



# ساخت و بررسی کارایی حسگر مقاومتی بر پایه نانوذرات روی اکسید برای شناسایی گاز اتانول تحت تابش پرتو فرابنفش در دمای پایین

فاطمه باقری، حمید هراتی زاده\* و سحر افضلی

دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، سمنان

**چکیده:** حسگری بخار مایعات و گازهای قابل اشتعال در دماهای پایین به لحاظ رعایت اصول ایمنی و استانداردهای موجود در مراکز درمانی، پژوهشی، صنعتی، معادن و پالایشگاه‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. بر این اساس پژوهش حاضر، با هدف ساخت و بررسی کارایی حسگر مقاومتی بر پایه نانو ذرات روی اکسید برای شناسایی گاز اتانول تحت تابش پرتو فرابنفش در دمای پایین تعریف شد. برای ساخت قطعات حسگری مورد نیاز در این پژوهش، نانوذرات روی اکسید به ابعاد تقریباً ۴۰ nm به روش آب‌گرمایی سنتز شد و پارامترهای مربوط به حسگرهای گازی تحت تابش فرابنفش برای غلظت‌های متفاوت گاز اتانول در دماهای پایین مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از شناسایی حسگر ساخته شده حاکی از آن است که این حسگر حساسیت قابل توجهی را به گاز اتانول نشان می‌دهد. حساسیت ۴۰ و ۱۱۳ درصدی به ۸۰۰ ppm اتانول تحت تابش UV در دمای اتاق و دمای ۸۰ °C بدست آمد. ویژگی‌های دیگر این حسگر مانند خطی بودن منحنی کالیبراسیون، زمان سریع پاسخ‌دهی، قابلیت گزینش‌گری و پایداری، این حسگر را برای استفاده در محیط‌هایی که امکان اندازه‌گیری تحت دمای بالا در آن محیط با خطرهای احتمالی مانند انفجار روبرو است، مناسب می‌سازد.

**واژگان کلیدی:** حسگر مقاومتی، گاز اتانول، نانو ساختار، فرابنفش، روی اکسید

\*hamha@shahroodut.ac.ir

محیط ایجاد می‌کند [۲]. اتانول از جمله گازهایی است که با توجه به کاربردهای گسترده آن در صنایع متفاوت مانند پزشکی، داروسازی، صنایع غذایی و نوشیدنی، سوخت موتور (سوخت‌های زیستی)، پالایشگاه‌ها، لوازم آرایشی و بهداشتی و نیز عوارض ناشی از آن بر سلامتی انسان، شناسایی آن مورد توجه ویژه پژوهش‌گران و صنعت‌گران قرار گرفته است. از جمله کاربردهای شناسایی گاز اتانول می‌توان به شناسایی مقدار الکل در نوشیدنی‌های غیر الکلی، تعیین کیفیت نوشیدنی، تشخیص الکل در تنفس

## ۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، با توسعه فناوری IoT<sup>۱</sup>، سنجش گاز کاملاً با زندگی هوشمند و صنعت هوشمند ادغام شده است [۱]. استفاده از یک یا گروهی از حسگرهای گاز در قالب یک میکرو سیستم هوشمند، امکان شناسایی انواع متفاوتی از بخارها و مواد فرار را در

<sup>1</sup> Internet of Things

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۴/۱۲

زمستان ۱۴۰۰ | شماره ۴ | سال هشتم

۱۱۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۶/۱۳

DOR: 20.1001.1.24235628.1400.8.4.14.9



حسگری می‌شوند [۲۰-۱۹]. به عبارت دیگر، با توجه به پیشرفت در سنتز مواد جدید مانند نانو ساختارها، فناوری حسگرها به طور چشم‌گیری در حال تحول است.

حسگرهای مبتنی بر MOS برای اینکه برهم‌کنش مناسبی با گاز هدف داشته باشند، به یک انرژی فعال‌سازی نیاز دارند که این انرژی معمولاً به صورت گرما (دماهای بالا، بین  $100^{\circ}\text{C}$  تا  $400^{\circ}\text{C}$ ) تامین می‌شود. اما استفاده از گرم‌کن در حسگرها معایب و محدودیت‌های زیادی را برای کاربری آنها در صنایع متفاوت ایجاد می‌کند و با توجه به کاربرد گسترده این حسگرها دمای عملیاتی بالا یک چالش بزرگ به حساب می‌آید. برای مثال، در بسیاری از موارد به کارگیری حسگرهای گاز به ویژه برای گازهای قابل اشتعال، محدودیت‌های جدی ناشی از اصول ایمنی و استانداردها وجود دارد زیرا گرما دادن به حسگر برای تشخیص گازهای قابل اشتعال بسیار خطرناک است و خطر انفجار را به همراه دارد. بنابراین، حسگرهایی که در دمای اتاق کار می‌کنند با به حداقل رساندن مصرف انرژی و هزینه، کوچک‌سازی دستگاه، افزایش امنیت و پایداری مطلوب هستند [۲۱-۲۳]. افزون بر موارد فوق محدودیت‌های دیگری که حسگرهای دمای بالا دارند؛ مانند عدم پایداری در پاسخ حسگر، افزایش هزینه ساخت سیستم حسگری و کاهش طول عمر حسگر، استفاده از حسگرهای دمای اتاق را توجیه‌پذیر می‌کند. تاکنون راهکارهای متفاوتی برای عملکرد حسگرهای گازی در دمای اتاق پیشنهاد شده است، از جمله این موارد می‌توان به استفاده از تابش UV به جای استفاده از گرم‌کن، استفاده از مواد نانو ساختار، کاتالیست‌ها و یا مواد چندسازه به عنوان مواد حسگری اشاره کرد [۲۴ و ۱۱]. با توجه به مشکلات مربوط به استفاده از گرم‌کن در حسگرهای MOS، تابش UV یکی از رویکردهای مورد علاقه پژوهش‌گران است. تحت تابش UV با افزایش تعداد حامل‌های بار و جایگاه‌های فعال سطحی شناسایی گاز در دماهای پایین امکان‌پذیر خواهد شد. در واقع حسگرهای تحت تابش نسبت به حسگرهای تحت دما افزون‌بر دارا بودن ویژگی‌هایی از قبیل مصرف انرژی پایین‌تر، ابعاد کوچک‌تر، پایداری بیشتر و امکان شناسایی گازهای خطرناک و قابل انفجار قابلیت‌گزینه‌گری خوبی نیز دارند.

در این پژوهش، نانو ذرات ZnO با روش هیدروترمال و با هدف به کارگیری آن برای شناسایی گاز اتانول سنتز شد و کارایی

رانندگان مشکوک به مصرف الکل، تشخیص کیفیت و تازگی مواد غذایی و نظارت بر واکنش‌های شیمیایی اشاره نمود [۳-۴]. برای مثال حسگر اتانول در سیستم بینی الکترونیکی برای تشخیص کیفیت گوشت، شیر، تشخیص پرتقال یخ‌زده و سالم، کنترل کیفیت برنج و کیفیت قهوه مورد استفاده قرار گرفته است. به دلیل این‌که حسگرهای گازی می‌توانند نقش بسزایی را در شناسایی گازها از جمله اتانول داشته باشند، این زمینه از فناوری به یک بخش اساسی در زندگی بشر تبدیل شده است. در همین راستا دانشمندان در سرتاسر جهان سعی در توسعه تکنیک‌ها و مواد حسگری جدید دارند تا حسگرهایی بسیار حساس، قابل اطمینان و متناسب با نیاز بشر را بسازند [۵-۹]. اگرچه حسگرهای متفاوتی برای شناسایی گازها وجود دارد، حسگرهای گازی مبتنی بر مواد نیم‌رسانای اکسید فلزی<sup>۱</sup> (MOS) به دلیل زمان پاسخ-دهی کوتاه، حساسیت بالا، اصول عملکرد نسبتاً ساده، تعمیر و نگهداری کم هزینه، به عنوان گروهی از حسگرهای مناسب برای شناسایی گازهای فرار و یا سایر گازهای سمی، در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه پژوهشگران بوده است [۱۰ و ۱۳]. تا کنون، بسیاری از مواد اکسید فلزی مانند  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  به عنوان نیم‌رسانای نوع n و  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  و  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  به عنوان نیم‌رسانای نوع p برای شناسایی گازهای متفاوت مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۴-۱۲]. اما در میان مواد ذکر شده ZnO به دلیل گاف انرژی پهن، پایداری شیمیایی بالا، پاسخ مناسب به گاز، غیرسمی بودن، قابلیت تولید انبوه، هزینه پایین و سادگی روش ساخت یکی از پرکاربردترین مواد در زمینه فناوری حسگرهای گازی است [۱۳-۱۸]. افزون بر نوع ماده حسگر، حساسیت حسگرهای گازی مبتنی بر مواد MOS به طور قابل توجهی تحت تاثیر ریخت‌شناسی و خصوصیات ساختاری مواد حسگر قرار دارد. با پژوهش بیشتر درباره مواد، مشخص شده است که ساختارهای نانویی مواد به سبب خصوصیات منحصر به فردشان انتخاب مناسبی نسبت به همان مواد با ساختارهای معمولی برای حسگری گاز هستند. در واقع مواد نانو ساختار به دلیل نسبت سطح به حجم بالا و نیز قابل مقایسه بودن اندازه دانه‌ی آن‌ها با طول دمای<sup>۲</sup> باعث بهبود شرایط

<sup>1</sup> - Metal Oxide Semiconductor

<sup>2</sup> Debye Length

حسگرهای ساخته شده تحت تابش UV و در دماهای پایین ( $^{\circ}\text{C}$   $< 100$ ) مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- سنتز و شناسایی مواد

در این پژوهش، نانوذرات ZnO به روش آب گرمایی سنتز شد. مراحل سنتز به این شرح است: ابتدا ۰,۸۷۷ g پودر زینک استات دو آبه ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) در ۴۰ ml متانول به مدت ۲۰ دقیقه به طور کامل حل شد. سپس، محلول سورفکتانت  $(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN})$  به صورت خیلی آهسته با قطره چکان به محلول زینک استات افزوده شد. در مرحله آخر محلول سازی برای تنظیم PH محلول (PH=10)، محلول دو مولار NaOH به محلول حاوی سورفکتانت و زینک استات افزوده شد. محلول حاصل به محفظه اتوکلاو سنتز به حجم ۱۰۰ cc منتقل شد تا عملیات سنتز هیدروترمال در دمای  $180^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۰ ساعت انجام شود. پس از اتمام عملیات آب گرمایی اجازه داده شد تا دمای محلول به دمای اتاق برسد، سپس، برای حذف ناخالصی‌ها محلول در چندین مرحله شسته و گریزانه شد. در این مرحله پودر در اتوکلاو با دمای  $60^{\circ}\text{C}$  خشک شد. سرانجام پودر حاصل در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱,۵ ساعت در کوره تحت اتمسفر هوا کلسینه شد.

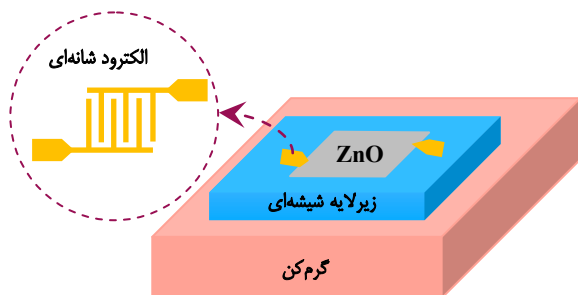
برای بررسی ساختار بلوری نانوذرات از آنالیز پراش پرتو ایکس ( $\text{XRD}$  (Unisantis XMD-300)) و ریخت شناسی آنها از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان ( $\text{FE-SEM}$  (Zeiss- Sigma HV-300)) و همچنین برای بررسی ویژگی نوری از طیفسنجی فتولومینسانس (PL) (Shimadzu-RF6000)) استفاده شد.

### ۲-۲- ساخت قطعه حسگری و اندازه گیری پارامترهای حسگری

محلول نانوپودرهای ZnO در اتانول به روش لایه نشانی قطره-ای<sup>۱</sup> با استفاده از یک میکرو پیپت بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای لایه نشانی شد. بر روی این زیرلایه‌ها به روش اسپاترینگ قبل از

لایه نشانی ماده حسگری، الکترودهای شانه‌ای (عرض شانه‌ها  $200\ \mu\text{m}$  و فاصله بین شانه‌ها  $600\ \mu\text{m}$ ) از جنس طلا به ضخامت  $120\ \text{nm}$  لایه‌نشانی شده بود. طرح‌واره‌ای از قطعه حسگری به همراه الکترودهای شانه‌ای در شکل ۱، آمده است. پس از مرحله آماده‌سازی قطعه حسگری، اندازه‌گیری پارامترهای مربوط به حسگری گاز اتانول با سیستم شناسایی پارامترهای حسگرهای گازی (GSCS-400 NanoSAT CO.) انجام شد (شکل ۲).

حسگرهای ساخته شده برای سنجش گاز اتانول در غلظت‌های متفاوت در دمای اتاق و دمای  $80^{\circ}\text{C}$  و تحت تابش UV با شدت  $2,3\ \text{mW}/\text{cm}^2$  مشخصه‌یابی شد. منبع تابش فرابنفش با استفاده از دیودهای نوری با طول موج  $390\ \text{nm}$  در یک مدار الکترونیکی طراحی و داخل درب دستگاه حسگر گازی نصب شده است و شدت آن با یک برنامه نرم‌افزاری کنترل می‌شود (شکل ۱). همچنین، دمای مورد نیاز برای حسگر توسط گرم‌کن که درون محفظه تست قرار دارد تامین می‌شود و قطعه حسگر به صورت مستقیم بر آن قرار می‌گیرد (شکل ۲).



شکل ۱: طرح‌واره‌ای از قطعه حسگری و الکترودهای شانه‌ای

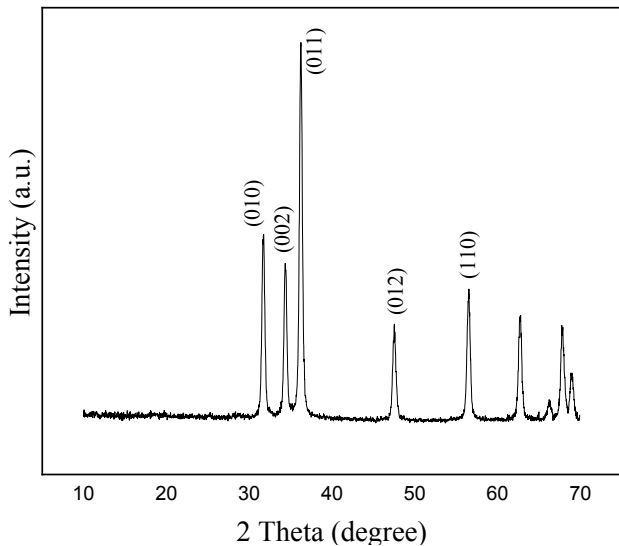


شکل ۲: سیستم شناسایی حسگرهای گازی (GSCS-400 NanoSAT CO.)

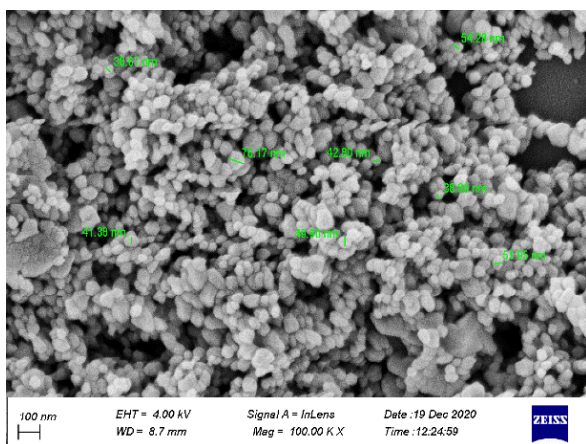
<sup>1</sup> Drop Casting

شکل ۴، تصویر SEM مربوط به ZnO سنتز شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصویر مشخص است، ریخت‌شناسی مواد به صورت نانوذره و ابعاد دانه‌ها به طور میانگین حدود ۴۰ nm است.

طیف PL نانوذرات ZnO در دمای اتاق به منظور بررسی انرژی سطوح ناخالصی در شکل ۵ آمده است. همان‌طور که در شکل ۵ مشخص است، نمونه دارای دو قله در طول موج‌های گسیلی ۳۹۰ nm و ۴۶۸ nm است. قله‌های مربوط به طول موج گسیلی ۳۹۰ nm و ۴۶۸ nm، به ترتیب، به گسیل لبه نزدیک نوار (NBE<sup>۳</sup>) و گسیل ترازهای عمیق (DLE<sup>۴</sup>) در روی اکسید نسبت داده می‌شود.



شکل ۳: طیف XRD نانو ذرات ZnO



شکل ۴: تصویر FE-SEM نانوذرات ZnO

حساسیت حسگر (Sensitivity) مقاومتی تحت تاثیر گاز هدف به صورت رابطه ۱ تعریف می‌شود [۱۱]:

$$\text{Sensitivity (\%)} = \frac{R_a - R_g}{R_g} \times 100 \quad (1)$$

که در آن  $R_a$ ، مقاومت حسگر در حضور هوا و  $R_g$  مقاومت حسگر در حضور گاز هدف است. زمان پاسخ‌دهی حسگر به مدت زمانی گفته می‌شود که پس از ورود گاز هدف، مقاومت حسگر به ۹۰٪ مقدار مقاومت در حالت پایدار نهایی برسد. همچنین، بعد از خروج گاز از محفظه حسگری، مدت زمانی که طول می‌کشد، مقاومت آن به ۹۰٪ مقدار مقاومت مینا در حالت پایدار برسد، به عنوان زمان بازیابی تعریف می‌شود [۱۱].

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- شناسایی نمونه سنتز شده

طیف XRD مربوط به نانو پودرهای سنتز شده با هدف شناسایی و تعیین ساختار بلوری در شکل ۳ نشان داده شده است. این طیف نشان می‌دهد که در سنتز مواد به روش آب‌گرمایی بر اساس طیف مرجع (JCPDS-900-4180)، ساختار ورتزایت شش‌گوشه ZnO تشکیل شده است و نیز به دلیل عدم وجود پیک‌های دیگری جز پیک‌های مربوط به ZnO در طیف XRD، مشخص می‌شود که در پودر سنتز شده هیچ‌گونه ناخالصی وجود ندارد. اندازه بلورک‌ها براساس فرمول دبای شرر (فرمول ۲) بدست می‌آید [۲۵].

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

که در آن،  $D$  اندازه بلورک،  $\beta$  پهناي پیک در نیمه ارتفاع بیشینه<sup>۱</sup>،  $\lambda$  طول موج اشعه ایکس (برای مس ۱.۵۴ Å) و  $\theta$  زاویه براگ<sup>۲</sup> است. قله‌های شاخص طیف که عبارتند از (۰۱۱)، (۰۰۲) و (۰۱۰) برای محاسبه اندازه بلورک در نظر گرفته شد. اندازه بلورک بر اساس میانگین بدست آمده از این قله‌های شاخص، تقریباً ۲۳ nm بدست آمد.

<sup>۳</sup> Near Band Edge

<sup>۴</sup> Deep Level Emission

<sup>۱</sup> Full Width at Half Maximum

<sup>۲</sup> Bragg's angle

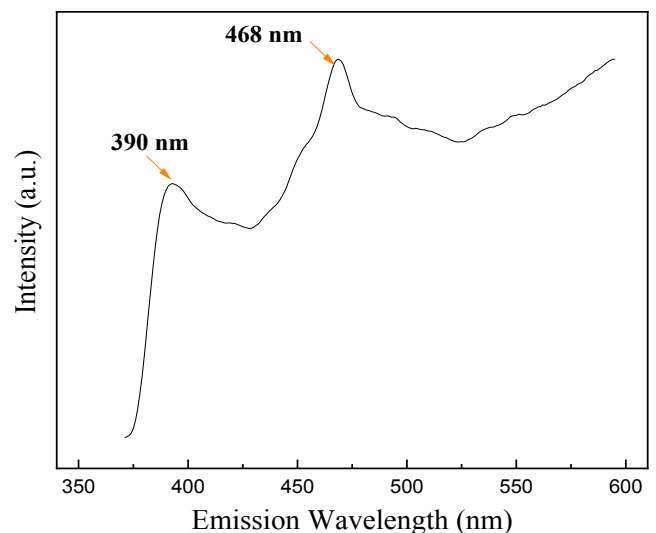
واکنش مربوط به حسگرهای MOS، در سطح حسگر و به دلیل برهم کنش بین ماده حسگری و گاز هدف رخ می‌دهد. قبل از اینکه حسگر با گاز هدف برهم کنشی داشته باشد، در معرض هوای محیط قرار دارد. تحت این شرایط اکسیژن محیط بر روی سطح ماده به صورت شیمیایی جذب می‌شوند زیرا دارای الکترون‌گاتیوی بالایی است و به عنوان گیرنده الکترون عمل می‌کند. در حین این فرایند جذب، اکسیژن الکترون‌ها را از نوار رسانش ZnO به دام انداخته (لایه تخلیه از الکترون در سطح دانه تشکیل می‌شود) و در صورتی که دمای محیط کمتر از  $100^{\circ}\text{C}$  باشد، یون مولکولی اکسیژن  $\text{O}_2^-(\text{ads})$  بر سطح حسگر تشکیل می‌شود (واکنش ۳) [۲۸ و ۱۷]. سپس حسگر برای اینکه انرژی لازم برای برهم کنش با گاز هدف را داشته باشد، به انرژی فعال‌سازی نیاز دارد، این انرژی به صورت گرما یا تابش UV تامین می‌شود. چنانچه ماده حسگری تحت تابش UV قرار گیرد، به مقدار زیادی زوج الکترون-حفره به دلیل تحریک تابشی در ماده تولید شده و باعث کاهش مقاومت در نمونه می‌شود (واکنش ۴). از سوی دیگر، حفره‌های ناشی از تحریک تابشی با یون‌های اکسیژن که از پیش بر سطح اکسید فلز جذب شیمیایی شده‌اند وارد واکنش شده و مولکول اکسیژن از سطح دفع خواهد شد (واکنش ۵) و به طور هم‌زمان مولکول‌های اکسیژن نیز با الکترون‌های ناشی از تحریک تابش وارد واکنش شده و  $\text{O}_2^-(\text{hv})$  را ایجاد می‌کند (واکنش ۶). واکنش‌های ۵ و ۶ تا جایی ادامه می‌یابد که به حالت تعادل برسند [۲۳ و ۲۹].



بعد از اینکه تغییرات مقاومت نمونه تحت تابش پایدار شد، گاز هدف به محفظه حسگری تزریق شود، با توجه به نوع گاز هدف (اکسنده یا کاهنده) و نوع نیم‌رسانا (نوع n یا نوع p) مقاومت حسگر افزایش یا کاهش می‌یابد. در این پژوهش، با توجه به اینکه گاز اتانول گازی کاهنده و ZnO نیز نیم‌رسانای نوع n است، مقاومت حسگر کاهش می‌یابد. طبق واکنش ۷، به دلیل

بر اساس گزارش‌هایی که تا کنون ارائه شده است، به‌طور کلی در روی اکسید، گسیل ناحیه فرابنفش به NBE نسبت داده می‌شود که ناشی از بازترکیب اکسیتونی است. همچنین، گسیل ناحیه مرئی به DLE مربوط می‌شود که منشاء آن به دلیل ناخالصی‌ها و نقص‌های ذاتی مانند تهی‌جای اکسیژن ( $\text{V}_\text{O}$ )، تهی‌جای روی ( $\text{V}_\text{Zn}$ )، بین نشینی اکسیژن ( $\text{O}_\text{i}$ ) و بین نشینی روی ( $\text{Zn}_\text{i}$ ) است [۲۶]. در طیف PL، قله مربوط به طول موج گسیلی ۴۶۸ nm که در گستره گسیل نور آبی است، می‌تواند به دلیل وجود  $\text{V}_\text{Zn}$  [۲۷] باشد. بنابراین، ترازهایی در گاف ممنوعه نمونه به دلیل این نقص‌های ذاتی شکل می‌گیرند. این ترازها همان‌گونه که عامل گذارهای اپتیکی در طیف PL هستند، می‌توانند عامل جذب اپتیکی در فرایند تحریک نمونه‌ها با نور فرابنفش نیز باشند. به عبارت دیگر، نباید الزاماً انرژی منبع تابشی برابر یا بیشتر از گاف نواری (یا گاف نواری جابجا شده به سمت انرژی‌های بیشتر ناشی از تاثیر پدیده محدودیت کوانتومی) باشد.

از طیف تابشی PL نمونه می‌توان نتیجه گرفت که امکان تحریک نمونه (جذب فوتون توسط نمونه) با انرژی کمتر از گاف نواری وجود دارد. به همین دلیل است که باوجود کوچک‌تر بودن انرژی فوتون‌های چشمه تابشی (۳۹۰ nm) امکان جذب فوتون‌ها با نمونه و تولید زوج الکترون-حفره وجود دارد.

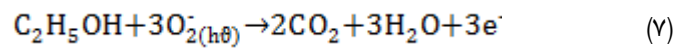


شکل ۵: طیف PL نانو ذرات ZnO

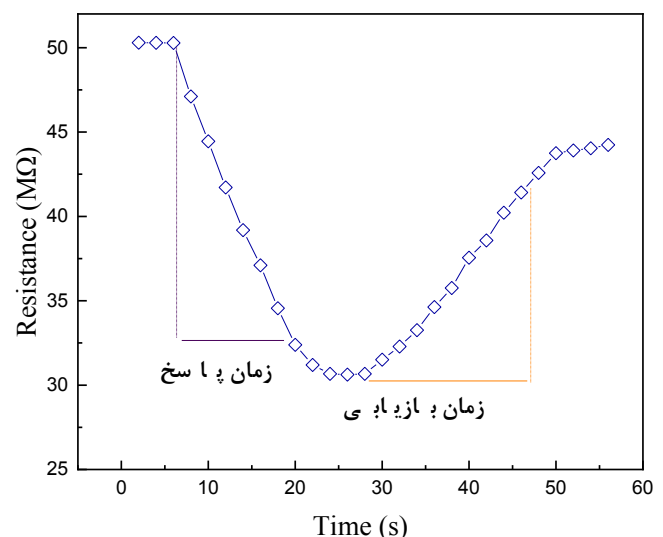
## ۲-۳- مکانیزم حسگری تحت تابش UV

کاملی نداشته است. در واقع یکی از مشکلات حسگرهایی که در دمای اتاق کار می‌کنند این است که بازیابی سیستم به طور کامل انجام نمی‌شود [۱۵]، در حالی که با افزایش دما بازیابی حسگر بهبود می‌یابد، زیرا دما به دفع گونه‌های جذب شده بر حسگر کمک خواهد کرد. در شکل (۷-ب) نیز مشاهده می‌شود که با افزایش دما بازیابی سیستم به طور کامل‌تری انجام شده است. بازیابی ناکامل در پژوهش‌های دیگری نیز که حسگری را تحت تابش UV در دمای اتاق مورد بررسی قرار داده‌اند، مشاهده شده است [۱۵]. در شکل (۹-الف) حساسیت حسگر در غلظت‌های متفاوت برای دمای اتاق و  $80^{\circ}\text{C}$  با یکدیگر مقایسه شده است که مشاهده می‌شود با افزایش دما، حسگر در غلظت‌های پایین بخار اتانول نیز پاسخ قابل توجهی داشته است. برای مثال، حساسیت حسگر در غلظت  $100\text{ ppm}$  در دمای اتاق تقریباً  $8\%$  و در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  برابر  $32\%$  است. همچنین، در شکل (۹-ب)، برای یک غلظت مشخص  $800\text{ ppm}$  تاثیر دما (دمای اتاق، دمای  $50^{\circ}\text{C}$  و دمای  $80^{\circ}\text{C}$ ) بر روی حساسیت مشاهده می‌شود.

برهم‌کنش اتانول با  $\text{O}_2^-(\text{h}\nu)$  الکترون‌ها به نوار رسانش بازگشته و منجر به کاهش مقاومت حسگر خواهد شد [۱۵]. همان‌طور که در شکل ۶ دیده می‌شود، مقاومت حسگر با ورود گاز اتانول با غلظت  $800\text{ ppm}$  تحت تابش UV در دمای اتاق کاهش یافته است.

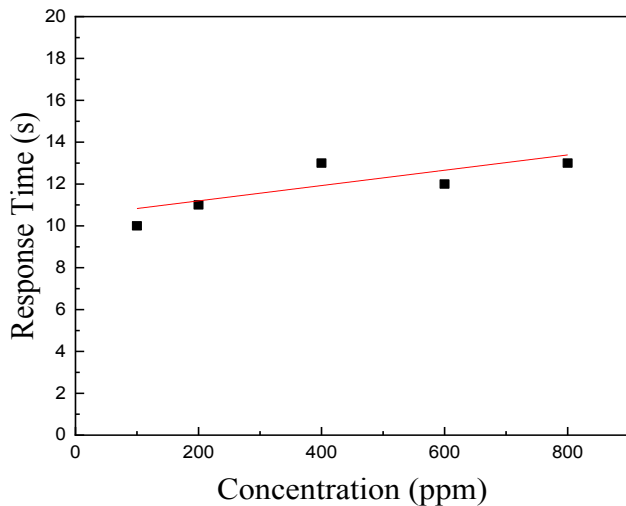


برای مقایسه حساسیت حسگر در دمای اتاق با دمایی کمتر از  $100^{\circ}\text{C}$ ، دمای  $80^{\circ}\text{C}$  انتخاب شد، و تغییرات حساسیت مورد بررسی قرار گرفت. نمودار حساسیت حسگر در غلظت‌های متفاوت اتانول از  $100\text{ ppm}$  تا  $800\text{ ppm}$  تحت تابش در دمای اتاق و دمای  $80^{\circ}\text{C}$  در شکل ۷ (الف و ب) رسم شده است، که به وضوح دیده می‌شود در هر دو دما با افزایش غلظت گاز، حساسیت حسگر افزایش یافته است.

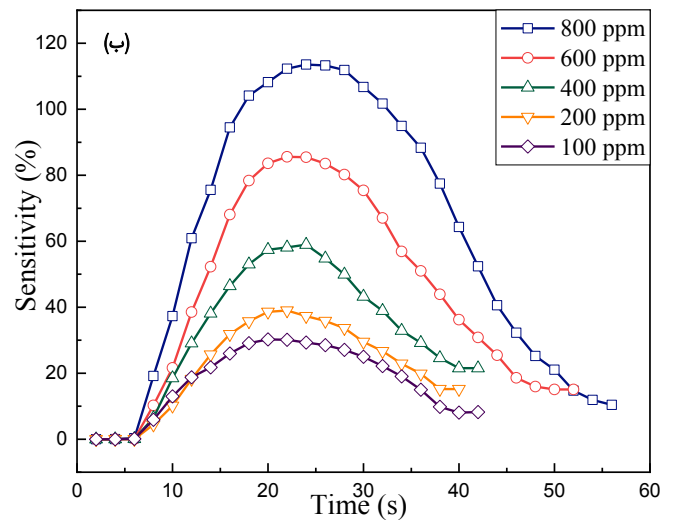
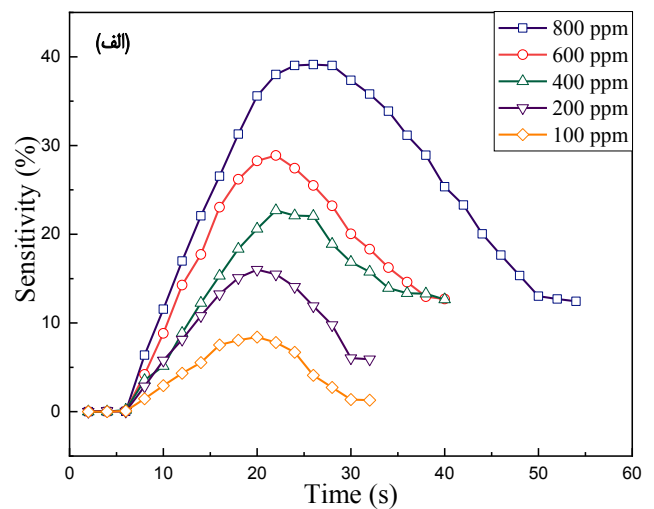


شکل ۶: تغییر مقاومت حسگر تحت حضور گاز اتانول

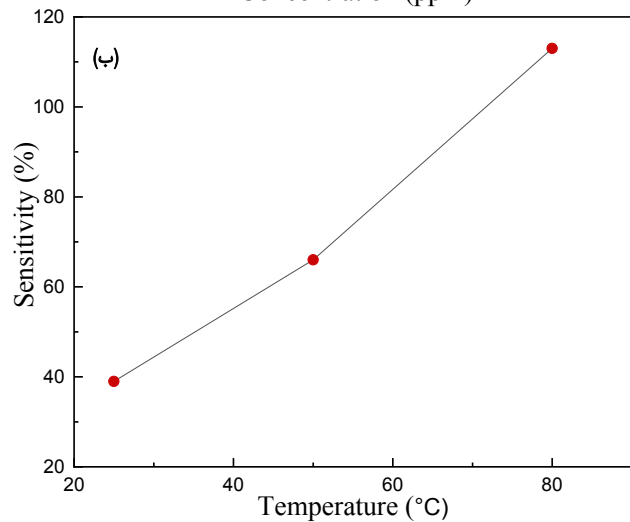
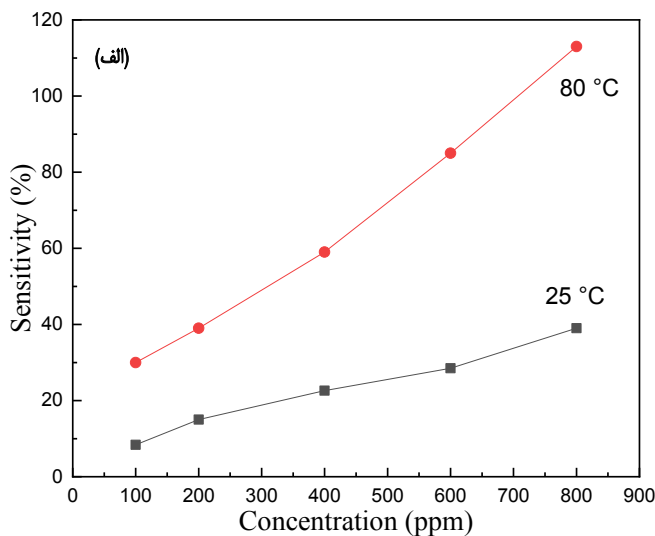
نمودار زمان پاسخ حسگر بر حسب تغییر غلظت در دمای اتاق (شکل ۸) نشان می‌دهد که حسگر ساخته شده از زمان پاسخ‌دهی کوتاهی برخوردار است. به عبارت دیگر این حسگر با سرعت بسیار خوبی در مقایسه با حسگرهای مقاومتی موجود در بازار به گاز اتانول واکنش نشان می‌دهد، به نحوی که در غلظت  $800\text{ ppm}$  زمان پاسخ‌دهی حسگر حدود  $13$  ثانیه ثبت شده است و این زمان با تغییر غلظت گاز از  $100\text{ ppm}$  تا  $800\text{ ppm}$  تغییرات محسوسی نداشت. زمان پاسخ و زمان بازیابی از پارامترهای مهم در حسگرهای گازی است، اگرچه زمان پاسخ بسیار کوتاه است اما همان‌گونه که در شکل (۷-الف) مشخص است، حسگر بازیابی



شکل ۸: زمان پاسخ حسگر بر حسب تغییر غلظت در دمای اتاق



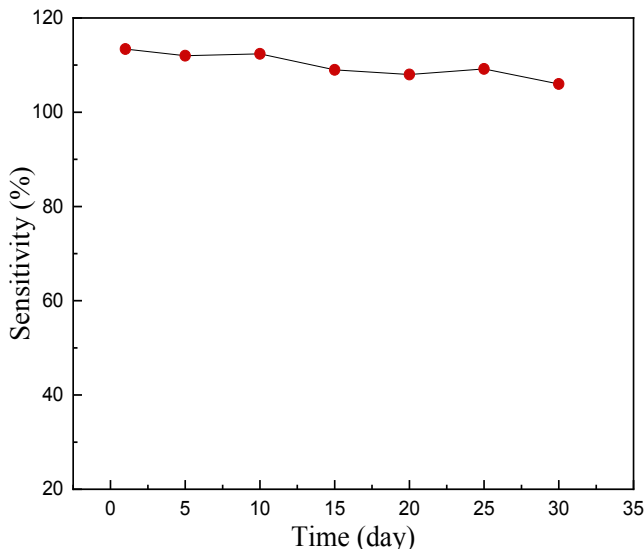
شکل ۷: (الف) حساسیت حسگر در غلظت‌های مختلف در دمای اتاق (ب) در دمای ۸۰ °C



شکل ۹: (الف) مقایسه حساسیت حسگر در غلظت‌های مختلف در دمای اتاق و (ب) حساسیت حسگر به ۸۰۰ ppm اتانول در دماهای مختلف

با توجه به تغییرات حساسیت دریافت می‌شود که با افزایش دما، حساسیت حسگر تغییر قابل توجهی داشته است. برای مثال با تغییر دما از دمای اتاق تا ۸۰ °C حساسیت حسگر از ۴۰٪ به ۱۱۳٪ تغییر یافته است. این موضوع نشان می‌دهد با افزایش دما افزون بر الکترون‌های ناشی از تابش الکترون‌هایی نیز حاصل از گرما در نمونه تولید می‌شود و منجر به افزایش چگالی الکترون خواهد شد که به فرایند حسگری کمک کرده و حساسیت بهتری به دست می‌آید [۳۰].

همچنین، در این پژوهش پایداری حسگر نیز برای ۳۰ روز مورد بررسی قرار گرفت که در شکل ۱۱ دیده می‌شود. نتایج نشان-دهنده آن است که حسگر از پایداری به نسبت خوبی برخوردار است.



شکل ۱۱: حساسیت حسگر به مدت ۳۰ روز

منحنی کالیبراسیون خطی حسگر در گستره غلظت اتانول در گستره ۱۰۰ ppm تا ۸۰۰ ppm در دمای اتاق و دمای ۸۰ °C در شکل ۱۲ آمده است. ضریب همبستگی برای دمای اتاق و دمای ۸۰ °C به ترتیب ۰,۹۷۶۴ و ۰,۹۷۹۴ است.

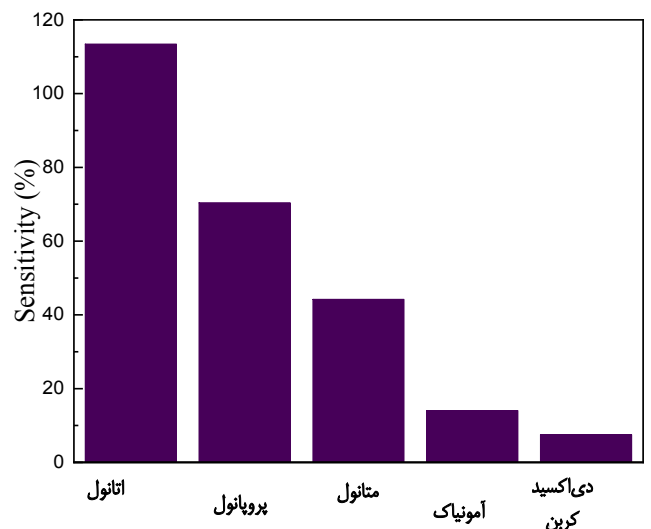
افزون بر تابش که باعث بهبود پاسخ حسگری می‌شود، اندازه ذرات، ساختار و ریخت‌شناسی ماده حسگری نیز بر پاسخ حسگر تاثیر بسزایی دارد. در مواد نانوساختار افزون بر اینکه نسبت سطح به حجم بالا باعث افزایش حساسیت حسگر می‌شود، همچنین، در صورتی که اندازه دانه (D) برابر یا کوچک‌تر از دو برابر طول دبای (L<sub>D</sub>) باشد، حساسیت حسگر به طور چشم‌گیری بهبود خواهد یافت [۲۸]. طول دبای که مشخصه ماده است و به ثابت دی الکتریک و غلظت دهنده بستگی دارد، به صورت رابطه ۸ تعریف می‌شود:

$$L_D = \left( \frac{\epsilon kT}{e^2 N_D} \right)^{1/2} \quad (8)$$

که در آن،  $\epsilon$  ثابت دی‌الکتریک و  $N_D$  چگالی دهنده (با فرض نیم‌رسانای نوع n) است. [۳۱]. همان‌طور که پیشتر نیز اشاره شد، هنگامی که  $D \leq L_D$ ، رسانش تحت تاثیر تمام دانه‌ها قرار می‌گیرد،

بر اساس نتایج این پژوهش مشخص شد که حسگر مبتنی بر ZnO در دمای اتاق پاسخ قابل قبولی به گاز اتانول داشته است. یکی از پارامترهای تاثیر گذار در پاسخ حسگر استفاده از تابش UV بود که امکان حسگری در دمای اتاق را امکان‌پذیر می‌کند، در حالی که حسگر تحت شرایط تاریکی پاسخی به گاز نداشت. از آنجایی که یون اکسیژن جذب شده بر سطح ناشی از تابش ( $O_2^{(hv)}$ ) نسبت به  $O_2^{(ads)}$  به طور ضعیف‌تری به سطح مقید می‌شود [۱۵] در نتیجه منجر به پاسخ بهتری نسبت به حالت تاریکی خواهد شد. بنابراین، تحت تابش UV با افزایش تعداد حامل‌های بار در نوار رسانش و با فراهم آوردن تعداد جایگاه‌های فعال بیشتر بر سطح، واکنش‌پذیری شیمیایی سطح افزایش می‌یابد [۲۹].

یکی از مشکلاتی که حسگرهای MOS با آن روبرو هستند، گزینش‌گر بودن حسگر است، زیرا یک ماده حسگری ممکن است به طور هم‌زمان افزون بر گاز هدف با چند گاز موجود در اتمسفر محیط برهم‌کنش داشته باشد. بنابراین، گزینش‌گری پارامتر مهمی است برای اینکه یک حسگر بتواند در محیط واقعی به کار گرفته شود. برای بررسی گزینش‌گری، حساسیت حسگر برای گازهای اتانول، متانول، پروپانول، دی‌اکسیدکربن و آمونیاک در غلظت ۸۰۰ ppm مورد بررسی قرار گرفت، همان‌طور که در شکل ۱۰، دیده می‌شود حسگر بیشترین حساسیت را نسبت به گاز اتانول داشته است.



شکل ۱۰: حساسیت حسگر ZnO نسبت به چند گاز متفاوت



نیز مواد نانو ساختار حسگری گاز اتانول در دماهای پایین (کمتر از  $100^{\circ}\text{C}$ ) امکان پذیر شد.

مقایسه‌ای بین نتایج حاصل از این پژوهش با کارهای دیگران در جدول ۱، آمده است. جهت مقایسه این نتایج بجای حساسیت از پاسخ  $(R_g/R_a)$  استفاده شده است تا مقایسه نتایج حاصل از تمامی این مقالات با یکدیگر امکان پذیر شود.

مقایسه این پژوهش با [۱۵] نشان می‌دهد که با وجود استفاده از طلا به عنوان کاتالیست و شدت بیشتر تابش و نیز غلظت بیشتر در مرجع [۱۵]، پاسخ حاصل کمتر از پژوهش حاضر است. افزون-براین، پاسخ حسگر مبتنی بر نانو دیسک [۳۴] و نانو ذره [۱۰] و [۲۵] در مقایسه با پژوهش حاضر با در نظر گرفتن شدت تابش و مقدار غلظت مبین مناسب‌تر حسگر در این مقاله است.

جدول ۱: مقایسه کارایی حسگر ساخته شده در این کار با دیگر کارهای مشابه

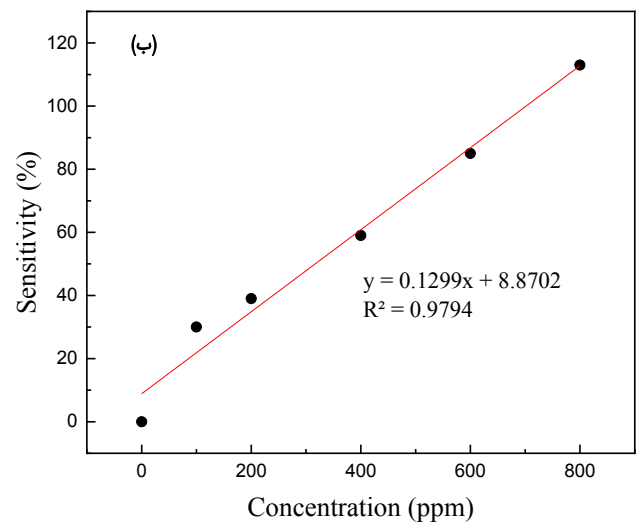
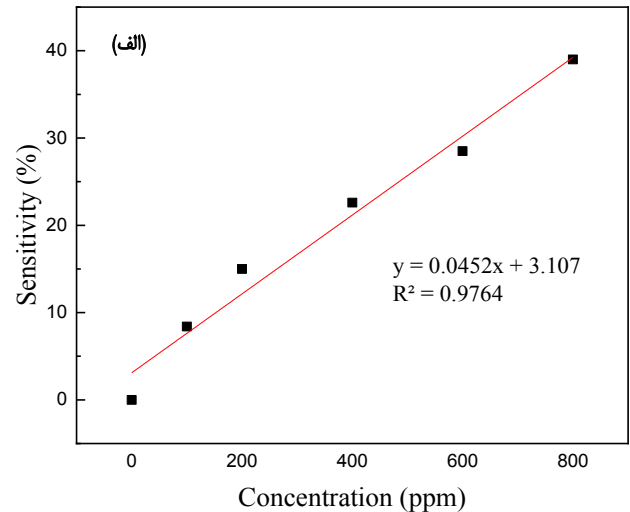
ماده حسگر	ساختار	شدت تابش UV (mW/cm <sup>2</sup> )	دما (°C)	غلظت (ppm)	پاسخ	مرجع
ZnO: Au	نانو سیم	۴,۱	RT	۱۰۰۰	*۱,۴۵	[۱۵]
ZnO	نانو دیسک	۱,۶	RT	۱۰۰۰	**۰,۹	[۳۴]
ZnO	نانو ذره	۱۰ W	RT	۱۰۴	**۰,۲	[۲۵]
ZnO	نانو ذره	ذکر نشده	RT	۲۰۰	*۱/۴۵	[۱۰]
ZnO	نانو ذره	۲,۳	RT	۸۰۰	*۱,۶۴	این مقاله

\*= $(R_g/R_a)$ , \*\*= $(I_a-I_p)/I_a$

## ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، برای شناسایی گاز اتانول از حسگر مقاومتی بر پایه نانو ذرات روی اکسید تحت تابش نور فرابنفش در دمای پایین استفاده شد. شناسایی حسگر مقاومتی ساخته شده نشان داد که این حسگر در دمای اتاق و تحت تابش فرابنفش از توانایی قابل توجهی برای شناسایی گاز اتانول برخوردار است و به دلیل اهمیت حسگری گازهای قابل اشتعال و گازهای سمی در دمای اتاق این حسگر می‌تواند کاربرد گسترده‌ای در صنایع متفاوت داشته باشد. با توجه به اینکه نمونه به صورت خالص و بدون کاتالیست و مواد افزودنی سنتز شده بود حساسیت، پایداری و گزینش‌گری به نسبت مناسبی در دمای اتاق داشت. همچنین در دمای اتاق منحنی کالیبراسیون حسگر با ضریب همبستگی

لایه تخلیه در کل دانه گسترش می‌یابد و بلورک‌ها تقریباً به‌طور کامل از حامل‌های بار متحرک تخلیه می‌شوند. از آنجا که کانال‌های رسانایی بین دانه‌ها وجود ندارند، رسانش به شدت کاهش می‌یابد. نوارهای انرژی تقریباً در کل ساختار دانه‌های به هم پیوسته



شکل ۱۲: منحنی کالیبراسیون در (الف) دمای اتاق (ب) دمای  $80^{\circ}\text{C}$

تخت هستند و از آنجایی که هیچ سد قابل توجهی برای انتقال بار درون بلورک وجود ندارد، رسانایی بیشتر با رسانش درون بلورک (کنترل دانه) کنترل می‌شود [۳۲]. تعداد کمی از بارهای ناشی از واکنش‌های سطحی باعث ایجاد تغییرات زیادی در رسانایی کل ساختار می‌شود [۳۳].

براساس تصاویر SEM (شکل ۴)، میانگین اندازه دانه حدود ۴۰ nm است، که کوچکتر از دو برابر اندازه طول دمای ZnO (۳۰ nm) [۲۸] است. در نتیجه، با استفاده هم‌زمان از تابش UV و

[6] E. Tan, D. Slaughter, J. Thompson "Freeze damage detection in oranges using gas sensors ", *Postharvest Biology and Technology*, 2, 177-182, 2005.

[7] R. Lima, G. Danielski, A.C. Pires, "Mastitis detection and prediction of milk composition using gas sensor and electrical conductivity", *Food Bioprocess Technol*, 2017.

[8] R.S. Lima, G.C. Danielski, A.C.S. Pires., "Electronic nose for quality control of colombian coffee through the detection of defects in "cup tests", *sensors*, 1, 36-46, 2010.

[9] K. Timsorn, T. Thoopboochagorn, N. Lertwattanasakul, C. Wongchoosuk, "Evaluation of bacterial population on chicken meats using a briefcase electronic noses", *biosystems engineering*, 116-125, 2016.

[10] S.P. Chang, K.Y. Chen "UV illumination room-temperature ZnO nanoparticle ethanol gas sensors", *ISRN Nanotechnology*, 2012.

[11] Z. Li, H. Li, Z. Wu, M. Wang, J. Luo, H. Torun, P.A. Hu, C. Yang, M. Grundmann, X. Liud., Y. Fu, "Advances in designs and mechanisms of semiconducting metal oxide nanostructures for high-precision gas sensors operated at room temperature", *Materials Horizons*, 470-506, 2018.

[12] R. Mostafavian Maleki, A. Esmaili, R. Taheri Ghahrizjani, "The use of Ag doped SnO<sub>2</sub> nanorods and nanoparticles in designing, fabrication and sensitivity enhancement of H<sub>2</sub>S gas sensor considering ultra-violet ray and self-heating", *nanomeghyas*, 3, 76-89, 2020

[13] M. Salimi. S.M.M Hosseini, "Performance evaluation of the ethanol gas sensor based

۰,۹۷۶۴ بدست آمد. یکی دیگر از پارامترهای خوب این حسگر کوتاه بودن زمان پاسخدهی آن به گاز اتانول است که آن را حسگری سریع با زمان پاسخدهی قابل قبول نشان می‌دهد. به طور کلی نتایج نشان می‌دهد که حسگر ساخته شده گزینه مناسبی برای به‌کارگیری در محیط واقعی است. افزون بر این، مقایسه نتایج این پژوهش با پژوهش‌های دیگران نشان‌دهنده پاسخ مناسب‌تر در شرایطی یکسان و در دمای اتاق است.

## سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از حمایت مالی وزارت علوم، تحقیقات و فناوری و پارک فناوری اطلاعات و ارتباطات از این مقاله در قالب کد اعتباری ۰۰۰۰۲۷-۰۲-۹۹-۱۶ قدردانی می‌کنند.

## مراجع

[1] S. Feng, F. Farha, Q. Li, Y. Wan, Y. Xu, T. Zhang, H. Ning - *Sensors*, , "Review on smart gas sensing technology", *Sensors*, 17, 2019.

[2] S. Matindoust, M. Baghaei-Nejad, M.H.S. Abadi, "Food quality and safety monitoring using gas sensor array in intelligent packaging", *Sensors Review*, 2, 169-183, 2016.

[3] T. Tharsika, M. Thanihaichelvan, A. Haseeb, S.A, Akbar., "Highly sensitive and selective ethanol sensor based on ZnO nanorod on SnO<sub>2</sub> thin film fabricated by spray pyrolysis", *Frontiers in Materials*, 122, 5-9, 2017.

[4] Q. Li, D. Chen, J. Miao, S. Lin, Z. Yu, D. Cui, Z. Yang, X. Chen, "Highly sensitive sensor based on ordered porous ZnO nanosheets for ethanol detecting application", *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 2021.

[5] C.Baskar, N. Nesakumar, J.B. Rayappan, M. Doraipandian, "A framework for analysing E-Nose data based on fuzzy set multiple linear regression: Paddy quality assessment", *Sensors and Actuators A*, 200-209, 2017.

activation of zinc oxide nanoparticles", *Sensors and Actuators B*, 2, 945–952, 2008.

[23] H. Chen, Y. Liu, C. Xie, J. Wu, D. Zeng, Y. Liao, "A comparative study on UV light activated porous TiO<sub>2</sub> and ZnO film sensors for gas sensing at room temperature", *Ceramics International*, 1, 503–509, 2012.

[24] Q.P. Zhang, G.Z. Xie, H.F. Du, J. Yang, Y.J. Su, H. TAI, M. XU, K. ZHAO, "Adsorption behaviors of gas molecules on the surface of ZnO nanocrystals under UV irradiation", *Sci China Tech Sci*, 12, 2226–2235, 2019.

[25] S.S. Kumar, P. Venkateswarlu, V.R. Rao, G. Nageswara Rao, "Synthesis, characterization and optical properties of zinc oxide nanoparticles", *International Nano Letters*, 2013.

[26] A. Galdámez-Martínez, G. Santana, F. Güell, P. R. Martínez-Alanis, A. Dutt, "Photoluminescence of ZnO Nanowires: A Review", *Nanomaterials*, 2020.

[27] K. Lim, M. Azmi Abdul Hamid, R. Shamsudin, N.H. Al-Hardan, I. Mansor, W. Chiu "Temperature-driven structural and morphological evolution of zinc oxide nano-coalesced microstructures and its defect-related photoluminescence properties", *Materials*, 2016.

[28] A. Mirzaei, J.H. Lee, S.M. Majhi, M. Weber, M. Bechelany, H. Woo Kim, S. Sub Kim, "Resistive gas sensors based on metal-oxide nanowires", *Applied Physics*, 2019.

[29] R. Kumar, X. Liu, J. Zhang, M. Kumar, "Room-temperature gas sensors under photoactivation: from metal oxides to 2D materials", *Nano-Micro Lett*, 164, 2020.

on electrochemically synthesized zinc oxide nanotubes", *nanomeghyas*, 4, 60-68, 2021

[14] Y. Deng, "Semiconducting Metal Oxides for Gas Sensing", *Nature Singapore*, (2018).

[15] E. Wongrat, N. Chanlek, C. Chueaiarrom, B. Samransuksamer, N. Hongstith, S. Choopun, "Low temperature ethanol response enhancement of ZnO nanostructures sensor decorated with gold nanoparticles exposed to UV illumination", *Sensors and Actuators A*, 188–197, 2016.

[16] J. Gong, Y. Li, X. Chai, Z. Hu, Y. Deng, "UV-light-activated ZnO fibers for organic gas sensing at room temperature", *J. Phys. Chem. C*, 114, 1293–1298, 2010.

[17] V.S. Bhati, M. Hojamberdiev, M. Kumar, "Enhanced sensing performance of ZnO nanostructures-based gas sensors: A review", *Energy Reports. C*, 46–62, 2020.

[18] B. Gong, T. Shi, W. Zhu, G. Liao, X. Li, J. Huang, T. Zhou, Z. Tang, "UV irradiation-assisted ethanol detection operated by the gas sensor based on ZnO nanowires/optical fiber hybrid structure", *Sensors and Actuators B*, 821-827, 2017.

[19] Z. Yuan, R. Li, F. Meng, J. Zhang, K. Zuo, E. Han, T. Zhou, Z. Tang, "Approaches to enhancing gas sensing properties: a review", *Sensors*, 7, 2019.

[20] S. Sharma, M. Madou, "A new approach to gas sensing with nanotechnology", *Phil. Trans. R. Soc. A*, 1967, 2012,

[21] F. Xu, H.P. Ho, "Light-activated metal oxide gas sensors: a review", *micromachines*, 11, 2017.

[22] B.P.J. de Lacy Costello, R.J. Ewen, N.M. Ratcliffe, M. Richards, "Highly sensitive room temperature sensors based on the UV-LED

- [30] N. Sihar, T.Y. Tiong, C.F. Dee, P. Choon Ooi, A. Hamzah, M. Mohamed, B. Majlis, "Ultraviolet light-assisted copper oxide nanowires hydrogen gas sensor", *Nanoscale Research Letters*, 150, 2018.
- [31] L. Li, P. Salvador, G. Rohrer, "Photocatalysts with internal electric fields", *Nanoscale Research Letters*, 24-42, 2014.
- [32] Y.F. Sun, S.B. Liu, F.L. Meng, J.Y. Liu, Z. Jin, L.T. Kong, J.H. Liu, "Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties: a review", *sensors*, 3, 2012.
- [33] A. Dey, "Semiconductor metal oxide gas sensors: A review", *Materials Science & Engineering B*, 206–217, 2018.
- [34] M. Alenezi, A. Alshammari, K. D. G. I. Jayawardena, M. Beliatis, S. Henley, S. R. P. Silva, "Role of the exposed polar facets in the performance of thermally and UV activated ZnO nanostructured gas sensors ", *Phys. Chem. C*, 17850-17858, 2013.
- [35] J. Zhai, T. Wang, C. Wang, D. Liu, "UV-light-assisted ethanol sensing characteristics of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO composites at room temperature", *Applied Surface Science*, 2018.



# Fabrication and investigation of the resistive sensor based on ZnO nanoparticles for ethanol sensing under UV-irradiation at low temperatures

F. Bagheri, H. Haratizadeh\*, S. Afzali

Department Faculty of Physics and Nuclear Engineering, Shahrood University of Technology, Shahrood, Semnan, Iran

**Abstract:** The safety and standard rules of industrial, medical, and research centers have restricted using heat sources for sensing the flammable and toxic gases because of the reduction of the probable risks. Accordingly, in this work, ZnO nanoparticles were synthesized by the hydrothermal method. The resistive gas sensors were fabricated based on the as-prepared ZnO nanoparticles to detect ethanol gas. The results obtained indicated that the performance of the sensors was significantly improved for sensing ethanol. Sensitivity of 40 and 113% to 800 ppm ethanol was obtained under UV irradiation at room temperature and 80 ° C, respectively. The other features of this sensor include short response time, selectivity, and stability, linear calibration curve. Therefore, this sensor could be applied in environments where operating sensors at high temperatures have many challenges due to potential risks.

**Keywords:** Resistive sensor, Ethanol gas, Nanostructure, ZnO, UV-irradiation