





دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای

گرایش نانو فیزیک

رساله دکتری

عنوان

ساخت حسگرهای گازی بر پایه نانوساختارهای نیم‌رسانای اکسید فلزی

برای استفاده در صنایع غذایی

دانشجو

فاطمه باقری

استاد راهنما

دکتر حمید هراتی‌زاده

بهمن ماه ۱۴۰۰

ب



مدیریت تحصیلات تکمیلی

باسمه تعالی

شماره:
تاریخ:
ویرایش:

پیوست شماره ۲

دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای
گروه ماده چگال و نانو

رساله دکتری خانم اناطمه باقری
تحت عنوان: ساخت حسگرهای گازی بر پایه نانوساختارهای نیم رسانای اکسید فلزی برای استفاده در صنایع غذایی

در تاریخ ۱۴۰۱/۱۲/۰۲ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد/ رساله دکتری ارزیابی گردید و بنا بر این مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
	نام و نام خانوادگی:		دکتر حمید هراتی زاده
	نام و نام خانوادگی:		نام و نام خانوادگی:

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	دکتر مهدی انصاری راد		دکتر محمد باقر رحمانی
			دکتر سید محمد روضانی
			دکتر علی بهاری

«بہ، مسموم و دھرم»

تقدیر و سپاس‌گزاری

بی شک پیمودن این مسیر به تنهایی برای من امکان‌پذیر نبود. شایسته است از عزیزان همراه در این مسیر صمیمانه سپاس‌گزاری کنم:

از حمایت‌ها و راهنمایی‌های ارزشمند استاد علم و اخلاق، جناب آقای دکتر هراتی زاده،

از پدر و مادر مهربانی که از کودکی علاقه به علم آموزی را در وجودم نهادینه کردند،

و از همراهی و دلگرمی‌های همسر عزیزم، محمد و صبوری دخترم، وانیا.

تعهد نامه

اینجانب فاطمه باقری دانشجوی دوره دکتری رشته نانو فیزیک دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه "ساخت حسگرهای گازی بر پایه نانوساختارهای نیم‌رسانای اکسید فلزی برای استفاده در صنایع غذایی" تحت راهنمایی جناب آقای دکتر حمید هراتی زاده متعهد می‌شوم.

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

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .

چکیده

به کارگیری روش‌های نوین برای کنترل کیفیت و سلامت غذا بسیار ضروری و حائز اهمیت است، زیرا یکی از بزرگ‌ترین و حیاتی‌ترین مسایل برای بشر تامین غذای سالم و با کیفیت می‌باشد. حسگرهای گازی یکی از ابزارهای نوینی است که می‌تواند با سنجش دقیق و سریع گازها در حوزه‌های مختلف تولید، ذخیره و فرآوری مواد غذایی کمک شایانی به کنترل کیفیت محصولات غذایی نماید. در همین راستا، این رساله با هدف ساخت حسگرهای گازی مبتنی بر نانوساختارهای اکسید روی برای کاربرد در صنایع غذایی تعریف شده است. نانو ذرات اکسید روی که به روش هیدروترمال در شرایط مختلف سنتز شدند به عنوان ماده حسگری در ساخت حسگرهای مقاومتی-شیمیایی برای شناسایی دو گاز با اهمیت در صنایع غذایی (اتانول و دی اکسید کربن) به کار گرفته شده است. عملکرد حسگرهای ساخته شده تحت تابش UV با طول موج‌های ۳۶۵ و ۳۹۰ nm در شدت‌های مختلف و در دمای کمتر از ۱۰۰ °C مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از عملکرد حسگرهای مبتنی بر نانوذرات با اندازه بلورک‌های متفاوت نشان دادند که با کاهش اندازه بلورک پاسخ حسگر بهبود می‌یابد. بهترین پاسخ حسگری نسبت به هر دو گاز هدف مربوط به حسگر با اندازه بلورک تقریباً ۲۰ nm بود. این حسگر دارای پارامترهای مطلوب مانند پاسخ بالا، زمان پاسخ‌دهی و زمان بازبایی کوتاه و پایداری مناسب نسبت به گازهای هدف می‌باشد. از آنجایی که گاز CO₂ به دلیل داشتن پیوند دوگانه دارای ساختار پایداری است به سختی با سطح حسگر وارد برهم‌کنش می‌شود و شناسایی آن به کمک حسگرهای مقاومتی به سادگی انجام‌پذیر نیست. بنابراین، شناسایی گاز CO₂ تحت تاثیر تابش UV را می‌توان به عنوان یکی از نقاط قوت این پژوهش مطرح کرد، زیرا دارای میزان حساسیت قابل قبول و زمان پاسخ‌دهی کوتاهی در مقایسه با حسگرهای مقاومتی موجود در بازار است. لازم به ذکر است که سیگنال تشخیص حسگرهای تجاری برای گازهای پایداری مانند CO₂ بسیار ضعیف (در حدود میلی ولت) و نزدیک به سیگنال نویز مدار الکترونیکی دتکتور است. علاوه بر مواردی که بیان شد، از دیگر نتایج حائز اهمیت حاصل از این رساله، قابلیت گزینش‌گری گاز اتانول و CO₂ با استفاده از تغییر پارامترهای تابش (طول موج و شدت) می‌باشد. بررسی رفتار حسگر به

گازهای مختلف تحت شرایط تابشی متفاوت حاکی از آن است که هر گازی رفتارهای خاصی را با تغییر شرایط اندازه‌گیری نشان می‌دهد. این تفاوت‌های رفتاری در عملکرد حسگر امکان استفاده از آن‌ها را به عنوان عاملی مناسب برای ایجاد گزینش‌گری ممکن می‌سازد. پدیده دیگری که در نتایج این تحقیق قابل تامل است این است که در برخی حسگرهای ساخته شده مانند حسگر Z_2 تغییر رفتار از نوع p به نوع n هنگام شناسایی گازها مشاهده شد. این تغییر رفتار تحت تابش نسبت به گاز اتانول در دمای اتاق و نیز با افزایش دما نسبت به هر دو گاز دیده شد. بر اساس مطالعات انجام شده، تبدیل نوع رسانندگی از p به n تحت تابش تاکنون گزارش نشده است.

کلمات کلیدی: حسگر مقاومتی، اکسید روی، تابش فرابنفش، اتانول، دی اکسید کربن، گزینش‌گری، صنایع غذایی

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

مقالات علمی-پژوهشی

1- Fatemeh Bagheri, Hamid Haratizadeh, "UV-Activated CO₂ Sensor Based on ZnO Nanoparticles at Low Temperatures", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 141 (2022) 106422.

۲- فاطمه باقری، حمید هراتی زاده و سحر افضلی، «ساخت و بررسی کارایی حسگر مقاومتی بر پایه نانوذرات روی اکسید برای شناسایی گاز اتانول تحت تابش پرتو فرابنفش در دمای پایین»، *نانومقیاس*، ۱۴۰۰، ۴.

مقالات پذیرفته شده کنفرانسی

۱- فاطمه باقری، حمید هراتی زاده و سحر افضلی، «تاثیر اندازه دانه بر پاسخ حسگر گاز تحریک شده با تابش فرابنفش مبتنی بر نانوذرات اکسید روی»، بیست و هشتمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران، دانشگاه شهید چمران اهواز، بهمن ماه ۱۴۰۰.

مقاله آماده‌ی ارسال

1- Fatemeh Bagheri, Hamid Haratizadeh, Ali Reza Bagheri, Mohammad Ahmadi, "Investigating the p-n transition behavior in the UV-activated gas sensor based on the undoped p-type ZnO nanoparticles"

فهرست مطالب

فصل اول: حسگرهای گاز مقاومتی مبتنی بر مواد نیمرسانای اکسید فلزی و سازوکار عملکرد این

- حسگرها ۱
- ۱-۱ حسگرهای گاز مقاومتی ۲
- ۲-۱ عملکرد حسگرهای گاز مقاومتی ۴
- ۱-۲-۱ منحنی کالیبراسیون ۴
- ۲-۲-۱ خط پایه (مبنا) ۵
- ۳-۲-۱ پاسخ ۵
- ۴-۲-۱ زمان پاسخ و زمان بازیابی ۵
- ۵-۲-۱ گزینش‌گری ۶
- ۶-۲-۱ پایداری ۶
- ۷-۲-۱ رانش ۷
- ۳-۱ حسگرهای گاز مبتنی بر مواد نیمرسانای اکسید فلزی ۷
- ۴-۱ سازوکار حسگری مبتنی بر مواد MOS گاز تحت دما ۸
- ۵-۱ مدل جذب یونی ۹
- ۶-۱ سازوکار حسگری گاز مبتنی بر مواد MOS تحت تابش UV ۱۳
- ۷-۱ حسگرهای گازی مبتنی بر مواد نانو ساختار ۱۴
- ۸-۱ حسگرهای MOSN در دمای اتاق ۱۸

فصل دوم: نقش حسگرهای گازی در صنایع غذایی ۲۱

- ۱-۲ حسگرها و ذخیره‌سازی غلات ۲۴
- ۲-۲ حسگرهای گازی و نگهداری میوه و سبزیجات ۲۶
- ۳-۲ حسگرهای گازی و بسته‌بندی مواد غذایی ۲۸
- ۴-۲ حسگرهای گازی و نوشیدنی‌ها ۲۹
- ۵-۲ حسگرهای گازی و لبنیات ۳۰
- ۶-۲ حسگرهای گازی و قهوه ۳۱
- ۷-۲ حسگرهای گازی و روغن ۳۲
- ۸-۲ حسگرهای گازی و گوشت ۳۲

فصل سوم: مروری بر پژوهش‌های صورت گرفته ۳۵

- ۱-۳ تاثیر تابش UV بر بهبود حساسیت حسگر اتانول ۳۶

۳-۲	کاهش مصرف انرژی به کمک حسگری گاز تحت تابش و بررسی تاثیر رطوبت	۳۸
۳-۳	شناسایی گاز در غلظت‌های پایین با استفاده از فیبرهای اپتیکی	۴۰
۳-۴	خلاصه‌های از نتایج پژوهش‌های حسگری گاز اتانول مبتنی بر نانوساختارهای ZnO	۴۱
۳-۵	شناسایی گاز CO ₂ تحت تابش UV با استفاده از نانو میله‌های ZnO:Mn	۴۲
۳-۶	حسگری گاز CO ₂ تحت دما و با استفاده از ZnO آلایش شده	۴۳
۳-۷	شناسایی گاز CO ₂ مبتنی بر نانوکامپوزیت CuO-SnO ₂	۴۴
۳-۸	مروری بر مقاله‌های مربوط به سنجش گاز CO ₂	۴۵
۳-۹	گزینش‌گری حسگر با استفاده از تغییر طول موج منبع تابش	۴۶
۳-۱۰	گزینش‌گری حسگر با استفاده از تغییر شدت منبع تابش	۴۷
۳-۱۱	تغییر رفتار p-n در حسگری گاز اتانول با تغییر غلظت و دما	۵۰
۵۳	فصل چهارم: بررسی نتایج آزمایشگاهی سنتز نانوذرات ZnO و ساخت قطعه حسگری	
۴-۱	سنتز مواد نانوساختار ZnO به روش هیدروترمال	۵۴
۴-۲	مشخصه‌یابی مواد سنتز شده	۵۶
۴-۲-۱	طیف پراش اشعه ایکس نمونه‌ها	۵۶
۴-۲-۲	تصاویر میکروسکوپی نمونه‌ها	۵۹
۴-۲-۳	طیف سنجی UV-Vis نمونه‌ها	۶۲
۴-۳	ساخت قطعه حسگری	۶۳
۴-۴	پارامترهای مشخصه‌یابی حسگرهای ساخته شده تحت گاز اتانول و CO ₂	۶۵
۴-۴-۱	پاسخ حسگر	۶۶
۴-۴-۲	حساسیت	۶۶
۴-۴-۳	زمان پاسخ و زمان بازیابی	۶۷
۶۹	فصل پنجم: مشخصه‌یابی حسگرهای ساخته شده، بحث و نتیجه‌گیری	
۵-۱	تحلیل نتایج حسگری	۷۰
۵-۲	سازوکار حسگر Z1 تحت تابش و در حضور هوا	۷۶
۵-۳	سازوکار حسگری نمونه Z1 در حضور گاز اتانول و تحت تابش UV	۷۸
۵-۴	بررسی تاثیر پارامترهای مختلف بر عملکرد حسگر Z1 در حسگری گاز اتانول	۷۹
۵-۴-۱	بررسی تاثیر دما بر فرآیند حسگری	۷۹
۵-۴-۲	بررسی تاثیر غلظت	۸۰
۵-۴-۳	بررسی تاثیر طول موج و شدت تابش بر فرآیند حسگری	۸۱
۵-۴-۴	بررسی زمان پاسخ و زمان بازیابی	۸۳
۵-۴-۵	بررسی پایداری حسگر	۸۴

۵-۵	سازوکار حسگر Z1 در حضور گاز CO ₂ و تحت تابش	۸۵
۶-۵	بررسی تاثیر پارامترهای مختلف بر عملکرد حسگر Z1 در حسگری گاز CO ₂	۸۶
۵-۶-۱	بررسی تاثیر دما	۸۶
۵-۶-۲	بررسی تاثیر غلظت	۸۷
۵-۶-۳	تاثیر شدت تابش و طول موج	۸۸
۵-۶-۴	پایداری حسگر Z1 نسبت به گاز CO ₂	۹۰
۵-۶-۵	بررسی زمان پاسخ و زمان بازیابی	۹۰
۵-۷	بررسی گزینش‌گری حسگر Z1	۹۲
۵-۸	بررسی سازوکار حسگری نمونه Z2	۹۵
۵-۸-۱	سازوکار حسگری نمونه Z2 در حضور گاز اتانول و تحت تابش	۹۹
۵-۸-۲	سازوکار حسگری نمونه Z2 در معرض گاز CO ₂ و تحت تابش	۱۰۲
۵-۹	نتیجه‌گیری	۱۰۴
۵-۱۰	پیشنهادهای برای ادامه کار در آینده	۱۰۵
۱۰۶	مراجع	

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱- طرح‌واره‌ای از الکتروود (الف) صفحه‌ای (شانه‌ای) (ب) الکتروود استوانه‌ای (پ) یک قطعه حسگر با لایه نازک (ت) لایه ضخیم ۳
- شکل ۱-۲- منحنی کالیبراسیون حسگر CO_2 ، تغییرات حساسیت بر حسب غلظت ۴
- شکل ۱-۳- زمان شناسایی، زمان پاسخ و زمان بازیابی در منحنی تغییرات مقاومت حسگر ۶
- شکل ۱-۴- طرح‌واره‌ای از توابع گیرنده و مبدل در حسگرهای گاز MOS [۲۴] ۹
- شکل ۱-۵- مدل جذب یونی برای حسگر گاز MOS [۲۸] ۱۱
- شکل ۱-۶- مدلی از اثر اندازه بلورک بر روی حساسیت حسگرهای گاز MOS: (الف) $D \gg 2L$ (ب) $D \geq 2L$ (ج) $D < 2L$ [۳] ۱۶
- شکل ۲-۱- برآوردی از بازار حسگرهای گازی تا سال ۲۰۲۳ [۲] ۲۳
- شکل ۲-۲- نظارت بر گاز CO_2 در یک انبار نگهداری مواد غذایی [۴۰] ۲۴
- شکل ۲-۳- تصویری از شناسایی گاز اتیلن با حسگر گاز مقاومتی [۴۲] ۲۷
- شکل ۲-۴- طرح‌واره‌ای از سیستم اندازه‌گیری کیفیت با آرایه‌ای از حسگرهای گاز [۵۲] ۳۳
- شکل ۳-۱- پاسخ حسگر در (الف) دمای اتاق و تحت تابش [۳۲] ۳۶
- شکل ۳-۲- تغییرات مقاومت حسگر بر حسب زمان در دمای اتاق و دمای $125^\circ C$ [۳۲] ۳۷
- شکل ۳-۳- پاسخ حسگر در غلظت‌های مختلف تحت شرایط تاریک و تابش [۵۷] ۳۸
- شکل ۳-۴- (a) تصویر SEM (b) تصویر TEM مربوط به ZnO با ساختار کره توخالی [۵۶] ۳۹
- شکل ۳-۵- پاسخ حسگر در غلظت و دماهای مختلف در رطوبت نسبی ۸۷٪ تحت تابش و عدم تابش [۵۶] ۳۹
- شکل ۳-۶- پاسخ حسگر به غلظت‌های مختلف اتانول در دمای $300^\circ C$ تحت تابش و عدم تابش [۱۱] ۴۰
- شکل ۳-۷- تغییرات مقاومت حسگر در حضور هوا و در دمای $300^\circ C$ تحت شدت‌های مختلف تابش [۱۱] ۴۱
- شکل ۳-۸- پاسخ حسگر ZnO بر حسب غلظت‌های مختلف آلاینش به گاز CO_2 و NO تحت تابش ۴۳
- شکل ۳-۹- حساسیت (٪) بر حسب دما نمونه ZnO خالص و آلاینش شده با درصدهای مختلف In [۶۵] ۴۳
- شکل ۳-۱۰- تغییرات مقاومت حسگر CO_2 در غلظت‌های مختلف [۶۶] ۴۴
- شکل ۳-۱۱- پاسخ حسگر SnO_2 خالص، کامپوزیت SnO_2-CuO و $SnO_2-CuO-Ag$ در دماهای مختلف به ۱٪ گاز CO_2 [۶۷] ۴۵
- شکل ۳-۱۲- تغییر جریان حسگر ZnO به گازهای مختلف با غلظت ۳۰ ppm تحت تابش (الف) ۳۶۵ nm (ب) ۳۹۰ nm [۷۲] ۴۷

- شکل ۳-۱۳- الف) تغییرات مقاومت حسگر نسبت به گاز NO_2 (ب) نسبت به گاز SO_2 تحت تابش‌های مختلف (پ) پاسخ حسگر نسبت به هر دو گاز در شدت‌های مختلف تابش ۴۹
- شکل ۳-۱۴- حساسیت بر حسب شدت تابش نسبت به گاز (a) اتانول، (b) استون، (c) تولوئن و (d) ایزوپروپانول ۵۰
- شکل ۳-۱۵- گذار p-n در حسگر نانوسیم‌های TeO_2 در غلظت‌های مختلف [۷۳] ۵۱
- شکل ۳-۱۶- منحنی‌های تغییر مقاومت (الف) لایه ZnO بازپخت نشده به غلظت‌های مختلف H_2 در دمای 150°C و 200°C (ب) لایه ZnO آنیل شده در دمای 700°C به 5000 ppm پی‌پی‌ام H_2 به ترتیب در 100°C و 150°C ۵۱
- شکل ۴-۱- خلاصه‌ای از مراحل سنتز پودر ۵۵
- شکل ۴-۲- طیف XRD نمونه‌های سنتز شده ۵۸
- شکل ۴-۳- تصاویر SEM نمونه‌های سنتز شده (الف) Z1 (ب) Z2 (پ) Z3 (ت) Z4 (ث) Z5 ۶۱
- شکل ۴-۴- طیف UV-Vis نمونه‌های سنتز شده ۶۲
- شکل ۴-۵- (الف) طرح‌واره‌ای از قطعه حسگری و الکتروود شانه‌ای (ب) نمونه‌ای از حسگر ساخته شده ۶۳
- شکل ۴-۶- سیستم مشخصه‌یاب حسگرهای گاز (GSCS-400 NanoSAT CO.) ۶۵
- شکل ۵-۱- پاسخ حسگرهای Z1-Z5 تحت تابش UV نسبت به (الف) گاز اتانول (ب) گاز CO_2 و نمودار کالیبراسیون نسبت به (پ) گاز اتانول (ت) گاز CO_2 ۷۱
- شکل ۵-۲- پاسخ حسگرها بر حسب اندازه بلورک نسبت به (الف) گاز اتانول (ب) CO_2 ۷۳
- شکل ۵-۳- تصویر شماتیک از برهمکنش‌های سنجش گاز در لایه فشرده شده و لایه متخلخل دانه‌ها [۸۱] ۷۴
- شکل ۵-۴- تصاویر FE-SEM حسگر (الف) Z5 (ب) Z1 در مقیاس $1\text{ }\mu\text{m}$ به همراه بخشی از تصویر در مقیاس 100 nm در گوشه تصویر ۷۵
- شکل ۵-۶- تغییرات مقاومت بر حسب زمان برای نمونه Z1 تحت تابش با طول موج 390 nm در شدت‌های مختلف تابش در حضور هوا ۷۷
- شکل ۵-۷- تغییرات مقاومت حسگر Z1 در حضور هوا تحت شدت‌های تابشی مختلف UV در طول موج (الف) 365 nm (ب) 390 nm ۷۸
- شکل ۵-۸- تغییرات مقاومت حسگر Z1 به 800 ppm گاز اتانول تحت تابش UV با طول موج 390 nm و شدت $2,3\text{ mW/cm}^2$ ۷۹
- شکل ۵-۹- پاسخ (٪) حسگر نسبت به گاز اتانول Z1 تحت تابش UV با شدت $2/3\text{ mW/cm}^2$ و طول موج 390 nm (الف) در دمای اتاق (ب) در دمای 80°C ۸۰
- شکل ۵-۱۰- منحنی کالیبراسیون حسگر Z1 در دمای اتاق و دمای 80°C ۸۱

- شکل ۵-۱۱- پاسخ حسگر Z1 در دمای 80°C نسبت به گاز اتانول تحت تابش با شدت‌های مختلف و طول موج (الف) 365 nm (ب) 390 nm ۸۲
- شکل ۵-۱۲- مقایسه پاسخ حسگر Z1 به گاز اتانول در طول موج‌های متفاوت ۸۳
- شکل ۵-۱۳- زمان پاسخ حسگر بر حسب تغییر غلظت در دمای اتاق و دمای 80°C در شدت mW/cm^2 ۲/۳ ۸۴
- شکل ۵-۱۴- پاسخ حسگر به 800 ppm گاز اتانول در مدت ۳۰ روز ۸۵
- شکل ۵-۱۵- مقاومت حسگر Z1 در حضور گاز CO_2 در دو حالت تابش UV و در تاریکی ۸۶
- شکل ۵-۱۶- پاسخ حسگر Z1 نسبت به گاز CO_2 تحت تابش mW/cm^2 ۱/۸ در (الف) دمای اتاق (ب) دمای 80°C ۸۷
- شکل ۵-۱۷- منحنی کالیبراسیون حسگر Z1 نسبت به گاز CO_2 در (الف) دمای اتاق و (ب) دمای 80°C ۸۸
- شکل ۵-۱۸- پاسخ حسگر Z1 در دمای 80°C نسبت به گاز CO_2 تحت تابش با شدت‌های مختلف برای دو طول موج (الف) 365 nm (ب) 390 nm ۸۹
- شکل ۵-۱۹- مقایسه پاسخ حسگر Z1 در طول موج 365 nm و 390 nm ۸۹
- شکل ۵-۲۰- بررسی پاسخ حسگر به 800 ppm گاز CO_2 به مدت ۳۰ روز ۹۰
- شکل ۵-۲۱- (الف) مقایسه زمان پاسخ (ب) زمان بازیابی در دمای اتاق و دمای 80°C (پ) مقایسه زمان پاسخ با زمان بازیابی در دمای اتاق (ت) دمای 80°C ۹۲
- شکل ۵-۲۲- (الف) پاسخ حسگر Z1 به گازهای مختلف در شدت‌های متفاوت (ب) پاسخ نرمالایز گازهای مختلف ۹۵
- شکل ۵-۲۳- خلاصه‌ای از ترازهای مختلف انرژی مربوط به نقایص که توسط گروه‌های مختلف گزارش شده است [۹۸]. ۹۷
- شکل ۵-۲۴- طیف PL دمای اتاق نمونه Z2 ۹۸
- شکل ۵-۲۵- طیف EDX مربوط به نمونه Z2 ۹۸
- شکل ۵-۲۶- (الف) گذار p-n در نمونه Z2 در حضور گاز اتانول در دمای اتاق تحت تابش (ب) تغییرات مقاومت حسگر Z2 در دمای اتاق نسبت به غلظت‌های مختلف گاز اتانول ۹۹
- شکل ۵-۲۷- تغییرات مقاومت حسگر Z2 در شدت‌های مختلف تابش در دمای اتاق ۱۰۰
- شکل ۵-۲۸- تغییرات مقاومت حسگر Z2 نسبت به گاز اتانول تحت تابش UV در دمای 80°C ۱۰۱
- شکل ۵-۲۹- پاسخ حسگر Z2 در شدت‌های مختلف تابش UV با طول موج 365 nm در دمای 80°C ۱۰۱
- شکل ۵-۳۰- تغییرات مقاومت حسگر Z2 در حضور گاز CO_2 در دمای اتاق و تحت تابش UV ۱۰۲
- شکل ۵-۳۱- تغییرات مقاومت حسگر Z2 در حضور گاز CO_2 تحت تابش UV در دمای 80°C ۱۰۳
- شکل ۵-۳۲- پاسخ حسگر Z2 نسبت به گاز CO_2 تحت تابش UV در دمای اتاق و دمای 80°C ۱۰۳

فهرست جداول

- جدول ۱-۱- تعریف پاسخ/حساسیت بر حسب نوع نیمرسانا و نوع گاز هدف ۵
- جدول ۱-۲- مثال‌هایی از مواد نیمرسانای نوع n و نوع p ۸
- جدول ۱-۳- تغییرات مقاومت نیمرسانا در حضور گاز ۱۳
- جدول ۲-۱- غلظت CO₂ و شاخص هجوم حشرات ۲۵
- جدول ۲-۲- حسگرهای استفاده شده برای تشخیص کیفیت برنج ۲۶
- جدول ۲-۳- حسگرهای به کار گرفته شده برای تشخیص کیفیت قهوه [۵۰] ۳۲
- جدول ۲-۴- حسگرهای به کار رفته برای بررسی کیفیت گوشت [۵۲] ۳۳
- جدول ۳-۱- بخشی از نتایج پژوهش‌های انجام شده برای سنجش گاز اتانول ۴۲
- جدول ۳-۲- بخشی از پژوهش‌های صورت گرفته برای سنجش گاز CO₂ ۴۶
- جدول ۴-۱- شرایط سنتز و کد نمونه‌های سنتز شده ۵۶
- جدول ۴-۲- مشخصات دستگاه‌های آنالیزی مورد استفاده برای سنجش نمونه‌ها ۵۶
- جدول ۴-۳- اندازه بلورک (D)، اندازه ذرات (L_D) مربوط به نمونه‌های سنتز شده ۵۷
- جدول ۵-۱- اندازه بلورک هر نمونه و ضریب همبستگی نمودار کالیبراسیون نسبت به گاز اتانول و CO₂ ۷۲
- جدول ۵-۲- زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر Z1 تحت تابش در حضور هوا ۷۷

حسگرهای گاز مقاومتی مبتنی بر مواد نیم‌رسانای اکسید فلزی و سازوکار عملکرد این حسگرها

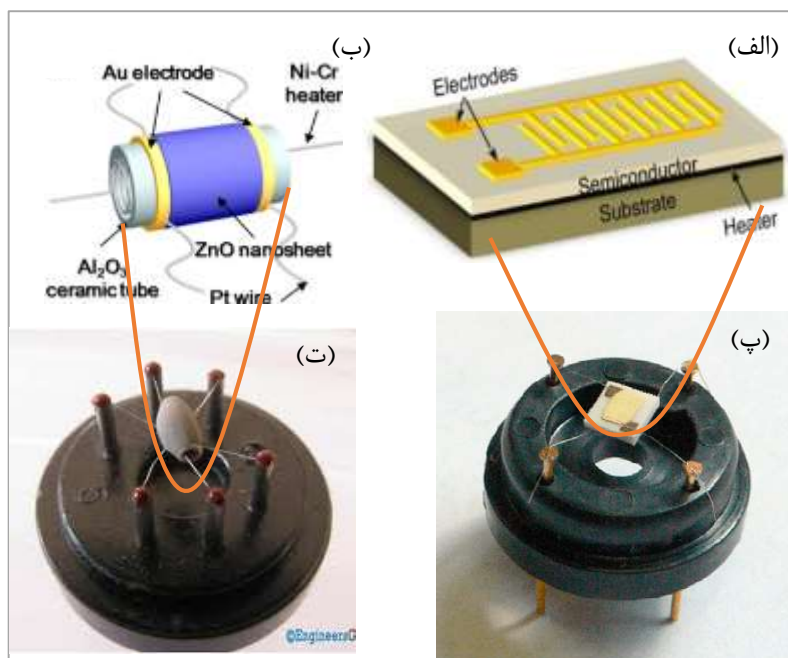
تا کنون دانشمندان و پژوهشگران برای شناسایی گازها حسگرهای متنوعی را به کار گرفته‌اند. این حسگرها برای اینکه در محیط‌های مختلف به کار گرفته شوند باید دارای ویژگی‌های خاصی مانند زمان پاسخ‌دهی و بازیابی سریع، حساسیت بالا، گزینش‌گری، پایداری و ... باشند. بر اساس پژوهش‌هایی که تا کنون انجام شده، عوامل تاثیرگذار بر این پارامترها جهت بهبود خواص حسگری مورد بررسی قرار گرفته است. یکی از عواملی که باعث بهبود حساسیت حسگرهای گازی می‌شود، انتخاب مناسب ماده حسگری است. از بین مواد مختلفی که به عنوان ماده حسگری در ساخت حسگرها به کار می‌رود، مواد نانوساختار به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فردشان گزینه‌ای مناسب به حساب می‌آیند.

۱-۱ حسگرهای گاز مقاومتی

تلاش‌های بسیاری برای تقسیم‌بندی کلی و جامع حسگرها انجام شده است. این تقسیم‌بندی‌ها می‌تواند مبتنی بر کمیت مورد اندازه‌گیری، جنبه‌های تکنولوژی، روش شناسایی، مواد سنجش و حوزه‌های کاربردی باشد. برای مثال، تقسیم‌بندی مبتنی بر کمیت مورد اندازه‌گیری می‌تواند الکتریکی، مغناطیسی، الکترومغناطیسی، اکوستیکی، شیمیایی، اپتیکی، حرارتی، دمایی، مکانیکی و تابشی باشد [۱،۲].

تعریف‌های گوناگونی برای حسگرها بیان شده است. اما در حالت کلی می‌توان گفت، حسگر قطعه‌ای است که اطلاعات و داده‌هایی از محیط پیرامون را اندازه‌گیری کرده و به یک سیگنال قابل اندازه‌گیری تبدیل می‌کند [۱]. برای مثال، مقاومت (سیگنال قابل اندازه‌گیری) حسگرهای گاز مبتنی بر مواد نیم‌رسانای اکسید فلزی در اثر جذب گازهای محیطی تغییر می‌کند. یک حسگر گاز مقاومتی از بخش‌های مختلفی از قبیل

الکتروُد، زیر لایه (استوانه‌ای یا صفحه‌ای)، گرم‌کن^۱ و ماده حسگری (به صورت لایه نازک و لایه ضخیم) تشکیل شده است (شکل ۱-۱) [۳،۴]



شکل ۱-۱- طرح‌واره‌ای از الکتروُد (الف) صفحه‌ای (شانه‌ای) (ب) الکتروُد استوانه‌ای (پ) یک قطعه حسگر با لایه نازک (ت) لایه ضخیم

سال ۱۹۶۲ سیاما^۲ اولین حسگر گاز را بر اساس جذب گاز در سطح نیم‌رسانا و سپس، تاگوچی در سال ۱۹۷۱ اولین قطعه حسگر گاز تجاری را ساخت و ثبت کرد. امروزه، حسگرهای گاز تجاری از نیم‌رساناهای اکسید فلزی بهره می‌گیرند و اهمیت زیادی در علم و صنعت دنیا پیدا کرده‌اند. شرکت‌های زیادی مانند فیگارو^۳، اف آی اس^۴، سیتی تک^۵، یو اس تی^۶ و ... در سال میلیون‌ها حسگر گاز اکسید فلزی تولید می‌کنند [۵].

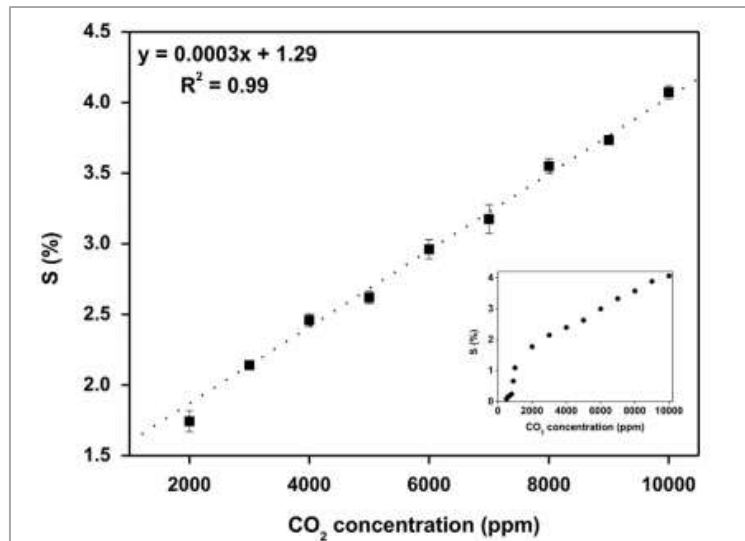
¹ Heater
² Seyama
³ Figaro
⁴ FIS
⁵ CityTech
⁶ UST

۲-۱ عملکرد حسگرهای گاز مقاومتی

پارامترهای مختلفی مانند حساسیت، گزینش‌گری، زمان پاسخ، زمان بازیابی، هزینه تولید و پایداری، از جمله پارامترهایی هستند که می‌توانند بیان‌گر مشخصات و ویژگی‌های یک حسگر ایده‌آل باشند و اهمیت زیادی برای به‌کارگیری آن حسگر در محیط‌های واقعی دارد. در ادامه به تعریف پارامترهایی پرداخته می‌شود، که در عملکرد حسگرهای گاز مقاومتی نقش بسزایی دارند [۶].

۱-۲-۱ منحنی کالیبراسیون

سیگنال حسگر بر اساس تغییر رسانش، G ، یا مقاومت، R بدست می‌آید. منحنی کالیبراسیون^۱، $G=f(C)$ و $R=f(C)$ ، رابطه بین پاسخ سیگنال (تغییرات مقاومت یا جریان) و غلظت گاز هدف است. منحنی کالیبراسیون را می‌توان به صورت لگاریتمی نیز رسم کرد. نمونه‌ای از منحنی کالیبراسیون مربوط به گاز CO_2 در شکل ۲-۱ (۱) آمده است [۷].



شکل ۱-۲- منحنی کالیبراسیون حسگر CO_2 ، تغییرات حساسیت بر حسب غلظت [۷].

¹ Calibration curve

۲-۲-۱ خط پایه (مبنا)

خط مبنا^۱ به عنوان پایداری سیگنال حسگر تعریف می‌شود، زمانی که سیگنال به مقدار تعادلی با محیط خود می‌رسد. معمولاً، در سیگنال حسگر قبل از پایداری ممکن است افت‌وخیزهای بسیاری در خط مبنا وجود داشته باشد، بنابراین لازم است که قبل از شروع تست یا اندازه‌گیری حسگر به این خط مبنا رسیده باشد.

۲-۲-۱ پاسخ

پاسخ^۲ مشخصه قطعه حسگری برای درک تغییرات خصوصیات فیزیکی و/یا شیمیایی مواد حسگری است، هنگامی که در معرض گاز هدف قرار می‌گیرد. پاسخ حسگر به صورت‌های مختلفی بیان می‌شود. این تعاریف برحسب نوع رسانش نیم‌رسانا و نوع گاز هدف (اکسنده و کاهنده) به صورت جدول (۱-۱) تعریف می‌شود [۸،۹].

جدول ۱-۱- تعریف پاسخ/حساسیت بر حسب نوع نیم‌رسانا و نوع گاز هدف [۸،۹].

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

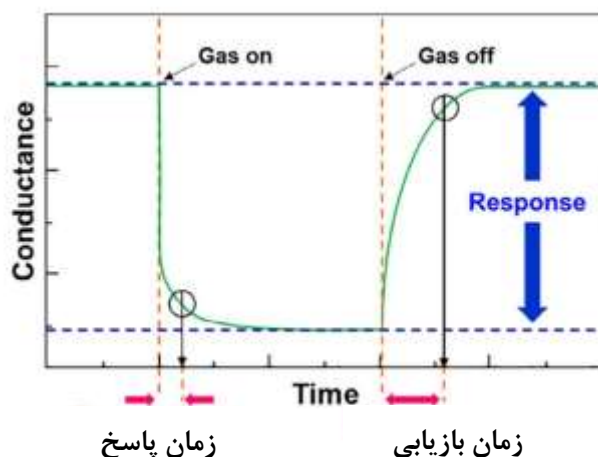
۲-۲-۱ زمان پاسخ و زمان بازیابی

بعد از ورود گاز هدف، مدت زمانی که طول می‌کشد مقاومت از R_a به $R_a - 0.9 \times (R_a - R_g)$ ($R_a - 90\%$) تغییرات مقاومت پایدار نهایی) برسد، به عنوان زمان پاسخ (t_{res}) تعریف می‌شود. همچنین، بعد از خروج گاز از محفظه حسگری، مدت زمانی که طول می‌کشد، مقاومت از R_g به $R_g + 0.9 \times (R_a - R_g)$ برسد، به عنوان زمان بازیابی (t_{rec}) تعریف می‌شود. R_g و R_a به ترتیب مقاومت حسگر در هوا و در حضور گاز هدف هستند [۱۰]. اما، زمان پاسخ گاهی به عنوان 50% یا 70% از زمان مقاومت پایدار نهایی بیان می‌شود، زیرا پاسخ اغلب

¹Base line

² Resposnse

در ابتدا بسیار سریع است و پس از آن دارای دم طولانی کشیده قبل از رسیدن به مقدار پایدار دارد. زمان پاسخ و زمان بازیابی در منحنی مقاومت-زمان در شکل ۱-۳ مشخص شده است.



شکل ۱-۳- زمان شناسایی، زمان پاسخ و زمان بازیابی در منحنی تغییرات مقاومت حسگر [۱۱].

۱-۲-۵ گزینش‌گری

گزینش‌گری^۱ توانایی حسگر در پاسخ به یک گاز مشخص در حضور گازهای دیگر است. گزینش‌گری به صورت نسبت حساسیت گاز هدف (S_i) به حساسیت گازی دیگر (S_j) به صورت رابطه (۱-۱) تعریف می‌شود [۱، ۱۲].

$$\text{selectivity} = \frac{S_i}{S_j} \quad (1-1)$$

۱-۲-۶ پایداری

پایداری^۲ توانایی حسگر در حفظ حساسیت و رفتار پاسخ در طی یک دوره زمانی معین است. با توجه به کاربرد، دوره زمانی می‌تواند بین ساعت‌ها یا سال‌ها باشد. پایداری می‌تواند به عنوان تغییر درصد رسانش تحت هوای مصنوعی در بازه زمانی معین بیان شود. پایداری یا تکرارپذیری حسگر در طی یک دوره زمانی

¹ selectivity

² stability

مشخص ممکن است تحت تاثیر عوامل محیطی قرار گیرد. برای مثال مورفولوژی لایه در طول زمان ممکن است به دلیل دمای کار نسبتاً زیاد حسگر تغییر کند [۶].

۱-۲-۷ رانش

رانش^۱ حسگر نمایانگر تغییرات در رفتار سیگنال است، زمانی که در شرایط یکسان در معرض همان گاز هدف قرار می‌گیرد. این اثر به افت و خیز متغیرهای محیطی و شرایط اندازه‌گیری، از جمله غلظت گاز، رطوبت نسبی و دمای کار محیط اطراف و زمان اندازه‌گیری و... مرتبط است. تمام این عوامل می‌توانند خط مبنا و حساسیت حسگر را تغییر دهد و پاسخ‌های متفاوتی را ایجاد کرده و با گذر زمان مقدار این پارامترها برای همان غلظت گاز هدف تغییر کند، بنابراین منجر به تکرارپذیری ضعیف حسگر می‌شود [۱۳، ۲].

۱-۳ حسگرهای گاز مبتنی بر مواد نیم‌رسانای اکسید فلزی

انتخاب مواد برای حسگرهای گاز مقاومتی مهم‌ترین عامل برای دستیابی به عملکرد موثر شناسایی گاز است. مواد مختلفی مانند نیم‌رساناهای اکسید فلزی (MOS)، پلیمرهای رسانا و کامپوزیت‌های پلیمر-اکسید فلزی به عنوان ماده حساس به گاز در ساخت حسگرها مورد استفاده قرار می‌گیرند. در میان این مواد جدید، نیم‌رساناهای اکسید فلزی، می‌توانند حساسیت بالایی را برای گازهای هدف فراهم کنند و پاسخ مناسبی را به غلظت‌های کم گاز نشان دهند. علاوه بر این، مواد MOS دارای مزایای دیگری برای کاربردهای حسگری هستند از جمله کم هزینه بودن، زمان پاسخ‌دهی و بازیابی سریع، پایداری طولانی مدت، رابط‌های الکترونیکی ساده، تعمیر و نگهداری کم هزینه. این ویژگی‌ها باعث می‌شود که این مواد برای شناسایی گازهای فرار و یا سایر گازهای سمی در نظر گرفته شوند [۱۵، ۱۴، ۸]. متداول‌ترین اکسیدهای فلزی (نیم‌رسانای نوع n و نیم‌رسانای نوع p) برای کاربردهای حسگری گاز در جدول ۱-۲ آمده است [۱۶].

¹ drift

² Metal Oxide Semiconductor

جدول ۱-۲- مثال‌هایی از مواد نیم‌رسانای نوع n و نوع p [۱۶].

نیم‌رسانای نوع n	Fe ₂ O ₃ و In ₂ O ₃ , WO ₃ , TiO ₂ , ZnO, SnO ₂
نیم‌رسانای نوع p	Cr ₂ O ₃ و Co ₃ O ₄ , NiO, CuO

بسیاری از مطالعات نشان می‌دهد که ویژگی‌ها یا پارامترهای حسگری گاز می‌توانند با بهینه‌سازی خواص مواد MOS مانند ناحیه سطحی، چگالی دهنده‌ها، کلوخه شدن، تخلخل و وجود کاتالیزورها قابل تنظیم و کنترل باشند. بنابراین تنظیم و طراحی مواد MOS نقش مهمی در تنظیم عملکرد حسگری دارد [۱۴].

۴-۱ سازوکار حسگری مبتنی بر مواد MOS گاز تحت دما

برای طراحی و ساخت مواد حسگری جدید با عملکردی مناسب، درک سازوکار^۱ حسگرهای گاز MOS ضروری است، اگرچه سازوکار دقیق بنیادی که منجر به پاسخ گاز می‌شود هنوز بحث‌برانگیز است. سازوکار کلی حسگرهای MOS مبتنی بر واکنش‌های سطحی (برهم‌کنش بین گاز هدف و سطح)، فرآیندهای ترابری بار حاصل از این واکنش‌ها در سطح حسگر است. در حالت کلی، سازوکار حسگری در مراحل زیر رخ می‌دهد:

- انتشار گاز هدف بر سطح حسگر
- جذب گاز هدف بر سطح حسگر
- واکنش گاز هدف در سطح لایه اکسید فلز
- دفع محصولات حاصل از واکنش از سطح حسگر [۱۷، ۱۸].

به منظور تسهیل درک سازوکار سنجش، فرض بر این است که ویژگی‌های حسگر توسط سه عامل شامل تابع گیرنده^۲، تابع مبدل^۳ عامل سودمندی^۴ تعیین می‌شود (شکل ۴-۱). تابع گیرنده، شناسایی گاز هدف از طریق برهم‌کنش گاز هدف با سطح حسگر را در برمی‌گیرد. چنین برهم‌کنشی باعث ایجاد یک سیگنال خروجی قابل اندازه‌گیری در سطح اکسید فلز می‌شود. تابع مبدل، انتقال پدیده‌های سطحی و تبدیل آن‌ها به

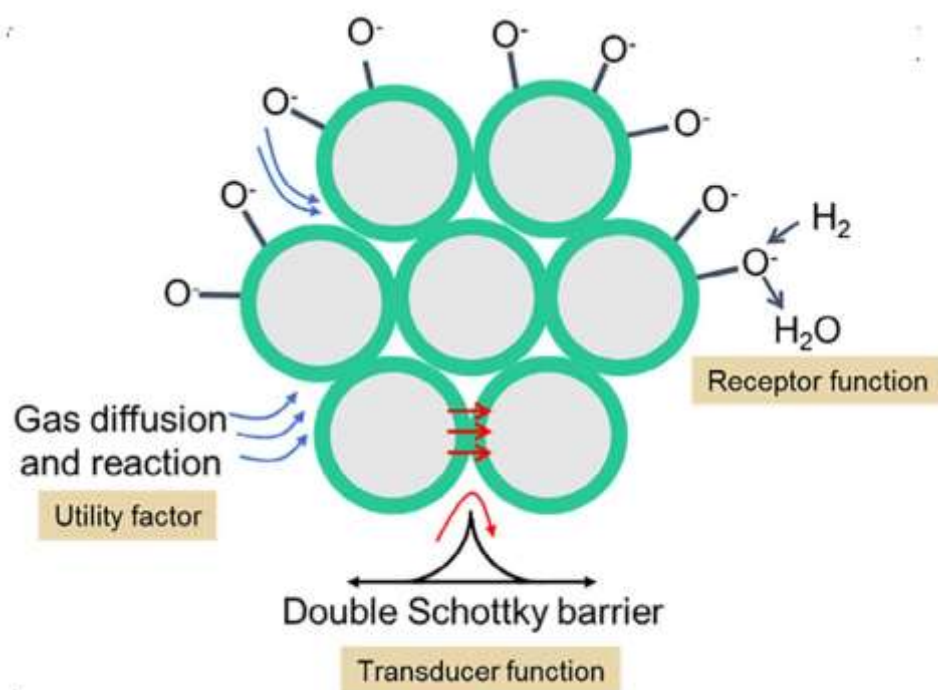
^۱ Mechanism

^۲ Receptor function

^۳ Transducer function

^۴ Utility factor

سیگنال قابل اندازه گیری (برای مثال مقاومت الکتریکی) حسگر را شامل می‌شود. به عبارتی دیگر، در اثر برهم‌کنش‌های شیمیایی در سطح اکسید سیگنالی ایجاد می‌شود که تابع مبدل مسوول تبدیل این سیگنال به سیگنال الکتریکی قابل اندازه گیری است. عامل سودمندی، به مورفولوژی ماده اکسید فلزی وابسته است و تعیین می‌کند که چگونه عملکرد حسگر تحت تاثیر ساختار قرار می‌گیرد. برای مثال، در ساختارهای با تخلخل بالا، به دلیل نفوذ زیاد گاز به لایه‌های زیرین سطح، می‌توان به حساسیت مطلوبی دست یافت [۱۹-۲۱].



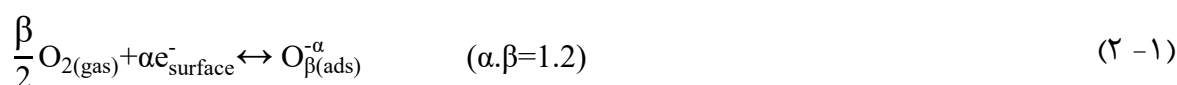
شکل ۱-۴- طرح‌واره‌ای از توابع گیرنده و مبدل در حسگرهای گاز MOS [۱۱].

۵-۱ مدل جذب یونی

در حسگرهای گازی MOS، انتقال بار بین گاز هدف و سطح اکسید فلز منجر به تغییر در خصوصیات فیزیکی ماده حسگر (اکسید فلز) می‌شود که عمدتاً با کمک مدل جذب یونی توضیح داده می‌شود.

- برهم کنش حسگر با هوای محیط: سازوکار حسگری بر روی سطح اکسید فلز، در ابتدا با برهم کنش

آن با هوای محیط شروع می شود. زیرا قبل از برهم کنش گاز هدف با سطح MOS، مولکول های اکسیژن محیط که دارای الکترونگاتیوی بالایی (گیرنده قوی الکترون) هستند روی سطح MOS جذب می شوند. اکسیژن های جذب شده، الکترون ها را از نوار رسانش خارج کرده و در نتیجه یون های اکسیژن بر روی سطح تشکیل خواهند شد. فرآیند جذب شیمیایی اکسیژن در سطح اکسید فلز را می توان با رابطه (۱-۲) بیان کرد. میزان الکترون های روی سطح اکسید فلز مانند جایگاه های فعال برای جذب اکسیژن عمل می کنند.

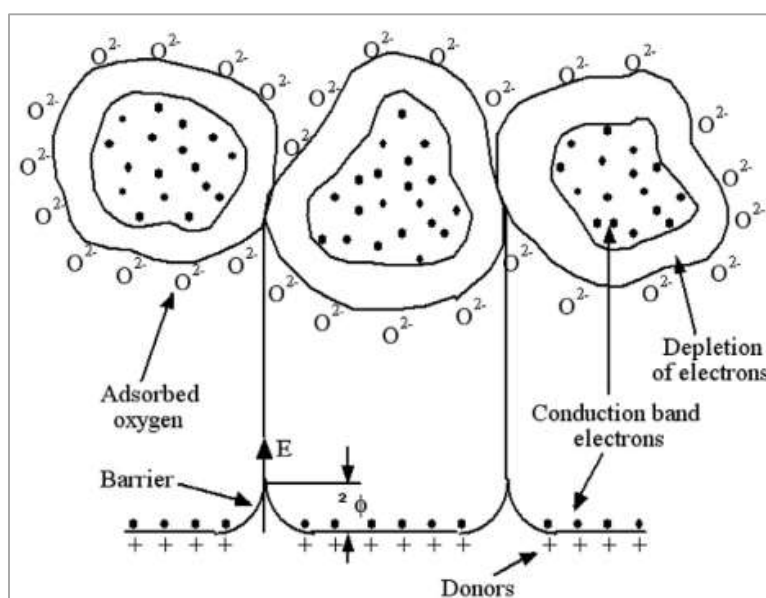


که در آن $O_{2(gas)}$ مولکول اکسیژن موجود در اتمسفر محیط، α تعداد الکترون های گرفته شده توسط اکسیژن (O_2) در طول جذب است و ماهیت یونیزاسیون را نشان می دهد ($\alpha=1$ برای حالت یک بار یونیزه شدن، $\alpha=2$ برای دوبرار یونیزه شدن) و $O_{\beta(ads)}^{-\alpha}$ گونه اکسیژن جذب شیمیایی شده است که $\beta=1$ بیان گر شکل اتمی و $\beta=2$ بیان گر شکل مولکولی است [۴].

رابطه (۲-۱)، حالت کلی واکنش اکسیژن محیط با سطح حسگر را بیان می کند. به طور معمول با توجه به شرایط اندازه گیری که دمای عملکرد حسگر می تواند مقادیر متفاوتی داشته باشد، اکسیژن محیط بر روی سطح اکسید فلز به صورت یون های مولکولی (O_2) و اتمی (O^- ، O^{2-}) جذب شیمیایی می شود. معمولاً، در دمای کمتر از $100^\circ C$ گونه مولکولی و در دمای بالاتر از آن گونه های اتمی غالب هستند. تشکیل گونه های مختلف اکسیژن با توجه به دمای عملکرد حسگر در روابط (۱-۳) تا (۱-۶) آمده است [۲۲، ۲۳].



در شکل (۵-۱) طرح‌واره‌ای از چند دانه متخلخل مربوط به یک نیم‌رسانای بس بلور^۱ آمده است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، فرآیند جذب اکسیژن منجر به خم شدن نوار^۲ و ایجاد ناحیه تخلیه الکترون^۳ (ناحیه بار فضایی^۴ یا ناحیه بار سطحی) در اطراف هر دانه خواهد شد. به عبارت دیگر، الکترون‌های آزاد در مرکز دانه‌ها محدود می‌شوند. ضخامت ناحیه بار فضایی، معادل با طول ناحیه خمش نواری است. در این ناحیه بار فضایی، اتم‌های دهنده دارای بار مثبت در یک طرف و حالت‌های سطح با بار منفی در طرف دیگر قرار دارند. همچنین، پس از جذب اکسیژن، ایجاد دو لایه تهی بین دانه‌ها منجر به تشکیل سد پتانسیل^۵ (qV_s) در مرز دانه‌هایی می‌شود که با یکدیگر در تماس هستند [۳، ۱۸، ۲۴].



شکل ۵-۱- مدل جذب یونی برای حسگر گاز MOS [۲۵]

با توجه به چگالی حامل‌های بار اکثریت (نوع رسانش نیم‌رسانای اکسید فلزی)، فرآیند رسانش با ارتفاع سد پتانسیل کنترل می‌شود. برای نیم‌رسانای نوع n ، بر اساس توضیحات فوق یک لایه تهی تشکیل می‌شود

¹ polycrystal
² Band bending
³ Depletion layer
⁴ Space charge area
⁵ Potential barrier
⁶ Grain boundary

که در نتیجه آن مقاومت نیز افزایش می‌یابد. رابطه بین مقاومت لایه در نیم‌رسانای نوع n (R_n) و خمشی نواری سطح (qV_s) به صورت رابطه (۷-۱) است [۲۴].

$$R_n \approx \exp\left(\frac{qV_s}{kT}\right) \quad (7-1)$$

برای نیم‌رسانای نوع p، جذب یونی اکسیژن باعث یک ایجاد لایه انباشتگی سطح با غلظت حامل‌های بار بیشتر (حفره‌ها) می‌شود و به واسطه آن مقاومت نیز کاهش می‌یابد. رابطه بین مقاومت در نیم‌رسانای نوع p (R_p) و خمشی نواری سطح (qV_s) با رابطه (۸-۱) بیان می‌شود [۲۴].

$$R_p \approx \exp\left(\frac{qV_s}{2kT}\right) \quad (8-1)$$

شکل تصویری از جذب اکسیژن بر روی نیم‌رسانای نوع n و نوع p را نمایش می‌دهد که در نتیجه آن به ترتیب لایه تهی و لایه تجمع بار بر روی دانه‌های اکسید فلز ایجاد شده است.

- برهم‌کنش حسگر با گاز هدف: گاز هدف با سطح لایه اکسید فلزی در برهم‌کنش است که منجر به تغییر در غلظت حامل‌های بار ماده حسگر می‌شود و به دنبال آن رسانایی الکتریکی (یا مقاومت) ماده افزایش یا کاهش می‌یابد. وقتی یک حسگر گاز MOS در معرض گاز هدف (گاز کاهنده و یا گاز اکسنده) قرار گیرد، با توجه به نوع رسانندگی نیم‌رسانا برهم‌کنش متفاوتی رخ خواهد داد. برای مثال در نیم‌رسانای نوع n، هنگامی که حسگر تحت گاز کاهنده قرار گیرد، الکترون‌های حاصل از واکنش شیمیایی بین گاز هدف و سطح حسگر به نوار رسانش بر می‌گردد که منجر به کاهش مقاومت حسگر خواهد شد. اما در نیم‌رسانای نوع p، وقتی حسگر تحت گاز کاهنده قرار گیرد، الکترون‌ها به نوار ظرفیت تزریق شده و با حفره‌ها بازترکیب می‌شوند. در نتیجه این فرآیند چگالی حفره‌ها کاهش یافته و منجر به افزایش مقاومت حسگر می‌شود. در جدول (۱-۳)، خلاصه‌ای از پاسخ ماده حسگری برای نیم‌رسانای نوع n و p را در حضور گاز کاهنده و اکسنده آمده است [۶].

جدول ۱-۳- تغییرات مقاومت نیم‌رسانا در حضور گاز [۶].

نوع نیم‌رسانا	گاز اکسنده	گاز کاهنده
نوع n	افزایش مقاومت	کاهش مقاومت
نوع p	کاهش مقاومت	افزایش مقاومت

۱-۶ سازوکار حسگری گاز مبتنی بر مواد MOS تحت تابش UV

تا کنون سازوکار حسگری قبل از ورود گاز زمانی که تحت اتمسفر اکسیژن باشد و نیز بعد از ورود گاز تحت دما بررسی شد، در این بخش در خصوص سازوکار حسگری بعد از ورود گاز و تحت تابش UV بحث می‌شود. مواد MOS معمولاً تحت دمای عملیات بالا کار می‌کنند، زیرا برای افزایش واکنش‌های سطحی به دمای بالا نیاز است تا اینکه اکسیژنی که از قبل جذب شیمیایی شده است فعال شده و با گاز هدف واکنش دهد. براساس گزارش‌هایی که تا کنون ارایه شده است یکی دیگر از روش‌های بهبود واکنش‌های سطحی استفاده از منبع تابش UV به جای استفاده از هیتر است. بنابراین برای اینکه ماده حسگری بتواند با گاز هدف برهم‌کنش مناسبی داشته باشند و پاسخ مناسبی را ایجاد کنند باید ماده حسگری تحت دما یا تابش نور تحریک شود [۲۳]. در ادامه سازوکار حسگری گاز تحت تابش UV برای نیم‌رسانای نوع n بررسی شده است.

- در حضور هوا و شرایط تاریکی : هنگامی که یک حسگر MOS در محیط تاریک و در دمای اتاق

قرار دارد، فقط تعداد کمی از مولکول‌های O_2 می‌تواند بر روی سطح حسگر جذب شود و به سختی نیز می‌تواند دفع شود [۲۶]. همان‌گونه که پیش از این نیز بیان شد، با توجه به دمای حسگر، گونه‌های مختلف اکسیژن جذب سطحی می‌شوند، در دماهای کمتر از $100^\circ C$ نیز O_2^- جذب سطحی می‌شود (واکنش ۹-۱). به دلیل جذب یون‌های اکسیژن بر روی سطح حسگر ناحیه تخلیه در نزدیکی سطح ایجاد شده و منجر به تشکیل سد پتانسیل در مرز بین دانه‌ها خواهد شد و به تبع آن شاهد افزایش مقاومت حسگر خواهیم بود [۸،۲۷].



- در حضور هوا و تحت تابش UV: در صورتی که حسگر تحت تابشی قرار گیرد، مقدار زیادی جفت الکترون-حفره در ماده به واسطه تحریک تابشی می‌شود (رابطه ۱-۱۰). در این مرحله حفره‌های ناشی از تابش به سطح حسگر رفته و با یون‌های اکسیژن از پیش جذب شده واکنش می‌دهند و O_2 از سطح دفع می‌شود (واکنش ۱-۱۱). از طرفی دیگر به طور هم‌زمان O_2 با الکترون‌های ناشی از تابش واکنش داده و $O_2^-(hv)$ تشکیل می‌شود (واکنش ۱-۱۵). بدیهی است که این یون‌های اکسیژن نقش مهمی در واکنش گاز هدف به ویژه در دماهای پایین دارند [۲۸]. واکنش‌های (۱-۱۲) و (۱-۱۳) تا جایی ادامه پیدا می‌کند که به تعادل برسند. لازم به ذکر است که چون اکسیژن‌های جذب شده ناشی از تابش ($O_2^-(hv)$) فعال‌تر هستند باعث می‌شود که به صورت ضعیف‌تری نسبت به $O_2^-(ads)$ به سطح مقید شوند، بنابراین راحت‌تر در واکنش با گاز هدف شرکت خواهند کرد و باعث می‌شود در دمای پایین تحت تابش پاسخ حسگر بهبود یابد [۲۲].



- در حضور گاز هدف و تحت تابش UV: با توجه به نوع گاز (کاهنده و اکسنده) مقاومت تحت تابش نیز کاهش یا افزایش می‌یابد. برهم‌کنش گاز تحت تابش به طور مفصل در فصل پنجم بررسی خواهد شد.

۷-۱ حسگرهای گازی مبتنی بر مواد نانو ساختار

علاوه بر انتخاب ماده مناسب برای تشخیص گاز هدف، حساسیت حسگرهای گازی مبتنی بر مواد MOS به طور قابل توجهی تحت تاثیر مورفولوژی و خصوصیات ساختاری مواد حسگری قرار دارد. با تحقیقات بیشتر درباره مواد، مشخص شده است که نانومواد به سبب خصوصیات منحصر به فردشان (مانند خواص نوری، الکتریکی، حرارتی، مغناطیسی، مکانیکی و غیره) انتخاب مناسبی نسبت به مواد سنتی برای حسگری گاز

هستند. دلیل بهبود عملکرد حسگر مبتنی بر مواد نانوساختار می‌تواند ناشی از افزایش نسبت سطح به حجم و نیز قابل مقایسه بودن اندازه دانه/بلورک با طول دبای^۱ باشد [۲۲].

اندازه دانه، یکی از پارامترهای تاثیرگذار بر حساسیت حسگرهای گازی MOS و نقش مهمی در عملکرد حسگرها دارد. در همین راستا، تاکنون پژوهش‌هایی برای درک خصوصیات حسگری گاز وابسته به میکروساختارهای مواد انجام شده است. با توجه به اینکه واکنش‌های حسگری به طور عمده در سطح لایه حسگر صورت می‌گیرد، با تغییر دادن میکروساختار مانند اندازه دانه، حساسیت حسگر می‌تواند به طرز چشم‌گیری افزایش یابد [۳]. با توجه به توضیحات مربوط به سازوکار حسگری در ادامه به چگونگی تاثیر اندازه دانه بر ویژگی‌های حسگری پرداخته می‌شود.

همان‌طور که در شکل (۱-۶) نشان داده شده است، ماده سنجش یک حسگر از بلورک‌هایی^۲ تشکیل شده است که به طور جزئی سینتر شده‌اند، و از طریق گردن^۳ به بلورک‌های مجاور خود وصل می‌شوند. این دانه‌ها بهم پیوسته ساختار بزرگتری را تشکیل می‌دهند که توسط مرزدانه‌ها به همسایگان خود وصل می‌شوند [۲۸]. در بخش ۴-۱، به طور کامل توضیح داده شده که به دلیل جذب اکسیژن بر روی دانه‌ها ناحیه تهی ایجاد می‌شود. عرض ناحیه تهی (W) بر اساس رابطه (۱-۱۴) بیان می‌شود [۱۵].

$$W = L_D \left(\frac{2eV_s}{kT} \right)^{1/2} \quad (1-14)$$

بر اساس رابطه (۱-۱۴) عرض ناحیه تهی به طول دبای (L_D) بستگی دارد که مشخصه ماده است و به ثابت دی‌الکتریک و غلظت دهنده بستگی دارد و با رابطه (۱-۱۷) تعریف می‌شود [۲۹].

$$L_D = \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0 kT}{e^2 N_D} \right)^{1/2} \quad (1-15)$$

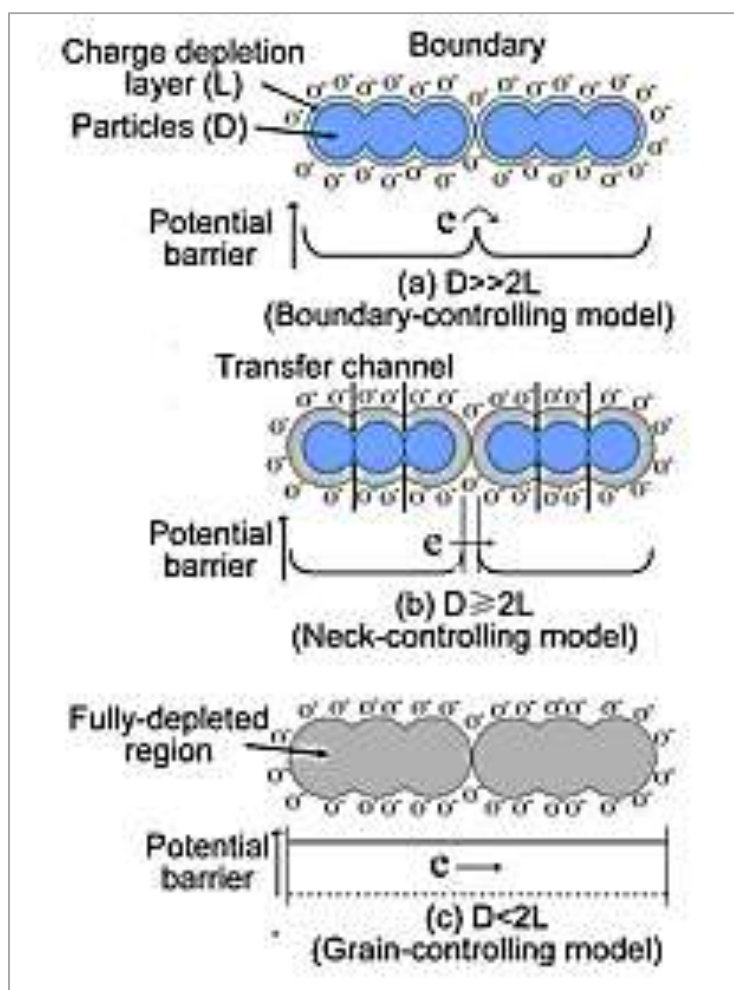
¹ Debye

² Crystallite

³ Neck

در روابط (۱-۱۴) و (۱-۱۵) ϵ_r ثابت گذردهی نیمرسانا، ϵ_0 ثابت دی الکتریک خلاء، N_D چگالی حامل بار دهنده (با فرض نیمرسانای نوع n)، k ثابت بولتزمن و T دمای مطلق است.

با توجه به رابطه بین اندازه دانه (D) و عرض لایه تهی (L) می توان سه حالت مختلف را در نظر گرفت. لازم به ذکر است که در برخی مقالات عرض ناحیه تهی را معادل با طول دبای در نظر گرفته و حالت های مختلف زیر را بررسی می کنند.



شکل ۱-۶- مدلی از اثر اندازه بلورک بر روی حساسیت حسگرهای گاز MOS: الف) $D \gg 2L$ ب) $D \geq 2L$ ج) $D < 2L$ [۳].

۱- هنگامی که $D \gg 2L$ باشد، در مرزدانه‌ها سد پتانسیل ایجاد می‌شود و رسانش با سد پتانسیل در مرزدانه‌ها محدود می‌شود (کنترل مرزدانه نامیده می‌شود). در واقع، بیشتر حجم بلورک‌ها از برهمکنش سطح با گاز بی‌تاثیر است و کانال‌های رسانش الکترونی توسط گردن بسیار گسترده هستند تا تحت تاثیر اثر سطح قرار گیرند. بنابراین، رسانش مطابق با رابطه (۱-۱۶) برای ترابری بار درون بلورک از یک دانه به دانه دیگر به صورت نمایی به ارتفاع سد مرز دانه بستگی دارد و از اندازه دانه مستقل است. بنابراین حساسیت نیز به اندازه دانه وابسته نخواهد بود [۳۰].

$$\sigma \propto \exp(-q|V_B|/KT) \quad (1-16)$$

که q بار الکترون، V_B پتانسیل مرزدانه، K ثابت بولتزمن و T دما است.

۲- اگر $D=2L$ باشد، ناحیه بار فضایی در اطراف هر گردن یک کانال رسانایی محدود در داخل هر توده تشکیل می‌دهد. بنابراین، رسانش تحت تاثیر سطح مقطع گردن‌ها است و با گردن بین دانه‌ها محدود می‌شود (کنترل با گردن نامیده می‌شود). در نتیجه، رسانش نه تنها به سد مرزدانه‌ها، بلکه به سطح مقطع گردن‌ها نیز بستگی دارد. در این حالت نسبت به مورد قبلی حساسیت افزایش می‌یابد.

۳- اگر D کوچکتر از $2L$ یا قابل مقایسه با آن باشد، رسانش تحت تاثیر تمام دانه‌ها قرار می‌گیرد (کنترل با دانه نامیده می‌شود). در این حالت، لایه تخلیه در کل دانه گسترش می‌یابد و بلورک‌ها تقریباً به طور کامل از حامل‌های بار متحرک تخلیه می‌شوند. در این شرایط دانه‌ها بخش عمده‌ای از مقاومت را به خود اختصاص داده و حساسیت گاز را کنترل می‌کنند. بنابراین از آنجا که کانال‌های رسانایی بین دانه‌ها وجود ندارند، رسانش به شدت کاهش می‌یابد. نوارهای انرژی تقریباً در کل ساختار دانه‌های به هم پیوسته تخت هستند و هیچ سد پتانسیل قابل توجهی برای انتقال بار درون بلورک وجود ندارد [۳، ۶، ۲۰، ۲۱]. تعداد کمی از بارهای ناشی از

¹ Grain Boundary

واکنش‌های سطحی باعث ایجاد تغییرات زیادی در رسانایی کل ساختار می‌شود. به طور تجربی و تئوری مشخص شده است که بیشترین میزان حساسیت در این حالت اتفاق می‌افتد [۳].

با توجه به موارد ذکر شده، با کاهش اندازه دانه حساسیت حسگر افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر، مواد نیمه‌رسانای اکسید فلزی نانو ساختار (MOSN)، که در آن‌ها اندازه دانه قابل مقایسه با طول دبابی (L) است، انتخابی مناسب برای حسگرهای گازی با حساسیت بالا خواهند بود. در همین راستا، طی سال‌های اخیر، تحولات میکرو فناوری و نانو فناوری شکاف برای صنعتی شدن حسگرهای گازی مبتنی بر مواد MOS را پر کرده است. علاوه بر این، پیشرفت فناوری در سنتز مواد تاثیر زیادی در تولید ساختارهای متنوع با مورفولوژی-های اصلاح شده داشته است. این ساختارهای جدید مواد تاثیر زیادی بر برهمکنش گاز-جامد می‌گذارد و منجر به بهبود حساسیت حسگر خواهد شد. بنابراین، برای دستیابی به حسگرهای قابل اعتماد و استفاده از آنها در شرایط واقعی، کنترل دقیق مورفولوژی و اندازه دانه ضروری است.

۸-۱ حسگرهای MOSN در دمای اتاق

معمولا حسگرهای مبتنی بر MOSN برای افزایش عملکردشان در دماهای بالا (بین 100°C تا 400°C) کار می‌کنند. کارکرد حسگر در دمای بالا باعث افزایش قابل توجهی در مصرف انرژی، اندازه دستگاه و هزینه حسگری گاز می‌شود. همچنین، دمای بالا ممکن است باعث تغییر در میکرو ساختار نانومواد حسگر شود، که می‌تواند منجر به کاهش عملکرد حسگری شود. علاوه بر این موارد، حسگری در دمای بالا محدودیت‌های کاربری خاص خود را دارد. برای مثال، گرما دادن به حسگر برای تشخیص گازهای قابل اشتعال بسیار خطرناک است و خطر انفجار را به همراه دارد. بنابراین، حسگرهایی که در دمای اتاق (RT) کار می‌کنند برای به حداقل رساندن مصرف انرژی و هزینه، افزایش امنیت و پایداری و کوچک سازی دستگاه مطلوب هستند [۲۲].

¹ Metal Oxide Semiconductor Nanostructures

² Room Temperature

با وجود مزایای حسگرهای گازی RT مبتنی بر مواد اکسید فلزی نانوساختار، در حال حاضر هنوز برخی از چالش‌های اساسی در این حسگرها وجود دارد:

۱- عملکرد حسگری آن‌ها در دمای اتاق محدودیت‌هایی دارد. به عنوان مثال، بسیاری از این حسگرها حساسیت مناسبی ندارند.

۲- به طور کلی زمان پاسخ/بازیابی بسیاری از حسگرهای گاز در دمای اتاق بسیار طولانی (گاهی اوقات تا ده‌ها دقیقه) است. از طرفی تشخیص سریع گازهای خطرناک برای هشدار به موقع برای جلوگیری از خطرهای احتمالی بسیار مهم است [۲۲].

۳- برگشت‌پذیری و گزینش‌گری ضعیف از دیگر محدودیت‌های اساسی حسگرهای گاز در دمای اتاق است. [۲۸]

نقش حسگرهای گازی در صنایع غذایی

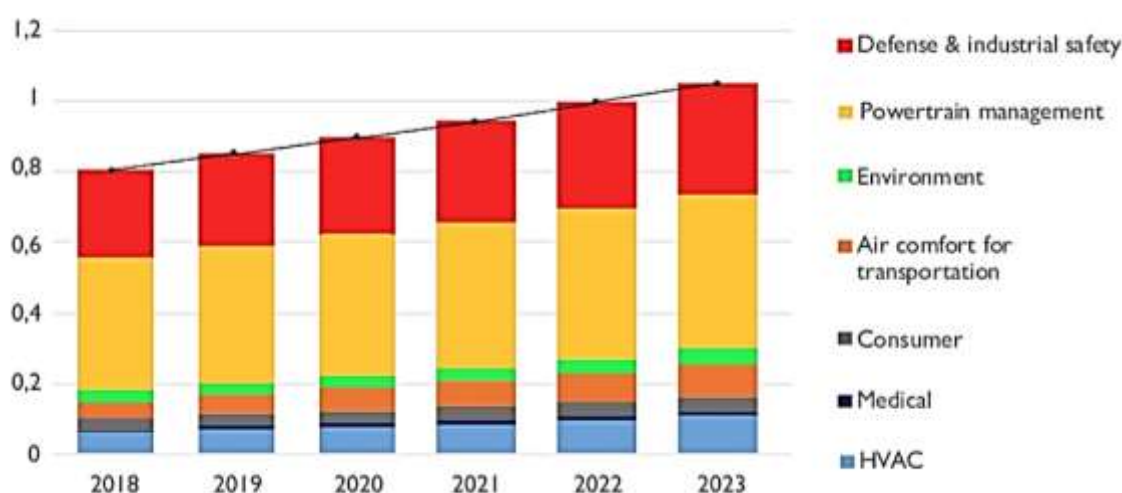
مقدمه

صنایع مواد غذایی به علمی اطلاق می‌شود که کیفیت فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی محصولات کشاورزی اعم از گیاهی و دامی را از لحاظ تبدیل و نگهداری مورد توجه قرار داده و امر جمع‌آوری، عمل‌آوری، نگهداری و حمل و نقل این محصولات را مورد بررسی قرار می‌دهد. یکی از بزرگ‌ترین و حیاتی‌ترین مسایل برای بشر با توجه به افزایش روز افزون جمعیت، تامین غذای سالم و با کیفیت است. بنابراین طراحی و ایجاد نظام های نوین نظارت بر کنترل کیفیت مواد غذایی برای اطمینان از بهداشت عمومی و ایمنی مواد غذایی امری اجتناب‌ناپذیر است.

در حال حاضر کنترل کیفیت محصولات غذایی عموماً با تجزیه و تحلیل دستی توسط متخصصان و کارشناسان انجام می‌شود و روشی ساده و دقیق که جایگزین این تجزیه و تحلیل دستی شود بسیار مورد توجه در صنایع غذایی است [۳۱]. با توجه به تقاضا برای مسایل مربوط به سلامت و اصالت‌سنجی مواد غذایی، توسعه روش‌های جدید و تکنیک‌های پیشرفته برای کنترل کیفیت محصولات غذایی مورد نیاز است. تولید محصولات جعلی مشکلی جهانی برای محصولات غذایی مانند گوشت، شیر، زیتون، روغن، عسل و... است. بنابراین، تایید اعتبار مواد غذایی توسط مراجعی صورت می‌گیرد تا صحت و اصل بودن مواد غذایی را تایید کنند [۳۲].

یکی از جنبه‌هایی که کنترل کیفیت و ایمنی مواد غذایی را حائز اهمیت می‌کند، بیماری‌های ناشی از غذا است. مراکز کنترل و پیشگیری از بیماری برآورد می‌کنند که حدود ۴۸ میلیون نفر سالانه به دلیل بیماری‌های ناشی از غذا بیمار می‌شوند و در نتیجه حدود ۱۲۸۰۰۰ نفر در بیمارستان بستری و ۳۰۰۰ نفر نیز جان خود را از دست می‌دهند [۳۲].

با توجه به موارد ذکر شده و این موضوع که صنایع غذایی از مهم‌ترین بخش‌های تولید در اقتصاد ملی هر کشور است، مساله کنترل کیفیت و سلامت غذا با توجه به رشد در حال افزایش جمعیت، با به‌کارگیری روش‌ها و تکنیک‌های نوین بسیار ضروری و حائز اهمیت است. حسگرهای گازی یکی از ابزارهای نوینی است که می‌تواند با نظارت دقیق و سریع کمک شایانی به صنایع غذایی نماید. حسگرها در بسیاری از حوزه‌های مختلف مرتبط با صنایع غذایی مانند کنترل فرآیندهای تولید، حمل و نقل، صدور گواهینامه کیفیت محصولات و کنترل ایمنی مواد غذایی کاربرد دارند [۳۳]. بر اساس شکل ۲-۱ که نقشه توزیع بازار حسگر گاز را نشانی می‌دهد، انتظار می‌رود که بازار حسگر گاز با سرعت ۶/۲۵٪ ر سال رشد کند و بیش از ۱ میلیارد دلار در سال ۲۰۲۲ برسد [۲].



شکل ۲-۱- برآوردی از بازار حسگرهای گازی تا سال ۲۰۲۳ [۲].

در سال‌های اخیر، با توسعه فناوری IoT^۱، سنجش گاز کاملاً با زندگی هوشمند ادغام شده است. یک میکرو سیستم هوشمند می‌تواند تعاملی بین مصرف‌کننده و شرکت تولیدکننده مواد غذایی باشد و نیز کیفیت و دوام مواد غذایی را بهبود بخشد و علاوه بر این می‌تواند ضایعات را نیز تا حد زیادی کاهش دهد. از ویژگی‌های این ابزار هوشمند می‌توان به سرعت، تنوع، تطبیق‌پذیری، عدم نیاز به آماده‌سازی نمونه، کاربری آسان آن

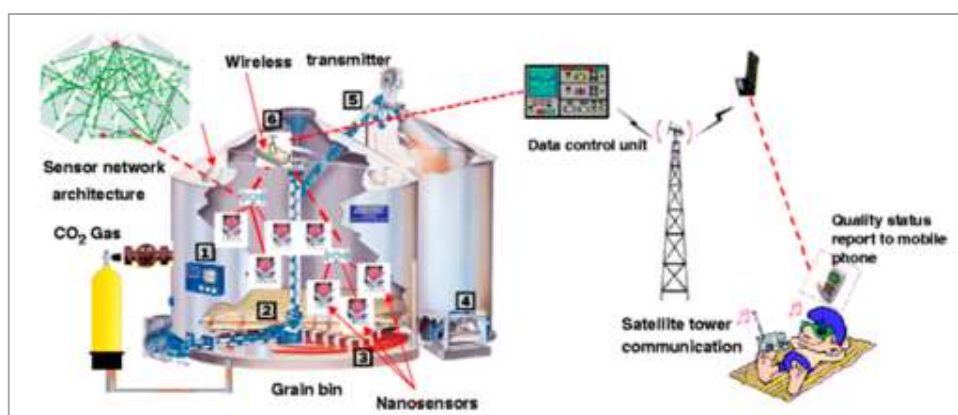
¹ Internet-of-Things

اشاره کرد. اکنون که اهمیت حسگرهای گاز مشخص گردید، در ادامه به این موضوع پرداخته می‌شود که حسگرهای گاز چگونه در صنایع غذایی همراه تولیدکنندگان و مصرف‌کنندگان مواد غذایی خواهند بود.

۱-۲ حسگرها و ذخیره‌سازی غلات

مواد غذایی با ذخیره طولانی مدت در انبارها و سیلوها مستعد آلودگی میکروبی خواهند بود که باعث می‌شود برای استفاده خوراکی کیفیت لازم را نداشته باشند. بنابراین، نظارت مستمر برای حفظ کیفیت غلات ضروری است [۳۴]. اهمیت ذخیره مناسب غلات از آنجا درک می‌شود که میزان تلفات محصولات پس از برداشت از ۹٪ در آمریکای شمالی تا ۵۰٪ در کشورهای در حال توسعه است. هر افتی در کیفیت یا کمیت غلات تولید شده تاثیرات اقتصادی بسیار گسترده‌ای دارد [۳۵].

یکی از شاخص‌های فاسد شدن غلات در مدت زمان ذخیره، انتشار گاز CO_2 در نتیجه‌ی هجوم حشرات، کنه‌ها، قارچ‌ها و کپک است. افزایش مقادیر CO_2 در انبار ذخیره غلات، حاکی از آن است که حشرات، کپک‌ها و یا تنفس بیش از حد وجود دارد [۳۵، ۳۶]. نمونه‌ای از مفهوم پیشرفته حسگر به صورت بی سیم برای نظارت بر CO_2 در مقیاس بزرگ برای این نوع از فساد در شکل (۲-۲) نشان داده شده است [۳۶]. حسگرها به کارکنان در انبارهای ذخیره این امکان را می‌دهند تا اقدامات اصلاحی مانند هوادهی، فروش و یا ضدعفونی غلات را به موقع انجام دهند [۳۷].



شکل ۲-۲- نظارت بر گاز CO_2 در یک انبار نگهداری مواد غذایی [۳۶].

مایر^۱ و همکارانش در سال ۲۰۰۶ پژوهشی را با هدف نظارت بر میزان CO₂ برای تشخیص زود هنگام فساد در انبار غلات انجام دادند. آنها ۴ عدد حسگر CO₂ تجاری را در مکان‌های متفاوت مانند نزدیک هواکش و فن‌ها و خروجی هوای نگهداری غلات برای اندازه‌گیری میزان CO₂ قرار دادند. آنها نتیجه گرفتند که می‌توان فساد غلات را در مراحل اولیه فاسد شدن، با استفاده از حسگرهای CO₂ شناسایی کرد. اطلاعات حاصل از این حسگرها از طریق بی سیم به دفتر مرکزی منتقل می‌شد. مقادیر CO₂ از ۵۰۰ ppm تا ۵۰۰۰ و در مقادیر بالاتر تا ۲/۵٪ با حسگرهای قابل حمل ثبت شد. وقتی فساد به میزان ۱۵ تا ۲۵٪ بود، مقدار CO₂ بالایی ثبت شد [۳۷]. رابطه بین غلظت‌های مختلف CO₂ و شاخص هجوم حشرات در انبار غلات در جدول (۱-۲) آمده است [۳۵].

جدول ۱-۲ - غلظت CO₂ و شاخص هجوم حشرات [۳۵].

ردیف	غلظت CO ₂ (ppm)	شاخص هجوم حشرات
۱	۵۵۰-۳۸۰	غلظت اتمسفر (هیچ فساد)
۲	<۱۱۰۰	مراحل ابتدایی فساد
۳	۳۵۰۰-۱۱۰۰	آلودگی حشرات و (یا) میکروارگانیسم‌ها اندک است.
۴	۵۰۰۰-۳۵۰۰	آلودگی حشرات زیاد و (یا) آلودگی میکروارگانیسم‌ها بیشتر است.
۵	۹۰۰۰-۵۰۰۰	تخریب شدید و حد شرایط خطرناک ذخیره سازی
۶	>۱۰۰۰۰	شرایط نگهداری بسیار نامناسب

برنج یکی از محصولات خوراکی بسیار پرکاربرد است که تقریباً توسط ۵۰٪ از هفت میلیارد جمعیت جهانی به ویژه در کشورهای آسیایی مصرف می‌شود. برنج با توجه به شرایط و زمان ذخیره سازی، انواع مختلفی از ترکیبات آلی فرار را تولید می‌کند. اکثر ترکیبات آلی فرار تولید شده توسط این قارچ‌ها ترکیبات کربونیل و بخارات الکلی‌اند. در پژوهشی، برای شناسایی بیشترین میزان ترکیبات فراری که از برنج هنگام نگهداری در شرایط مختلف دما و رطوبت آزاد می‌شود، چندین آزمایش انجام شد. مدل پیشنهادی با استفاده

¹ D.E. Maier

از تعدادی حسگر تجاری فیگارو (جدول ۲-۲) با موفقیت کیفیت برنج را بر اساس ترکیبات آلی فرار مختلف که در مدت ذخیره‌سازی تحت شرایط مختلف دما و رطوبت ساطع می‌شوند، طبقه‌بندی و پیش‌بینی کرد [۳۴].

جدول ۲-۲- حسگرهای استفاده شده برای تشخیص کیفیت برنج [۳۴].

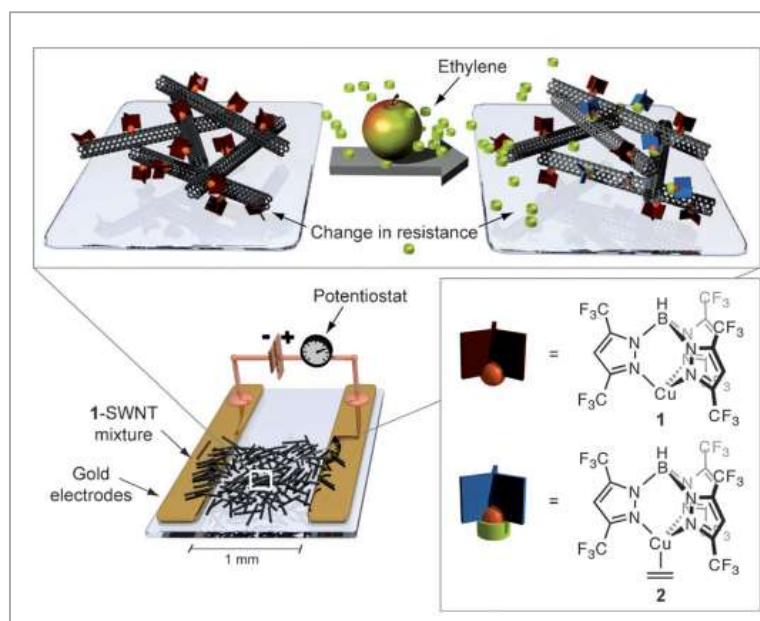
ردیف	مدل تجاری حسگر	گاز هدف	میزان تشخیص (ppm)
۱	TGS880	اتیل الکل و اتانول	۵۰-۱۰۰۰
۲	TGS822	الکل و تولوئن	۵۰-۱۰۰۰
۳	TGS826	آمونیاک	۳۰-۳۰۰
۴	TGS2602	آمونیاک و H_2S	۱-۳۰
۵	TGS2620	الکل، بخارهای حلال آلی	۵۰-۵۰۰۰
۶	TGS2600	H_2 و CO	۱-۳

۲-۲ حسگرهای گازی و نگهداری میوه و سبزیجات

تولید میوه و سبزیجات تازه به طرز چشم‌گیری در سطح جهانی در حال افزایش است. در ایالات متحده، حدود ۴۰ درصد مواد غذایی تلف می‌شوند، این در حالی است که سالانه حدود ۱۶۵ میلیارد دلار برای آن هزینه می‌شود. میوه‌ها و سبزیجات سریع فاسد می‌شوند و بنابراین به راحتی ممکن است قبل از رسیدن به دست مصرف‌کننده تخریب شوند. بدین ترتیب فناوری برای نظارت و حفظ و نگهداری میوه و سبزیجات و نیز کاهش تلفات مواد غذایی در مدت زمان حمل و نقل و ذخیره‌سازی ضروری است. به عبارت دیگر، روشی غیر مخرب مورد نیاز است که مناسب برای استفاده در مزارع، انبارهای ذخیره‌سازی و فروشگاه مواد غذایی مناسب باشد [۳۶].

برای جلوگیری از فاسد شدن برخی از میوه‌ها در حمل و نقل و انبار، آنها را نارس برداشت می‌کنند. بسیاری از آنها در طی فرآیند نگهداری و ذخیره‌سازی، گاز اتیلن تولید می‌کنند و این گاز باعث می‌شود، میوه‌هایی که در مجاورت آن قرار دارند فاسد شوند یا باعث رسیدن سریع و بیش از حد میوه می‌شود. بنابراین کنترل میزان اتیلن از زمان برداشت تا رسیدن به دست مصرف‌کننده اهمیت بسزایی دارد. بدین ترتیب،

حسگرهای اتیلن می‌توانند تازگی محصولات را کنترل کنند و برای تشخیص زودهنگام رسیدن و جلوگیری از تخریب میوه مفید باشند [۳۶]. تا کنون تعدادی حسگر برای تشخیص گاز اتیلن گزارش شده است. ایزر^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۲ حسگری شیمیایی با نانولوله های کربنی تک جداره را برای تشخیص گاز اتیلن ساختند (شکل ۲-۳) [۳۸].



شکل ۲-۳- تصویری از شناسایی گاز اتیلن با حسگر گاز مقاومتی [۳۸].

یکی از موارد دیگری که از حسگرها برای کنترل کیفیت میوه استفاده می‌شود، صنعت مرکبات است. مرکبات یکی از تجاری شده‌ترین میوه‌ها در سراسر جهان است که کل تولید آن بیش از ۱۲۴ میلیون تن در سال ۲۰۱۶ بوده است. مساله یخ‌زدگی میوه در مواجهه با پدیده‌های شدید سرما و یا به دلیل ذخیره نامناسب در یخچال و فریزر، منجر به از دست دادن کیفیت میوه و محدودیت‌هایی برای تجاری کردن آن‌ها می‌شود. تشخیص زودهنگام آسیب ناشی از یخ‌زدگی در مرکبات - به ویژه در پرتقال - بسیار ضروری است، زیرا هنگام بروز این پدیده به تصمیم‌گیری در باره میوه‌هایی که در معرض آسیب هستند کمک می‌کند [۳۹]. از آنجایی که میزان مواد فرار در پرتقال‌های آسیب‌دیده نسبت به پرتقال‌های سالم بیشتر است، حسگرها می‌توانند امکان

¹ Esser

سنجش دقیق و غیر مخرب میوه‌ها را فراهم کنند [۴۰]. این فرایند پیامدهای اقتصادی را به حداقل می‌رساند و نیز از ورود میوه‌هایی بدون کیفیت در بازار جلوگیری می‌کنند.

در صنعت میوه و سبزیجات، حسگرهای گاز برای ارزیابی کیفیت سبزیجات تازه و یخ‌زده نیز به کار می‌رود. از آنجایی که سبزیجات تازه بعد از برداشت هنوز هم عملکرد تنفسی را انجام می‌دهند، ذخیره نادرست آن‌ها به راحتی منجر به فساد می‌شود. برخی از مطالعات نشان داده‌اند که سبزیجات یخ‌زده از نظر ارزش غذایی هیچ تفاوتی با سبزیجات تازه ندارند، اما مدت زمان نگهداری بسیار طولانی بر کیفیت آنها تاثیر خواهد گذاشت. در پژوهشی از بینی الکترونیکی (شامل حسگرهای آمونیاک، اتانول، ترکیبات آروماتیک، اکسید نیتروژن، سولفید هیدروژن، بنزن، مونوکسید کربن، متان و ...) برای بررسی لوبیای تازه استفاده کردند که تحت شرایط دمایی مختلف (در دمای اتاق و ۱۸- درجه سانتی‌گراد) و مدت زمان نگهداری متفاوت (۶-۱ روز) ذخیره شده بودند. تجزیه و تحلیل‌های حاصل از این بررسی‌ها نشان داد که سولفید هیدروژن و اکسیدهای ازت نقش مهمی در تمایز بین سبزیجات تازه و منجمد در طی مدت زمان نگهداری دارند. علاوه بر این موفق شدند سبزیجات ذخیره شده را در دمای اتاق و شرایط انجماد کاملاً از هم جدا کنند [۴۱].

۲-۳ حسگرهای گازی و بسته بندی مواد غذایی

به طور معمول، یک بسته‌بندی از مواد غذایی در برابر اثرات محیطی مانند رطوبت، نور، اکسیژن، میکروب‌ها، فشارهای مکانیکی و گرد و غبار محافظت می‌کند. این عوامل باعث از بین رفتن، تخریب و فساد غذا و یا نوشیدنی می‌شود [۳۶]. امروزه استفاده از حسگرها بر روی بسته‌بندی مواد غذایی رو به افزایش است. برای مثال، به منظور کاهش سرعت رشد میکروبی و فساد ناشی از آن، محصولات غذایی غالباً تحت شرایط اتمسفر اصلاح شده (MAP) بسته بندی می‌شوند. گاز دی اکسید کربن می‌تواند به تنهایی (۱۰۰٪) و یا در ترکیب با گازهای دیگر مانند نیتروژن و اکسیژن برای ایجاد اتمسفر محافظ در بسته بندی استفاده شود. به سبب آنکه مقادیر زیاد CO₂ سرعت متابولیسم میکروب‌ها را حتی در صورت وجود اکسیژن کاهش می‌دهد،

در بسته‌بندی‌های تحت شرایط اتمسفر اصلاح شده، با تعیین میزان CO_2 می‌توان تازگی و سلامت مواد غذایی را ارزیابی کرد. میزان کاهش آن می‌تواند نشانه‌ی نشتی در بسته بندی باشد. همچنین، اکسیژن نقش مهمی در افت کیفیت مواد غذایی دارد زیرا اغلب میکروارگانیسم‌های فعال هوازی هستند و اکسیژن مصرف می‌کنند. اکسیژن موجود در بسته‌بندی و یا نفوذ آن به مرور زمان می‌تواند موجب تغییر طعم، رنگ و فساد محتویات بسته شود؛ بنابراین کنترل سطح اکسیژن موجود در بسته برای افزایش ماندگاری محتویات آن بسیار مهم است. لازم به ذکر است که، روش‌های سنتی برای اندازه‌گیری میزان CO_2 و O_2 علاوه بر اینکه باعث تخریب بسته‌بندی می‌شوند، روش‌هایی گران‌قیمت و زمان‌بر هستند [۴۲]. علاوه بر این موارد، یکی از راه‌های شناسایی فساد گوشت اندازه‌گیری میزان H_2S در بسته‌بندی است.

۲-۴ حسگرهای گازی و نوشیدنی‌ها

نوشیدنی‌ها به صورت دوره‌ای به تجزیه و تحلیل شیمیایی و میکروبیولوژیکی نیاز دارند. عموماً این آنالیزها، با استفاده از تکنیک‌های سنتی مانند روش‌های جداسازی کروماتوگرافی، طیف‌سنجی، تیتراسیون و سایر روش‌ها انجام می‌شود. امروزه ابزارهای جدید مانند حسگرها به دلیل ارزان بودن و غیر مخرب بودن نسبت به روش‌های سنتی ترجیح داده می‌شوند. شناسایی و تعیین الکل در نوشیدنی‌ها برای صنایع غذایی اهمیت زیادی دارد، به سبب آنکه نوشیدنی‌های الکلی تأثیرات منفی بر سلامت مصرف‌کنندگان دارند. مصرف زیاد الکل باعث ایجاد عوارض مختلفی مانند اختلالات قلبی و عروقی، آسیب به کبد، مغز و حتی عوارض روانشناختی می‌شود [۴۳]. علاوه بر این، وجود الکل نشان‌دهنده آلودگی میکروارگانیسم‌ها است. بنابراین اندازه‌گیری و تعیین غلظت ترکیبات الکلی (اتانول)، شاخصی از کیفیت نوشیدنی‌ها است [۳۳].

یکی دیگر از کاربردهای حسگر در حوزه نوشیدنی‌ها تعیین و تشخیص کیفیت آب میوه است. برای مثال ترکیبات فرار سیب، به عنوان عاملی مهم برای تعیین کیفیت سیب به حساب می‌آید. تحقیقات زیادی برای شناسایی مواد فرار موجود در آب سیب انجام شده است که نشان می‌دهد بیش از ۳۰۰ ماده فرار در آن

وجود دارد. در پژوهشی با استفاده از یک بینی الکترونیکی که شامل ۱۰ نوع حسگر شیمیایی از نوع نیمرسانای اکسید فلزی (تولوئن، بنزن، پروپان، H_2S ، CO ، H_2 ، NO_2 و CH_3) بود، برای تمایز بین هشت نوع آب سیب استفاده شد. نتایج به دست آمده نشان داد که بینی الکترونیکی می‌تواند با موفقیت در بین آب سیب‌ها با کیفیت‌های مختلف تمایز ایجاد کند [۴۴].

۲-۵ حسگرهای گازی و لبنیات

بیماری ماستیت یکی از شایع‌ترین بیماری‌های دام است که در اثر عوامل باکتری‌زا ایجاد می‌شود. این بیماری به شدت بر روی کیفیت شیر و فرآورده‌های آن تاثیر می‌گذارد. به علت خسارتی که به صنعت تولید شیر وارد می‌کند شناسایی آن دارای اهمیت اقتصادی زیادی است. بنابراین به ابزاری نیاز است تا به طور دقیق و سریع قابلیت ارزیابی کیفیت شیر را داشته باشد. استفاده از حسگرها، یکی از روش‌های دقیقی است که برای شناسایی شیر سالم از شیر ماستیت می‌تواند به کار رود. تحقیقات نشان داده است که شیر ماستیت حاوی مواد فراری مانند سولفیدها، کتون‌ها، آمین‌ها و اسیدها هستند که در شیر سالم یافت نمی‌شود. در پژوهشی که توسط لیما^۱ و همکارانش انجام شد، با استفاده از دو سری حسگر گاز، MQ-135 (تشخیص دی اکسید کربن و آمونیوم) و حسگر گاز MQ-3 (تشخیص اتانول، بنزن، متان، هگزان و مونوکسید کربن) با دقت ۷۷٪، شیر ماستیت را از شیر سالم تشخیص دادند. این سیستم با دقت قابل اطمینانی، به عنوان ابزاری برای تشخیص ماستیت و تخمین پارامترهای کیفیت شیر و ابزاری آسان و سریع برای کنترل کیفیت شیر بود. بنابراین می‌تواند مجموعه‌ای از اطلاعات بسیار مفید را برای تسهیل فرآیند تصمیم‌گیری و کنترل کیفی را به شرکت‌ها ارائه دهد [۴۵].

¹ Renan S. Lima

۲-۶ حسگرهای گازی و قهوه

قهوه یکی از مهمترین نوشیدنی‌های جهان است. با توجه به نیاز کنترل کیفیت قهوه، تحلیل‌گران برای دستیابی به یک محصول استاندارد برای بازار، انواع مختلفی از روش‌های تجزیه و تحلیل را برای قهوه سبز و بو داده ایجاد کرده‌اند. عوامل متعددی کیفیت قهوه را تحت تاثیر قرار می‌دهد و معیارهایی مانند اندازه و ظاهر مناسب و سلامتی دانه‌های قهوه هنگام ارزیابی یک نمونه مهم است، این ارزیابی‌ها توسط کارشناسان متخصص چشیدن مزه انجام می‌شود. این روش ارزیابی برای کنترل کیفیت بسیار وابسته به طرز تفکر شخص است، به عبارت دیگر به مهارت و سطح آموزش کارشناس بستگی دارد. علاوه بر این، همه کارشناسان قادر به یافتن تمامی نقص‌ها نیستند. این مساله گاهی باعث از صرف هزینه، زمان و عدم موفقیت در صادرات می‌شود. در همین راستا و برای دستیابی به روش‌های دقیق و قابل اطمینان، بینی‌های الکترونیکی گزینه مناسبی خواهند بود. بینی‌های الکترونیکی برای تجزیه و تحلیل انواع مختلف قهوه، ارزیابی کیفیت قهوه اسپرسو به منظور تعیین بهترین زمان برای بسته بندی، شناسایی برندها و ترکیبات مختلف، تشخیص عطرهای موجود در پودر قهوه، طبقه‌بندی نمونه‌ها با درصد‌های مختلف بو دادن به کار گرفته شده‌اند.

در پژوهشی که دوران^۱ و همکارانش انجام دادند، با تجزیه و تحلیل توسط بینی الکترونیکی که شامل تعدادی حسگر گاز (جدول ۲-۳) بود؛ موفق به تشخیص و طبقه‌بندی دانه‌های قهوه شدند. نتایج نشان می‌دهد که این فناوری می‌تواند ابزاری مفید برای کنترل کیفیت دانه‌های قهوه باشد [۴۶].

¹ Cristhian Durán

جدول ۲-۳- حسگرهای به کار گرفته شده برای تشخیص کیفیت قهوه [۴۶].

ردیف	مدل تجاری حسگر	گاز هدف	میزان تشخیص (ppm)
۱	TGS813	گازهای قابل احتراق	۱۰۰۰۰-۵۰۰
۲	TGS842	متان	۱۰۰۰۰-۵۰۰
۳	TGS823	حلال آلی و اتانول	۵۰۰۰-۵۰
۴	TGS800	CO, H ₂ , متان و اتانول	۳۰-۱
۵	SP-12A	متان	۱۰۰۰۰-۱۰۰
۶	SP-31	حلال آلی و الکل	۱۰۰۰۰-۱۰۰

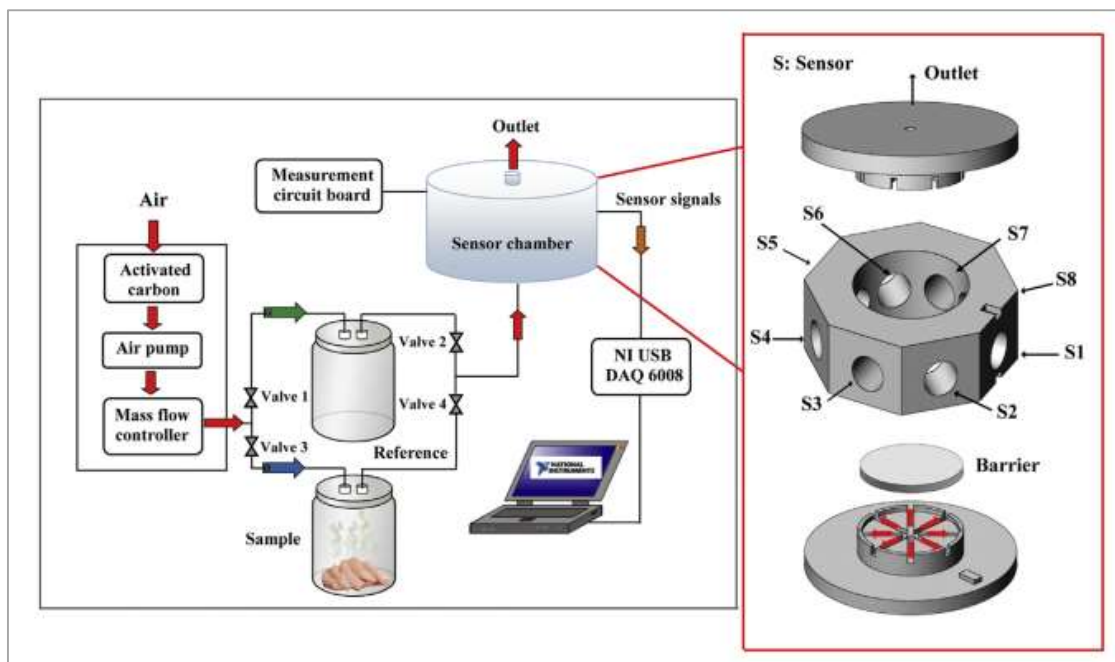
۲-۷ حسگرهای گازی و روغن

به طور متوسط روغن زیتون حاوی بیش از ۱۰۰ ماده فرار شامل اسیدها، الکلها، استرها یا کربونیلها است. بینی الکترونیکی مبتنی بر حسگرهای پلیمری برای کنترل کیفیت روغن زیتون توسط گوادرما^۱ و همکاران استفاده شد. این بینی الکترونیکی قادر بود بین روغن آفتابگردان و روغن زیتون و نیز بین روغنهای زیتون با کیفیتهای متفاوت (تصفیه شده، فرا بکر و بکر) تمایز ایجاد کند. طعمهای غیر عادی نیز در روغنهای معیوب متمایز شدند [۴۷].

۲-۸ حسگرهای گازی و گوشت

دو شاخص اصلی، یعنی تغییر رنگ و بو، برای ارزیابی کیفیت گوشت استفاده می شود. در مدت ذخیره سازی، تازگی گوشت به دلیل فعالیت میکروبی و واکنشهای بیوشیمیایی کاهش می یابد. نتایج این واکنشها باعث آزاد شدن بوهای ناخوشایند از گوشت و تغییر رنگ می شود. در پژوهشی برای ارزیابی تازگی و میزان باکتری در گوشت مرغ، بینی الکترونیکی مبتنی بر هشت حسگر نیم رسانای اکسید فلزی (WO₃ و SnO₂)، مطابق شکل (۲-۴) درون محفظه ای تعبیه شد.

¹ Guadarrama



شکل ۲-۴- طرح‌واره ای از سیستم اندازه‌گیری کیفیت با آرایه‌ای از حسگرهای گاز [۴۸].

برای انجام این آزمایش، گوشت مرغ در شرایط دمایی متفاوت 4°C و 30°C و مدت زمان نگهداری مختلف (۵ روز) مورد ارزیابی قرار گرفت. پاسخ حسگر به گازهای ساطع شده، سریع (۲۰-۳۰ ثانیه) بود. نتایج حاصل از این پژوهش بیان‌گر آن بود که این سیستم از پتانسیل بالایی برای شناسایی و ارزیابی کیفیت گوشت مرغ برخوردار است [۴۸].

جدول ۲-۴- حسگرهای به کار رفته برای بررسی کیفیت گوشت [۴۸].

ردیف	مدل تجاری حسگر	گاز هدف	میزان تشخیص (ppm)
۱	TGS821	هیدروژن	۵۰-۱۰۰۰۰
۲	TGS822	بخارهای آلی مانند اتانول	۵۰-۵۰۰۰
۳	TGS825	سولفید هیدروژن	۵-۱۰۰
۴	TGS826	آمونیاک و اتانول	۳۰-۳۰۰
۵	TGS2602	آمونیاک و H_2S	۱-۳۰
۶	TGS2620	الکل، بخارهای حلال آلی	۵۰-۵۰۰۰
۷	TGS2620	گازهای LP	۵۰۰-۱۰۰۰۰

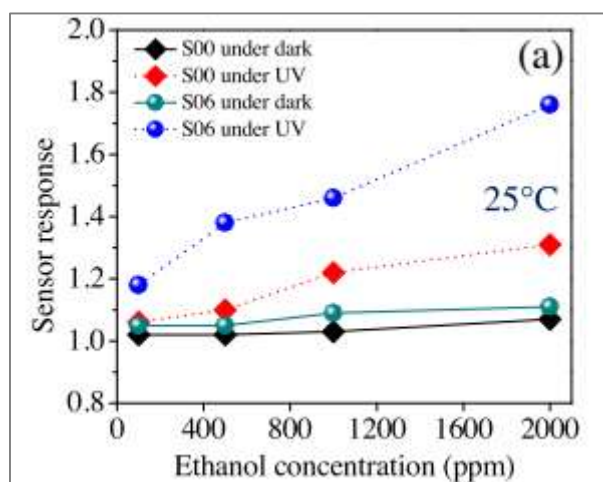
حسگرهای گازی برای بررسی کیفیت گوشت گاو و گوسفند نیز به کار می‌رود. تازگی گوشت در زمان ذخیره سازی کاهش می‌یابد به سبب آنکه در این زمان فساد میکروبی و واکنش‌های بیوشیمیایی رخ می‌دهد. کربوهیدرات، پروتئین و چربی از طریق واکنش‌های باکتری‌ها و آنزیم‌ها به استالدهید، سولفید هیدروژن و آمونیاک تجزیه می‌شوند. بنابراین، گوشت با توجه به مدت زمان ذخیره سازی آن، انواع مختلفی از گازها را از خود ساطع می‌کند [۴۹]. فعالیت میکروبی در گوشت منجر به تولید ترکیباتی مانند NH_3 ، CO_2 و H_2S می‌شود [۳۶].

مروری بر پژوهش‌های صورت گرفته

در این فصل با توجه به اهداف رساله مروری بر مقاله‌های مربوط به سنجش گازهای اتانول و CO₂ انجام شده است.

۳-۱ تاثیر تابش UV بر بهبود حساسیت حسگر اتانول

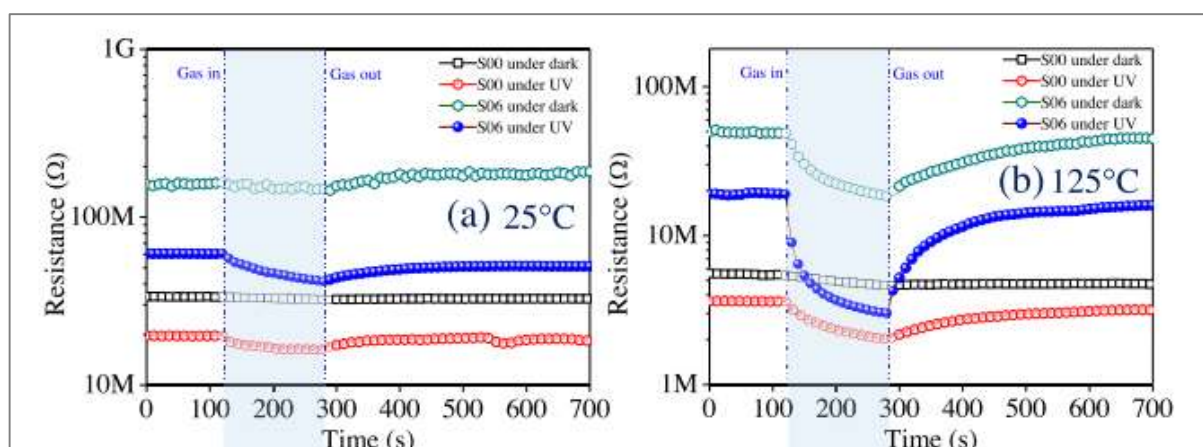
در پژوهشی که توسط وونگرت^۱ و همکاران [۲۸] در سال ۲۰۱۶ انجام شد، برای بهبود پاسخ حسگری گاز اتانول با استفاده از روش اسپاترینگ نانوساختارهای ZnO به همراه کاتالیست Au سنتز شد. هدف این گروه بهبود خواص حسگری با استفاده از کاتالیست Au بوده است. همان‌طور که در شکل (۳-۱-الف) دیده می‌شود، نمونه S00 که مربوط به ZnO خالص است تحت تاریکی در دمای اتاق پاسخی نداشته است اما تحت تابش ۴,۱ mW/Cm² در غلظت‌های مختلف پاسخ حسگر بهبود یافته است. اما حسگر ZnO: Au تحت تابش بهبود چشم‌گیری داشته است.



شکل ۳-۱-الف) پاسخ حسگر در (الف) دمای اتاق و تحت تابش [۲۸].

¹ Wongrat

در این پژوهش که سازوکار حسگری تحت تابش مورد بررسی قرار گرفته، توجیه بهبود عملکرد حسگری تحت تابش این گونه بیان شده است: از آنجایی که الکترون‌های تولید شده ناشی از تابش (فوتوالکترون‌ها) فعال هستند، یون‌های اکسیژن به صورت ضعیفی بر روی سطح ZnO مقید می‌شوند و می‌توانند به راحتی تحت تزریق گاز وارد واکنش شوند و بنابراین پاسخ حسگر در دمای عملکرد پایین تحت تابش بهتر خواهد شد.



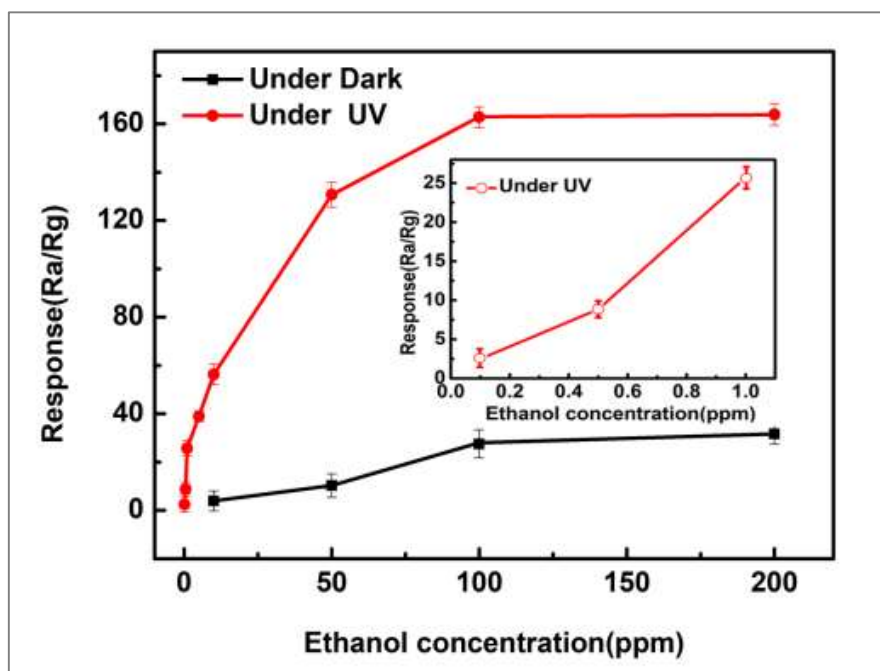
شکل ۳-۲- تغییرات مقاومت حسگر بر حسب زمان در دمای اتاق و دمای 125°C [۲۸].

علاوه بر موارد فوق، همان‌طور که در شکل (۳-۲) دیده می‌شود، تحت تابش مقاومت پایه حسگر نسبت به حالت تاریکی کاهش یافته است. این موضوع تأکیدی بر چگالی زیاد فتوالکترون‌های فعال ناشی از تابش است. بنابراین، پاسخ حسگر با عرض لایه تخلیه باریک‌تر بهبود یافته است که با مقاومت کمتر در حضور هوا تأیید می‌شود.

هوانگ^۱ و همکاران [۵۰] نیز در سال ۲۰۱۷، برای شناسایی گاز اتانول لایه ZnO را به روش کندوپاش لایه نشانی کردند. آنها نشان دادند که تابش UV، باعث بهبود حساسیت، گزینشگری و پاسخ سریع حسگر خواهد شد. در شکل (۳-۳) مقایسه‌ای بین پاسخ حسگر تحت تابش و عدم تابش UV را نشان می‌دهد. در این

¹ Huang

پژوهش با به کارگیری همزمان دما (170°C) و تابش (0.5 W/cm^2) مقدار پاسخ 163 به 100 ppm گاز اتانول بدست آمد. از جمله دلایل بهبود حسگری در این پژوهش به مواردی مانند اکسیداسیون فوتوکاتالیستی اتانول بر روی سطح ZnO و افزایش نسبت سطح به حجم بالا و سطح متخلخل اشاره شده است.

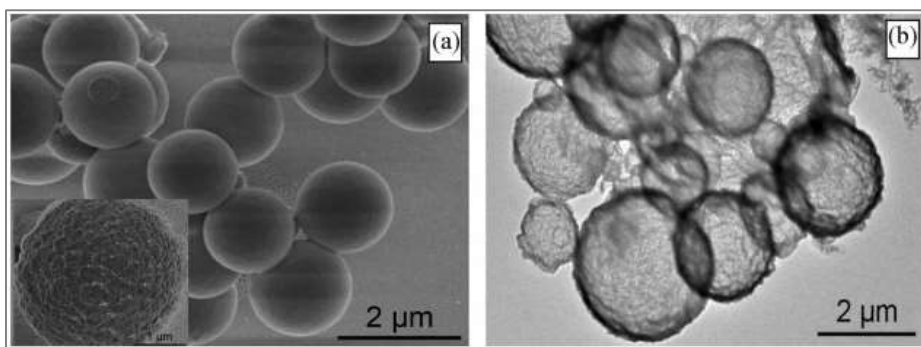


شکل ۳-۳- پاسخ حسگر در غلظت‌های مختلف تحت شرایط تاریک و تابش [۵۰].

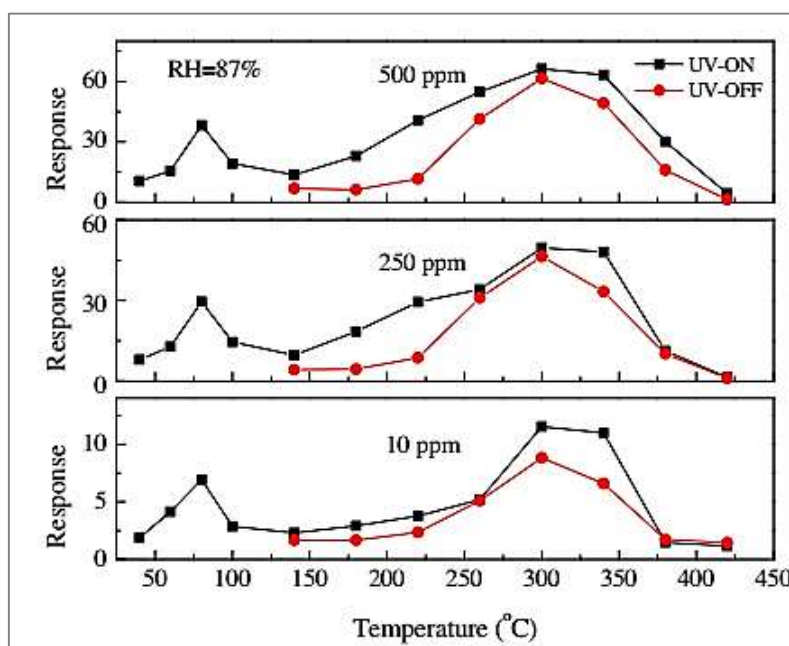
۳-۲ کاهش مصرف انرژی به کمک حسگری گاز تحت تابش و بررسی تاثیر رطوبت

چن^۱ و همکاران [۵۱] در پژوهشی با هدف کاهش مصرف انرژی برای سنجش گازهای فرار در دماهای پایین (کمتر از 150°C) از تابش UV (2 mW) استفاده کردند. آنها سنجش گاز را با میکروکره‌های تو خالی (شکل ۳-۴) ZnO انجام دادند که با روش هیدروترمال سنتز شده بود. نمودارهای پاسخ حسگر تحت تابش و تاریکی در دماهای مختلف با میزان رطوبت نسبی 87% در شکل (۳-۵) آمده است، حسگر در دماهای پایین در حالت تاریکی هیچ پاسخی نداشته است.

¹ Chen



شکل ۳-۴- (a) تصویر SEM (b) تصویر TEM مربوط به ZnO با ساختار کره توخالی [۵۱].



شکل ۳-۵- پاسخ حسگر در غلظت و دماهای مختلف در رطوبت نسبی ۸۷٪ تحت تابش و عدم تابش [۵۱].

در این پژوهش علاوه بر بررسی سازوکار حسگری تحت تابش UV، سازوکار حسگری تحت رطوبت نیز مورد بررسی قرار گرفته است. علاوه بر تابش که باعث بهبود فرآیند حسگری می‌شود، رطوبت نیز می‌تواند بر فرآیند حسگری تاثیر گذار باشد. تحت رطوبت هیدروکسیل‌های واکنش پذیر نیز به صورت هم‌زمان می‌توانند طبق واکنش (۴-۱) ایجاد شوند:



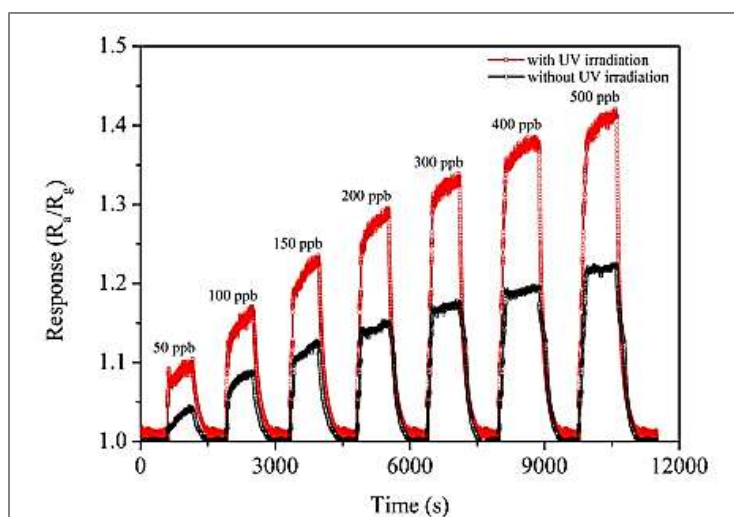
گروه هیدروکسیلی به شدت واکنش پذیر بوده و به صورت واکنش (۴-۲) اتانول را تجزیه می‌کند:



الکترون‌های آزاد شده باعث کاهش بیشتر مقاومت حسگر می‌شود. علاوه بر این ساختار متخلخل و تابش UV باعث بهبود حسگری در این پژوهش شده است. چون ساختار متخلخل باعث نفوذ بیشتر گاز از طریق دیواره‌های متخلخل شده و مساحت سطحی در دسترس گاز افزایش می‌یابد.

۳-۳ شناسایی گاز در غلظت‌های پایین با استفاده از فیبرهای اپتیکی

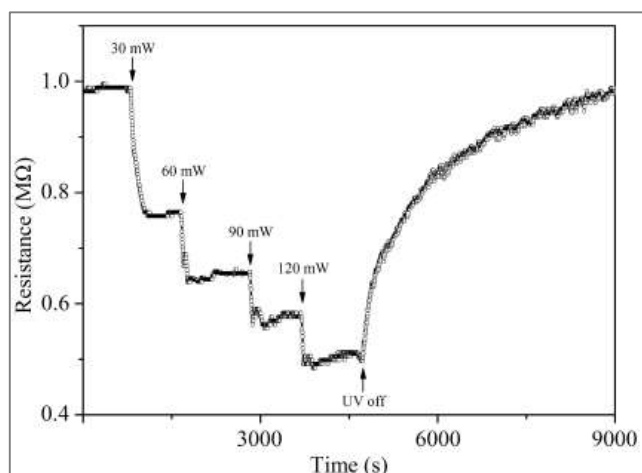
گونگ^۱ و همکاران [۱۰] در سال ۲۰۱۷، با به کارگیری روشی متفاوت از ساخت قطعه حسگری بر روی فیبرهای اپتیکی موفق شدند غلظت اتانول را در غلظت‌های خیلی کم در حد ppb را شناسایی کنند. آنها در این پژوهش نانو میله‌های ZnO را بر روی فیبرهای اپتیکی لایه نشانی شد. فرآیند حسگری تحت تابش نشان داد که عملکرد حسگر بهبود و زمان پاسخ نیز کاهش می‌یابد و همچنین حسگر پایداری خوبی نیز خواهد داشت. حسگر مبتنی بر هیبرید فیبرهای اپتیکی/نانوساختارهای ZnO پاسخ ۱/۴ را به ۵۰۰ ppb اتانول نشان دادند، پاسخ حسگر تحت شرایط تابش و تاریکی در غلظت‌های مختلف در دمای ۳۰۰ °C در شکل (۳-۶) آمده است. همان‌طور که مشخص است، تابش باعث بهبود حسگری شده است.



شکل ۳-۶- پاسخ حسگر به غلظت‌های مختلف اتانول در دمای ۳۰۰ °C تحت تابش و عدم تابش [۱۰].

¹ Gong

همچنین در این پژوهش نشان داده شده است که با افزایش توان تابش مقاومت بیشتر کاهش می‌یابد. در شکل (۷-۳) تغییرات مقاومت نمونه تحت توان‌های مختلف تابشی آمده است. مقاومت تحت تابش ابتدا کاهش می‌یابد و با خاموش کردن نور UV مقاومت مجدد بازیابی شده و افزایش می‌یابد.



شکل ۷-۳- تغییرات مقاومت حسگر در حضور هوا و در دمای 300°C تحت شدت‌های مختلف تابش [۱۰].

۴-۳ خلاصه‌ای از نتایج پژوهش‌های حسگری گاز اتانول مبتنی بر نانوساختارهای ZnO

در جدول ۱-۳ خلاصه‌ای از نتایج پژوهش‌های صورت گرفته در خصوص حسگری گاز اتانول مبتنی بر نانو ساختارهای ZnO آمده است. نتایج مرجع [۱] نشان می‌دهد که حسگری همزمان تحت تابش و دما باعث بهبود بیشتری در پاسخ‌های حسگری می‌شود. علاوه بر این، برای بهبود حسگری در دمای اتاق استفاده از کاتالیست علاوه بر تابش گزینه مناسبی خواهد بود. به عنوان نتیجه‌گیری نهایی با توجه به هدف این پایان نامه می‌توان گفت، با بهره‌مندی همزمان از مواد نانو ساختار به عنوان ماده حسگری و تابش UV برای تامین انرژی فعال‌سازی امکان شناسایی گاز در دماهای پایین وجود دارد، اگرچه پاسخ حسگر تحت دما ممکن است بیشتر از تحت تابش UV باشد، اما نمی‌توان از معایب حسگری تحت دما چشم‌پوشی کرد.

جدول ۳-۱- بخشی از نتایج پژوهش‌های انجام شده برای سنجش گاز اتانول

ردیف	ماده	ساختار	دما (°C)	شدت تابش (mW/cm ²)	حساسیت / پاسخ	غلظت (ppm)	مرجع
۱	ZnO	نانو سیم	RT	۴/۱	۱/۲	۱۰۰۰	[۲۸]
۲	ZnO: Au	نانو سیم	RT	۴/۱	۱/۵	۱۰۰۰	[۲۸]
۳	ZnO: Au	نانو سیم	۱۲۵	۴/۱	۶/۳	۱۰۰۰	[۲۸]
۴	ZnO	نانو دیسک	RT	۱/۶	۰/۹	۱۰۰۰	[۵۲]
۵	ZnO	نانوسیم	۳۰۰	۱۳۰ mW	۴/۱	۰/۵	[۱۰]
۶	ZnO	لایه متخلخل	۱۷۰	۰/۵ W/cm ²	۱۶۳	۱۰۰	[۵۰]
۷	ZnO	میکروکره	RT	۲/۲	۱/۶	۱۰۰	[۵۱]
۸	ZnO	نانو ذره	RT	۱۰ W	۰/۲	۱۰۴	[۵۳]
۹	ZnO	نانو ذره	RT	ذکر نشده ^۱	۱۵/۴	۲۰۰	[۵۴]
۱۰	ZnO	نانو ورقه	۳۰۷	بدون تابش	۲۱۲	۲۰۰	[۵۵]
۱۱	ZnO	نانوذره	۴۰۰	بدون تابش	۵۵	۵۰	[۵۶]
۱۲	ZnO: Pd	نانو میله	۲۲۵	بدون تابش	٪۶۵	۱۹۰	[۵۷]
۱۳	ZnO/Gr	نانو سیم	۱۲۵	بدون تابش	٪۲۳	۲۰	[۵۸]

۱- شدت تابش در متن مقاله ذکر نشده است.

۳-۵ شناسایی گاز CO₂ تحت تابش UV با استفاده از نانو میله‌های ZnO: Mn

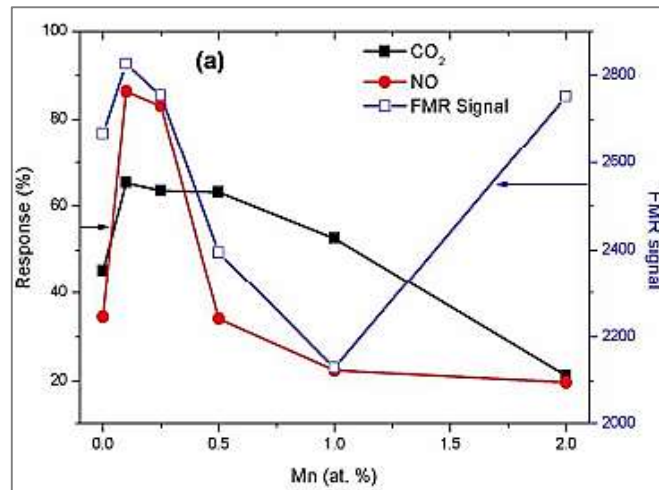
شناسایی گاز CO₂ تحت تابش UV با استفاده از نانو میله‌های ZnO: Mn توسط موتاونگ^۱ و همکاران

[۵۹] مورد بررسی قرار گرفت. آنها موفق شدند پاسخ ٪۶۶ را برای گاز CO₂ با غلظت ۱۰۰ ppm تحت تابش

UV بدست آورند (شکل ۳-۸). در این پژوهش در خصوص سازوکار حسگری گاز CO₂ تحت تابش نیز بحث

شده است.

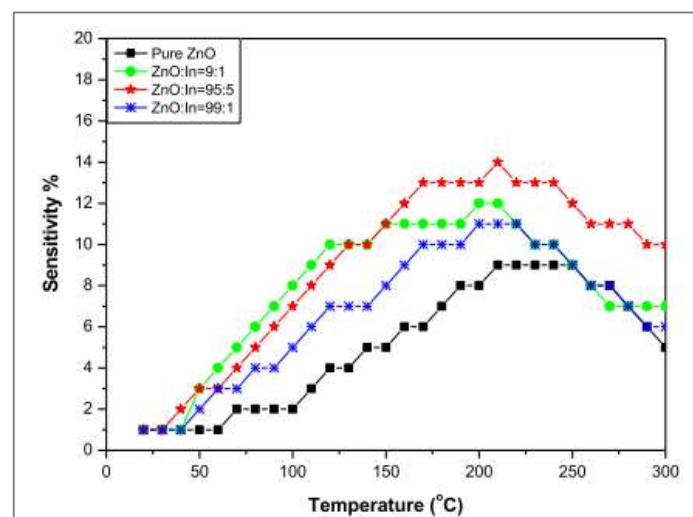
¹ Motaung



شکل ۳-۸- پاسخ حسگر ZnO بر حسب غلظت‌های مختلف آلاینش به گاز CO₂ و NO تحت تابش [۵۹].

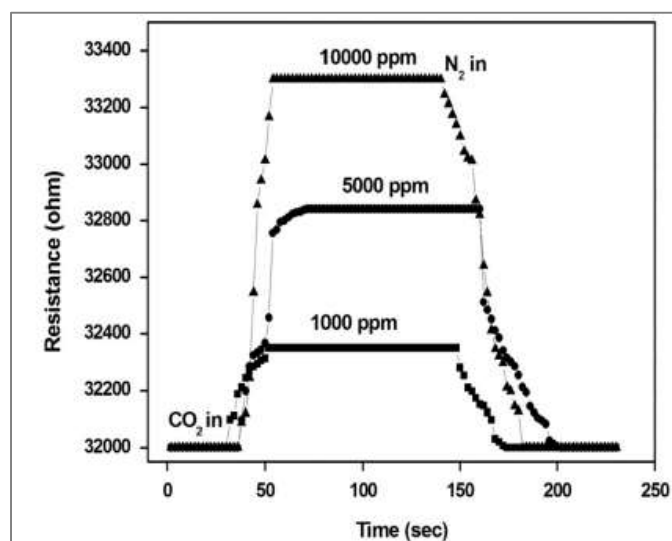
۳-۶ حسگری گاز CO₂ تحت دما و با استفاده از ZnO آلاینش شده

آقای شکری و همکاران [۶۰] در سال ۲۰۱۴ نانو ذرات و نانو میله‌های اکسید روی خالص و آلاینش شده با درصد‌های مختلف ایندیوم را به روش سل-ژل سنتز کرده و برای شناسایی گاز CO₂، O₂ و H₂ به کار گرفتند. هدف آنها از انجام پژوهش بررسی تاثیر میزان ناخالصی بر فرآیند حسگری تحت دما بود. بهترین پاسخ به گاز CO₂ در دمای ۲۵۰ برای نمونه ZnO خالص و نمونه با ۵٪ ناخالص In، به ترتیب تقریباً ۹٪ و ۱۶٪ گزارش شده است (شکل ۳-۹).



شکل ۳-۹- حساسیت (٪) بر حسب دما نمونه ZnO خالص و آلاینش شده با درصد‌های مختلف In [۶۰].

در پژوهش دیگری [۶۱] نانوساختارهای ZnO به عنوان ماده حسگر گاز مقاومتی برای سنجش گاز CO₂ سنتز شد. تغییرات مقاومت بر حسب زمان حسگر نسبت به گاز CO₂ در دمای ۳۰۰ °C در شکل (۱۰-۳) آمده است. در این پژوهش حساسیت ۱/۱۳٪ و ۴٪ نسبت به ۱۰۰۰ ppm و ۱۰۰۰۰ ppm گاز CO₂ حاصل شد.

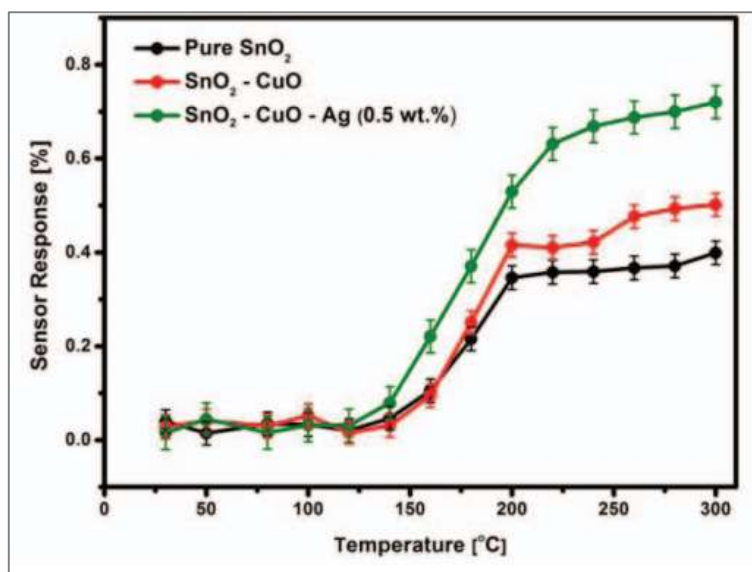


شکل ۱۰-۳- تغییرات مقاومت حسگر CO₂ در غلظت‌های مختلف [۶۱].

۷-۳ شناسایی گاز CO₂ مبتنی بر نانوکامپوزیت CuO-SnO₂

حسگر مقاومتی دیگری که نیز مبتنی بر نانو کامپوزیت CuO-SnO₂ نیز برای شناسایی گاز CO₂ ساخته شده است [۶۲]. در این پژوهش تاثیر ساختار کامپوزیتی و استفاده از کاتالیست بر پاسخ حسگری گاز CO₂ بررسی و مقایسه شده است. اگرچه استفاده از نانو مواد با ساختار کامپوزیتی ناهمگون منجر به بهبود پاسخ حسگر شده است، اما همچنان پاسخ حسگر مقاومتی به گاز CO₂ در غلظت بالا (۱٪) و نیز در دمای عملیاتی بالا در حدود چند درصد است (شکل ۱۱-۳).

¹ Heterojunction



شکل ۳-۱۱- پاسخ حسگر SnO₂ خالص، کامپوزیت SnO₂-CuO و SnO₂-CuO-Ag در دماهای مختلف به ۱٪ گاز CO₂ [۶۲].

۳-۸ مروری بر مقاله‌های مربوط به سنجش گاز CO₂

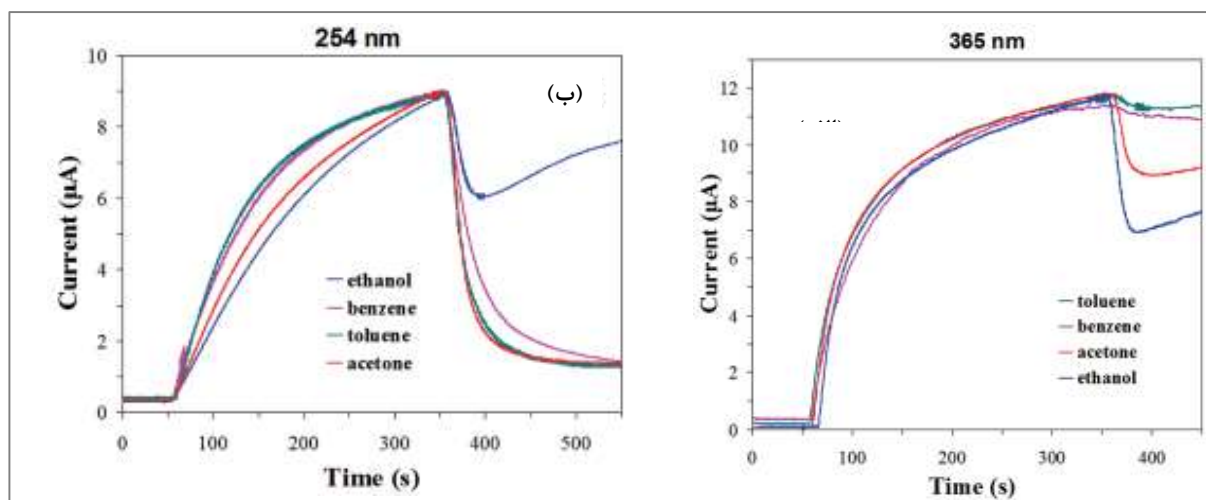
بر اساس مروری که بر مقاله‌های مربوط به سنجش گاز CO₂ صورت گرفت و نیز اطلاعاتی که (جدول ۳-۲) آمده است. اگر مقایسه‌ای بین حساسیت حسگرهای مربوط به سنجش گاز اتانول (جدول ۳-۱) و دی اکسید کربن در نظر گرفته شود، به وضوح دیده می‌شود که میزان حساسیت به گاز CO₂ با توجه به شرایط اندازه‌گیری به مراتب کمتر از حساسیت گاز اتانول است. دلیل این امر به ساختار تقریباً پایدار گاز دی‌اکسید کربن برمی‌گردد، زیرا دارای پیوند دوگانه‌ای است که برهم‌کنش آن را با سطح حسگر مشکل می‌سازد. علاوه-براین همان‌طور که از داده‌های جدول مشخص است با وجود استفاده از کاتالیست و نیز دمای عملیاتی بالا همچنان حساسیت حسگر نسبت به گاز اتانول پایین است که این موضوع نشان دهنده چالشی بودن سنجش گاز CO₂ است. همچنین بر اساس مطالعاتی که انجام داده‌ایم، بررسی سنجش گاز CO₂ مبتنی بر حسگرهای ZnO تحت تابش UV بسیار کم گزارش شده است.

جدول ۳-۲- بخشی از پژوهش‌های صورت گرفته برای سنجش گاز CO₂

ردیف	ماده	ساختار	دما (°C)	شدت تابش (mW/cm ²)	حساسیت / پاسخ	غلظت (ppm)	مرجع
۱	ZnO:Mn	نانو میله	RT	۴	۰/۶۶	۱۰۰۰	[۵۹]
۲	ZnO	نانو میله	۴۰۰	بدون تابش	۰/۱۱	۵۰۰۰	[۶۳]
۳	ZnO:La	نانو میله	۴۰۰	بدون تابش	۰/۳۶	۵۰۰۰	[۶۳]
۴	ZnO	-	۳۰۰	بدون تابش	۰/۰۱۱۳	۱۰۰۰	[۱۶]
۵	ZnO	نانو سیم	۱۵۰	بدون تابش	۳/۷	۱۵ Lit/min	[۶۴]
۶	ZnO	نانو میله	۴۵۰	بدون تابش	۰/۴۲	۱۰۰۰	[۶۵]
۷	ZnO:W	نانو میله	۴۵۰	بدون تابش	۰/۹۶	۱۰۰۰	[۱۹]
۸	ZnO:Au	نانو سیم	RT	بدون تابش	۰/۴۵	۲ mbar	[۶۶]

۳-۹- گزینش گری حسگر با استفاده از تغییر طول موج منبع تابش

در مقاله‌ای که توسط Gong و همکارانش در سال ۲۰۱۰ منتشر شد [۶۷]، نشان داده شد که تحت تابش UV پاسخ حسگرهای فیبر ZnO برای تشخیص گازهای آلی در دمای اتاق بهبود یافته است. در بخشی از این پژوهش، پاسخ حسگر به گازهای مختلف تحت طول موج‌های ۳۶۵ nm و ۲۵۴ nm مورد بررسی قرار گرفته است، که نمودار مربوط به این بررسی در شکل (۳-۱۲) آمده است. این نتایج نشان می‌دهد که تغییرات جریان در حضور گاز تولوئن و بنزن در طول موج ۳۶۵ nm بسیار ناچیز است، که دلیل آن را ساختار پایدار این دو گاز به واسطه ساختار حلقوی آروماتیک آنها بیان کرده‌اند. در حالی که در طول موج ۲۵۴ nm، برهمکنش‌های فتوشیمیایی این ساختارهای پایدار آروماتیک در سطح حسگر اتفاق می‌افتد و منجر به کاهش جریان می‌شود. بنابراین نتایج این پژوهش بیان می‌کند که با تغییر شرایط تابشی به دلیل متفاوت بودن پاسخ هر گاز می‌تواند به عنوان راهی برای گزینش گری گازها به کار گرفته شود.



شکل ۳-۱۲- تغییر جریان حسگر ZnO به گازهای مختلف با غلظت ۳۰ ppm تحت تابش (الف) ۳۶۵ nm (ب) ۲۵۴ nm [۶۷].

۳-۱۰- گزینش‌گری حسگر با استفاده از تغییر شدت منبع تابش

در زمینه گزینش‌گری با استفاده از پارامترهای مربوط به تابش لی^۱ و همکارانش نیز در سال ۲۰۱۹ مقاله‌ای را منتشر کردند [68]. آنها روش مدولاسیون تابش UV را برای گزینش‌گری بین دو گاز NO₂ و SO₂ با حسگرهای مبتنی بر مواد rGO-SnO₂ به کار گرفتند. در شکل (۳-۱۳) منحنی‌های تغییر مقاومت حسگر rGO/SnO₂ نسبت به ۳ ppm گاز NO₂ و ۳۰ ppm گاز SO₂ تحت شدت‌های مختلف نور UV ارائه شده است. واضح است که مقاومت اولیه حسگر با افزایش شدت UV کاهش یافته، که نشان‌دهنده بهبود رسانندگی به دلیل تولید جفت‌های الکترون-حفره ناشی از UV است. علاوه بر این در حضور گاز، مقاومت حسگر افزایش یافته، اما میزان تغییر افزایش تحت شدت‌های مختلف نور یکسان نیست که بیان‌گر اثر مدولاسیون تابش بر عملکرد حسگر است. مقاومت حسگر در حضور گاز NO₂ و تحت تابش با شدت ۹۷ mW/cm² به طور چشم‌گیری افزایش یافته است. اما، رفتار حسگر در تشخیص SO₂ متفاوت است به طوری که، پاسخ تحت تابش با شدت ۸۰ یا ۹۷ mW/cm² کاهش یافته است.

¹ Li

² reduced graphene oxide

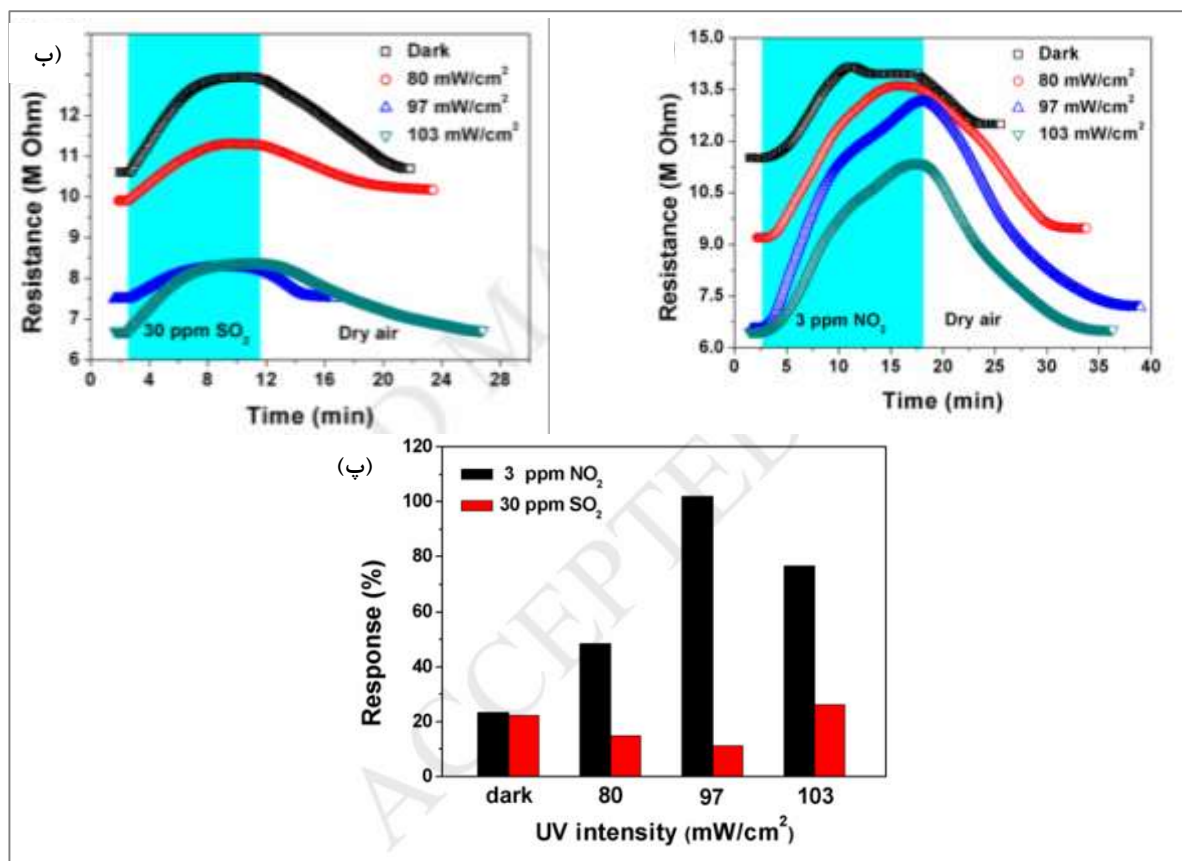
همان‌طور که در شکل (۳-۱۳) مشخص است، پاسخ حسگر در تاریکی نسبت به هر دو گاز تقریباً یکسان است (۲۳٪ و ۲۲٪). بدیهی است که تحت تابش پاسخ نسبت به هر دو گاز بهبود یافته اما میزان تغییرات متفاوت است و نشان‌دهنده تاثیر نور UV بر بهبود گزینش‌گری حسگر به NO_2 و SO_2 است. برای مثال در شدت تابشی 97 mW/cm^2 میلی‌وات، حسگر دارای بیشترین پاسخ (۱۰۲٪) نسبت به NO_2 که حدود ۴,۴ برابر بیشتر از پاسخ آن در تاریکی است و کمترین پاسخ (۱۱٪) را به SO_2 نشان می‌دهد که نصف مقدار پاسخ اولیه در تاریکی است. در مقایسه با نسبت پاسخ NO_2/SO_2 در تاریکی، مقدار نسبت در این شرایط تا ۹,۳ برابر بیشتر می‌شود. این بدان معنی است که گزینش‌گری بهتری تحت شدت 97 mW/cm^2 نسبت به هر دو گاز به دست می‌آید. به طور کلی، نتایج اثر مدولاسیون به کمک نور UV را بر پاسخ حسگر نشان می‌دهد، که نقش بسیار حیاتی در بهبود گزینش‌پذیری حسگر گاز rGO/SnO_2 ایفا می‌کند.

نتایج نشان می‌دهد که پاسخ حسگر و گزینش‌پذیری را می‌توان با استفاده از شدت مناسب نور تحریک بهبود بخشید، که نشان‌دهنده اثر مدولاسیون قابل‌توجهی کمک نور UV بر تشخیص گاز است. این سازوکار ممکن است به جفت‌های الکترون-حفره با انگیزه نوری به دلیل میدان‌های الکتریکی داخلی تحت تابش نور UV نسبت داده شود که می‌تواند توسط گازهای هدف گرفته شود و منجر به عملکرد سنجش گاز کنترل‌شده UV شود.

النزی^۱ و همکارانش [۵۲]، ساختارهای مختلف ZnO (نانوسیم، نانو دیسک و نانو ستاره) را به روش هیدروترمال سنتز و پارامترهای حسگرهای ساخته شده مبتنی بر این ساختارها را تحت تابش UV مورد بررسی قرار دادند. یکی از دستاوردهای حاصل از این پژوهش، دستیابی به گزینش‌گری حسگر با کنترل شدت تابشی بود که برای تحریک حسگر استفاده می‌شد. برای مثال شدت تابش بهینه حسگر نسبت به گازهای

¹ Alenezi

مختلف در شکل (۳۱-۱۴) نشان داده شده است. بیشترین حساسیت برای گاز اتانول، استون، تولوئن و ایزوپروپانول، به ترتیب در شدت بهینه $1/6$ ، $2/4$ ، $3/2$ و 4 بدست آمد. نتایج نشان دهنده آن است

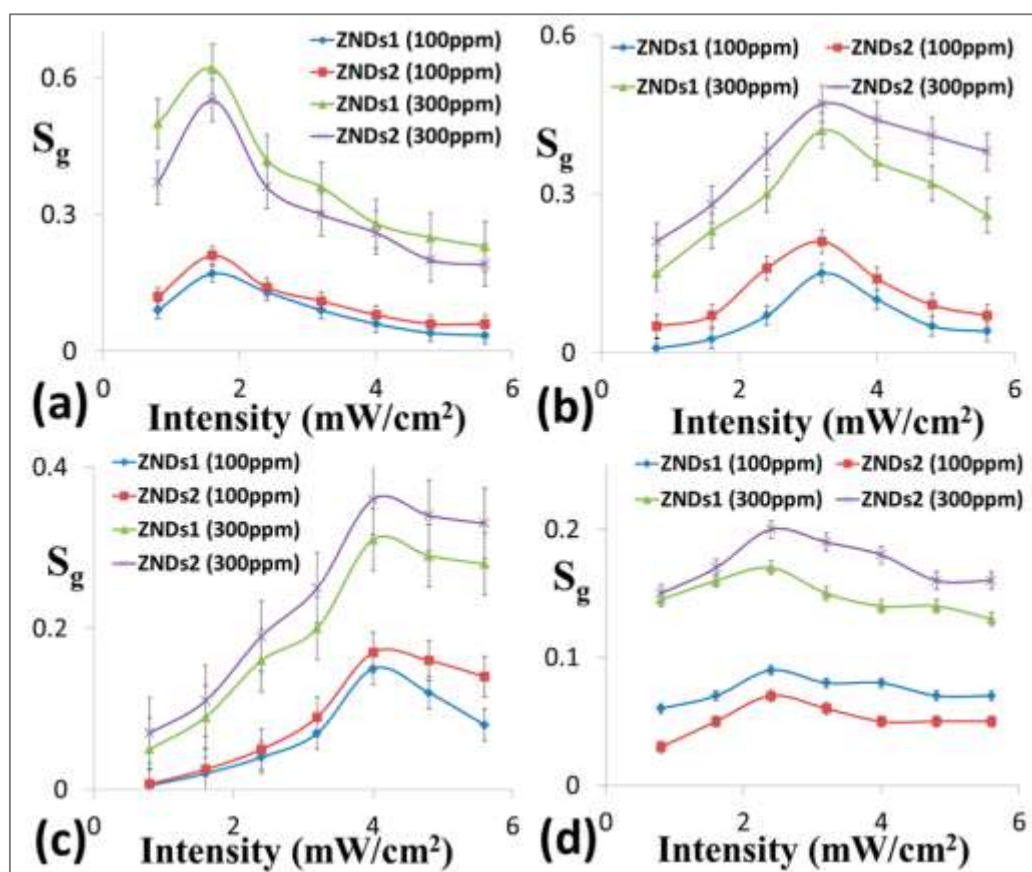


شکل ۳-۱۳- الف) تغییرات مقاومت حسگر نسبت به گاز NO₂ (ب) نسبت به گاز SO₂ تحت تابش‌های مختلف (پ) پاسخ حسگر نسبت به هر دو گاز در شدت‌های مختلف تابش [۶۸].

ایزوپروپانول، به ترتیب در شدت بهینه $1/6$ ، $2/4$ ، $3/2$ و 4 بدست آمد. نتایج نشان دهنده آن است که شدت تابش می‌تواند به عنوان گزینه‌ای برای تنظیم گزینش‌گری استفاده شود، زیرا پاسخ هر گاز با توجه به پیوند هیدروژنی و برهمکنش آن با گاز هدف تحت تابش متفاوت است.

همچنین [۳] در پژوهشی دیگر که توسط کاستلو^۱ و همکارانش انجام شد، آنها نیز بیان کردند که حسگر ساخته شده، در شدت‌های متفاوتی نسبت به گازهای مختلف حساسیت بهینه را نشان می‌دهد.

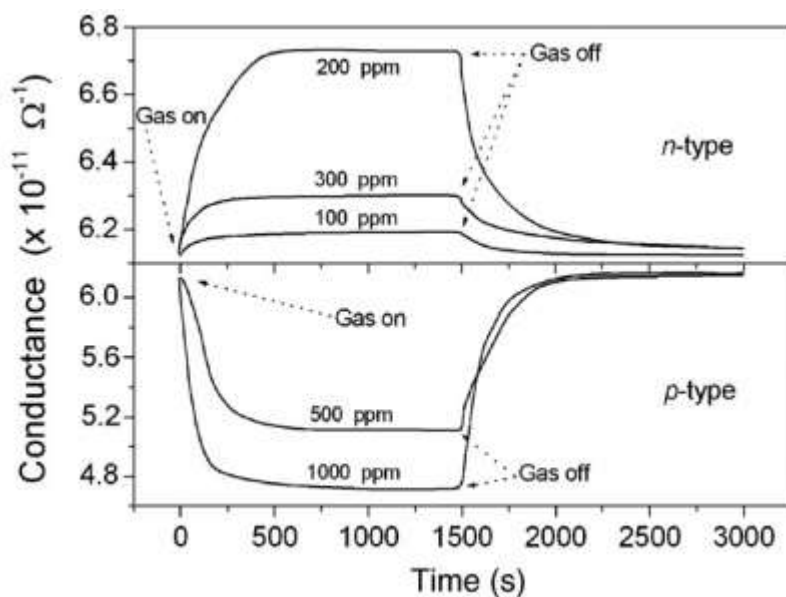
¹ de Lacy Costello



شکل ۳-۱۴- حساسیت بر حسب شدت تابش نسبت به گاز (a) اتانول، (b) استون، (c) تولوئن و (d) ایزوپروپانول [۵۲].

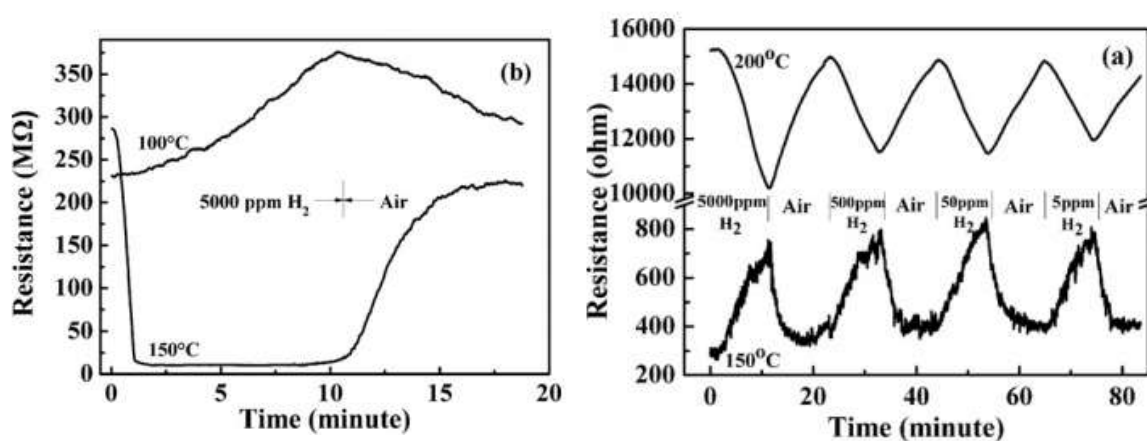
۳-۱۱ تغییر رفتار p-n در حسگری گاز اتانول با تغییر غلظت و دما

بر اساس برخی از گزارش‌ها در رفتار حسگری تغییر رفتار p-n مشاهده شده است. معمولاً این رفتار با تغییر غلظت گاز هدف یا تغییر دما اتفاق می‌افتد. برای مثال، در حسگری گاز اتانول مبتنی بر نانو سیم‌های TeO_2 ، با افزایش غلظت تغییر رفتار p-n گزارش شده است. این حسگر در غلظت‌های ۱۰۰-۳۰۰ ppm رفتار نیم‌رسانای نوع n و در غلظت‌های ۵۰۰-۱۰۰۰ ppm رفتار نیم‌رسانای نوع p داشته است (شکل ۳-۱۵) [۷۰]. دلیل این رفتار نیز می‌تواند ناشی از جذب اکسیژن بر روی سطح حسگر و تغییر نوع حامل‌های بار (الکترون و حفره) باشد که بر روی نوع رسانش نیم‌رسانا تاثیر می‌گذارد.



شکل ۳-۱۵- تغییر رفتار p-n در حسگر نانوسیم‌های TeO_2 در غلظت‌های مختلف [۷۰].

در پژوهشی دیگر [۷۱] که برای شناسایی گاز H_2 ، حسگر مبتنی بر اکسید روی خالص به کار گرفته شد، با تغییر شرایط دمایی انتقال p-n مشاهده شد. در این پژوهش که ZnO باز پخت نشده و باز پخت شده در دمای 700°C برای شناسایی گاز H_2 به کار گرفته شد. منشا رفتار رسانش نوع P در این حسگرها به وجود نواقص در ساختار ZnO نسبت داده شده است. همان‌طور که در شکل (۳-۱۶) نیز مشخص است با تغییر دما برای هر دو حسگر انتقال p-n رخ داده است.



شکل ۳-۱۶- منحنی‌های تغییر مقاومت (الف) لایه ZnO بازپخت نشده به غلظت‌های مختلف H_2 در دمای 150°C و 200°C (ب) لایه ZnO آنیل شده در دمای 700°C درجه سانتی‌گراد به 5000 ppm پی‌پی‌ام H_2 به ترتیب در 150°C و 100°C [۷۱].

برسے نتائج آزمایشگاہے سنتز نانوذرات ZnO و ساخت قطعہ حسگری

مقدمه

در این رساله هدف ساخت حسگرهای گازی مبتنی بر نانوساختارهای ZnO برای کاربرد در صنایع غذایی است. به این ترتیب مراحل ساخت حسگر به صورت زیر انجام شد:

۱- سنتز مواد نانو ساختار ZnO به روش هیدروترمال

۲- مشخصه یابی مواد سنتز شده

۳- ساخت قطعه حسگری

۴- مراحل و چگونگی مشخصه یابی حسگرهای گازی

در ادامه به صورت مفصل تمامی مراحل توضیح داده می شود.

۴-۱ سنتز مواد نانوساختار ZnO به روش هیدروترمال

برای تهیه نانو ساختارهای ZnO به روش هیدروترمال، در چندین مرحله محلول های مورد نیاز آماده شد. ابتدا محلول ۰/۱ مولار زینک استات دو آبه ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) با استفاده از متانول تهیه شد که این محلول به مدت ۲۰ دقیقه با استفاده از یک همزن مغناطیسی به خوبی همزده شد تا محلول شفاف حاصل شود. سپس محلول سورفکتانت^۱ (CTAB)، ۰/۸ مولار به صورت خیلی آهسته با قطره چکان به محلول زینک استات اضافه شد و مجدد بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا مواد به خوبی مخلوط شوند. در مرحله آخر محلول سازی برای تنظیم pH محلول (pH=10)، محلول دو مولار NaOH به محلول حاوی سورفکتانت و زینک استات اضافه گردید. محلول حاصل به محفظه اتوکلاو به حجم ۱۰۰ cc منتقل شد تا عملیات سنتز هیدروترمال تحت دما و زمان مشخص انجام شود. بعد از اتمام عملیات هیدروترمال اجازه داده شد تا دمای محلول به دمای اتاق برسد، سپس برای حذف ناخالصی ها محلول در چندین مرحله با متانول و آب مقطر شسته و سانتریفیوژ

¹ C₁₉H₄₂BrN

شد. بعد از مرحله شست و شو، پودر در اتوکلاو با دمای 60°C خشک شد. تمامی پودرهای حاصل، در دمای 300°C به مدت $1/5$ ساعت در هوای آزاد کلسینه گردید. خلاصه‌ای از مراحل سنتز پودر در شکل (۴-۱) آمده است.

(پ)  سانتریفیوژ	(ب)  تنظیم PH	(الف)  محلوسازی
(ج)  پودر حاصل	(ث)  خشک کردن پودر	(ت)  اتوکلاو

شکل ۴-۱- خلاصه‌ای از مراحل سنتز پودر

لازم به ذکر است مراحل محلوسازی تمامی پودرها به صورت یکسان و تمایز پودرهای سنتز شده در وجود یا عدم وجود CTAB، زمان و دمای فرآیند هیدروترمال بوده است. این شرایط به همراه کد نمونه‌ها در جدول (۴-۱) آمده است.

جدول ۴-۱- شرایط سنتز و کد نمونه‌های سنتز شده

ردیف	کد نمونه	دما	زمان (h)	CTAB
۱	Z1	۱۸۰	۱۰	۰/۸ M
۲	Z2	۱۸۰	۶	۰/۸ M
۳	Z3	۹۰	۲۰	۰/۸ M
۴	Z4	۲۲۰	۱۰	۰/۸ M
۵	Z5	۱۸۰	۱۰	-

۴-۲ مشخصه‌یابی مواد سنتز شده

در ادامه برای مشخصه‌یابی، شناسایی ساختار و بررسی رفتار اپتیکی مواد سنتز شده، تجهیزات تحقیقاتی

نام‌برده در جدول (۴-۲) مورد استفاده قرار گرفت.

جدول ۴-۲- مشخصات دستگاه‌های آنالیزی مورد استفاده برای سنجش نمونه‌ها

ردیف	عنوان دستگاه	عنوان اختصاری	مدل دستگاه	محل ارائه خدمات
۱	پراش پرتو ایکس	^۱ XRD	Unisantix XMD-300	دانشگاه صنعتی شاهرود
۲	پراش پرتو ایکس	XRD	X'PertPro	دانشگاه کاشان
۳	میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان	^۲ FE-SEM	Zeiss- Sigma HV-300	دانشگاه صنعتی شاهرود
۴	طیف‌سنجی فرابنفش- مرئی	UV-Vis ^۳	shimadzu	دانشگاه صنعتی شاهرود

۴-۲-۱ طیف پراش اشعه ایکس نمونه‌ها

برای شناسایی و تعیین ساختار بلوری نمونه‌های سنتز شده، طیف XRD نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. در

شکل (۱-۵) طیف XRD نمونه‌های Z5-Z1 مطابق با کد نمونه جدول (۴-۱)، آمده است. قله‌های طیف XRD

نشان می‌دهد که در سنتز مواد به روش هیدروترمال بر اساس طیف مرجع (JCPDS-900-4180)، ساختار

ورتزایت شش‌گوشه ZnO تشکیل شده است. همچنین این طیف حاکی از آن است که در پودر سنتز شده

^۱ X-Ray Diffraction

^۲ Field Emission- Scanning Electron Microscope

^۳ UV-Visible spectrophotometer

هیچ گونه ناخالصی وجود ندارد، زیرا جز پیک‌های مربوط به ZnO در طیف XRD پیک‌های دیگری مشاهده نشد. همچنین اندازه بلورک‌ها بر اساس فرمول دبای-شرر، رابطه (۴-۱) محاسبه شد [۷۲]. قله‌های شاخص طیف که عبارتند از (۰۱۱)، (۰۰۲) و (۰۱۰) برای محاسبه اندازه بلورک در نظر گرفته شد. اندازه بلورک بر اساس میانگین بدست آمده از این قله‌های شاخص در جدول آمده است.

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (۴-۲)$$

که در آن، D اندازه بلورک، β پهنای پیک در نیمه ارتفاع بیشینه (FWHM)، λ طول موج اشعه ایکس (برای مس ۱/۵۴ Å) و θ زاویه براگ است.

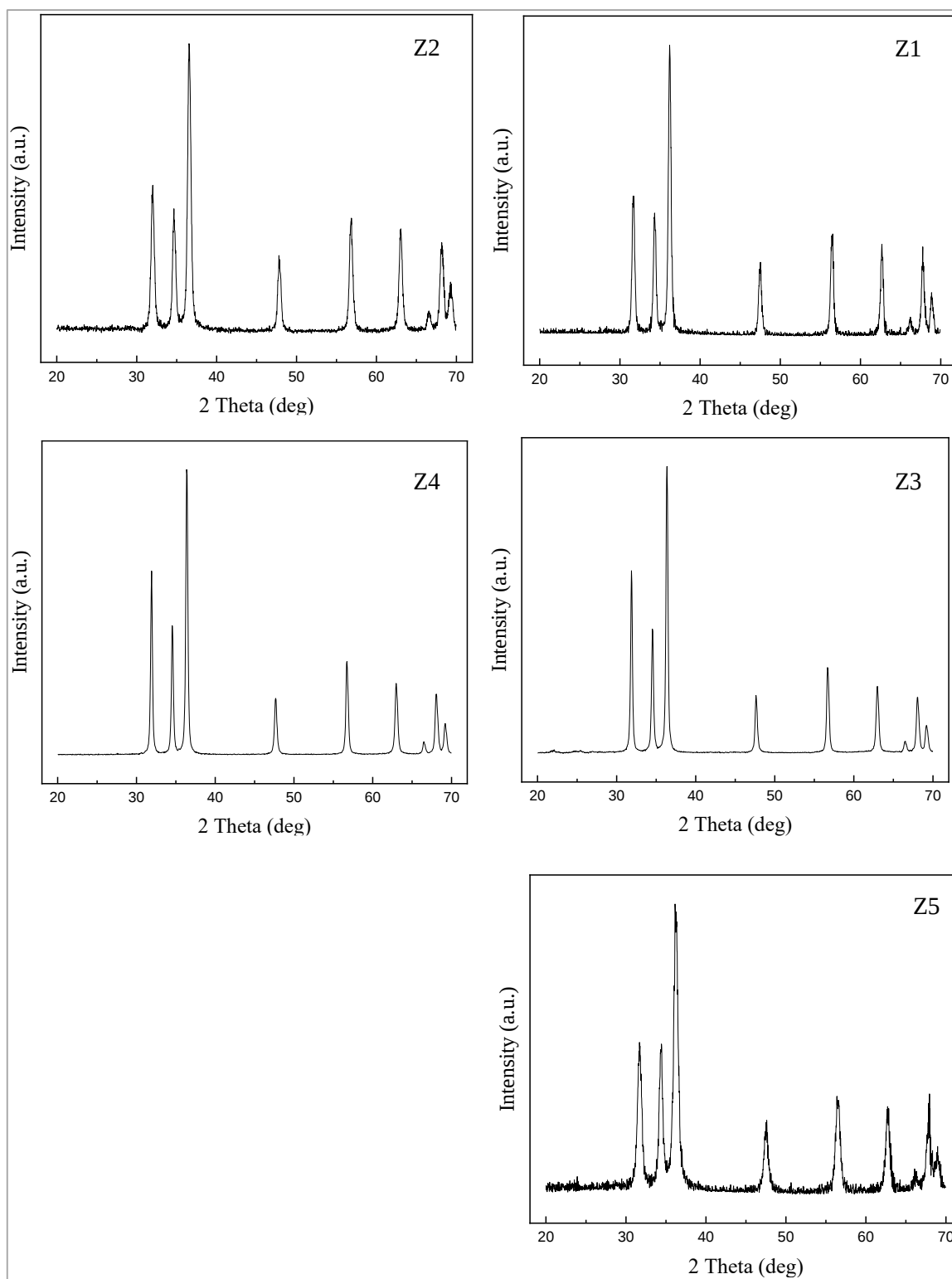
مقدار FWHM و اندازه بلورک مربوط به هر یک از نمونه‌های سنتز شده در جدول (۴-۳) آمده است. این مقادیر نشان می‌دهد که با افزایش FWHM، اندازه بلورک کاهش یافته است.

جدول ۴-۳- اندازه بلورک (D)، اندازه ذرات (L_D) مربوط به نمونه‌های سنتز شده

ردیف	کد نمونه	FWHM	D (nm)
۱	Z1	۰/۴۸۱	۱۸/۱
۲	Z2	۰/۴۵۵	۲۱/۴
۳	Z3	۰/۲۶	۳۱
۴	Z4	۰/۲۴۱	۳۳/۷
۵	Z5	۰/۶۱۲	۱۳/۲

¹ Full Width at Half Maximum

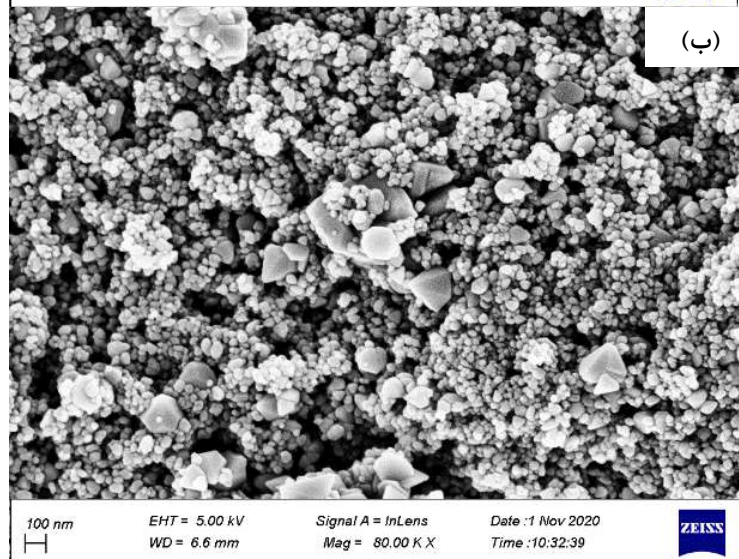
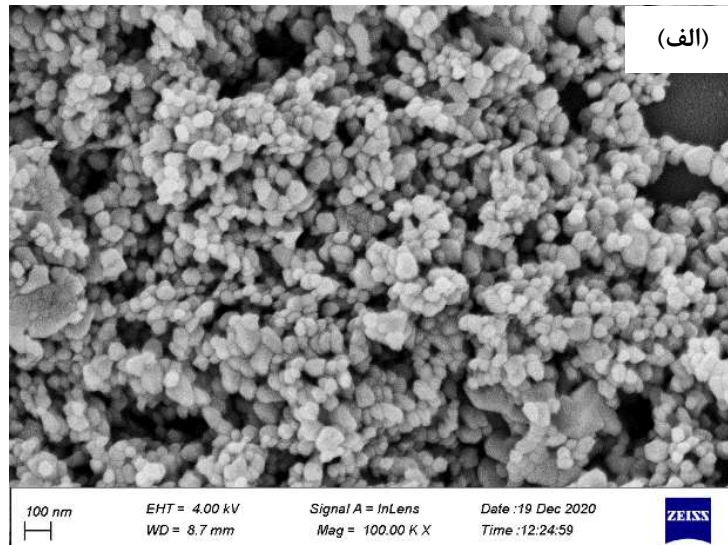
² Bragg's angle

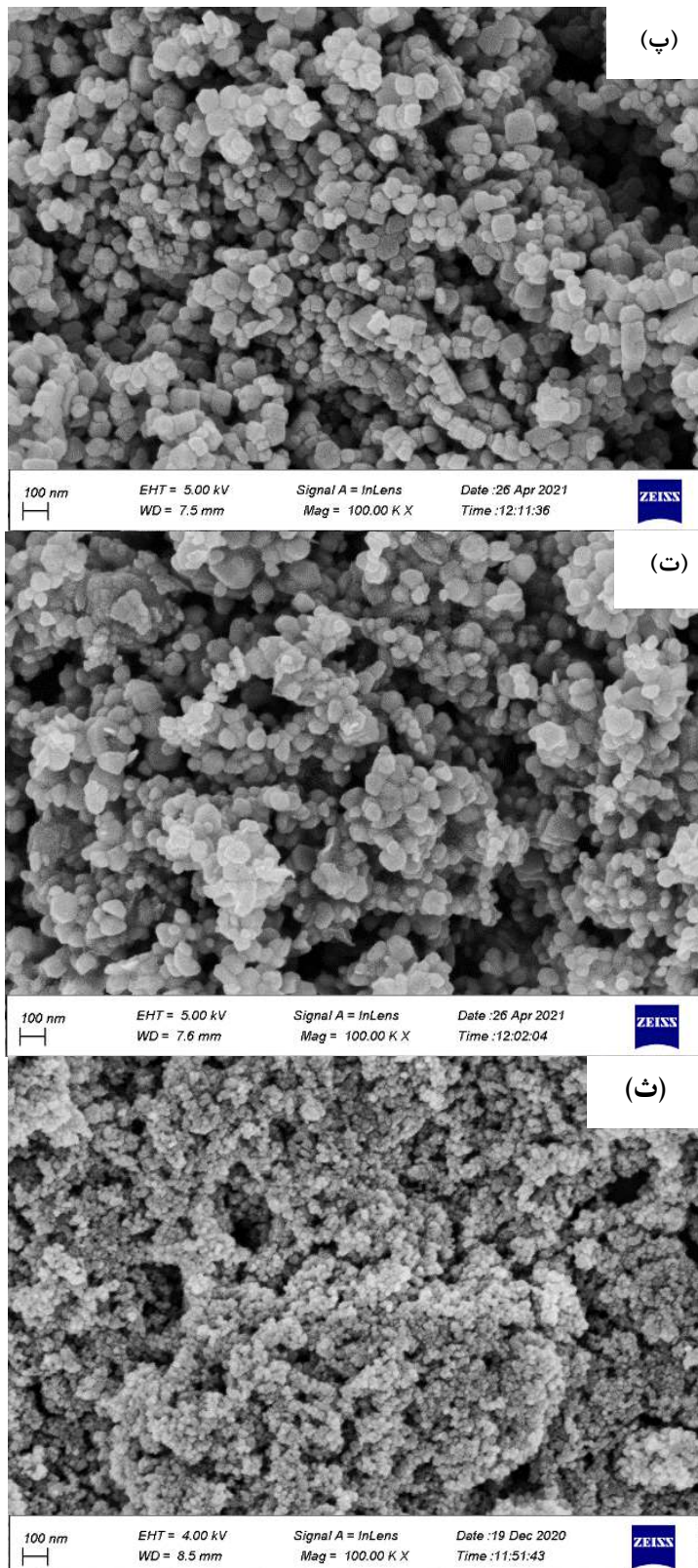


شکل ۴-۲- الگوی XRD نمونه‌های سنتز شده Z5-Z1

۴-۲-۲ تصاویر میکروسکوپی نمونه‌ها

تصاویر FE-SEM نمونه‌های سنتز شده در شکل (۳-۴) آمده است. همان‌طور که از تصاویر مشخص است در تمامی سنتزها ساختار ذرات تشکیل شده تقریباً کروی است؛ البته در نمونه Z3 که در دمای پایین‌تر اما زمان طولانی‌تری نسبت به دیگر نمونه‌ها سنتز شده برخی ساختارهایی به صورت شش‌گوشه نیز مشاهده می‌شود. نمونه Z1 و Z5 در شرایط یکسان سنتز شدند با این تفاوت که در نمونه Z1 از سورفکتانت برای سنتز استفاده شد. با مقایسه در تصویر SEM این دو نمونه مشخص می‌شود، که اضافه کردن سورفکتانت باعث شده است که اندازه ذرات افزایش یابد، افزایش غلظت سورفکتانت می‌تواند منجر به افزایش گرانروی محلول شده و در نتیجه نرخ هسته‌زایی کاهش و سرعت رشد افزایش و در نتیجه اندازه ذرات افزایش یافته است [۷۳]. سورفکتانت دارای دو بخش آبگریز و آبدوست می‌باشد و در حین فرآیند باعث می‌شود نانوذرات کلوخه نشده و توزیع اندازه ذرات یکنواخت‌تر باشد [۷۳] که این موضوع در تصویر SEM، مربوط به دو نمونه کاملاً مشخص است. در این پژوهش هدف بررسی تاثیر سورفکتانت نبوده است، اما در سنتز این دو نمونه نشان داده شد که حضور سورفکتانت باعث بهبود مورفولوژی نمونه شده است. با توجه به این که در فرآیند حسگری ساختار دارای تخلخل می‌تواند پاسخ بهتری را ایجاد کند، با تغییر غلظت سورفکتانت می‌توان مورفولوژی‌های مختلفی را سنتز کرد که هر کدام رفتار حسگری متفاوتی از خود نشان می‌دهد. همچنین مقایسه تصویر SEM، نمونه Z1 و Z4 که شرایط سنتز دو نمونه با دماهای مختلف را نشان می‌دهد، گویای آن است که با افزایش دما در فرآیند هیدروترمال، اندازه ذرات بزرگتر شده است.

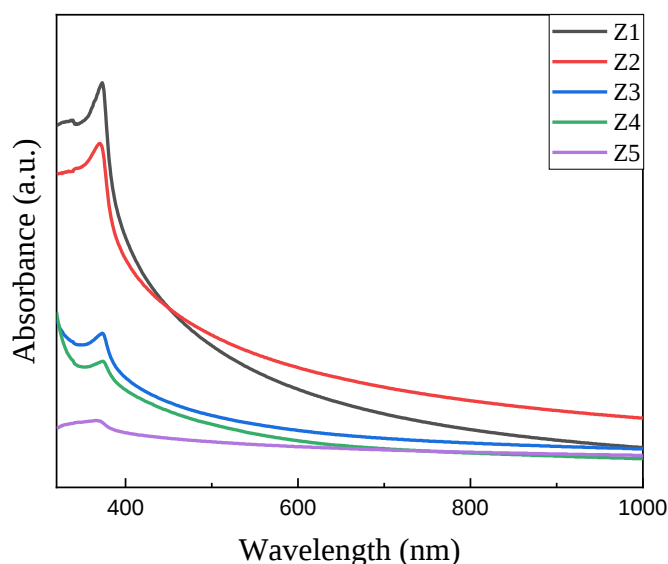




شکل ۴-۳- تصاویر SEM نمونه‌های سنتز شده (الف) Z1 (ب) Z2 (پ) Z3 (ت) Z4 (ث) Z5

۴-۲-۳ طیف سنجی UV-Vis نمونه‌ها

طیف سنجی UV-Vis، به عنوان روشی برای بررسی ویژگی‌های اپتیکی مورد استفاده قرار می‌گیرد. بدین منظور طیف جذبی نمونه‌های سنتز در شکل (۴-۴) در محدوده طول موجی ۱۰۰۰-۳۰۰ nm رسم شده است. تمامی نمونه‌ها جذبی در محدوده کمتر از ۴۰۰ nm دارند که می‌تواند مربوط به گذار نوار-نوار^۱ باشد و دم نمودار در بازه ۴۵۰-۴۰۰ nm نیز می‌تواند متناظر با جذب نوری مربوط به حالت‌های سطحی باشد [۷۴]. بنابراین با توجه به لبه جذب نمونه‌ها در ناحیه UV، مشخص می‌شود که نمونه‌ها برای حسگری تحت تابش UV می‌توانند گزینه مناسبی باشند. علاوه بر موارد ذکر شده، لبه‌ی جذب نمونه‌های سنتز شده (۳۶۴- nm) بیان‌گر شیف‌ت آبی^۲ نسبت به اکسید روی توده با طول موج جذب ۳۷۶ nm است. این شیف‌ت آبی که به کاهش اندازه ذرات در ابعاد نانومتر مشاهده می‌شود احتمالاً مربوط به اثر محدودیت کوانتومی^۳ است [۷۵]. قله تیز در بیشترین مقدار جذب که برای تمام نمونه‌ها نزدیک به هم است نشان‌دهنده توزیع تقریباً یکنواخت اندازه ذرات و هم‌چنین سائز نانومتری آنها است [۷۶].



شکل ۴-۴- طیف UV-Vis نمونه‌های سنتز شده

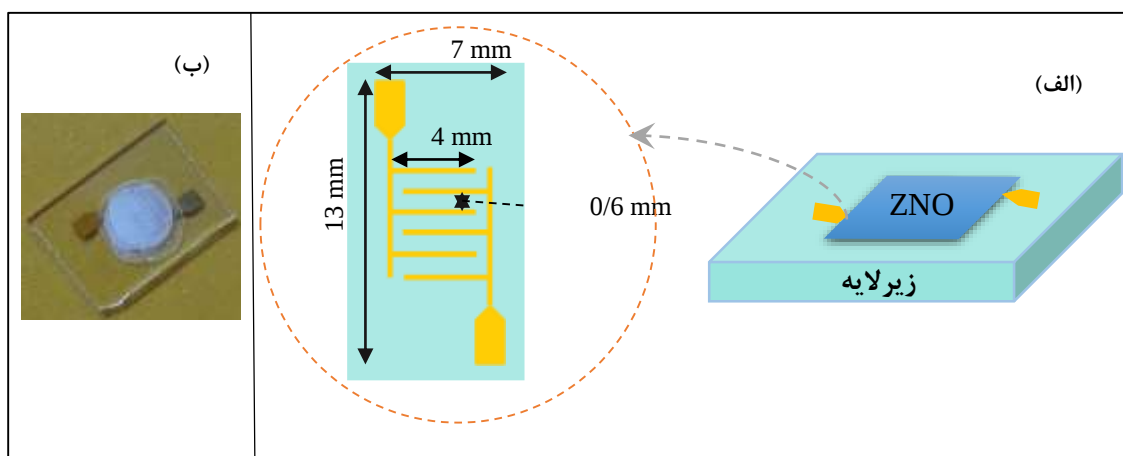
¹ Band to band

² Blue shift

³ Quantum confinement effect

۳-۴ ساخت قطعه حسگری

قبل از لایه‌نشانی پودرهای سنتز شده، ابتدا الکترودهای شانه‌ای شکل از جنس طلا به ضخامت ۱۲۰ nm و با ابعاد نشان داده شده در شکل (۴-۵)، با استفاده از سیستم کندوپاش^۱ رومیزی بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای لایه‌نشانی شد. برای لایه‌نشانی نانو پودرهای سنتز شده ZnO روش لایه‌نشانی قطره‌ای^۲ به کار گرفته شد. در این روش میزان مشخصی از نانو پودر در اتانول به خوبی مخلوط شده و سپس با استفاده از یک میکروپیپت بر روی الکترودهای شانه‌ای لایه‌نشانی شد.



شکل ۴-۵- (الف) طرح‌واره‌ای از قطعه حسگری و الکترودهای شانه‌ای (ب) نمونه‌ای از حسگر ساخته شده

پس از اینکه قطعه حسگری آماده شد، تغییرات مقاومت بر حسب زمان قطعه حسگری تحت حضور گاز هدف با سیستم مشخصه‌یابی پارامترهای حسگرهای گازی (GSCS-400 NanoSAT CO.) انجام شد (شکل ۴-۶). سیستم مشخصه‌یاب حسگرهای گازی شامل بخش‌های زیر است:

- **محفظه اندازه‌گیری:** این محفظه از جنس فولاد است و برای جلوگیری از نشت گاز به خوبی هوابندی شده است. نمونه برای اندازه‌گیری در این محفظه قرار می‌گیرد و پین‌هایی از جنس طلا برای برقراری اتصال بر روی الکترودهای حسگر گذاشته می‌شود.

¹ Sputtering

² Drop Casting

- **منبع تابشی:** تامین نور مورد نیاز از طریق منبع تابشی که بر روی درب محفظه حسگری تعبیه شده تامین می گردد. پارامترهای مربوط به تابش (طول موج و شدت) بوسیله یک مدار الکترونیکی قابل تنظیم است. این سیستم در محدوده تابشی UV دارای طول موجهای ۳۶۵ nm و ۳۹۰ با شدت های تابشی مختلف است.

- **منبع گرمایی:** سیستم دارای یک منبع حرارتی با قابلیت تنظیم دما تا حداکثر دمای 300°C می تواند انرژی حرارتی مورد نیاز حسگر را تامین کند.

- **مولتی متر:** برای ثبت تغییرات مقاومت حسگر در طی فرآیند حسگری از یک مولتی متر قابل اتصال به کامپیوتر استفاده می شود.

بنابراین، پس از قرار دادن حسگر درون محفظه و قبل از ورود گاز هدف، ابتدا حسگر تحت تابش مشخص قرار داده می شود تا مقاومت پایه آن ثابت شود. بعد از اینکه مقاومت حسگر تحت تابش ثابت شد، گاز هدف با غلظت مشخص به محفظه حسگری تزریق می شود. بعد از اینکه تغییرات مقاومت در حضور گاز هدف به مقدار اشباع رسید، گاز هدف از محفظه اندازه گیری خارج شده تا بازیابی حسگر نیز مورد بررسی قرار گیرد. در طی مدت ورود گاز هدف و خروج آن از محفظه استیل، تغییرات مقاومت توسط مولتی متر اندازه گیری و در کامپیوتر ثبت می شود. سپس نمودار تغییرات مقاومت بر حسب زمان رسم می شود تا بتوان پارامترهای حسگری را از آن استخراج و مورد تحلیل و ارزیابی قرار داد.

براساس موضوع این رساله که مبتنی بر ساخت حسگرهای گاز برای کاربرد در صنایع غذایی است و نیز اهمیت گازهای پرکاربرد در این حوزه که به طور مفصل در فصل دوم به آن پرداخته شد، گاز اتانول و گاز CO_2 به عنوان گازهای هدف در این رساله انتخاب شدند. بدین ترتیب، حسگرهای ساخته شده برای سنجش گاز اتانول و CO_2 در غلظت ها و شرایط تابشی مختلف مورد ارزیابی و سنجش قرار گرفت. با توجه به ضرورت

حسگری در دماهای پایین سعی شد که دمای حسگری در دماهای کمتر از 100°C و ترجیحا در دمای اتاق انجام شود.



شکل ۴-۶- سیستم مشخصه یاب حسگرهای گاز (GSCS-400 NanoSAT CO₂)

۴-۴ پارامترهای مشخصه یابی حسگرهای ساخته شده تحت گاز اتانول و CO₂

برای سنجش گاز اتانول، ابتدا $100\ \mu\text{L}$ اتانول مایع در محفظه‌ای شیشه‌ای ($600\ \text{mL}$) که کاملاً هوابندی شده ریخته و اجازه داده می‌شود تا بخار شود. غلظت بخار حاصل بر حسب ppm از رابطه (۲-۴) محاسبه می‌شود [۲۷]:

$$C_{\text{ppm}} = \frac{\rho V_e}{MV} \times 2.46 \times 10^7 \quad (2-4)$$

که در آن، ρ چگالی اتانول ($0.789\ \text{g/mL}$)، V_e حجم اتانول مایع (μL)، M جرم مولی اتانول (g/mol) که در آن، V حجم محفظه شیشه‌ای بر حسب لیتر است. سپس از این محفظه به مقدار غلظتی که مدنظر است با سرنگ برداشته و به محفظه تست سیستم حسگری GSCS-400 تزریق می‌شود.

برای مطالعه حسگری یک گاز لازم است که پارامترهایی بر اساس فرآیند حسگری تعریف و مشخصه‌یابی بر حسب آنها انجام شود. این پارامترها مانند پاسخ، حساسیت، زمان پاسخ‌دهی و زمان بازیابی، در بررسی عملکرد حسگری گاز از اهمیت خاصی برخوردارند. با توجه به اینکه تعریف‌های مختلفی برای این پارامترها ارائه شده است، در ادامه تعریف‌های به کار گرفته شده در این رساله بیان شده است.

۴-۴-۱ پاسخ حسگر

پاسخ یک حسگر را می‌توان مهم‌ترین پارامتر آن به حساب آورد، زیرا وقتی حسگر برهم‌کنشی با گاز هدف نداشته باشد، به تبع آن سیگنال خروجی هم ندارد. همان‌طور که در فصل اول نیز بیان شد، برای پاسخ حسگر تعاریف متفاوتی به کار می‌رود. در این رساله، پاسخ حسگر به گاز هدف (اتانول) به صورت رابطه (۳-۴) تعریف می‌شود.

$$R_E (\%) = \frac{R_a - R_g}{R_a} \times 100 \quad (3-4)$$

که در آن R_a مقاومت حسگر در حضور هوا، و R_g مقاومت حسگر در حضور گاز هدف (اتانول) است. اندازه‌گیری‌های گاز اتانول در غلظت‌های ۱۰۰-۸۰۰ ppm مورد سنجش قرار گرفت.

همچنین، برای تعریف پاسخ حسگر تحت گاز CO_2 ، از رابطه (۴-۴) استفاده شده است. اندازه‌گیری‌های سنجش گاز CO_2 در غلظت‌های ۸۰۰-۲۰۰۰ ppm انجام شد.

$$R_C (\%) = \frac{R_{CO_2} - R_{air}}{R_{CO_2}} \times 100 \quad (4-4)$$

۴-۴-۲ حساسیت

در برخی مواقع در گزارش‌های ارائه شده تعریف پاسخ و حساسیت^۱ را معادل هم در نظر می‌گیرند و گاهی نیز به صورت متمایز تعریف شده است. به طور کلی در یک تعریف دقیق‌تر، حساسیت، بر اساس شیب

¹ Sensitivity

نمودار کالیبراسیون تعریف می‌شود. شیب این نمودار نشان دهنده تغییر پارامتر اندازه‌گیری الکتریکی یعنی تغییرات سیگنال خروجی حسگر ($\Delta\text{Response}$) بر حسب تغییرات غلظت گاز (ΔC_g) است. با این وجود، در بسیاری از گزارش‌های ارایه شده، حساسیت و پاسخ حسگر (روابط ۴-۳ و ۴-۴) معادل در نظر گرفته می‌شوند. اما در این رساله، حساسیت حسگر بر حسب شیب نمودار کالیبراسیون تعریف می‌شود (رابطه ۴-۵) [77]. بنابراین با توجه به عدم تعریف به کار رفته در هر گزارش، برای مقایسه دو حسگر باید چگونگی تعاریف مد نظر قرار گیرد.

$$S = \frac{\Delta\text{Response}}{\Delta C_g} \quad (4-5)$$

۴-۴-۳ زمان پاسخ و زمان بازیابی

همان‌طور که پیش از این اشاره شد، وقتی حسگر در حضور گاز هدف قرار می‌گیرد تغییرات مقاومت بر حسب زمان آن ثبت می‌شود. بر حسب نوع گاز و نوع رسانندگی نیم‌رسانا ممکن است مقاومت افزایش یا کاهش یابد. در هر دو حالت، بعد از ورود گاز هدف به داخل محفظه تست، مدت زمانی طول می‌کشد تا مقاومت به مقدار پایدار برسد. زمان پاسخ (t_{res}) حسگر را معمولاً ۹۰٪ این مدت زمان در نظر می‌گیرند. پارامتر حائز اهمیت دیگری که از این نمودار می‌توان بدست آورد زمان بازیابی حسگر است. بعد از خروج گاز از محفظه حسگری، مدت زمانی که طول می‌کشد تا مقاومت حسگر به مقدار مقاومت پایه برسد. زمان بازیابی (t_{rec}) حسگر، ۹۰٪ این مدت زمان تعریف می‌شود [۱۰].

مشخصه‌یابی حسگرهای ساخته شده، بحث و نتیجه‌گیری

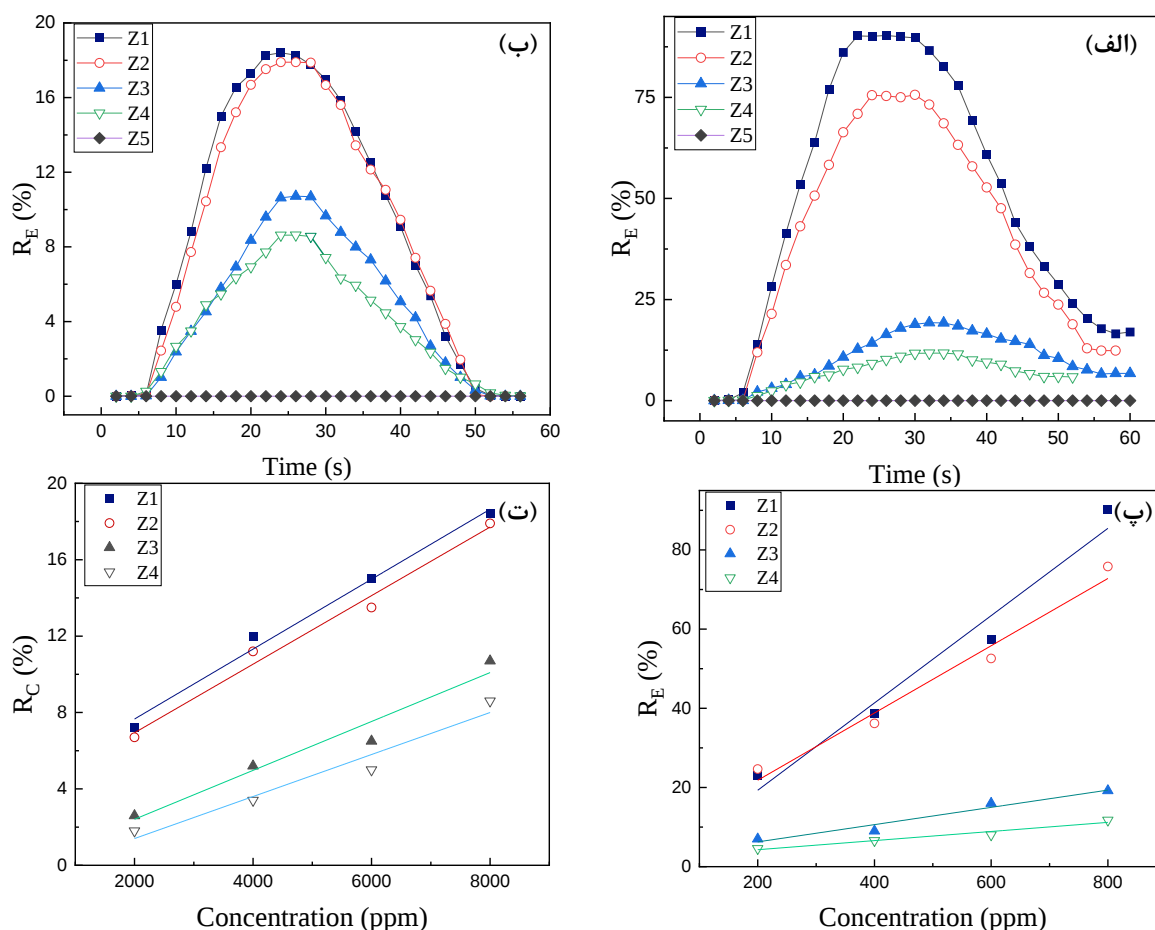
۵-۱ تحلیل نتایج حسگری

در این فصل به مشخصه‌یابی حسگرهای گازی ساخته شده مبتنی بر نانو ذرات اکسید روی پرداخته می‌شود. ابتدا به بررسی عملکرد حسگرها مبتنی بر نانوذرات اکسید روی با کد نمونه Z1-Z5 نسبت به گاز اتانول و CO₂ تحت تابش UV پرداخته می‌شود. از بین حسگرهای ساخته شده حسگر Z1 نسبت به دیگر حسگرها پاسخ مناسب‌تری داشت و همچنین حسگر Z5 که رفتار متفاوتی را در مشخصه‌یابی‌های حسگری نشان داد به همین دلیل در ادامه عملکرد این دو حسگر به طور کامل مورد بحث و بررسی قرار خواهد گرفت. قبل از شروع بحث در این فصل به این نکته توجه شود که در رسم نمودارهای پاسخ، منظور از R_E پاسخ حسگر به گاز اتانول و منظور از R_C پاسخ به گاز دی اکسید کربن است.

برای مقایسه عملکرد حسگرهای ساخته شده، مشخصه‌یابی این حسگرها تحت تابش UV با طول موج ۳۶۵ nm و شدت ۰/۵۵ mW/cm² در دمای ۸۰ °C انجام شد. تحت این شرایط اندازه‌گیری، پاسخ حسگرهای Z1-Z5 نسبت به گازهای اتانول و CO₂ در شکل (۵-۱) آمده است. نتایج نشان می‌دهد که حسگر Z1 و Z2 با مقادیر پاسخ تقریباً مشابه بیشترین میزان پاسخ را به گازهای هدف نشان داده‌اند. این موضوع برای حسگرهای Z3 و Z4 نیز صدق می‌کند. با در نظر گرفتن اندازه بلورک مربوط به هر یک از حسگرها که در جدول (۵-۱) آمده، می‌توان این نتیجه را گرفت که حسگرهایی با اندازه بلورک یکسان، پاسخ‌های تقریباً مشابهی را داشته‌اند، اگرچه پودرهای ZnO در شرایط مختلفی با روش هیدروترمال سنتز شده‌اند. حسگر Z5 پاسخی به گاز هدف نداشت که در ادامه به آن پرداخته می‌شود.

علاوه‌براین، نمودار کالیبراسیون مربوط به هر حسگر، یعنی نمودار تغییرات پاسخ بر حسب تغییرات غلظت گاز هدف (برای اتانول بین ۱۰۰-۸۰۰ ppm و برای CO₂ بین ۲۰۰۰-۸۰۰۰ ppm) در شکل (۵-۱) پ و ت) نشان داده شده است. از این نمودار دریافت می‌شود که با افزایش غلظت پاسخ حسگر نسبت به هر دو گاز افزایش یافته است، این موضوع می‌تواند به دلیل افزایش آهنگ برهم‌کنش گاز هدف در اثر افزایش غلظت

گاز باشد. از سویی دیگر، شیب نمودار کالیبراسیون که بیانگر مفهوم حساسیت است، نیز نشان می‌دهد که حسگرهای ساخته شده با اندازه بلورک کوچک‌تر حساسیت بالاتری را نسبت به هر دو گاز داشته‌اند. علاوه بر این، نمودار کالیبراسیون، رابطه خطی با ضریب همبستگی بالا^۱ (r) را بیان می‌کند. این موضوع تأکیدی بر قابلیت اعتماد حسگر برای به کارگیری در محیط واقعی است.



شکل ۵-۱- پاسخ حسگرهای Z1-Z5 تحت تابش UV نسبت به (الف) گاز اتانول (ب) گاز CO_2 و نمودار کالیبراسیون حسگرهای Z1-Z4 نسبت به (پ) گاز اتانول (ت) گاز CO_2

¹ Correlation coefficient

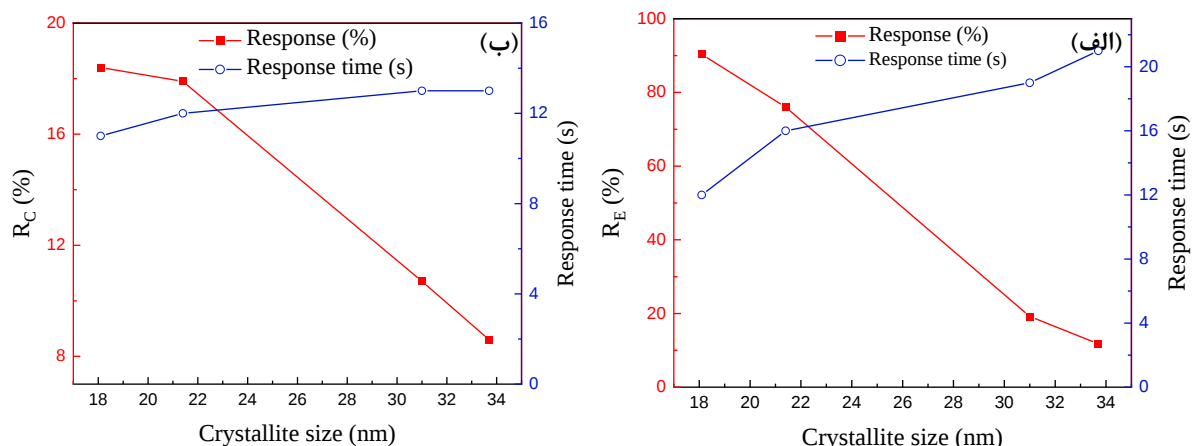
جدول ۵-۱- اندازه بلورک هر نمونه و ضریب همبستگی نمودار کالیبراسیون نسبت به گاز اتانول و CO₂

کد نمونه	D (nm)	r	حساسیت اتانول (ppm ⁻¹)	r	حساسیت CO ₂ (ppm ⁻¹)
Z1	۱/۱۸	۰/۹۸۳	۰/۱۱	۰/۹۹۴	۰/۰۰۱۸۳
Z2	۲۱/۴	۰/۹۸۸	۰/۰۸۴	۰/۹۹۲	۰/۰۰۱۸
Z3	۳۱	۰/۹۷۸	۰/۰۲۱	۰/۹۷۷	۰/۰۰۱۲
Z4	۳۳/۷	۰/۹۸۰	۰/۰۱۱	۰/۹۷۶	۰/۰۰۱۱

در ادامه به این موضوع پرداخته می‌شود که اندازه بلورک چه تاثیری بر عملکرد حسگر مقاومتی خواهد داشت. خاصیت مقاومتی-شیمیایی اکسیدهای فلزی را می‌توان به عرض ناحیه بار فضایی تشکیل شده بر روی بلورک‌ها مرتبط دانست که ناشی از انتقال الکترون‌ها در طول فرآیند جذب و دفع مولکول‌های گاز است. به عبارت دیگر، می‌توان این‌گونه بیان کرد که رابطه مستقیمی بین منطقه بار فضایی و خمشی نوار وجود دارد که به غلظت حامل بار در دانه وابسته است که آن نیز به نوبه خود به اندازه و شکل دانه بستگی دارد [۷۸]. بنابراین، همان‌طور که در بخش (۶-۱) نیز اشاره شد، هندسه بلورک‌های رشد یافته و اتصال بین بلورک‌ها نقش مهمی را در توابع گیرنده و انتقال بازی می‌کنند. در آن بخش به این موضوع پرداخته شد که با توجه به رابطه بین اندازه دانه و عرض ناحیه تخلیه سه حالت مختلف را می‌توان در نظر گرفت. برای حالتی که ابعاد دانه/بلورک قابل مقایسه با طول دبای باشد، حساسیت حسگر به طرز چشم‌گیری افزایش می‌یابد. زیرا در این شرایط نوارهای انرژی تقریباً در کل ساختار به صورت تخت خواهد شد و هیچ سد انرژی قابل توجهی برای انتقال بار درون بلورک وجود نخواهد داشت. بنابراین تعداد کمی از بارهای ناشی از واکنش‌های سطحی باعث ایجاد تغییر زیادی در رسانایی کل ساختار می‌شود. علاوه بر این، در حسگرهایی با اندازه ذرات کوچک‌تر (در ابعاد نانومتر) به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم، قابلیت دسترسی سطح برای جذب گاز بیشتر می‌شود و به تبع آن برهمکنش بین گاز و سطح افزایش خواهد یافت در نتیجه حساسیت حسگر بهبود می‌یابد.

با توجه به توضیحات مطرح شده، انتظار می‌رود که با کوچک شدن ابعاد دانه/بلورک حساسیت حسگرهای گازی بهبود یابد. برای بررسی این موضوع، پاسخ حسگرهای ساخته شده (Z1, Z2, Z3 و Z4) با

اندازه بلورک‌های مختلف نسبت به گاز اتانول و CO_2 اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل (شکل ۵-۲) نشان می‌دهد که با کاهش ابعاد بلورک پاسخ حسگرها نسبت به هر دو گاز افزایش و زمان پاسخ نیز کاهش یافته است.

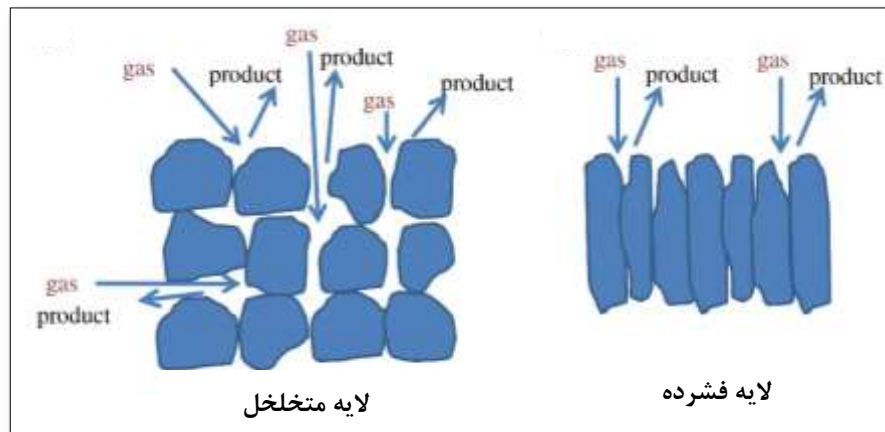


شکل ۵-۲- پاسخ حسگرها بر حسب اندازه بلورک نسبت به (الف) گاز اتانول (ب) CO_2

همان‌طور که توضیح داده شد، با کاهش اندازه بلورک پاسخ حسگر بهبود یافته است. اما نتایج حسگر Z5 نشان می‌دهد که همیشه نمی‌توان انتظار داشت با کوچک شدن اندازه دانه شاهد بهبود پاسخ حسگر باشیم، بلکه باید پارامترهای دیگری هم علاوه بر اندازه دانه در نظر گرفته شود. براساس اندازه بلورک‌هایی که در جدول (۴-۲) آمده است، حسگر ساخته شده با پودر Z5 دارای کوچکترین اندازه بلورک است، اما این حسگر تحت شرایط تابشی مختلف هیچ‌گونه پاسخی به گازهای هدف نداشت. برای توضیح عدم پاسخ حسگر دو دلیل احتمالی بر اساس مشخصه‌یابی‌های این حسگر وجود دارد:

۱- آگلومره شدن ذرات پودر Z5: بر اساس تصاویر SEM، این احتمال وجود دارد که ذرات نمونه

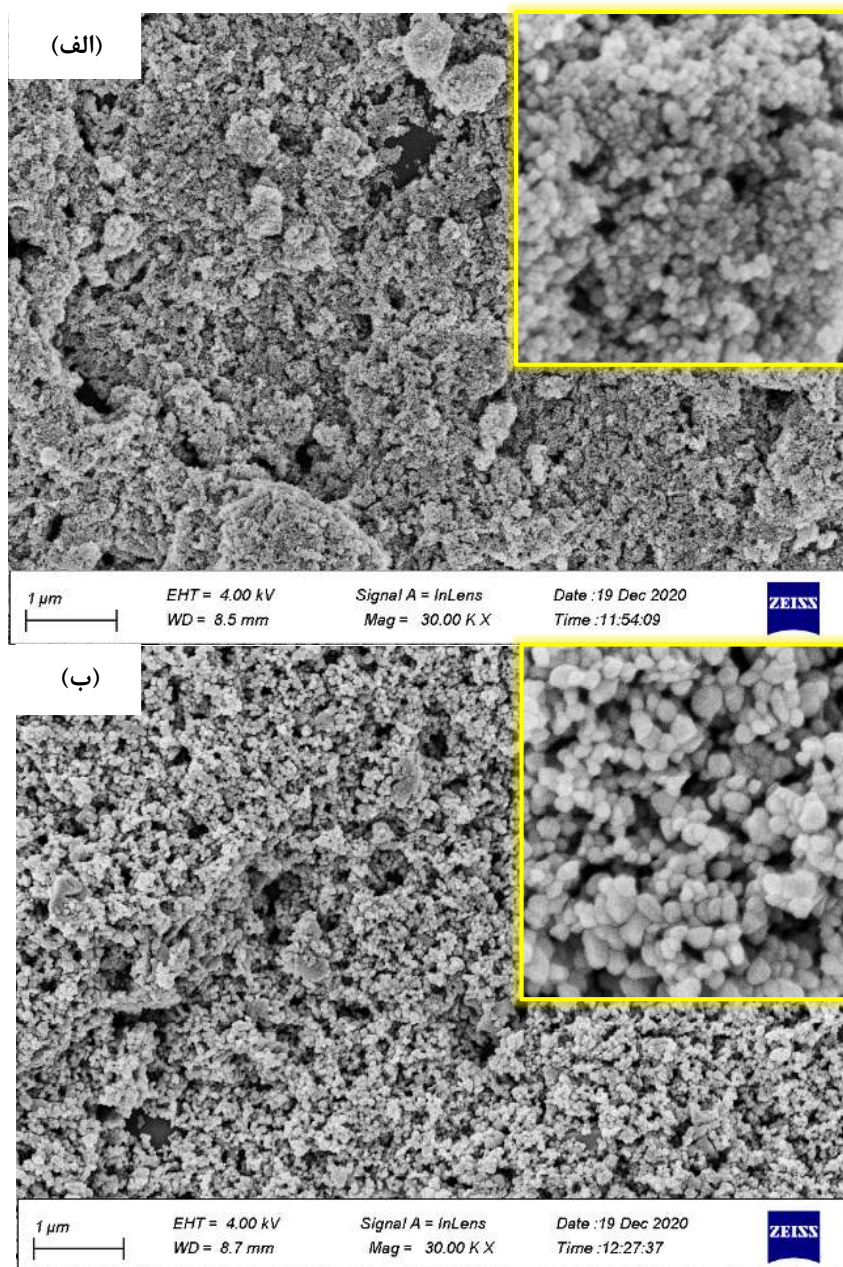
Z5 آگلومره شده‌اند و بنابراین ممکن است که سطح حسگر تخلخل مناسبی نداشته است. باید به این نکته توجه کرد که اگرچه اندازه دانه و جهت‌گیری بلور بر ماهیت مکان‌های فعال برای جذب مولکول‌های گاز تاثیرگذار است اما مورفولوژی سطح نیز از پارامترهای مهم در فرآیند جذب و دفع گاز است. در سطوح متخلخل، گاز هدف علاوه بر سطح حسگر به لایه‌های داخلی تر حسگر نیز نفوذ می‌کند که منجر به افزایش جایگاه‌های فعال برای جذب گاز می‌شود (شکل ۵-۳).



شکل ۵-۳- تصویر شماتیک از برهم‌کنش‌های سنجش گاز در لایه فشرده شده و لایه متخلخل دانه‌ها [۷۹].

برای مقایسه تصویر SEM حسگر Z1 و Z5 در مقیاس بزرگ‌نمایی $1\ \mu\text{m}$ به همراه گوشه‌ای از تصویر در مقیاس $100\ \text{nm}$ در شکل (۴-۵) نشان داده شده است. در این تصاویر به وضوح مشخص است که سطح حسگر Z5 نسبت به حسگر Z1 تخلخل کمتری دارد و ذرات به هم چسبیده‌اند.

بنابراین براساس اندازه بلورک حسگرهای ساخته شده و پاسخ آن به گاز هدف مشخص می‌شود، اگرچه در ابعاد کوچک بلورک (قابل مقایسه با طول دبای) به دلیل ترابری بهتر حامل‌های بار پاسخ حسگر بهبود می‌یابد، اما کاهش ابعاد باید به صورت کنترل شده باشد. زیرا در نانو ذرات به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم تمایل به آگلومره شدن بسیار زیاد است و در این حالت نه تنها ناحیه موثر سطح که در معرض گاز قرار می‌گیرد کاهش می‌یابد، بلکه نفوذ گاز بین ذرات نیز محدود می‌شود [۸۰، ۸۱]. در واقع آگلومره‌های حاصل از دانه‌های کوچک به هم فشرده‌تر هستند یعنی امکان نفوذ گاز در آن‌ها کمتر است. بنابراین برای دستیابی به پاسخ بهینه علاوه بر اهمیت تنظیم اندازه دانه بهینه، باید اندازه و تخلخل آگلومره نیز در نظر گرفته شود.



شکل ۵-۴- تصاویر FE-SEM حسگر (الف) Z5 (ب) Z1 در مقیاس $1\ \mu\text{m}$ به همراه بخشی از تصویر در مقیاس $100\ \text{nm}$ در گوشه تصویر

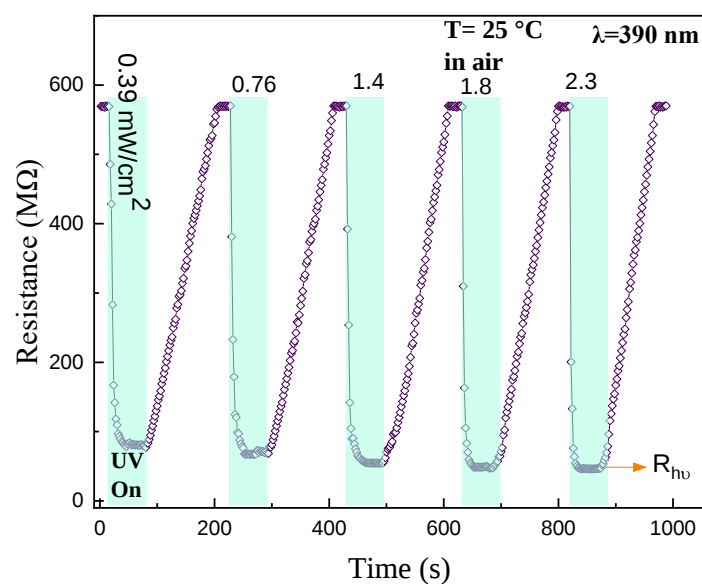
۲- جذب پایین نمونه Z5 در ناحیه فرابنفش: براساس طیف‌های UV-Vis نمونه‌ها (شکل ۴-۴)،

کمترین میزان جذب در طول موج کمتر از $400\ \text{nm}$ مربوط به نمونه Z5 است. بنابراین با توجه به میزان جذب ضعیف آن در ناحیه UV انتظار می‌رود که حسگر مبتنی بر پودر Z5 پاسخی به گاز هدف تحت تابش UV نداشته باشد.

۵-۲ سازوکار حسگر Z1 تحت تابش و در حضور هوا

در بخش قبل مشخص شد که حسگر Z1 بهترین پاسخ را به گازهای هدف داشت، بدین ترتیب در این بخش به بررسی عملکرد حسگر Z1 در شرایط مختلف اندازه‌گیری پرداخته می‌شود.

در فرآیند اندازه‌گیری، قبل از ورود گاز هدف، ابتدا حسگر تحت تابش UV با شدت و طول موج مشخص قرار داده می‌شود تا مقاومت پایه‌ی آن تحت تابش ثابت شود. برای مثال تغییرات مقاومت نمونه Z1 تحت تابش با طول موج ۳۹۰ nm در شدت‌های مختلف در شکل (۵-۶) نشان داده شده است. برهم‌کنش‌های مربوط به تابش و سطح حسگر در بخش (۵-۱) فصل اول به طور کامل توضیح داده شده است. همان‌طور که در شکل (۵-۶) مشخص است بعد از تابش UV، به دلیل تولید زوج الکترون-حفره و افزایش حامل‌های بار مقاومت خیلی سریع کاهش می‌یابد. بعد از اینکه تحت تابش، مقاومت حسگر به مقدار اشباع رسید، در صورتی که منبع تابش خاموش شود، مقاومت مجدد افزایش می‌یابد. با توجه به داده‌های جدول (۵-۲) که از شکل (۵-۶) استخراج شد، دیده می‌شود که زمان بازیابی بیشتر از زمان پاسخ است. دلیل طولانی‌تر بودن این زمان می‌تواند ناشی از آن باشد که فرآیند دفع گونه‌های اکسیژن در دمای اتاق به بسیار آهسته رخ می‌دهد. اما، با افزایش شدت تابش، زمان بازیابی حسگر کاهش می‌یابد، زیرا در شدت تابش بیشتر، چگالی حامل‌های بار بیشتر بوده بنابراین زمان کمتری نیاز است تا اکسیژن‌های سطح با حفره‌های ناشی از تابش واکنش داده تا به حالت اولیه برگردند [۶۹].

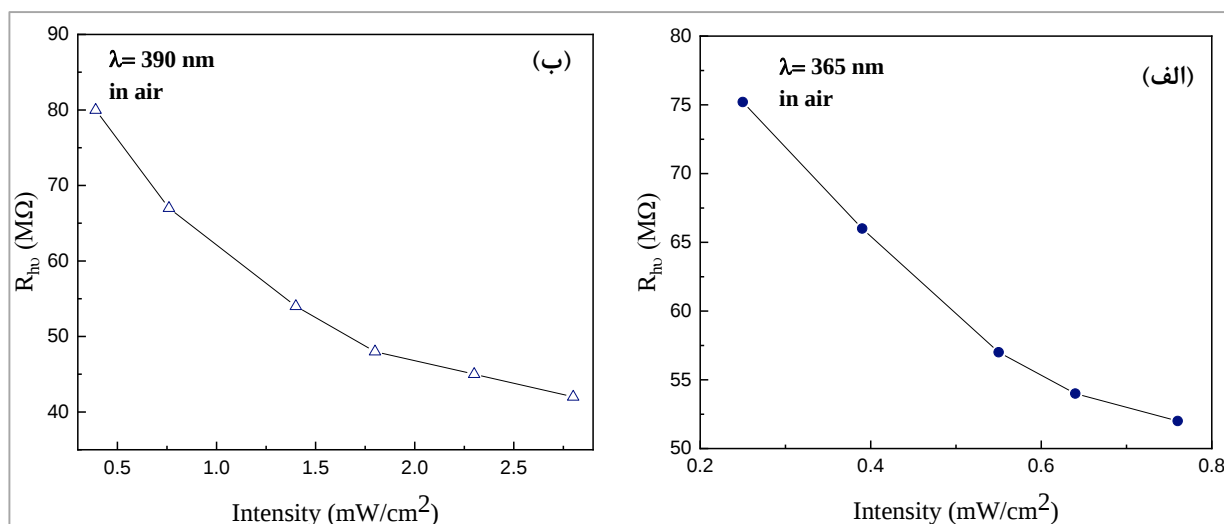


شکل ۵-۵- تغییرات مقاومت بر حسب زمان برای نمونه Z1 تحت تابش با طول موج ۳۹۰nm در شدت‌های مختلف تابش در حضور هوا

جدول ۵-۲- زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر Z1 تحت تابش در حضور هوا

شدت تابش (mW/cm^2)	۰/۳۹	۰/۷۶	۱/۴	۱/۸	۲/۳
زمان پاسخ (s)	۱۸	۱۳	۹	۸	۶
زمان بازیابی (s)	۱۲۵	۱۰۹	۱۰۰	۱۰۰	۸۷

مقاومت نمونه Z1 در حضور هوا و تحت تابش (R_{hv}) در شدت‌های مختلف تابش و در طول موج‌های ۳۹۰ و ۳۶۵ nm در شکل (۵-۷) آمده است. این نمودارها بیان می‌کنند که در شدت‌های بالا برای هر دو طول موج تابش، مقاومت پایه تقریباً به مقدار اشباع می‌رسد. این پدیده می‌تواند موید این موضوع باشد که افزایش شدت تابش تاثیری بر برهم‌کنش‌های بین سطح حسگر و حامل‌های بار ناشی از تابش ندارد.

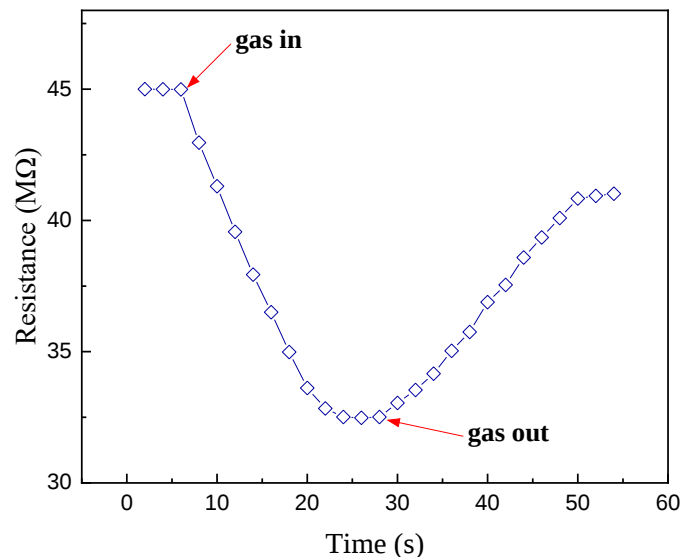


شکل ۵-۶- تغییرات مقاومت حسگر Z1 در حضور هوا تحت شدت‌های تابشی مختلف UV در طول موج (الف) ۳۶۵ nm (ب) ۳۹۰ nm

۵-۳ سازوکار حسگری نمونه Z1 در حضور گاز اتانول و تحت تابش UV

بعد از اینکه مقاومت حسگر تحت تابش در حضور هوا ثابت شد، گاز اتانول به محفظه حسگری تزریق می‌شود. تغییرات مقاومت بعد از ورود گاز اتانول با غلظت ۸۰۰ ppm تحت تابش UV با طول موج ۳۹۰ nm و با شدت $2/3 \text{ mW/cm}^2$ در شکل (۵-۸) آمده است. در حسگرهای MOS، تغییر مقاومت بواسطه ترابری حامل‌های بار بین ماده حسگری و گاز هدف ایجاد می‌شود. بر این اساس و با در نظر گرفتن واکنش (۵-۱)، در اثر برهم‌کنش اتانول با الکترون‌ها به نوار رسانش بازگشته و منجر به کاهش مقاومت حسگر می‌شود [۸۲]. لازم به ذکر است که $\text{O}_2^-(\text{hv})$ نسبت به $\text{O}_2^-(\text{ads})$ به طور ضعیف‌تری به سطح مقید می‌شود و همین عامل باعث خواهد شد که حسگر تحت تابش UV نسبت به حالت تاریکی پاسخ بهتری را نشان دهد. بنابراین، تحت تابش UV با افزایش تعداد حامل‌های بار در نوار رسانش و با فراهم آوردن تعداد جایگاه‌های فعال بیشتر بر روی سطح، واکنش‌پذیری شیمیایی سطح افزایش می‌یابد [۸۲، ۸۳].





شکل ۵-۷- تغییرات مقاومت حسگر Z1 به ۸۰۰ ppm گاز اتانول تحت تابش UV با طول موج ۳۹۰ nm و شدت $2/3 \text{ mW/cm}^2$

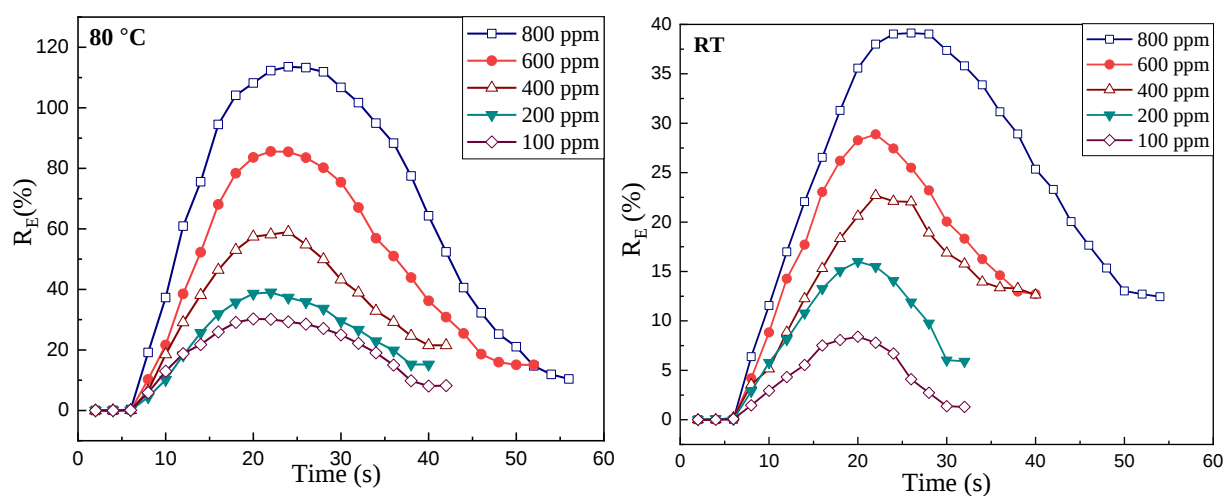
۵-۴ بررسی تاثیر پارامترهای مختلف بر عملکرد حسگر Z1 در حسگری گاز اتانول

پس از اینکه بحث پیرامون کلیت سازوکار عملکرد حسگر Z1 و چگونگی تغییر مقاومت نسبت به گاز اتانول و تحت تابش UV مشخص شد. در ادامه به بررسی تاثیر پارامترهای مختلف در عملکرد حسگر Z1 در حضور گاز اتانول می‌پردازیم. لازم به ذکر است که حسگر Z1 در حضور گاز اتانول بهترین عملکرد حسگری را تحت تابش با طول موج ۳۹۰ nm و شدت $2/3 \text{ mW/cm}^2$ از خود نشان داد، به همین دلیل بررسی برخی از پارامترها در شرایط بهینه انجام شده است.

۵-۴-۱ بررسی تاثیر دما بر فرآیند حسگری

در این پژوهش بررسی پارامترهای حسگری تحت تابش و در دو دمای انتخابی یعنی دمای اتاق و دمای 80°C انجام شده است. با توجه به اهمیت سنجش گاز در دمای اتاق، سعی بر آن بود که حسگری در دمای اتاق مورد بررسی قرار گیرد. از طرفی برای بررسی تاثیر دما تحت تابش، دمایی بیشتر از دمای اتاق (80°C) نیز انتخاب شد. این دما کمتر از 100°C انتخاب شد، زیرا حسگرهای MOS معمولاً در دمای کمتر از 100°C به گاز هدف پاسخی ندارند.

برای بررسی تاثیر دما بر فرآیند حسگر Z1، در شکل (۵-۹) پاسخ (%) حسگر در دمای اتاق و دمای °C برای بررسی تاثیر دما بر فرآیند حسگر Z1، در شکل (۵-۹) پاسخ (%) حسگر در دمای اتاق و دمای °C در غلظت‌های مختلف نسبت به گاز اتانول تحت تابش UV با شدت $2/3 \text{ mW/cm}^2$ و طول موج 390 nm مقایسه شده است. بر اساس منحنی پاسخ حسگر Z1 در این شکل دیده می‌شود که با افزایش دما، پاسخ حسگر تغییر قابل توجهی داشته است. برای مثال با تغییر دما از دمای اتاق تا °C ۸۰ پاسخ حسگر به اتانول با غلظت 800 ppm از ۴۰٪ به ۱۱۳٪ تغییر یافته است. این موضوع نشان می‌دهد با افزایش دما علاوه بر الکترون‌های ناشی از تابش، الکترون‌هایی نیز حاصل از گرما در نمونه تولید می‌شود و منجر به افزایش چگالی الکترون خواهد شد که به فرآیند حسگری کمک کرده و پاسخ بهتری حاصل می‌شود [۶۹]. علاوه بر این، دیده می‌شود که با افزایش دما، حسگر در غلظت‌های پایین بخار اتانول نیز پاسخ قابل توجهی داشته است. برای مثال پاسخ حسگر در غلظت 100 ppm در دمای اتاق و در دمای °C ۸۰، به ترتیب تقریباً ۸٪ و ۳۲٪ بدست آمد.



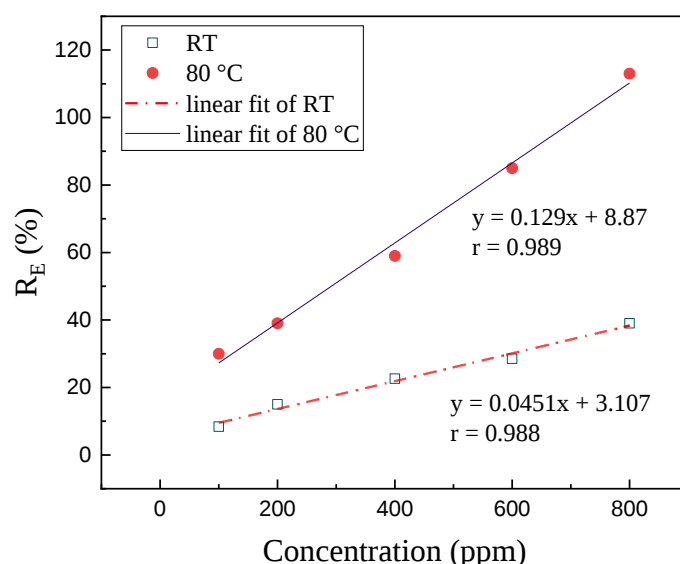
شکل ۵-۸- پاسخ (%) حسگر نسبت به گاز اتانول Z1 تحت تابش UV با شدت $2/3 \text{ mW/cm}^2$ و طول موج 390 nm (الف) در دمای اتاق (ب) در دمای °C ۸۰

۵-۴-۲ بررسی تاثیر غلظت

منحنی کالیبراسیون حسگر که از برازش داده‌های تجربی پاسخ حسگر در غلظت‌های مختلف بدست می‌آید در دمای اتاق و در دمای °C ۸۰ برای حسگر Z1 در حضور گاز اتانول، در شکل (۵-۱۰) رسم شده

است. این منحنی نشان می‌دهد که با افزایش غلظت در هر دو شرایط دمایی پاسخ حسگر افزایش یافته است. علاوه بر این، نمودار کالیبراسیون خطی نشان می‌دهد که در تمامی غلظت‌های گاز اتانول، پاسخ حسگر در دمای 80°C بیشتر از دمای اتاق است. نکته حائز اهمیت دیگری که از این منحنی بدست می‌آید، میزان حساسیت حسگر است. با در نظر گرفتن شیب منحنی معلوم می‌شود که افزایش دما منجر به بهبود حساسیت حسگر Z1 (تقریباً ۲/۹ برابر) شده است.

خطی بودن منحنی کالیبراسیون با ضریب همبستگی بالا (r)، قابلیت حسگر برای به کارگیری در محیط واقعی را افزایش می‌دهد.

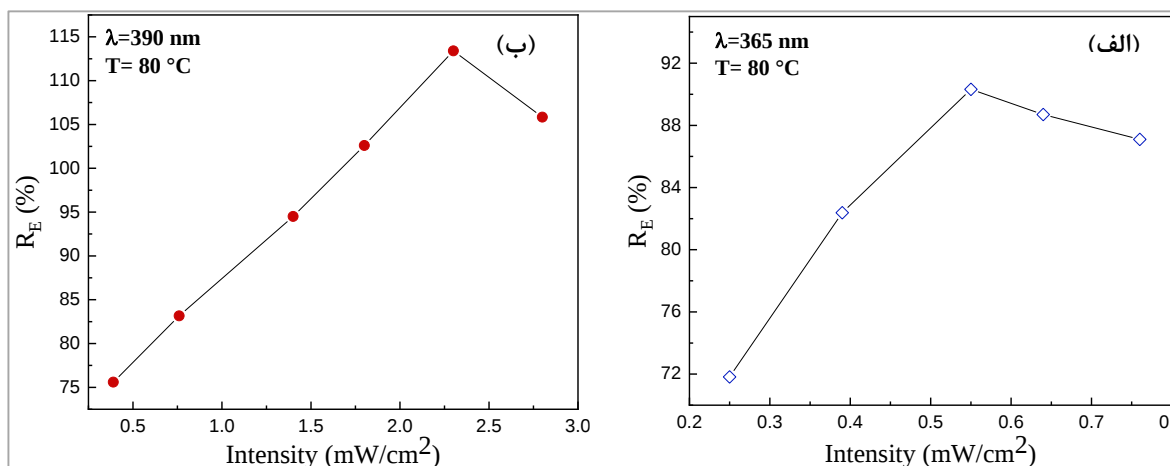


شکل ۵-۹- منحنی کالیبراسیون حسگر Z1 در دمای اتاق و دمای 80°C

۳-۴-۵ بررسی تاثیر طول موج و شدت تابش بر فرآیند حسگری

از جمله مواردی که در حسگری تحت تابش باید در نظر داشت میزان شدت و طول موج منبع تابش است که بر فرآیند حسگری تاثیر بسزایی دارند. بدین منظور، برای بررسی تاثیر شدت بر پاسخ حسگر نسبت به گاز اتانول، با در نظر گرفتن غلظت مشخص 800 ppm در دمای 80°C پاسخ در شدت‌های مختلف و طول موج‌های 365 nm و 390 nm مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۵-۱۱). پاسخ حسگر با افزایش شدت به یک

مقدار بهینه می‌رسد اما سپس کاهش می‌یابد. این نتیجه با نتایج حاصل از تئوری هم‌خوانی ندارد، زیرا تئوری پیش‌بینی می‌کند که با افزایش شدت، پاسخ نیز افزایش می‌یابد. اما نتایج تجربی دیگری نیز گزارش شده است که با افزایش شدت، پاسخ به یک مقدار بهینه می‌رسد و سپس کاهش می‌یابد. برای توضیح این رفتار، دی‌لیت^۱ و همکاران دو دلیل احتمالی را بیان کرده‌اند؛ در شدت‌های بالا سهم حامل‌های واکنش‌دهنده کاهش می‌یابد، زیرا تمامی حامل‌های بار ناشی از تابش وارد واکنش با گاز هدف نمی‌شوند. دلیل دوم مطرح شده این است که در شدت‌های بالا آهنگ واجذبی بیشتر از آهنگ جذب گونه‌های گازی بر روی سطح حسگر می‌شود. بنابراین، برای درک دقیق‌تر این موضوع، بررسی فرآیند جذب/واجذب بین گونه‌های گاز و سطح حسگر ضروری است.

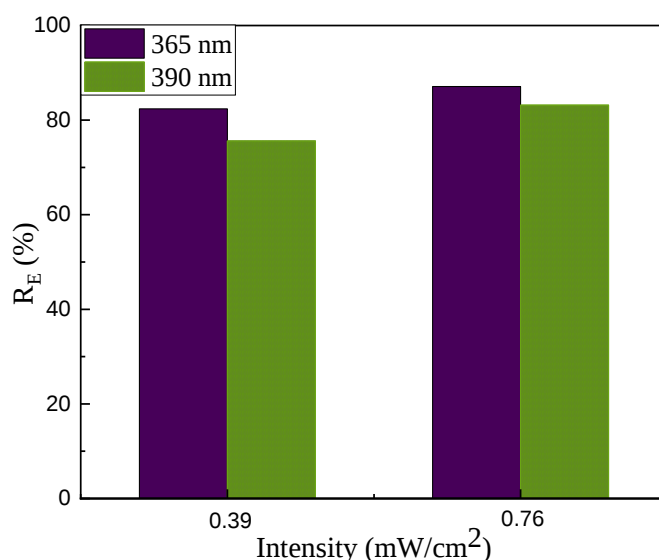


شکل ۵- ۱۰- پاسخ حسگر Z1 در دمای ۸۰ °C نسبت به ۸۰۰ ppm گاز اتانول تحت تابش با شدت‌های مختلف و طول موج ۳۶۵ nm (الف) ۳۹۰ nm (ب)

برای اطلاع از تاثیر طول‌موج بر رفتار حسگر، برای دو طول‌موج ۳۶۵ nm و ۳۹۰ nm، دو شدت مشابه را می‌توان مورد بررسی قرار داد. پاسخ حسگر در طول موج‌های مختلف و شدت‌های تابشی مشابه در شکل (۱۲-۵) آمده است. در طول موج کوتاه به واسطه انرژی بیشتر، مقدار پاسخ حسگر بهبود یافته است. نکته دیگری که نیز باید به آن توجه کرد، پاسخ بهینه در این دو طول‌موج است. پاسخ بهینه در طول موج ۳۶۵ nm با

¹ De. Late

مقدار تقریبی ۹۰٪ و در طول موج ۳۹۰ nm با مقدار تقریبی ۱۱۳٪ بدست آمد، که تفاوت چندانی ندارند (تقریباً ۱/۲ برابر) اما میزان شدت در طول موج ۳۶۵ nm به مراتب کمتر از طول موج دیگر است (تقریباً ۴/۲ برابر). بنابراین چنانچه در سیستمی صرفه‌جویی در مصرف انرژی اولویت باشد، طول موج تحریکی ۳۶۵ nm با مصرف انرژی خیلی کمتر می‌تواند کارایی مشابهی را از خود نشان دهد.

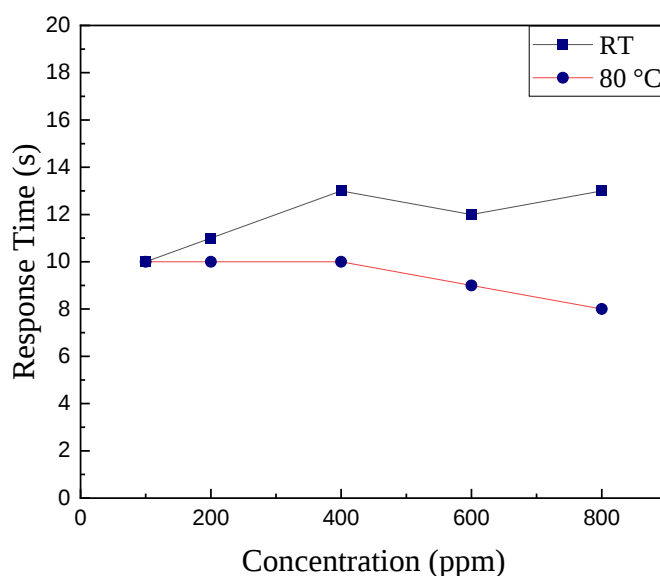


شکل ۵-۱۱- مقایسه پاسخ حسگر Z1 به گاز اتانول در طول موج‌های متفاوت ۳۶۵ nm و ۳۹۰

۴-۴-۵ بررسی زمان پاسخ و زمان بازیابی

یکی از پارامترهای مهم در هر حسگری که بخواهد در محیط واقعی به کار گرفته شود، زمان پاسخ و زمانی بازیابی آن حسگر است. زیرا پاسخ سریع به گاز به خصوص در محیط‌هایی که خطر انفجار وجود دارد و هشدار به موقع حسگر یا همان زمان پاسخ‌دهی، پارامتری مهم از عملکرد حسگر به حساب می‌آید. حسگر Z1 زمان پاسخ‌دهی بسیار کوتاهی نسبت به گاز اتانول از خود نشان داد. برای مثال، نمودار زمان پاسخ حسگر Z1 بر حسب تغییر غلظت در دمای اتاق و دمای ۸۰ °C (شکل ۵-۱۳) نشان می‌دهد که حسگر ساخته شده زمان پاسخ‌دهی کوتاهی دارد، و این زمان با افزایش دما کمتر نیز شده است. برای مثال در غلظت ۸۰۰ ppm زمان پاسخ‌دهی حسگر Z1 در دمای اتاق و دمای ۸۰ °C به ترتیب حدود ۱۳ s و ۸ s ثبت شد و این زمان با تغییر غلظت گاز از ۱۰۰-۸۰۰ ppm تغییرات محسوسی نداشت.

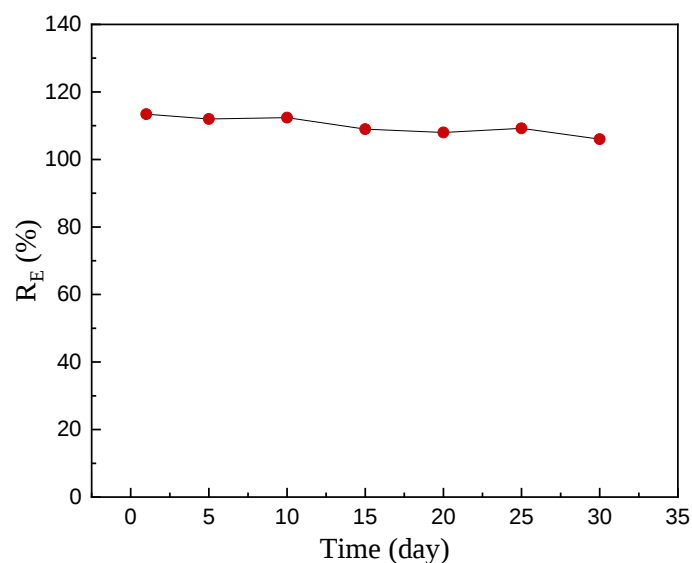
اگرچه زمان پاسخ حسگر Z1 در دمای اتاق بسیار کوتاه است اما همان گونه که در شکل (۹-۵الف) مشخص است، بازیابی حسگر به طور کامل انجام نشده است و مقاومت حسگر بعد از خروج گاز اتانول به مقدار پایه نمی‌رسد. در واقع یکی از مشکلات حسگرهایی که در دمای اتاق کار می‌کنند این است که بازیابی سیستم به طور کامل انجام نمی‌شود، در حالی که با افزایش دما بازیابی حسگر بهبود می‌یابد، زیرا دما به دفع گونه‌های جذب شده از روی حسگر کمک می‌کند، به نحوی که مطابق شکل (۹-۵ب) با افزایش دما بازیابی سیستم به‌طور کامل‌تری انجام شده است. بازیابی ناکامل در پژوهش‌های دیگری که حسگری را تحت تابش UV در دمای اتاق بررسی کرده‌اند نیز گزارش شده است [۲۸].



شکل ۵-۱۲- زمان پاسخ حسگر بر حسب تغییر غلظت در دمای اتاق و دمای ۸۰ °C در شدت ۲/۳ mW/cm²

۵-۴-۵ بررسی پایداری حسگر

از دیگر پارامترهای مهم دیگر یک حسگر خوب، تکرارپذیری و پایداری آن است. پاسخ حسگر Z1 طی مدت یک ماه اندازه‌گیری شد (شکل ۵-۱۴). نتایج پاسخ حسگر به ۸۰۰ ppm گاز اتانول که در مدت زمان ۳۰ روز اندازه‌گیری شد، نشان‌دهنده آن است که حسگر نسبت به این گاز پایداری خوبی را نشان می‌دهد.



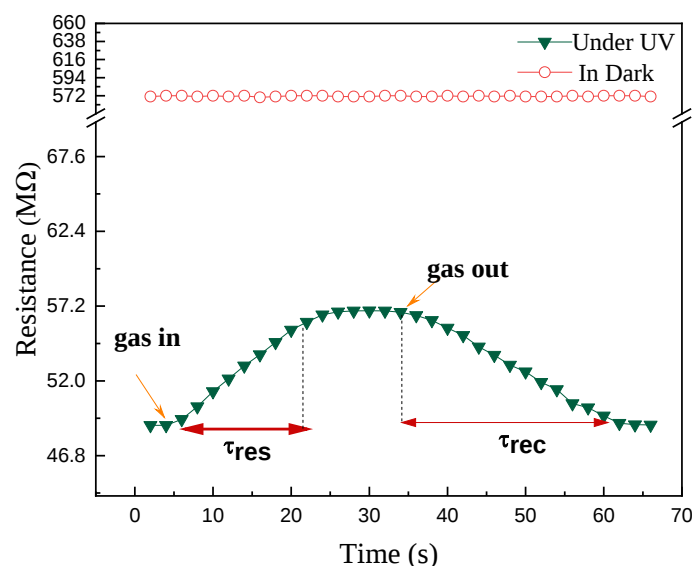
شکل ۵-۱۳- پاسخ حسگر به ۸۰۰ ppm گاز اتانول در مدت ۳۰ روز

۵-۵ سازوکار حسگر Z1 در حضور گاز CO₂ و تحت تابش

در این بخش بررسی رفتار حسگر در حضور گاز CO₂ مورد بحث قرار می‌گیرد. وقتی حسگر Z1 در معرض گاز CO₂ قرار گرفت، مقاومت آن افزایش یافت، زیرا گاز CO₂ گازی اکسند است و به عنوان یک گیرنده قوی الکترون رفتار می‌کند. واکنش این گاز در برهم‌کنش با سطح نیم‌رسانا به صورت روابط (۳-۵) و (۴-۵) بیان می‌شود.



بر اساس روابط (۳-۵) و (۴-۵)، مقاومت حسگر تحت گاز CO₂ افزایش می‌یابد. در نمونه Z1 نیز همان‌طور که در شکل (۵-۱۵) مشخص است، با ورود گاز به محفظه حسگری تحت تابش، مقاومت افزایش یافته است، در صورتی که در تاریکی حسگر پاسخی به گاز هدف نداشته است. هم‌چنین در این نمودار مشخص است که زمان بازیابی (τ_{rec}) نسبت به زمان پاسخ (τ_{res}) کوتاه‌تر است، چون دفع گونه‌های جذب شده اکسیژن به آهستگی اتفاق می‌افتد [۶۹، ۸۴].



شکل ۵-۱۴- مقاومت حسگر Z1 در حضور گاز CO₂ در دو حالت تابش UV و در تاریکی

۵-۶ بررسی تاثیر پارامترهای مختلف بر عملکرد حسگر Z1 در حسگری گاز CO₂

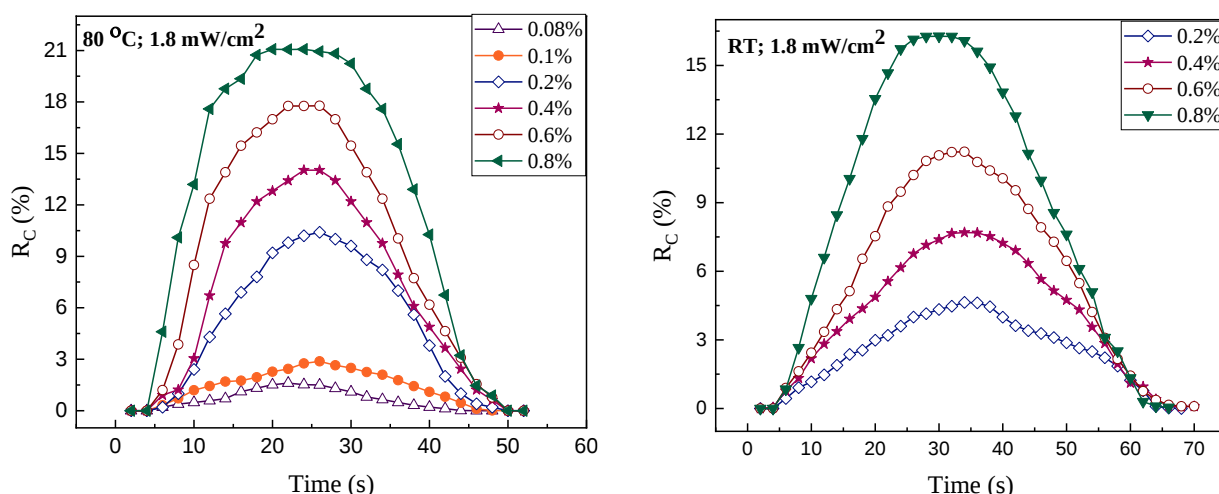
در بررسی پارامترهای حسگر Z1 نسبت به گاز CO₂، همانند گاز اتانول، اندازه‌گیری‌ها در دماهای پایین (۱۰۰ °C) و تحت تابش انجام شد. در ضمن به دلیل آن که در صنایع غذایی مرسوم است که غلظت گاز بر حسب درصد حجمی بیان می‌شود در ادامه بحث و بررسی نتایج غلظت‌های گاز بر حسب درصد حجمی بیان خواهد شد و یک درصد حجمی معادل ۱۰۰۰۰ ppm می‌باشد.

۵-۶-۱ بررسی تاثیر دما

پاسخ حسگر Z1 نسبت به غلظت‌های مختلف CO₂ در دمای اتاق و دمای ۸۰ °C تحت تابش UV با شدت ۱/۸ mW/cm² در شکل (۵-۱۶) آمده است. در مقایسه با پاسخ‌های حسگر Z1 به گاز اتانول، این پاسخ‌های حاصل نسبت به گاز CO₂ مقدار کمتری دارد. دلیل این موضوع می‌تواند به ساختار پایدار گاز CO₂ برگردد. از آنجایی که این گاز دارای پیوند دوگانه است به سختی وارد برهم‌کنش با سطح حسگر می‌شود، بنابراین شناسایی آن با حسگرهای مقاومتی کار ساده‌ای نیست. سیگنال تشخیص حسگرهای تجاری موجود در بازار نیز برای چنین گازهای پایداری بسیار ضعیف (در حدود میلی ولت) و نزدیک به سیگنال نویز در مدار

الکترونیکی دتکتور است. بنابراین به عنوان یکی از نقاط قوت این پژوهش می توان به شناسایی گاز CO₂ اشاره کرد که با پاسخ قابل قبولی این گاز در دماهای پایین و با حسگری مبتنی بر ZnO خالص (بدون کاتالیست و آلیش) شناسایی شده است. برای مقایسه نتایج حاصل با دیگر پژوهش‌های صورت گرفته به جدول (۳-۲) مراجعه شود.

نکته مهم دیگر در سنجش گاز CO₂ می توان به کمترین میزان تشخیص مقدار گاز با غلظت ۰.۰۸٪ اشاره کرد. با بالا بردن دما این نکته حایز اهمیت است که کمترین میزان تشخیص گاز به ۰.۱٪ کاهش یافت، در صورتی که در دمای اتاق کمترین میزان تشخیص حسگر نسبت به این گاز ۰.۲٪ بود. بنابراین با افزایش دما، توانایی حسگر برای تشخیص میزان کمتر گاز تقویت شد اگرچه که میزان پاسخ به ۰.۱٪ گاز CO₂ در دمای ۸۰ °C بسیار ناچیز است.

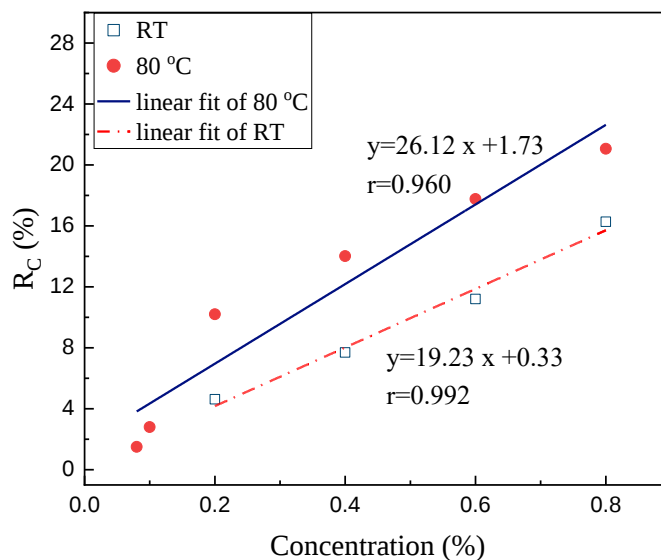


شکل ۵-۱۵- پاسخ حسگر Z1 نسبت به گاز CO₂ تحت تابش با شدت ۱/۸ mW/cm² در (الف) دمای اتاق و (ب) دمای ۸۰ °C

۵-۶-۲ بررسی تاثیر غلظت

منحنی کالیبراسیون حسگر Z1 نسبت به گاز CO₂ در دمای اتاق و دمای ۸۰ °C که در شکل (۵-۱۷) آمده است نشان می‌دهد، در غلظت‌های ۰.۰۸-۰.۲٪ گاز CO₂، پاسخ حسگر Z1 در دمای ۸۰ °C بیشتر از دمای اتاق است. منحنی برازش شده خطی کالیبراسیون، مربوط به حسگر Z1، نسبت به گاز CO₂ دارای

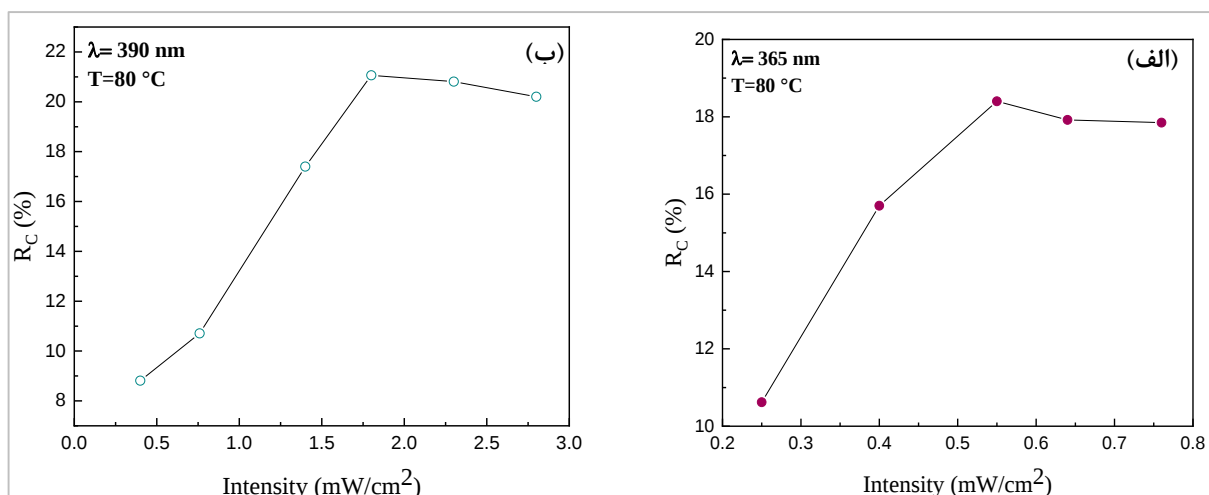
ضریب همبستگی بالایی است. مقدار این ضریب در دمای اتاق و دمای 80°C به ترتیب $0/99$ و $0/96$ بدست آمد.



شکل ۵-۱۶- منحنی کالیبراسیون حسگر Z1 نسبت به گاز CO₂ در (الف) دمای اتاق و (ب) دمای ۸۰ °C

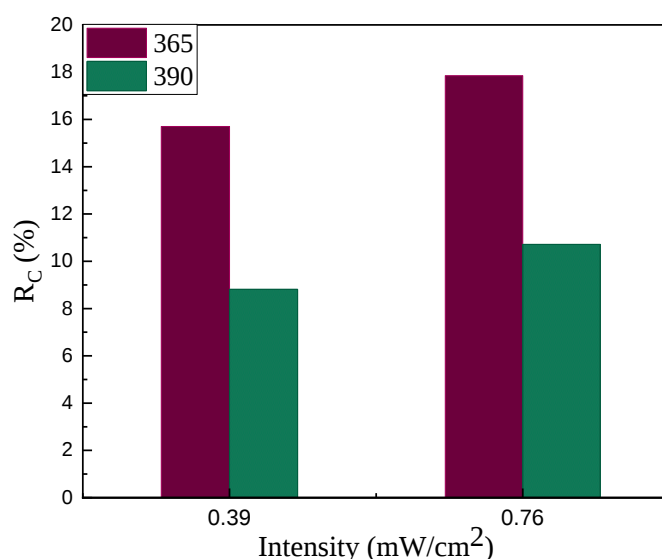
۵-۶-۳ تاثیر شدت تابش و طول موج

تأثیر شدت بر پاسخ حسگر نسبت به گاز CO₂ نیز در طول موج‌های ۳۶۵ nm و ۳۹۰ nm مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۵-۱۸). نتایج نشان می‌دهند که پاسخ حسگر برای طول موج ۳۶۵ nm در شدت ۱ mW/cm² و ۰/۵۵ و برای طول موج ۳۹۰ nm در ۱/۸ mW/cm² به مقدار اشباع می‌رسد و بعد از آن با افزایش شدت پاسخ حسگر تغییر قابل توجهی نمی‌کند و تقریباً بدون تغییر می‌ماند.



شکل ۵-۱۷- پاسخ حسگر Z1 در دمای ۸۰ °C نسبت به گاز CO₂ تحت تابش با شدت‌های مختلف برای دو طول موج (الف) ۳۶۵ nm (ب) ۳۹۰ nm

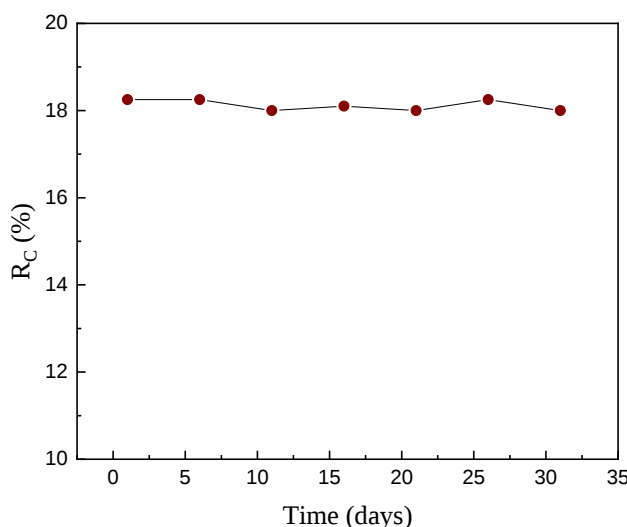
اگر مقایسه‌ای بین تاثیر طول موج بر پاسخ حسگر صورت پذیرد همان‌طور که نمودار مقایسه در شکل (۵-۱۹) نمایش داده شده است، مشخص می‌شود که در شدت‌های مشابه، پاسخ حسگر تحت تابش با طول موج کوتاه‌تر بهبود یافته است. از آنجایی که طبق رابطه‌ی $E=hc/\lambda$ انرژی منبع تابش در طول موج کوتاه‌تر بیشتر است، بنابراین انتظار می‌رود که میزان تولید زوج الکترون و حفره بیشتر بوده و منجر به بهبود پاسخ حسگر شود.



شکل ۵-۱۸- مقایسه پاسخ حسگر Z1 در طول موج ۳۶۵ nm و ۳۹۰ nm

۵-۶-۴ پایداری حسگر Z1 نسبت به گاز CO₂

نتایج پاسخ حسگر به ۸۰۰ ppm گاز CO₂ که به مدت ۳۰ روز انجام شد (شکل ۵-۲۰)، نشان‌دهنده آن است که حسگر نسبت به گاز CO₂ نیز پایداری تقریباً خوبی داشته است.



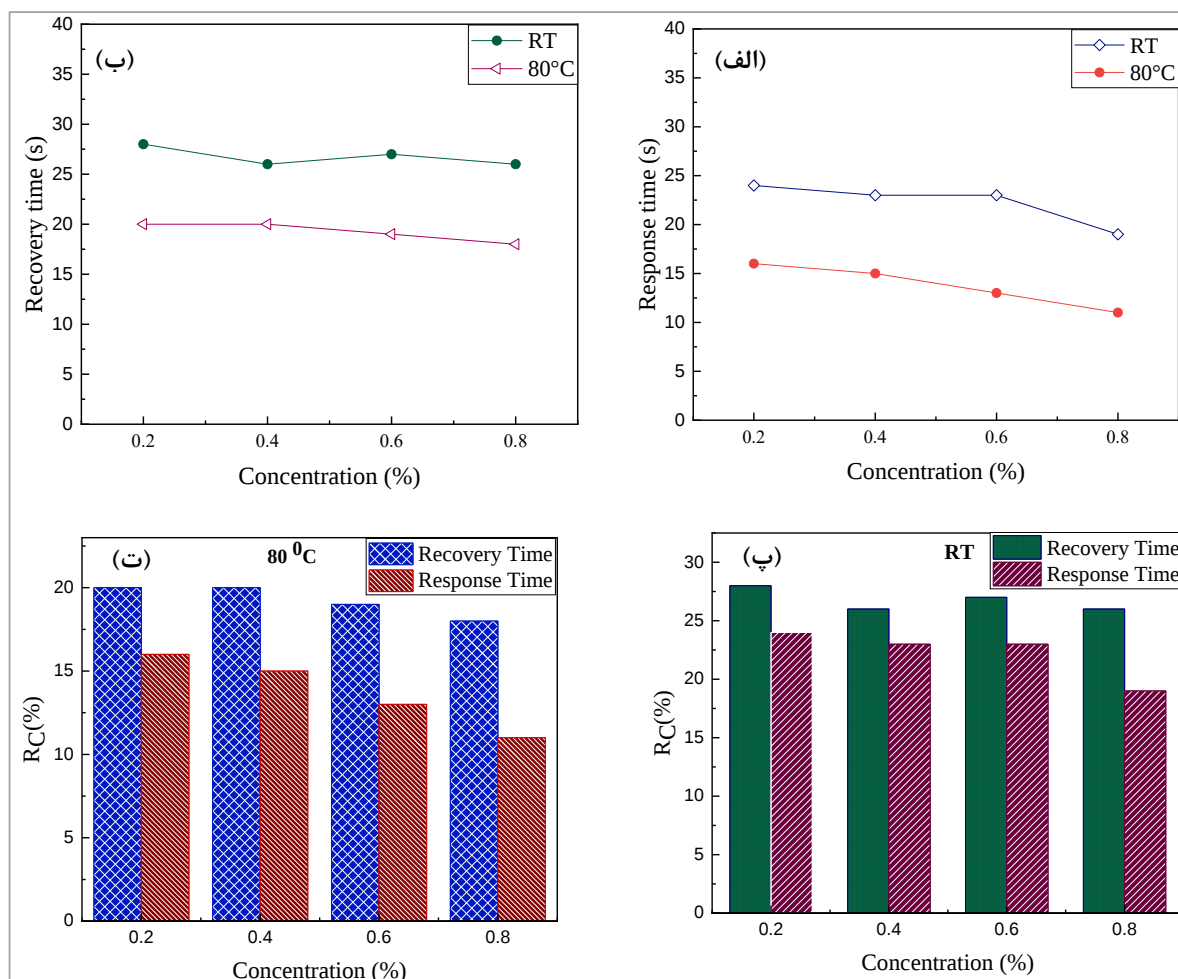
شکل ۵-۱۹- بررسی پاسخ حسگر به ۸۰۰ ppm گاز CO₂ به مدت ۳۰ روز

۵-۶-۵ بررسی زمان پاسخ و زمان بازیابی

در مطالعه حسگر Z1 به گاز CO₂ پارامتر زمان پاسخ‌دهی و زمان بازیابی که از جمله پارامترهای مهم هر حسگر می‌تواند باشد نیز اندازه‌گیری شد. زمان پاسخ‌دهی حسگر در دمای اتاق و دمای ۸۰ °C که در شکل (۵-۲۱-الف) آمده است، حاکی از آن است که زمان پاسخ‌دهی حسگر به گاز هدف کوتاه است و با افزایش دما، به دلیل بهبود آهنگ برهم‌کنش گاز هدف و سطح حسگر، مدت زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر کاهش می‌یابد. برای مثال زمان پاسخ حسگر به ۸/۰٪ گاز CO₂ در دمای اتاق حدود ۲۰ ثانیه و در دمای ۸۰ °C تقریباً ۱۲ ثانیه بوده است. در مقایسه با حسگرهای تجاری موجود در بازار زمان پاسخ‌دهی حسگر Z1 به گاز CO₂ بسیار کوتاه است. برای مثال زمان پاسخ حسگر تجاری فیگارو مدل TGS-4160 برای شناسایی گاز CO₂ تقریباً دو دقیقه است. علاوه بر این با افزایش غلظت گاز به دلیل آنکه میزان گاز بیشتری در دسترس سطح حسگر قرار می‌گیرد، منجر به کاهش زمان پاسخ حسگر خواهد شد. این زمان پاسخ کوتاه می‌تواند به

عنوان یک ویژگی مهم در نظر گرفته شود، زیرا زمان پاسخ برای حسگرهایی که در دمای اتاق کار می‌کنند، گاهی بین چند دقیقه تا ساعت طول می‌کشد. در طول این مدت زمان طولانی، عوامل محیطی مانند دما و رطوبت ممکن است که بر پاسخ حسگر تاثیر بگذارد. بنابراین، حسگرهایی که زمان پاسخ و زمان بازیابی طولانی دارند برای کاربری در محیط واقعی قابل اعتماد نیستند. به همین دلیل در بسیاری از موارد استفاده از حسگرهای MOS تجاری علی‌رغم دمای عملیاتی بالا و مصرف انرژی زیاد به دلیل زمان پاسخ کوتاهی که دارند در اولویت هستند. بنابراین، زمان پاسخ کوتاه حسگر Z1 در دماهای پایین یکی از مزیت‌های اصلی آن می‌تواند باشد.

یکی از مشکلاتی که بیشتر حسگرهای MOS با آن روبرو هستند، مدت زمان طولانی‌تر زمان بازیابی نسبت به زمان پاسخ است. این موضوع در حسگر Z1 نیز وجود داشت، برای مثال مقایسه‌ای بین زمان پاسخ حسگر و زمان بازیابی آن در دمای اتاق و در دمای 80°C در شکل (۱۸-۵-ج و ۱۸-۵-د) آورده شده است که نشان می‌دهد زمان بازیابی نسبت به زمان پاسخ طولانی‌تر است. دلیل این زمان بیشتر را می‌توان به دفع آهسته‌تر گونه‌های جذب شده نسبت به فرآیند جذب گاز بر روی سطح حسگر نسبت داد. اگرچه مدت زمان بازیابی نسبت به زمان پاسخ‌دهی طولانی‌تر است، اما کمتر از ۳۰ ثانیه است. بنابراین، زمان بازیابی آن‌قدر هم طولانی نیست که بتواند عملکرد حسگر را تحت تاثیر قرار دهد.



شکل ۵-۲۰- (الف) مقایسه زمان پاسخ (ب) زمان بازیابی در دمای اتاق و دمای ۸۰ °C (پ) مقایسه زمان پاسخ با زمان بازیابی در دمای اتاق (ت) دمای ۸۰ °C

۵-۷ بررسی گزینش‌گری حسگر Z1

علاوه بر دارا بودن حساسیت بالا، گزینش‌گری نیز از جمله پارامترهای ضروری و اساسی یک حسگر است که برای ورود حسگر به بازار و به‌کارگیری آن به صورت تجاری باید مورد توجه قرار گیرد، زیرا در کاربردهای تجربی یک ماده حسگری ممکن است به غیر از گاز هدف به دیگر گازهای موجود در اتمسفر سنجش گاز نیز واکنش نشان دهد. بنابراین، مطالعه گزینش‌گری موضوعی حیاتی است تا به‌کارگیری حسگر در محیط واقعی و تجربی محقق گردد. راه‌های مختلفی برای حل کردن چالش گزینش‌گر بودن حسگرها وجود دارد. از جمله روش‌هایی که برای گزینش‌گری به کار می‌رود، کنترل دمای کار [۸۵]، کنترل با تابش نور [۸۶]،

استفاده از کاتالیست [۸۷]، حسگرهای آرایه‌ای، استفاده از فیلتر [۱۲]، مورفولوژی و ویژگی ساختاری ماده حسگری [۸۸] و روش‌های دیگر [۸۹، ۲۳، ۱۵].

در حسگری گاز تحت تابش، با تغییر شدت و طول موج نور تابشی می‌توان گزینش‌گری حسگر را بهبود بخشید [۵۲، ۶۹]. کاستلو^۱ و همکاران در پژوهش خود بیان کرده‌اند که به دلیل آن که پاسخ بهینه حسگر به هر گاز در شدت‌های تابشی متفاوتی بدست می‌آید، بنابراین کنترل پارامترهای منبع تابش می‌تواند به عنوان رویکردی برای گزینش‌گری مورد استفاده قرار گیرد [۶۹]. اما آنها به چگونگی این روش برای ایجاد فرآیند گزینش‌گری اشاره‌ای نکرده‌اند. مشابه این رویکرد، یعنی دستیابی به گزینش‌گری با کنترل شدت تابش در گزارش دیگری نیز توسط النزی و همکاران آمده است. آنها نیز ادعا کرده‌اند که بیشترین حساسیت مربوط به هر گاز در شدت بهینه متفاوتی حاصل شده است. روش‌های دیگری نیز با استفاده از تغییر پارامترهای تابشی برای گزینش‌گری به کار گرفته شده است که برخی از مقاله‌های مرتبط با این موضوع در فصل سوم آمده است.

با در نظر گرفتن مواردی که در بالا به آن‌ها اشاره شد، در این بخش به موضوع گزینش‌گری حسگر Z1 پرداخته می‌شود. بدین منظور، پاسخ حسگر به گازهای مختلف (اتانول، ایزوپروپانول، استون، متانول، آمونیاک و CO₂) تحت تابش UV با طول موج ۳۹۰ nm در شدت‌های تابشی متفاوت ($0.2, 8-39 \text{ mW/cm}^2$) اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل از این بررسی در شکل (۵-۲۲) آمده است. همان‌طور که در شکل مشخص است، رفتار حسگر نسبت به گازهای مختلف با افزایش شدت مشابه نیست. برای مثال پاسخ حسگر نسبت به گاز اتانول، پروپانول و دی اکسید کربن با افزایش شدت ابتدا افزایش می‌یابد و بعد از رسیدن به یک مقدار بیشینه تقریباً بدون تغییر می‌ماند. در حالی که با افزایش شدت پاسخ نسبت به گاز متانول ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد، و نسبت به گاز استون نیز کاهش می‌یابد. همچنین پاسخ حسگر با تغییر شدت نسبت به گاز آمونیاک تقریباً ثابت است.

¹ B.P.J. de Lacy Costello

با در نظر گرفتن رفتار متفاوت هر گاز تحت شرایط تابشی با شدت‌های مختلف، روش‌های متنوعی برای گزینش‌گری حسگر بیان کرد. اولین نتیجه‌ای که به وضوح از نمودارهای پاسخ شکل (۵-۲۲-الف) می‌توان گرفت، این نتیجه است که حسگر Z1 در تمامی شدت‌های تابشی بهترین پاسخ را نسبت به گاز اتانول دارد، بنابراین این حسگر گزینش‌گری خوبی نسبت به این گاز دارد. اما این تنها روشی نیست که می‌توان با استخراج از نمودار فوق به عنوان روشی برای گزینش‌گری برگزید. در ادامه روش پیشنهادی دیگر برای گزینش‌گری پرداخته می‌شود.

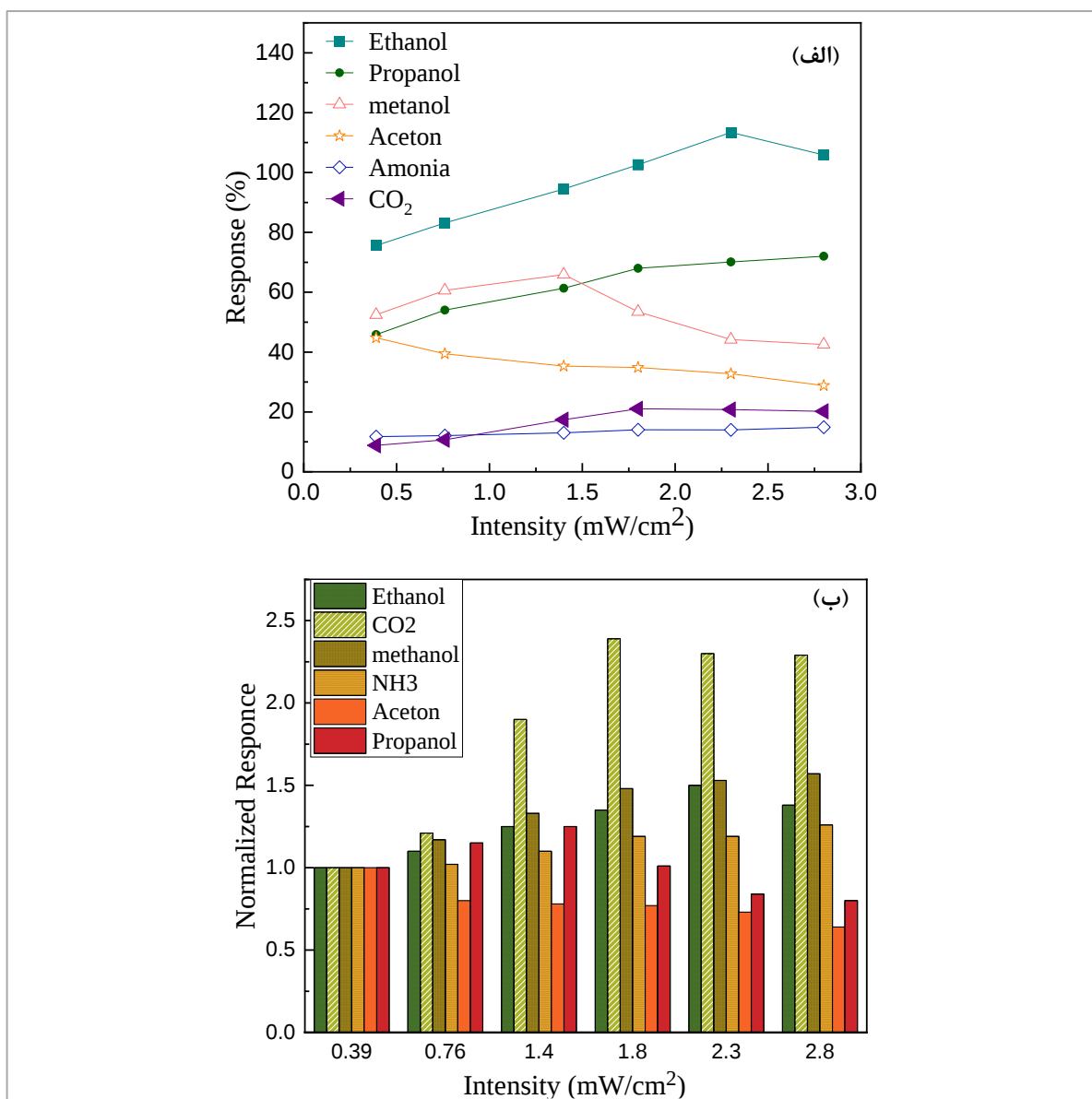
در این پژوهش، به عنوان یک روش ابتکاری برای گزینش‌گری، از نرمالیزه کرده پاسخ حسگر در شدت‌های مختلف نسبت به کمترین شدت استفاده شده است. همان‌طور که در شکل (۵-۲۲-ب) دیده می‌شود، پاسخ حاصل از هر گاز (R_{Ix}) در شدت‌های مختلف که در شکل (۵-۲۲-ب) نشان داده شده بود نسبت به پاسخ حسگر در کمترین شدت (R_{I1}) نرمالیزه شده (رابطه ۵-۵) است.

$$\text{Normalized Response} = \frac{R_{Ix}}{R_{I1}} \quad (5-5)$$

که در آن R_{Ix} پاسخ حسگر در شدت‌های تابشی متفاوت است و اندیس I_x نیز بیان‌گر، پاسخ در شدت تابشی مشخص ($I_1=0/39 \text{ mW/cm}^2$, $I_2=0/76$, $I_3=1/4$, $I_4=1/8$, $I_5=2/3$ و $I_6=2/8$) است.

نتایج حاصل از پاسخ نرمالیزه شده حسگر به هر گاز نشان می‌دهد که بیشترین پاسخ حسگر نسبت به گاز CO_2 بدست می‌آید و تحت این شرایط نیز به گاز CO_2 گزینش‌گر است. بنابراین، این راه‌کار می‌تواند به عنوان پارامتری برای بهبود روش "آموزش ماشین" برای گزینش‌گری مورد استفاده قرار گیرد.

¹ Machine learning



شکل ۵-۲۱- (الف) پاسخ حسگر Z1 به گازهای مختلف در شدت‌های متفاوت (ب) پاسخ نرمالایز گازهای مختلف

۵-۸ بررسی سازوکار حسگری نمونه Z2

در بین پودرهای سنتز شده، نمونه Z2، در دمای اتاق رفتار متفاوتی را در پاسخ‌های حسگری نشان داد. بر اساس توضیحاتی که قبلاً در خصوص رفتار حسگر نوع در پاسخ به گاز کاهنده و اکسنداده شد، انتظار می‌رود که مقاومت حسگر مبتنی بر نیم‌رسانای نوع n، در حضور گاز کاهنده (گازی اتانول)، کاهش و نسبت به گاز اکسنداده (CO₂) افزایش یابد است. اما تغییرات مقاومت حسگر Z2، در معرض گازهای اتانول و CO₂.

برعکس بود. این رفتار نشان دهنده آن است که حسگر ZnO مانند یک نیم‌رسانای نوع p به گاز کاهنده و اکسید در دمای اتاق پاسخ می‌دهد. در ادامه به توضیح کامل این رفتار پرداخته می‌شود.

نیم‌رساناهای اکسید فلزی بر اساس نوع رسانش به دو دسته نوع n و نوع p تقسیم‌بندی می‌شوند. اکسید روی خالص که به عنوان نیم‌رسانای اکسید فلزی شناخته می‌شود، براساس اینکه چه نقصی در ساختار بلوری خود داشته باشد، نوع رسانش متفاوتی را خواهد داشت، هر چند که معمولاً ZnO از لحاظ خواص الکتریکی به عنوان نیم‌رسانای نوع n شناخته می‌شود. اما گزارش‌های محدودی [۹۰] نیز مبنی بر رسانندگی نوع p برای ZnO خالص [۹۱-۹۵] ارایه شده است. منشأ نوع رفتار رسانش ZnO ناشی از عیوب ساختاری و نقص‌های ذاتی گوناگونی اعلام شده است که هر کدام از این نقایص نوع متفاوتی از رسانندگی را در ZnO ایجاد می‌کنند. برای مثال نقایص ذاتی مانند تهی‌جای اکسیژن (Vo) و بین‌نشینی روی^۱ (Zni) به عنوان دهنده عمل می‌کنند و منجر به رفتار رسانندگی نوع n در ZnO می‌شوند. همچنین نقایص ذاتی مانند تهی‌جای روی^۲ (Vzn)، بین‌نشینی اکسیژن^۳ (Oi) و جانشینی اکسیژن^۴ (Ozn) به عنوان گیرنده عمل می‌کنند و منجر به رفتار رسانندگی نوع p خواهند شد.

برای درک نوع نقایص ذاتی، طیف PL یک راه حل مناسب می‌تواند باشد. بر اساس گزارش‌هایی که تا کنون در مقالات مختلف ارایه شده است، معمولاً ZnO در طیف PL خود در دو ناحیه محدوده مرئی و فرابنفش دارای گسیل است [۷۵]. گسیل محدوده فرابنفش با عنوان گسیل لبه نزدیک نواری^۵ (NBE) و گسیل محدوده مرئی با عنوان ترازهای عمیق انرژی (DLE)^۶ شناخته می‌شوند. منشأ گسیل NBE بازترکیب‌های اکسیتونی^۷

^۱ zinc interstitial

^۲ Zinc Vacancy

^۳ oxygen interstitial

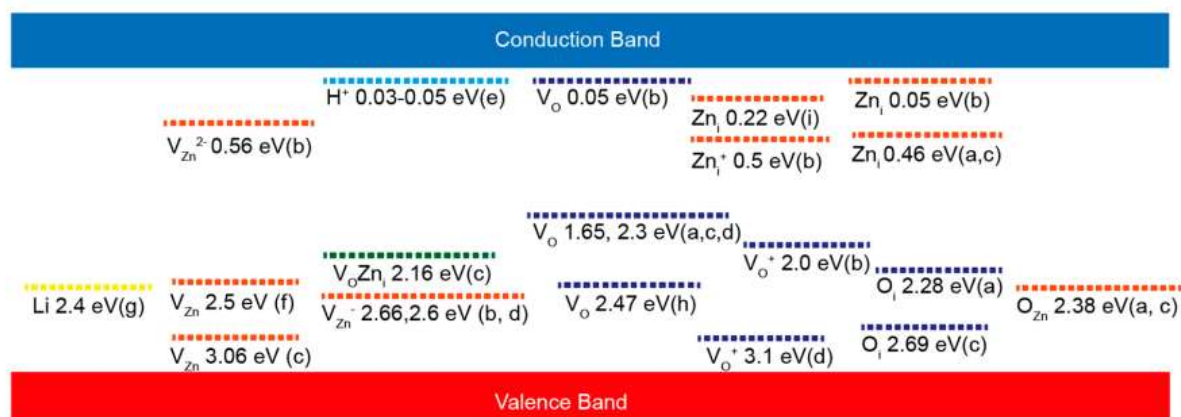
^۴ oxygen anti-site

^۵ near-band-energy

^۶ deep-level-energy

^۷ excitonic

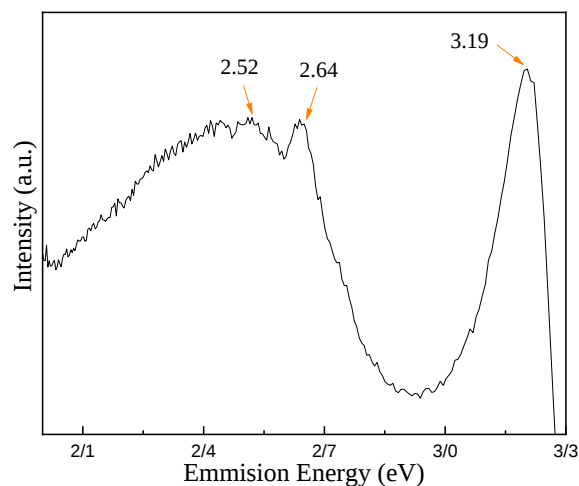
یا نوار-نوار^۱ و منشا گسیل DLE نقایص ذاتی و ناخالصی در شبکه بلوری ZnO است [96]. البته لازم به ذکر است که هنوز درک کاملی از سازوکار PL ارایه نشده است و دیدگاه‌های متفاوتی برای منشا گسیل در ناحیه مرئی ارایه شده است. شکل (۵-۲۳) خلاصه‌ای از ترازهای انرژی مربوط به نقایص گوناگون را نشان می‌دهد که توسط گروه‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. بنابراین با بررسی طیف PL و گسیل‌های مربوطه می‌توان نقایص احتمالی در ساختار را شناسایی کرد.



شکل ۵-۲۲- خلاصه‌ای از ترازهای مختلف انرژی مربوط به نقایص که توسط گروه‌های مختلف گزارش شده است [۹۶].

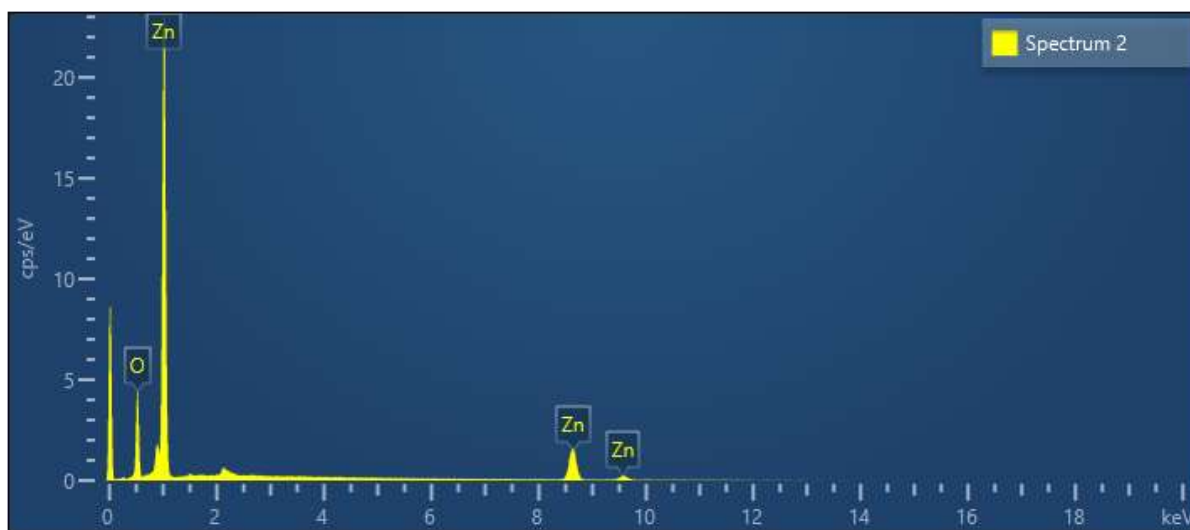
طیف PL مربوط به نمونه Z2 در شکل (۵-۲۴) آورده شده است. با توجه به طیف PL، نمونه Z2 دارای سه قله در انرژی‌های ۳/۱۹ eV، ۲/۵۲ eV و ۲/۶۴ eV است. با توجه به توضیحات فوق در خصوص طیف PL اکسید روی، قله با انرژی گسیل ۳/۱۹ eV مربوط به NBE (محدوده فرابنفش) و دو قله دیگر طیف PL (محدوده مرئی) مربوط به DLE می‌باشد. همان‌طور که پیش از این توضیح داده شد، گسیل DLE ناشی از وجود نقایص و یا ناخالصی در ساختار بلوری است. قله‌های DLE نمونه Z2 گسیلی در طول موج نور آبی دارد که می‌تواند به دلیل گذار از نوار رسانش به V_{zn} و یا گذار از Zn_i به V_{zn} باشد. بنابراین، با توجه به طیف PL، انرژی گسیلی قله‌های محدوده فرابنفش می‌تواند به دلیل تهی‌جا‌های روی باشد که این تهی‌جا به عنوان گیرنده در ZnO عمل می‌کنند.

¹ Band-band



شکل ۵-۲۳- طیف PL دمای اتاق نمونه Z2

علاوه بر طیف PL نمونه که می‌تواند بیانگر ZnO با رسانش نوع P باشد، طیف EDX نمونه Z2 نیز این موضوع را تأکید می‌کند. بر اساس طیف EDX مربوط به نمونه Z2 (شکل ۵-۲۵)، درصد اتمی روی و اکسیژن به ترتیب ۴۳/۳۸٪ و ۵۵/۴۷٪ است که می‌تواند گواهی دیگر بر وجود تهی‌جاها روی باشد.

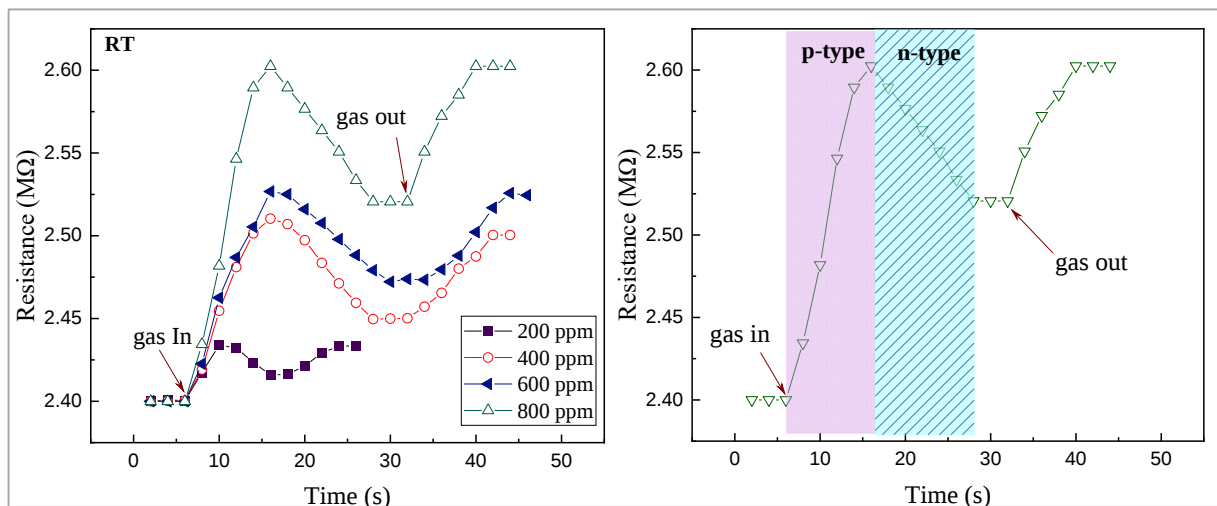


شکل ۵-۲۴- طیف EDX مربوط به نمونه Z2

بنابراین با توجه به این توضیحات مشخص می‌شود که نمونه Z2 دارای رسانش نوع p است، پس رفتار حسگری آن نسبت به اتانول و CO₂ که مانند یک نیم‌رسانای نوع p رفتار می‌کند می‌تواند قابل توجیه باشد. در ادامه به بررسی رفتار این حسگر پرداخته می‌شود.

۵-۸-۱ سازوکار حسگری نمونه Z2 در حضور گاز اتانول و تحت تابش

تغییرات مقاومت نمونه Z2 در دمای اتاق و در حضور گاز اتانول تحت تابش با شدت 0.25 mW/cm^2 و طول موج 365 nm در شکل (۵-۲۶) نشان داده شده است. مقاومت نمونه در حضور گاز ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد؛ یعنی حسگر ابتدا مانند یک نیم‌رسانای نوع p رفتار می‌کند (افزایش مقاومت در حضور گاز کاهنده) اما بعد از آن تغییر رفتار نوع n (کاهش مقاومت در حضور گاز کاهنده) مشاهده می‌شود. این رفتار را این‌گونه می‌توان توجیه کرد: بر اساس توضیحات بخش قبلی مشخص شد که نمونه رسانندگی نوع P دارد، بنابراین افزایش مقاومت بعد از ورود گاز رخ می‌دهد اما از آنجایی که احتمالاً چگالی تهی‌جای روی کم است و همچنین در اثر برهم‌کنش گاز اتانول با حسگر الکترون تولید می‌شود (رابطه ۵-۲)، چگالی الکترون نسبت به چگالی حفره افزایش یافته و باعث می‌شود حسگر رفتار نوع n را داشته باشد. همان‌طور که در شکل (۵-۲۶) نیز دیده می‌شود، تغییر غلظت میزان گاز نیز بر این رفتار تأثیری ندارد، فقط باعث می‌شود بازه زمانی افزایش مقاومت کوتاه‌تر شود.

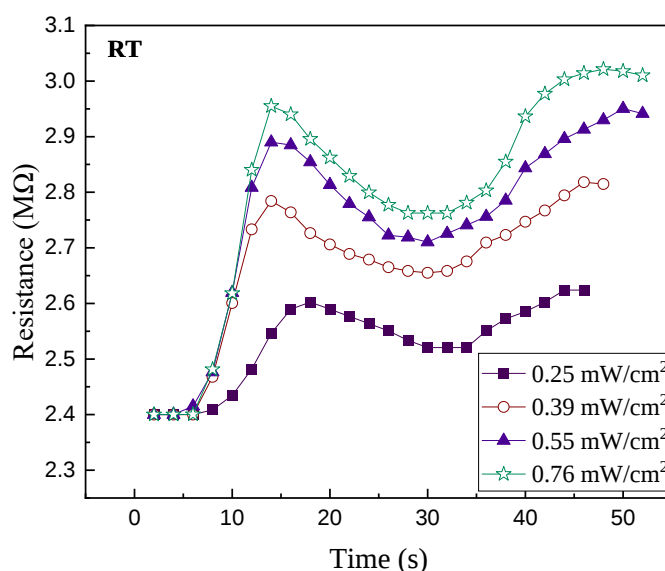


شکل ۵-۲۶- الف) تغییر رفتار p-n در نمونه Z2 در حضور گاز اتانول در دمای اتاق تحت تابش (ب) تغییرات مقاومت حسگر Z2 در دمای اتاق نسبت به غلظت‌های مختلف گاز اتانول

تأثیر شدت تابش بر تغییر مقاومت حسگر تحت گاز اتانول نیز مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۵-۲۷).

نتایج نشان می‌دهد که تغییر شدت نیز در دمای اتاق بر رفتار حسگر تأثیری نداشت و همچنان تغییر رفتار p-

n مشاهده می‌شود.



شکل ۵-۲۶- تغییرات مقاومت حسگر Z2 در شدت‌های مختلف تابش در دمای اتاق

اما نکته جالب توجه در حسگر Z2، این موضوع است که با افزایش دما تغییرات مقاومت نمونه به گونه‌ای

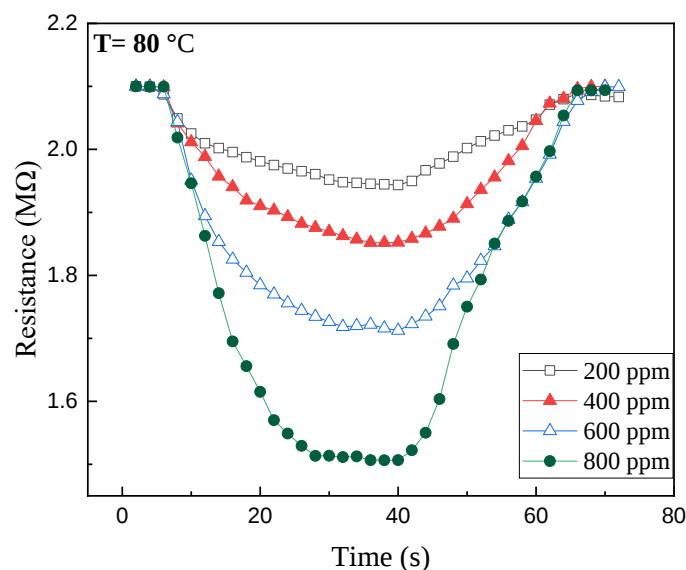
دیگر است. در شکل (۵-۲۸) تغییرات مقاومت حسگر Z2 در دمای ۸۰ °C آمده است، از این شکل دریافت

می‌شود که با افزایش دما حسگر مانند نیم‌رسانای نوع n رفتار می‌کند زیرا بعد از ورود گاز مقاومت کاهش

یافته است. این رفتار را در مقایسه با رفتار آن در دمای اتاق می‌توان این گونه تفسیر کرد؛ با بالا رفتن دما

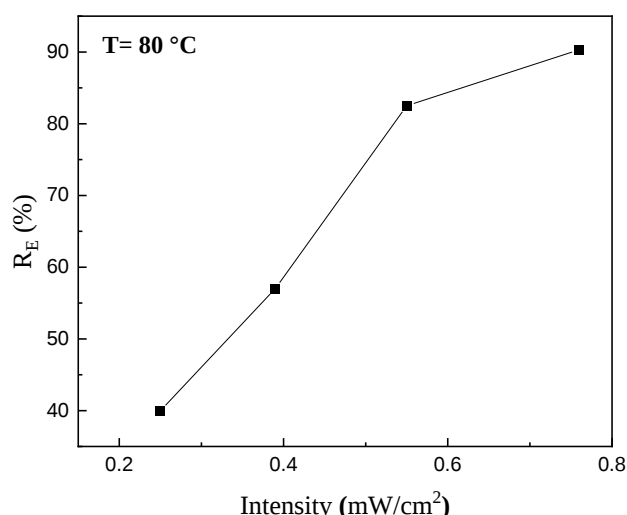
برخی از الکترون‌ها از نوار ظرفیت برانگیخته شده و به نوار رسانش منتقل می‌شوند و منجر به افزایش چگالی

الکترون‌ها می‌شود. بنابراین با افزایش حامل بار الکترون، حسگر رفتار نوع n را نشان می‌دهد.



شکل ۵-۲۷- تغییرات مقاومت حسگر Z2 نسبت به گاز اتانول تحت تابش UV در دمای ۸۰ °C

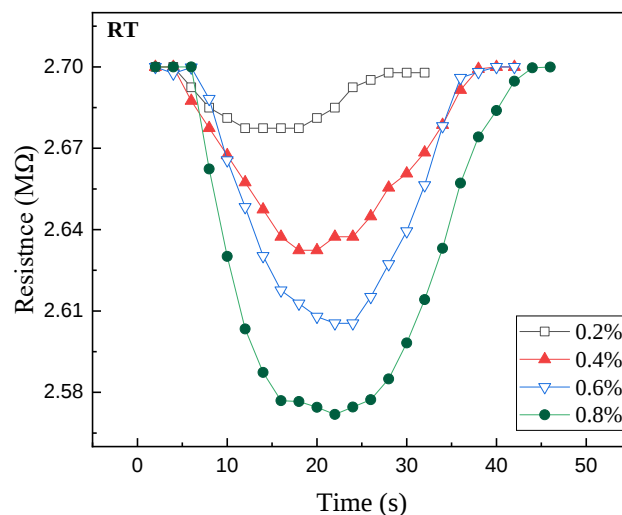
از آنجایی که تغییرات پاسخ حسگر Z2 در دمای اتاق ثابت نبود (ابتدا افزایش و سپس کاهش یافت)، بنابراین فقط پاسخ این حسگر در دمای ۸۰ °C اندازه‌گیری شد. میزان پاسخ در شدت‌های تابشی مختلف برای غلظت ۸۰۰ ppm اتانول در شکل (۵-۲۹) آمده است. نتایج موید آن است که با افزایش شدت تابش، پاسخ افزایش یافته است. زیرا با افزایش شدت چگالی حامل‌های بار بر روی سطح افزایش یافته و منجر به بهبود پاسخ حسگر می‌شود.



شکل ۵-۲۸- پاسخ حسگر Z2 در شدت‌های مختلف تابش UV با طول موج ۳۶۵ nm در دمای ۸۰ °C

۵-۸-۲ سازوکار حسگری نمونه Z2 در معرض گاز CO₂ و تحت تابش

عملکرد حسگر Z2 تحت گاز CO₂ نیز مورد بررسی قرار گرفت و تغییر رفتار p به n نسبت به گاز CO₂ نیز مشاهده شد. در رابطه (۵-۳) مشخص شد که مقاومت حسگر در حضور گاز CO₂ افزایش می‌یابد. اما مقاومت حسگر Z2 در دمای اتاق و در غلظت‌های مختلف گاز CO₂ کاهش یافت، که در شکل (۵-۳۰) نیز به تصویر کشیده شده است. بنابراین، این رفتار حسگر نیز بیان می‌کند که حسگر در دمای اتاق رفتار نوع p را دارد. همان‌طور که در این شکل مشخص است، تغییر غلظت تأثیری بر رفتار حسگر نداشته است. در حالی که پژوهش‌هایی که در آن‌ها تغییر رفتار $p-n$ گزارش شده، تغییر غلظت یکی از عوامل تأثیرگذار بر رفتار $p-n$ بوده است.

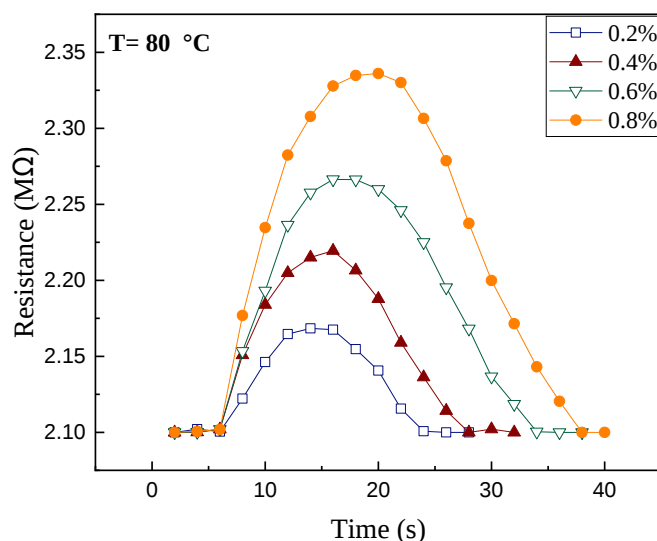


شکل ۵-۲۹- تغییرات مقاومت حسگر Z2 در حضور گاز CO₂ در دمای اتاق و تحت تابش UV

اما با افزایش دما رفتار متفاوتی از تغییرات مقاومت حسگر Z2 در حضور گاز CO₂ مشاهده شد. در دمای ۸۰ °C مقاومت حسگر در حضور گاز CO₂ افزایش یافت (شکل ۵-۳۱) و به عبارت دیگر مانند یک نیمرسانای نوع n نسبت به گاز اکسند پاسخ نشان داد.

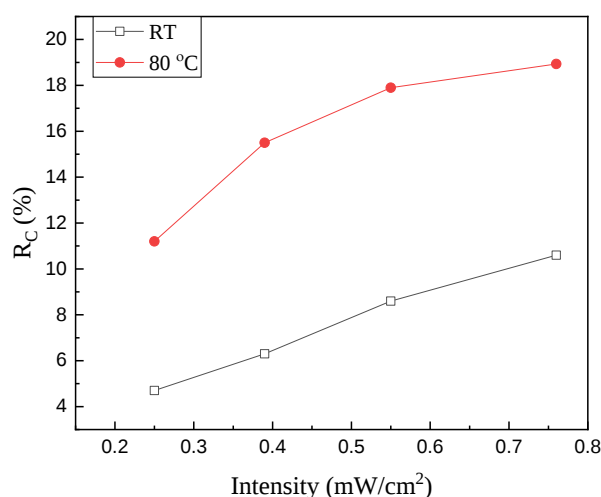
بنابراین نتایج حاصل از اندازه‌گیری در حضور گاز کاهنده و اکسند نشان داد که حسگر Z2 در دمای

اتاق مانند نیم‌رسانای نوع p و با افزایش دما حسگر مانند نیم‌رسانای نوع n رفتار می‌کند. به عبارتی دیگر این حسگر نسبت به گاز رفتار غیر عادی انتقال p-n را نشان داد.



شکل ۵-۳۰- تغییرات مقاومت حسگر Z2 در حضور گاز CO₂ تحت تابش UV در دمای ۸۰ °C

مقایسه‌ای بین پاسخ حسگر Z2 نسبت به گاز CO₂ در دمای اتاق و دمای ۸۰ °C در شدت‌های مختلف تابشی انجام شد (شکل ۵-۳۲). نتایج بیان می‌کنند که هم افزایش شدت و هم افزایش دما باعث بهبود پاسخ حسگر شده است.



شکل ۵-۳۱- پاسخ حسگر Z2 نسبت به گاز CO₂ تحت تابش UV در دمای اتاق و دمای ۸۰ °C

۵-۹ نتیجه گیری

در این پژوهش حسگرهای مقاومتی-شیمیایی مبتنی بر نانو ذرات ZnO با هدف سنجش گازهای اتانول و CO₂ ساخته شد و عملکرد آنها تحت تابش UV مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این پژوهش در ادامه آمده است:

- مواد به روش ساده و ارزان قیمت هیدروترمال سنتز شدند. اگرچه مواد حسگری مبتنی بر نانوذرات اکسید روی، بدون افزودن هیچ گونه ترکیب یا ناخالصی سنتز شدند، اما عملکرد حسگرهای ساخته شده به گازهای هدف به ویژه گاز CO₂ رضایت بخش بود.
- استفاده از مواد با ساختارهای نانویی به عنوان ماده سنجش و نیز تحریک تابش حسگر به عنوان انرژی فعال سازی سطح حسگر منجر به بهبود پاسخ حسگرها شده است.
- با کاهش سایز ذرات در ابعاد نانومتر (قابل مقایسه با طول دبای) منجر به بهبود افزایش حساسیت حسگر می شود. اما سایز ذرات باید به صورت کنترل شده باشد، گاهی کاهش بیش از اندازه ذرات منجر به آگلومره شدن ذرات می شود.
- پاسخ مطلوبی نسبت به گاز پایدار دی اکسید کربن تحت تابش UV و در دماهای پایین بدست آمد.
- با تغییر پارامترهای منبع تابش UV، در حسگرهای ساخته شده قابلیت گزینش گری ایجاد می شود.
- تامین انرژی فعال سازی حسگر به کمک تابش به عنوان جایگزینی برای تامین انرژی حرارتی منجر به کاهش مصرف انرژی و کوچک شدن ابعاد حسگر می شود.
- حسگری تحت تابش امکان حسگری سریع با کنترل دقیق تر را مهیا می سازد.
- حسگرهای ساخته شده دارای پاسخ مطلوب، زمان پاسخ دهی کوتاه و پایداری قابل قبولی می باشند.

- زمان پاسخ کوتاه، یکی از مزیت‌های حسگرهای ساخته شده است، زیرا مانع از تاثیر عوامل محیطی (دما و رطوبت) بر پاسخ حسگر می‌شود. بنابراین، سیگنال خروجی حسگر قابل اعتماد است.
- منحنی کالیبراسیون حسگرها نسبت به گازهای هدف به صورت خطی و با ضریب همبستگی بالا بود.
- تغییر رفتار رسانندگی نوع p به نوع n در حسگری تحت تابش مشاهده شد و سازوکار حسگری در این شرایط مورد بررسی قرار گرفت.

۵-۱۰ پیشنهاداتی برای ادامه کار در آینده

- حسگری گاز متان و دیگر گازهای پایدار و یا خطرناک (با قابلیت انفجار) با استفاده از رویکرد به کار گرفته شده در این پژوهش
- استفاده از حسگرهای تحت تابش در سیستم‌های هوشمند و گجت‌ها به واسطه کوچک شدن سایز حسگر و امکان کنترل سریع و دقیق
- امکان گزینش‌گری با استفاده از سیستم تابشی و به‌کارگیری آن در بین‌های الکترونیکی

1. Bochenkov, V. E. and Sergeev, G. B., (2010), "**Metal Oxide Nanostructures and their applications**", American Scientific Publishers, Vol. 3, pp. 31–52.
2. Feng, S., Farha, F., Li, Q., Wan, Y., Xu, Y. and Zhang, T., (2019), "Review on Smart Gas Sensing Technology", *J. of .Sensors*, 19(17) 3760.
3. Sun, Y. F., Liu, S. B., Meng, F. L., Liu, J. Y., Jin, Z., Kong, L. T. and Liu, J. H., (2012), "Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties: A review", *J. of .Sensors*, 12, pp. 2610–2631.
4. Barsan, N. and Weimar, U. D. O., (2001), "Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors", *J. of .Electroceramics*, 7, pp. 143–167.
5. Barsan. N., Simion. C., Heine. T., Pokhrel. S., Weimar. U., (2010), "Modeling of sensing and transduction for p-type semiconducting metal oxide based gas sensors", *J. of .Electroceram*, 25, pp. 11–19.
6. Dey, A., (2018), "Semiconductor metal oxide gas sensors: A review", *J. of .Mater. Sci. Eng. B*, 229, pp. 206–217.
7. P Karthick, P., Saraswathi, R., Bosco, J. and Rayappan, B., (2014), "CO₂ gas sensing properties of DC reactive magnetron sputtered ZnO thin film", *J. of .Ceram. Int.* 40 , pp. 13115–13122.
8. Xu, F. and Ho, H., (2017), "Light-Activated Metal Oxide Gas Sensors : A Review", *J. of .Micromachines*, 8, 333.
9. Yuan, Z., Li, R., Meng, F., Zhang, J., Zuo, K. and Han, E., (2019), "Approaches to Enhancing Gas Sensing Properties : A Review", *J. of .Sensors*, 19, 1495.
10. Gong, B., Shi, T., Zhu, W., Liao, G., Li, X., Huang, J. and Zhou, T., (2017), "Chemical UV irradiation-assisted ethanol detection operated by the gas sensor based on ZnO nanowires / optical fiber hybrid structure", *J. of .Sensors Actuators B. Chem.* 245, pp. 821–827.
11. Park, S. Y., Kim, Y., Kim, T., Eom, T. H., Kim, S. Y. and Jang, H. W., (2019), "Chemoresistive materials for electronic nose: Progress, perspectives, and challenges", *J. of .InfoMat.*, 1, pp. 289–316.
12. Meng, X., Zhang, Q., Zhang, S. and He, Z., (2019), "The enhanced H₂ selectivity of SnO₂ gas sensors with the deposited SiO₂ filters on surface of the sensors", *J. of .Sensors*, 19, 2478.
13. Karakaya, D., Ulucan, O. and Turkan, M., (2020), "Electronic Nose and Its Applications : A Survey", *J. of .Automation and Computing*, 17, pp. 179–209.

14. Deng, Y., (2019), "**Semiconducting Metal Oxides for Gas Sensing**", Springer Nature Singapore Pte Ltd.
15. Ponzoni, A., Baratto, C., Cattabiani, N., Falasconi, M., Galstyan, V., Nunez-Carmona, E., Rigoni, F., Sberveglieri, V., Zambotti, G. and Zappa, D., (2017), "Metal oxide gas sensors, a survey of selectivity issues addressed at the SENSOR lab, Brescia (Italy)", *J. of .Sensors*, **17**, 714.
16. Korotcenkov, G. (2007), "Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?," *J. of .Mater. Sci. Eng. B*, **139**, pp. 1–23.
17. Rasool, A., Santhosh Kumar, M. C., Mamat, M. H., Gopalakrishnan, C. and Amiruddin, R. (2020), "Analysis on different detection mechanisms involved in ZnO-based photodetector and photodiodes" *J. of . Mater. Sci. Mater. Electron.* **31**, pp. 7100–7113.
18. Gurlo, A. and Riedel, R. (2007), "In situ and operando spectroscopy for assessing mechanisms of gas sensing" *J. of .Angew. Chemie - Int. Ed.* **46**, pp. 3826–3848.
19. Simon, I., Bârsan, N., Bauer, M. and Weimar, U. (2001), "Micromachined metal oxide gas sensors: Opportunities to improve sensor performance" *J. of .Sensors Actuators, B Chem.* **73**, pp. 1–26.
20. Nasiri, N. and Clarke, C. (2019), "Nanostructured chemiresistive gas sensors for medical applications" *J. of .Sensors (Switzerland)* **19**, pp. 17–19.
21. Zhang, J., Qin, Z., Zeng, D. and Xie, C. (2017), "Metal-oxide-semiconductor based gas sensors: screening, preparation, and integration", *J. of .Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, pp. 6313–6329.
22. Li, Z., Li, H., Wu, Z., Wang, M. and Luo, J. (2019), "Advances in designs and mechanisms of semiconducting metal oxide nanostructures for high-precision gas sensors operated at room temperature", *J. of .Mater. Horiz.*, **6**, pp. 470–506.
23. 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", *J. of .Appl. Phys.* **126**.
24. Bârsan, N. (2011), "Transduction in semiconducting metal oxide based gas sensors - implications of the conduction mechanism", *J. of .Procedia Eng.* **25**, pp. 100–103.
25. Vergara, A. and Llobet, E. (2011), "Sensor selection and chemo-sensory optimization: Toward an adaptable chemo-sensory system", *J. of .Front. Neuroeng*, Vol. 4, 19.
26. Bhati, V. S., Hojamberdiev, M. and Kumar, M. (2020), "Enhanced sensing performance of ZnO nanostructures-based gas sensors: A review", *J. of .Energy Reports* **6**, pp. 46–62.
27. Peng, L., Zhai, J., Wang, D., Zhang, Y., Wang, P., Zhao, Q. and Xie, T. (2010), "Size- and photoelectric characteristics-dependent formaldehyde sensitivity of ZnO irradiated with UV light", *J. of .Sensors Actuators, B Chem.* **148**, pp. 66–73.

28. Wongrat, E., Chanlek, N., Chueaiarrom, C., Samransuksamer, B., Hongsih, N. and Chooopun, S. (2016), "Low temperature ethanol response enhancement of ZnO nanostructures sensor decorated with gold nanoparticles exposed to UV illumination", *J. of .Sensors Actuators, A Phys.* **251**, pp. 188–197.
29. Li, L., Salvador, P. A. and Rohrer, G. S. (2014), "Photocatalysts with internal electric fields", *J. of .Nanoscale* **6**, pp. 24–42.
30. Rothschild, A. and Komem, Y. (2004), "The effect of grain size on the sensitivity of nanocrystalline metal-oxide gas sensors", *J. of .Appl. Phys.*, Vol. 95, No. 11.
31. Janotti, A. and Van De Walle, C. G. (2009), "Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor", *J. of .Rep. Prog. Phys.* **72**, 126501.
32. Matindoust, S., Baghaei-Nejad, M., Shahrokh Abadi, M.H., Zou, Z. and Zheng, L.-R. (2016), "Food quality and safety monitoring using gas sensor array in intelligent packaging", *J. of .Sensor Review*, Vol. 36 No. 2, pp. 169-183..
33. Ascenzo, D. F., Maddaloni, L., Rapa, M., Rocchi, A., Ruggieri, R. and Vinci, G. (2019), "Sensor for Beverages Analyses a Review", *J. of .IJITEE*, Vol. 8, No. 8, pp. 838–844.
34. Baskar, C., Nesakumar, N., Bosco, J., Rayappan, B. and Doraipandian, M. (2017), "A Framework for Analysing E-Nose Data based on Fuzzy Set Multiple", *J. of .Sensors Actuators A. Phys*, Vol. 267, pp. 200-209.
35. Neethirajan, S., Freund, M. S., Jayas, D. S., Shafai, C., Thomson, D. J. and White, N. D. G. (2010), "Development of carbon dioxide (CO₂) sensor for grain quality monitoring" *J. of .Biosyst. Eng.* **106**, pp. 395–404.
36. Mustafa, F. and Andreescu, S. (2018), "Chemical and biological sensors for food-quality monitoring and smart packaging", *J. of .Foods*, **7**, 168.
37. Maier, D. E., Channaiah, L. H., Martinez-Kawas, A., Lawrence, J., Chaves, E., Coradi, P. C. and Fromme, G. (2010), "Monitoring carbon dioxide levels for early detection of spoilage and pests in stored grain", *J. of .Julius-Kühn-Archiv*, pp. 505–509.
38. Esser, B., Schnorr, J. M. and Swager, T. M. (2012), "Selective detection of ethylene gas using carbon nanotube-based devices: Utility in determination of fruit ripeness", *J. of .Angew. Chemie - Int. Ed.* **51**, pp. 5752–5756.
39. Serrano-Pallicer, E., Muñoz-Albero, M., Pérez-Fuster, C., Masot Peris, R. and Laguarda-Miró, N. (2018), "Early Detection of Freeze Damage in Navelate Oranges with Electrochemical Impedance Spectroscopy", *J. of .Sensors (Basel)*. **18**, 4503.
40. Tan, E. S., Slaughter, D. C. and Thompson, J. F. (2005), "Freeze damage detection in oranges using gas sensors", *J. of .Postharvest Biology and Technology*, **35**, 177–182.
41. Liu, L., Li, X., Li, Z. and Shi, Y. (2018), "Application of electronic nose in detection of fresh vegetables freezing time considering odor identification technology", *J. of .Chem. Eng. Trans.* **68**, pp. 265–270.

42. Puligundla, P., Jung, J. and Ko, S. (2012), "Carbon dioxide sensors for intelligent food packaging applications, Food Control", *J. of .Food Control* **25**, pp. 328–333.
43. Park, S. W., Lee, S. J., Sim, Y. S., Choi, J. Y., Park, E. Y. and Noh, B. S. (2017), "Analysis of ethanol in soy sauce using electronic nose for halal food certification", *J. of .Food Sci. Biotechnol.*, **26**, pp. 311–317.
44. Wu, H., Yue, T., Xu, Z. and Zhang, C. (2017), "Sensor Array Optimization and Discrimination of Apple Juices According to Variety by Electronic Nose", *J. of .Anal. Methods*, **9**, pp. 921–928.
45. Lima, R. S., Danielski, G. C. and Pires, A. C. S. (2017), "Mastitis Detection and Prediction of Milk Composition Using Gas Sensor and Electrical Conductivity", *J. of .Food Bioprocess Technol*, Vol. 3, No. 11, pp. 551-560 .
46. Rodríguez, J. (2010), "Electronic Nose for Quality Control of Colombian Coffee through the Detection of Defects in “Cup Tests”, *J. of .Sensors*, **10**, pp. 36–46.
47. Guadarrama, A., Rodríguez-Méndez, M. L., De Saja, J. A., Ríos, J. L. and Olías, J. M. (2000), "Array of sensors based on conducting polymers for the quality control of the aroma of the virgin olive oil", *J. of .Sensors Actuators, B Chem.* **69**, pp. 276–282.
48. Timsorn, K. and Thoopboochagorn, T. (2016), "Evaluation of bacterial population on chicken meats using a briefcase electronic nose", *J. of .Biosyst. Eng.* **151**, pp. 116–125.
49. Chen, J., Gu, J., Zhang, R. and Mao, Y. (2019), "Freshness Evaluation of Three Kinds of Meats Based on the Electronic Nose", *J. of .Sensors*, **19**, 605 .
50. 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", *J. of .Sensors (Switzerland)* **18**, 50.
51. Chen, Y., Li, X., Li, X., Wang, J. and Tang, Z. (2016), "UV activated hollow ZnO microspheres for selective ethanol sensors at low temperatures", *J. of .Sensors Actuators, B Chem.* **232**, pp. 158–164.
52. Alenezi, M. R., Alshammari, A. S., Jayawardena, K. D. G. I., Beliatas, M. J., Henley, S. J. and Silva, S. R. P. (2013). " Role of the exposed polar facets in the performance of thermally and UV activated ZnO nanostructured gas sensors", *J. of . Phys. Chem. C* **117**, pp. 17850–17858.
53. Zhai, J., Wang, T., Wang, C. and Liu, D. (2018), " UV-light-assisted ethanol sensing characteristics of g-C 3 N 4 /ZnO composites at room temperature", *J. of .Appl. Surf. Sci.* **441**, pp. 317–323.
54. Chang, S.-P. and Chen, K.-Y. (2012), " UV Illumination Room-Temperature ZnO Nanoparticle Ethanol Gas Sensors", *J. of .ISRN Nanotechnol.* **2012**, pp. 1–5.
55. Li, Q., Chen, D., Miao, J., Lin, S., Yu, Z., Cui, D., Yang, Z. and Chen, X. (2021), " Highly sensitive sensor based on ordered porous ZnO nanosheets for ethanol detecting

- application", *J. of .Sensors Actuators B. Chem.* **326**, 128952.
56. Quy, C. T., Thai, N. X., Hoa, N. D., Thi, D., Le, T., Hung, C. M., Duy, N. Van and Hieu, N. Van (2018), " C₂H₅OH and NO₂ sensing properties of ZnO nanostructures: correlation between crystal size", *J. of .RSC Adv.* **8**, pp. 5629–5639.
 57. Banerjee, N., Roy, S., Sarkar, C. K. and Bhattacharyya, P. (2014), " Effect of Humidity on Ethanol Sensing Performance of Pd Sensitized ZnO Nanorod Based Sensors", *J. of .Surfaces Interfaces Mater.* **2**, pp. 154–160.
 58. Rafiee, Z., Roshan, H. and Sheikhi, M. H. (2021), " Low concentration ethanol sensor based on graphene/ZnO nanowires", *J. of .Ceram. Int.* **47**, pp. 5311–5317.
 59. Motaung, D. E., Kortidis, I., Mhlongo, G. H., Duvenhage, M. M., Swart, H. C., Kiriakidis, G. and Ray, S. S. (2016), " Correlating the magnetism and gas sensing properties of Mn-doped ZnO films enhanced by UV irradiation", *J. of .RSC Adv.* **6**, pp. 26227–26238.
 60. Shokry Hassan, H., Kashyout, A. B., Morsi, I., Nasser, A. A. A. and Ali, I. (2014), " Synthesis, characterization and fabrication of gas sensor devices using ZnO and ZnO:In nanomaterials", *J. of .Beni-Suef Univ. J. Basic Appl. Sci.* **3**, pp. 216–221.
 61. Kannan, P. K., Saraswathi, R. and Rayappan, J. B. B. (2014), " CO₂ gas sensing properties of DC reactive magnetron sputtered ZnO thin film", *J. of .Ceram. Int.* **40**, pp. 13115–13122.
 62. Joshi, S., Satyanarayana, L., Manjula, P., Sunkara, M. V and Ippolito, S. J. (2015), " Chemo - Resistive CO₂ Gas Sensor Based on CuO-SnO₂ Heterojunction Nanocomposite Material", 2nd International Symposium on Physics and Technology of Sensors (ISPTS), Pune, India, pp. 43–48.
 63. Jeong, Y. J., Balamurugan, C. and Lee, D. W. (2016), " Enhanced CO₂ gas-sensing performance of ZnO nanopowder by la loaded during simple hydrothermal method", *J. of .Sensors Actuators, B Chem.* **229**, pp. 288–296.
 64. Habib, M., Hussain, S. S., Riaz, S. and Naseem, S. (2015), "Preparation and Characterization of ZnO Nanowires and their Applications in CO₂ Gas Sensors", *J. of .Materials Today: Proceedings*, **2**, pp. 5714 – 5719.
 65. Çolak, H. and Karaköse, E. (2019), "Synthesis and characterization of different dopant (Ge, Nd, W)-doped ZnO nanorods and their CO₂ gas sensing applications", *J. of .Sensors Actuators, B Chem.* **296**, 126629.
 66. Naama, S., Hadjersi, T., Keffous, A. and Nezzal, G. (2015), " CO₂ gas sensor based on silicon nanowires modified with metal nanoparticles", *J. of .Mater. Sci. Semicond. Process.* **38**, pp. 367–372.
 67. Gong, J., Li, Y., Chai, X., Hu, Z. and Deng, Y. (2010), " UV-light-activated ZnO fibers for organic gas sensing at room temperature", *J. of . Phys. Chem. C* **114**, pp. 1293–1298.

68. Li, W., Guo, J., Cai, L., Qi, W., Sun, Y., Xu, J. L., Sun, M., Zhu, H., Xiang, L., Xie, D. and Ren, T. (2019), " UV light irradiation enhanced gas sensor selectivity of NO₂ and SO₂ using rGO functionalized with hollow SnO₂ nanofibers", *J. of .Sensors Actuators, B Chem.* **290**, pp. 443–452.
69. 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", *J. of .Sensors Actuators, B Chem.* **134**, pp. 945–952.
70. Siciliano, T., Tepore, A., Micocci, G., Genga, A., Siciliano, M. and Filippo, E. (2009), " Transition from n- to p-type electrical conductivity induced by ethanol adsorption on α -tellurium dioxide nanowires", *J. of .Sensors Actuators, B Chem.* **138**, pp. 207–213.
71. Liu, Y., Zhang, H., Zhang, Z., Xie, Y. and Xie, E. (2010), " Conversion of p-type to n-type conductivity in undoped ZnO films by increasing operating temperature", *J. of .Appl. Surf. Sci.* **257**, pp. 1236–1238.
72. Sno, L. O., Film, T., Ehsani, M., Hamidon, M. N., Member, S., Toudeshki, A., Abadi, M. H. S. and Rezaeian, S. (2016), " CO₂ Gas Sensing Properties of Screen-Printed La₂O₃/SnO₂ Thick Film ", *J. of .IEEE sensors*, Vol. 16, No. 18, pp. 6839–6845.
73. Lupan, O., Chow, L., Pauporté, T., Ono, L. K., Cuenya, B. R. and Chai, G. (2012), " Chemical Highly sensitive and selective hydrogen single-nanowire nanosensor", *J. of .Sensors Actuators B. Chem.* **173**, pp. 772–780.
74. Cui, J., Wang, D., Xie, T. and Lin, Y. (2013), "tudy on photoelectric gas-sensing property and photogenerated carrier behavior of Ag-ZnO at the room temperature", *J. of .Sensors Actuators, B Chem.* **186**, pp. 165–171.
75. Kumar Jangir, L., Kumari, Y., Kumar, A., Kumar, M. and Awasthi, K. (2017), " Investigation of luminescence and structural properties of ZnO nanoparticles, synthesized with different precursors", *J. of .Mater. Chem. Front.* **1**, pp. 1413–1421.
76. Estrada-Urbina, J., Cruz-Alonso, A., Santander-González, M., Méndez-Albores, A. and Vázquez-Durán, A. (2018), "Nanoscale Zinc Oxide Particles for Improving the Physiological and Sanitary Quality of a Mexican Landrace of Red Maize" *J. of .Nanomater. (Basel, Switzerland)* **8**, 247.
77. 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-Ag heterostructure nanoparticles", *J. of .Sensors Actuators, B Chem.* **259**, pp. 269–281.
78. Shankar, P. and Rayappan, J. (2015), "Gas sensing mechanism of metal oxides: The role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases-A review", *J. of .ScienceJet* **4**, pp. 1–18.
79. Sharma, S. and Madou, M. (2012), " Review article: A new approach to gas sensing with nanotechnology", *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **370**, pp. 2448–2473.

80. Wei Lu, S., Lee, B. I., Lin Wang, Z. and Samuels, W. D. (2000), " Hydrothermal synthesis and structural characterization of BaTiO₃ nanocrystals", *J. of .Cryst. Growth*, **219**, pp. 269–276.
81. Zhu, L. and Zeng, W. (2017), " Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor : A review", *J. of .Sensors Actuators A. Phys*, Vol. 267, pp. 242-261.
82. Xiong, Y., Lu, W., Ding, D., Zhu, L., Li, X., Ling, C. and Xue, Q. (2017), " Enhanced Room Temperature Oxygen Sensing Properties of LaOCl-SnO₂ Hollow Spheres by UV Light Illumination", *J. of .ACS Sensors* **2**, pp. 679–686.
83. Kumar, R., Liu, X., Zhang, J. and Kumar, M. (2020), " Room-Temperature Gas Sensors Under Photoactivation: From Metal Oxides to 2D Materials", *J. of .Nano-Micro Lett.* **12**, 164.
84. Willa, C., Schmid, A., Briand, D., Yuan, J. and Koziej, D. (2017), " Lightweight, Room-Temperature CO₂ Gas Sensor Based on Rare-Earth Metal-Free Composites - An Impedance Study", *J. of .ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, pp. 25553–25558.
85. Deng, Q., Gao, S., Lei, T., Ling, Y., Zhang, S. and Xie, C. (2017), " Temperature & light modulation to enhance the selectivity of Pt-modified zinc oxide gas sensor", *J. of .Sensors Actuators, B Chem.* **247**, pp. 903–915.
86. Wang, J., Fan, S., Xia, Y., Yang, C. and Komarneni, S. (2020), "Room-temperature gas sensors based on ZnO nanorod/Au hybrids: Visible-light-modulated dual selectivity to NO₂ and NH₃", *J. of .Hazard. Mater.* **381**, 120919.
87. Moon, Y. K., Jeong, S. Y., Kang, Y. C. and Lee, J. H. (2019), " Metal Oxide Gas Sensors with Au Nanocluster Catalytic Overlayer: Toward Tuning Gas Selectivity and Response Using a Novel Bilayer Sensor Design", *J. of .ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 32169–32177.
88. Zhou, T., Sang, Y., Wang, X., Wu, C., Zeng, D. and Xie, C. (2018), " Pore size dependent gas-sensing selectivity based on ZnO@ZIF nanorod arrays", *J. of .Sensors Actuators, B Chem.* **258**, pp. 1099–1106.
89. Korotcenkov, G. and Cho, B. K. (2013), " Engineering approaches for the improvement of conductometric gas sensor parameters: Part 1. Improvement of sensor sensitivity and selectivity (short survey)", *J. of .Sensors Actuators, B Chem.* **188**, pp. 709–728.
90. Bandopadhyay, K. and Mitra, J. (2015), " Zn interstitials and O vacancies responsible for n-type ZnO: what do the emission spectra reveal?", *J. of .RSC Adv.* **5**, pp. 23540–23547.
91. Ma, Y., Du, G. T., Yang, S. R., Li, Z. T., Zhao, B. J., Yang, X. T., Yang, T. P., Zhang, Y. T. and Liu, D. L. (2004), " Control of conductivity type in undoped ZnO thin films grown by metalorganic vapor phase epitaxy", *J. Appl. Phys.* **95**, pp. 6268–6272.
92. Zeng, Y. J., Ye, Z. Z., Xu, W. Z., Lu, J. G., He, H. P., Zhu, L. P., Zhao, B. H., Che, Y. and Zhang, S. B. (2006), " P-type behavior in nominally undoped ZnO thin films by

oxygen plasma growth", *J. of Appl. Phys. Lett.* **88**.

93. Wang, B., Min, J., Zhao, Y., Sang, W. and Wang, C. (2009), " The grain boundary related p -type conductivity in ZnO films prepared by ultrasonic spray pyrolysis", *J. of Appl. Phys. Lett.* **94**.
94. M. S., Kim, S. H. and Seong, T. Y. (2005), " Growth of nominally undoped p-type ZnO on Si by pulsed-laser deposition", *J. of Appl. Phys. Lett.* **87**, pp. 1–3.
95. Nam, K. H., Kim, H., Lee, H. Y., Han, D. H. and Lee, J. J. (2008), "Electrical and optical properties of undoped p-type ZnO films", *J. of Surface and Coatings Technology*, Vol. **202**, No. 22, pp. 5463–5466.
96. Galdámez-Martínez, A., Santana, G., Güell, F., Martínez-Alanis, P. R. and Dutt, A. (2020), " Photoluminescence of zno nanowires: A review", *J. of Nanomaterials* **10**.

Abstract

Developing new methods and techniques for quality control of food products is critical because providing healthy and quality food is essential for humans. Gas sensors can monitor all processes attributed to food production and storage. In this regard, gas sensors based on nanostructures were fabricated for application in the food industry. ZnO nanoparticles as sensing materials have been synthesized by the hydrothermal method in different conditions. Gas sensors based on ZnO were fabricated to detect two important gases (ethanol and carbon dioxide) in the food industry. In order to investigate the as-fabricated sensor, changes in electrical resistance of sensors were examined under UV radiation with wavelengths of 365 and 390 nm with different intensities at low temperatures ($<100\text{ }^{\circ}\text{C}$). The results indicate that it was improved by reducing in crystallite sizes of ZnO. A sensor with a crystallite size of about 20 nm showed the best response toward target gases. It could be because the particle size of the materials synthesized was comparable to the Debye length. Our study pointed out that the UV-activated sensor based on MOS nanostructures was of good sensitivity, stability, and short response/recovery time at low temperatures, especially toward CO_2 gas. The stability of CO_2 due to the linear bonded atom makes it difficult to react with the target gas on the sensor. Therefore, considering the structural properties of CO_2 , sensor responses achieved in this work to different concentrations of CO_2 are significant. Also, the Results obtained exhibit that optimal sensor response takes place at different intensities depending on the gas type. The selectivity of sensors could be tuned by UV light. In addition to examining gassensing properties, an unusual p-n transition was identified under UV light during gas-sensing measurements of sensor Z2, which has been thoroughly discussed in this work. The measurements for both gases showed that the pure ZnO sensors acted as a p-type semiconductor at room temperature. In contrast, they acted as an n-type semiconductor by increasing temperature.

Keywords: gas sensor, UV-irradiation, ZnO, Nanoparticles, Ethanol, CO_2 .



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics and Nuclear Engineering

Ph.D. Thesis in Nano Physics

**Fabrication of Gas Sensors Based on Metal
Oxide Semiconductor Nanostructures for Using
in Food Industry**

By:

Fatemeh Bagheri

Supervisors:

Dr. H. Haratizadeh

February 2022