

## مقایسه عملکرد حسگر گازی نانوسیم‌های $\text{SnO}_2$ در حضور گاز مایع و بخار اتانول

مریم برزگر\* و حمید هراتی‌زاده

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۲/۰۱/۱۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۲/۰۲/۲۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۲/۰۳/۲۹

### چکیده

در این مقاله، نانوسیم‌های  $\text{SnO}_2$  با قطر متفاوت به روش رسوب‌دهی بخار شیمیایی (CVD) بر روی زیرلایه‌های آلومینا، کوارتز و سیلیکون (۱۰۰) سنتز شدند. نانوساختارهای یک بعدی سنتز شده بوسیله پراش پرتو X، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف فوتولومینسانس و میکروسکوپ الکترونی عبوری مشخصه‌یابی شدند. از نانوسیم‌های  $\text{SnO}_2$  به عنوان لایه حساس و فعال در ساخت حسگر گاز استفاده شده است. برای ایجاد اتصال الکتریکی یک جفت الکتروود طلا بر روی لایه نازک نانوسیم‌های  $\text{SnO}_2$  لایه‌نشانی شد. عملکرد حسگری نانوساختارهای  $\text{SnO}_2$  سنتز شده برای دو گاز مهم و پرکاربرد طلا بر روی لایه نازک نانوسیم‌های  $\text{SnO}_2$  لایه‌نشانی شد. عملکرد شرایط حسگری و عملکرد حسگر، حساسیت و پاسخ نانوسیم‌های  $\text{SnO}_2$  در گستره دمایی ۵۰ تا ۳۰۰ °C بررسی شد و پارامترهای مهمی چون زمان پاسخ‌دهی، زمان بازیافت و دمای کار برای قطعات ساخته شده بدست آمد. در دماهای بالا، حسگر ساخته شده نسبت به غلظت‌های بسیار کم گاز مایع (LPG) حساسیت قابل قبولی را نشان داده است. از طرف دیگر این حسگر زمان پاسخ‌دهی و بازیافت کوتاهی را برای تشخیص بخار اتانول در دمای کار ۲۰۰ °C از خود نشان داد.

**واژه‌های کلیدی:** رسوب‌دهی بخار شیمیایی، اکسید قلع، حسگر گاز، گاز مایع، بخار اتانول.

### ۱- مقدمه

حسگرهای گازی نیمه رسانا به عنوان آشکارسازهای گاز در صنایع و منازل استفاده می‌شوند و در سیستم‌های مختلف از جمله هشدار دهنده‌های کمبود گاز، کنترل‌کننده‌های فرآیند و کنترل‌کننده‌های آلودگی هوا بکار گرفته می‌شود. بعلاوه، حسگرهای گازی نیمه رسانا بطور موفقیت‌آمیزی برای آشکارسازی گازهای مختلف مانند  $\text{H}_2$ ،  $\text{CO}_2$ ،  $\text{CO}$ ، الکل  $\text{NO}_x$ ،  $\text{O}_2$ ،  $\text{NH}_3$ ،  $\text{H}_2\text{O}$  و گاز مایع (LPG) بکار می‌روند [۱].  $\text{SnO}_2$  با گاف نواری پهن و مستقیم ( $E_g = 3.6 \text{ eV}$ ) به عنوان یک نیمه رسانای نوع n یکی از مهمترین مواد استفاده شده در حسگرهای گاز

نیمه رساناهای اکسید فلزی یکی از مواد مهمی هستند که در حسگرهای گازی بکار برده می‌شوند. وقتی مولکول‌های یک گاز با سطح نیمه رسانا برهمکنش می‌کنند، می‌توانند ویژگی‌های سطحی مانند هدایت و پتانسیل سطحی نیمه رساناها را تحت تاثیر قرار دهند. اولین حسگر گازی نیمه رسانای مقاومتی، توسط سیاما در سال ۱۹۶۲ ساخته شد [۱]. خاصیت حسگری یکی از مهمترین و شناخته شده‌ترین ویژگی نانوساختارهای اکسید فلزی است. امروزه،

\* عهده‌دار مکاتبات: مریم برزگر

نشانی: شاهرود، دانشگاه صنعتی شاهرود، دانشکده فیزیک

تلفن: ۰۲۷۳-۳۳۳۴۴۱۹، دورنگار: ۰۲۷۳-۳۳۳۴۴۱۹، پست الکترونیکی: maryambarzegar1985@gmail.com

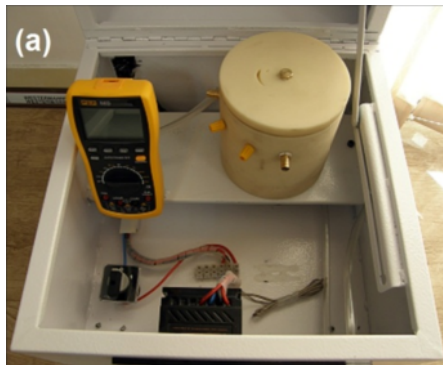
زیرلایه‌ها می‌چسبند، آهنگ رشد سریع و عناصری با اشکال پیچیده، قابلیت کنترل ساختار کریستالی، مورفولوژی سطح و جهت‌گیری نانوساختارها با کنترل پارامترهای فرآیند، قیمت مقرون به صرفه، تنوع بالا در به کار گرفتن پیش ماده‌های شیمیایی مانند هالیدها، هیدریدها، فلزهای آلی که طیف وسیعی از مواد شامل فلزها را در برمی‌گیرد، کاربیدها، فیترایدها، اکسیدها، سولفیدها، ترکیب‌های سه-پنج و دو- شش و دماهای رشد نسبتاً پایین [۲۰]. CVD به عنوان یک روش جدید در مقایسه با دیگر روش‌ها بسیار مفید است.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

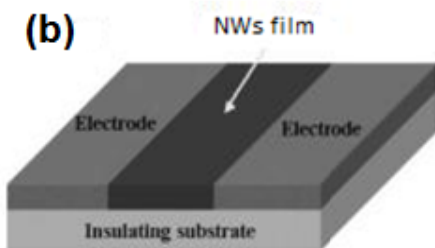
حسگر ساخته شده یک حسگر گازی مقاومتی است که ماده فعال آن از نانوسیم‌های  $\text{SnO}_2$  رشد داده شده بر روی زیرلایه‌های عایق کوارتز تشکیل شده است. جهت سنتز این مواد از یک کوره الکتریکی دو ناحیه‌ای تحت اتمسفر گازهای خاص به روش CVD استفاده شده است. فرآیند CVD به پارامترهای فرآیند مثل دمای زیرلایه ( $T_s$ )، دمای ماده ( $T_p$ )، اندازه ذرات کاتالیزور بستگی دارد بطوریکه این پارامترها بر مورفولوژی، ترکیب و ابعاد نانوساختارها تاثیر مستقیم دارند. برای رسیدن به نتایج تکرارپذیر، بدست آوردن شرایط بهینه برای پارامترهای فرآیند رشد بسیار مهم است. اگر چه هر آزمایش CVD حداقل ۱۲۰ دقیقه زمان نیاز دارد، اما بدست آوردن شرایط بهینه برای پارامترهای دخیل، به صورت آزمون و خطا بررسی می‌شود. بنابراین تشخیص و رسیدن به شرایط بهینه پارامترهای فرآیند برای رشد نانوساختارها هدفی بزرگ و مهم است. در این مطالعه با مروری بر نتایج دیگر محققان، شرایط بهینه سنتز به شرح زیر در نظر گرفته شده است [۲۱]. فرآیند سنتز نانوسیم‌های  $\text{SnO}_2$  در یک لوله کوارتز که درون کوره الکتریکی قرار داشت، انجام شد. ابتدا لوله کوارتز بوسیله یک پمپ روتاری تا فشار ۵ mtorr خلا شد، پس از آن دمای کوره تا دمای  $1050^\circ\text{C}$  با آهنگ  $7/5^\circ\text{C}/\text{min}$  افزایش یافت و به مدت ۱۲۰ دقیقه در طول فرآیند سنتز نانوساختارها در این دما ثابت نگه داشته شد. در این فرآیند از ترکیب پودر قلع و پودر کربن به عنوان

محسوب می‌شود [۳].

در این مقاله، به ساخت حسگر گازی بر پایه نانوسیم‌های  $\text{SnO}_2$  پرداخته شده است. یکی از نانوساختارهایی که از زمان کشف نانولوله‌های کربنی در سال ۱۹۹۱ تاکنون توجه بسیاری را به خود جلب کرده است، نانوساختارهای یک بعدی هستند [۴]. این ساختارها به دلیل داشتن نسبت سطح به حجم بالا و اندازه کوچک در حد طول دبی، حساسیت بسیار خوبی به فرآیندهای شیمیایی سطحی دارند. بعلاوه، محدودیت کوانتومی اندازه این ساختارها، موجب تغییرات گاف نواری، راندمان نوری بالا و سرعت عملکرد بیشتر آنها می‌شود [۵]. در سال‌های گذشته تکنیک‌های رشد به طور نمایی افزایش یافته است. مکانیزم رشد نانوساختارها را به دو دسته متفاوت می‌توان تقسیم کرد، بدون کاتالیزور و با کمک کاتالیزور، که می‌توان رشد فاز محلول و بخار را از هم تمیز داد. نیمه رساناها ( $\text{Si}$ ،  $\text{Ge}$ ،  $\text{Si-Ge}$  و غیره) و اکسیدهای فلزی ( $\text{TiO}_2$ ،  $\text{SnO}_2$ ،  $\text{ZnO}$  و غیره) اغلب به صورت فاز بخار سنتز می‌شوند، اگر چه تکنیک‌های رشد فاز محلول دارای فرآیندهای تغییرپذیر و کم هزینه‌تری هستند [۶]. در چند سال گذشته، محققان برای سنتز نانوساختارهای یک بعدی روش‌های متعددی، مانند ساییدگی لیزری [۷]، انتقال بخار [۸]، سلوترمال [۹]، سد کولنی (با تونل‌زنی تک الکترون) [۱۰]، تولید الکتروشیمیایی با کمک الگو [۱۱] و رسوبدهی بخار شیمیایی [۱۲، ۱۳] را مورد مطالعه قرار داده‌اند. در میان روش‌های مختلف سنتز نانوساختارهای یک بعدی اکسید فلزی، روش CVD یکی از جذاب‌ترین و کاربردی‌ترین روش‌ها است [۱۴]. تکنیک‌های CVD مرسوم که CVD با گرما فعال شده نامیده می‌شوند، از انرژی گرمایی برای فعال‌سازی واکنش‌ها استفاده می‌شود [۱۵، ۱۶]. اگرچه واکنش‌های CVD می‌توانند با منابع انرژی مختلفی انجام شوند که این منجر به روش‌های مختلف CVD اعم از CVD با پلاسما [۱۷]، CVD با کمک نور [۱۸] و CVD با کمک لیزر [۱۹] می‌شود که به ترتیب از پلاسما و نور و لیزر برای فعال‌سازی واکنش‌ها استفاده می‌شود. تکنیک‌های CVD فواید بسیاری دارند اعم از: قابلیت تولید مواد خالص و بسیار چگال، تولید تکرارپذیر موادی که به خوبی به



(a)



(b)

شکل ۲: (a) راکتور تست گازی و (b) طرح شماتیک نمونه تهیه شده.

### ۳- نتایج و بحث

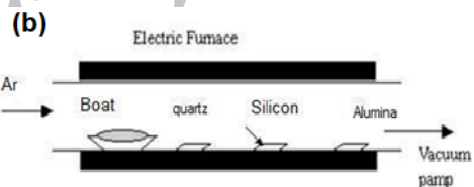
#### ۳-۱- آنالیز ساختاری

شکل ۳ تصاویر FE-SEM نانوسیم‌های سنتز شده روی زیرلایه‌های مختلف را نشان می‌دهد. تمام نمونه‌ها در شرایط یکسانی سنتز شده‌اند و پارامترهای متغیر در سنتز آنها فقط جنس زیرلایه و مکان زیرلایه نسبت به بوت‌ه حاوی مواد اولیه بوده است (شکل ۱b). تفاوت مورفولوژی نانوساختارهای سنتز شده روی هر یک از زیرلایه‌ها را می‌توان به تفاوت ساختار کریستالی ماده زیرلایه نسبت داد. از آنجایی که نانوساختارهای  $\text{SnO}_2$  به صورت لایه تک اتمی 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. شکل ۳b نانوسیم‌های نوعی با قطر میانگین  $20 \text{ nm}$  و طولی در حدود چند ده میکرومتر بر روی زیرلایه سیلیکون ( $100$ ) با پوشش طلا را نشان می‌دهد. نانوسیم‌های این نمونه به روش VLS شکل گرفته‌اند و اتم‌های طلا نقش عوامل جوانه‌زا را ایفا

کاتالیست با نسبت ۱ به ۱ درون بوت‌ه کوارتز استفاده شد و گازهای آرگون و اکسیژن به ترتیب به عنوان گاز حامل و فعال مورد استفاده قرار گرفت. زیرلایه‌های از جنس‌های مختلف مانند کوارتز، آلومینا و سیلیکون ( $100$ ) برای رشد نانوساختارها در فاصله‌های مختلف بین ۶ تا  $10 \text{ cm}$  از بوت‌ه حاوی مواد اولیه قرار داده شدند (شکل ۱).



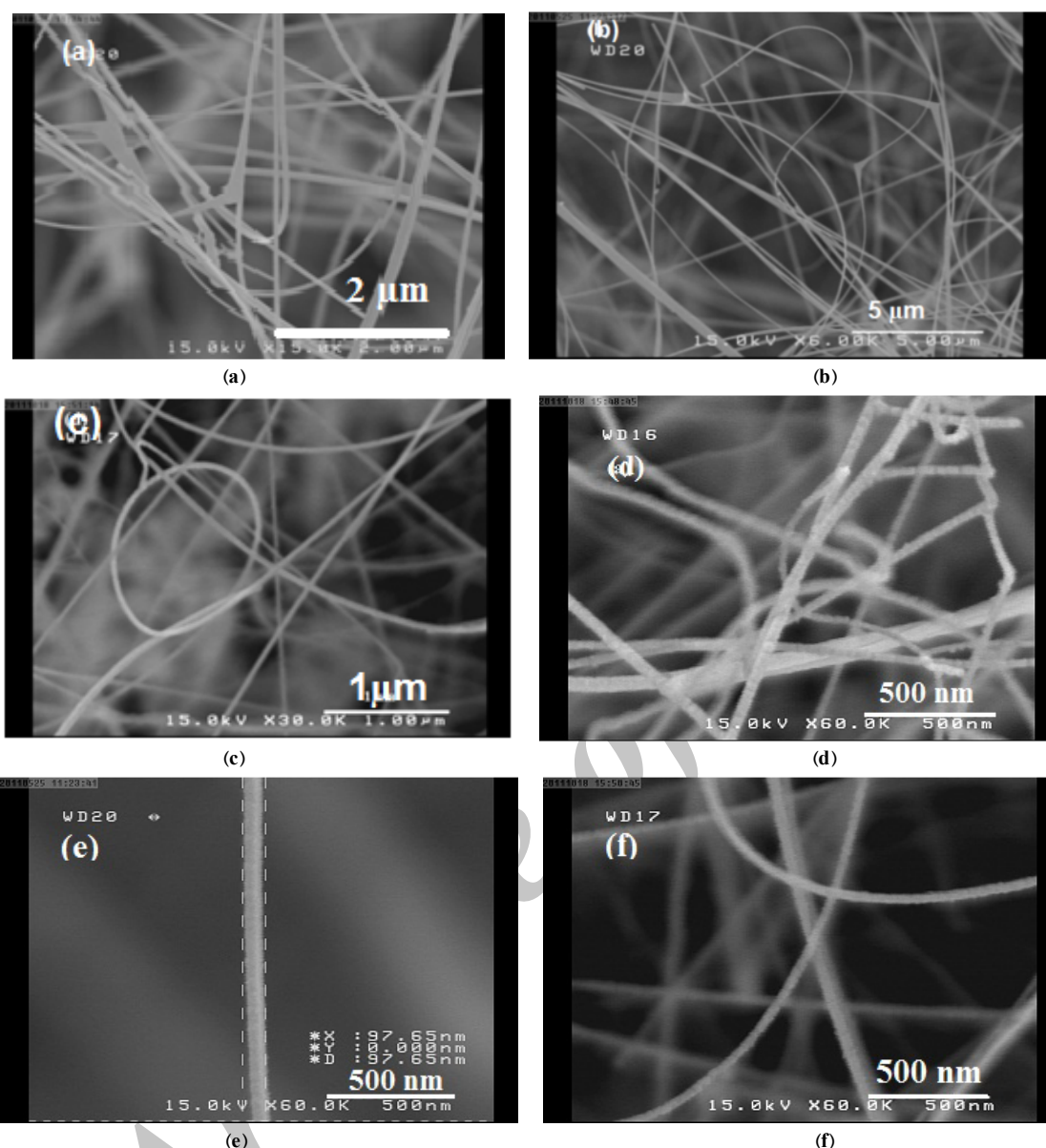
(a)



(b)

شکل ۱: (a) سیستم CVD بکار برده شده در این تحقیق که شامل کوره دو ناحیه‌ای و پمپ روتاری می‌باشد و (b) تصویر شماتیک از مکان زیرلایه‌های کوارتز، آلومینا و سیلیکون درون کوره الکتریکی.

بررسی نانوساختارهای  $\text{SnO}_2$  توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل (JEOL2100F, HR-TEM)، میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی مدل (Hitachi-4160, FESEM)، مدل XRD (Bruker AXS)، و فوتولومینسانس مدل (Ocean Optics 2000HR) صورت گرفت. اندازه‌گیری‌های حسگری در یک راکتور تست گازی شامل یک محفظه تفلونی مجهز به یک هیتر قابل کنترل دمایی با دقت بالا و یک مولتی‌متر متصل به کامپیوتر انجام شد (شکل ۲a). اندازه‌گیری‌های الکتریکی با لایه‌نشانی یک جفت الکتروود طلا بر روی نانوساختارهای  $\text{SnO}_2$  میسر شد. مساحت نمونه  $1 \times 1 \text{ cm}$  در نظر گرفته شد (شکل ۲b). حسگری نمونه‌های سنتز شده در حضور دو گاز بخار اتانول و گاز LPG در دماهای مختلف اندازه‌گیری شد.

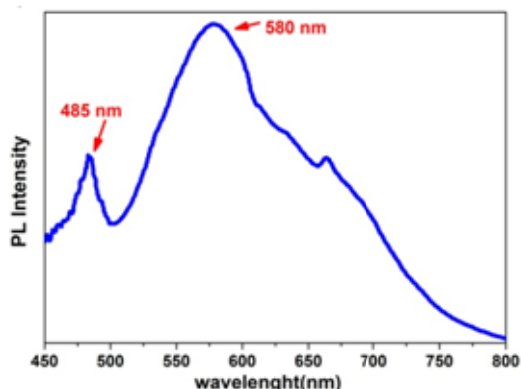


شکل ۳: تصاویر SEM مربوط به نانوسیم‌های  $\text{SnO}_2$  سنتز شده روی زیرلایه‌های (a) کوارتز، (b) سیلیکون (۱۰۰) با پوشش طلا، (c) آلومینا، (d، e و f) تصاویر بزرگنمایی شده از نمونه‌های قبلی هستند.

نقص شبکه در صفحات بلوری نانوسیم‌های سنتز شده مشاهده نمی‌شود. الگوی پراش XRD که زوایای پراش ۱۰ تا ۷۰ درجه را در بر می‌گیرد، پرتودهی توسط پرتو  $\text{Cu-K}\alpha$  با طول موج  $1.5406 \text{ \AA}$  انجام شده است. الگوی پراش نشان داد که نانوسیم‌های  $\text{SnO}_2$  دارای ساختار تتراگونال روتایل با خلوص فازی بسیار بالا بوده‌اند و هیچ قله‌ای که حاکی از ناخالصی باشد دیده نمی‌شود. قله‌های تیز و پرشدت در طیف XRD نمونه‌ها بیانگر میزان بالای کریستالی شدن نانوساختارهای  $\text{SnO}_2$  سنتز شده بوده و

کردند. قطر متوسط نانوسیم‌های رشد داده شده به روی زیرلایه کوارتز کمی بیشتر از نمونه‌های قبلی می‌باشد (شکل ۴a). در شکل ۴b که تصویر HR-TEM نانوسیم‌های  $\text{SnO}_2$  سنتز شده بر روی زیرلایه کوارتز را نشان می‌دهد، فاصله صفحات بلوری به وضوح قابل مشاهده می‌باشد و این فاصله برای یک نانوسیم انتخابی که در تصویر نشان داده شده است در حدود  $1/3 \text{ nm}$  است. تصویر ۴ تاییدی بر ساختار تک کریستالی و یکنواخت نانوسیم‌های  $\text{SnO}_2$  است و هیچگونه دررفتگی و

مورفولوژی‌های متفاوت در مقالات وجود دارد [۲۳].



شکل ۶: طیف فوتولومینسانس نانوسیم‌های  $\text{SnO}_2$  سنتز شده روی زیرلایه کوارتز در دمای اتاق.

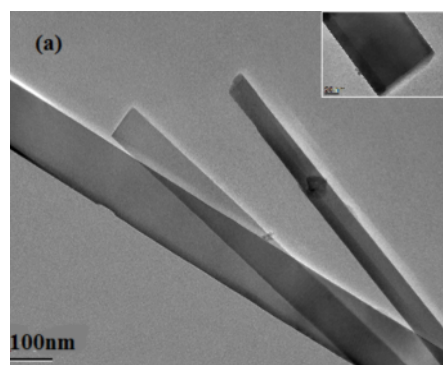
اهمیت نقش تهی جاهای اکسیژن در گسیل لومینسانس و خواص حسگری گاز اکسید قلع به خوبی پذیرفته شده است. شکل ۶ طیف فوتولومینسانس نمونه نانوسیم‌های  $\text{SnO}_2$  در دمای اتاق را نشان می‌دهد. وجود یک پیک قوی در طول موج ۵۸۰ nm می‌تواند به تهی جاهای اکسیژن که از نقص‌های موجود در اکسیدهای فلزی به حساب می‌آیند نسبت داد [۲۴] و پیک دیگر در ناحیه آبی و بنفش یعنی در طول موج ۴۸۰ nm مربوط به برهمکنش بین حالت‌های الکترونیکی تهی جاهای اکسیژن و دیگر نقص‌های شبکه (مانند تهی جاها یا اتم‌های قلع درون شبکه‌ای) می‌باشد [۲۵].

### ۲-۳- سنجش‌های حسگری گاز

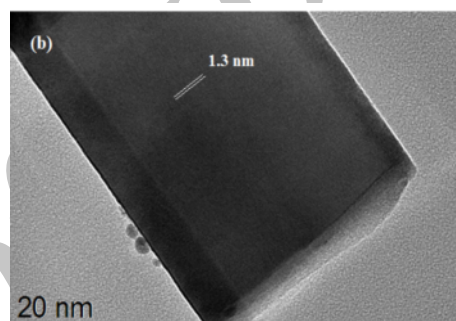
#### ۱-۲-۳- حسگری گاز LPG

نمونه‌های تهیه شده در دماهای مختلفی از دمای اتاق تا  $300^\circ\text{C}$  بکار گرفته شدند. قبل از اندازه‌گیری حسگری، برای جلوگیری از اثر رطوبت هوا، حسگرها به مدت ۱۰ دقیقه در جریان گاز خالص نیتروژن با درجه خلوص ۹۹۹۹/۹۹٪ با شار  $0.1 \text{ Lit/h}$  قرار گرفتند تا مقاومت آنها به پایداری برسد. سپس در هر دمای تنظیم شده، گاز مایع یا بخار اتانول به مدت ۵ دقیقه وارد راکتور حسگری شد. شکل ۷a پاسخ حسگر ساخته شده در دمای  $250^\circ\text{C}$  برای غلظت‌های مختلف گاز LPG را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۷b نشان داده شده است، برای دستیابی به دمای

ساختار تک بلوری نشان داده شده در تصویر HR-TEM شکل ۴ را تصدیق می‌کند.

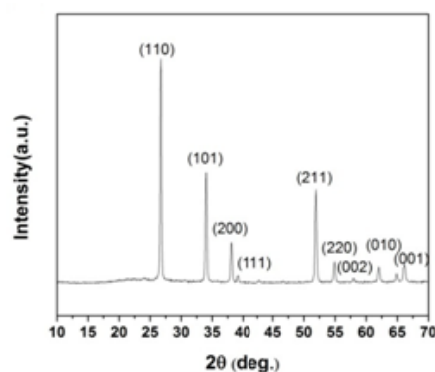


(a)



(b)

شکل ۴: تصاویر HR-TEM از نانوسیم‌های  $\text{SnO}_2$  سنتز شده بر روی زیرلایه کوارتز، (a) نانوسیم‌ها با قطر یکنواخت و (b) فاصله صفحات بلوری یکی از نانوسیم‌های انتخابی.



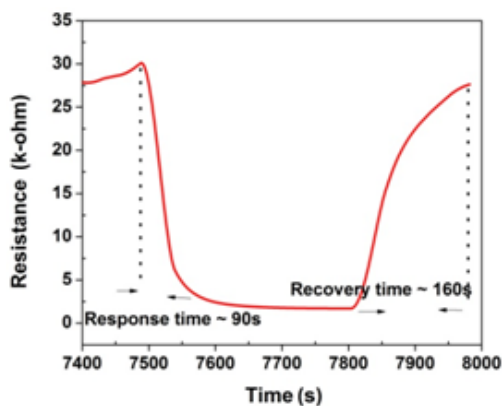
شکل ۵: الگوی پراش پرتو ایکس نانوسیم‌های  $\text{SnO}_2$  سنتز شده روی زیرلایه کوارتز.

شکل ۵ تشکیل ساختار کریستالی  $\text{SnO}_2$  نانوسیم‌های نوعی سنتز شده بر روی زیرلایه  $\text{SiO}_2$  را تصدیق می‌کند [۲۲].

گزارش‌های زیادی در مورد طیف فوتولومینسانس  $\text{SnO}_2$  با

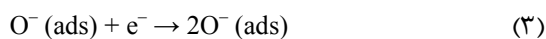
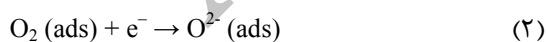


شکل ۸ چگونگی پاسخ حسگر گازی به گاز مایع و بازیافت آن را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که زمان پاسخ دهی و بازیافت به ترتیب ۹۰ و ۱۶۰ ثانیه با حساسیت ماکزیمم ۱۵/۵ می‌باشد که نتیجه با ارزشی است.



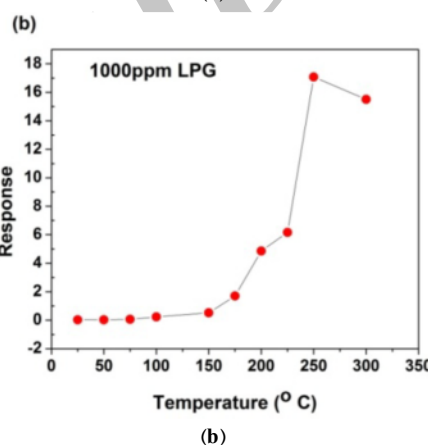
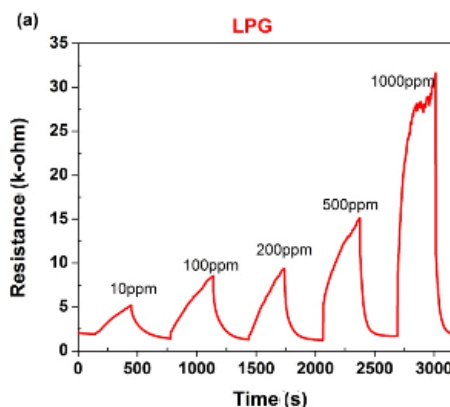
شکل ۸: پاسخ حسگر به گاز مایع در غلظت ۱۰۰۰ ppm در دمای کار ۲۵۰ °C، زمان پاسخ‌دهی و بازیافت حسگر.

مکانیزم حسگری نانوسیم‌های SnO<sub>2</sub> را می‌توان با انتقال سطحی الکترون از تهی جاهای اکسیژن و یا مولکول‌های گازی جذب شده به عنوان دهنده یا پذیرنده‌های الکترون توضیح داد. زمانیکه اکسیدهای فلزی در مجاورت هوا قرار می‌گیرند اکسیژن روی سطح آنها جذب می‌شود. جذب اکسیژن موجود در اتمسفر روی سطح حسگر، گونه‌های یونی O<sup>2-</sup> و O<sup>-</sup> تشکیل می‌دهد که از نوار هدایت الکترون می‌گیرد. سینتیک واکنش به صورت زیر است: [۲۹]:



در دماهای بالا اکسیژن جذب شده (O<sup>2-</sup>) و رطوبت (OH<sup>-</sup>) الکترون‌های نوار هدایت را روی سطح SnO<sub>2</sub> به دام می‌اندازند. دو واکنش بین گاز هدف و سطح SnO<sub>2</sub> وجود دارد که باعث کاهش مقاومت SnO<sub>2</sub> می‌شود. ابتدا، مولکول‌های گاز در دمای کار روی سطح SnO<sub>2</sub> جذب

کار بهینه حسگر، پاسخ آن در دماهای مختلف از ۵۰ تا ۳۰۰ °C بررسی شده است.

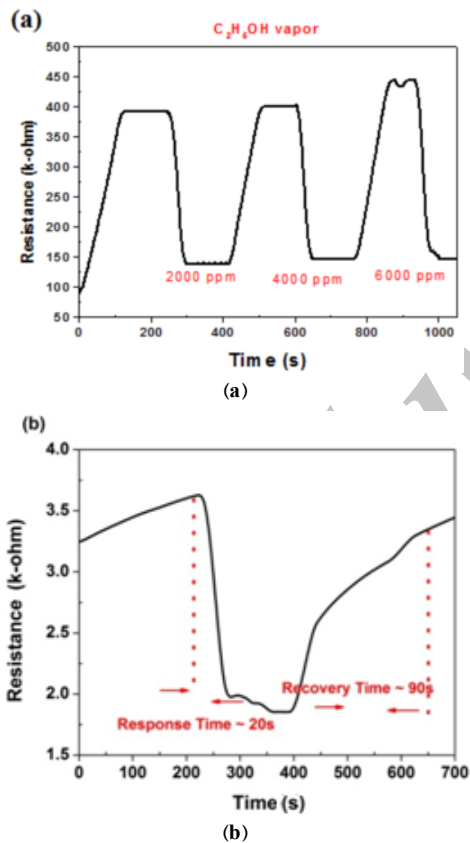


شکل ۷: (a) پاسخ حسگر گاز نانوسیم‌های SnO<sub>2</sub> در معرض ۱۰ تا ۱۰۰۰ ppm گاز مایع در دمای ۲۵۰ °C و (b) حساسیت حسگر بر حسب دما.

در تمام دماها حساسیت حسگر به طور خطی با افزایش غلظت گاز LPG افزایش یافته است. دمای کار به وضوح بر پاسخ حسگر اثرگذار است. نمودار پاسخ حسگر به گاز مایع بر حسب دما یک قله در دمای ۲۵۰ °C نشان می‌دهد با حساسیت ماکزیمم ۱۵/۵ که در مقایسه با گزارش‌های قبلی بسیار چشمگیر است [۲۶،۲۷]. شکل ۷a نشان می‌دهد که با ۳ برابر شدن غلظت گاز مایع، حساسیت حسگر ۱۶۰٪ افزایش می‌یابد.

در اینجا زمان پاسخ‌دهی (زمان بازیافت) معمولاً بصورت مدت زمانی که نیاز است تا تغییرات مقاومت قطعه از ۱۰٪ (۹۰٪) به ۹۰٪ (۱۰٪) مقدار تعادلی خود در حضور گاز اکسید کننده (احیا کننده) برسد، تعریف می‌شود [۲۸].

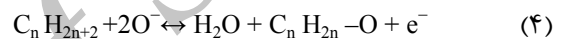
می‌کند. این الکترون‌ها در رسانش نقش بازی می‌کنند. اگر اکسید قلع در دمای  $300-400^{\circ}\text{C}$  گرم شود، اکسیژن‌های اتمسفر بر روی سطح  $\text{SnO}_2$  جذب می‌شوند. چون الکترون مربوط به سطح کریستال است سطح اکسید قلع به یک لایه تخلیه الکترون تبدیل می‌شود و این به معنی تشکیل سد پتانسیل نزدیک مرزخانه‌ها است. شکل ۹a پاسخ حسگر به بخار اتانول در دمای کار بهینه  $200^{\circ}\text{C}$  با حساسیت ماکزیمم ۳ را نشان می‌دهد. همچنین می‌توان دریافت که با ۳ برابر شدن غلظت بخار اتانول، حساسیت حسگر به شدت و تا ۱۱۰٪ افزایش می‌یابد. زمان پاسخ‌دهی و بازیافت حسگر در شکل ۹b به ترتیب ۲۰ و ۹۰ ثانیه بدست آمده است.



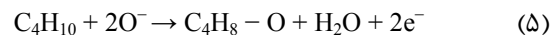
شکل ۹: (a) پاسخ حسگر گاز ساخته شده از نانوسیم‌های  $\text{SnO}_2$  که در معرض بخار اتانول ۲۰۰۰ از غلظت تا ۶۰۰۰ ppm در دمای  $200^{\circ}\text{C}$  قرار گرفته است و (b) زمان پاسخ‌دهی و بازیافت برای این حسگر در غلظت ۶۰۰۰ ppm نشان داده شده است.

برهمکنش بین گونه‌های گاز احیا کننده با اکسیژن جذب شیمیایی شده، موجب آزاد شدن الکترون‌های به دام افتاده

شیمیایی می‌شوند، سپس گونه‌های اکسیژن جذب شده ( $\text{O}^{2-}$ ) گاز هدف را اکسید می‌کنند و باعث انتقال الکترون از مولکول‌های گاز به  $\text{O}^{2-}$  می‌شوند. بنابراین اکثر الکترون‌های به دام افتاده توسط  $\text{O}^{2-}$  به سطح  $\text{SnO}_2$  باز می‌گردند که باعث افزایش هدایت الکتریکی حسگرهای  $\text{SnO}_2$  و در واقع کاهش مقاومت آنها می‌شوند [۳۰]. مقاومت نمونه‌ها به محض برهمکنش گاز LPG با سطح حسگر کاهش می‌یابد. مولکول‌های هیدروکربن معمولاً قبل از واکنش با اکسیژن جذب شده شکسته می‌شوند. سپس مولکول‌های شکسته شده بر روی سطح حساس  $\text{SnO}_2$  سرازیر شده و با اکسیژن جذب سطحی شده برهمکنش می‌کنند. تمام واکنش‌های انجام شده بین مولکول‌های LPG و اکسیژن جذب سطحی شده به صورت زیر توضیح داده می‌شود:



با نگاهی به واکنش‌ها به نظر می‌رسد که گاز LPG به طور کامل اکسید نمی‌شود و احتمالاً واکنش زیر اتفاق می‌افتد [۳۱]:



بعد از خروج گونه‌های احیا کننده (گاز LPG) یا ورود گاز نیتروژن به راکتور حسگر، عکس مکانیزم بالا اتفاق می‌افتد و هدایت الکتریکی به حالت اولیه خود باز می‌گردد.

### ۳-۲-۲- بخار اتانول

دقت آشکارسازی بخار الکل یکی دیگر از جنبه‌های مهم تجاری‌سازی 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 بر اساس نیمه رساناهای اکسید فلز برای تشخیص بخار الکل بسیار مفید واقع شده‌اند.  $\text{SnO}_2$  یک نیمه رسانای نوع n است که نقایص اکسیژن دارد. اکسیژن شبکه به شکل گاز تبخیر می‌شود که تهی جای اکسیژن دوبار یونیزه و الکترون تولید

مایع در دمای بالاتر با حساسیت بیشتر نسبت به بخار اتانول است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

نانوساختارهای SnO<sub>2</sub> برای کاربرد حسگری گاز به صورت موفقیت‌آمیزی به روش CVD در یک کوره الکتریکی تحت خلا سنتز شدند. آنالیز ساختاری نمونه‌های سنتز شده با SEM و TEM و XRD، تشکیل نانوسیم‌های SnO<sub>2</sub> با کیفیت ساختاری و بلوری مناسب را تصدیق می‌کنند. نتایج حسگری گاز LPG و بخار اتانول دستاورد چشمگیری را نشان می‌دهد به نحوی که زمان پاسخ‌دهی و بازیافت بخار اتانول به ترتیب کمتر از ۲۰ و ۹۰ ثانیه بدست آمد که نشان می‌دهد نانوسیم‌های SnO<sub>2</sub> کاندیدای مناسبی برای ساخت یک حسگر با حساسیت خوب و سرعت عمل بالاست. حساسیت بهینه حسگر گازی نانوسیم‌های SnO<sub>2</sub> در دمای ۲۵۰ و ۲۰۰ °C برای گاز مایع و بخار اتانول بدست آمد. باید در نظر داشت که حساسیت خوب حسگر گازی ساخته شده از نانوسیم‌های SnO<sub>2</sub> در تشخیص گاز مایع و نیز کوتاهی زمان پاسخ‌دهی و بازیافت در تشخیص بخار اتانول از نتایج با ارزش این تحقیق است که برای کاربردهای صنعتی می‌تواند مورد توجه قرار گیرد.

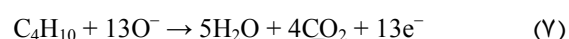
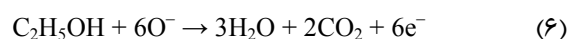
#### سپاسگزاری

مولفین از علی معافی از دانشگاه RMIT استرالیا به خاطر تهیه تصاویر HR-TEM سپاسگزاری می‌کنند.

#### مراجع

- [1] T. Seiyama, A. Kato, K. Fulishi, M. Nagatani, *Anal. Chem.*, **34**, 1962, 1502.
- [2] K.J. Choi, H. Won Jang, *Sensors*, **10**, 2010, 4083.
- [3] T.Y. Wei, P.H. Yeh, S.Y. Lu, Z.L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 2009, 17690.
- [4] 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.
- [5] C.N. Rao, F.L. Deepak, G. Gundiah, A. Govindaraj, *Prog. Solid State Chem.*, **31**, 2003, 5.
- [6] J.G. Lu, P. Chang, *Mater. Sci. Eng. R*, **52**, 2006, 49.
- [7] A.M. Morales, C.M. Lieber, *Science*, **279**, 1998, 208.
- [8] Y. Wu, P.D. Yang, *Chem. Mater.*, **12**, 2000, 605.
- [9] J.R. Heath, F.K. Legoues, *Chem. Phys. Lett.*, **208**, 1993, 263.

شده، بنابراین باعث افزایش چگالی حامل‌های الکترونی در لایه‌های حساس SnO<sub>2</sub> می‌شود. این افزایش چگالی الکترون‌ها در نوار هدایت لایه‌های SnO<sub>2</sub> باعث کاهش مقاومت حسگر در حضور گاز احیا کننده می‌شود. گونه‌های اکسیژن با اتانول واکنش‌های پیچیده‌ای انجام می‌دهند که در زیر آورده شده است [۳۱]:



این واکنش‌ها تنها در حالتی که گازها بطور کامل روی سطح اکسید شوند اتفاق می‌افتد.

با مقایسه عملکرد حسگر برای هر دو گاز مایع و بخار اتانول از نمودارهای ۸ و ۹b، می‌توان دید علت اینکه نمودار پاسخ حسگر به گاز مایع پهن‌تر شده است، به طولانی‌تر بودن زمان پاسخ‌دهی و بازیافت حسگر برای گاز مایع نسبت به بخار اتانول است. همانطور که در شکل ۹a می‌توان دید، هنگامی که زمان پاسخ دهی حسگر کاهش می‌یابد به این معنی است که حسگر سریع‌تر به حالت اشباع می‌رسد و نمودار پاسخ حسگر به شکل یک خط راست در مقدار ماکزیم حساسیت خود در می‌آید.

#### ۳-۳- گزینشگری گاز

گزینشگری به عنوان توانایی حسگر در تشخیص یک گاز در میان گازهای دیگر است. گزینشگری حسگر می‌تواند به صورت مقایسه حساسیت برای هر گاز مورد مطالعه، تعیین شود [۳۱]. رابطه ۸ گزینشگری گاز حسگر را برای یک گاز مورد مطالعه نشان می‌دهد که (a) مربوط به گاز مورد مطالعه دیگر و (b) مربوط به گاز هدف می‌باشد.

$$\text{Selectivity (Sg)} = \frac{\text{Sensitivity}_{\text{Gas (a)}}}{\text{Sensitivity}_{\text{Gas (b)}}} \quad (8)$$

گزینشگری نیز تابع دمای کار حسگر می‌باشد بطوریکه نانوسیم‌های SnO<sub>2</sub> در دمای ۲۵۰ °C حساسیت بیشتری به ۱۰۰۰ ppm گاز مایع نشان می‌دهد تا به ۲۰۰۰ ppm بخار اتانول در دمای ۲۰۰ °C، که به معنی تشخیص گاز



- [21] L.V. Thong, L.T. Loan, N.V. Hieu, *Sens. Actuators B*, **150**, 2010, 112.
- [22] S. Luo, J. Fan, W. Liu, M. Zhang, Z. Song, C. Lin, X. Wu, P. Chu, *Nanotechnology*, **17**, 2006, 1695.
- [23] H.T. Chen, S.J. Xiong, X.L. Wu, J. Zhu, J.C. Shen, *Nanoletters*, **9**, 2009, 1926.
- [24] P. Mitra, S. Mondal, *Bull. Pol. Ac. Tech*, **56**, 2008, 295.
- [25] D. Haridas, A. Chowdhuri, K. Sreenivas, V. Gupta, *Int. J. Smart Sensing and Intelligent Systems*, **2**, 2009, 503.
- [26] J. Huang, Q. Wan, *Sensors*, **9**, 2009, 9903.
- [27] B. Adamowicz, W. Izydorczyk, J. Izydorczyk, A. Klimasek, W. Jakubik, J. Zywicki, *Vacuum*, **82**, 2008, 966.
- [28] J. Hongjun, L. Xiaoheng, W. Xin, Y. Xujie, L. Lude, G. Xiutao, L. Yonghong, *J. Phys.: Conf. Series*, **152**, 2009, 120.
- [29] M. Penza, C. Martucci, G. Cassano, *Sens. Actuators B*, **50**, 1998, 52.
- [30] D.N. Suryawanshi, D.R. Patil, L.A. Patil, *Sens. Actuators B*, **134**, 2008, 579.
- [31] N. Yamazoe, G. Sakai, K. Shimano, *Catal. Surv. Asia*, **7**, 2003, 63.
- [10] K.K. Likharev, T. Claeson, *Sci. Am.*, **80**, 1992, 1.
- [11] C. Schonenberger, B.M. Van der Zande, L.G. Fokkink, M. Henny, C. Schmid, M. Kruger, A. Bachtold, R. Huber, H. Birk, U. Staufer, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 1997, 5497.
- [12] H. Adhikari, A.F. Marshall, C.E. Chidsey, P.C. McIntyre, *Nano Lett.*, **6**, 2006, 318.
- [13] S. Kodambaka, J. Tersoff, M.C. Reuter, F.M. Ross, *Science*, **316**, 2007, 729.
- [14] W.A. Bryant, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1978, 1534.
- [15] J.D. Buckley, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67**, 1988, 364.
- [16] A. Kumar, W.R. Taube, R. Sarvanan, P.B. Agarwal, P. Kothari, D. Kumar, *International Journal of Scientific Engineering and Technology*, **1**, 2012, 111.
- [17] K.L. Choy, *Progress in Materials Science*, **48**, 2003, 57.
- [18] X. Jiang, C. Liu, F. Lin, *J. Mater. Sci. Technol.*, **23**, 2007, 449.
- [19] S. Mathur, S. Barth, H. Shen, J.C. Pyun, U. Werner, *Small*, **1**, 2005, 713.
- [20] Y.J. Choi, I.S. Hwang, J.G. Park, K.J. Choi, J.H. Park, J.H. Lee, *Nanotechnology*, **19**, 2008, 095508.

Archive of SID