

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای

پایان نامه کارشناسی ارشد نانوفیزیک

مطالعه تاثیر تابش فرابنفش بر خصوصیات حسگری نانو ساختارهای اکسید روی

نگارنده: علیرضا باقری

استاد راهنما

دکتر حمید هراتی زاده

شهریور ۱۴۰۰

قطره‌ای را به دریای سپارم!
تقدیم به خالق نور و هستی.

اثری ناچیز بر دفتری نوشته‌ام و به پدر و مادرم تقدیم می‌کنم که هر آنچه بر دقت زندگی شان
نوشته‌اند برای فرزندان شان بود.

دست تقدیر بخشی از زندگی من را در کنار انسانی قرار داد تا از او هم درس زندگی و هم علم بیاموزم، استادی که آنقدر خوش قلب، خوش رو و خوش مشرب است که در دیدار با او گویی با دوستی قدیمی هم کلام و همراه شده‌ای؛ بابت تمامی پیگیری‌ها، کمک‌ها و تمامی تعالیمی که استاد عزیزم جناب آقای دکتر هراتی زاده نسبت به انجام رسانیدن این پایان نامه داشته‌اند از ایشان کمال تشکر را دارم. از خانواده‌ام به خصوص پدرم و مادرم بابت تمامی زحمات‌شان متشکرم. از خواهر و همراه همیشگی‌ام خانم فاطمه باقری بابت تشویق من به سوی این راه و همراهی همیشگی‌اش متشکرم. از دوست عزیزم محمد عباسیان بابت تمامی کمک‌های بی شمارش که در بسیاری از مراحل راه گشا و مایه آرامش شد و دانیال زرگری به واسطه همراهی گرم و صمیمی‌اش سپاس گزارم.

علیرضا باقری

شهریور ۱۴۰۰

تعهد نامه

اینجانب علیرضا باقری دانشجوی کارشناسی ارشد رشته نانوفیزیک فیزیک و مهندسی هسته‌ای دانشگاه شاهرود، نویسنده پایان‌نامه با عنوان **مطالعه تاثیر تابش فرابنفش بر خصوصیات حسگری نانو ساختارهای اکسید روی**، تحت راهنمایی حمید هراتی‌زاده متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های دیگر پژوهش‌گران، به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب این پایان‌نامه، تا کنون توسط خود، یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ‌جا ارایه نشده است.
- حقوق معنوی این اثر، به دانشگاه صنعتی شاهرود تعلق دارد، و مقالات مستخرج با نام “دانشگاه صنعتی شاهرود” یا “Shahrood University of Technology” به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به‌دست آوردن نتایج اصلی پایان‌نامه تاثیرگذار بوده‌اند، در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در تمام مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت‌های آنها) استفاده شده است، ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در تمام مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته (یا استفاده شده است)، اصل رازداری و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

علیرضا باقری

شهریور ۱۴۰۰

مالکیت نتایج و حق نشر

- تمام حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی، در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در این پایان‌نامه بدون ذکر منبع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

با توجه به افزایش گازهای خطرناک در محیط زیست و کار انسان، بررسی محیط به منظور کنترل و پیشگیری از وقوع حوادث مربوط به این گازها امری حیاتی است. سنسورهای گازی نیمه‌رسانا اکسید فلزی به دلیل حساسیت و پاسخ مناسب، هزینه کم، سادگی ساخت و... دهه‌ها مورد توجه محققان هستند، از سویی با ورود نانو فناوری به این عرصه، سنسورهای یاد شده پیشرفت‌های قابل ملاحظه‌ای داشته‌اند با این حال حسگرهای یاد شده اگر به منظور فعال‌سازی از گرما استفاده کنند دچار محدودیت‌هایی می‌شوند که بصورت خاص عدم استفاده از آنها برای سنجش گازهای قابل اشتعال و انفجار است. به منظور رفع معایب سنجش تحت دما می‌توان برای فعال‌سازی حسگر از راه‌های دیگری چون تابش فرابنفش استفاده کرد. در این پروژه کاربردی بودن تابش فرابنفش در فعال‌سازی سنسور نانوساختار اکسید روی مورد بررسی قرار گرفته و از بخار اتانول تحت عنوان گاز هدف استفاده شده است. نانو ذرات اکسید روی مورد استفاده با روش هیدروترمال سنتز شده و مشخصه‌یابی‌های FESEM و XRD و PL و UV-Visible بر روی نمونه صورت گرفت. نانوصفحات اکسید روی سنتز شده تحت تابش فرابنفش در طول موج‌های 360nm و 390nm پاسخ خوبی به بخار اتانول با غلظت تقریبی 500ppm از خود نشان داد. همچنین با تغییر طول موج و شدت تابش تاثیر این دو فاکتور بر حسگر اکسید روی مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه برخی دیگر از خصوصیات حسگر مثل حساسیت و گزینش‌گری آن تحت شدت بهینه طول موج 390nm نانومتری بررسی شد و همچنین به منظور بررسی پاسخ حسگر تحت دما و مقایسه مختصری میان فعال‌سازی تحت دما و تابش، سنجش بخار اتانول تحت دماهای مختلف نیز صورت گرفت؛ نتایج حاصل خبر از بهبود چشمگیر عملکرد حسگر تحت تابش فرابنفش به نسبت حالت فعال‌سازی گرمایی داده و این نوید حسگری تحت دمای اتاق با صرف انرژی کم و کم خطر را می‌دهد.

کلمات کلیدی: اکسید روی، تابش فرابنفش، نیمه‌رسانا اکسید فلزی، حسگر گازی

فهرست مطالب

س	فهرست تصاویر
ق	فهرست جداول
۱	۱ حسگرهای گازی
۱	۱.۱ مقدمه
۲	۲.۱ انواع حسگرهای گازی
۲	۱.۲.۱ حسگرهای نیم‌رسانا اکسید فلزی
۳	۲.۲.۱ حسگرهای شیمیایی مبتنی بر مواد آلی
۴	۳.۲.۱ حسگرهای نانولوله‌های کربنی
۴	۴.۲.۱ حسگرهای گاز صوتی
۵	۵.۲.۱ حسگرهای گازی اپتیکی
۵	۳.۱ سازوکار سنجش حسگرهای نیم‌رسانا اکسید فلزی
۶	۴.۱ فعال‌سازی گرمایی و معایب آن
۸	۵.۱ ناحیه تخلیه بار
۹	۶.۱ مشخصه‌های حسگرهای گاز
۱۰	۷.۱ اکسید روی
۱۱	۸.۱ مواد نانوساختار
۱۳	۹.۱ اتانول
۱۵	۲ حسگری گازی تحت تابش
۱۶	۱.۲ ساز و کار حسگری تحت تابش فرابنفش
۱۶	۱.۱.۲ جذب سطحی بر اساس نظریه ولکنشتین
۱۸	۲.۱.۲ مکانیسم حسگری تحت تابش UV
۱۹	۲.۲ منبع نوری مناسب برای حسگری
۱۹	۱.۲.۲ تاثیر طول موج تابش بر حسگری

۲۱	تاثیر شدت تابش بر حسگری	۲.۲.۲
۲۳	مزایا و معایب فعال سازی با تابش فرابنفش	۳.۲
۲۵	مروری بر کارهای انجام شده	۳
۲۵	بررسی حسگر در دو حالت تحت تابش و در تاریکی	۱.۳
۲۸	بررسی تاثیر شدت تابش بر رفتار حسگر	۲.۳
۲۹	بررسی طول موج تابش بر رفتار حسگر	۳.۳
۳۵	بررسی نتایج تجربی	۴
۳۵	سنتز نانوماده اکسید روی	۱.۴
۳۵	فرآیند سنتز	۱.۱.۴
۳۷	شست و شو و خشک سازی و بازپخت	۲.۱.۴
۳۸	مشخصه یابی نانوذرات اکسید روی	۲.۴
۳۸	مشخصه یابی FESEM	۱.۲.۴
۳۸	مشخصه یابی XRD	۲.۲.۴
۳۹	مشخصه یابی PL	۳.۲.۴
۴۱	مشخصه یابی UV-Visible	۴.۲.۴
۴۳	ساخت حسگر	۳.۴
۴۳	فرآیند الکتروود گذاری	۱.۳.۴
۴۴	لایه نشانی ماده فعال حسگری به روش دراپ کست	۲.۳.۴
۴۵	حسگری گاز اتانول	۴.۴
۴۵	معرفی اجزای مختلف سیستم حسگری مورد استفاده	۱.۴.۴
۴۷	آماده سازی سیستم حسگری و سنسور	۲.۴.۴
۴۷	فرآیند حسگری گاز اتانول	۳.۴.۴
	بررسی تغییرات مقاومت پایه سنسور بر حسب تغییر شدت تابش	۴.۴.۴
۵۰	و طول موج	
۵۲	تغییرات پاسخ حسگر نسبت به تغییرات شدت تابش	۵.۴.۴
۵۴	تغییرات زمان پاسخ، زمان بازیابی و سرعت تغییر مقاومت حسگر	۶.۴.۴
۵۷	مساحت زیر منحنی پاسخ	۷.۴.۴
۵۷	تاثیر غلظت بر سنجش گاز	۸.۴.۴
۵۸	سنجش تحت دمای بخار اتانول	۹.۴.۴
۵۹	بررسی گزینشگری حسگر	۵.۴
۶۰	بحث و نتیجه گیری	۶.۴
۶۲	پیشنهادهات	۷.۴

فهرست تصاویر

۳	۱.۱	نمای الگووار برش خورده حسگر گازی نیم‌رسانا اکسید فلزی [۴].
۳	۲.۱	نمای الگووار حسگر شیمیایی مبتنی بر مواد آلی [۴].
۴	۳.۱	تصویر الگووار از حسگر QCM از نمای جانب (الف) و نمای بالا (ب) [۴].
۵	۴.۱	نمای الگووار حسگر گازی فیبر اپتیکی [۴].
۵	۵.۱	نمای الگووار حسگر گازی کریستال فوتونی [۴].
۷	۶.۱	تصویر ساختار نواری نیم‌رسانا اکسید فلزی نوع n پس از جذب اکسیژن بر روی سطح آن. در این شکل E_C ، E_f ، E_V ، به ترتیب معرف انرژی نوار رسانش، سطح فرمی و نوار ظرفیت می‌باشند، همچنین $eV_{surface}$ سد پتانسیل و Λ_{air} عرض ناحیه تخلیه هستند [۸].
۹	۷.۱	شکل مربوط به سه حالت ممکن میان عرض ناحیه تخلیه و اندازه ذرات به همراه نمایی ساده از سد پتانسیل بین ذرات [۲].
۱۱	۸.۱	(الف) ساختار زینک بلند و (ب) ساختار ورتزیت است، در هر دو ساختار کره‌های زرد رنگ اتم‌های اکسیژن و کره‌های آبی رنگ مربوط به اتم‌های روی می‌باشند [۱۶].
۱۲	۹.۱	تغییرات نسبت حجم پوسته سطح به حجم ماده نسبت به قطر ذرات آن، برای دو ضخامت متفاوت از لایه سطحی را نشان می‌دهد [۱۷].
۱۳	۱۰.۱	تصاویر شماتیک و میکروسکوپ الکترونی مربوط به نانو ساختارهای ۲، ۱، ۰ و ۳ بعدی [۲۰].
۱۳	۱۱.۱	فرمول ساختاری اتان و اتیل الکل (اتانول)
۱۵	۱.۲	طیف امواج الکترومغناطیس [۲۵].

۲.۲	روند شکل گیری جذب ضعیف و قوی مولکول‌های گاز اکسندۀ مانندۀ اکسیژن بر روی سطح یک نیم رسانا نوع n. (آ) ترازهای انرژی نیم‌رسانا و گاز مورد نظر به هنگام جذب ضعیف. (ب) ترازهای مربوط به هنگام شکل گیری جذب قوی. (ج) ایجاد تعادل الکتریکی جدید پس از جذب. (د) ایجاد حالت تعادلی جدید تحت تابش با ترکیب حفره‌های حاصل از تابش و یون‌های اکسیژن جذب شده [۲۶].	۱۷
۳.۲	این شکل فرآیند حسگری تحت تابش گازهای اکسندۀ و کاهندۀ بر روی سطح حسگر نیم‌رسانا نوع n بر عرض ناحیه تخلیه و سد پتانسیل مرز دانه‌ای را نمایش می‌دهد [۱۵].	۱۸
۴.۲	(الف) حساسیت بر حسب طول موج‌های مختلف، برای غلظت‌های مختلف گاز NH_3 . (ب) پاسخ سنسور نسبت به غلظت گاز، برای طول موج‌های مختلف [۲۹].	۲۰
۵.۲	نمودار پاسخ نسبت به شدت تابش، برای غلظت‌های مختلف گاز NH_3 [۲۹].	۲۱
۶.۲	پاسخ حسگر In_2O_3 به گاز NO با غلظت $5 ppm$ تحت تابش فرابنفش در چهار سطح شدتی مختلف [۳۰].	۲۲
۷.۲	نمودارهای مربوط به پاسخ نسبت به شدت تابش سنجش گازهای هگزان، پروپان، متان و اتانول در دو غلظت مختلف و دو حسگر متفاوت [۱۲]. . .	۲۲
۱.۳	مقایسه پاسخ حسگر نانو لاین و لایه نازک در مجاورت $100 ppm$ گاز هیدروژن در دو حالت تحت تابش فرابنفش و تاریکی [۱۱].	۲۶
۲.۳	پاسخ حسگر نسبت به دما در مجاورت $1000 ppm$ بخار اتانول (الف) تحت تابش فرابنفش و (ب) در غیاب تابش [۱۰].	۲۷
۳.۳	نمودار مربوط به پاسخ حسگر اکسید روی نسبت به تغییرات غلظت گاز اتانول در تاریکی و تحت تابش فرابنفش [۱۰].	۲۷
۴.۳	مقایسه پاسخ حسگر به غلظت $5 ppm$ گاز NO_2 تحت تابش و در غیاب تابش [۳۰].	۲۸
۵.۳	تغییرات پاسخ نسبت به غلظت گاز NO_2 تحت تابش [۳۰].	۲۹
۶.۳	مقایسه پاسخ سنسور به غلظت $5 ppm$ گازهای مختلف [۳۰].	۲۹
۷.۳	نمودار حساسیت حسگرهای مختلف نسبت به گاز NO_2 تحت تابش یا طول موج‌های مختلف [۳۳].	۳۰
۸.۳	نمودار سه بعدی (الف) زمان بازیابی و (ب) زمان پاسخ حسگر بر حسب غلظت گاز هدف و طول موج تابشی [۳۳].	۳۱
۹.۳	نمودار پاسخ بر حسب گازهای مختلف در غلظت‌های مختلف حسگر $ZnO-Ag-3$ تحت تابش با طول موج $470 nm$ [۳۳].	۳۱

۱۰.۳	نمودار حساسیت حسگرهای مختلف نسبت به گاز NO_2 تحت تابش یا طول موج‌های مختلف [۳۴].	۳۲
۱۱.۳	نمودار پاسخ هر دو حسگر لایه نازک و ضخیم به گازهای مختلف [۳۴]. . .	۳۲
۱۲.۳	نمودار پاسخ بر حسب انرژی تابش فرودی بر سطح حسگر برای گاز NO_2 [۳۵].	۳۳
۱۳.۳	نمودار پاسخ نسبت به غلظت گاز NO_2 [۳۵]	۳۴
۱.۴	محفظه استیل اتوکلاو هیدروترمال به همراه محفظه تفلنی درون آن . . .	۳۶
۲.۴	تصویر FESEM مربوط به اکسید روی	۳۸
۳.۴	الگو XRD مربوط به اکسید روی سنتز شده.	۳۹
۴.۴	طیف PL مربوط به نانو صفحات اکسید روی.	۴۰
۵.۴	نمودار طیف جذبی مربوط به اکسید روی در بازه طول موجی 1100 nm - 315	۴۲
۶.۴	نمودار مربوط به محاسبه گاف نواری.	۴۳
۷.۴	(آ) تصویر مربوط به ماسک مورد استفاده در فرآیند الکترو دگذاری. (ب) لام آزمایشگاهی الکترو دگذاری شده.	۴۴
۸.۴	حسگر اکسید روی لایه نشانی شده با روش دراپ کس.	۴۴
۹.۴	سیستم حسگری گاز NanoSATco.GSCS-480	۴۵
۱۰.۴	نمای داخلی محفظه حسگری به همراه سنسور مورد بررسی	۴۶
۱۱.۴	تصویر درب تابشی دستگاه حسگری.	۴۶
۱۲.۴	نمودار مقاومت الکتریکی بر حسب زمان برای شدت‌های مختلف طول موج 390 nm	۴۸
۱۳.۴	نمودار مقاومت الکتریکی بر حسب زمان برای شدت‌های مختلف طول موج 360 nm	۴۹
۱۴.۴	نمودار مربوط به مقاومت پایه نسبت به شدت هر دو طول موج 390° و 360° نانومتر	۵۰
۱۵.۴	نمودار مقاومت حسگر بر حسب شدت تابش در مجاورت هوا (R_a) و در مجاورت گاز هدف (R_g) [۴۶].	۵۱
۱۶.۴	نمودار مربوط به پاسخ نسبت به شدت هر دو طول موج 390° و 360° نانومتر در دمای اتاق.	۵۲
۱۷.۴	نمودار پاسخ نسبت به شدت تابش فرودی در دو گاز زمینه متفاوت، (a) هوا و (b) نیتروژن [۴۶].	۵۳
۱۸.۴	نمودار مربوط به زمان پاسخ و بازیابی نسبت به تغییر شدت هر دو طول موج 390° و 360° نانومتر در دمای اتاق.	۵۵

۱۹.۴	نمودار زمان پاسخ و بازیابی بر حسب شدت تابش، سه حسگر مختلف در
۵۶	مجاورت گاز نیتروژن دی اکسید [۴۷].
۲۰.۴	نمودار مربوط به سرعت تغییر مقاومت حسگر نسبت به تغییر شدت هر دو
۵۶	طول موج ۳۶۰ و ۳۹۰ نانومتر در دمای اتاق.
۲۱.۴	نمودار مربوط به سطح زیر منحنی تغییرات مقاومت بر حسب زمان نسبت
۵۷	به شدت هر دو طول موج ۳۶۰ و ۳۹۰ نانومتر در دمای اتاق.
۵۸	نمودار درصد پاسخ حسگر نسبت به غلظت بخار اتانول.
۵۹	نمودار درصد پاسخ حسگر نسبت به دمای آن.
۲۴.۴	پاسخ حسگر در دمای اتاق و تابش طول موج ۳۹۰ نانومتری، نسبت به
۵۹	گازهای مختلف.

فهرست جداول

۱.۱	فرمول محاسبه پاسخ براساس نوع نیم‌رسانا و گاز هدف.	۱۰
۱.۴	شدت‌های مختلف طول موج 390nm بر حسب (mW/cm^2)	۴۸
۲.۴	شدت‌های مختلف طول موج 360nm بر حسب (mW/cm^2)	۴۹
۳.۴	مقایسه میان فعال‌سازی گرمایی و تحت تابش.	۶۱

فصل ۱

حسگرهای گازی

۱.۱ مقدمه

به واسطه رشد و توسعه صنایع مختلف به منظور تامین نیازهای جوامع، میزان تولید مواد شیمیایی و گازهای سمی و قابل اشتعال چه بصورت هدفمند (برای تامین نیاز صنایع) و چه بصورت پسماند، به طور روز افزون رو به افزایش است؛ از سویی دیگر با توجه به ارتقا استانداردهای زندگی بشر، توجه به محیط زیست و مسئله هوای پاک، جوامع بشری نیازمند آن هستند که محیط پیرامون خود را در رابطه با حضور و یا عدم حضور گازهای مضر و میزان غلظت آن‌ها به صورت مداوم مورد بررسی قرار دهند [۱].

بینی انسان را می‌توان به عنوان یک سیستم پیشرفته در زمینه حسگری گازها در نظر گرفت که قادر است بین تعداد پرشماری از بوهای مختلف تمایز قائل شود، اما در صورت مواجهه با گازهای بی بو و یا غلظت‌های کم گاز کارآمد نخواهد بود. از آنجا که بخشی از گازهای سمی و قابل اشتعال در غلظت‌های کم نیز قادر به ایجاد حادثه هستند از این رو نیاز به سیستم‌های حسگری گاز به منظور بررسی و تجزیه و تحلیل دائمی محیط، امری حیاتی است [۲].

پل ارتباطی میان واحدهای پردازشگر دستگاه‌های حسگری و محیط پیرامون که تحت سنجش این دستگاه‌ها می‌باشند حسگرهای گازی هستند از این رو آن‌ها نقش بسزایی را در ایمن نگه داشتن انسان نسبت به خطرات ناشی از گازهای مضر محیط ایفا می‌کنند، به همین جهت دستیابی به دستگاه‌های حسگری کارآمدتر در گرو پیشرفت حسگرها در زمینه‌های

مختلفی هم‌چون حساسیت بالا، گزینشگری، پاسخ سریع، کم هزینه بودن، مصرف انرژی بهینه، پایداری، قابلیت جابجایی و غیره می‌باشد [۱، ۳].

تعاریف متنوعی را می‌توان برای حسگرها بیان کرد که هر یک از آن‌ها از جنبه‌ای خاص به تعریف حسگر می‌پردازند، برای مثال می‌توان حسگر را وسیله‌ای دانست که به موجب قرار گرفتن در مجاورت گازی مشخص برهمکنش‌های فیزیکی و شیمیایی رخ داده در سطح آن به یک سیگنال الکترونیکی قابل اندازه‌گیری مانده تغییر در مقاومت، ولتاژ، فرکانس و یا جریان تبدیل می‌شود [۴].

۲.۱ انواع حسگرهای گازی

به‌طور کلی تاکنون انواع مختلفی از سنسورهای گازی طراحی و ساخته شده‌اند که می‌توان آن‌ها را با توجه مسائل مختلفی از جمله کاربردها، روش ساخت، نوع ماده حسگری بکار رفته و غیره دسته بندی کرد. در ادامه به اختصار به برخی از آن‌ها پرداخته می‌شود.

۱.۲.۱ حسگرهای نیم‌رسانا اکسید فلزی

حسگرهای گاز نیم‌رسانا اکسید فلزی (MOS^۱) معمولاً تحت عنوان حسگرهای شیمیایی شناخته می‌شوند. ورود نیم‌رساناهای اکسید فلزی به عرصه حسگری از سال ۱۹۵۳ میلادی آغاز شد، زمانی که براتین^۲ و باردین^۳ متوجه حضور یک ناحیه تخلیه الکترون در سطح آزاد ژرمانیوم شدند؛ پس از آن هیلند^۴ در سال ۱۹۵۴ ارتباطی میان مقاومت الکتریکی اکسید روی و گاز هیدروژن یافت، اما در نهایت سیاما^۵ و همکارانش در سال ۱۹۶۲ توانستند با استفاده از تغییرات مقاومت الکتریکی اکسید روی که به موجب قرارگیری آن در مجاورت برخی گازها رخ می‌داد اولین حسگر گاز نیم‌رسانا اکسید فلزی را عرضه کنند. به طور کلی می‌توان از این حسگرها به منظور تشخیص ترکیبات آلی با غلظت های کم در حدود ppm^۶ و یا حتی کمتر از آن استفاده کرد، از سوی دیگر به واسطه کم هزینه بودن، قابلیت ساخت در ابعاد کوچک و در نتیجه کارایی در دستگاه‌های قابل حمل، دوام بالا، عملکرد ساده و عدم نیاز به بخش‌های الکترونیکی پیچیده و غیره، این نوع حسگرها مورد توجه هستند؛ از دیگر مزایای این دسته از حسگرهای گاز این است که بیشتر آنها ایجاد مسمومیت نمی‌کنند از این رو گزینه‌های مناسبی برای حسگری گاز خانگی، تجاری و صنعتی می‌باشند [۴، ۵، ۶].

شکل ۱.۱ نمایشی ساده و الگووار از نوعی حسگر MOS را نشان می‌دهد، این حسگرها متشکل

^۱Metal Oxide Semiconductor

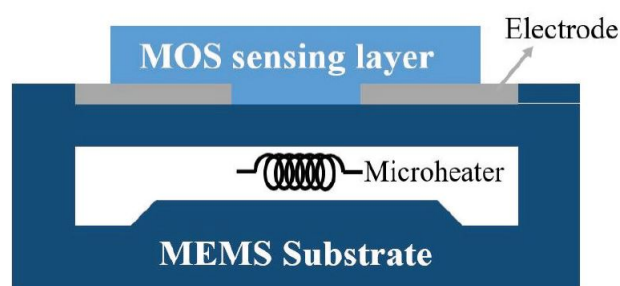
^۲Brattain

^۳Bardeen

^۴Heiland

^۵Seiyama

^۶Parts Per Million

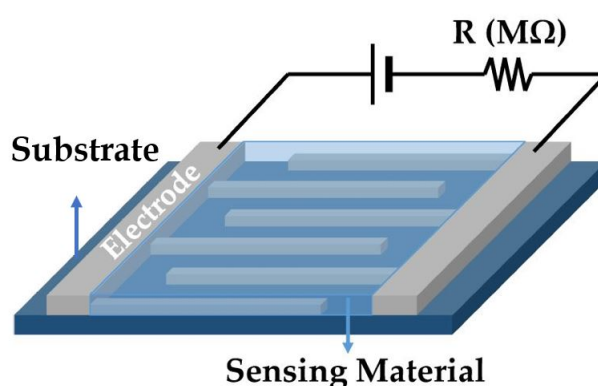


شکل ۱.۱: نمای الگووار برش خورده حسگر گازی نیم‌رسانا اکسید فلزی [۴].

از اجزای مختلفی هستند که در ادامه مختصراً مورد بررسی قرار گرفته‌اند. یکی از اجزای حسگر زیرلایه است و به منظور نگهداشتن سایر اجزا بر سر جای خود استفاده می‌شود و می‌تواند از جنس‌های مختلفی چون شیشه، سرامیک و غیره باشد، جزء دیگر الکترودها هستند که به منظور بررسی تغییرات الکتریکی ماده فعال مورد استفاده قرار می‌گیرند، قسمت دیگر این حسگرها ماده فعال (لایه حسگری) است که در مجاورت گاز هدف قرار می‌گیرد و بخش کلیدی حسگر است. آخرین بخشی که در این تصویر قابل مشاهده است مربوط به میکرو گرم‌کن است که به منظور تامین انرژی گرمایی مورد نیاز فعال‌سازی این حسگرها استفاده می‌شود [۴].

۲.۲.۱ حسگرهای شیمیایی مبتنی بر مواد آلی

این دسته از حسگرها نو ظهور بوده و اساس کاری آن‌ها تا حدودی مشابه حسگرهای نیم‌رسانا اکسید فلزی می‌باشد با این تفاوت که ماده فعال حسگری در این سنسورها را می‌توان از مواد گوناگونی مانند پلیمرهای رسانا، نیم‌رساناهای آلی و موادی بر پایه کربن تهیه کرد [۴].



شکل ۲.۱: نمای الگووار حسگر شیمیایی مبتنی بر مواد آلی [۴].

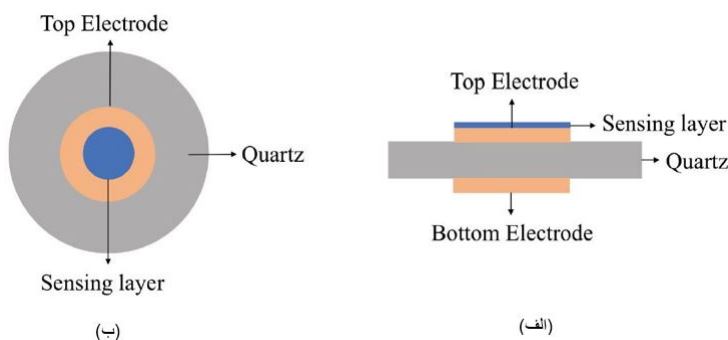
همان‌گونه که در ابتدای این بخش گفته شد این حسگر به لحاظ اساس کاری مشابه MOS هستند، همچنین با توجه به شکل ۲.۱ نیز مشاهده می‌شود که این دو نوع حسگر به لحاظ ساختاری نیز مشابه یکدیگر هستند تفاوت عمده در گرم‌کن است که در حسگرهای شیمیایی مواد آلی می‌توان از آن صرف نظر کرد [۴].

۳.۲.۱ حسگرهای نانولوله‌های کربنی

این حسگرها به واسطه پیشرفت علم و فناوری ساخت مواد میکرو و نانو ساختار، بوجود آمده‌اند؛ ویژگی مهم این گروه استفاده از نانولوله‌های کربنی به عنوان ماده تشکیل دهنده لایه حسگری آن‌ها می‌باشد. خواص و ویژگی‌های نانولوله‌های کربنی به نوع آن‌ها بستگی دارد که در دو نوع تک و چند لایه هستند. ویژگی‌های این مواد که منجر به افزایش حساسیت حسگر، حد تشخیص پایین و پاسخ سریع می‌شود عبارتند از: نسبت سطح به حجم بالا، پیوندهای بین مولکولی بسیار قوی و چگالی کم [۴].

۴.۲.۱ حسگرهای گاز صوتی

حسگرهای صوتی قادر به آشکارسازی مولکول‌هایی از گاز هدف هستند که بر روی ماده حسگری جذب شده و بدون حرکت باشند. در این حسگرها گازهای هدفی که با سطح ماده حسگری برهمکنش‌های شیمیایی بهتری انجام می‌دهند در غلظت‌های پایین‌تری قابل تشخیص خواهند بود، به‌طور کلی پایین‌ترین حد غلظتی قابل تشخیص این حسگرها در محدوده قسمت بر میلیون (ppm) و قسمت بر میلیارد (ppb) ^۱ گزارش شده است. این نوع حسگرها دارای انواع مختلفی چون ریز تعادل کریستال کوارتز (QCM) ^۱، امواج صوتی سطح (SAW) ^۲، موج صفحه خمشی (FPW) ^۳ و ... می‌باشند [۴].



شکل ۳.۱: تصویر الگووار از حسگر QCM از نمای جانب (الف) و نمای بالا (ب) [۴].

اساس کاری حسگر QCM بر پایه تغییرات وزن لایه حسگری به واسطه جذب گاز هدف بر روی آن است که منجر به تغییر در فرکانس تشدید امواج ایستا درون کریستال کوارتز می‌شود. شکل ۳.۱ تصویر الگووار این نوع حسگر است که شامل یک لایه حسگری می‌باشد که مسئول جذب گاز هدف بر روی خود است، الکترودها که وظیفه اعمال میدان الکتریکی خارجی به کریستال را دارند و کریستال کوارتز، همگی اجزای تشکیل دهنده QCM هستند [۴].

¹Parts Per Billion

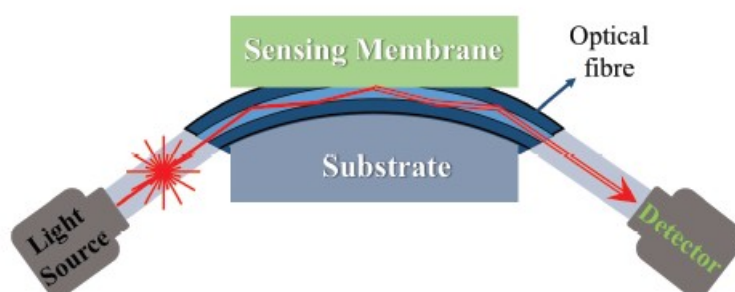
¹Quartz Crystal Microbalance

²Surface Acoustic Wave

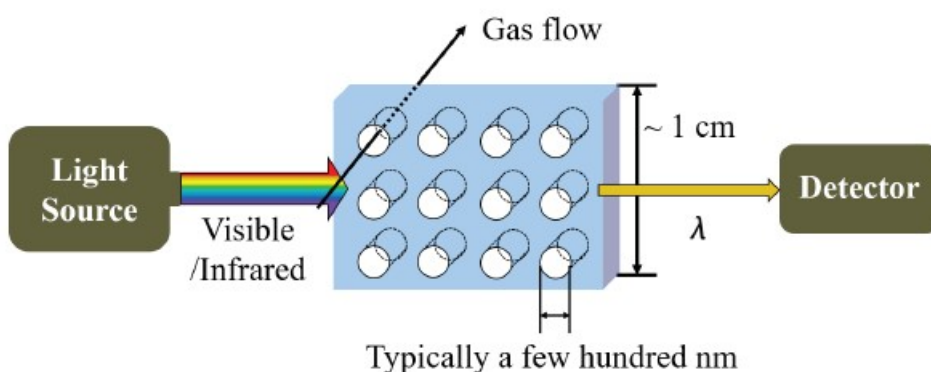
³Flexural Plate Wave

۵.۲.۱ حسگرهای گازی اپتیکی

این حسگرها به دو دسته حسگرهای گازی فیبر اپتیکی و حسگرهای گازی کریستال فوتونی تقسیم می‌شوند، در مورد اول ماده فعال حسگری بر روی بخشی از فیبر که بدون پوسته بازتاباننده است قرار می‌گیرد، برخی از خصوصیات اپتیکی و یا اپتوالکتریکی ماده حسگری در حضور گاز هدف تغییر کرده، در نتیجه خصوصیات چگون پهنای پالس و غیره نور عبوری از فیبر در برخورد با این بخش دچار تغییر می‌شود، با آشکار سازی و سنجش مداوم نور خروجی از فیبر فرآیند سنجش گاز کامل می‌شود مطابق شکل ۴.۱؛ در رابطه با کریستال فوتونی تغییرات خصوصیات اپتیکی نور عبوری از کریستالی که شامل روزنه‌هایی برای عبور گاز هدف از درون خود است مورد بررسی قرار می‌گیرد مطابق شکل ۵.۱ [۴].



شکل ۴.۱: نمای الگوار حسگر گازی فیبر اپتیکی [۴].



شکل ۵.۱: نمای الگوار حسگر گازی کریستال فوتونی [۴].

۳.۱ سازوکار سنجش حسگرهای نیم‌رسانا اکسید فلزی

پیش از هرچیز باید در نظر داشت که سازوکار دقیق حسگری سنسورهای اکسید فلزی و فرآیندهایی که در آن روی می‌دهد هنوز مورد بحث و بررسی است و سازوکار قطعی‌ای مطرح

نشده است؛ اما بطور کلی سازوکار حسگری این سنسورها بر پایه تغییر رسانش لایه حسگری سنسور استوار است، بطوری که با قرارگیری لایه حسگری در مجاورت گاز هدف و ایجاد تغییرات فیزیکی و شیمیایی در فصل مشترک این دو، تغییراتی در خصوصیات الکتریکی ماده حسگری روی می دهد که نتیجه نهایی آن بصورت تغییرات مقاومت الکتریکی سنسور نمایان می شود [۲، ۴].

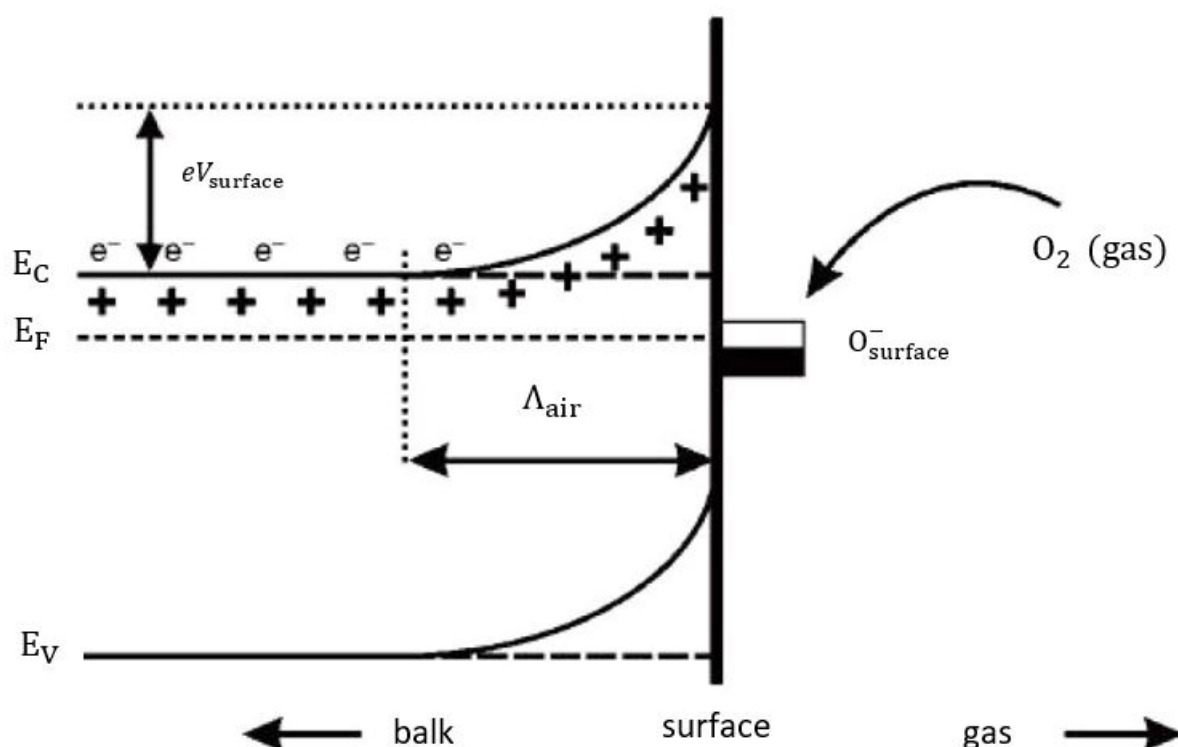
برای تهیه لایه حسگری در حسگرهای نیمرسانا اکسید فلزی می توان از هر دو نوع نیمرسانا غیرذاتی نوع n مانند WO_3 ، TiO_2 ، SnO_2 ، ZnO و ... و نوع p مانند Cr_2O_3 ، NiO ، Mn_3O_4 و ... استفاده کرد؛ با توجه به اینکه در نوع n حامل های اکثریت الکترون ها هستند در نتیجه حسگرهایی که با استفاده از این نوع نیمه هادی ساخته می شوند با قرارگیری در مجاورت یک گاز کاهنده مانند بخار اتانول، مقاومت الکتریکی لایه حسگری کاهش یافته و در صورتی که گاز اکسندة باشد مقاومت الکتریکی لایه افزایش می یابد، تغییرات یاد شده در مورد حسگرهای ساخته شده با نیمرساناهای نوع p دقیقاً بصورت عکس روی می دهند [۴].

نکته قابل ملاحظه در رابطه با فرآیند حسگری این است که جذب گازها بر روی سطح نیمرسانا مستلزم آن است که حامل های بار مورد نیاز این فرآیند (جذب سطحی) از نوار ظرفیت نیمرسانا به نوار رسانش منتقل گردند، برای تحقق این مهم نیاز است انرژی مورد نیاز برای غلبه بر سد انرژی سطحی به طریقی تأمین گردد و یا اینکه ارتفاع این سد انرژی کاهش یابد؛ برای این منظور می توان از روش های گوناگونی بهره برد، از جمله: گرم کردن لایه حسگری، تابش فرابنفش، میدان های خارجی، ترکیب چند نیمرسانا با هم، افزودن فلزات نجیب به نیمرسانا و ... [۷].

۴.۱ فعال سازی گرمایی و معایب آن

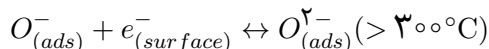
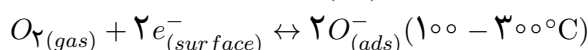
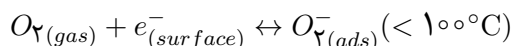
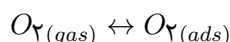
همانطور که در قسمت قبل بیان شد اساس کاری حسگرهای اکسید فلزی بر پایه جذب اتم ها و مولکول های گاز محیط بر روی سطح حسگر و در نتیجه آن انتقال بار آزاد از اتم های گاز جذب شده بر روی حسگر به لایه حسگری و یا برعکس می باشد. از آنجا که حسگرهای نیمه هادی اکسید فلزی در هوا و در حضور رطوبت و سایر گاز های موجود در جو کار می کنند، جذب سطحی این گازها پیش از شروع فرآیند حسگری در حضور گاز هدف، تاثیر قابل توجهی بر روند جذب و پاسخ نهایی حسگر دارد. برخی از گازهای محیطی به واسطه تبادل الکتریکی با اتم های سطح پیوند برقرار کرده و ممکن است تشکیل دو قطبی دهند که در نهایت در تغییر غلظت حامل های بار آزاد ماده حسگری و در نتیجه مقاومت آن تاثیری ندارند؛ اما جذب برخی دیگر از آنها به ویژه اکسیژن همان طور که در شکل ۶.۱ نشان داده شده است، موجب انتقال الکترون از نوار رسانش (E_C) ماده به سطح شده و در واقع الکترون ها را به دام می اندازند، نتیجه این اتفاق خم شدن نوار رسانش به سمت بالا بوده و باعث ایجاد یک سد انرژی در سطح ماده حسگری و افزایش مقاومت لایه به نسبت حالت عادی (نوار مسطح) می شود. از سوی

دیگر جذب الکترون‌ها توسط اکسیژن موجب ایجاد یک ناحیه تهی از بار در سطح نیم‌رسانا می‌شود که به آن ناحیه تخلیه می‌گویند که عرضی برابر با طول خمیدگی نوار رسانش دارد. میزان خمیدگی حاصل به مقدار اکسیژن جذب شده بر روی سطح ماده بستگی دارد از سوی دیگر با قرار گیری سنسور در مجاورت گاز هدف متناسب به نوع گاز (اکسنده و کاهنده) با جذب بیشتر الکترون از سطح و یا تزریق الکترون به ماده این خمیدگی و در نتیجه مقاومت سنسور افزایش و یا کاهش می‌یابد و این تغییر مقاومت الکتریکی همان پاسخ حسگر نسبت به گاز هدف می‌باشد [۵، ۸].



شکل ۶.۱: تصویر ساختار نواری نیم‌رسانا اکسید فلزی نوع n پس از جذب اکسیژن بر روی سطح آن. در این شکل E_V ، E_f ، E_C ، به ترتیب معرف انرژی نوار رسانش، سطح فرمی و نوار ظرفیت می‌باشند، همچنین $eV_{surface}$ سد پتانسیل و Λ_{air} عرض ناحیه تخلیه هستند [۸].

فرآیند سنجش گاز ارتباط مستقیمی با انتشار گاز هدف و واکنش آن بر روی سطح ماده حسگری دارد از این رو وابسته به دمای کار سنسور است. به طور کلی دمای کار این نوع سنسورها در محدوده $25 - 500^\circ C$ است. گونه‌های مختلف یون اکسیژن (O^{2-} و O^- ، O^-) در بازه‌های دمایی مشخصی بر روی سطح ماده فعال حسگر جذب می‌شوند، که به تفکیک ادامه قابل مشاهده هستند:



در دماهای پایین میزان پاسخ حسگر با واکنش‌های شیمیایی و در دماهای بالا با سرعت انتشار مولکول‌های گاز محدود می‌شود، در دمای متوسط میزان جذب و دفع به تعادل رسیده و بیشترین پاسخ را می‌توان انتظار داشت؛ بطور کلی برای هر ماده حسگری مشخص متناسب با گاز هدف، مورفولوژی خود ماده حسگری و ... یک دمای عملیاتی بهینه مشخص می‌شود [۵].

همانطور که اشاره شد حسگرهای نیم‌رسانا اکسید فلزی به منظور فعال‌سازی و رسیدن به پاسخ و حساسیت مناسب نیاز به کار در بازه دمایی بالایی دارند که برای رسیدن به این دما ناچار به مصرف بالای انرژی هستند که این امر یکی از معایب آنها به شمار می‌آید، اما این دمای بالا معایب دیگری هم‌چون بازپخت لایه حسگری و در نتیجه احتمال تغییر در ساختار ماده حسگری، ایجاد مشکل سوق، واجذب یون‌های اکسیژن جذب شده در دماهای بالا، عدم دستیابی به پایداری و دوام حسگر، نیاز به استفاده از مدارات پیچیده به منظور بررسی و کنترل دما، دشواری استفاده در مدارات مجتمع، ایجاد مشکل در ساخت دستگاه‌های حسگری کوچک و قابل حمل، احتمال انفجار و اشتعال در سنجش گازهای قابل اشتعال و غیره دارد. به منظور عبور از مشکلات یاد شده و دستیابی به حسگرهایی کارآمدتر راهکارهای مختلفی از جمله تغییر مورفولوژی ماده حسگری، استفاده از مواد نانوساختار، دوپینگ فلزات نجیب، تکنیک ساخت ریز الکترومکانیکی (MEMS)^۱، استفاده از میدان‌های الکترواستاتیکی، استفاده از تابش فرابنفش و غیره مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۹، ۱۰، ۱۱، ۱۲].

۵.۱ ناحیه تخلیه بار

با توجه به شکل ۷.۱ مشخص است یک لایه حسگری متشکل از بلورک‌هایی است که از طریق گردن به بلورهای مجاور خود متصل هستند، از اتصال این بلورک‌ها دانه‌ها تشکیل شده و از اتصال این دانه‌ها از طریق مرزدانه‌ها به هم توده‌های بزرگ بوجود می‌آیند. همان‌طور که در قسمت قبل هم توضیح داده شد، با جذب اکسیژن بر روی سطح حسگر و انتقال الکترون از نوار رسانش ماده حسگری به اکسیژن جذب شده، خمیدگی نوار رسانش و ناحیه تخلیه بار حاصل می‌شود. اگر اندازه ذره‌های لایه حسگری تقریباً برابر و یا کوچکتر از دو برابر عرض ناحیه تخلیه باشد، حساسیت حسگر به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. با توجه به رابطه میان اندازه ذرات (D) و عرض ناحیه تخلیه (L) سه حالت مختلف می‌تواند به وجود آید، که در

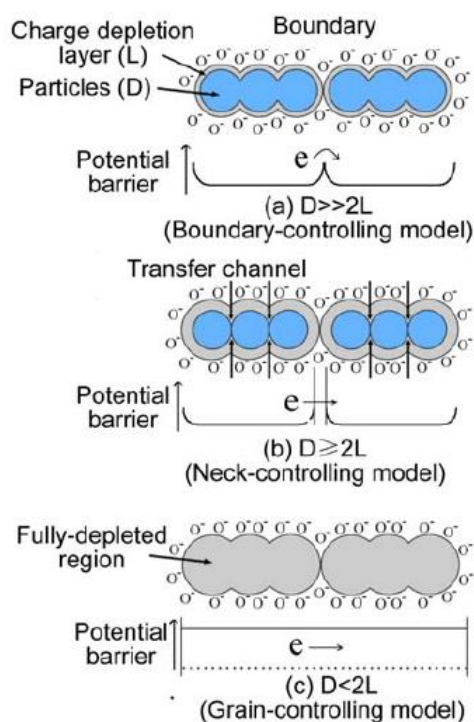
¹Micro-electromechanical Systems

شکل ۷.۱ نمایش داده شده است.

حالت اول $D \gg 2L$ ، در این حالت رسانش کل ساختار وابسته به حامل‌های بار متحرک داخلی ماده بوده و رسانش الکتریکی با ارتفاع سد پتانسیل در ارتباط است و نسبت به بارهای حاصل از واکنش‌های سطحی حساسیتی ندارد.

حالت دوم $D \geq 2L$ ، در این حالت ناحیه تخلیه بار در اطراف هر گردن یک کانال رسانش باریک در هر توده تشکیل می‌دهد، در این حالت رسانش ماده علاوه بر سد پتانسیل بین ذرات به سطح مقطع این کانال‌ها نیز وابسته است.

حالت سوم $D < 2L$ ، در این حالت ناحیه تخلیه بار کل حجم ذرات ماده را در بر گرفته پس ذرات به طور کامل از حامل‌های بار متحرک تخلیه می‌شوند، در نتیجه نوارهای انرژی در تمامی دانه‌های به هم پیوسته، صاف بوده و هیچ مانعی بر سر انتقال بار میان ذرات وجود نداشته که منجر به این واقعیت می‌شود که بارهای حاصل از واکنش‌های سطحی حتی در مقادیر کم هم منجر به تغییر زیاد در رسانش ماده حسگری می‌شوند [۲].



شکل ۷.۱: شکل مربوط به سه حالت ممکن میان عرض ناحیه تخلیه و اندازه ذرات به همراه نمایی ساده از سد پتانسیل بین ذرات [۲].

۶.۱ مشخصه‌های حسگرهای گاز

به منظور بررسی توانایی و عملکرد حسگرها نیاز است تعدادی پارامتر برای سنجش حسگرها تعریف گردد که با نماد R نشان داده می‌شود، برخی از آن‌ها به شرح زیر هستند: [۳، ۶، ۱۳]

پاسخ: پاسخ حسگر را می‌توان به صورت تغییر بوجود آمده در یکی از خصوصیات الکتریکی (جریان، رسانایی و مقاومت) ماده حسگری تعریف کرد؛ که به روش‌های مختلفی قابل محاسبه است. در این پایان‌نامه برای محاسبه پاسخ از فرمول‌های جدول ۱.۱ استفاده می‌شود.

جدول ۱.۱: فرمول محاسبه پاسخ براساس نوع نیم‌رسانا و گاز هدف.

نوع ماده نیم‌رسانا	گاز اکسنده	گاز کاهنده
نوع n	$R = (R_g - R_a)/R_a$	$R = (R_a - R_g)/R_g$
نوع p	$R = (R_a - R_g)/R_g$	$R = (R_g - R_a)/R_a$

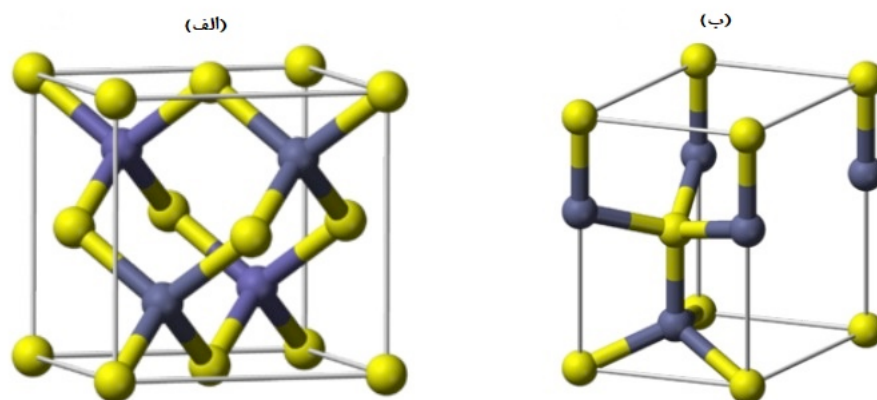
در فرمول‌های مطرح شده در جدول ۱.۱ پاسخ با نماد R ، مقاومت حسگر در هوا با نماد R_a و مقاومت در حضور گاز هدف با R_g نمایش داده شده‌اند. حساسیت: بصورت تغییرات پاسخ حسگر نسبت به تغییرات غلظت گاز تعریف می‌شود و با محاسبه شیب نمودار کالیبراسیون بدست می‌آید. گزینشگری: توانایی تشخیص یک گاز خاص در یک مخلوط را گزینشگری گویند، از آنجا که ممکن است یک ماده اکسید فلزی نسبت به چند گاز مختلف حساس باشد، مسئله گزینشگری در گروه این حسگرها مهم و چالش برانگیز است. زمان پاسخ: هنگامی که یک حسگر در مجاورت یه گاز هدف قرار می‌گیرد مقاومت آن از یک مقدار پایه و اولیه شروع به تغییر کرده و به یک مقدار ثانویه می‌رسد، مدت زمان مورد نیاز برای رسیدن مقاومت حسگر به 90% مقدار ثانویه را زمان پاسخ حسگر گویند. زمان بازیابی: پس از تشخیص گاز توسط حسگر، با قرار دادن آن در معرض جوی عاری از گاز هدف مقاومت حسگر به سوی مقدار اولیه خود باز می‌گردد، مدت زمان مورد نیاز برای طی 90% این فرآیند، زمان بازیابی حسگر است. پایداری: توانایی حسگر برای ارائه پاسخ‌های یکسان طی گذر زمان و اندازه‌گیری‌های متعدد در شرایط یکسان است.

۷.۱ اکسید روی

اکسید روی ترکیبی غیر آلی با فرمول شیمیایی ZnO است. اکسید روی به دو شکل اصلی هگزاگونال ورتزیت^۱ و مکعبی زینک‌بلند^۲ که بصورت الگووار در شکل ۸.۱ آمده‌است متبلور می‌شود؛ ساختار هگزاگونال به دلیل پایداری بیشتر، بیشتر یافت می‌شود و ثابت‌های شبکه آن عبارتند از: $a = b = 3.25 \text{ \AA}$ و $c = 5.2 \text{ \AA}$

^۱Hexagonal Wurtzite

^۲Cubic Zinc Blend



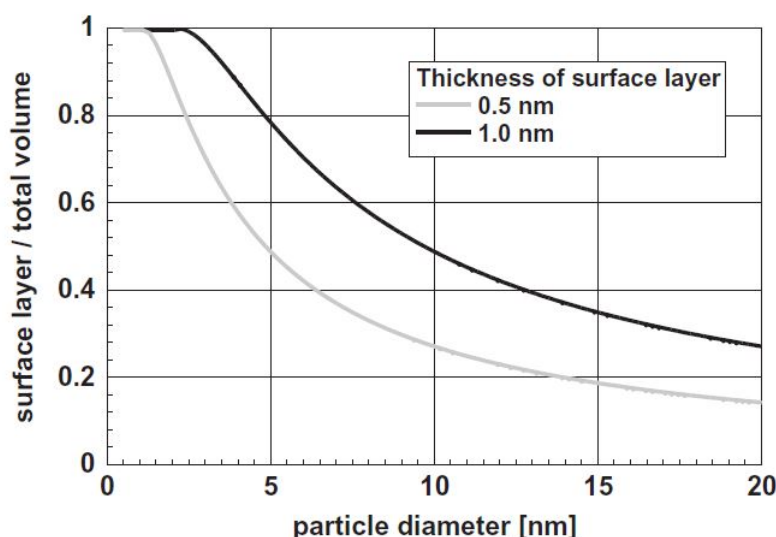
شکل ۸.۱: (الف) ساختار زینک بلند و (ب) ساختار ورتزیت است، در هر دو ساختار کره‌های زرد رنگ اتم‌های اکسیژن و کره‌های آبی رنگ مربوط به اتم‌های روی می‌باشند [۱۶].

ZnO یک نیم‌رسانا ذاتی نوع n از گروه نیم‌رساناهای، گروه دو-شش (II-VI) بوده که کسر قابل توجهی از پیوندهای آن یونی است، همچنین اکسید روی دارای گاف نواری مستقیم با پهنای 3.37eV و انرژی بستگی اکسیتونی بزرگ (60 meV) در دمای اتاق می‌باشد. از آنجا که انرژی بستگی اکسیتونی ZnO در دمای اتاق بزرگ بوده و با توجه به انرژی گرمایی محیط در دمای اتاق ($k_B T = 25\text{ meV}$) اکسیتون‌های موجود در آن در دمای اتاق و حتی تحت تابش طول موج‌های مرئی و نزدیک به مادون قرمز تجزیه نمی‌شوند، از این رو برای کاربردهای اپتوالکترونیکی در این ناحیه طیفی مناسب هستند؛ به‌طور کلی اکسید روی علاوه بر خصوصیات ذکر شده دارای خصوصیات هم‌چون: ثبات حرارتی و شیمیایی، غیر سمی بودن، خصوصیات نوری و الکتریکی مناسب، هزینه تولید پایین، سازگاری با محیط زیست، سادگی در سنتز و... می‌باشد از این رو اکسید روی در زمینه‌های مختلفی مانده: گسیل‌کننده‌های نوری، آشکارسازهای نوری دستگاه‌های فتو ولتایی، کاتالیزورهای نوری، حسگرهای شیمیایی و غیره کاربرد دارد [۳، ۶، ۷، ۱۴، ۱۵].

۸.۱ مواد نانوساختار

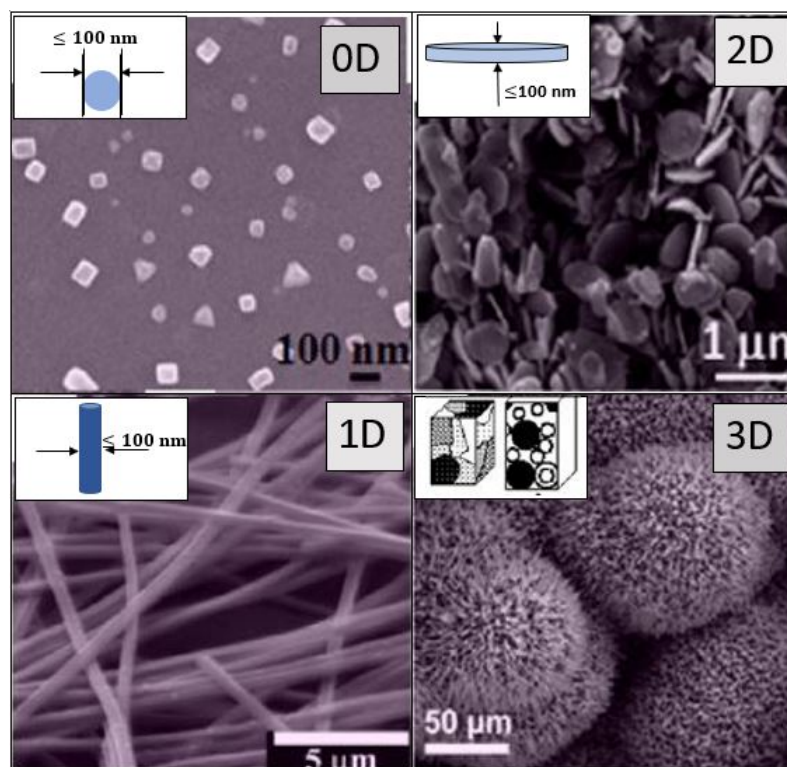
هر ماده‌ای که در پیرامون ما وجود دارد دارای سه بعد طول، عرض و ارتفاع می‌باشد، بطور کلی اگر ابعاد ماده در هر یک از راستاهای یاد شده در محدوده نانومتری قرار بگیرد آن ماده را نانو ساختار گوئیم. بسیاری از خواص مواد تابعی از اندازه ذرات آن‌ها است به طوری که با کوچک کردن ابعاد مواد شاید در ابتدا تغییری در خواص آن ماده حاصل نشود اما هنگامی که ابعاد به زیر صد نانومتر برسد تغییرات چشمگیری در خواص مختلف ماده می‌تواند به وجود آید. یکی از مهمترین ویژگی‌های نانوساختارها نسبت سطح به حجم بالای آن‌ها است در نتیجه لایه‌ای (حجمی) از ماده که در نزدیکی سطح است و به همین خاطر تحت تاثیر خصوصیات سطحی قرار می‌گیرد نیز زیاد است. (تغییرات نسبت حجم پوسته سطحی به حجم کل نسبت

به اندازه ذرات ماده را می‌توان در شکل ۹.۱ مشاهده کرد.) از این رو نسبت سطح به حجم بالای نانو مواد منشا بسیاری از خصوصیات منحصر به فرد این مواد است، بطور کلی خواص فیزیکی، شیمیایی، مکانیکی و... مواد نانوساختار نسبت به حالت ماکرو خود دچار تغییر می‌شود [۱۷، ۱۸، ۱۹].



شکل ۹.۱: تغییرات نسبت حجم پوسته سطح به حجم ماده نسبت به قطر ذرات آن، برای دو ضخامت متفاوت از لایه سطحی را نشان می‌دهد [۱۷].

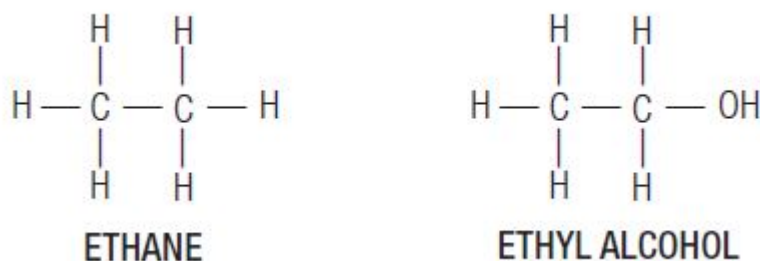
یکی از روش‌های دسته‌بندی نانو ساختارها بر اساس تعداد بعدهایی که خارج از مقیاس طولی نانومتری هستند استوار است، بر این اساس هرگاه یکی از ابعاد طول، عرض و یا ارتفاع در مقیاس طولی بالاتر از نانو قرار گیرد و دو بعد دیگر دارای طولی کمتر از صد نانومتر باشند به آن نانوساختار یک بعدی گوییم، اگر تعداد ابعاد یاد شده دو عدد باشد نانوساختار دو بعدی است و در نهایت اگر هیچ یک از ابعاد خارج از مقیاس نانو نباشد، نانو ساختار صفر بعدی است. بر اساس معیار دسته بندی یاد شده، دسته چهارمی تحت عنوان سه بعدی نیز تعریف می‌شود که با اینکه در هیچ یک از ابعاد یاد شده طولی کمتر از صد نانو متر ندارد اگر متشکل از نانو ساختارهای سایر گروه‌ها باشد، تحت عنوان ماده نانو ساختار تعریف می‌شود. در شکل ۱۰.۱ هر چهار دسته نانومواد بصورت شماتیک و تصویر میکروسکوپ الکترونی به تصویر کشیده شده است [۲۰، ۲۱].



شکل ۹.۱: تصاویر شماتیک و میکروسکوپ الکترونی مربوط به نانو ساختارهای ۰، ۱، ۲ و ۳ بعدی [۲۰].

۹.۱ اتانول

اتانول یکی از ترکیبات آلی فرار (VOCs) ^۱ می باشد. این ماده از به هم پیوستن اتم های عناصر اکسیژن (O)، کربن (C) و هیدروژن (H) به وجود می آید و به لحاظ ساختاری مشابه اتان می باشد با این تفاوت که به جای یکی از هیدروژن های اتان یک گروه هیدروکسیل (-OH) که مشخصه تمامی الکل ها است، به انتهای زنجیره اضافه می شود شکل ۱۱.۱؛ فرمول ساختاری اتانول به صورت C_2H_5OH می باشد.



شکل ۱۱.۱: فرمول ساختاری اتان و اتیل الکل (اتانول)

اتانول مایعی بی رنگ قابل اشتعال و دارای بویی خاص و ملایم است که دارای نقطه جوشی

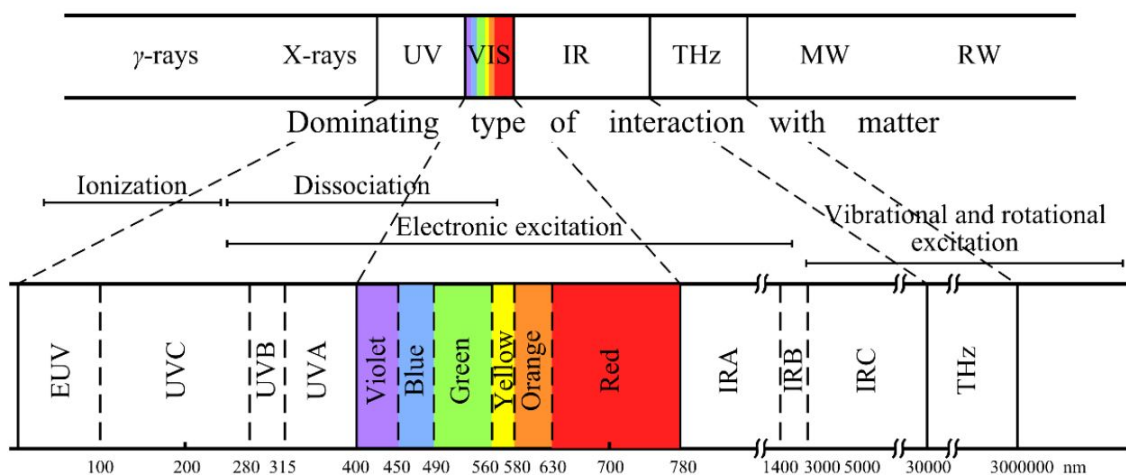
¹Volatile Organic Compounds

در حدود 78°C ، نقطه اشتعال 14°C و فشار بخاری معادل با ۵/۹۵ کیلو پاسکال در دمای 20°C می باشد [۲۲].

اتانول در زمینه های مختلفی از جمله شاخه های مختلف پزشکی، سوخت، مواد اولیه، حلال، صنایع غذایی و دارویی و غیره کاربرد گسترده ای دارد، و با توجه به قابل اشتعال بودن آن و توان ایجاد مسمومیت، کنترل و بررسی محیط های هدف در رابطه با حضور اتانول امری لازم و ضروری است که این مهم به واسطه استفاده از حسگرها محقق می شود؛ به طور کلی از حسگرهای گاز اتانول علاوه بر بحث ایمنی یاد شده در بالا در تشخیص برخی بیماری ها و یا شناسایی رانندگان مشکوک به مصرف نوشیدنی های الکلی و دیگر کاربردها می توان بهره جست؛ در این رابطه تعداد زیادی سیستم تجاری اندازه گیری اتانول برای چندین مورد از کاربردهای یاد شده در دسترس است، اما این سیستم ها مصرف انرژی بالایی داشته و در دمای بالا کار می کنند، علاوه بر این به لحاظ ابعادی بزرگ بوده و بطور کلی دارای محدودیت هایی می باشند [۲۳، ۲۴].

فصل ۲

حسگری گازی تحت تابش



شکل ۱.۲: طیف امواج الکترومغناطیس [۲۵].

طیف امواج الکترومغناطیس همان‌گونه که در شکل ۱.۲ قابل مشاهده است از طول موج‌های کوتاه یعنی امواج گاما آغاز و به امواج رادیویی ختم می‌شود، که هر یک از آنها دارای خصوصیات و کاربردهای متعددی هستند. همان‌گونه که در فصل یک بیان شد روش‌های مختلفی برای تامین انرژی فعال‌سازی حسگر وجود دارد که از ابتدایی‌ترین و پرکاربردترین آن‌ها استفاده از گرما می‌باشد که بنا بر معایب زیاد آن روش‌های جایگزین معرفی و مطرح شدند. از میان روش‌های مختلف فعال‌سازی، در این فصل به روش فعال‌سازی تابش فرانبفش

پرداخته می‌شود. لازم به ذکر است بجز بخش فرابنفش طیف امواج الکترومغناطیس، می‌توان از سایر بخش‌ها مانده بخش مرئی و مادون قرمز نیز به منظور فعال‌سازی حسگرهای نیم‌رسانا اکسید فلزی استفاده کرد که در این فصل به برخی از کارهای تحقیقاتی صورت گرفته در این زمینه اشاره خواهد شد.

۱.۲ ساز و کار حسگری تحت تابش فرابنفش

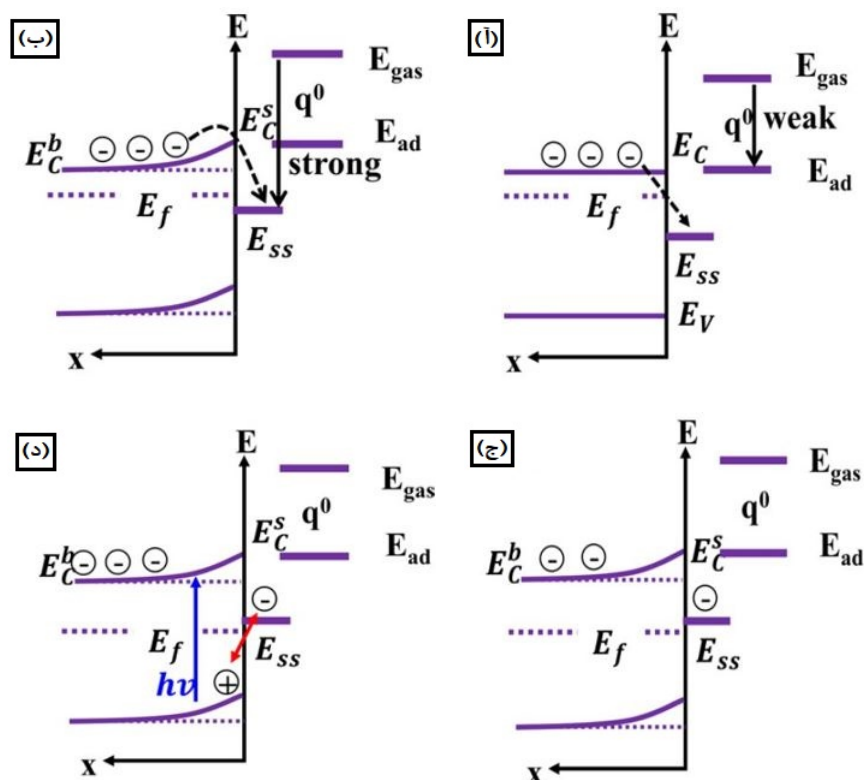
به منظور افزایش حساسیت، کاهش دمای کار حسگرهای نیم‌رسانا اکسید فلزی و بهبود برخی دیگر از پارامترهای حسگری و یا رفع برخی مشکلات، استفاده از فعال‌سازی نوری روشی موثر و امیدوار کننده است. در رابطه با مواد نیم‌رسانایی که گاف نواری عریض‌تری دارند ممکن است نیاز به انرژی بالاتری برای غلبه بر این گاف، نیاز باشد از این رو طیف‌هایی با طول موج کوتاه‌تر مانند تابش فرابنفش (UV) استفاده می‌شود. هنگامی که تابش UV با انرژی در حدود انرژی گاف نواری و یا بیشتر از آن بر روی سطح نیم‌رسانا بتابد منجر به تولید زوج الکترون و حفره می‌شود که در فرآیند حسگری و جذب و واجذب سطحی نقش بسزایی ایفا می‌کنند [۲۶].

۱.۱.۲ جذب سطحی بر اساس نظریه ولکنشتین

بر اساس نظریه ولکنشتین^۱ جذب مولکول‌های گاز بر روی سطح نیم‌رسانا به دو صورت ضعیف و قوی روی می‌دهد. به طور مثال جذب مولکول‌های گازی اکسند بر روی نیم‌رسانایی از نوع n در دمای اتاق مورد بررسی قرار می‌گیرد، مطابق آنچه در شکل ۲.۲ دیده می‌شود، در ابتدا سطح ماده نیم‌رسانا خنثی بوده و نوار انرژی نیز مسطح است. مولکول گاز برای جذب اولیه بر روی سطح به مقدار انرژی بستگی یعنی $q^{\circ} = E_{gas} - E_{ad}$ انرژی از دست می‌دهد (E_{gas} انرژی مولکول‌های گاز پیش از جذب و در حالت آزاد، E_{ad} انرژی مولکول‌های گاز پس از جذب اولیه (ضعیف) و q° انرژی بستگی است.) و بر روی سطح جذب ضعیف می‌شود هم‌زمان با جذب سطحی ضعیف، به واسطه آن جایگاه‌های سطحی (E_{ss}) نیز بر روی سطح نیم‌رسانا تشکیل می‌شوند. جایگاه‌های سطحی حاصل به خاطر داشتن سطح انرژی پایین‌تر از نوار رسانش (E_C) نیم‌رسانا در نقش تله‌هایی برای به دام انداختن الکترون‌های موجود در نوار رسانش عمل کرده و بخشی از این الکترون‌ها به جایگاه‌های سطحی منتقل می‌شوند (شکل ۲.۲(آ)). با انتقال الکترون از E_C به E_{ss} یک لایه تخلیه در نزدیکی سطح تشکیل و بار منفی (یون منفی گاز جذب شده) بر روی سطح جذب می‌شود که متناظر با جذب قوی می‌باشد؛ به واسطه موارد ذکر شده نوار رسانش در نزدیکی سطح دچار خمش شده و مقداری معادل با E_C^s اختیار می‌کند، همچنین انرژی سیستم به میزان $E_C^b - E_{ss}$ کاهش می‌یابد که در آن منظور از E_C^b نوار

¹Wolkenstein

رسانش مربوط به حجم ماده است (شکل ۲.۲(ب)). از آنجا که اندازه ذرات نیم‌رسانا کوچک هستند با ادامه روند انتقال الکترون بر روی سطح، ناحیه تخلیه قادر خواهد بود تا تمامی ذره را در بر بگیرد؛ در نتیجه فاصله میان تراز فرمی و نواری رسانش افزایش یافته و سیستم به حالت تعادلی جدیدی دست می‌یابد که در آن مطابق شکل ۲.۲(ج) تراز فرمی پایین‌تر از تراز انرژی جایگاه‌های سطحی قرار می‌گیرد. با قرار دادن نیم‌رسانا تحت تابش فرابنفشی با انرژی در حدود انرژی گاف نواری و یا بیشتر از آن، درون نیم‌رسانا حامل‌های بار (زوج الکترون و حفره) تولید می‌شود. الکترون‌های حاصل دارای انرژی کافی برای رسیدن به نواری رسانش بوده و از سویی دیگر حفره‌ها نیز به سمت سطح رفته و با یون‌های جذب شده بر روی سطح تشکیل یک میدان الکتریکی داخلی می‌دهند؛ با ترکیب حفره‌های مازاد با یون‌های جذب شده بر روی سطح این یون‌ها واجذب شده و از سویی الکترون‌های حاصل از تابش که به نواری رسانش و سطح ماده رفته‌اند مجدداً باعث جذب گونه‌های یونی اکسیژن بر روی سطح می‌شوند. در نهایت سیستم به حالت تعادلی جدیدی می‌رسد (شکل ۲.۲(د)) [۲۶].



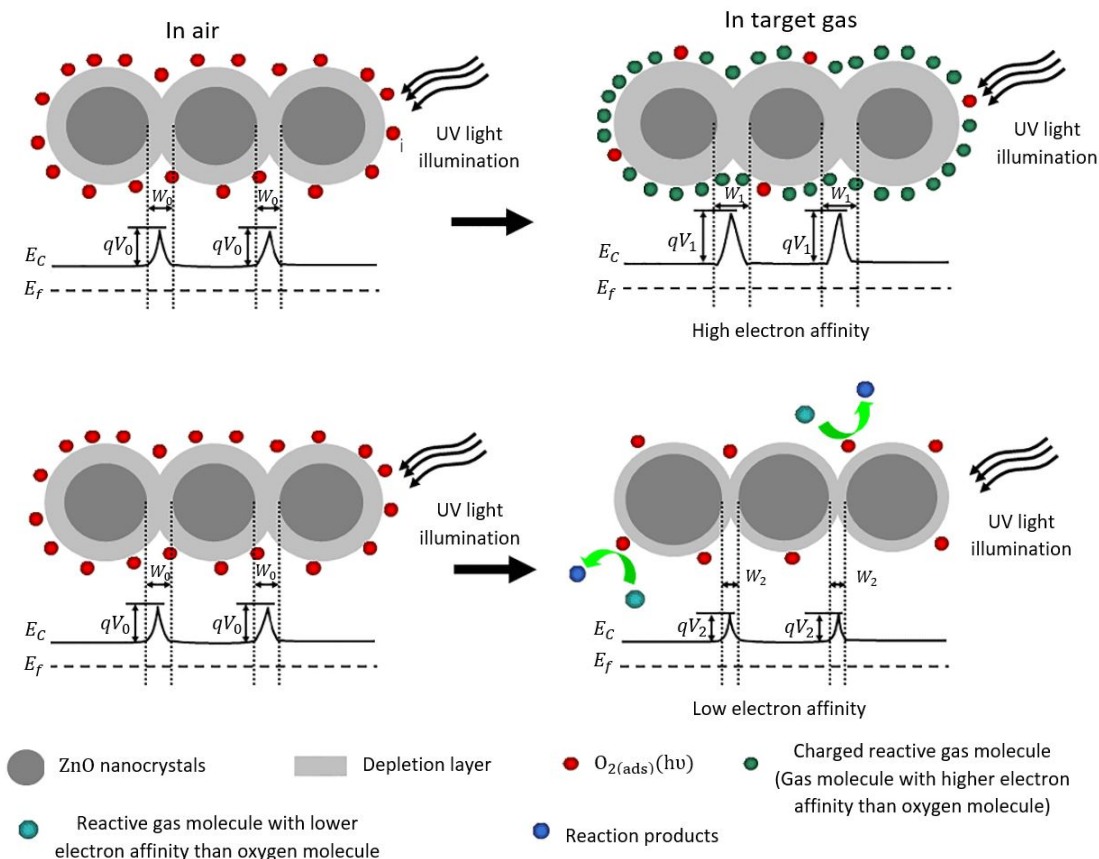
شکل ۲.۲: روند شکل‌گیری جذب ضعیف و قوی مولکول‌های گاز اکسندمانده اکسیژن بر روی سطح یک نیم‌رسانا نوع n. (آ) ترازهای انرژی نیم‌رسانا و گاز مورد نظر به هنگام جذب ضعیف. (ب) ترازهای مربوط به هنگام شکل‌گیری جذب قوی. (ج) ایجاد تعادل الکتریکی جدید پس از جذب. (د) ایجاد حالت تعادلی جدید تحت تابش با ترکیب حفره‌های حاصل از تابش و یون‌های اکسیژن جذب شده [۲۶].

واجذب یون‌های اکسیژن جذب شده روی سطح نیم‌رسانا در دمای اتاق و در غیاب تابش به دلیل پایداری حرارتی دشوار است، از طرفی با تابش همان‌گونه که در بالا توضیح داده شد در

دمای اتاق این امر امکان پذیر شد. به دلیل بالا بودن چگالی حامل های بار حاصل از تابش مقدار زیادی از آنها پس از فرآیند واجذب یون های اکسیژن جذب شده در غیاب تابش و همچنین جذب مجدد اکسیژن محیط بر روی سطح، همچنان مقاومت الکتریکی قطعه حسگری به نسبت پیش از تابش در سطح پایین تری قرار می گیرد [۱۱].

یون های اکسیژن جذبی بر اثر تابش ($O_2^-(hv)$) برخلاف گونه های غیر تابشی وابستگی کمتری به سطح ماده داشته، بطوریکه با خاموش شدن منبع تابش به راحتی واجذب می شوند. از سویی به دلیل واکنش پذیری بالا، این یون ها مسئول پاسخ و حساسیت حسگر تحت تابش و در دمای اتاق هستند [۱۱].

۲.۱.۲ مکانیسم حسگری تحت تابش UV



شکل ۳.۲: این شکل فرآیند حسگری تحت تابش گازهای اکسند و کاهنده بر روی سطح حسگر نیم رسانا نوع n بر عرض ناحیه تخلیه و سد پتانسیل مرز دانه ای را نمایش می دهد [۱۵].

مکانیسم سنجش گاز را می توان توسط مدل ناحیه تخلیه سطحی و سد مرز دانه ها توضیح داد؛ بر این اساس و مطابق آنچه در شکل ۳.۲ قابل مشاهده است نانو مواد لایه حسگری، متشکل از نانو بلورهای کوچکی هستند که توسط مرز دانه ها به یکدیگر پیوند خورده اند؛ در

مرز میان دانه‌ها سد پتانسیلی موسوم به سد مرز دانه‌ای وجود دارد. ارتفاع این سد پتانسیل متناسب با مقاومت الکتریکی ماده حسگری است و متناسب با آن تغییر می‌کند و این امر می‌تواند به موجب ایجاد تغییرات شیمیایی در جو نزدیک به سطح حسگر روی دهد (ورود یک گاز کاهنده و یا اکسنده به محیط). مطابق با آنچه گفته شد جذب یون‌های اکسیژن بر روی سطح باعث ایجاد یک میدان الکتریکی داخلی در ناحیه تخلیه (عرض ناحیه تخلیه مربوط به هر دانه $\frac{W_{0,1,2}}{4}$ می‌باشد). می‌شود که نتیجه آن خم شدن بیشتر سد مرز دانه‌ای به سمت بالا است.

هنگامی که سنسور تحت تابش در مجاورت یک گاز اکسنده قرار می‌گیرد مولکول‌های گاز هدف با $O_2^-(hv)$ جذب شده بر روی سطح بر سر اشغال جایگاه‌های سطحی به رقابت پرداخته و با جذب الکترون‌های بیشتر از نوار رسانش بر روی سطح جذب می‌شوند که نتیجه این امر افزایش ارتفاع سد مرز دانه‌ای و عرض ناحیه تخلیه و به موجب آنها افزایش مقاومت الکتریکی می‌شود. اما در صورتی که گاز هدف گازی کاهنده باشد مولکول‌های آن با $O_2^-(hv)$ جذب شده بر روی سطح وارد واکنش شده که نتیجه آن واجذب $O_2^-(hv)$ از روی سطح و آزاد شدن الکترون جذب شده توسط این یون‌ها به نوار رسانش می‌شود و به دنبال آن کاهش ارتفاع سد مرز دانه‌ای و کاهش عرض ناحیه تخلیه که هر دو به کاهش مقاومت الکتریکی ماده منجر می‌شود، رخ می‌دهد [۱۵].

۲.۲ منبع نوری مناسب برای حسگری

با اینکه استفاده از تابش روشی کارآمد و موثر برای بهبود حسگری می‌باشد اما با توجه به اینکه خصوصیات حسگری تحت تابش حاصل برهمکنش پیچیده‌ای میان ماده حسگری، نور تابشی و مولکول‌های گاز می‌باشد، عوامل متعددی مانده اندازه ذرات ماده حسگری، ساختار آن، دما، رطوبت، نوع گاز هدف و غیره از یک سو و پارامترهای قابل تغییر منبع نور تابشی از جمله طول موج، شدت تابش و... از سویی دیگر بر حسگری بهینه تاثیر گذار هستند و این امر باعث می‌شود انتخاب منبع نوری مناسب برای شرایط مختلف امری دشوار و بحث بر انگیز باشد [۲۷].

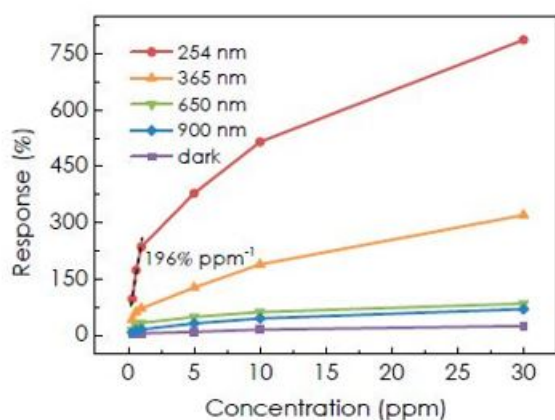
۱.۲.۲ تاثیر طول موج تابش بر حسگری

هنگامی که صحبت از طول موج تابش می‌شود کلی‌ترین خصوصیت مورد بررسی در واقع انرژی تابش است ($E = hc/\lambda$). در رابطه با انتخاب منبع تابشی با طول موج مناسب به طور کلی و در نگاه اول گاف نواری نیم‌رسانا را مد نظر قرار می‌دهیم، به این معنی که پرتو نور تابشی منبع باید انرژی لازم برای تولید زوج الکترون-حفره درون نیم‌رسانا را داشته باشد و این یعنی انرژی پرتو باید نزدیک به انرژی گاف نواری ماده باشد. برای مثال در رابطه با ماده SnO_2 با

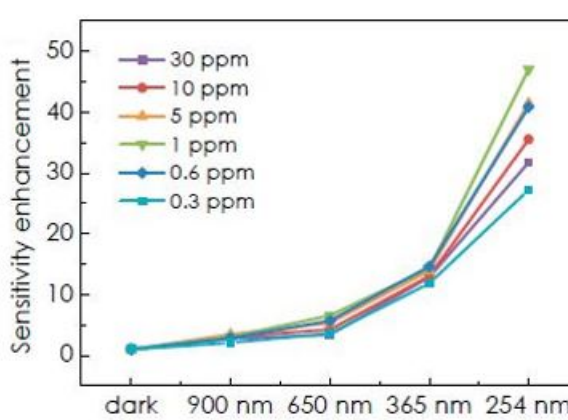
گاف نواری $3/5\text{eV}$ تابشی با طول موج 354nm و کمتر از آن مناسب خواهد بود. [۲۷] اما وجود برخی از عوامل می‌تواند موجب آن شود که تابشی با انرژی کمتر از گاف نواری ماده هم برای تولید زوج کافی باشد. به طور مثال به واسطه حضور رطوبت روی سطح نیم‌رسانایی مانده SnO_2 واکنش تجزیه‌ای میان مولکول‌های آب و اکسیژن موجود در سطح نیم‌رسانا روی می‌دهد که نتیجه آن ایجاد تهی‌جاها سطحی اکسیژن می‌شود، از سویی حضور تهی‌جاها اکسیژن درون نیم‌رسانا (این تهی‌جاها می‌توانند به هنگام سنتز ماده درون ساختار ماده شکل بگیرند و یا مشابه آنچه گفته شد به دلیل حضور عوامل محیطی به وجود آیند). باعث ایجاد زیر ترازهایی درون گاف نواری (منطقه ممنوعه) می‌شود که در نتیجه آن الکترون می‌تواند با دریافت انرژی کمتر از گاف نواری و به صورت غیر مستقیم به نوار رسانش برسد [۲۸، ۱۵].

از دیگر عوامل تاثیر گذار بر گاف نواری، افزودن ناخالصی به نیم‌رسانا است، به طور مثال گاف نواری اکسید روی در حالت خالص $3/3\text{eV}$ است؛ اگر PbS که دارای گاف نواری کوچکی ($1/4\text{eV}$) می‌باشد به اکسید روی اضافه شود، طول موج تحریک نیم‌رسانا (ZnO) از محدوده فرابنفش به واسطه این آرایش به محدوده مادون قرمز منتقل می‌شود.

در زمینه انتخاب منبع نور برای حسگری گازها همانطور که در ابتدای بحث مطرح شد نوع گاز هدف نیز می‌تواند بر روی انتخاب منبع مناسب تاثیر بگذارد؛ به طور مثال گزارش شده است که اکسید روی فعال شده با طول موج تابشی 365nm حساسیتی نسبت به گازهای بنزن و تولئن ندارد در حالی که اگر از طول موج تابشی 245nm استفاده شود حسگر به گازهای یاد شده پاسخ می‌دهد. همچنین طول موج تابشی می‌تواند بر روی سرعت پاسخ و بازیابی سنسور تاثیر گذارد؛ علاوه بر این تغییرات طول موج بر روی پاسخ و حساسیت سنسور نیز اثر خواهد داشت به گونه‌ای که با کاهش طول موج تابشی در برخی موارد شاهد بهبود عملکرد سنسور خواهیم بود (شکل ۴.۲) [۲۷، ۲۹].



(ب)



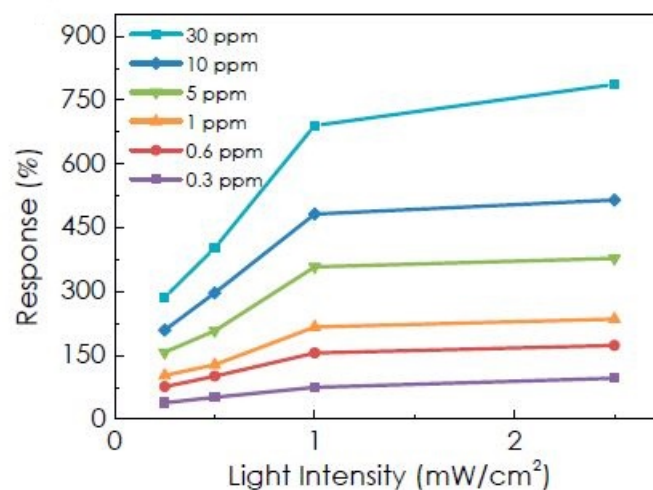
(الف)

شکل ۴.۲: (الف) حساسیت بر حسب طول موج‌های مختلف، برای غلظت‌های مختلف گاز NH_3 . (ب) پاسخ سنسور نسبت به غلظت گاز، برای طول موج‌های مختلف [۲۹].

همان‌گونه که در طی این بحث مطرح شد انرژی تابشی مورد نیاز می‌تواند با تغییر گاز هدف، آلایش ماده فعال سنسور و ... کاهش یابد و به عبارتی طول موج‌های بلندتر نیز مناسب باشند، در تکمیل این بحث تاکید بر این نکته ضروری است که گاهی استفاده از طول موج‌های کوتاه‌تر (انرژی بیشتر) به منزله دستیابی به خواص بهتر حسگری نبوده و طول موج‌های بلندتر به نسبت آن‌ها برتری می‌یابند [۲۷]. با توجه به مطالب ذکر شده در بالا و بسیاری از موارد تاثیر گذار دیگر، انتخاب طول موج مناسب می‌تواند در تشخیص و گزینشگری گازها در امر حسگری بسیار مفید باشد؛ از سویی داشتن یک انتخاب کاملاً دقیق و حساب شده می‌تواند بشدت چالش برانگیز باشد.

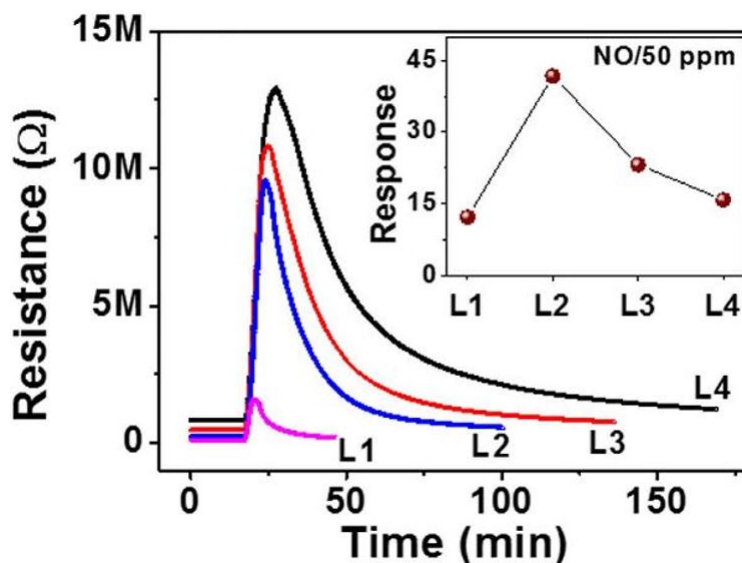
۲.۲.۲ تاثیر شدت تابش بر حسگری

با افزایش شدت تابش نور فرودی بر سطح نیم‌رسانا به عبارت دیگر افزایش تعداد فوتون‌های فرودی، احتمال تولید زوج الکترون-حفره بالا می‌رود در نتیجه چگالی حامل‌های بار درون نیم‌رسانا افزایش یافته و باعث افزایش احتمال جذب سطحی می‌شود که در نتیجه آن افزایش پاسخ و حساسیت حسگر اتفاق می‌افتد (۵.۲) [۲۹].



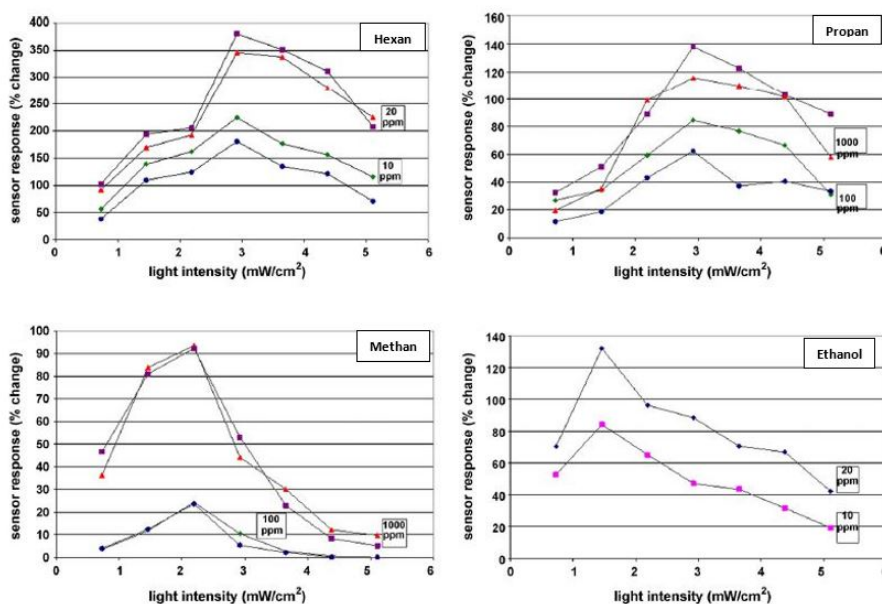
شکل ۵.۲: نمودار پاسخ نسبت به شدت تابش، برای غلظت‌های مختلف گاز NH_3 [۲۹].

همان‌گونه که از تصویر فوق قابل مشاهده است پاسخ به گاز به مرور به سمت یک حالت اشباع می‌رود، به طور کلی در برخی موارد به طور قطع افزایش شدت تابش موجب افزایش حساسیت و پاسخ حسگر نمی‌شود (شکل ۶.۲) که با تئوری حسگری در تضاد است (بر اساس تئوری انتظار می‌رود با افزایش شدت و تولید حامل بار خصوصیات حسگر نیز بهبود یابد)، و می‌توان این رویداد را حاصل این امر دانست که با افزایش شدت از یک حد بعد، نرخ واجذب سطحی از نرخ جذب پیشی گرفته و در نتیجه شاهد کاهش پاسخ و سایر خصوصیات خواهیم بود، در نتیجه این رویداد شدت بهینه تعریف می‌شود [۲۹، ۳۰].



شکل ۶.۲: پاسخ حسگر In_2O_3 به گاز NO با غلظت 50 ppm تحت تابش فرابنفش در چهار سطح شدتی مختلف [۳۰].

یکی از عوامل تاثیر گذار بر شدت تابشی بهینه، گاز هدف مورد سنجش است به طور مثال بیشینه پاسخ برای یک حسگر نانوذرات اکسید روی در رابطه با سنجش گاز هگزان در شدت $1/5\text{ mW/cm}^2$ روی می دهد حال آنکه این شدت برای گاز پروپان $2/2\text{ mW/cm}^2$ می باشد (۷.۲). با توجه به شکل (۷.۲) شدت بهینه مربوط به هر گاز ارتباطی با غلظت گاز ندارد. موارد یاد شده نشان می دهد که شدت تابش می تواند تحت عنوان پارامتری برای دستیابی به گزینشگری مفید باشد.



شکل ۷.۲: نمودارهای مربوط به پاسخ نسبت به شدت تابش سنجش گازهای هگزان، پروپان، متان و اتانول در دو غلظت مختلف و دو حسگر متفاوت [۱۲].

از عوامل تاثیر گذار بر شدت تابشی رسیده به سطح حسگر فاصله منبع تابش تا سطح حسگر است که باید مورد توجه و تحت کنترل باشد، چرا که تغییر این فاصله موجب تغییرات شدتی در سطح و در نتیجه تغییر پارامترهای اندازه گیری شده در سنجش گاز می شود [۱۲].

۳.۲ مزایا و معایب فعال سازی با تابش فرابنفش

در رابطه با حسگرهای MOS فعال سازی نوری روشی امیدوار کننده برای بهبود عملکرد سنسور در دماهای پایین (دمای اتاق) می باشد. روش یاد شده می تواند جایگزین مناسبی برای استفاده از گرما باشد که دارای ویژگی های متعددی نیز هست به طور مثال در مقایسه با روش فعال سازی گرمایی اگر از منابع نوری استفاده شود، با حذف میکرو گرم کن ها علاوه بر ساده تر شدن مراحل ساخت، در زمینه مصرف بهینه انرژی و کوچک سازی حسگر بهبود حاصل می شود که این نیز می تواند شرایط حضور حسگرها در دستگاه های الکترونیکی قابل حمل و پوشیدنی ماننده گوشی های موبایل هوشمند، تبلت ها، ساعت های هوشمند و غیره فراهم سازد، از سوی دیگر حذف عامل گرما و یا پایین آوردن دمای کار حسگر شرایط ایمن استفاده از آن ها را برای آشکارسازی گازهای قابل اشتعال مهیا می کند که تابش فرابنفش از عهده این کار به خوبی بر آمده است [۱۲، ۲۷]. علاوه بر موارد یاد شده تابش فرابنفش توانایی تولید زوج الکترون-حفره و بهبود شرایط جذب سطحی و در پی آن ایجاد ناحیه تهی مناسب (در دمای اتاق) در نیم رسانا را دارا است، بنابراین بهبود خصوصیات حسگری از جمله پاسخ، سرعت پاسخ و بازیابی و... میسر خواهد شد [۷]. از دیگر مزایای تابش فرابنفش تامین انرژی لازم برای دفع مولکول های آب از سطح نیم رسانا و در نتیجه حل مشکل رانش مقاومت پایه حسگر در حین فرآیند سنجش گاز می باشد [۳۱]. در کنار مزایای ذکر شده، قابلیت تغییر خصوصیات تابش ماننده طول موج، شدت و فرکانس تابش امکان ایجاد شرایط حسگری متنوعی و بحث گزینشگری گازها را فراهم می سازد. باید دقت شود استفاده بیش از حد از منابع فرابنفش می تواند برای سلامتی انسان مضر باشد، از این رو می توان به استفاده از بخش های دیگر طیف با انرژی کمتر (ناحیه مرئی، مادون قرمز و...) توجه داشت [۲۷].

فصل ۳

مروری بر کارهای انجام شده

یکی از کارآمدترین روش‌ها برای دستیابی به حسگرهای گازی با حساسیت و سرعت پاسخ مناسب در دمای اتاق، استفاده از تابش نور به منظور تامین انرژی فعال‌سازی حسگرهای نیم‌رسانا اکسید فلزی است. در میان طیف امواج الکترومغناطیسی نور بازه طیفی فرابنفش مورد استقبال ویژه‌ای قرار گرفته است، چرا که برای فعال‌سازی نیم‌رساناهایی با گاف نواری عریض به انرژی‌های بالا نیاز است. از این رو به منظور کسب اطلاعات لازم در رابطه با انجام هرچه بهتر این پایان‌نامه پیش از هر چیز به بررسی منابع مرتبط با موضوع پایان‌نامه پرداخته شد، که به کمک آن‌ها می‌توان بخشی از کار را هدف گذاری نمود، در ادامه به بررسی تعدادی از مقالات مرتبط پرداخته می‌شود.

۱.۳ بررسی حسگر در دو حالت تحت تابش و در تاریکی

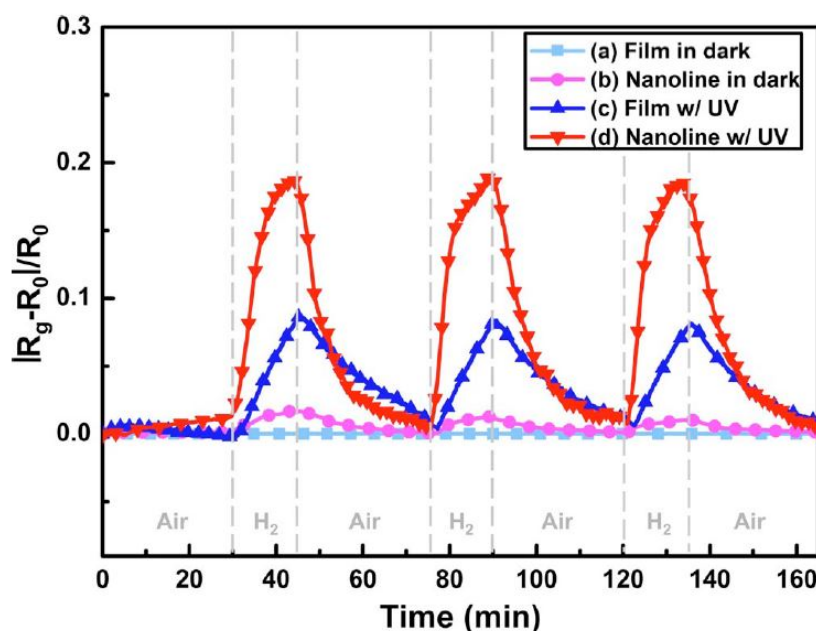
فن^۱ و همکاران با قرار دادن منبع نوری UV-LED در فاصله شش میلی متری از سطح حسگرهای نانوساختار لایه نازک^۲ و نانولاین^۳ حسگری گاز هیدروژن را تحت تابش فرابنفش با طول موج 365nm و شدت 25mW/cm^2 مورد بررسی قرار دادند؛ آنها یافتند که حساسیت حسگرها تحت تابش به نسبت حالت تاریک برای 100 ppm گاز هیدروژن به میزان قابل توجهی

¹Fan

²Film Thin

³Nanoline

افزایش می‌یابد و همچنین نوع ساختار نانوماده استفاده شده به عنوان ماده فعال حسگری نیز در پاسخ اثر گذار بوده به طوری که نانولاین نسبت به لایه نازک برتری قابل توجه و محسوسی دارد (شکل ۱.۳).



شکل ۱.۳: مقایسه پاسخ حسگر نانو لاین و لایه نازک در مجاورت $10^{\circ}ppm$ گاز هیدروژن در دو حالت تحت تابش فرابنفش و تاریکی [۱۱].

از سویی مشکل سوق در این حسگرها تحت تابش حل می‌شود. به عقیده فن و همکارانش یون‌های اکسیژن جذب شد بر روی سطح در حضور تابش بسیار فعال بوده و مسئول پاسخ حسگر تحت تابش هستند [۱۱].

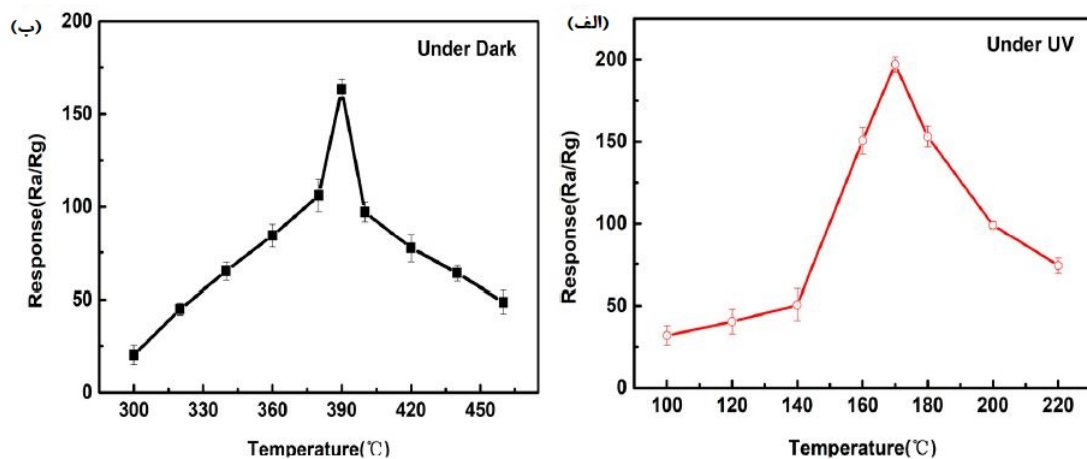
پنگ^۱ و همکارانش با استفاده از حسگر نانومیله اکسید روی تحت تابش با طول موج 370° نانو متر و شدت $155 mW/cm^2$ ، گاز فرمالدئید^۲ با غلظت $11^{\circ}ppm$ را بررسی کردند، طبق یافته آن‌ها پاسخ حسگر تحت تابش 12° برابر حالت تاریک بوده و علاوه بر آن حسگر تحت تابش قادر به سنجش غلظت‌های پایینی مثل $1/8 ppm$ نیز بوده است، پاسخ بالای حسگر در این آزمایش به اکسیداسیون فتوکاتالیستی مربوط گردید [۳۲].

هوانگ^۳ و همکارانش حسگری گاز اتانول را تحت تابش و در تاریکی بررسی کردند، آنها برای این کار حسگر اکسید روی را در فاصله ۷ سانتی متری از منبع نوری LED (طول موج $365 nm$ و شدت $5 mW/cm^2$) قرار دادند. طی گزارشات آن‌ها تابش فرابنفش علاوه بر بهبود حساسیت حسگر موجب کاهش دمای کار بهینه آن نیز می‌شود (شکل ۲.۳).

¹Peng

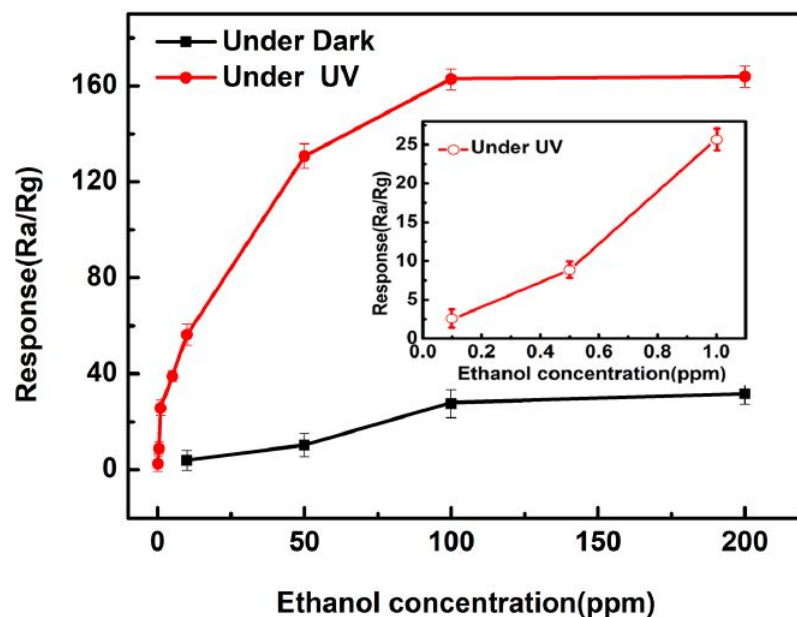
²Formaldehyde

³Huang



شکل ۲.۳: پاسخ حسگر نسبت به دما در مجاورت 1000 ppm بخار اتانول (الف) تحت تابش فرابنفش و (ب) در غیاب تابش [۱۰].

از سویی تابش فرابنفش باعث پاسخ و بازیابی سریع حسگر و حد تشخیص پایین در حدود 1 ppm شد. در شکل ۳.۳ نمودارهای پاسخ حسگر آن‌ها در تاریکی و تحت تابش نسبت به تغییرات غلظت گاز اتانول آمده است در حالی که برای هر دو حالت دمای کار بهینه فراهم شده است که این دما برای حالت تاریک 390°C و تحت تابش 170°C است، نکته قابل توجه پاسخ سنسور تحت تابش به غلظت‌هایی در حد 1 ppb از یک سو و از سوی دیگر تغییرات بیشتر پاسخ نسبت به حالت تاریک است، البته می‌توان گفت پاسخ هر دو سنسور از غلظت 100 ppm بعد به حالت اشباع رفته است. [۱۰].



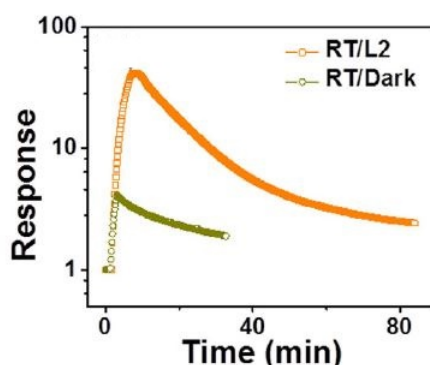
شکل ۳.۳: نمودار مربوط به پاسخ حسگر اکسید روی نسبت به تغییرات غلظت گاز اتانول در تاریکی و تحت تابش فرابنفش [۱۰].

۲.۳ بررسی تاثیر شدت تابش بر رفتار حسگر

دلسی کاستلو^۱ و همکارانش طی آزمایشی تاثیر تابش بر حسگری نانوساختار اکسید روی را تحت تابشی با پیک طول موجی 400nm بررسی کردند؛ در این کار آنها موفق شدند تا گازهای استون و استالدئید را در غلظت‌های خیلی کم (1 ppb) و تحت شدت تابشی $2/2\text{mW/cm}^2$ تشخیص دهند، همچنین توانستند با تغییر شدت تابش در بررسی حسگری گازهای هگزان، بوتان، پروپان و متان به این نتیجه دست‌یابند که بیشترین حساسیت به طور حتم در بیشینه شدت تابشی رخ نمی‌دهد و علاوه بر آن برای هر گاز شدت تابشی بهینه‌ای وجود دارد که برای هر گاز متفاوت است و از این رو می‌توان از آن در امر گزینشگری استفاده کرد [۱۲].

در بررسی سنجش دینامیکی گاز NO_2 با استفاده از حسگر نانو سیم هسته-پوسته ZnO/SnO_2 ، پارک^۲ و همکارانش به منظور فعال‌سازی حسگر از تابش UV با طول موج 365nm و بازه شدتی $1/2\text{mW/cm}^2 - 35^\circ$ استفاده کردند، آنها دریافتند که با افزایش شدت تابش منبع نور، حساسیت حسگر نیز افزایش می‌یابد [۹]. در کار دیگری ژانگ^۳ و همکارانش حسگری تحت تابش را برای گاز هدف و طول موج تابشی مشابهی انجام دادند، آنها علاوه بر بررسی فرآیند سنجش گاز مدعی شدند یون‌های اکسیژن جذب شده بر روی سطح تحت تابش عامل تعیین کننده‌ای در جذب و واجذب سایر گازها می‌باشند [۱۵].

چین^۴ و همکارانش در انجام بخشی از یک کار تحقیقاتی به بررسی رفتار حسگر In_2O_3 تحت سطوح مختلف تابشی و دمای اتاق پرداختند، در طی آزمایشات صورت گرفته آنها به شدت بهینه‌ای برای گاز تحت سنجش (NO) در غلظت 5ppm دست یافتند سپس به بررسی حسگر تحت شدت بهینه پرداختند که در بخشی از کار پاسخ حسگر در دمای اتاق در دو حالت تحت تابش و غیاب تابش را مورد بررسی قرار دادند که نتایج حاصل در شکل ۴.۳ قابل مشاهده است.



شکل ۴.۳: مقایسه پاسخ حسگر به غلظت 5ppm گاز NO_2 تحت تابش و در غیاب تابش [۳۰].

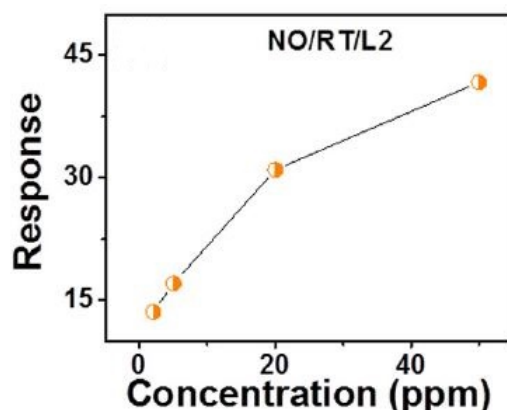
¹Costello Lacy de

²Park

³Zhang

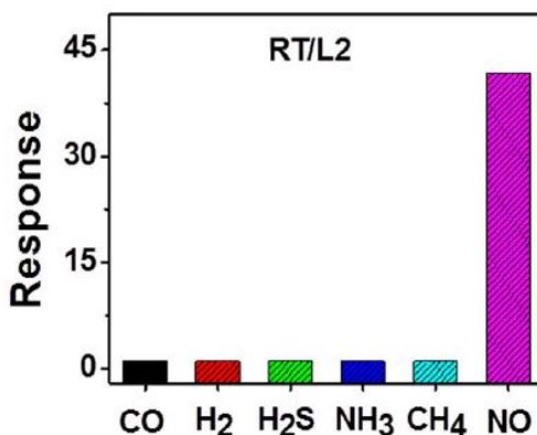
⁴Chinh

بر اساس اطلاعات پاسخ سنسور در دمای اتاق و تحت تابش به نسبت حالت تاریک بهبود قابل توجهی یافته است. آنها همچنین گاز هدف را در غلظت‌های مختلفی تحت شدت تابش بهینه بررسی کردند، که نتیجه حاصل خبر از افزایش پاسخ سنسور با افزایش غلظت گاز داد (شکل ۵.۳).



شکل ۵.۳: تغییرات پاسخ نسبت به غلظت گاز NO_2 تحت تابش [۳۰].

در ادامه گازهای مختلفی (CH_4 و NH_3 ، H_2S ، H_2 ، CO) را در شدت بهینه بدست آمده و غلظت یاد شده مورد سنجش قرار دادند، حسگر پاسخ خوبی به گازهای جدید نشان نداد (شکل ۶.۳)، در نتیجه حسگر ساخته شده در این کار در شرایط یاد شده قابلیت گزینش گاز NO را دارا خواهد بود [۳۰].

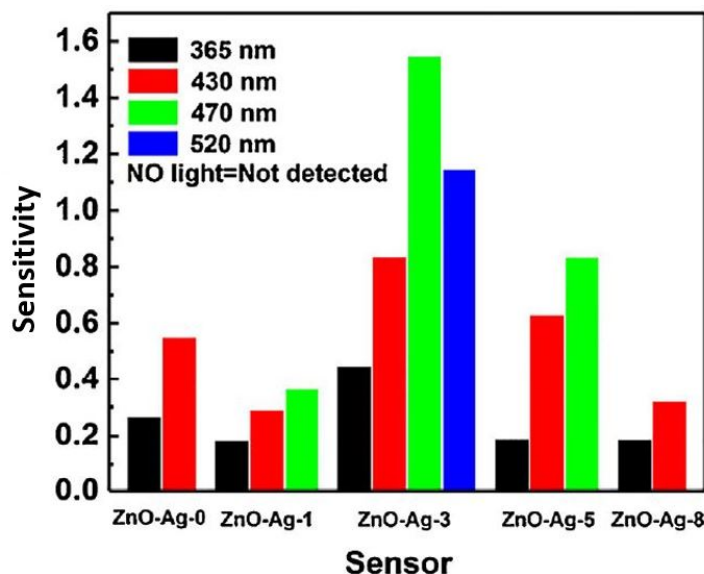


شکل ۶.۳: مقایسه پاسخ سنسور به غلظت ۵ ppm گازهای مختلف [۳۰].

۳.۳ بررسی طول موج تابش بر رفتار حسگر

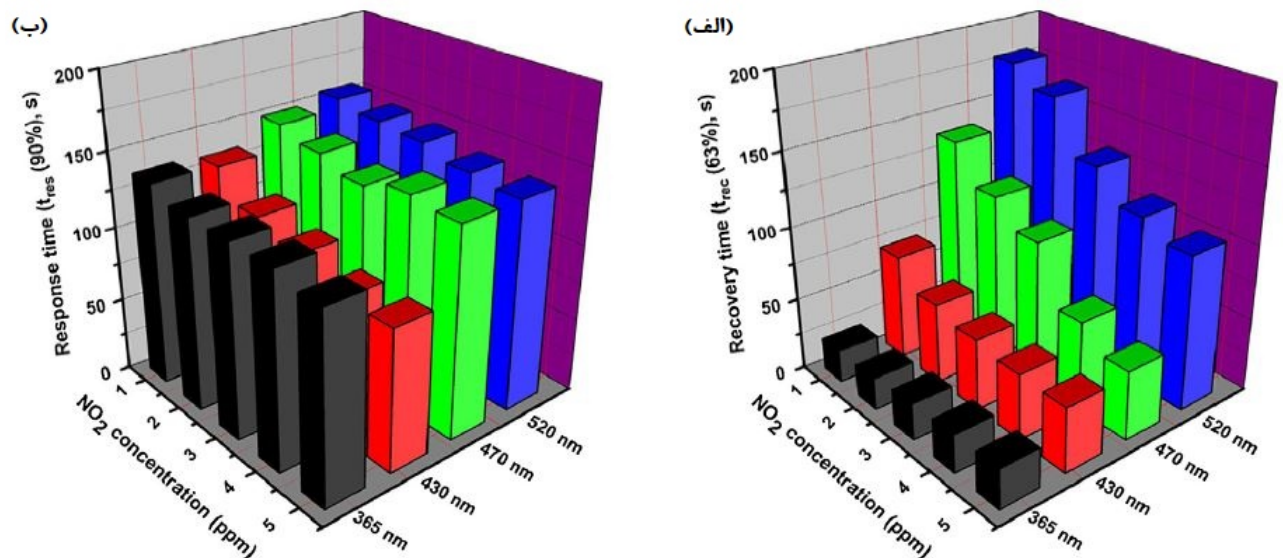
ژانگ و همکارانش در طی آزمایشی حسگرهای نانوهیبرید اکسید فلز- فلز نجیب (اکسید روی- طلا) را در درصد های مختلف از طلا به منظور سنجش گاز NO_2 ساختند. آنها در

کار خود تاثیر تغییرات طول موج را بر سنجش گاز هدف مد نظر در دمای اتاق مورد بررسی قرار دادند، در شکل ۷.۳ شاهد تغییر حساسیت حسگرهای مختلف تحت تابش با طول موجهای مختلف هستیم، بر اساس این نمودار بیشترین حساسیت در طول موج ۴۷۰ نانومتری برای حسگر ۳- $ZnO - Ag$ بدست آمده است ضمن اینکه همگی حسگرها بر خلاف طول موجهای بلند تحت طول موجهای کوتاه به گاز هدف پاسخ داده‌اند اما باید در نظر داشت که بیان این موضوع که با افزایش انرژی تابش و در واقع استفاده از طول موجهای کوتاه‌تر موجب دستیابی به پاسخ و حساسیت بالاتری می‌شود اشتباه بوده چرا که در امر سنجش گاز پارامترهای مختلفی تاثیر گذار خواهد بود این امر به خوبی برای دو مورد ۱- $ZnO - Ag$ و ۳- $ZnO - Ag$ قابل مشاهده است؛

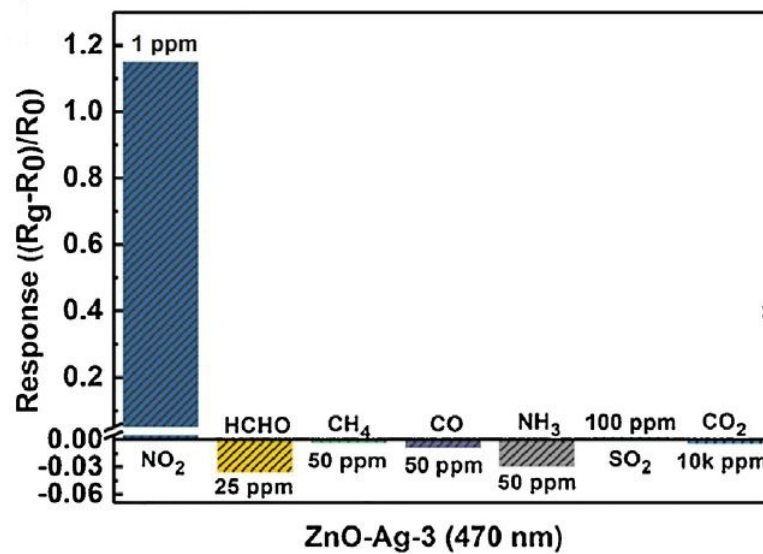


شکل ۷.۳: نمودار حساسیت حسگرهای مختلف نسبت به گاز NO_2 تحت تابش با طول موجهای مختلف [۳۳].

اما در رابطه با زمان پاسخ و بازیابی برتری کلی با طول موجهای کمتر است که این موضوع در نمودارهای مربوط به زمان پاسخ و بازیابی نیز دیده می‌شود که در شکل ۸.۳ آمده است. آن‌ها همچنین حسگر ۳- $ZnO - Ag$ که تحت تابش ۴۷۰ نانومتری نسبت به گاز NO_2 پاسخ خوبی نشان داده بود را به منظور بررسی گزینشگری این گاز توسط حسگر یاد شده در مجاورت گازهای مختلفی قرار دادند، نتیجه این آزمایش در شکل ۹.۳ قابل مشاهده است، بر اساس این نمودار پاسخ مربوط به گاز نیتروژن دی‌اکسید با غلظت یک بر میلیون به طور چشم‌گیری از سایر رقبای خود بیشتر بوده که این امر می‌تواند تحت عنوان گزینشگر بودن حسگر نسبت به آن لحاظ شود، البته همانگونه که در تصویر دیده می‌شود کمترین غلظت نیز مربوط به گاز نیتروژن دی‌اکسید است بطوریکه بعد از آن گاز کربن دی‌اکسید با غلظتی ده برابر آن قرار دارد [۳۳].



شکل ۸.۳: نمودار سه بعدی (الف) زمان بازیابی و (ب) زمان پاسخ حسگر بر حسب غلظت گاز هدف و طول موج تابشی [۳۳].

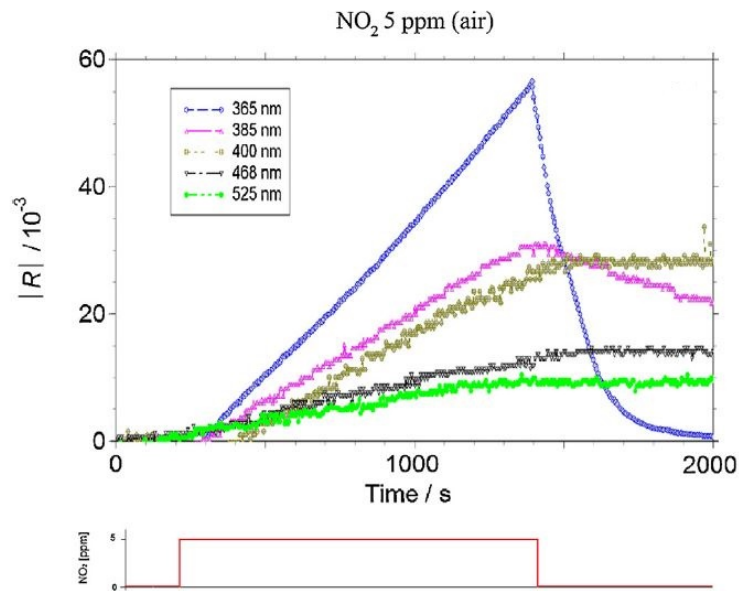


شکل ۹.۳: نمودار پاسخ بر حسب گازهای مختلف در غلظت‌های مختلف حسگر ZnO-Ag-3 تحت تابش با طول موج ۴۷۰ nm [۳۳].

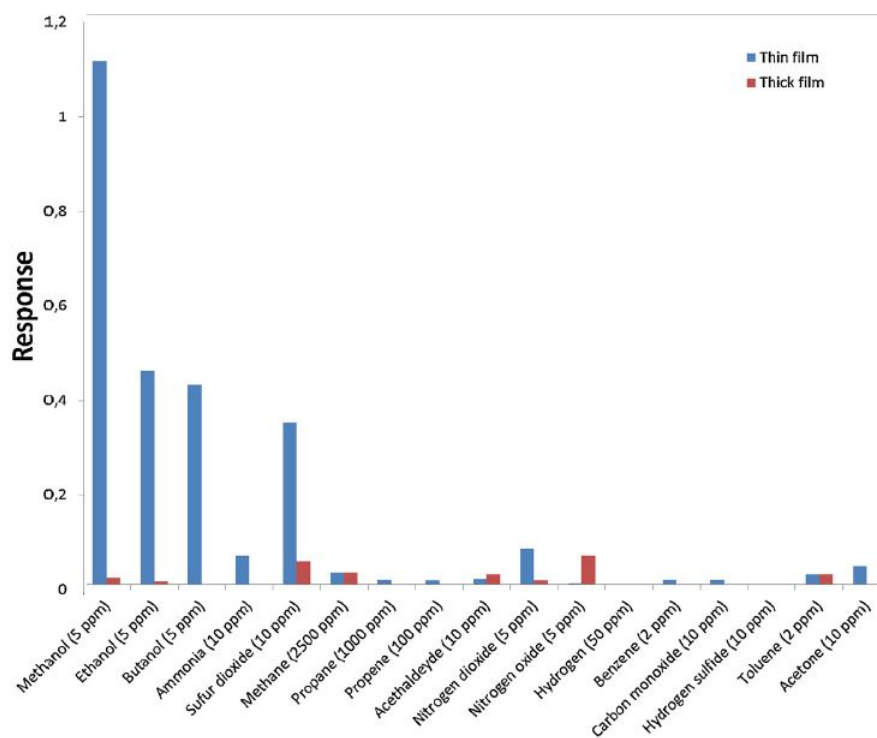
در روند انجام یک آزمایش حسگری، فابری^۱ و همکارانش به منظور دستیابی به طول موج بهینه تابش برای فعال‌سازی حسگر لایه نازک و ضخیم اکسید روی با استفاده از طول موج‌های مختلف سنجش گاز نیتروژن دی اکسید را مورد بررسی قرار دادند (شکل ۱۰.۳). آنها دریافتند حسگر لایه ضخیم هیچ پاسخی نداشته و در رابطه با حسگر لایه نازک با افزایش انرژی تابش (کاهش طول موج) پاسخ نیز افزایش می‌یابد، علاوه بر این حسگر تنها در طول موج‌های زیر ۴۰۰ نانومتر بازیابی شده است. اما در بخش دیگری از کار آن‌ها که مربوط به

^۱Fabbri

بررسی سنجش گازهای مختلف با دو حسگر پرداخته شده است، باز هم پاسخ بسیار ضعیف حسگر لایه ضخیم به چشم می خورد (شکل ۱۱.۳)، نکته جالب توجه در رابطه با پاسخ سه نوع الکلی که مورد سنجش قرار گرفته اند آن است که با افزایش طول زنجیره الکلی پاسخ حسگرها کاهش می یابد [۳۴].

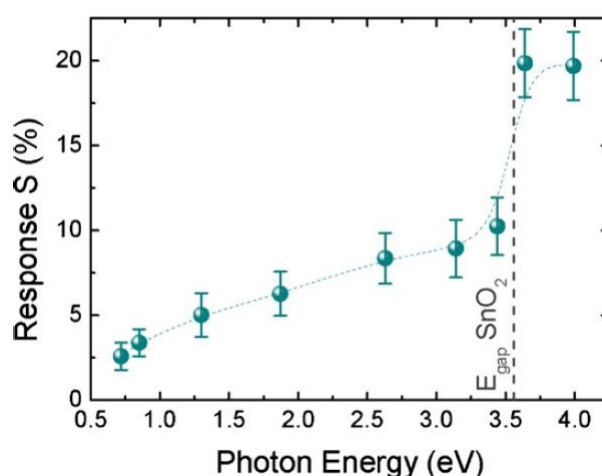


شکل ۱۰.۳: نمودار حساسیت حسگرهای مختلف نسبت به گاز NO_2 تحت تابش یا طول موجهای مختلف [۳۴].



شکل ۱۱.۳: نمودار پاسخ هر دو حسگر لایه نازک و ضخیم به گازهای مختلف [۳۴].

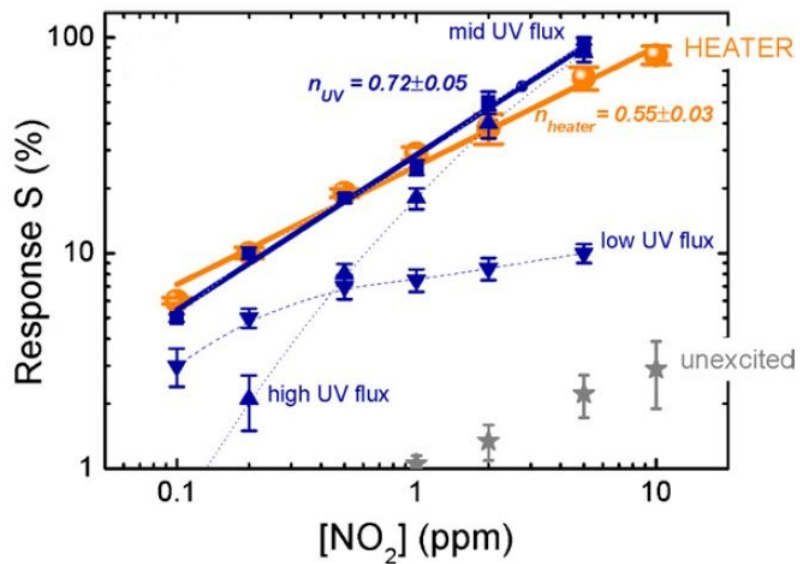
پرادس^۱ و همکارانش با استفاده از حسگر نانوسیم SnO_2 که به روش رسوب بخار شیمیایی بدست آوردند به سنجش گاز NO_2 تحت تابش طیف طول موجی از ناحیه مادون قرمز ($1653nm$) تا فرابنفش ($310nm$) و همچنین تحت دمای $175^\circ C$ پرداختند؛ حسگر مورد بررسی در دمای اتاق و در غیاب تابش پاسخ بسیار ضعیفی به گاز مد نظر در غلظت‌های مختلف نشان داد اما هنگامی که حسگر در شرایط دمایی و غلظت گاز هدف یکسان تحت تابش فرابنفش با انرژی $3/67eV$ قرار گرفت پاسخ مناسبی نسبت به گاز نشان داد که میزان پاسخ متناسب با غلظت گاز هدف افزایش یافت و همچنین بازیابی حسگر تحت تابش به خوبی صورت گرفت. در ادامه آنها با تغییر طول موج تابشی به بررسی پاسخ و زمان ریکاوری سنسور در مجاورت غلظت ثابتی از گاز هدف پرداختند، در شکل ۱۲.۳ تغییرات پاسخ بر حسب طول موج تابشی را مشاهده می‌کنیم همان‌گونه که از نمودار مشخص است با کاهش طول موج تابشی و نزدیک شدن آن به گاف نواری ماده پاسخ بهبود می‌یابد و بهترین پاسخ حسگر برای طول موج‌هایی با انرژی بیشتر از گاف نواری بدست آمده است، نکته قابل توجه پاسخ حسگر به طول موج‌های بلند با انرژی بسیار کمتر از گاف نواری می‌باشد. در رابطه با بهبود زمان بازیابی هم اتفاقی مشابه رخ داده و بهترین زمان بازیابی مربوط به طول موج‌هایی با انرژی بیشتر از گاف نواری ماده بود.



شکل ۱۲.۳: نمودار پاسخ بر حسب انرژی تابش فرودی بر سطح حسگر برای گاز NO_2 [۳۵].

آنها در بخشی دیگر به بررسی پاسخ حسگر نسبت به شار تابشی طول موج $337nm$ برای سه غلظت مختلف از گاز هدف پرداختند که در نتیجه آن در یافتند که بهترین پاسخ هم به غلظت و هم شار تابشی بستگی دارد که البته شار بهینه ماکسیمم شار نبود. در بخشی دیگر پاسخ حسگر نسبت به تغییر غلظت گاز هدف در حالی بررسی شد که حسگر یکبار تحت تابش طول موج $337nm$ و سه سطح شار تابشی مختلف، بار دیگر تحت دمای $175^\circ C$ و در غیاب تابش و در حالت آخر بدون فعال سازی مورد بررسی قرار گرفت (13.3) با توجه به شکل می‌توان

نتیجه گرفت تابش فرابنفش می‌تواند جایگزین مناسبی برای فعال‌سازی تحت دماهای بالا باشد [۳۵].



شکل ۱۳.۳: نمودار پاسخ نسبت به غلظت گاز NO₂ [۳۵]

فصل ۴

بررسی نتایج تجربی

۱.۴ سنتز نانوماده اکسید روی

با توجه به مطالعات انجام شده و همچنین به دلیل مزایای روش هیدروترمال از جمله سادگی انجام آن، ارزان بودن، مقدار تولید قابل توجه ماده مورد نظر و... روش سنتز انتخابی در این پایان نامه هیدروترمال است. برای انجام سنتز به روش یاد شده باید مراحل مختلفی طی شود که در ادامه متناسب با این کار تحقیقاتی مختصرا شرح داده می شود.

۱.۱.۴ فرآیند سنتز

در تصویر ۱.۴ راکتور استیل هیدروترمال به همراه متعلقات دیگر قابل مشاهده است. به منظور سنتز با این روش ابتدا محلول مورد نیاز برای دستیابی به ماده مورد نظر تهیه شده سپس محلول تهیه شده درون محفظه تفلونی قرار داده می شود آن گاه محفظه تفلنی درون محفظه استیل قرار گرفته و به خوبی هوا بندی می شود، سپس با قرار دادن محفظه درون کوره با گرم کردن آن از آن جا که حجم درونی محفظه ثابت است در نتیجه فشار داخل محفظه همزمان با افزایش دما، افزایش می یابد و در واقع شرایط ترمودینامیکی مناسب برای شروع واکنش ایجاد می شود.



شکل ۱.۴: محفظه استیل اتوکلاو هیدروترمال به همراه محفظه تفلنی درون آن

پیش‌ماده‌ها

پیش‌ماده‌های مورد استفاده در تهیه محلول و انجام فرآیند شست و شوی پودر حاصل به شرح زیر است:

– نیترات روی شش آب با فرمول شیمیایی $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

– سدیم هیدروکسید با فرمول شیمیایی $NaOH$

– سی‌تب^۱ با فرمول شیمیایی $C_{19}H_{42}BrN$

– آب دیونیزه (DI Water)

– آب مقطر

تهیه محلول

در این بخش در ابتدا با استفاده از پیش‌ماده‌ها دو محلول تهیه شد که با ترکیب آن‌ها محلول نهایی حاصل می‌شود. به منظور تهیه محلول شماره یک، ابتدا مقدار $4/8^\circ$ گرم پودر سدیم هیدروکسید را درون بشر 100 ml ریخته شد و سپس به مقدار 50 میلی لیتر آب دیونیزه به آن اضافه شد و روی همزن مغناطیس قرار گرفت و در دمای محیط تا حل شدن کامل پودر درون آب روند هم خوردن محلول ادامه پیدا کرد، آن‌گاه مقدار $1824/8^\circ$ گرم از پودر سی تب به آرامی به محلول در حال هم خوردن اضافه شد؛ بعد از افزودن سی تب محلول برای مدتی هم خورده تا بصورت کامل یکنواخت و شفاف شود. برای تهیه محلول شماره دو مقدار $5/951$ گرم از پودر نیترات روی شش آب درون بشری مناسب ریخته شده و مقدار 50 میلی لیتر آب دیونیزه به آن اضافه شد و بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفته و تا زمانی که محلولی شفاف حاصل شود محلول هم زده شد پس از این، روند هم زدن محلول شماره دو ادامه پیدا می‌کند و بصورت همزمان بشر حاوی محلول شماره یک را درون یک ظرف آب یخ قرار داده و بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد و به مدت 20 دقیقه محلول شماره یک درون آب یخ هم زده شد پس

¹CTAB

از این سرعت دستگاه همزن محلول شماره دو را بالا برده تا محلول با سرعت و قدرت بیشتری هم بخورد و سپس با استفاده از یک پیپت به آرامی محلول شماره یک که در حال هم خوردن بود به محلول شماره دو اضافه شد؛ در نهایت برای مدتی هم زدن ادامه یافت تا محلول نهایی کاملاً یکنواخت شود. محلول نهایی محلولی سفید رنگ و غلیظ خواهد شد [۳۶].

فرآیند پخت

پس از تهیه محلول مورد نظر آن را درون محفظه تفلونی راکتور هیدروترمال قرار داده و پس از هوابندی، محفظه درون کوره قرار داده شد. کوره به گونه‌ای تنظیم شد تا دمای آن پس از طی مدت زمان ۱/۵ ساعت از دمای محیط به ۹۰ درجه سانتی گراد رسیده و پس از آن به مدت ۵ ساعت در همین دما ثابت بماند، آن گاه کوره خاموش شده و دمای آن بتدریج به دمای محیط می‌رسد [۳۶].

۲.۱.۴ شست‌وشو و خشک‌سازی و بازپخت

شست و شو

به منظور جدا سازی بخشی از ناخالصی‌ها از پودر سنتز شده فرآیند شست‌وشو صورت می‌گیرد. پس از خارج کردن محلول پخت شده از محفظه راکتور هیدروترمال، محلول به خوبی هم خورده و سپس درون تعداد لازم فالكون ریخته شده و سانتریفیوژ می‌شود، پس از سانتریفیوژ پودر در انتهای فالكون ته‌نشین شده و امکان خارج کردن حلال (آب دیونیزه) از درون آن‌ها فراهم می‌شود؛ پس از خارج کردن حلال، مقداری آب مقطر درون فالكون‌ها ریخته شد و با تکان دادن آن‌ها مجدداً محلولی یکنواخت حاصل شده سپس فالكون‌ها مجدداً درون دستگاه قرار گرفته و عمل سانتریفیوژ انجام شد، مراحل یاد شده تا جایی ادامه پیدا می‌کند که پس از سانتریفیوژ آب مقطری که بالای پودر ته‌نشین شده قرار دارد شفاف و عاری از ذرات معلق باشد.

خشک‌سازی

به منظور تبخیر آب همراه با پودر تهیه شده از مرحله قبل نیاز است که عمل خشک‌سازی ماده صورت پذیرد، برای این منظور می‌توان کارهای مختلفی انجام داد، از جمله استفاده از یک منبع گرمایی (هیتر و یا آون) و یا این که ماده درون دمای محیط قرار گرفته و به آن زمان داده تا کاملاً خشک شود. در این کار تحقیقاتی ماده مورد نظر درون شیشه ساعت ریخته شده و در دمای محیط قرار گرفته تا به خوبی خشک شد، پودر خشک شده نهایی نسبت به محلول پخت شده تغییر رنگی نداشته و سفید بود.

بازپخت

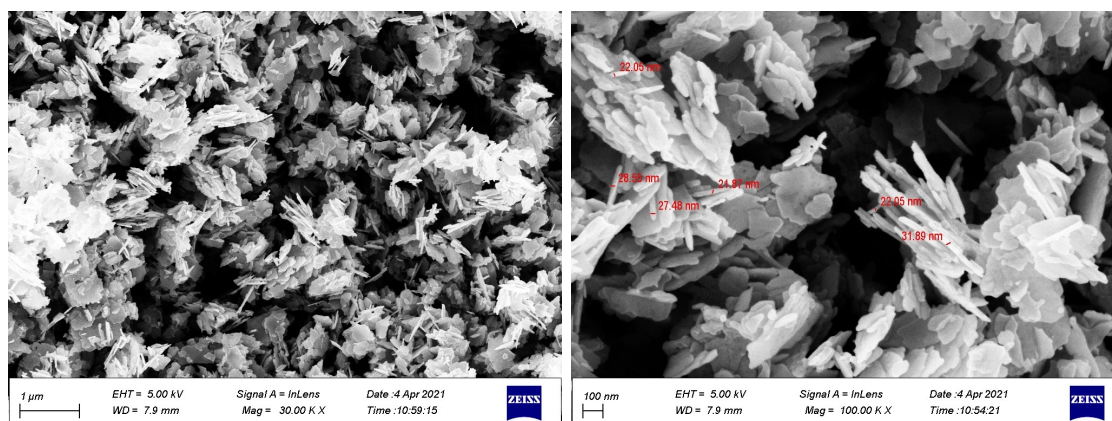
به منظور دستیابی به ساختار نهایی و همچنین حذف هرچه بیشتر ناخالصی‌ها، پس از خشک سازی، پودر درون کوره قرار داده شد؛ کوره طوری تنظیم شد تا دمای آن ظرف مدت زمان یک ساعت و چهل دقیقه از دمای محیط به دمای 400°C رسیده و به مدت دو ساعت در این دما باقی بماند. سپس مانده مرحله پخت کوره خاموش شده و دمای درون آن به تدریج پایین آمده تا به دمای محیط برسد.

۲.۴ مشخصه‌یابی نانوذرات اکسید روی

به منظور بررسی ساختار و صحت تشکیل نانوذرات اکسید روی از روش‌های مشخصه‌یابی، تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان (FESEM) و پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده گردید؛ همچنین برای بررسی گاف نواری، طیف جذبی، تهی‌جاها و ... از دستگاه فوتولومینسانس PL و UV-Visible استفاده شده است.

۱.۲.۴ مشخصه‌یابی FESEM

برای تصویر برداری به این روش از دستگاه FESEM ساخت شرکت زیس آلمان با مدل Sigma 300-HV استفاده شد. بر اساس تصاویر حاصل، ساختار اکسید روی تشکیل شده نانو صفحاتی با ضخامت‌های متغیر در بازه تقریبی $21 - 32\text{ nm}$ می‌باشد (شکل ۲.۴).



شکل ۲.۴: تصویر FESEM مربوط به اکسید روی

۲.۲.۴ مشخصه‌یابی XRD

بر اساس اطلاعات حاصل از XRD نمونه که در شکل (۲.۴) آمده است و دیتا شیت مربوط به آن، ساختار بلوری هگزاگونال بوده و ثابت‌های شبکه و زوایای آن به ترتیب :

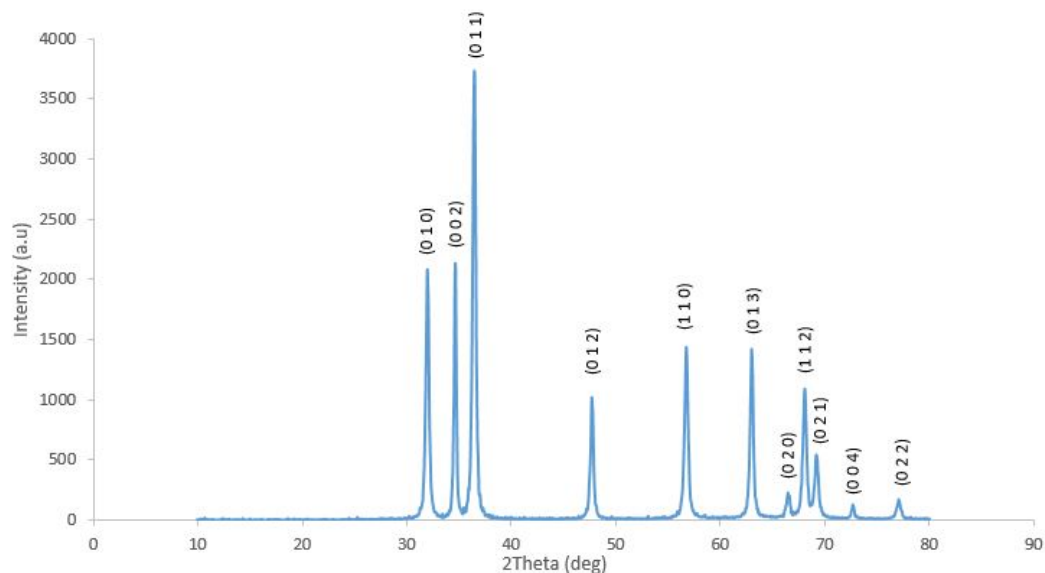
$$a = 3/234, b = 3/234, c = 5/177$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$

می‌باشند، همچنین حجم هر سلول واحد برابر $10^6 \text{ pm}^3 \times 46/89$ است. با استفاده از الگو حاصل از مشخصه‌یابی XRD و رابطه دبای شرر^۱ که در زیر آمده است می‌توان متوسط اندازه بلورک‌ها را نیز محاسبه کرد.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

در رابطه فوق D اندازه بلورک، K ضریب شکل بلور، λ طول موج دستگاه، β پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه و θ نیز زاویه پراش براگ^۲ می‌باشند [۳۷]. با استفاده از رابطه دبای شرر و پیک (۰۱۱) اندازه بلورک‌ها محاسبه شد که برابر است با $22/4 \text{ nm}$.



شکل ۳.۴: الگو XRD مربوط به اکسید روی سنتز شده.

مشخصه‌یابی این بخش توسط دستگاه XRD شرکت Panalytical مدل X'PertPro تهیه شد.

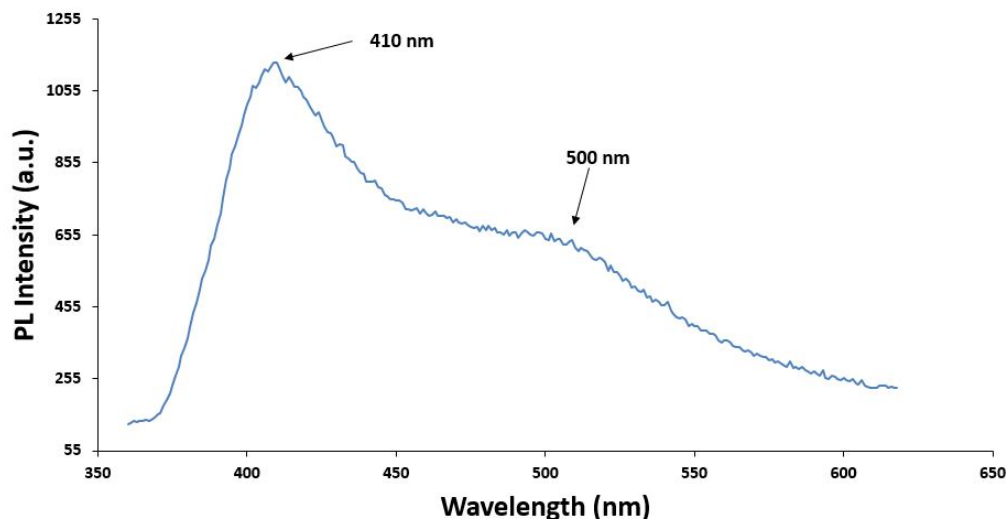
۳.۲.۴ مشخصه‌یابی PL

با استفاده از طیف مشخصه‌یابی PL می‌توان خواص لومینسان و اپتیکی ماده و همچنین نقایص شبکه را مورد بررسی قرار داد [۳۸]. نمونه مورد بررسی با استفاده از طول موج تحریک 320 nm و در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت، همان‌گونه که در شکل ۴.۴ نیز قابل مشاهده

^۱Debye-Scherrer

^۲Bragg

است نمونه در ناحیه فرابنفش دارای پیکی به مرکز 410 nm و همچنین پیک پهنی در ناحیه مرئی به مرکز تقریبی 500 nm می باشد.



شکل ۴.۴: طیف PL مربوط به نانو صفحات اکسید روی.

منشا پیک ناحیه فرابنفش که به پیک انتشار از لبه نوار و یا پیک انتقال نوار به نوار معروف است را به ترتیب می توان مربوط به بازترکیب اکسیتون های آزاد انتقالی از یک تراز جایگزیده در زیر نوار رسانش به نوار ظرفیت (انتشار اکسیتونی نزدیک به گاف نواری) و یا بازترکیب الکترون-حفره های حاصل از تحریک ماده با تابش دانست [۳۹، ۳۸، ۴۰]. با توجه به مطالب ذکر شده فوتون های گسیل شده ای که باعث رویت پیک فرابنفش در طیف فوتولومینسانس می شوند دارای انرژی ای در حدود انرژی گاف نواری ماده هستند، از این رو انرژی مرکز پیک فرابنفش تقریب مناسبی از گاف نواری مستقیم ماده خواهد بود [۴۱]؛ بر این اساس و با توجه به اینکه مرکز پیک مورد نظر برای نمونه ZnO مورد بررسی در 410 nm قرار دارد، انرژی گاف نواری ماده در حدود 3.24 eV خواهد بود.

پیک ناحیه مرئی که با عنوان پیک نوار سبز نیز شناخته می شود را به طور کلی به نقص های شبکه و ترازهای حاصل از آنها مرتبط می دانند؛ در رابطه با اکسید روی این نقایص می توانند تهی جاهای اکسیژن و یا روی، اکسیژن و یا روی بینابینی و ... در نظر گرفته شوند [۴۲، ۳۹]؛ در رابطه با نمونه اکسید روی مورد بررسی در این پایان نامه با توجه به رفتار n-type نمونه در سنجش بخار اتانول که در ادامه ی بحث در همین فصل به آن پرداخته شده، می توان گفت پیک مرئی نمونه مربوط به تهی جاهای اکسیژن است.

حضور تهی جاهای اکسیژن در ساختار بلوری نیمرسانا موجب ایجاد ترازهای انرژی در محدوده ممنوعه (گاف نواری) می شود که این امر علاوه بر اینکه به الکترون ها این امکان را می دهد که با انرژی کمتری خود را به نوار رسانش برسانند، موجب جداسازی زوج الکترون-حفره حاصل از تابش نور به نیمرسانا نیز می شود و این یعنی میزان بازترکیب زوج کمتر شده و

در نتیجه هر دو رویداد مقدار بار الکتریکی در دسترس را افزایش می‌دهند که امری مثبت در بحث حسگری است؛ از سوی دیگر تهی‌جا‌های سطحی اکسیژن به عنوان جایگاه‌های جذب سطحی، جذب شیمیایی اکسیژن را تسهیل و در نتیجه باعث بهبود عملکرد حسگر می‌شود [۴۳، ۱۵].

پهنای پیک‌ها و همچنین شدت آنها نیز می‌تواند بیان‌گر اطلاعاتی چون کیفیت ساختاری کریستال، نسبت سطح به حجم ماده و ... باشد؛ بدین صورت که افزایش کیفیت ساختاری و در واقع کاهش نقایص شبکه هم چون تهی‌جا‌ها و ... می‌تواند موجب قوی و باریک‌تر شدن پیک فرابنفش و همچنین سرکوب و ضعیف‌تر شدن پیک نوار سبز شود، از سوی دیگر پهنای این پیک با نسبت سطح به حجم ماده نسبت مستقیم دارد [۴۲، ۳۹]. با توجه به توضیحات ذکر شد و نگاهی به تصویر نمودار طیف PL شکل ۴.۴ پهنای دو پیک ذکر شده می‌تواند ناشی از چگالی بالای تهی‌جا‌های اکسیژن و همچنین نسبت سطح به حجم بالای نانوصفحات اکسید روی (شکل ۲.۴) باشد.

طیف سنج فوتولومینسانس به کار گرفته شده در این پایان‌نامه، مدل RF-6000 ساخته شرکت SHIMADZU می‌باشد.

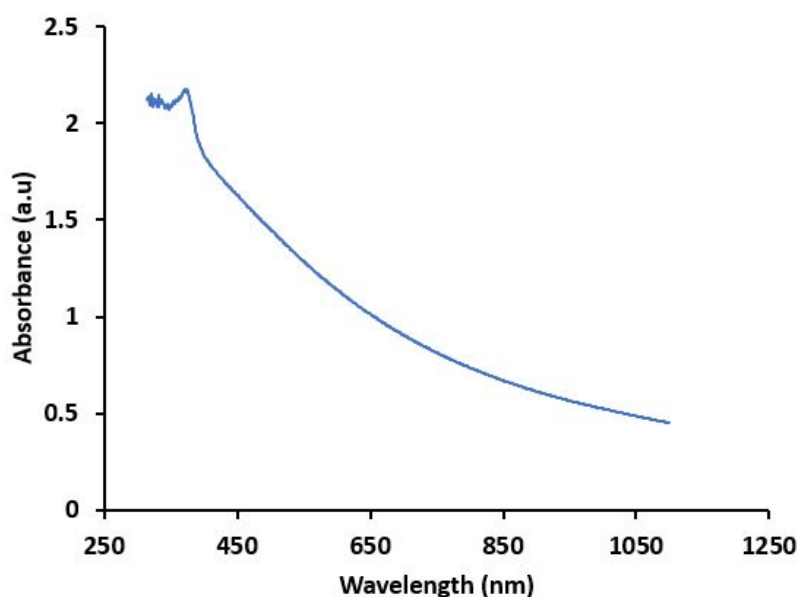
۴.۲.۴ مشخصه‌یابی UV-Visible

طیف جذبی حاصل از این مشخصه‌یابی که با استفاده از دستگاه ساخته شده توسط شرکت SHIMADZU مدل UV 1800 بصورت تقریبی از طول موج 315nm به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر دارای نویز شدیدی بود که این امر به این دلیل رخ داد که نانوذرات اکسید روی بر روی شیشه (لامل آزمایشگاهی) لایه‌نشانی شده بود از این رو بخاطر جذب و نویز بالای شیشه در این بازه طیفی، طیف حاصل دارای نویز زیادی بود در نتیجه از گذارش آن صرف نظر شد؛ آنچه از طیف گزارش شده در نمودار شکل ۵.۴ قابل مشاهده است، میزان جذب نمونه با کاهش طول موج (افزایش انرژی) افزایش می‌یابد و با رسیدن به محدوده فرابنفش این تغییرات به صورت نمایی در می‌آید و در نهایت در طول موج 374nm به بیشترین میزان خود رسیده و پس از آن کاهش می‌یابد.

با توجه به اینکه طول موج تحریک ماده فعال سنسور در این پایان‌نامه دو طول موج 360nm و 390nm بوده و هر دو در ناحیه فرابنفش و نزدیک به پیک جذبی ماده فعال است از این رو جذب مناسب فوتون‌های فرودی توسط ماده فعال و تولید حداکثری زوج الکترون-حفره در این ماده انتظار می‌رود که مطلوب فرآیند حسگری تحت تابش است.

یکی از روش‌های مرسوم محاسبه گاف نواری نیم‌رساناها استفاده از اطلاعات مربوط به مشخصه‌یابی UV-Visible (میزان جذب ماده) است. برای این منظور از فرمول زیر استفاده می‌شود.

$$\alpha(\nu)h\nu = B(h\nu - E_{\text{gap}})^m$$

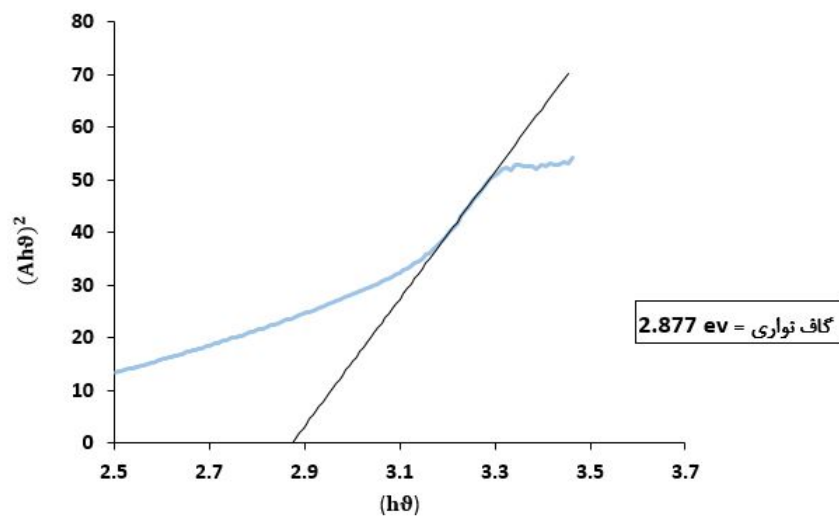


شکل ۵.۴: نمودار طیف جذبی مربوط به اکسید روی در بازه طول موجی ۳۱۵–۱۱۰۰ nm

که در آن انرژی فوتون فرودی $(\frac{1240}{\lambda})$ ، عدد ثابت، E_{gap} انرژی گاف نواری، m عددی مرتبط با نوع گاف نواری است و متناسب به نوع گاف نواری می‌تواند اعداد $\frac{1}{5}$ ، $\frac{2}{5}$ و $\frac{3}{5}$ را اختیار کند که به ترتیب برای گاف نواری مجاز و غیر مجاز مستقیم و مجاز و غیر مجاز غیر مستقیم در نظر گرفته می‌شود؛ در آخر $\alpha(\nu)$ نیز ضریب جذب است و با استفاده از رابطه

$$\alpha(\nu) = \frac{2/3 \times Abs(\lambda)}{d}$$

قابل محاسبه است که در آن Abs معرف میزان جذب و d نیز ضخامت لایه است [۴۴]. با استفاده از مطالب یاد شده و توجه به اینکه گاف نواری اکسید روی مستقیم ($m = \frac{1}{5}$) است، نمودار $(Abs(\nu)h\nu)^2$ بر حسب انرژی رسم شد، سپس با مماس کردن یک خط راست با بخش خطی نمودار یاد شده، محل تلاقی خط رسم شده با محور انرژی در واقع همان انرژی گاف نواری ماده است (شکل ۶.۴). با توجه به گاف نواری محاسبه شده در این بخش مشاهده می‌شود که مقدار آن در بخش مشخصه‌یابی PL نیز با تقریب خوبی تخمین زده شده است.



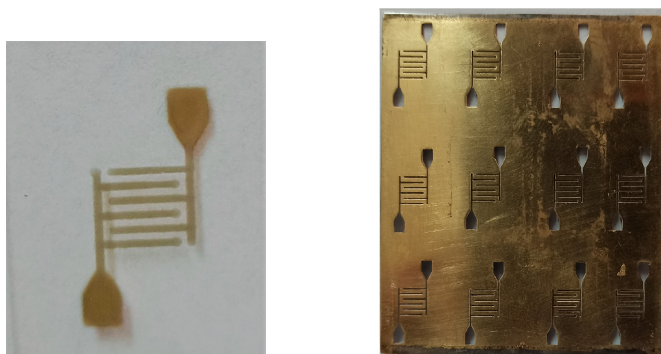
شکل ۶.۴: نمودار مربوط به محاسبه گاف نواری.

۳.۴ ساخت حسگر

با توجه به آنچه در فصل یک مطرح شد اجزای تشکیل دهنده حسگر MOS عبارتند از: زیرلایه، الکتروود، گرم کن و لایه فعال حسگری؛ البته در این پایان نامه با توجه به اینکه منبع تحریک ماده فعال حسگر تابش نور فرابنفش است در نتیجه گرم کن از ساختار سنسور حذف شده است. در رابطه با فرآیند الکتروود گذاری دو راه کار وجود دارد، اول آن که الکتروود بر روی سطح زیرلایه لایه نشانی شود و دوم آن که پس از لایه نشانی ماده فعال بر روی زیر لایه، الکتروود بر روی لایه فعال لایه نشانی شود؛ در این پایان نامه حالت اول مد نظر قرار گرفت که در ادامه مختصراً شرح داده شده است. پس از انجام فرآیند الکتروود گذاری با استفاده از دستگاه کند و پاش، در ادامه و به منظور تکمیل مراحل ساخت حسگر ماده فعال با استفاده از روش دراپ کست لایه نشانی شد.

۱.۳.۴ فرآیند الکتروود گذاری

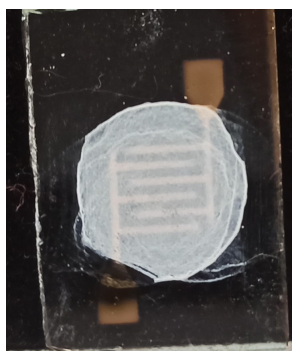
ابتدا تعدادی لامل آزمایشگاهی را به خوبی شسته و خشک می کنیم تا چسبندگی الکتروود به سطح لامل بهبود یابد؛ به منظور لایه نشانی الکتروود بر روی زیرلایه از دستگاه کند و پاش رو میزی DC استفاده شده و با توجه به اینکه رسانایی الکتریکی الکتروود نیز امری مهم است تارگت طلای دستگاه کند و پاش به کار گرفته شد. اما به منظور پیاده سازی طرح الکتروود بر روی زیرلایه، ابتدا یک ماسک استیل (۷.۴آ) به خوبی بر روی زیرلایه قرار داده و ثابت شد، آنگاه زیرلایه و ماسک درون دستگاه قرار داده شده و الکتروودی با ضخامت 120 nm بر روی سطح زیرلایه لایه نشانی شد (۷.۴ب).



شکل ۷.۴: (آ) تصویر مربوط به ماسک مورد استفاده در فرآیند الکتروود گذاری. (ب) لام آزمایشگاهی الکتروود گذاری شده.

۲.۳.۴ لایه نشانی ماده فعال حسگری به روش دراپ کست

زیرلایه‌ها پس از الکتروود گذاری آماده‌اند تا لایه فعال حسگری نیز بر روی آن‌ها لایه نشانی شود که برای این منظور از روش لایه نشانی دراپ کست استفاده شد. به منظور لایه نشانی به روش دراپ کست لازم است ابتدا محلولی با غلظت مناسب تهیه شود برای این منظور مقداری اتانول پودر سنتز شده اکسید روی درون ظرفی مناسب ریخته شده و سپس به آن مقداری اتانول اضافه شد و در نهایت ظرف مورد نظر درون دستگاه اولتراسونیک قرار گرفته تا پودر به خوبی درون اتانول حل شود. پس از تهیه محلول با استفاده از یک میکروپیپت یک قطره از محلول برای بخش الکتروود گذاری شده زیرلایه قرار می‌گیرد و پس از خشک شدن آن قطره‌ای دیگر اضافه می‌شود، این روند تا دستیابی به لایه دلخواه ادامه می‌یابد. به منظور تسریع در عمل خشک شدن قطرات می‌توان زیرلایه را بر روی یک هیتر با دمای مناسب قرار داد و یا از یک فن به منظور ایجاد جریان هوای ملایم استفاده کرد. نمونه‌ای از حسگر ساخته شده مطابق با مراحل یاد شده در شکل (۸.۴) آمده است.



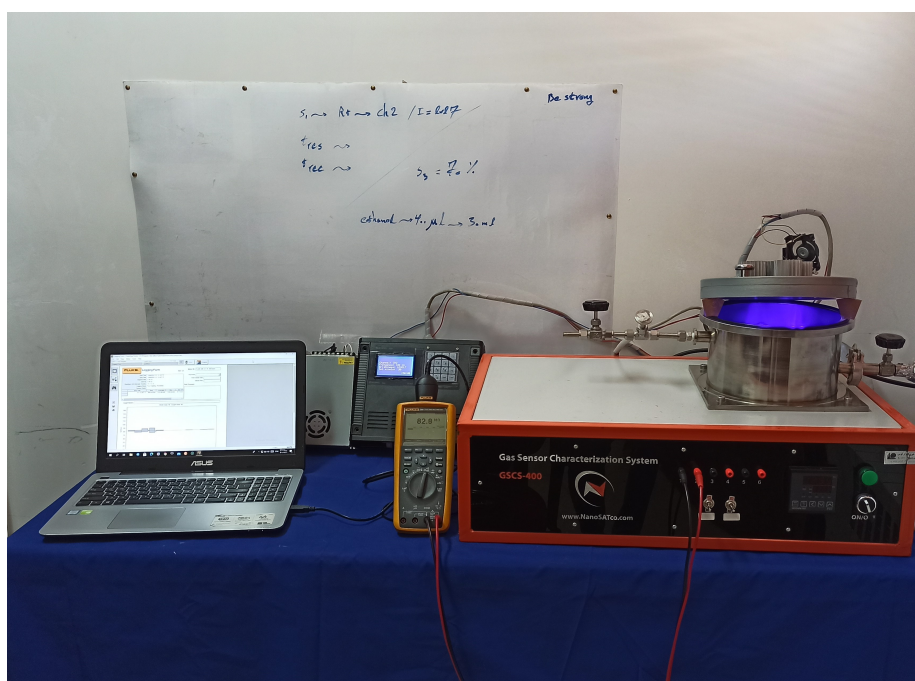
شکل ۸.۴: حسگر اکسید روی لایه نشانی شده با روش دراپ کس.

۴.۴ حسگری گاز اتانول

تست‌های حسگری مورد نیاز با استفاده از سیستم حسگری گاز NanoSATco.GSCS-480 ساخته شده توسط شرکت نانو شرق ابزار توس و در آزمایشگاه سولار-سنس صورت گرفت. در این بخش برای بررسی خصوصیات حسگری سنسور نانوساختار اکسید روی ساخته شده از فعال‌سازی تابشی استفاده شده است. لازم به ذکر است تمامی تست‌های صورت گرفته در این بخش در دمای اتاق صورت گرفته، گاز زمینه هوا و گاز هدف نیز بخار اتانول بوده است.

۱.۴.۴ معرفی اجزای مختلف سیستم حسگری مورد استفاده

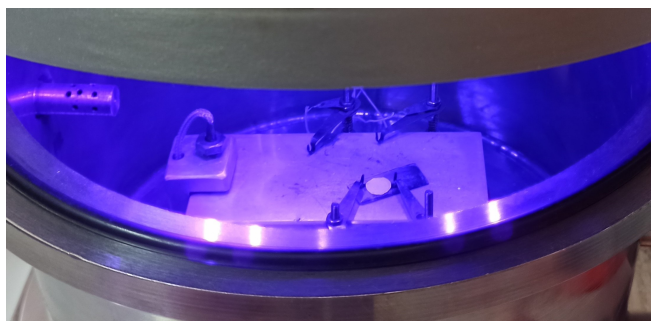
مطابق شکل ۹.۴ سیستم حسگری مورد استفاده دارای چند بخش مختلف به شرح زیر است:



شکل ۹.۴: سیستم حسگری گاز NanoSATco.GSCS-480

محفظه حسگری

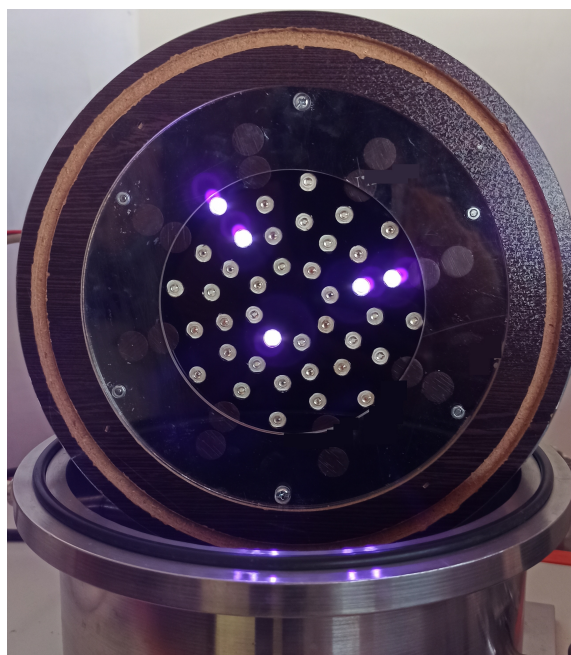
این محفظه از جنس استیل بوده که دارای بخش‌های مختلفی همچون ورودی و خروجی گاز، هیتر، نگه‌دارنده سنسور، پروب و سیم‌های ارتباطی میان حسگر و مولتی متر، درب تابشی و غیره می‌باشد. شکل ۱۰.۴ نمایی از درون محفظه حسگری را نشان می‌دهد.



شکل ۱۰.۴: نمای داخلی محفظه حسگری به همراه سنسور مورد بررسی

درب تابشی و سیستم کنترلی

سیستم حسگری مورد استفاده مجهز به درب تابشی (شکل ۱۱.۴) شامل هشت طول موج مختلف بوده که منبع هر یک از آن‌ها LED می‌باشد. فاصله مرکز صفحه‌ای که شامل منابع نوری است تا سطح حسگر قرار گرفته بر روی نگهدارنده $7/6\text{ cm}$ می‌باشد. از میان هشت طول موج موجود دو مورد در ناحیه فرابنفش، چهار مورد در ناحیه مرئی طیف و دو طول موج باقی مانده در ناحیه مادون قرمز قرار دارند. از دیگر قابلیت‌های سیستم امکان تغییر شدت تابشی هر یک از طول موج‌ها در هفت شدت مختلف می‌باشد. در این پایان‌نامه از دو طول موج فرابنفش (360 nm و 390 nm) این سیستم در شدت‌های مختلف استفاده شد. نکته قابل توجه در رابطه با شدت‌های تابشی طول موج‌های مختلف این است که سطوح شدتی طول موج‌های مختلف با یک‌دیگر متفاوت است که در ادامه شدت تابشی مربوط به هر طول موج گزارش شده است.



شکل ۱۱.۴: تصویر درب تابشی دستگاه حسگری.

مولتی متر

به منظور بررسی تغییرات مقاومتی حسگر و همچنین ثبت داده های حاصله در حین فرآیند حسگری نیاز است از مولتی متری که قادر به جمع آوری داده باشد و یا از طریقی قادر به ارتباط با یک کامپیوتر باشد استفاده گردد، که به این منظور در این سیستم حسگری از مولتی متر فلوکه (FELUKE 280 TRUE RMS MULTIMETER) استفاده شده است.

۲.۴.۴ آماده سازی سیستم حسگری و سنسور

از آنجا که منابع نوری سیستم یاد شده برای رسیدن به شرایط پایدار و شدت تابشی یکنواخت نیاز به گذر زمان دارند در نتیجه پیش از شروع هر تست به صورت تقریبی LED های مورد نظر به مدت ۱۰-۵ دقیقه زودتر روشن شدند؛ علاوه بر این برای دستیابی به شرایط پایدار الکتریکی (به صورت خاص مقاومت الکتریکی) حسگر، نیاز است پیش از شروع سنجش مدتی حسگر تحت شرایط تابشی مد نظر قرار گیرد. رعایت این امر موجب افزایش پاسخ و بهبود سیگنال خروجی می شود. شایان ذکر است با توجه به گاف نواری محاسبه شده برای نمونه در بخش مشخصه یابی PL (3.024eV) و UV-Visible (2.877eV) و انرژی تابشی دو طول موج دستگاه ($E_{390} = 3.18\text{eV}$ و $E_{360} = 3.44\text{eV}$) نتیجه مورد انتظار از تحت تابش قرار گرفتن حسگر، کاهش مقاومت الکتریکی حسگر در نتیجه تولید زوج الکترون-حفره و فراهم شدن انرژی برای الکترون ها به منظور غلبه بر گاف نواری و رسیدن آن ها به نوار رسانش است؛ سنسور مورد بررسی این انتظار را برآورد کرده و مقاومت الکتریکی آن که پیش از تابش نور بر سطح حسگر خارج از رنج قابل اندازه گیری مولتی متر دستگاه حسگری ($500\text{M}\Omega$) بود حدوداً به کمتر از $200\text{M}\Omega$ رسید.

۳.۴.۴ فرآیند حسگری گاز اتانول

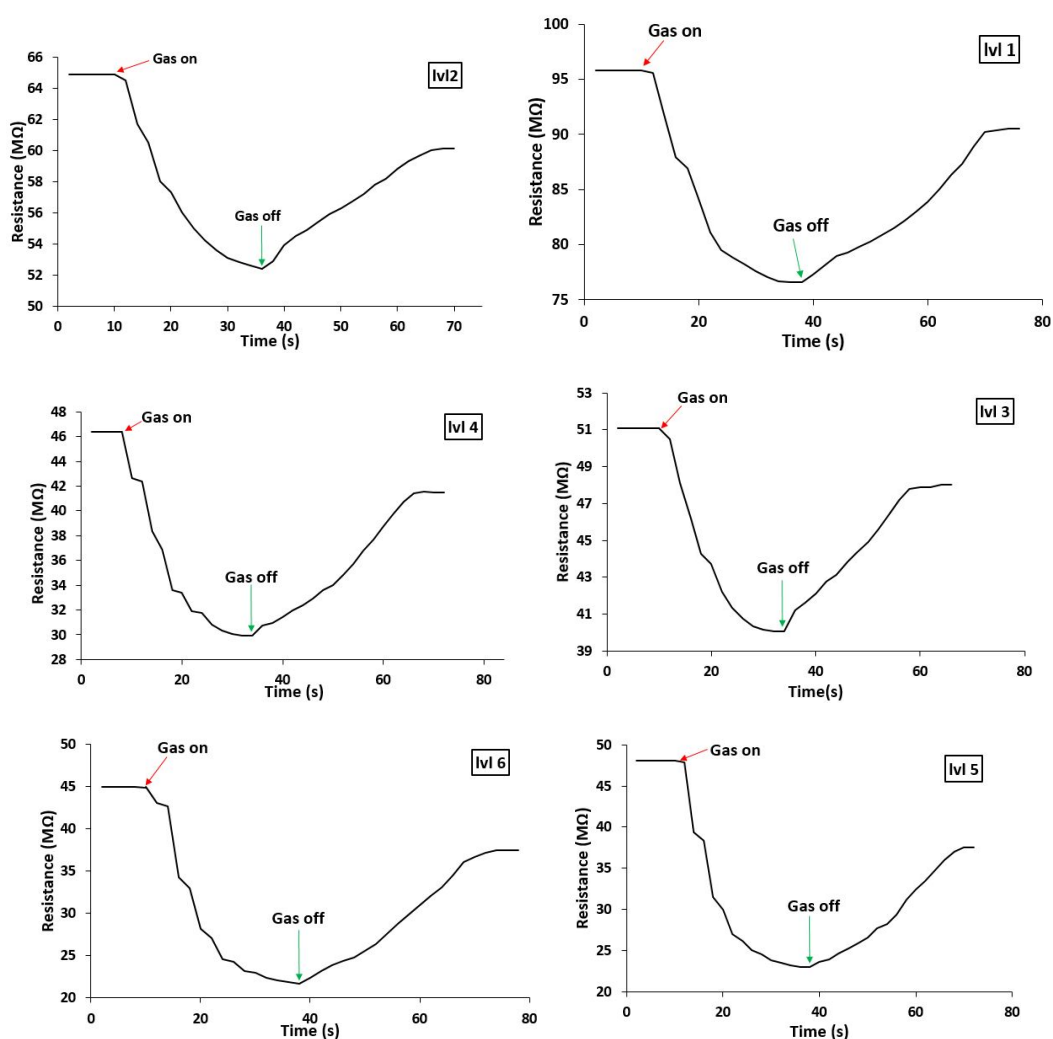
سیستم حسگری بر روی طول موج 390 nm و پایین ترین شدت تابشی تنظیم شد آن گاه پس از پایدار شدن مقاومت پایه سنسور تحت تابش، مقداری گاز اتانول وارد محفظه حسگری شد تا غلظت اتانول درون محفظه از صفر به حدود 500 ppm برسد. پس از ورود بخار اتانول به درون محفظه دستگاه، مقاومت سنسور مطابق انتظار کاهش یافته تا به سطح نسبتاً پایدار جدیدی رسید سپس با خروج همزمان گاز درون محفظه و ورود هوای عاری از بخار اتانول مقاومت سنسور افزایش یافته و به اصطلاح سنسور بازیابی شد.

پس از طی فرآیند حسگری برای شرایط ذکر شده، به منظور واجد کامل عناصر احتمالی به جای مانده بر روی سطح، از سنجش قبل و بازگشت حسگر به شرایط اولیه برای مدتی (حدود ده دقیقه) سنسور در شرایط محیطی قرار گرفت سپس با بالا بردن شدت تابش، مراحل یاد شده در بالا برای شدت های تابشی دیگر این طول موج نیز صورت گرفت. شدت های تابشی

مختلف طول موج 390nm نانومتر در جدول ۱.۴ قابل مشاهده است. نمودار تغییرات مقاومت بر حسب زمان برای شدت‌های تابشی مختلف طول موج 390nm نانومتر در شکل ۱۲.۴ آمده است.

جدول ۱.۴: شدت‌های مختلف طول موج 390nm بر حسب (mW/cm^2) .

lvl6	lvl5	lvl4	lvl3	lvl2	lvl1
۲/۸۶۹	۲/۳۰۵	۱/۸۶۷	۱/۴۰۹	۰/۹۱۵	۰/۴۷۴

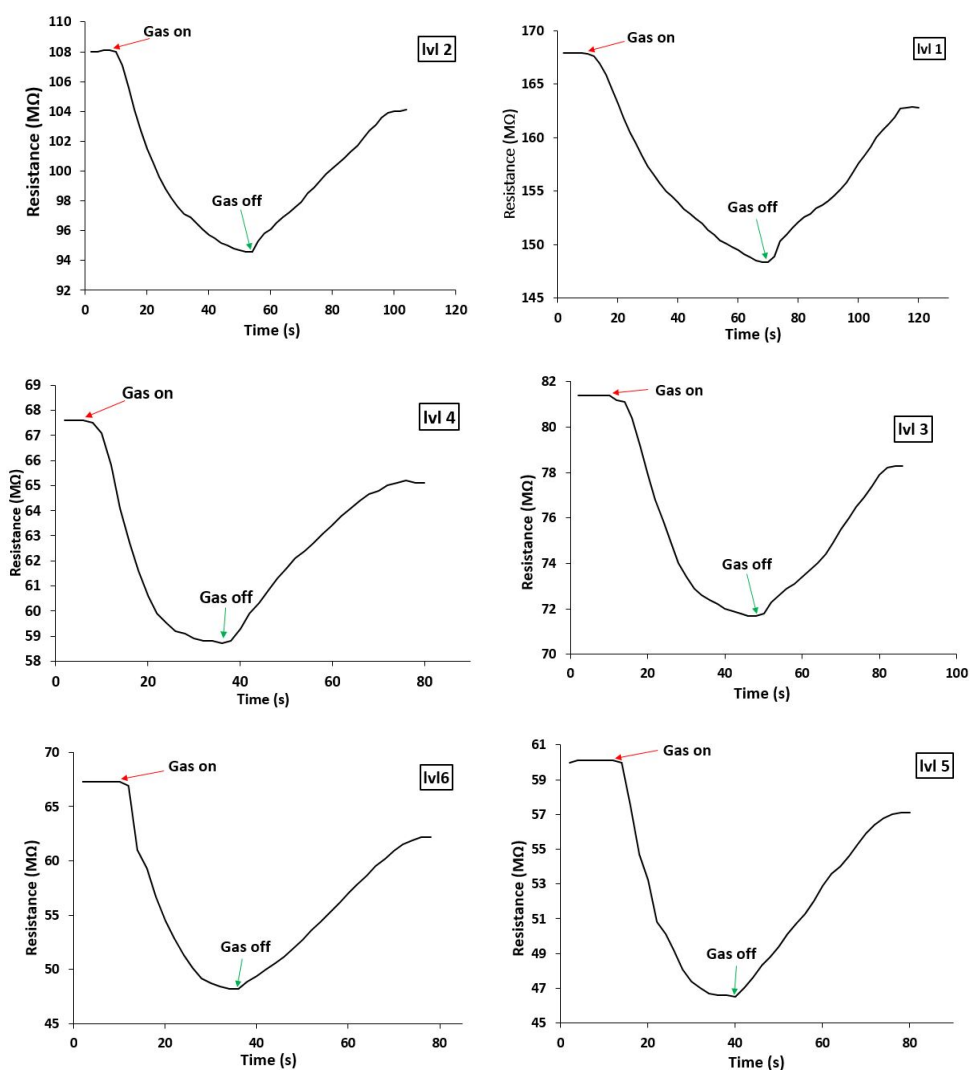


شکل ۱۲.۴: نمودار مقاومت الکتریکی بر حسب زمان برای شدت‌های مختلف طول موج 390nm

به طریق مشابه آنچه توضیح داده شد برای شدت‌های مختلف طول موج 360 nm نانومتر (جدول ۲.۴) نیز سنجش گاز اتانول صورت گرفت که نمودار تغییرات مقاومت نسبت به زمان آن‌ها در شکل ۱۳.۴ قابل مشاهده است.

جدول ۲.۴: شدت‌های مختلف طول موج 360 nm بر حسب (mW/cm^2) .

lvl6	lvl5	lvl4	lvl3	lvl2	lvl1
۰/۷۶۰	۰/۷۱۹	۰/۶۴۸	۰/۵۵۵	۰/۳۹۳	۰/۲۱۸

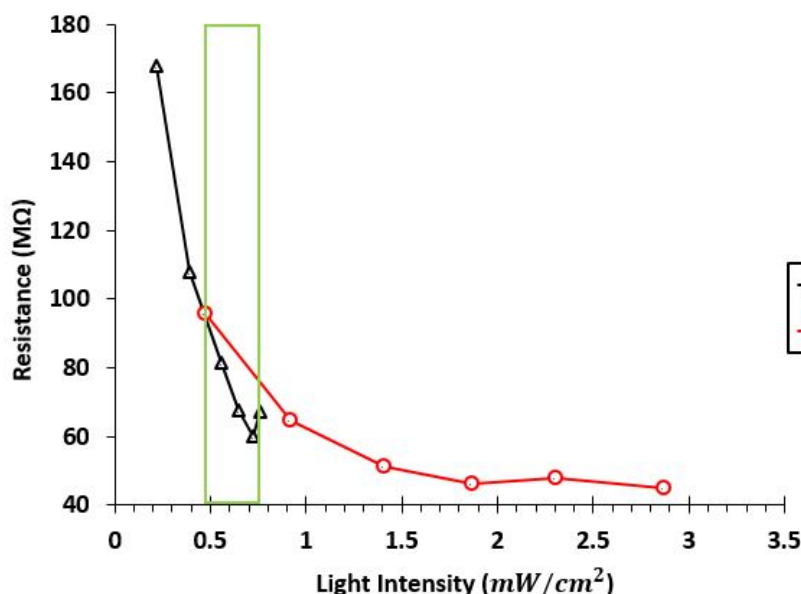


شکل ۱۳.۴: نمودار مقاومت الکتریکی بر حسب زمان برای شدت‌های مختلف طول موج 360 nm

از آنجا که مقایسه و تحلیل اطلاعات حاصل از سنجش گاز با استفاده از نمودارهایی که معرف تنها یک حالت سنجش هستند (شکل‌های ۱۳.۴ و ۱۲.۴) دشوار است، در نتیجه پارامترهای حسگری را از داده‌های مربوط استخراج و نمودارهایی گویاتر رسم شد که در ادامه به آنها پرداخته می‌شود.

۴.۴.۴ بررسی تغییرات مقاومت پایه سنسور بر حسب تغییر شدت تابش و طول موج

تغییرات مقاومت پایه سنسور به منظور بررسی تاثیر تغییرات شدت تابش بر ماده حسگری و آگاهی نسبی از تغییرات مقاومت الکتریکی حسگر صورت گرفت. نمودار تغییرات مقاومت پایه بر حسب تغییرات شدت تابش در شکل ۱۴.۴ آمده است.



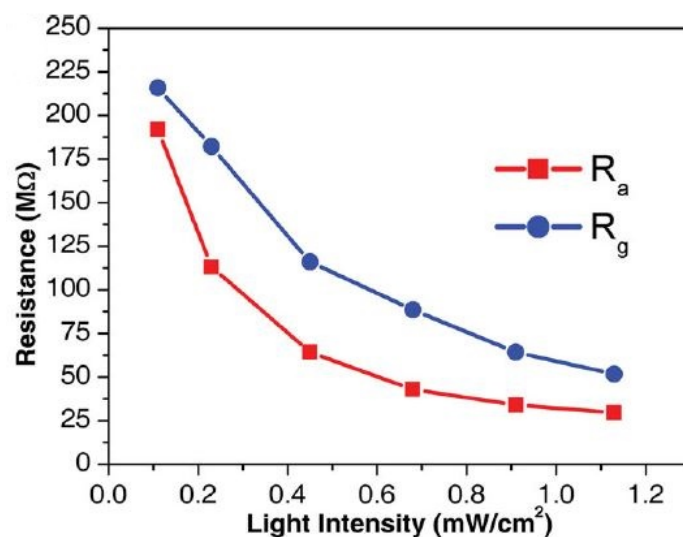
شکل ۱۴.۴: نمودار مربوط به مقاومت پایه نسبت به شدت هر دو طول موج ۳۶۰ و ۳۹۰ نانومتر

آنچه از نمودارها قابل استنباط است در مورد هر دو طول موج با افزایش شدت، مقاومت الکتریکی سنسور به طور کلی کاهش می‌یابد؛ همان گونه که در فصل دوم اشاره شد اکسیژن‌های جذب شده بر روی سطح و در غیاب تابش ($O_2^-(ads)$) به نسبت اکسیژن‌های جذبی تحت تابش ($O_2^-(hv)$) وابستگی بیشتری به سطح دارند و این امر جز مزیت‌های $O_2^-(hv)$ به شمار آمد. از سویی می‌دانیم با شروع تابش و تولید زوج الکترون-حفره، حفره‌ها نیز به مانده الکترون به سمت سطح ماده می‌روند و باعث واجذب $O_2^-(ads)$ می‌شوند و از سویی دیگر الکترون‌های حاصل از تابش باعث تشکیل $O_2^-(hv)$ شده و نتیجه این تغییرات ایجاد یک سطح تعادلی جدید برای بارهای الکتریکی و عرض ناحیه تخلیه می‌شود. باید دقت کرد که هرچه عرض ناحیه تخلیه بیشتر باشد جدایی بین حامل‌های بار (الکترون-حفره) بیشتر خواهد بود و در نتیجه

الکترون‌های بیشتری قادر به شرکت در واکنش با اکسیژن بر روی سطح هستند و این یعنی ناحیه تخلیه بزرگتری در دسترس خواهد بود که البته گسترش این ناحیه نیز محدودیت دارد (به طور مثال می‌تواند همه ذره را در بر گیرد و گسترش بیش از این امکان پذیر نیست). در کنار این مسائل باید در نظر داشت که برخی از الکترون‌ها نیز در تله‌ها به دام می‌افتند. اما در مجموع چگالی بار در نیم‌رسانای تحت تابش بیشتر از نیم‌رسانا در غیاب تابش است. برآیند این اتفاقات در کنار تغییرات سدهای پتانسیل مرز دانه‌ای، (که به واسطه نانو ساختار بودن ماده تعداد بسیار زیادی از آن‌ها در ماده وجود دارد.) تعیین کننده رسانش الکتریکی و به تبع آن مقاومت الکتریکی ماده خواهند بود [۴۵].

در طی فرآیندهای ذکر شده ناحیه تخلیه گسترش یافته و ارتفاع سدهای پتانسیل افزایش می‌یابد اما چگالی حامل‌های تولید شده بر اثر تابش فرابنفش بالا بوده و در نتیجه بر سایر موارد غالب شده و موجب کاهش مقاومت ماده می‌شود که در نمودارهای شکل ۱۴.۴ قابل مشاهده است؛ اما شیب نمودار و در واقع کاهش مقاومت به مرور کم می‌شود که این بیانگر شکل‌گیری سد پتانسیل مرتفع‌تر است و این یعنی جابجایی برای حامل‌های بار سخت‌تر می‌شود، از سویی چگالی حامل‌ها در این شدت‌های تابشی بالا بوده و این یعنی جمعیت آماری بیشتری از الکترون‌ها که قادر به عبور از سدهای پتانسیل هستند موجود است که مانع از افزایش مقاومت الکتریکی شده و از طرفی ارتفاع سد در حدی قرار دارد که باعث می‌شود مقاومت الکتریکی در این شدت‌ها در رنج نسبتاً مشخصی قرار گیرد.

برای افزایش تولید زوج الکترون-حفره باید تعداد بیشتری از فوتون‌هایی که شرایط لازم را دارند به سطح ماده برسد و این امر با افزایش شدت و یا انتخاب طول موجی با انرژی مناسب (منطبق‌تر با گاف نواری ماده) و یا هر دو آنها میسر می‌شود؛ با توجه به نمودار شکل ۱۴.۴ در بازه شدتی مشابه برتری با طول موج ۳۶۰ نانومتری است که دارای انرژی بیشتری می‌باشد.

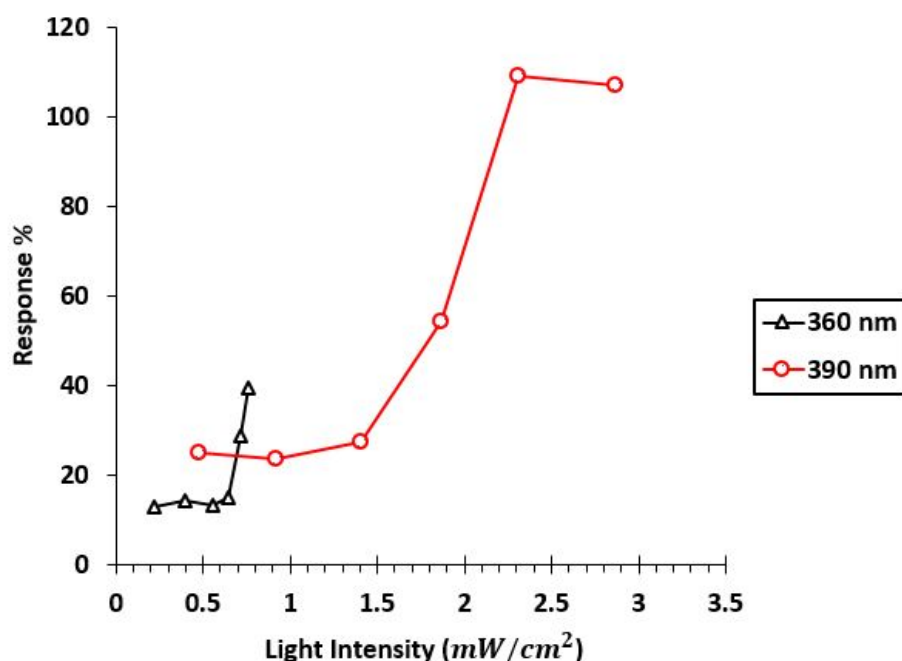


شکل ۱۵.۴: نمودار مقاومت حسگر بر حسب شدت تابش در مجاورت هوا (R_a) و در مجاورت گاز هدف (R_g) [۴۶].

بر اساس گزارش یک کار تحقیقاتی که در آن از حسگر نانوسیم هسته-پوسته CdS/ZnO به منظور سنجش گاز نیتروژن دی اکسید با غلظت 100 ppb در دمای اتاق و تحت تابش با طول موج 468 nm و تغییرات شدت تابشی استفاده کردند، با افزایش شدت تابش، مقاومت حسگر هم در مجاورت هوا و هم در مجاورت گاز هدف، کاهش یافته است (شکل ۱۵.۴)، و به مرور شیب تغییرات نمودار کاهش یافته که علت آن را به اشباع مقاومت ماده و در واقع اشباع جریان حسگر تحت شدت های تابشی بالا دانسته اند [۴۶].

۵.۴.۴ تغییرات پاسخ حسگر نسبت به تغییرات شدت تابش

همان گونه که از قبل اشاره شد موارد متعددی بر فرآیند حسگری و در نتیجه پارامترهای آن از جمله پاسخ تاثیر می گذارند، از این رو انتظار می رود پاسخ و سایر پارامترهای حسگری تحت شرایط مختلف محیطی برای یک سنسور مشخص متفاوت باشد. در شکل ۱۶.۴ نمودار تغییرات پاسخ نسبت به تغییر شدت نور تابشی برای دو طول موج 360° و 390° نانومتر قابل مشاهده است.



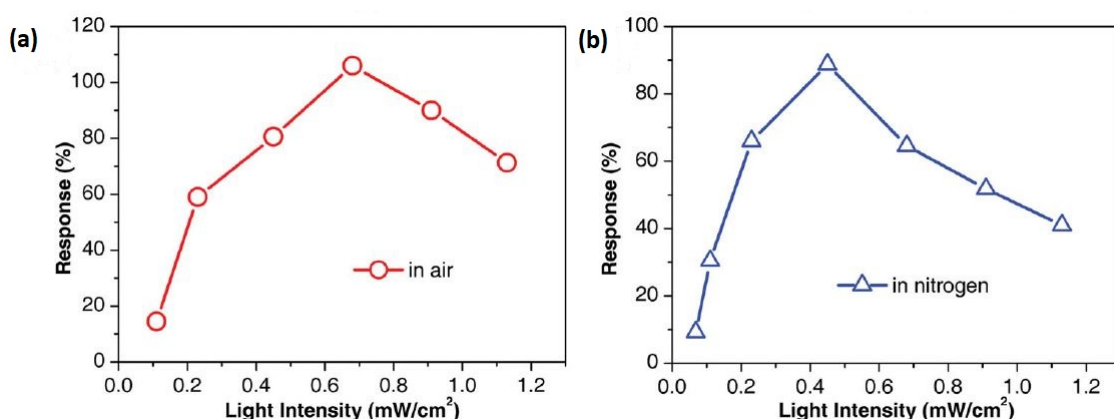
شکل ۱۶.۴: نمودار مربوط به پاسخ نسبت به شدت هر دو طول موج 360° و 390° نانومتر در دمای اتاق.

پیش از بیان هرچیزی، بیان این مسئله ضروری است که قطعه حسگری ساخته شده در این پایان نامه در دمای اتاق و در غیاب تابش هیچ گونه پاسخی نسبت به گاز هدف (اتانول) از خود نشان نداده است.

از آنجا که بخار اتانول گازی کاهنده است هنگامی که در مجاورت سطح حسگر قرار بگیرد با یون های اکسیژن جذب شده بر روی سطح ($O_2^-(h\nu)$) وارد واکنش شده که حاصل آن واجذب

یون اکسیژن و در نتیجه آزاد شدن الکترون به سوی نوار رسانش نیم‌رسانا خواهد بود؛ در نتیجه علاوه بر اینکه با واجذب اکسیژن از روی سطح، ارتفاع سد پتانسیل سطحی کاهش می‌یابد که ترابرد راحت‌تر حامل‌های بار را در پی خواهد داشت، موجب افزایش چگالی الکترون‌ها شده که خود باعث رسانش بهتر می‌شود در نتیجه‌ی هر دو رویداد رسانش افزایش و مقاومت الکتریکی نیم‌رسانا کاهش می‌یابد که در واقع این تغییر مقاومت همان سیگنال حسگری مد نظر است.

به میزانی که سیگنال حاصل یا همان تغییرات مقاومت الکتریکی شدیدتر باشد، سنسور به حضور گاز هدف پاسخ مطلوب‌تری داده است، آنچه به وضوح در هر دو نمودار موجود در شکل ۱۶.۴ قابل مشاهده است تغییرات شدید و نمایی در پاسخ سنسور است، با توجه به شدت‌هایی که این اتفاق در آن‌ها روی داده است و مطالب بیان شده در بخش قبل، می‌توان این گونه بیان کرد که در شدت‌های مد نظر مقدار زیادی بار الکتریکی برای جابجایی درگیر سدهای پتانسیل پیش روی خود هستند که با ورود گاز اتانول و واکنش آن با عامل تشکیل این سدها ($O_2^-(h\nu)$) ارتفاع سد ها کم شده و یا به نوعی سد پتانسیل از بین می‌رود که نتیجه آن امکان ترابرد راحت برای میزان عظیمی حامل بار است (که البته علاوه بر حامل‌های درگیر با سدهای پتانسیل باید چگالی قابل توجه الکترون‌های آزاد شده از قید اکسیژن‌های جذب شده را نیز مد نظر قرار داد). در رابطه با تغییر رفتار پاسخ سنسور در طول موج 390 نانومتر در شدت $2/869 \text{ mW/cm}^2$ باید گفت اتفاق پیش آمده بر خلاف تئوری حسگری بوده اما می‌توان آن را با غلبه نرخ واجذب بر نرخ جذب سطحی در این شدت توجیح کرد [۲۹]، همچنین موارد مشابهی در فصل دو همین پایان‌نامه، بخش تاثیر شدت تابش بر حسگری مورد بررسی قرار گرفته است، علاوه بر آن مورد مشابهی در رفرنس ۴۵ همین پایان‌نامه رخ داده است (شکل ۱۷.۴)



شکل ۱۷.۴: نمودار پاسخ نسبت به شدت تابش فرودی در دو گاز زمینه متفاوت، (a) هوا و (b) نیتروژن [۴۶].

اطلاعات مرتبط با سنجش گاز در این مقاله در انتهای بخش قبل قابل مشاهده است، اما نکته قابل توجه آن است که گردآورندگان مقاله به منظور تایید اینکه شدت بهینه رخ داده

مربوط به حضور گاز هدف بوده و نه اکسیژن موجود در هوا (گاز زمینه)، آن‌ها سنجش ذکر شده را با استفاده از گاز نیتروژن به عنوان گاز زمینه تکرار کردند اما همان‌گونه که در قسمت (b) تصویر بالا نیز قابل مشاهده است، شدت بهینه باز هم رخ داده است در نتیجه شدت بهینه مرتبط با تاثیر گاز هدف می‌باشد؛ آن‌ها دلیل اتفاق افتادن حالت بهینه شدت را به فراهم شدن شرایط واجذب راحت‌تر گاز هدف در حضور تابش دانسته که با افزایش شدت تابش واجذب گاز نیتروژن دی‌اکسید نیز افزایش می‌یابد، از این رو کنترل شدت تابش امری موثر در دستیابی به حداکثر پاسخ می‌باشد.

بر همین اساس با افزایش شدت در طول موج 360nm هم احتمال ظاهر شدن شدت تابشی بهینه وجود دارد که متأسفانه به دلیل محدودیت دستگاه در این طول موج ادامه روند مقدور نبود. بیان مجدد این نکته ضروری است که از حالت بوجود آمده در نمودار مربوط به طول موج 390 نانومتر، یعنی شدت بهینه تابش، می‌توان در امر گزینشگری بهره برد.

۶.۴.۴ تغییرات زمان پاسخ، زمان بازیابی و سرعت تغییر مقاومت حسگر

تشخیص به موقع و سریع برخی گازهای خطرناک در محیط‌هایی مانده معادن، صنایع نفت و گاز، منازل و غیره امری حیاتی به شمار می‌آید، از سویی پل ارتباطی میان واحد پردازش اطلاعات سیستم‌های ایمنی و محیط اطراف سنسورها می‌باشند از این رو کوتاهی زمان پاسخ سنسور از اهمیت بالایی برخوردار است، اما باید دقت شود در برخی موارد در عین کوتاهی زمان پاسخ، سنسور پاسخ مناسبی نشان نمی‌دهد به همین دلیل در این پایان‌نامه تصمیم گرفته شد پارامتر دیگری به عنوان سرعت تغییر مقاومت الکتریکی حسگر نیز مطرح گردد. پارامتر سرعت تغییر مقاومت الکتریکی حسگراز رابطه زیر قابل محاسبه است:

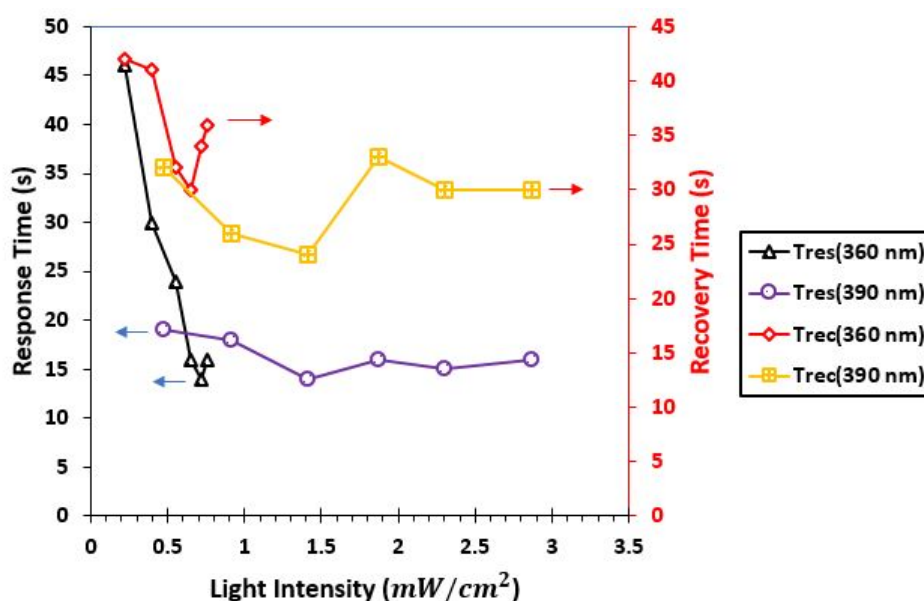
$$V_{res} = \frac{|R_a - R_g|}{\Delta(T)}$$

که در آن همان‌گونه که در فصل یک نیز معرفی شد، مقاومت حسگر در هوا و در حضور گاز هدف به ترتیب با نمادهای R_g و R_a نمایش داده شده و مدت زمان تغییرات مقاومت الکتریکی سنسور از R_a به R_g را با نماد $\Delta(T)$ مشخص شده است؛ دقت شود که زمان پاسخ با $\Delta(T)$ متفاوت است.

در صورت کسر فوق بر خلاف پاسخ حسگر، تنها اختلاف مقاومت بین دو حالت هوا و گاز هدف مد نظر قرار دارد از این رو به نسبت پاسخ در سرعت تغییرات مقاومت الکتریکی عکس العمل حسگر بهتر مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

بررسی زمان پاسخ و بازیابی

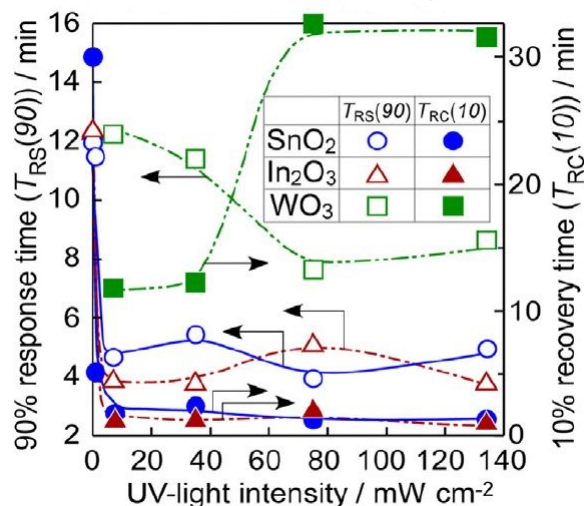
شکل ۱۸.۴ مربوط به زمان پاسخ و بازیابی سنسور است، در رابطه با زمان پاسخ همانگونه که مشاهده می شود با افزایش شدت، زمان پاسخ کاهش می یابد که این امر برای طول موج ۳۶۰ نانومتر کاملاً مشهود است. در رابطه با زمان بازیابی نیز روند در ابتدا نزولی است اما زمان بازیابی برای شدت های مربوط به بخش نمایی نمودار پاسخ، افزایش می یابد که می توان این اتفاق را مرتبط با آن دانست که روند جذب مجدد گاز اکسیژن و تشکیل سد پتانسیل در سطح و تجمع بارهای الکتریکی نیاز به زمانی طولانی دارد. زمان بازیابی در هر دو حالت بیشتر از زمان پاسخ است که شاید بتوان این امر را با مثالی بدین شکل شرح داد که زمان پاسخ مانده مدت زمانی است که آب پشت یک سد شکسته تخلیه می شود و زمان بازیابی مدت زمان مورد نیاز برای پر شدن آب پشت همان سد و از طریق منشا آن است؛ درمورد سنسور سدها همان سدهای پتانسیل و آب معادل با حامل های بار است، البته مثال یاد شده به نسبت فرآیندهای صورت گرفته به هنگام پاسخ و بازیابی سنسور بسیار ساده و پیش پا افتاده است و در واقعیت به هنگام پاسخ و بازیابی سنسور فرآیندهایی بجز ترابرد حامل های بار نیز صورت می گیرد.



شکل ۱۸.۴: نمودار مربوط به زمان پاسخ و بازیابی نسبت به تغییر شدت هر دو طول موج ۳۶۰ و ۳۹۰ نانومتر در دمای اتاق.

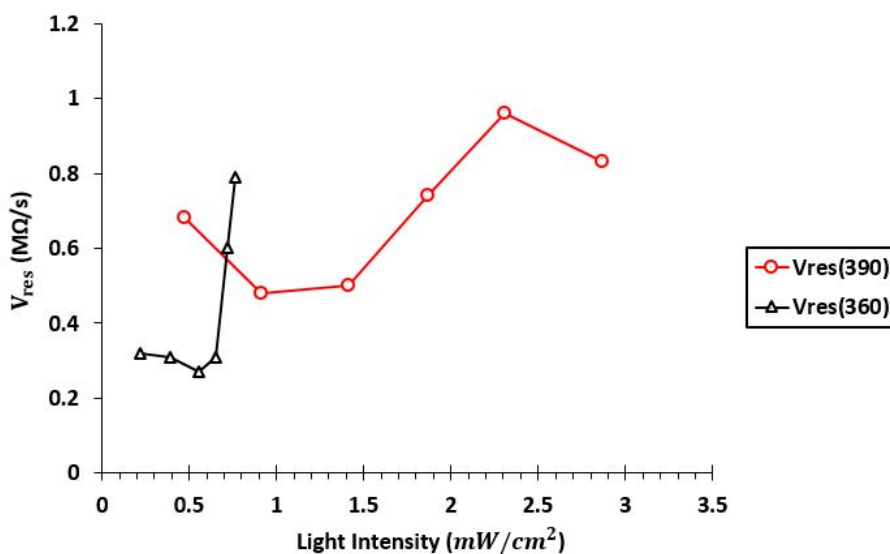
تغییرات زمان پاسخ و بازیابی در شکل ۱۹.۴ که بر گرفته از یک مقاله است قابل مشاهده می باشد، در این کار تحقیقاتی سه حسگر مختلف در مجاورت غلظت مشخصی از گاز نیتروژن دی اکسید قرار گرفته و برخی از خصوصیات حسگری آن ها تحت تابش با شدت های مختلف مورد بررسی قرار گرفت، همان گونه که در تصویر مربوطه مشاهده می شود زمان پاسخ و بازیابی دو حسگر SnO_2 و In_2O_3 تحت تابش در شدت های کمتر از $7 mW/cm^2$ با افزایش شدت بصورت چشمگیری کاهش می یابد، حال آن که در شدت های بالاتر از مقدار یاد شده افزایش

شدت تاثیر بر زمان پاسخ و بازیابی ندارد، اما حسگر WO_3 رفتاری کاملاً متفاوت دارد که در آن روند کلی زمان پاسخ، کاهشی و زمان بازیابی افزایشی است؛ باید دقت شود که در بررسی صورت گرفته تنها ده درصد زمان بازیابی مد نظر بوده است [۴۷].



شکل ۱۹.۴: نمودار زمان پاسخ و بازیابی بر حسب شدت تابش، سه حسگر مختلف در مجاورت گاز نیتروژن دی اکسید [۴۷].

سرعت تغییر مقاومت الکتریکی حسگر

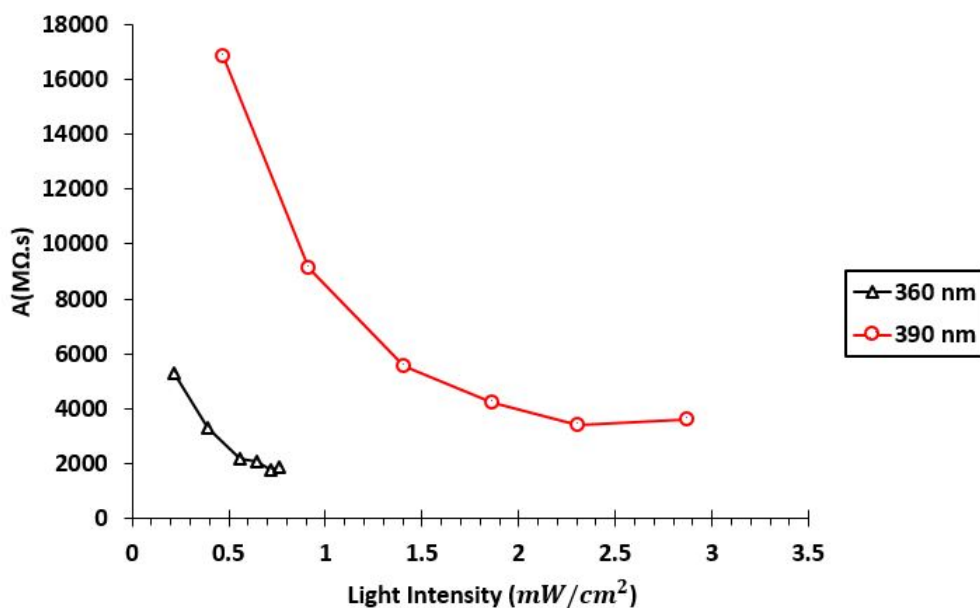


شکل ۲۰.۴: نمودار مربوط به سرعت تغییر مقاومت حسگر نسبت به تغییر شدت هر دو طول موج ۳۶۰ و ۳۹۰ نانومتر در دمای اتاق.

آنچه در شکل ۲۰.۴ مشاهده می‌شود نمودار سرعت تغییر مقاومت بر حسب شدت است

که به لحاظ ظاهری شباهت زیادی به نمودار تغییرات پاسخ دارد. با توجه به نمودار با افزایش شدت در ابتدا این سرعت کاهش می‌یابد و سپس صعودی می‌شوند. بیشترین سرعت در طول موج ۳۹۰ نانومتر در شدت بهینه بدست آمده است که بر اهمیت این شدت در امر سنجش تحت تابش تاکید می‌کند.

۷.۴.۴ مساحت زیر منحنی پاسخ

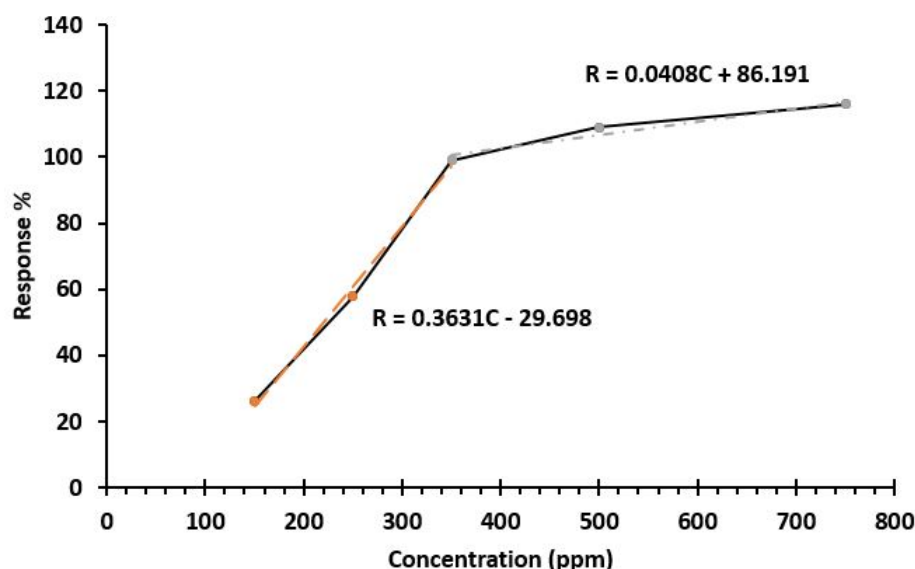


شکل ۲۱.۴: نمودار مربوط به سطح زیر منحنی تغییرات مقاومت بر حسب زمان نسبت به شدت هر دو طول موج ۳۶۰ و ۳۹۰ نانومتر در دمای اتاق.

از دیگر مواردی که می‌توان برای مقایسه خصوصیات حسگری مورد بررسی قرار داد مساحت زیر منحنی تغییرات مقاومت الکتریکی حسگر است، با توجه به اینکه پارامتری خواهد بود که به طور همزمان هم بخش پاسخ و هم بازیابی بر روی آن تاثیر دارند، دسته‌بندی تغییرات آن می‌تواند اطلاعات سودمندی را عرضه کند. در شکل ۲۱.۴ نمودارهای مربوط به تغییرات مساحت زیر منحنی تغییرات مقاومت الکتریکی در دو طول موج مورد بررسی قابل مشاهده است.

۸.۴.۴ تاثیر غلظت بر سنجش گاز

همان گونه که در فصل دو و سه نیز اشاره شد، یکی از عوامل تاثیر گذار بر پاسخ حسگر، غلظت گاز هدف می‌باشد. در این بخش تغییرات درصد پاسخ حسگر نسبت به تغییرات غلظت گاز اتانول مورد بررسی قرار گرفت (شرایط فعال سازی حسگر مطابق بخش بررسی گزینشگری بود.) که نتایج حاصل در نمودار ۲۲.۴ قابل مشاهده است.



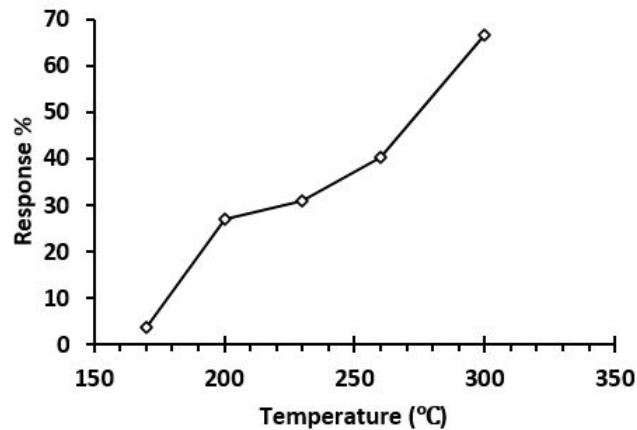
شکل ۲۲.۴: نمودار درصد پاسخ حسگر نسبت به غلظت بخار اتانول.

با توجه به شرایط فراهم شده برای حسگر مقدار جایگاه‌های سطحی، یون‌های اکسیژن جذب شده بر روی سطح و بسیاری از موارد تاثیر گذار دیگر، در حد و اندازه مشخصی قرار می‌گیرند، از این رو با افزایش مولکول‌های گاز هدف (افزایش غلظت) و ثابت ماندن میزان عوامل جذب و واکنش آن‌ها بر روی سطح، در غلظت‌های بالا انتظار می‌رود سطح ماده فعال حسگر از گاز هدف اشباع شده و در نتیجه با افزایش بیشتر غلظت، تفاوت چندانی در پاسخ حسگر مشاهده نخواهد شد. با توجه به نمودار بالا می‌توان گفت حالت اشباع برای حسگر اکسید روی در این کار از غلظت 350 ppm آغاز شده و شیب تغییرات نمودار و در واقع میزان تغییرات درصد پاسخ حسگر نسبت به افزایش غلظت بخار اتانول کم می‌شود. اما تغییرات پاسخ حسگر برای غلظت‌های کمتر زیاد بوده و این موضوع نشان می‌دهد تغییرات غلظت بر رفتار حسگر تاثیر گذار خواهد بود. به عبارت دیگر و با توجه به تعریف حساسیت که در فصل یک به آن اشاره شده است حساسیت حسگر در حالت اشباع نمودار (نمودار بالا همان نمودار کالیبراسیون حسگر است). بشدت کم می‌شود، با توجه به معادلات برازش خطی دو بخش یاد شده شیب بخش اول تقریباً ۹ برابر شیب قسمت دوم است، بطور کلی از این تغییر ناگهانی در حساسیت می‌توان به قدرت تفکیک پایین حسگر در بخش دوم رسید و این یعنی اشباع حسگر در این بخش جز معایب آن به شمار می‌آید.

۹.۴.۴ سنجش تحت دمای بخار اتانول

به منظور بررسی پاسخ حسگر در تاریکی و تحت دماهای بالا در این به سنجش بخار اتانول با غلظت 50 ppm پرداخته شد. به منظور بررسی تاثیر دمای حسگر بر پاسخ، آن را تحت دماهای مختلف قرار داده که نتایج حاصل در شکل ۲۳.۴ مشاهده می‌شود. بر اساس اطلاعات این

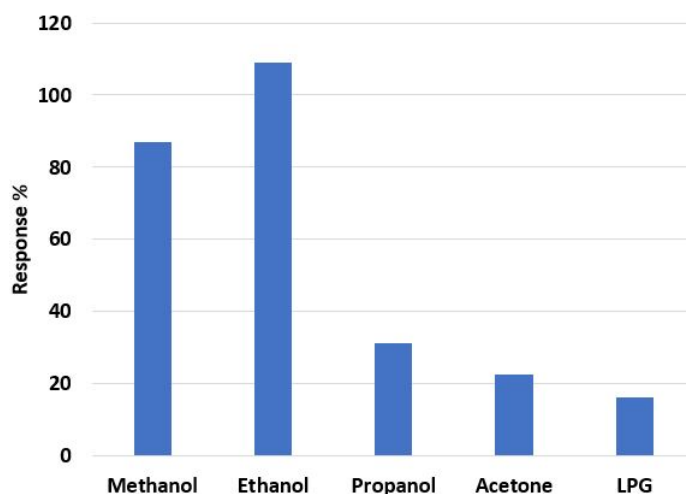
نمودار با افزایش دمای حسگر درصد پاسخ نیز افزایش می‌یابد، لازم به ذکر است ادامه روند افزایش دما به دلیل محدودیت دستگاه امکان پذیر نبوده است.



شکل ۲۳.۴: نمودار درصد پاسخ حسگر نسبت به دمای آن.

۵.۴ بررسی گزینشگری حسگر

یکی از مهم‌ترین خصوصیات حسگرها گزینشگر بودن آنها نسبت به یک گاز بخصوص است، در این بخش و به منظور بررسی قابلیت گزینشگری حسگر به سنجش چند گاز مختلف پرداخته شد؛ از آن جا که شدت $2/305 mW/cm^2$ از طول موج 390 نانومتری در سنجش‌های قبلی عملکرد بهتری داشت برای فعال‌سازی حسگر از آن استفاده شد، همچنین تمامی گازها در غلظت $500 ppm$ و در دمای اتاق مورد سنجش قرار گرفتند (شکل ۲۴.۴).



شکل ۲۴.۴: پاسخ حسگر در دمای اتاق و تابش طول موج 390 نانومتری، نسبت به گازهای مختلف.

با توجه به آنچه در شکل فوق قابل مشاهده است حسگر پاسخ بسیار خوبی به بخار اتانول

و متانول نسبت به سایر گازها نشان داده است اما به دلیل نزدیکی پاسخ حسگر به این دو گاز بیان موضوع گزینشگر بودن حسگر نسبت به هریک از آنها شدنی نیست.

۶.۴ بحث و نتیجه‌گیری

هدف این پایان‌نامه بررسی امکان استفاده از تابش فرابنفش به عنوان منبع انرژی به منظور فعال‌سازی سنسورهای نیم‌رسانا اکسید فلزی و بصورت خاص اکسید روی نانوساختار و تاثیر تابش بر خصوصیات حسگر بوده است، بر این اساس روند انجام کار پس از مطالعات اولیه به سه بخش اصلی یعنی سنتز نانوساختار اکسید روی، مشخصه‌یابی ساختاری و اپتیکی ماده حاصل و در نهایت ساخت سنسور، انجام تست‌های حسگری گاز و تحلیل داده‌ها، تقسیم شد. در گام نخست به منظور تهیه نانوساختارهای اکسید روی از روش سنتز هیدروترمال در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان ۵ ساعت استفاده شد، پس از طی مراحل شست و شو و خشک‌سازی پودر حاصل، به منظور دستیابی به ساختار نهایی به مدت دو ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد بازپخت شد. (لازم به ذکر است پس از انجام باز پخت پودر، به‌منظور جلوگیری از انجام مشخصه‌یابی‌های زائد و متعدد ابتدا یک تست حسگری با گاز هدف و شرایط مد نظر صورت گرفته و در صورت پاسخ ماده فعال به گاز هدف، انجام مراحل بعدی صورت می‌گرفت.)

در دومین گام به منظور بررسی ساختار ماده حاصل از گام نخست مشخصه‌یابی‌های لازم انجام شد، نتیجه حاصل از مشخصه‌یابی XRD و FESEM بیان‌گر آن بود که ماده مورد بحث، نانوصفحات اکسید روی خالص با ساختار هگزاگونال و متوسط اندازه بلورک $22/4\text{ nm}$ است. برای بررسی خواص اپتیکی اکسید روی حاصل و همچنین بررسی احتمال حضور نقایص شبکه مشخصه‌یابی PL و UV-Visible صورت گرفت، که بر اساس آن‌ها پودر سنتز شده در ناحیه فرابنفش طیف، جذب بالاتری به نسبت سایر نواحی داشته و انرژی گاف نواری آن در حدود $2/877\text{ eV}$ می‌باشد، همچنین شواهد موجود در طیف فوتولومینسانس خبر از احتمال حضور تهی‌جاهای اکسیژن در ساختار ماده دادند.

اما در گام نهایی ابتدا با استفاده از روش دراپ‌کست سنسور نانو ساختار اکسید روی ساخته شد، در مرحله بعد سنسور ساخته شده با استفاده از دو طول موج 360 nm و 390 nm و در شش سطح شدت تابشی مختلف به منظور سنجش بخار اتانول با غلظت 500 ppm مورد بررسی قرار گرفت. اولین نتیجه حاصل با توجه به رفتار n-type ماده فعال حسگری (اکسید روی) در مجاورت گاز کاهنده اتانول این است که احتمال حضور تهی‌جاهای اکسیژن در ماده بسیار بالا است. با توجه به داده‌های حاصل از سنجش گازی سنسور و نمودارهای حاصل از آنها پاسخ سنسور به طول موج و شدت تابشی منبع تابش بستگی دارد، به طوری که با کاهش طول موج فرودی در برخی شدت‌ها می‌توان انتظار پاسخ بهتری داشت، حال آنکه با افزایش شدت تا رسیدن به شدت بهینه پاسخ نیز افزایش می‌یابد و البته می‌توان از شدت بهینه در

امر گزینشگری بهره برد. در بررسی زمان پاسخ حسگر در هر دو طول موج می‌توان گفت با افزایش شدت روند کلی تغییرات این زمان کاهشی است که این ویژگی به منظور دستیابی به حسگرهایی با سرعت عمل بالا امری مهم و قابل توجه می‌باشد. با توجه به بخش بازیابی نمودار تست‌های صورت گرفته می‌توان مشاهده کرد که بازیابی بصورت کامل شکل نگرفته و این جزو نقایص این سنسور به حساب می‌آید، از سوی دیگر حسگر در بخش بازیابی کندتر از پاسخ عمل کرده است. به طور کلی سنسور ساخته شده با توجه به پاسخ مناسب به بخار اتانول تحت تابش فرابنفش و در دمای اتاق تا حد زیادی انتظارات را برآورد کرد. از دیگر موارد مورد بررسی پاسخ حسگر نسبت به گازهای مختلف بود که در این بخش حسگر تحت شرایط اولیه یکسان، پاسخ‌های متفاوتی نسبت به گازها داده که این امر تاثیر گاز هدف بر پاسخ حسگر را نشان می‌دهد. حساسیت حسگر در غلظت‌های بالا به دلیل اشباع سطح ماده فعال کم بوده و این جز نقاط ضعف آن به شمار می‌آید، حال آن‌که این موضوع در رابطه با غلظت‌های کمتر از $35^{\circ}ppm$ متفاوت بوده و حسگر قابلیت تفکیک مناسب‌تری میان غلظت‌های مختلف خواهد بود. بر اساس سنجش‌های صورت گرفته تحت دما، با افزایش دما پاسخ حسگر نیز افزایش می‌یابد اما نکته حائز اهمیت با توجه به دو نمودار 16.4 و 23.4 این است که حسگر در دمای اتاق و تحت تابش عملکرد بهتری نسبت به فعال‌سازی در دماهای بالا دارد، علاوه بر این مطابق با اطلاعات جدول 3.4 مشاهده می‌شود که حسگر برای اینکه تحت دما و در تاریکی قادر به این باشد که پاسخ مشابه حالت تحت تابش را داشته باشد نیاز به دماهای بالایی داشته و این یعنی با استفاده از تابش نور دستیابی به خصوصیات حسگری بهتر با صرف انرژی کمتر و کاهش خطرات ناشی از استفاده حسگر در دماهای بالا میسر خواهد بود، به‌طور کلی با توجه به تاثیر طول موج و شدت تابش بر خصوصیات مختلف حسگری، بررسی دقیق خصوصیات منبع تابش و تاثیر آن‌ها بر خصوصیات حسگر به منظور کنترل فرآیند سنجش و دستیابی به شرایط بهینه مورد نیاز امری حیاتی و مهم است.

جدول ۳.۴: مقایسه میان فعال‌سازی گرمایی و تحت تابش.

طول موج	شدت / دما	درصد پاسخ
---	$23^{\circ}C / mW/cm^2$	۳۰/۸۵
$36^{\circ}nm$	$RT / 719 mW/cm^2$	۲۸/۷۵
$39^{\circ}nm$	$RT / 1409 mW/cm^2$	۲۷/۵۹
---	$26^{\circ}C / mW/cm^2$	۴۰/۱۴
$36^{\circ}nm$	$RT / 76 mW/cm^2$	۳۹/۶۲
$39^{\circ}nm$	$RT / 16 mW/cm^2$	۳۹/۶۲

۷.۴ پیشنهادات

با توجه به گستردگی بحث حسگرهای گازی نیم‌رسانای اکسید فلزی نانوساختار تحت تابش با توجه به انعطاف بالای آن‌ها در تشخیص گازهای متنوع، تنوع بالای مواد نیم‌رسانا در کنار امکان آرایش آنها و گستردگی طیف تابش و پارامترهای مختلف منبع تابش و بسیاری از عوامل تاثیر گذار دیگر در امر سنجش گازها، می‌توان گفت دریایی از علامت سوال‌های متفاوت و پاسخ‌های متعدد به آن‌ها در این زمینه کاری وجود خواهد داشت که بدون داشتن هدفی مشخص قطعا کار کردن در این زمینه بسیار سخت و گمراه کننده خواهد بود. در ادامه پیشنهاداتی برای انجام کار تحقیقاتی در این زمینه ارائه می‌شود:

۱. مکانیسم حسگری تحت تابش تا به امروز هنوز به خوبی شناخته نشده است حال آن‌که اطلاع دقیق از این امر می‌تواند دید بسیار مناسبی به محققان فعال در این زمینه دهد و بسیاری از چالش‌های موجود را از میان بردارد، در نتیجه مطالعه در این زمینه و پاسخ به ابهامات موجود می‌تواند بسیار سودمند باشد.

۲. بررسی و استفاده از منابع نوری کوچک، با کیفیت و کم مصرف مانند LED، Micro SMD و... به منظور تامین انرژی فعال‌سازی موجب ساخت سنسورهای کوچک شده که قابلیت استفاده در دستگاه‌های قابل حمل را فراهم می‌سازد؛ همچنین می‌توان لایه فعال حسگری را مستقیما بر روی خود منبع نوری لایه نشانی کرد که این امر علاوه بر بهبود انتقال انرژی به ماده فعال بخش دیگری از ساختار سنسور (زیرلایه) را نیز حذف می‌کند.

۳. با استفاده از مواد نانوساختار کمک شایانی به بهبود مواد و وسایل مختلف از جمله سنسورها شده است، با این حال آرایش نانو مواد نیز تکنیکی موثر در بهبود عملکرد سنسورها است که با تغییراتی که در ساختار نواری ماده نیم‌رسانا ایجاد می‌کند شرایط را برای استفاده از منابع تابشی در ناحیه مرئی و حتی طول موج‌های بلندتر را مهیا می‌کند.

۴. استفاده از منبع نوری با نور سفید به واسطه گستره طول موجی مناسب و هم‌زمانی که عرضه می‌کند گزینه مناسبی برای استفاده در آرایه‌های سنسوری است که با استفاده از آن می‌توان به طور همزمان سنسورها و یا گازهای هدف حساس به طول موج‌های مختلف در ناحیه مرئی را تنها با یک منبع تابشی مورد سنجش قرار داد از این روی بررسی منابع نوری سفید کمک شایانی به مجتمع سازی سنسورها می‌کنند.

۵. با توجه به گستردگی بسیار بالای گازها بحث گزینشگری سنسورها بسیار اهمیت دارد از این رو با استفاده از منابع امواج الکترومغناطیسی به واسطه پارامترهای متنوع و کاربردی مثل گستره طول موجی، قابلیت تغییر شدت تابش و... می‌توان امر گزینشگری را بهبود بخشید، در این راستا دستیابی به الگویی میان داده‌های حسگری گازهای هدف مختلف (مانند مساحت زیر منحنی پاسخ و...) با طول موج و یا شدت تابشی می‌تواند کمک کننده باشد.

۶. علیرغم پاسخ‌های بسیار خوب سنسورهای تحت تابش به گازها باید دقت شود گزارشات

اکثرا مربوط به کارهای آزمایشگاهی و شرایط نسبتا ایده آل است از این رو تاثیر شرایط محیطی هم چون تغییرات دمایی، تغییر میزان رطوبت محیط، حضور سایر گازها و بسیاری از عوامل دیگر می تواند بر روی روند کاری حسگر تداخل ایجاد کرده و از کارایی آن بکاهد، در نتیجه بررسی تاثیر عوامل محیطی بر حسگرهای آزمایشگاهی از اهمیت ویژه ای برخوردار خواهد بود.

مراجع

- [1] Tian W., X. Liu, and W. Yu. (2018), " Research progress of gas sensor based on graphene and its derivatives: A review" **Applied Science**, 8,7, p 1118
- [2] Sun Y.-F., et al. (2012), " Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties: a review." **Sensors**, 12,3, pp 2610-2631
- [3] Hou Y.,(2014), PhD thesis, "Enhancement of nanocrystalline zinc oxide based electronic gas sensor by surface modification.", University of Toledo,
- [4] Nazemi H., Joseph A., Park J. and Emadi A. (2019), " Advanced micro-and nano-gas sensor technology: A review." **Sensors**, 19,6, p 1285
- [5] Mirzaei A., Lee J.H., Majhi S.M., Weber M., Bechelany M., Kim H.W. and Kim S.S. (2019), " Resistive gas sensors based on metal-oxide nanowires." **Journal of Applied Physics**, 126,24, p 241102
- [6] Roso Casares S.,(2017), PhD thesis, "Synthesis and gas sensing properties of single crystalline metal-oxide nanostructures.", Universitat Rovira i Virgili,
- [7] Bhati V.S., Hojamberdiev M. and Kumar M. (2020), "Enhanced sensing performance of ZnO nanostructures-based gas sensors: A review." **Energy Reports**, 6, pp 46-62
- [8] Wang C., Yin L., Zhang L., Xiang D. and Gao R. (2010), " Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors." **sensors**, 10,3, pp 2088-2106
- [9] Park S., An S., Mun Y. and Lee C., (2013), " UV-enhanced NO₂ gas sensing properties of SnO₂-core/ZnO-shell nanowires at room temperature." **ACS applied materials and interfaces**, 5,10, pp 4285-4292

-
- [10] Huang J., Du Y., Wang Q., Zhang H., Geng Y., Li X. and Tian X. (2018), " UV-enhanced ethanol sensing properties of RF magnetron-sputtered ZnO film." **sensors**, 18,1, p 50
- [11] Fan S.W., Srivastava A.K. and Dravid V.P. (2009), " UV-activated room-temperature gas sensing mechanism of polycrystalline ZnO." **Applied Physics Letters**, 95,14, p 142106
- [12] de Lacy Costello B.P.J., Ewen R.J., Ratcliffe N.M. and Richards M. (2008), " Highly sensitive room temperature sensors based on the UV-LED activation of zinc oxide nanoparticles." **Sensors and Actuators B: Chemical**, 134,2, pp 945-952
- [13] Xu F. and Ho H.P. (2017), " Light-activated metal oxide gas sensors: A review." **Micromachines**, 8,11, p 333
- [14] Rodnyi P.A. and Khodyuk I.V. (2011), " Optical and luminescence properties of zinc oxide." **Optics and Spectroscopy**, 111,5, pp 776-785
- [15] Zhang Q., Xie G., Du H., Yang J., Su Y., Tai H., Xu M. and Zhao K. (2019), " Adsorption behaviors of gas molecules on the surface of ZnO nanocrystals under UV irradiation." **Science China Technological Sciences**, 62,12, pp 2226-2235
- [16] Almoqayyad S.I.,(2012), PhD thesis, "Study of Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles", Chemistry. Dept. Al Azhar University Gaza,
- [17] Vollath D. (2013), "**Nanoparticles-nanocomposites–nanomaterials: An introduction for beginners.**", Vol. 1, Wiley-VCH, DEU. 1, pp. 21-22
- [18] Bhushan B. (2017), "**Introduction to nanotechnology.**", Vol. 1, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, DEU. pp. 2
- [19] Sengupta A. and Sarkar C.K. (2015), "**Introduction to nano: basics to nanoscience and nanotechnology.**", Vol. 1, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, DEU. pp. 218
- [20] Tiwari J.N., Tiwari R.N. and Kim K.S. (2012), " Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices." **Progress in Materials Science**, 57,4, pp 724-803

- [21] Pokropivny V.V. and Skorokhod V.V. (2007), " Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science." **Name of Journal should appear here**, 27,5-8, pp 990-993
- [22] Wexler P. (2014), "**Encyclopedia of toxicology.**", Vol. 1, Academic Press, USA. 2, pp. 488
- [23] Li L., Zhang C., Zhang R., Gao X., He S., Liu M., Li X. and Chen W. (2017), " 2D ultrathin Co₃O₄ nanosheet array deposited on 3D carbon foam for enhanced ethanol gas sensing application." **Sensors and Actuators B: Chemical**, 244, pp 664-672
- [24] Sau S., Chakraborty S., Das T. and Pal M. (2019), " Ethanol sensing properties of nanocrystalline -MoO₃." **Frontiers in Materials**, 6, p 285
- [25] Tuchin V.V. (2015), " Tissue optics and photonics: biological tissue structures" **Journal of Biomedical Photonics and Engineering**, 1,1
- [26] Li G., Sun Z., Zhang D., Xu Q., Meng L. and Qin Y. (2019), " Mechanism of sensitivity enhancement of a ZnO nanofilm gas sensor by UV light illumination." **ACS sensors**, 4,6, pp 1577-1585
- [27] Kumar R., Liu X., Zhang J. and Kumar M. (2020), " Room-temperature gas sensors under photoactivation: from metal oxides to 2D materials." **Nano-Micro Letters**, 12,1, pp 1-37
- [28] Gong J., Chen Q., Lian M.R., Liu N.C., Stevenson R.G. and Adami F. (2006), " Micromachined nanocrystalline silver doped SnO₂ H₂S sensor" **Sensors and Actuators B: Chemical**, 114,1, pp 32-39
- [29] Feng Z., Xie Y., Wu E., Yu Y., Zheng S., Zhang R., Chen X., Sun C., Zhang H., Pang W. and Liu J. (2017), " Enhanced sensitivity of MoTe₂ chemical sensor through light illumination" **Micromachines**, 8,5, p 155
- [30] Chinh N.D., Quang N.D., Lee H., Hien T.T., Hieu N.M., Kim D., Kim C. and Kim D. (2016), " NO gas sensing kinetics at room temperature under UV light irradiation of In₂O₃ nanostructures" **Scientific reports**, 6,1, pp 1-11
- [31] Lakshmanan K., Vijayakumari A.M. and Basu P.K. (2018), " Reliable and flow independent hydrogen sensor based on microwave-assisted ZnO nanospheres: im-

-
- proved sensing performance under UV light at room temperature" **IEEE Sensors Journal**, 18,5, pp 1810-1819
- [32] Peng L., Zhao Q., Wang D., Zhai J., Wang P., Pang S. and Xie T. (2009), " Ultraviolet-assisted gas sensing: A potential formaldehyde detection approach at room temperature based on zinc oxide nanorods" **Sensors and Actuators B: Chemical**, 136,1, pp 80-85
- [33] Zhang Q., Xie G., Xu M., Su Y., Tai H., Du H. and Jiang Y. (2018), " Visible light-assisted room temperature gas sensing with ZnO-Agheterostructure nanoparticles" **Sensors and Actuators B: Chemical**, 259, pp 269-281
- [34] Fabbri B., Gaiardo A., Giberti A., Guidi V., Malagù C., Martucci A., Sturaro M., Zonta G., Gherardi S. and Bernardoni P. (2016), " Chemoresistive properties of photo-activated thin and thick ZnOfilms" **Sensors and Actuators B: Chemical**, 222, pp 1251-1256
- [35] Prades J.D., Jiménez-Díaz R., Hernandez-Ramirez F., Barth S., Cirera A., Romano-Rodriguez A., Mathur S. and Morante J.R. (2009), " Equivalence between thermal and room temperature UV light-modulated responses of gas sensors based on individual SnO₂ nanowires" **Sensors and Actuators B: Chemical**, 140,2, pp 337-341
- [36] Bai S., Liu X., Li D., Chen S., Luo R. and Chen A. (2011), " Synthesis of ZnO nanorods and its application in NO₂ sensors" **Sensors and Actuators B: Chemical**, 153,1, pp 110-116
- [37] Kulkarni S.S. and Shirsat M.D. (2015), " Optical and Structural Properties of Zinc Oxide Nanoparticles" **International Journal of Advanced Research in Physical Science**, 2,1, pp 14-18
- [38] Jangir L.K., Kumari Y., Kumar A., Kumar M. and Awasthi K. (2017), " Investigation of luminescence and structural properties of ZnO nanoparticles, synthesized with different precursors" **Materials Chemistry Frontiers**, 1,7, pp 1413-1421
- [39] Sonmez E., Aydin S., Yilmaz M., Yurtcan M.T., Karacali T. and Ertugrul M. (2012), " Study of structural and optical properties of zinc oxide rods grown on glasses by chemical spray pyrolysis" **Journal of Nanomaterials**, 2012

- [40] Rodwihok C., Wongratanaphisan D., Tam T.V., Choi W.M., Hur S.H. and Chung J.S. (2020), " Cerium-oxide-nanoparticle-decorated zinc oxide with enhanced photocatalytic degradation of methyl orange" **Applied Sciences**, 10,5, p 1697
- [41] Wandelt k. (2018), "**Encyclopedia of interfacial chemistry: surface science and electrochemistry.**", Vol. 1, Elsevier, USA. 1, pp. 212
- [42] Musa I. and QAMHIEH N. (2019), " Study of optical energy gap and quantum confinement effects in Zinc Oxide nanoparticles and nanorods" **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, 14,1, p 119 - 125
- [43] Pati S., Majumder S.B. and Banerji P. (2012), " Role of oxygen vacancy in optical and gas sensing characteristics of ZnO thin films" **Journal of alloys and compounds**, 541, pp 376-379
- [44] Ghobadi N. (2013), " Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure" **International Nano Letters**, 3,1, pp 1-4
- [45] Cui J., Shi L., Xie T., Wang D. and Lin Y. (2016), " UV-light illumination room temperature HCHO gas-sensing mechanism of ZnO with different nanostructures" **Sensors and Actuators B: Chemical**, 227, pp 220-226
- [46] Yang Z., Guo L., Zu B., Guo Y., Xu T. and Dou X. (2014), " CdS/ZnO core/shell nanowire-built films for enhanced photodetecting and optoelectronic gas-sensing applications" **Advanced Optical Materials**, 2,8, pp 738-745
- [47] Hyodo T., Urata K., Kamada K., Ueda T. and Shimizu Y. (2017), " Semiconductor-type SnO₂-based NO₂ sensors operated at room temperature under UV-light irradiation" **Sensors and Actuators B: Chemical**, 253, pp 630-640

Aabstract

Due to the increase in hazardous gases in the environment and Human Workplace, study the environment in order Controlling and preventing accidents related to these gases is vital. Gas sensors Semiconductor metal oxide due to sensitivity and proper response, low cost, simplicity of construction and ... Researchers have been focusing on it for decades, with the advent of nanotechnology in the field of sensors The mentioned sensors have made considerable progress however the mentioned sensors if in order Activation to use heat has limitations that specifically do not use They are used to measure flammable and explosive gases. In order to fix the defects of the sensor under Temperature Other ways such as ultraviolet radiation can be used to activate the sensor. In this project, the applicability of ultraviolet radiation in activating zinc oxide nanostructured sensors has been investigated and ethanol vapor has been used as the target gas. The zinc oxide nanoparticles used were synthesized by hydrothermal method and FESEM, XRD, PL and UV-Visible characterizations were performed on the sample. Zinc oxide nano sheets synthesized under ultraviolet radiation at 360 nm and 390 nm showed a good response to ethanol vapor at a concentration of approximately 500 ppm. Also, by changing the wavelength and intensity of radiation, the effect of these two factors on Zinc oxide sensor was investigated. Then, some other properties of the sensor such as sensitivity and selectivity were investigated under the optimal intensity of wavelength 390 nm and also to evaluate the response of the sensor under temperature and a brief comparison between activation under temperature and radiation, ethanol vapor was measured at different temperatures; The results showed a significant improvement in the performance of the sensor under ultraviolet radiation relative to the heat activation mode, and this promised to gas sensing under room temperature with low risk and low energy consumption.

Keywords: Zinc oxide, Ultraviolet radiation, Metal oxide semiconductor, Gas sensor



Faculty of Physics

MSc Thesis in Nanophysics

Study of the Effect of UV Irradiation on the Sensing Properties of Zinc Oxide Nanostructures

By: Alireza Bagheri

Supervisor:

Prof. Hamid Haratizadeh

Sep. 2021