

# بررسی و مطالعه عملکرد سنسورگازی ساخته شده از پوشش نانوسیمی اکسید روی

امین نکوبین\*<sup>۱</sup>، مصطفی خدیوی<sup>۲</sup>

۲- کارشناس ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، باشگاه پژوهشگران جوان، نجف آباد، ایران

\* nekoubin@gmail.com

(تاریخ دریافت: ۹۰/۰۵/۰۹، تاریخ پذیرش: ۹۰/۱۰/۲۰)

## چکیده

در این پژوهش، سنتز پوشش نانو سیم‌های همراستای اکسید روی (ZnO)، با استفاده از روش محلولی دما پایین انجام گردید. سپس حساسیت پوشش سنتز شده نسبت به گازهای CO<sub>2</sub> و O<sub>2</sub> در دمای اتاق مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. مشخصه یابی پوشش نانو سیم‌های اکسید روی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز فازی توسط آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) صورت گرفت. نتایج نشان داد سنتز پوشش نانو اکسید روی به صورت یک بعدی و هم راستا می‌باشد. از طرفی مطابق نتایج بدست آمده نسبت سطح به حجم بالای نانو سیم‌های هم راستای اکسید روی منجر به بهبود حساسیت این پوشش به گاز حتی در دمای اتاق گردیده است.

## واژه‌های کلیدی:

حسگرگازی، نیمه رسانا، نانو سیم، اکسید روی.

## ۱- مقدمه

در صنایع اپتیک، حسگرها، سلول‌های خورشیدی و علوم زیستی اشاره کرد [۲]. اکسید روی دارای باند گپ پهن (eV ۳/۳) و نیمه هادی نوع n است که در حالت عادی در سیستم کریستالی ورتزیت شکل می‌گیرد [۲-۵]. واکنش به گاز برای گازهای مختلف ارتباط به سطح و ریخت شناسی ماده دارد [۶-۷]. نانو کریستال‌های یک بعدی (1D) اکسید روی موادی با حساسیت بالا برای استفاده در سنسورها مطرح شده‌اند و این به دلیل سرعت جفت شدن آهسته الکترون/حفره و هم‌چنین نسبت سطح به حجم بالای آن‌ها در مقایسه با مواد حساس متداول است [۲]. اما یک محدودیت بزرگ برای استفاده از این نوع حسگرها

امروزه اهمیت تشخیص و شناسایی گازهای موجود در اطراف بسیار پر اهمیت شده است [۱]. یکی از گزینه‌های مناسب برای تشخیص گازها استفاده از حسگرهای گازی نیمه رسانا است که در هنگام تماس با گازهای مختلف با توجه به نوع گاز، با جذب سطحی و واجدبندی سطحی مولکول‌های گاز تغییراتی در مقاومت الکتریکی آن‌ها ایجاد می‌کند که با استفاده از این مکانیزم حضور گاز شناسایی می‌شود [۲]. در سال‌های اخیر تولید و استفاده از نانو ساختارهای اکسیدی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. اکسید روی (ZnO) یکی از مهم‌ترین نیمه هادی‌هایی است که محدوده کاربرد وسیعی دارد، که می‌توان به کاربرد آن

اتانول (2-methoxyethanol) با فرمول شیمیایی  $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})$  حل شد، قابل ذکر است که هم غلظت استات روی و هم غلظت اتانول آمین در محلول حاصل شده برابر با ۰/۷۵ مولار است. محلول حاصل شده به مدت ۳۰ دقیقه تحت دمای  $60^\circ\text{C}$  توسط همزن مغناطیسی مخلوط گردید که محلولی همگن، شفاف و پایدار بدست آمد و از آن به عنوان محلول اولیه پوشش دهی استفاده شد. سپس محلول ایجاد شده بر روی زیرلایه ریخته و با استفاده از پوشش دهی چرخشی و با سرعت  $3000$  دور بر دقیقه لایه‌نشانی شد و سپس در دمای  $300^\circ\text{C}$  با نرخ  $5$  درجه سانتی‌گراد بر دقیقه، پوشش ایجاد شده حرارت داده شد.

در مرحله‌ی بعد نانو سیم‌های اکسید روی ایجاد گردید. بدین ترتیب که محلول اولیه از ترکیب نترات روی شش آبه  $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}; 0/05 \text{ M})$  با سولفات آمونیم  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4; 0/05 \text{ M})$  با نسبت مولاریته به صورت برابر و ۱:۱، تهیه شد. سپس رشد محلولی دما پایین برای ایجاد پوشش نهایی در یک محفظه‌ی سربسته در دمای  $95^\circ\text{C}$  انجام گرفت. مشخصه‌یابی پوشش نانو سیم‌های اکسید روی شامل شکل و اندازه‌ی ذرات نانو سیم‌های ایجاد شده با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) LEO 435 VP اندازه‌گیری و مشخص گردید. آنالیز فازی پوشش‌های ایجاد شده با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) Philips X'pert انجام گرفت. بدین منظور از پرتو  $\text{Cu-K}\alpha_1$  با طول موج  $1/54^\circ\text{A}$  استفاده گردید.

## ۲-۲- مطالعات مربوط به حسگر گازی با استفاده از پوشش نانو سیم‌های اکسید روی

استفاده از پوشش‌های نیمه رسانایی همچون پوشش اکسید روی برای بررسی میزان گازهای موجود در اتمسفر امری متداول است اما همان گونه که قبلاً نیز بدان اشاره شد عامل دما در میزان حساسیت این حسگرها تاثیر بسزایی دارد. بدین گونه که برای تشخیص سریع و مناسب گازها نیاز است که پوشش در دمایی بالا قرار داشته باشد [۱۰]. اما در این پژوهش با استفاده از نانو

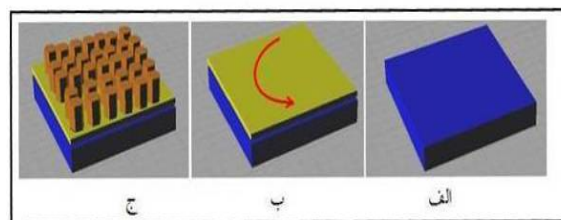
وجود دارد که آن شرایط دمایی لازم برای عملکرد مناسب آن‌ها است. این گونه حسگرها معمولاً برای افزایش حساسیت احتیاج به دمای کاری بالایی دارند ( $200-500^\circ\text{C}$ ) [۸-۹]. اما با بهبود بخشیدن ساختار، شکل، جهت‌گیری و ساختمان کریستالی حسگرها همچون استفاده از ساختار نانو کریستالی می‌توان این محدودیت را بر طرف کرد.

لذا در این پژوهش، ابتدا نانو کریستال‌های یک بعدی اکسید روی توسط روش محلولی دما پایین سنتز گردید سپس با استفاده از این پوشش حسگر گازی ساخته شد و در نهایت حساسیت این پوشش نسبت به گازهای  $\text{CO}_2$  و  $\text{O}_2$  مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت.

## ۲- مواد و روش تحقیق

### ۲-۱- سنتز پوشش نانو سیمی اکسید روی

برای ایجاد پوشش مورد نظر از یک زیر لایه‌ی شیشه‌ای استفاده گردید. قبل از ایجاد پوشش نهایی، ابتدا با استفاده از روش سل-ژل و با تکنیک پوشش دهی چرخشی (Spin Coating) یک بذر لایه (seed layer) بر روی سطح پوشش داده شد. کلیه مواد مورد استفاده جهت ایجاد پوشش از کمپانی مرک (آلمان) تهیه شد. در شکل (۱) شماتیک روش تولید، نشان داده شده است.

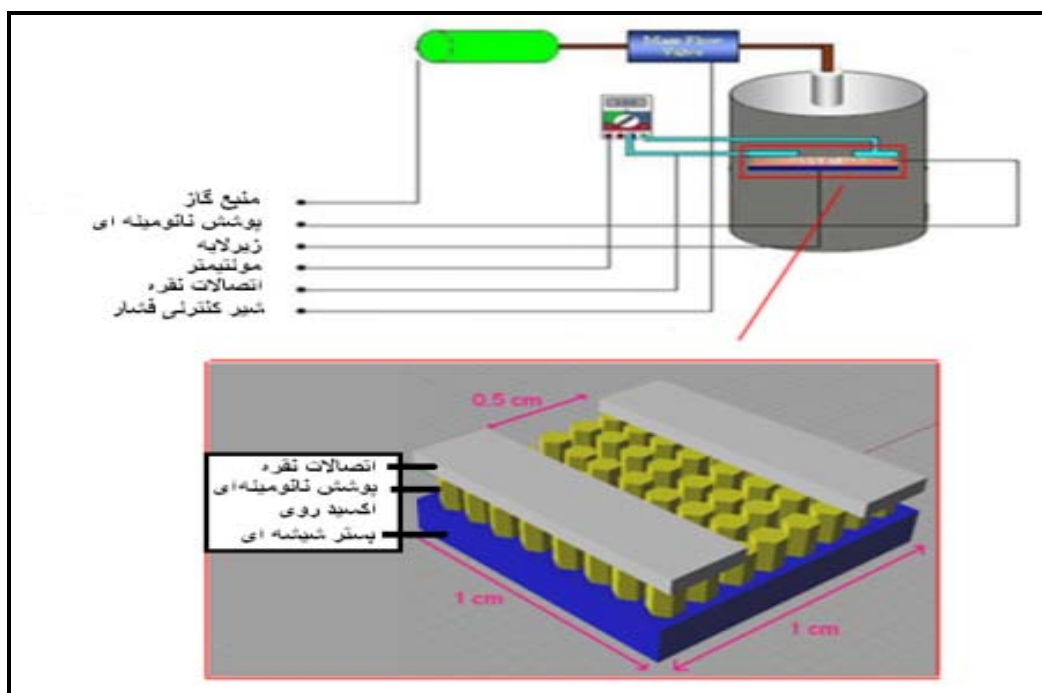


شکل (۱): مراحل تهیه پوشش نانو سیم‌های اکسید روی: الف) بستر شیشه‌ای، ب) بذر لایه اکسید روی و ج) نانو سیم‌های رشد یافته بر روی بذر لایه.

برای ایجاد بذر لایه‌ی اکسید یک ترکیب بسیار متداول به کار گرفته شد، که جزییات آن در زیر آورده شده است: ابتدا استات روی دو آبه  $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  را در محلول ترکیبی مونو اتانول آمین  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$  و دومتوکسی

کنترل میزان گاز ورودی به محفظه آزمایش استفاده گردید. میزان تغییرات ایجاد شده در مقاومت الکتریکی پوشش با استفاده از اتصالات نقره و یک دستگاه مولتی متر حساس اندازه گیری انجام گرفت. همانطور که در شکل (۲) نشان داده شده است، نمونه اصلی پوشش و زیرلایه از یک صفحه مربعی شکل با ابعاد  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  تشکیل شده است که با توجه به قرار گرفتن اتصالات نقره بر روی سطح، فضای در ابعاد  $1 \times 0.5$  سانتی مترمکعب در معرض گازهای ورودی و مابین اتصالات نقره قرار گرفت.

ساختاری متفاوت، میزان حساسیت و تاثیر پذیری اکسید روی در دمای محیط مورد بررسی قرار گرفت. که بدین منظور آزمایشات بر روی دو گاز پر مصرف در صنعت و زندگی روزمره انسان یعنی گاز اکسیژن ( $\text{O}_2$ ) و دی اکسید کربن ( $\text{CO}_2$ ) در دمای محیط ( $25^\circ\text{C}$ ) انجام گرفت. در شکل (۲) تجهیزات مورد استفاده در آزمایشات حساسیت گازی برای تشخیص گاز آورده شده است. بدین ترتیب که از یک کیسول گاز اولیه ( $\text{CO}_2, \text{O}_2$ ) با خلوص ۹۹٪ و در سر راه کیسول اولیه و محفظه اصلی از یک شیر کنترلی گاز (Mass Flow Controller) برای



شکل (۲): تصویر شماتیک تجهیزات مورد استفاده در آزمایشات حساسیت گازی.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- ساختار و شکل نانو سیم های اکسید روی

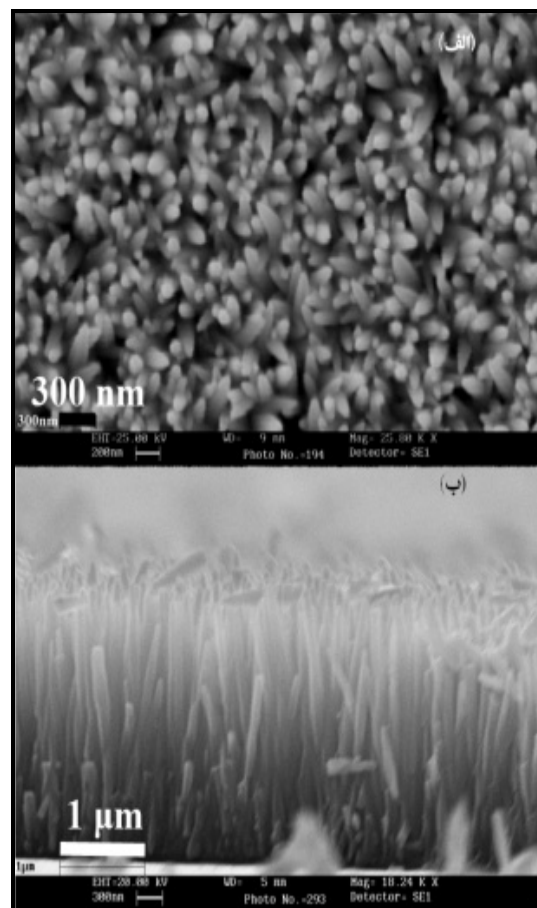
با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تهیه شده است، را نشان می دهد.

شکل (۳) تصویر نانو سیم های ایجاد شده بر روی زیر لایه را که

شکل (۴) نتایج حاصل از طیف سنجی توسط دستگاه (XRD) را نشان می‌دهد که فاز ورتزیت (wurtzite) اکسید روی با ثوابت شبکه  $a=0.325$  و  $c=0.525$  (JCPDS card No. 36-1451) مشاهده می‌شود. همان‌طور که در شکل فوق مشاهده می‌گردد پیک‌های دیگری در نتایج مشاهده نمی‌شود که حاکی از عدم هرگونه ناخالصی در پوشش است و هم‌چنین بلندترین قله (۰۰۲) نشان می‌دهد که جهت ترجیحی کریستال‌های اکسید روی در جهت محور C می‌باشد [۲ و ۸].

### ۳-۲- بررسی قابلیت شناسایی گاز توسط پوشش نانو سیم‌های اکسید روی

بررسی حساسیت پوشش به تشخیص گاز در دمای محیط بدون هیچ‌گونه عامل تحریک‌کننده انجام گرفت. همان‌طور که انتظار می‌رفت با توجه به برخورد گازهای ورودی به پوشش در محفظه‌ی مورد آزمایش با کاهش مقاومت پوشش نیمه رسانا مشاهده می‌شود [۲، ۷-۸]. نتایج حاصل از این تغییرات در شکل (۵) آورده شده است. هم‌چنین، اختلاف مقدار در نتایج بدست آمده برای دو گاز اکسیژن و دی‌اکسید کربن نیز در شکل (۵) قابل مشاهده است. هم‌چنین در شکل (۶) نسبت تغییرات مقاومت اولیه بدون حضور گاز نسبت به مقاومت لحظه‌ای در حجم‌های مختلف گاز (Ra/Rg) نشان داده شده است. در اینجا Ra مقاومت حسگر در حضور هوا و Rg مقاومت حسگر در حضور گاز مورد آزمایش می‌باشد. میزان این تغییرات به عنوان فاکتوری برای حساسیت حسگر (sensitivity) بکار گرفته شده است. میزان حساسیت سنسور برای غلظت‌های زیر  $10000 \text{ ppm}$  تقریباً برابر است اما با افزایش غلظت گاز حساسیت پوشش به گاز  $\text{CO}_2$  افزایش پیدا کرد، بطور مثال در غلظت گاز  $14000 \text{ ppm}$  میزان حساسیت گاز  $\text{CO}_2$ ،  $1/54$  بدست آمد در صورتی که برای گاز  $\text{O}_2$  میزان حساسیت،  $1/34$  بود. هم‌چنین همان‌طور که در شکل (۵) قابل مشاهده است نرخ کاهش مقاومت برای هر دو تقریباً برابر است ( $0.03 \text{ MQ/min}$ ). به منظور تحلیل میزان عملکرد حسگر نسبت به دو گاز اکسیژن و دی‌اکسید کربن در شکل (۷) نسبت حساسیت گاز  $\text{O}_2$  به گاز

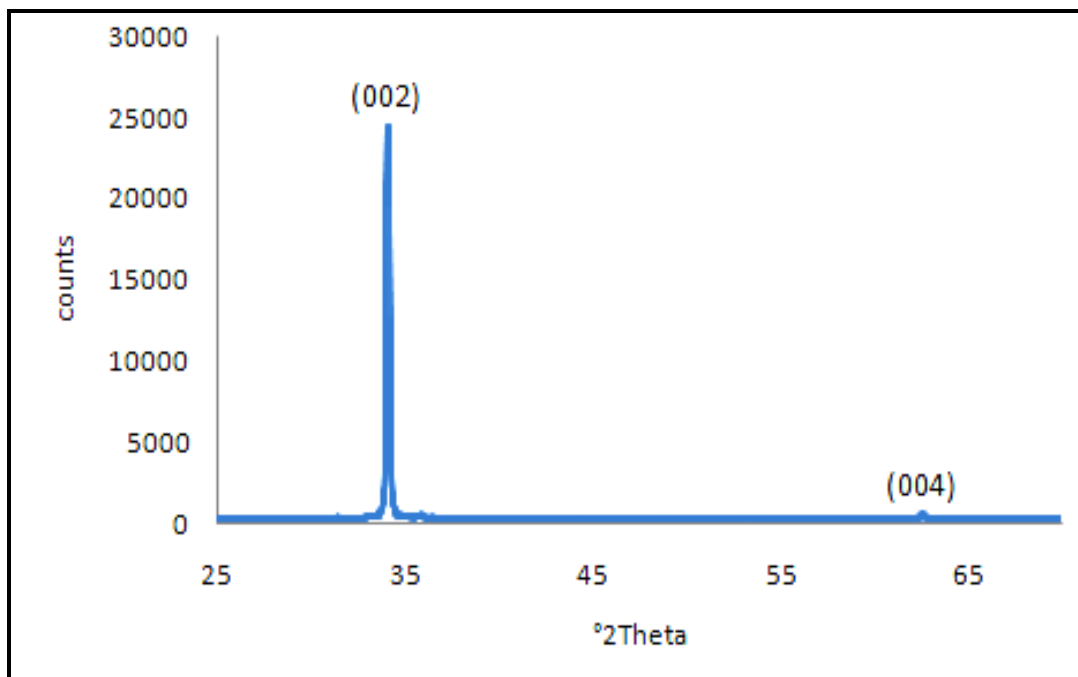


شکل (۳): تصاویر SEM پوشش تهیه شده، الف) تصویر از بالا و ب) تصویر مقطع عرضی.

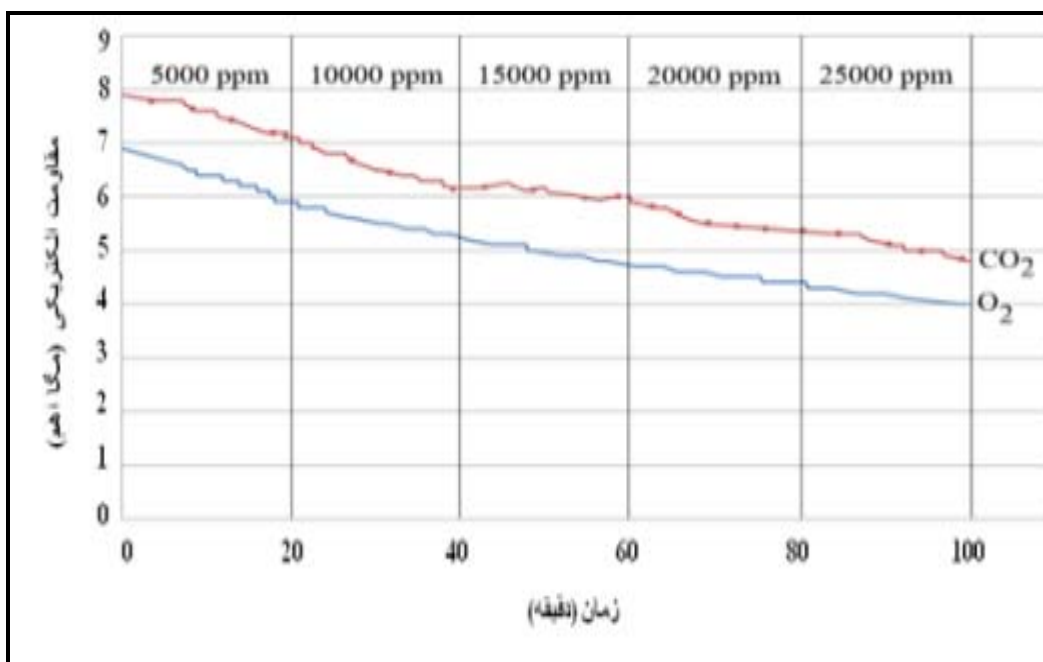
شکل (۳-الف) مقطع عرضی را نشان می‌دهد و به خوبی هم‌راستا بودن نانو سیم‌ها را تایید می‌کند و هم‌چنین نظم و شکل ستونی سیم‌ها را می‌توان توسط این تصویر تشخیص داد که طول این سیم‌ها در حدود چهار میکرون است که پوشش این خاصیت را به آن بخشیده است که به خوبی بتواند در کلیه تجهیزاتی که نیاز به نانوسیم‌ها دارند قابل استفاده باشد، که می‌توان به تجهیزات با کاربردهای شیمیایی، بیولوژیکی و هم‌چنین سلول‌های خورشیدی، دیودهای نوری و حسگرها نام برد. در تصویر (۳-ب)، نمای از بالای نانو سیم‌های اکسید روی ایجاد شده، نشان داده شده است همان‌طور که مشاهده می‌شود پوشش بر روی زیرلایه از چسبندگی بالایی برخوردار می‌باشد. ابعاد این نانو سیم‌ها در حدود زیر  $100$  نانومتر بوده و تراکم حجمی آن‌ها حدود  $10^{10} / \text{cm}^2 \times 1/5$  سیم است.

می شود (۰/۸۹) که می توان برای تشخیص گاز CO<sub>2</sub> نسبت به گاز O<sub>2</sub> استفاده شود در غلظت های بیشتر از ۱۵۰۰۰، این نسبت تقریباً ثابت است.

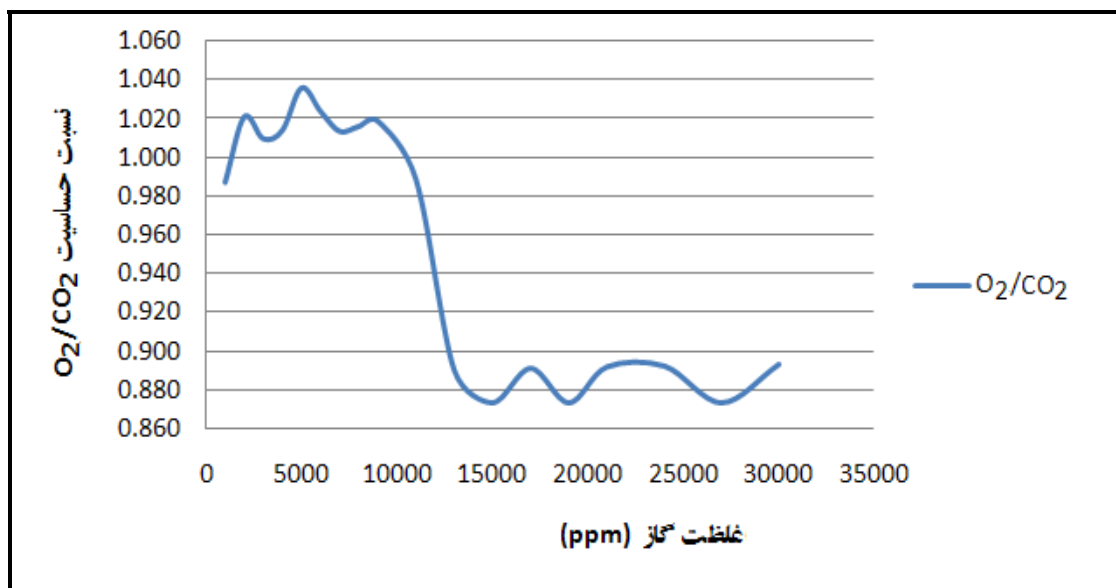
CO<sub>2</sub> بررسی شد، با افزایش غلظت گاز، نسبت حساسیت کاهش می یابد. بیشترین کاهش در غلظت ۱۳۰۰۰-۱۵۰۰۰ ppm مشاهده



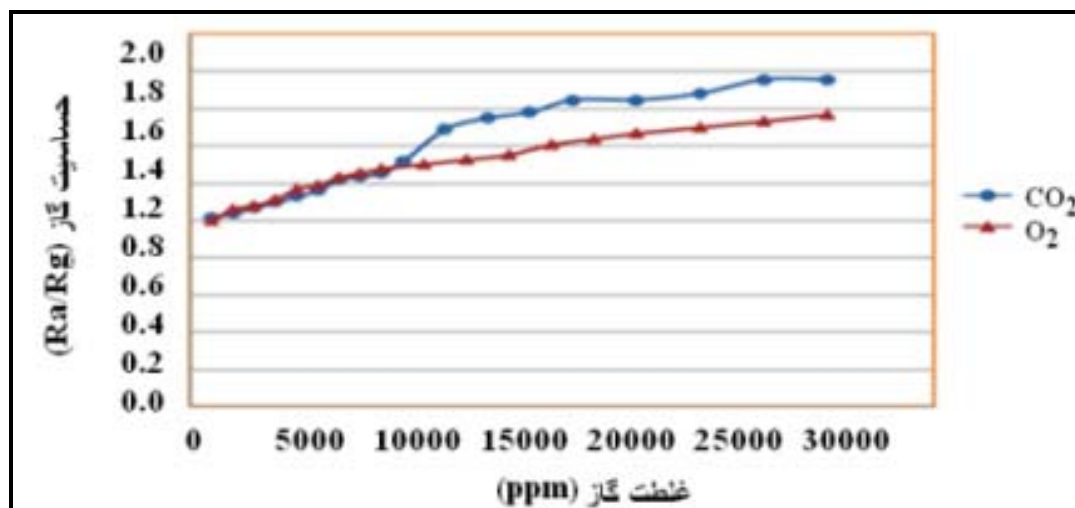
شکل (۴): نمودار حاصل از آنالیز XRD از پوشش نانو سیم همراستای اکسید روی.



شکل (۵): نمودار تغییرات مقاومت بر حسب زمان.



شکل (۶): نمودار تغییرات حساسیت پوشش بر حسب غلظت گاز ورودی.



شکل (۷): نمودار تغییرات نسبت حساسیت گاز O<sub>2</sub> به CO<sub>2</sub> در غلظت‌های مختلف.

#### ۴- نتیجه گیری

نانو کریستال‌های یک بعدی اکسید روی توسط روش محلولی دما پایین سنتز شد، آزمون‌های انجام شده بر روی پوشش نشان داد که نانوسیم‌های اکسید روی دارای ساختار ورتزیت می‌باشند. با استفاده از این پوشش حسگر گازی ساخته و حساسیت دو گاز O<sub>2</sub> و CO<sub>2</sub> مورد آزمایش قرار گرفت. در غلظت‌های بالای ۱۰۰۰۰ ppm حساسیت سنسور ساخته شده به گاز CO<sub>2</sub> بیشتر

است هم‌چنین با توجه به نسبت حساسیت این دو گاز در غلظت‌های مختلف، برای شناسایی گاز CO<sub>2</sub> در غلظت بین ۱۳۰۰۰-۱۵۰۰۰ ppm می‌توان از این سنسور استفاده نمود. بطور خلاصه، نتایج بدست آمده حاکی از حساسیت پوشش نانوسیم‌های اکسید روی به گاز در دمای اتاق است. با توجه به نسبت سطح به حجم بالای پوشش نانو سیم‌های اکسید روی این رفتار قابل توجیه است.

- [5] J. Xu, "Studies on alcohol sensing mechanism of ZnO based gas sensors", *Sensors and Actuators B: Chemical*, pp. 334-339, 2008.
- [6] R. Ferro, "The effect of the material morphology on the response of the NO<sub>2</sub> sensor based on ZnO thin film", *Sensors and Actuators B: Chemical*, pp. 99-102, 2009.
- [7] O. Lupan, "Selective hydrogen gas nanosensor using individual ZnO nanowire with fast response at room temperature", *Sensors and Actuators B: Chemical*, pp. 56-66, 2010.
- [8] Y. Lv, "Triethylamine gas sensor based on ZnO nanorods prepared by a simple solution route", *Sensors and Actuators B: Chemical*, pp. 85-88, 2009.
- [9] T. Krishnakumar, "CO gas sensing of ZnO nanostructures synthesized by an assisted microwave wet chemical route", *Sensors and Actuators B: Chemical*, pp. 198-204, 2009.
- [10] A. S. Saluja, "A Parametric Study of Gas Sensing Response of ZnO Nanostructures and Carbon Nanotubes", in *Microelectronic Engineering*, Kate Gleason College of Engineering Rochester, New York, 2009.

## ۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از زحمات آقای مهندس چمی مسئول آزمایشگاه مواد پیشرفته دانشکده مواد دانشگاه آزاد نجف آباد قدردانی می‌نمایند.

## ۶- مراجع

- [1] S. Santra, "ZnO nanowires grown on SOI CMOS substrate for ethanol sensing", *Sensors and Actuators B: Chemical*, pp. 559-565, 2010.
- [2] B. Shouli, "Different morphologies of ZnO nanorods and their sensing property", *Sensors and Actuators B: Chemical*, pp. 129-137, 2010.
- [3] Y. Zeng, "Growth and selective acetone detection based on ZnO nanorod arrays", *Sensors and Actuators B: Chemical*, pp. 93-98, 2009.
- [4] X. Chu, "Investigation on formaldehyde gas sensor with ZnO thick film prepared through microwave heating method", *Sensors and Actuators B: Chemical*, pp. 49-54, 2009.