

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک

گرایش نانو فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

عنوان :

مقایسه‌ی عملکرد حسگرهای گازی نانوساختار و حسگرهای لایه نازک اکسید فلزی

مریمبرزگر

استاد راهنما :

دکتر حمید هراتی‌زاده

استاد مشاور :

دکتر محمدباقر رحمانی

بهمن ماه ۱۳۹۰

برای پدرم

تقدیر و سپاسگزاری

تجربه‌ی کار با آقای دکتر حمید هراتی‌زاده در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود یکی از شگفت‌انگیزترین تجارب زندگی من بوده‌است. اشتیاق و صبر ایشان در طول این دوره به من کمک کرد تا فراز و نشیب‌های این کار را پشت سر بگذارم. بسیار خوشحالم که دو سال در خدمت ایشان بوده‌ام و یکی از الگوهای شخصیتی زندگی‌ام را پیدا کرده‌ام.

هم‌چنین از راهنمایی‌های با ارزش آقای دکتر محمد باقر رحمانی به عنوان استاد مشاور این پروژه بسیار سپاسگزارم.

لازم است از آقای دکتر علی معافی که ما را در تهیه عکس‌های SEM و TEM در دانشگاه RMIT ملبورن استرالیا یاری کردند تشکر کنم.

از تمام اعضای گذشته و حاضر در تیم تحقیقاتی‌مان؛ حسام مینایی، هادی موسوی، فاطمه، جواد، میلاد و میثاق به‌خاطر همکاری و کمک بی‌دریغشان خیلی متشکرم. به‌علاوه از دوست عزیزم منا عزیزی به‌خاطر تشویق و حمایتش سپاسگزارم.

و قدردان حضور و حمایت خانواده‌ام در تمام مراحل زندگی‌ام می‌باشم.

چکیده

حسگرهای گازی دستگاه‌هایی هستند که می‌توانند غلظت یک گاز بخصوص را به یک سیگنال الکتریکی تبدیل کنند. اکسید قلع (SnO_2) یکی از مهم‌ترین نیمه‌رساناهای اکسید فلزی نوع-n است که برای دهه‌ها به عنوان حسگرگازی استفاده شده‌است. در سال‌های اخیر، حجم وسیعی از تحقیقات بر روی حسگرهای گازی نانومقیاس انجام شده‌است. کاهش اندازه‌ی حسگرهای SnO_2 در ابعاد نانومتر، عملکرد حسگری آن‌ها را در قیاس با حسگرهای میکرومتری به‌طور قابل توجه‌ای افزایش داده‌است. در این پروژه، دو نوع از نانوساختارهای SnO_2 (نانوسیم‌ها و نانومیل‌ها) مورد مطالعه قرار گرفتند. نانوسیم‌های SnO_2 به روش CVD بر روی زیرلایه‌های آلومینا، کوارتز و سیلیکن (1,0,0) و ITO سنتز شدند. نانوسیم‌های SnO_2 با قطرهای متفاوت به‌دست آمد. نانوساختارهای یک بعدی سنتز شده به وسیله‌ی پراش پرتو X، میکروسکوپ روبشی الکترونی و طیف فوتولومینسانس و میکروسکوپ الکترونی عبوری مشخصه‌یابی شدند. عملکرد حسگری نانوساختارهای SnO_2 سنتز شده برای دو گاز مهم و پرکاربرد گاز مایع و بخار اتانول بررسی شد. هر دو نانوساختار SnO_2 حساسیت و گزینش بسیار خوبی به بخار اتانول نشان دادند. در دماهای بالا، حسگرگازی نسبت به غلظت‌های بسیار کم گاز LPG بسیار حساس بود. بنا بر وابستگی حساسیت به ابعاد نانوسیم‌ها، نانوسیم‌های SnO_2 با قطر کمتر و چگال‌تر، به عنوان گزینه‌ی برتر برای حسگر گازی در نظر گرفته شد.

فهرست مطالب

تقدیر و سپاسگزاری	۵
چکیده	۷

فصل اول- هنر رشد نانوساختارهای یک بعدی

۱-۲ شناخت نانوساختارهای یک بعدی	۳
۱-۳ رویکرد بالا به پایین	۷
۱-۴ رویکرد پایین به بالا	۷
۱-۵ سنتز نانوساختارهای یک بعدی از فاز بخار	۸
۱-۵-۲ سنتز نانوساختارهای یک بعدی اکسیدهای فلزی به روش CVD	۱۴
۱-۶ مشخصات و کاربردهای نانوساختارهای یک بعدی اکسید- فلز	۱۹
۱-۶-۱ انتقال الکترون در نانوساختارهای یک بعدی	۱۹
۱-۶-۲ خواص نوری	۲۱
۱-۶-۳ خواص الکترونیکی	۲۲
۱-۶-۴ خواص حسگری گاز	۲۳
۱-۷ مروری کوتاه بر برخی از تکنیک‌های مشخصه‌یابی نانوساختارها	۲۶
۱-۷-۱ پراش پرتو ایکس	۲۶
۱-۷-۲ میکروسکوپ روبشی الکترونی گسیل میدانی	۲۸
۱-۷-۳ میکروسکوپ الکترونی عبوری	۲۹
۱-۷-۴ طیف سنجی فوتو لومینسانس	۳۰

فصل دوم- حسگرهای گاز

۲-۱ مقدمه ای بر حسگرهای گازی	۳۳
۲-۲ انواع حسگرهای گازی	۳۵
۲-۲-۱ حسگرهای گازی نیمه‌رسانا اکسید- فلزی	۳۷

۳۸	۳-۲ حساسیت و گزینش گاز در حسگرهای گازی نیمه‌رسانا
۳۹	۴-۲ کاربرد حسگرهای گازی نیمه‌رسانا
۴۰	۵-۲ مکانیزم پاسخ
۴۴	۱-۵-۲ تاثیر بخار آب بر مکانیزم پاسخ
۴۷	۲-۵-۲ تاثیر مونواکسید کربن بر مکانیزم پاسخ
۵۰	۳-۵-۲ تاثیر بخار الکل بر مکانیزم پاسخ
۵۲	۶-۲ تاثیر فناوری نانو در حسگرهای گازی

فصل سوم- حسگرهای گازی اکسید- فلز

۵۶	۱-۳ مقدمه
۵۷	۲-۳ اصول حسگرهای گازی بر پایه‌ی نانو ساختارهای یک بعدی اکسید- فلز
۵۷	۱-۲-۳ ساخت و مشخصه یابی حسگرهای گازی
۶۰	۳-۳ واکنش‌های سطحی و مدل‌هایی برای حسگرهای گازی
۶۲	۱-۳-۳ جذب فیزیکی
۶۲	۲-۳-۳ پیوند هیدروژنی
۶۳	۳-۳-۳ جذب شیمیایی
۶۴	۴-۳-۳ جذب یونی

فصل چهارم- نتایج حاصل از سنتز سیستماتیک نانوسیم‌های اکسید قلع

۷۱	۱-۴ کوره الکتریکی تیوبی
۷۲	۱-۱-۴ متعلقات کوره
۷۲	۲-۱-۴ سیستم خلا به کار رفته در CVD
۷۳	۲-۴ مراحل سنتز نانوسیم‌های اکسید قلع
۷۵	۳-۴ کاربرد و خواص نانوسیم‌های اکسید قلع
۷۵	۴-۴ پارامترهای اساسی در سنتز کنترل شده‌ی نانوسیم‌های اکسید قلع
۷۶	۱-۴-۴ اثر دمای رسوب‌دهی

۷۷	 اثر دمای چشمه ۲-۴-۴
۷۸	 اثر اندازه‌ی ذرات کاتالیزور ۳-۴-۴
۸۰	 اثر جنس زیرلایه ۴-۴-۴
۸۱	 اثر آهنگ رشد ۵-۴-۴
۸۲	 اثر فاصله زیرلایه تا چشمه ۵-۴-۴
۸۴	 معرفی نمونه‌های سنتز شده ۵-۴
۸۶	 ۶-۴ مشخصه‌یابی نانوساختارهای سنتز شده‌ی SnO_2

فصل پنجم- نتایج مشخصه‌یابی حسگرهای گازی ساخته شده بر پایه‌ی نانوسیم‌های اکسید قلع

۹۱	 ۱-۵ مقدمه
۹۱	 ۲-۵ راکتور تست گازی
۹۴	 ۳-۵ الکتروودگذاری
۹۴	 ۱-۳-۵ تبخیر حرارتی در خلا
۹۶	 ۲-۳-۵ آماده سازی حسگر گازی
۹۷	 ۴-۵ نحوه‌ی اندازه‌گیری غلظت گاز
۹۷	 ۵-۵ مقایسه حساسیت حسگرهای لایه نازک SnO_2 و حسگرهای نانوساختار
۹۷	 ۱-۵-۵ حساسیت حسگرهای لایه نازک SnO_2
۹۹	 ۲-۵-۵ نتایج حاصل از حسگر نانوساختار SnO_2 سنتز شده به روش CVD
۱۰۴	 ۶-۵ زمان پاسخ و بازیابی حسگر نانوساختار SnO_2 سنتز شده به روش CVD
۱۰۴	 ۱-۶-۵ زمان پاسخ و بازیابی حسگر نانوساختار SnO_2 برای گاز LPG
۱۰۶	 ۲-۶-۵ زمان پاسخ و بازیابی بخار اتانول
۱۰۷	 ۷-۵ گزینش گاز
۱۰۸	 ۷-۵ بحث و نتیجه گیری
۱۰۸	 ۱-۷-۵ خلاصه‌ای از نانوساختارهای SnO_2 و خواص حسگری آنها
۱۱۰	 ۸-۵ چشم‌انداز آینده
۱۱۲	 منابع

شکل ۱-۱	حالت پرتابی و پراکندگی الکترون‌ها در سیم یک بعدی	۳
شکل ۲-۱	توصیف شماتیک انواع نانوساختارهای یک بعدی	۶
شکل ۳-۱ (الف)	توصیف شماتیک مکانیزم رشد VLS (ب) تصویر SEM از شانه‌های SI سنتز شده با مکانیزم VLS	۱۱
شکل ۴-۱ (الف)	رشد کنترل شده‌ی نانوساختارهای یک بعدی با مکانیزم VLS (ب) تصاویر SEM و TEM از نانوسیم‌های رشد یافته روی زیرلایه Si	۱۲
شکل ۵-۱	تصاویر TEM در محل رشد ثبت شده از نانوسیم‌های Ge در حین فرایند رشد	۱۳
شکل ۶-۱	فرایندهای اساسی فعال در فرایند CVD	۱۶
شکل ۷-۱	مکانیزم رشد نانوسیم‌های Ge/SiC _x N _y و تصاویر SEM از نانوسیم‌های Ge/SiC _x N _y در ۵، ۱۵ و ۶۰ ثانیه	۱۸
شکل ۸-۱	مکانیزم حسگری CO توسط حسگرگازی SnO ₂	۲۵
شکل ۹-۱ (الف)	دورنمایی از دستگاه پراش پرتو X مدل BRUKER-AXS در دانشگاه دامغان (ب) محل قرارگرفتن نمونه	۲۷
شکل ۱۰-۱	شمای یک شبکه بلوری برای نشان دادن قانون براگ	۲۸
شکل ۱۱-۱ (الف)	نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) بکارگرفته شده در مورفولوژی سطح نمونه‌ها در دانشگاه تهران و (ب) تصویر شماتیک از اجزاء داخلی مسیر عبور باریکه الکترونی تا سطح نمونه	۲۹
شکل ۱۲-۱	طرح شماتیکی از فرایند فوتولومینسانس بین ترازهای کم عمق و لبه‌های نواری (الف، ب، ج)	۳۱
شکل ۱-۲	توصیف شماتیک جذب شیمیایی اکسیژن روی سطح حسگرهای گازی اکسید-فلز	۴۲

شکل ۲-۲ گونه‌های مختلف اکسیژن آشکارسازی شده در دماهای مختلف روی سطح اکسید قلع با

تکنیک‌های مختلف ۴۳

شکل ۲-۳ توصیف شماتیک تغییر مقاومت اکسید-فلز با جذب اکسیژن روی سطح ۴۴

شکل ۲-۴ طرح شماتیک مکانیزم حسگری بخار آب بر روی سطح یک حسگرگازی اکسید-فلز ۴۵

شکل ۲-۵ گونه‌های مربوط به آب آشکارسازی شده با روش‌های IR و TPD در دماهای مختلف ۴۶

شکل ۲-۶ توصیف شماتیک مکانیزم حسگری مونوکسید کربن روی سطح حسگرگازی اکسید-فلز ۴۹

شکل ۲-۷ ساختارگونه‌های سطحی تشکیل شده در معرض CO الف) کربنات دودندانه‌ای ب) کربنات تک

دندانه‌ای ج) کربوکسیل ۴۹

شکل ۲-۸ توصیف شماتیک مکانیزم حسگری اتانول در سطح حسگرگازی اکسید-فلز ۵۲

شکل ۳-۱ الف) ماده‌ی اول حسگری ب) نانوساختارهای یک بعدی استفاده شده در حسگرهای گازی

گزارش شده از سال ۲۰۰۲ ۵۷

شکل ۳-۲ الف) ساختارهای MEMS با الکترودهای مجتمع ب) طرح شماتیک حسگرگازی نانوسیم‌ها روی

لوله‌ی سرامیکی ۵۹

شکل ۳-۳ تصویر شماتیک ترانزیستورگسیل میدانی تک نانوسیم ۵۹

شکل ۳-۴ پاسخ مقاومت در معرض گاز به مدت ۱۰ دقیقه با افزایش غلظت گاز NO_2 مخلوط با هوای

خشک در دماهای کار مختلف ۶۱

شکل ۳-۵ نمودار پتانسیل جذب فیزیکی و جذب شیمیایی و پیوند هیدروژنی بر روی سطح ۶۴

شکل ۳-۶ تصاویر SEM الف) برآش‌های ZnO ب) برآش‌های SnO_2 ج) ZnO دندانه‌دار د) نانوفلورهای

ZnO ۶۸

- شکل ۴-۱ تصویر کوره الکتریکی به کار رفته و متعلقات آن (آزمایشگاه تحقیقاتی نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود) ۷۱
- شکل ۴-۲ تصاویر SEM از نانوسیم‌های SnO_2 رشد یافته در دماهای رسوب‌دهی ۷۶
- شکل ۴-۳ تصاویر SEM از نانوسیم‌های SnO_2 رشد یافته در دماهای مختلف چشمه ۷۸
- شکل ۴-۴ تصاویر SEM از مورفولوژی سطح قبل و بعد از فرایند CVD برای زمان‌های متفاوت اسپاترینگ ۸۰
- شکل ۴-۵ مورفولوژی نانوساختارهای SnO_2 سنتز شده روی زیرلایه (الف) آلومینا (ب) سیلیکن با پوشش طلا (ج) ITO (د) کوارتز ۸۱
- شکل ۴-۶ تصاویر SEM از نانوساختارهای SnO_2 با آهنگ رشد متفاوت، تصاویر (الف، ج، و) مربوط به آهنگ رشد $15^\circ\text{C}/\text{min}$ است و تصاویر (ب، د، ی) نیز مربوط به سنتز با آهنگ رشد $5/7^\circ\text{C}/\text{min}$ روی زیرلایه (الف) کوارتز (ج) سیلیکن (1,0,0) (و) آلومینا ۸۲
- شکل ۴-۷ طرح شماتیک کوره الکتریکی و محل قرارگیری بوت و زیرلایه‌ها درون آن ۸۳
- شکل ۴-۸ تصاویر HR-TEM گرفته شده توسط JEOL 2100F HR-TEM در دانشگاه RMIT ملبورن استرالیا، از نانوسیم‌های SnO_2 روی زیرلایه کوارتز در فاصله (الف) ۱۰ cm (ب) ۱۱ cm (ج) ۱۲ cm (د) ۱۳ cm از چشمه ۸۴
- شکل ۴-۹ نمودار XRD مربوط به نانوسیم‌های SnO_2 نمونه‌ی A ۸۷
- شکل ۴-۱۰ تصاویر (الف) SEM (ب) HR-TEM گرفته شده از نانوسیم‌های SnO_2 سنتز شده نمونه‌ی A ۸۸
- توسط JEOL 2100F HR-TEM در دانشگاه RMIT ملبورن استرالیا (ج) سلول واحد SnO_2 ۸۸
- شکل ۴-۱۱ طیف فوتولومینسانس دردمای اتاق از نانوسیم‌های SnO_2 مربوط به نمونه‌ی D گرفته شده در دانشگاه صنعتی شریف ۸۹
- شکل ۵-۱ سیستم اندازه‌گیری حسگری به کاررفته ۹۲

- شکل ۵-۲ دستگاه تبخیر حرارتی موجود در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود ۹۵
- شکل ۵-۳ الف) تصویر شماتیک قطعه حسگری. ب) نانوسیم‌های SnO_2 سنتز شده بر روی زیرلایه کوارتز. ج) الکترودهای طلا جایگذاری شده بر روی لایه نانوسیم‌های SnO_2 . د) قطعه حسگری آماده شده. ۹۶
- شکل ۵-۴ حسگر تجاری SnO_2 محصول شرکت فیگارو مدل TGS 2612 ۹۸
- شکل ۵-۵ پاسخ حسگر تجاری SnO_2 محصول شرکت فیگارو مدل TGS 2611 به گاز LPG ۹۹
- شکل ۵-۶ حساسیت حسگر A به گاز LPG در دماهای مختلف ۱۰۱
- شکل ۵-۷ حساسیت حسگر B به گاز LPG در دماهای مختلف ۱۰۱
- شکل ۵-۸ مقایسه‌ی اثر دما بر پاسخ حسگر برای حسگرهای A, B ۱۰۲
- شکل ۵-۹ حساسیت حسگر A به بخاراتانول در دمای کار 200°C ۱۰۳
- شکل ۵-۱۰ حساسیت حسگر B به بخار اتانول در دمای کار 250°C ۱۰۳
- شکل ۵-۱۱ زمان پاسخ و بازیابی حسگر A نسبت به 1000 ppm گاز مایع ۱۰۵
- شکل ۵-۱۲ زمان پاسخ و بازیابی حسگر B نسبت به 1000 ppm گاز LPG ۱۰۵
- شکل ۵-۱۳ زمان پاسخ و بازیابی حسگر A در دماهای مختلف به 4000 ppm بخار اتانول ۱۰۶
- شکل ۵-۱۴ زمان پاسخ و بازیابی حسگر A به 4000 ppm بخار اتانول ۱۰۷
- شکل ۵-۱۵ مراحل برجسته‌ی انجام شده در پروژه ۱۰۹

صفحه	فهرست جدول‌ها	جدول
------	---------------	------

جدول ۱-۱ مروری بر نانوساختارهای یک بعدی و روش سنتز آن‌ها ۴

جدول ۱-۳ خصوصیات حسگری نانوساختارهای یک بعدی اکسیدهای فلزی مختلف **ERROR!**

BOOKMARK NOT DEFINED.

جدول ۲-۳ مشخصات حسگری نانوساختارهای اکسید-فلز با مورفولوژی‌های خاص ۶۸

جدول ۳-۳ کمترین غلظت‌های آشکارسازی شده توسط حسگرهای گازی نانوسیم‌های اکسید-فلز ۶۸

جدول ۱-۴ کد شناسایی و مشخصات نمونه‌های سنتز شده ۸۴

جدول ۵-۱ ماکزیمم پاسخ انواع حسگرهای گازی لایه نازک SnO_2 در دماهای مختلف ۹۸

جدول ۵-۲ گزینش بخار اتانول نسبت به گاز مایع در دماهای مختلف برای حسگر A , B ۱۰۸

مقدمه

پایان نامه حاضر مبتنی بر روش تجربی جهت "مقایسه‌ی عملکرد حسگرهای گازی نانوساختار و حسگرهای لایه نازک اکسید فلزی" می‌باشد که در این راستا ما به سنتز حسگر گازی SnO_2 پرداختیم. کلیه مراحل سنتز نمونه‌ها، ساخت حسگرها و سنجش گازهای مورد مطالعه، در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود به انجام رسیده‌است. نمونه‌های سنتز شده به کمک PL, XRD, SEM, TEM دانشگاه تهران برای مطالعه‌ی میکروسکوپی نمونه‌ها، دانشگاه صنعتی شریف برای مطالعه‌ی فوتولومینسانس، دانشگاه علوم پایه دامغان برای آنالیز XRD و دانشگاه RMIT ملبورن استرالیا برای TEM استفاده شده‌است.

این پایان نامه مشتمل بر پنج فصل است که در فصل اول خواننده با نانوساختارهای یک بعدی و دسته‌بندی و روش سنتز آن‌ها آشنا می‌شود. در فصل دوم برای آشنایی خواننده، انواع حسگرهای گازی و پارامترهای حسگری آورده شده‌است. در فصل سوم حسگرهای گازی اکسید-فلز مورد بررسی قرار گرفته- است و دسته‌بندی شده‌اند و در این فصل به مروری بر مقالات مربوط به حسگرهای گازی اکسید-فلز منتشر شده از سال ۲۰۰۲ تاکنون پرداخته شده‌است.

با توجه به هدف این پروژه در استفاده از روش‌های نیمه‌صنعتی و ارزان قیمت جهت سنتز نمونه‌ها، تاکید اصلی فصل چهارم بر سنتز نانوسیم‌های اکسید قلع به روش CVD است. در این فصل به بررسی پارامترهای اساسی در سنتز نانوسیم‌های اکسید قلع در روش CVD و رشد کنترل شده‌ی این ساختارها پرداخته شده‌است و نتایج حاصل از سنتز نمونه‌ها به همراه مطالعات ساختاری آن‌ها در این فصل آورده شده‌است. برای نیل به این هدف ما به طراحی و ساخت سیستم CVD پرداختیم که شامل ساخت کوره‌ی دوناحیه‌ای تحت خلا و سیستم گازرسانی می‌باشد.

فصل پنجم حاصل نتایج سنجش‌های حسگری در شرایط فیزیکی متفاوت و برای دو گاز مهم و پرکاربرد LPG و بخار اتانول می‌باشد. در این فصل به بهینه‌سازی پارامترهای حسگری حسگرهای ساخته شده پرداخته شده است. با توجه به خصوصیات ویژه‌ی نانوسیم‌های SnO_2 که در فصل‌های قبل ذکر شده است، حسگرهای گازی نانوساختار ویژگی‌های حسگری فوق‌العاده‌ای از خود نشان می‌دهند که در این فصل رفتار حسگری آن‌ها با حسگرهای لایه نازک مقایسه شده است.

بهمن ۱۳۹۰

دانشگاه صنعتی شاهرود

مریم برزگر

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه:

- ۱- برزگر، مریم؛ رحمانی، محمدباقر؛ خاکزاد قرا ملکی، میلاد؛ هراتی زاده، حمید، "حسگری گاز مایع (LPG) به وسیله ی حسگر نانوساختار SnO_2 ", کنفرانس سالانه ی فیزیک ۱۳۹۰، ارومیه
- 2- **M. Barzegar**, H. Mousavi, H. Haratizadeh, M.B. Rahmani, Tin Oxide 1D Nanostructure Synthesis For Gas Sensing Application, APMAS2011, Antalya, Turkey
- 3- **M. Barzegar**, H. Mousavi, H. Haratizadeh, M.B. Rahmani, "Liquified Petroleum Gas Sensing Using 1D Nanostructure Tin Oxide", IEEE NMDC 2011 - IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference. Shilla Jeju, South Korea.
- 4- **M. Barzegar**, H. Haratizadeh, M. B. Rahmani, "Low-temperature ethanol gas sensor by Tin Oxide NWs film grown by CVD", the 4th International Conference on Nanostructures (ICNS4), 12-14 March, 2012, Kish Island, I.R. Iran
- 5- Hamed Aleebrahim, Ahmad Moshaii, Akbar Taffakh, Sara Abbasian, **Maryam Barzegar**, "LPG Gas Sensing Properties of a ZnO Nanoparticles Thin Film", the 4th International Conference on Nanostructures (ICNS4), 12-14 March, 2012, Kish Island, I.R. Iran
- 6- **M. Barzegar**, H. Haratizadeh, M.B. Rahmani, "Enhancing Gas Sensing Properties of Nanostructured Tin Oxide Using Pd as a Metal Catalyst", Advances in Applied Physics and Materials Science 2012, Antalya, Turkey.
- 7- **M. Barzegar**, H. Haratizadeh, M.B. Rahmani, "Ni-doped SnO_2 nanowires: synthesis and gas sensor application", Advances in Applied Physics and Materials Science 2012, Antalya, Turkey.
- 8- **M. Barzegar**, H. Haratizadeh, M.B. Rahmani, "Low -cost Pd-added route to enhance SnO_2 nanowires gas sensing performances",

فصل اول

هنر رشد نانوساختارهای یک

بعدی

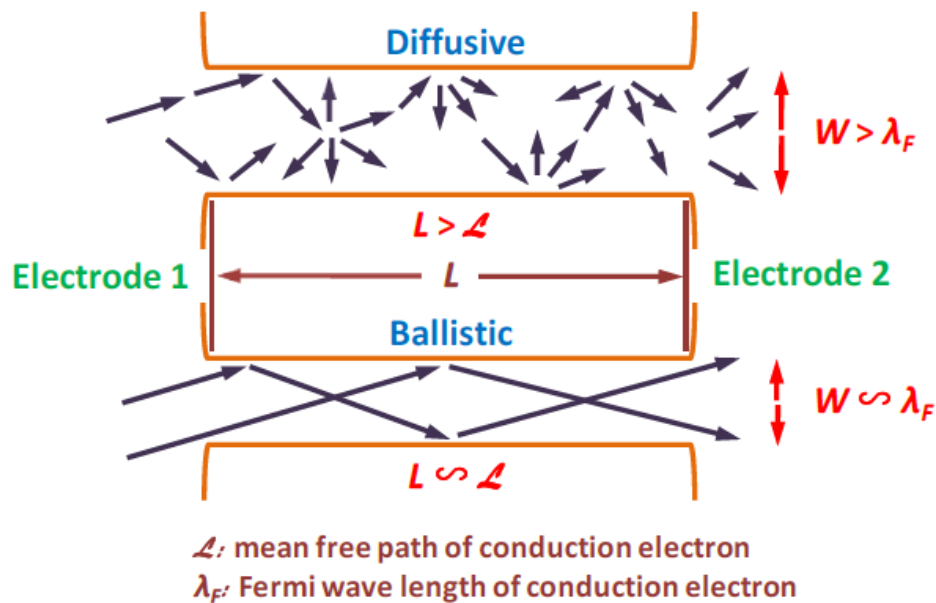
تحقیقات در مهندسی نانومواد چنان با سرعت گسترش یافته‌است که مرزهای علوم مهندسی، فیزیک و زندگی بشر را در هم نوردیده‌است [۱]. اهمیت توجه به این زمینه از تحقیقات، از شناخت ویژگی‌های بنیادی جدید مواد در مقیاس نانومتری برخاسته‌است. به‌طوری که با کاهش اندازه‌ی مواد تا مقیاس نانومتر، خصوصیات فیزیکی و شیمیایی این مواد به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد و مهم‌تر اینکه امروزه کاربرد فناوری نانو تنها به فیزیک محدود نمی‌شود بلکه تمام جنبه‌های زندگی، اعم از پزشکی، قطعات نانویی و تولید انرژی را در برمی‌گیرد.

نانوساختارها را می‌توان به عنوان سیستم‌هایی که حداقل در یک بعد کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر باشند تعریف کرد که کاهش ابعاد حجمی مواد به مقیاس نانومتر، منجر به تشکیل لایه‌های با ضخامت نانومتر (دو بعدی)، نانوسیم‌ها یا نانولوله‌ها (یک بعدی) و یا نانوذرات و نانوخوشه‌ها (صفر بعدی) می‌شود. ساختارهای نانویی یک بعدی مانند نانولوله‌ها^۱ (NTs)، نانوسیم‌ها^۲ (NWS) نانومیل‌ها^۳ و نانوکمربندها^۴ (NBS) موضوعات تحقیق جالبی هستند که هم از لحاظ علمی و هم به‌خاطر خصوصیات ویژه‌ی آن‌ها مانند خصوصیات الکتریکی، گرمایی، مکانیکی و اپتیکی، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. در نانوسیم‌ها، بعد نقش مهمی در خواص ماده بازی می‌کند. برای مثال هر ماده‌ای رسانش مشخصی دارد به-طوری که رسانش یک سیم با طول سیم رابطه‌ی عکس دارد. به عبارت دیگر، اگر مقیاس طول سیم در حد فاصله آزاد میانگین الکترون‌ها کاهش یابد، مکانیزم انتقال الکترون از حالت پراکندگی به بالستیک تغییر می‌کند. همان‌طور که در شکل ۱-۱ می‌بینید، وقتی که عرض سیم (W) تا مقیاس نانومتر در حد

1- NanoTubes
2- NanoWires
3- Nanorods
4- Nanobelts

طول موج فرمی کاهش یابد، رسانش بین الکترودها که با نانوسیم به هم متصل شده‌اند، با مرتبه‌ی $2e^2/h$ کوانتیزه می‌شود.

علاوه بر این، رسانش دیگر به طول سیم بستگی ندارد.



شکل ۱-۱: حالت پرتابی و پراکندگی الکترون‌ها در سیم یک بعدی

کاربرد مهم نانوساختارهای یک بعدی در زمینه‌های مختلفی چون حسگرهای دارورسانی در پزشکی، میکرو الکترونیک، ارتباطات الکترونیکی، ذخیره انرژی و تکنولوژی محاسبات ثابت شده است [۲].

۲-۱ شناخت نانوساختارهای یک بعدی

یکی از جنبه‌های نانومواد که از زمان کشف نانولوله‌های کربنی در سال ۱۹۹۱ تا کنون توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌است، سیستم‌های یک بعدی هستند [۳]. پیشرفت شایانی در ساخت و

مشخصه‌یابی و کاربرد قطعات این نانوساختارهای یک بعدی صورت گرفته‌است که مربوط به ساختار کریستالی بهتر، یکنواختی بیشتر و مصرف نیرو کمتر در آن‌ها می‌شود.

به دلیل داشتن نسبت سطح به حجم بالا و اندازه کوچک در حد طول دبی، این ساختارها حساسیت بسیاری به فرآیندهای شیمیایی سطحی دارند. به علاوه، محدودیت اندازه این ساختارها، موجب تغییرات گاف نوری، قابلیت نوری بالا و سرعت عملکرد بیشتر آن‌ها می‌شود. در ۱۵ سال اخیر نانومواد معدنی مختلفی؛ اعم از تک عنصری و نیمه‌رساناهای ترکیبی به طور موفقیت آمیزی تولید شده‌اند [۴].

عملکرد و خصوصیات یک ماده در وهله‌ی اول به طبیعت و دقت و کارایی روش ساخت و تولید ماده بستگی دارد. در حالی که روش‌های پیشرفته‌ی ساخت و تولید، ابعاد، مورفولوژی، خلوص فاز و ترکیب شیمیایی بسیار مهم می‌باشد. در چند سال گذشته، محققان روش‌های متعددی برای سنتز نانوساختارهای یک بعدی مورد مطالعه قرار داده‌اند، مانند ساییدگی لیزری^۱، انتقال بخار^۲، سلوترمال^۳، انسداد کولمب^۴ یا (تونل زنی تک الکترون)، تولید الکترو شیمیایی با کمک الگو^۵ و رسوبدهی بخار شیمیایی^۶ [۵] که با جزئیات در جدول ۱-۱ توضیح داده شده‌است. این روش‌های رشد نانو ساختارهای یک بعدی باعث پیشرفت در کنترل اندازه، مورفولوژی، ترکیب شیمیایی و کیفیت نانوساختار یک بعدی تک کریستالی شده‌است.

جدول ۱-۱ مروری بر نانوساختارهای یک بعدی و روش سنتز آن‌ها

ماده	مورفولوژی	روش رشد	کاربرد	مرجع
Si	نانوسیم	CVD فلز آلی	ترانزیستور	[۵]
		روآراستی پرتو شیمیایی		
Ag	نانوسیم	انباشت الکترو شیمیایی	قطعه FET	[۵]

1- laser ablation

2-vapor transport

3-solvothermal

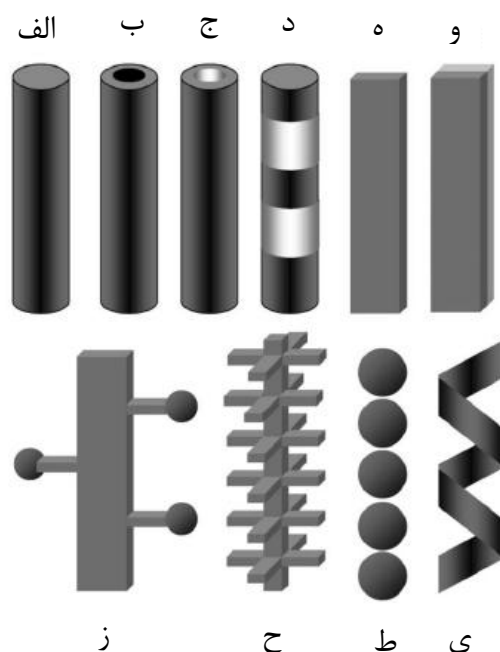
4-Coulomb blockade

5-template- assisted electrochemical synthesis

6-chemical vapor deposition (CVD)

[۵]	[۵]	قطعه FET مقاومتی نانو حسگر آشکارساز نور	انتقال بخار جامد	نانوسیم	ZnO				
			VLS						
			تکنیک میکروامولسیون						
			روش حلال بدون الگو						
							انتقال بخار جامد	نانوکمر بند	
						VLS			
						هیدروترمال			
							رشد آبدار بدون الگو	نانوميله	
						VLS			
						انتقال بخار جامد			
						ساییدگی لیزری پالسی			
						انتقال بخار جامد	نانولوله		
						VLS			
						سنتز حلال			
[۵]	[۵]	مقاومتی	ساییدگی لیزری با کمک کاتالیزور	نانوسیم	SnO ₂				
			انتقال بخار جامد						
			VLS						
			سنتز محلول						
							رشد اکسید شدن گرمایی	نانوکمر بند	
						انتقال بخار فلز			
						ساییدگی لیزری			
						سنتز میکروامولسیون	نانوميله		
						هیدروترمال			
						سنتز حلال			
						VLS	نانولوله		
						هیدروترمال با الگو			
						سنتز فاز آبدار			
						سنتز میکروامولسیون			
						هیدروترمال			
						تبخیر گرمایی			

در نشریات مختلف، نام‌های زیادی برای مورفولوژی‌های مختلف این نانوساختارهای یک بعدی انتخاب کرده‌اند مانند شانه‌ها، فیبرها، تارچه‌ها، نانولوله‌های کوچک، نانوکابل‌ها و ...



شکل ۱-۲ توصیف شماتیک انواع نانوساختارهای یک بعدی الف) نانوسیم‌ها و نانومیل‌ها. ب) ساختار پوسته‌ای با هسته فلزی و پوسته‌ی نیمه‌رسانا یا اکسید-فلز. ج) نانولوله‌ها یا نانومیل‌های توخالی. د) ساختارهای چندگانه بند بند ه) نانوکمربندها یا نانو روبان‌ها. و) نانونوارها. ز) دندانه‌دارها. ح) نانوساختارهای سلسله مراتبی. ط) تجمع نانوکره‌ها. ی) نانوفنرها

شکل ۱-۲ به‌طور شماتیک دسته‌ی کوچکی از این نانوساختارهای یک بعدی با کاربرد در قطعات را نشان می‌دهد [۶]. اشکال مختلفی مانند لوله‌ها، سیم‌های استوانه‌ای، میل‌ها، کابل‌ها، کمربندها، مجموعه‌ای از کره‌ها، صفحه‌ها و ساختارهای پیچیده‌تری را می‌توان مشاهده کرد. به‌طور کلی فرآیند سنتز مواد به دو دسته‌ی متفاوت تقسیم می‌شود: رویکرد بالا به پایین و رویکرد پایین به بالا. در این بخش به‌طور مختصر به بررسی این دو رویکرد می‌پردازیم.

۱-۳ رویکرد بالا به پایین

در رویکرد بالا به پایین معمولا از تکنیک‌های سطحی، لیتوگرافی، اتچ کردن و رسوب‌دهی استفاده می‌شود تا الگوی از قبل طراحی شده را روی یک لایه قرار داده و بتوان یک ساختار پیچیده‌تر را طراحی کرد [۷]. رویکرد بالا به پایین در کاربردهای وسیعی موفق بوده‌است شاید بهترین مثال برای این رویکرد، کاربرد میکروالکترونیک باشد که می‌توان نانوساختارهای یک بعدی کاملاً همسان و با ویژگی‌های الکتریکی یکسان را تولید کرد.

۱-۴ رویکرد پایین به بالا

در رویکرد پایین به بالا ساختارهای اصلی به صورت شیمیایی و فیزیکی از تجمع اجزای سازنده در مقیاس نانو ساخته می‌شوند و بسیار شبیه به روش طبیعی شکل گرفتن پروتئین‌ها و دیگر ماکرومولکول‌ها در ساخت سیستم‌های پیچیده بیولوژیکی است. در عملکرد پایین به بالا می‌توان اجزای سازنده شیمیایی نانو مقیاس را با هم ترکیب کرد که در رویکرد بالا به پایین ممکن نیست و در نتیجه ترکیبات منحصر بفردی را در یک سیستم مجتمع بدست آورد. برای به کارگیری این رویکرد در فناوری نانو، سه اصل مهم در قلب قطعات و مدارهای مجتمع وجود دارد. اول؛ رویکرد پایین به بالا نیاز دارد که اجزای سازنده نانوساختار را بتوان به طور دقیق کنترل کرد و ترکیب شیمیایی، ساختار، اندازه و مورفولوژی آنها قابل تنظیم باشد، تا با تنظیم این مشخصات بتوان ویژگی‌های فیزیکی متناظر را تعیین کرد. نیل به این هدف، نیاز به روش‌هایی دارد که طراحی نسبی و تولید پیش‌بینی شده‌ای از اجزای سازنده را در برگیرد. دوم؛ کشف و توسعه قطعات بر پایه‌ی این اجزای سازنده، بحث برانگیز است. نانوساختارهای یک بعدی ممکن است بسیار شبیه به جریان الکتریکی در قطعات اپتوالکتریکی عمل کنند، اگر چه انتظار است که تحول اساسی در پتانسیل این ساختارها به واسطه خصوصیات کوانتومی آنها اتفاق افتد و سوم و

مهمترین اصل در رویکرد پایین به بالا؛ توسعه‌ی طراحی و معماری روش‌های جمع‌آوری این اجزای سازنده است که قابل پیش‌بینی باشند و بتوانند این اجزای سازنده را در این طراحی سازمان‌دهی کنند[۵].

علاوه بر روش‌های رایج که در بالا بحث شد، چندین روش مفید دیگر نیز برای تولید وجود دارد، مانند روش خود-مونتاژ^۱ نانو ذرات، الگوهای بر پایه DNA^۲، نانولوله‌های کربنی و نانوفیبرهای کربنی[۵]. ولی اغلب این تکنیک‌ها در مرحله‌ی توسعه هستند و مسائل متعددی در استفاده از آنها برای تولید انبوه نانوساختارهای یک بعدی وجود دارد.

۱- ۵ سنتز نانوساختارهای یک بعدی از فاز بخار

در سال‌های گذشته تکنیک‌های رشد به‌طور نمایی افزایش یافته‌است. مکانیزم رشد نانوساختارها را به دو دسته‌ی متفاوت می‌توان تقسیم کرد: بدون کاتالیزور و با کمک کاتالیزور، که می‌توان رشد فاز محلول و بخار را از هم تمیز داد. نیمه‌رساناها (Si, Ge, Si-Ge) و غیره) و اکسیدهای فلزی (TiO₂, SnO₂, ZnO و غیره) اغلب به‌صورت فاز بخار سنتز می‌شوند، اگر چه تکنیک‌های رشد فاز محلول دارای فرآیندهای تغییرپذیر و کم هزینه‌تری هستند.

مکانیزم‌های مختلفی وجود دارد که به وجود کاتالیزور بستگی دارد مانند فرآیند بخار-مایع-جامد^۳ (VLS)، فرآیند محلول-مایع-جامد^۴ (SLS) و یا فرآیند بخار-جامد^۵ (VS).

^۱-self-assembly of nanoparticles

^۲-DNA based templating

^۳- vapor-liquid-solid (VLS)

^۴- solution-liquid-solid (SLS)

^۵-vapor-solid (VS)

ساده‌ترین روند فاز بخار را می‌توان به عنوان یک انتقال شیمیایی فعال توصیف کرد، به عنوان مثال در دهه‌ی ۶۰ برای تهیه شانه‌های میکروبی از واکنش بین بخار فلز چشمه و گاز اکسیژن استفاده می‌شد. این شانه‌ها را هم‌چنین می‌توان از تصفیه فیزیکی مواد چشمه یا با کاهش هالید فلزی فرار تهیه کرد. در سال‌های اخیر از این روش برای تهیه نانوساختارهای یک بعدی مواد مختلف استفاده شده‌است. به‌طور معمول فرایند رشد در یک کوره تیوبی برای رسیدن به گرادیان دمایی مناسب انجام می‌شود. مواد چشمه که بخار شدند به کمک یک گاز حامل به محل رشد که جوانه زده‌اند منتقل می‌شوند. جوانه زنی می‌تواند از ذرات چشمه یا کاتالیزور شروع شود و بعد از آن مکانیزم‌های تبدیل بخار- جامد (VS)، بخار- مایع- جامد (VLS) اتفاق می‌افتد.

۱-۵-۱ مکانیزم بخار- مایع- جامد

مکانیزم VLS برای اولین بار توسط واگنرو الیس^۱ در سال ۱۹۶۴ معرفی شد [۸]. آن‌ها فهمیدند که قطر شانه‌های Si که با گرم کردن زیرلایه‌ی Si با پوشش طلا، شکل می‌گرفتند با اندازه ذرات طلا تعیین می‌شود. آن‌ها فرض کردند که مکانیزم بخار- مایع- جامد (VLS) شامل سه فاز است: فاز بخار پیش ماده، قطره مایع کاتالیزور و محصول جامد کریستالی؛ که این سه رژیم رشد به صورت زیر عمل می‌کنند:

الف) یک نانوذره‌ی فلزی یک آلیاژ اتکتیک (مایع) را تشکیل می‌دهد.

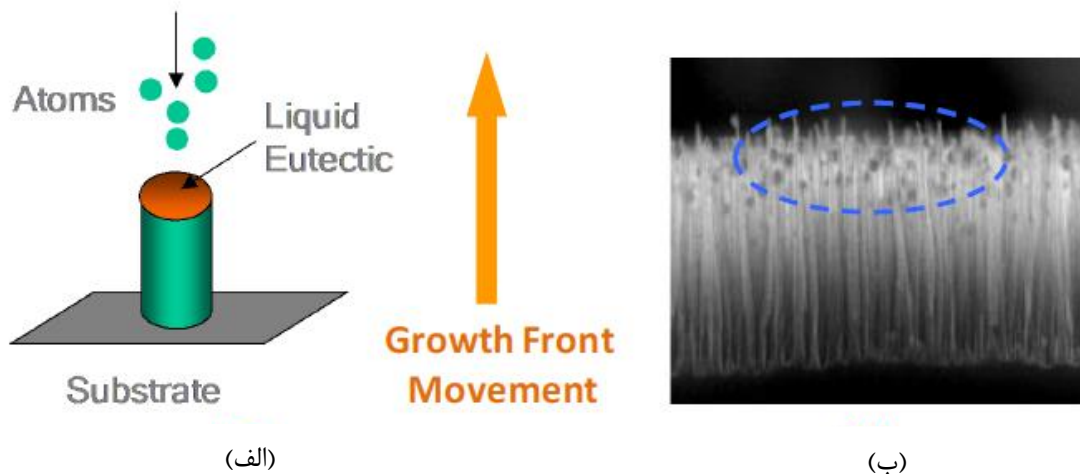
ب) بخار ماده‌ی چشمه به وسیله‌ی ذرات کاتالیزور مایع جذب می‌شوند تا زمانی که حالت فوق اشباع اتفاق افتد.

ج) اتم‌های بخار پراکنده می‌شوند و روی سطوح مشترک جامد/مایع متراکم می‌شوند تا یک نانوسیم تشکیل شود [۵].

در طول فرایند رشد، نانوذرات فلزی تا دمای اتکتیک گرم می‌شوند برای یک سیستم نیمه‌رسانا، فلز در حضور یک چشمه‌ی فاز بخار نیمه‌رسانا، باعث تشکیل یک قطره‌ی مرکب از نیمه‌رسانا/فلز می‌شود. چشمه‌ی نیمه‌رسانا، به‌طور مداوم قطرات مایع برای حالت فوق اشباع اتکتیک در سطح مشترک بخار-مایع را تامین می‌کند که منجر به جوانه‌زنی (کریستال سازی) نانوسیم‌های نیمه‌رسانا می‌شود. سطح مشترک مایع-جامد که همان سطح رشد را تشکیل می‌دهد، باعث نشست ماده و ترکیب ماده نیمه‌رسانا درون شبکه می‌شود و بنابراین رشد نانوسیم با قطرات آلیاژ در نوک نانوسیم ادامه می‌یابد. جهت کریستالی جامد جوانه‌زده بر روی سطح مشترک مایع/جامد با توجه به انرژی سطح قابل بررسی است، به-طوری که صفحه‌هایی با کمترین انرژی سطح ارجح‌ترند. تشکیل سطح مشترک کاتالیزور/نانوسیم کمی پیچیده است و به شرایط رشد و ماهیت مواد بستگی دارد. وجود بخار به‌صورت پیوسته به عنوان یک نیروی پیش برنده برای پخش ذرات نیمه‌رسانا و شکل گرفتن سطح ذره مایع-کاتالیزور بر روی سطح رشد، عمل می‌کند.

در اصل، تکنیک رشد بخار-مایع-جامد (VLS) یک فرایند ساده است که ماده‌ی پودری و جامد چشمه در یک دمای افزایش یافته تبخیر شده و سپس فاز بخار در یک شرایط مشخص (دما، فشار، اتمسفر، زیرلایه و غیره) متراکم می‌شوند و محصولات بعدی مورد انتظار را تشکیل می‌دهند. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی چشمه‌ها و زیرلایه‌ها می‌تواند بر روی رشد نانوساختارهای یک بعدی اثر گذارد (شکل ۱-۳). به‌طور معمول، رشد نانو ساختارهای یک بعدی با وارد کردن گازهای واکنش دهنده با قطرات مایع ماده کاتالیزور و جوانه زنی و رشد نانو ساختارهای تک کریستالی صورت می‌گیرد.

مراحل اولیه در فرایند رشد VLS آلیاژ فلزی، جوانه زنی کاتالیزور و رشد محوری برای رشد یک نمونه نانوسیم بر روی خوشه‌های طلا به صورت شماتیک نمایش داده شده است. به طور مثال، رشد نانوسیم‌های ژرمانیوم با روش رسوب‌دهی بخار شیمیایی (CVD) مانند شکل ۱-۴ را در نظر بگیرید.

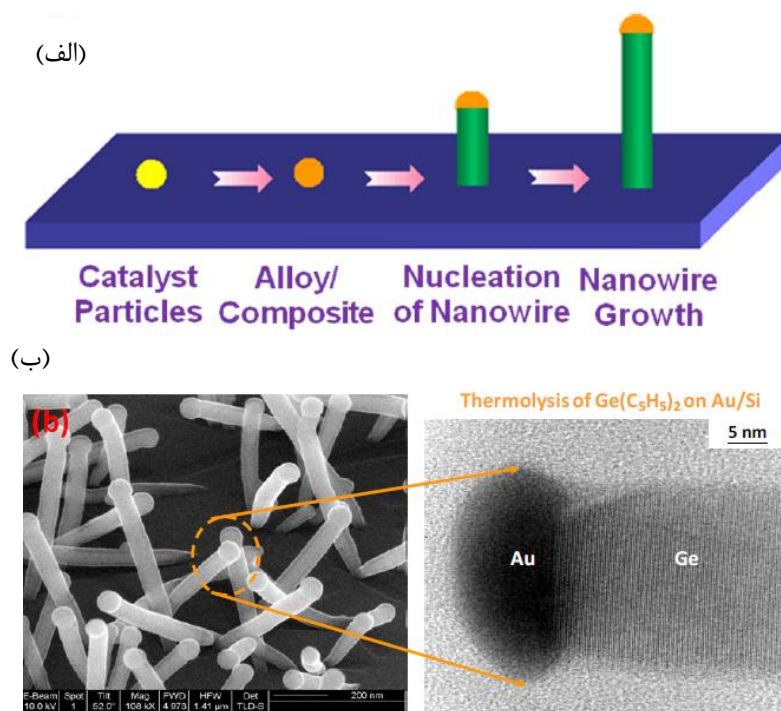


شکل ۱-۳: الف) توصیف شماتیک مکانیزم رشد VLS. ب) تصویر SEM از شانه‌های Si سنتز شده با مکانیزم VLS

ذرات طلا به عنوان کاتالیزور در نوک نانوسیم‌ها قابل مشاهده‌اند که خصوصیات مکانیزم رشد VLS که بیان شد را تأیید می‌کند. در واقع، رشد VLS یک فرایند رشد با کمک کاتالیزور است که از نانوخوشه‌ها یا نانوذرات فلزی به عنوان دانه‌های جوانه‌زنی استفاده می‌شود. این دانه‌های جوانه‌زنی؛ انرژی فصل مشترک، جهت رشد و قطر نانوساختارهای یک بعدی را تعیین می‌کنند.

بنابراین، انتخاب کاتالیزور مناسب خیلی مهم است. در مورد رشد نانوساختارهای یک بعدی اکسید فلزی، فرایند VLS با تشکیل قطره آلیاژی که شامل کاتالیزور و ماده‌ی چشمه است شروع می‌شود. زمانی که قطره مایع ماده‌ی چشمه به حالت فوق اشباع می‌رسد، رسوب‌دهی اتفاق می‌افتد.

به‌طور عادی، کریستال شکل گرفته تنها در یک جهت کریستالی که مربوط به کمترین انرژی تجمع اتم‌هاست، رشد یافته که منجر به تشکیل نانوساختارهای یک بعدی می‌شود. این نوع رشد روآراستی است، بنابراین کریستال با کیفیت بالا رشد می‌یابد.



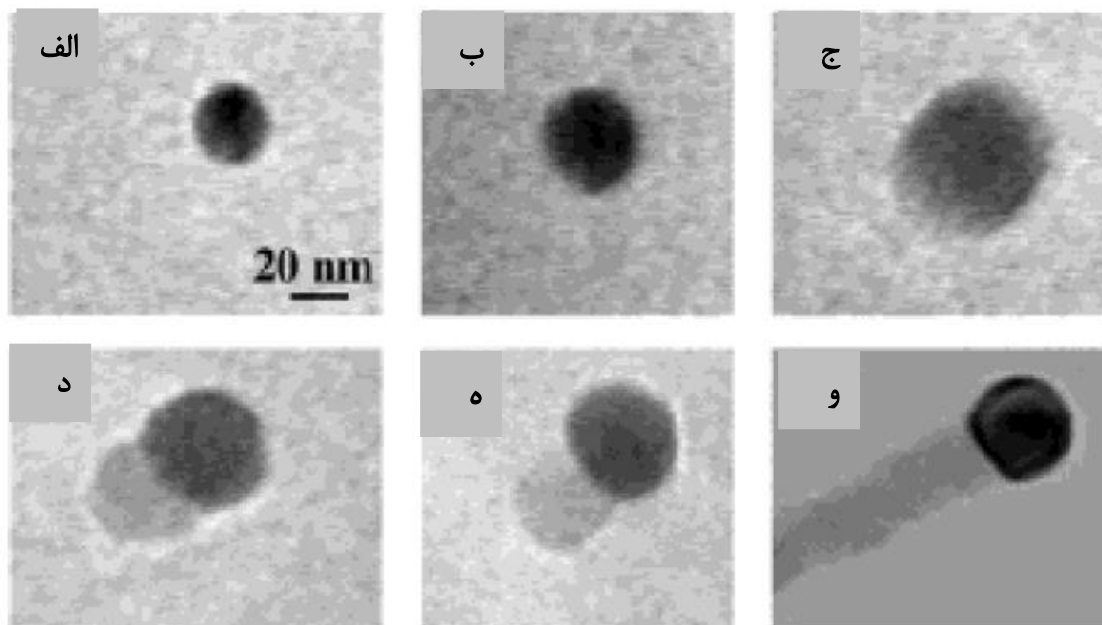
شکل ۱-۴: (الف) رشد کنترل شده‌ی نانوساختارهای یک بعدی با مکانیزم VLS. (ب) تصاویر SEM و TEM از نانوسیم‌های رشد یافته روی زیرلایه Si

برای رشد نانوسیم‌هایی با قطر یکسان و بلند، اضافه کردن گونه‌های فعال سطحی پیشنهاد می‌شود [۹]. به‌طور مثال، اکسیژن‌های باقی‌مانده در حین رشد ممکن است رشد نانوسیم‌ها را بدین صورت تحت تأثیر قرار دهند:

الف) اکسیژن جذب شده بر روی سطح زیرلایه متحرک است و ذرات پراکنده شده طلا روی سطح ساکن می شوند.

ب) سینتیک تجمع ذرات طلا ممکن است به وسیله اکسیژن اصلاح شود و یا تحت تاثیر قرار گیرد.

آهنگ رشد اندازه گیری شده برای نانوسیم ها و دیواره ها نشان می دهد که آهنگ رشد در مراحل بعد، ۱۰۰ برابر کندتر از آهنگ رشد در جهت محوری است.



شکل ۱-۵: تصاویر TEM در محل رشد ثبت شده از نانوسیم های Ge در حین فرایند رشد. الف) نانوخوشه های طلا در حالت جامد در دمای 500°C . ب) آلیاژسازی در دمای 800°C آغاز می شود در این مرحله طلا عمدتاً در حالت جامد قرار دارد. ج) آلیاژ مایع Au/Ge. د) جوانه زنی نانوکریستال های Ge روی سطح آلیاژ. ه) افزایش طول نانوکریستال Ge با افزایش غلظت Ge و در نهایت یک نانوسیم شکل می گیرد.

وئو^۱ و همکارانش رشد VLS را با تصویربرداری همزمان TEM بررسی کردند و به وضوح مکانیزم رشد به وسیله ی کاتالیزور در مقایسه با نانو را اثبات کردند. مراحل رشد برای مکانیزم VLS که به صورت آلیاژ فلزی (نمودار ۵-۱ ب و ج) جوانه زنی کاتالیزور (نمودار ۵-۱ د-ه) و رشد محوری (نمودار ۵-۱ و) نام

گذاری شده‌اند، در این آزمایشات کاملاً رویت شده‌اند. هم‌چنین مشاهده‌ی در مکان رشد جوانه‌زنی سیم‌ها در مقیاس نانومتر، نشان داد که قطر نانوسیم ژرمانیوم به اندازه‌ی قطری آلیاژی Ge/Au به جای اندازه ذرات طلا که به عنوان دانه‌های رشد استفاده شدند، بستگی دارد [۱۰]. این کار دینامیک فرایند رشد را به روشنی نشان داد و فهم چنین فرایندهای شیمیایی میکروسکوپیکی را روشن کرد. داشتن کنترل بیشتر بر شکل نانوسیم‌ها و قطر آن‌ها بسیار اهمیت دارد. مکانیزم رشد VLS در دهه‌ی اخیر یکی از مهم‌ترین روش‌های سنتز نانوساختارهای یک بعدی اکسیدهای فلزی قلمداد می‌شود.

۱-۵-۲ سنتز نانوساختارهای یک بعدی اکسیدهای فلزی به روش CVD

در میان روش‌های مختلف سنتز نانوساختارهای یک بعدی اکسید فلزی، روش CVD یکی از جذاب‌ترین کاندیداها است. CVD به عنوان یک روش جدید در مقایسه با دیگر روش‌ها بسیار مفید است. تکنیک‌های CVD مرسوم که CVD با گرما فعال شده^۱ نامیده می‌شوند، از انرژی گرمایی برای فعال سازی واکنش‌ها استفاده می‌شود [۵]. اگرچه واکنش‌های CVD می‌توانند با منابع انرژی مختلفی انجام شوند که این منجر به روش‌های مختلف CVD اعم از CVD با پلاسما^۲، CVD با کمک نور^۳ و CVD با کمک لیزر^۴ می‌شود که به ترتیب از پلاسما و نور و لیزر برای فعال‌سازی واکنش‌ها استفاده می‌شود. روآراستی لایه‌ی اتمی^۵ یک مد خاص CVD است که یک لایه‌ی تک اتمی می‌تواند با واکنش‌های اشباع تدریجی روی سطح رشد کند. انواع مختلف CVD می‌توانند در رشد کنترل‌شده‌ی لایه‌های روآراستی مفید باشند. انواع دیگر CVD مانند CVD با پیش ماده فلز آلی^۶ نسبت به CVD با پیش ماده غیر آلی مرسوم‌ترند. انواع دیگر CVD مانند تزریق پالسی^۷ MOCVD و CVD با کمک آئروسول^۸ از پیش ماده‌های خاصی استفاده می‌کنند که به CVD مرسوم شباهت زیادی ندارد نوع دیگر CVD، CVD با کمک

1- thermally activated CVD (TACVD)

2-plasma enhanced CVD (PECVD)

3-photo-assisted CVD (PACVD)

4-laser-assisted CVD (LACVD or LCVD)

5-Atomic Layer Epitaxy

6-metal-organic CVD (MOCVD)

7-pulsed injection MOCVD

8-aerosol assisted CVD

شعله‌ی آتش^۱ است که از یک منبع شعله‌ی آتش برای فعال‌سازی واکنش‌ها یا گرم کردن زیرلایه استفاده می‌شود. رسوب‌دهی الکتروشیمیایی بخار^۲ یکی دیگر از انواع CVD است که برای نشان دادن لایه‌ها روی زیر لایه‌های متخلخل استفاده می‌شود. تصفیه شیمیایی بخار^۳ یکی دیگر از اشکال CVD است که برای رسوب‌دهی یک ماتریس سرامیک چگال در حین ساخت فیبر سرامیکی به کار می‌رود که ماتریس کامپوزیت‌های سرامیکی را تقویت می‌کند. تمام این اشکال مختلف CVD در صنایع میکروالکترونیک موفق واقع شده‌اند. علاوه بر این موفقیت، این تکنیک‌ها اخیراً راهی برای سنتز نانوساختارهای اکسید فلزی شده‌اند.

تکنیک‌های CVD فواید بسیاری دارند اعم از:

الف) قابلیت تولید مواد خالص و بسیار چگال

ب) تولید تکرارپذیر موادی که به خوبی به زیرلایه‌ها می‌چسبند.

ج) آهنگ رشد سریع و عناصری با اشکال پیچیده

د) قابلیت کنترل ساختار کریستالی، مورفولوژی سطح و جهت‌گیری نانوساختارها با کنترل

پارامترهای فرایند

هـ) قیمت مقرون به صرفه

و) تنوع بالا در به کار گرفتن پیش ماده‌های شیمیایی مانند هالیدها، هیدریدها، فلزهای آلی که

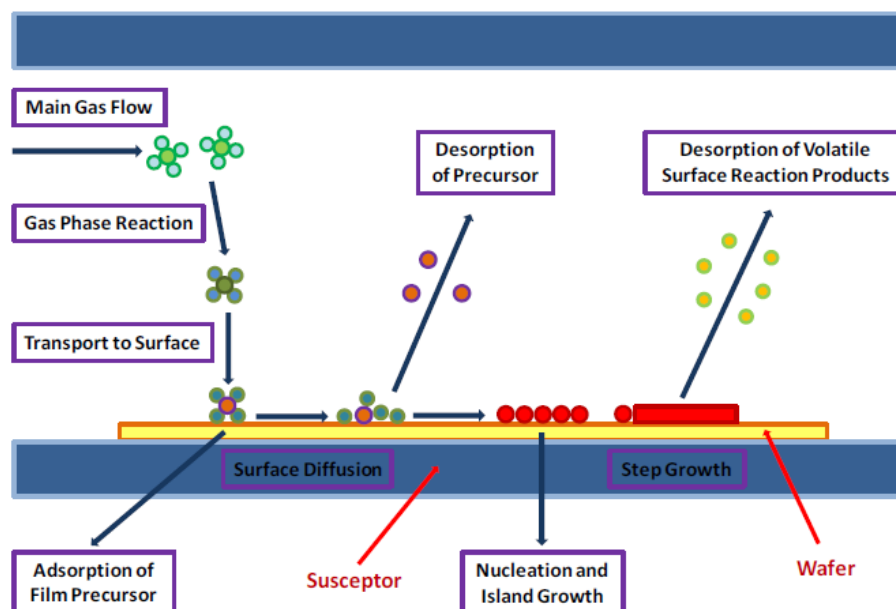
طیف وسیعی از مواد شامل فلزها را در برمی‌گیرد، کریدها، فیترایدها، اکسیدها، سولفیدها، ترکیب‌های

سه-پنج و دو - شش

1-Flame assisted chemical vapor deposition (FACVD)

2-Electrochemical vapor deposition (EVD)

3-Chemical vapor infiltration



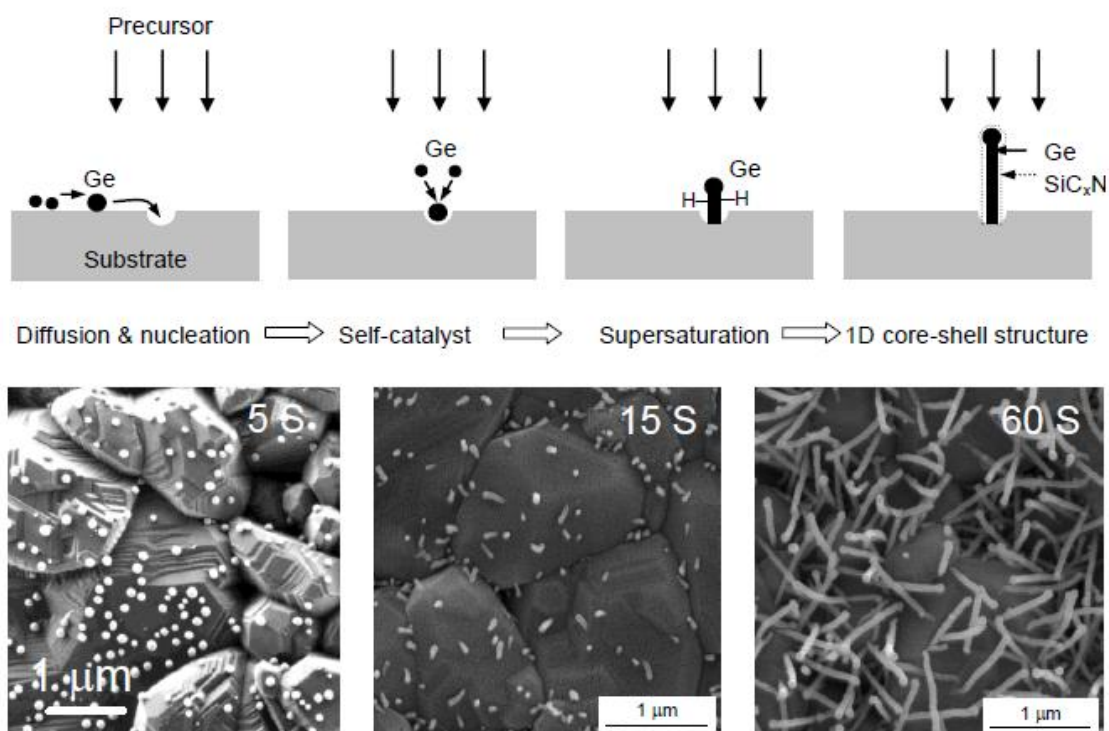
شکل ۱-۶: فرایندهای اساسی فعال در فرایند CVD

به‌طور معمول، مراحل واکنش‌هایی که در فرایند CVD روی می‌دهد در شکل ۱-۶ آورده شده است [۵]. این فرایندها با جذب گونه‌های گازی بر روی سطح زیرلایه اتفاق می‌افتد. بسته به واکنش‌های اتم‌های جذب شونده با سطح، جذب سطحی می‌تواند فیزیکی (که لزوماً برهم‌کنش وان در والس است) و یا شیمیایی (پیوند کووالانسی بین مولکول و سطح) باشد. مولکول‌های جذب شده ممکن است روی سطح مشترک گاز-جامد سرگردان باشند تا اینکه جذب مرکز کریستالی برای رشد نانوساختارهای یک بعدی باشند. گازهای فرار تولید شده یا گازهای غیرفعال که از تجزیه پیش‌ماده آزاد می‌شوند، توسط خلا خارج می‌شوند. در یک نگاه ساده به سطح زیرلایه، این‌گونه به نظر می‌رسد که تعداد کل مکان‌های فعال روی سطح برای یک اتم جذب شونده یا مولکول ثابت هستند. اگر مکانی پر شود، مولکول دوم دیگر بر روی آن جذب نمی‌شود که با فرض این که تعداد اتم‌های جذب شونده با تعداد اتم‌های جدا شونده برابر است،

متناظر است و ایند ر صورتی ممکن است که واکنشی اتفاق نیفتد. تعداد اتم‌ها یا مولکول‌هایی که بر روی سطح جذب می‌شوند با غلظت گونه‌های گازی متناسب است یا به عبارت دیگر با فشار جزئی متناسب است.

تکنیک رسوب‌دهی شیمیایی بخار مولکولی^۱ بر پایه‌ی مکانیزم رشد با کمک کاتالیزور VLS است [11]. ویژگی عمده‌ی روش MB-CVD این است که ویژگی‌های ساختاری نانوساختارهای یک بعدی اکسید فلزی با اصلاح پیش ماده (عامل داخلی) و تنظیم پارامترهای فرایند (عامل خارجی) قابل تنظیم است.

نیمه‌رسانای واکنش‌دهنده‌ی گازی در حین تجزیه پیش ماده در فرایند رسوب دهی بخار شیمیایی تولید می‌شود. به‌طور مثال، نانوسیم‌های Ge/SiC_xNy بدست آمده به روش MB-CVD با پیش ماده‌ی مولکولی [Ge{N(SiMe₃)₂}₂] را در نظر بگیرید [۵]. آنالیز SEM وابسته به زمان مراحل رشد نانوسیم را نشان می‌دهد (شکل ۳-۷). تصاویر SEM نمونه‌ای که در ۵ ثانیه تشکیل شده‌است نشان می‌دهد که نانوسیم‌ها ترجیحا در مکان نقص‌ها، پله‌ها یا مرز دانه‌ای بر روی زیرلایه پلی کریستالی آلومینا و با آهنگ رشد بسیار سریع (حدود 1μm.min⁻¹) جوانه می‌زنند. رشد نانوسیم‌های Ge/SiC_xNy احتمالا با تشکیل قطرات Ge آغاز می‌شود، که در دمای رشد (۷۰۰-۹۰۰°C) مایع می‌شوند و به عنوان کاتالیزور برای رشد ناهمسانگرد اجزای پیش ماده در رسیدن به حالت فوق اشباع استفاده می‌شود. سنیتیک رشد محوری با تخمین سنیتیک تغییرات دما قابل بررسی است.



شکل ۱-۷: مکانیزم رشد نانوسیم‌های Ge/SiC_xN و تصاویر SEM از نانوسیم‌های Ge/SiC_xN در ۵، ۱۵ و ۶۰ ثانیه

بنابراین، MB-CVD نسبت به دیگر انواع CVD گستره‌ی کاربرد بیشتری دارد. قابلیت فرایندهای MB-CVD در استفاده از تمام اجزای پیش‌ماده و شرایط فرایند، منجر به توسعه‌ی مواد جدید و پیشرفته شده‌است. به‌طور معمول روش‌های بر پایه‌ی CVD دارای فرایندهای شیمیایی پیچیده‌ای هستند. استفاده از نمایشگر بلادرنگ و ابزار خطایاب با هم، فهم بیشتر ترمودینامیک و انتقال جرم در فرایندهای CVD را ممکن می‌کند که از رازهای شیمی، مراحل کنترل آهنگ رشد و دینامیک سیال در فرایندهای CVD پرده برمی‌دارد. پیشرفت درک فرایند CVD و کنترل رشد و ایمنی محیطی همه با هم موجب می‌شود که تکنیک‌های بر پایه CVD یکی از مهم‌ترین تکنولوژی سنتز نانو ساختارها در قرن ۲۱ می‌باشد که این پیشرفت در نهایت منجر به پیشرفت عملکرد مواد و کاربرد نانوساختارها شده است.

۱-۶ مشخصات و کاربردهای نانوساختارهای یک بعدی اکسید-فلز

امروزه پذیرفته شده است که رفتار مواد در مقیاس نانو نسبت به رفتار حجمی آن‌ها بسیار متفاوت است. در بسیاری از موارد، مواد در مقیاس نانو با ابعاد کم، با مساحت سطح بزرگ و امکان اثرات کوانتومی، خواص اپتیکی، الکتریکی و شیمیایی فوق العاده‌ای از خود نشان داده‌اند. کنترل دقیق بعد، ساختار کریستالی و ترکیب نانوساختارهای یک بعدی اکسید-فلز، منجر به بدست آوردن خصوصیات منحصر به فرد و کاربردهای ویژه‌ای برای این مواد شده که با همین مواد با ابعاد بزرگتر امکان پذیر نبود.

نانوساختارهای یک بعدی اکسید-فلز به عنوان مواد بنیادی، گستره‌ی کاربرد وسیعی دارند که شامل سنسورهای شیمیایی^۱، ترانسفورماتورهای پیزوالکتریک^۲، قطعات گسیل کننده نور و غیره می‌باشد. کاهش ابعاد مواد نه تنها باعث چگال تر شدن ماده و مصرف کمتر انرژی می‌شود، بلکه منجر به بهبود عملکرد قطعات به طور مشخص می‌شود. به علاوه، وقتی که ابعاد به چند نانومتر کاهش می‌یابد اثرات محدودیت کوانتومی ظاهر می‌شود. بدون شک فهم ویژگی‌های اساسی سیستم‌های یک بعدی اکسید-فلزی باعث پیشرفت کاربردهای عملی این مواد می‌شود. در بخش بعد به طور مختصر ویژگی‌ها و کاربردهای کشف شده برای نانو ساختارهای یک بعدی اکسید-فلز را بررسی خواهیم کرد.

۱-۶-۱ انتقال الکترون در نانوساختارهای یک بعدی

مشخصات الکتریکی نانوساختارها نتیجه‌ی جریانات تونل زنی، انتقال خالص و اثرات سد کولمب می‌باشد. وقتی که ابعاد سیستم با طول موج دوبروی الکترون قابل قیاس باشد، نوارهای انرژی ممکن است هم پوشانی نکنند. اگرچه، با توجه با ماهیت موجی الکترون‌ها، آن‌ها می‌توانند بین دو نانوساختار مجاور تونل بزنند. اگر بین دو نانوساختار ولتاژ اعمال شود، بطوری که نوارهای انرژی گسسته شوند، تونل زنی

1-chemical sensors

2-piezoelectric transducers

تشدید می‌شود. زمانی که اندازه مواد کوچک می‌شود مراکز پراکندگی حذف می‌شوند که منجر به انتقال الکترون به صورت کاملاً پرتابی می‌شود. از این رفتار به خصوص می‌تواند در کاربردهای موجی استفاده شود. رسانش در ساختارهای بسیار محدود شده به حضور حامل‌های بار و حالت‌های آن‌ها بسیار حساس است. اثر سدهای کولمب از فرایندهای رسانش ناشی می‌شود که شامل تنها یک تک الکترون است؛ نیاز به میزان بسیار کم انرژی برای چنین هدایت‌هایی می‌تواند در ترانزیستورها یا حافظه‌ها استفاده شود. خصوصیات الکتریکی فوق‌العاده‌ی نانوساختارهای یک بعدی، پیشرفت شایانی را در رسیدن به کوچک سازی قطعات الکترونیکی را به دنبال داشته است. در ساخت قطعات الکترونیکی روش‌های پائین به بالا نسبت به روش‌های مرسوم بالا به پائین محدودیت‌های کمتری دارند. برای سیمی که قطر آن بزرگتر از فاصله آزاد میانگین حامل بار است نانوسیم خصوصیات انتقالی شبیه به حالت حجمی از خود نشان می‌دهد؛ اگرچه، اگر بعد یک قطعه کوچک و کوچکتر شود، خصوصیت انتقال الکترون آن قطعه به قطر بستگی خواهد داشت. کنترل قطر نانوسیم و اثر آن بر انتقال الکترونی به منظور درک تحرک حامل‌های الکترونی در نانو مواد یک بعدی موضوع بسیار مهمی است. مطالعات اکثر گروه‌های تحقیقاتی نشان می‌دهد که نانوسیم‌های اکسید-فلز اگر قطرشان تا اندازه‌ی مشخصی کاهش یابد نیمه‌رسانا به عایق تبدیل می‌شود. در نتیجه، اخیراً نانوسیم‌ها به عنوان پایه‌های سازنده در ساخت قطعات الکترونیکی نانویی شناخته شده‌اند. قطعاتی مانند ترانزیستورهای گسیل میدانی^۱ (FETs)، پیوندگاه‌های $p-n$ ^۲، ترانزیستورهای پیوندگاه دو قطبی^۳، معکوس کننده‌های مکمل^۴ و دیودهای تشدید تونل زنی^۵ بودند، این واقعیت را ثابت کردند. [5].

اگرچه نتایج اولیه از نانوسیم‌ها، کاربردهای جذابی را برای آن‌ها به ارمغان آورد اما طراحی و ساخت و به کارگیری آن‌ها در قطعات نانویی هم‌چنان در چالش است. تحرک‌پذیری حامل بار " μ " پارامتر مهمی

1- Field effect transistors

2-p-n junctions

3-bipolar junction transistors

4- complementary inverters

5-resonant tunneling diodes

در ساخت قطعات است به طوری که تحرک پذیری به شدت تابع منابع پراکندگی حامل بار که حالت های سطحی نانوسیم ها نامیده می شوند، وابسته می باشد [۱۲]. تحرک پذیری با کاهش قطر نانوسیم کاهش می یابد [۱۳]. برای حل این مشکل، می توان تاثیر پذیری نانوسیم ها را با استفاده از پلیمرها یا مواد عایق مانند Si_3N_4 کمتر کرد که این روند اثرات مضر حالت های سطحی را کاهش داده است [۵]. نکته ی قابل توجه اینست که باند نواری نانوسیم های نیمه رسانا تحت تاثیر ابعاد جانبی قرار می گیرند. این اثر اندازه برای نانوسیم های بسیار نازک ($r < 20 \text{ nm}$) مشهودتر است به طوری که الکترون ها در لبه های نواری مختلف گیر می افتند که نوید دهنده ی طراحی قطعات جدیدی برای کاربردهای تازه هستند. به علاوه، نانوسیم ها ممکن است کاربردهای دیگری نیز داشته باشند، مثلاً، الکترون ها به راحتی می توانند در حضور یک میدان الکتریکی خارجی از نوک نانوسیم ها خارج شوند. این پدیده می تواند در نمایشگرهای بسیار روشن و پرنور با استفاده از آرایه ای از کاتدهای نانوسیمی بکار رود.

۱-۶-۲ خواص نوری

اندازه گیری خواص نوری راه ساده ای برای درک خواص الکتریکی نانوسیم ها است. برای نانوسیم ها تا زمانی که قطر آن ها تا یک شعاع بحرانی (شعاع بوهر) کاهش می یابد، محدودیت اندازه نقش مهمی در تعیین سطوح انرژی دارد. نانوسیم ها ویژگی های دیگری مانند یک بعدی بودن ذاتی، زبری سطح کم و قدرت عملکرد بالا و حد پراش پائین دارند که به عنوان اجزای پایه در فوتونیک به حساب می آیند. با اینحال، هنوز فوتونیک بر پایه ی نانوسیم ها نیاز به بررسی و گسترش دارد و این می تواند مسیر رسیدن به دروازه های منطقی را هموار سازد [۵]. عملکرد نوری نانوسیم ها به شدت به اثرهای سطحی بستگی دارد. به طور مثال، آن ها به عنوان مرکز باز ترکیب اقلیت حامل ها عمل می کنند و پاسخ نمونه های اپتوالکترونیکی را کاهش می دهند. این مشکل را نیز می توان با استفاده از یک لایه دی الکتریک که تشکیل کاواک نوری با کیفیت در اطراف نانوسیم را می دهد، حل کرد. جالب توجه است که نانوسیم های

نازک (با شعاعی نزدیک به شعاع بوهر اگزیتون) اثرات قیدهای کوانتومی از خود بروز می دهند که ناشی از خواص اپتیکی آن هاست. بنابراین، قطعات اپتوالکترونیک جدید (نیمه رساناهای گروه ۴) توسعه یافتند و امکان ترکیب خواص اپتیکی و خواص الکتریکی آن در یک مدار مجتمع را فراهم کرده اند. قابلیت نانوسیم‌های اکسید فلزی در توسعه‌ی آشکارسازهای نوری به‌خوبی ثابت شده است. علاوه بر این، یک آنالیز مکانیزم فوتورسانش در نانوسیم‌ها نشان می‌دهد که عملکرد بهتر آشکار سازهای نور با نانوسیم‌ها به‌دست خواهد آمد. نسبت سطح به حجم این ساختار با کاهش حجم به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد به‌طوری که فوتون‌های جذب شده منجر به پاسخ‌های الکتریکی ضعیف می‌شوند [۵].

۱-۶-۳ خواص الکترونیکی

ترانزیستور گسیل میدانی یک پدیده‌ی فرار الکترون از سطح ماده تحت تاثیر میدان الکتریکی به اندازه کافی بزرگ است. ماده الکتروُد گسیلنده به کاتودی گفته می‌شود که معمولاً الکترون‌خواهی کم داشته باشد. از زمانی که خواص ترانزیستور اثر میدانی نانولوله‌های کربنی کشف شد، علاقه‌ی زیادی برای مطالعه‌ی خواص ترانزیستور اثر میدانی نانوساختارهای یک بعدی اکسید-فلزی به وجود آمد.

امروزه به‌خوبی شناخته شده است که نانولوله‌ها و نانوسیم‌ها با نوک‌های تیز، کاندیداهای مناسبی برای کاربردهای مرتبط با کاتد سرد، الکترون‌های گسیل میدانی هستند. نانوساختارهای یک بعدی اکسید فلز به شکل ترانزیستورهای اثر میدانی به عنوان اجزای سازنده در قطعات الکترونیکی مانند دروازه های منطقی، مدارهای محاسبات و حسگرهای شیمیایی ساخته شده‌اند.

لی^۱ و همکارانش مشخصات گسیل میدانی نانو میله‌های ZnO سنتز شده به روش CVD در دمای پائین را بررسی کردند [۱۴]. میدان اولیه $6 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ بود و جریان مربوط به آن $0/1 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ به‌دست

1-Lee and co-workers

آمد. زمانی که میدان اعمالی تا $11 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ افزایش یافت جریان حدود $mACm^{-2}$ به دست آمد. با توجه به سهولت تهیه این نانومیلها می توان آنها را به عنوان عناصر فعال در ساخت قطعات FET بکار برد.

۱-۶-۴ خواص حسگری گاز

حسگرهای شیمیایی و بیوزیستی نانوساختارهای یک بعدی یکی از جذابترین، پرکاربردترین و مهمترین اهداف علوم زیست محیطی، پزشکی و ایمنی محسوب می شوند. خواص الکتریکی نانوسیمهای پروبهای حسگری نسبت به گونه هایی که بر روی سطحشان جذب می شوند حساس است که این خود ناشی از نسبت سطح به حجم بالای آنهاست. نانوحسگرها همچنین کوچکتر هستند و به انرژی کمتری نیاز دارند و گاز هدف را سریعتر از میکرو حسگرها آشکارسازی می کنند. حسگرهای بر پایه ی نانوساختارهای یک بعدی برای تشخیص اکسیدهای گلوکز (GO_x) توسعه یافته اند. خاصیت حسگری یکی از مهم ترین و شناخته شده ترین ویژگی نانوساختارهای اکسید- فلز است. علاوه بر حساسیت آنها به نور و فشار که در بخش قبل ذکر شد اکسیدهای فلزی حساسیت فوق العاده ای به محیط شیمیایی اطراف خود دارند. از قابلیت های عملکرد حسگرهای شیمیایی در محیط های ناملایم نسبت به دیگر حسگرها، پایداری و دوام آنها می باشد. فواید استفاده از نانوساختارهای یک بعدی اکسید فلزی برای حسگری شیمیایی چندگانه است. با توجه به داشتن نسبت سطح به حجم بالای این ساختارها و شعاع نانوسیم قابل قیاس با طول دبی، خواص الکتریکی این ساختارها نسبت به فرایندهای سطحی بسیار حساس است. این ساختارها نسبت به لایه نازک آنها بسیار حساس ترند. برای رسیدن به ماکزیمم حساسیت، حسگرهای گازی لایه نازک معمولاً در دماهای بالا عمل می کنند [۱۵]. که این نشان می دهد که یک قطعه حسگری به یک کنترل کننده ی دما نیاز دارد که قطعاً باعث پیچیدگی و مصرف بیشتر سیستم می شود. خوش بختانه حسگرهای گازی نانوسیمهای اکسید- فلز حساسیت قابل توجهی را در دمای اتاق از خود نشان داده اند. برای مثال، حسگری گاز NO_2 با نانوسیمهای ZnO ، تغییرات رسانش در حضور 0.6 ppm گاز NO_2 ، ۵۰٪

بیشتر است [۱۶]. در حالی که، حسگر NO_2 ساخته شده از لایه نازک ZnO آلوده شده، حتی در غلظت-های بالاتر گاز NO_2 (1.5PPm)، تنها ۲٪ تغییرات رسانش دارد [۱۷].

این نتایج، توفیقی برای کار بر روی حسگرهای گازی که بتوانند در دمای اتاق عمل کنند شدند. به علاوه، نانوسیم‌های اکسید-فلز به شکل FET، نشان دادند که میدان الکتریکی انتقالی می‌تواند با رفتار حسگری سیستم، تعیین شود. مکانیزم حسگری اکسیدهای فلزی به‌طور عمده به این حقیقت بسته است که تهی‌جاها اکسیژن که بر روی سطح اکسید قرار دادند هم از لحاظ الکتریکی و هم شیمیایی فعال هستند.

در این حالت، دو نوع پاسخ حسگری مشاهده می‌شود:

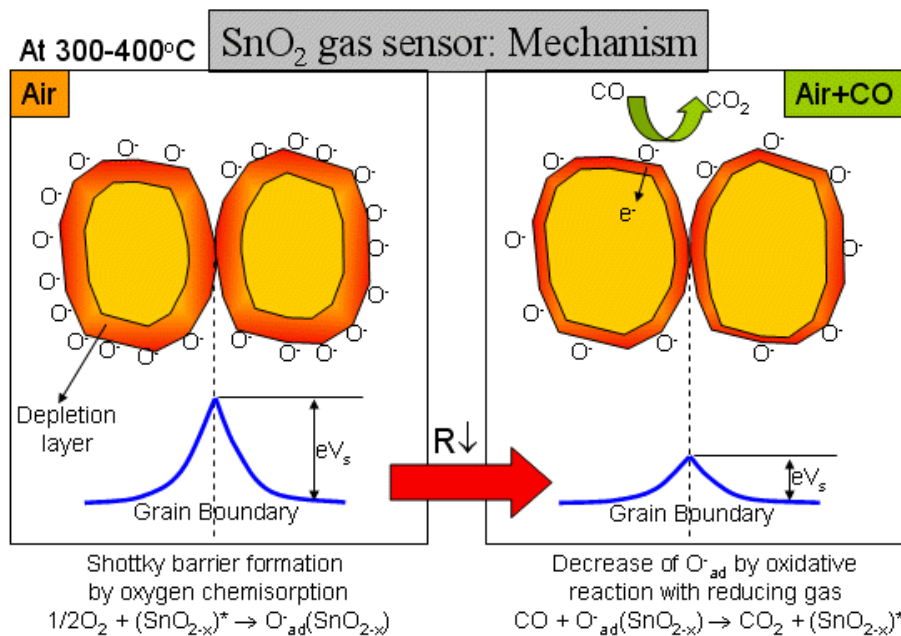
۱) جذب مولکول‌های گیرنده‌ی الکترون، مانند NO_2 و O_2 در تهی‌جاها؛ که الکترون‌ها را از نوار رسانش خارج می‌کنند و در نتیجه رسانش کاهش می‌یابد.

۲) به عبارت دیگر، در یک محیط با اکسیژن زیاد، مولکول‌های گاز مثل CO یا H_2 می‌توانند با اکسیژن‌های جذب‌شده واکنش دهند و در نتیجه الکترون‌های به دام‌افتاده توسط اکسیژن‌های جذب شده را آزاد کنند تا به نوار رسانش برگردند و در نتیجه رسانش افزایش یابد.

مکانیزم حسگری گاز با واکنش گازهای اکسیدکننده یا احیاکننده با اکسیژن‌های سطح توضیح داده می‌شود. در ادامه، مکانیزم حسگری حسگرهای گازی بر پایه‌ی SnO_2 را توضیح می‌دهیم (شکل ۱-۸).

SnO_2 یک نیمه‌رسانای نوع-n است که نقایص اکسیژن دارد. اکسیژن شبکه به شکل گاز تبخیر می‌شود که تهی‌جای اکسیژن دوبار یونیزه و الکترون تولید می‌کند. این الکترون‌ها در رسانش نقش بازی می‌کنند. اگر اکسید قلع در دمای $300-400^\circ\text{C}$ گرم شود، اکسیژن‌های اتمسفر بر روی سطح SnO_2 جذب

می‌شوند. چون الکترون مربوط به سطح کریستال است اکسید قلع به یک لایه‌ی تخلیه الکترون تبدیل می‌شود و این به معنی تشکیل سد پتانسیل نزدیک مرز دانه‌هاست.



شکل ۱-۸: مکانیزم حسگری CO توسط حسگرگازی SnO₂

هسته‌ی زرد رنگ فاز رسانش را نشان می‌دهد و قسمت قرمز رنگ لایه‌ی سطحی، لایه‌ی مقاومتی را نشان می‌دهد. اگر در اتمسفر CO وجود داشته باشد CO با اکسیژن جذب شده اکسید می‌شود و به CO₂ تبدیل می‌شود و الکترون‌های باقی مانده به کریستال SnO₂ باز می‌گردند و باعث افزایش قابل توجه رسانش الکتریکی می‌شوند. در نتیجه ما می‌توانیم گاز CO را با کاهش قابل توجه مقاومت آشکار سازی کنیم. این مکانیزم را می‌توان برای دیگر گازهای احیاکننده نیز به کار برد. به‌طور معمول، کاهش مقاومت که به‌طور عمده در سطح اتفاق می‌افتد را می‌توان با کاهش سد پتانسیل توضیح داد. گزینش گاز، هنوز یکی از موانع عمده حسگرهای گازی حالت جامد است. چندین روش برای بالا بردن گزینش حسگر گازی وجود دارد، از جمله آرایش با ناخالصی‌های فلزی [۱۳]، استفاده از مقاومت ظاهری [۱۸]، تنظیم دمای کار و پوشش سطح [۱۵] و

۱-۷ مروری کوتاه بر برخی از تکنیک‌های مشخصه‌یابی نانوساختارها

قابلیت بررسی نانوساختار در واقع به پیشرفت تجهیزات و تکنیک‌های مشخصه‌یابی فیزیکی و ساختاری بستگی دارد. درک ساختار نانومواد با تعیین رابطه بین خواص ساختاری و کاربرد آن‌ها امکان‌پذیر است. نانوتکنولوژی افق‌های جدیدی را برای تکنیک‌های تعیین خواص فیزیکی مواد نانو مقیاس باز کرده‌است. امروزه تعیین خواص نانومواد به منظور کاربردی‌تر شدن این ساختارها، مورد توجه بسیاری از محققان و سرمایه‌گذاران قرار گرفته است.

در این پایان‌نامه خواص ساختاری نانوساختارهای یک بعدی به وسیله‌ی پراش پرتو ایکس^۱ (XRD)، میکروسکوپ روبشی الکترونی گسیل میدانی^۲ (FESEM) و میکروسکوب گسیل الکترونی^۳ (TEM) و طیف فوتولومینسانس مورد مطالعه قرار گرفته است.

۱-۷-۱ پراش پرتو ایکس

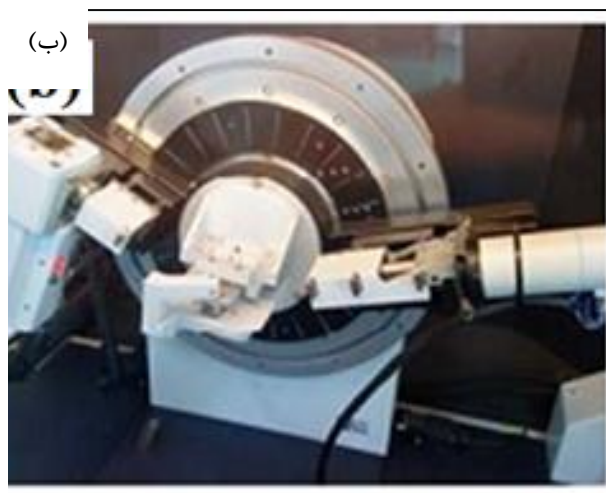
طیف پراش پرتو ایکس روشی مرسوم است که برای شناسایی ساختار بلوری نانوساختارها استفاده می‌شود. شکل ۱-۹ نمونه‌ای از دستگاه پراش پرتو X را نشان می‌دهد. نمونه‌ها در محل مورد نظر قرار گرفته و پرتویی با خط تابش $\text{Cu K}\alpha$ با طول موج $1/54$ آنگستروم به سطح نمونه فرود می‌آید. از آنجا که نگهدارنده نمونه قابل چرخش است تابش فرودی می‌تواند با زوایای مختلف سطح نمونه را جاروب کند. پارامترهای مهمی از نانو ساختارها نظیر نوع ساختار بلوری (با توجه به موقعیت قله‌ها و مقایسه آن با کارت‌های استاندارد^۴ JCPDS) و راستای رشد ترجیحی را یافت. همچنین به کمک این داده‌ها می‌توان اندازه بلورک‌ها و ثابت‌های شبکه‌ای ماده مورد نظر را به شرح ذیل محاسبه کرد.

1- X-Ray diffraction

2-Field Emission Scanning electron microscope

3-Transmission electron microscope

1-Joint Committee of Powder Diffraction Society



شکل ۱-۹: (الف) دورنمایی از دستگاه پراش پرتو X مدل Bruker-AXS در دانشگاه دامغان (ب) محل قرار گرفتن نمونه.

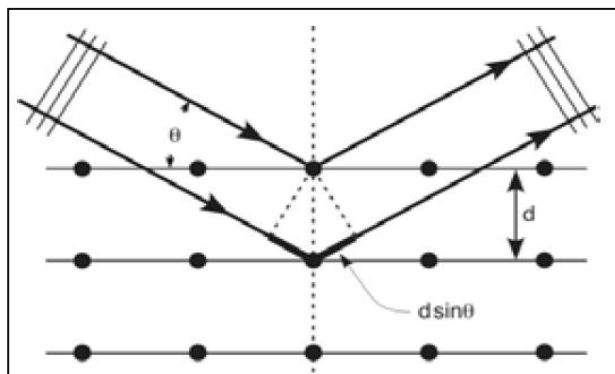
به منظور تعیین ثابت‌های شبکه ای یک بلور (بس بلور) لازم است از فاصله بین صفحات بلوری (d) اطلاع داشته باشیم. برای این مقصود می توان از قانون براگ به صورت :

$$2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = n\lambda \quad (۱-۱)$$

استفاده کرد. در این رابطه d_{hkl} فاصله بین صفحات مجاور در راستای hkl (شکل ۳-۱۰)، θ زاویه پراش، n مرتبه پراش و λ طول موج پرتو X است. اکنون با معلوم شدن d و با استفاده از رابطه زیر که برای ساختارهای شش گوشه [۱۹]:

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (۲-۱)$$

می توان a، c ثابت‌های شبکه ماده مورد نظر را یافت.

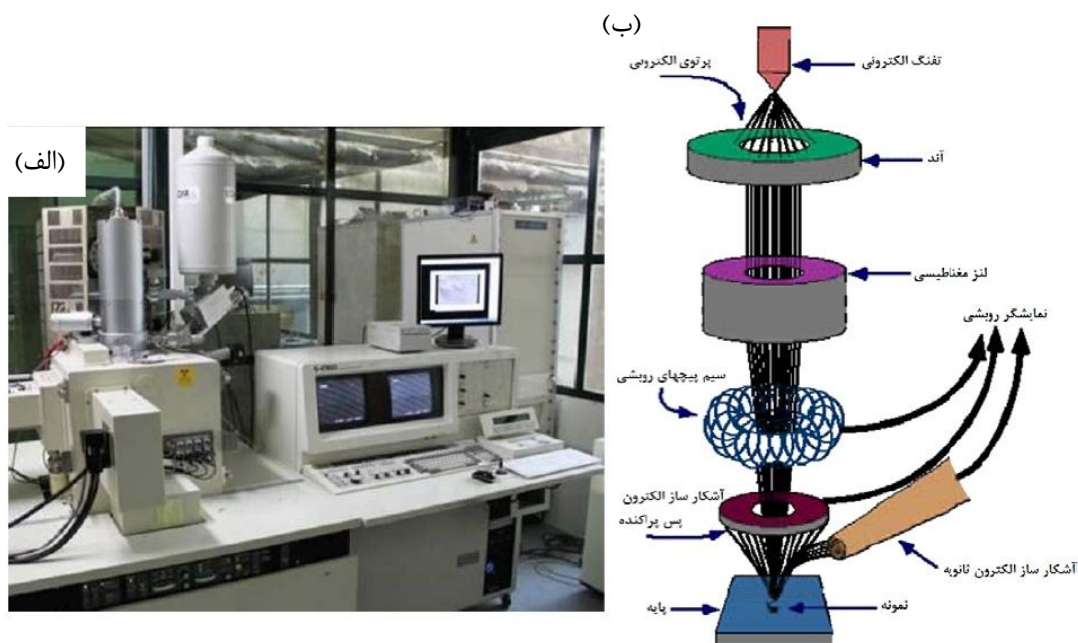


شکل ۱-۱۰: شمای یک شبکه بلوری برای نشان دادن قانون براگ [20].

۱-۷-۲ میکروسکوپ روبشی الکترونی گسیل میدانی

برخلاف میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی که منبع باریکه آن 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 شده و احتمال پدیده تونل‌زنی از سطح فلز افزایش یافته و شار بزرگی از الکترون‌ها ایجاد می‌گردد. مقدار بار گسیل شده در این فرایند به بزرگی میدان الکتریکی اعمال شده بستگی دارد. معمولاً برای بدست آوردن بهره هرچه بیشتر برای تولید جریان الکترونی لازم است از فلزی با نوک بسیار تیز استفاده کرد و برای جلوگیری از اکسید شدن نوک فلز به خلاء بسیا 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 [۲۱]. در آماده سازی نمونه، مواد نارسانا معمولاً سطح نمونه با لایه نازکی از کربن، طلا یا آلیاژ طلا پوشش داده می‌شوند. علت این امر آن

است که باید بین نمونه و پایه اتصال الکتریکی برقرار شود و نمونه‌هایی ریز نظیر پودرها باید روی یک لایه نازک رسانا پخش شده و کاملاً خشک شوند. نمونه‌ها باید عاری از مایعاتی با فشار بخار بالا نظیر آب، محلول‌های پاک‌کننده آلی و فیلم‌های روغنی باقیمانده باشند. شکل ۱-۱۱ نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM ; Hitachi S- 4160) به همراه طرح شماتیکی از آن را نشان داده است.



شکل ۱-۱۱: (الف) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) بکار گرفته شده در مورفولوژی سطح نمونه‌ها در دانشگاه تهران و (ب) تصویر شماتیک از اجزاء داخلی مسیر عبور باریکه الکترونی تا سطح نمونه

۱-۷-۳ میکروسکوپ الکترونی عبوری

میکروسکوپ الکترونی عبوری میکروسکوپی است که یک باریکه الکترونی از یک نمونه‌ی بسیار نازک عبور می‌کند و در حین عبور با آن برهم‌کنش می‌کند. تصویر از برهم‌کنش الکترون‌های عبوری از نمونه ساخته می‌شود و تصویر توسط یک قطعه تصویربرداری مانند صفحه‌ی فلئورسان متمرکز می‌شود و بر روی یک لایه فوتوگرافیک یا بوسیله‌ی یک حسگر مانند دوربین آشکارسازی می‌شود. TEM قابلیت تصویربرداری با وضوح بسیار بالا نسبت به میکروسکوپ‌های نوری دارد که طول موج دوبروی الکترون‌ها را

نیز در برمی‌گیرد و این قابلیت را برای کاربر ایجاد می‌کند که جزئیات را نیز مشاهده کند حتی جزئیاتی به کوچکی یک ستون از اتمها که دهها هزار برابر کوچکتر از کوچکترین شی قابل مشاهده توسط میکروسکوپ های نوری است. بنابراین، میکروسکوپ الکترونی عبوری و میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا (HR-TEM)^۱ ابزار قدرتمندی برای مشخصه یابی ویژگی‌های اتمی نانوساختارها هستند که می‌توانند جزئیات بیشتری حتی نسبت به تصاویر SEM به کاربر دهند تصویربرداری TEM برای مطالعه-ی نانوساختارهای یک بعدی بسیار مفید می‌باشد زیرا اطلاعات مفیدی اعم از ساختار کریستالی، اندازه دانه‌ها، جهت‌گیری کریستالی را به‌دست می‌دهد. تصاویر HR-TEM آورده شده در این پایان‌نامه توسط JEOL 2100F HR-TEM در دانشگاه RMIT ملبورن استرالیا گرفته شده‌است.

۱-۷-۴ طیف سنجی فوتو لومینسانس^۲

فوتولومینسانس به گسیل خود به خودی نور از مواد تحت برانگیختگی اپتیکی (غالبا چشمه نور حاوی طیف فرابنفش) که حاصل بازترکیب الکترون-حفره‌ها در نیمه‌رساناست اطلاق می‌شود. نور حاصل از این تابش اطلاعات مفیدی را در مورد ساختار نواری و ترازهای انرژی در ماده به ما می‌دهد. درمواد بلورین درحالت کپه‌ای به ایجاد ساختار نواری منجر می‌شود و وجود ناخالصی‌ها و ناکاملی‌ها سبب ایجاد ترازهای انرژی در گاف انرژی ماده می‌گردد. این ترازها می‌توانند نقش ترازهای دهنده یا گیرنده الکترونی را به عهده داشته باشند. ترازهای به وجودآمده به دو دسته‌ی عمیق^۳ و کم‌عمق^۴ تقسیم می‌شوند. ترازهای کم‌عمق نزدیک به نوار رسانش یا نوار ظرفیت و ترازهای عمیق معمولاً در وسط گاف نواری قرار دارند. از آنجاییکه ترازهای عمیق معمولاً در بازترکیب‌های غیرتابشی و ترازهای کم‌عمق بازترکیب‌های تابشی را

1- High Resolution TEM

2-Photoluminescence

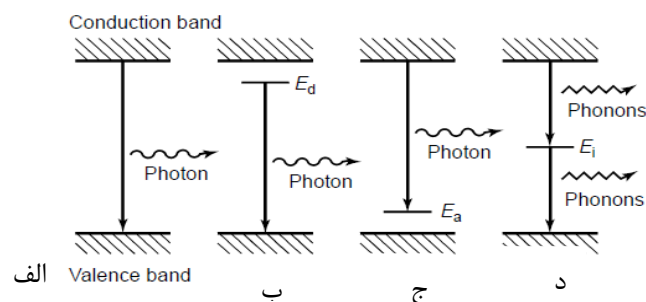
3-Deep level

4-Shallow level

شامل می‌شوند (شکل ۱-۱۲) [۲۲]، با استفاده از طیف فوتولومینسانس می‌توان موقعیت این ترازها و نیز فاصله ترازهای انرژی وابسته به لبه‌های نواری را تعیین کرد.

از جمله مزایای طیف‌نگاری فوتولومینسانس می‌توان به موارد ذیل اشاره کرد: این روش غیر مخرب بوده و نیازی به محیط خاصی ندارند و با وجود اینکه در آنالیز به این روش نور باید به سطح نمونه برسد اما این روش در مقایسه با سایر روش‌های آنالیز نوری حساسیت کمتری نسبت به مستقیم بودن تابش و یا صاف بودن سطح نمونه دارد.

ضعف اساسی این روش اتکا بر فرآیندهای تابش نوری می‌باشد. موادی با خاصیت تابش نوری ضعیف مانند نیمه رساناهای با گاف انرژی غیرمستقیم که بسیاری از فرایندهای بازترکیبی در آن‌ها غیر تابشی بوده و به صورت انرژی فونونی آزاد می‌شوند را نمی‌توان به راحتی با این روش مورد مطالعه قرار داد.



شکل ۱-۱۲: طرح شماتیکی از فرایند فوتولومینسانس بین ترازهای کم عمق و لبه‌های نواری (الف، ب، ج). تصویر (د) باز ترکیب های غیر تابشی را نشان می دهد [۲۳].

فصل دوم

حسگرهای گاز

۲-۱ مقدمه ای بر حسگرهای گازی

حسگرهای گازی دستگاه‌هایی هستند که می‌توانند غلظت یک گاز خاص را به یک سیگنال الکتریکی تبدیل کنند [۲۴] و به عنوان یک جز مهم و شناخته شده در بینی‌های الکتریکی به حساب می‌آیند [۲۵]. به جای آنالیز تک تک اجزای گاز به وسیله تکنیک‌هایی مثل کروماتوگرافی گاز، طیف‌نگاری اپتیکی یا طیف‌نگاری جرمی، حسگرهای گازی به دنبال الگوهای مشخص یا اثر پاسخ مواد مختلف برای ترکیبی از گازها هستند.

تاریخچه حسگرهای گازی به قرن گذشته بر می‌گردد. معدنچیان اولین گروهی بودند که به اهمیت آشکارسازی گازهای خطرناک در محیط کارشان واقف بودند؛ در سال‌های اولیه، از حیوانات کوچک مثل پرندگان به عنوان یک روش کیفی برای اندازه‌گیری گاز استفاده می‌شد [۲۶]. دلیل دیگر برای پیشرفت دستگاه‌های اندازه‌گیری گاز، اتمسفر خطرناک موجود در فضاهای بسته مانند کشتی‌ها بود. در سال ۱۹۲۷، الیور جانسون^۱ یک آشکارساز گازهای قابل انفجار معرفی کردند که اولین حسگر گازی تجاری محسوب می‌شود. در هشتاد سال گذشته، دانشمندان به پیشرفت حسگرهای گازی مختلفی مانند حسگرهای الکتروشیمیایی^۲، حسگرهای سوخت کاتالیزوری^۳، حسگرهای مادون قرمز^۴ و حسگرهای سلول پخش سوخت^۵ پرداخته‌اند [۲۶].

این حسگرها کاربردهای وسیعی در مهندسی شیمی، پزشکی، کشاورزی، معماری و... دارند. اما در قرن گذشته، چندین نوع عمده از حسگرهای گازی بطور تجاری توسعه یافته‌اند. اولین دسته، حسگرهای پتانسیوستریک^۶ بر پایه الکترولیت موادی مثل اکسید جامد $ZrO_2-Y_2O_3$ مورد استفاده در نمایشگر اگزوز اتومبیل‌ها هستند. الکترولیت جامد $ZrO_2 - Y_2O_3$ همچنین می‌تواند به عنوان حسگرهای محدود

۱- Oliver W. Johnson

2- Electrochemical sensors

3- Catalytic combustion sensors

4- Infrared sensors

5- Diffusion fuel cell sensors

6- Electrolyte-based potentiometric sensors

کننده جریان که برای بررسی سوخت ناکامل در اتومبیل ها طراحی شده اند نیز استفاده شود. یک نوع مهم دیگر از حسگرهای تجاری، حسگرهای گازی اکسیدهای فلزی نیمه‌رسانا مانند SnO_2 هستند که به عنوان تغییرات مقاومت اکسید فلز در حضور غلظت‌های کم گازها استفاده می شود.

اصول پایه در پشت عملکرد تمام حسگرهای گازی؛ حساسیت، گزینش گاز، برگشت پذیری و پاسخ حسگرهاست. این اصول به عنوان پارامترهای قابل اندازه‌گیری تعریف می شوند. حساسیت یک حسگر به عنوان اندازه‌گیری کمترین غلظت از یک گاز مورد نظر که حسگر می‌تواند آشکار سازی کند، تعریف می شود.

حساسیت را می‌توان بصورت نسبت متوسط پاسخ خط پایه‌ی حسگر که در حضور هواست نسبت به پاسخ آن به یک غلظت خاص از گاز مورد نظر محاسبه کرد. معادله ی ۱-۲ حساسیت نرمالیزه شده‌ی یک حسگر که تحت یک سری شرایط فیزیکی ثابت عمل کرده‌است را نشان می دهد.

$$Sensitivity_X(p) = \left| \frac{X_{baseline} - X_{gas}}{X_{baseline}} \right| \quad (1-2)$$

که X مقدار متوسط یک پارامتر قابل اندازه‌گیری است و p مربوط به داده‌های مشخصی است.

گزینش به عنوان توانایی حسگر در تشخیص یک گاز در میان گازهای دیگر است.

گزینش گاز حسگر می‌تواند به صورت مقایسه‌ی پارامترهای قابل اندازه‌گیری برای هر گاز مورد مطالعه، تعیین شود. معادله ی ۲-۲ گزینش گاز حسگر را برای یک گاز مورد مطالعه توصیف می‌کند که (a) مربوط به گاز مورد مطالعه‌ی دیگری است و (b) مربوط به گاز هدف در همان غلظت است.

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

پارامتر برگشت‌پذیری، قابلیت حسگر در بازگشت به حالت اولیه‌ی خود بعد از قرار گرفتن در معرض یک گاز بخصوص است. برگشت‌پذیری یک حسگر با زمان سنجیده می‌شود.

۲-۲ انواع حسگرهای گازی

دسته‌بندی گوناگونی برای حسگرهای گازی ارائه شده است [۲۷]. با توجه به میزان استفاده، حسگرهای گازی را بسته به نوع تکنولوژی ساخت بکار رفته در آن‌ها به سه گروه عمده می‌توان 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 طیف سنجی جرمی مهم‌ترین سیستم‌های حسگر گاز طیف‌نگاری هستند. حسگرهای اپتیکی طیف جذبی گازی که با نور تحریک شده است را اندازه‌گیری می‌کنند. این نوع از حسگرها به طور معمول نیازمند یک سیستم پیچیده شامل: یک منبع تولید نور تک‌رنگ، و یک حسگر اپتیکی برای تحلیل طیف جذبی می‌باشند (حسگرهای اپتیکی فیبر نوری یا لایه‌نازک در دسته حسگرهای حالت جامد طبقه‌بندی

1- Solid state gas sensors
2- spectroscopic system
3- optical gas sensor

می شوند). حسگرهای حالت جامد، که بر اساس اصول و مواد مختلفی قرار دارند، بهترین کاندیدا برای گسترش حسگرهای گازی تجاری به حساب می آیند. عمده علت توجه دنیای علم و صنعت به این حسگرها به خاطر برتری‌هایی نظیر اندازه کوچک، حساسیت بالا در آشکارسازی غلظت‌های کم (در اندازه ppm^۱ یا حتی ppb^۲) محدوده‌ی وسیعی از ترکیبات شیمیایی گازی، امکان بهره‌برداری به صورت بلادرنگ^۳، تولید گروهی، و قیمت پایین می‌باشد. در حالی که سیستم‌های آنالیز سنتی نظیر طیف سنجی جرمی، NMR^۴، و کروماتوگرافی برای مصارف خانگی بسیار گران و حجیم می‌باشند. علاوه بر این بسیاری از آنالیزها با این دستگاه‌ها نیازمند تهیه نمونه می‌باشند به‌طوری که آنالیز درون‌خطی و پاسخ‌دهی هم-زمان مشکل می‌شود. مشخصه‌ی کلیدی حسگرهای گازی حالت جامد برهمکنش برگشت‌پذیر گاز با سطح ماده جامد است. مواد آلی (نظیر پلیمرهای هادی، پروفین‌ها^۵، و فتالوسیانین‌ها^۶) یا غیرآلی (نظیر نیمه‌رساناهای 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^۷، یا آرایه‌های اپتیکی امکان‌پذیر است.

در این پایان‌نامه آشکارسازی گونه‌های گازی را بحث می‌کنیم، تاکید اولیه ما بر آشکارسازی گازهای قابل اشتعال (نظیر الکل‌ها، گاز مایع، و دیگر هیدروکربن‌ها) است. آشکارسازی این گازها در هوا توسط حسگرهای نیمه‌رسانا نخست با نیمه‌رساناهای اکسید-فلز انجام شد. گرچه به‌طور مقدماتی مطالعاتی با استفاده از ترانزیستورهای اثرمیدان (FET) برای حسگری هیدروژن انجام شده بود. این دو رهیافت حسگر شیمیایی کاملاً متفاوت هستند. در مورد یک نیمه‌رسانای اکسید-فلز نظیر SnO₂، یک واکنش شیمیایی بین اکسیژن و گاز قابل اشتعال در سطح جامد رخ داده و مقاومت سطح جامد را تغییر می‌دهد. برای

1- parts per million

2- parts per billion

3- online

4- Nuclear Magnetic Resonance

5-porphyrins

5- phtalocyanines

7- thickness- mode transducers

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^۱ مربوط به یک MOSFET^۲ انجام می‌شود، و فعالیت شیمیایی پتانسیل دروازه را تغییر می‌دهد. حسگرهای بر پایه FET برای آشکارسازی یون‌ها و هم‌چنین در بیوحسگرها به کار می‌روند.

حسگرهای گازی نیمه‌رسانا به‌طور کلی بر پایه اکسیدهای فلزی نظیر SnO_2 ، NiO ، WO_3 ، In_2O_3 ، TiO_2 می‌باشند [۲۷].

۲-۱-۲ حسگرهای گازی نیمه‌رسانا اکسید-فلزی

نیمه‌رساناهای اکسید-فلزی (MOS) یکی از مواد مهمی هستند که در حسگرهای گازی به‌کار برده می‌شوند. برای اولین بار در دهه‌های گذشته کشف شد که وقتی مولکول‌ها با سطح نیمه‌رساناها بر هم‌کنش می‌کنند، می‌توانند ویژگی‌های سطحی مانند هدایت و پتانسیل سطحی نیمه‌رساناها را تحت تاثیر قرار دهند. اولین حسگرگازی نیمه‌رسانای مقاومتی^۳، توسط سیاما^۴ در سال ۱۹۶۲ ساخته شد [۲۶]. بعد از آن، نیمه‌رساناهای اکسید-فلزی به دلیل ارزان بودن و نسبتاً سادگی، بطور گسترده‌ای به عنوان حسگرهای گازی مورد مطالعه قرار گرفتند. اکسیدهای فلزی به دلیل حساسیت بالای ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن‌ها به محیط شیمیایی اطراف خود، حوزه‌ی وسیعی از الکترونیک را به خود اختصاص داده‌اند. بر این اساس، اکسیدهای فلزی از معروف‌ترین حسگرهای تجاری شده‌اند. مواد مختلفی برای کاربرد حسگرهای اکسید فلزی گزارش شده‌اند که شامل اکسیدهای فلزی تک عنصری مانند Fe_2O_3 ، TiO_2 ، WO_3 ، SnO_2 ، ZnO و یا اکسیدهای چند عنصری مانند SrTiO_3 ، MgAl_2O_4 ، BiFeO_2 می‌باشد [۲۶].

1- gate

2-metal-oxide-semiconductor field-effect transistor

3- chemoresistive semiconductor gas sensors

4- Seiyama

۳-۲ حساسیت و گزینش گاز در حسگرهای گازی نیمه‌رسانا

ویژگی‌های کلیدی عملکرد حسگرهای گازی نیمه‌رسانا حساسیت، گزینش، زمان پاسخ و زمان بازگشت است. برای نیمه‌رساناهای اکسید فلزی، پارامتر قابل اندازه‌گیری مقاومت اکسید فلز است، بنابراین حساسیت نیمه‌رسانا بصورت زیر تعریف می‌شود [۲۶].

$$Sensitivity(S_g) = \frac{R_{gas}}{R_{air}} \quad (۳-۲)$$

که R_{air} مقاومت حسگر در حضور هوا، و R_g مقاومت حسگر بعد از عبور گاز مورد مطالعه است. با استفاده از این تعریف حساسیت، حساسیت به راحتی با مقادیر مقاومت اندازه‌گیری شده قابل محاسبه است. بنابراین، به راحتی حساسیت به گازها در محیط‌های مختلف قابل قیاس هستند.

حساسیت حسگرهای گازی نیمه‌رسانا همچنین بطور تجربی بصورت زیر می‌تواند بیان شود [۲۶].

$$S_g = A \times \rho_g^\beta \quad (۴-۲)$$

که ρ_g فشار جزئی است، که دقیقاً متناسب با غلظت گاز هدف است.

حساسیت با A ضریب قبل از نمایی و توان نمایی β مشخص می‌شود. β مقدار کسری (معمولاً ۱ تا ۱/۲)، به بار مولکول‌های سطحی و استوکیومتری واکنش‌های اولیه در سطح بستگی دارد. گزینش گاز اکسیدهای فلزی نیمه‌رسانا بصورت نسبت حساسیت حسگر به یک گاز نسبت به گاز دیگر در شرایط مشابه تعریف می‌شود. حسگرهای گازی نیمه‌رسانا اغلب گزینش ضعیفی دارند که عملکردشان در اغلب موارد به واکنش گازهای احیا کننده با اکسیژن جذب شده بستگی دارد (برای بحث مکانیزم واکنش، بخش بعد را ببینید).

زمان پاسخ و زمان بازگشت معمولاً بصورت مدت زمانی که طول می‌کشد تا ۹۰٪ تغییرات نهایی مقاومت که به دنبال تغییر غلظت گاز اتفاق می‌افتد روی دهد، تعریف می‌شود (τ_{90}) [۲۶]. اگر چه پاسخ حسگر گازی در ابتدا معمولاً سریع است، اما تا زمانی که به مقدار ثابتی برسد طول می‌کشد، زمان پاسخ پارامتر مهمی است که باعث تجاری شدن حسگر می‌شود اگر چه، اندازه گیری این پارامتر در حالت تولید مجدد بسیار سخت است. برای این کار نیاز به سیستم‌های فلوی گاز ویژه‌ای است که طوری طراحی شده باشند که تغییر در غلظت گاز بسیار سریعتر از زمان پاسخ حسگر باشد، به خصوص برای گازهایی که بسیار جذب شونده یا فعال باشند. استفاده‌ی تجاری از یک حسگر بسیار به زمان بازگشت آن بستگی دارد؛ حسگر گازی که زمان بازگشت کوتاهی داشته باشد، کاربردهای بیشتری در تجارت دارد.

۴-۲ کاربرد حسگرهای گازی نیمه‌رسانا

گازهای مختلفی از منابع متعددی در محیط زندگی ما وجود دارد که بسیاری از آن‌ها برای سلامتی انسان و محیط زیست مضر هستند. بسیاری از گازها با غلظت‌های بسیار پایین وجود دارند که به حسگرهای بسیار حساس برای آشکارسازی آن‌ها نیاز است.

اکسیدهای فلزی نیمه‌رسانا یکی از کاندیداهای مناسب برای حسگرهای گازی هستند. اولین حسگر گازی نیمه‌رسانا در سال ۱۹۶۰ ساخته شد [۲۶]. تلاش‌های زیادی برای پیشرفت حسگرهای گازی نیمه رسانا انجام شده است که به منظور بالا بردن حساسیت، گزینش گاز، پایداری و استفاده‌ی آسان بوده است.

امروزه، حسگرهای گازی نیمه‌رسانا به عنوان آشکارسازهای گاز در صنایع و منازل استفاده می‌شوند، از جمله هشدار دهنده‌های کمبود گاز، کنترل‌کننده‌های فرایند و کنترل‌کننده‌های آلودگی هوا. به علاوه،

حسگرهای گازی نیمه رسانا به‌طور موفقیت‌آمیزی برای آشکار سازی گازهای مختلف، مانند CO , CO_2 , H_2 , الکل, H_2O , NH_3 , O_2 , NO_x و گاز مایع (LPG) به کار می روند.

۲-۵ مکانیزم پاسخ

مکانیزم حسگری یک حسگر، تغییر مشخصات آن با تغییرات محیط است و نمایش تغییرات مشخصات از تغییرات میزان گاز آسان‌تر است. برای نیمه‌رساناها مشخصات الکتریکی در حضور گازهای اکسیدکننده یا احیاکننده تغییر می کند. فرایند حسگری گاز برای نیمه رساناهای اکسید-فلزی شامل دو تابع کلیدی است:

در مرحله‌ی اول تشخیص گاز هدف در بر همکنش گاز-جامد، که باعث تغییر الکتریکی سطح اکسید می شود و معمولاً به یک تابع گیرنده مربوط می شود و دیگری، تبدیل پدیده‌ی سطحی به تغییرات مقاومت الکتریکی حسگر است، که به عنوان یک تابع مبدل است. اگر چه در ادامه روی مکانیزم حسگری نانوکریستال اکسید قلع تمرکز می‌کنیم، اما این مکانیزم برای تعداد زیادی از اکسیدهای فلزی نیز کاربرد دارد [۲۸]. تابع گیرنده‌ی یک حسگر گازی به خصوصیات شیمیایی سطح نیمه‌رسانای اکسید فلزی برای جذب و واکنش با گاز مورد مطالعه مربوط می شود.

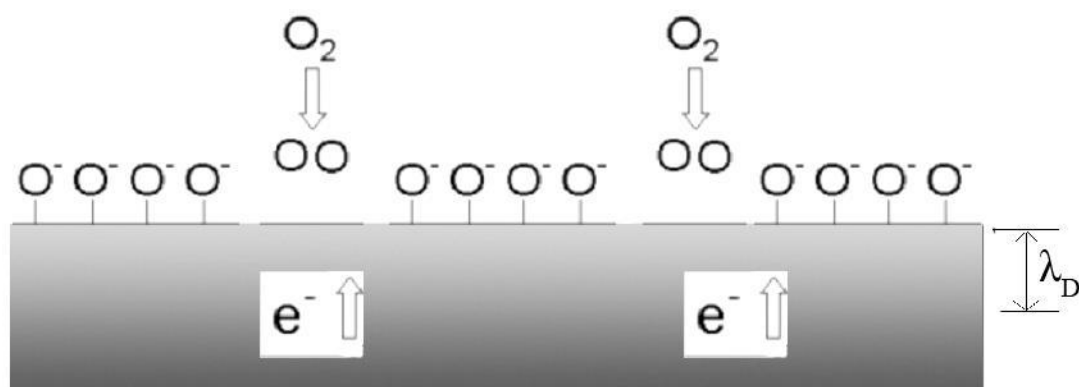
یکی از نیمه‌رساناهای اکسید فلزی SnO_2 است که ما به عنوان مثال به بررسی مکانیزم حسگری آن می‌پردازیم. زمانی که سطح SnO_2 در هوای معمولی قرار دارد را در نظر می‌گیریم. اکسیژن یکی از عناصر فعال در هواست که ۲۰.۹٪ حجم هوا را تشکیل می‌دهد. تهی‌جاها یا اکسیژن در سطح اکسید - فلز بصورت الکتریکی و شیمیایی فعال هستند. اکسیدهای فلزی معمولاً بطور طبیعی در مقابل اکسیژن بی اثر هستند چون به محض اینکه اکسید فلز در مجاورت هوا قرار گیرد همیشه اکسیژن جذب سطح اکسید فلز می‌شود. مولکول‌های اکسیژن به تهی‌جاها در سطح اکسید - فلز مقید می‌شوند و الکترون‌ها را از سطح

اکسید. فلز به دام می‌اندازند (مطابق شکل ۱-۱) و بصورت آنیون‌های بار دار اکسیژن مقید باقی می‌مانند. الکترون‌های گیرافتاده، دیگر در رسانش جامد شرکت ندارند و بنابراین مقاومت سطح اکسید افزایش می‌یابد. این فرآیندها توسط واکنش‌های زیر بیان می‌شوند [26]:



در این واکنش‌های سطحی، (gas) ، (ads) به ترتیب مربوط به گاز آزاد و مولکول‌های جذب شده در سطح و $\bar{e}$ مربوط به الکترون‌های SnO_2 می‌باشد.

$O^{2-}(ads), \bar{O}(ads), \bar{O}_2(ads)$ نیز مربوط به مولکول‌های مختلف اکسیژن که جذب شیمیایی یا فیزیکی سطح شده‌اند، می‌باشد.



شکل ۱-۲: توصیف شماتیک جذب شیمیایی اکسیژن روی سطح حسگرهای گازی اکسید-فلز

واکنش‌های گونه‌های مختلف اکسیژن (۷-۱) تا (۹-۱) در سطح اکسیدهای فلزی توسط روش‌های

مختلفی مشخصه‌یابی می‌شوند، مانند مادون قرمز IR^3 , TPD^2 , EPR^1 و غیره [۲۹].

نتایج به‌دست آمده از اندازه‌گیری‌های IR , EPR , TPD نشان می‌دهند که شکل‌های مختلف گونه

های اکسیژن در سطح، تابع دماست. شکل ۲-۲ جذب گونه‌های اکسیژن به عنوان تابعی از دما که به

روش‌های IR , EPR , TPD بدست آمده‌است را نشان می‌دهد.

براساس بررسی‌های انجام شده، گونه‌های مولکولی O_2^- در دمای زیر $150^\circ C$ روی سطح ظاهر می

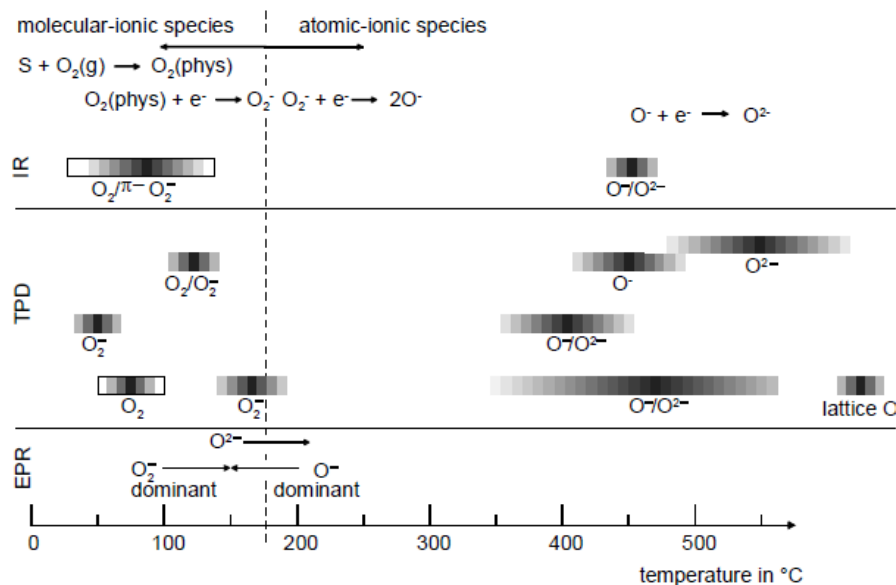
شوند و در دماهای بالاتر از $450^\circ C$ $O^{2-}(ads)$ پایدار باقی می‌ماند در حالی که در دمای بین $150^\circ C$ تا

$450^\circ C$ ، $\bar{O}(ads)$ نقش اصلی را بازی می‌کند [۲۹]. حسگرهای گازی اکسید فلزی معمولاً در دماهای بالا

($250-500^\circ C$) به منظور افزایش فعالیت شیمیایی بین ماده حسگری و گازهای مورد مطالعه عمل می‌-

کنند، که عمدتاً به تشکیل آنیون‌های اکسیژن در این دماها که در بالا بحث شد، منجر می‌شود.

1- Electron Paramagnetic Resonance
2- Temperature Programmed Desorption
3- Infrared

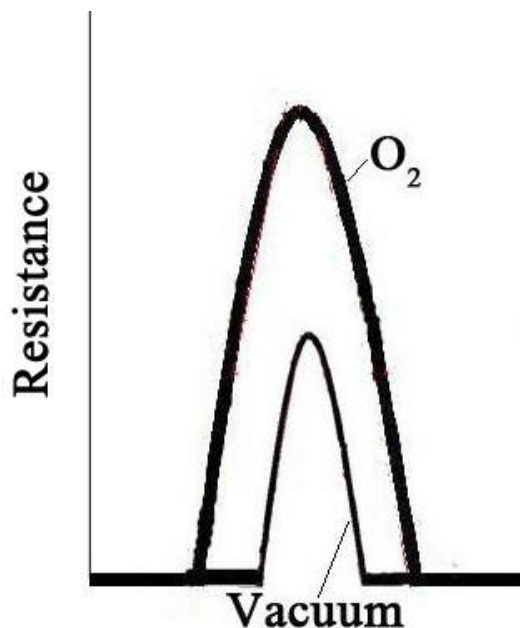


شکل ۲-۲: گونه‌های مختلف اکسیژن آشکارسازی شده در دماهای مختلف روی سطح اکسید قلع با تکنیک‌های مختلف

اکسیژن باردار مولکولی $O_2^-(ads)$ که در دمای پایین بعد از قرار گرفتن در مجاورت اکسیژن بر روی سطح اکسید فلز ظاهر می‌شود معمولاً تا دمای $200^\circ C$ پایدار است.

وقتی که حسگرگازی حالت جامد در هوای معمولی در دماهای بالا قرار می‌گیرد، سطح آن توسط آنیون-های اکسیژن پوشیده می‌شود و یک لایه‌ی بار فضایی بر روی سطح اکسید فلز تشکیل می‌شود مانند شکل (۲-۴). لایه‌ی بار فضایی ناحیه‌ای است که کمبود حامل‌های بار به دلیل گیر افتادن الکترون‌ها توسط اکسیژن‌های جذب شیمیایی شده، دارد. ضخامت نوعی لایه‌ی بار فضایی (ضخامت دبی یا طول دبی) برای SnO_2 بدون ناخالصی حدود $306^\circ A$ است [۲۶].

وقتی که یک حسگر گازی نیمه‌رسانای نوع-n در مجاورت هوا قرار می‌گیرد، مقاومت حسگر نسبت به مقدار مرجع در خلا افزایش می‌یابد، مطابق شکل ۲-۴ مقاومت بالا در مرز دانه‌ها منجر به رسانش کمتر در اکسید می‌شود.



شکل ۲-۳: توصیف شماتیک تغییر مقاومت اکسید-فلز با جذب اکسیژن روی سطح

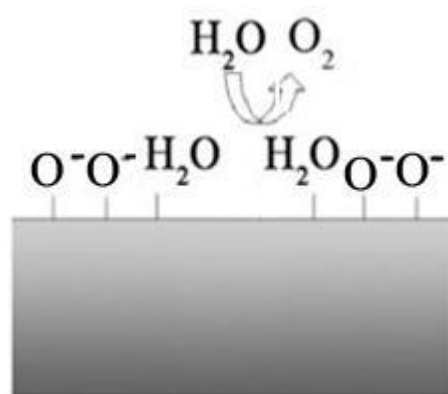
گازهای دیگر موجود در فضا نیز می توانند باعث تغییر مقاومت اکسید فلز شوند که در ادامه در مورد رفتار سطحی اکسیدهای فلز با بخار آب و مونو اکسید کربن CO و بخار الکل بحث خواهیم کرد.

۲-۵-۱ تاثیر بخار آب بر مکانیزم پاسخ

آب به شکل رطوبت در هوای اطراف ما وجود دارد، که به عنوان یک عامل مهم برای زندگی بهتر انسان ها و حیوانات به حساب می آید. هم چنین به عنوان یک عامل مشخص برای عملکرد تجهیزات معینی مانند عناصر حساس الکترواستاتیکی شمرده می شود. بنابراین حسگرهای رطوبتی کاربردهای مهمی در صنایع و کنترل کننده های محیطی دارند [۲۶].

بخار آب می تواند هم به صورت مولکولی و هم به صورت هیدروکسیل جذب سطح اکسید - فلز شود، و با اکسیژن بر سر تهی جاهای اکسیژن در سطح اکسید - فلز رقابت کند.

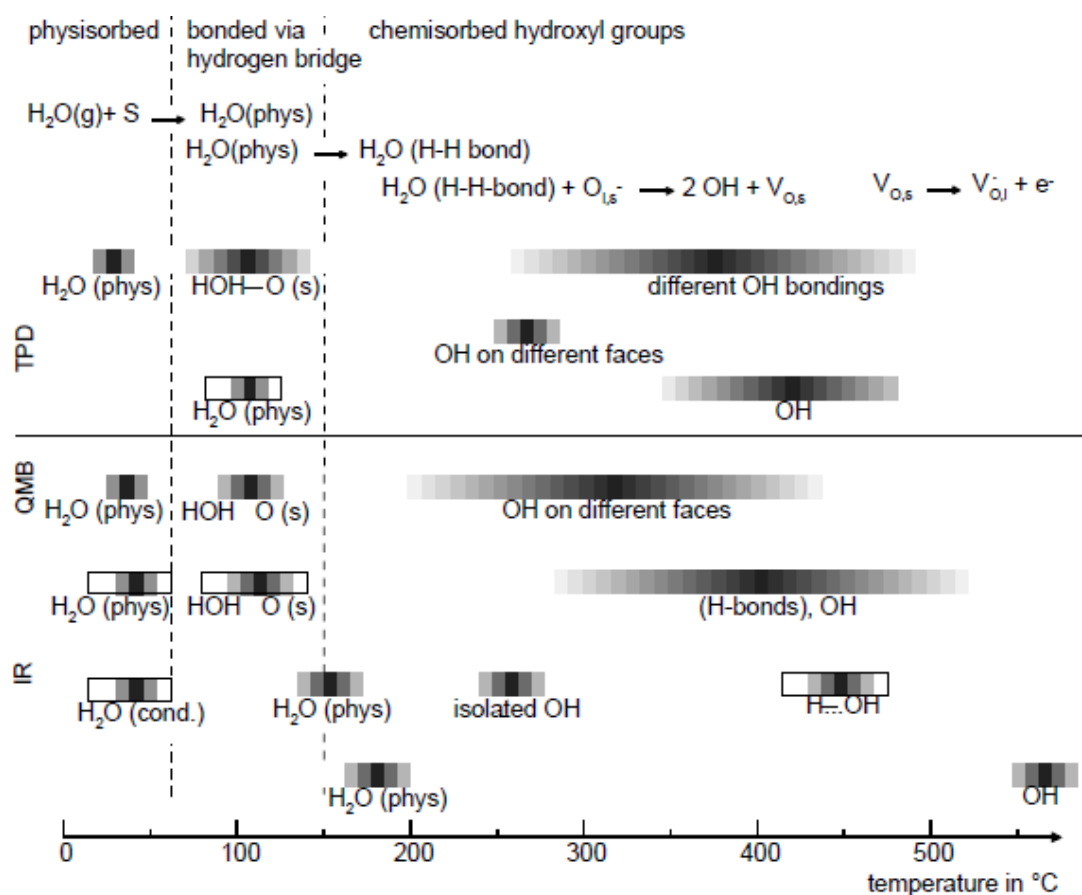
همان‌طور که در شکل ۲-۴ می‌بینید رقابت برای تهی‌جا‌های اکسیژن نیز می‌تواند منجر به تغییرات رسانش حسگرهای اکسید - فلز شود. وقتی که حسگرهای SnO_2 در شرایط وجود رطوبت عمل می‌کنند، مولکول‌های H_2O بعضی از تهی‌جا‌های اکسیژن را پر می‌کنند، که منجر به جذب شیمیایی کمتر O_2 در سطح اکسید می‌شود. بنابراین الکترون‌های کمتری توسط آنیون‌های اکسیژن به دام می‌افتند که این منجر به افزایش رسانش حسگرهای SnO_2 که به دلیل کاهش سدهای انرژی بین دانه‌های اکسید فلز است، می‌شود [۳۰].



شکل ۲-۴: طرح شماتیک مکانیزم حسگری بخار آب بر روی سطح یک حسگر گازی اکسید-فلز

با استفاده از اندازه‌گیری‌های IR, TPD برای SnO_2 به این نتیجه رسیده‌اند که برهم‌کنش بخار آب چه به‌صورت مولکولی که جذب فیزیکی شده و چه هیدروژنی که پیوند برقرار کرده و چه به‌صورت گروه-های هیدروکسیل، همگی به دما بستگی دارد (شکل ۲-۵ را ببینید).

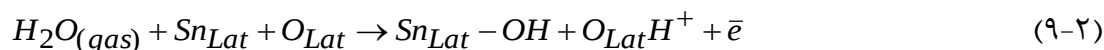
براساس این مطالعات در دمای بالای 200°C دیگر آب به‌صورت مولکولی روی سطح وجود ندارد، در صورتی که گروه‌های OH همچنان تا دماهای بالاتر از 400°C نیز آشکار سازی شده‌اند (توسط اندازه‌گیری IR) [۲۹].



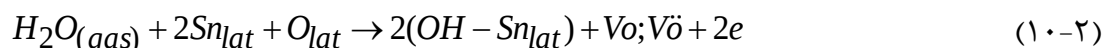
شکل ۲-۵: گونه‌های مربوط به آب آشکارسازی شده با روش‌های IR و TPD در دماهای مختلف

با اندازه‌گیری‌های الکتریکی، یک افزایش رسانش سطحی در حضور آب مشاهده شده‌است که این افزایش رسانش به دلیل وجود آب بصورت مولکولی نیست بلکه بخاطر عدم حضور گروه‌های هیدروکسیل است. این تحقیقات منجر به فرضی می‌شود که رسانش می‌تواند با وجود گروه‌های هیدروکسیل مرتبط باشد. چندین مکانیزم برای توضیح جذب آب پیشنهاد شده است. هیلند و کل^۱ دو مکانیزم فرض کرده‌اند [۲۹]. اولین مکانیزم مربوط به نقش دهنده‌های الکترون در گروه هیدروکسیل است، که شامل اکسیژن‌های شبکه است.

مطابق زیر :



واکنش احتمالی دیگر بین پروتون و اکسیژن شبکه اتفاق می‌افتد که باعث تشکیل گروه هیدروکسیل متصل به اتم‌های قلع می‌شود. تهی جاهای اکسیژن به وجود آمده با یونیزه شدن، الکترون-های اضافی بصورت زیر تولید می‌کنند.



نویسندگان دیگر [۳۱] فرض کردند که واکنش بین اکسیژن جذب شیمیایی شده و آب، باعث تشکیل ۲ گروه هیدروکسیل متصل به اتم‌های قلع می‌شود.

هنریش و کاکس^۱ پیشنهاد کردند که اکسیژن‌هایی که قبلاً جذب شده‌اند می‌توانند با آب جایگزین شوند [۳۲]. به علاوه، دیگران نشانه‌هایی از تاثیر بخار آب بر روی جذب شیمیایی اکسیژن پیدا کردند. آنها فرض کردند که آب جایگاه‌های جذب برای اکسیژن را تسخیر می‌کند. مطالعات TPD نشان می‌دهد که آرایش دوباره اکسیژن‌های جذب شده با وجود بخار آب به ناخالصی سطح بستگی دارد [۲۹].

۲-۵-۲ تاثیر مونواکسید کربن بر مکانیزم پاسخ

مونواکسید کربن (CO) یکی از خطرناک‌ترین و کشنده‌ترین گازهای موجود در هوای آلوده است. CO بطور عمده در سوخت ناکامل سوخت‌ها از اگزوز اتومبیل‌ها و سوختن سوخت‌های منازل تولید می‌شود. CO بسیار سمی و به شدت خطرناک است. زیرا بدون رنگ و بو است. به حسگرهای CO، بر اساس قانون در مکان‌های عمومی، بخصوص به عنوان خاموش کننده‌های آتش، نیاز است.

1-Heinrich and Cox

حساسیت حسگرهای گازی نیمه‌رسانای SnO_2 به گازهای کاهنده‌ای مانند CO مربوط به جذب شیمیایی اکسیژن بر روی سطح حسگر و در نتیجه واکنش بین آنیون اکسیژن جذب شده و گاز مورد مطالعه است. بنابراین وقتی که حسگر SnO_2 در معرض گاز CO قرار می‌گیرد، مولکول‌های CO با گونه-های اکسیژنی که قبلاً جذب شده‌اند به‌صورت زیر واکنش می‌دهد [۲۶]:



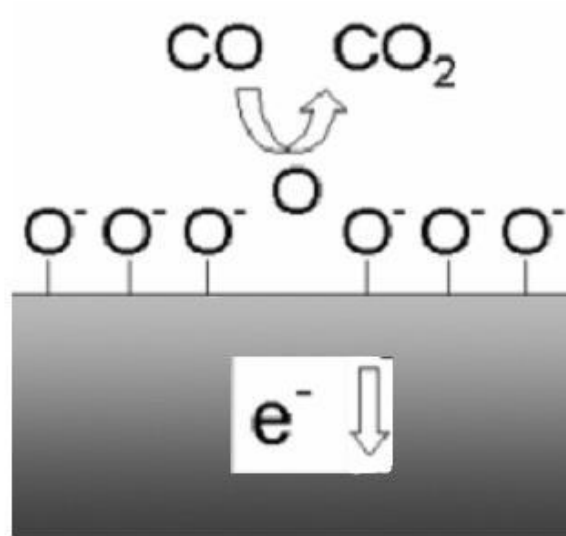
در نتیجه، چگالی اکسیژن‌های سطحی کاهش می‌یابد و الکترون‌ها که توسط آنیون‌های اکسیژن در ابتدا به دام افتاده‌اند به SnO_2 جامد بر می‌گردند، که باعث افزایش رسانش حسگر مطابق شکل ۲-۶ می‌شود.

مکانیزم پاسخ حسگر اکسید-فلز به مونو اکسید کربن برای گازهای احیا کننده‌ی دیگری چون هیدروژن نیز قابل کاربرد است. اگر چه حسگرهای گازی SnO_2 برای گازهای اکسیدکننده‌ای مانند اوزن نیز قابل استفاده‌اند، بطوری که الکترون‌های به دام افتاده در سطح در تولید آنیون‌های اکسیژن، باعث کاهش رسانش ماده می‌شوند. به‌طور کلی، اندازه‌گیری تغییرات رسانش از آشکارسازی کاهش غلظت گاز آسان‌تر است.

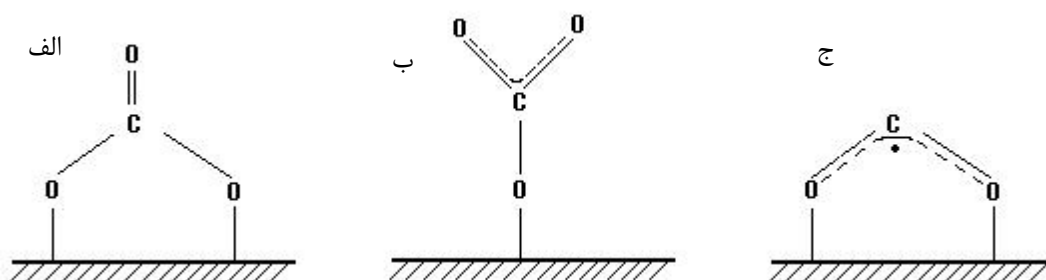
هریسون و ویلت^۱ برای نشان دادن واکنش حسگری از طیف نگاری مادون قرمز IR استفاده کردند. آن‌ها فرض کردند که این واکنش‌ها شامل جذب CO و آزاد شدن CO_2 است. آن‌ها نشان دادند که جایگاه‌های جذب برای CO شامل آنیون‌های اکسیژن سطحی است. شکل ۲-۷ ساختار گونه‌های سطحی شکل گرفته را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل (۲a-۷) می‌بینید، واکنش CO با جفت آنیون‌های اکسیژن مجاور، گونه‌های کربنات دو دندانه‌ای تولید می‌کند که آن‌ها نیز به کربنات‌های یک دندانه‌ای سطحی تبدیل می‌شوند، (b) ۲-۷. جذب CO در جایگاه تک آنیون اکسیژن باعث تولید گروه‌های

1- Harrison and Willett

هیدروکسیل می‌شود. در حین تشکیل این گونه‌های سطحی، هیچ انتقال الکترونی در حجم حسگر اکسید- فلز صورت نمی‌گیرد، بنابراین هیچ تغییر رسانشی اتفاق نمی‌افتد. اگر چه، پس دهی CO_2 امکان برگشت الکترون‌های در سطح جامد را محیا می‌کند. پس دهی CO_2 در دماهای بالا اتفاق می‌افتد نه در دماهای پایین [۲۹].



شکل ۲-۶: توصیف شماتیک مکانیزم حسگری مونوکسید کربن روی سطح حسگر گازی اکسید-فلز

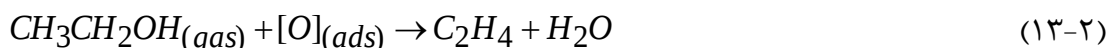
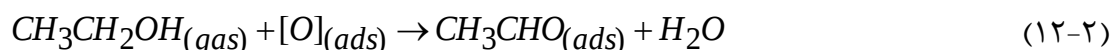


شکل ۲-۷: ساختار گونه‌های سطحی تشکیل شده در معرض CO . (الف) کربنات دو دندانه‌ای. (ب) کربنات تک‌دندانه‌ای. (ج) کربوکسیل [20].

۳-۵-۲ تاثیر بخار الکل بر مکانیزم پاسخ

دقت آشکارسازی بخار الکل یکی دیگر از جنبه‌های مهم تجاری سازی یک حسگر است. مهمترین کاربرد معمول حسگرهای الکل تشخیص میزان بخار الکل موجود در تنفس انسان است (تست الکل) که به میزان الکل در خون وابسته است. حسگرهای گازی براساس نیمه رساناهای اکسید - فلز برای تشخیص بخار الکل بسیار مفید واقع شده اند [۲۹] مکانیزم تشخیص اتانول توسط حسگرهای گازی SnO_2 به وسیله دو رهیافت اکسید شدن مختلف قابل توضیح است، رهیافت اول شامل اکسید شدن اتانول با هیدروژن زدایی و تشکیل CH_3CHO واسطه است، و رهیافت دوم شامل حذف آب اتانول و تبدیل شدن به C_2H_6 است.

امکان وقوع این دو واکنش به وسیله‌ی خصوصیات پایه اسید در سطح اکسید- فلز تعیین می شود. امکان فرآیند هیدروژن زدایی در سطح اکسید زیاد است، در حالی که حذف آب در اسیدهای سطحی محتمل تر است. به علاوه، فرآیند هیدروژن زدایی معمولاً در دماهای بالا اتفاق می افتد. واکنش‌ها به صورت زیر اتفاق می افتند [۲۹]:



که O_{ads} ، گونه‌های اکسیژن جذب شده‌اند.

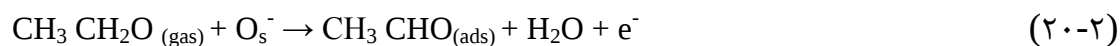
دکتر رائو^۱ و همکارانش به مطالعه‌ی مکانیزم اکسید شدن اتانول بر روی سطح ZnO پرداختند [33]. در دمای حدود 300°C ، اتانول هیدروژن زدایی می‌شود و استال دو هیدروژنه واسطه (CH_3CHO) را برای تولید یک اتم هیدروژن جذب شده تشکیل می‌دهد. سپس اتم‌های هیدروژن جذب شده روی سطح

ZnO اکسید می‌شوند. پروتون‌هایی که از یون‌های اکسیژن جذب سطحی شده تولید می‌شوند (OH_{ads}) را تشکیل می‌دهند. دوگروه OH متراکم می‌شوند و یک مولکول آب حذف می‌شود که باعث خارج شدن یک آنیون اکسیژن جذب شده می‌شود.

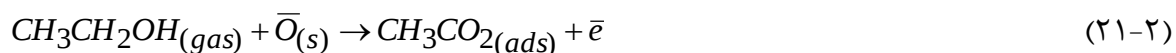
در حین فرآیند هیدروژن زدایی بالا، یک الکترون شبکه به نوار هدایت ZnO می‌رود، بنابراین مقاومت کاهش می‌یابد. تمام مراحل هیدروژن زدایی توسط معادلات زیر قابل بیان است [۲۹].



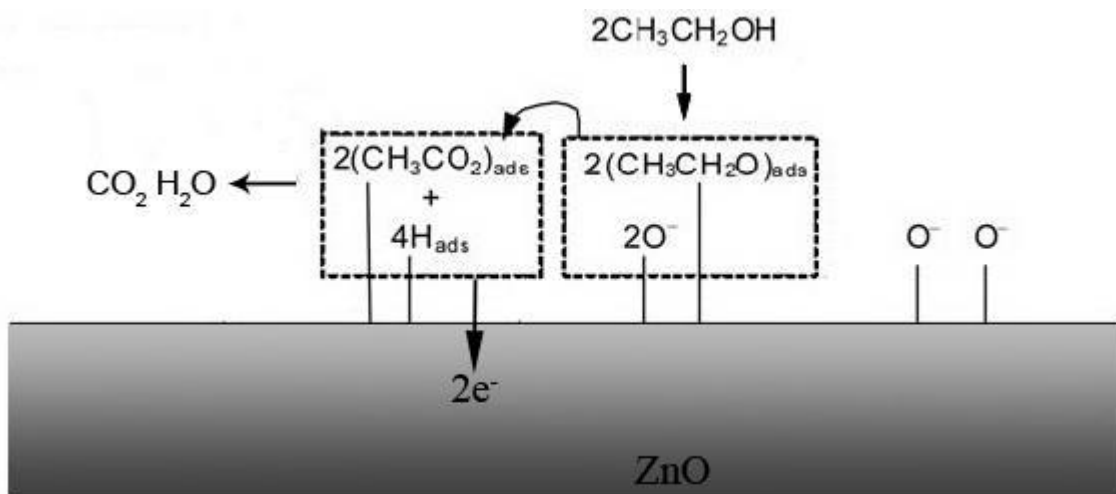
واکنش در شبکه بصورت زیر است :



استال دو هیدروژنه واسط (CH_3CHO) می‌تواند بیشتر اکسید شود و استات واسطه تشکیل شود. این واکنش در معادله ۲-۲۱ بیان شده است. استات واسطه $\text{CH}_3\text{CO}_2_{(\text{ads})}$ نیز می‌تواند به CO_2 و بخار آب تبدیل شود، اگر چه جزئیات مکانیزم در این مرحله هنوز در دست تحقیق است اما، آنیون‌های اکسیژن روی سطح در اولین واکنش درگیر هستند، الکترون‌های به دام افتاده آزاد می‌شوند که باعث کاهش مقاومت حسگر می‌شود. شکل ۲-۸ پاسخ سنسور ZnO به بخار الکل را نشان می‌دهد.



در سال‌های گذشته، اگر چه مطالعات زیادی برای حسگری گازهای خطرناکی چون CO انجام شده اما هم‌چنان در این زمینه مشکل گزینندگی ضعیف برای یک گاز بخصوص وجود دارد. حسگرهای گازی اکسید- فلزی نسبت به هر سه گازی که در بالا بحث شد (آب و CO و اتانول) پاسخ می‌دهند. اما مشکلی که وجود دارد این است که مثلاً حسگرهای CO سیگنال اشتباه مربوط به رطوبت یا بخار الکل نشان می‌دهند. بنابراین حسگرهایی که نسبت به یک گاز حساسیت خیلی بالایی دارند مطلوبند.



شکل ۲-۸: توصیف شماتیک مکانیزم حسگری اتانول در سطح حسگر گازی اکسید-فلز

۲-۶ تاثیر فناوری نانو در حسگرهای گازی

به منظور پیشرفت حسگرهای گازی تجاری، تلاش‌های بسیاری برای اصلاح ویژگی‌های حسگری حسگرهای گازی نیمه‌رساناهای اکسید- فلز صورت گرفته است که برای رسیدن به حساسیت و گزینش بالاتر بوده است. بهبود شرایط حسگری حسگرهای نیمه‌رسانای اکسید- فلزی با توسعه‌ی این مواد در ابعاد نانو و ساختارهای نانویی ممکن است، مانند استفاده از نانوذرات یا نانوسیم‌ها و نانو میله‌ها و غیره [۳۳]. از نانو ساختارهای شبه یک بعدی اکسیدهای فلزی نیمه‌رسانا، مانند نانو سیم‌ها و نانو میله‌ها، به دلایل زیر حساسیت بالاتری نسبت به سنسورهای گازی لایه ضخیم انتظار می‌رود. اول این که نانو

ساختارهای یک بعدی نسبت سطح به حجم بزرگی دارند که به معنی وجود اتم‌های کمی در سطح است که این اتم‌های سطحی می‌توانند در واکنش‌های سطحی شرکت کنند و بنابراین موجب حساسیت شدید به گونه‌های جذب شده در سطحشان می‌شود. بنابراین توانایی تشخیص تک مولکول یا تک گاز اتم در این حسگرهای با حساسیت ارتقا یافته نسبت به حسگرهای گازی لایه نازک تجاری، وجود دارد [۳۴]. دلیل دوم این است که شعاع نانوسیم‌های نیمه‌رسانای اکسیدهای فلزی با طول دبی λ_D در یک محدوده‌ی دمایی، قابل قیاس است، که باعث می‌شود ویژگی‌های الکتریکی آن‌ها به شدت در فرآیندهای سطحی تحت تاثیر قرار گیرد. سرانجام، اکسیدهای فلزی نیمه‌رسانا استوکیومتری مشخص دارند و نسبت به اکسیدهای چند تایی، تنوع کریستالی بیشتری دارند [۳۳]. در مواد نیمه‌رسانا، وقتی که ابعاد به مقیاس نانو کاهش می‌یابد، بعضی از خصوصیات فیزیکی دست خوش تغییرات می‌شود که اثرات کوانتومی نامیده می‌شود. برای مثال، محدودیت کوانتومی، نوارهای انرژی ساختارهای شبه یک بعدی ZnO را افزایش می‌دهد. بررسی خصوصیات نانو ساختارهای نیمه‌رساناهای اکسید-فلز بطور مجزا، برای توسعه توانایی آن‌ها به عنوان پایه‌های اساسی برای حسگرهای گازی نانو مقیاس، لازم و ضروری است. در صورتی که اندازه‌ی ساختارهای اکسید قلع از طول دبی λ_D (حدود $30/6^\circ \text{A}$ برای SnO_2) بسیار بزرگتر است، تنها اتم‌های درون ناحیه بار فضایی می‌توانند در واکنش‌های سطحی شرکت کنند. بنابراین اتم‌های موجود در مرکز کریستال‌های SnO_2 در پاسخ حسگری عمل نمی‌کنند. بنابراین کاهش اندازه نانوسیم‌های SnO_2 می‌تواند باعث برهم‌کنش بخش بیشتری از طول سیم SnO_2 با گاز مورد مطالعه شود، که باعث افزایش حساسیت حسگر می‌شود. زمانی که اندازه نانوسیم‌های SnO_2 در حدود طولی دبی SnO_2 باشد، حساسیت SnO_2 شدیداً افزایش می‌یابد. با کاهش قطر، نسبت سطح به حجم افزایش می‌یابد و وقتی که ابعاد سیم در حدود طول دبی باشد تمام طول سیم مثل یک سطح عمل می‌کنند. برای حسگرهای بر پایه نانوسیم‌های In_2O_3 حساسیت از مرتبه‌ی 10^5 ، بسیار بزرگتر از قطعات لایه نازک که تاکنون گزارش شده است [۳۵]. به علاوه، مواد نانو ساختار مدت زمان لازم برای پاسخ حسگر را کوتاه می‌کند [۳۴].

حساسیت، زمان پاسخ و بازگشت، گستره‌ی خطی و کمترین میزان آشکار سازی^۱ پارامترهای مهم حسگری در حسگرهای گازی هستند. حساسیت حسگرهای هدایت سنجی به صورت نسبت مقاومت قطعه در حضور گاز هدف نسبت به مقاومت آن در هوای معمولی بصورت R_g/R_a تعریف می شود که R معرف مقاومت است و اندیس های g , a به ترتیب، مربوط به گاز هدف و هوای معمولی می شوند. اگر گاز هدف یک گاز اکسیدکننده باشد، و یا به صورت G_g/G_a (که G معرف رسانش است) اگر گاز هدف احیا کننده باشد. زمان پاسخ (بازگشت) به صورت مدت زمانی که نیاز است تا تغییرات مقاومت قطعه از ۱۰٪ (۹۰٪) به ۹۰٪ (۱۰٪) مقدار تعادلی خود در حضور گاز اکسیدکننده (احیا کننده) برسد، تعریف می شود. بنابراین تعریف، تخمین کمترین مقدار آشکار سازی یک حسگر با برون یابی R_g/R_a بر حسب منحنی غلظت بصورت $3\sigma/R_a$ تعریف می شود که σ انحراف معیار از R_a می باشد [۳۵ و ۳۶].

1- limit of detection (LOD)

فصل سوم

حسگرهای گازی اکسید - فلز

اکسیدهای فلزی نیمه‌رسانا برای دهه‌ها به عنوان مواد حسگری مناسب شناخته شده‌اند. حسگرهای اتانول بر پایه‌ی لایه‌های ضخیم SnO_2 برای سال‌ها به‌صورت تجاری ساخته شده‌اند. در سال ۱۹۹۱، یامازوئی^۱ ثابت کرد که کاهش اندازه کریستال بطور مشخص می‌تواند باعث افزایش عملکرد سنسور شود [۳۷]. چون دانه‌های نانویی در اکسیدهای فلزی از حامل‌های بار تهی هستند (بیشتر حامل‌ها در جایگاه‌های سطحی به دام می‌افتند) در هوای معمولی رسانش ضعیف‌تری از دانه‌های در ابعاد میلی‌متر از خود نشان می‌دهند. بنابراین، وقتی در معرض گاز هدف قرار می‌گیرند، تغییرات رسانش بیشتری از خود نشان می‌دهند چون حامل‌های بیشتری که در جایگاه‌های سطحی به دام افتاده‌اند فعال می‌شوند و به نوار هدایت منتقل می‌شوند. بنابراین، چالش تکنولوژی به سمت تولید مواد نانو کریستالی که بتوانند در دمای بالا برای مدت طولانی عمل کنند، پیش می‌رود [۳۸].

در سال ۱۹۶۲، سیاما^۲ و همکاران کشف کردند که هدایت الکتریکی ZnO به‌طور قابل توجهی در حضور گاز تغییر می‌کند [۳۹]. بعد از آن، تحقیقات متعددی در زمینه‌ی کاربرد اکسیدهای فلزی نیمه-رسانا در سنسورهای گازی در ابعاد کوچک گزارش شد. اخیراً، نیمه‌رساناهای نانوساختار یک بعدی مانند نانو سیم‌ها، نانولوله‌ها و نانوروبان‌ها توجه محققان را به عنوان پایه‌های اساسی برای ساخت قطعات نانویی به خود جلب کرده‌اند. به دلیل دارا بودن نسبت سطح به حجم بالا و تنوع کریستالی این نانو ساختارهای یک بعدی، کاربرد عمده‌ی آن‌ها در سنسورهای گازی شیمیایی است.

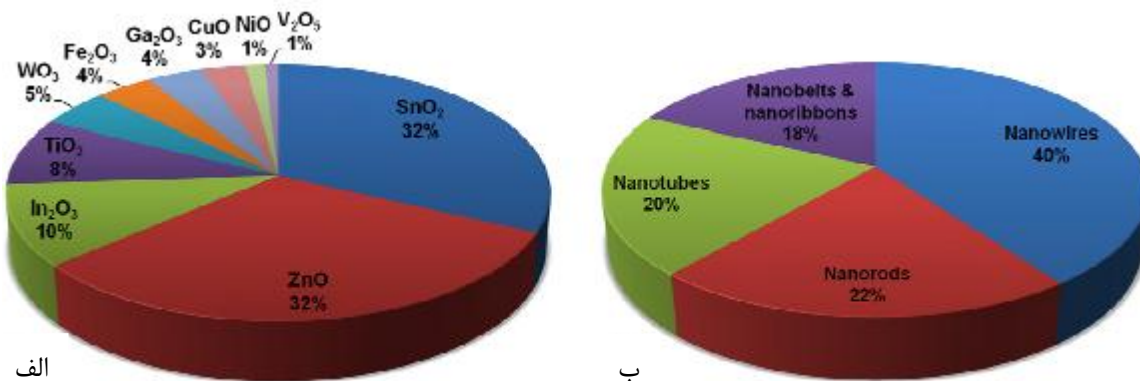
SnO_2 بیشترین ماده‌ای است که در میان اکسیدها به عنوان سنسور گازی مورد مطالعه قرار گرفته است. ۴۲٪ مقالات در سه دهه‌ی اخیر به مطالعه‌ی SnO_2 پرداخته‌اند. در همین راستا ZnO ۱۶٪، TiO_2 ۱۳٪، WO_3 ۹٪ و In_2O_3 ۷٪ این مواد اکسیدی گاهی با CuO ، NiO ، Ga_2O_3 ، V_2O_5 و Fe_2O_3 همراه می‌شوند. اهمیت عمده‌ی SnO_2 به این واقعیت برمی‌گردد که نسبت به تمام گونه‌های گازی حساس می‌-

1- Yamazoe

2- Seiyama

باشد. نمودار (a) ۱ یک مقایسه ی نسبی از ده اکسید فلز که در مقالات از سال ۲۰۰۲ برای کاربردهای حسگری گزارش شده اند را نشان می دهد.

WO₃ , 8% TiO₂ , 10% In₂O₃ نیز ۵٪ گزارشات را به خود اختصاص داده اند. نمودار (b) ۱ نانو ساختارهای یک بعدی اکسید فلزی برای کاربرد حسگرگازی را نشان می دهد. بطور عمده حدود ۴۰٪ از مقالات به بررسی نانوسیم ها پرداخته اند و بعد از آن نانو میله ها، نانو لوله ها و نانو کمربندها و نانو روبان ها حدود ۲۰٪ را به خود اختصاص داده اند. به طور خلاصه، مواد برجسته به هر دو شکل نانو سیم های SnO₂ و ZnO، نانو میله های ZnO، نانو لوله های بر پایه SnO₂ و نانو روبان ها و نانو کمربندهای SnO₂ می باشد [۴۰].



شکل ۳-۱: الف) ماده ی اول حسگری ب) نانوساختارهای یک بعدی استفاده شده در حسگرهای گازی گزارش شده از سال ۲۰۰۲

۲-۳ اصول حسگرهای گازی بر پایه ی نانو ساختارهای یک بعدی اکسید- فلز

۱-۲-۳ ساخت و مشخصه یابی حسگرهای گازی

تاکنون، حسگرهای نانوساختار یک بعدی اکسید- فلز به سه روش مشخصه یابی شده اند:

۱- هدایت سنجی^۱

۲- ترانزیستورهای گسیل میدان^۲

۳- مقاومت سنجی^۳

حسگرهای هدایت سنجی بر اساس تغییرات مقاومت سنسور در حضور گاز هدف است. تا کنون، بطور عمده دو نوع سنسور گازی هدایت سنجی از نانوسیم‌ها ساخته شده‌است: نوع اول، حسگرهای لایه‌ای هستند، که یک لایه متشکل از نانوسیم‌ها به وسیله‌ی دو الکتروود فلزی روی یک زیرلایه‌ی عایق (شکل a ۲-۳) یا لوله‌ی سرامیک (شکل b ۲-۳) بهم متصل می‌شوند.

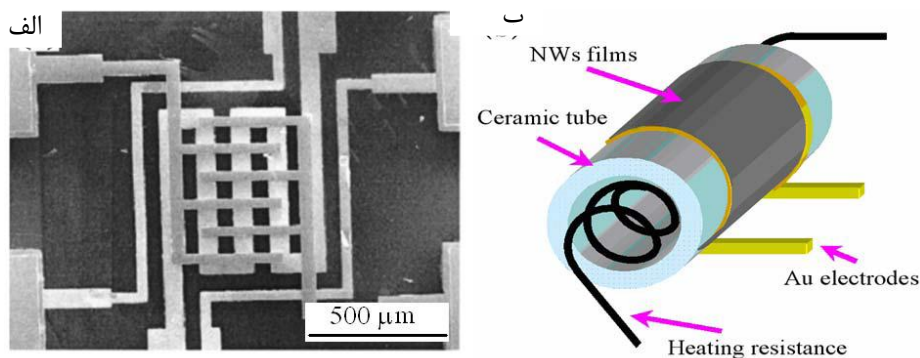
نوع دوم، حسگرهای تک نانوسیم است که یک تک نانوسیم بین دو الکتروود فلزی که روی یک زیرلایه‌ی سیلیکین با آلایش بالا، جایگذاری شده‌اند پل زده می‌شود. روی زیرلایه، یک لایه اکسید سیلیکین پوشیده شده‌است که به عنوان نارسانا بین ترکیب نانوسیم و الکتروود و سیلیکین رسانا عمل می‌کند (شکل ۳-۳). در ساخت نانوحسگرهای لایه‌ای، معمولاً نانوسیم‌ها به‌صورت خمیری نرم روی زیرلایه یا لوله‌های سرامیکی جایگذاری می‌شود [۴۱]. اما روش‌های دیگری نیز گزارش شده‌است گاهی رشد نانوسیم‌ها با ساخت قطعه همراه می‌شود [۴۲-۴۳].

زیرلایه‌های سیلیکین / اکسید سیلیکین با الگوهای فلزی هم می‌توانند به عنوان کاتالیست در رشد نانوسیم‌های اکسید- فلز عمل کنند و هم به عنوان اتصال‌های الکتریکی ماده‌ی حسگری استفاده شوند. این نوع حسگرها نسبت به نوع اول مقاومت کمتری دارند چون فرآیند رشد نانوسیم‌ها با ساخت قطعه همراه است.

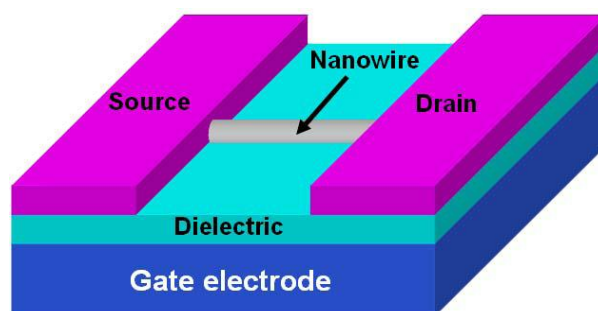
1- conductometric

2- field effect transistor (FET)

3- impedometric



شکل ۳-۲: الف) ساختارهای MEMS با الکترودهای مجتمع ب) طرح شماتیک حسگرگازی نانوسیم‌ها روی لوله‌ی سرامیکی.



شکل ۳-۳: تصویر شماتیک ترانزیستور گسیل میدانی تک نانوسیم

اصولا در حسگرهای به شکل ترانزیستورهای گسیل میدانی گونه‌های جذب شده روی سطح کانال می‌توانند به عنوان یک ولتاژ دروازه‌ی اضافی تقویت شده عمل کنند و بنابراین، باعث تغییرات ولتاژ آستانه‌ی ظاهری شوند. اگر چه، حسگرهای ترانزیستورهای گسیل میدانی (FET) کارکرد ساده‌ای ندارند.

برای مثال، آندری^۱ و همکاران کشف کردند که سنسور ترانزیستور اثر میدانی نانوکمربندهای SnO_2 را می‌توان بصورت دو دیود شاتکی که پشت به پشت به هم متصلند و با یک مقاومت که همان مقاومت نانوکمربند است سری شده و دیودها را از هم جدا می‌کند، تصور کرد که در حضور گاز هیدروژن مانند FET عمل می‌کند [۴۵].

1- Andrei

پدیده‌ی جالب دیگری که توسط ژانگ^۱ و همکارانش مشاهده شد، این بود که اثر دروازه برای FET با نانوسیم‌های اکسید انیدیوم، با افزایش غلظت گاز NH_3 (۱۰٪) ضعیف می‌شود [۴۶]. آن‌ها فرض کردند که مولکول‌های NH_3 که روی سطح نانوسیم‌ها قرار می‌گیرند می‌توانند با قطع و وصل ولتاژ دروازه تخلیه شوند و بنابراین بطور مؤثر به عنوان حامل‌های بار بر ولتاژ دروازه عمل کرده، میدان الکتریکی القا کنند.

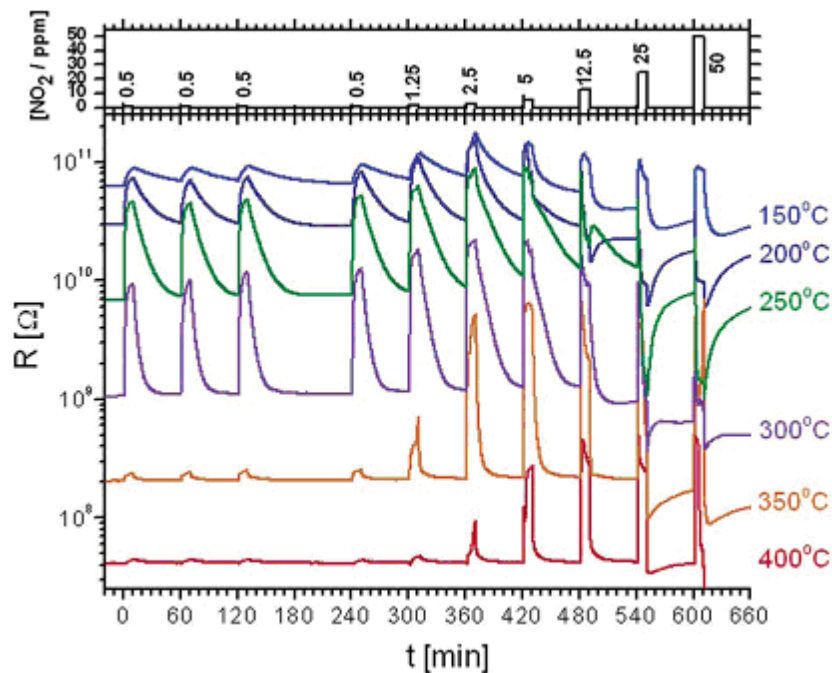
حسگرهای مقاومت‌سنج براساس تغییرات مقاومت ظاهری هستند و تحت ولتاژ متناوب در حضور گاز هدف عمل می‌کنند. مانند حسگرهای هدایت‌سنج، دو نوع حسگر مقاومت‌سنج وجود دارد: نوع لایه-ای [۴۷] و مدل تک نانوسیم [۴۸]. اما این دسته از حسگرها تاکنون به اندازه‌ی حسگرهای هدایت سنج مورد توجه قرار نگرفته‌اند.

در مباحث بعدی این پایان‌نامه به‌طور عمده بر روی حسگرهای هدایت سنج تمرکز شده است.

۳-۳ واکنش‌های سطحی و مدل‌هایی برای حسگرهای گازی

اکسیدهای نیمه‌رسانا به‌طور معمولی هدایت خود را مدیون تغییرات استوکیومتری هستند. نقایصی مانند تهی‌جای‌های کاتیون یا آنیون‌های درون شبکه‌ای نقش مهمی در هدایت اکسیدهای نیمه‌رسانا بازی می‌کنند. گونه‌های گازی هدف را می‌توان به دو گروه تقسیم کرد: گازهای اکسیدکننده یا گیرنده‌های الکترون مانند NO_2 که باعث کاهش رسانش مواد نیمه‌رسانای نوع-n می‌شوند (اکثریت حامل‌های بار الکترون‌ها هستند) مانند ZnO , SnO_2 , In_2O_3 و رسانش نیمه‌رساناهای نوع p- را افزایش می‌دهند (اکثریت حامل‌های بار حفره‌ها هستند مانند CuO).

گروه دوم، گازهای احیاکننده یا دهنده‌های الکترون هستند مانند H_2S ، CO یا H_2 و بخار آب، که رفتارشان نسبت به دسته‌ی اول معکوس است. اخیراً گزارش شده‌است که رسانش سنسورهای گازی بر پایه‌ی نانو فیبرهای TiO_2 در حضور گاز اکسید کننده‌ی NO_2 برخلاف طبیعتشان کاهش نمی‌یابد [۴۹].



شکل ۳-۴ پاسخ مقاومت در معرض گاز به مدت ۱۰ دقیقه با افزایش غلظت گاز NO_2 مخلوط با هوای خشک در دماهای کار مختلف

همان‌طور که در شکل ۳-۴ می‌بینید در غلظت‌های بالاتر مقاومت قطعه قبل از قطع شدن گاز NO_2 افت پیدا می‌کند. نویسنده رفتار غیر طبیعی حسگر را به تبدیل نوع رسانش (از n به p) ماده‌ی حسگری نسبت داده است.

دو نوع جذب برای مولکول‌های گاز روی سطح حسگر وجود دارد: جذب فیزیکی، که اولین مرحله‌ی مربوط به وجود گاز هدف روی سطح حسگر است و دیگری جذب شیمیایی، که شامل تبادل الکترون بین گونه‌های جذب شده و سطح ماده است. تفاوت عمده بین این دو فرآیند این است که جذب فیزیکی گرماده است و جذب شیمیایی گرماگیر است. به‌طوری که فرآیند فعال‌سازی و بدست آوردن انرژی فعال

سازی می‌تواند به صورت گرمایی تامین شود و یا بصورت نوردهی [۵۰]. بنابراین جذب فیزیکی در دمای پایین اتفاق می‌افتد در حالی که جذب شیمیایی در دماهای بالاتر غالب است.

۳-۳-۱ جذب فیزیکی

در مدل جذب فیزیکی ساختار هندسی و ساختار الکتریکی سطح تغییر نمی‌کند. یک برهمکنش ضعیف وان در والس بین ماده‌ی جذب شده و سطح وجود دارد. پتانسیل ذرات برهم‌کنشی به وسیله‌ی پتانسیل دو ذره که شامل یک بخش جاذبه و یک بخش دافعه است تقریب زده می‌شود. جاذبه‌ی ذرات مربوط به اثرات الکترواستاتیکی است.

پتانسیل لنارد-جونز این پتانسیل دو ذره‌ای را توصیف می‌کند:

$$E_{pot} = E_{atr} + E_{rep} \alpha \quad 4\epsilon \left[-\left(\frac{d}{r}\right)^6 + \left(\frac{d}{r}\right)^{12} \right] \quad (۱-۳)$$

که d فاصله بین ذرات برهمکنش و ϵ عمق پتانسیل است.

در مدل جذب شیمیایی و جذب یونی قدرت پیوند بین ماده جذب شده و سطح بیشتر است.

۳-۳-۲ پیوند هیدروژنی

وقتی که یک اتم هیدروژن با پیوند کووالانسی با یک اتم دیگر پیوند برقرار می‌کند، آن پیوند دوم را به عنوان پیوند هیدروژنی می‌نامند. پیوند هیدروژنی معمولاً به شکل $A-H \cdots B$ نمایش داده می‌شود که B هر دهنده‌ی الکترون و A نیز هر اتمی با الکترون‌خواهی بیشتر از هیدروژن است (C و N و P و O و S و F و Cl و Br). پیوند می‌تواند غیر متقارن باشد، بنابراین پروتون می‌تواند به یک اتم قوی‌تر پیوند یابد، یا می‌تواند متقارن باشد به‌طوری‌که پروتون می‌تواند بین دو موقعیت متعادل تونل بزند.

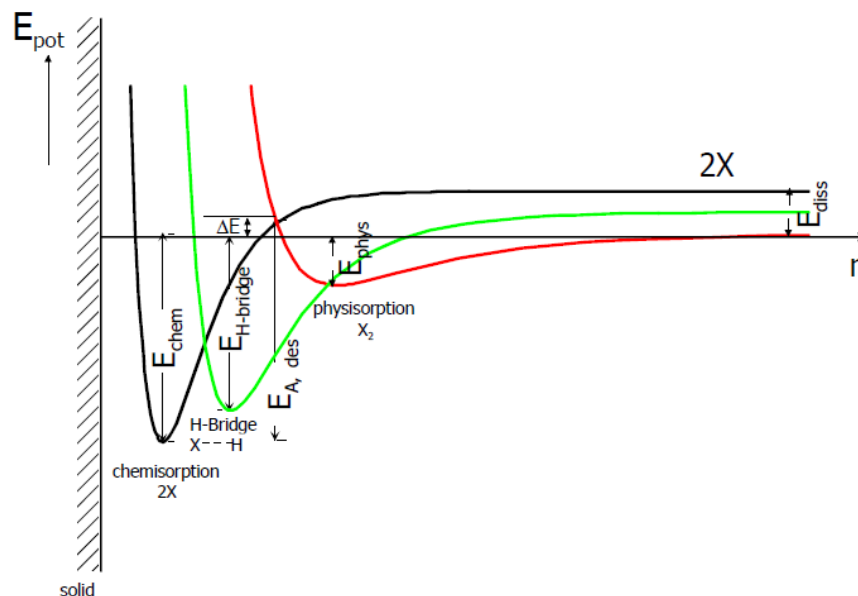
نیروی بین مولکولی پیوند هیدروژن از یک نیروی وان دروالس و یک نیروی کووالانسی تشکیل شده است. اندازه‌ی نیروی این چنین پیوندی بین جذب فیزیکی و جذب شیمیایی است (تقریباً ۰/۱ eV). انرژی پتانسیل این پیوند با تابعی مشابه پتانسیل لِنارد- جونز می‌تواند توصیف شود. تفاوت آن با جذب فیزیکی در توان قسمت دافعه است.

$$E_{pot} = E_{atr} + E_{rep} \alpha \quad 4\epsilon \left[-\left(\frac{d}{r}\right)^6 + \left(\frac{d}{r}\right)^9 \right] \quad (2-3)$$

۳-۳-۳ جذب شیمیایی

برهم‌کنش قوی بین مولکول جذب شده و سطح را جذب شیمیایی می‌نامند که خیلی قویتر از جذب فیزیکی است (< ۵ eV برای هیدروژن).

با جذب شیمیایی مولکول، ساختار سطح به دلیل برهم‌کنش قوی با مولکول جذب شده تغییر می‌کند. جذب شیمیایی می‌تواند هم به‌صورت مولکولی هم به‌صورت اتمی باشد. با جذب شیمیایی در نیمه-رساناها، جایگاه‌های احیاکننده و اکسیدکننده‌ی مولکولی جذب شده تعیین می‌شود. هم‌چنین، جذب شیمیایی با ایجاد یک پیوند شیمیایی چه الکترون‌ها از ماده جذب شده گرفته شود و یا از ماده جذب شده وارد نوار هدایت نیمه‌رسانا شود ساختار الکتریکی مولکول‌های جذب شده و سطح را تغییر می‌دهد. تغییرات مربوط به چگالی بارهای آزاد را می‌توان با تغییر در هدایت سنجید. شکل ۳-۵ منحنی پتانسیل برای جذب فیزیکی، پیوند هیدروژنی و جذب شیمیایی را نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود، جذب شیمیایی بعد از جذب فیزیکی اتفاق می‌افتد اگر که انرژی فعال‌سازی لازم داده شود. معمولاً این انرژی به‌صورت فعال‌سازی گرمایی داده می‌شود. بنابراین جذب فیزیکی معمولاً در دماهای پائین اتفاق می‌افتد



شکل ۳-۵: نمودار پتانسیل جذب فیزیکی و جذب شیمیایی و پیوند هیدروژنی بر روی سطح

۴-۳-۳ جذب یونی

جذب یونی گونه‌ای ویژه‌ای از جذب شیمیایی است. در جذب یونی اتم‌ها یا مولکول‌ها با گرفتن الکترون از حجم (نوار هدایت) در حین فرایند جذب یونیزه می‌شوند. بنابراین جذب یونی را می‌توان به صورت جذب شیمیایی که جایگزیده نشده است دید. به دلیل تبادل بار بین مولکول‌ها و سطح، واکنش شیمیایی مولکول‌ها، ساختار الکتریکی و هندسی آن‌ها به شدت تحت تاثیر قرار می‌گیرد [۲۹]. مشخصات حسگری اکسیدهای فلزی به‌طور عمده به جذب شیمیایی اکسیژن و آب مربوط است که بین گونه‌های گاز و جامد عمل می‌کند، که باعث پیچیدگی مطالعه‌ی مکانیزم حسگری می‌شود. دلیل اصلی اختلال در فرآیند حسگری به نوسانات غلظت و بارهای تهی‌جا‌های اکسیژن برمی‌گردد که آن^۱ و همکاران اثر نقص-های مربوط به تهی‌جا‌های اکسیژن بر ویژگی‌های حسگری تک نانوسیم ZnO را بررسی کردند و رابطه‌ی حساسیت نسبت به گاز NO₂ با شدت فوتولومینسانس حاصل از تهی‌جا‌های اکسیژن را رابطه‌ای خطی معرفی کردند و ثابت کردند که تهی‌جا‌های اکسیژن نقش مهمی در حسگری گاز دارند [۵۱]. در اکثر

حسگرها، بنابر محدودیت سطح حسگر، به یک دمای افزایش یافته برای به دست آوردن حساسیت بیشتر و برگشت پذیری نیاز است. بنابراین حسگرهای گازی که در دمای اتاق حساسیت بالایی داشته باشند مورد توجه بازار تجارت قرار می گیرند.

ژیا^۱ و همکارانش تولید نانوسیم‌های SnO_2 با قطر میانگین 50 nm و طول 30 میکرومتر گزارش کردند که حساسیت و برگشت پذیری بسیار خوبی در دمای اتاق به بخار اتانول نشان دادند [۴۷].

به علاوه، یانگ^۲ و گروهش، نانوروبان‌های SnO_2 با قطر نوعی $80 \pm 120 \text{ nm}$ و ضخامت $10 \pm 30 \text{ nm}$ رشد دادند و مشاهده کردند که جذب و جدا شدن مولکول‌های NO_2 را در دماهای بالا، 300 تا 500 در حسگرهای لایه ضخیم SnO_2 اتفاق می افتد.

در جدول ۱-۳ تعدادی از مقالات را که به بررسی خصوصیت حسگری حسگرهای گازی نانوسیم‌ها براساس اکسیدهای فلزی نیمه‌رسانا می‌پردازند را جمع‌آوری کرده‌ایم. با توجه به جدول، از نیمه‌رساناهای اکسید فلزی برای آشکارسازی بسیاری از گازها می‌توان استفاده کرد.

تاکنون نانوساختارهای یک بعدی اکسیدهای فلزی مختلفی مانند نانوشانه‌های SnO_2 ، نانوسیم‌های In_2O_3 ، نانومیله‌های ZnO و نانوسیم‌های WO_3 و غیره به صورت نانوحسگرهای لایه‌ای ساخته شده‌اند. همان‌طور که در جدول ۲-۳ می‌بینید، بیشترین موادی که مورد مطالعه قرار گرفته‌اند SnO_2 و ZnO است که شاید به دلیل آسان بودن تهیه‌ی نانوسیم‌های SnO_2 یا ZnO به روش تبخیر حرارتی یا روش بخار-مایع جامد^۳ باشد [۵۲]. توجه به این نکته حائز اهمیت است که حساسیت گازی حسگرهای گازی تک‌نانو سیمی بسیار کمتر از حسگرهای گازی که از نانو سیم‌ها بصورت لایه نازک استفاده شده‌است، می‌باشد ولی

1- zhia

2- Yang

3- vapor-liquid-solid (VLS)

اهمیت حسگرهای گازی تک نانو سیمی به کاربرد آن‌ها در میکرو آرایه‌های بین‌های الکترونیکی برمی-
گردد [۵۳].

جدول ۱-۳: خصوصیات حسگری نانوساختارهای یک بعدی اکسیدهای فلزی مختلف

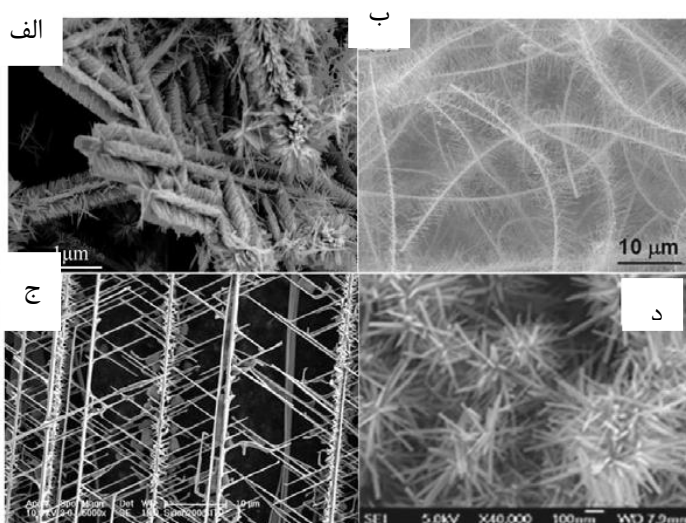
N/A یعنی در دست نیست، RT نیز به معنی دمای اتاق است.

مواد	گاز هدف	کمترین غلظت آشکارسازی	زمان پاسخ/ بازگشت	مرجع
SnO _۲ نانو شانه	اتانول	۵۰ ppm	N/A*/۱۰ min	[۵۴]
	H _۲	۱۰ ppm	N/A	[۵۵]
نانو سیم	H _۲	۱۰۰ ppm	N/A	[۵۵]
	رطوبت	RH: ۳۰٪	۱۲۰ s/۲۰-۶۰ s	[۵۶]
نانو میله	H _۲	۱۰۰ ppm (۱۵۰ °C)	N/A	[۵۷]
In _۲ O _۳ نانو سیم	اتانول	۱۰۰ ppm	۱۰ s/~۲۰ s	[۵۸]
	NO _۲	۱ ppm	N/A	[۵۹]
	H _۲ S	۲۰۰ ppb	min/N/A	[۶۰]
	اتانول	۵ ppm	۶ s/۱۱ s	[۶۱]

[۶۲]	۴۸S/۵۶S	۱ ppm (۱۲۰ °C)	H _۲ S	تک نانوسیم
[۶۳]	۱۰ min/N/A	۵۰۰ ppm	H _۲	ZnO نانومیله‌ها
[۶۴]	N/A	۵۰ ppb (RT)	H _۲ S	
[۶۵]	N/A	۱ ppb	اتانول	
[۶۶]	N/A	۵۰ ppm	متانول	
[۶۷]	N/A	۱۰۰ ppm	اتانول	
[۶۸]	N/A	۲۰۰ ppm RT	H _۲	تک نانوسیم

نانوساختارهای شاخه‌ای یا درختی یا درهم‌پیچیده (شکل ۳-۵) به دلیل مورفولوژی خاص کشف شده دارای پتانسیل حسگری بالایی هستند. جدول ۳-۲ عملکرد حسگرهای گازی ساخته شده از این نانوساختارها را نشان می‌دهد.

در اینجا لازم است که به این نکته توجه شود که برخلاف سه گونه‌ی ساختاری دیگر که همسان هستند، نانوبراش‌های SnO_۲ از نانوسیم‌های کلفت‌تری تشکیل شده‌اند که رسانش فلزی از خود نشان می‌دهند و دارای مسیرهای الکترونی زیادی در سه بعد لایه‌ی متخلخل هستند و نانوسیم‌های SnO_۲ بدون آلایش به عنوان عناصر حسگری مناسبی عمل می‌کنند.



شکل ۳-۶: تصاویر SEM (الف) برش‌های ZnO (ب) برش‌های SnO₂ (ج) ZnO دندانه‌دار. (د) نانو فلورهای ZnO.

جدول ۳-۱: مشخصات حسگری نانوساختارهای اکسید-فلز با مورفولوژی‌های خاص

ماده	نوع گاز	حساسیت	زمان پاسخ/بازگشت	مرجع
برش‌های ZnO	اتانول	۳ (۵ ppm)	$< 10\text{ s} / < 10\text{ s}$ (۱۰ ppm)	[۶۹]
برش‌های SnO ₂	اتانول	۲/۳ (۰/۵ ppm)	۴ s	[۷۰]
ZnO دندانه‌دار	H ₂ S	۳/۳ (۱۰ ppm)	۱۵-۲۰ s / ۳۰-۵۰	[۷۱]
نانو فلورهای ZnO	اتانول	۴/۱ (۱ ppm)	۱-۲ s / ۱-۲ s	[۷۲]

از سال ۲۰۰۲ تا کنون صدها مقاله به بررسی رفتار حسگر گازی نانو ساختارهای یک بعدی اکسیدهای فلزی پرداخته‌اند. از آنجایی که کمترین مقدار آشکارسازی یک پارامتر مهم در عملکرد حسگر به شمار می‌رود، در جدول ۳-۳ خلاصه‌ای از حسگرهای ساخته شده از نانوساختارهای یک بعدی اکسیدهای فلزی مختلف برای گازهای مورد مطالعه‌ی (CO و NO₂، NH₃، اتانول، H₂، H₂S) آورده شده است.

جدول ۳-۳: کمترین غلظت‌های آشکارسازی شده توسط حسگرهای گازی نانوسیم‌های اکسید-فلز

نوع گاز	کمترین غلظت آشکارسازی و دمای کار	مواد	مرجع
CO	۱۰۰ pb, ۳۰۰ °C	تک نانوسیم SnO _۲	[۷۳]
NO _۲	۱ ppb	نانوفیبرهای V _۲ O _۵	[۴۹]
NH _۳	۱۰۰ pb, ۳۰۰ °C	تکنانوسیم SnO _۲	[۷۴]
اتانول	۱۰۰ pb, ۳۳۰ °C	نانوفیبرهای SnO _۲	[۷۵]
H _۲	۱۰ ppm (S~۰/۴), ۳۰۰ °C	نانوسیم‌های SnO _۲	[۷۶]
H _۲ S	۵۰ ppb	نانومیل‌های ZnO	[۶۱]

فصل چهارم

نتایج حاصل از سنتز سیستماتیک

نانوسیم‌های اکسید قلع

در این پروژه برای رشد نانوسیم‌های اکسید قلع به روش CVD از سیستم کوره الکتریکی تیوبی استفاده شد که در این پروسه از پیش ماده‌ی پودری Sn استفاده شد و دمای رشد 1050°C انتخاب شد. نانوسیم‌های رشد یافته از مکانیزم VLS پیروی می‌کنند که از طلا به عنوان کاتالیزور استفاده شده است.

۴-۱ کوره الکتریکی تیوبی

این کوره به منظور اهدافی از جمله تهیه نانوساختارهای گوناگون (مانند نانولوله‌ها، نانوذرات، 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 خلا) 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 ۴-۱).



شکل ۴-۱: تصویر کوره الکتریکی به کار رفته و متعلقات آن (آزمایشگاه تحقیقاتی نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود).

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 شده است. 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 خود این توانایی را ایجاد می‌کند که در شیب‌های دمایی مختلف از خود استقامت زیادی نشان دهد. قطر داخلی این لوله ۵ cm و طول آن ۱۲۰ cm در نظر گرفته شده است.

۴-۱-۲ سیستم خلا به کار رفته در CVD

از آنجا که برای سنتز برخی از نانوساختارها، ایجاد محیط خلا لازم و ضروری است، این سیستم همان‌طور که در شکل ۴-۱ مشاهده می‌شود، با مشخصات و اجزای زیر تهیه شده است:

۱- پمپ روتاری: این پمپ که ساخت کشور کره است، دارای ۸ متر مکعب حجم است و توانایی ایجاد خلا تا ۱۰ میلی‌تور را دارد.

۲- خلا سنج دیجیتال: این وسیله به منظور اندازه‌گیری خلا موجود در لوله خلا موجود در لوله

خلا 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 خلا 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 می‌شود و سپس از محیط کار

خارج می‌شود.

۲-۴ مراحل سنتز نانوسیم‌های اکسید قلع

برای تهیه و ساخت نانوسیم‌های اکسید قلع اجرای چند مرحله لازم است که در زیر به برخی از

آنها اشاره می‌شود. لازم به ذکر است به علت حساسیت بیش از حد این ماده به شرایط محیطی، ضروری

است این مراحل با دقت کافی انجام گیرد.

در این قسمت به بررسی چگونگی رشد نانوساختارهای اکسید قلع پرداخته شده است. مواد اولیه

لازم به منظور رشد اکسید قلع در این روش، پودر فلز قلع از تولیدات شرکت مرک^۱ آلمان با خلوص ۹۵

1- Merck

درصد می‌باشد. در این روش از گاز آرگون به عنوان گاز حامل و گاز اکسیژن به عنوان گاز استفاده می‌شود که هر دو کپسول گاز محصولی از شرکت Air Product هستند با درجه خلوص ۹۹/۹۹۹ برای اکسیژن و ۹۹/۹۹۹۹ برای آرگون.

روش کار به این صورت است که ابتدا زیرلایه‌های از پیش تمیز شده، درون کوره قرار داده می‌شوند. معمولاً لایه‌ها در نواحی تشکیل می‌شوند که از مراکز بسیار گرم کوره دور باشد. سپس ماده‌ی مورد نظر را پس از وزن کردن درون بوته ریخته می‌شود. بوته می‌تواند از جنس کوارتز یا آلومینا باشد. در این آزمایشات از بوته کوارتز با توجه به استقامت بالای کوارتز به شوک حرارتی و همچنین تمیز شدن سریع، استفاده شده‌است. پس از قرار دادن بوته و زیرلایه‌ها در محل مناسب، درپوش‌های کوره را بسته و کوره را روشن می‌شود. باید دقت شود که درپوش‌ها به گونه‌ای بسته شوند که خلا مورد نیاز تامین و از نشت آن جلوگیری شود. سپس سیستم خلا را فعال کرده تا از خروج گازهای اضافی و هوای محیط اطمینان حاصل گردد. پس از تنظیم شیب دمایی و مدت زمان ماندگاری در آن دما، کوره را روشن کردیم. سپس به آرامی شیر گاز آرگون و اکسیژن را باز کرده و به کمک فلومترهای گازی میزان گاز ورودی به کوره را کنترل کردیم به گونه‌ای که فشار در طول فرایند حدود ۲۰۰ mTorr حفظ شود. پس از اتمام فرایند CVD و مراحل تنظیم شده، کوره خاموش می‌شود. سپس نمونه‌های سنتز شده از نواحی مختلف کوره جمع‌آوری شد.

در این پایان‌نامه اثر پارامترهای رشد اعم از دمای رشد، فاصله زیرلایه تا ماده و جنس زیرلایه بر اندازه، مورفولوژی و ابعاد نانوسیم‌ها به‌طور سیستماتیک بررسی شده‌است و مشخصات فوتولومینسانس و حسگری این ساختارها بررسی شده‌است.

۳-۴ کاربرد و خواص نانوسیم‌های اکسید قلع

SnO_2 به عنوان یک نیمه‌رسانای نوع-n با گاف نواری مستقیم حدود $E_g=3.6 \text{ eV}$ در دمای اتاق، یکی از مهم‌ترین موادی است که برای کاربرد حسگری گاز به کار برده می‌شود [۴۰]. قطعات فوتوالکترونیکی، کاتالیزورها، الکترودهای رسانشی شفاف نانوساختارهای یک بعدی اکسید قلع به روش‌های مختلفی سنتز می‌شوند که عبارتند از انتقال بخار، احیای کربوترمال، رسوب‌دهی بخار شیمیایی مولکولی، اکسید کردن سیم‌های قلع الکتروانباشت شده، اکسید کردن بخار قلع در دماهای بالا، الکترواسپین [۵].

تاکنون، مطالعات زیادی بر سنتز کنترل شده نانوسیم‌های اکسیدهای فلزی با مکانیزم VLS متمرکز شده‌اند. اما، مطالعات کمی بر روی سینتیک رشد نانوسیم‌های اکسید فلزی وجود دارد، به خصوص مطالعات تئوری مربوط به مکانیزم رشد بسیار کم است. نانوسیم‌های رشدیافته به‌طور متوسط در جهات و سطوح مختلف رشد یافته‌اند که به دلیل پراکندگی اندازه ذرات کاتالیزور و ذرات جذب شده‌ی پیش ماده در نقاط مختلف زیرلایه است [۵]. به کارگیری روش CVD و مکانیزم VLS برای رشد در این پروژه، ما را در سنتز کنترل شده‌ی نانوسیم‌های اکسید قلع موفق ساخت.

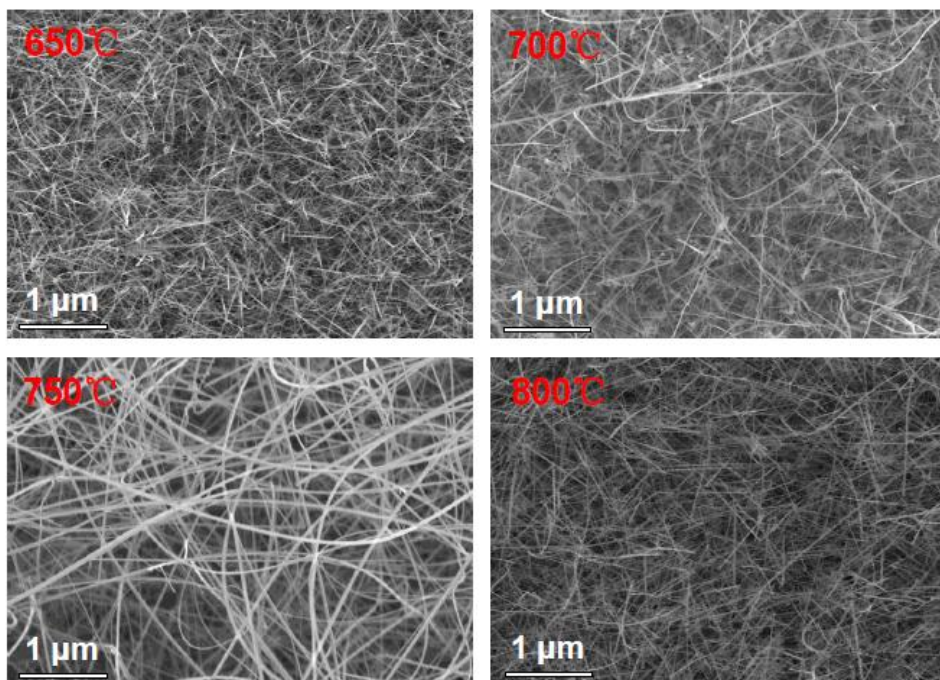
۴-۴ پارامترهای اساسی در سنتز کنترل شده‌ی نانوسیم‌های اکسید قلع

فرایند CVD به پارامترهای فرایند مثل دمای زیر لایه (T_s)، دمای ماده (T_p)، اندازه‌ی ذرات کاتالیزور بستگی دارد به‌طوری که این پارامترها بر مورفولوژی، ترکیب و ابعاد نانوساختارها تاثیر مستقیم دارند. برای رسیدن به نتایج تکرارپذیر، بدست آوردن شرایط بهینه برای پارامترهای فرایند رشد بسیار مهم است. اگرچه هر آزمایش CVD حداقل ۱۲۰ دقیقه زمان نیاز دارد، اما بدست آوردن شرایط بهینه برای پارامترهای دخیل، به‌صورت آزمون و خطا بررسی می‌شود. بنابراین تشخیص و رسیدن به شرایط

بهینه پارامترها فرایند برای رشد نانوساختارها هدفی بزرگ و مهم است. کمترین تغییرات دما می‌تواند مورفولوژی ساختارها را تحت تاثیر قرار دهد. برای تکرارپذیر بودن پروسه سنتز، یک روش‌شناسی و شبیه‌سازی CVD برای پیش بینی شرایط بهینه پارامترهای فرایند مورد نیاز است.

۴-۴-۱ اثر دمای رسوب‌دهی

دمایی که در آن نانوساختار رسوب می‌کند بسیار مهم است زیرا این دما سینتیک و ترمودینامیک فرایند رسوب‌دهی را کنترل می‌کند. دمای زیرلایه (T_s) در واکنش پیش ماده بر روی زیرلایه اهمیت دارد. تغییر کوچکی در دما (25°C) ممکن است واکنش و سینتیک آن را تغییر دهد. شکل ۴-۲ تصاویر SEM نانوسیم‌های SnO_2 که در دماهای مختلف ۲۵۰، ۴۰۰، ۷۰۰ و 800°C رشد یافته‌اند را نشان می‌دهد که به خوبی اثر دما بر مورفولوژی لایه را نشان می‌دهد [۵].



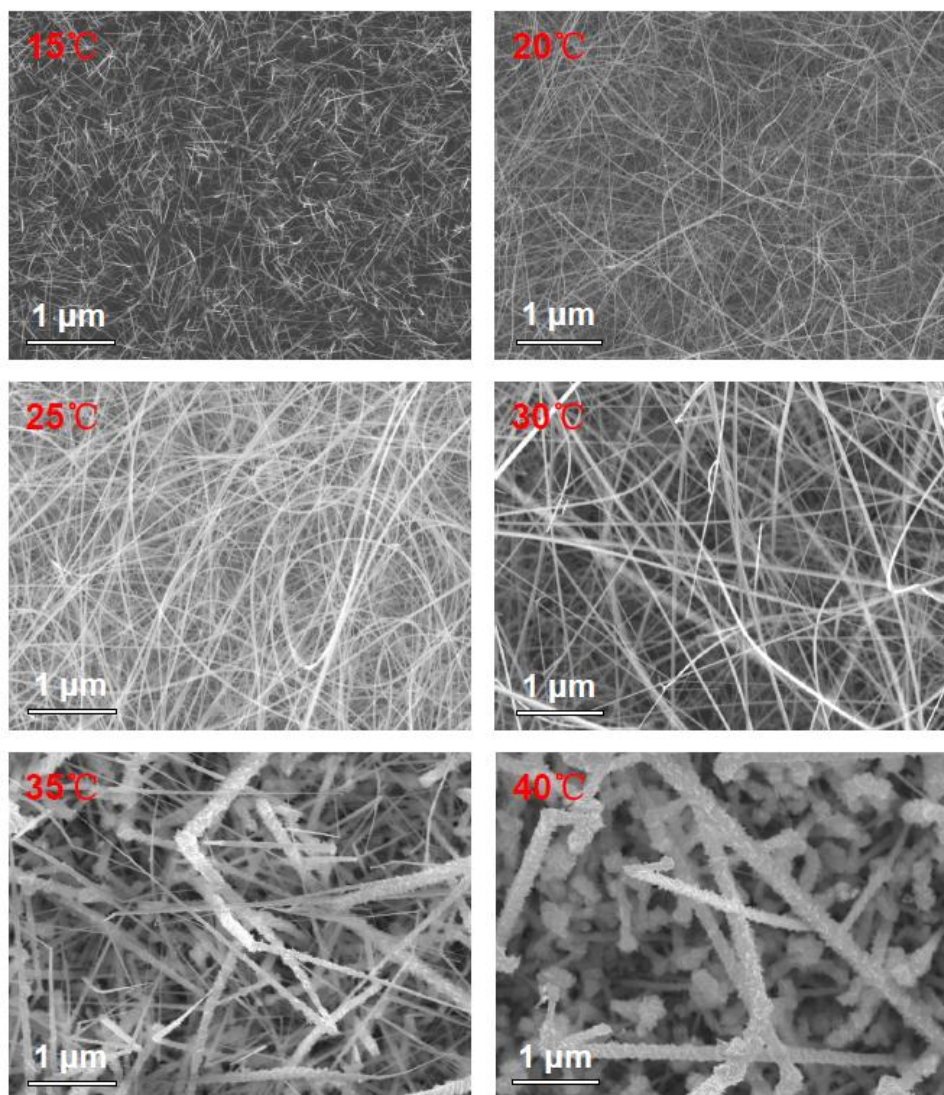
شکل ۴-۲: تصاویر SEM از نانوسیم‌های SnO_2 رشد یافته در دماهای رسوب‌دهی

در این پروژه با توجه به سیستم CVD موجود در آزمایشگاه، بهترین دما برای رشد نانوسیم‌های SnO_2 را 1100°C تعیین کردیم. نانوسیم‌های یکدست و بسیار چگال با قطر میانگین ۵۰-۲۰ nm و طول تا حدود چندین میکرومتر در دمای 1100°C سنتز شدند. تراکم این نانوسیم‌ها با تغییر دمای رسوب تغییر می‌کند. با افزایش دما پراکندگی و آهنگ واکنش افزایش می‌یابد که منجر به بلندتر شدن طول نانوسیم‌ها و همچنین متراکم‌تر شدن آن‌ها می‌شود [۷۷]. در دماهای رسوب بالا، اختلاف پتانسیل شیمیایی بین مواد کوچک و بزرگ اهمیت بسیاری می‌یابد. اگر اندازه هسته‌ها در شروع رشد نانوسیم‌ها از اندازه مینیمم بزرگتر باشد، نانوسیم‌ها کلفت‌تر رشد می‌کنند. در غیر این صورت چگالی نانوسیم‌ها در فرایند رشد کاهش می‌یابد.

بالعکس، اثر کاهش دمای رسوب‌دهی تا پائین‌تر از دمای اتکتیک، برای سیستم نیمه‌رسانا- کاتالیزور در یک قطره‌ی نیمه‌رسانا/ کاتالیزور وارد نمی‌شود. بنابراین چگالی نانوساختارهای SnO_2 افزایش می‌یابد [۵].

۴-۲-۴ اثر دمای چشمه

پارامتر مهم بعدی در فرایند CVD، دمای چشمه است که فشار جزئی ماده‌ی چشمه در فاز بخار را کنترل می‌کند. قابلیت رسیدن گاز واکنش‌کننده به سطح زیرلایه و دمایی که پراکندگی گاز محدود می‌شود، از فاکتورهای کلیدی در سنتز یکنواخت نانوساختارها به حساب می‌آیند [۷۸]. انتقال گاز واکنش‌کننده به سطح زیرلایه، مستقیماً با دمای چشمه کنترل می‌شود به‌طوری‌که فشار تحت خلا بالا را تعیین می‌کند (10^{-6} Torr).

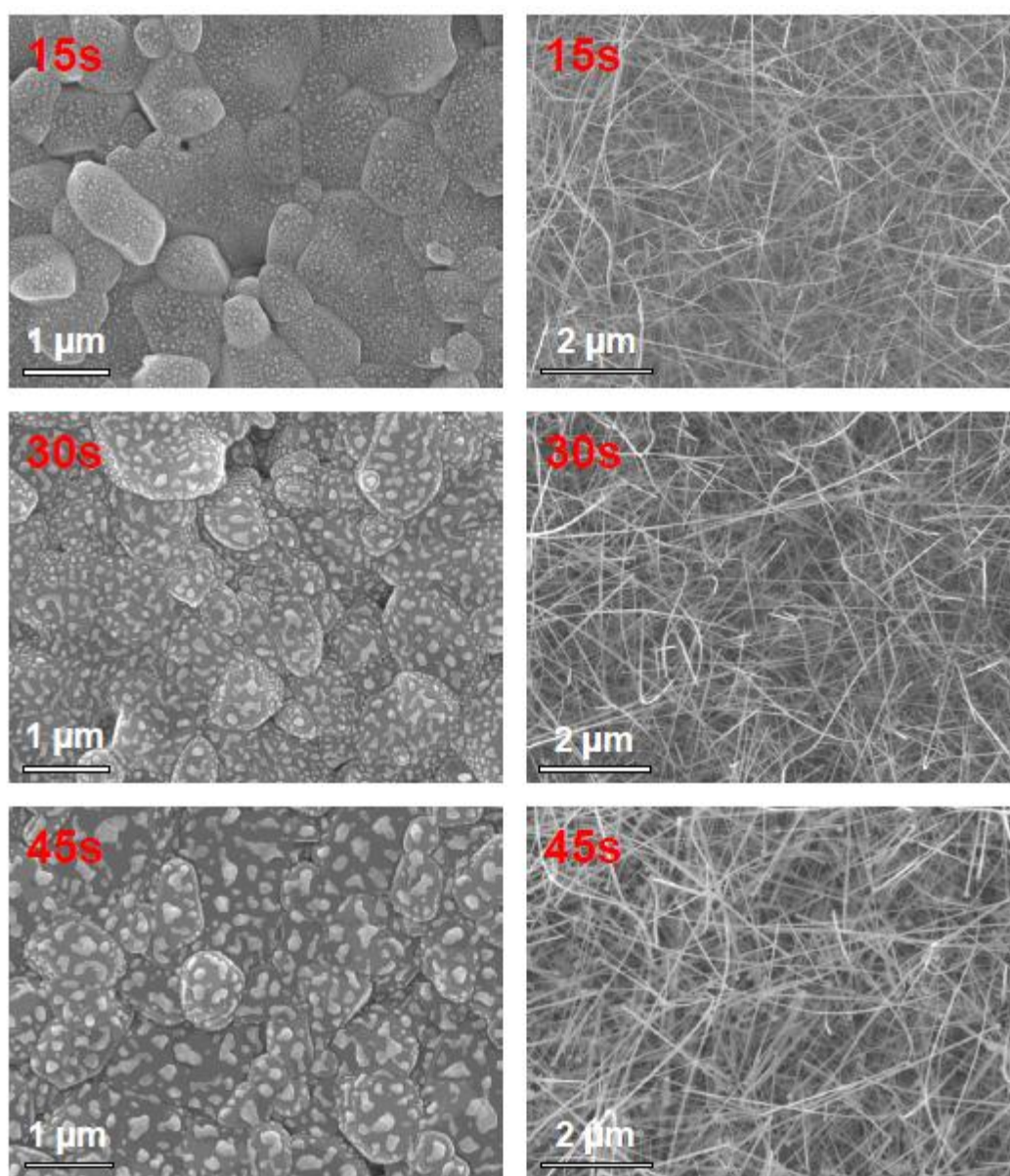


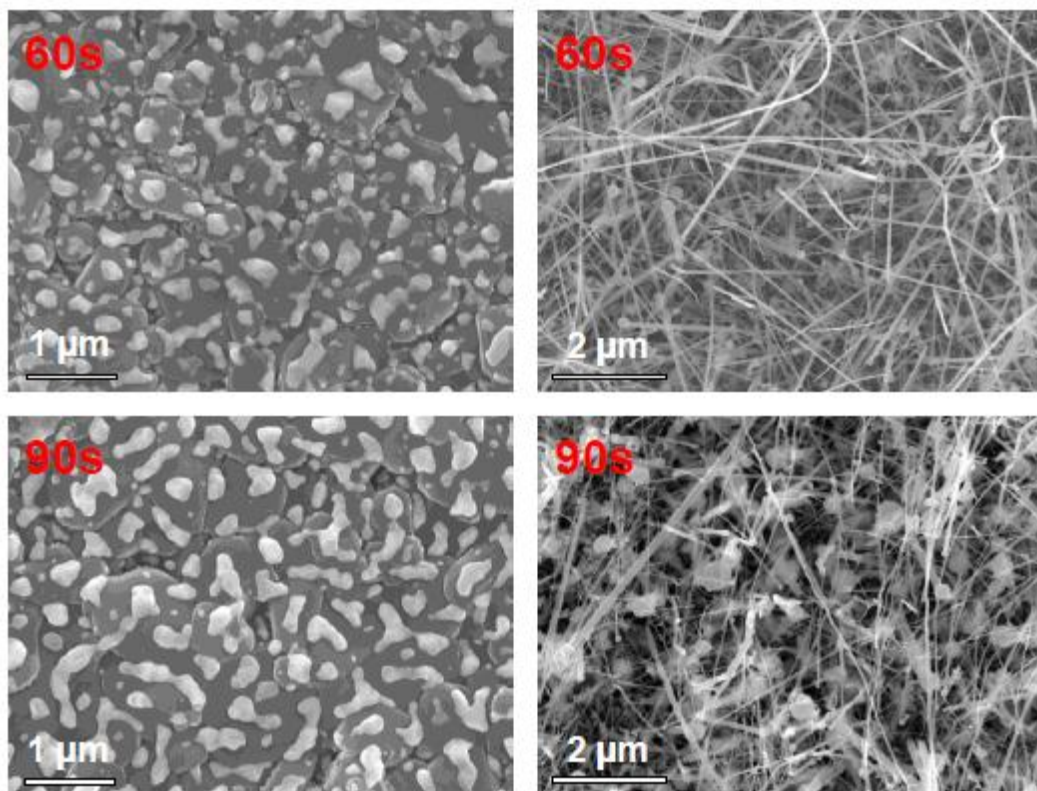
شکل ۴-۳: تصاویر SEM از نانوسیم‌های SnO_2 رشد یافته در دماهای مختلف چشمه

۴-۳-۴ اثر اندازه‌ی ذرات کاتالیزور

مد VLS یک روند رشد با کمک کاتالیزور است که در آن از نانوذرات فلزی به عنوان دانه‌های جوانه زنی استفاده می‌شود که مانند کاتالیزور عمل کرده قطر و جهت رشد نانوساختارهای یک بعدی را کنترل می‌کند. با توجه به شکل ۴-۴ می‌توان گفت که اندازه ذرات طلا روی زیرلایه که خود وابسته به زمان اسپاترینگ است، می‌تواند قطر نانوسیم‌های SnO_2 را تعیین کند.

شکل ۴-۴ تصاویر SEM از مورفولوژی قبل و بعد از فرایند CVD برای زمان‌های اسپاترینگ مختلف را نشان می‌دهد. پر واضح است که تفاوت قطر نانوسیم‌های SnO_2 ، با افزایش زمان اسپاترینگ افزایش می‌یابد و برعکس چگالی نانوسیم‌های SnO_2 کاهش می‌یابد. کاملاً واضح است که زمان اسپاترینگ به شدت مورفولوژی و قطر نانوسیم‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهد.

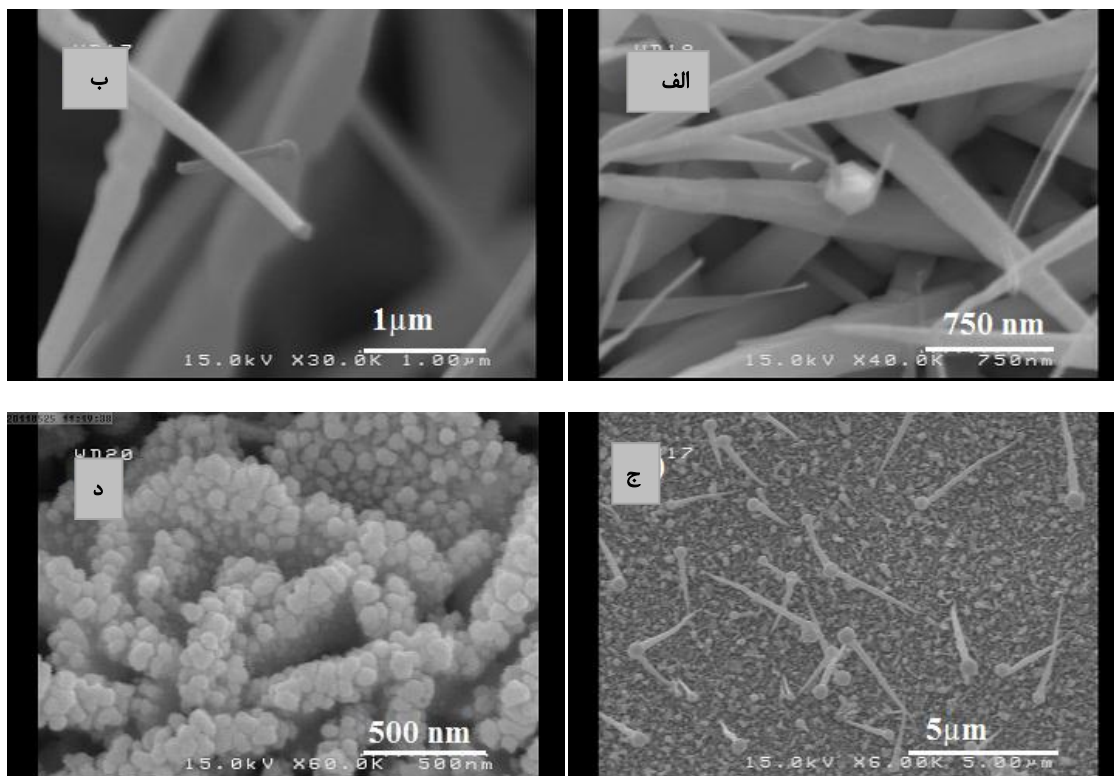




شکل ۴-۴: تصاویر SEM از مورفولوژی سطح قبل و بعد از فرایند CVD برای زمان‌های متفاوت اسپاترینگ

۴-۴-۴ اثر جنس زیرلایه

پارامتر مهم دیگری که بر مورفولوژی نانوساختارهای اکسید قلع تاثیرگذار است، جنس زیرلایه می‌باشد. برای تحقیق اثر این پارامتر، در این مطالعه از زیر لایه‌های آلومینا، کوارتز، سیلیکن (1,0,0) با پوشش طلا و ITO استفاده شد. تفاوت مورفولوژی نانوساختارها روی هر زیرلایه را می‌توان به تفاوت ساختار کریستالی ماده زیرلایه نسبت داد. از آنجایی که نانوساختارهای SnO_2 به صورت لایه تک‌اتمی بر روی زیرلایه‌ها رشد می‌یابند، در نتیجه اتم‌های زیرلایه مانند مکان‌های جوانه‌زنی برای نانوساختارها عمل می‌کنند و با توجه به تفاوت ثابت شبکه، ساختار کریستالی و پیوند بین اتم‌های زیرلایه، مورفولوژی نانوساختارها بر روی هر زیرلایه متفاوت خواهد بود که به‌خوبی در تصاویر SEM شکل ۴-۵ قابل مشاهده است.

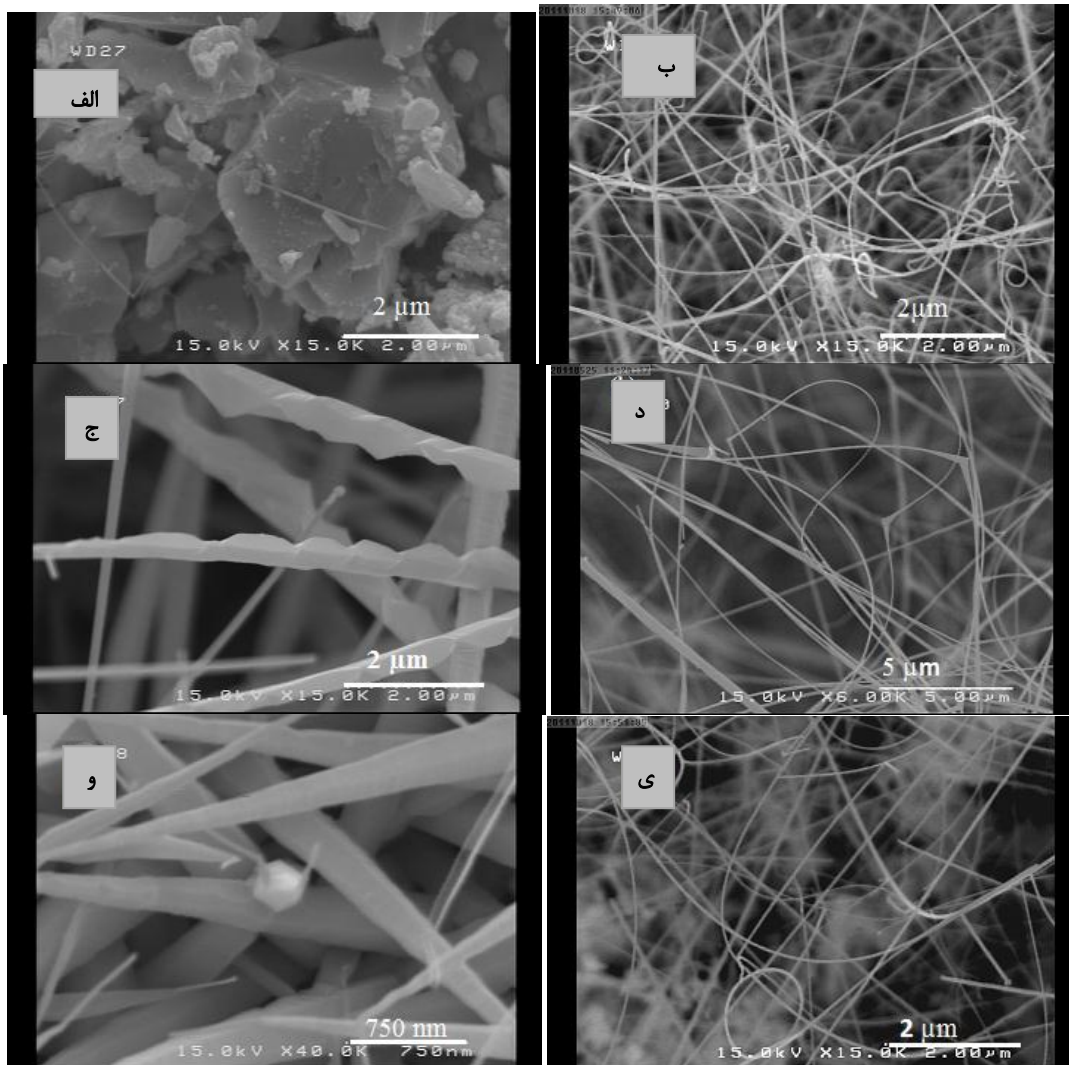


شکل ۴-۵: مورفولوژی نانوساختارهای SnO_2 سنتز شده روی زیرلایه (الف) آلومینا، (ب) سیلیکن با پوشش طلا (ج) ITO (د) کوارتز

۴-۵-۵ اثر آهنگ رشد

یکی از پارامترهای تاثیرگذار بر مورفولوژی سطح نانوساختارها، آهنگ رشد نانوساختارها می باشد. با افزایش زمان رسیدن به دمای رشد، آهنگ رشد کاهش می یابد. با کاهش آهنگ رشد، اتم ها زمان کافی برای قرار گرفتن روی هم به صورت تک لایه اتمی را پیدا می کنند که منجر به بلندتر شدن طول نانوسیم ها و همچنین متراکم تر شدن آن ها می شود اما در عین حال قطر نانوسیم ها کاهش می یابد. در مطالعه ای که در این پروژه بر روی اثر آهنگ رشد بر مورفولوژی نانوسیم ها انجام شد، ما با نصف کردن آهنگ رشد به این نتیجه رسیدیم که نانوساختارها باریک تر و بلندتر شدند که تصاویر SEM این حقیقت را تصدیق می کند. همان طور که در شکل ۴-۶ می بینید تصاویر (الف)، (ج) و (و) مربوط به رشد نانوساختارهای SnO_2

به روش CVD با آهنگ رشد $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ است. در حالی که تصاویر (ب)، (د) و (ی) مربوط به رشد با آهنگ $7/5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ می باشند.



شکل ۴-۶: تصاویر SEM از نانوساختارهای SnO_2 با آهنگ رشد متفاوت، تصاویر (الف، ج، و) مربوط به آهنگ رشد $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ است و تصاویر (ب، د، ی) نیز مربوط به سنتز با آهنگ رشد $7/5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. روی زیرلایه ی (الف) کوارتز ج) سیلیکن (1,0,0) و (و) آلومینا

۴-۵ اثر فاصله زیرلایه تا چشمه

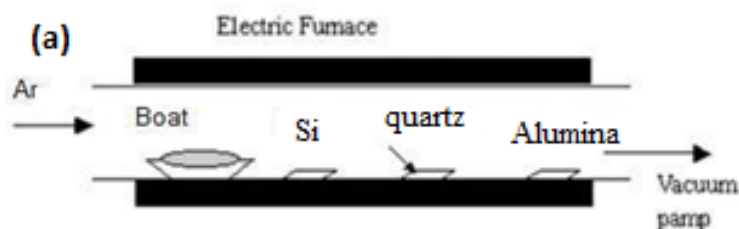
همان طور که ذکر شد لایه های نانوساختار در نواحی سرد کوره تشکیل می شوند. یکی از مهم ترین پارامترهای رشد، فاصله ی زیرلایه تا چشمه می باشد. در یک سری از آزمایشاتی که انجام شد به بررسی

اثر فاصله‌ی زیرلایه تا چشمه (بوته) پرداخته شد و بهترین فاصله برای قرار گرفتن هر زیرلایه برآورد شد. همان‌طور که در شکل ۴-۷ به‌طور شماتیک نمایش داده شده‌است می‌توان ناحیه‌ی لایه‌نشانی را به سه بخش تقسیم کرد:

الف: فاصله‌ی ۸-۶ cm از چشمه؛ که بهترین منطقه برای رشد نانوسیم‌های SnO_2 بر روی زیرلایه‌ی سیلیکن با پوشش طلاست.

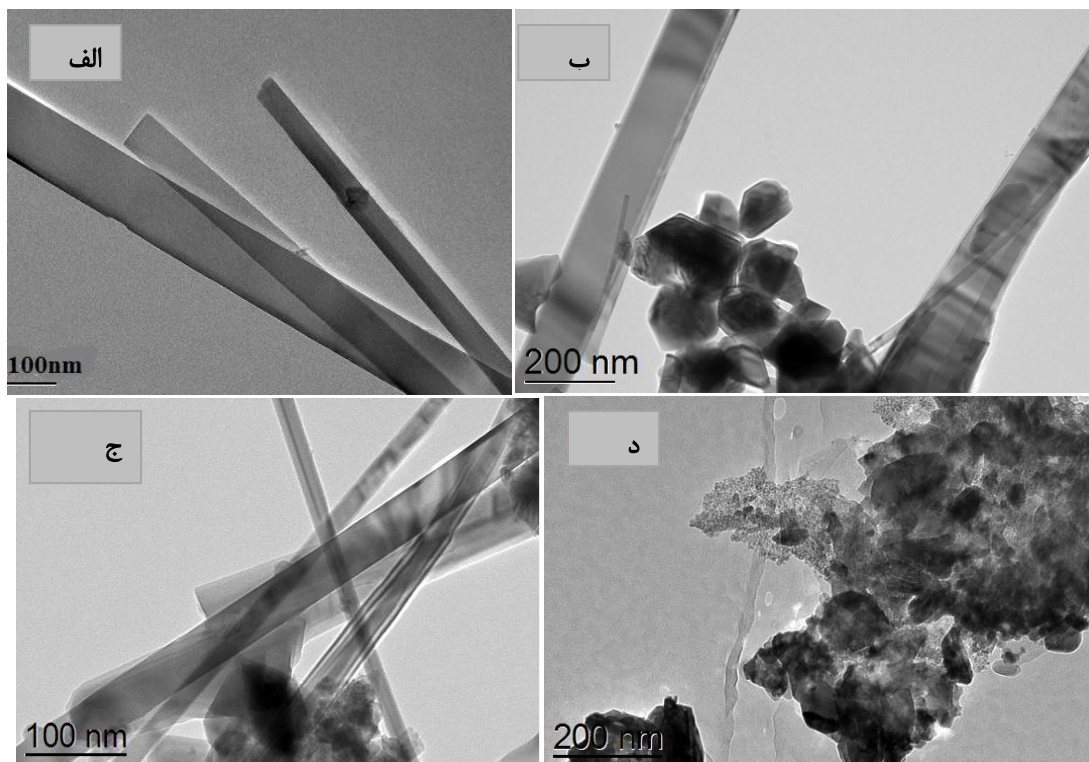
ب: فاصله‌ی ۱۲-۸ cm از چشمه: بهترین ناحیه برای رشد نانوسیم‌های SnO_2 بر روی زیرلایه‌ی کوارتز.

ج: فاصله‌ی ۱۴-۱۲ cm از چشمه: بهترین ناحیه برای رشد نانوسیم‌های SnO_2 بر روی زیرلایه‌ی آلومینا.



شکل ۴-۷: طرح شماتیک کوره‌ی الکتریکی و محل قرارگیری بوت و زیرلایه‌ها درون آن

صاویر HR-TEM گرفته شده از نمونه‌های نانوسیم‌های SnO_2 بر روی زیرلایه‌ی کوارتز به‌خوبی اثر فاصله‌ی زیرلایه از چشمه را نشان می‌دهد (شکل ۴-۸).



شکل ۴-۸: تصاویر HR-TEM گرفته شده توسط JEOL 2100F HR-TEM در دانشگاه RMIT ملبورن استرالیا، از نانوسیم‌های SnO_2 روی زیرلایه کوارتز در فاصله‌ی الف (۱۰ cm ب) ۱۱ cm ج) ۱۲ cm د) ۱۳ cm از چشمه.

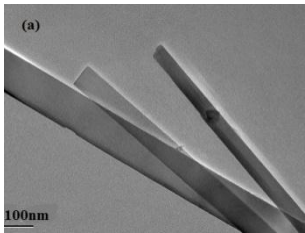
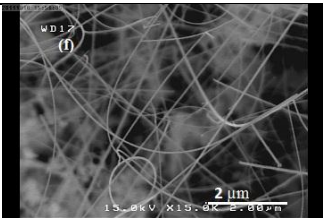
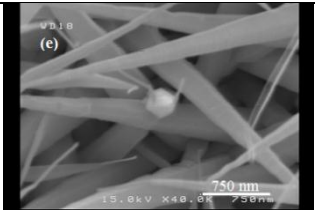
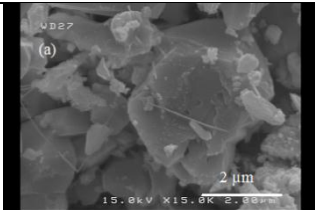
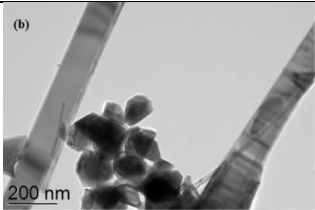
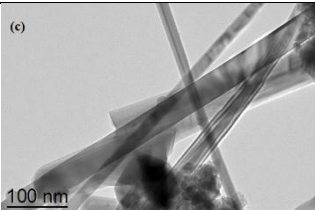
۴-۵ معرفی نمونه‌های سنتز شده

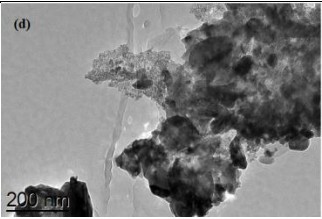
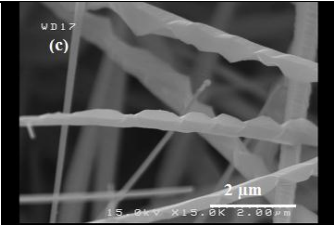
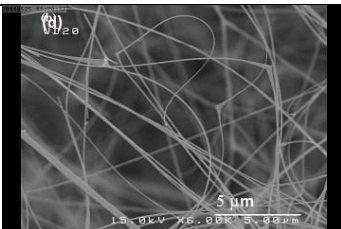
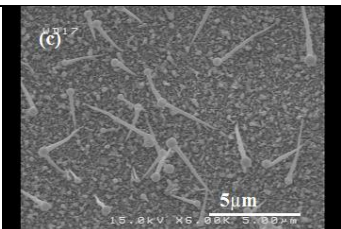
با توجه به توضیحات ارائه شده در این فصل، تعداد بسیار زیادی نمونه‌ی نانوساختار یک بعدی SnO_2 سنتز شد که به علت محدودیت منابع مالی پروژه، استفاده از TEM, SEM, XRD, PL برای تمام نمونه‌ها مقدور نبوده و تنها تعدادی از آن‌ها جهت سنجش‌های تکمیلی انتخاب و مورد مطالعه‌ی ساختاری و اپتیکی قرار گرفته‌است. در فصل پنجم نیز به بررسی خواص حسگری این نمونه‌ها پرداخته شده‌است.

در جدول ۴-۱ کد شناسایی و مشخصات مربوط به نمونه‌های سنتز شده به روش CVD در دمای

رشد 1100°C آورده شده‌است.

جدول ۴- ۱: کد شناسایی و مشخصات نمونه‌های سنتز شده

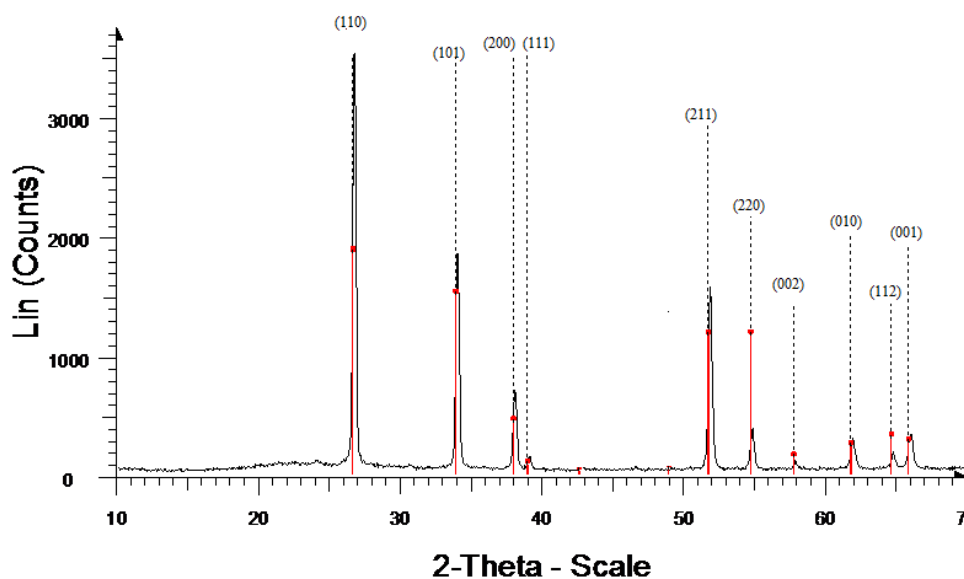
کد نمونه	جنس زیر لایه	فاصله‌ی زیر لایه تا چشمه	آهنگ رشد	تصویر SEM
A	کوارتز	۱۰ Cm	۷/۵ °C/min	
B	آلومینا	۱۳ Cm	۷/۵ °C/min	
C	آلومینا	۱۳ Cm	۱۵ °C/min	
D	کوارتز	۱۰ Cm	۱۵ °C/min	
E	کوارتز	۱۱ Cm	۷/۵ °C/min	
F	کوارتز	۱۲ Cm	۷/۵ °C/min	

	$7/5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$	13 Cm	کوارتز	G
	$15\text{ }^{\circ}\text{C/min}$	7 Cm	سیلیکن (1,0,0) با پوشش طلا	H
	$7/5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$	7 Cm	سیلیکن (1,0,0) با پوشش طلا	I
	$15\text{ }^{\circ}\text{C/min}$	15 Cm	ITO	J

۴-۶ مشخصه‌یابی نانوساختارهای سنتز شده‌ی SnO_2

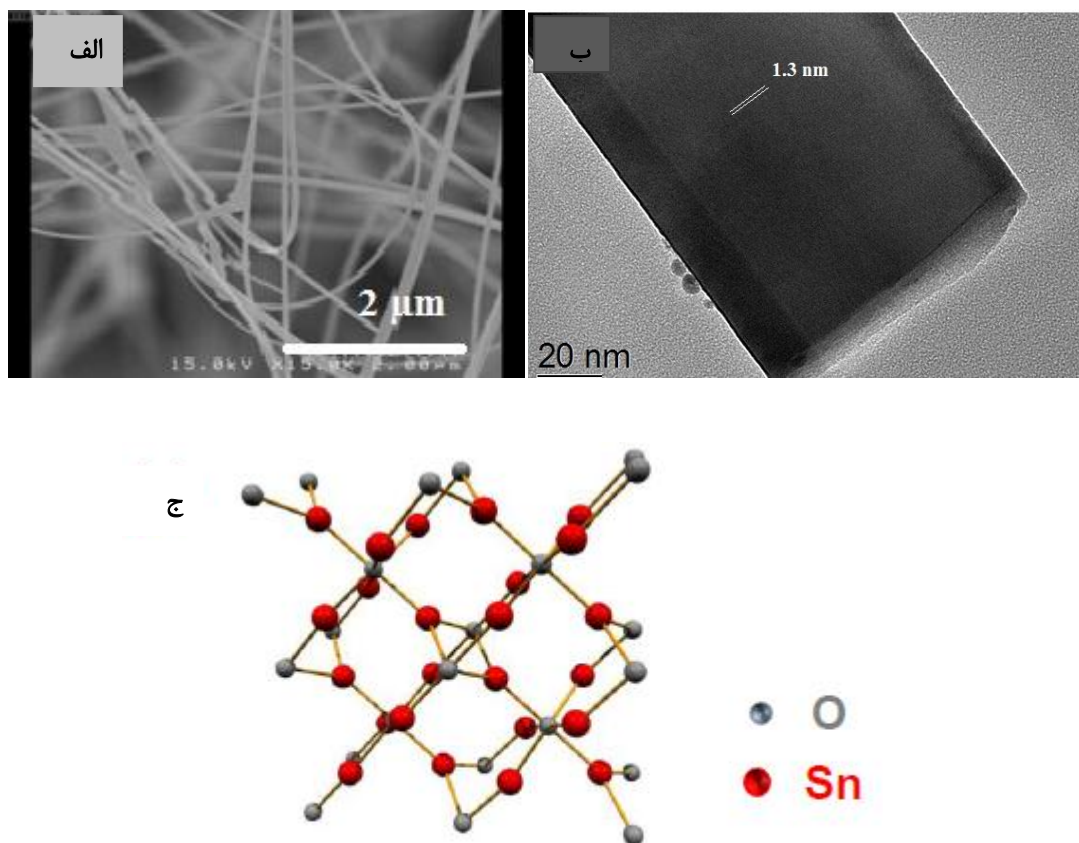
آنالیز ساختار کریستالی نانوسیم‌های اکسید قلع بر روی زیرلایه‌ی کوارتز را به‌وسیله‌ی آنالیز XRD در

شکل ۴-۵ می‌بینید. داده‌های XRD نشان می‌دهد که تمام قله‌ها مربوط به ساختار کریستالی روتایل است [۵].



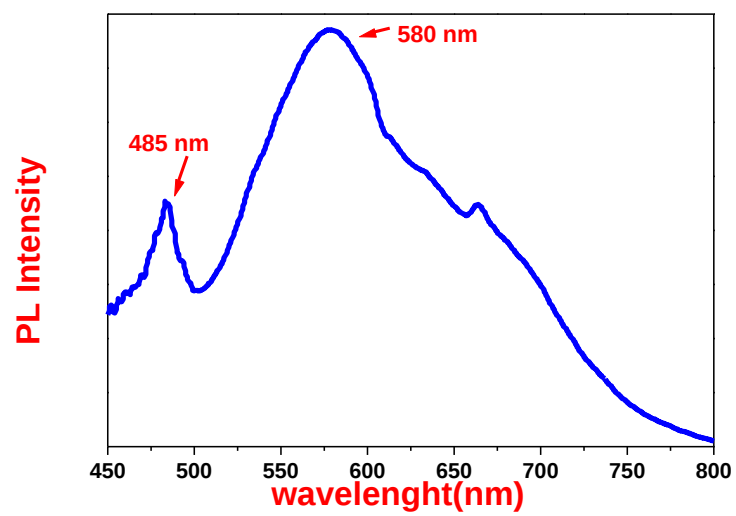
شکل ۴-۹: نمودار XRD مربوط به نانوسیم‌های SnO_2 نمونه‌ی A
(دستگاه XRD به کار رفته در آزمایشگاه تحقیقاتی فیزیک حالت جامد دانشگاه دامغان)

تصاویر SEM و TEM (شکل ۴-۱۰) نشان می‌دهند که نانوسیم‌های SnO_2 بسیار متراکم و یکنواختی بر روی زیرلایه‌های مختلف کوارتز، آلومینا و سیلیکن به روش CVD سنتز شده است. به‌خوبی قابل مشاهده است که نانوسیم‌های SnO_2 بسیار بلند که در هم پیچیده شده‌اند طولی حدود $30\text{ }\mu\text{m}$ و قطری حدودا 30 nm دارند. ساختار روتایل SnO_2 دارای سلول واحد چهار وجهی است با ثابت سلول واحد $a=4.738\text{ }\text{\AA}$ $c=3.187\text{ }\text{\AA}$ (نمودار ۴-۱۰ ج) کاتیون‌های قلع ۶ همسایه نزدیک دارند که به معنی احاطه شدن توسط یک هشت وجهی از شش اتم اکسیژن است. آنیون‌های اکسیژن سه همسایه نزدیک دارند.



شکل ۴-۱۰: تصاویر الف) SEM ب) HR-TEM گرفته شده از نانوسیم‌های SnO_2 سنتز شده نمونه‌ی A توسط JEOL
 2100F HR-TEM در دانشگاه RMIT ملبورن استرالیا ج) سلول واحد SnO_2

اندازه‌گیری فوتولومینسانس برای تحقیق کیفیت نانوسیم‌های SnO_2 انجام شده است شکل ۴-۱۱
 طیف PL در دمای اتاق نانوسیم‌های SnO_2 را نشان می‌دهد که دارای یک پیک نسبتاً شدید در 580 nm
 است که با توجه به گزارشاتی که تاکنون شده است مربوط به گسیل نواری نانوسیم‌های SnO_2 می-
 باشد [۷۶]. این گسیل نواری مربوط به نقایص ساختاری که احتمالاً به دلیل آهنگ رشد بالا بوده است، می
 باشد [۵].



شکل ۴-۱۱: طیف فوتولومینسانس در دمای اتاق از نانوسیم‌های SnO_2 مربوط به نمونه‌ی D گرفته شده در دانشگاه صنعتی شریف.

فصل پنجم

نتایج مشخصه‌یابی حسگرهای گازی
ساخته شده بر پایه‌ی نانوسیم‌های اکسید
قلع

۵-۱ مقدمه

عملکرد حسگری نانوسیم‌های SnO_2 ساخته شده، برای دو گاز مورد مطالعه قرار گرفت:

(۱) گاز مایع^۱

(۲) بخار اتانول

برای بررسی حساسیت حسگرگازی نانوسیم‌های SnO_2 از غلظت‌های مختلف گاز مایع ۱۰ppm،

۱۰۰ppm، ۲۰۰ppm، ۵۰۰ppm، ۱۰۰۰ppm و برای بخار اتانول از غلظت‌های ۴۰۰۰ ppm، ۸۰۰۰ppm

و ۱۲۰۰۰ ppm استفاده شد. برای کنترل دقیق جریان گاز، از یک فلوکنترلر دیجیتال بهره بردیم.

۵-۲ راکتور تست گازی

سیستم اندازه‌گیری حسگری که در این پروژه طراحی و ساخته شد در تصویر ۵-۱ دیده می‌شود که

شامل قسمت‌های زیر است: گرماده، نمونه‌ی نانوسیم‌های SnO_2 تهیه شده، اتصالات برای برقراری تماس

اهمی، روزنه‌ی ورود و خروج گاز هدف، روزنه‌ی ورودی و خروجی هوا، سیم‌های مربوط به تغذیه گرماده و

اتصال الکترودها، محفظه اصلی، ترمومتر.

1- Liquified petroleum gas (LPG)



شکل ۵- ۱: سیستم اندازه‌گیری حسگری به کار رفته

۱- گرماده: که لایه‌ی نانوسیم‌های SnO_2 را به دمای کارش می‌رساند. این گرماده به شکل دایره‌ای به قطر ۸ cm طراحی شده است که توان آن ۸۰۰ W است و توانایی گرم کردن زیرلایه‌ها تا دمای بالای 350°C را دارد.

۲- اتصالات برای برقراری تماس اهمی با لایه‌ی نانوسیم‌های اکسید قلع این اتصالات طوری با الکترودهای فلزی برقرار می‌شود که امکان خواندن لحظه به لحظه مقاومت فراهم شود.

۳- روزنه‌ی ورود گاز هدف: ابعاد این روزنه بسیار کوچک انتخاب شد و فقط در هنگام وارد کردن گاز هدف باز می‌شود.

۴- روزنه‌ی ورودی و خروجی هوا: برای وارد نمودن هوا یا گاز ازت و خارج نمودن گاز هدف باقی مانده در محفظه، جهت آماده سازی مجدد سیستم برای اندازه‌گیری جدید تعبیه شده‌اند. این روزنه‌ها فقط در هنگام ورود گاز ازت باز می‌شوند.

۵- سیم‌های مربوط به تغذیه‌ی گرماده و سیم‌های اتصالات الکترودها و ترموکوپل که از طریق یک روزنه از پائین محفظه انتقال می‌یابند. این روزنه طوری پوشانده شده که هیچ گونه 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 شیشه‌ای، سیستم بسته‌ای را فراهم می‌کند. برای اندازه‌گیری‌های دقیق، این

سیستم به وسیله‌ی آرینگ و دستگیره طوری بسته می‌شود که هیچ‌گونه نشتی گاز به بیرون نداشته باشد به منظور جلوگیری از انتقال گرما به بخش‌های مختلف راکتور از عایق‌های حرارتی مناسب استفاده شده- است.

۷- ترمومتر: یک ترمومتر دیجیتال جهت اندازه‌گیری دما مورد استفاده قرار گرفت. دقت دمایی در حدود 5°C داشته و امکان خواندن دمای لحظه‌ای لایه‌ی حسگر را فراهم می‌کند.

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

۹- فلوکنترلر: برای اندازه‌گیری میزان دقیق گاز ورودی به محفظه از یک فلوکنترلر دیجیتال در مسیر ورود گاز به محفظه استفاده شد. این فلوکنترلر با دقت اندازه‌گیری بالا توانایی اندازه‌گیری جریان گاز بین ۰ تا 1000 sccm را دارد که محصول شرکت Mass product است.

۱۰- کپسول گاز مایع: از یک کپسول یک لیتری گاز مایع موجود در بازار برای تامین گاز مایع استفاده شد.

۱۱- 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 به‌دست آوردن خط پایه‌ی حسگر به‌کار برده شده است کپسول گاز ازتی که در این آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت محصول شرکت Air product با خلوص 99.999% بود.

۱۲- سرنگ با حجم 2 mL برای وارد نمودن مقدار دقیق اتانول

در این پروژه از لایه‌های نانوسیم‌های اکسید قلع به عنوان لایه‌ی پایه حسگری استفاده شد و میزان حساسیت آن به دو گاز مهم و پرکاربرد در صنایع و منازل مورد بررسی قرار گرفت. لایه‌های نانوسیم‌های اکسید قلع در آزمایشگاه نانوفیزیک به روش CVD جایگذاری شدند که در ادامه به نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌های حسگری می‌پردازیم.

۵-۳ الکتروگذاری

یکی از متغیرهای مهم در پاسخ حسگری حسگرهای هدایت‌سنجی، الکترودهای میکروساختار است. بسیاری از گازهای مورد مطالعه مثل اتانول، 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 در روی سطح لایه، بسیار کمتر از غلظت آن در اتمسفر خارج است. یک مسیر کوتاه‌تر برای پخش گاز، افزایش غلظت گاز روی سطح و در نتیجه حساسیت بهتر برای حسگر است.

در این پروژه الکترودهای طلا را به فاصله ۵۰mm از هم، روی سطح نانوسیم‌های اکسید قلع با استفاده از یک ماسک ساده از ورقه‌ی آلومینیوم به روش تبخیر حرارتی جایگذاری کردیم (شکل ۵-۲) به-طوری که ضخامت الکترودها ۲۰۰ nm بود.

۵-۳-۱ تبخیر حرارتی در خلا

در این روش جایگذاری ماده در خلا صورت می‌گیرد. فرایند 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 [۲۷]. 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 ۵-

1-boat

2-tungsten

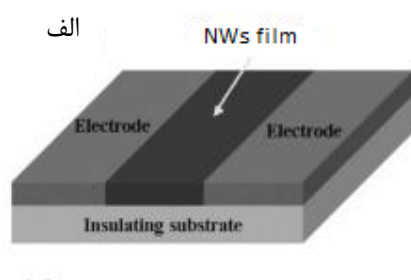
3-tantalum

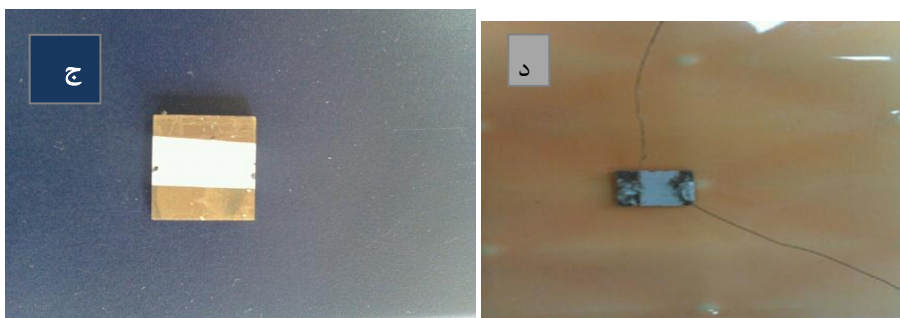
4-molybdenum

۲ دستگاه تبخیر حرارتی استفاده شده برای الکتروودگذاری را نشان می‌دهد. این دستگاه دارای یک پمپ خلا مکانیکی^۱ (چرخشی روغنی)^۲ و یک پمپ جت بخار (پمپ پخشی) است. این سیستم می‌تواند تا حدود 10^{-7} mTorr خلا ایجاد نماید.



شکل ۵-۲: دستگاه تبخیر حرارتی موجود در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود





شکل ۵-۳: الف) تصویر شماتیک قطعه حسگری. ب) نانوسیم‌های SnO_2 سنتز شده بر روی زیرلایه کوارتز. ج) الکترودهای طلا جایگذاری شده بر روی لایه نانوسیم‌های SnO_2 . د) قطعه حسگری آماده شده.

۵-۳-۲ آماده سازی حسگر گازی

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

به منظور بررسی اثر دما بر ساختار سطحی حسگرهای ساخته شده، حسگرها از دمای اتاق تا دمای 300°C با فاصله‌ی دمایی 25°C گرم شدند. حساسیت حسگرهای گازی نانوسیم‌های SnO_2 به شدت تابع دمای کار است. در دماهای پائین (150°C ، زیر)، اکسیژن الکترون‌های سطحی را به دام می‌اندازد و گونه‌های O_2^- سطحی را تولید می‌کند، در حالی که گونه‌های O^{2-} عمدتاً در دماهای بالاتر ($150-450^\circ\text{C}$) وجود دارند. اثر دما بر حساسیت حسگر نانوسیم‌های SnO_2 مورد مطالعه قرار گرفت و واکنش‌های حسگری برای هر دو گاز LPG و بخار اتانول در دماهای مختلف بررسی شد. ویژگی حسگری گاز نانوسیم‌های SnO_2 سنتز شده به روش CVD برای غلظت‌های متفاوتی از هر دو گاز بررسی شد.

۴-۵ نحوه‌ی اندازه‌گیری غلظت گاز

جزء در میلیون (ppm^۱) واحدی است که در غلظت‌های کم گازها به کار می‌رود [۲۷]. برای محاسبه

غلظت گاز مورد نظر در هوا به ppm از رابطه‌ی زیر:

$$\text{ppm} = \frac{V_{\text{Gas}}}{V_{\text{air}} + V_{\text{Gas}}} \times 10^6 \quad (۱-۵)$$

می‌توان استفاده کرد؛ که در آن V_{gas} حجم گاز مورد نظر و V_{air} حجم هوای موجود در محفظه

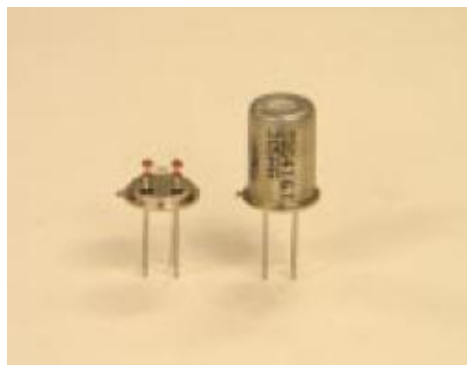
مورد نظر است.

۵-۵ مقایسه حساسیت حسگرهای لایه نازک SnO_2 و حسگرهای نانوساختار

۵-۵-۱ حساسیت حسگرهای لایه نازک SnO_2

برای درک بهتر اثر دما بر حسگرهای نانوسیم‌های SnO_2 ساخته شده، حساسیت این حسگرها را با پاسخ حسگرهای تجاری SnO_2 مقایسه کرده‌ایم که از نتایج گزارش شده توسط شرکت فیگارو^۲ استفاده شده‌است. سپس پاسخ حسگر تجاری SnO_2 محصول شرکت فیگارو مدل TGS 2611 با پاسخ حسگرهای لایه ضخیم و لایه نازک SnO_2 گزارش شده در مقالات سال‌های اخیر در جدول ۵-۱ مقایسه شده‌است. با توجه به جدول ۵-۱ گستره‌ی دمای کار برای این حسگرها بین 300°C تا 400°C بدست آمده که نشان می‌دهد حسگر نانوسیم‌های SnO_2 ساخته شده در این پروژه با دمای کار 250°C دارای برتری است.

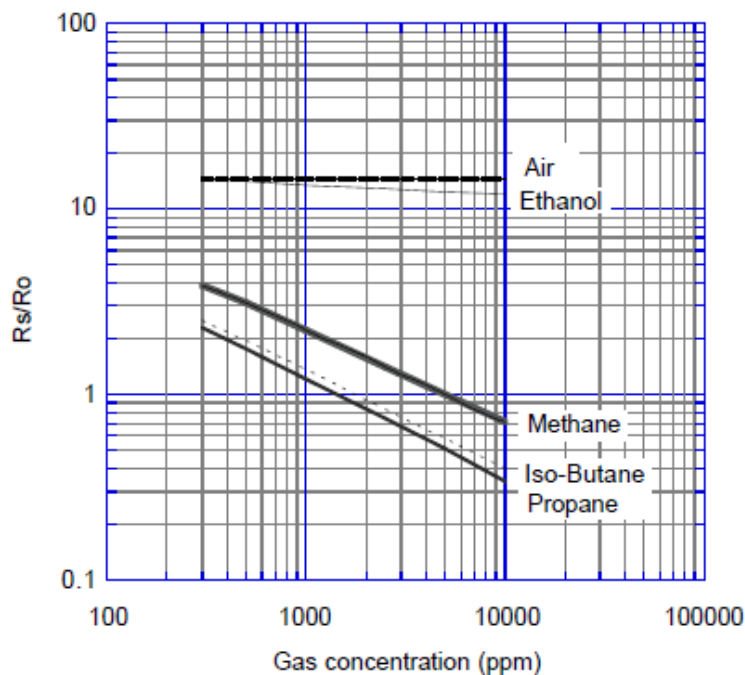
1- Part Per Million
2-Figaro



شکل ۵-۴: حسگر تجاری SnO_2 محصول شرکت فیگارو مدل TGS 2611

جدول ۵-۱: ماکزیمم پاسخ انواع حسگرهای گازی لایه نازک SnO_2 در دماهای مختلف

مرجع	دمای کار °C	پاسخ	غلظت LPG (PPM)	نوع حسگر
[۸۰]	۳۵۰	$(RA-RG)/RG$ ~ 0.93	۱۰۰۰۰	لایه ضخیم SnO_2
[۸۱]	۳۰۰	$(RA-RG)/RG$ ~ 0.7	۲۰۰	لایه ضخیم SnO_2
[۸۲]	۳۵۰	$(GG-GA)/GA$ ~ 3.68	۱۰۰۰	لایه ضخیم SnO_2
[۸۳]	۴۰۰	$(RA-RG)/RG$ ~ 1.38	۸۰۰	لایه نازک SnO_2
[۸۴]	۲۵۰	$(RA-RG)/RG$ ~ 0.1	۱۰۰۰	لایه نازک SnO_2
در این پروژه	۲۵۰	$(RA-RG)/RG$ ~ 15.5	۱۰۰۰	نانوسیم‌های SnO_2
[۸۵]	(VH = 5V)	$RA/RG \sim 8.1$	۱۰۰۰	TGS 2612 فیگارو



شکل ۵-۵: پاسخ حسگر تجاری SnO_2 محصول شرکت فیگارو مدل TGS 2611 به گاز LPG

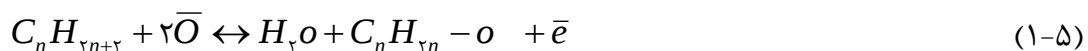
۵-۵-۲ نتایج حاصل از حسگر نانوساختار SnO_2 سنتز شده به روش CVD

نانوسیم‌های SnO_2 با قطر میانگین 30 nm و طولی در حدود $3\text{ }\mu\text{m}$ ، بر روی چهار نوع زیرلایه مختلف کوارتز و آلومینا و سیلیکن و ITO سنتز شدند. سپس از این نانوسیم‌ها به عنوان لایه‌ی فعال حسگری استفاده شد و قطعات حسگری تهیه شد. (رجوع کنید به بخش ۵-۳).

دو نمونه از بهترین نمونه‌های حسگر ساخته شده را برای بررسی حساسیت به دو گاز LPG و اتانول انتخاب شدند. نمونه‌ی اول که از نانوسیم‌های SnO_2 بر روی زیرلایه کوارتز ساخته شده‌است را حسگر A می‌نامیم و نمونه‌ی دیگر که از نانوسیم‌های SnO_2 سنتز شده به روش CVD بر روی زیرلایه آلومینا است را حسگر B نام‌گذاری می‌کنیم. در ادامه به بررسی اثر دما بر حساسیت این دو حسگر تهیه شده برای غلظت‌های 10 ppm ، 100 ppm ، 200 ppm ، 500 ppm ، 1000 ppm گاز LPG و 400 ppm ، 4000 ppm بخار اتانول می‌پردازیم. برای پایداری مقاومت حسگرها، ابتدا هر کدام را در دمای کار مورد نظر به مدت ۳۰ دقیقه در معرض گاز ازت قرار دادیم. سپس تمام روزنه‌های راکتور

حسگر را کاملاً بسته تا هیچ گونه نشتی نداشته باشد. پس از آن گاز را با فلوی مشخص و مورد نظر به راکتور تزریق می‌کنیم. و اهم‌تر متصل به کامپیوتر مقاومت لحظه به لحظه حسگر را ثبت می‌کند. بعد از اندازه‌گیری هر غلظت مشخص گاز برای برگشتن به حالت پایه‌ی حسگر (خط پایه) روزنه‌ی ورود هوا را باز کرده و اجازه می‌دهیم حسگر مدت طولانی در همان دما در معرض هوا قرار گیرد تا مقاومت آن به خط پایه برگردد. این کار مستلزم زمان بسیاری است که گاه اندازه‌گیری حساسیت حسگر برای یک غلظت مشخص ساعات‌ها به طول می‌انجامد. در ادامه نتایج بدست آمده از حسگرهای A و B در دماهای مختلف را مشاهده خواهید کرد.

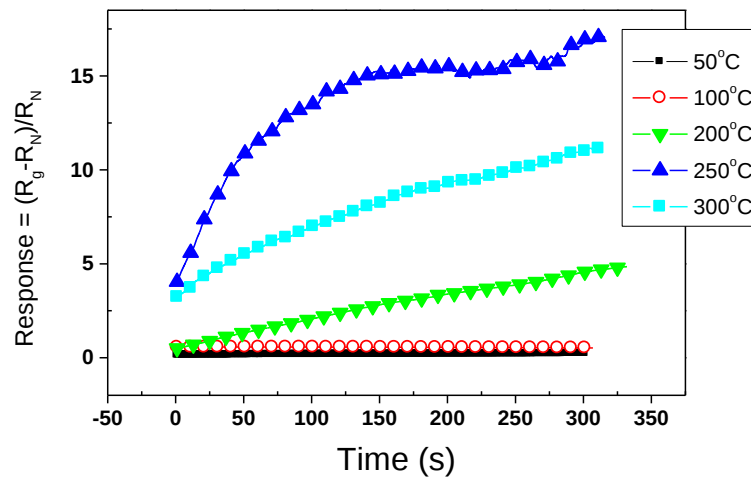
از جمله موارد کاربرد حسگرهای گازی در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی شناسایی گازهای قابل احتراق مانند گاز مایع می‌باشد. گاز مایع از هیدروکربن‌های مختلفی تشکیل شده است. گاز مایع در ایران در فصول مختلف بین (۵۰-۹۰) درصد بوتان و (۱۰-۵۰) درصد پروپان و تا ۲٪ ترکیبات سنگین تر مثلاً پنتان دارد. مقاومت نمونه‌ها به محض وارد شدن گاز LPG کاهش می‌یابد. هیدروکربن‌ها قبل از واکنش با اکسیژن جذب سطحی شده، از سطح اکسید فلزی جدا می‌شوند. پس از جدا شدن مولکول‌های LPG، مکانیزم سرازیر شدن^۱ فعال می‌شود. مولکول‌های جدا شده روی سطح SnO_2 سرازیر می‌شوند و سپس با اکسیژن جذب سطحی شده برهم‌کنش می‌کنند. مولکول‌های LPG با اکسیژن جذب سطحی شده به- صورت زیر واکنش می‌کنند:



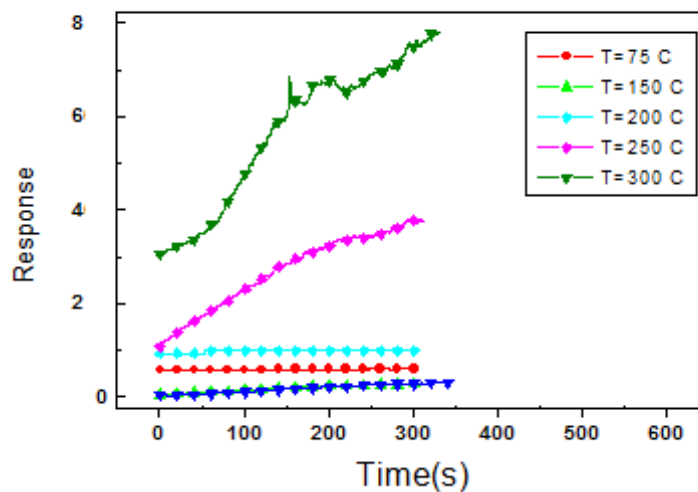
برهم‌کنش گونه‌ی گاز احیاکننده با اکسیژن‌های جذب شیمیایی شده، باعث آزاد شدن الکترون‌های گیرافتاده می‌شود و در نتیجه باعث افزایش چگالی حامل‌های بار در حجم لایه‌ی حساس SnO_2 می‌شود. افزایش چگالی الکترون‌ها در نوار هدایت در لایه‌ی SnO_2 باعث کاهش مقاومت حسگر در حضور گاز

1- spillover

احیاکننده می‌شود. شکل ۵-۶ حساسیت حسگر A به گاز LPG را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. همان طور که می‌بینید ماکزیمم حساسیت در دمای 250°C به دست آمده‌است.

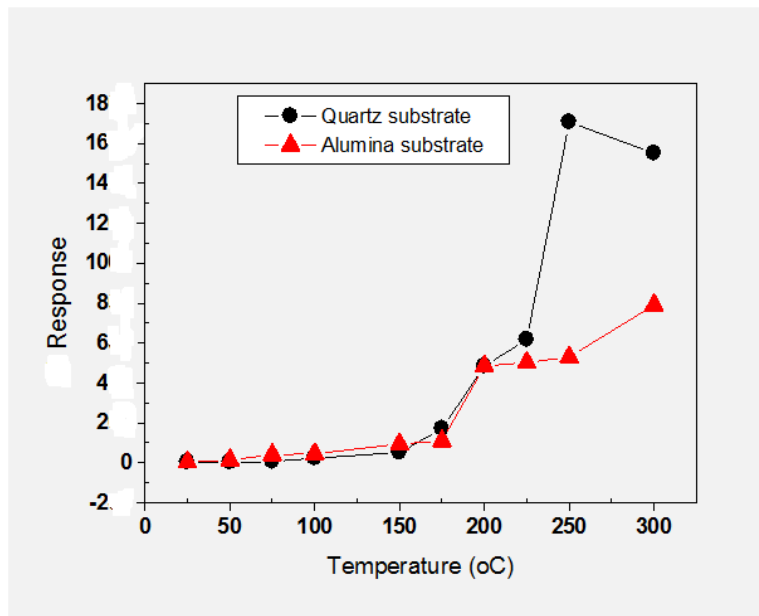


شکل ۵-۶: حساسیت حسگر A به گاز LPG در دماهای مختلف



شکل ۵-۷: حساسیت حسگر B به گاز LPG در دماهای مختلف

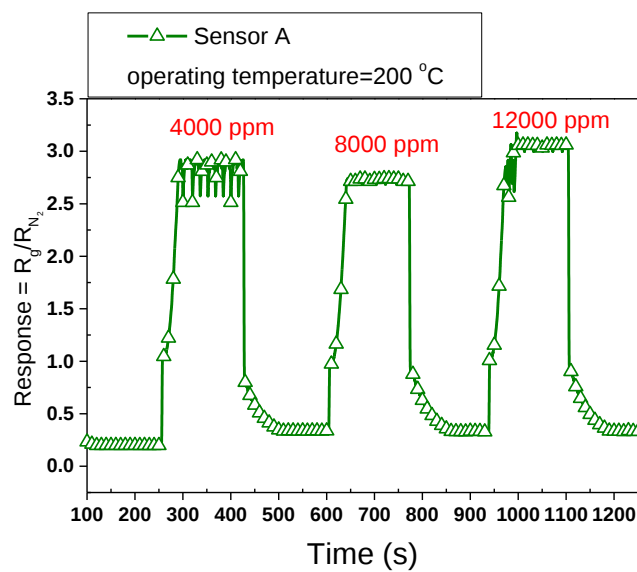
شکل ۵-۷ حساسیت حسگر B به ۱۰۰۰ ppm گاز LPG را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. همان طور که می‌بینید ماکزیمم حساسیت در دمای ۳۰۰°C به دست آمده‌است.



شکل ۵-۸: مقایسه‌ی اثر دما بر پاسخ حسگر برای حسگرهای A, B

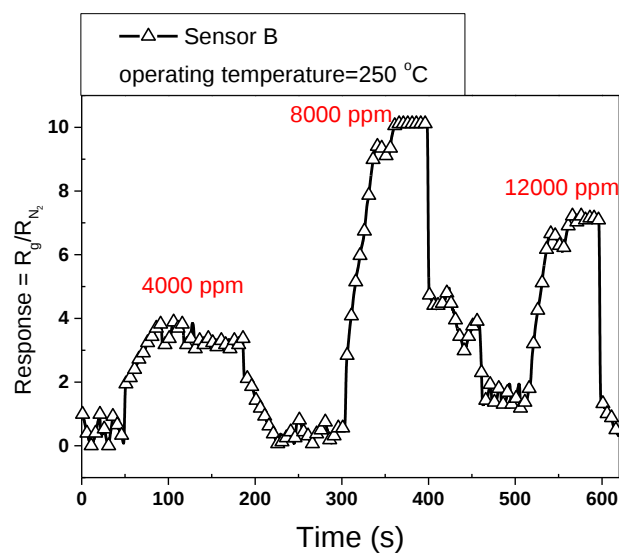
با توجه به شکل ۵-۸، افزایش دما باعث افزایش حساسیت نانوسیم‌های SnO_2 می‌شود و اثر این افزایش حساسیت بر حساسیت حسگر A مشهودتر است.

در ادامه به پاسخ حسگرهای ساخته شده به بخار اتانول پرداخته و حساسیت هر حسگر نسبت به هر دو گاز LPG و بخار اتانول را با هم مقایسه کرده‌ایم. به منظور مقایسه حساسیت حسگرها به هر دو گاز، ابتدا شرایط بهینه اعم از دمای کار و کمترین غلظت ممکن آشکارسازی شده توسط حسگر را به دست آورده، سپس این شرایط بهینه را با هم مقایسه کرده‌ایم.



شکل ۵-۹: حساسیت حسگر A به بخار اتانول در دمای کار ۲۰۰ °C

در شکل‌های ۵-۹ و ۵-۱۰ اثر غلظت گاز هدف بر حساسیت هر دو حسگر A و B در دمای کار مربوطه نشان داده شده‌است. قابل رویت است که در حسگرهای مقاومتی با افزایش غلظت گاز هدف تا یک غلظت آستانه، حسگر به حالت اشباع رسیده است و پس از آن با افزایش غلظت گاز حساسیت حسگر تغییر قابل توجهی نخواهد کرد.



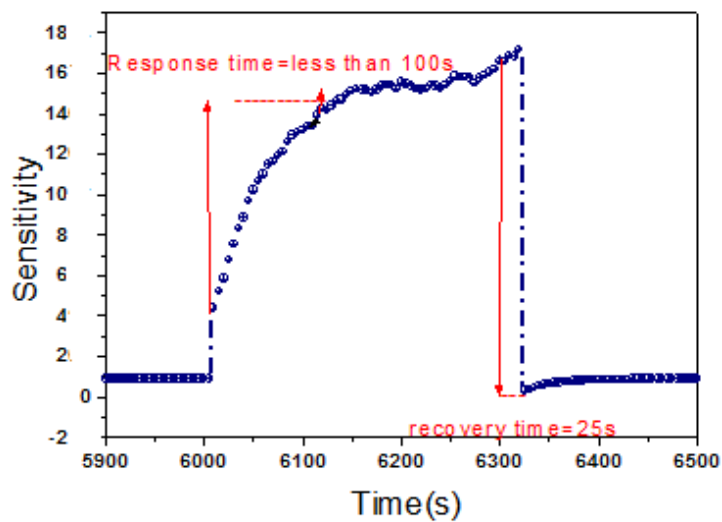
شکل ۵-۱۰: حساسیت حسگر B به بخار اتانول در دمای کار ۲۵۰ °C

۵-۶ زمان پاسخ و بازیابی حسگر نانوساختار SnO₂ سنتز شده به روش CVD

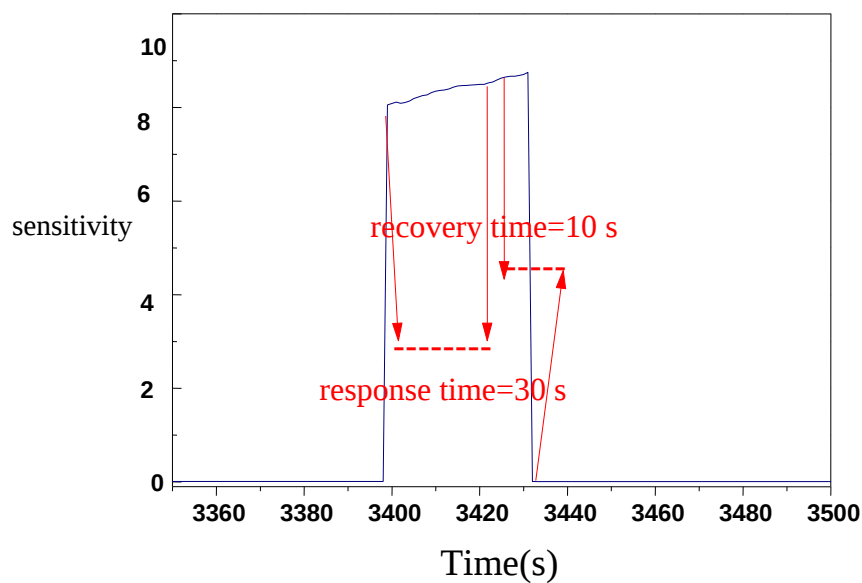
۵-۶-۱ زمان پاسخ و بازیابی حسگر نانوساختار SnO₂ برای گاز LPG

زمان پاسخ (بازگشت) به صورت مدت زمانی که نیاز است تا تغییرات مقاومت قطعه از ۱۰٪ (۹۰٪) به ۹۰٪ (۱۰٪) مقدار تعادلی خود در حضور گاز اکسیدکننده (احیا کننده) برسد، تعریف می شود. مهم ترین ویژگی حسگرهای گازی نانوساختار، پاسخ سریع آن ها به حضور گاز است. یکی از مهم ترین دستاوردهای این پروژه، ساخت حسگرهای گازی بر پایه ی نانوسیم های SnO₂ با زمان پاسخ بسیار سریع در حد چند ثانیه می باشد.

زمان پاسخ و بازیابی برای هر دو حسگر ساخته شده، محاسبه شده است. مطابق شکل ۵-۱۱ زمان پاسخ حسگر A به ۱۰۰۰ppm گاز LPG در دمای کار ۲۵۰°C، کمتر از صد ثانیه است. زمان بازیابی برای این حسگر ۲۵ ثانیه به دست آمده است.



شکل ۵-۱۱: زمان پاسخ و بازیابی حسگر A نسبت به ۱۰۰۰ppm گاز مایع



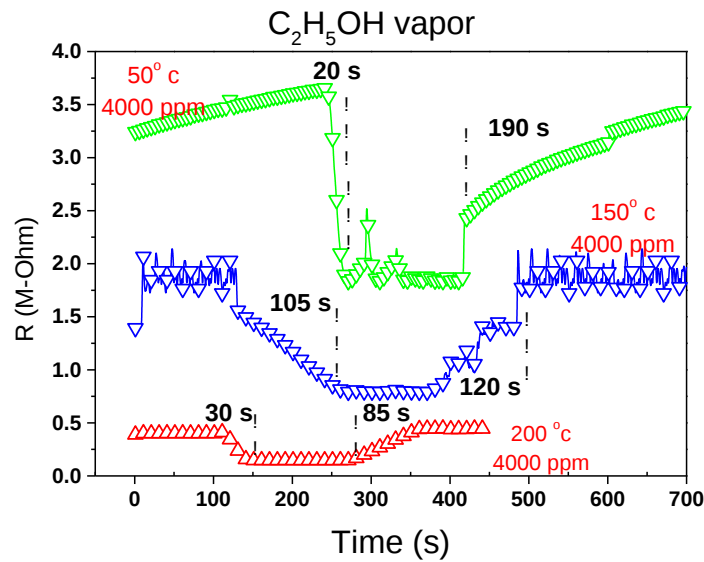
شکل ۵-۱۲: زمان پاسخ و بازیابی حسگر B نسبت به ۱۰۰۰ppm گاز LPG

با توجه به شکل ۵-۱۲ زمان پاسخ و بازیابی برای حسگر B نسبت به ۱۰۰۰ppm گاز LPG به ترتیب

۳۰s و ۱۰s به دست آمد.

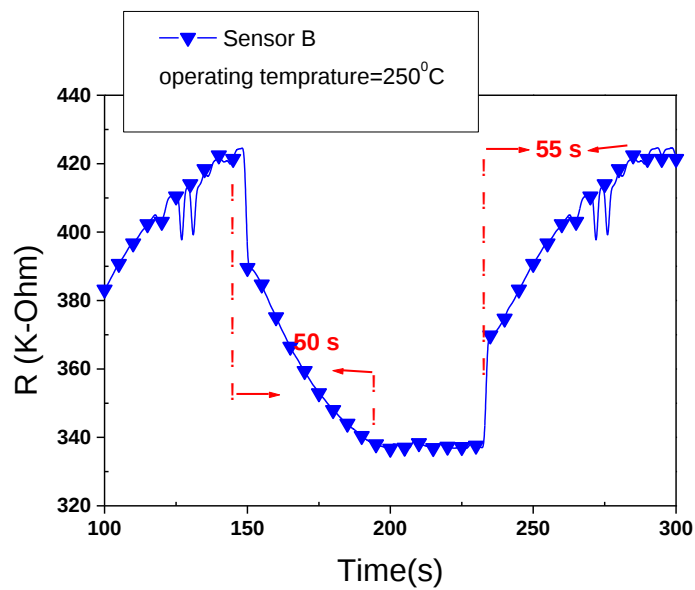
۵-۶-۲ زمان پاسخ و بازیابی بخار اتانول

زمان پاسخ و بازیابی برای هر دو حسگر ساخته شده، محاسبه شده است. مطابق شکل ۵-۱۳ زمان پاسخ حسگر A به ۴۰۰۰ ppm بخار اتانول در دماهای کار مختلف، به دست آمده است.



شکل ۵-۱۳: زمان پاسخ و بازیابی حسگر A در دماهای مختلف به ۴۰۰۰ ppm بخار اتانول

با اندازه‌گیری‌های حسگری انجام شده در این پروژه، موفق شدیم دمای کار مناسب برای هر حسگر را شناسایی کنیم و به زمان پاسخ و بازیابی بسیار کوتاهی در این دماها دست یابیم. همان‌طور که در شکل ۵-۱۴ می‌بینید زمان پاسخ و بازیابی برای حسگر B حدود ۵۰ s به دست آمده است.



شکل ۵-۱۴: زمان پاسخ و بازیابی حسگر A به بخار اتانول ۴۰۰۰ ppm

۷-۵ گزینش گاز

همان‌طور که در فصل اول توضیح داده شد، یکی از پارامترهای مهم در سنجش حسگرهای گازی، گزینش گاز در آن‌هاست 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 (معادله ۲-۲) تعریف می‌شود.

گزینش گاز نیز با دما تغییر می‌کند. جدول ۲-۵، گزینش گاز برای حسگرهای A و B را در دماهای مختلف نشان می‌دهد.

جدول ۵-۲: گزینش بخار اتانول نسبت به گاز مایع در دماهای مختلف برای حسگر A , B

گزینش گاز اتانول نسبت به LPG	حسگر A	حسگر B
در دمای 100°C	۰/۶	۰/۸۴
در دمای 200°C	۰/۳۷	۰/۹
در دمای 300°C	۲/۷	۰/۷۷

با توجه به جدول ۵-۲ می‌توان نتیجه گرفت که نانوسیم‌های SnO_2 می‌تواند بخار اتانول را با قدرت تشخیص نسبتاً بالایی شناسایی کند که این یکی از نقاط قوت حسگر نانوسیم‌های SnO_2 محسوب می‌شود.

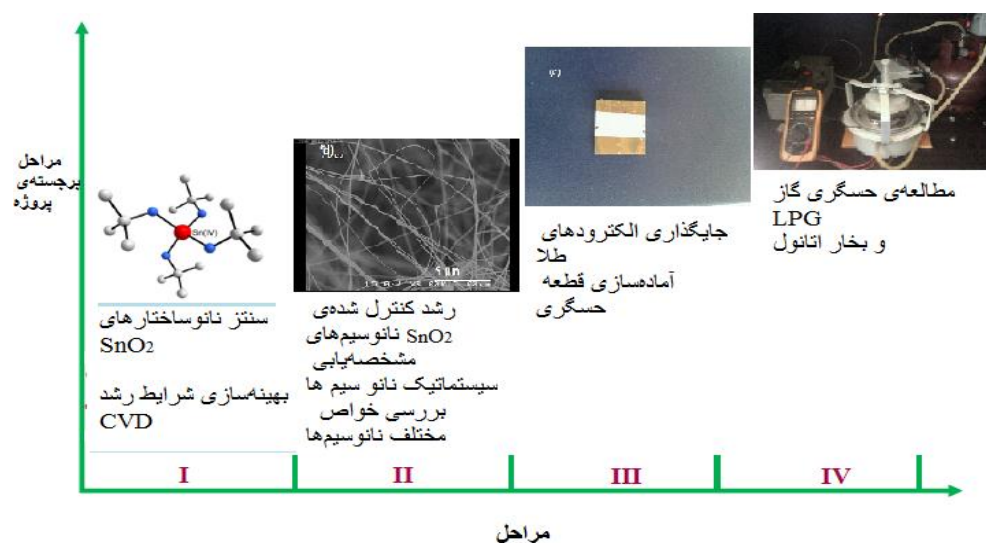
۵-۷ بحث و نتیجه گیری

۵-۷-۱ خلاصه‌ای از نانوساختارهای SnO_2 و خواص حسگری آنها

بنابر خواص فیزیکی جدیدی مانند سختی بالا، هدایت گرمایی بالا، گاف نواری پهن و غیره ...، امروزه نانوساختارهای یک بعدی مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند. اما، در قلب تحقیقات فیزیکی و شیمیایی این ساختارها دو سوال مهم نهفته است:

- (۱) چگونه می‌توان نانوساختارهای یک بعدی را سنتز کرد که ابعاد و اندازه‌ی آنها قابل کنترل باشد؟
- (۲) خواص و پتانسیل فیزیکی ذاتی نانوساختارهای یک بعدی چیست؟

برای پاسخ به این دو سوال در این پروژه، تحقیقات در چهار مرحله صورت گرفت (شکل ۵-۵) که شامل پروسه‌ی رشد و سنتز نانوساختارهای یک بعدی اکسید قلع و بررسی خواص و توسعه‌ی کاربرد آن-ها بوده است.



شکل ۵-۱۵: مراحل برجسته‌ی انجام شده در پروژه

بنابر بر چهارچوب تحقیقاتی ذکر شده در بالا، این پروژه را می‌توان چنین خلاصه کرد:

(۱) نانوسیم‌های SnO_2 با کیفیتی عالی در دمای نسبتاً بالایی (حدود 1000°C) رشد داده شدند که لایه نانوسیم‌های SnO_2 تک‌کریستالی و بسیار چگال بود. ترکیب مد رشد VLS با روش CVD، به ما اجازه‌ی کنترل ابعاد و اندازه‌ی نانوسیم‌های SnO_2 را داد. اثرات پارامترهای رشد اعم از دمای رسوب‌دهی، دمای چشمه، اندازه‌ی ذرات کاتالیزور، آهنگ رشد و فاصله زیرلایه‌ها تا چشمه بر اندازه، مورفولوژی و ابعاد نانوسیم‌های تک‌کریستال و چگال SnO_2 به صورت سیستماتیک مطالعه شد و خواص فیزیکی آن‌ها مانند PL و حسگر گازی بررسی شد.

(۲) مهم‌ترین دستاورد این پروژه رشد موفقیت‌آمیز نانوسیم‌های SnO_2 با کیفیت و تراکم بالا بر روی زیرلایه‌های مختلف مانند کوارتز، آلومینا و سیلیکن (۰،۰،۱) است که تصاویر SEM و TEM آن را تصدیق می‌کنند. شرایط رشد بهینه برای هر کدام از این مواد بدست آمده است. ساخت حسگرگازی بر پایه‌ی نانوسیم‌های SnO_2 و بررسی خواص حسگری آن برای دو گاز مهم و پر کاربرد در صنایع و منازل مانند گاز مایع LPG و بخار اتانول. در این پروژه اثر دما بر حساسیت حسگرهای ساخته شده بررسی شد و کمترین غلظت قابل شناسایی توسط حسگر معرفی شد.

(۳) قدرت گزینندگی گاز در حسگرهای نانوسیم‌های SnO_2 بررسی شد که با توجه به نتایج بدست آمده، حسگرهای تولید شده نسبت به بخار اتانول انتخابگر هستند که این دستاورد بازگشای دریچه‌ی تجارت و صنعت بر روی این نسل از حسگرهاست.

۵-۸ چشم‌انداز آینده

در این پروژه به بررسی نانوساختارهای یک بعدی اکسید قلع و خواص حسگری آن‌ها پرداخته شد. در حین انجام این تحقیقات، چندین زمینه‌ی جذاب برای تحقیق یافته شد. بنابراین امیدواریم برای دیگر محققانی که سعی در ادامه دادن این تحقیق دارند این زمینه‌ها جالب توجه باشد:

(۱) با نگاهی به جلو، ما معتقدیم که نانو ساختارهای یک بعدی شانس بالایی در بحث و بررسی میان گروه‌های مختلف تحقیقاتی در سراسر دنیا دارند. پتانسیل تکنیکی و علمی نانو ساختارهای یک بعدی، آینده‌ی این ساختارها در علم و فناوری نانو را روشن می‌سازد و انقلاب تکنولوژیکی را در عرصه‌ی علوم زندگی، بهداشت، فناوری اطلاعات و علم انرژی را موجب می‌شوند.

(۲) اصلاح سطح لایه‌های حسگر گازی (مواد نانوساختار) با استفاده از کاتالیزورهای فلزی مانند Pt و Pd می‌تواند حساسیت حسگرهای گازی نانوساختار را افزایش دهد.

۳) بهینه سازی این حسگرهای نانوساختار به خصوص با هدف پایداری طولانی مدت. بنابراین تحقیقاتی می تواند در زمینه ی ماندگاری این حسگرها انجام شود.

۴) نانوساختارهای SnO_2 با آرایش فلزی موضوع جالبی است که می تواند از کاندیدای مناسبی برای نانوحسگرهای گازی در دمای اتاق یا دماهای بالاتر باشد.

هنوز ملاحظات زیاد دیگری وجود دارد که می توانند عملکرد حسگرهای گازی مورد مطالعه در این پایان نامه را بهبود بخشند. تحقیقات بیشتری برای پایداری و تکرار پذیری سنتز نانوساختارها نیاز است تا روش های سنتز این نانو ساختار برای تولید صنعتی و استفاده از آنها رایج شود.

ما قویا معتقدیم که اگر حسگرهای گازی نانوساختار مورد مطالعه در این پروژه، بیشتر بهینه سازی شوند، عملکرد آنها در جهت تجاری شدن بسیار مناسب خواهد بود.

- [1]. Z. L. Wang, 2000, Nanomaterials for Nanoscience and Nanotechnology (edited by Z. L. Wang), Wiley-VCH,
- [2]. Y. Yin, G. Zhang, Y. N. Xia, 2002, Adv. Funct. Mater., 12, 293.
- [3]. C. Tatsuyama, S. Ichimura, 1976, Jpn. J. Appl. Phys., 15, 843.
- [4]. C. N. R. Rao, F. L. Deepak, G. Gundiah, A. Govindaraj, 2003, Prog. Solid State Chem., 31, 5.
- [5]. Jun Pan, 2010, Chemical Vapor Deposition of One Dimensional Tin Oxide Nanostructures: Structural Studies, Surface Modifications and Device Applications, Ph.D thesis.
- [6]. H. Adhikari, A. F. Marshall, C. E. D. Chidsey, P. C. McIntyre, 2006, Nano Lett., 6, 318.
- [7]. H. W. Ra, K. S. Choi, J. H. Kim, Y. B. Hahn, Y. H. Im, 2008, Small, 4, 1105
- [8]. R. S. Wagner, W. C. Ellis, 1964, Appl. Phys. Lett., 4, 89.
- [9]. S. Kodambaka, J. B. Honnon, R. M. Tromp, F. M. Ross, 2006, Nano Lett., 6, 1292.
- [10]. Y. Y. Wu, P. D. Yang, 2001, J. Am. Chem. Soc., 123, 3165.
- [11]. R. S. Wagner, 1970, Whisker Technology, Wiley, New York,.
- [12]. Z. Y. Fan, D. W. Wang, P. C. Chang, W. Y. Tseng, J. G. Lu, 2004, Appl. Phys. Lett., 85, 5923.
- [13]. (a) P. C. Chang, Z. Y. Fan, D. W. Wang, W. Y. Tseng, W. A. Chiou, J. Hong, J. G. Lu, 2004, Chem. Mater., 16, 5133
- [14]. C. J. Lee, T. J. Lee, S. C. Lyu, Y. Zhang, H. Ruh, H. J. Lee, 2001, Appl. Phys. Lett., 81, 3846.
- [15]. S. T. Shishiyau, T. S. Shishiyau, O. I. Lupan, 2005, Sens. Actuators B, 107, 379.
- [16]. Z. Y. Fan, J. G. Lu, 2005, Appl. Phys. Lett., 86, 123510.
- [17]. R. Ramamoorthy, P. K. Dutta, S. A. Akbar, 2003, J. Mater. Sci., 38, 4271
- [18]. G. Faglia, P. Nelli, G. Sberveglieri, 1994, Sens. Actuators B, 19, 497.
- [19]. B. Gates, B. Mayers, B. Cattle, Y. Xia, 2002, Adv. Funct. Mater., 12, 219.
- [20]. X. H. Huang, G. H. Li, X. C. Dou, L. Li, 2009, J. Appl. Phys., 105, 084306
- [21]. Z. A. Hu, T. Xu, R. J. Liu, H. L. Li, 2004, Mater. Sci. Eng. A, 371, 236.

[۲۲] یاسر ارجمند، رشد نانوساختارهای اکسید روی به روش اسپری پایرولیزیز-تبخیر حرارتی پایان نامه کارشناسی ارشد،

دانشگاه صنعتی شاهرود، تیرماه ۱۳۹۰.

- [23]. Timothy H. Gfroerer, 2000, Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interface, Encyclopedia of Analytical Chemistry.
- [24]. Wöllenstein, J.; Plescher, G.; Kuhner, G.; Böttner, H.; Niemeyer, D.; Williams, D. E., 2002, IEEE Sens. J. 2, 403-408.
- [25]. Sato, H.; Yoshimine, K.; Otsuka, T.; Shoji, S. J. , 2007, Micromech. Microeng. 17, 909-914.
- [26]. Mintang Liu, 2010, Synthesis of ZnO Nanowires and Applications as Gas Sensors, A Thesis Submitted to the College of Graduate Studies and Research, University of Saskatchewan Saskatoon.
- [۲۷] محمدباقر رحمانی، ساخت حسگرهای گازی اکسید-فلز و بررسی اثر ناخالصی‌ها در افزایش حساسیت آن‌ها به گاز هیدروژن، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه فردوسی مشهد، شهریور ۱۳۸۳.
- [28]. N. Barsan, U. Weimar, 2003, Journal of Physics: Condensed Matter, 15 (20),, p. R813
- [29]. vorgelegt von, 2005, Characterisation and Functionality of SnO Gas Sensors Using Vibrational Spectroscopy.
- [30]. N. Barsan, U. Weimar, 2002, Journal of Electroceramics, 7, p. 143
- [31]. G. Heiland, D. Kohl, Physical and Chemical Aspects of Oxidic Semiconductor Gas Sensors, Seiyama (ed.) Chemical Sensor Technology, Vol. 1, Kodansha Ltd, Tokyo in Cooperation with Elsevier Science Publisher, Ch. 2 p. 15-38
- [32]. A. Zecchina, S. Coluccia, L. Cerruti, E. Borello, 1971, Journal of Physical Chemistry, 75, 18, p. 2783
- [33]. D. E. Cox, T. B. Freyberger, S. Semancik, 1988, Physical Reviews B, 38, p. 335
- [34]. N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishigawa, T. Seiyama, 1979, Surface Science, 86, p. 366
- [35]. J. P. Joly, L. Gonszales-Cruz, Y. Arnaud, 1986, Bulletin de la Societe Chimique de France, 11.
- [36]. S. Lenaerts, M. Honore, G. Huyberegts, J. Roggen, G. Maes, 1994, Sensors and Actuators B, 18-19, p. 478
- [37]. Yamazoe, N. New approaches for improving semiconductor gas sensors, 1991, Sens. Actuat. B , 5, 7-19.
- [38]. Comini, E.; Baratto, C.; Faglia, G.; Ferroni, M.; Vomiero, A.; Sberveglieri, G. 2009, Quasi-one dimensional metal oxide semiconductors: Preparation, characterization and application as chemical sensors. Prog.Mater. Sci., 54, 1-67.

- [39]. Seiyama, T.; Kato, A.; Fulishi, K.; Nagatani, M. 1962, A new detector for gaseous components using semiconductive thin films. *Anal. Chem.* 34, 1502–1503.
- [40]. Kyoung Jin Choi, Ho Won Jang, 2010, One-Dimensional Oxide Nanostructures as Gas-Sensing Materials: Review and Issues, *Sensors*, 10, 4083-4099
- [41]. Qi, Q.; Zhang, T.; Yu, Q.J.; Wang, R.; Zeng, Y.; Liu, L.; Yang, H.B. 2008, Properties of humidity sensing ZnO nanorods-base sensor fabricated by screen-printing. *Sens. Actuat.B.* ,133, 638-643.
- [42]. Hsueh, T.J.; Chen, Y.W.; Chang, S.J.; Wang, S.F.; Hsu, C.L.; Lin, Y.R.; Lin, T.S.; Chen, I.C. 2007, ZnO nanowire-based CO sensors prepared on patterned ZnO: Ga/SiO₂/Si templates. *Sens. Actuat.B.* ,125, 498-503.
- [43]. Jung, T.H.; Kwon, S.I.; Park, J.H.; Lim, D.G.; Choi, Y.J.; Park, J.G. 2008, SnO₂ nanowires bridged across trenched electrodes and their gas-sensing characteristics. *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Proc.*, 91, 707-710.
- [44]. Wan, Q.; Li, Q.H.; Chen, Y.J.; Wang, T.H.; He, X.L.; Li, J.P.; Lin, C.L. 2004, Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors. *Appl. Phys. Lett.* 84, 3654-3657.
- [45]. Cheng, Y.; Xiong, P.; Fields, L.; Zheng, J.P.; Yang, R.S.; Wang, Z.L. 2006, Intrinsic characteristics of semiconducting oxide nanobelt field-effect transistors. *Appl. Phys. Lett.* 89, 093114.
- [46]. Arnold, M.S.; Avouris, P.; Pan, Z.W.; Wang, Z.L. 2003, Field-effect transistors based on single semiconducting oxide nanobelts. *J. Phys. Chem. B*, 107, 659–663.
- [47]. Xu, J.H.; Wu, N.Q.; Jiang, C.B.; Zhao, M.H.; Li, J.; Wei, Y.G.; Mao, S.X. 2006, Impedance characterization of ZnO nanobelt/Pd Schottky contacts in ammonia. *Small*, 2, 1458-1461.
- [48]. Zhang, N.; Yu, K.; Li, L.J., Zhu, Z.Q. 2008, Investigation of electrical and ammonia sensing characteristics of Schottky barrier diode based on a single ultra-long ZnO nanorod. *Appl. Surf. Sci.*, 254, 5736-5740.
- [49]. Kim, I.D.; Rothschild, A.; Lee, B.H.; Kim, D.Y.; Jo, S.M. Tuller, H.L. 2006, Ultrasensitive Chemiresistors Based on Electrospun TiO₂ Nanofibers. *Nano Lett.*, 6, 2009-2013.
- [50]. Pan, Z.W.; Dai, Z.R.; Wang, Z.L. 2001, Nanobelts of semiconducting oxides. *Science*, 291,1947-1949.

- [51]. Ahn, M.W.; Park, K.S.; Heo, J.H.; Park, J.G.; Kim, D.W.; Choi, K.J.; Lee, J.H.; Hong, S.H. 2008, Gas sensing properties of defect-controlled ZnO-nanowire gas sensor. *Appl. Phys. Lett.*, 93, 263103
- [52]. Wan, Q.; Li, Q.H.; Chen, Y.J.; Wang, T.H.; He, X.L.; Li, J.P.; Lin, C.L. 2004, Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors. *Appl. Phys. Lett.*, 84, 3654-3657.
- [53]. Sysoev, V.V.; Button, B.K.; Wepsiec, K.; Dmitriev, S.; Kolmakov, A. 2006, Toward the Nanoscopic “Electronic Nose”: Hydrogen vs Carbon Monoxide Discrimination with an Array of Individual Metal Oxide Nano- and Mesowire Sensors. *Nano Lett.*, 6, 1584-1588.
- [54]. Wang, B.; Zhu, L.F.; Yang, Y.H. 2008, Fabrication of a SnO₂ nanowire gas sensor and sensor performance for hydrogen. *J. Phys. Chem. C*, 112, 6643-6647.
- [55]. B. Y. Zong, Y. H. Wu, G. H. Han, B. J. Yang, P. Luo, L. Wang, J. J. Oiu, K. B. Li, 2005, *Chem. Mater.*, 17, 1515
- [56]. Huang, H.; Lee, Y.C.; Tan, O.K., 2009, High sensitivity SnO₂ single-nanorod sensors for the detection of H₂ gas at low temperature. *Nanotechnology*, 20, 115501.
- [57]. Kuang, Q.; Lao, C.S.; Wang, Z.L.; Xie, Z.X.; Zheng, L.S. 2007, High-sensitivity humidity sensor based on a single SnO₂ nanowire. *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 6070-6071.
- [58]. Chu, X.F.; Wang, C.H.; Jiang, D.L. Chen, M.Z. 2004, Ethanol sensor based on indium oxide nanowires prepared by carbothermal reduction reaction. *Chem. Phys. Lett.*, 399, 461-464.
- [59]. Kaur, M.; Jain, N.; Sharma, K.; Bhattacharya, S.; Roy, M.; Tyagi, A.K.; Gupta, S.K.; Yakhmi, J.V. 2009, Room-temperature H₂S gas sensing at ppb level by single crystal In₂O₃ whiskers. *Sens. Actuat. B*. 2008, 133, 456-461. *Sensors*, 9, 9922
- [60]. Xu, P.C.; Cheng, Z.X.; Pan, Q.Y.; Xu, J.Q.; Xiang, Q.; Yu, W.J.; Chu, Y.L. 2008, High aspect ratio In₂O₃ nanowires: Synthesis, mechanism and NO₂ gas-sensing properties. *Sens. Actuat. B*, 130, 802-808.
- [61]. Zeng, Z.M.; Wang, K.; Zhang, Z.X.; Chen J.J.; Zhou, W.L. 2009, The detection of H₂S at room temperature by using individual indium oxide nanowire transistors. *Nanotechnology*, 20, 045503.
- [62]. Xu, J.Q.; Chen Y.P.; Shen, J.N. 2008, Ethanol sensor based on hexagonal indium oxide nanorods prepared by solvothermal methods. *Mater.Lett.*, 62, 1363-1365.

- [63]. Wang, H.T.; Kang, B.S.; Ren, F.; Tien, L.C.; Sadik, P.W.; Norton, D.P.; Pearton, S.J.; Lin, J.S., 2005, Hydrogen-selective sensing at room temperature with ZnO nanorods. *Appl. Phys. Lett.*, 86, 243503.
- [64]. Wang, C.H.; Chu, X.F.; Wu, M.W., 2006, Detection of H₂S down to ppb levels at room temperature using sensors based on ZnO nanorods. *Sens. Actuat. B.*, 113, 320-323.
- [65]. Yang, Z.; Li, L.M.; Wan, Q., 2008, High-performance ethanol sensing based on an aligned assembly of ZnO nanorods. *Sens. Actuators B*, 135, 57-60
- [66]. Cao, Y.L.; Hu, P.F.; Pan, W.Y.; Huang, Y.D.; Jia, D.Z., 2008, Methanal and xylene sensors based on ZnO nanoparticles and nanorods prepared by room-temperature solid-state chemical reaction. *Sens. Actuat. B*, 134, 462-466.
- [67]. Ge, C.Q.; Bai, Z.K.; Hu, M.L. 2008, Preparation and gas-sensing property of ZnO nanorod-bundle thin films. *Mater. Lett.*, 62, 2307-2310.
- [68]. Lupan, O.; Chai, G.; Chow, L. 2008, Novel hydrogen gas sensor based on single ZnO nanorod. *Microelectr. Eng.*, 85, 2220-2225.
- [69]. Rout, C.S.; Hegde, M.; Rao, C.N.R. 2008, H₂S sensors based on tungsten oxide nanostructures. *Sens. Actuat. B*, 128, 488-493.
- [70]. Zhao, Y.M.; Zhu, Y.Q., 2009, Room temperature ammonia sensing properties of W₁₈O₄₉ nanowires, *Sens. Actuat. B*, 137, 27-31.
- [71]. Liu, Z.F.; Yamazaki, T.; Shen, Y., 2007, Room temperature gas sensing of p-type TeO₂ nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 90, 173119.
- [72]. Kim, Y.S.; Hwang, I.S.; Kim, S.J., 2008, CuO nanowire gas sensors for air quality control in automotive cabin. *Sens. Actuat. B*, 135, 298-303.
- [73]. Gou, X.L.; Wang, G.X.; Yang, J.S.; Park, J.; Wexler, D., 2008, Chemical synthesis, characterisation and gas sensing performance of copper oxide nanoribbons. *J. Mater. Chem.*, 18, 965-969.
- [74]. Guo, Z.; Li, M.L.; Liu, J.H. 2008, Highly porous CdO nanowires: preparation based on hydroxy- and carbonate-containing cadmium compound precursor nanowires, gas sensing and optical properties. *Nanotechnology*, 19, 245611.
- [75]. Zhang, Y.; Xu, J.Q.; Xiang, Q.; Li, H.; Pan, Q.Y.; Xu, P.C. 2009, Brush-Like Hierarchical ZnO Nanostructures: Synthesis, photoluminescence and gas sensor properties. *J. Phys. Chem. C*, 113, 3430-3435.

- [76]. Zhang, N.; Yu, K.; Li, Q. Wan, Q. , 2008, Room-temperature high-sensitivity H₂S gas sensor based on dendritic ZnO nanostructures with macroscale in appearance. *J. Appl. Phys.*, 103, 104305.
- [77]. M. Ohring, 1992, *The Materials Science Of Thin Films*, Academic, San Diego,
- [78]. (a) X. G. Wen, S. H. Wang, Y. Ding, Z. L. Wang, S. Yang, 2005, *J. Phys. Chem. B*, 109, 215
- [79]. D. Calestani, M. Zha, A. Zappettini, L. Lazzarini, G. Salviati , L. Zanotti, G. Sberveglieri, 2005, *Mater. Sci. Eng. C*, 25, 625.
- [80]. A.R. Phani, S. Manorama, V.J. Rao, 1999, Preparation, Characterization and electrical properties of SnO₂ based liquid petroleum gas sensor, *Mater. Chem. Phys.* 58 101–108.
- [81]. M.V. Vaishampayan, R.G. Deshmukh, I.S. Mulla, 2008, Influence of Pd doping on morphology and LPG response of SnO₂, *Sens. Actuators*, 131 665–672.
- [82]. .M.H.M. Reddy, A.N. Chandorkar, 1999, E-beam deposited SnO₂, Pt–SnO₂ and Pd–SnO₂ thin film LPG, *Thin Solid Films* 349, 260–265.
- [83]. M.S. Wagh, G.H. Jain, D.R. Patil, S.A. Patil, L.A. Patil, 2007 , Surface customization of SnO₂ thick films using RuO₂ as a surfactant for the LPG response, *Sens. Actuators B* 122 357–364.
- [84]. B. Thomas, S. Benoy, K.K. Radha, 2008 , Influence of Cs doping in spray deposited SnO₂ thin films for LPG sensors, *Sens. Actuators B* 133, 404–413.
- [85]. TGS 2612 - for the detection of Methane and LP Gas, Figaro

مقالات منتشر شده

حسگری گاز مایع (LPG) به وسیله ی حسگر نانو ساختار SnO_2

برزگر، مریم^۱؛ رحمانی، محمدباقر^۱؛ خاکزاد قرا ملکی، میلاد^۲؛ هراتی زاده، حمید^۱

^۱ دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، ۳۶۱۹۹۵۱۶۱، شاهرود

^۲ دانشکده برق و رباتیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، ۳۶۱۹۹۵۱۶۱، شاهرود

چکیده

بدلیل اهمیت حسگری گازهای قابل اشتعال از جمله گاز مایع (Liquefied Petroleum Gas (LPG بویژه در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی و نیز توسعه حسگرهای جدید بر پایه فناوری نانو، حسگر نانو ساختار اکسید قلع طراحی و ساخته شد و برای سنجش گاز مایع مورد استفاده قرار گرفت. به این منظور، نانو میله ها و نانو سیم های SnO_2 به عنوان ماده حسگری به روش چگالش بخار شیمیایی (CVC) در یک کوره الکتریکی افقی دو ناحیه ای رشد داده شد و سپس جهت تکمیل آن، به کمک سیستم تبخیر حرارتی الکتروود گذاری شد. سیستم حسگری گاز متشکل از مخزن گاز، راکتور تست، فلو کنترلر، هیتر برقی، کنترلر دما، اتصالات و شیرآلات طراحی و ساخته شد. حساسیت حسگر برای LPG اندازه گیری شد. حساسیت حسگر گازی نانو میله SnO_2 برای گستره ی دمایی 25°C تا 400°C اندازه گیری و محاسبه شد. در این مقاله تغییرات حساسیت حسگر بر حسب دما و جنس زیر لایه نانو میله های اکسید قلع گزارش شده است.

Liquefied Petroleum gas (LPG) sensing by Tin Oxide nanostructure sensor

Barzegar, Maryam¹; Rahmani, Mohamad Bagher¹; Khakzad Gharamaleki, Milad²; Haratizadeh,

¹ Department of Physics, Shahrood University of Technology, 3619995161, Shahrood

² Department of Robotic & Electrical Engering, Shahrood University of Technology, 3619995161, Shahrood,

Abstract

Sense of the flammable gases such as Liquefied Petroleum GAS (LPG) is a great interest for gas and petroleum industries. Recently, nanostructured gas sensors were developed for using the flammable and toxic gases. Tin oxide (SnO_2) 1D nanostructures were successfully fabricated for gas sensor application by chemical vapor condensation (CVC) technique using a double zone electrical furnace. Alumina and quartz were used as substrate for SiO_2 1D-nanostructures. The response of the SnO_2 nanorod gas sensors was checked at different temperatures ranging from 25°C up to 400°C , to optimize the sensing efficiency. The results show that the sensitivity of nanorod gas sensor to Liquefied Petroleum GAS (LPG) depends on substrate material and working temperature.

PACS No. 81, 51

مقدمه

می کند [۱]. از آن زمان به بعد تعداد زیادی از مقالات به کاربرد نیمه رسانا های اکسید فلزی به عنوان حسگر گازی پرداختند. اخیرا

در سال ۱۹۶۲ سیاما و همکاران کشف کردند که رسانش اکسید روی به طور قابل توجهی در حضور گاز نسبت به هوا تغییر

بخش تجربی

حسگر ساخته شده یک حسگر گازی مقاومتی است که ماده فعال آن از نانو میله های SnO_2 رشد داده شده بر روی زیر لایه های عایق کوارتز و یا آلومینا تشکیل شده است. جهت رشد این مواد از یک کوره الکتریکی دو ناحیه ای تحت اتمسفر گازی خاص که در آزمایشگاه نانو دانشگاه صنعتی شاهرود ساخته شده و قابلیت اتصال به سیستم خلاء را دارد، استفاده شده است (شکل ۱).



شکل ۱- تصویر کوره الکتریکی افقی دو ناحیه ای تحت اتمسفر گازی و تحت خلاء جهت رشد نانو ساختارهای یک بعدی اکسید فلزی

در مرحله ساخت قطعه حسگری برای ایجاد اتصالات الکتریکی از طلا برای الکتروود گذاری استفاده شد و الکتروود گذاری توسط ماسک های دست ساز و سیستم تبخیر حرارتی (ساخت شرکت های داخلی) موجود در آزمایشگاه نانو دانشگاه صنعتی شاهرود انجام شد. الکتروودهای فلزی طلا با یک ماسک گذاری ساده روی نمونه هایی به ابعاد $1 \times 1 \text{ cm}$ با ضخامت 200 nm لایه نشانی شدند. به طوری که فاصله دو الکتروود از یکدیگر ۵ میلی متر و ابعاد هر الکتروود $10 \times 2.5 \text{ mm}$ می باشد.

سیستم حسگری متشکل از از مخزن گاز، راکتور تست، فلو کنترلر، هیتر برقی، کنترلر دما، اتصالات و شیرآلات طراحی و ساخته شد. راکتور تست گازی دارای یک محفظه ی شیشه ای است که اتصالات ورودی و خروجی گاز و اتصالات الکتریکی به مولتی متر در آن تعبیه شده است. داخل محفظه شیشه ای، یک هیتر قرار داده شده که دمای لازم برای کار را تامین می کند. دمای هیتر توسط کنترلر دست ساز کنترل می شود و جریان گاز از طریق کپسول

نانوساختارهای یک بعدی اکسیدهای فلزی مانند نانو سیم ها، نانو لوله ها و نانو میله ها توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده اند. به دلیل داشتن نسبت سطح به حجم بسیار بالا و همچنین تنوع کریستالی بالای این نانو ساختار های یک بعدی، یکی از مهمترین کاربرد های این ساختار ها حسگری گازهای شیمیایی است.

یکی دیگر از اکسیدهای فلزی یعنی اکسید قلع نیز پتانسیل بسیار خوبی برای حسگری گازها از خود نشان می دهد. در سال های اخیر SnO_2 گستره ی وسیعی از مقالات علمی در جهت کاربرد حسگرگازی را به اختصاص داده است و بر اساس آمار مقالات گزارش شده از سال ۲۰۰۲ تا ۲۰۱۰ حدود ۴۲٪ این مقالات به مطالعه کاربرد حسگر گازی SnO_2 پرداخته اند [۲]. قبلاً حسگرهای گازی SnO_2 به شکل لایه نازک ساخته شده اند. این حسگرهای لایه نازک تقریباً حساسیت قابل قبولی از خود نشان داده اند اگر چه که این حساسیت در مقایسه با حسگرهای نانو ساختار کمتر می باشد، اما از طرف دیگر زمان پاسخ این حسگرها بسیار زیاد است [۳]. در حالی که حسگرهای نانو ساختار یک بعدی نیمه رسانا به دلیل داشتن نسبت سطح به حجم بالا، این زمان پاسخ را کاهش داده اند. حسگرهای نانو ساختار یک بعدی فلزی از نظر کارایی بر لایه های نازک مزیت دارند بویژه اگر به جای روش های پر هزینه و زمان بری مانند لیتو گرافی پرتو الکترونی با روش های آسانتر و صنعتی قابل تهیه باشند. این موضوع امکان تجاری سازی این قطعات را بیش از پیش میسر می سازد. در صورتیکه در روش لیتو گرافی با پرتو الکترونی و روش های مشابه، امکان تجاری شدن و تولید انبوه این قطعات؛ هنوز به صورت سوال باقی مانده است [۴]. از جمله موارد کاربرد حسگرهای گازی در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی شناسایی گازهای قابل احتراق مانند گاز مایع می باشد. گاز مایع در ایران در فصول مختلف بین (۵۰-۹۰) درصد بوتان و (۵۰-۱۰۰) درصد پروپان و تا ۲٪ ترکیبات سنگین تر مثلاً پنتان دارد.

در این مقاله ما نانو میله های SnO_2 که به روش صنعتی و ارزان چگالش بخار شیمیایی (CVC) تهیه شده است را به عنوان ماده فعال در حسگر گازی به کار برده ایم و به مطالعه ی حسگری این قطعه نسبت به گاز مایع پرداخته ایم.

حاوی گاز و فلو کنترلرهای گازی وارد محفظه شیشه‌ای می‌شود و چون تست‌های حسگری به صورت دینامیکی انجام می‌شود جریان گاز از خروجی محفظه به بیرون هدایت می‌شود (شکل ۲). جهت تعیین مقاومت الکتریکی از یک اهم‌تر قابل اتصال به کامپیوتر استفاده شده‌است.



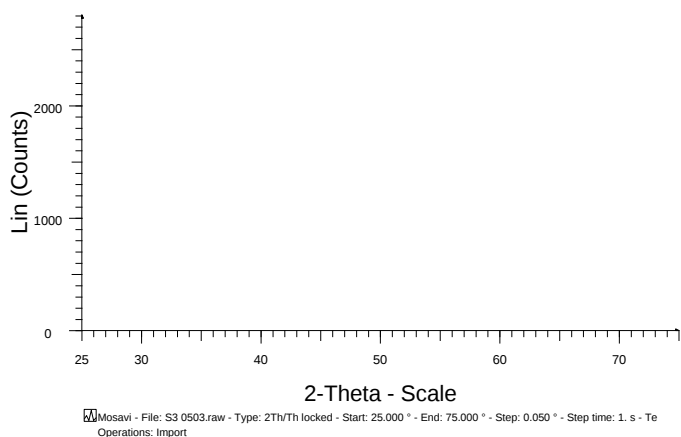
شکل ۲- تصویر سیستم حسگری گاز مورد استفاده در این پروژه

نتایج و بحث

نمونه‌های نانو ساختار اکسید قلع به روش چگالش از فاز بخار شیمیایی و به کمک کوره الکتریکی به روی زیر لایه‌های کوارتز و آلومینا رشد داده شدند. شکل ۳ تصویر SEM یکی از نمونه‌های رشد داده شده نانو میله اکسید قلع را نشان می‌دهد. طیف پراش پرتو ایکس نشان دهنده تشکیل کریستال های SnO_2 را تصدیق می‌کند (شکل ۴).



شکل ۳- تصویر SEM از نانو میله های رشد داده شده SnO_2



شکل ۴- پراش پرتو ایکس از نانو میله های SnO_2

پیک‌های SnO_2 مربوط به صفحات بلوری (۱۱۰) در حدود 26° ، (۱۰۱) در حدود 34° ، (۲۰۰) در حدود 37° ، (۱۱۱) در حدود 38.5° ، (۲۱۱) در حدود 52° ، (۲۲۰) در حدود 55° ، (۰۰۲) در حدود 58° ، (۳۱۰) در حدود 62° ، (۱۱۲) در حدود 65° و (۳۰۱) در حدود 66° در پراش پرتو ایکس در شکل ۴ قابل تشخیص است و شکل گیری فاز کریستالی اکسید قلع را تایید می‌کند.

برای تعیین حسگری گاز مایع (LPG) مقاومت نمونه را در هوای معمولی و در حضور گازهای نیتروژن و LPG به وسیله ی مولتی متر دیجیتال در هر ۱ ثانیه ثبت کردیم. برای مطالعه ی رفتار حسگر در حضور گاز مایع، ابتدا گاز نیتروژن را وارد سیستم کرده حساسیت حسگر را اندازه گیری کردیم و این حساسیت را به عنوان حساسیت پایه حسگر در نظر گرفتیم و تغییرات حساسیت حسگر در حضور گاز مایع را نسبت به آن مطالعه کرده ایم.

ما در این مقاله به دو صورت به مطالعه حساسیت حسگر پرداختیم. در یک بررسی در دمای اتاق با عبور گاز، حساسیت حسگر را به کمک رابطه ی (۱) محاسبه کردیم.

$$\text{Response} = \frac{(R_{N_2} - R_g)}{R_{N_2}} \times 100 \quad (1)$$

در مرحله ی بعد با ایجاد یک گرادیان دمایی در سیستم به مطالعه ی تغییر حساسیت حسگر نسبت به گاز مایع پرداختیم. که نتایج برای دو نمونه ی نوعی با زیر لایه‌های کوارتز و آلومینا به ترتیب در شکل‌های ۵ و ۶ آورده شده است که نشان می‌دهد با افزایش دما، حساسیت حسگر در یک دمای خاص به یک مقدار ماکزیمم در مقایسه با حساسیت حسگر برای گاز مایع در دمای اتاق افزایش یافته است نمودارهای مورد بحث تغییرات زمانی پاسخ حسگر نانو

می یابد. پاسخ این نمونه در حضور گاز مایع در دمای 300°C تقریباً ۳۱۱ برابر پاسخ در دمای اتاق است. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که پاسخ حسگری قطعات ساخته شده از نانو ساختارهای یک بعدی اکسید قلع (نانو میله های SnO_2) به گاز مایع تابعی از جنس زیر لایه بوده و دمای بهینه برای یک حسگر گاز علاوه بر اینکه به گاز هدف بستگی دارد می تواند به جنس زیر لایه هم وابسته باشد.

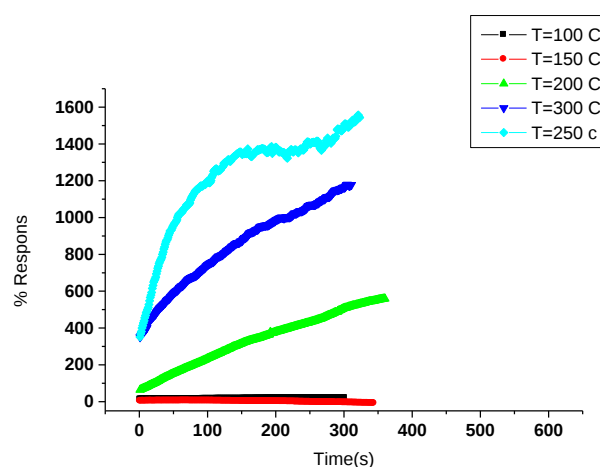
نتیجه گیری

در این بررسی ضمن سنتز نانو ساختارهای یک بعدی اکسید قلع و به کار گیری آن در حسگر گازی جهت حسگری گازهای قابل اشتعال مانند گاز مایع، تاثیر دما بر حساسیت حسگر گازی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که حساسیت حسگر با افزایش دما افزایش می یابد و دمای بهینه برای این حسگرها تابع ساختار ماده فعال، نوع گاز مورد حسگری و جنس زیر لایه به کار رفته برای رشد ماده حسگری است. پاسخ حسگر نانو میله‌های اکسید قلع برای زیر لایه کوارتز حساسیت بهتری را نسبت به زیر لایه آلومینا نشان می‌دهد.

مراجع

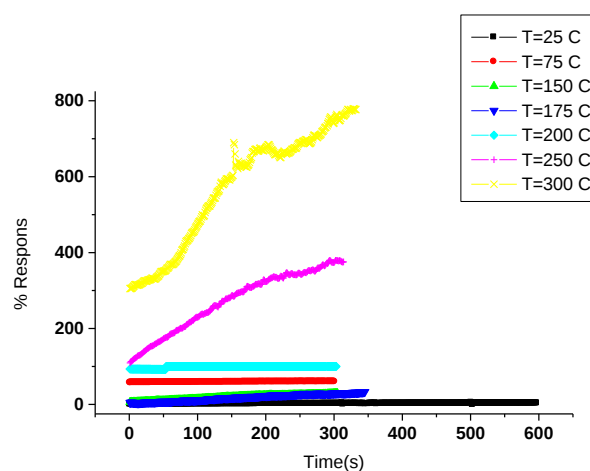
- [1].Kyoung Jin Choi and Ho Won Jang; One-Dimensional Oxide Nanostructures as Gas-Sensing, *Sensors* 10, 2010, 4083-4099
- [2].Jun Pan; PH.D Thesis: Chemical Vapor Deposition of One Dimensional Tin Oxide Nanostructures: Structural Studies, Surface Modifications and Device Applications
- [3].Jin Huang and Qing Wan; Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxide One-Dimensional Nanostructures, *Sensors*, 9, 2009, 9903-9924
- [4].M. Toneyzer and R.G. Lacerda; Zinc oxide nanowires on carbon microfiber as flexible gas sensor, *Physica E*, 2010.

ساختار SnO_2 نسبت به گاز مایع در دماهای مختلف را نشان می‌دهند.



شکل ۵ - نمودار تغییرات زمانی پاسخ حسگر نانو ساختار اکسید قلع نسبت به گاز مایع در دماهای مختلف (نمونه با زیر لایه کوارتز)

مطابق نمودار شکل ۵ پاسخ حسگر با افزایش دما افزایش می یابد تا در دمای بهینه 250°C به مقدار ماکزیمم خود رسیده و پس از آن کاهش می یابد. پاسخ این نمونه در حضور گاز مایع در دمای 250°C تقریباً ۸۶۰ برابر پاسخ در دمای اتاق است.



شکل ۶ - نمودار تغییرات زمانی پاسخ حسگر نانو ساختار اکسید قلع نسبت به گاز مایع در دماهای مختلف (نمونه با زیر لایه آلومینا)

نمودار شکل ۶ نشان می‌دهد که پاسخ حسگر نانو میله های SnO_2 روی زیر لایه آلومینا با افزایش دما افزایش می یابد تا در دمای بهینه 300°C به مقدار ماکزیمم خود رسیده و پس از آن کاهش

Tin Oxide 1D Nanostructure Synthesis For Gas Sensing Application

M. Barzegar^a, H. Mousavi^a, H. Haratizadeh^a, M.B. Rahmani^a

^aDepartment of Physics, Shahrood University of Technology, 3619995161, Shahrood, Iran

E-mail: hamid.haratizadeh@gmail.com

Abstract. Tin oxide (SnO_2) 1D nanostructures have been successfully fabricated for gas sensor applications by chemical vapor condensation (CVC) technique using a double zone electrical furnace. Alumina, quartz and Au-coated Si (100) have been used as substrates. The X-ray diffraction and scanning electron microscope have been employed to characterize the synthesized products. Nanostructured gas sensor devices have been fabricated by using Tin Oxide nanostructures as active layer and gold as the electrode contact. SnO_2 NWs film loaded with Pd catalyst exhibits decreased response time ($\sim 15\text{s}$) to 1000 ppm of LPG at a relatively low operating temperature (200°C). Fabricated sensor devices have been used for sensing the ethanol vapor and flammable gases such as Liquefied Petroleum GAS (LPG). Enhanced performance is observed for SnO_2 NWs films loaded with 25 cc concentration of Palladium chloride solution that exhibited a high response ($\sim 1000\%$) at an operating temperature, of 200°C . The response of the SnO_2 nanowire gas sensors was checked at different temperatures ranging from 50°C to 300°C , to optimize the sensing efficiency. Fabricated nanostructure gas sensor exhibits 30 and 100 sec LPG gas sensing response time and a fast recovery time as short as 10 and 25 sec for Alumina and quartz substrate respectively.

Keywords: Tin oxide, gas sensor, 1D nanostructure, chemical vapor condensation (CVC)

PACS: 81.07.Bc, 78.67.Qa, 81.16.Be

Low-temperature ethanol gas sensor by Tin Oxide NWs film grown by CVD

M. Barzegar^a, H. Haratizadeh^{a*}, M. B. Rahmani

^aDepartment of Physics, Shahrood University Of Technology, Shahrood, ۳۶۱۹۹۹۵۱۶۱ ,
Iran

*Hamid.haratizadeh@gmail.com

Abstract: Tin oxide (SnO₂) nanowires have been successfully fabricated for gas sensor application by chemical vapor condensation (CVC) technique using a double zone electrical furnace. Alumina, quartz and Au-coated Si (100) have been used as substrates. The X-ray diffraction and photoluminescence spectroscopy (PL) and scanning electron microscope have been employed to characterize the synthesized products. Nanostructured gas sensor devices have been fabricated by using Tin Oxide nanowires as active layer and gold as the electrode contacts. Fabricated sensor devices have been used for sensing the flammable gases such as Liquefied Petroleum Gas (LPG) and C₂H₅OH vapor. The response of the SnO₂ nanowire gas sensors was checked at different temperatures ranging from 50 °C to 300 °C, to optimize the sensing efficiency. Gas sensing performances was discussed for both gases. gas sensing parameters such as response time and recovery time and operating temperature were estimated.

Keywords: “CVD; Tin Oxide; Gas sensor; LPG; C₂H₅OH vapor

LPG Gas Sensing Properties of a ZnO Nanoparticles Thin Film

Hamed Aleebrahim¹, Ahmad Moshaii^{*1}, Akbar Taffakh¹, Sara Abbasian¹, Maryam Barzegar²

¹Department of Physics, Tarbiat Modares University, Tehran, P.O.Box 14115-175, Iran

²Department of Physics, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

*moshaii@modares.ac.ir

Abstract: Gas sensing properties of a ZnO nanoparticles thin film for Liquefied Petroleum Gas (LPG) has been studied for different concentrations of the gas. The ZnO nanoparticles have been prepared by a sol-gel method from zinc acetate dehydrate and monoethanolamine as the starting materials. The thin film was made by spin coating of the solution and post annealing of the samples at 500°C. The X-ray diffraction indicates that the ZnO particles have a polycrystalline nature. Scanning electron microscopy (SEM) of the thin film shows porous surfaces are formed by a crystalline particle size of approximately 39 nm. We measured the change of resistivity of the ZnO thin film at 300°C by changing the concentration of the LPG gas as a function of time and the results demonstrate a good sensing characteristic above 200ppm concentration of the LPG gas.

Keywords: ZnO nanoparticles; Sol-gel ; Gas sensor; Liquefied Petroleum Gas (LPG).

Enhancing Gas Sensing Properties of Nanostructured Tin Oxide Using Pd as a Metal Catalyst

M. Barzegar^a, H. Haratizadeh^a, M.B. Rahmani^a

^a Department of Physics, Shahrood University of Technology, 361995161, Shahrood, Iran

[E-mail:hamid.haratizadeh@gmail.com](mailto:hamid.haratizadeh@gmail.com)

Abstract. Thin films of SnO₂ nanowires (NWs) were successfully deposited using chemical vapor deposition (CVD) process on quartz substrates. Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) studies showed that the large amounts of quasi-one dimensional nanostructures were composed of NWs. X-ray diffraction (XRD) patterns have been employed to characterize the structure of synthesized products. High-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) images confirmed that the SnO₂ nanostructured thin films are single crystalline. For the first time, Palladium (Pd) ultra-thin films successfully deposited in a solution, using simple and low cost method of spray pyrolysis on SnO₂ nanowires, acting as a catalyst.

Enhancement in the performance of the fabricated sensor is observed for SnO₂ NWs films coated with 25 cc of Palladium chloride solution with 0.02M concentration. Samples exhibited a high response (~ 983%) at operating temperature of 200°C to LPG. Results indicate SnO₂ NWs film coated with Pd catalyst shows decreasing in response time (~5s) exposed to 1000 ppm of LPG at the relatively low operating temperature of 200°C. Exposing to C₂H₅OH vapor, resulted very short response and recovery times of 3 s and 14 s, respectively. Also, for this gas a very high response value of about 21000% observed which is remarkable to reported papers.

Keywords: Tin oxide, Palladium, Gas sensor, 1D nanostructures, Chemical Vapor Deposition (CVD)

PACS: 81.07.Bc, [78.67.Qa](#), [81.16.Be](#)

Synthesis and Gas Sensing Applications of Ni-doped SnO₂ Nanowires

M. Barzegar^a, H. Haratizadeh^a, M.B. Rahmani^a

^a Department of Physics, Shahrood University of Technology, 3619995161, Shahrood, Iran
[E-mail:hamid.haratizadeh@gmail.com](mailto:hamid.haratizadeh@gmail.com)

Abstract. In this work we report the synthesis of metal-oxide Ni-doped SnO₂ nanowires (NWs) by CVD technique. Ni-doped SnO₂ NWs films were deposited on alumina and quartz substrates, using a double zone electrical furnace. Prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) methods. Results of sensing measurements by exposing ethanol and LPG gases showed that Ni-doped SnO₂ nanowires have a promising application for the fabrication of gas sensors with good sensitivity and quick response and recovery times. In this report gas sensing properties of the sensor fabricated from the as-prepared Ni-doped SnO₂ nanowires were systematically investigated and compared with those of pristine SnO₂ nanowires.

Keywords: CVD; Ni-dopant; SnO₂ nanowires; Chemical Gas Sensor; Ethanol; LPG

Low-temperature ethanol gas sensor by Tin Oxide NWs film grown using CVD

M. Barzegar^a, H. Haratizadeh^{a*}, M. B. Rahmani

^a Department of Physics, Shahrood University Of Technology, Shahrood, ۳۶۱۹۹۵۱۶۱, Iran

*Hamid.haratizadeh@gmail.com

Abstract: Tin oxide (SnO₂) nanowires have been successfully fabricated for gas sensor applications by chemical vapor condensation (CVC) technique using a double zone electrical furnace. Alumina, quartz and Au-coated Si (100) have been used as substrates. The X-ray diffraction and photoluminescence spectroscopy (PL) and scanning electron microscope have been employed to characterize the synthesized products. Nanostructured gas sensor devices have been fabricated by using Tin Oxide nanowires as active layer and gold as the electrode contact. Fabricated sensor devices have been used for sensing the flammable gases such as Liquefied Petroleum Gas (LPG) and C₂H₅OH vapor. The response of the SnO₂ nanowire gas sensors was checked at different temperatures ranging from 50 °C to 300 °C, to optimize the sensing efficiency. Gas sensing performances was discussed for both gases. gas sensing parameters such as response time and recovery time and operating temperature were estimated.

Keywords: “CVD; Tin Oxide; Gas sensor; LPG”

Introduction

As an n-type direct wide band semiconductor ($E_g = 3.6$ eV at 300 K), SnO₂ is a key functional material that has been used extensively for gas sensor [1]. SnO₂ gas sensors have been usually fabricated in the form of thin films, which demonstrated an acceptable level of sensitivity but the response is relatively slow because it takes significant time for a target gas to infiltrate into the SnO₂ particles and adsorb on the surface [2-3]. 1D tin oxide nanostructures have been synthesized by a variety of techniques, including vapor transport, carbothermal reduction, molecule-based chemical vapor deposition (MB-CVD), laser ablation of pure tin in an oxidizing Ar/O₂ atmosphere, oxidation of electrodeposited tin wires, oxidation of tin vapors at elevated temperatures, solvothermal synthesis, and electrospinning [4]. Due to these complicated fabrication processes, their commercialization and mass production is still in question.

Here we report on the fabrication of a nanowire-based SnO₂ gas sensor, in which Au electrical contacts to nanowires are self-assembled and thus the sensors do not need any expensive and complicated fabrication processes. The growth mechanism of SnO₂ nanowires was discussed. The gas sensing capability of the nanowire-based SnO₂ gas sensor was demonstrated for Liquefied Petroleum Gas (LPG), which is one of the most dangerous gases and C₂H₅OH vapor.

Experimental

The growth process was carried out in a high-temperature home-made two zone furnace tube. A horizontal quartz tube was mounted inside the furnace. The mixture of active carbon powder 0.5gr and fine SnO₂ powder 0.5gr was placed into quartz boat and the substrates for growth of nanostructures were put on the place 6–10 cm away from the quartz boat. The substrates we used in these

experiments were Alumina, Silicon and quartz. After the boat was inserted into the center of the quartz tube, the quartz tube was first evacuated by a rotary vacuum pump to 5 mTorr for 20 minutes. Then the furnace was heated up to 1050 °C with the rate of 7.5 °C/min and maintained for 120 min during the synthesis of the nanostructures. Oxygen as active gas and Ar as carrier gas were introduced to the furnace tube with a ratio of about 1 to 6 respectively and final pressure in the quartz tube was controlled around 250 mTorr. Finally, the furnace was cooled down to the room temperature and the products were collected from different regions. Field emission scanning electron microscopy (FESEM; Hitachi-4160) and (Bruker AXS) X-Ray Diffraction (XRD) and PL analysis were employed for structural analysis of the synthesized SnO₂ nanostructures and gas sensing measurements have been done by a home-made testing apparatus consisting of a quartz test chamber with a controllable heater, mass flow controllers, a PC-based PSIP 86D multimeter. To achieve a good contact for the electrical measurements, pairs of Au-electrodes is deposited on SnO₂ nanostructures samples (200 nm thickness, 5 mm distance). Sample area is 1cm x 1cm. The gas sensing properties were studied by measuring the sensor with liquid petroleum gas (LPG) and ethanol vapor at different temperatures (50–300 °C).

Results and Discussion

Fig .1 shows FE-SEM images of typical synthesized nanostructures grown by the thermal evaporation process. All prepared samples in Fig .1 have been synthesized in the same conditions except for substrate materials and places. Fig .1 (a) confirms the formation of nanowire with

20-30 nm diameter and 4-5 μm length on Au-coated Si

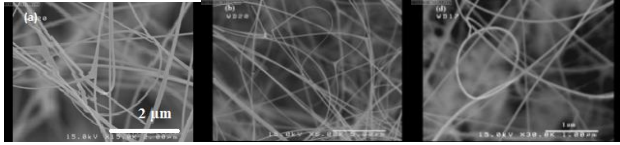


FIGURE 1. a) SnO₂ nanowires on Au-coated Silicon substrate. b) SnO₂ nanowire on Quartz substrate, c) SnO₂ nanowires on Alumina substrate.

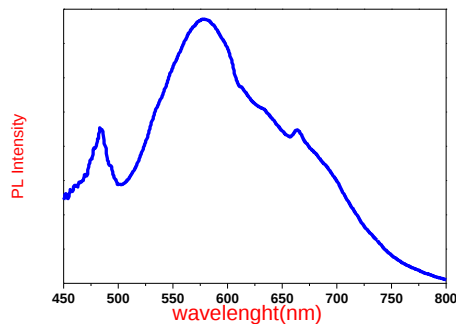
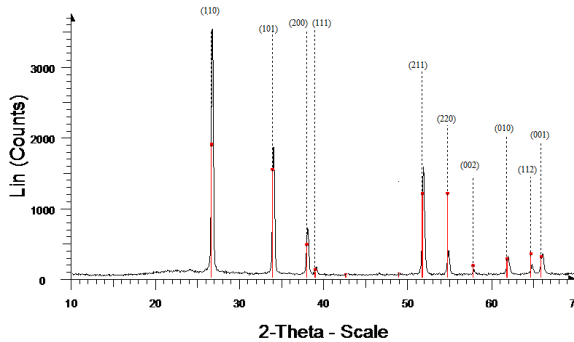


FIGURE 2. a) . XRD spectra of typical SnO₂ nanotips synthesized on an Au-coated Si substrate. b) PL spectra of SnO₂ NWs sample.

substrate and Fig. 1 (b) shows the typical nanowire with average diameter 20 nm and a length up to several micrometers on the Quartz substrate. Fig. 1(c) indicates synthesized SnO₂ nanorods on Alumina substrate with hexagonal shape and average diameter about 85 nm. XRD analysis (Fig. 2.a) shows that all the diffraction peaks for the product match the tetragonal rutile SnO₂ profile ($a = 4.738$ and $c = 3.187$) obtained from the (Bruker AXS) that confirms the formation of SnO₂ crystal structure for typical nanowires synthesized on an Au-coated Si substrate 1(b). There are several papers in the literature that report on the luminescence spectra of SnO₂ with different morphologies. It is recognized that oxygen vacancies play important roles in these luminescence bands as well as gas sensing properties [6]. Fig. 2.b) shows the room temperature PL spectra acquired from the SnO₂ NWs sample which shows a strong visible PL band at 580 nm, which has been consistently attributed to oxygen vacancies that are essential defects of metal oxides[7].

Gas sensing measurements

The devices were operated at different temperature from room temperature up to 300°C. Before starting the measurements, to avoid of the effect of humid in the air, the gas sensors were maintained in pure N₂ (99.9999%) gas flow at a rate of about 0.1 L/h at room temperature for 10 minutes to stabilize the resistance. Then, LPG gas/ethanol vapor has been introduced into the gas sensor chamber for 5 minutes in any temperatures (Fig 4.). The response of the SnO₂ gas sensors was first checked at different temperatures ranging from 50 °C to 320 °C, to optimize the best working temperature. Two different kinds of substrates have also tested as insulating material in fabrication of gas sensor and the results have been discussed. The operating temperature has an obvious influence on the response of the sensor, and its sensitivity exhibits a peak at 250 °C to LPG, with a response value of 15.50 which is so considerable to pervious reports [8]. Here we use the definition of sensor response as $R = [(R_G - R_N)/R_N]$ where R_N and R_G are the resistance of the nanowire exposed to nitrogen and the target gases respectively [1].

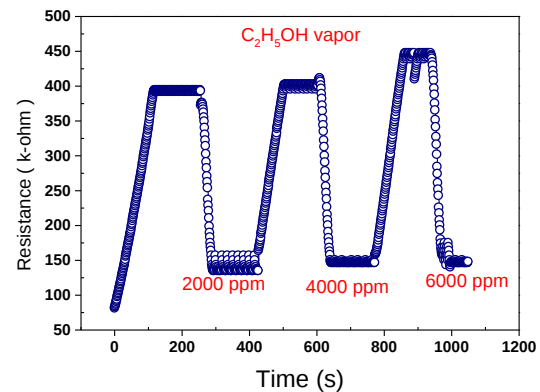
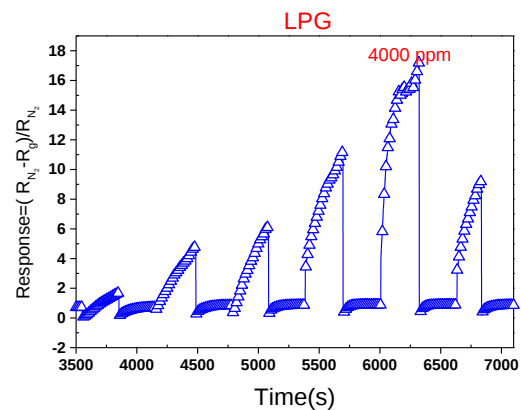
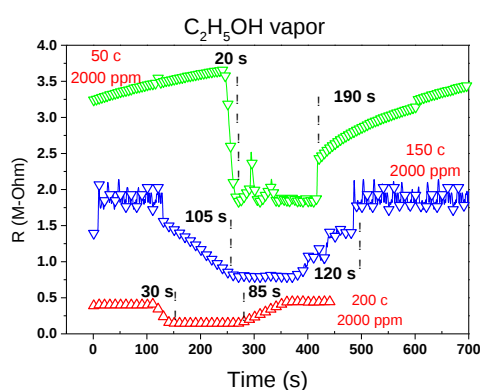
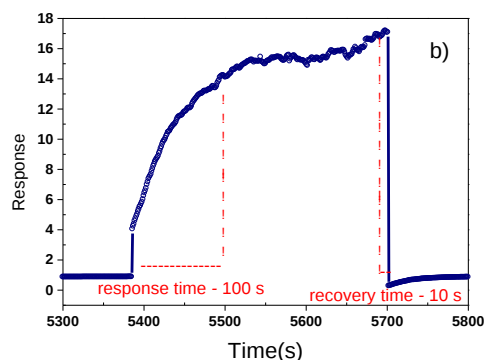


FIGURE 3. Gas sensor Sensitivity versus time for SnO₂ nanowire to LPG and C₂H₅OH vapor

Here Response (recovery) time is defined as the time period needed for the device to undergo resistance changing from 10% (90%) to 90% (10%) of the value in equilibrium upon exposure to target gas [1]. Fig 5. Indicates response time of gas sensor to both LPG and ethanol vapor gas.



Conclusions

SnO₂ nanostructures using for gas sensor applications were successfully synthesized with an electrical tube furnace under vacuum condition. SEM images and XRD and PL spectra confirm the formation of SnO₂ nanostructures and the gas sensing exhibits considerable results for response time, recovery time as short as 20 sec and 85 sec respectively to ethanol vapor. The optimized sensitivity of SnO₂ nanowires based gas sensor devices have been reached at 250 °C and 50 °C for LPG and ethanol vapor gases respectively

References

- [1]. J. Huang and Q. Wan, Sensors, 9, 2009, 9903-9924
- [2]. K. J. Choi and H. Won Jang, Sensors, 10, 2010, 4083-4099
- [3]. M. Tonzetzer, R.G. Lacerda, Physica E , 2010, 10462

- [4]. Y. J. Choi, I. S. Hwang, J. G. Park, K. J. Choi, J. H. Park and J.H. Lee, Nanotechnology, 19, 2008, 095508
- [5]. J.X. Wang, D.F. Liu, X.Q. Yan, H.J. Yuan, L.J. Ci, Z.P. Zhou, Y. Gao, L. Song, L.F. Liu, W.Y. Zhou, G. Wang, S.S. Xie, Solid State Communications 130, 2004, 89-94
- [6]. Le Viet Thong, Le Thi Ngoc Loan, Nguyen Van Hieu, Sensors and Actuators B 150, 2010, 112-119
- [7]. S. Luo, J. Fan, W. Liu, M. Zhang, Z. Song, C. Lin, X. Wu, P. Chu, Nanotechnology 17, 2006, 1695-1699
- [8]. P. MITRA_ and S. MONDAL, Hydrogen and LPG sensing properties of SnO₂ films obtained by direct oxidation of SILAR deposited SnS, BULLETIN OF THE POLISH ACADEMY OF SCIENCES TECHNICAL SCIENCES, Vol. 56, No. 3, 2008

LPG Gas Sensing Properties of a ZnO Nanoparticles Thin Film

Hamed Aleebrahim¹, Ahmad Moshaii^{*1}, Akbar Taffakh¹, Sara Abbasian¹, Maryam Barzegar²

¹Department of Physics, Tarbiat Modares University, Tehran, P.O.Box 14115-175, Iran

²Department of Physics, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

*moshaii@modares.ac.ir

Abstract: Gas sensing properties of a ZnO nanoparticles thin film for Liquefied Petroleum Gas (LPG) has been studied for different concentrations of the gas. The ZnO nanoparticles have been prepared by a sol-gel method from zinc acetate dehydrate and monoethanolamine as the starting materials. The thin film was made by spin coating of the solution and post annealing of the samples at 500°C. The X-ray diffraction indicates that the ZnO particles have a polycrystalline nature. Scanning electron microscopy (SEM) of the thin film shows porous surfaces are formed by a crystalline particle size of approximately 39 nm. We measured the change of resistivity of the ZnO thin film at 300°C by changing the concentration of the LPG gas as a function of time and the results demonstrate a good sensing characteristic above 200ppm concentration of the LPG gas.

Keywords: ZnO nanoparticles; Sol-gel ; Gas sensor; Liquefied Petroleum Gas (LPG).

Introduction

ZnO is a n-type semiconductor with a direct band gap of 3.3eV and a large excitation binding energy of about 60 meV [1-3]. This material due to its versatile optical and electrical properties has many applications such as light emitters in blue and ultraviolet range, solar cells [4], photovoltaic devices [5] and gas sensors [6-9]. Recently, the nanocrystalline thin film of ZnO has attracted more interests due to its remarkable gas sensing properties of various hazardous and toxin gases [8,10].

ZnO thin films can be prepared by various methods including RF Magnetron sputtering, chemical vapour deposition, ion-beam and electron-beam evaporations, spray pyrolysis and sol-gel [8,11,12]. However between these methods, the sol-gel technique is more attractive due to its simplicity and low cost preparation. Also it provides a good control on the concentration and homogeneity of the solution in addition to easy coating capability by a simple spin coater [5,13].

In this paper, we study gas sensing properties of a ZnO nanoparticle thin film for the flammable gas of Liquefied Petroleum (LPG). After preparing the ZnO nanoparticles by a sol-gel method from zinc acetate dehydrate and monoethanolamine as the starting materials, we make the thin film by spin coating and post annealing of the samples. The X-ray diffraction and the SEM image from the ZnO particles show that porous surfaces with a polycrystalline nature are formed on the glass substrates. Measuring the electrical resistivity of the samples shows a good capability for sensing the LPG gas above 200ppm.

Thin film preparation of ZnO nanoparticles

To prepare ZnO nanoparticles, we used a solution of 0.40M Zinc acetate dehydrate ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) mixed by ethanol and stirred at the room temperature for about half an hour. When the solution turned to a milky state, monoethanolamine (MEA) was added slowly to the solution yielding a clear transparent homogeneous solution. The molarity of MEA in the solution should be the same as that of zinc acetate. Here, MEA plays a stabilizing role for the sol solution of Zinc acetate.

The solution was stirred at 60°C for about 2 hours to yield a clear and homogeneous solution. After cooling the solution to the room temperature, it is ready to be served for the spin coating process. We used normal glass lamel as the substrate for thin films with a dimension of 25mm × 25mm. After pre-cleaning with a normal detergent, we further cleaned the substrates in a diluted solution of H_2SO_4 (5%) for 20 minutes using an ultrasonic stirrer. We also repeated the same procedure by acetone and deionised water and then the substrates were fully dried inside an oven.

After preparing the cleaned substrates, the sol solution of Zinc acetate was slowly dropped on a glass substrate while it was rotating at 1000 rpm. We let the substrate to rotate in this situation for 25 seconds. Then the film was dried at 110°C for about 10min inside an oven, for evaporating the remaining solvent from the samples and removing undesirable organic residuals. The whole procedure of coating and drying were repeated twelve times to make the thin film with a desired thickness on the substrate. The film was then annealed in air at 500°C to be ready for the sensing process.

To provide two electrical contacts on the films, two Au electrodes were deposited on two opposite sides of the samples using the thermal evaporation technique. The contact area in each side was 25 × 7.5 mm with a distance of about 10mm between the electrodes covered by the sensing material.

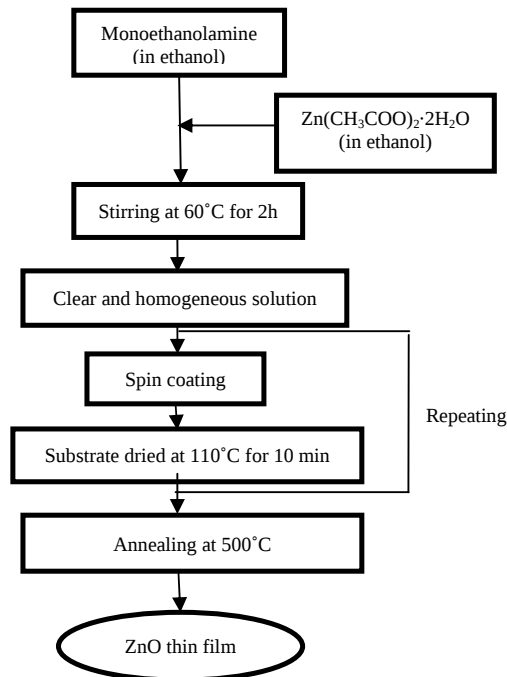


Fig.1.The flow chart algorithm of preparation of the ZnO nanoparticles thin film.

Characterization of the thin films and sensing measurements

The crystal structure and orientation of ZnO nanostructures in the thin film have been investigated by X-ray diffraction (XRD) method. Figure 2 shows the X-ray diffraction pattern of the ZnO thin film. According to the library standards of XRD, the pattern indicates the growth of the nanoparticles along the three planes of (002), (101) and (100). The most preferential growth occurs along the plane (002).

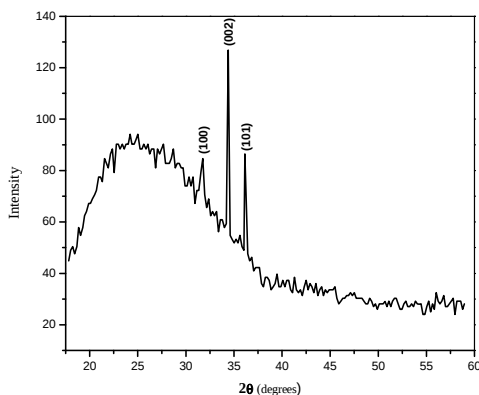


Fig. 2 XRD pattern of the ZnO thin film annealed at 500°C.

The appearance of the three peaks in the XRD pattern indicates that the ZnO thin film has a polycrystalline structure. Also, the broad Gaussian shape background seen in the pattern originates from the glass substrate.

Figure 3 shows an SEM image of the ZnO samples under the scale resolution set at 500nm. The film exhibits a porous ZnO nanostructures formed on the substrate with a particle size of approximately 39nm, according to the SEM data.

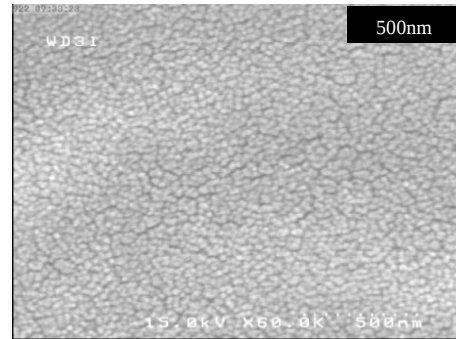


Fig. 3 SEM image from the surface of ZnO thin film annealed at 500°C.

Gas sensing studies were carried out dynamically from different concentrations of the LPG gas. Before the sensing measurements, we measured the resistivity of the thin film under a nitrogen bath over the sample. This resistivity, R_{N_2} , was considered as a reference resistivity for the sensing experiments. Then the resistivity of the sample, R_G , was measured as a function of time for different concentrations of the LPG gas. The sensitivity parameter S is defined as

$$S = \left| \frac{R_{N_2} - R_G}{R_{N_2}} \right|.$$

During the measurements, we periodically put off the flow of the LPG gas, when we changed the concentration of the gas in the reservoir. The operating temperature for the experiments was set at 300°C using a normal thermocouple-equipped heater.

The LPG gas sensing results have been shown in Fig.4. The results are related to the three concentrations of 200, 500 and 1000ppm. The minimum value of the sensing parameter measured in the experiments is about 0.6 (indicating about 60% increment of the reference resistivity by its exposure with the LPG gas). We also reach the peak value of about 1.53 for the parameter S for the case of 1000ppm.

Considering an equivalent RC circuit for the response time of the sensor, we can measure the value of the response time, $\tau=RC$, for different concentrations of the LPG gas. Accordingly, we reach to a minimum value of $\tau=21s$ for the case of 500ppm identified as the response time of the sensor for the LPG sensing.

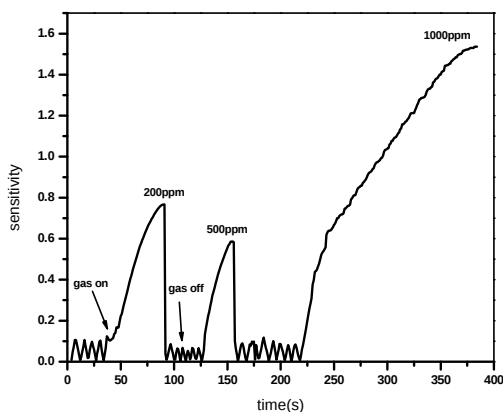


Fig. 4 Dynamical change of the sensitivity parameter S of a ZnO thin film at 300°C, for different concentrations of the LPG gas.

Conclusions

We fabricated ZnO nanoparticles thin film for gas sensing measurement of the popular LPG gas. The ZnO nanoparticles have been prepared by the sol-gel method and the thin film was made by the spin coating technique. The characterizations of the samples show that a polycrystalline structure was formed on the substrate with a particle size of approximately 39 nm. The measurement of the electrical sensitivity under different concentrations of the LPG gas show the sensing system has a time response of about 21s and a minimum sensing capability of 200ppm.

References

- [1] G. Srinivasan, N. Gopalakrishnan, Y.S. Yu, R. Kesavamoorthy and J. Kumar, "Influence of post-deposition annealing on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel and spin-coating method," *Superlattices and Microstructures*, Vol. 43, pp. 113, (2008).
- [2] M. H. Mamat, M. Z. Sahdan, Z. Khusaimi, M. Rusop, "Electrical Characteristics of Sol-Gel Derived Aluminum Doped Zinc Oxide Thin Films at Different Annealing Temperatures," *International conference on electronic devices, systems and applications*, (2010).
- [3] P. Bhattacharyya, P.K. Basu, H. Saha, S. Basu "Fast response methane sensor using nanocrystalline zinc oxide thin films derived by sol-gel method," *Sensors and Actuators B* 124 (2007) 62–67
- [4] H. Ohta, H. Hosono, *Transparent oxide optoelectronics*, *Mater. Today* 7 (2004) 42–51.

- [5] Mujdat Caglar, Saliha Ilcan, Yasemin Caglar, Fahrettin Yakuphanoglu, "Electrical conductivity and optical properties of ZnO nanostructured thin film," *Applied Surface Science* 255 (2009) 4491–4496
- [6] S. Basu, S.K. Hazra, ZnO p-n homojunctions for hydrogen gas sensors at elevated temperature, *Asian J. Phys.* 14 (2005) 65–69.
- [7] P. Mitra, H.S. Maiti, A wet-chemical process to form palladium oxide sensitizer layer on thin film zinc oxide based LPG sensor, *Sens. Actuators B* 97 (2004) 49–58.
- [8] X.L. Cheng, H. Zhao, L.H. Huo, S. Gao, J.G. Zhao, "ZnO nanoparticulate thin film: preparation, characterization and gas-sensing property," *Sensors and Actuators B* 102 (2004) 248–252
- [9] D. Gruber, F. Kraus, J. Müller, A novel gas sensor design based on CH₄/H₂/H₂O plasma etched ZnO thin films, *Sens. Actuators, B* 92 (2003) 81–89.
- [10] P. Nunes, E. Fortunato, A. Lopes, R. Martins, Influence of the deposition conditions on the gas sensitivity of zinc oxide thin films deposited by spray pyrolysis, *Int. J. Inorg. Mater.* 3 (2001) 1129–1131.
- [11] N. Koshizaki, T. Oyama, Sensing characteristics of ZnO-based NO_x sensor, *Sens. Actuators, B* 66 (2000) 119–121.
- [12] M. Bender, E. Gagaoudakis, E. Douloufakis, E. Natsakou, N. Katsarakis, V. Cimalla, G. Kiriakidis, Production and characterization of zinc oxide thin films for room temperature ozone sensing, *Thin Solid Films* 418 (2002) 45–50.
- [13] R. Maity, S. Kundu, K.K. Chattopadhyay, Electrical characterization and Poole-Frenkel effect in sol-gel derived ZnO:Al thin films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 86 (2005) 217–227.

Abstract

Gas sensors are devices that can convert the concentration of an analyte gas into an electronic signal. Tin oxide (SnO_2) is an important n-type metal oxide semiconductor which has been utilized as sensor for several decades. In recent years, there have been extensive investigations of nanoscale semiconductor gas sensors. The size reduction of SnO_2 sensors to nanometer scale provides a good opportunity to dramatically increase their sensing properties in comparison with their macroscale counterparts.

In this work, two kinds of SnO_2 nanostructures (nanowires and nanorods) were studied. SnO_2 nanowires were synthesized by CVD method on Alumina, ITO, Quartz and Si (1,0,0) substrates. SnO_2 nanowires with different diameters were obtained. However, the aspect ratio (length/width) of nanorods was significantly smaller than that of nanowires. Both nanowires and nanorods were characterized scanning electron microscopy, Transmission electron microscopy, X-ray diffraction and Photoluminescence spectroscopy.

The sensing performance of the synthetic SnO_2 nanostructures were investigated by two gases: ethanol vapour and LPG. Both SnO_2 nanostructures showed good sensitivity and selectivity to ethanol vapour. At high temperature, the SnO_2 nanosensors were more responsive to LPG. Due to the size dependence, SnO_2 nanowires with the smallest diameter is considered the best sensor candidate among SnO_2 nanowires.



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics

Nanophysics

Master of Science Thesis

**Copmparsion of the Function of Gas Nanostructure-Sensors and Metal
Oxide Thin Film Sensors**

Maryam Barzegar

**Supervisor:
Dr. Hamid Haratizadeh**

**Advisor :
Dr. Mohammad Bagher Rahmani**

january 2012