



بیست و هشتمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک  
ایران و چهاردهمین کنفرانس مهندسی و فناوری  
فوتونیک ایران،  
دانشگاه شهید چمران اهواز،  
خوزستان، ایران.  
۱۴-۱۲ بهمن ۱۴۰۰



## تأثیر اندازه دانه بر پاسخ حسگر گاز تحریک شده با تابش فرابنفش مبتنی بر نانوذرات اکسید روی

فاطمه باقری<sup>۱</sup>، حمید هراتی زاده<sup>۲</sup> و سحر افزلی<sup>۳</sup>

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، سمنان

f.bagheri.8@gmail.com<sup>1</sup>, hamid.haratzadeh@gmail.com<sup>2</sup>, saharafzali.1372@gmail.com<sup>3</sup>

چکیده- در این پژوهش نانو ذرات اکسید روی با اندازه دانه‌های مختلف به روش گرمایی و با هدف بررسی تأثیر اندازه دانه بر پارامترهای حسگری سنتز شد. انرژی فعال‌سازی حسگرهای مبتنی بر این نانو ذرات با استفاده از تابش فرابنفش (UV) با طول موج ۳۹۰ nm صورت گرفته است. مطالعات مربوط به حسگرهای ساخته شده در حضور گاز اتانول در دمای پایین (۸۰ °C) و تحت تابش انجام شده است. نتایج حاکی از آن است که با کاهش اندازه دانه نانو ذرات، پاسخ حسگر نسبت به گاز اتانول تحت تابش بهبود می‌یابد. پاسخ بهینه می‌تواند ناشی از آن باشد که اندازه دانه نانو ذرات به کار گرفته شده در ساخت حسگر فعال شده با نور قابل مقایسه با طول دمای بوده است. بهترین حساسیت و کمترین زمان پاسخ برای حسگری با اندازه دانه کوچک‌تر در ابعاد تقریباً ۱۸ nm (کمتر از دو برابر طول دمای) حاصل شد.

کلید واژه- حسگر گاز مقاوم، تابش UV، تحریک نوری، اتانول، اکسید روی

## The influence of particle size on the response of the UV-activated sensor based on nanoparticles of ZnO

Fatemeh Bagheri<sup>1</sup>, Hamid Haratzadeh<sup>2</sup> and Sahar Afzali<sup>3</sup>

Department Faculty of Physics, Shahrood University of Technology, Shahrood, Semnan, Iran

**Abstract-** In this work, nanoparticles of ZnO with different grain sizes were synthesized by the hydrothermal method to investigate the influence of the grain size on gas-sensing performance. Sensors based on these nanoparticles were activated by UV radiation with a wavelength of 390 nm at the intensity of 0.55 mW/cm<sup>2</sup>. Sensors have been exposed to ethanol gas at low temperatures (80 °C) under UV light. The results indicate that the sensitivity is improved by reducing the grain size of the nanoparticles. It could be because the particle size of the materials synthesized was comparable to the Debye length.

**Keywords:** resistive gas sensor, UV irradiation, light-activated, ethanol, ZnO

## ۱- مقدمه

۳۰۰ به مدت ۱,۵ ساعت در هوای آزاد کلسینه گردید. شرایط سنتز به همراه کد نمونه در جدول (۱) آمده است.

جدول ۱: شرایط سنتز و کد نمونه‌های سنتز شده

| کد نمونه | دما (°C) | زمان (s) | CTAB  | D (nm) |
|----------|----------|----------|-------|--------|
| Z1       | ۱۸۰      | ۶        | -     | ۲۱,۴   |
| Z2       | ۱۸۰      | ۱۰       | ۰,۸ M | ۱۸,۱   |
| Z3       | ۲۲۰      | ۱۰       | ۰,۸ M | ۳۳,۷   |
| Z4       | ۹۰       | ۲۰       | ۰,۸ M | ۳۱     |

بعد از سنتز ماده فعال، ساخت قطعه حسگری انجام شد. برای این منظور، ابتدا الکترودهای شانه‌ای شکل از جنس طلا به روش کندوپاش بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای لایه-نشانی شد. برای لایه‌نشانی نانو پودرهای سنتز شده ZnO روش لایه‌نشانی قطره‌ای به کار گرفته شد و مطالعه پارامترهای حسگری با سیستم مشخصه‌یابی پارامترهای حسگرهای گازی (GSCS-400 NanoSAT CO.) انجام شد.

## ۳- مشخصه‌یابی مواد

طیف XRD نمونه‌ها با هدف شناسایی ساختار بلوری آنها در شکل (۱) آمده است. این طیف‌ها نشان می‌دهد که ساختار ورتزایت شش‌گوشه ZnO بدون هیچ‌گونه ناخالصی تشکیل شده است، زیرا جز پیک‌های مربوط به ZnO در طیف XRD پیک‌های دیگری مشاهده نشد. هم‌چنین اندازه بلورک‌ها که بر اساس فرمول دبای-شرر محاسبه شد در جدول (۱) آمده است.

تصاویر FE-SEM نمونه‌های سنتز شده در شکل (۲) نشان می‌دهد که در تمامی سنتزها ساختار ذرات تشکیل شده تقریباً کروی و در ابعاد کمتر از ۱۰۰ نانومتر است.

از گذشته‌های بسیار دور تا کنون، شناسایی گازها هم برای مصارف صنعتی و هم برای مصارف خانگی با اهداف و کاربردهای متنوع یکی از مسایل حایز اهمیت برای پژوهش-گران بوده است. در همین راستا، پژوهش‌های گسترده‌ای برای رفع مشکلات و ارتقاء حسگرهای گازی صورت گرفته است تا این حسگرها متناسب با زندگی هوشمند امروزی قابلیت به کارگیری در محیط‌های واقعی را داشته باشند. از سویی دیگر باید پارامترهای یک حسگر ایده‌آل مانند زمان پاسخ و بازیابی سریع، حساسیت بالا، گزینش‌گری، پایداری نیز باید در توسعه فناوری حسگرهای گازی مد نظر قرار گیرد. بنابراین یافتن راه حلی که بتواند موانع پیش رو را از میان بردارد، منجر به تحولی در حوزه ساخت حسگرهای گازی خواهد شد [۱,۲].

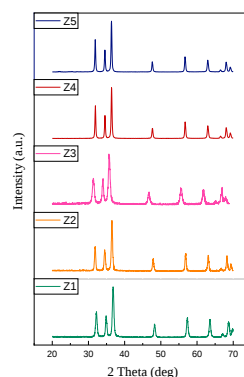
در این پژوهش حسگرهای مبتنی بر مواد نانوساختار ZnO با اندازه دانه‌های مختلف به روش گرمایی سنتز و تحت تابش فرا بنفش نسبت به گاز اتانول با هدف بررسی تاثیر اندازه دانه مورد بررسی قرار گرفتند.

## ۲- سنتز مواد و ساخت قطعه حسگری

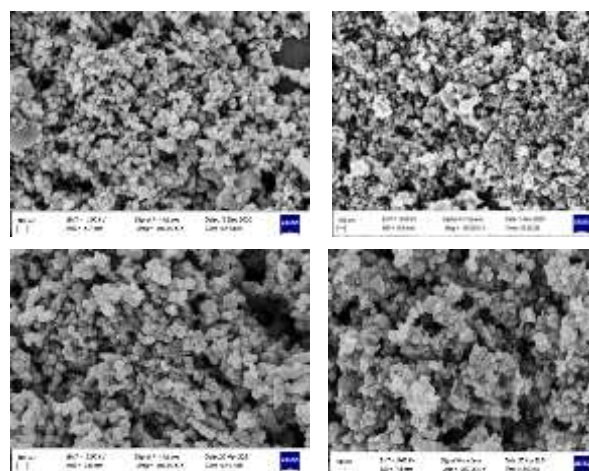
در این پژوهش چون هدف بررسی تاثیر اندازه دانه بر پارامترهای حسگری بوده است، اکسید روی به روش گرمایی (هیدروترمال) با مواد اولیه یکسان اما در شرایط متفاوتی سنتز شد تا نانو ذرات اکسید روی با اندازه دانه‌های مختلف بدست آید. ابتدا به محلول ۰,۱ M روی استات دو آبه  $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ ، اصلاح‌کننده سطح (CTAB) با غلظت ۰,۸ M اضافه شد. برای تنظیم PH (PH=10)، NaOH دو مولار به کارگرفته شد. پس از آماده سازی محلول، عملیات گرمایی تحت دما و زمان مشخص انجام شد. بعد از اتمام عملیات گرمایی، پودر حاصل، در دمای °C

به حسگر Z1 است که کوچک‌ترین مقدار اندازه دانه را دارد. در شکل (۴)، پاسخ حسگر بر حسب تغییرات اندازه دانه رسم شده است. این نمودار حاکی از آن است که با کوچک شدن اندازه دانه در ابعاد نانومتر علاوه بر بهبود پاسخ حسگر، زمان پاسخ نیز کاهش یافته است. از آنجایی که واکنش‌های مربوط به حسگرهای گازی به طور عمده در سطح ماده حسگری رخ می‌دهد، میکروساختار ماده حسگری مانند اندازه دانه، می‌تواند بر پاسخ حسگرهای گازی تاثیر بسزایی داشته باشد.

وقتی حسگر نیم‌رسانای اکسید فلزی در حضور هوا قرار می‌گیرد، اکسیژن محیط بر روی سطح، جذب شیمیایی می‌شود. اکسیژن جذب شده الکترون‌ها را از نوار رسانش به دام انداخته و ناحیه تهی بر روی دانه‌ها تشکیل می‌شود و در نتیجه منجر به خمش نوار انرژی می‌شود. عرض ناحیه تهی ایجاد شده به طول دبای وابسته است که مشخصه ماده نیم‌رسانای اکسید فلزی است. بنابراین، ایجاد دو لایه تهی بین دانه‌ها منجر به تشکیل سد پتانسیل شاتکی ( $qV_s$ ) در مرز دانه‌هایی می‌شود که با یکدیگر در تماس هستند. بر اساس رابطه بین اندازه دانه ( $D$ ) و عرض ناحیه تهی سه حالت مختلف را می‌توان در نظر گرفت. در برخی مقالات عرض ناحیه تهی و طول دبای ( $L_D$ ) را معادل در نظر می‌گیرند. اگر  $D \gg 2L_D$ ، رسانش با سد شاتکی در مرز دانه‌ها محدود می‌شود که در این حالت حساسیت حسگر وابسته به اندازه دانه نخواهد بود. اگر  $D = 2L_D$  باشد، رسانش تحت تاثیر ناحیه تماس دانه‌ها است و با سطح مقطع این ناحیه (گردن بین دانه‌ها) محدود می‌شود. اگر  $D \leq 2L_D$  باشد، رسانش تحت تاثیر تمام دانه‌ها قرار می‌گیرد. زیرا در این شرایط نوارهای انرژی تقریباً در کل ساختار به صورت تخت خواهد بود و هیچ سد انرژی قابل توجهی برای انتقال بار درون بلورک وجود نخواهد داشت. در این حالت تعداد کمی از بارهای ناشی از واکنش‌های سطحی باعث تعداد کمی از



شکل ۱: طیف XRD نمونه‌های سنتز شده



شکل ۲: تصاویر SEM نمونه‌ها (الف) Z1 (ب) Z2 (ج) Z3 (د) Z4

#### ۴- مطالعه‌ی پارامترهای حسگرهای ساخته شده

برای مطالعه تاثیر اندازه دانه بر ویژگی‌های حسگری، اندازه‌گیری‌ها تحت تابش با شدت  $0.55 \text{ mW/cm}^2$  و طول موج  $365 \text{ nm}$  در دمای  $80^\circ \text{C}$  در حضور گاز اتانول صورت گرفت. برای محاسبه پاسخ حسگر تغییرات مقاومت حسگر تحت تابش UV و در حضور گاز با استفاده از فرمول (۱) محاسبه شد [۳].

$$\text{Response (\%)} = \frac{R_a - R_g}{R_g} \quad (1)$$

نمودار تغییرات پاسخ مربوط به هر یک از حسگرها نسبت به اتانول با غلظت  $800 \text{ ppm}$  در شکل (۳-الف) و نیز میزان پاسخ آنها در غلظت‌های مختلف در شکل (۳-ب) نشان داده شده است. به وضوح مشاهده می‌شود که میزان تغییرات پاسخ حسگرها با یکدیگر متفاوت است و پاسخ بهینه مربوط

## ۵- نتیجه گیری

حسگرهای گاز مقاومتی مبتنی بر نانو ذرات ZnO با اندازه دانه‌های مختلف، تحت تابش UV نسبت به گاز اتانول مورد بررسی قرار گرفتند. بررسی‌های صورت گرفته نشان داد که کاهش اندازه دانه در ابعاد نانو متر (قابل مقایسه با طول دبابی) منجر به بهبود پاسخ حسگر و کوتاه شدن زمان پاسخ خواهد شد. همچنین فعال‌سازی سطح حسگر به صورت اپتیکی نیز منجر به کنترل دقیق تر و سریعتر حسگر گازی خواهد شد. بنابراین با در نظر گرفتن ویژگی‌هایی مانند هزینه پایین، روش ساخت ساده، مصرف انرژی پایین، حساسیت مناسب و زمان پاسخ کوتاه و کنترل پذیری بیشتر، این حسگر نانوساختار می‌تواند گزینه مناسبی برای به کارگیری در محیط‌های واقعی باشد.

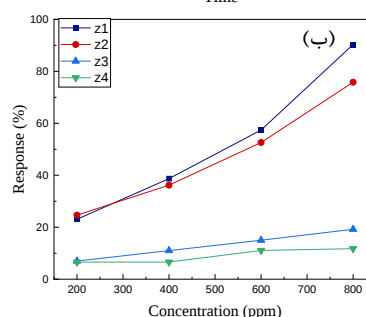
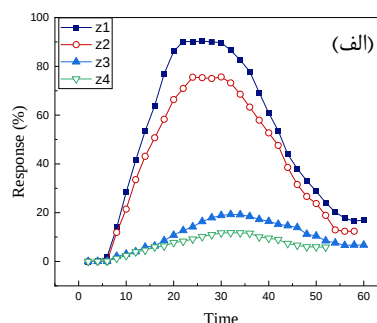
## سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از حمایت مالی وزارت علوم، تحقیقات و فناوری و پارک فناوری اطلاعات و ارتباطات از این مقاله در قالب کد اعتباری ۲۷-۰۰۰۰۰۲-۹۹-۱۶ قدردانی می‌نمایند.

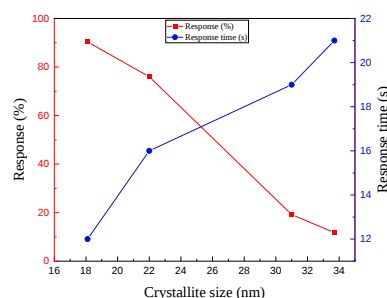
## مرجع‌ها

- [1] A. Dey, *Semiconductor metal oxide gas sensors: A review*, Materials Science & Engineering B 229 (2018) 206–217.
- [2] U.Yaqoob, M.I.Younis, *Chemical Gas Sensors: Recent Developments, Challenges, and the Potential of Machine Learning—A Review*, Sensors (2021), 21, 2877.
- [3] F. Xu, H. Ho, *Light-Activated Metal Oxide Gas Sensors: A Review*, Micromachines (2017).
- [4] S. Sharma, M. Madou, *Review article: A new approach to gas sensing with nanotechnology*, Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 370 (2012) 2448–2473.
- [5] A. Mirzaei, J.H. Lee, S.M. Majhi, M. Weber, M. Bechelany, H.W. Kim, S.S. Kim, *Resistive gas sensors based on metal-oxide nanowires*, J. Appl. Phys. 126 (2019).

بارهای ناشی از واکنش‌های سطحی باعث ایجاد تغییر زیادی در رسانایی کل ساختار می‌شود. بنابراین حساسیت حسگر نسبت به دو حالت دیگر به طرز چشم‌گیری افزایش می‌یابد [۱،۴،۵].



شکل ۳: (الف) تغییرات پاسخ حسگرهای ساخته شده بر حسب زمان (ب) تغییر غلظت



شکل ۴: پاسخ حسگر و زمان پاسخ بر حسب اندازه

با توجه به توضیحاتی که در خصوص تاثیر اندازه دانه اشاره شد و بر اساس گزارش‌های مختلف که طول دبابی برای ZnO تقریباً ۳۰-۵ nm تخمین زده شده است [۵]، بنابراین بهینه شدن پاسخ حسگر با کوچک‌تر شدن اندازه دانه حسگر Z1 (۱۸ nm) قابل توجیه است. علاوه بر آن می‌دانیم که مواد نانوساختار به دلیل نسبت سطح به حجم بالا امکان بیشتری را برای برهمکنش ماده حسگری با گاز هدف فراهم می‌کنند.