

## بهبود عملکرد حسگر گازی نانومیله‌های اکسید روی کپسوله شده با یک لایه اکسید روی آلاییده با ناخالصی کروم در برابر بخار اتانول

سعید صفا<sup>۱</sup>، میلاد اصغری لقمجانی<sup>۲</sup>، سعادت مختاری<sup>۱</sup> و روح‌اله عظیمی‌راد<sup>۱</sup>

۱. گروه نانوفیزیک، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

۲. دانشکده مهندسی برق، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۵/۳/۱۲؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۵/۱۱/۱۶)

### چکیده

در این مقاله، نانومیله‌های اکسیدروی پوشیده شده به وسیله لایه اکسیدروی با غلظت‌های مختلف آلاینده کروم (۴/۵ - ۰) درصد، به روش هیدروترومال ساخته شدند. پاسخ حسگری این نمونه‌ها به عنوان حسگر بخار اتانول بررسی شد. مورفولوژی نمونه‌های ساخته شده توسط میکروسکوپ الکترونی FESEM بررسی شد. این تصویربرداری نشان داد که استفاده از لایه پوششی موجب افزایش ضخامت نانومیله‌های اکسیدروی می‌شود. وجود کروم در ساختار نانومیله‌های اکسیدروی توسط آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) تایید شد. بر اساس الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) مشخص شد که نمونه‌های ZnO:Cr دارای ساختار ورتزیت می‌باشند، همچنین نشان داده شد که افزودن کروم ساختار بلوری اکسیدروی را تغییر نمی‌دهد. اندازه‌گیری‌های الکتریکی نشان داد که افزودن کروم موجب کاهش جریان می‌شود، درحالی که جریان در نمونه با ۴/۵ درصد ناخالصی افزایش یافته است. این کاهش جریان می‌تواند به دلیل حضور یون‌های  $Cr^{3+}$  باشد، زیرا حضور این یون‌ها منجر به کاهش حامل‌های بار می‌شود. علاوه بر این، به دلیل خواص کاتالستی کروم و پایین بودن انرژی یونش کروم نسبت به روی، مشاهده شده که آلاینده کروم موجب بهبود حساسیت آشکارسازی می‌شود و همچنین دما، عملکرد بهینه را نیز کاهش می‌دهد. در میان همه نمونه‌ها بیشترین میزان حساسیت (۱۴) به ازای غلظت ۱/۵ درصد کروم برای بخار اتانول ۵۰۰ ppm در دمای بهینه ( $25^{\circ}C$ ) به دست آمد. در واقع با پوشاندن نانومیله‌ها توسط یک لایه اکسیدروی، این نمونه‌ها زیرتر شدند که در نتیجه آن مکان‌های مناسب بر روی نانومیله جهت جذب و تجزیه مولکول‌های گاز افزایش یافت.

واژه‌های کلیدی: نیمه هادی، نانوساختار، اکسید فلزی، ساختار هسته/ پوسته

### ۱. مقدمه

زیادی را به خود جلب کرده است [۱]. این نوع حسگرها در کاربردهایی نظیر مراقبت دائمی از آلودگی‌های هوا، آشکار سازهای گازهای خطرناک در صنایع، ایمنی منازل و غیره به کار برده شده‌اند [۲]. تاکنون حسگرهای گازی متنوعی بر مبنای

در سال‌های اخیر، حسگرهای گاز نیمه هادی اکسید فلزی (MOS) به دلیل حساسیت بالا، هزینه پایین، سبک بودن و توانایی انطباق با تکنولوژی ساخت قطعات الکترونیکی مدرن توجه

ساختار اکسید ساخته شده است. در میان این حسگرها اکسید روی به دلیل خواص قابل توجه خود نظیر پایداری بالای دمایی و شیمیایی، شکاف باند انرژی مستقیم و بزرگ در حدود  $3.4 \text{ eV}$ ، داشتن حساسیت نسبت به گازهای مختلف، تحرک پذیری بالای حامل‌های انتقال، غیر سمی بودن و هزینه پایین به طور وسیعی مورد استفاده قرار گرفته است [۳، ۴]. حسگرهای گاز بر اساس نانوساختارهای یک بعدی اکسید روی تاکنون توسط گروه‌های متفاوتی برای تشخیص گازهایی نظیر  $\text{H}_2$ ،  $\text{NO}_2$ ، متانول،  $\text{CH}_4$ ،  $\text{NH}_3$  و  $\text{CO}$  گزارش شده است [۵ - ۹].

سازوکار حسگری بر اساس واکنش جذب/ واجذب گونه‌های اکسیژنی (یا گازی دیگر) بر روی سطح حسگر است. مقدار گاز جذب شده به شدت وابسته به مورفولوژی، ساختار، ناحیه سطح حسگر و اندازه دانه‌بندی ماده حساس می‌باشد [۱]. علاوه بر این شرایط آماده‌سازی، عامل دار کردن [۱۱]، افزودن ناخالصی [۱۲، ۱۳] و ساختارهای مرکب [۱۰، ۱۴]، معمولاً بر روی خواص حسگری گازی نظیر حساسیت، گزینش پذیری، زمان‌های پاسخ و بازگشت، محدوده تشخیص و دمای عملکردی تأثیر می‌گذارند. در میان مورفولوژی‌های مختلف اکسید روی نانوساختارهای یک بعدی نظیر نانوتیوپ‌ها، نانومیله‌ها و نانو سیم‌ها به دلیل داشتن نسبت سطح به حجم بالا دارای حساسیت زیاد و پاسخ‌های سریعی می‌باشند [۶].

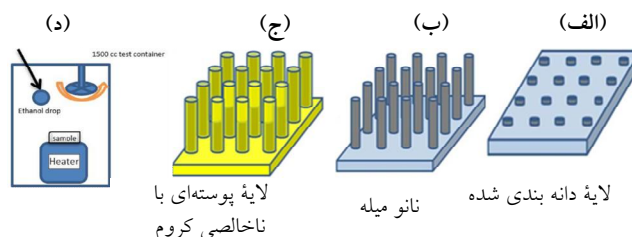
مطالعات بسیاری در مورد بررسی تأثیر ناخالصی‌ها بر خواص حسگر گازی اکسید روی انجام و نتایج نشان می‌دهد که افزودن ناخالصی‌هایی نظیر  $\text{Co}$ ،  $\text{Cr}$  و  $\text{Mn}$  به اکسید روی یک بهبود قابل توجهی را در خواص حسگری حسگرهای گاز اکسید روی ایجاد می‌کند [۴-۱]. از طرف دیگر، اتانول در بسیاری فعالیت‌های صنعتی و علمی کاربرد دارد. اتانول با فرمول شیمیایی  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  به عنوان ماده اولیه بسیاری از صنایع مانند صنایع شوینده و ضدعفونی کننده‌ها، حلال‌ها، مواد غذایی و نیز به عنوان سوخت شناخته شده است [۱۳]. بخار گاز اتانول یک گاز خواب آور و با طبیعت سمی و قابلیت اشتعال می‌باشد. قرار گرفتن در معرض بخار الکل به صورت مداوم امکان بروز سرطان کبد و به خصوص در زنان احتمال سرطان سینه را افزایش می‌دهد [۱۴].

بنابراین تقاضا و درخواست‌های فراوانی جهت اندازه‌گیری و کنترل غلظت اتانول در صنایع مختلف وجود دارد. مثلاً با اندازه‌گیری میزان غلظت بخار اتانول در بالای ظرف تخمیر می‌توان نرخ تولید الکل را در آن کنترل نمود [۱۰]. همچنین استفاده از حسگر بخار اتانول در حوزه‌های تحقیقاتی مانند زیست شناسی، علوم غذایی، کشاورزی و بررسی‌های محیطی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. یکی از کاربردهای مهم حسگر اتانول در حوزه انتظامی، کنترل و شناسایی رانندگان مست می‌باشد. برای این کاربرد باید حسگر قابلیت اندازه‌گیری حداقل  $200 \text{ ppm}$  بخار اتانول را داشته باشد که متناظر با تقریباً  $0.5 \text{ gr}$  اتانول در هر لیتر خون است.

مطالعات بسیاری بر روی خواص مواد بر اساس ساختارهای مرکب نظیر هسته/ پوسته اکسید روی به شکل نانوسیم‌ها [۱۵]، نانومیله‌ها [۱۶، ۱۷]، نانوتیوپ‌ها [۱۸]، نانوفیبرها [۱۹] و نانوذرات [۲۰] گزارش شده است. اصلاح لایه‌های سطحی فعال به وسیله ساختارهای هسته/ پوسته راهی مؤثر برای ساخت حسگرهایی با عملکرد بهبود یافته و کیفیت بهتر است. اخیراً آرایه‌های نانومیله و نانوسیم اکسید روی بر اساس ساختار هسته/ پوسته به وسیله کپسوله‌سازی لایه‌های مختلف بر روی نانوساختارهای اکسید روی ساخته شده‌اند. روش‌های متفاوتی برای کپسوله‌سازی این نانوساختارها ارائه گردیده است که از پرکاربردترین آنها می‌توان به لایه نشانی چرخشی (Spin-Coating) و لایه نشانی غوطه‌وری (Dip-Coating) اشاره کرد [۲۱]. در این مقاله از یک روش هیدروترمال برای رشد نانومیله‌های اکسید روی و سپس از یک روش غوطه‌وری به همراه چهار نوع ناخالصی کروم (Cr) متفاوت  $0.5$ ،  $0.5$ ،  $1.5$  و  $4.5$  درصد برای کپسوله‌سازی این نانومیله‌ها استفاده شده است. همچنین ساختار کریستالی نانومیله‌ها و خواص الکتریکی به همراه پاسخ حسگر گازی آنها در مقابل بخارات اتانول مورد ارزیابی قرار گرفته است.

## ۲. فعالیت‌های تجربی

برای ساخت نمونه‌ها از قطعات شیشه بریده شده در ابعاد



شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (الف) تا (ج) طرح واره‌ای از مراحل ساخت نانومیله‌های هسته/ پوسته اکسید روی و (د) طرح واره‌ای از محفظه تست استاتیک حسگرگازی.

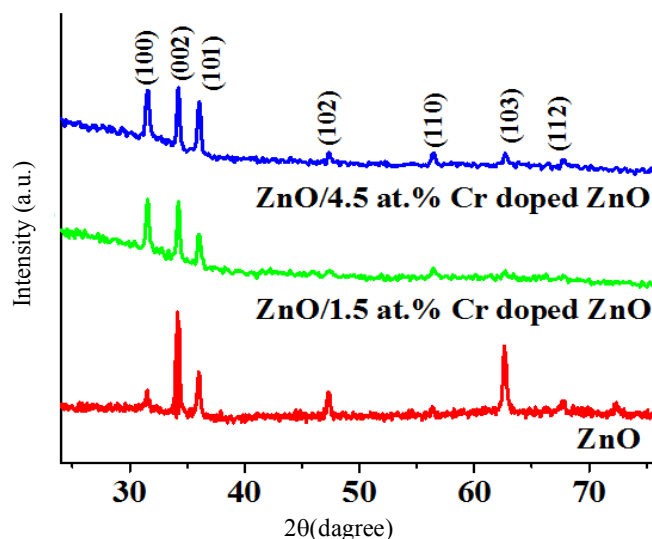
فرایند رشد، نمونه با آب دوبار تقطیر شسته و در جریان هوای گرم به آرامی خشک گردید و در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  به مدت یک ساعت پخت گردید شکل ۱. ب.

برای ایجاد لایه پوسته‌ای با ناخالصی کروم بر روی نانومیله‌های اکسید روی از روش کپسول کردن به شیوه غوطه‌وری استفاده شد. سل لایه نشانی شامل نیم مولار استات روی دو آب به همراه  $0.6$  مولار دی اتیلن آمین (DEA) به عنوان پایدار ساز بود که در  $20$  cc اتانول حل شدند. سپس نترات کروم III به عنوان آلاینده به آن اضافه شد. غلظت نترات کروم III اضافه شده برابر با  $0.5, 0.5, 1.5$  و  $4.5$  درصد مولی نسبت به غلظت استات روی  $[Cr]/[Zn] = 0.5, 0.5, 1.5, 4.5$  (بر حسب درصد) در محلول سل تنظیم شد و نمونه‌های مختلف در این محلول‌ها لایه نشانی شد. مخلوط به مدت  $20$  min در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  برای دست یافتن به محلولی شفاف و همگن هم زده شد. بعد از خنک شدن محلول تا دمای اتاق، بستر به وسیله دستگاه غوطه‌وری لایه نشانی شد. به منظور لایه نشانی، شیشه با سرعت ثابت و یکنواخت  $6$  cm/min به داخل محلول وارد و بعد از یک توقف  $2$  دقیقه‌ای با همان سرعت از محلول بیرون کشیده شد. سپس نمونه در دمای  $180^{\circ}\text{C}$  و به مدت  $10$  min در کوره حرارت داده شد تا در ضمن خشک شدن، مواد آلی موجود در آن تبخیر شود. سپس برای ضخیم تر شدن لایه نشاندۀ شده، فرایند بالا یک بار دیگر تکرار شد و در نهایت نمونه در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  و به مدت یک ساعت درون کوره و در هوا پخت شد (شکل ۱. ج).

مورفولوژی و اجزای ترکیبی نمونه‌های ساخته شده به ترتیب توسط میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی مدل

$2.5$  cm  $\times$   $2.5$  cm به عنوان بستر استفاده شد. در ابتدا شیشه‌ها در استون، اتانول و آب دو بار تقطیر در حمام فراصوت شسته و سپس در معرض جریان هوای گرم به آرامی خشک گردیدند. این روش شستشو کمک زیادی به ترشوندگی بسترها می‌کند که در مراحل مختلف رشد نانوساختارها از اهمیت بالایی برخوردار است [۲۲]. به منظور ساخت نانومیله‌های اکسید روی، ابتدا یک لایه نازک از جنس اکسید روی به روش چرخشی<sup>۱</sup> روی سطح شیشه لایه نشانی و بعد از عملیات حرارتی به عنوان جوانه برای رشد نانومیله‌ها استفاده شد (شکل ۱. الف). محلول لایه نشانی شامل استات روی دو آب با غلظت  $0.05$  M، دی اتانول آمین (DEA) با غلظت  $0.06$  M بود که در  $20$  cc اتانول به عنوان حلال حل شدند. این مخلوط به مدت  $20$  min در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  برای به دست آوردن محلولی شفاف و همگن هم زده شد. سپس با ریختن چند قطره از محلول روی شیشه، لایه نشانی در سرعت چرخش  $3000$  rpm و در مدت زمان چرخش  $30$  s انجام شد. برای خشک کردن لایه نشاندۀ شده، نمونه به مدت  $10$  min در دمای  $180^{\circ}\text{C}$  نگه داشته شد. مراحل لایه نشانی و عملیات حرارتی بالا ۵ بار تکرار گردید تا لایه‌ای یکنواخت بر روی سطح شیشه تشکیل شود. در نهایت نمونه در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  و به مدت یک ساعت پخت گردید. در مرحله رشد نانومیله‌ها به روش هیدروترومال، دانه‌های تشکیل شده روی بستر به عنوان مراکز رشد عمل می‌کنند. محلول لازم برای رشد نانومیله‌ها شامل نترات روی  $0.01$  M و سود با غلظت  $0.1$  M بود. نانومیله‌ها در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  و با غوطه‌ور کردن بستر به صورت وارونه درون محلول و در مدت زمان  $1.5$  ساعت رشد داده شدند. بعد از اتمام

۱. Spin coating



شکل ۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) پراش پرتو ایکس از نمونه‌های نانومیله اکسید روی با ساختار هسته/ پوسته.

شدن بخار اتانول و یکنواخت سازی هوای درون محفظه استفاده شده است. به منظور تزریق غلظت‌های متفاوت اتانول ابتدا با تزریق هوای خشک توسط یک پمپ هوا و یا با مخلوط ساختن اکسیژن و نیتروژن خالص اتمسفر زمینه‌ای ایجاد و مقاومت زمینه‌ای اندازه‌گیری می‌شود. سپس توسط سرنگ میکرولیتر (Hamilton syringe) مقدار مشخصی از اتانول مایع به درون محفظه تزریق و غلظت آن توسط نسبت مولی قطره چکانیده شده نسبت به تعداد مول هوای موجود در محفظه ۱/۵ لیتری تنظیم می‌شود. در نهایت تغییرات مقاومت حسگر در معرض گاز اتانول توسط یک مولتی متر متصل به رایانه ثبت می‌گردد.

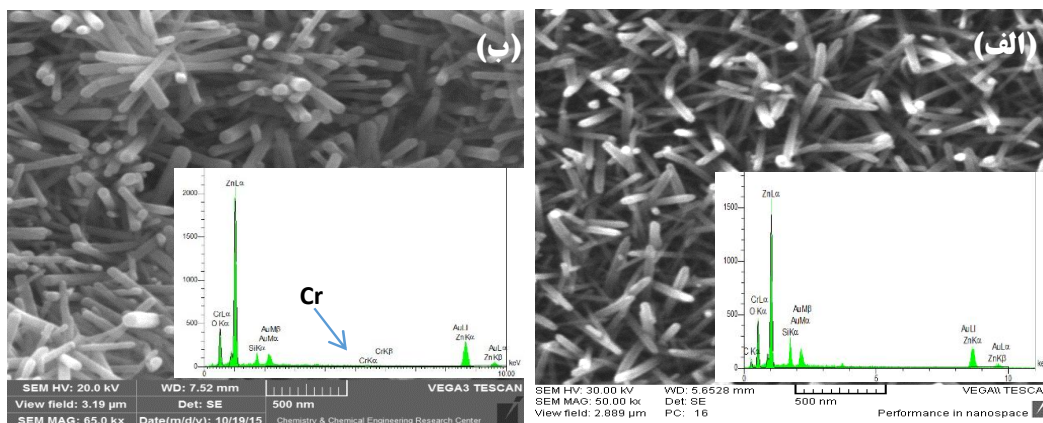
### ۳. نتایج و بحث

#### ۱.۳. آنالیز ساختاری

در شکل ۲ تصویر پراش پرتو ایکس از نمونه نانومیله اکسید روی و همچنین نانومیله‌های پوشش یافته با پوسته اکسید روی آلانید با کروم نشان داده شده است. همان طور که مشخص است نمونه نانومیله اکسید روی در شبکه کریستالی هگزاگونال وورترتیت متناسب با کارت استاندارد شماره ۰۰۷۴-۸۰ متبلور شده است. با ایجاد لایه پوسته، شدت قله صفحات اصلی (۰۰۲) در نمونه‌های پوسته‌دار (شماره ۲ و ۳ در شکل ۲)

(FESEM-VEGA۳) و تحلیل گر طیف سنجی پراش انرژی (EDS) مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین به منظور بررسی خواص الکتریکی نمونه‌ها از دستگاه (KEITHLEY-۲۳۸) استفاده شد. به منظور ساخت حسگرها دو الکتروود شانه‌ای از جنس پلاتین به ضخامت ۱۰۰ nm به وسیله دستگاه کندوپاش (Nano structured coating Co., Iran) و با استفاده از یک ماسک بر روی سطح نمونه‌ها لایه نشانی شدند. هر الکتروود شامل سه شاخه می‌باشد که طول و عرض هر شاخه و همچنین فاصله بین الکتروودها به ترتیب برابر با ۱۰ mm و ۳ mm و ۳ mm است. سپس دو سیم توسط چسب نقره به دو الکتروود به منظور اندازه‌گیری‌های خارجی متصل شد.

محفظه تست گاز استاتیک شامل یک محفظه با حجم ۱/۵ لیتر با ورودی و خروجی مجزا، گرم کن الکتریکی، فن، ترموکوپل، پمپ هوا و مولتی‌متر می‌باشد. برای گرم کردن حسگرها بر روی یک گرم کن شامل پیچ‌های از المان حرارتی نیکل-کروم نصب شد. توسط یک منبع تغذیه DC یک اختلاف پتانسیل متغیر (بین ۰ تا ۱۵ V) به گرمکن اعمال می‌شود تا بتوان دمای حسگر را در محدوده دمایی بین دمای اتاق تا ۳۲۵°C کنترل کرد. از یک ترموکوپل نیز برای تعیین دمای دقیق سطح حسگر استفاده شد. یک بادزن کوچک برای تسریع در پخش



شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به همراه آنالیز عنصری ناشی از ایکس‌های برگشتی (EDS) برای (الف) نانومیله اکسید روی خالص و (ب) نانومیله اکسید روی پوشش یافته با لایه اکسید روی آلانیده با ۱/۵ درصد وزنی کروم.

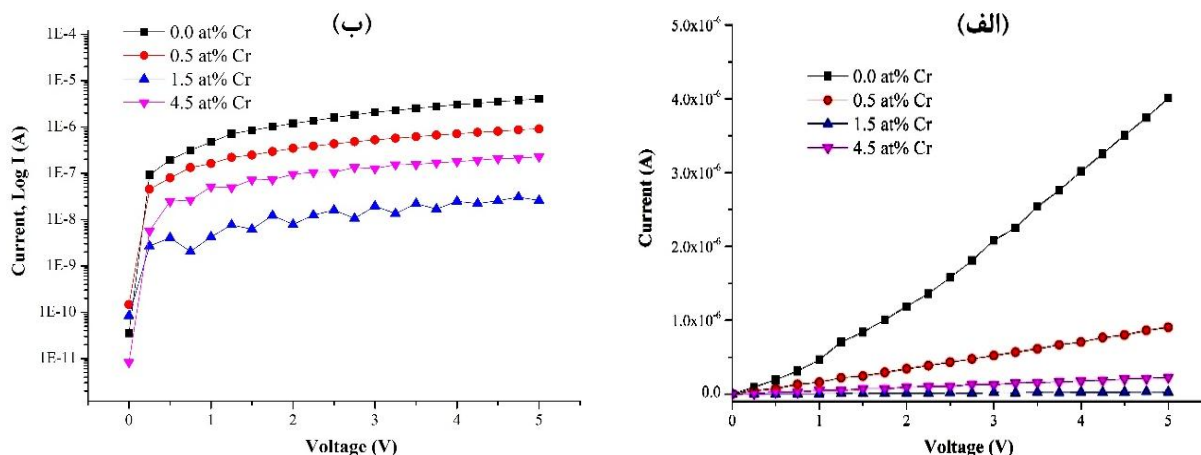
روش برای ساخت میله‌های آلانیده سطحی (با غلظت دلخواه) با چگالی تعداد بالا و بدون تغییر نسبت به مرحله هیدروترمال مناسب است. برای مثال، بایک و همکارانش [۵] اقدام به ساخت نانومیله‌های اکسید روی با غلظت‌های مختلف ناخالصی آهن به کمک روش هیدروترمال دما پایین بر روی بستر سیلیکون کردند. آنها مشاهده کردند که تعداد نانومیله‌های رشد یافته در واحد سطح بستر با افزایش غلظت آهن درون محلول هیدروترمال کاهش می‌یابد. البته آنها نیز تغییری در قطر نانومیله‌های ساخته شده با غلظت‌های مختلف مشاهده کردند.

### ۳.۲. خواص الکتریکی

شکل ۴ مشخصه الکتریکی I-V نمونه‌ها را به ازای چهار نوع درصد ناخالصی کروم ۰/۰، ۰/۵، ۱/۵ و ۴/۵ درصد در دمای محیط نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۴ الف نمودارها برای تمامی نمونه‌ها تقریباً خطی است که نشان دهنده تشکیل یک ساختار فلز-نیم رسانا-فلز با اتصال خوب اهمی در آنها است. برای اتصالات فلز-نیم رسانای نوع n نشان داده شده است که هرگاه  $\Phi_m < \Phi_s$  باشد آنگاه اتصال اهمی خواهد بود. در اینجا  $\Phi_m$  و  $\Phi_s$  به ترتیب تابع کار فلز و ماده نیم رسانا می‌باشند. تابع کار اکسید روی و فلز کتروپلاتین به ترتیب ۵/۲۸ eV و ۴/۳۸ می‌باشد. تابع کار در نیم رسانا به صورت حاصل

نسبت به نمونه نانومیله خام بدون پوسته (شماره ۱ از شکل ۲) کاهش یافته است. همچنین به دلیل لایه بسیار نازک از لایه پوسته که حاوی مقادیر بسیار ناچیز از آلانیده کروم می‌باشد (۱/۵ و ۴/۵ درصد وزنی)، قله‌های مربوط به ناخالصی‌های دیگر شکل نگرفته است و قله‌ها دچار جابه‌جایی نیز نشده‌اند.

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانومیله‌های اکسید روی و همچنین نانومیله‌های پوشش داده با لایه پوسته آلانیده با ۱/۵ درصد وزنی کروم را نشان می‌دهد. قبل از پوشش لایه پوسته، نانومیله‌های اکسید روی بسیار نازک از هم با قطر خارجی ۶۰-۴۰ nm و طولی تقریباً برابر  $1 \mu\text{m}$  تشکیل شده‌اند (شکل ۳ الف). همچنین هیچ قله مشخصه‌ای در تصویر آنالیز عنصری از ایکس برگشتی، برای آلانیده Cr مشاهده نمی‌شود. با ایجاد پوشش آلانیده با Cr، مشخصاً قطر میله‌ها افزایش یافته است. ویژگی‌های هندسی همه نمونه‌ها شامل قطر نانومیله‌ها و چگالی تعداد آنها تقریباً یکسان می‌باشد. قطر متوسط نانومیله‌ها پوشش یافته در برخی از نقاط به طور میانگین تا ۱۰۰ nm نیز افزایش یافته و چگالی تعداد آنها تقریباً برابر با  $2 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$  می‌باشد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، طی فرایند کپسوله‌سازی و تشکیل لایه پوسته‌ای، یک لایه نازک با ضخامتی تقریبی ۲۰ nm روی سطح نانومیله‌های اکسید روی تشکیل می‌گردد و در طی این فرایند طول نانومیله‌ها تقریباً دست نخورده باقی می‌ماند. بنابراین این



شکل ۴. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودارهای I-V حسگر نانومیله اکسید روی.

۵۰۰ ppm از بخار اتانول به ترتیب برای ۰،۰۵، ۰،۵، ۱،۵ و ۴،۵ درصد ناخالصی کروم نشان می‌دهد. با توجه به شکل‌ها میزان پاسخ حسگرها با افزایش دما تا دمای بهینه افزایش می‌یابد. در دمای عملکردی پایین نرخ واکنش بین بخارهای اتانول با اکسیژن‌های جذب شده بر روی سطح کم است که این به واسطه انرژی فعال سازی بالای واکنش‌های سطحی در این دماها است. افزایش دمای عملکردی تا دمای بهینه (دمای ۲۹۰°C برای نمونه اکسید روی خالص و ۲۵۰°C برای همه نمونه‌های آلایش شده با کروم) به دلیل وجود انرژی گرمایی کافی برای غلبه بر ارتفاع سد واکنش می‌تواند باعث بهبود پاسخ حسگر گردد. برای مثال برای حسگر با درصد ناخالصی ۱،۵ درصد میزان پاسخ از مقدار ۵/۶ در دمای ۱۷۰°C تا مقدار ۱۴ در دمای بهینه افزایش یافته است.

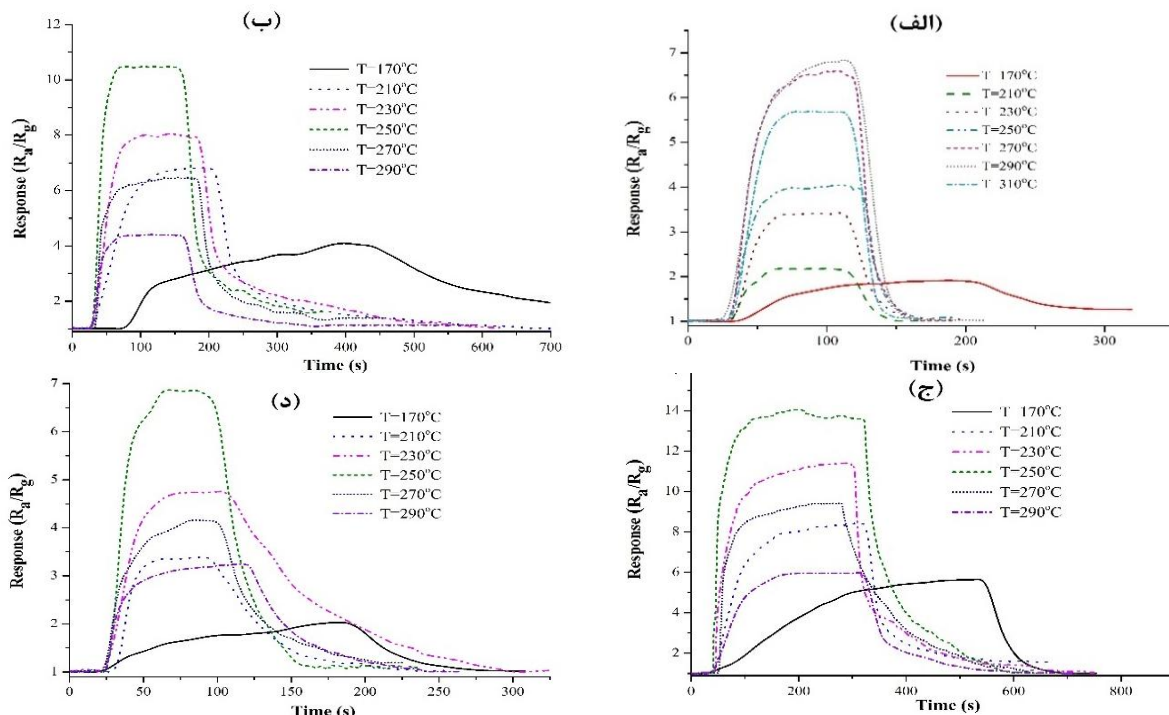
با افزایش دمای کاری به بالاتر از دمای بهینه، میزان پاسخ حسگرها به تدریج کاهش می‌یابد (میزان پاسخ حسگر با درصد ناخالصی ۱،۵ درصد تا مقدار ۵/۹۵ در دمای ۲۹۰°C کاهش یافته است). مشخص شده است که در دماهای بالاتر اکسیژن‌های جذب شده ممکن است از روی سطح واجذب گردند. در این حالت اکسیژن‌های جذب شده به اندازه کافی وجود نخواهند داشت تا با مولکول‌های گاز واکنش دهند. این می‌تواند دلیلی برای کاهش پاسخ حسگر در دماهای بالاتر باشد [۷]. همچنین مشاهده می‌شود که با افزودن ناخالصی کروم تا

جمع الکترون خواهی و اختلاف انرژی میان لبه نوار رسانش (Ec) و تراز فرمی (Ef) تعریف می‌گردد. همچنین همان طور که شکل ۴. ب نشان می‌دهد سطح جریان در نمونه‌ها با افزایش غلظت کروم درون اکسید روی به صورت قابل توجهی کاهش و سپس در نمونه با ۴/۵ درصد اتمی مقداری افزایش می‌یابد. نمونه با ۱،۵ درصد اتمی کروم دارای کمترین سطح جریان می‌باشد. روند کاهش جریانی با غلظت کروم می‌تواند به اندازه دانه و تخلخل سطحی نسبت داده شود [۲۱-۲۳].

در فرایند آلایش اکسید روی یک عنصر خارجی در شکل یونی به جای یون  $Zn^{2+}$  جایگزین می‌شود. مشخص شده است که در آلایش اکسید روی به وسیله ناخالصی کروم یون‌های  $Cr^{3+}$  به جای یون  $Zn^{2+}$  در ساختار شبکه اکسید روی قرار می‌گیرد [۷].

### ۳.۳. بررسی رفتار حسگری نمونه‌ها

به منظور به دست آوردن دمای بهینه حسگری، پاسخ نمونه‌ها نسبت به بخار اتانول در دماهای مختلف (دماهای بالاتر از ۱۷۰°C) و در معرض ۵۰۰ ppm بخار اتانول اندازه‌گیری شد. پاسخ به گاز به صورت  $S(Response)=Ra/Rg$ ، تعریف می‌شود که در آن Ra مقاومت حسگر در هوا و Rg مقاومت حسگر در مخلوط هوا با گاز اتانول می‌باشد. شکل‌های ۵. الف- د منحنی‌های پاسخ حسگرها را در دماهای مختلف به ازای



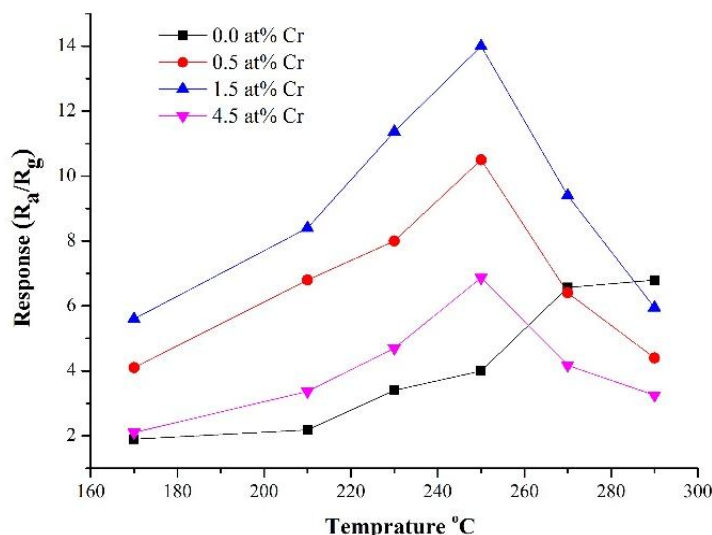
شکل ۵. رنگی در نسخه الکترونیکی) منحنی‌های پاسخ حسگر ساخته شده از نانومیله‌های کپسول شده ZnO با ناخالصی کروم (الف) ۰.۵٪، (ب) ۰.۵٪، (ج) ۱.۵٪ و (د) ۴.۵٪ به ازای بخار اتانول در دماهای مختلف.

نانومیله‌ها به روش غوطه‌وری و سپس عملیات حرارتی آنها تحت اتمسفر هوا، چگالی زیادی از جاهای خالی اکسیژنی در لایه کپسول شده (لایه پوسته‌ای) ظاهر می‌شود [۲۳]. بنابراین حضور این جاهای خالی و نیز دیگر نواقص نقطه‌ای ناشی از افزودن کروم، می‌تواند تعداد جایگاه‌های فعال سطحی را به میزان زیادی افزایش داده و در نتیجه خواص حسگر گازی در آنها را بهبود بخشد [۶].

پاسخ حسگری با افزایش غلظت کروم از مقدار بهینه ۱.۵٪ کمتر می‌شود. تأثیر ناخالصی کروم بر روی اکسید روی به طور آشکار، کاهش انرژی فعال سازی واکنش‌های سطحی است. برای ناخالصی‌های کروم این اعتقاد وجود دارد که تشکیل فاز  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  از نفوذ بخار گاز به روی سطح حسگر و واکنش با سطح حسگر جلوگیری می‌کند [۲۴]. علاوه بر این قبلاً گزارش شده است که  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  خواص حسگری گاز ضعیفی دارد، از این رو غلظت‌های بالای کروم می‌تواند به عنوان ماسک برای ماده میزبان یعنی اکسید روی عمل کند و در نتیجه باعث

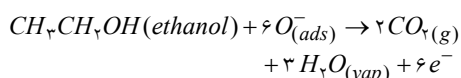
مقدار ۱/۵ درصد میزان پاسخ افزایش یافته و دمای بهینه نسبت به نمونه خالص به مقدار  $40^\circ\text{C}$  کاهش می‌یابد. در واقع حسگر با درصد ناخالصی کروم ۱/۵ درصد بیشترین مقدار پاسخ به گاز (۱۴ در دمای بهینه) را از خود نشان می‌دهد و دمای بهینه به  $250^\circ\text{C}$  کاهش یافته است. دلیل آن این است که ناخالصی کروم به دلیل داشتن انرژی یونش کمتر نسبت به Zn، هنگامی که در ساختار اکسید روی وارد می‌گردد فعالیت‌های سطحی یا واکنش‌های سطحی را بهبود می‌بخشد [۲۱]. بنابراین انرژی فعال سازی اندرکنش سطحی گازها را کاهش می‌دهد که منجر به بهبود جذب گاز بر روی سطح و در نتیجه بهبود پاسخ حسگر می‌گردد. بیشینه پاسخ در دمای بهینه و به ازای غلظت  $500 \text{ ppm}$  از گاز اتانول برای حسگرها با درصد ناخالصی کروم ۰/۵، ۱/۵، ۴/۵ و به ترتیب ۶/۸، ۹/۸، ۱۴ و ۵/۵ به دست آمد. این مقادیر پاسخ از مقدار پاسخ حسگرهای نانومیله اکسید روی گزارش شده توسط چندین گروه با ناخالصی کروم بیشتر است [۶، ۷]. همچنین گزارش شده است که با کپسول نمودن



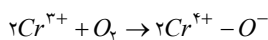


شکل ۶. رنگی در نسخه الکترونیکی) تغییرات پاسخ حسگر نانومیله اکسید روی به ازای ناخالصی‌های کروم متفاوت و ۵۰۰ ppm بخار اتانول به عنوان تابعی از دمای عملیاتی.

میزان رسانش سطحی (و بنابراین میزان رسانش) به شدت زیاد می‌شود.



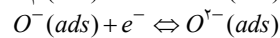
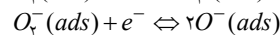
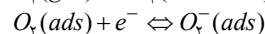
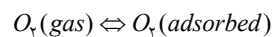
با آزاد سازی بیشتر الکترون به وسیله واکنش مقاومت نیمه هادی اکسید روی نوع n تحت اتمسفر اتانول یک رفتار کاهش را نشان می‌دهد. در مورد اضافه کردن ناخالصی Cr به اکسید روی، رفتار کاتالیستی  $Cr^{3+}$  اجازه واکنش‌ها و فعل و انفعالات بیشتری را روی سطح می‌دهد. این طور شناخته شده است که Cr دارای انرژی یونش کمتری نسبت به Zn است. بنابراین اکسیژن می‌تواند به راحتی در باندهای جایگاه Cr جذب شیمیایی گردد که  $Cr^{3+}$  را به گروه‌های  $(Cr^{4+}-O^-)$  پس از تشکیل باند تبدیل می‌کند [۵]. بنابراین مکان‌های فعال بیشتر امکان جذب شیمیایی اکسیژن‌های بیشتری را بر روی سطح فراهم می‌کند، که منجر به یک افزایش در پاسخ حسگر و از این رو حساسیت بیشتر نسبت به گاز هدف می‌گردد. این واکنش‌ها می‌تواند به صورت رابطه زیر اتفاق بیافتد [۱۵]:



این مشاهدات با یافته‌های فرانک و همکارانش [۱۵] که فرایند ناخالص سازی لایه سطحی را باعث بهبود عملکرد پاسخ

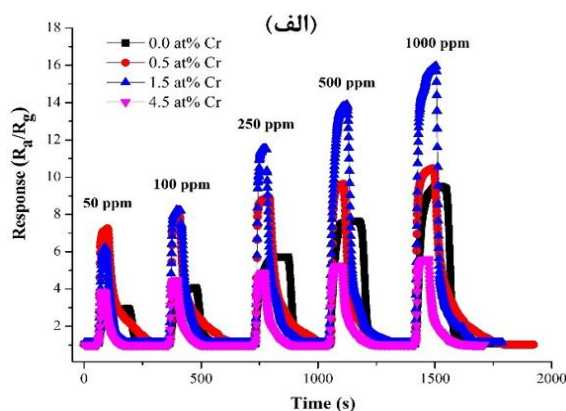
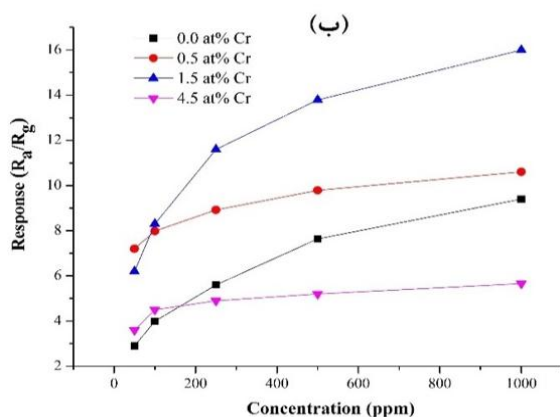
کاهش حساسیت گردد [۱۵]. برای این مورد با افزایش ناخالصی کروم به مقدار ۴/۵ درصد مقدار پاسخ در دمای بهینه حسگر تا مقدار ۶/۸۷ کاهش یافته است. شکل ۶ نمودار تغییرات پاسخ حسگرها را در دما و غلظت‌های ناخالصی متفاوت به ازای ۵۰۰ ppm بخار اتانول نشان می‌دهد. در این نمودار به خوبی وابستگی پاسخ حسگرها به دما و میزان ناخالصی نشان داده شده است.

سازوکار حسگری حسگرها بر این اساس است که ابتدا مولکول‌های اکسیژن جذب شده روی سطح اکسید روی با گرفتن و خارج کردن الکترون‌ها از باند رسانش آن تبدیل به گونه‌های یونیزه شده تکی یا دوگانه می‌شوند ( $O^-$ ,  $O_2^-$ ,  $O_2^{2-}$ ). اکسیژن‌های جذب شده یک لایه بار فضایی را به دلیل انتقال الکترون از سطح اکسید روی به اکسیژن ایجاد می‌کنند که نتیجه آن مقاومت بالای اولیه اکسید روی می‌باشد. معادلات زیر این واکنش‌ها را نشان می‌دهند:



حضور اتانول در سطح اکسید روی باعث آزاد شدن الکترون‌های به دام افتاده توسط اکسیژن سطحی شده و بنابراین





شکل ۷. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (الف) پاسخ دینامیکی حسگرها به بخار گاز اتانول در محدوده ۵۰-۱۰۰۰ ppm در دماهای عملیاتی بهینه. (ب) پاسخ به عنوان تابعی از غلظت بخار اتانول.

به دست آمده و نتایج منتشر شده در جدول ۱ آورده شده است. همان طور که مشخص است نمونه بهینه ساخته شده در این تحقیق از نقطه نظر کاهش بهترین دمای پاسخ در یک غلظت از بخار اتانول قابل توجه و برتری دارد.

زمان‌های پاسخ و بازیافت از پارامترهای مهم برای تعیین خصوصیات حسگرها می‌باشند. زمان پاسخ و بازیافت برای حسگرها به ترتیب به صورت مدت زمان لازم برای رسیدن سیگنال خروجی حسگر به ۹۰ و ۱۰ درصد مقدار نهایی در حضور و پس از قطع حضور بخار اتانول تعریف گردید. شکل ۸ زمان‌های پاسخ و بازیافت نانوحسگرهای کپسول شده اکسید روی با ناخالصی‌های کروم متفاوت و در دمای بهینه شان را بر حسب ۱۰۰ ppm و ۵۰۰ ppm از گاز اتانول نشان می‌دهد. با توجه به شکل روند تغییرات این دو زمان تقریباً یکسان است. زمان پاسخ برای حسگرها در محدوده ۴۵-۱۲ ثانیه و زمان بازیافت برای آنها در محدوده ۳۰۸-۲۴ ثانیه است. علاوه بر این زمان پاسخ و بازیافت حسگرها با افزایش غلظت اتانول افزایش می‌یابد.

#### ۴. نتیجه‌گیری

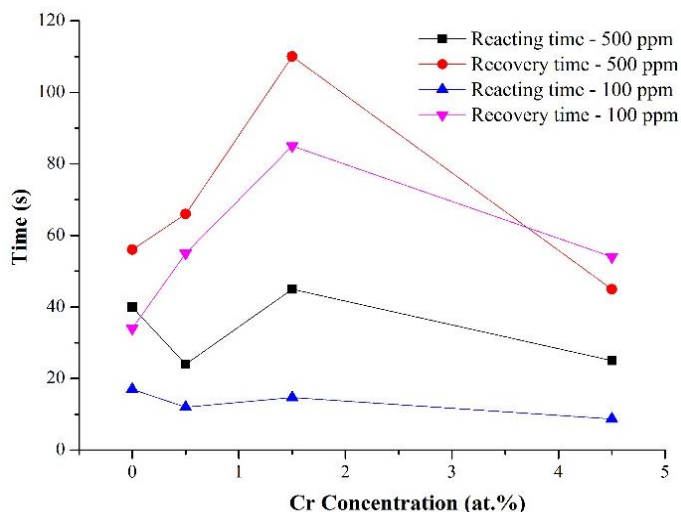
در این مقاله نتایج به دست آمده از آنالیز نانو حسگرهای ساخته شده به روش گرمایی و سپس کپسول شده به روش غوطه‌وری با درصد ناخالصی‌های کروم متفاوت

حسگری می‌دانند، تطابق دارد. نمودار پاسخ حسگرها به غلظت‌های مختلف اتانول (۵۰ ppm تا ۱۰۰۰ ppm) در دماهای بهینه‌شان در شکل ۷. الف نشان داده شده است.

همان گونه که نمودارها نشان می‌دهند در دمای بهینه روند تغییرات پاسخ حسگرها به گاز، بعد از هر عملیات حسگری به مقدار اولیه خود باز می‌گردد که این برگشت پذیری حسگر را در طی چرخه‌های مختلف حسگری نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۷. ب میزان پاسخ حسگرها (در دمای بهینه) به غلظت‌های متفاوت گاز با افزایش غلظت اتانول از ۵۰ تا ۱۰۰۰ ppm افزایش می‌یابد. میزان پاسخ در این دما برای حسگرها با درصد ناخالصی کروم ۰/۵، ۰/۵، ۱/۵ و ۴/۵ درصد به ازای ۱۰۰۰ ppm بخار اتانول به ترتیب ۹/۴، ۱۰/۶، ۱۶ و ۵/۶۶ به دست آمد. در غلظت‌های پایین اتانول (کمتر از ۱۰۰ ppm)، نرخ افزایش پاسخ حسگرها با افزایش غلظت اتانول تقریباً یکسان است (نمودار خطی است) اما با افزایش غلظت از ۱۰۰ ppm به بالا نرخ افزایش پاسخ کاهش می‌یابد و به یک حالت اشباع می‌رود. همان طور که مشخص است این نرخ کاهشی و رسیدن به اشباع با افزودن ناخالصی کروم تا ۱/۵ درصد، در غلظت‌های بالاتری اتفاق می‌افتد بنابراین افزودن ناخالصی کروم می‌تواند علاوه بر افزایش پاسخ گاز، بیشینه حد پاسخ به غلظت گاز را نیز افزایش دهد. گزارش‌های مشابهی برای آلاینده‌های آهن و کبالت ارائه شده است [۲۴]. به صورت کلی مقایسه میان نتایج

جدول ۱. مشخصات حسگری نمونه بهینه این تحقیق در برابر بهترین نمونه‌های مقالات دیگر.

شرایط نمونه	پاسخ دهی	مرجع
نمونه ZnO/1.5% Cr ZnO در برابر ۵۰۰ ppm اتانول در ۲۵۰ °C	۱۳/۸	این تحقیق
Au/ZnO نانومیله در برابر ۱۰۰ ppm در ۳۰۰ °C	۵	[۲۵]
ZnO نانومیله در برابر ۵۰۰ Ppm در ۲۴۰ °C	۱۱/۵	[۲۶]
ZnO نانومیله در ۱۰۰۰ ppm در ۴۰۰ °C	۳۶۰	[۲۷]



شکل ۸. (رنگی در نسخه الکترونیکی) تغییرات زمان‌های پاسخ و بازیافت حسگرها نسبت به ۱۰۰ ppm و ۵۰۰ ppm بخار اتانول بر حسب غلظت‌های مختلف کروم.

آلایش کروم می‌باشد. کاهش دمای عملکردی به طور مشخص به افزودن ناخالصی کروم مربوط می‌گردد. همچنین بر اساس نتایج به دست آمده نمونه با ۱/۵٪ اتمی کروم دارای بیشینه مقدار پاسخ (حساسیت) به ازای ۵۰۰ ppm از گاز اتانول است (حساسیت ۱۴) که پس از آن کاهش می‌یابد. بهبود خواص حسگری نانومیله‌های کپسول شده می‌تواند بر اساس افزایش جایگاه‌های فعال سطحی شرح داده شود. در واقع با ایجاد لایه پوسته‌ای روی سطح نانومیله‌ها به وسیله روش کپسول سازی، سطح نانومیله‌ها زبرتر گردیده و لذا جایگاه‌ها مناسب سطحی برای جذب مولکول‌های گاز و تجزیه آنها افزایش می‌یابد. بنابراین حضور این جایگاه‌ها و نیز دیگر نواقص نقطه‌ای ناشی از افزودن کروم، می‌تواند خواص حسگر گازی در آنها را بهبود بخشد.

(۰/۵ تا ۴/۵ درصد) شرح داده شد. اندازه‌گیری‌های الکتریکی نشان می‌دهند که سطح جریان نانومیله‌های کپسول شده با افزایش میزان آلایش کروم تا ۱/۵ درصد اتمی کاهش و سپس در نمونه با ۴/۵ درصد اتمی کمی افزایش می‌یابد. روند کاهشی جریان با غلظت کروم می‌تواند به دلیل کاهش گرین سایز، افزایش تخلخل سطحی و کاهش غلظت حامل‌ها به دلیل ورود یون‌های کروم  $Cr^{3+}$  در ساختار اکسید روی باشد. در مورد نمونه با ۴/۵ درصد ناخالصی کروم نیز افزایش سطح جریان را می‌توان به بهبود بلورینگی نانومیله‌ها نسبت داد. علاوه بر این نتایج اندازه‌گیری‌های حسگری بخار اتانول نشان می‌دهند که تمامی نمونه‌های آلایش شده دارای دمای عملکردی بهینه ۲۵۰ °C می‌باشند، که این دما کمتر از دمای بهینه ۲۹۰ °C، نمونه بدون

## مراجع

- 1451.
15. M E Franke, T J Koplín, and U Simon, *Small*, **2** (2006) 36.
  16. Lupan, T Pauporté, L Chow, B Viana, F Pellé, L Ono, B R Cuenya, and H Heinrich, *Applied Surface Science*, **256** (2010) 1895.
  17. Q Humayun, M Kashif, U Hashim, and A Qurashi, *Nanoscale research letters*, **9** (2014) 1.
  18. M Zhuo, T Yang, T Fu, and Q Li, *RSC Advances*, **5** (2015) 68299.
  19. N Al-Hardan, M Abdullah, A A Aziz and H Ahmad, *Applied Surface Science*, **256** (2010) 3468.
  20. J Wang, W Chen and M Wang, *Journal of Alloys and Compounds*, **449** (2008) 44.
  21. A Khayatian, M A Kashi, R Azimirad, and S Safa, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **47** (2014) 075003.
  22. W Chen and J Wang, M -r Wang, *Vacuum*, **81** (2007) 894.
  23. W Yan, Z Sun, Z Li, Q Liu, T Yao, Z Pan, C Wang, F Hu, Y Jiang, Z Qi, *Advanced Materials*, **24** (2012) 353.
  24. F Tong, K Kim, Y Wang, R Thapa, Y Sharma, A Modic, A Claude Ahyi, T Issacs-Smith, J Williams and H Ahn, *ISRN Nanomaterials*, 2012 (2012).
  25. C M Chang, M H Hon and I C Leu, *J. Electrochem. Soc.*, **160** (2013) B170.
  26. K B Zheng, L L Gu, D L Sun, X L Mo and G R Chen, *Mater. Sci. Eng. B: Adv. Funct. Solid State Mater.*, **166** (2010) 104.
  27. L X Zhang, Y Y Yin, *Sens. Actuators B: Chem.*, **183** (2013) 110.
  1. D Patil, L Patil and D Amalnerkar, *Bulletin of Materials Science*, **30** (2007) 553.
  2. Y Zong, Y Cao, D Jia, S Bao and Y Lu, *Materials Letters*, **64** (2010) 243.
  3. M V Limaye, S B Singh, R Das, P Poddar, and S K Kulkarni, *Journal of Solid State Chemistry*, **184** (2011) 391.
  4. S Luo, G Fu, H Chen, Z Liu and Q Hong, *Solid-state electronics*, **51** (2007) 913.
  5. N Al-Hardan, M Abdullah, and A A Aziz, *Applied Surface Science*, **257** (2011) 8993.
  6. D Barreca, D Bekermann, E Comini, A Devi, R A Fischer, A Gasparotto, C Maccato, G Sberveglieri, and E Tondello, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **149** (2010) 1.
  7. H Gong, J Hu, J Wang, C Ong, and F Zhu, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **115** (2006) 247.
  8. N Al-Hardan, M Abdullah, and A A Aziz, *Applied Surface Science*, **270** (2013) 480.
  9. A Yu, J Qian, H Pan, Y Cui, M Xu, L Tu, Q Chai, and X Zhou, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **158** (2011) 9.
  10. H Tetrycz, P Halek, K Wiśniewski, G Halek, T Koźlecki, and I Polowczyk, *Sensors*, **11** (2011) 4425.
  11. R K Sharma, M Bhatnagar, and G Sharma, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **45** (1997) 209.
  12. W Wang, Z Li, W Zheng, H Huang, C Wang, and J Sun, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **143** (2010) 754.
  13. D Patil, L Patil, and P Patil, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **126** (2007) 368.
  14. T Gao and T Wang, *Applied Physics A*, **80** (2005)