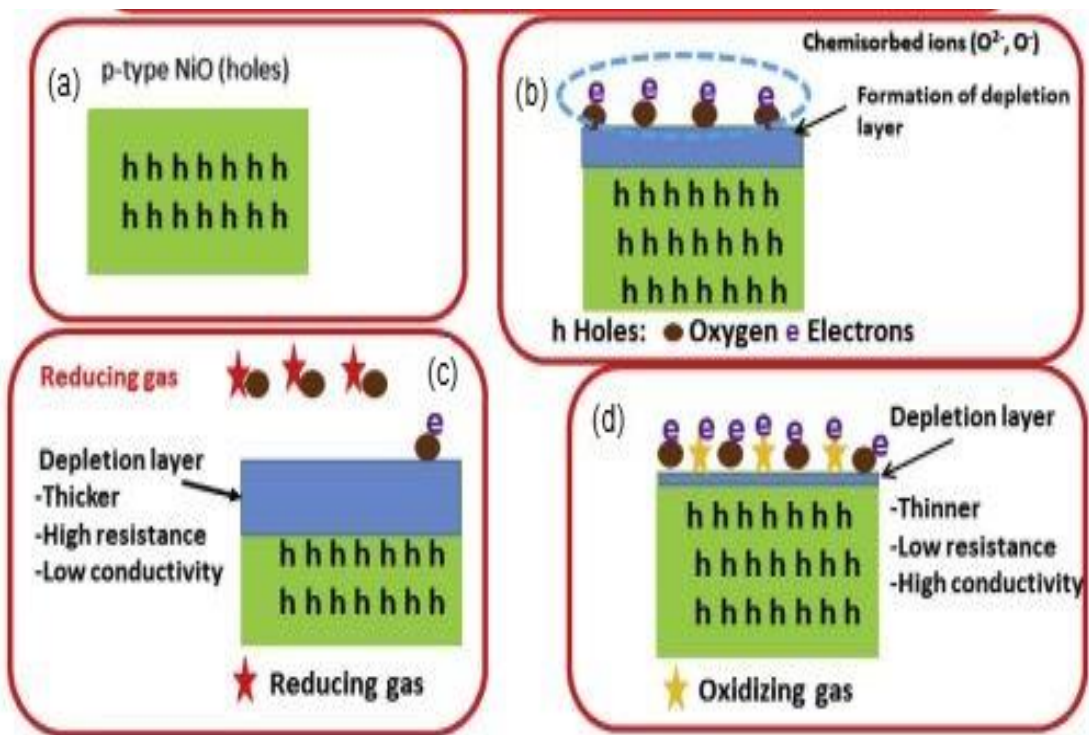


شکل (۳-۴) سازوکار مکانیزم سنجش حسگر WO₃ هنگامی که در معرض هوا و در معرض گاز 3-hydroxy-2-butanone قرار می‌گیرد [۱۹].

همچنین برای نیمه‌رسانای نوع p غلظت حامل‌های باریک عامل اصلی برای کنترل پاسخ حسگر است. همان‌طور که در شکل (۳-۵) نشان داده شده است هنگامی که NiO نوع p که در آن حفره‌ها به عنوان حامل اکثریت هستند در معرض هوای تمیز قرار می‌گیرد، الکترون‌ها از NiO خارج می‌شوند و به سمت گونه‌های اکسیژن که بر روی سطح ماده فعال جذب شیمیایی شده‌اند جذب می‌شوند که این امر حفره‌های بیشتری ایجاد می‌کند که منجر به افزایش رسانایی الکتریکی می‌شود، بنابراین همان‌طور که در شکل (۳-۵) (c) نشان داده شده است، لایه تخلیه را تشکیل می‌دهد که با افزایش جریان الکترون‌ها، باعث کاهش ارتفاع سد پتانسیل واقع در مرز دانه‌ها می‌شود و در نتیجه رسانایی حسگر در هوای نسبتاً تمیز محیط، زیاد و مقاومت حسگر کم می‌شود.

هنگامی که نیمه‌رسانا اکسید فلزی نوع p، NiO در معرض گازهای کاهنده مانند CO، H₂S، NH₃ و اتانول قرار می‌گیرد، مولکول‌های گاز بر روی سطح جذب شده و با یون‌های اکسیژن موجود در سطح

برهم‌کنش می‌کنند و الکترون‌ها به نیمه‌رسانا اکسید فلزی برمی‌گردند، سپس مقدار حفره‌ها کاهش می‌یابد و لایه تخلیه ضخیم‌تر می‌شود (مقاومت الکتریکی بالا)، بنابراین رسانایی الکتریکی کاهش می‌یابد، همان‌طور که در شکل (۵-۳) (d) نشان داده شده است، انبساط در لایه تخلیه منجر به افزایش ارتفاع سد پتانسیل موجود در جایگاه‌های مرزی می‌شود. همان‌طور که در شکل (۵-۳) (d) نشان داده شده است، در مورد گازهای اکسیدکننده از جمله CO_2 ، O_2 و NO_2 ، گاز هدف با گونه‌های آنیون اکسیژن جذب شده در سطح برهم‌کنش می‌کند و الکترون‌ها را از سطح اکسید فلز خارج می‌کند. غلظت حفره‌ها افزایش می‌یابد و لایه تخلیه نازک‌تر می‌شود (مقاومت الکتریکی کم) و بنابراین، رسانایی الکتریکی افزایش می‌یابد [۲۰].

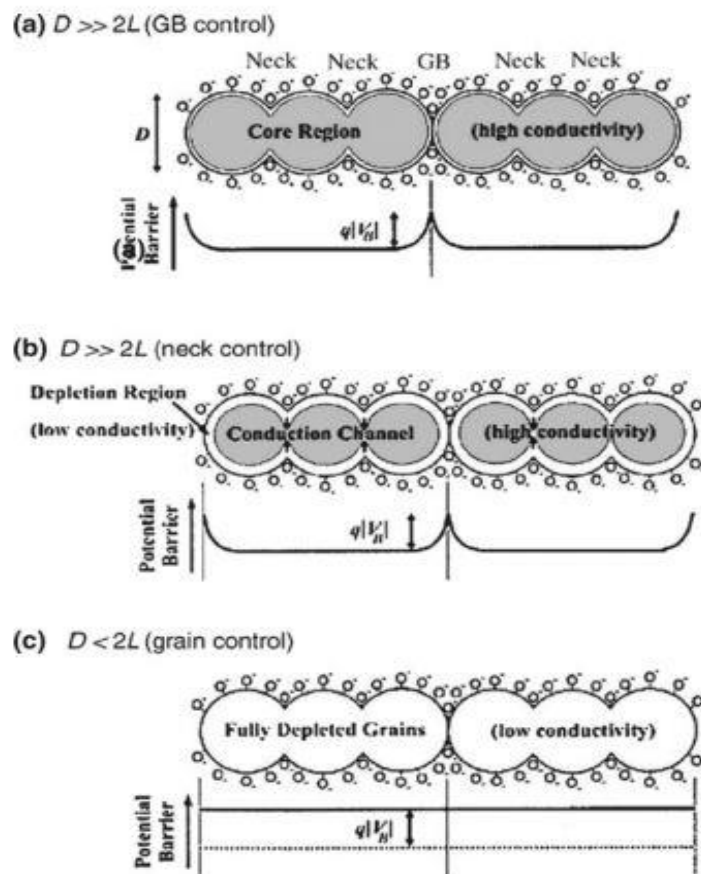


شکل (۵-۳) (a) نمایش الگووار حسگرهای گاز NiO نوع p. (b) هنگام قرار گرفتن در معرض اکسیژن. (c) هنگام قرار گرفتن در معرض گاز اکسیدکننده. (d) هنگام قرار گرفتن در معرض گاز کاهش‌دهنده.

۳-۵ تأثیر اندازه دانه بر مکانیزم حسگری

اندازه دانه نقش مهمی در تغییر مقاومت دارد و همچنین عملکرد سنجش گاز را تحت تأثیر قرار می دهد. همان طور که در بالا ذکر شد، تغییر چگالی الکترون فقط در لایه خارجی دانه های اکسید اتفاق می افتد؛ بنابراین، ناحیه داخلی منطقه تخلیه هیچ کمکی به تغییر مقاومت نمی کند. از نظر تئوری، اندازه دانه هایی که بزرگ تر از دو برابر طول دبای هستند در تغییر کلی رسانایی مواد بی فایده هستند، همان طور که در شکل (۳-۶) نشان داده شده است. برای دانه های بزرگ ($D \gg 2L$)، رسانایی به علت وجود مانع شاتکی^۱ در مرز دانه ها محدود می شود. زمانی که ناحیه هسته با رسانایی بالا در معرض گازهای اکسیدکننده و گازهای کاهنده قرار دارند، به سختی در فرآیند شارژ - دشارژ شرکت می کند، بنابراین پاسخ ضعیفی از خود نشان می دهد. برای دانه هایی که مقدار D آن ها نزدیک به L می شود اما هنوز بزرگ تر از $2L$ است ($D > 2L$)، یک کانال باریک توسط منطقه تخلیه تشکیل می شود که اطراف گلوگاه دانه ها را احاطه کرده است و در نتیجه رسانایی به هر دو عامل موانع مرزی دانه و سطح مقطع بستگی دارد؛ بنابراین حساسیت افزایش یافته و به اندازه دانه وابسته می شود. وقتی $D < 2L$ ، بلورها تقریباً به طور کامل تخلیه می شوند، بدین معنی است که دانه کامل در فعل و انفعالات انتقال بار با مولکول های گاز شرکت می کند. نوارهای انرژی این دانه های به هم پیوسته تقریباً مسطح هستند، زیرا هیچ مانع قابل توجهی برای انتقال بار در مرز دانه وجود ندارد، در نتیجه، پوسته ضخیم تر تأثیر نسبتاً کمتری در تعدیل مقاومت دارد و باعث پاسخگویی کم تر نسبت به گاز می شود [۲۱-۲۴].

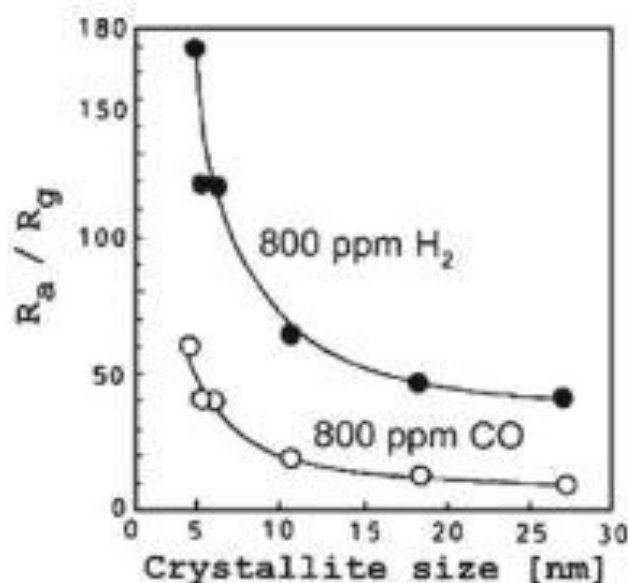
¹Schottky



شکل (۳-۶) تصویر الگووار تأثیر اندازه بلور بر حساسیت حسگر اکسید فلزی: (a) $D \gg 2L$ (b) $D > 2L$ (c) $D < 2L$ [۲۱]

همچنین ژو^۱ و همکاران [۲۴] اثرات اندازه دانه حسگر SnO_2 متخلخل را مطالعه کرده‌اند و دریافته‌اند که هنگامی که اندازه بلور (D) اکسید قلع در محدوده ۵-۳۲ نانومتر کنترل می‌شود، پاسخ‌های H_2 و CO بسیار افزایش می‌یابد زیرا D قابل مقایسه و یا کمتر از $2L$ است. لازم به ذکر است که اگرچه بلورهای کوچک از نظر تئوری نیز می‌توانند از بالاترین میزان حساسیت برخوردار باشند، اما کاربرد عملی ذرات اکسید فلز فوق‌العاده کوچک به دلیل کاهش رسانش شدید و ناپایدار بودن ذرات نانو در دمای عملکرد بالا محدود خواهد بود.

¹ Xu



شکل (۷-۳) اثرات اندازه بلور SnO_2 بر پاسخ حسگری هنگامی که در معرض CO و H_2 قرار می گیرند [۲۴]

۶-۳ پارامترهای ارزیابی حسگر گاز

حسگرهای گازی به طور گسترده ای در فرآیندهای صنعتی، داروسازی، نظارت بر محیط زیست، ایمنی و غیره استفاده می شود. به طور کلی، برای هر زمینه کاربردی، مواد حسگری جدید تولید می شوند. درواقع نیازهای اساسی (پاسخ، گزینش گری، پایداری، زمان پاسخ و زمان بازیابی) باعث می شوند که تحقیقات بر روی حسگرهای گاز جهت دستیابی سریع و قابل اطمینان و جامع دنبال شود. در این بخش، ما تعریف مهم ترین معیارهای ارزیابی حسگرهای گازی را معرفی خواهیم کرد.

۱-۶-۳ پاسخ حسگر

پاسخ یکی از مهم ترین معیارهایی است که فعالیت یک ماده حسگری رو در مقابل گاز هدف توصیف می کند. پاسخ حسگر گاز به صورت نسبت مقاومت در هوا (R_{air}) به مقاومت بعد از قرارگیری در معرض گاز هدف (R_{gas}) تعریف می شود [۲۵].

برای نیمه‌رسانا نوع n :

$$Response(\%) = \frac{R_{air} - R_{gas}}{R_{air}} \times 100 \quad (2-3)$$

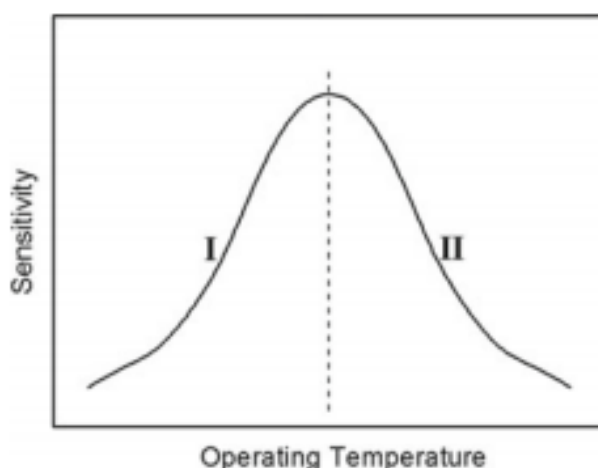
برای نیمه‌رسانا نوع p :

$$Response(\%) = \frac{R_{gas} - R_{air}}{R_{gas}} \times 100 \quad (3-3)$$

۲-۶-۳ دمای عملیاتی

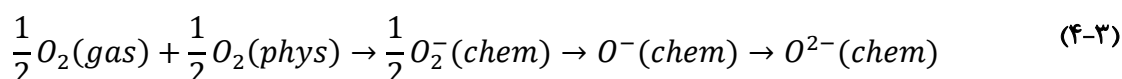
همان‌طور که شناخته شده است، خصوصیات شیمیایی و فیزیکی اکسیدهای فلز نیمه‌رسانا تا حد زیادی به دمای عملکرد آن بستگی دارد. به صورتی که برای حسگرهای گاز شیمیایی، سینتیک واکنش، رسانایی و تحرک الکترون توسط دمای کار کنترل می‌شود. به‌طور کلی، حسگرهای گاز اکسید فلزی معمولاً در دمای ۲۰۰-۵۰۰°C کار می‌کنند، زیرا در این محدوده دمایی انرژی گرمایی موردنیاز برای واکنش اکسایش و کاهش سطحی برای غلبه بر سد انرژی فعال‌سازی فراهم می‌شود [۱۹].

همان‌طور که در شکل (۸-۳) نشان داده شده است در بیشتر موارد، با افزایش دمای کار، پاسخ حسگر به گازهای مشخص کم‌وزیاد می‌شود و باعث شکل‌گیری منحنی آتش‌فشان می‌شود.



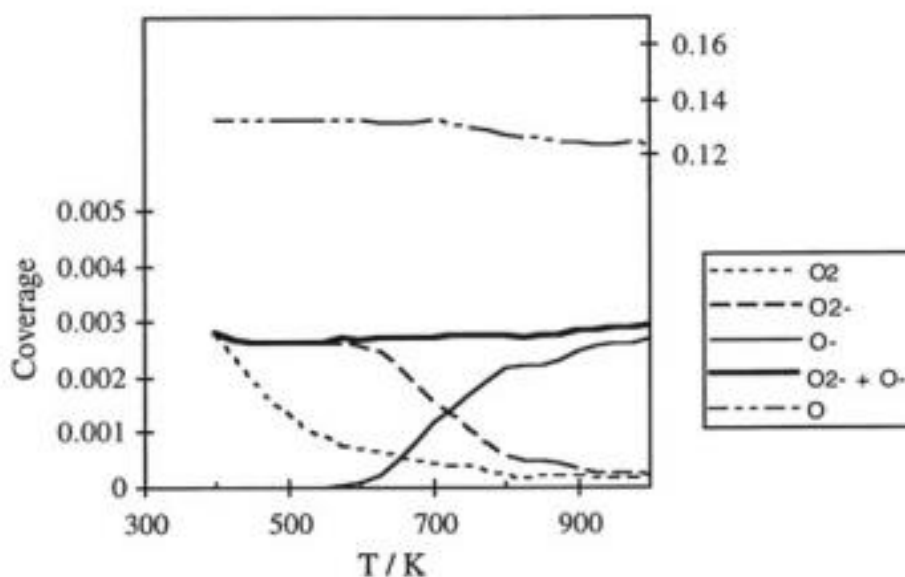
شکل (۸-۳) منحنی تغییرات حساسیت برحسب دمای کار

تغییر پاسخ نسبت به دما عمدتاً به دلیل تعادل بین فعالیتهای اکسیژن جذب و وا جذب واکنش دهنده‌ها در سطح ماده حسگری است. هنگامی که دما نسبتاً کم است (منطقه I در شکل (۸-۳)) ، پاسخ با افزایش دما به دلیل افزایش فعالیتهای اکسیژن جذب شده، افزایش می‌یابد:



پولککینن^۱ و همکاران [۲۶] با استفاده از روش مونت کارلو، تبادل اکسیژن سطح SnO_2 را شبیه‌سازی کردند (شکل (۹-۳)). O_2^- به عنوان گونه یونی غالب در دمای نسبتاً کم دیده شد، درحالی که در دمای بالاتر گونه‌های اکسیژن به شکل O^- است. علاوه بر این ، هرچه دما بالاتر باشد ، وا جذب واکنش دهنده‌ها از جذب سطحی آسان تر خواهد بود ، که باعث انتقال کمتر الکترون بین گاز هدف و سطح ماده فعال می‌شود و در نتیجه حساسیت کاهش می‌یابد (منطقه II در شکل (۸-۳)). به غیر از منحنی آتش فشان در موارد دیگر ممکن است که دو قله در منحنی دما-حساسیت عملکرد ظاهر شود و یا اینکه قله‌ای ایجاد نشود، زیرا رفتار جذب-وا جذب و مدل واکنش سطح می‌تواند در مواد مختلف متفاوت باشد. معمولاً حسگرهای گاز اکسید فلزی برای حساسیت مطلوب نیاز به کار، در دماهای بالا دارند، به همین جهت کاربرد این حسگرها محدود می‌باشد، زیرا وقتی مواد فعال در معرض گازهای قابل اشتعال و انفجار قرار می‌گیرند ، دمای بالا معمولاً باعث اتلاف انرژی و مسائل ایمنی می‌شود. علاوه بر این ، عملکرد در دمای بالا باعث انحراف سیگنال حسگرها می‌شود که ممکن است منجر به نتایج نادرست یا هشدار نادرست شود. بنابراین ، کاهش دمای کار با حفظ حساسیت قابل قبول به هدف اصلی توسعه حسگر گاز MOS تبدیل شده است.

¹ Pulkkinen



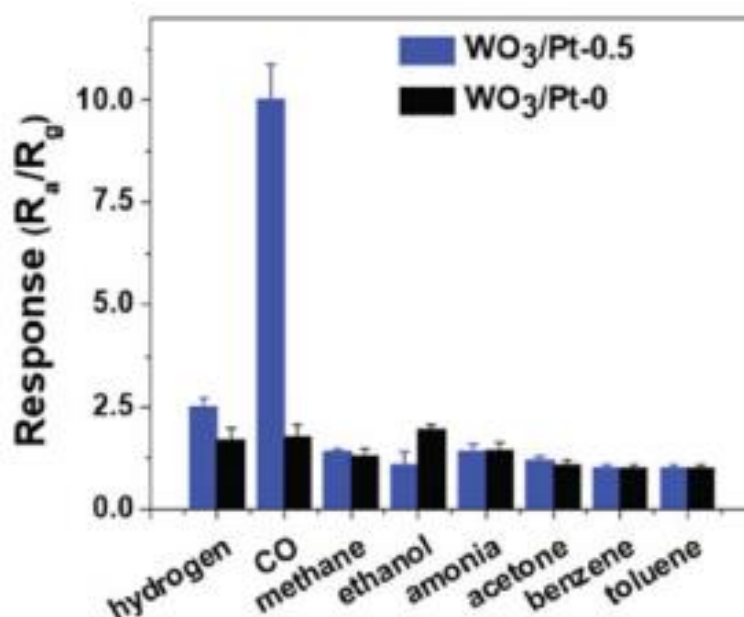
شکل (۳-۹) گزارش شبیه‌سازی گونه‌های مختلف اکسیژن بر روی سطح SnO_2 [۲۶]

۳-۶-۳ گزینش گری

گزینش گری یک حسگر بر اساس میزان اختلال ایجادشده در حسگر توسط گازهای مزاحم در میان گاز هدف توصیف می‌شود. گزینش گری نشان‌دهنده میزان توانایی یک حسگر برای تشخیص یک گاز خاص x در بین سایر اجزای محیط گازی است. گزینش گری حسگر را می‌توان با مقایسه پارامترهای قابل‌اندازه‌گیری برای گاز موردنظر تعیین کرد [۲۷]:

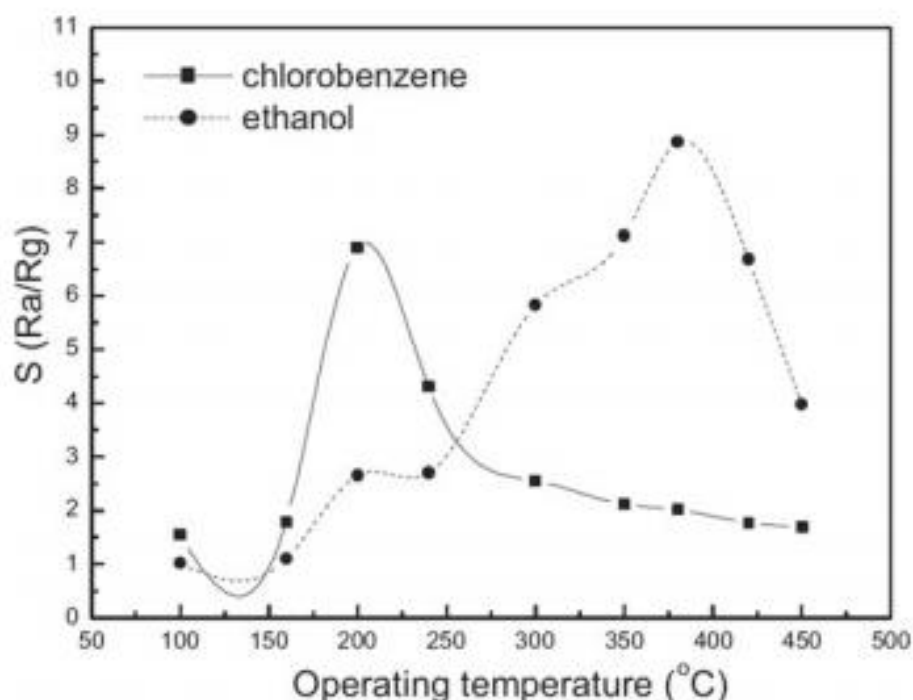
$$\text{Selectivity} = \frac{R_{\text{gas}(a)} - R_{\text{gas}(b)}}{R_{\text{gas}(a)}} \quad (۳-۵)$$

که $R_{\text{gas}(a)}$ مربوط به میزان پاسخ گاز مورد مطالعه دیگر است و $R_{\text{gas}(b)}$ مربوط به گاز هدف در همان غلظت است. گزینش گری پایین یک نقص عمده برخی از مواد اکسید فلزی هنگامی که به عنوان ماده فعال حسگری استفاده می‌شوند، است که این امر به دلیل وجود طیف وسیعی از جایگاه‌های جذب در سطح آن است که نمی‌تواند سهم هر نوع مولکول گازی را در کل سیگنال الکتریکی تشخیص دهد. گزینش گری یک حسگر به طور مثال با نمودار میله‌ای در شکل (۳-۱۰) نشان داده شده است [۲۸-۳۰].



شکل (۳-۱۰) پاسخ‌های WO₃ و WO₃ آلوده با Pt به گازهای هدف مختلف [۲۹]. آلوده ۵٪ Pt می‌تواند پاسخ را فقط به CO تا حد زیادی بهبود ببخشد، بنابراین باعث افزایش انتخاب گری حسگر بر پایه WO₃ نسبت به CO می‌شود. برخی از مواد در دمای کاری مختلف ویژگی‌های گزینش گری مختلفی را از خود نشان می‌دهند که این به دلیل تغییر نامتناسب حساسیت نسبت به گازهای مختلف در طول تغییر دما، می‌باشد. جینگ^۱ و همکاران از یک نانو پوسته متخلخل ZnO به‌عنوان یک ماده حسگری چندمنظوره گزارش داده‌اند. در دمای ۲۰۰°C حداکثر پاسخ به کلروبنزن به‌دست‌آمده (شکل (۳-۱۱))، درحالی‌که در آن دما حساسیت نسبت به اتانول تقریباً کم بود. در دمای ۳۸۰°C، این موضوع کاملاً برعکس است، ماده فعال حسگری نسبت به اتانول، در مقایسه با کلروبنزن پاسخ بهتری نشان داده است. به عبارت دیگر، ماده فعال موردنظر می‌تواند به‌عنوان یک حسگر کلروبنزن عالی در دمای کار پایین (۲۵۰°C < T < ۱۵۰) و یک حسگر اتانول خوب در دماهای بالاتر (۲۵۰°C < T < ۴۵۰°C) استفاده شود [۳۱].

¹ Jing



شکل (۳-۱۱) تغییرات پاسخ برحسب دمای کار حسگر ZnO به 100 ppm گاز اتانول و کلرو بنزن [۳۱].

۴-۶-۳ پایداری

حسگر گاز حالت جامد اکسید فلزی به دلیل پایداری حرارتی و شیمیایی اکسیدهای فلز، بیشترین کاربرد را دارد. پایداری، مقاومت یک ماده حسگری جهت حفظ سیگنال خروجی برای مدت زمان طولانی و در معرض غلظت‌های متغیر گاز هدف تعریف می‌شود. رشد دانه بلور در دمای کار بالا، یکی از مهم‌ترین دلایل ایجاد تغییر در عملکرد حسگرهای اکسید فلزی است. تبلور و رشد دانه در اکسیدهای فلزی منجر به تغییر مقاومت پایه و همچنین کاهش پاسخ یک حسگر می‌شود [۲۲، ۳۲، ۳۳].

۵-۶-۳ زمان پاسخ و زمان بازیابی

یکی از پارامترهای اساسی در کاربردهای حسگری، زمان پاسخ و زمان بازیابی کوتاه می‌باشد. زمان پاسخ یا زمان بازیابی به ترتیب زمان صرف شده برای رسیدن به ۹۰٪ مقدار اشباع آن پس ورود گاز و زمان صرف شده برای رسیدن به ۹۰٪ مقدار اولیه پس از خروج گاز هدف بیان می‌شود. سینتیک پاسخ بیشتر

توسط (۱) فرآیندهای انتشار گاز و (۲) واکنش شیمیایی بین سطح جامد و مولکول‌های گازی تعیین می‌شود. به‌طور کلی، مواد سنجش با تخلخل بالاتر کانال‌های بیشتری برای انتشار گاز فراهم می‌کنند و بنابراین از زمان پاسخ و بازیابی کوتاه‌تری نسبت به مواد جامد برخوردارند. افزایش دمای عملکرد همچنین می‌تواند با بهبود سرعت واکنش، رفتارهای پاسخگویی و بازیابی را سریع‌تر کند [۲۳].

۷-۳ جمع‌بندی

در این فصل مکانیزم سنجش در حسگرهای نانو ساختار اکسید فلزی به‌صورت جامع مورد مطالعه قرار گرفت. در ابتدا مروری بر عوامل تأثیرگذار بر مکانیزم سنجش انجام شد و در ادامه به بررسی پارامترهای ارزیابی حسگرهای اکسید فلزی پرداختیم.

فصل ۴:

بررسی و تحلیل تجربی سنتز نانوساختارهای اکسید روی و مسکری کازاتانول

۴-۱ مقدمه

این فصل بر شرح روش سنتز مواد، مشخصه یابی و تجزیه و تحلیل پارامترهای حسگر گازی ساخته شده، متمرکز شده است که شامل رشد نانو ورقه های متخلخل ZnO به روش هیدروترمال، پراش پرتو اشعه ایکس (XRD) جهت تعیین ساختار بلوری حسگرهای گاز نانو ورقه ZnO می باشد و همچنین از انتشار میدانی میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) برای تجزیه و تحلیل ریخت شناسی حسگرهای گاز نانو ورقه ZnO استفاده شده است. از طرفی ترکیب اصلی نانو ورقه های ZnO توسط طیف سنجی اشعه ایکس پراکندگی انرژی (EDX) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. در ادامه روش ساخت حسگر و نتایج حاصل از اندازه گیری پارامترهای حسگری این نمونه ها در حضور بخار اتانول مورد مطالعه قرار گرفته است.

۴-۲ روش های سنتز

در سال های گذشته محققان روش های متعددی برای سنتز نانو مواد ZnO گزارش داده اند. از جمله این روش ها می توان به روش اسپری، روش رسوب بخار شیمیایی، لایه نشانی فیزیکی از فاز بخار و روش هیدروترمال اشاره کرد که این روش ها باعث بهبود در زمینه کنترل اندازه، ترکیب شیمیایی، ساختار سطح و کیفیت مواد نانو ساختار شده است [۳۴-۳۷].

۴-۲-۱ روش هیدروترمال

روش هیدروترمال در مقایسه با دیگر روش های رشد، دارای ویژگی های منحصربه فردی مانند تولید مستقیم، هزینه پایین ابزار، انعطاف پذیری بالا و سازگاری با محیط است. بنا به همین ویژگی در این پژوهش نیز از این روش برای سنتز مواد مورد استفاده قرار گرفته است.

برای سنتز به روش هیدروترمال واکنش دهنده ها در داخل حلال مناسب کاملاً حل می شوند. برای این کار معمولاً از همزن های مغناطیسی استفاده می شود. اتوکلاو که به عنوان محفظه واکنش

مهر و موم شده در فناوری رشد هیدروترمال استفاده می‌شود، قادر به تحمل دما و فشار بالا است. پس از تهیه پیش ماده آن را درون محفظه یک اتوکلاو عایق شده ریخته و در دمای مناسب حرارت داده می‌شود. در نتیجه این حرارت، فشار درون اتوکلاو بالا می‌رود و شرایط برای واکنش پیش ماده‌ها فراهم می‌شود. پس از گذشت زمان کافی برای انجام واکنش حرارت دهی متوقف شده و محصول نهایی از اتوکلاو خارج می‌شود و پس از شست‌وشو و سانتریفیوژ به منظور خشک کردن حرارت داده می‌شود. در این تحقیق از دو دمای مختلف باز پخت برای بررسی اثرات دمای باز پخت در سنتز نانو ماده‌ی ZnO استفاده شده است.

۴-۲-۲ سنتز ZnO به روش هیدروترمال و بررسی اثر باز پخت در سنتز این ماده

برای تهیه‌ی نانو پودرهای اکسید روی، از پودر استات روی دی هیدرات ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) و اوره ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) به عنوان ماده اولیه و آب مقطر به عنوان حلال استفاده شده است. در آغاز $3/2$ گرم از پودر استات روی دی هیدرات به 40 mL آب مقطر اضافه شده و سپس به محلول به دست آمده $1/8$ گرم اوره اضافه می‌شود و بعد از 2 دقیقه هم زدن تحت محفظه فراصوت محلول یکنواخت شیری رنگی به دست می‌آید. در آخر ترکیب محلول حاصل به داخل اتوکلاو انتقال داده می‌شود و برای 5 ساعت در دمای 120°C با سرعت $2/5^\circ\text{C}$ بر دقیقه در کوره قرار می‌گیرد. پس از این مرحله محلول سفید رنگ حاصل شده را با آب مقطر و اتانول ترکیب کرده و در 4 مرتبه در سرعت 3000 دور بر دقیقه و به مدت 3 دقیقه سانتریفیوژ می‌شوند و پس از آن محلول به دست آمده به مدت دو روز در دمای اتاق قرار گرفته و پس بعد از خشک شدن، نمونه‌های به دست آمده به ترتیب در دماهای 300°C و 500°C با نرخ 5°C بر دقیقه به مدت 2 ساعت باز پخت می‌شوند و به ترتیب Z-3 و Z-5 نامیده شده و همچنین نمونه بدون باز پخت Z نامیده شده است.

۳-۴ روش‌های مشخصه یابی و اندازه‌گیری خواص ساختاری

دستگاه‌ها و روش‌های مشخصه یابی به‌منظور مطالعه و بررسی ویژگی‌های فیزیکی ماده نقش بسیار مهمی را ایفا می‌کنند. روش‌های مشخصه یابی شامل پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) است. همچنین بررسی عملکرد نمونه سنتز شده تحت گاز اتانول با استفاده از سیستم مشخصه یابی حسگرهای گازی صورت گرفت؛ که در ادامه به تفصیل به پارامترهای مورد مطالعه در پراش پرتو X و همچنین روش کار با سیستم مشخصه یابی حسگرهای گازی پرداخته شده است.

۱-۳-۴ مطالعه ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها

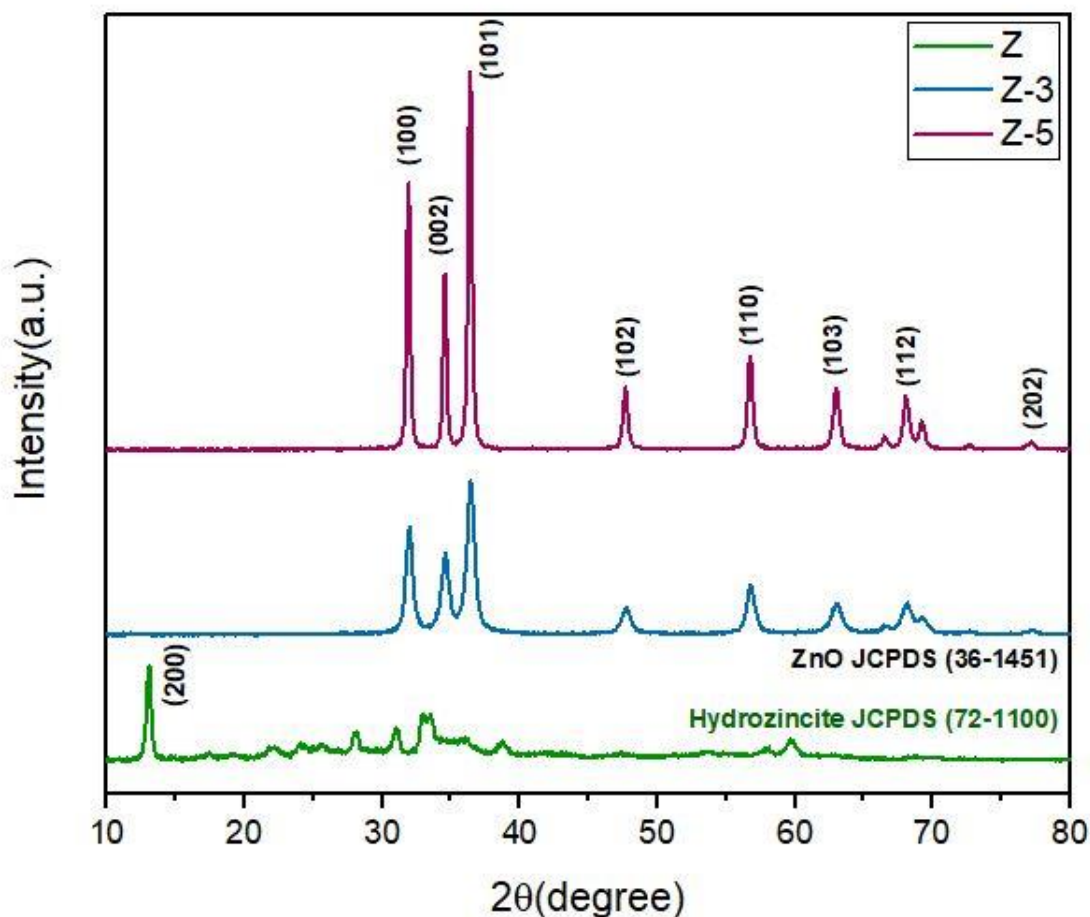
پراش پرتو ایکس اطلاعاتی همچون زاویه قله، شدت نسبی، ماکزیمم‌ها، پهنای هر قله، اندازه بلورک و کرنش را شامل می‌شود. با استفاده از مقایسه بین موقعیت قله‌ها و کارت‌های استاندارد (JCDSP) می‌توان نوع ساختار بلوری مواد متبلور را تعیین کرد. تفاوت در آرایش اتم‌ها در صفحات منجر به تفاوت در شدت پرتوهای رسیده از صفحات متفاوت و در نتیجه این امر باعث تفاوت در شدت قله‌های مربوط به هر صفحه می‌شود [۳۸]. الگوهای XRD در این پایان‌نامه جهت مشخصه یابی ساختار نمونه‌ها، با استفاده از دستگاه XRD مدل X'Pert Pro واقع در دانشگاه کاشان گرفته شده است.

در شکل (۱-۴) نتایج XRD قبل و بعد از باز پخت در دمای ۳۰۰ و ۵۰۰°C نشان داده شده است. نتایج به دست آمده از این شکل برای نمونه قبل از باز پخت تأییدکننده تشکیل ساختار هیدروزنسیست^۱ با فرمول شیمیایی $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ است که مطابق با کارت استاندارد (-72) JCPDS Card No. (1100) می‌باشد. بررسی الگوی XRD نمونه‌های بعد از باز پخت تأییدکننده تغییر در ساختار نمونه

¹ hydrozincite

است. تمام قله‌های پراش به‌دست‌آمده از محصولات باز پخت شده به‌خوبی مطابق با داده‌های استاندارد ساختار ZnO با تبلور بالا (JCPDS Card No.(36-1451)) است و هیچ قله مشخصه‌ای برای سایر ناخالصی‌ها مشاهده نشد که نشان‌دهنده خلوص بالای نمونه‌ها است.

با تحلیل قله‌های نمودار XRD مربوط به دو نمونه باز پخت شده در دماهای متفاوت مشخص شده است که شدت قله‌ها در طی باز پخت افزایش می‌یابد. این پدیده عمدتاً به دلیل رشد دانه‌های بلوری و افزایش تبلور است [۱۲]. مشاهدات فوق نشان می‌دهد که با افزایش دمای باز پخت اندازه بلورک افزایش می‌یابد.



شکل (۴-۱) الگوی XRD نمونه‌های Z، Z-3، Z-5

با توجه به اینکه تنش‌های درونی، اعوجاج و عیوب شبکه می‌تواند بر روی اندازه بلورک تأثیرگذار باشد، جهت بررسی این عوامل می‌توان با استفاده از پهنای زاویه‌ای قله پراش در رابطه شرر^۱ اندازه میانگین بلورک‌ها را به دست آورد [۳۹]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (۱-۴)$$

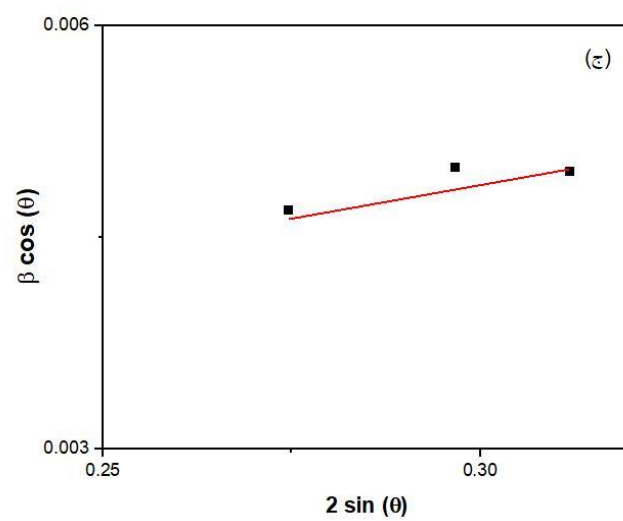
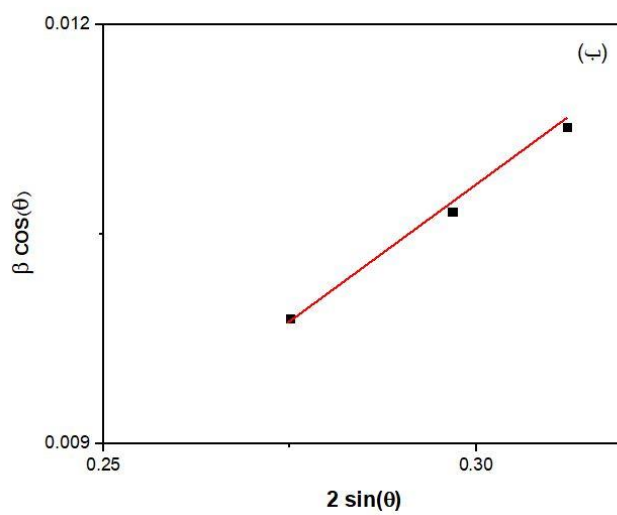
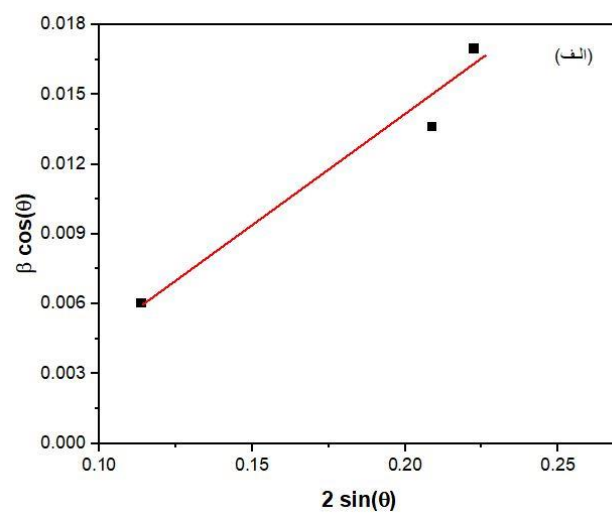
که در این رابطه D اندازه دانه، λ طول موج پرتو ایکس، β بزرگی پهنای در نیمه بیشینه و θ زاویه پراش براگ است. همچنین با استفاده از رابطه ویلیام سون هال^۲ که روش اصلاح شده شرر است نیز می‌توان میانگین اندازه بلورک و کرنش شبکه را به دست آورد [۴۰]:

$$\beta \cos(\theta) = \frac{0.9\lambda}{D} + 4\eta \sin(\theta) \quad (۲-۴)$$

در این رابطه λ طول موج پرتو پراش ایکس، β بزرگی پهنای در نیمه بیشینه، θ زاویه پراش براگ، η کرنش شبکه و D اندازه بلورک به دست آمده از منحنی $\beta \cos(\theta)$ بر حسب $\sin(\theta)$ است. در این پایان‌نامه میانگین اندازه بلورک و کرنش شبکه از رابطه ویلیام سون هال محاسبه گردید که نسبت به روش شرر از دقت بالاتری برخوردار است که نمودارهای مربوط در شکل (۲-۴) نشان داده شده است. همچنین مقادیر به دست آمده از رابطه ویلیام سون هال در جدول (۱-۴) گزارش شده است.

¹ scherrer

² Williamson-hall



شکل (۴-۲) نمودارهای ویلیام سون هال برای نمونه‌های (الف) Z، (ب) Z-3 و (ج) Z-5

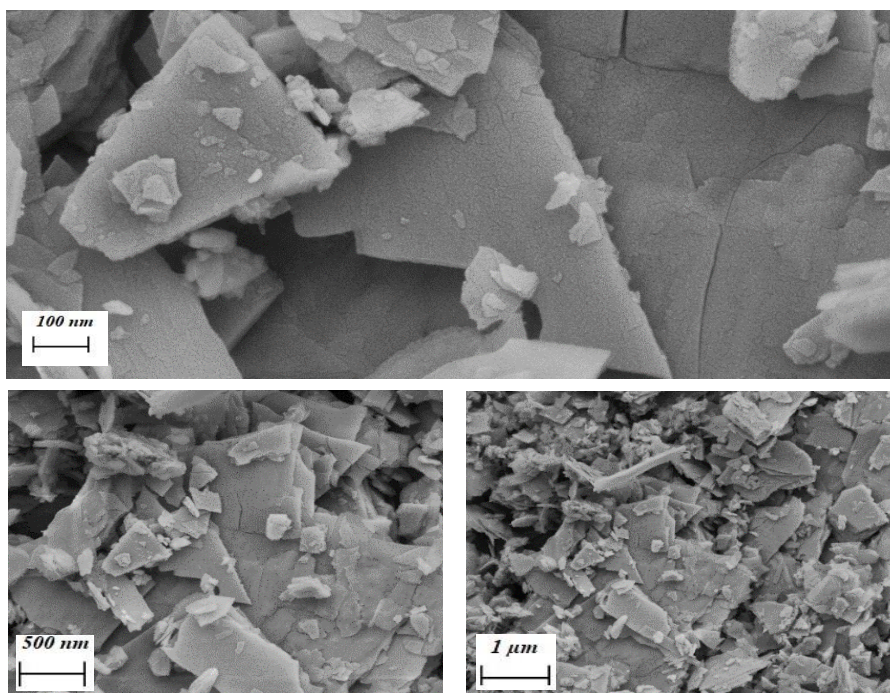
جدول (۴-۱) پارامترهای محاسبه شده از الگوی پراش پرتو ایکس

ZnO sample	hkl	$D_{\text{Scherrer}}(\text{nm})$	$D_{\text{W-H}}(\text{nm})$	$\epsilon_{\text{W-H}}(10^{-3})$
Z	(۲۰۰)	۳۰,۹	۳۲,۸	۹۳
	(۱۱۰)	۳۱,۱		
	(۰۰۱)	۳۱,۷		
Z-3	(۱۰۰)	۱۴,۶	۱۵	۲,۶
	(۰۰۲)	۱۴,۳		
	(۱۰۱)	۱۵,۸		
Z-5	(۱۰۰)	۴۱,۲	۴۱,۹	۲,۳۵۱
	(۰۰۲)	۳۹		
	(۱۰۱)	۴۰,۸		

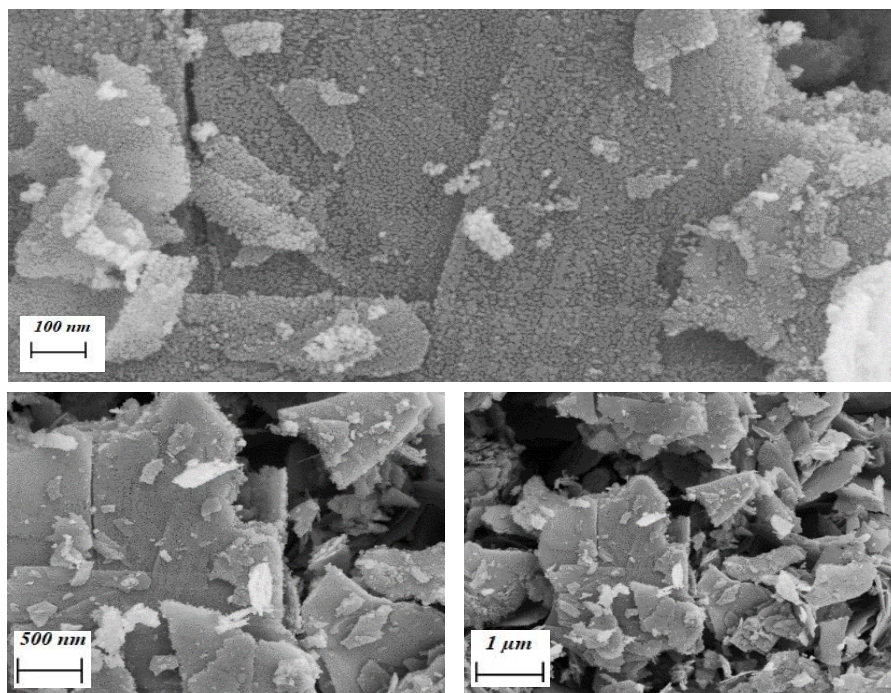
با توجه به نتایج XRD نسبت شدت قله (۰۰۲) به (۱۰۰) در نمونه Z-3 و Z-5 به ترتیب ۸۳٪ و ۸۶٪ است که نمونه Z-5 بیشترین نسبت شدت را دارد. که به معنی این است که صفحات (۰۰۲) بیشتری در سطح مواد است که برخی مقالات ثابت کرده اند صفحه (۰۰۲) حاوی تپی جای اکسیژن بیشتری نسبت به صفحات دیگر است. [۲۱]. به این دلیل که تپی‌های اکسیژن به عنوان اهداکننده الکترون فعالیت می‌کند، می‌تواند به شدت مولکول‌های اکسیژن خارجی را به سطح ZnO جذب کند. بنابراین آنیون‌های اکسیژن بر روی سطح بیشتر شده، که منجر به افزایش فرصت واکنش با گاز هدف کاهنده می‌شود، که پاسخ حسگری گاز را بیشتر می‌کند.

۲-۳-۴ بررسی تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)

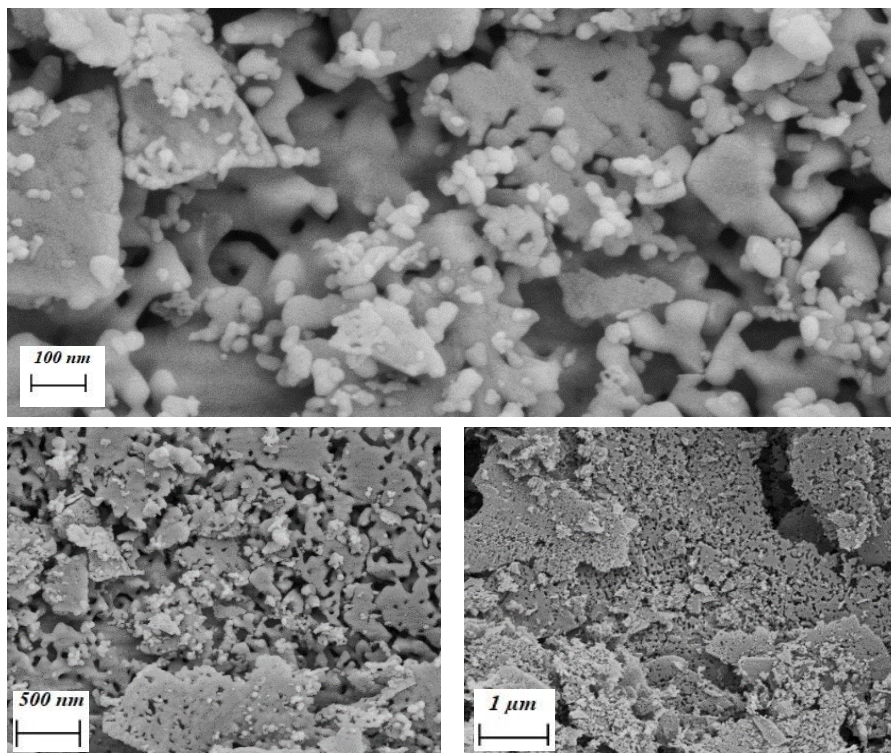
در این تحقیق از دستگاه FE-SEM مدل Zeiss Sigma 300HV برای تصویربرداری از سطح نمونه استفاده شده است. تصویر SEM محصول (هیدروژینسیت) قبل از باز پخت در شکل (۳-۴) ارائه شده است که هیچ گونه ساختار دارای حفره‌ای را در صفحه‌های نانو نشان نمی‌دهد. پس از فرآیند باز پخت، ریخت‌شناسی نمونه‌های به دست آمده توسط تصاویر SEM در شکل (۴-۴) و شکل (۵-۴) ارائه گردیده است، که نشان می‌دهد محصولات دارای ساختار ورقه مانند و دارای حفره هستند. به وضوح دیده می‌شود که محصولات سنتز شده از یکنواختی خوبی برخوردار هستند. همان‌طور که در شکل نشان داده شده است، ساختار ZnO از ورقه‌های فوق‌العاده نازک تشکیل شده‌اند. همچنین می‌توان مشاهده کرد که سطح نانو ورقه‌ها منافذ زیادی را به نمایش می‌گذارد. ساختار متخلخل از آن جهت که باعث نفوذ گاز می‌شود برای حسگر گاز مطلوب است. از مقایسه سطح نانو ورقه‌های ZnO در شکل (۴-۴) و شکل (۵-۴) درمی‌یابیم که منافذ بر سطح ورقه‌ها در شکل (۵-۴) با اندازه بزرگ‌تری مشاهده می‌شوند.



شکل (۳-۴) تصویر SEM مربوط به نمونه Z در مقیاس 100nm و 500 nm و 1μm



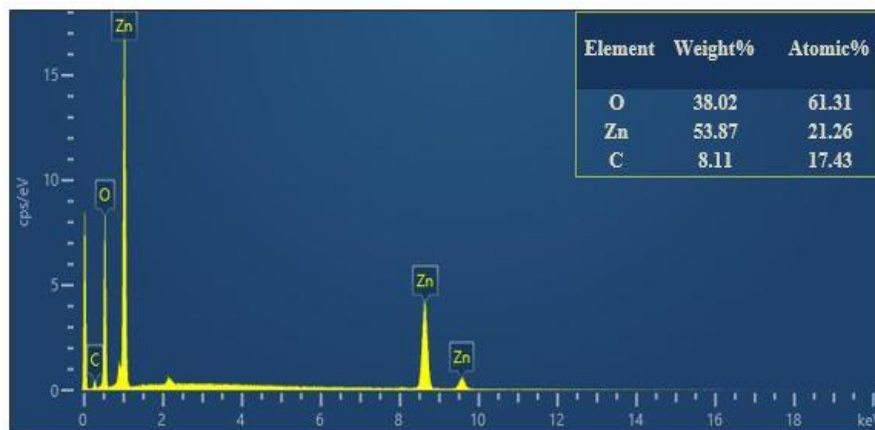
شکل (۴-۴) تصویر SEM مربوط به نمونه Z-3 در مقیاس 100nm و 500 nm و 1μm



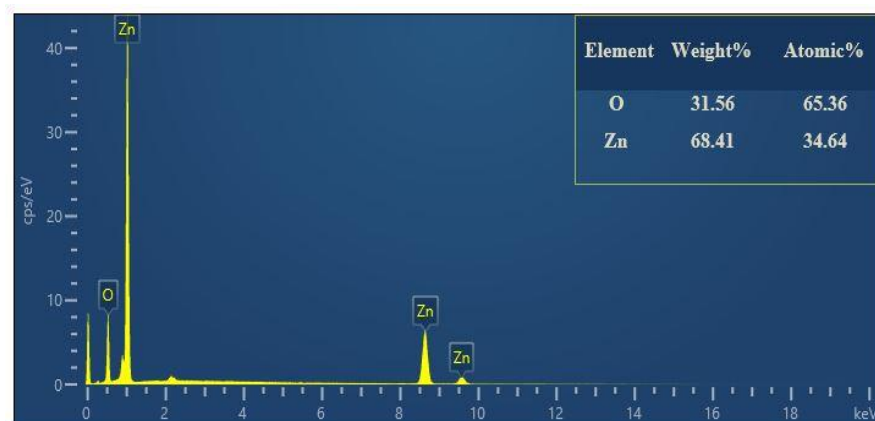
شکل (۴-۵) تصویر SEM مربوط به نمونه Z-5 در مقیاس 100nm و 500 nm و 1μm

۳-۳-۴ طیف‌سنجی EDX

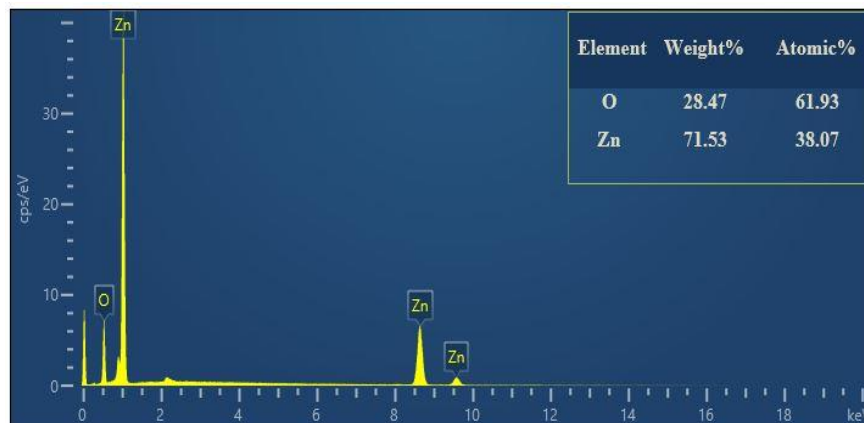
ترکیب عناصر با استفاده از نتایج EDX تجزیه و تحلیل می‌شود و نسبت اتمی (O / Zn) در شکل (۴-۶) تا (۴-۸) گزارش شده است. شکل‌های (۴-۶) و (۴-۷) تأیید می‌کنند که نمونه‌ها بعد از باز پخت فقط از Zn و O تشکیل شده‌اند، و هیچ اثری از ناخالصی‌های ثانویه مشاهده نمی‌شود که کاملاً با نتایج XRD مطابقت دارد. همچنین با افزایش دمای عملیات باز پخت حرارتی، درصد اتمی اکسیژن کاهش می‌یابد در واقع در نمونه Z-5 نسبت به نمونه Z-3 تهی جای اکسیژن ایجاد شده است که این با نتایج XRD کاملاً در توافق است.



شکل (۴-۶) آنالیز EDX مربوط به نمونه Z



شکل (۴-۷) آنالیز EDX مربوط به نمونه Z-3



شکل (۸-۴) آنالیز EDX مربوط به نمونه Z-5

۴-۴ الکترود گذاری

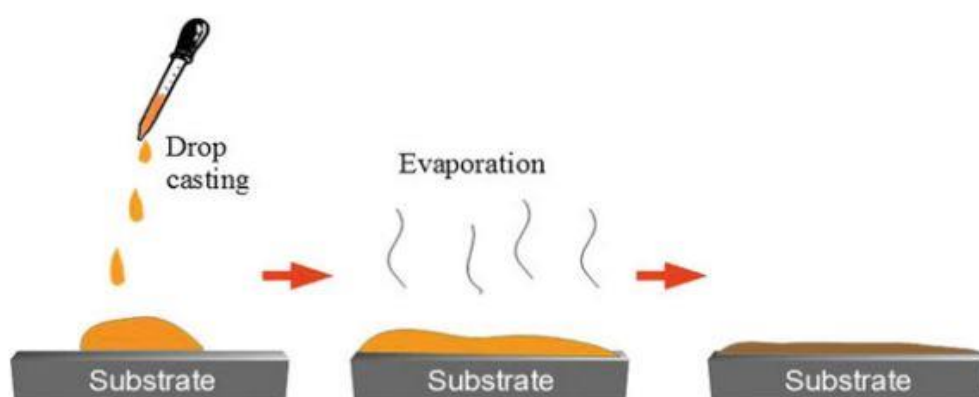
در این بخش ابتدا لام آزمایشگاهی که به عنوان زیر لایه برای ساخت قطعه حسگر استفاده می شود را با محلول استون، اتانول و آب مقطر به مدت ۲۰ دقیقه در چند مرحله به وسیله محفظه فراصوت شست و شو داده و سپس الکترودهای طلا را با استفاده از دستگاه اسپاترینگ رومیزی دانشگاه صنعتی شاهرود با شرایط مطلوب توان ۴۵ W، فشار ۱۲۰ mTorr و ضخامت ۱۲۰ nm بر روی لام آزمایشگاهی جایگذاری شده است.

۴-۵ لایه نشانی

جهت لایه نشانی ماده حسگری (ZnO سنتز شده به روش هیدروترمال) بر روی الکترود طلا به منظور آماده سازی قطعه حسگری از روش دراپ کستینگ^۱ (تشکیل لایه نازک بر روی زیر لایه از طریق چکاندن قطره های محلول) استفاده شده است که از مزیت های آن می توان به هزینه پایین، آسان و در دسترس بودن آن اشاره کرد. برای انجام این کار ابتدا ۲۰ میلی گرم از پودر ZnO رو با ۰/۵ mL اتانول مخلوط

1 Drop casting

کرده و سپس به مدت ۱۵ دقیقه درون محفظه فراصوت قرار داده تا محلول کاملاً یکنواخت به دست آید. سپس با استفاده از میکرو پیپت، قطره‌های ۱ میکرو لیتری بر بالای الکترود ریخته می‌شود و سپس قطعه حسگری را بر روی هیتر با درجه حرارت 100°C قرار داده تا خشک و برای انجام تست‌های حسگری آماده شود. تصویر الگووار لایه نشانی به روش دراپ کستینگ در شکل (۴-۹) نشان داده شده است.



شکل (۴-۹) تصویر الگووار لایه نشانی به روش دراپ کستینگ [۴۱].

۴-۶ راکتور تست حسگر گازی

در این پایان‌نامه جهت انجام تست‌های حسگری از سیستم مشخصه یاب حسگری NanoSATco.GSCS-400 آزمایشگاه سولار- سنس استفاده شده است. دستگاه مشخصه یاب موردنظر توانایی گرم کردن تا 300°C را دارد. پس از قرار دادن حسگر بر روی هیتر سیستم مشخصه یاب و برقراری اتصال بین دو پایانه الکتروود از جنس طلا و اتصال منفی و مثبت اهم‌متر، جریان مقاومت در حسگر ایجاد شده و امکان خواندن لحظه به لحظه مقاومت فراهم شده است. در شکل (۴-۱۰) تصویر دستگاه مورد استفاده نشان داده شده است.

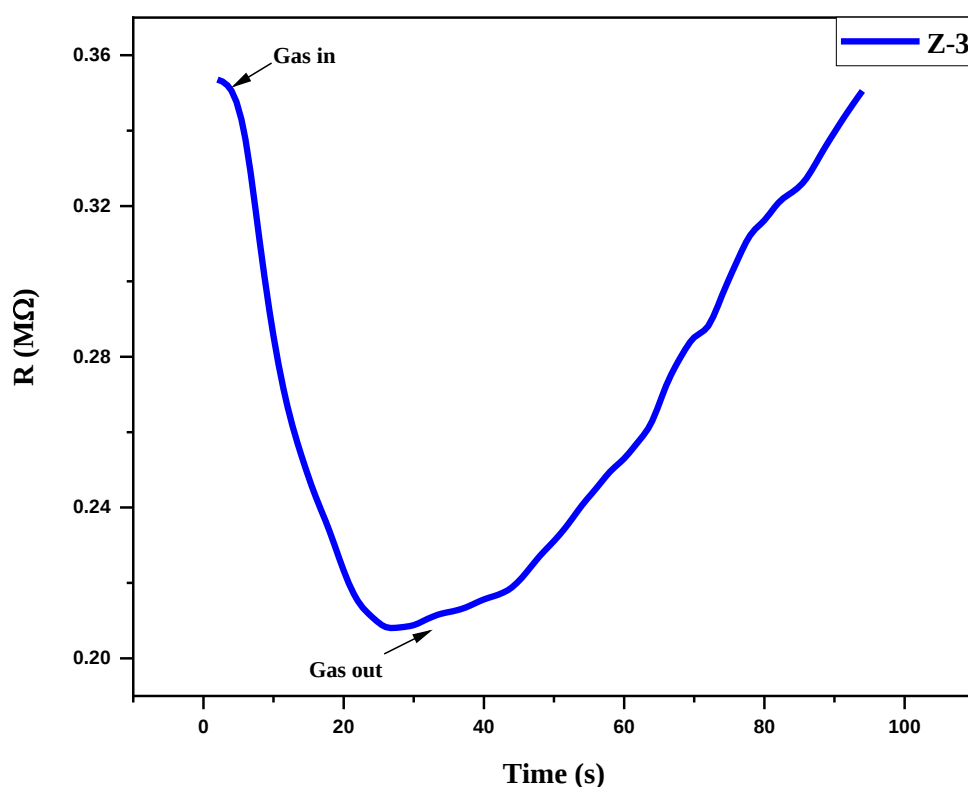


شکل (۴-۱۰) دستگاه حسگری آزمایشگاه سولار- سنس

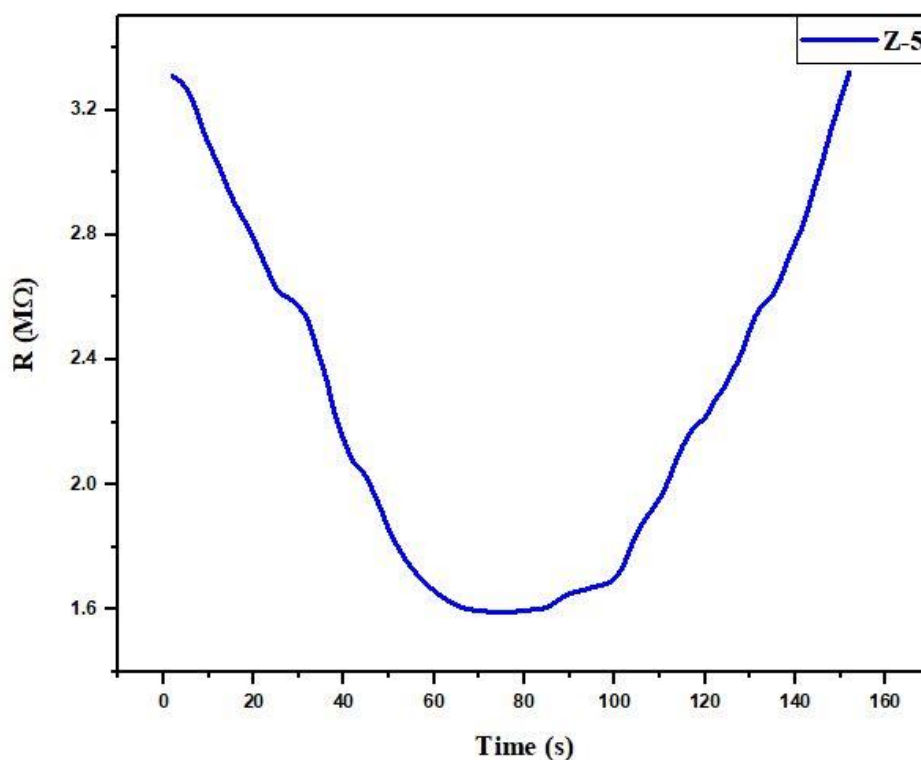
۷-۴ بررسی رفتار حسگری نمونه‌ها

در این بخش تغییرات مقاومت الکتریکی، پاسخ حسگر، زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر گاز نانو ورقه ZnO بعد از باز پخت در دمای ۳۰۰ و ۵۰۰ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. قبل از انجام مشخصه یابی حسگری، سیستم مشخصه یاب حسگر گاز به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۳۰۰ °C گرم می‌شود تا حلال باقیمانده تبخیر شده و حسگرها تثبیت شوند. با توجه به مطالعات انجام شده در فصل قبل، مکانیزم تغییرات مقاومت برای نمونه‌های Z-3 و Z-5 به این شرح است: هنگامی که حسگر مبتنی بر نانو ورقه متخلخل ZnO در معرض هوا قرار می‌گیرد، مولکول‌های اکسیژن موجود در اتمسفر بر روی سطح حسگر ZnO جذب می‌شوند که در نتیجه مولکول‌های اکسیژن جذب شده الکترون‌های آزاد را از نوار رسانش به

دام می‌اندازد تا یون‌های اکسیژن (O_2^- ، O^- ، O^{2-}) تشکیل شود. این فرآیند یک‌لایه تخلیه الکترون در سطح نانو ورقه‌های متخلخل ZnO ایجاد می‌کند و منجر به افزایش مقاومت حسگر مبتنی بر ZnO می‌شود. با ورود گاز اتانول، مولکول‌های اتانول با یون‌های اکسیژن جذب‌شده واکنش نشان داده و الکترون را به نوار رسانش برمی‌گرداند؛ بنابراین، رسانایی الکتریکی در حسگر افزایش می‌یابد. شکل (۴-۱۱) و شکل (۴-۱۲)، نمودار تغییر مقاومت حسگر گاز مبتنی بر نانو ورقه‌های متخلخل ZnO، در دمای $300^{\circ}C$ و غلظت ۸۰۰ ppm را برای دو نمونه Z-3 و Z-5 نشان می‌دهد.



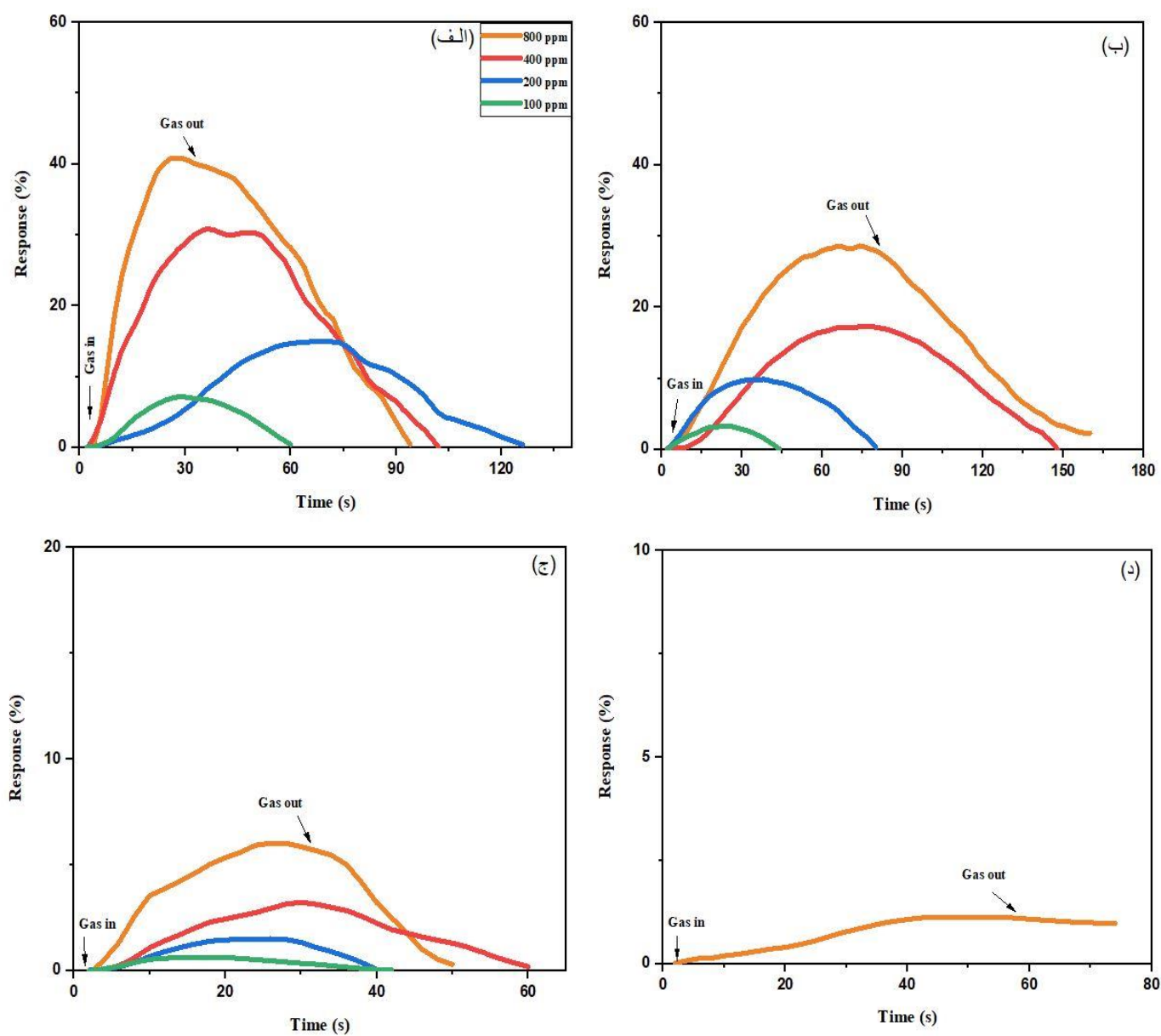
شکل (۴-۱۱) نمودار تغییرات مقاومت برحسب زمان نمونه Z-3 در حضور غلظت ۸۰۰ ppm گاز اتانول و در دمای $300^{\circ}C$



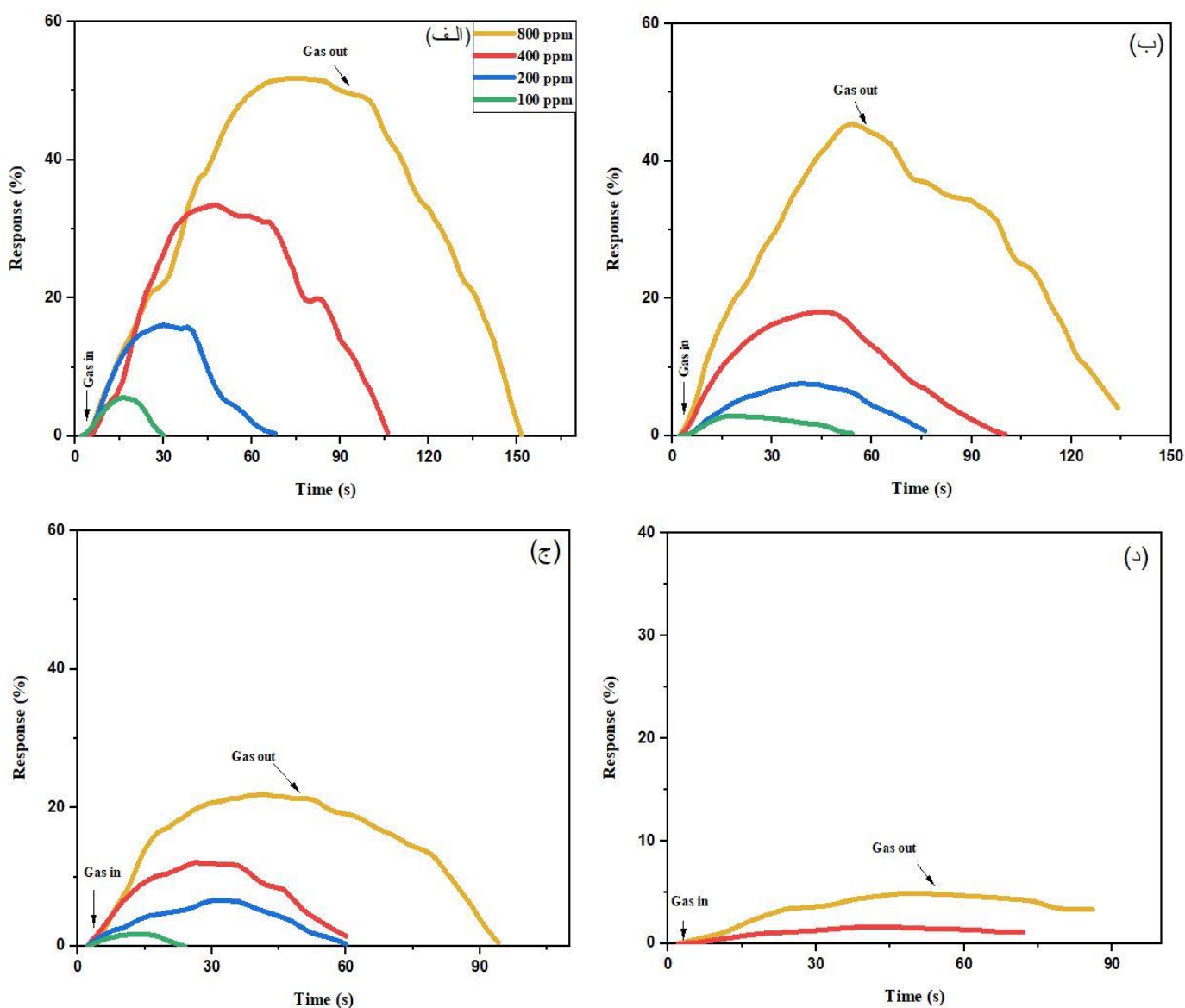
شکل (۴-۱۲) نمودار تغییرات مقاومت برحسب زمان نمونه Z-5 در حضور غلظت ۸۰۰ ppm گاز اتانول و در دمای ۳۰.۰°C

شکل (۴-۱۳) و شکل (۴-۱۴) تغییرات پاسخ برحسب زمان را برای غلظت‌های مختلف بخار اتانول به ترتیب در نمونه‌های Z-3 و Z-5 نشان می‌دهد. در طی این دامنه تغییرات غلظت، پاسخ همه نمونه‌ها افزایش و سپس کاهش می‌یابد و بیشتر نمونه‌ها بالاترین پاسخ‌ها را در غلظت ۸۰۰ ppm نشان می‌دهند. عملکرد پاسخ نمونه‌ها به واکنش سطح بین مولکول‌های گاز و اکسیژن جذب‌شده در سطح آن بستگی دارد.

حسگر Z-5 بهترین عملکرد سنجش را نسبت به گاز اتانول از خود نشان می‌دهد که احتمالاً به ساختار متخلخل آن و بلندترین قله (۰.۰۲) در سطح نانو ورقه‌های Z-5 با توجه به اندازه‌گیری XRD نسبت داده می‌شود [۴۲]. چنین ویژگی‌های ساختاری، واکنش مولکول‌های اتانول با اکسیژن شیمیایی جذب‌شده روی سطح فعال مواد را آسان می‌کند.

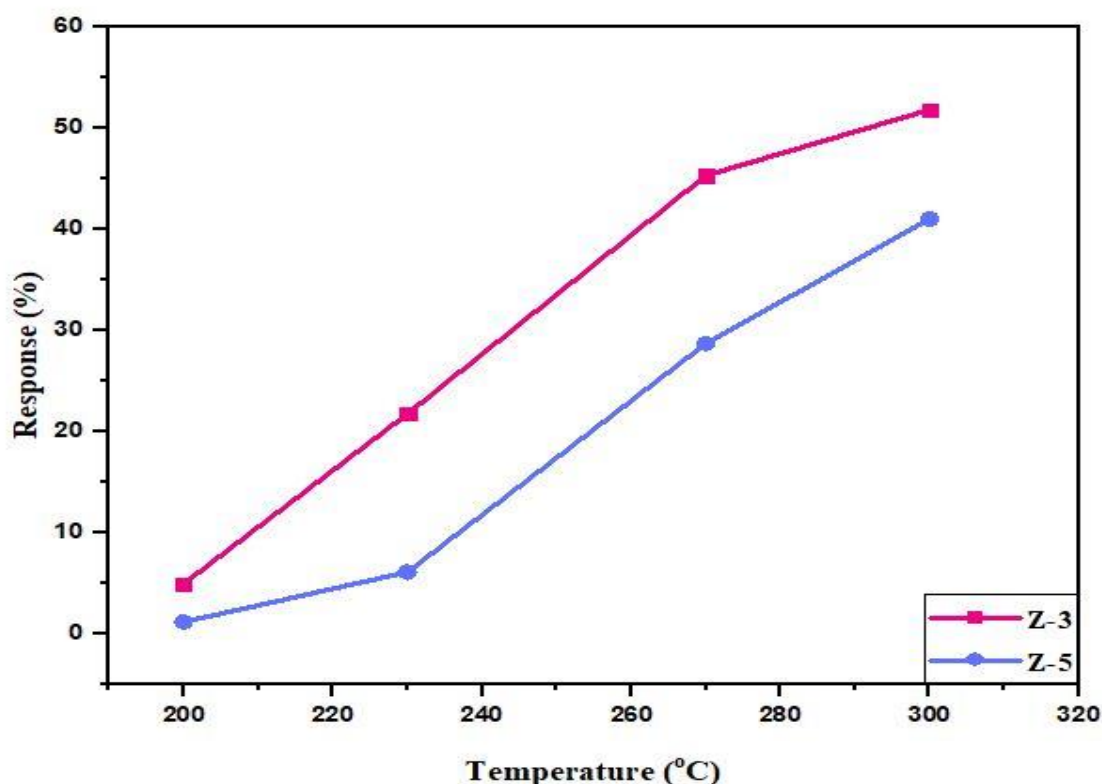


شکل (۴-۱۳) نمودار پاسخ بر حسب زمان نمونه Z-3 در دماهای (الف) ۳۰۰ °C، (ب) ۲۷۰ °C، (ج) ۲۳۰ °C و (د) ۲۰۰ °C و در حضور غلظت‌های مختلف اتانول



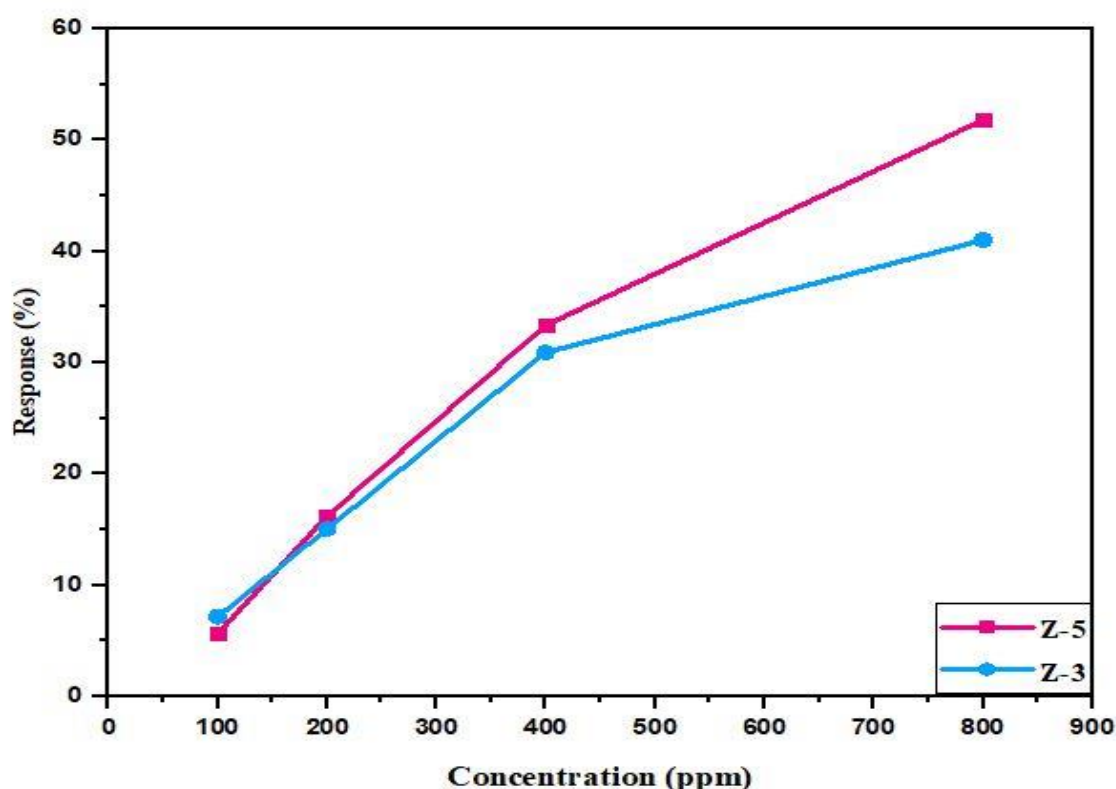
شکل (۴-۱۴) نمودار پاسخ برحسب زمان نمونه Z-5 در دماهای (الف) ۳۰۰ °C، (ب) ۲۷۰ °C، (ج) ۲۳۰ °C و (د) ۲۰۰ °C و در حضور غلظت‌های مختلف اتانول

در این بخش پاسخ حسگر نانو ورقه ZnO به عنوان تابعی از دماهای مختلف در حضور غلظت سطح اشباع بخار اتانول برای دو نمونه Z-3 و Z-5 به منظور تشخیص دمای کار مطلوب بررسی شده است. با توجه به شکل (۴-۱۵) در هر دو نمونه Z-3 و Z-5 با افزایش دما، پاسخ افزایش می‌یابد. عملکرد پاسخ نمونه‌ها به واکنش بین مولکول‌های گاز و اکسیژن جذب شده در سطح بستگی دارد. هنگامی که دمای کار خیلی کم است واکنش به سختی تحریک می‌شود و به همین جهت پاسخ حسگری کم است.



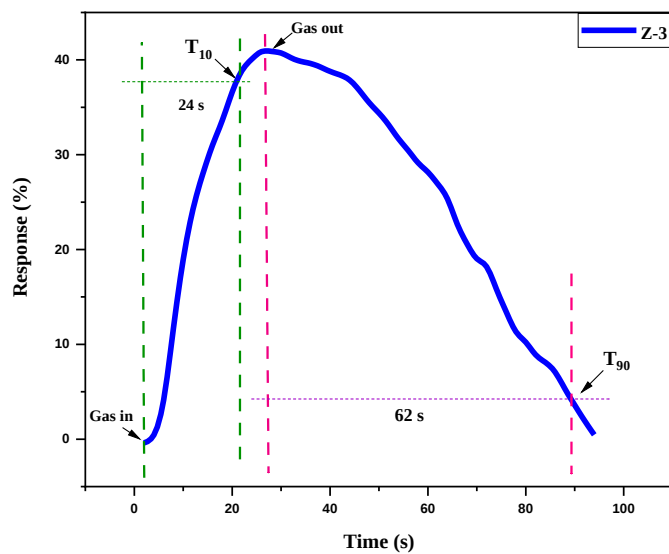
شکل (۴-۱۵) مقایسه پاسخ دو نمونه به عنوان تابعی از دما در غلظت 800 ppm

در این بخش پاسخ حسگر نانو ورقه ZnO به عنوان تابعی از غلظت‌های مختلف گاز اتانول در دمای مطلوب ۳۰۰°C برای دو نمونه Z-3 و Z-5 بررسی شده است. این اندازه‌گیری‌ها به منظور تعیین رابطه بین پاسخ حسگر و غلظت گاز هدف و سطح اشباع غلظت تشخیص است. همان‌طور که در شکل (۴-۱۶) نشان داده شده است پاسخ حسگری هر دو حسگر نانو ورقه ZnO در دو نمونه Z-3 و Z-5 با افزایش غلظت بخار اتانول افزایش می‌یابد. شکل (۴-۱۶) بهبود پاسخ حسگری، حسگر بر پایه نانو ورقه ZnO به بخار اتانول در نمونه Z-5 را نشان می‌دهد. افزایش پاسخ با افزایش غلظت گاز هدف به پوشش دهی سطحی نمونه‌ها توسط ملکول‌های گاز هدف نسبت داده می‌شود.

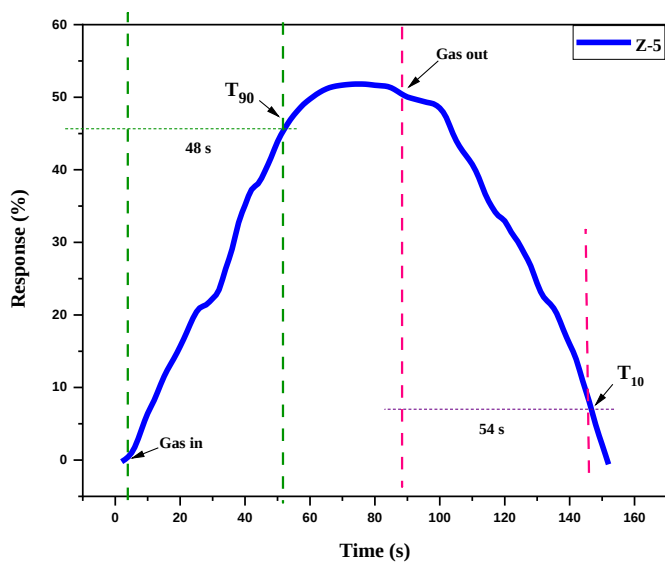


شکل (۴-۱۶) مقایسه پاسخ دو نمونه به عنوان تابعی از غلظت‌های مختلف گاز اتانول در دمای 300°C

زمان پاسخ و زمان بازیابی دو پارامتر قابل استفاده برای ارزیابی عملکرد حسگری در حسگرهای اکسید فلزی هستند. بنابراین زمان پاسخ و زمان بازیابی در دو نمونه Z-5 و Z-3 همان‌طور که در شکل (۴-۱۷) و شکل (۴-۱۸) نشان داده شده بررسی می‌شود. زمان پاسخ حسگر به عنوان بازه‌ی زمانی از لحظه‌ای که حسگر در معرض گاز هدف قرار گرفته تا لحظه رسیدن به ۹۰٪ پاسخ تعریف می‌شود (معروف به T_{90}). زمان بازیابی به عنوان بازه‌ی زمانی از زمانی که گاز خارج شده تا لحظه‌ای که پاسخ به ۱۰٪ کاهش یافته است تعریف می‌شود (معروف به T_{10}). همان‌طور که در شکل (۴-۱۷) زمان پاسخ حسگر Z-3، ۲۴ ثانیه و زمان بازیابی، ۶۲ ثانیه می‌باشد. پس از باز پخت در دمای 500°C ، بهبود قابل توجهی در زمان بازیابی مشاهده شد که به ۵۴ ثانیه کاهش یافته است.



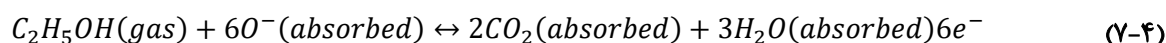
شکل (۴-۱۷) پاسخ حسگری نمونه Z-3 در سطح اشباع غلظت گاز اتانول (۴۰۰ ppm) و در دمای کارکرد مطلوب ۳۰۰ °C



شکل (۴-۱۸) پاسخ حسگری نمونه Z-5 در سطح اشباع غلظت گاز اتانول (۴۰۰ ppm) و در دمای کارکرد مطلوب ۳۰۰ °C

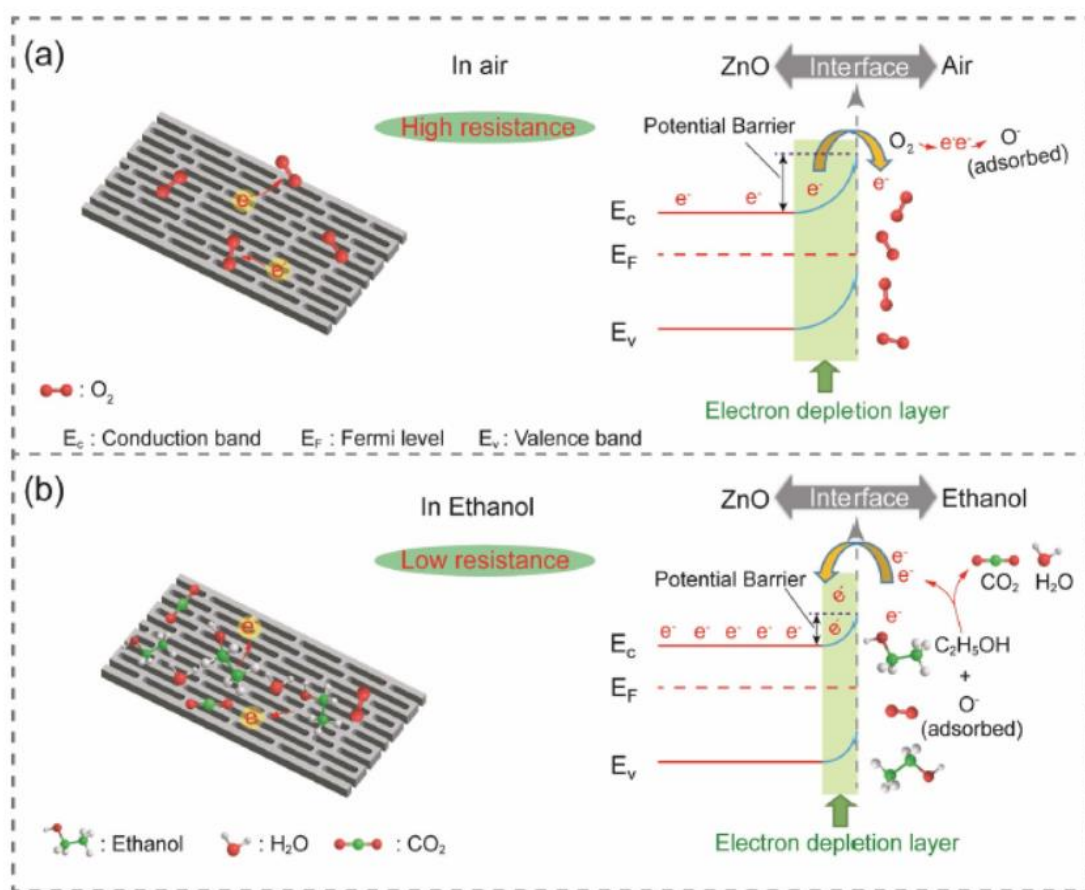
۴-۸ بررسی افزایش کارایی حسگر بر پایه نانو ورقه‌های متخلخل ZnO

مکانیزم سنجش حسگر گاز ZnO توسط تئوری اکسیژن شیمیایی جذب‌شده توضیح داده شده است. هنگامی که حسگر مبتنی بر نانو ورقه‌های متخلخل ZnO با هوا تماس می‌گیرد، اکسیژن با الکترونگاتیوی قوی بر روی سطح آن جذب‌شده و الکترون‌ها را از نوار ظرفیت ZnO به دام می‌اندازد تا گونه‌های اکسیژن (O_2 ، O^- و O^{2-}) تشکیل شود، که گونه‌های آن عمدتاً به دمای کار بستگی دارد. در دمای پایین ($> 0^\circ C$) ($150^\circ C$)، O_2^- غالب است. هنگام کار در محدوده $150^\circ C$ تا $400^\circ C$ ، اکسیژن غالب گونه‌های O^- هستند، در دمای بالاتر ($< 400^\circ C$)، O^{2-} بر روی سطح ZnO جذب می‌شود [۴۲]. واکنش‌ها به صورت زیر بیان می‌شوند:



هنگامی که دمای کار در $300^\circ C$ حفظ می‌شود، اکسیژن جذب‌شده در بر روی ZnO می‌تواند گونه‌های O^- را تشکیل دهد (معادله (۴-۴)). در نتیجه، به دلیل مصرف الکترون در نزدیکی منطقه سطح ZnO نوع n، یک لایه گسترده تخلیه الکترون (EDL) تشکیل می‌شود (شکل (۴-۱۹) a).

هنگامی که حسگر مبتنی بر ZnO در معرض گاز اتانول (گاز کاهش‌دهنده) قرار می‌گیرد، یون‌های اکسیژن جذب‌شده با مولکول‌های اتانول واکنش نشان می‌دهند (معادله (۴-۷)) و سپس الکترون‌ها به نوار ظرفیت ZnO برمی‌گردند و در نتیجه باعث کاهش عرض ناحیه تخلیه الکترون EDL می‌شود (شکل (۴-۱۹) b)؛ بنابراین، مقاومت حسگر (R_g) به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد.



شکل (۴-۱۹) تصویر الگووار مکانیزم تشخیص حسگر گاز مبتنی بر ZnO در معرض (a) هوا و (b) اتانول [۴۲]

برخی از مقالات نشان داده‌اند که صفحه (۰۰۲) ZnO حاوی تھی جای اکسیژن بیشتری نسبت به صفحات دیگر است [۴۳]. تھی جای اکسیژن نقش اساسی در سنجش گاز دارد زیرا تھی جای اکسیژن که به‌عنوان دهنده الکترون عمل می‌کند، می‌تواند به‌شدت مولکول‌های اکسیژن خارجی را به سطح ZnO جذب نماید؛ بنابراین جایگاه‌های خالی اکسیژن سطح می‌تواند جذب گونه‌های اکسیژن را توسط سطح تسهیل کند که در نتیجه باعث افزایش گونه‌های آنیون اکسیژن بر روی سطح خواهد شد که این امر منجر به افزایش واکنش سطح با گاز هدف کاهنده می‌شود؛ در نتیجه میزان پاسخ حسگری گاز را افزایش می‌دهد. عملکرد عالی سنجش اتانول ماده ZnO-3 به خصوصیات ماده آن نسبت داده می‌شود. در مرحله اول، آزمایش نشان می‌دهد که تعداد زیادی حفره به شکل جزیره در صفحات نانو ZnO-3 ایجاد می‌شوند. این منافذ به وجود آمده سطح ویژه ZnO-3 را گسترش می‌دهند. مولکول‌های اتانول می‌

توانند به راحتی به سطح نانو ورقه‌های ZnO-3 رسیده و سپس در واکنش اکسایش بین مولکول‌های اتانول و یون‌های اکسیژن جذب شیمیایی (O^-) شرکت کنند که این امر برای بهبود پاسخ به اتانول مفید است.

۹-۴ نتیجه‌گیری

در این فصل ابتدا به بررسی، تحلیل و مشخصه‌یابی حسگر بر پایه نانو ورقه‌های متخلخل ZnO که از روش هیدروترمال سنتز شده‌اند، پرداخته شد. نتایج XRD تبلور بالای نمونه‌ها را بعد از باز پخت نشان می‌دهد و همچنین با افزایش دمای باز پخت تعداد صفحات (0.02) که مربوط به تهی جای اکسیژن است افزایش یافت. با توجه به تصاویر FE-SEM، در ساختار نمونه‌ها تخلخل مشاهده گردید که با بالا رفتن دمای باز پخت، تخلخل بیشتر شده است. با توجه به نتایج، افزایش تخلخل در نمونه به این دلیل که سطح فعال را جهت واکنش با گاز هدف افزایش می‌دهد، باعث بهبود در نتایج حسگری شده است. در ادامه به بررسی مکانیزم سنجش در حسگر بر پایه نانو ورقه‌های متخلخل اکسید روی پرداخته شد. همچنین پارامترهای ارزیابی حسگرهای اکسید فلزی مانند زمان بازگشت و زمان بازیابی را به تفصیل مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج به دست آمده از اندازه‌گیری حسگری نمونه‌ها، نمونه Z-5 پاسخ بهتری نسبت به نمونه Z-3 از خود نشان می‌دهد که احتمالاً به دلیل افزایش تهی جای اکسیژن و همچنین افزایش تخلخل در نمونه Z-5 می‌باشد.

چشم‌انداز آینده

با توجه به مطالعات و کارهای آزمایشگاهی انجام‌شده در این پایان‌نامه، جهت ادامه کار تحقیقاتی پیشنهاد
ات زیر ارائه گردیده است.

۱. استفاده از درصد‌های مختلف اوره به‌عنوان پیش ماده، در سنتز نانو ساختارهای اکسید
روی و بررسی تأثیر مواد اولیه بر روی ساختار، ریخت‌شناسی و ویژگی‌های حسگری انجام شود.
۲. به‌منظور تحلیل مکانیزم حسگری، عملیات باز پخت می‌تواند در دماهای دیگر و شرایط
مختلف جو از جمله خلأ مورد بررسی قرار گیرد.
۳. مکانیزم حسگری نانو ساختارهای اکسید روی سنتز شده می‌تواند نسبت به گازهای
اکسیدکننده دیگر مورد بررسی قرار گیرد.
۴. همچنین خواص حسگری نانو ساختارهای اکسید روی می‌تواند در دمای اتاق و تحت
تابش پرتو ماوراء بنفش^۱ مورد بررسی قرار گیرد.

¹ Ultra Violet

1. Basu, S. and A. Dutta, *Room-temperature hydrogen sensors based on ZnO*. Materials chemistry and physics, 1997. **47**(1): p. 93-96.
2. Lv, Y., et al., *Gas-sensing properties of well-crystalline ZnO nanorods grown by a simple route*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2007. **36**(1): p. 102-105.
3. Vaezi-Nejad, S., *A random walk in sensors: Recent advances and market opportunities*. Measurement and Control, 1998. **31**(3): p. 80-86.
4. Liu, M., *Synthesis of ZnO nanowires and applications as gas sensors*. 2010, University of Saskatchewan.
5. Barsan, N., D. Koziej, and U. Weimar, *Metal oxide-based gas sensor research: How to?* Sensors and Actuators B: Chemical, 2007. **121**(1): p. 18-35.
6. Meixner, H., et al., *Thin-film gas sensors based on semiconducting metal oxides*. Sensors and Actuators B: Chemical, 1995. **23**(2-3): p. 119-125.
7. Wang, T., et al., *Preparation of Yb-doped SnO₂ hollow nanofibers with an enhanced ethanol-gas sensing performance by electrospinning*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2012. **166**: p. 212-220.
8. Mhamdi, A., et al., *Impedance spectroscopy and sensors under ethanol vapors application of sprayed vanadium-doped ZnO compounds*. Journal of Alloys and Compounds, 2015. **639**: p. 648-658.
9. Zhao, S., et al., *Complex-surfactant-assisted hydrothermal synthesis of one-dimensional ZnO nanorods for high-performance ethanol gas sensor*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019. **286**: p. 501-511.
10. Zhu, L., Y. Li, and W. Zeng, *Hydrothermal synthesis of hierarchical flower-like ZnO nanostructure and its enhanced ethanol gas-sensing properties*. Applied Surface Science, 2018. **427**: p. 281-287.
11. Van Duy, L., et al., *Facile Hydrothermal Synthesis of Two-Dimensional Porous ZnO Nanosheets for Highly Sensitive Ethanol Sensor*. Journal of Nanomaterials, 2019. **2019**.
12. Song, L., et al., *Hierarchical porous ZnO microflowers with ultra-high ethanol gas-sensing at low concentration*. Chemical Physics Letters, 2018. **699**: p. 1-7.
13. Yamazoe, N., *Toward innovations of gas sensor technology*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2005. **108**(1-2): p. 2-14.
14. Lin, P., *Enhanced Sensing Performance of Novel Nanostructured ZnO Gas Sensors in Ethanol Vapor Concentration Detection Applications*. 2019, Old Dominion University.
15. Kim, H.-J. and J.-H. Lee, *Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014. **192**: p. 607-627.
16. Zhou, X., et al., *Recent progress on the development of chemosensors for gases*. Chemical reviews, 2015. **115**(15): p. 7944-8000.
17. Zhou, X., et al., *Ordered porous metal oxide semiconductors for gas sensing*. Chinese Chemical Letters, 2018. **29**(3): p. 405-416.
18. Miller, D.R., S.A. Akbar, and P.A. Morris, *Nanoscale metal oxide-based heterojunctions for gas sensing: a review*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014. **204**: p. 250-272.

19. Zhu, Y., et al., *Mesoporous tungsten oxides with crystalline framework for highly sensitive and selective detection of foodborne pathogens*. Journal of the American Chemical Society, 2017. **139**(30): p. 10365-10373.
20. Mokoena, T.P., H.C. Swart, and D.E. Motaung, *A review on recent progress of p-type nickel oxide based gas sensors: future perspectives*. Journal of Alloys and Compounds, 2019. **805**: p. 267-294.
21. Rothschild, A. and Y. Komem, *The effect of grain size on the sensitivity of nanocrystalline metal-oxide gas sensors*. Journal of Applied Physics, 2004. **95**(11): p. 6374-6380.
22. Tiemann, M., *Porous metal oxides as gas sensors*. Chemistry–A European Journal, 2007. **13**(30): p. 8376-8388.
23. Wagner, T., et al., *Mesoporous materials as gas sensors*. Chemical Society Reviews, 2013. **42**(9): p. 4036-4053.
24. Xu, C., et al., *Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements*. Sensors and Actuators B: Chemical, 1991. **3**(2): p. 147-155.
25. Gong, H., et al., *Nano-crystalline Cu-doped ZnO thin film gas sensor for CO*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2006. **115**(1): p. 247-251.
26. Pulkkinen, U., et al., *Kinetic Monte Carlo simulation of oxygen exchange of SnO₂ surface*. Journal of molecular catalysis A: Chemical, 2001. **166**(1): p. 15-21.
27. Seo, M.-H., et al., *Gas sensing characteristics and porosity control of nanostructured films composed of TiO₂ nanotubes*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2009. **137**(2): p. 513-520.
28. Arunkumar, S., et al., *Au decorated ZnO hierarchical architectures: facile synthesis, tunable morphology and enhanced CO detection at room temperature*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017. **243**: p. 990-1001.
29. Ma, J., et al., *Pt nanoparticles sensitized ordered mesoporous WO₃ semiconductor: gas sensing performance and mechanism study*. Advanced Functional Materials, 2018. **28**(6): p. 1705268.
30. Wang, Y., et al., *Preparation of Ag-loaded mesoporous WO₃ and its enhanced NO₂ sensing performance*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016. **225**: p. 544-552.
31. Jing, Z. and J. Zhan, *Fabrication and gas-sensing properties of porous ZnO nanoplates*. Advanced Materials, 2008. **20**(23): p. 4547-4551.
32. Korotcenkov, G., et al., *Structural stability of indium oxide films deposited by spray pyrolysis during thermal annealing*. Thin Solid Films, 2005. **479**(1-2): p. 38-51.
33. Sun, X., et al., *Nanocasting synthesis of In₂O₃ with appropriate mesostructured ordering and enhanced gas-sensing property*. ACS applied materials & interfaces, 2014. **6**(1): p. 401-409.
34. Liu, X., et al., *Growth mechanism and properties of ZnO nanorods synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition*. Journal of Applied Physics, 2004. **95**(6): p. 3141-3147.
35. Lyu, S.C., et al., *Low-temperature growth of ZnO nanowire array by a simple physical vapor-deposition method*. Chemistry of materials, 2003. **15**(17): p. 3294-3299.
36. Madathil, A.N.P., K. Vanaja, and M. Jayaraj. *Synthesis of ZnO nanoparticles by hydrothermal method*. in *Nanophotonic Materials IV*. 2007. International Society for Optics and Photonics.

37. Tani, T., L. Mädler, and S.E. Pratsinis, *Homogeneous ZnO nanoparticles by flame spray pyrolysis*. Journal of Nanoparticle Research, 2002. **4**(4): p. 337-343.
38. Mishra, R. and P. Sahay, *Synthesis, characterization and alcohol sensing property of Zn-doped SnO₂ nanoparticles*. Ceramics International, 2012. **38**(3): p. 2295-2304.
39. Holzwarth, U. and N. Gibson, *The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'*. Nature nanotechnology, 2011. **6**(9): p. 534-534.
40. Kibasomba, P.M., et al., *Strain and grain size of TiO₂ nanoparticles from TEM, Raman spectroscopy and XRD: the revisiting of the Williamson-Hall plot method*. Results in Physics, 2018. **9**: p. 628-635.
41. Yang, Z., et al., *Research progress on large-area perovskite thin films and solar modules*. Journal of Materiomics, 2017. **3**(4): p. 231-244.
42. Li, Q., et al., *Highly sensitive sensor based on ordered porous ZnO nanosheets for ethanol detecting application*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021. **326**: p. 128952.
43. Xu, J., et al., *The crystal facet-dependent gas sensing properties of ZnO nanosheets: Experimental and computational study*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017. **242**: p. 148-157.

Abstract

Gas sensors are essential for detecting harmful gases because toxic gases are often flammable, odorless, colorless, invisible, and evaporate quickly. Compared to other materials used for gas sensors, metal oxide semiconductors have attracted much attention for gas detection due to their low cost, simple design, ease of production, short response time, and extensive detection range. The purpose of this study was to investigate the experimental results of the synthesis of ZnO nanostructures and analyze ethanol gas sensing mechanisms. In the experimental section, we first focused on the synthesis method and study of structural properties, morphology, and optical properties of porous ZnO nanofibers. Then, we studied the factors involved in increasing the sensor performance. The analysis of the XRD pattern in the annealed sample indicated the presence of highly crystallized ZnO nanoparticles. Analysis of the XRD pattern in the sample after annealing indicates the presence of highly crystallized ZnO. Comparison of the two samples after annealing showed that as the annealing temperature increased, the number of plates (002), which is likely to have more oxygen depletion, increases. The FE-SEM images of samples also emphasized the formation of porous ZnO nanoparticles. By increasing the temperature, we also witnessed an increase in the porosity of samples. The results of sensory examination of the samples showed that the sensor response in the presence of different concentrations of ethanol gas and at different operating temperatures for the Z-5 sample has the highest value. The response of Z-3 sample at 300°C and 800 ppm concentration was 41% and the response of Z-5 sample at the same concentration and temperature was 52%.

Keywords: Zinc Oxide, Hydrothermal, Metal Oxide Gas Sensor, Gas Sensing Mechanism.



Shahrood University of Technology

Faculty of physics

M.Sc. Thesis in physics

Sensing mechanism analysis in ethanol nanostructures sensors

By:

Sahar Afzali

Supervisor:

Dr. Hamid Haratizade

Feb. 2021