

مقاله پژوهشی

سنتر دو مرحله‌ای ساختارهای ناهمگون اکسید روی (ZnO) آلاینده شده با نانوذرات اکسید مس (CuO) برای حسگر گاز سولفید هیدروژن

احمد کمالیان فر*

دانشکده علوم پایه، دانشگاه فرهنگیان، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۰۵/۱۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۱/۰۸/۲۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۱/۰۹/۱۵

چکیده

نانو کامپوزیت اکسیدهای فلزی کاندیدای امیدوارکننده‌ای برای توسعه حسگرهای جدید گاز با عملکرد بالا در نظر گرفته می‌شوند. در کار حاضر، ساختار ناهمگون پیوند n-p اکسید روی و مس به روش ترکیب رسوب شیمیایی-فیزیکی بخار ساخته و پاسخ آن به گاز H_2S در هوا مورد آزمایش قرار گرفت. ابتدا، دو نانو ساختار میله‌ای و کروی اکسید روی در داخل یک لوله ۵۰ cm کوارتز و بر روی زیرلایه سیلیکون به روش رسوب شیمیایی رشد داده شد. به عنوان یک روش فیزیکی موثر در افزایش حساسیت حسگر، توسط دستگاه کندوپاش (sputtering)، سطح نانو ساختارهای اکسید روی رشد داده شده با نانوذرات اکسید مس آلاینده شد. تصاویری که بوسیله SEM از سطح نمونه‌ها گرفته شد، نشان می‌دهند که نانومیله‌هایی به طول چند میکرومتر و قطر کمتر از ۸۰ nm و همچنین میکروکره‌هایی با قطر یک تا سه میکرومتر بر روی سطح زیرلایه سیلیکون رشد یافته بودند. نمونه ساخته شده با ساختار کروی شکل قادر به تشخیص گاز H_2S با غلظت کم ۵ ppm در دمای کار بهینه $240^\circ C$ بود. همچنین در این دما بالاترین حساسیت (حدود ۴۲) در حضور ۱۰۰ ppm گاز H_2S از خود نشان می‌دهد. زمان پاسخ و بازیابی برای تشخیص گاز سولفید هیدروژن، به ترتیب ۸ و ۱۸ ثانیه اندازه‌گیری شد که نسبت به نمونه‌های ساخته شده به روش‌های دیگر، زمان بسیار مناسبی می‌باشد. نمودار تقریباً خطی حساسیت حسگر بر حسب غلظت گاز، از ویژگی‌های خوب نمونه ساخته شده است که می‌توان بر اساس آن حساسیت حسگر را برای غلظت‌های مختلف تخمین زد.

واژه‌های کلیدی: حسگر گازی، سولفید هیدروژن، پیوند p-n، ساختار ZnO-CuO.

۱- مقدمه

گاز هدف مطالعه حاضر انتخاب شده است. این گاز در غلظت‌های بالاتر یک گاز سمی و بسیار قابل اشتعال است و بیشتر از تجزیه مواد آلی و همچنین استخراج نفت تولید می‌شود. سولفید هیدروژن بطور گسترده هم در طبیعت و هم

گاز سمی سولفید هیدروژن (H_2S) به دلیل اثرات خطرناکی که برای سیستم تنفسی و عصبی انسان ایجاد می‌کند، به عنوان

* عهده‌دار مکاتبات: احمد کمالیان فر

نشانی: تهران، دانشگاه فرهنگیان، دانشکده علوم پایه

تلفن: ۰۲۱-۳۲۲۸۷۶۹۸، دورنگار: ۰۲۱-۳۲۲۸۷۶۹۸، پست الکترونیکی: kamalianfar.ahmad@gmail.com

می‌دهد. در پژوهش دیگری که توسط وانگ و همکارانش بر روی خواص حسگری ترکیب ناهمگون ZnO/CuO انجام گرفت، اثر نسبت مولی Cu و Zn بر روی پاسخ حسگر به مقادیر مختلف غلظت گاز H₂S را بررسی کردند [۹]. نسبت مولی مورد توجه آن‌ها برای عملکرد بهینه حسگر، Cu:Zn برابر ۱ به ۰/۳۳ گزارش شده است. از نظر آن‌ها تشکیل CuS هنگامی که ترکیب ZnO/CuO در معرض گاز H₂S قرار می‌گیرد، باعث تغییرات اساسی در مقاومت الکتریکی ترکیب می‌گردد که نقش اساسی در پاسخ حسگر به گاز دارد. ساختار کروی متخلخل ناهمگون CuO/ZnO برای تشخیص H₂S توسط وانگ و همکارانش مورد مطالعه قرار گرفت [۱۰]. آن‌ها توضیح دادند می‌توان توسط تغییر زمان لایه‌نشانی با دستگاه کندوپاش، مقادیر ترکیب را کنترل کرد. تشکیل پیوند p-n به منظور بهره‌گیری از حرکت حامل‌های بار و افزایش حساسیت ترکیب به گاز سولفید هیدروژن انجام گرفت. آن‌ها همچنین توضیح دادند که چرا تشکیل پیوند p-n می‌تواند به پاسخ بهتر حسگر کمک کند. در پژوهش دیگری، لی و همکارانش، دو نانوساختار CuO/ZnO به شکل‌های میله و لوله را به عنوان حسگر گاز H₂S با مقادیر کم بکار بردند. آن‌ها ادعا کردند که ساختار به شکل نانولوله قادر است که گاز H₂S با غلظت ۵ ppm را در دمای ۵۰ °C تشخیص دهد [۱۱].

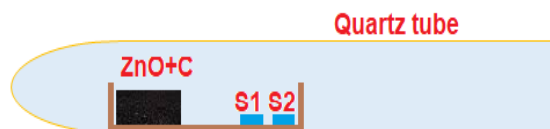
بنابراین، برای بهینه‌سازی یا تنظیم عملکرد سنجش، حسگر کنترل دقیق در مورد توزیع کامپوزیت‌های شیمیایی در ترکیب ناهمگون بسیار مهم است. روش‌های متعددی برای تهیه ساختارهای ناهمگون اکسید فلزات مانند روش رسوب فیزیکی بخار [۱۲]، رسوب شیمیایی بخار [۱۳]، سل-ژل [۱۴] و انتقال ماده در حالت بخار [۱۵]، بکار می‌رود.

در این پژوهش نانومیل‌های اکسید روی به روش انتقال ماده در حالت بخار یا Vapor Phase Transport (VPT) که نوعی از روش رسوب شیمیایی بخار (CVD) است، بر روی زیرلایه سیلیکون ساخته شد. سپس از روش رسوب فیزیکی بخار (PVD)، اکسید مس بر روی نانومیل‌ها آلاینده شدند.

در مناطق صنعتی وجود دارد. با توجه به خطرات احتمالی و اثرات مضر گاز H₂S، ساخت حسگرهای گازی سریع و حساس برای تشخیص دقیق گاز H₂S بسیار مهم است [۱]. امروزه، تحقیقات مختلفی در مورد استفاده از نیم‌رساناهای اکسید فلزات به عنوان حسگر برای شناسایی مولکول‌های گاز H₂S گزارش شده است [۲-۴]. نیم‌رساناها به دو گروه بزرگ نوع n و p تقسیم می‌شوند. بدلیل اختلاف در سازوکار متفاوت در هدایت حامل‌های بار این دو نوع نیم‌رسانا، رفتار حسگری آن‌ها باهم فرق می‌کند. نیم‌رساناهای نوع n مانند ZnO، به دلیل چگالی الکترون نسبتاً زیاد و غلظت بالای اکسیژن شیمیایی، حساسیت بسیار خوبی را ثبت می‌کنند [۵]. در عوض نیم‌رساناهای نوع p مانند CuO با شکاف انرژی باریک ۱/۲ eV میل زیادی به مولکول‌های H₂S دارد. با این حال، حساسیت به دلیل ماهیت نوع p آن برای کاربردهای گسترده بسیار کم است [۶]. یکی از مسائل و چالش‌هایی که مورد توجه است، چگونگی استفاده بیشتر از ویژگی‌های هر دو نوع مواد نوع n و p است که معمولاً نمونه‌هایی با پیوند گاه n-p ساخته و خواص حسگری آن‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد [۷]. از دیگر چالش‌های پیش‌رو در بکارگیری پیوند گاه n-p، کنترل توزیع ناهمگون عناصر و همچنین بهینه‌سازی عملکرد آن‌ها برای حسگر گازی است. بنابراین، مطالعه و بررسی کاربردهای حسگر گازی نیم‌رساناهای اکسید فلزات ترکیبی n-p با کارآیی بالا، توجه پژوهشگران این حوزه راه به خود جذب کرده است. برخی پژوهش‌هایی که در رابطه با ترکیب n-p دو اکسید فلزی ZnO و CuO انجام گرفته است، در اینجا بیان می‌شود.

هان و همکارانش، نانوفیبرهای CuO/ZnO را برای حسگرهای گاز H₂S را به روش نشانندن لایه اتمی (ALD) سنتز و عملکرد آن را مورد بررسی قرار دادند [۸]. هدف آن‌ها از این پژوهش، کنترل توزیع ناهمگون عناصر Zn و Cu بوده است. نتیجه کار آن‌ها، تعیین نسبت Zn به Cu به اندازه ۱۵/۶ در ترکیب ناهمگون p-CuO/n-ZnO می‌باشد که پاسخ حسگر به ۱۰۰ ppm گاز در دمای ۲۵۰ °C را ۶۰ نشان

دستگاه رسوب بخار فیزیکی کندوپاش (Sputtering) بر روی نمونه‌های بدست آمده تزیین شدند. دستگاه و قرص اکسید مس به قطر یک اینچ و خلوص ۹۹/۹ درصد استفاده شده در این مرحله هر دو از شرکت Kurt J. Lasker تهیه شده بودند.



شکل ۱: نحوه چینش مخلوط اکسید روی و کربن و همچنین زیرلایه‌های سیلیکون در لوله کواتز.

جهت مشخصه‌یابی ساختاری نمونه‌ها از دستگاه پراش سنج پرتو X با طول موج $1/54 \text{ \AA}$ در دمای اتاق استفاده شد. همچنین برای بررسی اندازه و شکل ذرات تولید شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی JEM 6700 FESEM، استفاده شد. برای اندازه‌گیری خواص سنسوری نمونه‌ها از یک دستگاه دست ساخت استفاده شد که شرح آن در بخش خواص حسگری آمده است.

۳- نتایج و بحث

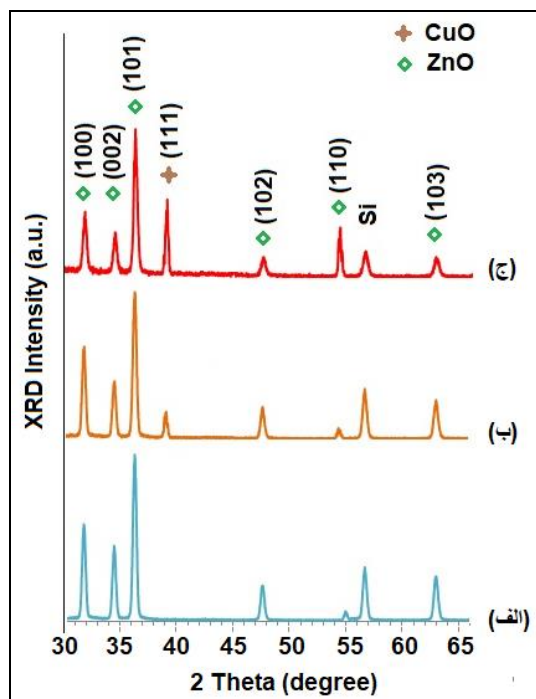
شکل ۲ تصاویر گرفته شده از سطح نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) را نشان می‌دهند. همان‌گونه که در شکل ۲-الف نمایان است، سطح نمونه S1 از نانومیله‌هایی با نوک‌های تیز و ساختار شش ضلعی پوشیده شده است. قطر متوسط این نانومیله‌ها در حدود 20 nm تا 80 nm و طول آن‌ها بین چند صد نانو تا چند میکرومتر است. ساختار نمونه S2 نشان داده شده در شکل ۲-ب، تقریباً شبیه کره‌هایی است با قطر متوسط بین یک تا سه میکرومتر است. نانوسیم‌هایی بصورت پراکنده اما شعاعی از سطح این کره‌ها رشد کرده‌اند. قطر متوسط این نانوسیم‌ها زیر 100 nm و بلندی آن‌ها در حدود یک تا چند میکرومتر است. ساز و کار رشد نانوساختارهای مختلف بر روی زیرلایه سیلیکون هنوز مورد بحث پژوهشگران است. آنچه که برای رشد نانوساختارهای اکسید روی پذیرفته شده است، بر پایه

در انتها، خواص ساختاری با استفاده از روش‌های FESEM، XRD و خواص حسگری با استفاده از اندازه‌گیری مقاومت آن‌ها در هوا و در معرض گازهای مختلف، محاسبه گردید. بر اساس بررسی‌های دقیق، سنتر نانوساختارهای ناهمگون p-CuO/n-ZnO که در آن اکسید مس توسط رسوب فیزیکی بخار بر روی اکسید روی آلاینده شود و در نتیجه امکان کنترل بیشتر عناصر تشکیل دهنده در آن مهیا باشد، تاکنون گزارش نشده است.

۲- فعالیت‌های تجربی

قبل از لایه‌نشانی، سطح زیرلایه سیلیکون با استفاده از حمام اولتراسونیک در مدت زمان ۲۰ دقیقه تمیز شد. در یک گوشه ظرف آلومینومی، مخلوطی از پودر ZnO ۹۹/۹٪ خلوص و گرافیت (کربن) ۹۹/۹٪ خلوص (با نسبت مولی ۷ به ۱) و در سمت دیگر، زیرلایه‌های سیلیکون به ابعاد یک در یک سانتیمتر مربع قرار گرفت. ظرف آلومینومی مطابق شکل ۱ در انتهای بسته یک لوله کواتز یک سر بسته نیم‌متری قرار گرفت. انتهای بسته لوله کواتز در مرکز یک کوره لوله‌ای شکل با درجه حرارت بالا گذاشته شد. دمای کوره از دمای اتاق تا دمای 960°C با آهنگ 3°C در هر دقیقه بالا رفت. در همین دما و در مدت زمان نیم ساعت، مخلوطی از گاز خالص نیتروژن (۸۷٪) و اکسیژن (۱۳٪) با آهنگ حدود 60 sccm سانتیمتر مکعب در هر دقیقه به داخل کوره اعمال شد. در انتها، کوره تا دمای اتاق سرد شد.

بر حسب اینکه زیرلایه‌های سیلیکون در چه فاصله‌ای از مخلوط کربن و اکسید روی قرار بگیرد، ساختاری اکسید روی که بر روی این زیرلایه‌ها رشد می‌کند متفاوت خواهد بود. در این آزمایش زیرلایه اول در فاصله 10 cm و زیرلایه دوم در فاصله 15 cm از مخلوط کربن و اکسید روی قرار گرفت. ما برای راحتی در ادامه بحث، نمونه اول را S1 و نمونه دوم را S2 می‌نامیم. ساختارهای بدست آمده به مدت ۱۵ دقیقه و در دمای 600°C تحت بازپخت قرار گرفتند. در مرحله بعد، نانوذرات اکسید مس به مدت ۱ دقیقه توسط



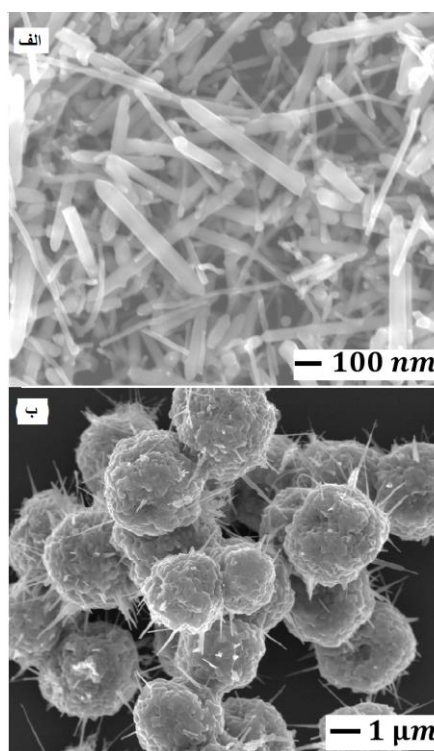
شکل ۳: الگوی پراش پرتو ایکس، الف) اکسید روی خالص، ب) نمونه S1 و ج) نمونه S2.

برای اندازه‌گیری حساسیت حسگر به گازهای متفاوت از یک دستگاه که طرح واره آن در شکل ۴ نشان داده شده است، استفاده شد. ابتدا دمای محفظه‌ای که در آن حسگر قرار دارد را تا دمای عملیاتی بهینه (در این آزمایش 240°C)، بالا برده شد. مقاومت الکتریکی حسگر در دو حالت عادی (هوا) R_a و در معرض گاز R_g مورد نظر اندازه‌گیری شد. از معروف‌ترین رابطه برای اندازه‌گیری حساسیت حسگر $(S = (R_a - R_g)/R_g)$ استفاده و این کمیت اندازه‌گیری گردید [۱۷].

به منظور تعیین دمای عملیاتی بهینه که حسگر در این دما بهترین عملکرد خود را دارد، هر دو نمونه ZnO-CuO و همچنین نمونه اکسید روی خالص (نمونه S1 قبل از آرایش با اکسید مس) در محفظه نشان داده شده در شکل ۴ قرار داده شدند و آن‌ها در هوا و همچنین در معرض 100 ppm گاز سولفید هیدروژن در دماهای مختلف در محدوده 100°C تا 300°C اندازه‌گیری و سپس از رابطه عنوان شده، حساسیت هر نمونه را در دماهای مختلف محاسبه و نتایج در شکل ۵ رسم شده است.

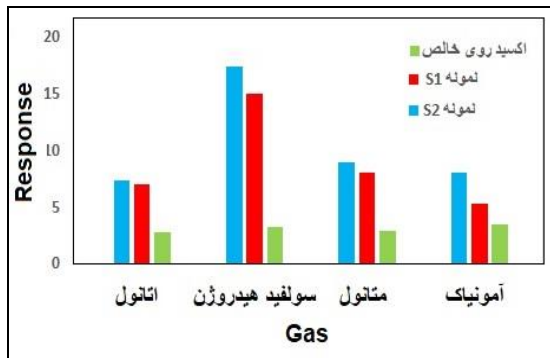
سازوکاری بنام بخار-جامد (Vapor-solid) توضیح داده می‌شود. مخلوط اکسید روی و کربن در ظرف آلومنیومی میانه کوره که بالاترین دما را دارد (960°C) واکنش داده و تبدیل به Zn و ZnO_x و O_{1-x} می‌شود. اتم‌های Zn به محل زیرلایه سیلیکون که در دمای پایین‌تری قرار دارد، می‌رسد و ترکیب مجدد این اتم‌های Zn با اکسیژن موجود در محل سطح سیلیکون باعث رشد نانو ساختارهای مختلف ZnO می‌شود. دلیل اینکه چرا نانو ساختارهایی شبیه میله یا سیم یا کره تشکیل می‌شود به عواملی مانند اشباع بخار Zn، دمای زیرلایه و یا کمبود اکسیژن بستگی دارد [۱۶].

مطالعه ساختاری نمونه‌ها توسط دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) صورت گرفت و نتایج حاصل از آن در شکل ۳ آمده است. قله‌های نشان داده شده در این الگو برای اکسید روی مرتبط با استاندارد (JCPDS No. 01-007-2551) می‌باشد. همچنین قله CuO (111) در $38/9^{\circ}$ در هر دو نمونه S1 و S2 به وضوح دیده می‌شود که با کارت‌های JCPDS No. 0851326 هم‌خوانی دارد.



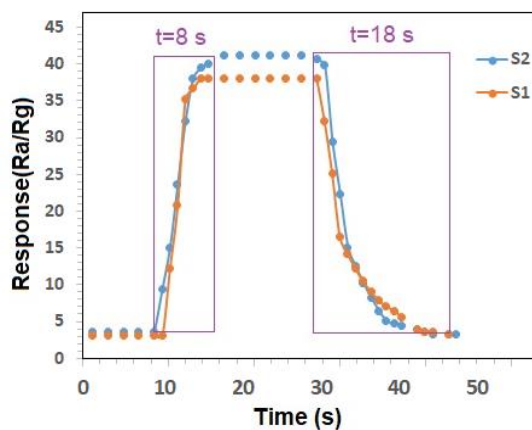
شکل ۲: عکس‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی، الف) نمونه S1 و ب) نمونه S2.

سولفید هیدروژن حساسیت نشان داده‌اند. اکسید روی خالص هم تقریباً برای هر چهار گاز حساسیت تقریباً پایینی را نشان می‌دهد.



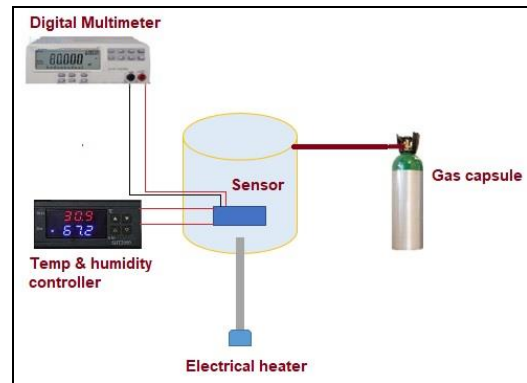
شکل ۶: گزینش پذیری حسگرها نسبت به انواع گازها.

منحنی تغییرات پاسخ و بازیابی حسگر در شکل ۷ به غلظت ۱۰۰ ppm سولفید هیدروژن در دمای عملیاتی ۲۴۰ °C نشان داده شده است. مدت زمان پاسخ ۸ ثانیه و بازیابی ۱۸ ثانیه است که با توجه به دیگر مقادیر گزارش شده [۱۸] مقادیر مناسبی هستند.

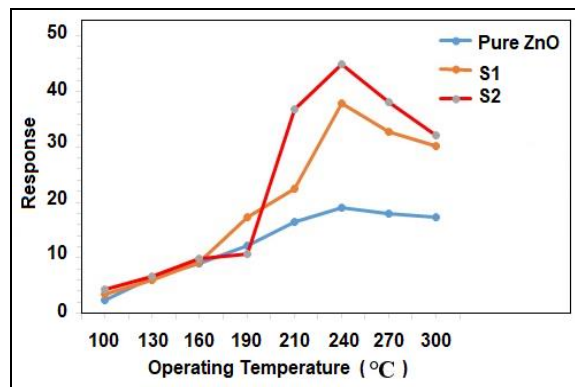


شکل ۷: تغییر حساسیت حسگر در غلظت ۲۰۰ ppm H₂S.

در شکل ۸ نمودار تغییرات پاسخ حسگر با غلظت H₂S آمده است. بنظر می‌رسد بتوان با یک تقریباً مناسب همه یا قسمتی از این نمودار را بصورت خطی در نظر گرفت و در نتیجه برای هنگامی که نمونه‌ها در معرض H₂S با غلظت‌های دیگر قرار می‌گیرد، پاسخ حسگر را پیش‌بینی کرد.



شکل ۴: طرح واره دستگاه اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی حسگر.

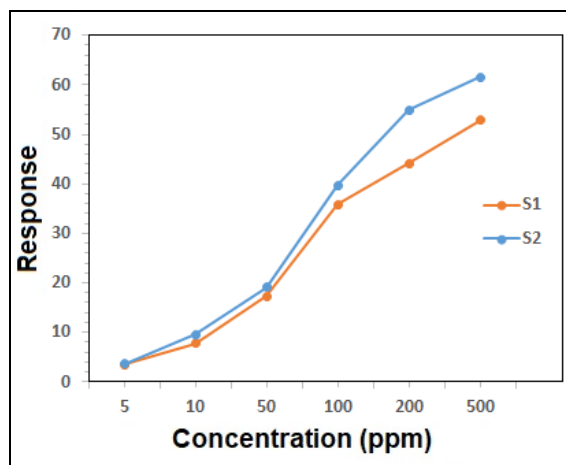


شکل ۵: تغییر حساسیت حسگر به گاز H₂S در دماهای متفاوت.

همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، برای دماهای کمتر از تقریباً ۲۰۰ °C، روند تغییرات حساسیت حسگرها به گاز سولفید هیدروژن به تغییرات دما ملایم است. برای دماهای بالاتر از حدود ۳۰۰ °C، یک رشد شارپ در حساسیت حسگرها خواهیم داشت. این حساسیت در حدود دمای ۲۴۰ °C، بیشترین مقدار خود را دارد که آن را به عنوان دمای عملیاتی یا دمای کار بهینه نامگذاری می‌کنیم.

یکی از عواملی که در ساخت حسگرها مورد توجه قرار می‌گیرد، گزینش پذیری حسگر می‌باشد. بدین معنی که حسگر به چه میزان قادر است که از بین چند ماده یا گاز، بتواند ماده یا گاز مورد نظر را تشخیص داده و نسبت به آن حساسیت بیشتری داشته باشد. در شکل ۶ گزینش پذیری حسگر نسبت به گازهای اتانول، سولفید هیدروژن، آمونیاک و متانول نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل معلوم است، حسگرهای S1 و S2 از میان این چهار گاز، بیشتر به

بیشتر باشد، پاسخ حسگر به گاز در دماهای پایین تر اتفاق می افتد. بنابراین، در کار حاضر که اکسید مس فقط در حد ۶۰ ثانیه بر روی نانو ساختار اکسید روی تزیین شده، دمای عملکرد بهینه حسگر تهیه شده (240°C)، برای تشخیص 10 ppm گاز سولفید هیدروژن با حساسیت حدود 10 مقبول می باشد (برای 100 ppm پاسخ حدود 42) و می توان نوید این را داشته باشد که با کنترل ساختارهای ناهمگون اکسید روی و مس بتوان حسگرهای با حساسیت مورد نظر و زمان پاسخ مناسب را تهیه کرد.



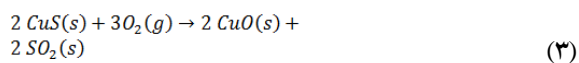
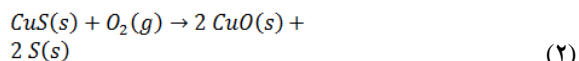
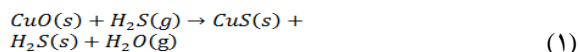
شکل ۸: تغییر حساسیت حسگر در غلظت های گوناگون H_2S .

جدول ۱: نتایج برخی پژوهش های که اخیراً انجام شده است.

| مرجع | دمای اندازه گیری | حساسیت R (تقریباً) | غلظت سولفید هیدروژن | نمونه |
|------|------------------|--------------------|---------------------|----------------------------|
| [۸] | ۲۵۰ | ۶۰/۵ | ۱۰۰ | نانوفیبرهای توخالی ZnO-CuO |
| [۹] | ۳۰۰ | ۳۹۳ | ۱۰ | ZnO/CuO کامپوزیت |
| [۱۰] | ۲۵ | ۲۰/۷ | ۱۰ | CuO بارگذاری شده روی ZnO |
| [۱۱] | ۵۰ | ۲۵/۰ | ۵ | ZnO/CuO نانومیله |
| - | ۲۴۰ | ۹/۸ | ۱۰ | کار حاضر |

دو سوال در اینجا مطرح است: اول آنکه چرا از بین دو ساختار بکار رفته در این پژوهش (میله ای و کروی)، ساختار کروی پاسخ بهتری به حضور گاز می دهد؟ و سوال دیگر آنکه با توجه به قابلیت های خوب اکسید روی به عنوان حسگر گازی بخصوص H_2S ، نقش اکسید مس در تشخیص بهتر و سریع تر این گاز چیست؟ در پاسخ به سوال اول باید گفت که حسگرهای گاز شامل فرآیند پاسخ سطحی هستند و نسبت سطح به حجم بالا در این حسگرها به جذب بیشتر مولکول های گاز روی حسگرها کمک کرده و باعث تسریع در تجمع بار می شود. در نتیجه حساسیت و سرعت پاسخ را

در جدول ۱ نتایج بدست آمده در این پژوهش، به همراه نتایج اخیر برخی دیگر از پژوهش های انجام شده، آمده است. آنچه از جدول برداشت می شود این است که ساختار ناهمگون اکسید مس و اکسید روی می تواند ایده جذابی برای ساخت حسگرهای گازی باشد. مقایسه این نتایج نشان می دهد که اگرچه همه این حسگرها در دماهای بالا عملاً کارایی دارند، اما با افزایش دما می توان قدرت تشخیص گاز سولفید هیدروژن با غلظت کم را بالا برد. به عنوان مثال، در مرجع [۸] که دمای بهینه عملکرد حسگر 250°C است، پاسخ حسگر به 100 ppm گاز H_2S حدود 60 گزارش شده است که با مقایسه با کار حاضر، اگرچه حساسیت بیشتری به گاز نشان داده، اما دمای عملکرد هم بالاتر است. در مرجع [۹] در حالی حسگر به 10 ppm از گاز پاسخ داده که دمای آن بالا و برابر 300°C می باشد. در مطالعه های انجام شده در مراجع [۱۰] و [۱۱] ادعا شده که سنسور تشکیل یافته از اکسید روی و مس به مقادیر کم 10 ppm گاز H_2S و در دماهای کمتر از 100°C حساسیت نشان داده است. نکته ای که باید توجه داشت این است که مقدار اکسید مس بکار رفته در ترکیب بسیار مهم است. در مقدمه گفتیم که اکسید مس میل به جذب مولکول های گاز H_2S دارد. بنابراین همانطوری وانگ و همکارانش [۱۲] در مطالعه خود بیان کرده اند، نسبت اکسید مس بکار رفته در ترکیب یک سوم اکسید روی است (ZnO/CuO (1:0.33)) هر چه مقدار اکسید مس بکار رفته



این پدیده باعث می‌شود که الکترون آزاد بیشتری به نسبت ZnO خالص در حسگر حضور داشته باشد و تعداد مولکول‌های بیشتری از گاز با سطح حسگر واکنش دهد و در نتیجه پاسخ سیستم ZnO-CuO به نسبت ZnO خالص بهتر خواهد بود.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، نانومیله و میکرو کره‌های اکسید روی به روش انتقال ماده در فاز بخار بر روی زیرلایه سیلیکون رشد داده شد. قطر این نانومیله‌ها کمتر از ۸۰ nm و قطر کره‌ها در حدود ۱-۳ μm بود. با تزئین نانوذرات اکسید مس توسط دستگاه کندوپاش بر روی نمونه‌های بدست آمده، خواص حسگری آن‌ها ارزیابی گردد. نتایج نشان داد که حسگرهای ساخته شده، قادر به تشخیص گاز سولفید هیدروژن با غلظت کم ۱۰ ppm هم می‌باشد. زمان پاسخ، کم و حدود ۸ ثانیه و بازیابی، طولانی‌تر و حدود ۱۸ ثانیه از مزایای نمونه‌های تهیه شده، می‌باشد. پیوند ناهمگون دو اکسید روی و مس باعث استفاده از همه ظرفیت نیم هادی‌های نوع n و p می‌گردد. با توجه به اینکه نمونه‌های گزارش شده برای استفاده از اکسید فلزات در حسگرهای گازی در دمای بیش از ۲۰۰ °C می‌باشد، دمای عملیاتی نمونه‌های سنتز شده در این پژوهش در حدود ۲۴۰ °C مناسب به نظر می‌رسد. نمودار تقریباً خطی تغییرات حساسیت حسگرها نسبت به غلظت یا تراکم مولکول‌های گاز سولفید هیدروژن می‌تواند به تشخیص محدوده حساسیت حسگرها در غلظت مورد نظر کمک کند. استفاده از دستگاه کندوپاش به منظور کنترل مقدار اکسید مس در ترکیب ZnO-CuO بسیار مهم است. از طرفی ساختارهایی که دارای نسبت سطح به حجم بالایی هستند،

بهبود می‌بخشد. ساختارهای به شکل پوسته کروری به عنوان نانو یا میکروساختارهای یک بعدی شناخته می‌شوند که استفاده از آن‌ها به عنوان حسگر علاوه بر اینکه می‌تواند اندازه حسگر را کاهش دهند، اتلاف توان را نیز کم کرده و باعث کاهش هزینه شوند. عملکرد حسگرهای نیم‌رسانا بدلیل تغییر در رسانندگی شان که ناشی از تشکیل یک لایه تجمع بار (Depletion layer) بعد از جذب مولکول‌های گاز بر روی سطح شان می‌باشد [۱۹]، نسبت ضخامت این لایه به ناحیه رسانش نیم‌رسانا، حساسیت حسگر را تعیین می‌کند. این نسبت با نسبت سطح به حجم نیم‌رسانا مرتبط است. در نتیجه برای یک پوسته کروری نیم‌رسانا، حساسیت و سرعت پاسخ بیشتر از دیگر نانو ساختارها می‌باشد. از طرفی، پاسخ حسگر به جذب و دفع یون‌های اکسیژن و مولکول‌های گاز بر روی سطوح داخلی و خارجی قویا بستگی دارد [۲۰].

اکنون اگر نانو ساختار کروری در هوا قرار گیرد، مولکول‌های اکسیژن روی سطح آن جذب می‌شود و با گرفتن الکترون از تراز رسانش ZnO/CuO تشکیل O⁻، O₂⁻ و O²⁻ می‌دهد. با قرار گرفتن حسگر در معرض گاز H₂S، مولکول‌های گاز با اکسیژن‌های جذب شده واکنش می‌دهد و در نتیجه الکترون گرفته شده، به باند رسانش پس داده می‌شود که همان پاسخ یا حساسیت است که از حسگر انتظار داریم.

در مورد سوال دوم و نقش اکسید مس در پاسخ بهتر و سریع‌تر، می‌توان به سازوکار تشخیص گاز H₂S توسط حسگر اکسید روی (ZnO) آلائیده شده با نانوذرات اکسید مس (CuO) پرداخت. هنگامی که نانوذرات اکسید مس در معرض گاز سولفید هیدروژن قرار می‌گیرند، لایه‌ای ناپایدار از CuS تشکیل می‌گردد. این لایه در معرض اکسیژن، طبق معادلات زیر، تبدیل به اکسید مس و دی اکسید سولفید (SO₂) می‌گردد:

رسانش اکسید Cu به دلیل تابع کار بالاتر (۴/۵۳ تا ۵/۱۰ eV) نسبت به ZnO (۳/۶۳ تا ۴/۹۰ eV)، به اکسید روی و حفره‌ها در جهت عکس حرکت می‌کنند. این کار تا توازن کامل سطح فرمی پیوند n-p ماده ZnO-CuO ادامه پیدا می‌کند.

- [8] C. Han, X. Li, C. Shao, X. Li, J. Ma, X. Zhang, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **285**, 2019, 495.
- [9] X. Wang, S. Li, L. Xie, X. Li, D. Lin, Z. Zhu, *Ceramics International*, **46**, 2020, 15858.
- [10] H. Wang, Y. Luo, B. Liu, L. Gao, G. Duan, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **338**, 2021, 129806.
- [11] D. Li, L. Qin, P. Zhao, Y. Zhang, D. Liu, F. Liu, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **254**, 2018, 834.
- [12] M. Jouya, F. Taromian, S. Siami, *Journal of Theoretical and Applied Physics*, **11**, 2017, 291.
- [13] S. Zhang, Z. Liu, L. Zhang, J. Chen, H. Zhang, Q. Zhou, L. Nie, Z. Dong, Z.A. Zhang, Z. Wang, G. Pan, *Vacuum*, **190**, 2021, 110312.
- [14] Li, G. Tang, X. Liu, P. Jiang, H. Li, X. Tang, *Ceramics International*, **47**, 2021, 18808.
- [15] A. Kamalianfar, M.G. Naseri, *Applied Physics A*, **125**, 2019, 370.
- [16] D. Yang, R.A. Gopal, T. Lkhagvaa, D. Choi, *Environmental Research*, **197**, 2021, 111032.
- [17] A. Kamalianfar, M. Naseri, A. Abdala, S.P. Jahromi, *Journal of Electronic Materials*, **50**, 2021, 5168.
- [18] A. Kamalianfar, M.G. Naseri, S.P. Jahromi, *Chemical Physics Letters*, **732**, 2019, 136648.
- [19] W. Geng, S. Ge, X. He, S. Zhang, J. Gu, X. Lai, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 2018, 13702.
- [20] T.L. H. Doan, J.Y. Kim, J.H. Lee, L.H.T. Nguyen, H.T.T. Nguyen, A.T.T. Pham, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **349**, 2021, 130741.

قادر هستند که اجزای اکسیژن و مولکول‌های گاز سولفید هیدروژن بیشتری را جذب کنند که به پاسخ بهتر ترکیب به نسبت ZnO و یا CuO خالص می‌انجامد.

مراجع

- [1] D. Pravarthana, A. Tyagi, T. Jagadale, D. Aswal, *Applied Surface Science*, **549**, 2021, 149281.
- [2] F. Huber, S. Riegert, M. Madel, K. Thonke, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **239**, 2017, 358.
- [3] J. Guo, Y. Li, B. Jiang, H. Gao, T. Wang, P. Sun, F. Liu, X. Yan, X. Liang, Y. Gao, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **310**, 2020, 127780.
- [4] T. Hoa, N. Hoa, N. Van Duy, C. Hung, D. Le, N. Toan, N.H. Phuong, *RSC Advances*, **9**, 2019, 13887.
- [5] V.S. Bhati, M. Hojamberdiev, M. Kumar, *Energy Reports*, **6**, 2020, 46.
- [6] Q. Hu, W. Zhang, X. Wang, Q. Wang, B. Huang, Y. Li, X. Hua, G. Liu, B. Li, J. Zhou, E. Xie, Z. Zhang, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **326**, 2021, 128993.
- [7] G. Korotcenkov, B.K. Cho, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **244**, 2017, 182.