

تهیه و شناسایی نانو اکسید ترکیبی روی و قلع به صورت هسته - پوسته و بررسی خاصیت حسگری آن نسبت به گاز اتانول

فاطمه شیخ شعاعی^۱، مهدیه مهران^{۲*}، ایران شیخ شعاعی^۳

۱- کارشناس ارشد مهندسی برق، دانشگاه شهید باهنر کرمان

۲- استادیار مهندسی برق، دانشگاه شهید باهنر کرمان

۳- استاد شیمی، دانشگاه شهید باهنر کرمان

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۶/۱۹ تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۰/۲۷

پیام نگار: m.mehran@uk.ac.ir

چکیده

در این مقاله نانوسیم‌های اکسید روی به همراه لایه نازکی از نانو اکسیدهای قلع دو و چهار ظرفیتی از نوع ساختارهای هسته - پوسته و ترکیبی $p-n$ بر روی یک بستر سیلیکونی سنتز شده و با روش‌های مختلف از قبیل پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی شناسایی شده‌اند. بررسی الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) ساختار ترکیبی، نشان می‌دهد که در نمونه مورد نظر، لایه نازک اکسید قلع، از نانو اکسیدهای قلع دو و چهار ظرفیتی تشکیل شده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ساختار هسته - پوسته نشان می‌دهند که لایه نازکی از نانو اکسید قلع به ضخامت حدود ۵۰ نانومتر بر روی نانوسیم‌های اکسید روی تشکیل شده است. در ادامه تحقیق انجام شده، رفتار حسگری ساختار سنتز شده نسبت به گاز اتانول و کربن مونوکسید مطالعه شد. بر اساس نتایج به دست آمده، استفاده از ساختارهای ترکیبی $p-n$ حداکثر حساسیت نسبت به غلظت ۵۰۰ ppm گاز اتانول را نسبت به ساختار خالص نانوسیم‌های اکسید روی، ۳/۵ برابر می‌کند. همچنین ساختار ترکیبی سنتز شده نسبت به گاز مداخله‌گر کربن مونوکسید هیچ گونه حساسیتی بروز نمی‌دهد.

کلیدواژه‌ها: حسگر گاز، نیم رسانای اکسید فلزی، حساسیت، انتخاب‌گری، اکسید روی، اکسید ترکیبی قلع و روی، نانو ساختار، هسته - پوسته.

۱. مقدمه

قابل اشتعال و برخی مانند کربن مونوکسید به شدت سمی‌اند و موجب ایجاد اختلال در اندامهای زیستی بدن آدمی و حیوان می‌شوند [۱]. در این راستا تشخیص بیماری‌های خاص با استفاده از هوای بازدم انسان توجه بسیاری از دانشمندان را به خود جلب کرده است، زیرا این روش سریع، بدون مداخله‌گری و مناسب است و در مقایسه با روش‌های سابق در پزشکی، هیچ مشکل زیستی برجای نمی‌گذارد.

هوا مخلوطی از گازهای گوناگون است و براساس شرایط، حاوی آلاینده‌های گوناگونی مانند اکسیدهای گوگرد، اکسیدهای نیتروژن، آمونیاک، هیدروژن سولفید، کربن مونوکسید و یا بسیاری از ترکیبات آلی فرار است. برخی از این آلودگی‌ها مانند گاز متان،

* کرمان، دانشگاه شهید باهنر کرمان، بخش مهندسی برق، آزمایشگاه RF MEMS و بایونانو الکترونیک

توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. اکسید روی، نیمرسانای نوع n و به دلیل پهنای بزرگ نوار معادل ۳/۳۷ الکترون‌ولت ماده‌ای مناسب برای کاربردهای فوتونیک با طول موج کوتاه است. این ماده در ورستورها، موجبرهای نوری، مبدل‌های پیزوالکتریک، حسگرهای گاز، سلول‌های خورشیدی و دستگاه‌های دیگری کاربرد دارد [۸].

یکی دیگر از نانواکسیدهای فلزی نیمرسانای نوع n، دی‌اکسید قلع (SnO_2) است که دارای پهنای بزرگ نوار، ۳/۶ الکترون‌ولت، است و با توجه به پایداری مناسب، سمی نبودن، هزینه پایین تولید و ارزان بودن مواد اولیه آن، یکی از مواد هوشمند به حساب می‌آید و از این رو کاربردهای تجاری درخور توجهی دارد [۹]. قلع دی‌اکسید به‌عنوان ترکیب مناسبی برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی، دیویدهای نورگسیل (LED)، کاتالیزگرهای نوری، آشکارسازهای فرسرخ از راه دور، سطوح پادبازتابش، باتری‌های لیتیومی و حسگرهای شیمیایی به کار گرفته می‌شود [۱۰ و ۱۱]. همه کاربردهای یادشده به اندازه، ریخت‌شناسی، فاز و بلورینگی ذرات بستگی دارد. از این رو سنتز لایه‌های نازک SnO_2 با اندازه کنترل‌شده و مساحت بالا، به مبحث مهمی در علم و فناوری نانو تبدیل شده‌است [۱۱]. مثلاً، در مقاله [۱۲] لایه‌های نازک اکسید قلع با روش‌های تبخیر گرمایی و کند و پاش لایه‌نشانی شده‌اند که در دمای ۲۹۰ درجه سلسیوس و در حضور ۳۰۰۰ ppm گاز اتانول، به ترتیب، ۲۰۰٪ و ۱۸٪ حساسیت بروز داده‌اند.

قلع مونوکسید (SnO) یکی دیگر از اکسیدهای فلزی قلع و دارای پهنای باند نوری بزرگ ۲/۷ تا ۳/۲ الکترون‌ولت است، اما برخلاف رفتار قلع دی‌اکسید، رسانایی نوع p را بروز می‌دهد. لایه نازک قلع مونوکسید در ناحیه مرئی ۹۵٪ شفافیت دارد و میزان ضریب شکست آن ۲ تا ۲/۴ است. این مشخصات قلع مونوکسید، آن را به ماده‌ای مناسب برای کاربردهای حوزه الکترونیک نوری تبدیل کرده است [۱۳]. قلع مونوکسید کاربردهای بسیار دیگری به‌عنوان مواد پوشش‌دهنده و کاتالیزگر برخی اسیدها نیز دارد. همچنین، به عنوان آند در باتری‌های قابل شارژ لیتیوم استفاده می‌شود [۱۴].

خاصیت حسگری گاز از طریق اکسیدهای فلزی نیمرسانا به طور کلیدی به عملکردهای گیرنده و مبدل بستگی دارد. عملکرد گیرنده مربوط به شناسایی گاز هدف از طریق حدواسط گاز- جامد است که باعث تغییر الکترونیکی سطح اکسید می‌شود و عملکرد مبدل برپایه تبدیل اثر سطحی است که به تغییر مقاومت الکتریکی حسگر

بازدم آدمی حاوی صدها هزار ترکیب آلی فرار، بخصوص مولکول‌هایی مانند استون (حاکی از دیابت)، پنتان و ایزوپرین (حاکی از بیماری قلبی)، آمونیاک (حاکی از اختلال کلیوی)، نیتروژن مونوکسید (حاکی از بیماری آسم) و تولوئن (حاکی از سرطان ریه) است، که علائم زیستی شناخته‌شده‌ای برای پیش‌بینی بیماری‌های خاص به‌شمار می‌آیند [۲].

حسگر گاز ابزاری برای تبدیل غلظت گاز به سیگنال‌های میدان الکتریکی برای اندازه‌گیری، پردازش و انتقال اطلاعات حاصل است. حسگرهای گازی حالت جامد بهترین نامزد برای ساخت حسگرهای گازی تجاری‌اند، زیرا دارای اندازه کوچک، حساسیت خیلی بالا در زمینه حسگری و حساسیت درمقادیر بسیار کم (در حد ppm و حتی ppb) از گستره وسیعی از ترکیبات شیمیایی گازی‌اند و امکان عملکرد برخط و کم‌هزینه را دارند. با وجود این‌که این حسگرها کاربرد زیادی دارند، صحت اندازه‌گیری آن‌ها محدود است و مشکلاتی در زمینه پایداری طولانی مدت دارند. پیشرفت‌های اخیر در فناوری نانو، و به کارگیری مواد نانو ساختار جدید و با مشخصات حسگری بهبودیافته، امکان افزایش کارایی حسگرهای گاز را فراهم کرده‌است [۳].

بسیاری از اکسیدهای فلزی، حسگرهای مناسبی برای تشخیص گازهای اشتعال‌پذیر، کاهنده و یا اکسیدکننده به‌کمک اندازه‌گیری رسانایی‌اند. در این مورد تاکنون اکسیدهای فلزی Mn_2O_3 ، Cr_2O_3 ، Fe_2O_3 ، V_2O_3 ، TiO_2 ، WO_3 ، In_2O_3 ، SrO ، CuO ، NiO ، Co_3O_4 ، Nd_2O_3 ، CeO_2 ، La_2O_3 ، Ta_2O_5 ، MoO_3 ، Nb_2O_5 ، GeO_2 مناسبی نسبت به آزمون گاز از طریق رسانایی بروز داده‌اند [۴]. بسیاری از پژوهشگران مشخصات نیمرساناها را براساس ساختار بلوری، اندازه و ریخت‌شناسی آن‌ها گزارش کرده‌اند [۵]. مثلاً، نانوساختارهای اکسید فلزی یک‌بعدی به دلیل خصوصیات دمایی، نوری و الکترونیکی منحصر به فرد، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۶]. برای سنتز این نانوساختارها، می‌توان از بسترهای فلزی، شیشه‌ای، سیلیکونی یا پلاستیکی بهره گرفت [۷]. بسترهای سیلیکونی به دلیل سازگاری با فرایند استاندارد ساخت CMOS و امکان یکپارچه‌سازی بهتر حسگر با مدارات پردازنده داده، گزینه‌ای مناسب‌اند.

در سالهای اخیر، نانوسیم‌های اکسید روی به دلیل سمی نبودن، تولید کم‌هزینه و مشخصات مناسب در گستره وسیعی از کاربردها

نانوتارهای خالص SnO_2 و یا ZnO بیشتر است و از سوی دیگر پایداری مناسب و انتخاب‌گری عالی در دمای کاری بهینه (۳۰۰ درجه سلسیوس)، بروز می‌دهد [۱۶].

نیمرساناهای اکسید فلزی نوع p، واکنش‌پذیری سطحی و جذب اکسیژن بالایی بروز می‌دهند و به منظور بهبود انتخاب‌گری گاز، کاهش وابستگی سیگنال‌های حسگر نسبت به رطوبت تا میزان ناچیز و بهبود سرعت بازیابی بسیار سودمندند. البته، پاسخ حسگری اکسیدهای فلزی نوع p جذر پاسخ حسگری اکسیدهای فلزی نوع n در مقابل گاز یکسان و با ریخت‌شناسی یکسان دو نمونه از اکسید فلزی است. پیوند بین اکسیدهای نیمرسانای p و n در طراحی حسگرهای گاز، روش‌های جدیدی ابداع کرده است. مشاهده شده است که تزیین نانوسیم‌های نوع n اکسید روی با نانوخوشه‌های نوع p مانند NiO و Cr_2O_3 ، پاسخ گازی نانوسیم‌ها را به شدت بهبود می‌بخشد و پاسخ بهبودیافته، همواره با افزایش چشمگیر (حدود دو برابر) مقاومت حسگر همراه است. این امر در مواردی که نانوخوشه افزوده شده خاصیت کاتالیزوری نسبت به گاز خاصی دارد، به بهبود انتخاب‌گری حسگر نیز می‌انجامد [۱۷].

در این مقاله از ترکیب دو مورد از اکسیدهای فلزی نیمرسانا (اکسید روی و قلع) برای افزایش حساسیت حسگر گازی اتانول استفاده شده است. سنتز این ساختارها با استفاده از روش‌های شیمیایی کم هزینه مانند هیدروترمال و سل-ژل بوده و در نهایت ساختار به صورت هسته-پوسته تشکیل شده است که حساسیت را نسبت به ساختار اکسید ساده روی (تک ماده)، به نسبت ۳/۵ برابر افزایش داده است.

۲. مواد، روش‌ها و دستگاه‌ها

در این پژوهش همه مواد جامد شامل استات روی ۲ آب $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ ، هگزا متیلن تترامین $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)$ ، نیترات روی ۶ آب $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ، قلع کلرید (II) ۲ آب $(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ و کلیه حلال‌ها از شرکت مرک با درجه خلوص بالا خریداری شد و به همان صورت مورد استفاده قرار گرفت. برای انجام این کار تحقیقاتی از دستگاه‌های زیر استفاده شد:

ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۰۰۱ گرم مدل Electronic Balance (Shimadza)، کوره الکتریکی مدل Thermolyne 1500 ساخت کشور کره، دستگاه پراش پرتو ایکس مدل X'PertPro ساخت کشور هلند،

می‌انجامد. هنگامی که یک حسگر در غیاب اکسیژن تا دمای بالا گرم شود، الکترون‌های آزاد آن به سادگی درون مرز دانه لایه اکسید فلزی جاری می‌شوند. در جو اکسیژن، اکسیژن روی سطح اکسید فلزی جذب می‌شود و سد پتانسیل در مرز دانه تشکیل می‌دهد. کنش و واکنش اکسیژن محیطی با سطح اکسیدهای فلزی گونه‌های اکسیژن باردار را می‌دهد و در این حالت الکترون‌ها را از بدنه ماده به دام می‌اندازند. در حسگرهای نیمرسانای نوع n، لایه اکسیژن شارژ شده در سطح، سایر الکترون‌ها را از واکنش با بدنه لایه دفع و ناحیه‌ای خالی از الکترون ایجاد می‌کند که باعث افزایش سد پتانسیل در مرز دانه می‌شود. این موضوع از جریان الکترون‌ها ممانعت می‌کند، در نتیجه مقاومت را افزایش می‌دهد. وقتی حسگر در معرض جوی با گاز کاهنده قرار می‌گیرد، سطح اکسید فلزی مولکول‌های گاز را جذب کرده، سد پتانسیل را کاهش داده و به الکترون‌ها اجازه می‌دهد تا به آسانی جریان یابند، در نتیجه مقاومت الکتریکی کاهش می‌یابد. در این حالت حسگر به‌عنوان مقاومت متغیر عمل می‌کند که مقدار آن تابعی از غلظت گاز است [۱۵].

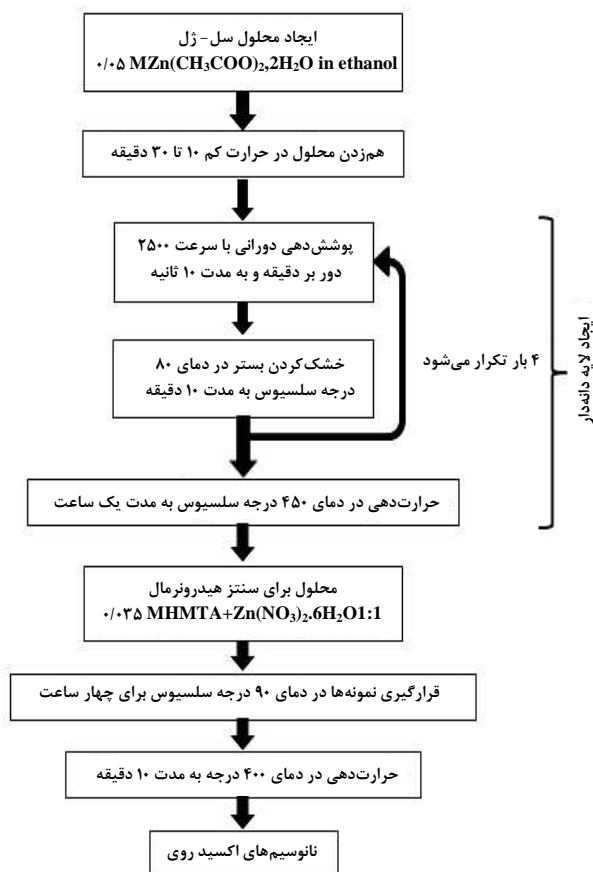
عوامل بسیاری بر خواص حسگری اکسیدهای فلزی حالت جامد مؤثرند که از آن جمله می‌توان به ترکیب شیمیایی، اصلاح سطحی توسط ذرات فلزی نجیب، ریزساختار، رطوبت و دما اشاره کرد [۴]. هنگامی که فعالیت کاتالیزوری اجزای یک ترکیب شیمیایی مکمل یکدیگر باشند، کارایی حسگر گاز بهبود پیدا می‌کند. مثلاً، با در نظر گرفتن اکسید دوتایی $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ در پاسخ به گاز بوتانول، فرض شده است که بوتانول از طریق اکسید قلع به طور مؤثرتری هیدروژن‌زدایی می‌شود، اما اکسید قلع نسبتاً در تجزیه کاتالیزوری بوتانول غیرمؤثر است. از سوی دیگر، اکسید روی به طور بسیار مؤثری تجزیه بوتانول را کاتالیز می‌کند. ترکیبی از این دو ماده می‌تواند به طور مؤثر بوتانول را هیدروژن‌زدایی و سپس تجزیه بوتانول را کاتالیز کند [۱۰].

علاوه بر مکمل بودن فعالیت کاتالیزوری اجزای حسگرهای گازی ترکیبی، واسطه نامتجانس بین دو یا چند جزء نیز در بهبود کارایی حسگر تأثیرگذار است. به علاوه، تغییر سهم هر ماده در ترکیب، گستره وسیعی از مواد حسگری با مشخصات متفاوت را ایجاد می‌کند [۱۰].

از نمونه‌های دیگر، حسگرهای اکسید فلزی نانوتار نامتجانس $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ است که عملکرد حسگری آن نسبت به گاز اتانول از

۲-۲ سنتز لایه نازک اکسید قلع

محللول ۰/۶ میلی مولار از قلع کلرید (II) دوآبه در اتانول تهیه شده و به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. پس از گذشت یک شبانه روز در دمای اتاق، ژل مورد نظر از این محللول تهیه شده و با استفاده از دستگاه پوشش دهی دورانی با سرعت ۲۵۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۲۰ ثانیه بر روی برخی از بسترهای نانوسیم اکسید روی پوشش دهی شد. برای یکنواختی بهتر لایه، پوشش دهی چهار مرتبه تکرار و پس از هر مرتبه نمونه به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سلسیوس خشک شد. سپس برای جلوگیری از انباشته شدن نانوسیمها، نمونه مدتی کوتاه (۱۵ دقیقه) در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس در کوره قرار گرفت تا لایه نازک شکل گیرد [۱۹]. نمودار اجرایی تهیه لایه نازک اکسید قلع در شکل (۲) مشاهده می شود.



شکل ۱. نمودار اجرایی سنتز نانوسیم های اکسید روی بر روی بستر سیلیکون اکسید [۱۸].

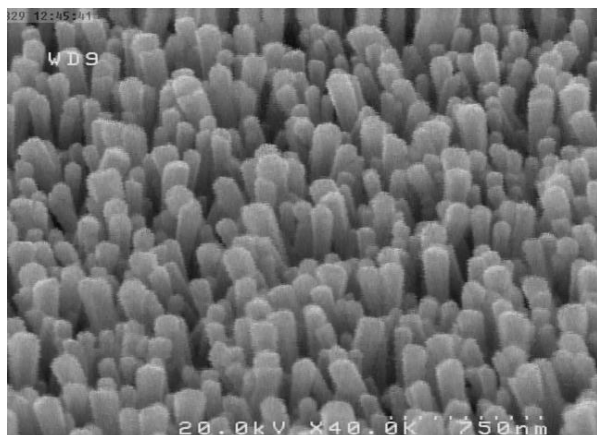
میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Hitachi SE-4160 ساخت کشور ژاپن.

در این تحقیق بسترهای سیلیکونی اکسید شده، برای لایه نشانی و رشد بلور مورد استفاده قرار گرفتند. قبل از سنتز نانوساختارهای مورد نظر، بسترهای سیلیکونی با استفاده از محللول RCA#1 که حاوی آمونیاک، آب اکسیژنه و آب وایونیده به نسبت ۵:۱:۱ است، شستشو داده شده و با استفاده از هوای فشرده، به آرامی خشک شوند. سپس نمونه ها درون کوره رشد اکسید تر سیلیکون در دمای ۱۰۵۰ درجه به مدت ۲۰ دقیقه قرار گرفتند تا لایه های از اکسید سیلیکون به ضخامت ۰/۳ میکرومتر بر روی آن ها تشکیل شود. این سیلیکون های اکسید شده، در مراحل بعد به عنوان بستر برای رشد نانو ساختارهای اکسیدروی و ساختار هسته- پوسته اکسیدروی- اکسید قلع، مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۱ سنتز نانوسیم های اکسید روی بر روی بستر سیلیکونی

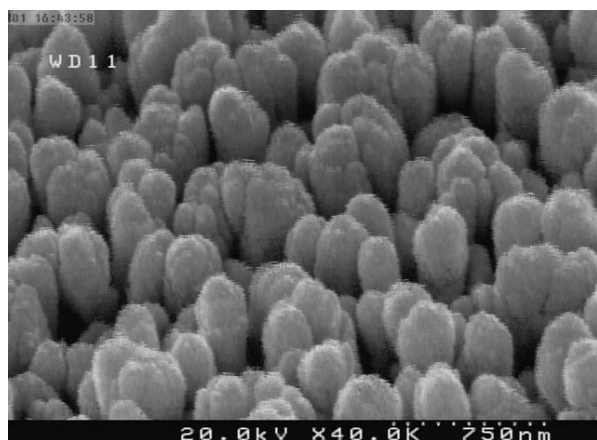
برای سنتز نانوسیم های اکسید روی، ابتدا لایه ای از اکسید روی با استفاده از پوشش دهی دورانی برای رشد منظم تر نانوسیم ها ایجاد شد. به این منظور محللولی با غلظت ۰/۰۵ مولار از استات روی ۲ آبه در حلال اتانول خالص تهیه شده و برای یکنواخت شدن، محللول به مدت ۱۰ تا ۳۰ دقیقه در دمای اتاق بوسیله استیر هم زده شد. ژل حاصل با استفاده از دستگاه پوشش دهی دورانی با سرعت ۲۵۰۰ دور بر دقیقه و به مدت ۱۰ ثانیه بر روی بسترهای موجود لایه نشانی شده و برای یکنواختی بهتر لایه، دفعات لایه نشانی چهار بار تکرار شد. پس از هر مرتبه لایه نشانی، نمونه در دمای ۸۰ درجه سلسیوس خشک شد. سپس به مدت یک ساعت در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس در کوره الکتریکی قرار گرفت تا لایه دانه دار شکل گیرد.

در مرحله هیدروترمال، ابتدا هگزا متیلن تترامین و سپس نیترات روی ۶ آبه به نسبت مولی ۱:۱ و غلظت ۰/۰۳۵ مولار در آب وایونیده حل شدند، سپس نمونه به مدت ۴ ساعت درون این محللول در دمای ۹۰ درجه سلسیوس داخل آن قرار گرفت، در نتیجه نانوسیم های اکسید روی سنتز شدند. در نهایت برای تشکیل بلورهای اکسید روی، نمونه به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس درون کوره قرار گرفت [۱۸]. نمودار اجرایی سنتز نانوسیم های اکسید روی را در شکل (۱) مشاهده می کنید.



شکل ۳. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوسیم‌های اکسید روی سنتز شده بر روی بستر اکسید سیلیکون با روش هیدروترمال.

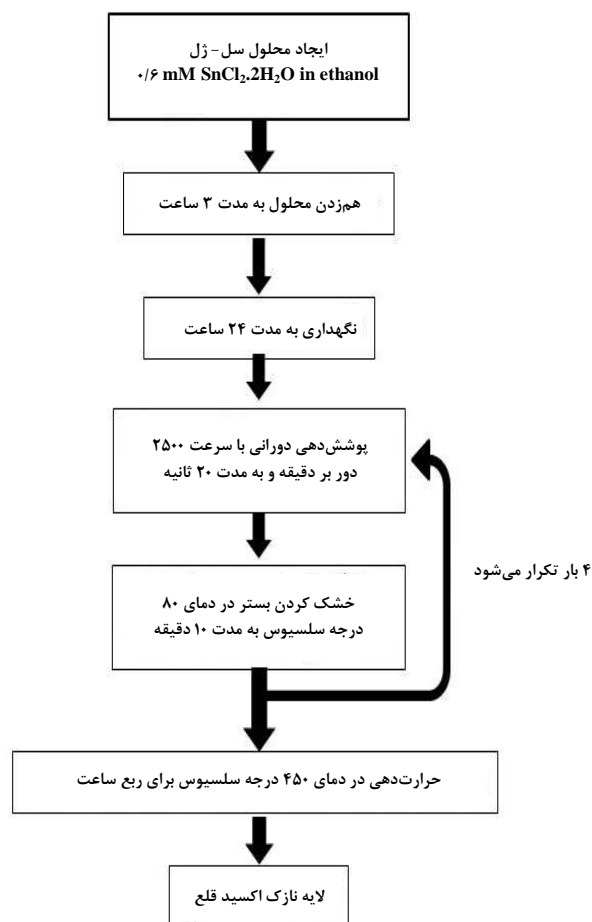
طیف‌نگاری پراش پرتوی ایکس نمونه ترکیبی نانوسیم‌های اکسید روی و نازک لایه اکسید قلع بر روی بستر سیلیکون اکسید در شکل (۵) نشان داده شده است. این طیف‌نگاری از طریق نرم‌افزار Xpert Highscore انجام شده است. قله اصلی طیف‌نگاری این نمونه در زاویه $34/51.05$ درجه است که به صفحه بلوری (۰۰۲) شبکه شش‌وجهی اکسید روی مربوط می‌شود. قله اصلی اکسید قلع (II) با ساختار بلوری چهاروجهی در زاویه $29/86$ قرار دارد و مربوط به صفحه بلوری (۱۰۱) شبکه اکسید قلع است. بر اساس تحلیل انجام‌شده، لایه نازک اکسید قلع از نانو اکسیدهای قلع دوظرفیتی و چهارظرفیتی تشکیل شده است.



شکل ۴. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ساختار ترکیبی نانوسیم‌های اکسید روی-نازک لایه اکسید قلع.

۳. بررسی ساختار و مشخصه‌یابی نانوساختارهای سنتز شده

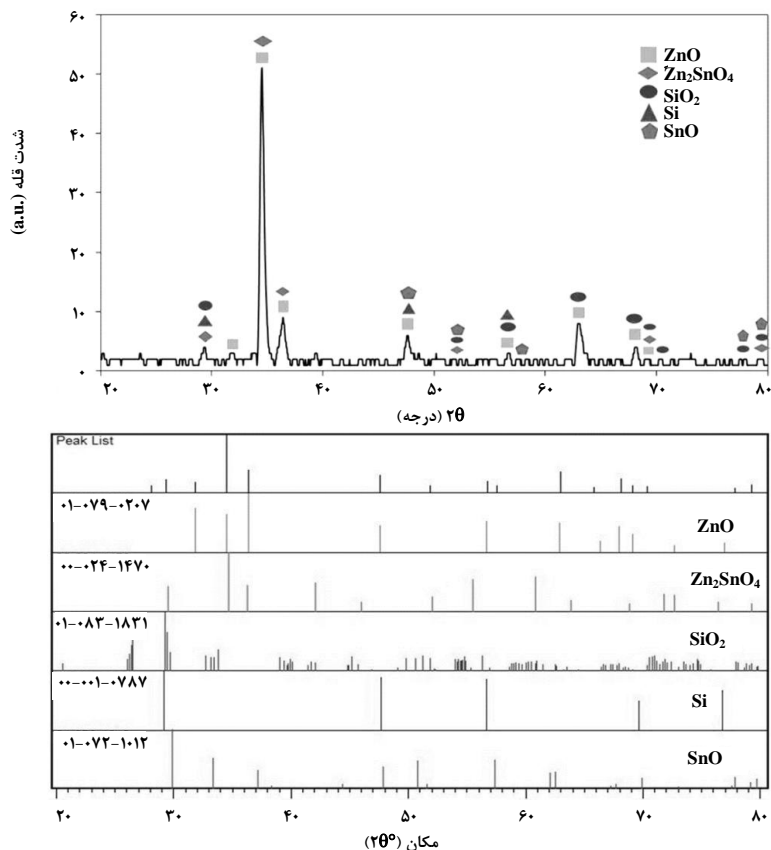
تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ نانوسیم‌های اکسید روی، در شکل (۳) مشاهده می‌شود. قطر این نانوسیم‌ها در حدود ۱۲۰ تا ۱۴۰ نانومتر و ارتفاع آن‌ها تقریباً یک میکرومتر است. به دلیل استفاده از لایه دانه‌دار، رشد نانوسیم‌ها به صورت عمودی و منظم است.



شکل ۲. نمودار اجرایی سنتز لایه نازک اکسید قلع.

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ساختارهای ترکیبی (اکسید روی و قلع) بر روی بستر اکسید سیلیکونی در شکل (۴) مشاهده می‌شود. با احتساب ابعاد نانوسیم‌ها، لایه‌ای از اکسید قلع به ضخامت حدود ۵۰ نانومتر بر روی نانوسیم‌ها قرار گرفته است و ساختار موجود هسته-پوسته است.

1. FE-SEM



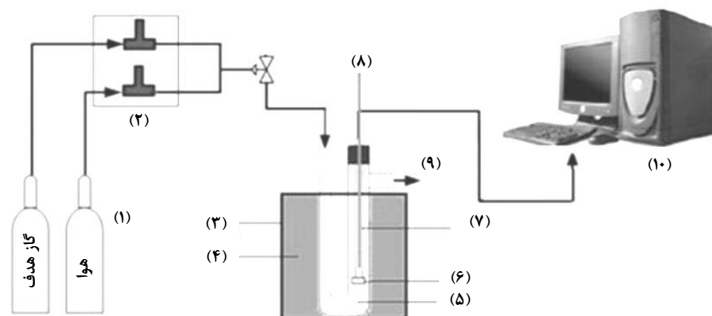
شکل ۵. طیف‌نگاری پراش پرتوی ایکس ساختار ترکیبی نانوسیم‌های اکسید روی و لایه نازک اکسید قلع.

کاری، زمان پاسخ‌دهی و زمان بازیابی را محاسبه کرد. برای محاسبه حساسیت رابطه (۱) به کار گرفته شد که در این رابطه S حساسیت، R_a مقاومت حسگر در معرض هوا و R_g مقاومت آن در معرض گاز هدف است و حساسیت یک نیم‌رسانای نوع p را در معرض گازی کاهنده نشان می‌دهد.

$$S = \frac{(R_a - R_g)}{R_a} \quad (1)$$

۴. بررسی پاسخ حسگری گاز توسط ساختارهای ساده اکسید روی و ترکیبی اکسید روی و قلع

برای بررسی پاسخ حسگری ساختارهای تولیدشده، از یک سامانه تست حسگرهای گازی استفاده شد. این سیستم شامل اجزا و قسمت‌های مختلفی است که در شکل (۶)، نشان داده شده است. خروجی این سیستم، نمودار مقاومت بر حسب زمان است که با استفاده از آن می‌توان حساسیت در دماهای مختلف، دمای بهینه



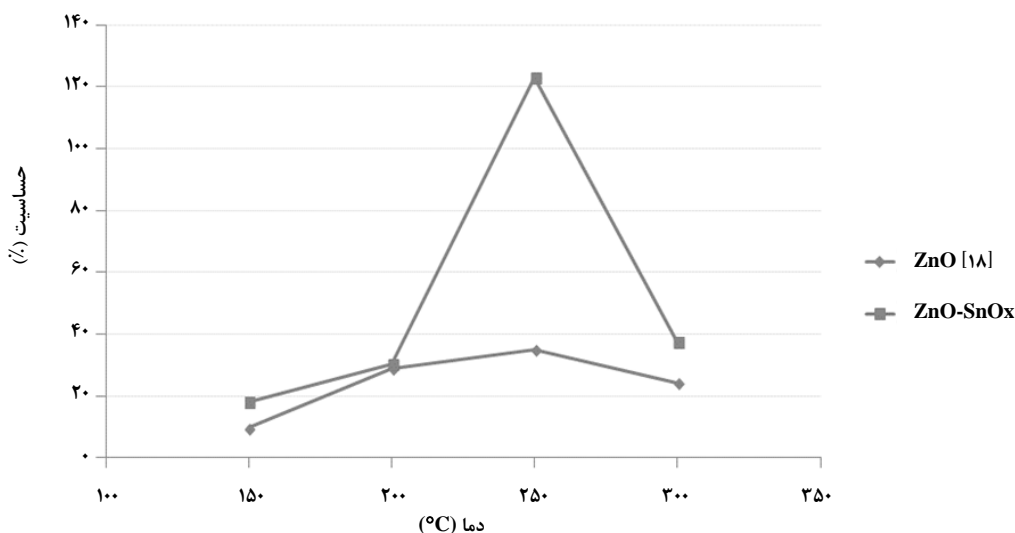
شکل ۶. سامانه تست حسگرهای گازی شامل اجزای: ۱. کپسول‌های گاز؛ ۲. MFC ها؛ ۳. کوره استیل ضد زنگ؛ ۴. پنبه نسوز؛ ۵. راکتور شیشه‌ای پیرکس؛ ۶. محل قرارگیری حسگر؛ ۷. لوله‌های شیشه‌ای و اتصالات پلاتینی؛ ۸. ترموکوپل؛ ۹. خروجی گاز؛ ۱۰. رایانه [۱۸].

با مقایسه این مقدار با نتایج به دست آمده از سنتز نانوسیم‌های اکسید روی [۱۸]، مشاهده می‌شود حساسیت به مراتب بهبود پیدا کرده که حاصل ترکیب شیمیایی اکسیدهای فلزی متنوع و به خصوص اکسیدهای فلزی نوع p و n است. زیرا همان‌طور که در مقدمه توضیح داده شد، فعالیت کاتالیزوری اجزای یک ترکیب اکسید فلزی بر روی حساسیت ترکیب حاصل اثرگذار است، به خصوص وجود واسطه نامتجانس بین دو ماده بر حساسیت می‌افزاید. اکسید روی و اکسید قلع هر دو از کاتالیزورهای اتانول‌اند و ترکیب آن‌ها حساسیت به اتانول را بهبود می‌بخشد [۱۶]. باید گفت که پاسخ این حسگر ترکیبی، رفتار نوع p از خود نشان می‌دهد. حداکثر حساسیت نانوسیم‌های اکسید روی در دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس برابر با ۳۵٪ است در حالی که حساسیت حداکثری ساختار نانوسیم اکسید روی / لایه نازک اکسید قلع در همان دما، ۳/۵ برابر این مقدار شده است.

برای بررسی اثر غلظت گاز بر حساسیت، بر اساس مطالعات انجام گرفته، نسبت حساسیت و غلظت اتانول از رابطه $S=AP^3$ پیروی می‌کند. غلظت اتانول برابر با P است و A و B ثابت‌هایی‌اند که براساس ماده حسگری به کار رفته تغییر می‌کنند. در حساسیت‌های پایین غلظت به صورت خطی تغییر می‌کند و در غلظت‌های خیلی بالا نمودار حساسیت اشباع می‌شود [۲۱ و ۲۰].

در صورتی که نیم‌رسانا از نوع n یا گاز اکسیدکننده باشد، علامت (۱) منفی می‌شود و باید از قدر مطلق آن استفاده کرد. پس از قرار دادن حسگر در دستگاه، باید دما را بالا برده و کمی منتظر ماند تا مقاومت ثابت شود. سپس در دماهای مختلف گاز هدف به سیستم اعمال شده و آزمون انجام می‌شود. پس از هر بار آزمون، مجدداً دما را بالا می‌برند و هوادهی انجام می‌شود تا مولکول‌های گاز هدف که جذب سطحی شده‌اند، به طور کامل واجذب شده و از سطح هدف جدا شوند.

در شکل (۷)، منحنی حساسیت نانوسیم‌های اکسید روی و نانوسیم‌های اکسید روی به همراه لایه نازک اکسید قلع را به غلظت ۵۰۰ ppm از گاز اتانول نشان می‌دهد. منحنی این حسگر همانند بسیاری از حسگرهای گازی است که حساسیت آن‌ها نسبت به تغییر دما ابتدا افزایش پیدا می‌کند و با رسیدن به مقداری بیشینه کاهش می‌یابد. زیرا در دماهای پایین واکنش‌پذیری مواد کم است و حساسیت چشمگیری مشاهده نمی‌شود. با افزایش دما، حساسیت افزایش می‌یابد، اما در دماهای بالاتر، واجذبی نیز افزایش می‌یابد، به این معنی که مولکول‌های گاز هدف که جذب سطحی شده‌بودند، به میزان بیشتری از سطح جدا می‌شوند [۴]. با توجه به شکل (۷)، حداکثر حساسیت حسگرهای ترکیبی اکسید روی / اکسید قلع در دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس به دست می‌آید که برابر است با ۱۲۳٪.



شکل ۷. نمودار حساسیت حسگرهای اکسید روی [۱۸] و حسگرهای ترکیبی اکسید روی / اکسید قلع بر حسب دما نسبت به ۵۰۰ ppm گاز اتانول.

حسگری انجام می‌شود. دلیل این امر نامتجانس بودن ساختار ترکیبی و فعالیت کاتالیزوری هر دو جزء ترکیب و همچنین استفاده از نیمرسانای نوع p در ترکیب است.

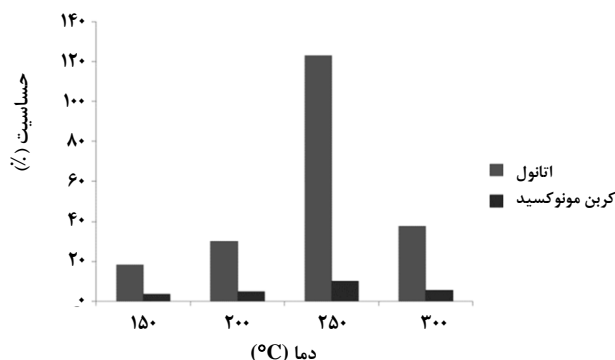
۶. سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از حمایت مالی دانشگاه شهید باهنر کرمان و همچنین از جناب آقای دکتر عباسعلی خدادادی، استاد تمام دانشگاه تهران و سرکار خانم مهندس علیرضایی که آزمایش‌های حسگری نمونه‌های سنتز شده را در آزمایشگاه کاتالیست دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه تهران انجام داده‌اند، سپاسگزاری می‌کنند.

مراجع

- [1] Licznernski, B., "Thick-film gas microsensors based on tin dioxide", Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences. 52, pp. 37-42, (2004).
- [2] Kim, N. H., Choi, S. J., Yang, D. J., Bae, J., Park, J., Kim, I. D., "Highly sensitive and selective hydrogen sulfide and toluene sensors using Pd functionalized WO₃ nanofibers for potential diagnosis of halitosis and lung cancer", Sensors and Actuators B: Chemical. 193, pp. 574-581, (2014).
- [3] Chitanu, E., Ionita, G., "Hydrothermal Growth of ZnO Nanowires", The Scientific Bulletin of VALAHIA University – Materials and Mechanics. 7, pp. 9-13, (2012).
- [4] Wang, C., Yin, L., Zhang, L., Xiang, D., Gao, R., "Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors", Sensors. 10, pp. 2088-2106, (2010).
- [۵] موحدی، م.، حسینیان، ا.، بخشائی، م.، رحیمی، م.، ارشد نیا، ا.، "SnO₂/Zn₂SnO₄ میکروکروی: سنتز، تیمار حرارتی و کارائی فوتوکاتالیستی"، مجله علمی - پژوهشی شیمی کاربردی. ۱۱، ص ۱۱-۱۶، (۱۳۹۵).
- [۶] شیخ شعاعی، ف.، مهران، م.، شیخ شعاعی، ا.، "سنتز نانوهرم‌های SnO₂ با روش هیدروترمال بر روی بستر سیلیکونی نانوساختار و مطالعه اثر مورفولوژی سیلیکون"، مجله علمی - پژوهشی شیمی کاربردی. ۱۱، ص ۱۷-۲۲، (۱۳۹۵).
- [۷] کلهریان، م.، قاسمی نژادلیچایی، س. م.، "معرفی روش رسوبدهی فیزیکی بخار و انواع آن"، سیستم جامع آموزش فناوری نانو، (۱۳۹۳).

در شکل (۸) نمودار حساسیت حسگر ترکیبی اکسید روی/ اکسید قلع در دماهای مختلف نسبت به دو گاز اتانول (۵۰۰ ppm) و گاز کربن مونوکسید (۱۰۰ ppm) نشان داده شده است. حداکثر حساسیت نسبت به گاز کربن مونوکسید در دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس و به میزان ۱۰/۲٪ است که یک دوازدهم میزان حساسیت این حسگر در همین دما نسبت به اتانول است. بنابراین، انتخاب‌گری این حسگر نسبت به گاز اتانول در مقایسه با گاز مونوکسید کربن مناسب است. همان‌طور که در مقدمه گفته شد، علاوه بر این که ترکیب دو ماده حسگری و واسطه نامتجانس آن‌ها در بهبود انتخاب‌گری موثر است و موجب بهبود کارایی حسگر می‌شود، به‌کارگیری نیمرسانای نوع p نیز سبب افزایش انتخاب‌گری می‌شود [۱۷]. این حسگر را می‌توان به عنوان حسگری با حساسیت و انتخاب‌گری بالا معرفی کرد.



شکل ۸. نمودار حساسیت حسگر ترکیبی اکسید روی/ اکسید قلع نسبت به ۵۰۰ ppm گاز اتانول و ۱۰۰ ppm گاز کربن مونوکسید بر حسب تغییر دما.

۵. نتیجه‌گیری کلی

در این مقاله نانوساختار اکسید فلزی نیمرسانای شامل ساختار ترکیبی هسته- پوسته اکسید روی-اکسید قلع (II) و (IV) با استفاده از روش‌های کم‌هزینه سل- ژل و هیدروترمال سنتز شد و حساسیت، انتخاب‌گری و تأثیر تغییر دما بر روی آن‌ها مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. نتایج به دست آمده حاکی از این است که استفاده از نانوساختارهای ترکیبی اکسیدهای فلزی نوع n و p حساسیت حسگرها را نسبت به نانوساختار خالص و یا ساده نوع n که نانوسیم اکسید روی است، به طور چشمگیری افزایش می‌دهد. علاوه بر این، ساختارهای ترکیبی انتخاب‌گری بالایی نسبت به گاز اتانول در حضور گاز کربن مونوکسید دارد و با دقت قابل قبولی

- [8] Capone, S., Forleo, A., Francioso, L., Rella, R., Siciliano, P., Spadavecchia, J., Presicce, D. S., Taurino, A. M., "Solid State Gas Sensors: State of the Art and Future Activities", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 5, pp. 1335-1348, (2003).
- [9] Kuang, X., Liu, T., Wang, W., Hussain, S., Peng, X., "Controlled synthesis of SnO₂ hierarchical architectures made of ultrathin nanoflakes for enhanced ethanol gas sensing properties", *Applied surface science*. 351, pp. 1087-1093, (2015).
- [10] Lamba, R., Umar, A., Mehta, S. K., Kansal, S. K., "ZnO doped SnO₂ nanoparticles heterojunction photocatalyst for environmental remediation", *Journal of alloys and compounds*. 653, pp. 327-333, (2015).
- [11] Uysal, B. Ö., Arrier, Ü. Ö. A., "Structural and optical properties of SnO₂ nano films by spin-coating method", *Applied surface science*. 350, pp. 74-78, (2015).
- [۱۲] سیدین، ش.، حسینی گلگو، س. م.، قزل‌ایاغ، م.، آگند، ف.، "بررسی خواص حسگری لایه‌های اکسید قلع نانوساختار لایه‌نشانی شده به روش‌های تبخیر گرمایی و کند و پاش نسبت به اتانول"، *مجله مواد پیشرفته در مهندسی*. ۳۳، ص ۶۵-۷۴، (۱۳۹۳).
- [13] Alhamed, M., Abdullah, W., "Structural and Optical Properties of Cu₂ZnSnO₄ Thin Film Prepared by Dip-Coating Sol-Gel", *Journal of electron devices*. 18, No. 1563, (2013).
- [14] Han, Z., Guo, N., Li, F., Zhang, W., Zhao, H., Qian, Y., "Solvothermal preparation and morphological evolution of stannous oxide powders", *Materials letters*. 48, pp. 99-103, (2001).
- [15] Kanan, S. M., El-Kadri, O. M., Abu-Yousef, I. A., Kanan, M. C., "Solvothermal preparation and morphological evolution of stannous oxide powders", *Sensors*. 9, pp. 8158-8196, (2009).
- [16] Yan, S. H., Ma, S. Y., Li, W. Q., Xu, X. L., Cheng, L., Song, H. S., Liang, X. Y., "Synthesis of SnO₂-ZnO heterostructured nanofibers for enhanced ethanol gas-sensing performance", *Sensors and actuators B: chemical*. 221, pp. 88-95, (2015).
- [17] Kim, H. J., Lee, J. H., "Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview", *Sensors and actuators B: chemical*. 192, pp. 607-627, (2014).
- [۱۸] محیاپور لری، م.، سنسورهای گاز مبتنی بر نانوساختارهای اکسید روی، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه شهید باهنر کرمان، ص ۴۴-۶۹، (۱۳۹۴).
- [19] Kadhim, I. H., Hassan, H. A., "Room temperature hydrogen gas sensor based on nanocrystalline SnO₂ thin film using sol-gel spin coating technique", *Journal of materials science: materials in electronics*. 27, pp. 4356-4362, (2016).
- [20] Song, X., Wang, Z., Liu, Y., Wang, C., Li, L., "A highly sensitive ethanol sensor based on mesoporous ZnO-SnO₂ nanofibers", *Nanotechnology*. 20, No. 075501, (2009).
- [21] Li, L. M., Li, C. C., Zhang, J., Du, Z. F., Zou, B. S., Yu, H. C., Wang, Y. G., Wang, T. H., "Bandgap narrowing and ethanol sensing properties of In-doped ZnO nanowires", *Nanotechnology*. 18, No. 225504, (2007).