

اللَّهُ الرَّحْمَنُ الرَّحِيمُ



دانشکده فیزیک

گرایش نانوفیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

عنوان:

سنتز و مطالعه خواص فیزیکی نانو ساختارهای اکسید نیکل برای کاربردهای حسگری

ندا شکوری

اساتید راهنما:

دکتر حمید هراتی زاده

دکتر محمد باقر رحمانی

بهمن ماه ۱۳۹۱

تقدیم به پدرم، مادرم و همسرم، مهربان فرشتگانی که:

لحظات ناب باور بودن، لحظه غرور دانستن، جسارت خواستن، عظمت رسیدن و تمام

تجربه‌های یکتا و زیبای زندگی‌ام مدیون حضور آنها است.

تقدیر و سپاسگزاری

اکنون که به یاری پروردگار این رساله به پایان رسیده است بر خود وظیفه می‌دانم از زحمات بی‌دریغ اساتید گرامی و بزرگوایم جناب آقای دکتر حمید هراتی‌زاده و جناب آقای دکتر محمد باقر رحمانی که موفقیت در این عرصه را مدیون زحمات، حمایت‌ها و پیگیری‌های دلسوزانه ایشان می‌دانم، نهایت تشکر و سپاسگزاری را داشته باشم. از تک تک اعضای خانواده به ویژه خواهر عزیزم و همه عزیزانی که در مراحل مختلف کار پژوهشی همواره از مساعدت و همدلی آن‌ها بهره‌مند شده‌ام، کمال تشکر را دارم.

چکیده

ساختارهایی که در ابعاد نانو متر هستند خواص فیزیکی و شیمیایی شگفت‌انگیزی را از خود نشان می‌دهند که این خواص متفاوت از خواص مشاهده شده در مواد حجمی می‌باشد. کاهش در ابعاد سبب بهبود یافتن اثرات وابسته به اندازه مانند نسبت سطح به حجم بسیار بالا می‌شود که این به نوبه خود بر خواص فیزیکی گوناگون مانند ساختار الکترونیکی، ساختار شبکه، فاصله بین اتمی و غیره اثر می‌گذارد. اکسید نیکل (NiO) یک نیم‌رسانای نوع p با ساختار کریستالی NaCl و گاف نواری $3/6 \text{ eV}$ است. در طی چند سال گذشته نانو ساختارهای NiO به سبب خواص الکتریکی و مغناطیسی مفید آن‌ها به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. این پروژه شامل دو مرحله از انجام آزمایشات می‌باشد. در مرحله اول نانو ساختارهای اکسید نیکل به روش عملیات حرارتی در اتمسفر اکسیژن سنتز شدند به این ترتیب که ابتدا قرص‌های نیکل تهیه و سپس تحت شرایط خاص اکسید شدند. در مرحله دوم فیلم‌های نازک اکسید نیکل به روش اسپری پایرولیز با آلایش‌های صفر و ۵۰ درصد کلرید لیتیم (LiCl) تهیه شدند و با توجه به اهمیت حسگری گازی نیم‌رساناهای اکسید فلزی، عملکرد حسگری گازی فیلم‌های نازک NiO سنتز شده برای غلظت‌های مختلف گاز مهم و پرکاربرد بخار استون در دماهای مختلف بررسی شد. نانو ساختارها و فیلم‌های نازک سنتز شده، بوسیله پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ روبشی الکترونی (SEM) و آنالیز EDX مشخصه‌یابی شدند.

فهرست مطالب

| | |
|-------------------|---|
| تقدیر و سپاسگزاری | ب |
| چکیده | ت |

فصل اول - معرفی اکسید نیکل

| | |
|--|----|
| ۱-۱ مقدمه | ۲ |
| ۲-۱ ساختار | ۴ |
| ۳-۱ خواص الکتریکی و اپتیکی | ۵ |
| ۱-۳-۱ مواد الکتروکرومیک | ۵ |
| ۲-۳-۱ انواع مواد الکتروکرومیک | ۶ |
| ۴-۱ کاربردهای اکسید نیکل | ۷ |
| ۱-۴-۱ پنجره‌های هوشمند | ۷ |
| ۵-۱ مروری کوتاه بر برخی از تکنیک‌های مشخصه‌یابی نانوساختارها | ۸ |
| ۱-۵-۱ پراش پرتو ایکس | ۹ |
| ۲-۵-۱ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی | ۱۱ |
| ۳-۵-۱ آنالیز EDX | ۱۲ |
| ۶-۱ انواع نانوساختارهای اکسید نیکل | ۱۳ |

فصل دوم - حسگرهای گازی

- ۱-۲ مقدمه‌ای بر حسگرهای گازی ۲۷
- ۲-۲ انواع حسگرهای گازی ۲۷
- ۳-۲ حسگرهای گازی نیم‌رسانا اکسید-فلزی ۲۹
- ۴-۲ خواص حسگرهای گازی ۳۰
- ۱-۴-۲ حساسیت ۳۰
- ۲-۴-۲ گزینش ۳۴
- ۳-۴-۲ زمان پاسخ / زمان بازگشت ۳۴
- ۵-۲ مروری بر مقاله‌های موجود دربارهٔ حسگرهای گازی بر پایهٔ نانوساختارهای اکسید نیکل . ۳۴

فصل سوم - مراحل آزمایشگاهی رشد نانوساختارهای اکسید نیکل به روش عملیات حرارتی

در اتمسفر اکسیژن و اسپری پایرولیز و آماده‌سازی لایهٔ حسگر گازی

- ۱-۳ مقدمه ۵۹
- ۲-۳ انواع روش‌های رشد نانوساختارهای اکسید نیکل ۵۹
- ۳-۳ تهیهٔ نانوساختارها به روش اسپری پایرولیز ۶۰
- ۱-۳-۳ جزئیات دستگاه اسپری پایرولیز ۶۰
- ۲-۳-۳ آماده‌سازی زیرلایه ۶۱

| | |
|----|---|
| ۶۲ | تهیه محلول ۳-۳-۳ |
| ۶۳ | پارامترهای لایه‌نشانی ۴-۳-۳ |
| ۶۴ | تهیه لایه‌های نازک نانوساختار به روش عملیات حرارتی در اتمسفر اکسیژن ۴-۳-۳ |
| ۶۴ | کوره الکتریکی تیوبی ۱-۴-۳ |
| ۶۵ | متعلقات کوره ۱-۱-۴-۳ |
| ۶۵ | سیستم خلأ به کار رفته ۲-۱-۴-۳ |
| ۶۶ | مراحل سنتز نانوساختارهای اکسید نیکل ۲-۴-۳ |
| ۶۷ | تهیه قرص‌های نیکل ۱-۲-۴-۳ |
| ۶۸ | عملیات حرارتی قرص‌ها ۲-۲-۴-۳ |
| ۶۹ | حسگر گازی ۵-۳ |
| ۷۰ | جزئیات دستگاه حسگر گازی ۱-۵-۳ |
| ۷۲ | آماده سازی لایه حسگر ۲-۵-۳ |
| ۷۲ | الکتروود گذاری ۱-۲-۵-۳ |

فصل چهارم- نتایج و بحث در مورد مورفولوژی و خواص ساختاری نانوساختارهای NiO و

نتایج مشخصه‌یابی حسگرهای گازی ساخته شده بر پایه لایه‌های نازک اکسید نیکل

| | |
|----|-----------------|
| ۷۵ | مقدمه ۱-۴ |
|----|-----------------|

- ۲-۴ بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نانوساختار اکسید نیکل تهیه شده به روش عملیات حرارتی در اتمسفر اکسیژن ۷۵
- ۱-۲-۴ معرفی نمونه‌های سنتز شده ۷۶
- ۲-۲-۴ بررسی اثر فاصله قرص‌ها از مرکز ناحیه بسیار گرم کوره بر مورفولوژی نمونه‌ها ۷۸
- ۳-۲-۴ بررسی اثر دما بر مورفولوژی نمونه‌ها ۷۹
- ۴-۲-۴ آنالیز عنصری نمونه‌ها ۸۰
- ۳-۴ بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نانوساختار اکسید نیکل تهیه شده به روش اسپری پایرولیز ۸۰
- ۱-۳-۴ مطالعه مورفولوژی سطح لایه‌ها ۸۱
- ۲-۳-۴ مطالعه خواص ساختاری لایه‌ها ۸۱
- ۴-۴ نتایج حاصل از حسگر لایه‌های نازک NiO سنتز شده به روش اسپری پایرولیز ۸۲
- ۱-۴-۴ زمان پاسخ و بازیابی حسگر لایه‌های نازک NiO سنتز شده به روش اسپری پایرولیز ۸۷
- ۵-۴ بحث و نتیجه‌گیری ۸۸
- ۱-۵-۴ عملیات حرارتی در اتمسفر اکسیژن ۸۹
- ۲-۵-۴ اسپری پایرولیز ۸۹
- ۳-۵-۴ حسگر گازی ۸۹
- منابع ۹۰

| شکل | فهرست شکل‌ها | صفحه |
|---------------|---|------|
| شکل ۱-۱ | ساختار هگزاگونال | ۴ |
| شکل ۲-۱ | ساختار مکعبی | ۵ |
| شکل ۳-۱ | طرح شماتیک یک پنجره هوشمند | ۷ |
| شکل ۴-۱ (الف) | دورنمایی از دستگاه پراش پرتو X مدل Bruker-AXS در دانشگاه دامغان (ب) محل قرار گرفتن نمونه | ۱۰ |
| شکل ۵-۱ | شمای یک شبکه بلوری برای نشان دادن قانون براگ | ۱۱ |
| شکل ۶-۱ (الف) | نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) به کار گرفته شده در مورفولوژی سطح نمونه‌ها در دانشگاه تهران و (ب) تصویر شماتیک از اجزای داخلی مسی‌عبور باریکه الکترونی تا سطح نمونه | ۱۲ |
| شکل ۷-۱ | تصویر SEM نانوسیم‌های NiO | ۱۴ |
| شکل ۸-۱ (الف) | تصویر TEM نانوسیم‌های NiO، در گوشه سمت راست بالا الگوی SAED گرفته شده از یک نانوسیم NiO منفرد نشان داده شده است. (ب) تصویر TEM یک نانوسیم منشعب شده، در گوشه سمت راست بالا طیف EDX یک نانوسیم منفرد نشان داده شده است | ۱۵ |
| شکل ۹-۱ | تصاویر SEM نانورق‌های NiO رشد یافته در محلول ۵۰ mM نیترات نیکل ۶ آبه در (الف) ۷۰ °C، (ب) ۹۰ °C و (ج) ۱۰۰ °C | ۱۷ |
| شکل ۱۰-۱ | نمونه XRD نانورق‌های NiO رشد یافته در یک محلول ۵۰ mM نیترات نیکل ۶ آبه در ۷۰ °C، ۹۰ °C و ۱۰۰ °C | ۱۸ |

- شکل ۱-۱۱ نانورق‌های NiO رشد یافته در غلظت‌های (الف) ۱۰ mM، (ب) ۳۰ mM، (ج) ۵۰ mM و (د) ۱۰۰ mM محلول نیترات نیکل ۶ آبه در ۹۰°C ۱۹
- شکل ۱-۱۲ تصویر شماتیک نانوصفحات NiO ۲۰
- شکل ۱-۱۳ تصاویر (الف) SEM (ب) TEM (ج و د) HRTEM نانوصفحات NiO متخلخل شش ضلعی ۲۱
- شکل ۱-۱۴ نمونه XRD نانوصفحات NiO شش ضلعی ۲۲
- شکل ۱-۱۵ (الف) نمونه‌های XRD فیلم‌های تهیه شده با غلظت‌های مختلف Ni در محلول پیش‌ماده و دمای زیرلایه ۴۵۰°C (ب) نمونه‌های XRD فیلم‌های NiO لایه‌نشانی شده در در دماهای زیرلایه مختلف برای غلظت ۰/۱M نیکل ۲۳
- شکل ۱-۱۶ نمونه‌های XRD فیلم‌های آلیاژ (Li:Ni)Ox گوناگون: (a) NiO بدون آلیش (b) (۰/۱۰) NiO:Li (c) (۰/۲۰) NiO:Li (d) (۰/۳۰) NiO:Li (e) (۰/۴۰) NiO:Li (f) (۰/۵۰) NiO:Li (g) (۰/۶۰) NiO:Li (h) (۰/۸۰) NiO:Li (i) (۰/۱۰۰) NiO:Li ۲۴
- شکل ۱-۱۷ تصاویر SEM فیلم‌های آلیاژ (Li:Ni)Ox و فیلم‌های بدون آلیش NiO (a) بدون آلیش (b) (۰/۲۰۰) NiO:Li (c) (۰/۴۰) NiO:Li (d) (۰/۵۰) NiO:Li (e) (۰/۶۰) NiO:Li (f) (۰/۱۰۰) NiO:Li ۲۵
- شکل ۲-۱ نمونه‌های XRD فیلم‌های نانو ذره NiO بازپخت شده در دماهای مختلف ۳۶
- شکل ۲-۲ میکروگراف الکترون روبشی فیلم نانو ذره NiO بازپخت شده در دمای ۴۰۰°C ۳۷
- شکل ۲-۳ منحنی‌های پاسخ دینامیک برای حسگر گازی نانو ذره NiO بازپخت نشده، در غلظت‌های مختلف در دمای اتاق ۳۸

- شکل ۲-۴ پاسخ حسگر بر حسب غلظت H_2S را در دمای اتاق برای حسگرهای گازی نانو ذره NiO بازپخت شده در دماهای مختلف ۳۹
- شکل ۲-۵ پاسخ حسگر بر حسب دمای بازپخت برای حسگرهای گازی نانو ذره NiO در غلظت‌های مختلف H_2S در دمای اتاق ۴۰
- شکل ۲-۶ پاسخ حسگر بر حسب دما برای 10 ppm گاز H_2S برای حسگرهای گازی نانو ذره NiO بازپخت شده در دماهای مختلف ۴۱
- شکل ۲-۷ پاسخ حسگر بر حسب دمای بازپخت برای حسگرهای گازی نانو ذره NiO در 10 ppm گاز H_2S در دماهای کار آنها ۴۲
- شکل ۲-۸ پاسخ حسگر بر حسب غلظت H_2S برای حسگرهای گازی نانو ذره NiO بازپخت شده در دماهای مختلف در دمای کار آنها ۴۳
- شکل ۲-۹ پاسخ حسگر بر حسب غلظت NO_2 در دمای اتاق برای حسگرهای گازی نانو ذره NiO بازپخت شده در دماهای مختلف ۴۴
- شکل ۲-۱۰ منحنی‌های پاسخ دینامیک برای چند غلظت NO_2 در دمای اتاق برای حسگر گازی نانو ذره NiO بازپخت نشده ۴۵
- شکل ۲-۱۱ پاسخ حسگر بر حسب دما در 10 ppm گاز NO_2 در دمای اتاق برای حسگرهای گازی نانو ذره NiO بازپخت شده در دماهای مختلف ۴۵
- شکل ۲-۱۲ پاسخ حسگر بر حسب دمای بازپخت در 10 ppm گاز NO_2 برای حسگرهای گازی نانو ذره NiO بازپخت شده، در دمای کار آنها ۴۶
- شکل ۲-۱۳ پاسخ حسگر بر حسب غلظت NO_2 برای حسگرهای گازی نانو ذره NiO بازپخت شده، در

دمای کار آن‌ها ۴۶

شکل ۱۴-۲ (الف-ه) تصاویر SEM و (و) نمونه‌های XRD محصولات به دست آمده در دماهای هیدروترمال مختلف به مدت ۱۲ ساعت. (الف) 100°C ، (ب) 140°C ، (ج) 180°C ، (د و ه) 220°C ۴۸

شکل ۱۵-۲ (الف) تصاویر TEM پیش‌ماده‌های $\text{NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ تهیه شده در دمای 220°C به مدت ۱۲ ساعت (ب) تصاویر TEM با بزرگ‌نمایی زیاد از مستطیل‌های I-III در (الف) ۵۰

شکل ۱۶-۲ تصاویر TEM محصولات به دست آمده بعد از بازپخت پیش‌ماده‌های $\text{NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ در 180°C (الف و ب) و 220°C (ج و د) در هوا در دمای 400°C به مدت ۲ ساعت ۵۱

شکل ۱۷-۲ نمونه‌های XRD محصولات به دست آمده بعد از بازپخت پیش‌ماده‌های $\text{NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ در 180°C (الف) و 220°C (ب) در هوا در دمای 400°C به مدت ۲ ساعت ۵۲

شکل ۱۸-۲ تصاویر SEM محصولات به دست آمده از بازپخت پیش‌ماده‌های $\text{NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ تهیه شده در 220°C به مدت ۱۲ ساعت، در هوا در دمای 400°C به مدت ۲ ساعت ۵۳

شکل ۱۹-۲ تصویر SEM پودرهای NiO ۵۳

شکل ۲۰-۲ منحنی‌های پاسخ مبتنی بر (I) نانوسیم‌های طویل (II) نانوسیم‌ها و (III) پودرهای NiO نسبت به غلظت‌های مختلف (الف) تولوئن، (ب) اتانول، (ج) استون، (د) تری‌اتیل‌آمین و (ه) متانول در دمای 350°C ۵۴

شکل ۲۱-۲ منحنی‌های پاسخ حسگرهای مبتنی بر (I) نانوسیم‌های طویل (II) نانوسیم‌ها و (III) پودرهای NiO نسبت به غلظت‌های مختلف (الف) تولوئن، (ب) اتانول، (ج) استون، (د) تری‌اتیل‌آمین و

- ۵۵ (ه) متانول
- شکل ۱-۳ دستگاه اسپری استفاده شده در این تحقیق Spray Coating System.S.C.S.86 در دانشگاه شاهرود. ۶۰
- شکل ۲-۳ محلول اولیه برای سنتز فیلم‌های نازک NiO. ۶۳
- شکل ۳-۳ تصویر کوره الکتریکی و متعلقات آن (آزمایشگاه تحقیقاتی نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود) ۶۵
- شکل ۴-۳ تصویر دستگاه پرس به کار رفته ۶۷
- شکل ۵-۳ تصویر قرص نیکل تهیه شده ۶۸
- شکل ۶-۳ طرح شماتیک کوره الکتریکی تیوبی و محل قرارگیری قرص‌ها ۶۸
- شکل ۷-۳ تصویر قرص بعد از عملیات حرارتی ۶۹
- شکل ۸-۳ سیستم اندازه‌گیری حسگری به کار رفته ۷۰
- شکل ۹-۳ دستگاه تبخیر حرارتی موجود در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود ۷۳
- شکل ۱۰-۳ قطعه حسگری آماده شده با لایه نازک NiO سنتز شده به روش اسپری پایرولیزیز .. ۷۳
- شکل ۱-۴ تصاویر SEM نمونه‌های واقع در مکان‌های (الف) A₁، (ب) A₂، (ج) A₃ و (د) A₄ در دمای ۱۰۰۰°C ۷۸
- شکل ۲-۴ تصاویر SEM نمونه‌های واقع در مکان A₂ در دماهای (الف) ۹۵۰ °C، (ب) ۱۰۰۰ °C و (ج) ۱۰۵۰ °C. ۷۹
- شکل ۳-۴ طیف EDX مربوط به نانوصفحات NiO نمونه A₃ در دمای ۱۰۰۰ °C (دستگاه EDX به

- کار رفته در دانشکده مواد دانشگاه تهران) ۸۰
- شکل ۲-۴ تصاویر SEM مربوط به (الف) لایه نازک NiO خالص و (ب) لایه نازک NiO با آلیش ۵۰٪ کلرید لیتیم ۸۱
- شکل ۳-۴ طیف XRD مربوط به (a) لایه نازک NiO خالص و (b) لایه نازک NiO با آلیش ۵۰٪ کلرید لیتیم ۸۲
- شکل ۶-۴ حساسیت حسگر A به بخار استون در دماهای مختلف ۸۴
- شکل ۷-۴ حساسیت حسگر B به بخار استون در دماهای مختلف ۸۴
- شکل ۸-۴ مقایسه اثر دما بر پاسخ حسگر برای حسگرهای A و B ۸۵
- شکل ۹-۴ نمودار حساسیت بر حسب غلظت برای حسگرهای A و B در دماهای کار مربوطه ۸۶
- شکل ۱۰-۴ حساسیت حسگر A به غلظت‌های مختلف بخار استون در دمای کار 150°C ۸۶
- شکل ۱۱-۴ حساسیت حسگر B به غلظت‌های مختلف بخار استون در دمای کار 300°C ۸۷
- شکل ۱۲-۴ زمان پاسخ و بازیابی حسگر A نسبت به 4000 ppm بخار استون در دمای کار 150°C ۸۷
- شکل ۱۳-۴ زمان پاسخ و بازیابی حسگر B نسبت به 4000 ppm بخار استون در دمای کار 300°C ۸۸

| صفحه | فهرست جدول‌ها | جدول |
|------|---------------|--|
| ۳۶ | | جدول ۱-۲ اندازه متوسط بلورک نانو ذرات NiO بعد از بازپخت |
| ۴۹ | | جدول ۲-۲ نسبت‌های ظاهری نانوسیم‌های $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ بدست آمده با تغییر دمای واکنش هیدروترمال و زمان |
| ۷۶ | | جدول ۱-۴ مشخصات نمونه‌های سنتز شده |

فصل اول

معرفی اکسید نیکل

اکسیدهای نیکل ممکن است به صورت‌های گوناگون مانند NiO، NiO₂، NiO₄ و Ni₂O₃ وجود داشته باشند [۱]. این اکسیدها به صورت پودرهای سیاه یا سبز رنگ موجود هستند که شکل سیاه آن‌ها از نظر شیمیایی واکنش‌پذیر است در حالی که شکل سبز آن‌ها بی‌اثر و دیرگداز می‌باشد. اکسید مورد نظر ما در این پایان‌نامه NiO می‌باشد که به این اکسید، Green nickel oxide، Nickel monoxide و Nickelous oxide هم گفته می‌شود.

NiO کپه‌ای، مقاومت ویژه و نقطه ذوب (حدود ۲۰۰۰ °C) خیلی بالایی دارد بنابراین می‌تواند در کاربردهای دمای بالا مورد استفاده قرار بگیرد [۱]. NiO یکی از معروف‌ترین مواد الکتروکرومیک^۱ بعد از اکسید تنگستن است. به عنوان یک ماده الکتروکرومیک، به سبب بازده الکتروکرومیک (η) بالا،

$$\Delta (\text{optical density}) = \eta \times \Delta (\text{charg density}) \quad (1-1)$$

برگشت‌پذیری دوره‌ای، پایداری و رنگ‌آمیزی خاکستری که در تکنولوژی پنجره‌های هوشمند مفید است مزایای ویژه‌ای دارد [۲]. NiO یک ماده الکتروکرومیک آندی است که می‌تواند در ترکیب با یک ماده الکتروکرومیک کاتدی مانند اکسید تنگستن (WO₃) استفاده شود [۳].

اکسید نیکل بدون آرایش دارای انرژی گاف نواری مستقیم و پهن در گستره ۳/۶-۴/۰ eV و چگالی ۶/۶۷ g/cm³ است. هنگامی که در حضور هوا گرم می‌شود به خاطر تولید تهی‌جاها Ni²⁺ در ساختار NiO، نیم‌رساندگی نوع-p نشان می‌دهد [۱]. الکترودهای ساخته شده با ذرات NiO نانو بلورین، نسبت به مواد سرامیکی معمولی ظرفیت بالاتری را نشان می‌دهند. از خواص مغناطیسی اکسید نیکل این است که یک ماده آنتی‌فررومغناطیس می‌باشد، هنگامی که اندازه بلورک از مرتبه چند نانو متر می‌شود، سوپرپارامغناطیس یا سوپرآنتی‌فررومغناطیس می‌شود. در حالت کلی خواص اپتیکی و

1- Electrochromic material

الکتریکی NiO به استوکیومتری (تناسب عنصری)^۱ و همچنین نقایص ساختاری آن بستگی دارند.

NiO یک مدل نیم‌رسانا با رسانندگی حفره (نیم‌رسانای نوع-p) در نظر گرفته می‌شود. تناسب عنصری NiO تقریباً به وسیله رنگ نمونه نشان داده می‌شود. رنگ NiO تا حد زیادی به حضور حالت‌های ظرفیت بالاتر نیکل حساس است. تهی‌جای کاتیون نیکل و یا اکسیژن میانین در بلورک‌های NiO منجر به NiO_x غیر استوکیومتری می‌شود. NiO استوکیومتری یک عایق با مقاومت ویژه از مرتبه $10^{13} \Omega$ در دمای اتاق است و تا حد زیادی به اکسید شدن مقاوم است. پایداری شیمیایی بسیار خوب همراه با خواص اپتیکی، الکتریکی و مغناطیسی جالب، NiO را کاندیدای بسیار خوبی برای اسباب الکتروکرومیک می‌سازد [۴].

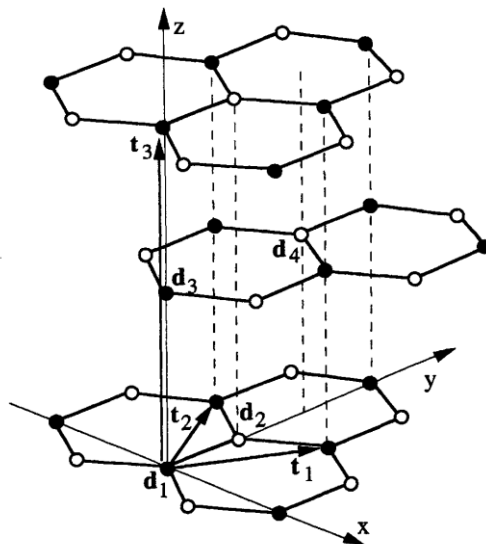
NiO به عنوان یک اکسید رسانای شفاف دارای ترکیبی از رسانندگی الکتریکی و شفافیت اپتیکی می‌باشد. محدودیت کوانتومی الکترون‌ها که به وسیله چاه کوانتومی نانو ساختارها ایجاد می‌شود از ابزارهای قوی برای کنترل خواص الکتریکی، اپتیکی، مغناطیسی و ترموالکتریک مواد فعال حالت جامد است. اکسید نیکل به عنوان نوعی ماده فعال مهم در طی دهه‌های متوالی مورد تحقیقات گسترده قرار گرفته است. به خاطر اثر حجم، اثر اندازه کوانتومی و اثر سطح نانو بلورهای اکسید نیکل، انتظار می‌رود که نسبت به ذرات با اندازه میکرونی NiO دارای خواص بهتر و مفیدتری باشند [۵].

اکسید نیکل در اسیدها و محلول‌های هیدروکسید آمونیوم قابل حل است. در آب گرم و سرد و محلول‌های سوزان حل نمی‌شود. هنگامی که تا $400^\circ C$ گرم می‌شود می‌تواند اکسیژن را جذب کند و به Ni_2O_3 تبدیل شود. هنگامی که تا $600^\circ C$ گرم می‌شود دوباره به NiO تبدیل می‌شود.

۲-۱ ساختار

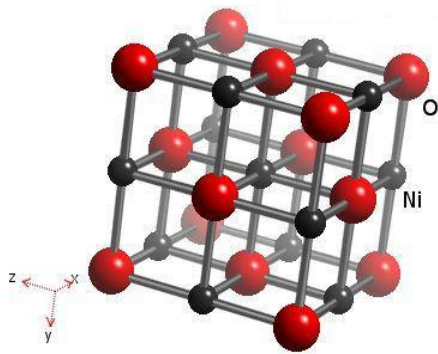
اکسید نیکل دارای ساختارهای آمورف و بلورین می‌باشد که بسته به مکانیزم به کار رفته برای رشد و شرایط رشد، انواع مختلفی از ساختارهای بلورین برای اکسید نیکل شناسایی شده‌اند.

یکی از ساختارهای بلورین اکسید نیکل، ساختار هگزاگونال با ثابت‌های شبکه $a=0.295 \text{ nm}$ و $c=0.723 \text{ nm}$ است [۶]. این ساختار در شکل ۱-۱ نشان داده شده است.



شکل ۱-۱: ساختار هگزاگونال

ساختار بلورین دیگر، یک ساختار مکعبی مانند ساختار کلرید سدیم (NaCl) با پارامتر شبکه $a=4.195 \text{ \AA}$ می‌باشد [۷] که در شکل ۲-۱ نشان داده شده است.



شکل ۱-۲: ساختار مکعبی

۳-۱ خواص الکتریکی و اپتیکی

خواص الکتریکی فیلم‌های نازک NiO نشان می‌دهد که آن‌ها نیم‌رساناهای نوع-p هستند. مقاومت ویژه این فیلم‌ها می‌تواند با افزایش غلظت حفره کاهش یابد. کاهش مقاومت ویژه به وسیلهٔ افزایش تعداد نقص‌های ذاتی مانند تهی‌جاها، اکسیژن میانین و یا به وسیلهٔ آلودگی با یون‌های تک ظرفیت مانند لیتیم می‌تواند به دست آید [۸]. یکی از مهم‌ترین خواص اپتیکی و الکتریکی اکسید نیکل خاصیت الکتروکرومیک آن است که به این خاصیت، خاصیت اپتوالکتریکی هم گفته می‌شود. در همین راستا به معرفی مواد الکتروکرومیک و انواع مواد الکتروکرومیک می‌پردازیم.

۱-۳-۱ مواد الکتروکرومیک

موادی که قادر هستند خواص اپتیکی خود را به عنوان یک پاسخ به محرک خارجی تغییر دهند به عنوان کروموزنیک^۱ شناخته می‌شوند. این تغییر در خواص اپتیکی می‌تواند از طریق پرتودهی با نور

1-Chromogenic

(مواد فوتوکرومیک^۱)، تغییر در دما (مواد ترموکرومیک^۲) و به کار بردن یک ولتاژ الکتریکی (مواد الکتروکرومیک^۳) اتفاق بیفتد [۹].

اثر الکتروکرومیک برای نخستین بار در سال ۱۹۶۰ در فیلم‌های نازک اکسیدهای فلزات واسطه مانند WO_3 و MoO_3 کشف شد. هنگامی که یک اختلاف پتانسیل به دو سر یک ماده الکتروکرومیک اعمال می‌شود می‌تواند در جریان اکسایش و کاهش الکتروشیمیایی خواص اپتیکی خود را تغییر دهد. خواص اپتیکی باید برگشت‌پذیر باشند، به این معنی که اگر قطبش ولتاژ تغییر داده شود حالت اولیه باید قابل بازیافت باشد. در فرآیند الکتروکرومیسم^۴ یک ماده می‌تواند تحت تأثیر میدان یا جریان الکتریکی اعمال شده تغییر رنگ پایا و برگشت‌پذیر نشان دهد [۱۰]. از میان مواد الکتروکرومیک آلی و غیر آلی بسیار، اکسیدهای فلزات واسطه بیشتر مطالعه شده‌اند زیرا آن‌ها تغییر قابل توجهی در استوکیومتری نشان می‌دهند [۱۱].

۱-۳-۲ انواع مواد الکتروکرومیک

مواد الکتروکرومیک دو نوع هستند: ۱- مواد الکتروکرومیک کاتدی که به محض کسب یون یا الکترون تغییر رنگ می‌دهند. ۲- مواد الکتروکرومیک آنودی که به محض از دست دادن یون یا الکترون تغییر رنگ می‌دهند.

اکسید تنگستن (WO_3) یک ماده الکتروکرومیک کاتدی است که به محض کسب یون یا الکترون آبی رنگ می‌شود. اکسید نیکل (NiO) یک ماده الکتروکرومیک آنودی است که به محض از دست دادن یون یا الکترون خاکستری رنگ می‌شود. در صورت معکوس شدن فرآیندها این مواد، شفاف می‌شوند [۱۲].

2- Photochromic materials
3- Thermochromic materials
4- Electrochromic materials
1-Electrochromism

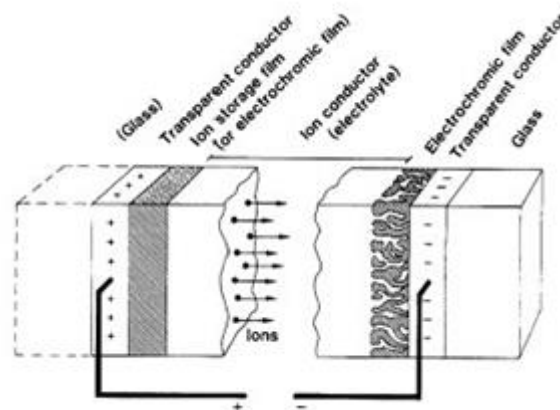
۴-۱ کاربردهای اکسید نیکل

از جمله کاربردهای NiO می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

نیم‌رسانای نوع-p شفاف [۱۴-۱۳]، کاتالیزور [۱۵]، حسگر گازی برای انواع مختلفی از گازها [۱۶]، الکتروود در باتری‌های یون لیتیم [۱۷]، فیلم‌های الکتروکرومیک [۱۸]، لایه آنتی‌فرومغناطیس [۱۹]، سلول‌های خورشیدی [۲۰]، سوپرخازن‌های الکتروشیمیایی [۲۱-۲۳]، دستگاه‌های فوتوولتایی [۲۴] و پنجره‌های هوشمند [۲۵]. در این میان به کاربرد NiO در حسگرهای گازی (فصل دوم) و پنجره‌های هوشمند می‌پردازیم.

۱-۴-۱ پنجره‌های هوشمند

یک پنجره هوشمند متشکل از تعدادی لایه می‌باشد. پنج لایه که بین دو زیرلایه به صورت طبقه طبقه روی هم قرار گرفته‌اند. جنس زیرلایه‌ها از شیشه می‌باشد و لایه‌ها عبارتند از: فیلم‌های نازک الکتروکرومیک (یک فیلم نازک الکتروکرومیک آندی مانند NiO و یک فیلم نازک الکتروکرومیک کاتدی مانند WO_3)، لایه‌های رسانای شفاف، رسانای یون (الکترولیت حاوی یون‌ها) [۱۲]. در شکل ۳-۱ طرح شماتیک یک پنجره هوشمند نشان داده شده است.



شکل ۳-۱: طرح شماتیک یک پنجره هوشمند [۲۶].

مناسب‌ترین لایه‌های رسانای شفاف، ITO (اکسید قلع آلایش شده با ایندیم که روی زیرلایه‌های شیشه‌ای لایه‌نشانی شده) و FTO (اکسید قلع آلایش شده با فلئور که روی زیرلایه‌های شیشه‌ای لایه‌نشانی شده) هستند. رسانای یون می‌تواند یک فیلم نازک یا یک ماده کپه‌ای باشد، در کاربرد صنعتی یک ماده جامد ترجیح داده می‌شود در حالی که الکترولیت‌های مایع (اغلب محلول 0.1 M هیدروکسید پتاسیم) برای کار پژوهشی مناسب هستند. از یون‌های الکترواکتیو مختلفی می‌توان در الکترولیت استفاده کرد به هر حال یون‌های با سایز کوچک مانند Li^+ و H^+ به جهت تحرک بیش‌تر آن‌ها تحت تاثیر میدان الکتریکی اعمال شده، ترجیح داده می‌شوند. ولتاژ DC مورد نیاز از مرتبه 1 eV است. هنگامی که یک اختلاف پتانسیل به یک پنجره هوشمند اعمال می‌شود (همان طور که در شکل نشان داده شده، هر یک از قطب‌های منبع تغذیه به یکی از لایه‌های رسانای شفاف وصل می‌شود. این لایه‌ها فقط الکترون‌ها را هدایت می‌کنند در حالی که فیلم‌های الکتروکرومیک لایه‌نشانی شده روی این لایه‌ها علاوه بر الکترون‌ها یون‌ها را نیز هدایت می‌کنند) یک میدان الکتریکی در داخل الکترولیت ایجاد می‌شود که باعث جدایی یون‌های مثبت و منفی موجود در الکترولیت می‌شود. NiO به عنوان قطب مثبت در ساختمان پنجره هوشمند استفاده می‌شود، بنابراین یون‌های منفی را هدایت کرده و با آن‌ها واکنشی به صورت زیر انجام می‌دهد و در طی این واکنش رنگی می‌شود (خاکستری رنگ). این واکنش یک واکنش اکسایشی است [۲۶].



(بی‌رنگ) (خاکستری رنگ)

۱-۵ مروری کوتاه بر برخی از تکنیک‌های مشخصه‌یابی نانو ساختارها

قابلیت بررسی نانوساختار، در واقع به پیشرفت تجهیزات و تکنیک‌های مشخصه‌یابی فیزیکی و ساختاری بستگی دارد. درک ساختار نانو مواد با تعیین رابطه بین خواص ساختاری و کاربرد آن‌ها امکان‌پذیر است. نانوتکنولوژی، افق‌های جدیدی را برای تکنیک‌های تعیین خواص فیزیکی مواد

نانو مقیاس باز کرده است. امروزه تعیین خواص نانو مواد به منظور کاربردی تر شدن این ساختارها، مورد توجه بسیاری از محققان و سرمایه گذاران قرار گرفته است. در این پایان نامه خواص ساختاری نانو ساختارها و لایه های نازک به وسیله پراش پرتو ایکس^۱ (XRD) میکروسکوپ روبشی الکترونی گسیل میدانی^۲ (FESEM) و EDX مورد مطالعه قرار گرفته اند.

۱-۵-۱ طیف سنجی پراش پرتو ایکس

طیف پراش پرتو ایکس روشی مرسوم است که برای شناسایی ساختار بلوری نانو ساختارها استفاده می شود. شکل ۱-۴ نمونه ای از دستگاه پراش پرتو X را نشان می دهد. نمونه ها در محل مورد نظر قرار گرفته و پرتویی با خط تابش $Cu\ K\alpha$ با طول موج $1/54$ آنگستروم به سطح نمونه فرود می آید. از آنجا که نگه دارنده نمونه قابل چرخش است تابش فرودی می تواند با زوایای مختلف سطح نمونه را جاروب کند. پارامترهای مهمی از نانو ساختارها نظیر نوع ساختار بلوری (با توجه به موقعیت قله ها و مقایسه آن با کارت های استاندارد^۳ JCPDS) و راستای رشد ترجیحی را می توان یافت. هم چنین به کمک این داده ها می توان اندازه بلورک ها و ثابت های شبکه ای ماده مورد نظر را به شرح ذیل محاسبه کرد.

1- X-Ray diffraction

2- Field Emission Scanning electron microscope

3- Joint Committee of Powder Diffraction Society



شکل ۴-۱: (الف) دورنمایی از دستگاه پراش پرتو X مدل Bruker-AXS در دانشگاه دامغان (ب) محل قرار گرفتن نمونه

به منظور تعیین ثابت‌های شبکه‌ای یک بلور (بس‌بلور) لازم است از فاصله بین صفحات بلوری (d)

اطلاع داشته باشیم. برای این مقصود می‌توان از قانون براگ به صورت [۲۷]:

$$2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = n\lambda \quad (3-1)$$

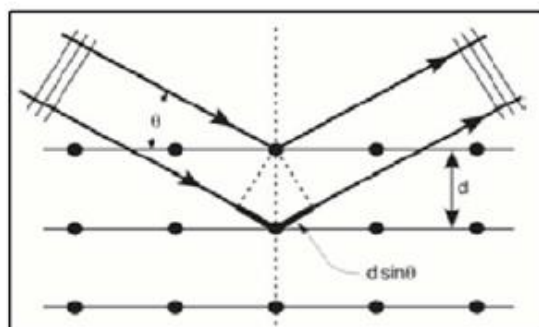
استفاده کرد. در این رابطه d_{hkl} فاصله بین صفحات مجاور در راستای hkl (شکل ۵-۱)، θ زاویه پراش،

n مرتبه پراش، λ طول موج پرتو X است. اکنون با معلوم شدن d و با استفاده از رابطه زیر برای

ساختارهای شش گوشه [۲۸]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (4-1)$$

می‌توان a و c ثابت‌های شبکه ماده مورد نظر را یافت.

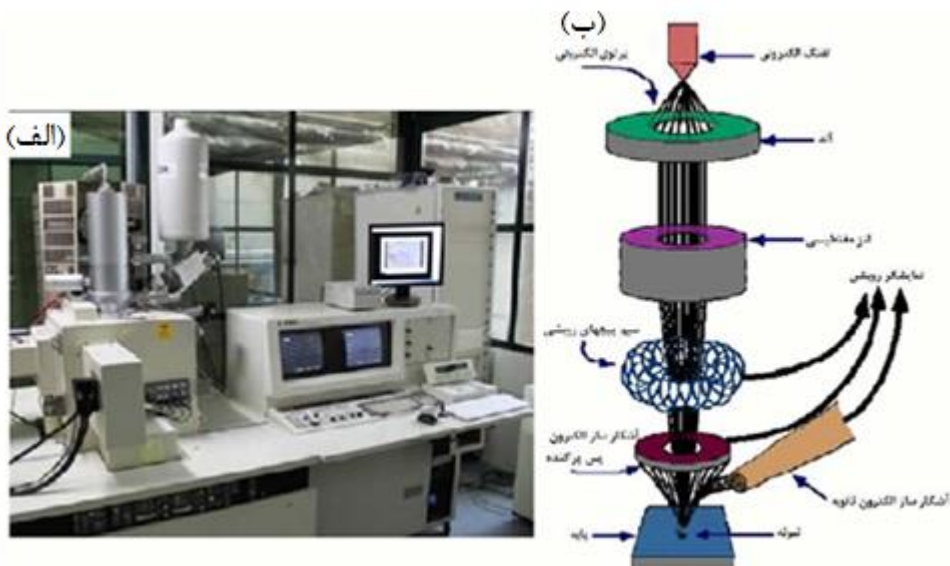


شکل ۱-۵: شمای یک شبکه بلوری برای نشان دادن قانون براگ [۲۷].

۱-۵-۲ میکروسکوپ روبشی الکترونی گسیل میدانی

برخلاف میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی که منبع باریکه آن از الکترون‌های گسیلی (تفنگ الکترونی) بر اثر گسیل گرما یونی از فیلامان یا رشته تنگستنی حاصل می‌شود، در میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی گسیل میدانی از اعمال یک میدان الکتریکی برای تولید پرتو الکترونی مبتنی بر پدیده تونل‌زنی استفاده می‌شود. اعمال یک میدان قوی بر سطح فلز سبب کاهش سد پتانسیل الکترون می‌شود و احتمال پدیده تونل‌زنی از سطح فلز افزایش یافته و شار بزرگی از الکترون‌ها ایجاد می‌گردد. مقدار بار گسیل شده در این فرآیند به بزرگی میدان الکتریکی اعمال شده بستگی دارد. معمولاً برای به دست آوردن بهره هر چه بیشتر برای تولید جریان الکترونی لازم است از فلزی با نوک بسیار تیز استفاده کرد و برای جلوگیری از اکسید شدن نوک فلز به خلأ بسیار بالا نیاز است. الکترون‌های ایجاد شده را می‌توان به کمک میدان‌های مغناطیسی (مرسوم به لنز مغناطیسی) کانونی کرده و باریکه الکترونی مناسبی تولید کرد. در اثر برخورد باریکه الکترونی با ماده، الکترون‌های ثانویه تولید می‌شوند. علاوه بر الکترون‌های ثانویه، الکترون‌های پس پراکنده شده (بازگشتی) نیز وجود دارند. پرتو الکترون‌های ثانویه که از نزدیکی سطح ساطع می‌شوند، حاوی اطلاعاتی از مشخصات سطحی یا توپوگرافی سطح نمونه هستند، در صورتی که پرتو الکترون‌های پس پراکنده حاوی اطلاعاتی در رابطه

با ترکیب شیمیایی ماده می‌باشند [۲۹]. در آماده سازی نمونه مواد نارسانا، معمولاً سطح نمونه با لایه نازکی از کربن، طلا یا آلیاژ طلا پوشش داده می‌شود. علت این امر آن است که باید بین نمونه و پایه اتصال الکتریکی برقرار شود و نمونه‌های ریز نظیر پودرها باید روی یک لایه نازک رسانا پخش شده و کاملاً خشک شوند. نمونه‌ها باید عاری از مایعاتی با فشار بخار بالا مانند آب، محلول‌های پاک‌کننده آلی و فیلم‌های روغنی باقیمانده باشند. شکل ۱-۶ نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM ; Hitachi S- 4160) به همراه طرح شماتیک از آن نشان می‌دهد.



شکل ۱-۶: (الف) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) به کار گرفته شده در مورفولوژی سطح نمونه‌ها در دانشگاه تهران و (ب) تصویر شماتیک از اجزای داخلی مسیر عبور باریکه الکترونی تا سطح نمونه

۱-۵-۳ آنالیز EDX

EDX مخفف کلمات Energy Dispersive X ray است، که برخی اوقات به آن EDS یا EDAX

هم می‌گویند. این تکنیک روشی برای مشخص کردن ترکیب عنصری یک نمونه یا بخشی از یک نمونه است. EDX به تنهایی به کار نمی‌رود بلکه سیستمی است که به همراه میکروسکوپ الکترونی عبوری بوده و در حقیقت بخشی از این میکروسکوپ به شمار می‌رود. در این روش سطح نمونه توسط یک اشعه الکترونی درون میکروسکوپ تحت بمباران قرار گرفته و با برخورد الکترون‌های این اشعه به الکترون‌های مربوط به اتم‌های نمونه تحت بررسی، برخی از الکترون‌ها از جای خود خارج می‌شوند. با توجه به این که جای اتم‌ها نمی‌تواند خالی بماند و بایستی به حالت تعادل برسند، الکترون‌هایی از لایه‌های بالاتر اتمی به این جای خالی مهاجرت کرده و جای آن را پر می‌کنند. برای انجام این عمل الکترون‌های لایه‌های بالاتر که انرژی بیشتری دارند، بایستی بخشی از انرژی خود را از دست بدهند تا به سطح انرژی لایه جدید رسیده و پایدار شوند که این انرژی به صورت اشعه ایکس منتشر می‌شود. مقدار انرژی آزاد شده به نوع لایه‌ها بستگی دارد، هم لایه‌ای که الکترون از آن جدا شده و هم لایه‌ای که الکترون به آن مهاجرت می‌کند. از طرفی اشعه ایکس اتم‌های هر عنصر، مقدار انرژی منحصر به فردی در حین انتقال از لایه‌ای به لایه دیگر اتمی از خود ساطع می‌کنند. بنابراین با اندازه‌گیری مقدار انرژی موجود در اشعه ایکس آزاد شده در یک نمونه در حین بمباران توسط اشعه الکترونی می‌توان نوع اتم موجود را مشخص نمود. خروجی یک آنالیز EDX، طیف EDX است. طیف EDX فقط یک نمودار است که بر اساس دریافت انرژی ایکس از هر سطح انرژی رسم شده است. هر یک از پیک‌ها مختص یک اتم بوده و بنابراین نشانگر فقط یک عنصر می‌باشند. پیک‌های با ارتفاع بیشتر در طیف به معنی غلظت بیشتر عنصر مورد نظر در نمونه است.

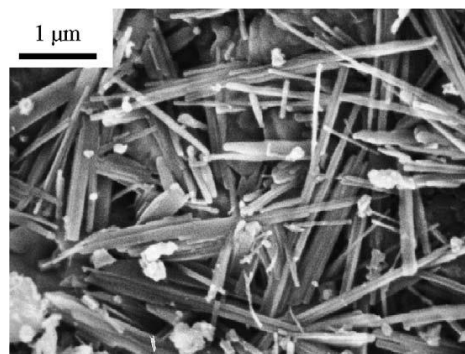
۱-۶ انواع نانو ساختارهای اکسید نیکل

در سال‌های اخیر نانومواد یک بعدی مانند نانومیله‌ها^۱ (NTs)، نانوسیم‌ها^۱ (NWS)،

1- Nanorods

نانولوله‌ها^۲ (NTs) و نانوکمربندها^۳ (NBS)، به خاطر کاربردهای تکنولوژیکی گوناگون در دستگاه‌های نانویی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۳۰]. انواع مختلفی از نانو ساختارها برای اکسید نیکل توسط گروه‌های مختلف و با پارامترهای مختلف سنتز شده‌اند که در این بخش به معرفی برخی از آنها می‌پردازیم:

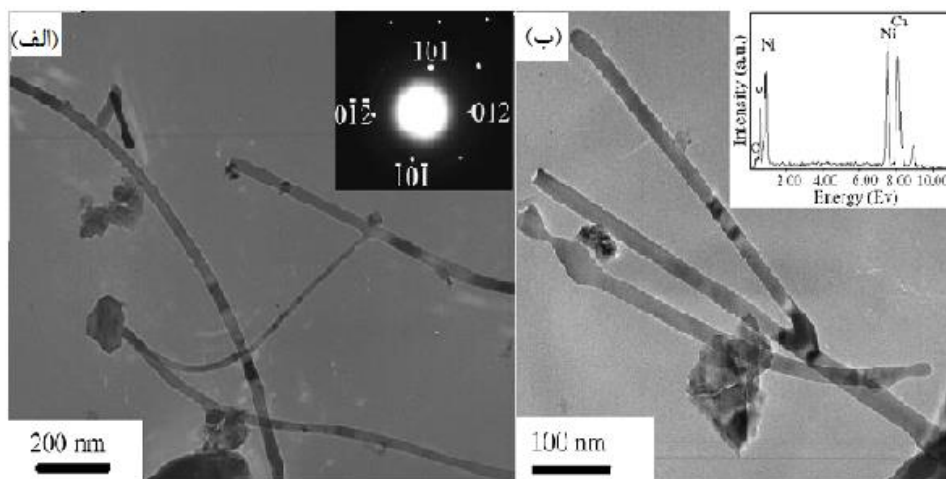
۱- یانگ و همکاران [۳۱] نانوسیم‌های NiO را به روش سل ژل و بازپخت بعد از آن سنتز کردند. به این ترتیب که ابتدا ۵ g نیترات نیکل ۶ آبه ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) و ۷/۵ g اسید سیتریک ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) در ۱۰۰ mL الکل خالص حل شدند تا این که یک محلول شفاف تشکیل شد، سپس محلول در یک کوره در دمای 120°C نگه داشته شد تا تمام الکل تبخیر شود و یک خمیر سبز رنگ تشکیل شود. بعد از فرآیند سل-ژل، خمیر داخل یک بوتله کوارتز در مرکز یک کوره لوله کوارتز قرار داده شد و در دمای 750°C به مدت ۸ ساعت در هوا بازپخت شد. الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه سنتز شده شامل دو مجموعه از پیک‌ها می‌باشد که به ترتیب با اکسید نیکل هگزاگونال ($a=0/205$ nm و $b=0/723$ nm) و نیکل مکعبی متناظر هستند. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) شامل مجموعه‌های زیادی از نانوسیم‌ها می‌باشد (شکل ۷-۱).



-
- 2- Nanowires
 - 1- Nanotubes
 - 2- Nanobelts

شکل ۱-۷: تصویر SEM نانوسیم‌های NiO [۳۱]

تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانوسیم‌ها نشان می‌دهد که اندازه جانبی نانوسیم‌ها در حدود ۲۰-۶۰ nm می‌باشد و برخی از نانوسیم‌ها منشعب می‌شوند. الگوی SAED^۱ یک نانوسیم منفرد نشان می‌دهد که نانوسیم‌ها تک‌بلورین هستند و این الگو می‌تواند با NiO هم‌گراگونال با ثابت‌های شبکه $a=0.295$ nm و $c=0.723$ nm نشان داده شود که با نتایج به دست آمده از نمونه XRD سازگار است. طیف EDX^۲ یک نانوسیم منفرد نشان می‌دهد که مولفه‌های Ni و O برای NiO استوکیومتریک هستند و پیک‌های Cu و C در طیف EDX از توری مسی استفاده شده برای نگه داشتن نمونه‌ها برای مشاهده TEM ناشی می‌شوند (شکل ۱-۸).



شکل ۱-۸: (الف) تصویر TEM نانوسیم‌های NiO، در گوشه سمت راست بالا الگوی SAED گرفته شده از یک

نانوسیم NiO منفرد نشان داده شده است. (ب) تصویر TEM یک نانوسیم منشعب شده، در گوشه سمت راست بالا

طیف EDX یک نانوسیم منفرد نشان داده شده است [۳۱].

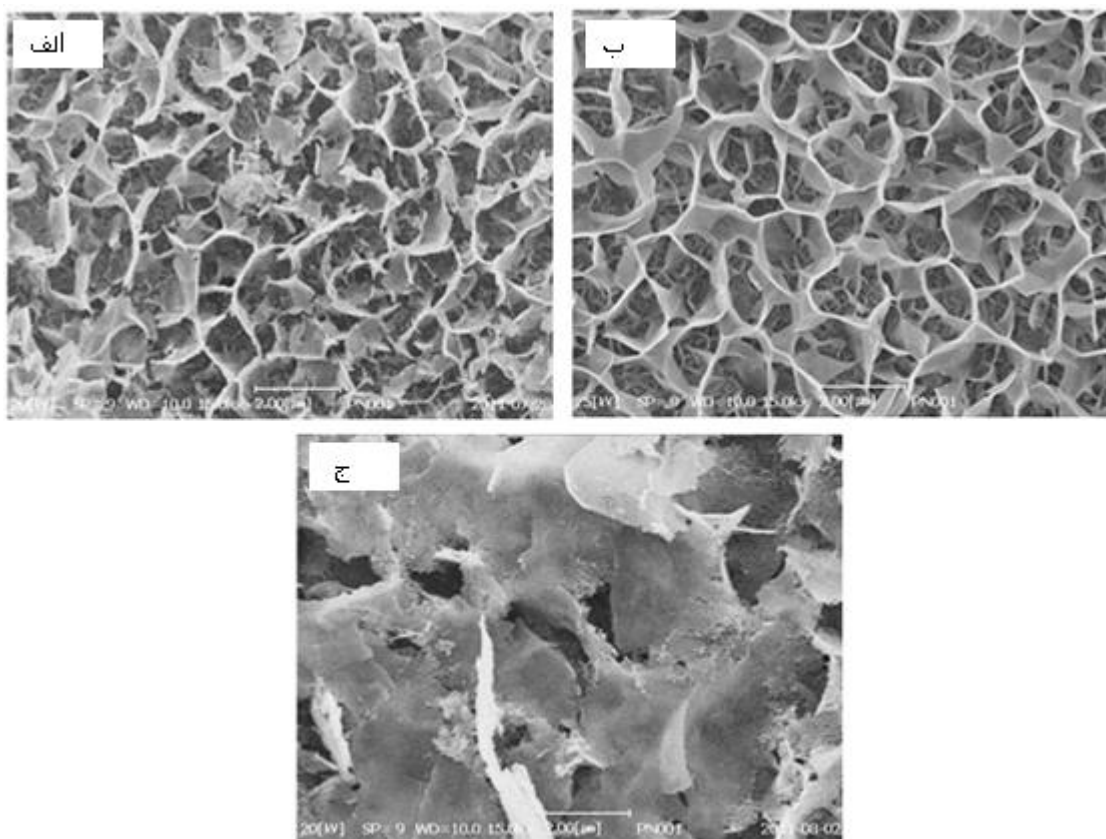
1-Selected Area Electron Diffraction
2-Energy Dispersive X-ray

تاکنون سه مکانیزم، بخار-مایع-جامد (VLS)، بخار-جامد (VS) و محلول-مایع-جامد (SLS) به طور وسیع برای توضیح رشد نانوساختارهای یک بعدی پذیرفته شده‌اند. از دیدگاه مکانیزم‌های VLS و SLS رشد نانوسیم‌ها روی قطرات مایع در انتهای نانوسیم‌ها پیش می‌رود. در تصاویر SEM و TEM هیچ قطراتی در انتهای نانوسیم‌ها مشاهده نمی‌شود بنابراین رشد نانوسیم‌های NiO از طریق مکانیزم‌های VLS و SLS نمی‌تواند باشد. بنابراین مکانیزم VS برای تشکیل نانوسیم‌ها معتبر است [۳۱].

۲- ژیا و همکاران [۳۲] نانورق‌های NiO متخلخل به شدت سلسله مراتبی را روی شیشه با یک روش رشد گرمایی سنتز کردند. به این ترتیب که ابتدا زیرلایه‌ها با یک محلول الکلی ۸ mM استات نیکل ۴ آبه در ۱۰۰ rpm به مدت ۱۰ s و سپس در ۲۰۰ rpm به مدت ۲۰ s به طور چرخشی (اسپینی) لایه‌نشانی شدند. سپس به مدت ۱ دقیقه در دمای ۲۰۰ °C روی یک صفحه داغ قرار داده شدند تا فیلم‌ها خشک شوند. بعد از این مرحله، زیرلایه‌ها داخل یک کوره تیوبی در دمای ۳۵۰ °C در هوا به مدت ۲ ساعت قرار داده شدند. نانورق‌های NiO مستقیماً با قرار دادن زیرلایه روی یک نگه‌دارنده استیل ضد زنگ در ۵۰ mL از یک محلول آبی ۱۰ mM، ۳۰ mM، ۵۰ mM و ۱۰۰ mM نیترات نیکل ۶ آبه و ۲۵ mM هگزا متیلن تترامین رشد داده شدند. آنگاه محلول‌های نهایی در یک کوره در دمای ۹۰ °C به مدت ۲ ساعت گرم شدند. زیرلایه‌های لایه‌نشانی شده با نانورق‌های NiO پس از شستشو با آب در یک جریان نیتروژن خشک شدند. سپس، نمونه‌های تهیه شده با اکسیژن در دمای ۴۵۰ °C به مدت ۱ ساعت اکسید شدند تا NiO تشکیل شود.

تأثیر دما و غلظت مواد واکنش دهنده روی مورفولوژی نانورق‌های NiO بررسی شد. شکل ۹-۱

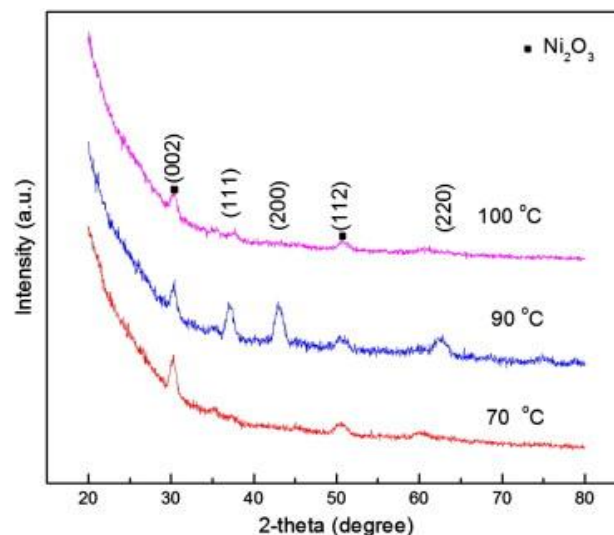
تأثیر دمای واکنش را روی مورفولوژی نانوساختارهای NiO در یک محلول ۱۰۰ mM نیترات نیکل ۶ آبه نشان می‌دهد. در دمای ۷۰ °C (شکل الف ۱-۹) نانورق‌ها فقط روی برخی از نواحی زیرلایه مشاهده شدند و رشد آن‌ها کمتر یکنواخت بود. همچنین نانورق‌ها دارای سطوح ناصاف بودند. افزایش دمای رشد تا ۹۰ °C (شکل ب ۱-۹) منجر به رشد نانورق‌هایی یکنواخت‌تر و هموارتر از نانورق‌های رشد یافته در دمای ۷۰ °C شد. افزایش دمای رشد تا ۱۰۰ °C (شکل ج ۱-۹) منجر به نانوصفحات نامنظم و بزرگ NiO می‌شود. بنابراین دمای واکنش نقشی کلیدی در کنترل مورفولوژی نانوساختارها ایفا می‌کند. رشد نانورق‌های NiO در ۹۰ °C یک ساختار متخلخل سلسله مراتبی با ضخامت‌های ۲۰۰-۴۰۰ nm و ارتفاع ۶-۸ μm را نشان می‌دهد که تقریباً بر سطح زیرلایه عمود هستند.



شکل ۹-۱: تصاویر SEM نانورق‌های NiO رشد یافته در محلول ۵۰ mM نیترات نیکل ۶ آبه در (الف) ۷۰ °C،

(ب) ۹۰ °C و (ج) ۱۰۰ °C [۳۱].

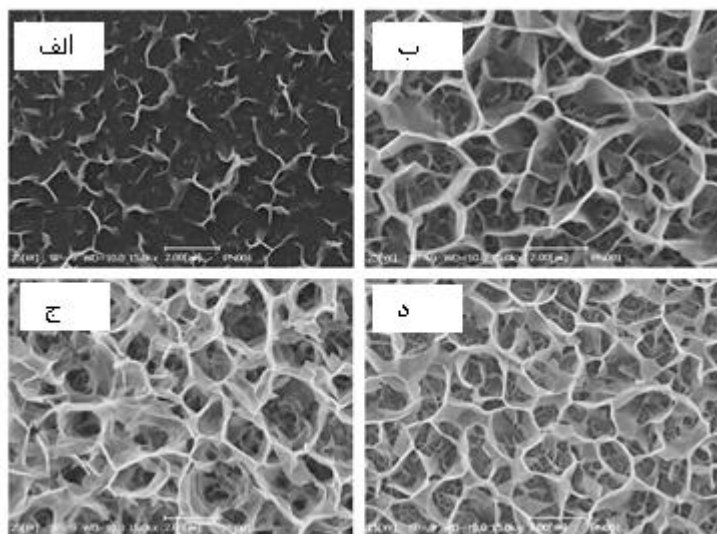
شکل ۱۰-۱ نمونه‌های XRD نانورق‌های رشد یافته در ۷۰ °C، ۹۰ °C و ۱۰۰ °C به مدت ۲ ساعت را نشان می‌دهد. پیک‌های براگ در $2\theta = 30.72^\circ$ و $2\theta = 50.28^\circ$ ، 37.29° ، 30.28° ، 42.96° ، 22.0° و 11.2° نشان داده شده‌اند. همه نمونه‌ها، پیک‌هایی ترتیب با صفحات (۰۰۲)، (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۱۱۲) و (۲۲۰) نشان داده شده‌اند. همه نمونه‌ها، پیک‌هایی را در (۰۰۲) و (۱۱۲) نشان دادند که بیانگر حضور یک ساختار Ni_2O_3 است. پیک‌های پراش در (۱۱۱) و (۲۰۰) نمونه رشد یافته در ۹۰ °C دقیقاً با یک ساختار bunsenite اکسید نیکل نشان داده شد که با فایل JCPDS (no. 4-0835) تطبیق یافت. تصویر SEM (شکل ب ۹-۱) تأیید کرد که نانورق‌های رشد یافته در ۹۰ °C، آرایه‌ای از نانورق‌های متخلخل سلسله مراتبی خوش تعریف دارند. نتایج به وضوح نشان می‌دهند که نانورق‌های رشد یافته در ۷۰ °C و ۱۰۰ °C پیک‌های پراش بلورین ضعیف‌تری از نانورق‌های رشد یافته در ۹۰ °C دارند.



شکل ۱۰-۱: نمونه XRD نانورق‌های NiO رشد یافته در یک محلول ۵۰ mM نیترات نیکل ۶ آبه در ۷۰ °C، ۹۰ °C و

۱۰۰ °C [۳۱].

شکل ۱-۱۱ تأثیر غلظت نیترات نیکل ۶ آبه را روی مورفولوژی نانوساختارهای NiO نشان می‌دهد. هنگامی که غلظت نیترات نیکل ۶ آبه از ۱۰ mM به ۱۰۰ mM تغییر کرد، مورفولوژی نمونه از نانورق‌های گسسته به آرایه‌های نانورق NiO متخلخل به شدت سلسله‌مراتبی تغییر کرد. در غلظت‌های پایین (شکل الف ۱-۱۱)، آرایه‌های نانورق NiO متخلخل سلسله‌مراتبی مشاهده نشدند بلکه سطح زیرلایه با نانورق‌های NiO گسسته رشد یافت. هنگامی که غلظت نیترات نیکل ۶ آبه تا ۳۰ mM افزایش یافت، مورفولوژی نمونه، از نانورق‌های گسسته نازک به نانورق‌های متراکم (چگال) تغییر کرد (شکل ب ۱-۱۱). با افزایش غلظت نیترات نیکل ۶ آبه تا ۵۰ mM، نانورق‌های NiO متخلخل سلسله‌مراتبی با ارتفاع ۸-۶ μm تشکیل شدند (شکل ج ۱-۱۱). هنگامی که غلظت نیترات نیکل ۶ آبه تا ۱۰۰ mM (شکل د ۱-۱۱) افزایش یافت نانورق‌های NiO بزرگ‌تر و متراکم‌تری رشد یافتند و تخلخل نانورق‌های NiO کاهش یافت. تصاویر SEM به وضوح نشان می‌دهند که در غلظت ۵۰ mM نیترات نیکل ۶ آبه آرایه‌های نانورق NiO سلسله‌مراتبی به مقدار زیادی متخلخل هستند که برای کاربرد در حسگرهای گازی بسیار سودمند است.

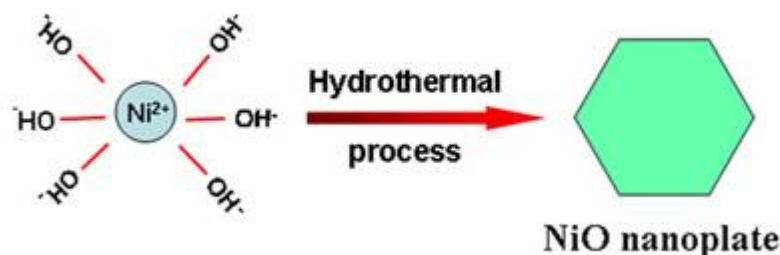


شکل ۱-۱: نانورق‌های NiO رشدیافته در غلظت‌های (الف) ۱۰ mM، (ب) ۳۰ mM، (ج) ۵۰ mM و

(د) ۱۰۰ mM محلول نیترات نیکل ۶ آب در ۹۰°C [۳۱].

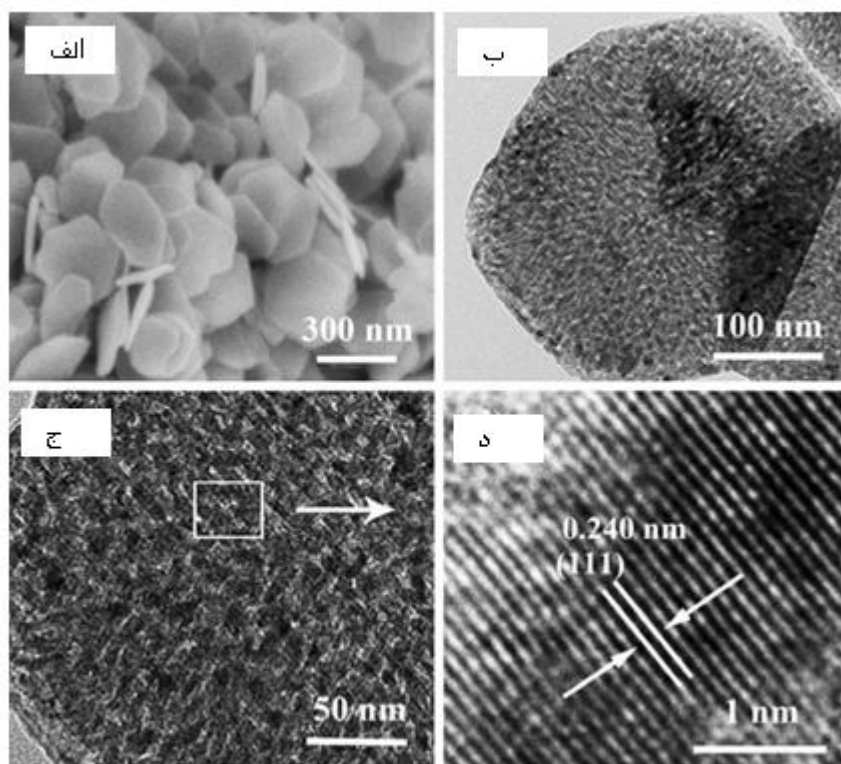
نانورق‌های NiO متخلخل سلسله مراتبی خوش تعریف و یکنواخت تحت شرایط: دمای واکنش ۹۰°C، غلظت نیترات نیکل ۵۰ mM و زمان واکنش ۲ ساعت حاصل شدند. تحت این شرایط نانورق‌هایی به ضخامت ۲۰۰-۴۰۰ nm و ارتفاع ۶-۸ μm سنتز شدند [۳۱].

۳- ژو و همکاران [۳۳] نانوصفحات NiO را از طریق تجزیه گرمایی کلرید نیکل ۶ آب و Cetyltrimethylammonium bromide در دماهای بالا تهیه کردند. به این ترتیب که ابتدا ۴ mM کلرید نیکل ۶ آب، ۸ mM آمونیوم بک (۲۶%) و ۲ mM Cetyltrimethylammoniumbromide در ۴۰ mL آب دوبار یونیزه حل شدند و به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق هم زده شدند. سپس محلول تهیه شده در یک قابلمه تفلون قرار گرفت و درب آن محکم بسته شد. عملیات گرمایی در دمای ۱۶۰°C به مدت ۲۴ ساعت در یک کوره الکتریکی انجام شد. سپس محصولات Ni(OH)₂ سبز رنگ جمع‌آوری شدند. سه بار با آب دو بار یونیزه شسته شدند و به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۸۰°C خشک شدند. در نهایت نانوصفحات NiO با تجزیه گرمایی Ni(OH)₂ در دمای ۳۰۰°C به مدت ۳ ساعت به دست آمدند.



شکل ۱-۱۲: تصویر شماتیک نانوصفحات NiO [۳۳].

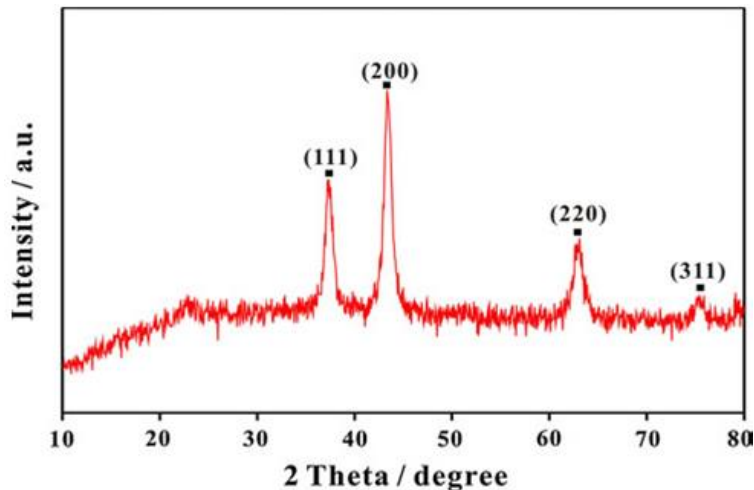
شکل (الف) ۱۳-۱ نشان می‌دهد که ورق‌های NiO صفحات شش ضلعی به قطر ۳۰۰ nm و ضخامت ۲۰۰ nm هستند. شکل (ج) ۱۳-۱ تصویر HRTEM یک نانوصفحه NiO را نشان می‌دهد. از شکل پیداست که نانوصفحات NiO ساختار متخلخل دارند.



شکل ۱۳-۱: تصاویر (الف) SEM (ب) TEM (ج و د) HRTEM نانوصفحات NiO متخلخل شش ضلعی [۳۳].

فاصله شبکه‌ای مشاهده شده از تصویر HRTEM (شکل د ۱۳-۱) در حدود ۰/۲۴ nm است که با مشاهدات XRD در شکل ۱۴-۱ سازگار است. در نمونه XRD، زوایای $2\theta = 79^\circ$ ، 62° ، 43° ، 37° به

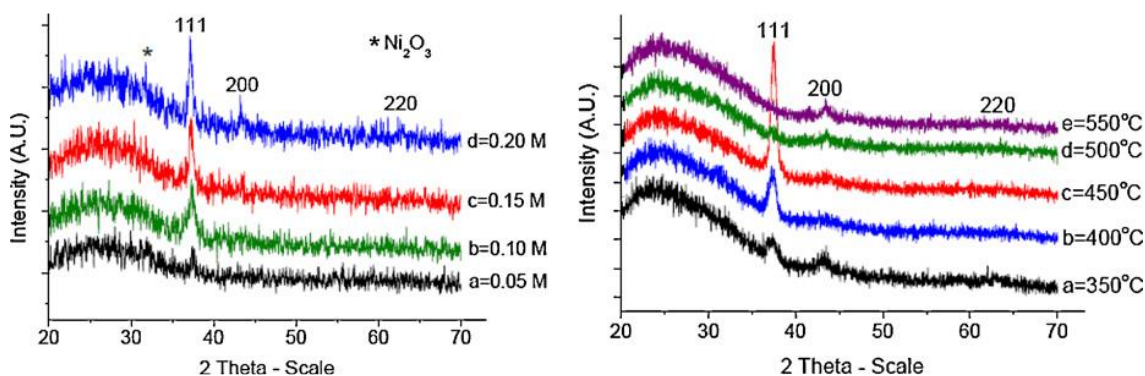
ترتیب متناظر با بازتاب‌های (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) هستند. کاربرد نانو صفحات سنتز شده در خازن‌ها (ظرفیت ویژه = $286/7 \text{ Fg}^{-1}$) نتایج خوبی را به همراه داشته‌است [۳۳].



شکل ۱-۱۴: نمونه XRD نانوصفحات NiO شش ضلعی [۳۳].

۴- عظیمی جویباری و همکاران [۳۴] فیلم‌های نازک نیم‌رسانای شفاف NiO را به روش اسپری پایرولیز روی زیرلایه‌های شیشه سنتز کردند. اثر غلظت نیکل در محلول اولیه و دمای زیرلایه، روی خواص ساختاری، الکتریکی، ترموالکتریکی و اپتیکی فیلم‌های نازک بررسی شد. برای لایه‌نشانی فیلم‌های NiO بدون آلاینش، محلول پیش‌ماده اولیه با حل کردن مقدار معینی از نیترات نیکل ۶ آبه در آب مقطر تهیه شد. برای لایه‌نشانی فیلم‌های آلیاژ $(\text{Li:Ni})\text{O}_x$ ، محلول پیش‌ماده با حل کردن نیترات نیکل ۶ آبه و مقادیر مختلف کلرید لیتیم (LiCl) در آب مقطر تهیه شد. فیلم‌های NiO و $(\text{Li:Ni})\text{O}_x$ تحت شرایط یکسان: حجم محلول (V) = ۳۰ mL، آهنگ لایه‌نشانی (R) = 1.0 mL/min ، فاصله نازل تا زیرلایه (d) = ۳۵ cm لایه‌نشانی شدند. هوای فشرده به عنوان گاز حامل استفاده شد. به منظور به دست آوردن پارامترهای بهینه (غلظت نیکل در محلول و دمای زیرلایه) دو دسته آزمایشات جهت لایه‌نشانی فیلم‌های NiO بدون آلاینش انجام شد. در دسته اول آزمایشات، برای به دست آوردن غلظت مناسب، مولاریته‌های نیکل در محلول از ۰/۰۵ تا ۰/۲ M تغییر کرد و دمای زیرلایه در 450°C

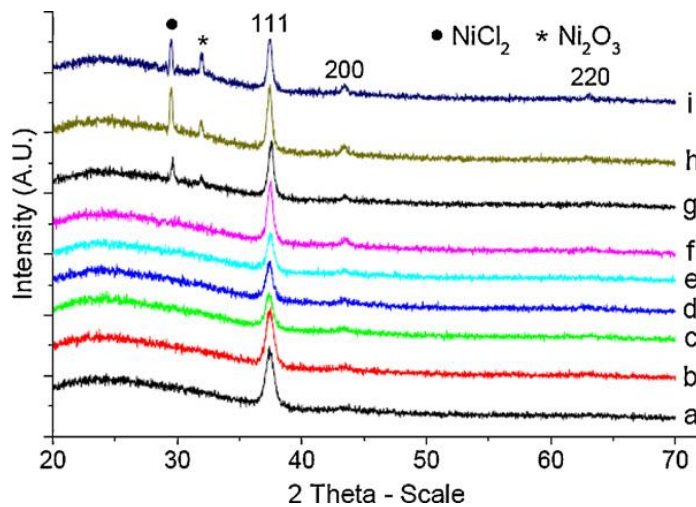
ثابت نگه داشته شد. در دسته دوم آزمایشات به منظور مطالعه اثر دمای زیرلایه، فیلم‌های نازک NiO در دماهای مختلف ($350-550^{\circ}\text{C}$) در غلظت بهینه پیدا شده از دسته اول آزمایشات تهیه شدند. سپس فیلم‌های $(\text{Li:Ni})\text{O}_x$ روی زیرلایه شیشه با پیش‌ماده‌هایی با غلظت نیکل بهینه و دمای زیرلایه بهینه لایه‌نشانی شدند. شکل (a) ۱-۱۵ نمونه‌های XRD فیلم‌های NiO تهیه شده با غلظت‌های مختلف Ni را نشان می‌دهد. همه فیلم‌ها دارای فاز NiO بس‌بلوری با یک ساختار مکعبی و جهت‌گیری ارجح در امتداد (۱۱۱) هستند. شدت پیک‌های متناظر با جهت‌گیری‌های (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) با افزایش مولاریته Ni در محلول افزایش می‌یابد. در نمونه‌های XRD متناظر با غلظت‌های بالاتر Ni (0.15M و 0.20M) فاز Ni_2O_3 مشاهده شد. براین اساس فیلم‌های تهیه شده با غلظت 0.1M نیکل در محلول بهترین مشخصه‌های تک فاز را نشان می‌دهند.



شکل ۱-۱۵: (a) نمونه‌های XRD فیلم‌های تهیه شده با غلظت‌های مختلف Ni در محلول پیش‌ماده و دمای زیرلایه 450°C (b) نمونه‌های XRD فیلم‌های NiO لایه‌نشانی شده در دماهای زیرلایه مختلف برای غلظت 0.1M نیکل [۳۴].

نمونه‌های XRD فیلم‌های NiO لایه‌نشانی شده در دماهای زیرلایه مختلف و غلظت 0.1M نیکل در شکل (b) ۱-۱۵ نشان داده می‌شوند. فیلم‌ها ساختار NiO مکعبی با جهت‌گیری ارجح در امتداد

جهت (۱۱۱) نشان می‌دهند. شدت پیک (۱۱۱) با افزایش دمای زیرلایه از 350°C تا 450°C افزایش می‌یابد و سپس کاهش می‌یابد. برای تهیه فیلم‌های آلیاژ $(\text{Li:Ni})\text{O}_x$ غلظت نیکل و دمای زیرلایه را به ترتیب در 0.1 M و 450°C (به عنوان پارامترهای لایه‌نشانی بهینه) ثابت نگه داشتیم. شکل ۱-۱۶ نمونه‌های XRD فیلم‌های آلیاژ $(\text{Li:Ni})\text{O}_x$ لایه‌نشانی شده با آلیش‌های مختلف Li از ۰٪ تا ۱۰۰٪ در محلول را نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود همه فیلم‌ها بس‌بلوری هستند و همه پیک‌ها به فاز NiO مکعبی با جهت‌گیری ارجح در امتداد جهت (۱۱۱) متعلق می‌باشند. در فیلم‌های با آلیش ۵۰٪ لیتیم، شدت پیک متناظر با صفحه (۱۱۱) قوی‌تر است. در آلیش‌های بالاتر لیتیم، فازهای دیگری مانند Ni_2O_3 و LiCl_2 مشاهده می‌شوند.



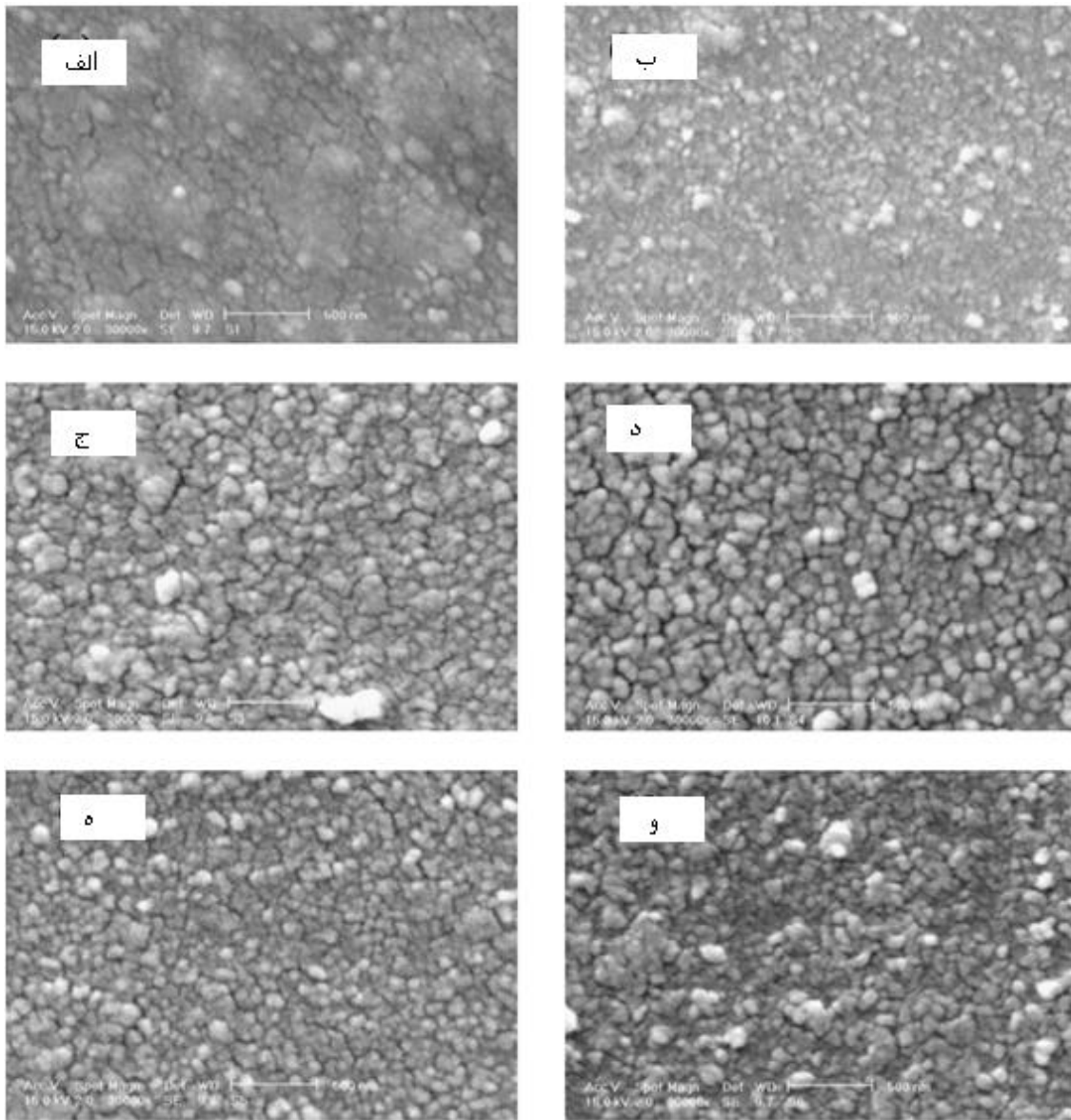
شکل ۱-۱۶: نمونه‌های XRD فیلم‌های آلیاژ $(\text{Li:Ni})\text{O}_x$ گوناگون: (a) NiO بدون آلیش (b) NiO:Li (۱۰٪) (c)

(d) NiO:Li (۲۰٪) (e) NiO:Li (۳۰٪) (f) NiO:Li (۴۰٪) (g) NiO:Li (۵۰٪) (h) NiO:Li (۶۰٪) (i) NiO:Li (۸۰٪)

(i) NiO:Li (۱۰۰٪) [۳۴].

تصاویر SEM فیلم‌های آلیاژ $(\text{Li:Ni})\text{O}_x$ (شکل (و)-(الف) ۱-۱۷) رشد ذرات خوشه‌ای را نشان

می‌دهد. فیلم NiO آلیش نشده دارای یک سطح تقریباً هموار است. فیلم‌های $(\text{Li:Ni})\text{O}_x$ دارای یک ساختار متخلخل هستند و اندازه دانه متناظر با آن‌ها با افزایش میزان آلیش لیتیم افزایش می‌یابد.



شکل ۱- ۱۷: تصاویر SEM فیلم‌های آلیاژ $(\text{Li:Ni})\text{O}_x$ و فیلم‌های بدون آلیش NiO (الف) بدون آلیش (ب)

(ج) NiO:Li (%۲۰۰) (د) NiO:Li (%۴۰) (ه) NiO:Li (%۵۰) (و) NiO:Li (%۶۰) (ز) NiO:Li (%۱۰۰) [۳۴].

فصل دوم

حسگرهای گازی

۱-۲ مقدمه‌ای بر حسگرهای گازی

حسگر گازی به صورت دستگاهی که انرژی شیمیایی را به یک سیگنال الکتریکی تبدیل می‌کند تعریف می‌شود. تاریخچه حسگرهای گازی به قرن گذشته برمی‌گردد. نخستین حسگر گازی در سال ۱۹۲۳ به صورت تجاری درآمد. این حسگر شامل یک سیم پلاتین داغ با دمای کار چند صد درجه بود و از کاتالیزور برای آشکارسازی گازهای احتراق‌پذیر موجود در اتمسفر استفاده می‌کرد. در سال ۱۹۶۰، در ژاپن تقاضا برای حسگرهای گازی بهتر افزایش یافت. در سال ۱۹۶۲، نخستین گزارش درباره یک حسگر گازی نیم‌رسانا توسط سیاما^۱ در ژاپن منتشر شد [۳۵]. آن‌ها از اندازه‌گیری تغییر مقاومت در یک اکسید فلزی (اکسید روی) به محض جذب گاز استفاده کردند. این یافته منجر به پژوهش و توسعه حسگر گازی توسط گروه‌های مختلف شد. از بین آن‌ها، تاچوچی^۲ یک حسگر گازی با استفاده از اکسید قلع اختراع کرد و آن را در همان سال به ثبت رساند. او در سال ۱۹۶۹ در تجاری ساختن حسگر خود موفق شد و حساسیت را با افزودن یک فلز نجیب بالا برد [۳۶]. در هشتاد سال گذشته، دانشمندان به پیشرفت حسگرهای گازی مختلفی مانند حسگرهای الکتروشیمیایی^۳، حسگرهای سوخت کاتالیزوری^۴، حسگرهای مادون قرمز^۵ و حسگرهای سلول پخش سوخت^۶ پرداخته‌اند [۳۷].

۲-۲ انواع حسگرهای گازی

-
- 1- seiyam
 - 2- taguchi
 - 3- Electrochemical sensors
 - 4- Catalytic combustion sensors
 - 5- Infrared sensors
 - 6- Diffusion fuel cell sensors

دسته‌بندی‌های مختلفی برای حسگرهای گازی ارائه شده است [۳۸]. با توجه به میزان استفاده و بسته به نوع تکنولوژی ساخت به کار رفته در حسگرهای گازی، می‌توان آن‌ها را به سه گروه عمده تقسیم کرد: حسگرهای گازی حالت جامد^۱، سیستم‌های طیف‌نگاری^۲ و حسگرهای گازی اپتیکی^۳.

سیستم‌های طیف‌نگاری بر پایه تحلیل مستقیم جرم مولکولی یا طیف ارتعاشی گاز هدف قرار دارند. این حسگرها به طور کلی ترکیبی از گازهای متفاوت را با دقت خوبی اندازه‌گیری می‌کنند. کروماتوگرافی جرمی و طیف‌سنجی جرمی مهم‌ترین سیستم‌های حسگر گازی طیف‌نگاری هستند. حسگرهای اپتیکی، طیف جذبی گازی را که با نور تحریک شده است اندازه‌گیری می‌کنند. این نوع از حسگرها به طور معمول نیازمند یک سیستم پیچیده شامل: یک منبع نور تک رنگ و یک حسگر اپتیکی برای تحلیل طیف جذبی می‌باشند (حسگرهای اپتیکی فیبر نوری یا لایه نازک در دسته حسگرهای حالت جامد طبقه‌بندی می‌شوند). حسگرهای حالت جامد، بهترین گزینه برای گسترش حسگرهای گازی تجاری به حساب می‌آیند. علت اصلی توجه دنیای علم و صنعت به این حسگرها به خاطر برتری‌هایی نظیر اندازه کوچک، حساسیت بالا در آشکارسازی غلظت‌های کم (در اندازه^۴ ppm یا حتی^۵ ppb) محدوده وسیعی از ترکیبات شیمیایی گازی، امکان بهره‌برداری به صورت آنی^۶، تولید گروهی و قیمت پایین می‌باشد. در حالی که سیستم‌های آنالیز سنتی نظیر طیف‌سنجی جرمی،^۷ NMR و کروماتوگرافی برای مصارف خانگی بسیار گران و حجیم می‌باشند. علاوه بر این بسیاری از آنالیزها با این دستگاه‌ها نیازمند تهیه نمونه می‌باشند به طوری که آنالیز درون خطی و پاسخ‌دهی همزمان مشکل می‌شود. مشخصه کلیدی حسگرهای گازی حالت جامد برهم‌کنش برگشت‌پذیر گاز با سطح ماده جامد است. مواد آلی (نظیر پلیمرهای هادی، پورفین‌ها^۸ و فتالوسیانین‌ها^۱) یا مواد غیرآلی

-
- 1- Solid state gas sensors
 - 2- Spectroscopic systems
 - 3- Optical gas sensors
 - 4- Parts per million
 - 5- Parts per billion
 - 6- Online
 - 7- Nuclear magnetic resonance
 - 8- Porphyrins

(نظیر نیم‌رساناهای اکسید-فلز) که به صورت لایه نازک یا ضخیم جایگذاری می‌شوند، به عنوان لایه فعال در این قطعات استفاده می‌شوند. خواندن خروجی نیز از طریق الکترودها، آرایه‌های دیود، ترانزیستورها، اجزای موج سطحی، مبدل‌های مد ضخامت یا آرایه‌های اپتیکی امکان‌پذیر است.

آشکارسازی گازهای قابل اشتعال (نظیر الکل‌ها، گاز مایع و دیگر هیدروکربن‌ها) در هوا توسط حسگرهای نیم‌رسانا نخست با نیم‌رساناهای اکسید-فلز انجام شد. گرچه به طور مقدماتی مطالعاتی با استفاده از ترانزیستورهای اثر میدان (FET) برای حسگری هیدروژن انجام شده بود. این دو رهیافت حسگر شیمیایی کاملاً متفاوت هستند. در مورد یک نیم‌رسانای اکسید-فلز نظیر NiO یک واکنش شیمیایی بین اکسیژن و گاز قابل اشتعال در سطح جامد رخ داده و مقاومت سطح جامد را تغییر می‌دهد. برای حساس کردن مقاومت به چنین فعالیت‌های شیمیایی، باید اکسیدهای فلزی با شکل‌ها یا ویژگی‌های خاص و افزودنی‌های ویژه‌ای انتخاب شوند. در مورد FET، واکنش شیمیایی گاز مورد مطالعه در دروازه^۲ مربوط به یک MOSFET^۳ انجام می‌شود و فعالیت شیمیایی پتانسیل دروازه را تغییر می‌دهد. حسگرهای بر پایه FET برای آشکارسازی یون‌ها و همچنین بیوحسگرها به کار می‌روند.

حسگرهای گازی نیم‌رسانا به طور کلی بر پایه اکسیدهای فلزی نظیر In_2O_3 ، TiO_2 ، NiO ، SnO_2 و WO_3 می‌باشند [۳۸].

۲-۳ حسگرهای گازی نیم‌رسانا اکسید-فلزی

نیم‌رساناهای اکسید-فلزی (MOS) یکی از مهم‌ترین موادی هستند که در حسگرهای گازی به کار برده می‌شوند. برای اولین بار در دهه‌های گذشته کشف شد که وقتی مولکول‌ها با سطح نیم‌رساناها

9- Phthalocyanines

1- Gate

2- Metal-oxide-semiconductor gas sensors

برهم‌کنش می‌کنند، می‌توانند ویژگی‌های سطحی مانند هدایت و پتانسیل سطحی نیم‌رساناها را تحت تأثیر قرار دهند. اولین حسگر گازی نیم‌رسانای مقاومتی^۱، توسط سیاما در سال ۱۹۶۲ ساخته شد [۳۷]. بعد از آن نیم‌رساناهای اکسید-فلزی به دلیل ارزان بودن و سادگی، به عنوان حسگرهای گازی، به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفتند. اکسیدهای فلزی به دلیل حساسیت بالای ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن‌ها به محیط شیمیایی اطراف خود، حوزه وسیعی از الکترونیک را به خود اختصاص داده‌اند. بر این اساس، اکسیدهای فلزی جزء معروف‌ترین حسگرهای تجاری شده‌اند. مواد مختلفی برای کاربرد حسگرهای اکسید فلزی گزارش شده‌اند که شامل اکسیدهای فلزی تک‌عنصری مانند WO_3 ، ZnO ، Fe_2O_3 ، TiO_2 ، NiO ، SnO_2 و یا اکسیدهای چندعنصری مانند BiFeO_2 ، SrTiO_3 و MgAl_2O_4 می‌باشند [۳۷].

۲-۴ خواص حسگرهای گازی

ویژگی‌های کلیدی عملکرد حسگرهای گازی نیم‌رسانا حساسیت، گزینش، زمان پاسخ و زمان بازگشت است. که در زیر هر یک را به طور مختصر توضیح می‌دهیم.

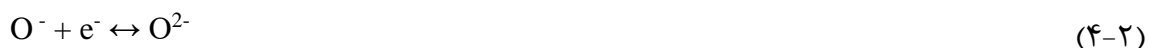
۲-۴-۱ حساسیت

برای نیم‌رساناهای اکسید-فلزی، پارامتر قابل اندازه‌گیری، مقاومت اکسید فلز است. مکانیزم کلی حسگر گازی، حسگرهای نیم‌رسانای اکسید-فلزی به صورت زیر می‌باشد [۳۹]:

هنگامی که فیلم در حضور هوا گرم می‌شود ابتدا اکسیژن روی سطح اکسید فلزی جذب می‌شود. به دنبال جذب اکسیژن روی سطح، انواع صورت‌های یونی اکسیژن شامل O_2^- ، O^- و O^{2-} (که

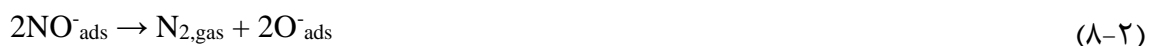
3-Chemoresistive semiconductor gas sensors

الکترون‌ها را از نوار رسانش کسب کرده‌اند) تشکیل می‌شوند. مکانیزم‌های جذب به صورت زیر خلاصه می‌شوند [۴۰-۴۲]:



یون‌های اکسیژن O_2^- ، O^- و O^{2-} به ترتیب در دماهای زیر $100^\circ C$ ، بین $100^\circ C$ و $300^\circ C$ و بالای $300^\circ C$ پایدار هستند [۴۳]. این یون‌ها به ترتیب در دماهای زیر $80^\circ C$ ، $130^\circ C$ و $250^\circ C$ از سطح جدا خواهند شد. انتقال الکترون از نوار رسانش به اکسیژن جذب شیمیایی، منجر به کاهش غلظت الکترون در فیلم می‌شود. برای اکسید فلزی نیم‌رسانای نوع n، یک افزایش در مقاومت فیلم اکسید فلزی مشاهده می‌شود. از طرف دیگر مقاومت اکسید فلزی نوع p کاهش می‌یابد.

گازهای پرخطر محیطی به دو گروه گازهای اکسایشی و کاهش‌ی تقسیم می‌شوند گازهای NO_2 ، NO ، N_2O و CO_2 اکسایشی هستند در حالی که گازهای H_2S ، CO ، NH_3 ، CH_4 و SO_2 کاهش‌ی هستند. هنگامی که سطح‌های اکسید فلزی در معرض گازهای اکسایشی قرار می‌گیرند این گازها با یون‌های O^- جذب شده واکنش می‌دهند. همچنین می‌توانند به طور مستقیم روی سطح اکسید فلزی جذب شوند. واکنش‌های اکسایشی بین اکسید فلزی و این گازهای اکسایشی به صورت زیر دنبال می‌شوند [۴۴، ۴۵، ۵۰]:





جذب O^- از مراحل خیلی مهم در حسگرهای گازی اکسید فلزی می‌باشد. زیرا یون‌های O^- به یون‌های اکسایشی کمک می‌کنند تا الکترون‌ها را از سطح اکسید فلزی کسب کنند. در نتیجه غلظت الکترون‌ها روی سطح اکسید فلزی کاهش می‌یابد و مقاومت لایه اکسید فلزی نوع n افزایش می‌یابد. در مقابل مقاومت سطح اکسید فلزی نوع p کاهش می‌یابد. زیرا الکترون‌های خارج شده منجر به تولید حفره‌ها در نوار ظرفیت می‌شوند.

پاسخ حسگر گازی برای اکسید فلزی نیم‌رسانای نوع n نسبت به گاز اکسایشی (S_{ox}^n) به صورت زیر تعریف می‌شود:

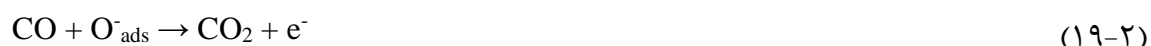
$$S_{\text{ox}}^n = \frac{R_{og}}{R_a} \quad (13-2)$$

از طرف دیگر پاسخ برای اکسید نیم‌رسانای نوع p نسبت به گاز اکسایشی (S_{ox}^p) با رابطه زیر داده می‌شود:

$$S_{\text{ox}}^p = \frac{R_a}{R_{og}} \quad (14-2)$$

که R_a و R_{og} مقاومت‌های الکتریکی حسگرها به ترتیب در حضور گاز اکسایشی و هوای خشک خالص هستند.

هنگامی که سطح اکسید فلزی در معرض گازهای کاهشی قرار می‌گیرد، گاز با اکسیژن جذب شیمیایی واکنش می‌دهد. در نتیجه الکترون‌های آزاد شده به نوار رسانش بازمی‌گردند. واکنش‌های کاهشی بین اکسید فلزی و این گازهای کاهشی به صورت زیر دنبال می‌شوند [۵۲-۵۱، ۶۴]:



در نتیجه غلظت الکترون‌ها روی سطح اکسید فلزی افزایش می‌یابد و مقاومت لایه اکسید فلزی نوع n کاهش می‌یابد. در مقابل مقاومت سطح اکسید فلزی نوع p افزایش می‌یابد زیرا الکترون‌های تولید شده با حفره‌ها باز ترکیب می‌شوند در نتیجه غلظت حفره‌ها کاهش می‌یابد. بنابراین پاسخ حسگر گازی برای اکسید نیم‌رسانای نوع n نسبت به گاز کاهش‌ی (S_{rd}ⁿ) به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$S_{rd}^n = \frac{R_a}{R_{rg}} \quad (25-2)$$

پاسخ برای اکسید نیم‌رسانای نوع p نسبت به گاز کاهنده (S_{rd}^p) با رابطه زیر داده می‌شود:

$$S_{rd}^p = \frac{R_{rg}}{R_a} \quad (26-2)$$

که R_a و R_{rg} به ترتیب مقاومت‌های الکتریکی حسگرها در حضور گاز کاهنده و هوای خشک خالص

هستند.

۲-۴-۲ گزینش

یکی از پارامترهای مهم در سنجش حسگرهای گازی، گزینش گاز در آن‌ها است. به این معنا که قدرت تشخیص یک گاز در میان گازهای دیگر وجود داشته باشد. در واقع گزینندگی به صورت حساسیت حسگر به یک گاز نسبت به حساسیت آن به گاز دیگر تعریف می‌شود.

$$SelectivityX(p) = \left| \frac{X_{gas}(a) - X_{gas}(b)}{X_{gas}(a)} \right| \quad (27-2)$$

که (b) مربوط به گاز هدف و (a) مربوط به گاز مورد مطالعه دیگری در همان غلظت است.

۲-۴-۳ زمان پاسخ / زمان بازگشت

زمان پاسخ (بازگشت) به صورت مدت زمانی که نیاز است تا تغییرات مقاومت قطعه از ۱۰٪ (۰.۹۰) به ۹۰٪ (۰.۱۰) مقدار تعادلی خود در حضور گاز اکسید کننده (احیا کننده) برسد، تعریف می‌شود. این مقادیر باید برای یک حسگر خوب کوچک باشند.

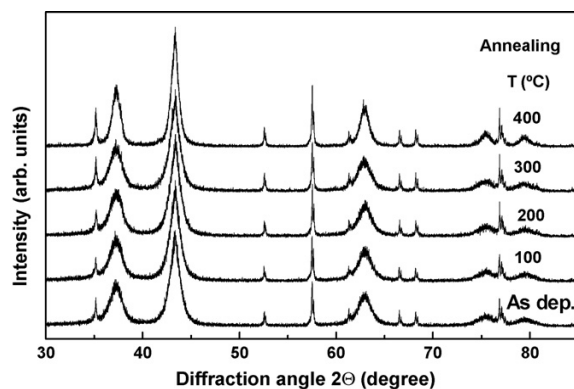
۲-۵ مروری بر مقاله‌های موجود درباره حسگرهای گازی بر پایه نانوساختارهای NiO

۱- لئو و همکاران [۶۵] فیلم‌های نانو بلورین متشکل از ذرات NiO را به وسیله تبخیر گاز فعال پیشرفته تهیه کردند و از آن‌ها برای کاربرد در حسگرهای گازی به ویژه برای آشکارسازی گازهای

کاهنده (H_2S) و اکساینده (NO_2) استفاده کردند.

دستگاه حسگر گازی با استفاده از زیرلایه‌های آلومینا با دو الکتروود طلای چایی به طول 5 mm و عرض 3 mm روی قسمت فوقانی زیرلایه و یک مقاومت گرمایش Pt واقع در پشت زیرلایه (به منظور کنترل دقیق دمای دستگاه در طول کار) ساخته شد. اندازه کل زیرلایه حسگر 9 mm × 7 mm بود. فیلم‌های نانو ذره اکسید نیکل با استفاده از یک واحد تبخیر گاز فعال پیشرفته (Ultra Fine Particle Equipment, ULVAC Ltd., Japan) بین الکتروودهای حسگر، لایه‌نشانی شدند. تبخیر گاز به این صورت است که ابتدا یک پیش‌ماده نیکل فلزی جامد، داخل یک پیچۀ القایی (که در یک اتاقک خلأ نصب شده) قرار داده می‌شود و تا دمای بالای 1000 °C گرم می‌شود. آن‌گاه مخلوطی از هلیوم و اکسیژن به زیر قرص نیکل هدایت می‌شوند سپس سطح نیکل داغ اکسید می‌شود. به وسیله شار گاز، بخار به سمت بالا منتقل شده و فوراً سرد می‌شود که منجر به جوانه‌زنی خوشه‌های NiO می‌شود و به دنبال آن نانو ذرات NiO تشکیل می‌شوند. این نانو ذرات به وسیله یک لوله انتقال جمع‌آوری می‌شوند که یک انتهای لوله در ناحیه تشکیل نانو ذرات، و انتهای دیگر آن در اتاقک لایه‌نشانی خلأ شده (که در آنجا نانو ذرات از طریق یک نازل روی زیرلایه حسگر لایه‌نشانی می‌شوند) قرار دارد. پارامترهای فرآیند سنتز فیلم‌های نانو ذره NiO به این صورت می‌باشند: فشار کل = 30 mbar، توان القا = 2/3 KW، شار هلیوم = 10 L/min، شار اکسیژن = 1 L/min و زمان لایه‌نشانی = 10 min

ضخامت متوسط فیلم‌های NiO نانو بلورین در حدود 5 nm بود. بعد از لایه‌نشانی، فیلم‌ها در هوای محیط به مدت یک ساعت در بازه دمایی 100-400 °C با گام‌های دمایی 100 °C باز پخت شدند. نمونه‌های XRD با فاز نیکل مکعبی سازگار بودند. پیک‌های تیز موجود در نمونه XRD از زیرلایه آلومینا ناشی می‌شوند (شکل ۱-۲).



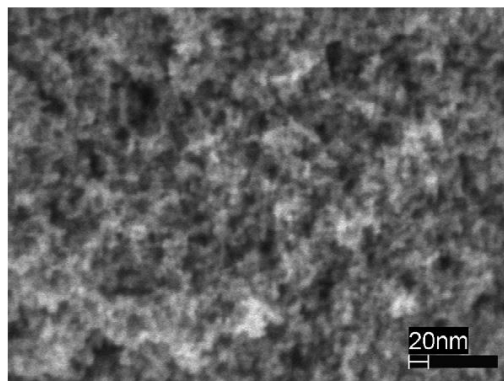
شکل ۲-۱: نمونه‌های XRD فیلم‌های نانو ذره NiO بازپخت شده در دماهای مختلف [۶۵].

اندازه متوسط بلورک‌ها که از نمونه‌های XRD و با استفاده از رابطه شرر ($D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$) محاسبه شدند در جدول ۱ لیست شده‌اند. مشاهده می‌شود که تا دمای 300°C رشد دانه اتفاق نمی‌افتد و اندازه متوسط بلورک در این دما $10/7\text{ nm}$ بود. بعد از عملیات حرارتی در دمای 400°C ، این اندازه به 14 nm افزایش یافت.

جدول ۲-۱: اندازه متوسط بلورک نانو ذرات NiO بعد از بازپخت

| دمای بازپخت ($^\circ\text{C}$) | اندازه بلورک (nm) |
|----------------------------------|-------------------|
| بدون بازپخت | ۹/۹ |
| ۱۰۰ | ۱۰/۳ |
| ۲۰۰ | ۱۰/۴ |
| ۳۰۰ | ۱۰/۷ |
| ۴۰۰ | ۱۴/۰ |

میکروگراف‌های الکترون روبشی (شکل ۲-۲) نشان دادند که فیلم‌ها بسیار متخلخل هستند که یک ویژگی خیلی خوب برای کاربردهای حسگر گازی است و همچنین نشان دادند که فیلم‌ها متشکل از نانو ذرات NiO هستند.



شکل ۲-۲: میکروگراف الکترون روبشی فیلم نانو ذره NiO بازپخت شده در دمای 400°C [۶۵].

اندازه‌گیری‌های حسگر گازی:

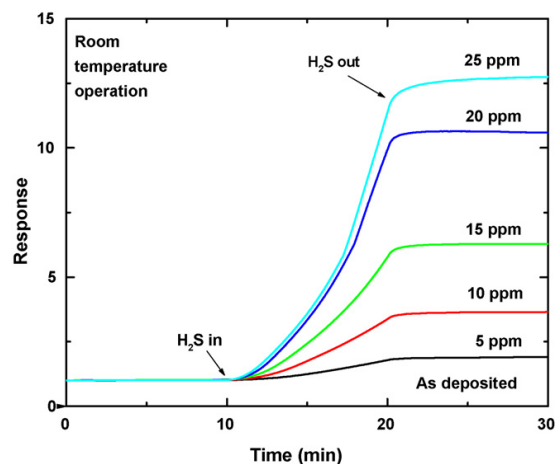
خواص حسگر گازی فیلم‌های نانو ذره NiO را برای دو گاز پرخاطر H_2S و NO_2 مطالعه کردند. حسگرها در دماهای مختلف، گستره از دمای اتاق (25°C) تا 325°C با گام‌های دمایی $12/5^{\circ}\text{C}$ مطالعه شدند. جهت انجام آزمایشات، حسگرهای نانو ذره NiO را داخل یک اتاقک استوانه‌ای 30 mL قرار دادند. برای اندازه‌گیری غلظت‌های دلخواه H_2S و NO_2 از یک فلوکنترلر کالیبره شده استفاده کردند. از هوای خشک ترکیبی با 80% نیتروژن و 20% اکسیژن، با آهنگ شار ثابت 1 L/min هم به عنوان گاز حامل و هم به عنوان گاز پاک‌سازی استفاده کردند.

اندازه‌گیری‌های حسگری را به این صورت انجام دادند: ابتدا حسگر به مدت 10 دقیقه در معرض هوای خشک ترکیبی قرار گرفت سپس غلظت معینی از گاز هدف وارد اتاقک آزمایش شد و به مدت

۱۰ دقیقه مقاومت حسگر ثبت شد بعد از آن گاز هدف حذف شد و حسگر در معرض هوای خشک ترکیبی خالص برای پاک‌سازی اتاقک آزمایش قرار گرفت. اندازه‌گیری بعدی، پس از بازگشت مقاومت حسگر به مقدار پایه خود انجام شد. در کل مدت انجام آزمایش، از روش دو-نقطه برای تعیین مقاومت حسگر (R) استفاده شد.

نتایج اندازه‌گیری‌های حسگری برای گاز H_2S :

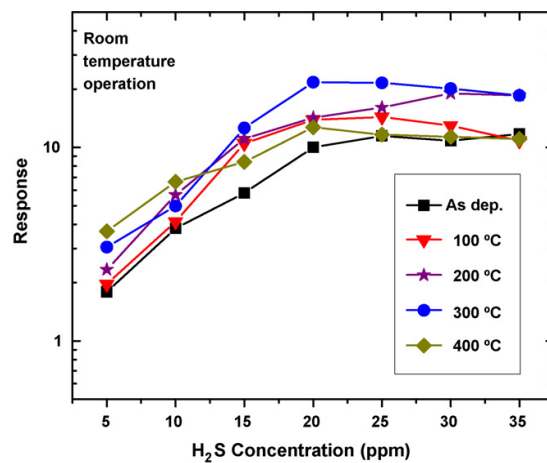
شکل ۲-۳ منحنی‌های پاسخ دینامیک را برای حسگر گازی نانو ذره NiO بازپخت نشده برای غلظت‌های مختلف H_2S در دمای اتاق نشان می‌دهد. مشاهده شد که با افزایش غلظت گاز پاسخ حسگر نیز افزایش یافت.



شکل ۲-۳: منحنی‌های پاسخ دینامیک برای حسگر گازی نانو ذره NiO بازپخت نشده، در غلظت‌های مختلف H_2S در دمای اتاق [۶۵]

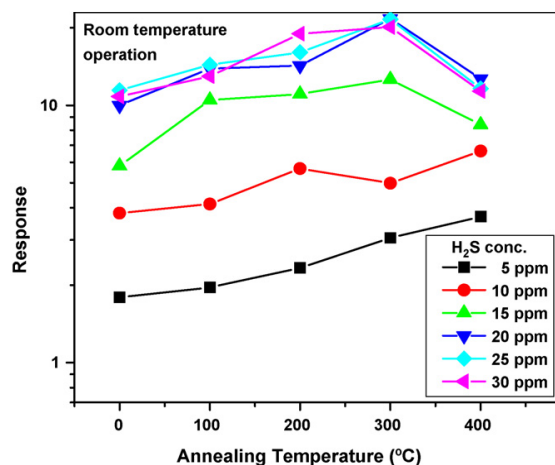
شکل ۲-۴ نمودار پاسخ حسگر بر حسب غلظت H_2S را در دمای اتاق برای حسگرهای گازی نانو ذره NiO بازپخت شده در دماهای مختلف (۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ °C) نشان می‌دهد. نتایج به

وضوح نشان دادند که حتی کمترین غلظت H_2S (5 ppm) می‌تواند توسط این حسگر با $S > 1/8$ آشکار شود که مقدار پاسخ قابل قبولی برای همه حسگرها است.



شکل ۲-۴: پاسخ حسگر بر حسب غلظت H_2S را در دمای اتاق برای حسگرهای گازی نانو ذره NiO بازپخت شده در دماهای مختلف [۶۵]

بررسی دقیق‌تر منحنی‌های پاسخ (شکل ۲-۵) نشان داد که در غلظت‌های پایین H_2S (5 ppm) و (10 ppm)، با افزایش دمای بازپخت پاسخ حسگر افزایش یافت. علت این امر را نمی‌توان به وسیله افزایش اندازه دانه‌ها توضیح داد چون تا دمای $300\text{ }^\circ\text{C}$ اندازه دانه‌ها تغییر چندانی نمی‌کند. علت این امر را می‌توان این‌گونه توضیح داد که چون در دمای اتاق آهنگ واکنش بین مولکول‌های H_2S و NiO پایین است در غلظت‌های پایین فیلم نانو ذره NiO به تعداد کافی جایگاه فعال برای واکنش با مولکول‌های H_2S دارد که این امر منجر به افزایش پاسخ حسگر در غلظت‌های پایین می‌شود.



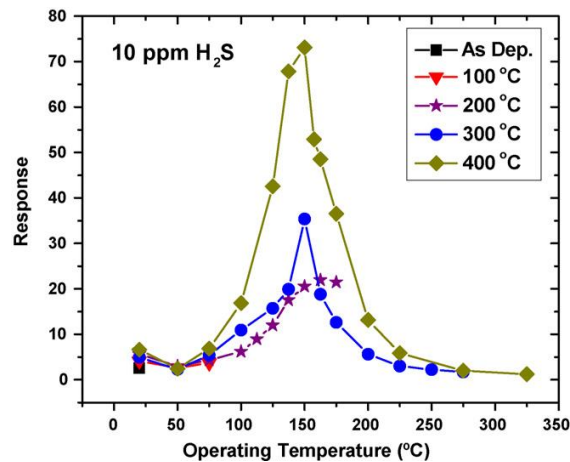
شکل ۲-۵: پاسخ حسگر برحسب دمای بازپخت برای حسگرهای گازی نانو ذره NiO در غلظت‌های مختلف H₂S در

دمای اتاق [۶۵]

در غلظت‌های بالای ۱۰ ppm، با افزایش دمای بازپخت تا ۳۰۰ °C، پاسخ حسگر افزایش یافت. ولی در دمای بازپخت ۴۰۰ °C، پاسخ حسگر کاهش یافت. علت این امر را می‌توان این‌گونه توضیح داد که در دمای بازپخت ۴۰۰ °C به خاطر افزایش اندازه دانه، نسبت سطح به حجم کاهش می‌یابد و در نتیجه تعداد جایگاه‌های فعال نیز کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت H₂S از ۲۰ ppm به بالا، تغییر چندانی در پاسخ حسگر مشاهده نشد و حالت اشباع اتفاق افتاد (شکل ۲-۴) به این معنی که همه جایگاه‌های فعال موجود در فیلم‌های نانو ذره NiO با مولکول‌های H₂S واکنش داده‌اند و با افزایش غلظت H₂S دیگر جایگاه‌های فعالی برای واکنش با مولکول‌های H₂S جدید وجود ندارند.

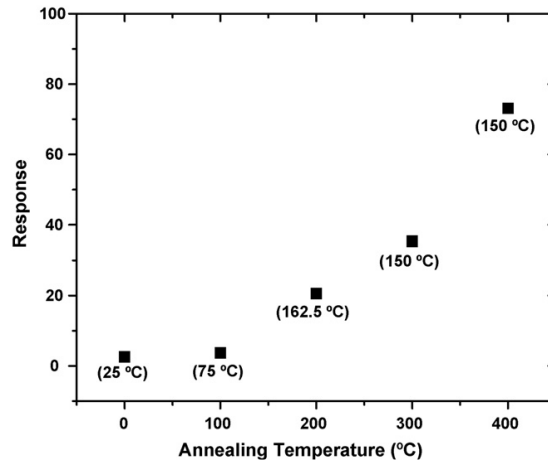
پارامتر مهم دیگر در حسگرهای گازی یافتن دمای کار حسگر است. برای این منظور دما را با گام‌های ۱۲/۵ °C با شروع از دمای اتاق تا دمای ۳۲۵ °C افزایش دادند. برای هر فیلم حسگر نانو ذره NiO معین، به منظور پرهیز از اصلاحات ساختاری مواد، دمای نهایی را پایین‌تر از دمای بازپخت آن نگه داشتند.

شکل ۲-۶ نمودار پاسخ حسگر را بر حسب دما برای ۱۰ ppm گاز H₂S برای حسگرهای گازی نانو ذره NiO بازپخت شده در دماهای مختلف نشان می‌دهد. از این نمودار، دمای کار ۱۵۰ °C برای فیلم‌های بازپخت شده در دمای ۳۰۰ °C و ۴۰۰ °C به دست آمد. در حالی که دمای کار برای فیلم‌های بازپخت شده در دمای ۲۰۰ °C اندکی بیشتر بود.



شکل ۲-۶: پاسخ حسگر بر حسب دما برای ۱۰ ppm گاز H₂S برای حسگرهای گازی نانو ذره NiO بازپخت شده در دماهای مختلف [۶۵]

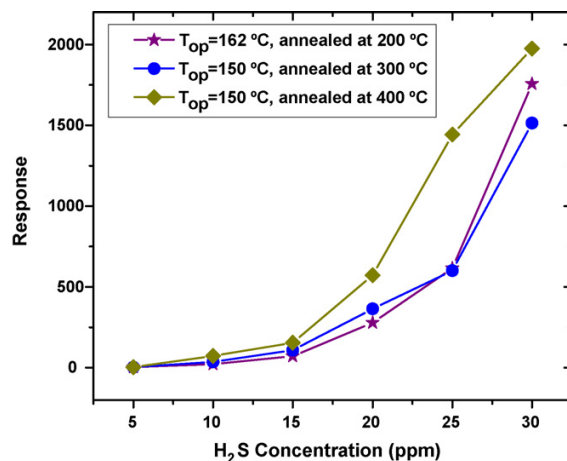
شکل ۲-۷ نمودار پاسخ حسگر را بر حسب دمای بازپخت برای حسگرهای گازی نانو ذره NiO در ۱۰ ppm گاز H₂S در دماهای کار آن‌ها نشان می‌دهد. با افزایش دمای بازپخت، پاسخ حسگر افزایش یافت.



شکل ۲-۷: پاسخ حسگر بر حسب دمای بازپخت برای حسگرهای گازی نانو ذره NiO در ۱۰ ppm گاز H₂S در

دماهای کار آنها [۶۵]

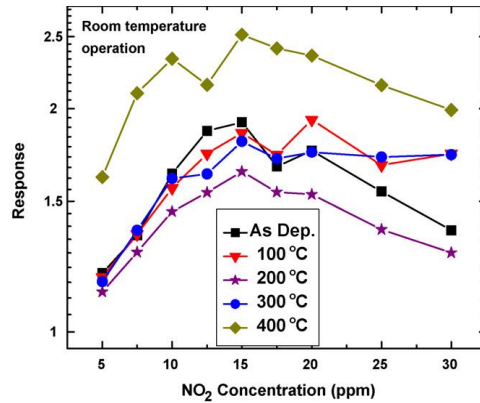
همان‌طور که در شکل ۲-۸ نشان داده شده برای غلظت‌های بالای ۳۰ ppm هیچ حالت اشباع در فیلم حسگر مشاهده نمی‌شود. برای یک فیلم نانو ذره NiO بازپخت شده در دمای ۴۰۰ °C با دمای کار ۱۵۰ °C در غلظت ۳۰ ppm برای گاز H₂S، پاسخ بسیار بالایی در حدود $S = 200$ حاصل شد. نتیجه این که در دماهای بالاتر، برهم‌کنش بین مولکول‌های NiO و H₂S مطلوب‌تر است. بیش‌ترین پاسخ با فیلم‌های بازپخت شده در دمای ۴۰۰ °C به دست آمد که نشان دهنده واکنش سریع‌تر مولکول‌های NiO با مولکول‌های H₂S در این دما است. علت پاسخ خیلی کم فیلم‌های NiO بازپخت نشده و بازپخت شده در دمای ۱۰۰ °C این است که این حسگرها نمی‌توانند در دمای ۱۵۰ °C (که دمایی بالاتر از دمای بازپخت آنها است) که به نظر می‌رسد دمای بهینه حسگرهای نانو ذره NiO برای آشکارسازی گاز H₂S باشد کار کنند.



شکل ۲-۸: پاسخ حسگر بر حسب غلظت H₂S برای حسگرهای گازی نانو ذره NiO بازپخت شده در دماهای مختلف در دمای کار آن‌ها [۶۵]

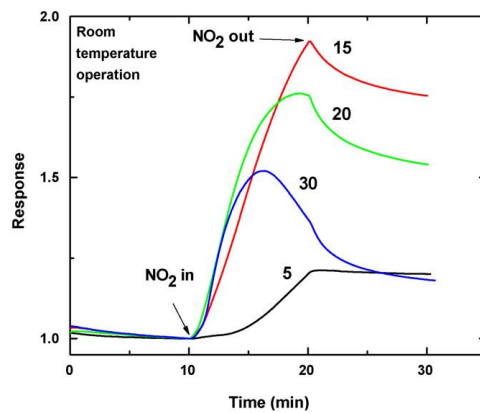
نتایج اندازه‌گیری‌های حسگری برای گاز NO₂:

گاز هدف دوم، NO₂ بود. شکل ۲-۹ نشان می‌دهد که بیشترین پاسخ ($S = 1/6$) در دمای اتاق، با فیلم NiO بازپخت شده در دمای ۴۰۰ °C برای ۵ ppm از گاز NO₂ به دست آمد. در حالی که کمترین پاسخ ($S = 1/1$) برای همان غلظت، با فیلم‌های بازپخت شده در دمای ۲۰۰ °C به دست آمد. برای غلظت ۱۵ ppm از گاز NO₂، بیشترین پاسخ ($S = 2$) در دمای اتاق با فیلم NiO بازپخت شده در دمای ۴۰۰ °C به دست آمد در حالی که کمترین پاسخ ($S = 1/6$) با فیلم‌های بازپخت شده در دمای ۲۰۰ °C به دست آمد. برای غلظت‌های بالای ۱۵ ppm، پاسخ حسگر کاهش یافت که نشان‌دهنده رفتار غیرعادی حسگر گازی NiO است. زیرا برای یک حسگر نرمال در غلظت‌های بالای گاز هدف، پاسخ اشباع می‌شود اما به نظر می‌رسد که NiO از این قاعده پیروی نمی‌کند.



شکل ۲-۹: پاسخ حسگر بر حسب غلظت NO₂ در دمای اتاق برای حسگرهای گازی نانوذره NiO بازپخت شده در دماهای مختلف [۶۵]

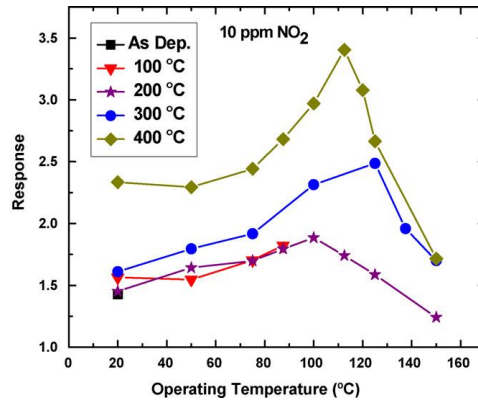
احتمالاً دو واکنش در رقابت با هم، پاسخ را تعیین می‌کنند که یک واکنش در غلظت‌های پایین و واکنش دیگر در غلظت‌های بالا غالب می‌شود. هنگامی که حسگر NiO در معرض غلظت‌های خیلی بالای گاز NO₂ (۳۰ ppm) قرار می‌گیرد، همه جایگاه‌های واکنش NiO موجود به سرعت با مولکول‌های NO₂ برهم‌کنش می‌کنند و در یک زمان نسبتاً کوتاه (۵ min) پاسخ به یک مقدار بیشینه می‌رسد. سپس این فرایند با آزاد شدن مولکول‌های جذب فیزیکی شده دنبال می‌شود که منجر به کاهش بیشتر در پاسخ حسگر می‌شود (شکل ۲-۱۰).



شکل ۲-۱۰: منحنی‌های پاسخ دینامیک برای چند غلظت NO₂ در دمای اتاق برای حسگر گازی نانوذره NiO بازپخت نشده [۶۵]

شکل ۱۱-۲ نشان می‌دهد که دمای کار حسگرها برای آشکارسازی گاز NO₂ بین ۱۰۰ °C و ۱۲۵ °C

قرار دارد.

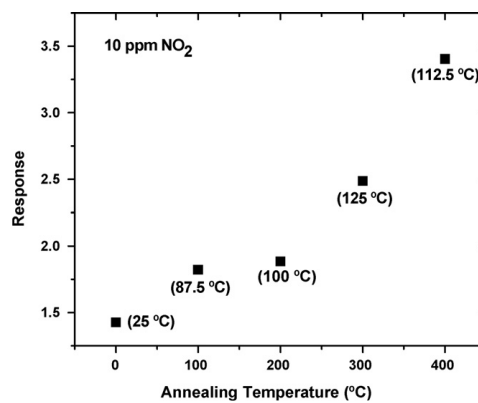


شکل ۱۱-۲: پاسخ حسگر بر حسب دما در ۱۰ ppm گاز NO₂ در دمای اتاق برای حسگرهای گازی نانوذره NiO

بازپخت شده در دماهای مختلف [۶۵]

شکل ۱۲-۲ نشان می‌دهد که بازپخت در یک دمای بالاتر منجر به یک پاسخ بهتر برای حسگرها

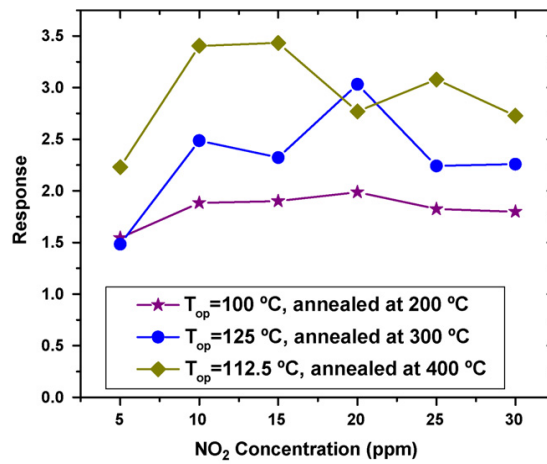
در دمای کار آنها می‌شود.



شکل ۱۲-۲: پاسخ حسگر بر حسب دمای بازپخت در ۱۰ ppm گاز NO₂ برای حسگرهای گازی نانوذره NiO

بازپخت شده، در دمای کار آنها [۶۵]

اشباع فیلم نانو ذره NiO نه تنها در دمای اتاق بلکه در دماهای بالاتر نیز مشاهده شد (شکل ۲-۱۳).



شکل ۲-۱۳: پاسخ حسگر بر حسب غلظت NO₂ برای حسگرهای گازی نانو ذره NiO بازپخت شده، در دمای کار

آن‌ها [۶۵]

مقایسه داده‌ها برای H₂S و NO₂:

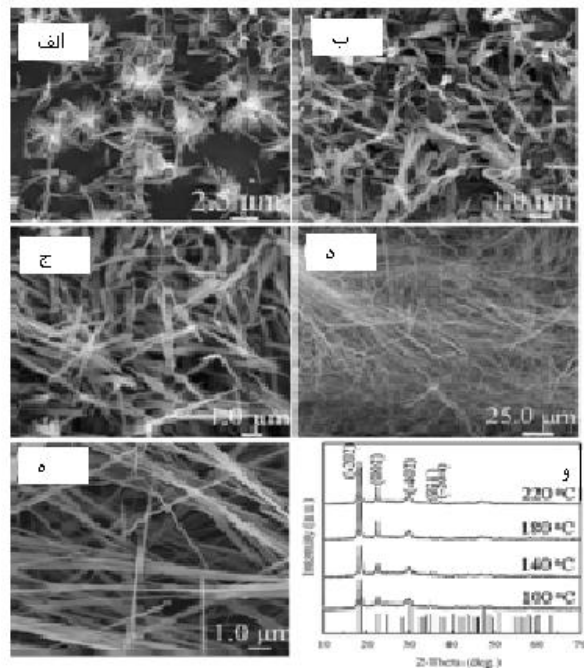
مقایسه نتایج به دست آمده برای حسگرها در حضور گازهای H₂S و NO₂ نشان می‌دهد که در غلظت ۱۰ ppm این گازها، بیشترین پاسخ برای گاز H₂S، تقریباً ۲۰ برابر بیشترین پاسخ برای گاز NO₂ است که در مورد فیلم‌های NiO بازپخت شده در دمای ۴۰۰ °C به ترتیب مقادیر $S = 73$ و $S = 3/4$ برای پاسخ حسگرها به دست آمد. پاسخ‌های به شدت بالا ($S = 2000$) در ۳۰ ppm گاز هدف، فقط برای گاز H₂S می‌توانند به دست آید. این امر به وضوح نشان می‌دهد که واکنش‌پذیری فیلم‌های نانو ذره NiO برای گاز NO₂ از گاز H₂S کمتر است. زمان بازگشت که پارامتر مهمی برای حسگرهای گازی است برای دمای اتاق از مرتبه ساعت ولی برای دمای ۳۰۰ °C فقط چند دقیقه گزارش شد. زمان بازگشت، در دمای کار حسگر از مرتبه ۱۰ دقیقه بود.

۲- ليو و همكاران [۶۶] نانوسيم‌هاى اكسيد نيكل را با نسبت‌هاى ظاهرى متفاوت، به وسيلهٔ يك واكنش هيدروترمال NiCl_2 با NaC_2O_4 و H_2O در حضور اتيلن گليكول (EG) و بازپخت بعد از آن در دماى 400°C در حضور هوا سنتز کردند. به اين ترتيب كه 0.237 گرم (۱ ميلي‌مول) كلريد نيكل ۶ آبه، 0.0603 گرم $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ، ۹ ميلي‌ليتر H_2O ، ۱۶ ميلي‌ليتر EG در يك بشر به ظرفيت ۵۰ mL با هم مخلوط شدند. محلول به دست آمده به مدت ۱۰ دقيقه هم زده شد تا يك محلول شفاف حاصل شود. محلول شفاف به يك محفظه استيل ضد زنگ از جنس تفلون به ظرفيت ۵۰ mL انتقال داده شد. درب محفظه بسته شد و در دماى 200°C به مدت ۱۲ ساعت گرم شد. بعد از عمليات حرارتى محفظه به طور عادى تا دماى اتاق سرد شد. محصولات از داخل محفظه جمع‌آورى شدند و به ترتيب ۳ بار با آب ۲ بار يونيزه و اتانول خالص شسته و در هوا خشك شدند. در نهايت محصولات سبز متمايل به آبي‌رنگى حاصل شدند كه تا دماى 400°C با آهنگ $1^\circ\text{C}/\text{min}$ در يك كوره گرم شدند و سپس به مدت ۲ ساعت در اين دما باقى ماندند. نمونه‌هاى نهايى براى مشخصه‌يابى جمع‌آورى شدند.

براى تهيهٔ پودرهاى اكسيد نيكل، ۱ گرم كلريد نيكل ۶ آبه و ۲۰ mL آب دو بار يونيزه در يك بشر به ظرفيت ۵۰ mL با هم مخلوط شدند. محلول آبي كلريد نيكل به مدت ۵ دقيقه هم زده شد سپس ۵ mL محلول ۱ M سدیم هيدروكسيد به آن اضافه شد و به طور پيوسته به مدت ۱۰ دقيقه هم زده شد. بعد از واكنش هيدروترمال محصولات جمع‌آورى شدند و به ترتيب ۳ بار با آب ۲ بار يونيزه و اتانول خالص شسته و در هوا خشك شدند. محصولات تهيه شده با آهنگ $1^\circ\text{C}/\text{min}$ در يك كوره تا دماى 400°C گرم شدند و سپس به مدت ۲ ساعت در اين دما باقى ماندند، در نهايت پودرهاى اكسيد نيكل تشكيل شدند.

محصولات به دست آمده از طريق واكنش هيدروترمال در گسترهٔ دمايى $100-220^\circ\text{C}$ به مدت ۱۲ ساعت، با XRD و SEM مشخصه‌يابى شدند كه نتايج در شكل ۲-۱۴ نشان داده مى‌شوند.

شکل (الف) ۱۴-۲ تصویر SEM محصولات به دست آمده در 100°C را نشان می‌دهد. این تصویر نشان‌دهنده نانوجل‌های تشکیل شده از نانوسیم‌ها می‌باشد. طول و قطر نانوسیم‌ها به ترتیب در حدود $2/6\ \mu\text{m}$ و $232\ \text{nm}$ هستند.



شکل ۱۴-۲: (الف-ه) تصاویر SEM و (و) نمونه‌های XRD محصولات به دست آمده در دماهای هیپروترمال

مختلف به مدت ۱۲ ساعت. (الف) 100°C ، (ب) 140°C ، (ج) 180°C ، (د و ه) 220°C [۶۶].

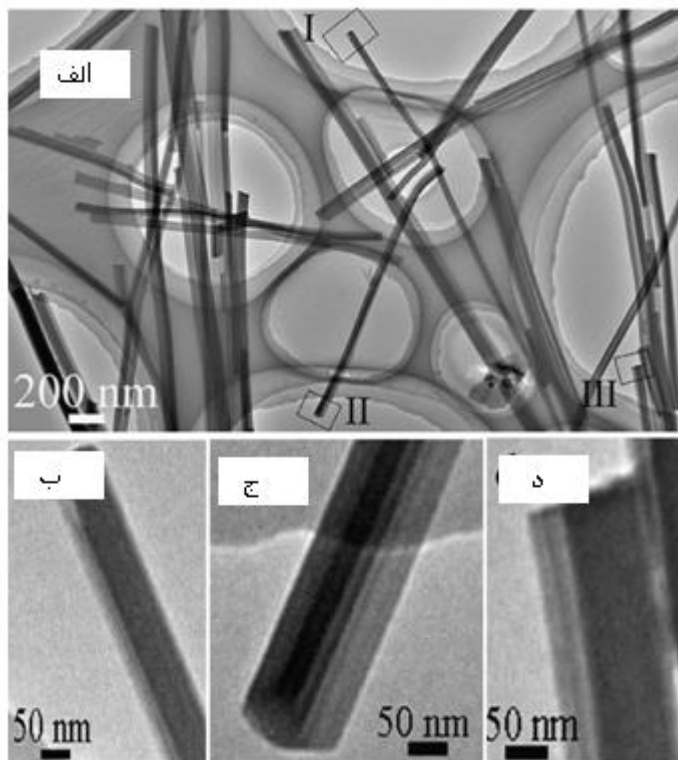
هنگامی که دما تا 140°C افزایش یافت نانوجل‌های متشکل از نانوسیم‌ها به مجموعه‌های نانوسیم تبدیل شدند. قطر، طول، و نسبت ظاهری نانوسیم‌ها به ترتیب در حدود $205\ \text{nm}$ ، $3\ \mu\text{m}$ و 15 هستند (شکل ب ۱۴-۲). با افزایش دمای واکنش، طول نانوسیم‌ها افزایش و قطر آن‌ها کاهش یافت. با افزایش دما تا 180°C و 220°C ، طول نانوسیم‌ها به ترتیب تا $5/5\ \mu\text{m}$ و $105\ \mu\text{m}$ افزایش و قطر نانوسیم‌ها تا $105\ \text{nm}$ و $100\ \text{nm}$ کاهش و نسبت ظاهری به ترتیب تا 52 و 1050 افزایش یافت (شکل ج-ه ۱۴-۲). نتایج نشان می‌دهند که نسبت ظاهری نانوسیم‌ها به شدت به دمای واکنش بستگی دارد. نسبت‌های ظاهری نانوسیم‌های به دست آمده در دماهای واکنش مختلف در جدول ۲-۲ خلاصه می‌شوند.

جدول ۲-۲: نسبت‌های ظاهری نانوسیم‌های $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ بدست آمده با تغییر دمای واکنش هیدروترمال و زمان

| شماره نمونه | ۱ | ۲ | ۳ | ۴ | ۵ | ۶ | ۷ | ۸ |
|----------------------------|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|------|
| دما ($^{\circ}\text{C}$) | ۱۰۰ | ۱۴۰ | ۱۸۰ | ۲۲۰ | ۲۲۰ | ۲۲۰ | ۲۲۰ | ۲۲۰ |
| زمان (h) | ۱۲ | ۱۲ | ۱۲ | ۱۲ | ۸ | ۴ | ۲ | ۰/۰۸ |
| نسبت ظاهری | ۱۱ | ۱۵ | ۵۲ | ۱۰۵۰ | ۲۱۱ | ۳۲ | ۳۲ | ۱۵ |

نمونه XRD محصولات به دست آمده در دماهای واکنش مختلف، در شکل (و) ۲-۱۴ نشان داده می‌شود. مطابق JCPDS No.25-0581، پیک‌ها در زوایای $^{\circ} 35/5$ ، $^{\circ} 30/4$ ، $^{\circ} 22/7$ ، $^{\circ} 18/8$ و $2\theta = 18/8$ و $^{\circ} 37/6$ به ترتیب به خطوط پراش $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ تک‌میله (۲۰۲)، (۰۰۲)، (۴۰۲)، (۰۲۱) و (۲۰۴) اختصاص داده می‌شوند. نتایج نشان می‌دهند که نانوگل‌های متشکل از نانوسیم‌ها، مجموعه‌های نانوسیم‌ها و نانوسیم‌های طویل، $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ با ساختار تک‌میله هستند. با افزایش دمای واکنش شدت پیک‌های پراش افزایش یافت که نشان‌دهنده بهبود تبلور $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ است.

شکل ۲-۱۵ تصاویر TEM نانوسیم‌های $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ طویل در دمای $^{\circ}\text{C} 220$ به مدت ۱۲ ساعت را نشان می‌دهد. مشاهدات TEM معلوم کرد که هر نانوسیم دارای قطر یکسانی در تمام طول خود می‌باشد و قطر نانوسیم‌ها در حدود ۱۰۰ nm است. شکل (ب-د) ۲-۱۵ به ترتیب تصاویر TEM مستطیل‌های I-III در شکل (الف) ۲-۱۵ را با بزرگ‌نمایی زیاد نشان می‌دهند که بیانگر این است که شکل هندسی نانوساختارهای $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ در واقع یک کمر بند با سطح مقطع مستطیل مانند و عرض ۸۵-۱۰۰ nm و نسبت‌های، عرض به ضخامت ۲/۲-۲/۹ هستند.



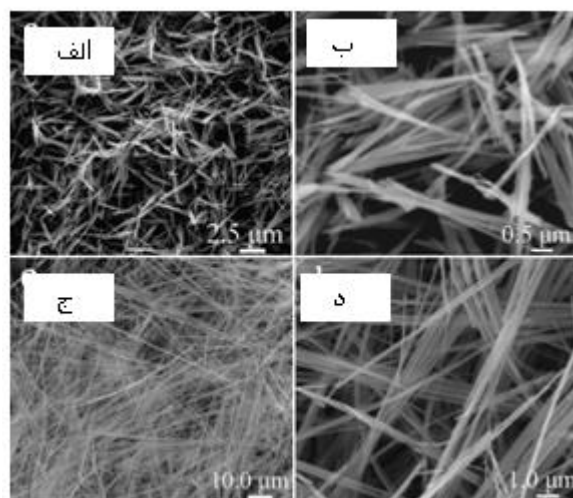
شکل ۲-۱۵: (الف) تصاویر TEM پیش‌ماده‌های $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ تهیه شده در دمای 220°C به مدت ۱۲ ساعت

(ب-د) تصاویر TEM با بزرگ‌نمایی زیاد از مستطیل‌های I-III در (الف) [۶۶].

همچنین محصولات به پرتو دهی پرتو الکترون خیلی حساس هستند. نانوسیم $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ خیلی ناپایدار است به طوری که تحت پرتو دهی پرتو الکترون در عرض چند ثانیه به سرعت از تک‌بلور به NiO بس‌بلور تبدیل می‌شود. بنابراین تصاویر SAED و HRTEM نانوساختارهای $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ را نمی‌توان به دست آورد.

پیش‌ماده‌های $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ سیم مانند تهیه شده در دماهای 180°C و 220°C به مدت ۱۲ ساعت با نسبت‌های ظاهری مختلف، به مدت ۲ ساعت در هوا در دمای 400°C بازپخت شدند. محصولات نهایی با استفاده از XRD و SEM مشخصه‌یابی شدند. شکل (الف-د) ۲-۱۶ تصاویر SEM بعد از بازپخت پیش‌ماده‌های $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ تهیه شده در دماهای 180°C و 220°C را نشان می‌دهد.

تصاویر SEM معلوم کرد که مورفولوژی هندسی ساختارهای سیم مانند بعد از بازپخت حفظ می‌شوند. نانوسیم‌های بدست آمده بعد از بازپخت پیش ماده‌های $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ تهیه شده در دمای 180°C ، دارای قطر $10.5-10$ nm و نسبت‌های ظاهری $52-50$ هستند. نانوسیم‌های بدست آمده بعد از بازپخت پیش ماده‌های $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ تهیه شده در دمای 220°C دارای قطر $100-75$ nm و نسبت‌های ظاهری $1050-509$ هستند.

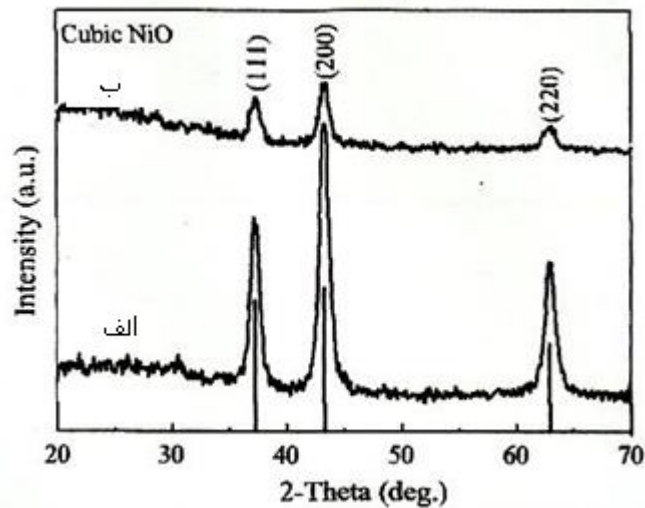


شکل ۲-۱۶: تصاویر TEM محصولات به دست آمده بعد از باز پخت پیش ماده‌های $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ در 180°C

(الف و ب) و 220°C (ج و د) در هوا در دمای 400°C به مدت ۲ ساعت [۶۶].

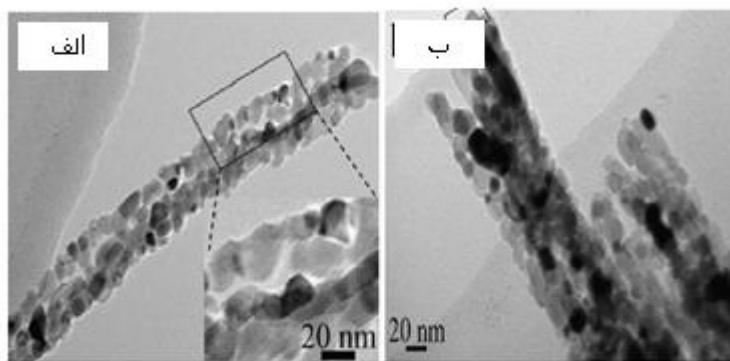
نمونه‌های XRD متناظر در شکل ۲-۱۷ نشان داده می‌شوند. از شکل ۲-۱۷ سه پیک در $62/9^\circ$ ، $43/3^\circ$ ، $37/2^\circ$ مشاهده می‌شوند. برطبق JCPD No.04-0835 نانوسیم‌های بدست آمده بعد از بازپخت پیش ماده‌های $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ، NiO مکعبی هستند و سه پیک به ترتیب به خطوط پراش (111) ، (200) و (220) فاز مکعبی اختصاص داده می‌شوند. همچنین نمونه‌های XRD پیک‌های پراش پهن نشان می‌دهند که بر تشکیل نانوسیم‌ها از نانودرات با اندازه‌های کوچکتر دلالت می‌کنند. اندازه متوسط نانوبلورک‌های NiO با استفاده از معادله شرر از سه پیک محاسبه شد. اندازه

متوسط نانوبلورک‌ها در نانوسیم‌های NiO به دست آمده از بازپخت پیش‌ماده‌های $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ تهیه شده در 180°C و 220°C ، به ترتیب در حدود 10 ± 0.5 و 8.5 ± 0.5 هستند.



شکل ۲-۱۷: نمونه‌های XRD محصولات به دست آمده بعد از بازپخت پیش‌ماده‌های $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ در 180°C (الف) و 220°C (ب) در هوا در دمای 400°C به مدت ۲ ساعت [۶۶].

به منظور روشن ساختن جزییات ساختار نانوسیم‌های NiO، محصولات به دست آمده از بازپخت پیش‌ماده‌های $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ تهیه شده در 220°C ، با استفاده از TEM مشخصه‌یابی شدند که نتایج در شکل ۲-۱۸ نشان داده می‌شوند. شکل (الف و ب) ۲-۱۸ نشان دهنده تصاویر TEM نانوسیم NiO با قطرهای ۷۵-۱۰۰ nm هستند. مشاهدات SEM معلوم کرد که نانوسیم از نانو ذرات NiO با قطرهای ۷-۱۱ nm تشکیل می‌شود و بین نانو ذرات فاصله وجود دارد.



۱۸-۲: تصاویر SEM محصولات به دست آمده از بازپخت پیش‌ماده‌های $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ تهیه شده در 220°C به

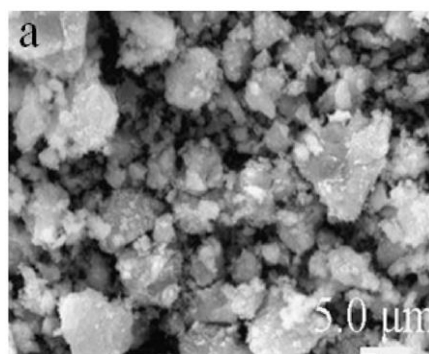
مدت ۱۲ ساعت، در هوا در دمای 400°C به مدت ۲ ساعت [۶۶].

خواص حسگر گازی:

پودرهای NiO به دست آمده از طریق گرمایش $\text{Ni}(\text{OH})_2$ در دمای 400°C ، بوسیله SEM

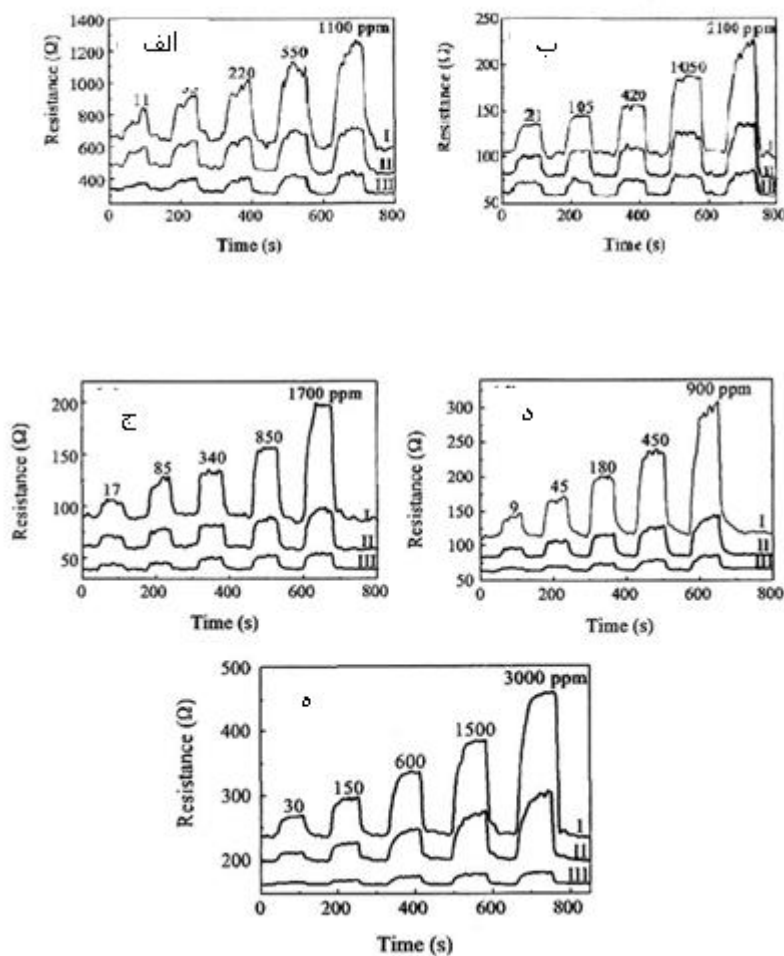
مشخصه‌یابی شدند. شکل ۱۹-۲ نشان می‌دهد که پودرهای تهیه شده شامل توده‌های نانو ذره NiO

مکعبی با مورفولوژی غیر منتظم هستند.



شکل ۱۹-۲: تصویر SEM پودرهای NiO [۶۶].

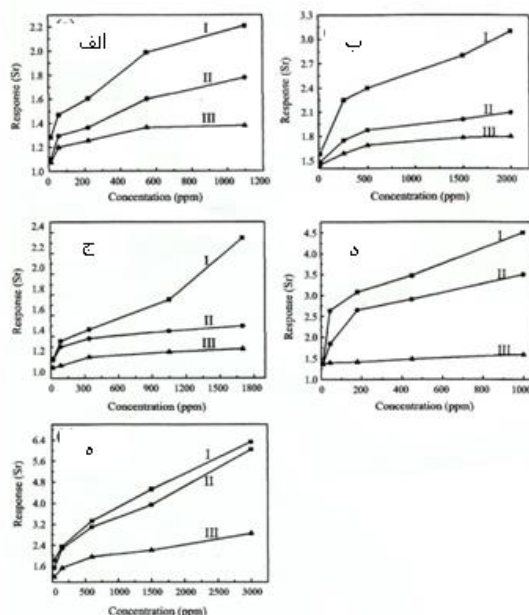
سه نوع حسگر گازی با استفاده از نانوسیم‌های NiO و نانوسیم‌های طویل (به دست آمده از طریق بازپخت نمونه‌های ۳ و ۴ (جدول ۲-۲) در 400°C در هوا) و پودرهای NiO ساخته شدند. پاسخ این حسگرها نسبت به تولوئن، اتانول، استون، تری‌اتیل‌آمین و متانول در دمای 350°C تحقیق شدند که نتایج در شکل ۲-۲۰ نشان داده می‌شوند.



شکل ۲-۲۰: منحنی‌های پاسخ مبتنی بر (I) نانوسیم‌های طویل (II) نانوسیم‌ها و (III) پودرهای NiO نسبت به غلظت‌های مختلف (الف) تولوئن، (ب) اتانول، (ج) استون، (د) تری‌اتیل‌آمین و (ه) متانول در دمای 350°C [۶۶].

مشاهده می‌شود که مقاومت الکتریکی (R_{sensor}) هر سه حسگر به طور ناگهانی به محض تزریق گاز

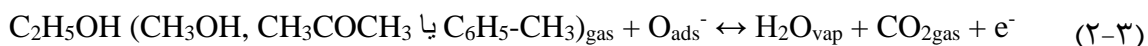
هدف افزایش می‌یابد و سپس بعد از خروج گاز هدف به سرعت کاهش می‌یابد و به مقدار اولیه خود باز می‌گردد که با رفتار حسگری، حسگرهای نیم‌رسانای نوع-p سازگار است. با افزایش غلظت گاز هدف، پاسخ حسگر بر پایه نانوسیم‌های NiO طولی به تدریج بهبود می‌یابد و از پاسخ نانوسیم‌های NiO و نانوپودرها بیشتر است. به این معنا که نانوسیم‌های NiO طولی بیشتر از نانوسیم‌های NiO و نانوپودرها نسبت به تولوئن، اتانول، استون، تری‌اتیل‌آمین و متانول حساس هستند. بعد از چرخه‌های زیاد بین گاز هدف و هوای تمیز، مقاومت حسگرها می‌تواند به حالت اولیه خود بازگردد، که نشان دهنده برگشت‌پذیری خوب این حسگرها هست. زمان پاسخ حسگر بر پایه نانوسیم‌های NiO طولی به ترتیب برای تولوئن، اتانول، استون، تری‌اتیل‌آمین و متانول، ۲۵-۴۳، ۱۲-۱۹، ۱۴-۲۱، ۱۱-۶ و ۹-۱۳s هست و زمان بازگشت به ترتیب ۳۵-۵۰، ۲۲-۱۵، ۳۰-۲۰، ۲۵-۹ و ۱۵-۷s است. شکل (الف-ه) ۲-۲۱ نمودارهای پاسخ برحسب غلظت گاز را برای سه نوع از حسگرها به ترتیب در معرض تولوئن، اتانول، استون، تری‌اتیل‌آمین و متانول نشان می‌دهد.

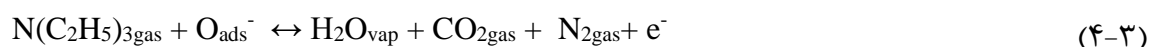


شکل ۲-۲۱: منحنی‌های پاسخ حسگرهای مبتنی بر (I) نانوسیم‌های طولی (II) نانوسیم‌ها و (III) پودرهای NiO نسبت به غلظت‌های مختلف (الف) تولوئن، (ب) اتانول، (ج) استون، (د) تری‌اتیل‌آمین و (ه) متانول [۶۶].

با افزایش غلظت تولوئن، اتانول، استون، تری‌اتیل‌آمین و متانول پاسخ هر سه نوع حسگر افزایش می‌یابد ولی حسگرهای بر پایه نانوسیم‌های NiO و نانوپودرها کمتر حساس هستند. از بین این حسگرها نانوپودرها کمترین حساسیت را نشان می‌دهند. پاسخ نانوسیم‌های NiO طویل به ۱۱ ppm تولوئن، ۲۱ ppm اتانول، ۱۷ ppm استون، ۹ ppm تری‌اتیل‌آمین و ۳۰ ppm متانول، به ترتیب به ۱/۲۸، ۱/۵۸، ۱/۱۸، ۱/۳۸ و ۱/۸۲ می‌رسد. کمترین غلظت آشکارسازی شده برای تولوئن، اتانول، استون، تری‌اتیل‌آمین و متانول به ترتیب در حدود ۳، ۴، ۵، ۲ و ۷ ppm است.

واضح است که رسانش نوع-p اکسید نیکل به خاطر غیراستوکیومتری نمونه‌های تهیه شده است که تهی‌جاها در جایگاه‌های کاتیون اتفاق می‌افتند، یعنی NiO یک نقص فلزی ($Ni_{1-x}O$) نشان داد [۶۷]. برای هر کاتیون تهی‌جا، دو تا Ni^{+2} در جایگاه‌های شبکه به Ni^{+3} اکسید می‌شوند تا خنثایی از نظر الکتریکی حفظ شود. بنابراین از هر تهی‌جا فلزی باید دو، الکترون حفره تشکیل شود. هنگامی که حسگرهای NiO در معرض هوا قرار می‌گیرند مولکول‌های اکسیژن به شکل O^- و O_2^- روی سطح مواد حسگر NiO جذب می‌شوند. پوشش زیاد با گونه‌های اکسیژن جذب شده سبب یک افزایش در حفره‌های الکتریکی مواد حسگر NiO و بنابراین یک افزایش در رسانندگی آن‌ها می‌شود. به این ترتیب کاهش مقاومت نمونه‌های NiO در حضور هوا توجیه می‌شود. هنگامی که مواد حسگر NiO در معرض تولوئن، اتانول، استون، تری‌اتیل‌آمین و متانول قرار می‌گیرند، مولکول‌های کاهنده با گونه‌های اکسیژن یونی جذب شده واکنش می‌دهند و بنابراین الکترون‌ها به ماده نیم‌رسانای نوع-p اکسید نیکل تزریق می‌شوند که منجر به یک کاهش در رسانندگی الکتریکی می‌شود. در زیر واکنش‌های گونه‌های اکسیژن یونی با مولکول‌های کاهنده نشان داده شده است:





برای حسگرهای بر پایه اکسید فلزی، تغییر در مقاومت به طور عمده به وسیله جذب و جدا شدن مولکول‌های گاز از روی سطح مواد حسگر ایجاد می‌شود. به منظور فهمیدن تفاوت اصلی در عملکرد حسگری سه نوع از حسگرها، مساحت سطح BET نانوسیم‌های طویل، نانوسیم‌ها و پودرهای NiO اندازه‌گیری شد که به ترتیب مقدارهای ۱۳۶/۱، ۸۶/۸ و ۱۰/۴ m²g⁻¹ به دست آمد. پاسخ حسگر به وسیله تعداد جایگاه‌های فعال روی سطح حسگرهای گازی NiO تعیین می‌شود. مرز دانه‌ها به عنوان جایگاه‌های فعال در نظر گرفته می‌شوند [۶۸] که آن‌ها روی پاسخ حسگرها اثر مثبت می‌گذارند در حالی که دانه‌های ثانوی که در طی تشکیل آن‌ها مرزدانه‌های زیادی ناپدید می‌شوند روی پاسخ حسگر اثر منفی می‌گذارند. با افزایش نسبت‌های ظاهری نانوسیم‌های NiO، تعداد مرزدانه‌ها افزایش می‌یابد. پودرهای NiO دارای تعداد زیادی دانه‌های ثانوی و تعداد بسیار کمی مرزدانه‌ها می‌باشند. از طرف دیگر منفذهای فراوان توزیع شده در نانوسیم‌های NiO تشکیل شده از نانو بلورک‌ها می‌تواند پخش گاز هدف را آسان‌تر کند و سرعت واکنش گاز هدف با اکسیژن جذب شده روی سطح را بهبود دهد. بنابراین عملکرد پاسخ حسگر مبتنی بر نانوسیم‌های طویل تشکیل شده از نانوبلورهای NiO از نانوسیم‌های NiO تشکیل شده از نانو بلورها و نانو پودرهای NiO بهتر بود و کمترین پاسخ به نانو پودرهای NiO مربوط می‌شود.

فصل سوم:

مراحل آزمایشگاهی رشد نانو ساختارهای NiO
به روش عملیات حرارتی در اتمسفر اکسیژن و
اسپری پایرولیز و آماده سازی لایه حسگر
گازی

۳-۱ مقدمه

روش‌های به کار گرفته شده برای رشد نانوساختارها، نقش مهمی را در تعیین خواص فیزیکی آنها ایفا می‌کنند. با استفاده از روش‌های متفاوت، لایه‌هایی با مورفولوژی، خواص ساختاری و اپتیکی گوناگون حاصل می‌شوند. حتی در صورت استفاده از روش لایه‌نشانی یکسان، تغییر جزئی در پارامترهای لایه‌نشانی، لایه‌هایی با خواص متفاوت تولید می‌کند. در این میان روش‌های شیمیایی مانند سل ژل، لایه‌نشانی بخار شیمیایی، روش‌های الکتروشیمیایی و همچنین برخی از روش‌های فیزیکی به دلیل سهولت در انجام کار، هزینه کم و ایجاد ساختارهای بدیع توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. در این فصل بعد از معرفی روش‌های لایه‌نشانی به بررسی روش‌های اسپری پیرولیز و عملیات حرارتی در اتمسفر اکسیژن برای تهیه نانوساختارهای اکسید نیکل می‌پردازیم. سپس به ساختن لایه حسگر از لایه‌های نازک NiO تهیه شده به روش اسپری پیرولیز خواهیم پرداخت.

۳-۲ انواع روش‌های رشد نانوساختارهای NiO

تاکنون روش‌های گوناگونی از جمله تبخیر حرارتی [۶۹]، اسپاترینگ [۷۰]، الکتروانباشت [۷۱]، تجزیه گرمایی [۷۲]، فرایند سل-ژل [۷۳]، اسپری پیرولیز [۷۴]، چگالش بخار شیمیایی (CVD) [۷۵]، چگالش بخار فیزیکی (PVD) [۷۶] و چگالش محلول شیمیایی [۷۷] برای سنتز نانوساختارهای یک بعدی NiO مانند نانوسیم‌ها، نانومیله‌ها، نانولوله‌ها و نانوساختارهای دوبعدی NiO مانند نانورق‌ها، نانوصفحات و نانوساختارهای سه بعدی NiO مانند نانوجل‌ها توسعه یافته‌اند. با توجه به علاقه‌مندی ما به رشد نانوساختارها به روش‌های اسپری پیرولیز و CVD به توضیح دقیق‌تر آنها

می پردازیم.

۳-۳ تهیه نانوساختارها به روش اسپری پیرولیز

در این روش برای تهیه نانوساختارها از محلول ماده مورد نظر حل شده در یک حلال واسط (معمولاً آب و الکل) استفاده می شود.

در این روش ابتدا ماده ای که قرار است لایه نشانی شود به صورت محلول تهیه شده و تحت فشار یک گاز حامل بر روی سطح زیرلایه اسپری می شود. محلول اسپری به گونه ای انتخاب می شود که پس از انجام یک واکنش شیمیایی گرماگیر بتواند ماده مورد نظر را روی سطح زیرلایه بنشانند.

۳-۳-۱ جزئیات دستگاه اسپری پیرولیز

شکل ۳-۱ دستگاه اسپری پیرولیز و قسمت های مختلف آن را نشان می دهد. با این دستگاه امکان کنترل دمای زیرلایه، فشار گاز حامل، فاصله زیرلایه از نازل، آهنگ افشاندن محلول روی زیرلایه، سرعت چرخش زیرلایه و سرعت چرخش نازل وجود دارد.



شکل ۳-۱: دستگاه اسپری استفاده شده در این تحقیق Spray Coating System.S.C.S.86 در دانشگاه شاهرود.

این دستگاه شامل سیستم‌های کنترل کننده دما، صفحه داغ قابل چرخش و نازل با حرکت روبشی بر روی سطح زیرلایه می‌باشد. محلول اسپری توسط کمپرسورهای هوای خشک تعبیه شده در این سیستم به ازای فشار تنظیم شده از استوانه بالایی نازل خارج و به صورت پودر بر روی زیرلایه اسپری می‌شود. با تغییر میزان جریان الکتریکی عبوری از المنت‌های تعبیه شده در قسمت زیرین دستگاه می‌توان دمای سطح صفحه داغ را تنظیم کرد. به علت دمای بالای زیرلایه عمل تجزیه حرارتی پس از اسپری محلول بر اثر دما رخ داده و لایه مورد نظر بر روی زیرلایه رسوب می‌کند. برای مثال واکنش زیر برای تشکیل لایه NiO بر روی سطح زیرلایه رخ می‌دهد:



در این واکنش کلرید نیکل به عنوان محلول اولیه اسپری شده، NiO لایه به جا مانده بر روی سطح زیرلایه و HCl تبخیر شده است که از طریق هواکش هود به فضای بیرون منتقل می‌شود.

۳-۳-۲ آماده‌سازی زیرلایه

پیش از انجام اسپری، لازم است سطح زیرلایه‌ها از انواع آلودگی‌های سطحی پاک شود. فرآیند تمیزسازی برای زیرلایه‌های شیشه شامل چند مرحله به شرح زیر است:

۱. شستشوی زیرلایه‌ها با آب مقطر

۲. قرار دادن زیرلایه‌ها در محلول آب مقطر و جوشان به مدت ۱۰ دقیقه

۳. آلتراسونیک در محلول استون و الکل به مدت ۱۵ دقیقه

۴. خشک کردن زیرلایه‌ها با گاز نیتروژن

۳-۳-۳ تهیه محلول

برای تهیه لایه‌های نانوساختار اکسید نیکل آلیاژی (Li:Ni)O_x، از ۶۰ mL محلول ۰/۱ مولار کلرید نیکل ۶ آبه (NiCl₂ 6H₂O) با آلیش ۵۰٪ کلرید لیتیم (LiCl) استفاده شد. برای آماده‌سازی محلول اولیه با یک مولاریته معین باید ابتدا جرم مواد پودری اولیه مورد نیاز را بدست آورد. برای مثال جرم کلرید نیکل مورد نیاز برای تهیه ۶۰ میلی لیتر محلول اولیه ۰/۱ مولار به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$60 \text{ cc} \times (0/1 \text{ mol} / 1000 \text{ cc}) \times (237/7 \text{ g/mol}) = 1/4262 \text{ g}$$

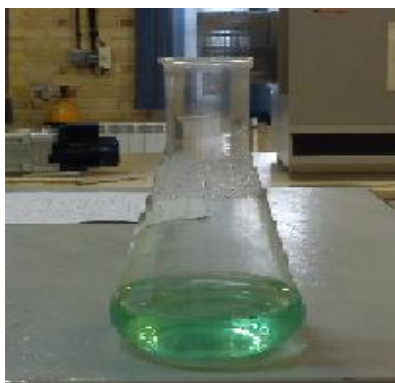
مولاریته کلرید لیتیم مورد نیاز برای تهیه محلول اولیه به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$[\text{LiCl} / \text{NiCl}_2] = 1:2 \rightarrow \text{LiCl} = 0/5 \text{ NiCl}_2 \rightarrow \text{LiCl} = 0/05 \text{ mol/L}$$

با توجه به جرم مولی کلرید لیتیم ($42/39 \text{ g/mol}$) با یک محاسبه ساده می توان جرم کلرید لیتیم را بدست آورد:

$$60 \text{ cc} \times (0/05 \text{ mol} / 1000 \text{ cc}) \times (42/39 \text{ g/mol}) = 0/127178 \text{ g}$$

به هنگام تهیه محلول ابتدا کلرید نیکل را با 60 mL آب مقطر به وسیله همزن کاملاً حل کرده و سپس کلرید لیتیم را به آن اضافه می کنیم و دوباره هم می زنیم تا یک محلول شفاف حاصل می شود (شکل ۲-۳).



شکل ۲-۳: محلول اولیه برای سنتز فیلم های نازک NiO.

محلول اولیه برای تهیه فیلم های اکسید نیکل خالص (بدون آلاینش) به روشی که توضیح داده شد با حل کردن $1/4262 \text{ g}$ کلرید نیکل در 60 میلی لیتر آب مقطر حاصل می شود.

۴-۳-۳ پارامترهای لایه نشانی

لایه نشانی به روش اسپری می تواند تحت تأثیر پارامترهای گوناگون باشد. در این تحقیق برای لایه نشانی، پارامترهای مختلف را به شرح زیر تنظیم کرده ایم:

۱. فاصله نازل تا زیرلایه: ۳۵ cm
۲. سرعت دوران صفحه داغ: ۱۰ دور بر دقیقه
۳. آهنگ اسپری: ۱۰ میلی لیتر بر دقیقه
۴. فشار گاز حامل (هوا): ۲ bar
۵. دمای زیرلایه: ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد
۶. نوع زیرلایه: شیشه
۷. میزان آرایش ناخالصی (کلرید لیتیم): صفر و ۵۰ درصد

۳-۴ تهیه لایه‌های نازک نانوساختار به روش عملیات حرارتی در اتمسفر اکسیژن

در این پژوهش برای رشد نانوساختارهای اکسید نیکل به روش عملیات حرارتی در اتمسفر اکسیژن از سیستم کوره الکتریکی تیوبی استفاده شد.

۳-۴-۱ کوره الکتریکی تیوبی

این کوره به منظور اهدافی از جمله تهیه نانوساختارهای گوناگون (مانند نانولوله‌ها، نانو ذرات، نانوصفحات، نانوسیم‌ها و ...) و همچنین به منظور عملیات حرارتی و کلسینه کردن نمونه‌های مختلف طراحی و ساخته شده است. این دستگاه با ایجاد حرارت موضعی (در شرایط خلأ) در درون لوله‌ای از جنس کوارتز (SiO_2) طبق برنامه‌ای تعریف شده به کنترلر، تغییرات دمایی مناسبی را ایجاد می‌کند که در زیر به شرح مختصری از اجزا و قسمت‌های آن می‌پردازیم (شکل ۳-۳).



شکل ۳-۳: تصویر کوره الکتریکی و متعلقات آن (آزمایشگاه تحقیقاتی نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود)

۳-۴-۱-۱ متعلقات کوره

این کوره از سه بخش عمده تشکیل شده است:

۱. المنت‌های حرارتی: این قسمت از کوره وظیفه گرم کردن ناحیه‌های مختلف کوره را بر عهده دارد. بنا به کاربردهای مختلف، کوره از نواحی مختلفی تشکیل می‌شود. کوره ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد موجود دارای دو ناحیه می‌باشد.

۲. کنترلرهای دمایی: این کنترلرها به منظور کنترل کردن دما و بالا و پایین بردن دمای نواحی مختلف با شیب دلخواه، طراحی شده‌اند. کنترلر، مدل BATEC PC 21 برای این کار انتخاب شده است. این وسیله قابلیت برنامه‌ریزی تا ۹ مرحله را دارد که برای کاربر این امکان را فراهم می‌کند که به نحو دلخواه دمای لحظه‌ای کوره را کنترل کند.

۳. لوله کوارتز: جنس این لوله به این منظور از کوارتز تهیه شده که کوارتز شوک حرارتی بسیار پایینی نسبت به مواد مشابه دارد که این توانایی را ایجاد می‌کند که در شیب‌های دمایی مختلف

استقامت زیادی را نشان دهد. قطر داخلی این لوله ۵ cm و طول آن ۱۲۰ cm در نظر گرفته شده است.

۳-۴-۱-۲ سیستم خلأ به کار رفته

از آنجا که برای سنتز برخی از نانوساختارها، ایجاد محیط خلأ لازم و ضروری است، این سیستم همانطور که در شکل ۳-۳ مشاهده می‌شود، با مشخصات و اجزای زیر تهیه شده است:

۱. پمپ روتاری: این پمپ که ساخت کشور کره است، دارای ۸ مترمکعب حجم می‌باشد و توانایی ایجاد خلأ تا ۱۰ میلی‌تور را دارد.

۲. خلأسنج دیجیتال: این وسیله به منظور اندازه‌گیری خلأ موجود در لوله پیش‌بینی شده است که به صورت سری به پمپ و متعلقات بسته می‌شود.

۳. لوله‌ها و اتصالات: این قسمت از سیستم باید دارای دو خصوصیت بارز باشد:

الف) حفظ خلأ موجود

ب) ایستادگی در برابر دماهای بالا

به همین منظور از لوله‌ها و اتصالات استیل و همچنین رابط‌هایی از جنس سیلیکون استفاده شده است تا دارای مقاومت گرمایی بالایی باشند.

۴. سیستم گازشو: گاز و بخار حاصل از تبخیر مواد اولیه که توسط کوره تولید می‌شود مملو از مواد اسیدی و در برخی از موارد سمی است. این گازها با مکش پمپ، وارد محفظه پمپ و از آنجا وارد محیط آزمایشگاه می‌شود. برای اینکه از این کار جلوگیری شود با استفاده از دو گازشو که حاوی آب یا روغن هستند، ابتدا گاز خروجی تصفیه و سپس از محیط کار خارج می‌شود.

۳-۴-۲ مراحل سنتز نانوساختارهای اکسید نیکل

در این پروژه نانوساختارهای اکسید نیکل را در طی دو مرحله سنتز کردیم. در مرحله اول قرص‌های نیکل تهیه و در مرحله دوم این قرص‌ها در کوره الکتریکی تیوبی با انجام عملیات حرارتی اکسید شدند. در ادامه به توضیح دقیق این دو مرحله می‌پردازیم.

۳-۴-۲-۱ تهیه قرص‌های نیکل

برای تهیه قرص‌های نیکل، پودر نیکل از تولیدات شرکت مرک^۱ آلمان با خلوص ۹۵ درصد استفاده شد. به این ترتیب که ابتدا یک قطره PVA (پلی وینیل الکل) را با ۰/۴۳ g پودر نیکل مخلوط شد، این کار باعث ایجاد چسبندگی بین ذرات پودر نیکل می‌شود. سپس مخلوط حاصل در داخل قالب ریخته شده و در دستگاه پرس (شکل ۳-۴) با اعمال نیروی ۱۰۰۰ Kgf پرس شد.

1-Merck



شکل ۳-۴: تصویر دستگاه پرس به کار رفته.

در نهایت قرص‌هایی با ضخامت ۱ mm و قطر ۱۰ mm تهیه شدند. سپس قرص‌ها در کوره در دمای ۱۲۰°C به مدت ۱ ساعت حرارت‌دهی شدند تا تمام PVA تبخیر شود (شکل ۳-۵).



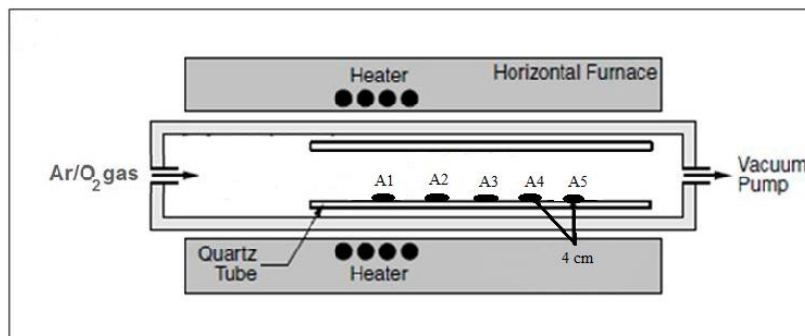
شکل ۳-۵: تصویر قرص نیکل تهیه شده.

۳-۴-۲-۲ عملیات حرارتی قرص‌ها

در مرحله دوم عمل اکسیداسیون قرص‌های تهیه شده انجام شد. جهت اکسید کردن این قرص‌ها

از یک کوره الکتریکی تیوبی تحت اتمسفر گازهای اکسیژن و آرگون به ترتیب با نسبت ۱ به ۶ استفاده شده است (شکل ۳-۳). هر دو کیسول گاز محصولی از شرکت Air Product، با درجه خلوص ۹۹/۹۹۹ برای اکسیژن و ۹۹/۹۹۹۹ برای آرگون هستند.

در این پژوهش ۱۵ عدد قرص تهیه شدند که در طی هر عملیات حرارتی ۵ عدد از آنها را با شروع از مرکز ناحیه بسیار گرم کوره با فاصله‌های ۴ cm از هم به ترتیب با نامگذاری A₁, A₂, A₃, A₄, A₅ در داخل لوله کوارتز قرار داده شدند. محل قرارگیری قرص‌ها در داخل لوله کوارتز به طور شماتیک در شکل ۳-۶ نشان داده شده است.



شکل ۳-۶: طرح شماتیک کوره الکتریکی تیوبی و محل قرارگیری قرص‌ها.

بعد از قرار دادن قرص‌ها در داخل لوله کوارتز، ابتدا لوله کوارتز به وسیله یک پمپ خلاء چرخشی تا ۵ mTorr به مدت ۲۰ min خلاء شد. سپس نمونه‌ها در شرایط مختلف دمایی (۹۵۰، ۱۰۰۰ و ۱۰۵۰ °C) و مکانی به مدت ۴۰ دقیقه عملیات حرارتی شدند. آهنگ افزایش دمای کوره ۷/۵ °C در نظر گرفته شد. در طی سنتز نانوساختارهای NiO، از اکسیژن به عنوان گاز فعال و از آرگون به عنوان گاز حامل با یک نسبت به ترتیب در حدود ۱ به ۶ استفاده شد. در نهایت دمای کوره به دمای اتاق رسید و محصولات از ناحیه‌های مختلف جمع‌آوری شدند (شکل ۳-۷).



شکل ۳-۷: تصویر قرص بعد از عملیات حرارتی.

۳-۵ حسگر گازی

حسگرهای گازی دستگاه‌هایی هستند که می‌توانند غلظت یک گاز بخصوص را به یک سیگنال الکتریکی تبدیل کنند [۷۹]. در این بخش به معرفی دستگاه حسگر گازی استفاده شده در این تحقیق می‌پردازیم.

۳-۵-۱ معرفی رآکتور حسگر گازی

رآکتور اندازه‌گیری حسگری که در این پروژه استفاده شد (شکل ۳-۸) شامل قسمت‌های زیر می‌باشد: گرماده، نمونه لایه‌های نازک NiO تهیه شده، اتصالات برای برقراری تماس اهمی، روزنه ورود و خروج گاز هدف، دریچه ورودی و خروجی هوا، سیم‌های مربوط به گرماده و اتصال الکترودها، محفظه اصلی، ترموستات.



شکل ۳-۸: رآکتور اندازه‌گیری حسگری به کار رفته

۱. گرماده: که لایه‌های نازک NiO را به دمای کارش می‌رساند. این گرماده به شکل دایره‌ای به قطر ۸cm طراحی شده است که توان آن ۲۵۰ W است و توانایی گرم کردن زیرلایه‌ها تا دمای ۳۵۰ °C را دارد.

۲. اتصالات برای برقراری تماس اهمی با لایه نازک NiO: این اتصالات طوری با الکترودهای فلزی برقرار می‌شود که امکان خواندن لحظه به لحظه مقاومت فراهم شود.

۳. روزنه ورود گاز هدف: ابعاد این روزنه بسیار کوچک است و فقط در هنگام وارد کردن گاز هدف باز می‌شود.

۴. روزنه ورودی و خروجی هوا: برای وارد نمودن هوا یا گاز ازت و خارج نمودن گاز هدف باقی‌مانده در محفظه، جهت آماده‌سازی مجدد سیستم برای اندازه‌گیری جدید تعبیه شده‌اند. این روزنه‌ها فقط در هنگام ورود گاز ازت باز می‌شوند.

۵. سیم‌های مربوط به تغذیه گرماده و سیم‌های اتصالات الکترودها و ترموکوپل که از طریق یک روزنه از پایین محفظه انتقال می‌یابند. این روزنه طوری پوشانده شده که هیچ‌گونه نشتی به بیرون

نداشته باشد.

۶. محفظه اصلی: تمامی قطعات ذکر شده در بالا، در داخل محفظه‌ای از جنس تفلون قرار می‌گیرند که با یک درب از جنس تفلون، سیستم بسته‌ای را فراهم می‌کند. برای اندازه‌گیری‌های دقیق، این سیستم به وسیلهٔ ارینگ و دستگیره طوری بسته می‌شود که هیچ‌گونه نشتی گاز به بیرون نداشته باشد. به منظور جلوگیری از انتقال گرما به بخش‌های مختلف رآکتور از عایق‌های حرارتی مناسب استفاده شده است.

۷. ترموستات: یک ترموستات دیجیتال جهت اندازه‌گیری دما مورد استفاده قرار گرفت. دقت دمایی در حدود $\pm 2^\circ\text{C}$ داشته و امکان خواندن دمای لحظه‌ای لایهٔ حسگر را فراهم می‌کند.

۸. اهم‌متر: از یک مولتی‌متر دیجیتال با دقت بالا مدل PSIP-86D که قابلیت ثبت داده‌ها با کامپیوتر را دارد، استفاده شد.

۹. کپسول گاز نیتروژن: از گاز نیتروژن جهت ایجاد تهویه در سیستم و آماده نمودن آن برای اندازه‌گیری مجدد استفاده شد که گاز ازت علاوه بر از بین بردن اثرات رطوبت بر روی حسگر به منظور به دست آوردن خط پایهٔ حسگر، به کار برده شده است. کپسول گاز ازتی که در این آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت ازت صنعتی بود.

۱۰. سرنگ با حجم ۱ mL برای وارد نمودن مقدار دقیق گاز هدف

۳-۵-۲ آماده‌سازی لایهٔ حسگر گازی

یکی از متغیرهای مهم در پاسخ حسگری حسگرهای هدایت‌سنجی، الکترودهای میکروساختار است.

۳-۵-۲-۱ الکتروگذاری

در این پروژه الکترودهای طلا، به فاصله ۵۰ mm از هم، روی سطح لایه‌های نازک اکسید نیکل با استفاده از یک ماسک ساده از ورقه آلومینیوم به روش تبخیر حرارتی جایگذاری شدند (شکل ۳-۹) در این روش، جایگذاری ماده در خلأ صورت می‌گیرد. فرآیند لایه‌نشانی شامل مراحل زیر است:

۱. تبدیل ماده مورد نظر توسط تبخیر از حالت جامد به حالت گازی

۲. انتقال اتم‌ها از منبع تبخیر به زیرلایه

۳. چگالش این ذرات به شکل جامد بر روی زیرلایه

ساده‌ترین روش برای تبخیر مواد استفاده از روش تبخیر مقاومتی است. در این روش از یک منبع تبخیر (قایق یا بوته^۱) از جنس فلزات مقاوم (مانند تنگستن^۲، تانتالوم^۳ یا مولیبدن^۴) یا گرافیت که نقطه ذوب بسیار بالایی دارند استفاده می‌شود. در این روش طلا به صورت ورقه‌های بسیار نازک در قایق تنگستن قرار داده شد، و با عبور جریان الکتریکی از قایق ماده تبخیر شده و لایه‌نشانی انجام شد. شکل ۳-۹ دستگاه تبخیر حرارتی استفاده شده برای الکتروگذاری را نشان می‌دهد. این دستگاه دارای یک پمپ خلأ مکانیکی (چرخشی روغنی^۵) و یک پمپ جت بخار (پمپ پخشی^۶) است. این سیستم می‌تواند تا حدود 10^{-7} mTorr خلأ ایجاد نماید.

1-boat
2- tungsten
3- tantalum
4- molybdenum
5-Rottary
6- Diffusion



شکل ۳-۹: دستگاه تبخیر حرارتی به کار گرفته شده

بعد از جایگذاری الکترودهای طلا، نمونه تهیه شده با کمک چسب نقره و سیم مسی به اتصالات مربوط به اهم‌متر متصل شده و درون محفظه قرار می‌گیرد سپس محفظه کاملاً هوابندی می‌شود. برای پایدارسازی مقاومت قطعه و صرف‌نظر از اثر رطوبت هوا، حسگر به مدت ۳۰ دقیقه در معرض گاز ازت قرار داده شد.



شکل ۳-۱۰: قطعه حسگری آماده شده با لایه نازک NiO سنتز شده به روش اسپری پیرولیز

فصل چهارم

نتایج و بحث در مورد مورفولوژی و خواص

ساختاری نانوساختارهای NiO و نتایج

مشخصه‌یابی حسگرهای گازی ساخته شده بر

پایه لایه‌های نازک اکسید نیکل

۴-۱ مقدمه

در این فصل مورفولوژی، خواص ساختاری و اپتیکی نانوساختارهای اکسید نیکل (NiO) تهیه شده به روش عملیات حرارتی در اتمسفر اکسیژن و اسپری پایرولیز را مورد مطالعه قرار می‌دهیم. مورفولوژی سطح نانوساختارها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM ;Hitachi S- 4160) انجام شده است. آنالیز عنصری نمونه‌ها از طریق طیف EDX توسط دستگاه دستگاه Hitachi انجام شده است. بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها از طریق طیف پراش پرتو ایکس (XRD) توسط دستگاه BrukerAXS با طول موج $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ $\text{CuK}\alpha$ در بازه زاویه‌ای $2\theta = 20-70$ درجه انجام شده است. با استفاده از داده‌های این طیف می‌توان نوع ساختار، راستای بلوری و همچنین ثوابت شبکه را محاسبه کرد.

۴-۲ بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نانوساختار NiO تهیه شده به روش عملیات حرارتی در اتمسفر اکسیژن

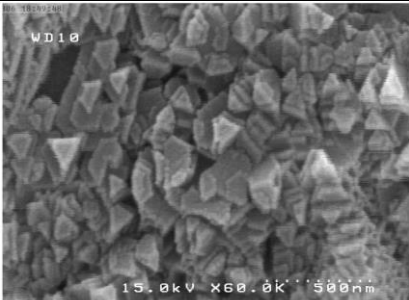
مورفولوژی سطح نانوساختارهای اکسید نیکل که به روش عملیات حرارتی در اتمسفر اکسیژن تهیه می‌شوند می‌تواند متأثر از عوامل مختلفی مانند فاصله نمونه‌ها (قرص‌ها) از مرکز ناحیه بسیار گرم کوره، دمای عملیات حرارتی، شار گاز حامل (نیتروژن)، شار گاز واکنش دهنده (اکسیژن) و ... باشد. ما در این بخش ابتدا به معرفی نمونه‌های سنتز شده و سپس به بررسی اثرات فاصله نمونه‌ها از مرکز ناحیه بسیار گرم کوره و دمای عملیات حرارتی بر خواص فیزیکی لایه‌ها و نانوساختارهای تشکیل شده

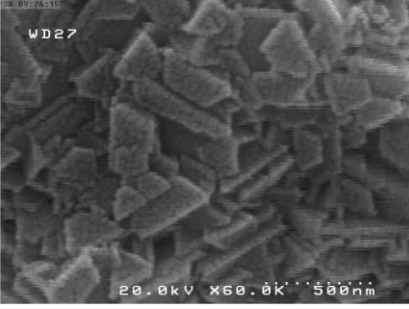
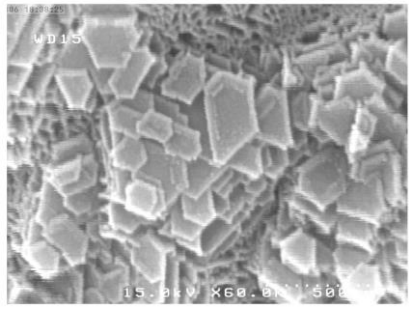
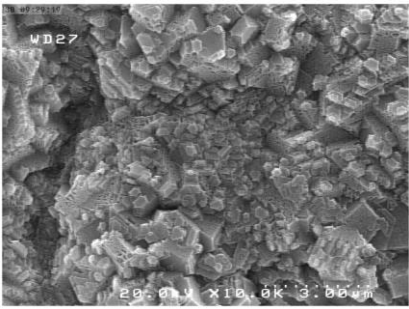
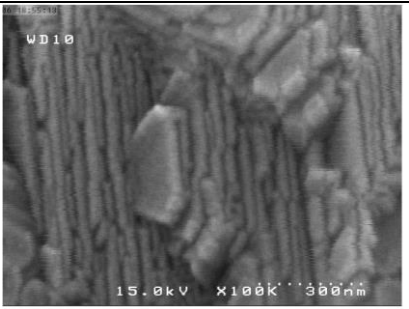

با جزئیات بیشتر می‌پردازیم.

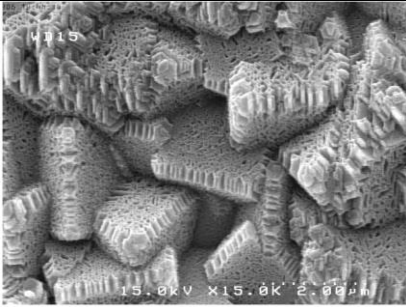
۴-۲-۱ معرفی نمونه‌های سنتز شده

با توجه به توضیحات ارائه شده در فصل قبل، تعداد بسیار زیادی نمونه نانوساختار دو بعدی NiO سنتز شدند که به علت محدودیت منابع مالی پروژه، استفاده از SEM و EDX برای تمام نمونه‌ها مقدور نبوده و تنها تعدادی از آنها جهت سنجش تکمیلی انتخاب و مورد مطالعه ساختاری قرار گرفته‌اند. در جدول ۴-۱ مشخصات مربوط به نمونه‌های سنتز شده آورده شده است.

جدول ۴-۱: مشخصات نمونه‌های سنتز شده

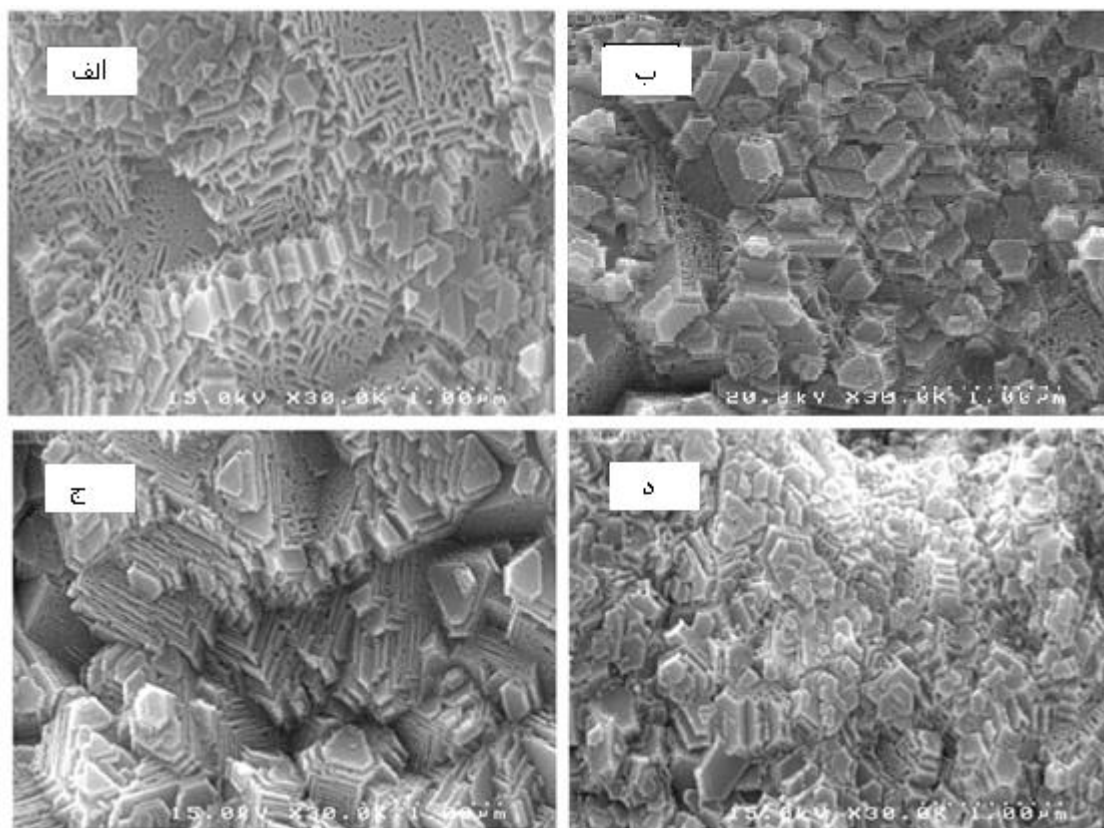
| تصویر SEM | فاصله نمونه تا مرکز ناحیه بسیار گرم کوره | نمونه | دما |
|---|--|----------------|--------|
|  | ۴ cm | A ₂ | ۹۵۰ °C |

| | | | | |
|---|---------------|-------|----------------------|--|
|  | λ cm | A_3 | | |
|  | \bullet Cm | A_1 | | |
|  | ϵ Cm | A_2 | 1000°C | |
|  | λ Cm | A_3 | | |
|  | ν Cm | A_4 | | |

| | | | |
|---|-------------|----------------------|----------------|
|  | <p>۴ Cm</p> | <p>A₂</p> | <p>۱۰۵۰ °C</p> |
|---|-------------|----------------------|----------------|

۲-۲-۴ بررسی اثر فاصله قرص‌ها از مرکز ناحیه بسیار گرم کوره بر مورفولوژی نمونه‌ها

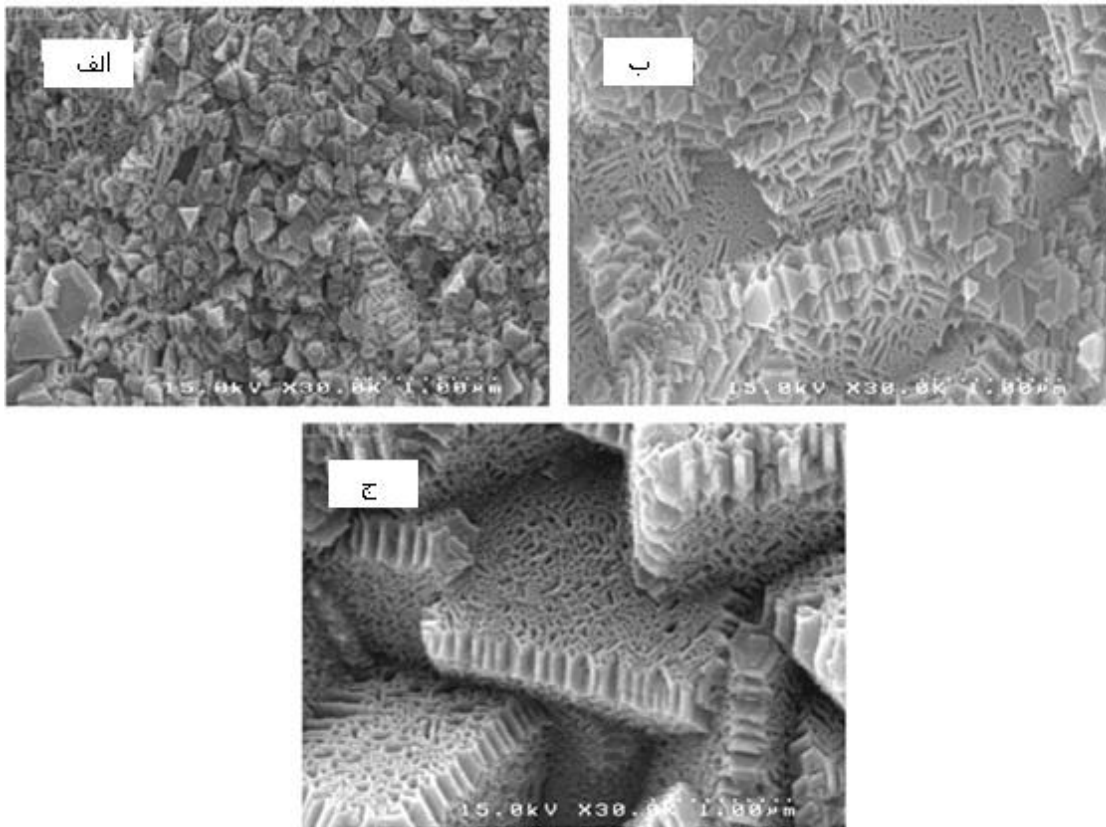
همان طور که در بخش ۲-۴-۳ توضیح داده شد، قرص‌های نیکل تهیه شده را با فاصله ۴cm از هم با شروع از مرکز ناحیه بسیار گرم کوره به ترتیب با نام گذاری A₁، A₂، A₃ و A₄ در داخل لوله کوارتز چیده شدند (شکل ۳-۶). شکل‌های (الف-د) ۱-۴ به ترتیب تصویر SEM نمونه‌های واقع در مکان‌های A₁، A₂، A₃ و A₄ را در دمای ۱۰۰۰ °C نشان می‌دهند این تصاویر نشان دهنده یک ساختار متخلخل متشکل از نانو صفحات شش ضلعی NiO با ضخامت ۱۶/۴۰ nm می‌باشند که قطر این نانو صفحات متغیر است. مشاهده می‌شود که با دور شدن از مرکز ناحیه بسیار گرم کوره، تخلخل کاهش یافته، بر تراکم نانوصفات NiO شش ضلعی افزوده می‌شود. با توجه به نتایج به دست آمده بهترین مکان برای رشد نانوصفات NiO شش ضلعی مکان A₃ می‌باشد.



شکل ۴-۱: تصاویر SEM نمونه‌های واقع در مکان‌های (الف) A1، (ب) A2، (ج) A3 و (د) A4 در دمای 1000°C .

۳-۲-۴ بررسی اثر دما بر مورفولوژی نمونه‌ها

شکل‌های (الف-ج) ۲-۴ مورفولوژی سطحی نمونه‌های واقع در مکان A2 را به ترتیب در دماهای 950°C ، 1000°C و 1050°C نشان می‌دهند. مشاهده می‌شود که با افزایش دما از تراکم نانو صفحات NiO کاسته می‌شود و یک ساختار متخلخل تشکیل می‌شود که برای کاربرد در حسگرهای گازی بسیار سودمند است. با توجه به تصاویر SEM بهترین دما برای رشد نانوصفات NiO شش ضلعی، دمای 1000°C می‌باشد.



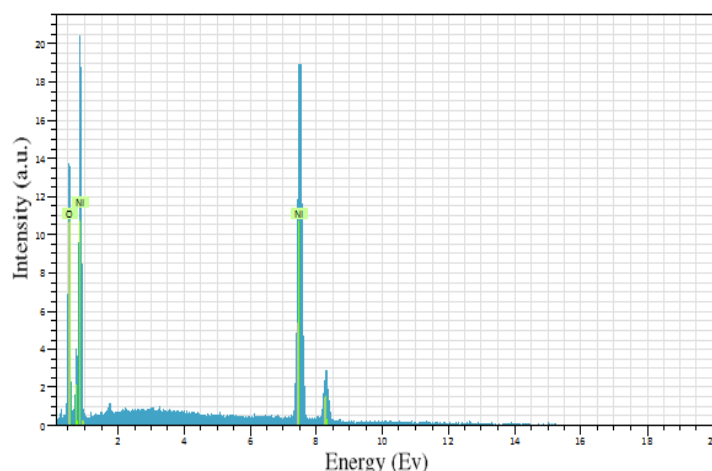
شکل ۴-۲: تصاویر SEM نمونه‌های واقع در مکان A₂ در دماهای (الف) ۹۵۰ °C، (ب) ۱۰۰۰ °C و

(ج) ۱۰۵۰ °C.

۴-۲-۴ آنالیز عنصری لایه‌ها با استفاده از EDX

شکل ۴-۳ آنالیز عنصری نانوساختارهای اکسید نیکل را به وسیله آنالیز EDX نشان می‌دهد.

داده‌های EDX نشان می‌دهند که مولفه‌های Ni و O برای NiO استوکیومتریک هستند.



شکل ۳-۴: طیف EDX مربوط به نانوصفحات NiO نمونه A₃ در دمای ۱۰۰۰ °C

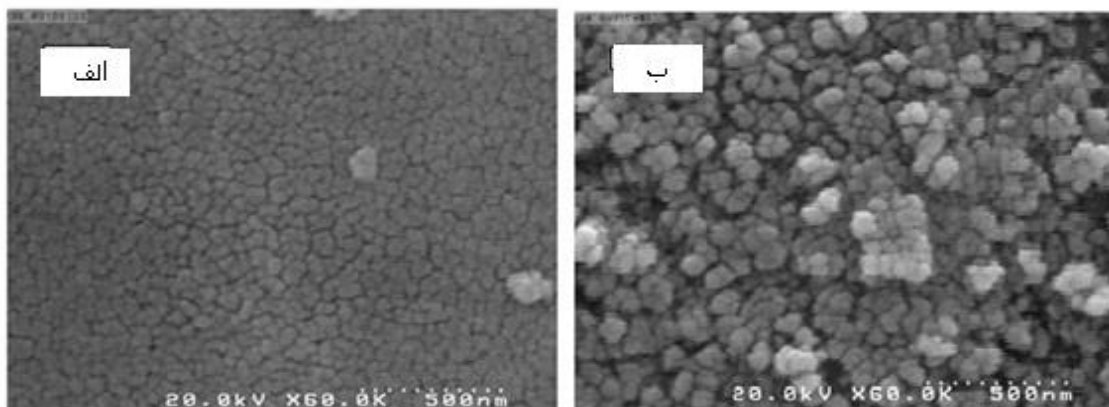
۳-۴ بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نانوساختار NiO تهیه شده به روش اسپری پایرولیز

مورفولوژی لایه‌های نازک اکسید نیکل، که به روش اسپری پایرولیز تهیه می‌شوند می‌تواند متأثر از عوامل مختلفی مانند دمای زیرلایه، آهنگ اسپری، نوع زیرلایه، غلظت محلول و میزان آرایش ناخالصی در محلول باشد. با توجه به اهمیت ناخالصی در تغییر رسانندگی فیلم‌های نازک اکسید نیکل، به این مهم می‌پردازیم.

۳-۴-۱ مطالعه مورفولوژی سطح لایه‌ها

شکل‌های (الف و ب) ۴-۴ به ترتیب تصاویر SEM مربوط به لایه‌های نازک NiO خالص و لایه‌های نازک اکسید نیکل آلیاژی (Li:Ni)O_x را نشان می‌دهند. این تصاویر نشان دهنده رشد نانو ذرات خوشه‌ای می‌باشند. فیلم‌های NiO خالص دارای یک سطح تقریباً هموار هستند در حالی که فیلم‌های

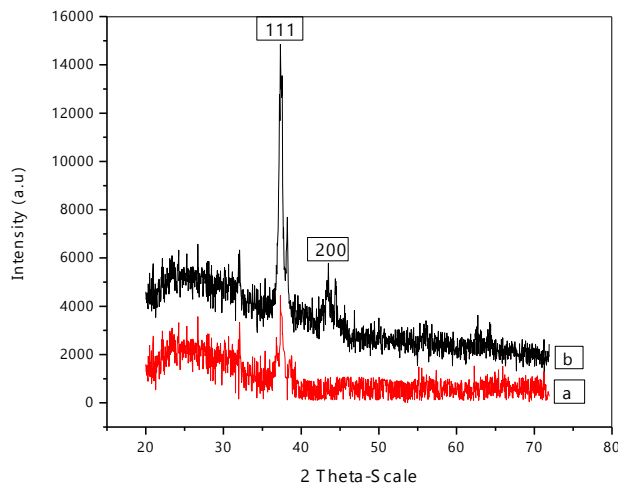
(Li:Ni)O_x دارای یک ساختار متخلخل می‌باشند که برای کاربرد در حسگرهای گازی بسیار سودمند است و اندازه دانه متناظر، در فیلم‌های آلیاژی بزرگتر است.



شکل ۴-۴: تصاویر SEM مربوط به (الف) لایه نازک NiO خالص و (ب) لایه نازک NiO با آلیاژ ۵۰٪ کلرید لیتیم

۲-۳-۴ مطالعه خواص ساختاری لایه‌ها

شکل ۴-۵ طیف XRD مربوط به این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود فیلم‌ها بس‌بلوری هستند و همه پیک‌ها به فاز NiO مکعبی با جهت‌گیری ارجح در امتداد جهت (۱۱۱) متعلق می‌باشند. در فیلم‌های با آلیاژ ۵۰٪ لیتیم، شدت پیک متناظر با صفحه (۱۱۱) قوی‌تر است.



شکل ۴-۵: طیف XRD مربوط به لایه نازک NiO خالص (a) و لایه نازک NiO با آلیاژ ۵۰٪ کلرید لیتیم (b)

۴-۴ نتایج حاصل از حسگر لایه‌های نازک NiO سنتز شده به روش اسپری پایرولیز

لایه‌های نازک NiO خالص و لایه‌های نازک اکسید نیکل آلیاژی $(Li:Ni)O_x$ بر روی زیرلایه‌های شیشه سنتز شدند. سپس از این لایه‌های نازک به عنوان لایه فعال حسگری استفاده شد و قطعات حسگری تهیه شدند. (رجوع شود به بخش ۳-۵-۲)

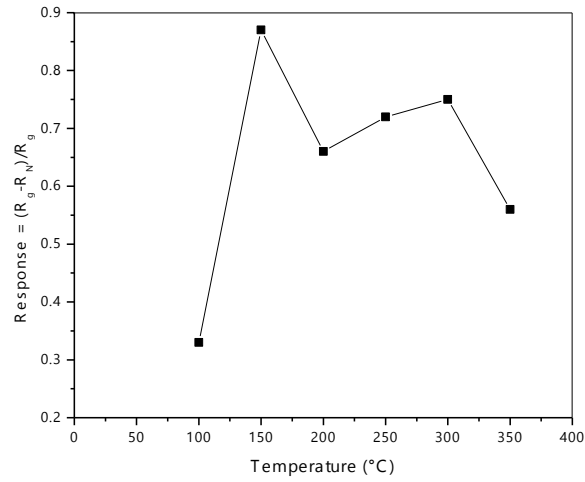
دو نمونه از بهترین نمونه‌های حسگر ساخته شده را برای بررسی حساسیت نسبت به بخار استون انتخاب کردیم. نمونه اول که از لایه‌های نازک اکسید نیکل آلیاژی $(Li:Ni)O_x$ ساخته شده است را حسگر A می‌نامیم و نمونه دیگر که از لایه‌های نازک NiO خالص ساخته شده است را حسگر B نام‌گذاری می‌کنیم. در ادامه به بررسی اثر دما بر حساسیت این دو حسگر تهیه شده برای غلظت‌های ۱۰۰۰ ppm، ۲۰۰۰ ppm، ۳۰۰۰ ppm، ۴۰۰۰ ppm، ۸۰۰۰ ppm و ۱۲۰۰۰ ppm بخار استون می‌پردازیم. برای پایداری مقاومت حسگرها، ابتدا هر کدام را در دمای کار مورد نظر به مدت ۳۰ دقیقه در معرض گاز ازت قرار می‌دهیم. سپس تمام روزنه‌های رآکتور حسگر را کاملاً می‌بندیم تا هیچ

گونه نشتی نداشته باشد. پس از آن گاز را با غلظت مورد نظر به رآکتور تزریق می‌کنیم. اهم متر متصل به کامپیوتر مقاومت لحظه به لحظه حسگر را ثبت می‌کند. بعد از اندازه‌گیری هر غلظت مشخصی از گاز، برای برگشتن به حالت پایه حسگر (خط پایه) روزنه ورود هوا را باز کرده و اجازه می‌دهیم حسگر مدت طولانی در همان دما در معرض هوا قرار گیرد تا مقاومت به خط پایه برگردد. این کار مستلزم زمان بسیاری است که گاه اندازه‌گیری حساسیت حسگر برای یک غلظت مشخص ساعات‌ها به طول می‌انجامد.

برهم‌کنش گونه گاز احیا کننده (مانند بخار استون) با اکسیژن‌های جذب شیمیایی شده، باعث آزاد شدن الکترون‌های گیرافتاده می‌شود و در نتیجه باعث کاهش چگالی حامل‌های بار در حجم لایه حساس NiO می‌شود. کاهش چگالی حفره‌ها در نوار ظرفیت در لایه NiO باعث افزایش مقاومت حسگر در حضور گاز احیا کننده می‌شود.

به منظور مقایسه حساسیت حسگرها، ابتدا شرایط بهینه اعم از دمای کار و کمترین غلظت آشکارسازی شده توسط حسگر را به دست آورده، سپس این شرایط بهینه را با هم مقایسه می‌کنیم.

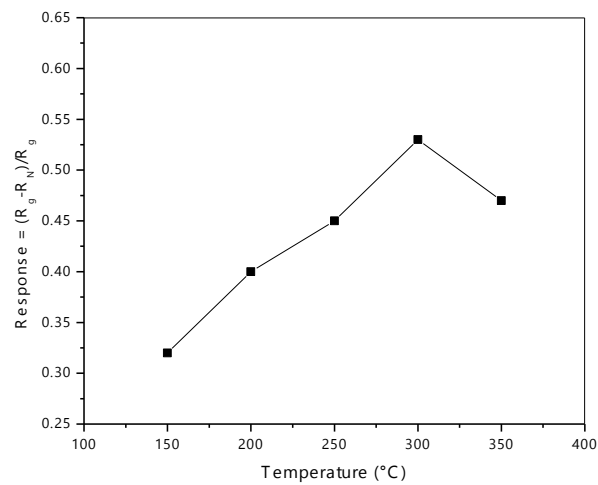
برای پیدا کردن دمای کار حسگرهای ساخته شده، حسگرها از دمای 100°C تا دمای 350°C با فاصله دمایی 50°C گرم شدند. شکل ۴-۶ حساسیت حسگر A به 12000 ppm بخار استون را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. همان طور که می‌بینید ماکزیمم حساسیت در دمای 150°C به دست آمده است.



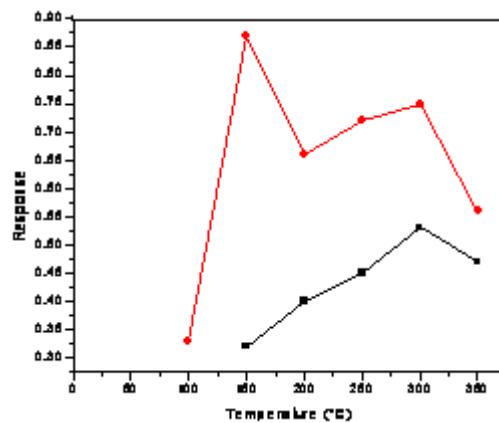
شکل ۴-۶: حساسیت حسگر A به بخار استون در دماهای مختلف

شکل ۴-۷: حساسیت حسگر B به ۱۲۰۰۰ ppm بخار استون را در دماهای مختلف نشان می‌دهد.

همان طور که می‌بینید ماکزیمم حساسیت در دمای ۳۰۰ °C به دست آمده است.



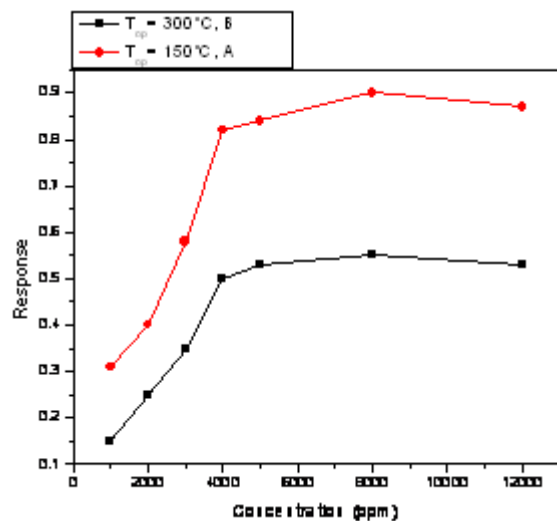
شکل ۴-۷: حساسیت حسگر B به بخار استون در دماهای مختلف



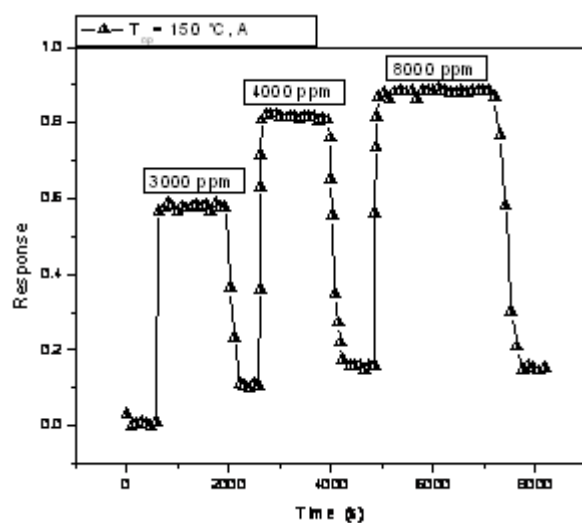
شکل ۴-۸: مقایسه اثر دما بر پاسخ حسگر برای حسگرهای A و B

با توجه به شکل ۴-۸، افزایش دما باعث افزایش حساسیت می‌شود و اثر این افزایش حساسیت در حساسیت حسگر A مشهودتر است زیرا NiO خالص (بدون آلیش) یک گاف نواری پهن مستقیم $3/5-4$ eV دارد و رسانندگی نوع p کم نشان می‌دهد در حالی که مقاومت ویژه آن به وسیله آلیش با ناخالصی‌های تک ظرفیتی مانند لیتیم (Li) کاهش می‌یابد.

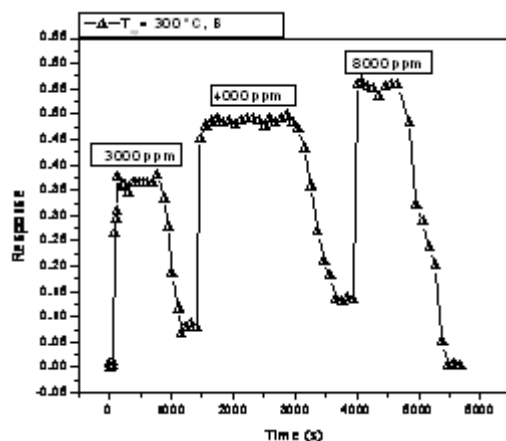
بسیاری از گازهای مورد مطالعه مانند استون، به راحتی روی سطح اکسید فلز در دماهای کار بالا تجزیه می‌شوند و شاهد تغییرات غلظت گاز مورد نظر در مواد اکسید فلز خواهیم بود. در نتیجه غلظت گاز مورد نظر بر روی سطح لایه، بسیار کمتر از غلظت آن در اتمسفر بیرون است. یک مسیر کوتاه‌تر برای پخش گاز، افزایش غلظت گاز روی سطح و در نتیجه حساسیت بهتر برای حسگر است. در شکل‌های ۴-۹، ۴-۱۰ و ۴-۱۱ اثر غلظت گاز هدف بر حساسیت هر دو حسگر A و B در دمای کار مربوطه نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که در حسگرهای مقاومتری با افزایش غلظت گاز هدف تا یک غلظت آستانه، حسگر به حالت اشباع رسیده (یعنی همه جایگاه‌های فعال موجود در سطح فیلم حسگر با مولکول‌های گاز هدف واکنش داده‌اند) و پس از آن با افزایش غلظت گاز حساسیت حسگر تغییر قابل توجهی نخواهد کرد.



شکل ۴-۹: نمودار حساسیت بر حسب غلظت برای حسگرهای A و B در دماهای کار مربوطه



شکل ۴-۱۰: حساسیت حسگر A به غلظت‌های مختلف بخار استون در دمای کار $150\text{ }^{\circ}\text{C}$

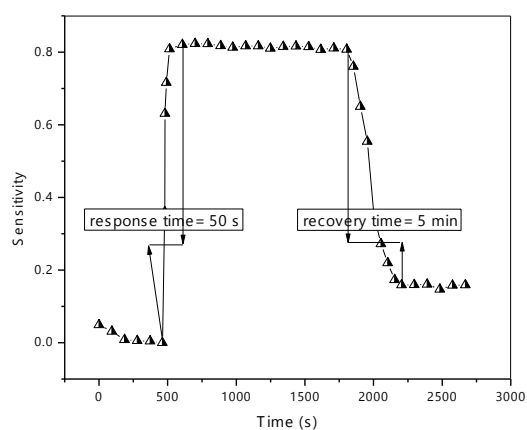


شکل ۴-۱۱: حساسیت حسگر B به غلظت‌های مختلف بخار استون در دمای کار 300°C

۴-۴-۱ زمان پاسخ و بازیابی حسگر لایه‌های نازک NiO سنتز شده به روش اسپری

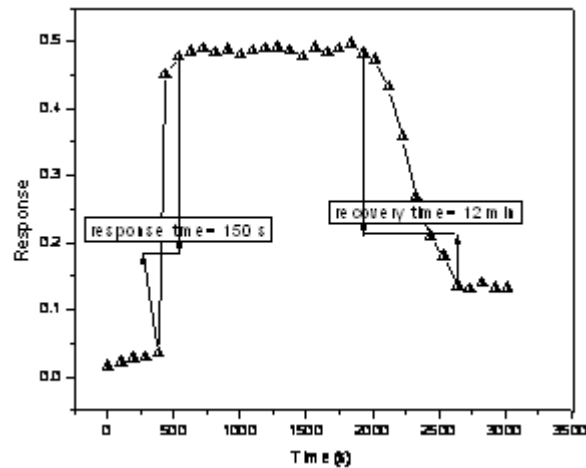
پایرولیز

زمان پاسخ و بازیابی برای هر دو حسگر ساخته شده محاسبه شده است. مطابق شکل ۴-۱۲ زمان پاسخ حسگر A نسبت به 4000 ppm بخار استون در دمای کار 150°C ، 50 ثانیه است. زمان بازیابی برای این حسگر 5 دقیقه است.



شکل ۴-۱۲ زمان پاسخ و بازیابی حسگر A نسبت به 4000 ppm بخار استون در دمای کار 150°C

با توجه به شکل ۴-۱۳ زمان پاسخ و بازیابی برای حسگر B نسبت به ۴۰۰۰ ppm بخار استون به ترتیب ۱۵۰ ثانیه و ۱۲ دقیقه به دست آمده است.



شکل ۴-۱۳ زمان پاسخ و بازیابی حسگر B نسبت به ۴۰۰۰ ppm بخار استون در دمای کار ۳۰۰ °C

از مقایسه زمان پاسخ و بازیابی برای حسگرهای A و B، نتیجه می‌گیریم که آلایش فیلم‌های NiO با لیتیم زمان پاسخ و بازیابی حسگر را به مقدار قابل توجهی کاهش می‌دهد.

۴-۵ بحث و نتیجه‌گیری

در این پروژه خواص فیزیکی نانوساختارهای اکسید نیکل (NiO) را که به روش عملیات حرارتی در اتمسفر اکسیژن و اسپری پایرولیز رشد داده‌ایم، مورد بررسی قرار دادیم و از لایه‌های نازک NiO سنتز شده به روش اسپری پایرولیز به عنوان لایه فعال حسگر گازی استفاده کردیم.

۴-۵-۱ عملیات حرارتی در اتمسفر اکسیژن

ابتدا قرص‌های نیکل تهیه و سپس در کوره الکتریکی تیوبی تحت شرایط دمایی و مکانی مختلف اکسید شدند که نتایج به دست آمده به شرح زیر است:

مناسب‌ترین مکان برای رشد نانوصفحات NiO شش ضلعی، مکان A_3 (شکل ۳-۶) می‌باشد که در این مکان نانوصفحات NiO شش ضلعی همواری به ضخامت $16/40 \text{ nm}$ و قطرهای متغیر سنتز شدند. تصاویر FESEM مؤید این مطلب است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که با دور شدن از مرکز ناحیه بسیار گرم کوره، تخلخل نانوساختارها کاهش یافته، بر تراکم نانوصفحات NiO شش ضلعی افزوده می‌شود. از طرفی بهترین دما برای رشد این نانوصفحات دمای 1000°C به دست آمد که با افزایش دمای عملیات حرارتی، بر تخلخل نانوساختارها افزوده شده از تراکم آن‌ها کاسته می‌شود. طیف EDX مربوط به این نمونه‌ها نشان دهنده استوکیومتری مؤلفه‌های Ni و O است.

۴-۵-۲ اسپری پایرولیز

لایه‌های نازک NiO خالص و اکسید نیکل آلیاژی $(\text{Li:Ni})\text{O}_x$ با آرایش ۵۰ درصد لیتیم را بر روی زیرلایه‌های شیشه سنتز کردیم. تصاویر SEM مربوط به این نمونه‌ها رشد نانو ذرات خوشه‌ای را نشان می‌دهند. طیف XRD نمونه‌ها نشان دهنده ساختار NiO مکعبی بس بلوری با جهت‌گیری ترجیحی (۱۱۱) است که در فیلم‌های با آرایش ۵۰٪ لیتیم، شدت پیک متناظر با صفحه (۱۱۱) قوی‌تر است

۴-۵-۳ حسگر گازی

اندازه‌گیری‌های حسگر گازی این فیلم‌های نازک NiO نتایج زیر را به همراه داشته است:

در این پروژه اثر دما و غلظت بخار استون بر حساسیت حسگرهای ساخته شده بررسی شد. به

طوری که دمای بهینه 150°C و 300°C به ترتیب برای حسگرهای ساخته شده با فیلم‌های آلیاژی NiO (حسگر A) و فیلم‌های خالص NiO (حسگر B) به دست آمدند. این نتایج نقش ناخالصی را در کاهش دمای بهینه نشان می‌دهند. با افزایش غلظت بخار استون، حساسیت هر دو حسگر افزایش یافت با این تفاوت که اثر این افزایش حساسیت در حساسیت حسگر A مشهودتر بود. برای هر دو حسگر A و B، حالت اشباع در غلظت 4000 ppm بخار استون اتفاق افتاد و پس از آن با افزایش غلظت گاز هدف حساسیت حسگر تغییر قابل توجهی نکرد. همچنین حسگرهای ساخته شده با فیلم‌های آلیاژی NiO دارای زمان پاسخ و بازیابی کوچکتری از حسگرهای ساخته شده با فیلم‌های خالص هستند.

- [1]. N. S. Das and B. Saha; “Band gap widening of nanocrystalline nickel oxide thin films via phosphorus doping”; 42 (2010) 1377–1382
- [2]. A. Sawaby and M.S. Selim; “ structure, optical and electrochromic properties of NiO thin films”; 405 (2010) 3412–3420.
- [3]. T. Maruyam and S. Arai; ”the electrochromic properties of nickel oxid thin films prepared by chemical vapor deposition”; 30 (1993) 257-262
- [4]. B. Subramanian,. M. Mohammed Ibrahi, .m K. R. Mura, V. S. Vidhya,. C. Sanjeeviraja,. M. Jayachandran Structural, optoelectronic and electrochemical properties of nickel oxide films 20 (2009) 953–957
- [5]. Ma . shah / Nanoscale research letters 30 (2008) 255-259
- [6]. Qing Yanga, Jian Shaa,b, Xiangyang Maa, Deren Yan; Synthesis of NiO nanowires by a sol-gel process; 59 (2005) 1967– 1970
- [7].Yongjie Zhan, Changlin Zheng, Yingkai Liu, Guanghou Wang; “Synthesis of NiO nanowires by an oxidation route”; 57 (2003) 3265– 3268
- [8]. F. I. Ezema, A.B.C Ekwealor and R.U. Osuji; “Optical properties of chemical bath deposited nickel oxide (NiOx) thin films”; 21(1),6-10, marzo de 2008
- [9]. E. Avendano, L. Berggern, G.A. Niklasson, G.G. Granqvist, A. Azens; “electrochromic materials and devices: Brife survey and new data on optical absorption in tungsten oxide and nickel oxide films”; 496 (2006) 30-36
- [10]. Marko Nieuwenhuizen, Jaap Bastiaansen, Brian Pauw, Xin Wang, Karen Scholz, Jetse Reijenga; The versatility of nickel oxide, From rechargeable batteries to smart windows and electrocatalysts; Interfaculty Project; June 23, 2004

- [11]. B. Subramanian, M. Mohammed Ibrahim, K. R. Mura, V. S. Vidhya, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran; ” Structural, optoelectronic and electrochemical properties of nickel oxide films”; (2009) 20:953–957
- [12]. S. Green, J. Backholm, P. Geore´n, C. G. Granqvist, G .A .Niklasson; “Electrochromism in nickel oxide and tungsten oxide thin films: Ion intercalation from different electrolytes”; 93 (2009) 2050–2055
- [13]. H. Sato, T. Minami, S. Takata and T. Yamada 1993 Thin Solid Films, 236, 27-31
- [14]. B. Sasi , K. G. Gopchandran, P. K. Manoj, P. Koshy , P. Rao Pravakaran and V. K. Vaidyan 2002 Vacuum. 68 211
- [15]. T. Sreethawong, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, Int. J. Hydrogen Energy 30 (2005) 1053
- [16]. I. Hotovy, J. Huran, P. Siciliano, S. Capone, L. Spiess, V. Rehacek, Sensors Actuators B 78 (2001) 126
- [17]. B. Varghese, M.V. Reddy, Z.Y. Wu, C.S. Lit, T.C. Hoong, Fabrication of NiO nanowall electrodes for high performance lithium ion battery, Chem. Mater. 20 (2008) 3360–3367.
- [18]. Z. Jiao, M. Wu, Z. Qin, H. Xu, Nanotechnology 14 (2003) 458.
- [19] S. R. Krishnakumar, M. Liberati, C. Grazioli, M. Veronese , S. Turchini, P. Luches , S. Valeri and C. Carbone 2007 J. Magn. Magn. Matter. 310 203
- [20]. J. Bandara, H. Weerasinghe, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 85 (2005) 385.
- [21]. K. Liu and M. Anderson 1996 J. Electrochem. Soc. 143 124
- [22]. V. Srinivasan and J. Weidner 1997 J. Electrochem. Soc. 144 L210
- [23]. H. Y. Ryu, G. P. Choi, W. S. Lee and J. S. Park, 2004 J.Matter. Sci. Lett. 39 4375
- [24]. M. Borgstrom, E. Blart, G. Boschloo, E. Mukhtar, A. Hagfeldt, L. Hammarstrom, Sensitized hole injection of phosphorus porphyrin into NiO: toward new photovoltaic devices, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 22928–22934.

- [25]. C. G. Granqvist. Handbook of Electrochromic materials, Ed.; Elsevier: Amsterdam
- [26]. Glaes G. Granqvist; “Oxide electrochromic: An introduction to devices and materials”
- [27]. Brent Fultz and James Howe, Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials, Springer (2007).
- [28]. U. Alver, T. Kiliç , E. Bacaksiz, T. Küçükömero lu, S. Nezir, .H. Mutlu, F. Aslan, Thin Solid Films 515 (2007) 3448– 3451.
- [29]. Elton N. Kaufmann, Characterization of Materials, John Wiley & Sons, Inc. (2003).
- [30]. Lili Wu, Youshi Wu, Huiying Wei, Yuanchang Shi, Chunxia Hu; Synthesis and characteristics of NiO nanowire by a solution method; 58 (2004) 2700– 2703
- [31]. Qing Yang, Jian Sha, Xiangyang Ma, Deren Yang; Synthesis of NiO nanowires by a sol-gel process; 59 (2005) 1967– 1970
- [32]. Q.X. Xia, K.S. Hui, K.N. Hui, D.H. Hwang, S.K. Lee, W. Zhou, Y.R. Cho, S.H. Kwon, Q.M. wang, Y.G. Son; “A facile synthesis method of hierarchically porous NiO nanosheets”; 69 (2012) 69-71
- [33]. Zhihong Zhu • Jing Ping • Xiaopeng Huang • Jiugang Hu • Qiyuan Chen • Xiaobo Ji • Craig E. Banks; “Hexagonal nickel oxide nanoplate-based electrochemical Supercapacitor”; J Mater Sci (2012) 47:503–507
- [34]. Hasan Azimi Juybari, Mohammad-Mehdi Bagheri-Mohagheghi, Mehrdad Shokooh-Saremi; “Nickel–lithium oxide alloy transparent conducting films deposited by spray pyrolysis technique”; Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 2770– 2775
- [35]. T. Seiyama and A. Kato, K. Fugiiishi, M. Nagatani, Anal. Chem. 34, (1962) 1502.
- [36]. N. Taguchi, Published patent application in gapan, S37-47677, Oct. 1962.
- [37]. Mintang Liu, 2010, Synthesis of ZnO Nanowires and Applications as Gas Sensors,

A Thesis Submitted to the Colleg of Graduate Studies and Research, University of Sakatchewan Sakatoon.

[۳۸] مریم برزگر، مقایسه عملکرد حسگرهای گازی نانوساختار و حسگرهای لایه نازک اکسید فلزی، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شاهرود، بهمن ماه ۱۳۹۰.

[39]. K. Wetchakun, T. Samerjai, N. Tamaekong; "semiconducting metal oxides as sensors for environmentally hazardous gases"; 160 (2011) 580-591

[40]. A. Labidi, E. Gillet, R. Delamare, M. Maaref, K. Aguir, Ethanol and ozone sensing characteristics of WO₃ based sensors activated by Au and Pd, Sens. Actuators B: Chem. 120 (2006) 338-345

[41]. R. S. Khadayate, M. T. Chaudhari, S. K. Disawal, P. P. Patil, Sensing behavior printed WO₃ thick films for four organic vapors, Invert.j.Sci. Technol, 2 (2009) 185-189.

[42]. P.P. Sahay, S. Tewari, Saprayed ZnO thin films for ethanol sensors, J. Mater. Sci. 40 (2005) 4791-4793.

[43]. T. V. Belysheva, L. P. Bogovtseva, E. A. Kazachkov, N. V. Serebryakova, Gas-sensing properties of doped In₂O₃ films as sensors for NO₂ in air. J. Anal.Chem.58 (2003) 583-587

[44]. J. Gong, Q.Chen, M. R. Lian, N. C. Liu, R. G. Stevenson, F. Adami, Macromachined nanocrystalline silver doped SnO₂ H₂S sensor, Sens. Actuators B: Chem. 114 (2006) 32-39

[45]. C. Zhang, M. Debliqy, A. Boudiba, H. Liao, C. Coddet, Sensing properties of atmospheric plasma-sprayed WO₃ coating for sub-ppm NO₂ detection, Sens. Actuators B: Chem. 144 (2010) 280-288

[46]. D. Meng, T. Yamazaki, Y. Shen, Z. Liu, T. Kikuta, Preparation of WO₃ nanoparticles and application to NO₂ sensor, Appl. Surf. Sci. 256 (2009) 1050-1053

[47]. M. Penza, C. Martucci, G. Cassano, NO_x gas sensing characteristics of WO₃ thin films activated by noble metals (Pd, Pt, Au) layers, Sens. Actuators B: Chem. 50 (1998)

- [48]. L. Chen, S.C. Tsang, Ag doped WO₃- based powder sensor for the detection of NO gas in air, *Sens. Actuators B: Chem.* 89 (2003) 68-75
- [49]. J.Herran, G.G. Mandaya, E. Castano, Semiconducting Ba TiO₃-CuO mixed oxide thin films for CO₂ detection, *Thin Solid Films* 517 (2009) 6192-6197
- [50]. L. A. Patil, M. D. Shinde, A. R. Bari, V. V. Deo, Highly sensitive and quickly responding ultrasonically sprayed nanostructured SnO₂ thin films for hydrogen gas sensing, *Sens. Actuators B: Chem.* 143 (2009) 270-277
- [51]. Y. Min, H. L. Tuller, S. Palzer, J. W. Ilenstein, H. Bo, Gas response of reactively sputtered ZnO films on Si-based micro-array, *Sens. Actuators B: Chem.* 93 (2003) 435-441
- [52]. V. Srivastava, K. Jain, Highly sensitive NH₃ sensor using Pt catalyzed silica coating over WO₃ thick films, *Sens. Actuators B: Chem.* 133 (2008) 46-52
- [53]. A. Teleki, N. Bjelobrk, S .E. Pratsinis, Flame-made Nb-and Cu-doped TiO₂ sensors for CO and ethanol, *Sens. Actuators B: Chem.* 133 (2008) 46-52
- [54]. H. M. Lin, S. J. Tzeng, P. J. Hsiau, W. Tsai, Electrode effects on gas sensing properties of nanocrystalline zinc oxide, *Nanostruct. Mater.* 10 (1998) 465-477
- [55]. B. Karunagaran, P. Uthirakuma, S.J. Chung, S. Velumani, E. K. Suh, TiO₂ thin film gas sensor for monitoring ammonia, *Mater. Charact.* 58 (2007) 680-684
- [56]. N. V. Hieu, L. T. B. Thuya, N.D. Chien, Highly sensitive thin film NH₃ gas sensor operating at room temperature based on SnO₂/MWCNTs composite, *Sens. Actuators B: Chem.* 129 (2008) 888-895
- [57]. J.Xu, X. Wang, J. Shen, Hydrothermal synthesis of In₂O₃ for detecting H₂S in air, *Sens. Actuators B: Chem.* 115 (2006) 642-646
- [58]. L. Madler, T. Sahm, A. Gurlo, J. D. Grunwaldt, N. Barsan, U. Weimar, S. E. Pratsinis, Sensing low concentrations of CO using flame-spray-made Pt/SnO₂ nanoparticles, *J. Nanopart. Res.* 8 (2006) 738-796.

- [59]. T. Wagner, T. Waitz, J. Roggenbuck, M. Froba, C. D. Kohl, M. Tiemann, Ordered mesoporous ZnO for gas sensing, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8360-8363
- [60]. T. Zhang, L. Liu, Q. Qi, S. Li, G. Lu, Development of microstructure In/Pd-doped SnO₂ sensor for low-level CO detection, *Sens. Actuators B: Chem.* 139 (2009) 287-291
- [61]. C. M. Ghimbeu, M. Lumbreras, J. Schoonman, M. Siadat, Electrospayed metal oxide semiconductor films for sensitive and selective detection of hydrogen sulfide, *Sensors* 9 (2009) 9122-9132
- [62]. S. Das, S. Chakraborty, O. Parkash, D. Kumarb, S. Bandyopadhyay, S. K. Samudrala, A. Sena, H.S. Maiti, Vanadium doped tin dioxide as a novel sulfur dioxide sensor, *Talanta* 75 (2008) 385-389
- [63]. N.J. Dayan, S. R. Sainkar, R. N. Karekar, R. C. Aiyer, Formulation and characterization of ZnO:Sb thick-film gas sensors, *Thin Solid films* 352 (1998) 254-258
- [64]. A. Friedberger, P. Kreisl, E. Rose, G. Muller, G. K. Uhner, J. Wollenstein, H. Bottner, Micromechanical fabrication of robust low-power metal oxide gas sensors, *Sens. Actuators B: Chem.* 93 (2003) 345-349
- [65]. C. Luyo, R. Ionescu, L.F. Reyes, Z. Topalian, W. Estrada, E. Llobet, C.G. Granqvist, P. Heszler, Gas sensing response of NiO nanoparticle films made by reactive gas deposition, *Sensors and Actuators B* 138 (2009) 14–20
- [66]. Bin Liu, Heqing Yang, Hua Zhao, Lijuan An, Lihui Zhang, Ruyi Shi, Lin Wang, Liu Bao, Yan Chen, Synthesis and enhanced gas-sensing properties of ultralong NiO nanowires assembled with NiO nanocrystals, *Sensors and Actuators B* 156 (2011) 251–262
- [67]. I. Hotovy, J. Huran, P. Siciliano, S. Capone, L. Spiess, V. Rehacek, Enhancement of H₂ sensing properties of NiO-based thin films with a Pt surface modification, *Sens. Actuators B* 103 (2004) 300–311.
- [68]. T. Hyodo, N. Nishida, Y. Shimizu, M. Egashira, Preparation and gas-sensing properties of thermally stable mesoporous SnO₂, *Sens. Actuators B* 83 (2002) 209–215.

- [69]. R. Cinnsealach, G. Boschloo, S.N. Rao, D. Fitzmaurice, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 57 (1999) 107.
- [70] K. Yoshimura, T. Miki, S. Tanemura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995) 2440.
- [71]. C. Natarajan, H. Matsumoto, G. Nogami, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 121.
- [72]. A. Surca, B. Orel, B. Pihlar, P. Bukovec, *J. Electroanal. Chem.* 408 (1996) 83.
- [73]. X. Li, X. Zhang, Z. Li, Y. Qian, *Solid State Commun.* 137 (2006) 581.
- [74]. K. Yoshimura, T. Miki, S. Tanemura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995) 2440.
- [75]. Q. Yang, J. Sha, J. Xu, Y. Ji, X. Ma, J. Niu, H. Hua, D. Yang, *Chem. Phys. Lett.* (2003) 87.
- [76]. J. K. Kang, S.W. Rhee, Physical vapor deposition of nickel oxide films from Ni(C₅H₅)₂/O₂, *Thin Solid Films* 391 (2001) 57–61.
- [77]. C.D. Lokhande, Chemical deposition of metal chalcogenide thin films, *Mater. Chem. Phys.* 27 (1991) 1–43.
- [78]. Jun Pan, 2010, Chemical Vapor Deposition of One Dimensional Tin Oxide Nanostructures: Structural Studies, Surface Modifications and Device Applications, Ph.D thesis.
- [79]. Wollenstein, J.; Plescher, G.; Kuhner, G.; Bottner, H.; Niemeyer, D.; Williams, D. E., 2002, *IEEE Sens. J.* 2, 403-408
- [80]. D.P. Joseph, M. Saravanan, B. Muthuraaman, P. Renugambal, S. Sambasivam, S.P. Raja, P. Maruthamuthu, C. Venkateswaran, *Nanotechnology* 19 (2008) 485707.
- [81]. U. Alver, T. Kiliñç , E. Bacaksiz, T. Küçükömeroglu, S. Nezir, .H. Mutlu, F.Aslan, *Thin Solid Films* 515 (2007) 3448-3451.

Abstract

Nanometer size structures are an intermediate form of matter which exhibit exotic physical and chemical properties different from those observed in bulk three-dimensional materials. A reduction in particle size to nanometer scale results in various interesting properties compared with their bulk properties. Having a large surface area, metal oxide nanomaterials show great advantages over conventional materials in many applications. NiO is considered to be a model semiconductor with p-type conductivity films due to its wide band-gap energy range from 3.6 to 4.0 eV. In recent years NiO nanostructures widely have been study duo to useful electrical and magnetical properties.

This research include two sets of experiments. in first set of experiments NiO nanostructures syntesised by heat treatment in O₂ atmospheric, that first Ni pellets were prepared and then oxidized under specific conditions. in second set of experiments Nickel–lithium oxide alloy transparent conducting films deposited by spray pyrolysis technique .The sensing Performance of the NiO thin films were investigated by acetone vapor.Both nanostructures and thin films were characterized scanning electron microscopy, EDX analysis and X-ray diffraction.



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics

Nanophysics

Mater of Science Thesis

Synthesis and study of physical properties of Nickel Oxide Nanostructures for sensing applications

Neda Shakouri

**Supervisors:
Dr. Hamid Haratizadeh**

Dr. Mohammad Bagher Rahmani

january 2013