

ساخت حسگر گاز CO₂/O₂ با استفاده از لایه نازک اکسید روی سنتز شده به روش

سل-ژل

امین نکوبین^{۱*}، امیر انصاری پور جرم افشاری^۱ و هومن چوپلیان^۱

چکیده

لایه نازک اکسید روی به روش سل-ژل روی بستر شیشه‌ای سنتز شد. ساختار بلوری و ریخت شناسی سطح با استفاده از تفرق سنجی اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد مطالعه قرار گرفت. اندازه ذرات بلوری تشکیل شده روی سطح بر اساس معادله شرر (Scherrer) و نرم افزار X'pert Highscore محاسبه شد که در حدود 30nm برآورد گردید. با استفاده از پوشش سنتز شده، حسگر گازی اکسید فلزی تهیه شد و حساسیت حسگر ساخته شده نسبت به دو گازها پر کاربرد O₂ و CO₂ مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که پوشش متخلخل اکسید روی حساسیت بالایی نسبت به این دو گاز دارد. همچنین، زمان پاسخ (Response time) برای گاز اکسیژن دو برابر گاز دی اکسید کربن و در حدود 12 ثانیه بود.

واژه های کلیدی: حسگر گاز، سل-ژل، شناسایی گاز، لایه نازک، اکسید روی.

1- کارشناس ارشد مهندسی مواد، عضو باشگاه پژوهشگران دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد اصفهان.

*- نویسنده مسئول مقاله: nekoubin@gmail.com

پیشگفتار

شناسایی گاز نقشی مهم در زندگی مردم امروزی بازی می‌کند. برای مثال، شناسایی گازهای سمی (CO, H₂S, NO_x, SO₂) و قابل انفجار (H₂, CH₄, ...) همیشه مورد توجه بوده است. یک حسگر گاز، نوعی مبدل است که مولکول‌های گاز را شناسایی و با توجه به نوع گاز و غلظت آن تولید سیگنال الکتریکی می‌کند [1]. در میان حسگرهای گازی حالت جامد، حسگرهای ساخته شده بر پایه نیمه هادی‌ها به دلیل ارزان بودن، اندازه کوچک، کاربرد راحت و پایداری مناسب نقش عمده‌ای را در شناسایی انواع گازها بازی می‌کنند [1-3].

توجه به ساخت حسگرهای حالت جامد در حال گسترش است. هدف از ساخت حسگر شناسایی گاز خاص از میان ترکیب چندین گاز یا شناسایی ترکیبات آن است. اکسیدهای فلزی که بیش‌ترین کاربرد را در ساخت حسگر گازی دارند عبارتند از: TiO₂, WO₃, ZnO, SnO₂, Fe₂O₃ و Ga₂O₃ [2, 4, 5]. در میان این اکسیدها، اکسید روی (ZnO) ویژگی‌های منحصر به فردی برای استفاده در حسگرهای شیمیایی و گازی دارد [6]. اکسید روی دارای باند گپ پهن (3/37 eV) و یک نیمه هادی نوع منفی (n) است که در حالت عادی در سیستم بلوری ورتزیت شکل می‌گیرد [7-9]. با توجه به این که ویژگی‌های حسگرهای نیمه‌هادی به واکنش‌های سطحی وابسته است شکل و حالت سطح این اکسیدها نقشی بسیار عمده در حساسیت حسگر به گاز بازی می‌کند، به گونه‌ای که با ساخت لایه نازک اکسید فلزی به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم، حساسیت حسگر افزایش می‌یابد.

بتازگی تهیه فیلم‌های نازک اکسید روی (ZnO) به روش سل-ژل رشدی چشمگیر داشته است چرا که در میان روش‌های موجود، کم هزینه و آسان است و توانایی رسوب لایه برای سطوح با مساحت زیاد و یکنواختی مناسب در ضخامت را داراست [10]. در کار پیش رو، از روش پوشش دهی چرخشی (spin coating) برای تهیه پوشش استفاده شد سپس با استفاده از پوشش لایه نازک اکسید روی حسگر گازی ساخته و حساسیت آن نسبت به گازهای O₂ و CO₂ مورد ارزیابی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

فرآیند پوشش دهی

بمنظور تهیه پوشش اکسید روی، ابتدا استات روی (ZnA) در محلول مونواتانول آمین (MEA) و دو متوکسی اتانول در دمای اتاق حل شد. نسبت مولی مونواتانول آمین به استات روی 1:1 گرفته شد و غلظت استات روی 0/75 مولار در نظر گرفته شد. محلول نهایی در دمای 60 °C به مدت 30 دقیقه به وسیله همزن مغناطیسی همزده شد و محلولی شفاف و همگن بدست آمد که به عنوان محلول پوشش دهی بکار برده شد. از لامل‌های شیشه‌ای (76×26 mm²) به عنوان زیر لایه استفاده شد. لامل‌ها پیش از پوشش‌دهی بر اساس روش‌های استاندارد تمیز شد و سپس به وسیله دستگاه پوشش‌ده چرخان و با سرعت 3000 دور بر دقیقه به مدت یک دقیقه پوشش داده شدند. پس از آن، نمونه‌ها به مدت 10 دقیقه در دمای 300 °C پیش‌گرم شدند. پوشش‌دهی و پیش‌گرم سه بار تکرار شد. سپس پوشش ایجاد شده در محدوده دمایی 400 °C به مدت 1 ساعت در کوره الکتریکی آنیل گردید.

مطالعه ویژگی‌های لایه نازک اکسید روی

بمنظور مطالعه لایه نازک اکسید روی (ZnO) از دستگاه پراش اشعه (XRD; Philips) با پرتو Cu- α_1 استفاده شد. از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM; Leo 435vp) جهت بررسی ریخت شناسی سطح لایه‌ها بهره برده شد. همچنین، بر اساس معادله شرر (scherrer) و با استفاده از نرم افزار X'pert Highscore میانگین اندازه دانه‌های بلور ZnO نمونه‌ها پوشش داده شده برآورد شد.

ساخت حسگر گازی لایه نازک اکسید روی

برای ساخت حسگر گازی از قطعات نمونه به ابعاد 1x1 cm² که پوشش لایه نازک اکسید روی روی آنها داده شده بود، استفاده شد. الکتروود گذاری با استفاده از الکترودهایی از جنس نقره انجام شد که به کمک چسب گرافیت به سطح پوشش متصل گردید. همان گونه که در شکل 1 دیده می‌شود، اتصال الکترودها به گونه‌ای بود که

توجه به این که پوشش لایه نازک اکسید روی نیمه هادی نوع منفی (n-type) است، قابل توجه است [16, 17]. همان گونه که در شکل 4 مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت گاز، حساسیت حسگر نیز افزایش یافته است. برای مثال، در غلظت گاز 5000ppm حساسیت حسگر نسبت به گاز CO₂، 7/6 بوده در صورتی که در غلظت گاز 1000، 2/8 محاسبه شده است. تقریباً در تمامی غلظت‌ها حساسیت حسگر نسبت به گاز اکسیژن بیشتر بوده، در شکل (5) نسبت حساسیت گاز O₂ به حساسیت گاز CO₂ در غلظت‌های گوناگون رسم شده است. این نسبت با افزایش غلظت گاز افزایش پیدا کرده که نشان دهنده افزایش حساسیت حسگر نسبت به گاز O₂ در مقابل گاز CO₂ است.

این رفتار قابلیت شناسایی گاز اکسیژن در محیط-هایی که این دو گاز در تماس با یکدیگر هستند را بوجود می‌آورد. برای مثال، این نسبت در غلظت 1000ppm، 1/4 بدست آمد، ولی با افزایش غلظت تا 5000 ppm این مقدار به 2/8 رسید.

معمولاً زمان پاسخ (Response Time) را مدت زمانی که حسگر به 90٪ حالت پایدار خود می‌رسد، تعریف می‌کنند [18]. نمودار حساسیت حسگر در غلظت 3000 ppm در شکل 6 مشاهده می‌شود. مدت زمان پاسخ حسگر ساخته شده در غلظت 3000 ppm برای گاز اکسیژن حدود 0/2 دقیقه (12 ثانیه) محاسبه شد. همچنین، این زمان برای گاز CO₂ حدود 0/1 دقیقه (6 ثانیه) بدست آمد. زمان‌های پاسخ بدست آمده نشان دهنده واکنش سریع حسگر ساخته شده به گاز است.

مکانیزم حساسیت حسگر نسبت به گاز

به دلیل نسبت سطح به حجم بالای لایه نازک اکسید روی سنتز شده، رسانایی الکتریکی این لایه حساسیت زیادی نسبت به تغییر سطح شیمیایی از خود نشان می‌دهد. زمانی که یک مولکول جذب سطح می‌شود، بین مولکول جذب شده و سطح جاذب امکان انتقال بار وجود دارد [5, 13]. مولکول جذب شده به وسیله سطح به مقدار قابل توجهی ویژگی رسانندگی سطح را تغییر می‌دهد که این امر به شدت در مقدار رسانایی سطح تاثیر

فضایی به اندازه 0/5 سانتی متر مربع از پوشش بین دو الکتروود در معرض گاز قرار داشت. حسگر در داخل محفظه در بسته قرار گرفت و به دستگاه مالتی متر وصل شد. همچنین، برای کنترل حجم گاز ورودی از شیر کنترلی گاز¹ (MFC) استفاده شد و گازدهی به صورت دستی انجام گرفت. آزمایش‌ها روی دو گاز پر مصرف در صنعت و زندگی روزمره انسان، یعنی اکسیژن (O₂) و دی اکسید کربن (CO₂) در دمای محیط (25°C) انجام گرفت.

نتایج و بحث

ساختار و شکل نانو پوشش لایه نازک اکسید روی

نتایج بدست آمده از الگوی پراش اشعه ایکس در شکل 2 نشان می‌دهد که لایه رسوب داده شده اکسید روی (ZnO) می‌باشد که با کارت استاندارد (JCPDS) شماره 036-1451 همخوانی دارد و به صورت بلورهای با ساختار ورتزیت (wurtzite) هگزاگونال و با جهت‌گیری اتفاقی ایجاد شده است. سه پیک‌های شاخص مربوط به صفحات (100)، (002) و (101) دلیلی بر این مدعاست. میانگین اندازه دانه‌های بلور پوشش اکسید روی بر اساس روش شرر (scherrer) و با استفاده از نرم‌افزار X'pert Highscore اندازه‌گیری شد که در حدود 30nm تخمین زده شد. شکل 3 یک قطعه‌ی پوشش داده شده به همراه تصویر SEM آن را نشان می‌دهد.

اندازه‌گیری و بررسی حساسیت حسگر نسبت به گاز

برای اندازه‌گیری حساسیت و زمان پاسخ حسگر ساخته شده به گاز از دو گاز اکسیدی (CO₂، O₂) با توجه به پرکاربرد بودن این گازها در صنایع گوناگون استفاده شد. مقدار حساسیت به گاز از رابطه R_{gas}/R_{air} محاسبه شد. در این رابطه R_{gas} مقاومت الکتریکی پوشش استفاده شده در حسگر در معرض غلظت‌های گاز گوناگون است و R_{air} مقاومت الکتریکی حسگر در هواست [11-15]. حسگر ساخته شده با قرار گرفتن در معرض گازهای اکسیدی افزایش مقاومت (R_{gas}) و در مقابل گازهای احیایی کاهش مقاومت (R_{gas}) را نشان داد که این رفتار با

¹ -Mass Flow Controller

ماده در معرض اتمسفر گازهای اکسیدی مثل CO₂ و NO₂ قرار می‌گیرد، با توجه به ویژگی الکترون دوستی بیشتر، از نیمه هادی الکترون می‌گیرد و همچنین، با یون اکسیژن جذب شده واکنش می‌دهد و CO₂⁻ جذب شکل می‌دهد [13]. این واکنش‌ها باعث افزایش مقاومت الکتریکی پوشش می‌شوند.

نتیجه‌گیری

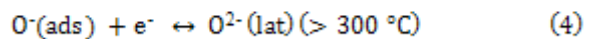
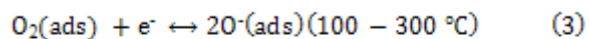
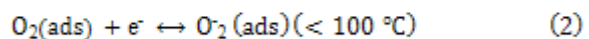
به طور خلاصه، پوشش لایه نازک اکسید روی بر بستر شیشه‌ای که با استفاده از روش سل-ژل سنتز شد، تصاویر SEM گرفته شده و آنالیز XRD انجام شده از پوشش‌ها نشان دهنده ساختار ورتزیت است. در مرحله بعد، با استفاده از پوشش لایه نازک اکسید روی، حسگر گازی ساخته شد و حساسیت این حسگر نسبت به گازهای O₂ و CO₂ در دمای اتاق اندازه‌گیری شد. نتایج بدست آمده نشان دادند که حساسیت حسگر نسبت به گاز اکسیژن در مقایسه با گاز دی اکسید کربن بیش‌تر است. همچنین، زمان پاسخ برای این دو گاز محاسبه شد. زمان پاسخ برای گاز اکسیژن دو برابر گاز دی اکسید کربن و در حدود 12 ثانیه بود. پژوهشگران تلاش دارند تا در پژوهش‌های آینده اثر دما را بر این حسگر مطالعه کنند.

References

- 1- P. M. Parthangal, "Synthesis and integration of onedimensional nanostructures for chemical gas sensing application" ph.D Thesis University of Maryland, Maryland, 2007.
- 2- J.-H Lee, "Gas sensors using hierarchical and hollow oxide nanostructures", Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 140, pp. 319-336, 2009.
- 3- N.Hongsith, E. Wongrat, T. Kerdcharoen, and S.Choopun, "Sensor response formula for sensor based on ZnO nanostructures", Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 144, pp. 67-72, 2010.
- 4- S.Gomri, J.-L.Seguin, and K. Aguir, "Modeling on oxygen chemisorption-induced noise in metallic oxide gas sensors", Sensors

گذار است. در حالتی که حسگر اکسید فلزی نیمه هادی نوع منفی (n) باشد، این واکنش به صورت اکسایش و یا کاهش بین گاز هدف و اکسیژن جذب شده ظاهر می‌شود و عمل می‌کند.

زمانی که لایه نازک اکسید روی در معرض هوا قرار می‌گیرد، مولکول‌های اکسیژن جذب سطح ماده می‌شود تا یون‌های O⁻, O₂⁻, O²⁻ را به وسیله گرفتن الکترون از باند رسانش شکل دهد [11, 17, 18]. بنابر این، حسگر مقاومت زیادی را در هوا نشان می‌دهد. سینتیک واکنش‌ها می‌تواند به صورت معادله‌های (4-1) باشد و همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در هر محدوده دمایی یک واکنش رخ می‌دهد. در حسگر ساخته شده ما معادله 2 صادق است چراکه این حسگر در دمای محیط بکارگرفته شد [5, 15, 18]:



با توجه به واکنش 2 با افزایش غلظت الکترون، رسانایی لایه نازک اکسید روی افزایش می‌یابد. زمانی که and Actuators B: Chemical, Vol. 107, pp. 722-729, 2005.

5- V. Musat, A. M. Rego, R.Monteiro, and E.Fortunato, "Microstructure and gas-sensing

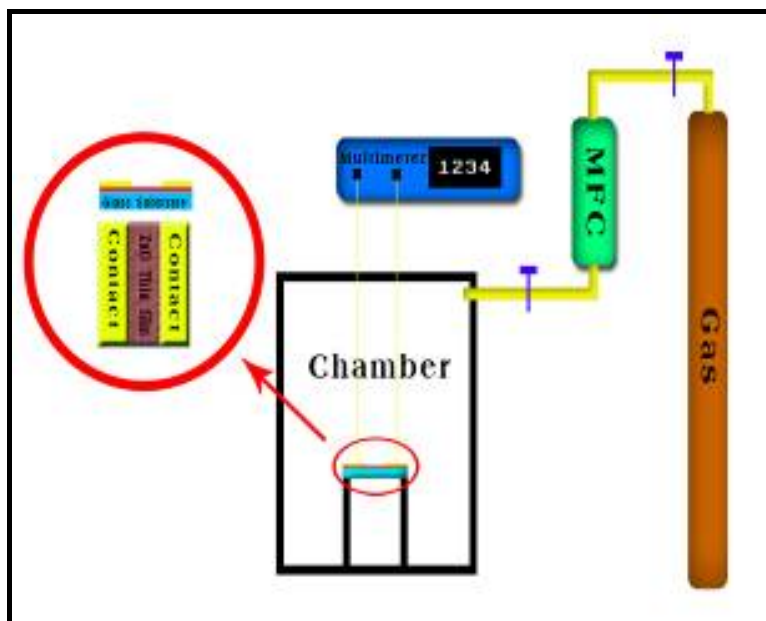
properties of sol-gel ZnO thin films" Thin Solid Films, Vol. 516, pp. 1512-1515, 2008.

6- B. C.Yadav, R. Srivastava, C. D. Dwivedi, and P. Pramanik, "Synthesis of nano-sized ZnO using drop wise method and its performance as moisture sensor", Sensors and Actuators A: Physical, Vol. 153, pp. 137-141, 2009.

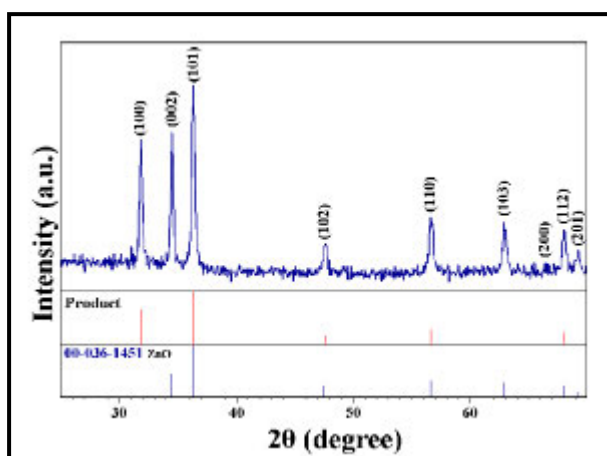
7- M.Suchea, S.Christoulakis, K. Moschovis, N. Katsarakis, and G.Kiriakidis, "ZnO transparent thin films for gas sensor applications", Thin Solid Films, Vol. 515, pp. 551-554, 2006.

- 8- H. S. Kim, E. S. Jung, W.-J. Lee, J. H. Kim, S.-O. Ryu, and S.-Y. Choi, "Effects of oxygen concentration on the electrical properties of ZnO films", *Ceramics International*, Vol. 34, pp. 1097-1101, 2008.
- 9- B. Shouli, C. Liangyuan, L. Dianqing, Y. Wensheng, Y. Pengcheng, L. Zhiyong, C. Aifan, and C. C. Liu, "Different morphologies of ZnO nanorods and their sensing property", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 146, pp. 129-137, 2010.
- 10- L. Peng, J. Zhai, D. Wang, Y. Zhang, P. Wang, Q. Zhao and T. Xie, "Size- and photoelectric characteristics-dependent formaldehyde sensitivity of ZnO irradiated with UV light", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 148, pp. 66-73, 2010.
- 11- S. Santra, P. K. Guha, S. Z. Ali, P. Hiralal, H. E. U nalan, J. A. Covington, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, J. W. Gardner, and F. Udrea "ZnO nanowires grown on SOI CMOS substrate for ethanol sensing", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 146, pp. 559-565, 2010.
- 12- Y.-z. Lv, C.-r. Li, L. Guo, F.-c. Wang, Y. Xu, and X.-f. Chu, "Triethylamine gas sensor based on ZnO nanorods prepared by a simple solution route" *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 141, pp. 85-88, 2009.
- 13- X. Chu, T. Chen, W. Zhang, B. Zheng, and H. Shui, " Investigation on formaldehyde gas sensor with ZnO thick film prepared through microwave heating method", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 142, pp. 49-54, 2009.
- 14- Y. Zeng, T. Zhang, M. Yuan, M. Kang, G. Lu, R. Wang, H. Fan, Y. He, and H. Yang, "Growth and selective acetone detection based on ZnO nanorod arrays", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 143, pp. 93-98, 2009.
- 15- R. Ferro, "The effect of the material morphology on the response of the NO₂ sensor based on ZnO thin film", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 143, pp. 99-102, 2009.
- 16- O. Lupan, V. V Ursaki, G. Chai , L. Chow, G. A. Emelchenko, I. M. Tiginyanu, A. N. Gruzintsev, and A. N. Redkin, "Selective hydrogen gas nanosensor using individual ZnO nanowire with fast response at room temperature", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 144, pp. 56-66, 2010.
- 17- E. Oh, H.-Y. Choi, S.-H. Jung, S. Cho, J. C. Kim, K.-H. Lee, S.-W. Kang, J. Kim, J.-Y. Yun, and S.-H. Jeong, "High-performance NO₂ gas sensor based on ZnO nanorod grown by ultrasonic irradiation", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 141, pp. 239-243, 2009.
- 18- J. Xu, J. Han, Y. Zhang, Y. a. Sun, and B. Xie, "Studies on alcohol sensing mechanism of ZnO based gas sensors", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 132, pp. 334-339, 2008.

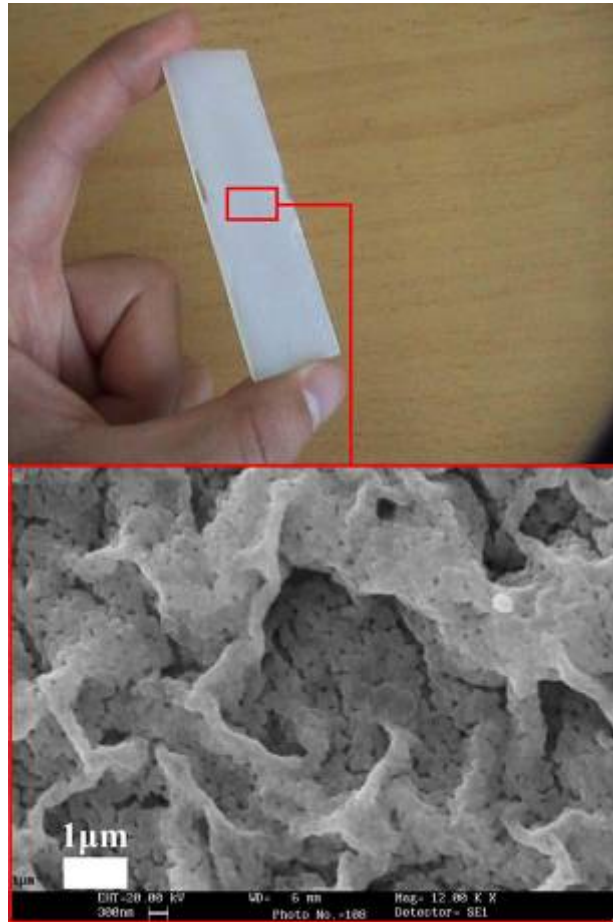
پیوست‌ها



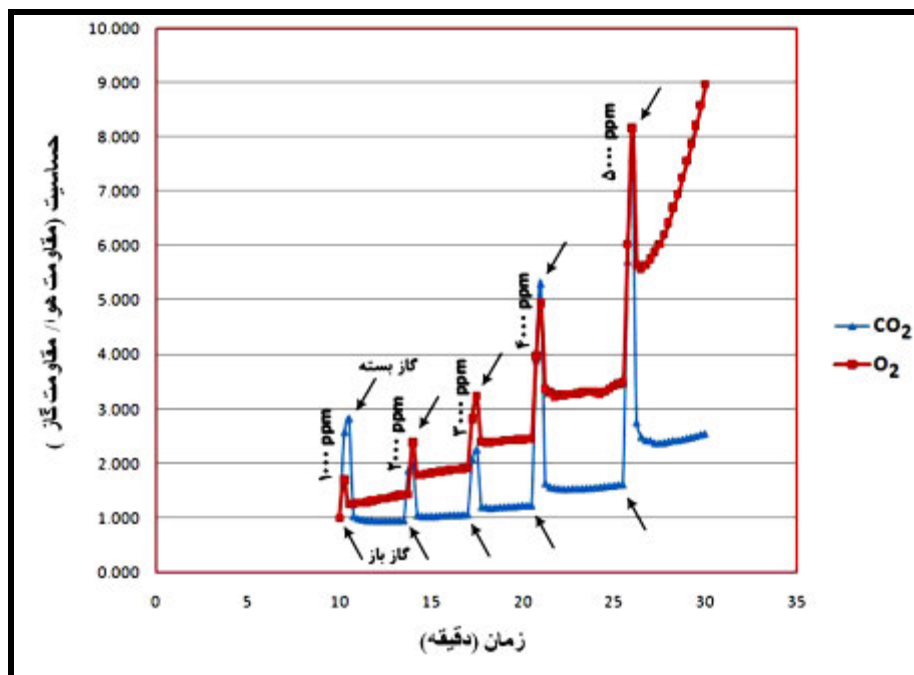
شکل 1- تصویر شماتیک حسگر گازی ساخته شده با لایه نازک اکسید روی.



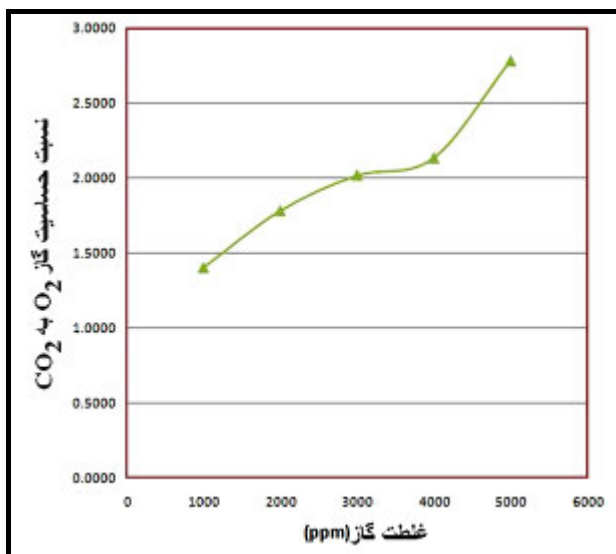
شکل 2- الگوی پراش اشعه ایکس پوشش لایه نازک اکسید روی.



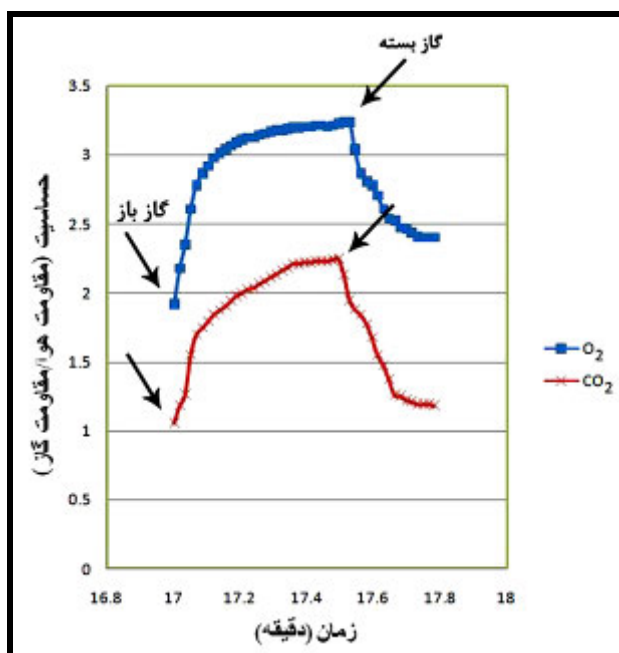
شکل 3- یک قطعه پوشش داده شده به همراه تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از لایه نازک اکسید روی تشکیل شده روی آن



شکل 4- تغییر حساسیت حسگر ساخته شده در غلظت های گوناگون گاز نسبت به زمان.



شکل 5- نمودار نسبت حساسیت اکسیژن به دی اکسیدکربن در غلظت های گوناگون.



شکل 6- تغییر حساسیت حسگر در غلظت 3000 ppm.