

استفاده از نانوذرات و نانومیله SnO_2 آلاینش شده با نقره در طراحی، ساخت و افزایش حساسیت حسگر گازی H_2S با در نظر گرفتن پرتو فرابنفش و رفتار خود گرمایشی

رضا مصطفویان ملکی^۱، اصغر اسمعیلی^۲، رضا طاهری قهریزجانی^۳

^۱گروه نانو فناوری، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه، ارومیه، آذربایجان غربی

^۲گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه، ارومیه، آذربایجان غربی

^۳موسسه تحقیقاتی لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، تهران

چکیده: حسگر گاز H_2S با رشد نانومیله‌های SnO_2 بر یک بستر بهم پیوسته نقره و پوشش چرخشی نانوذرات SnO_2 در سطح نانو میله‌ها ساخته شد. هندسه، ریخت‌شناسی، ترکیب شیمیایی، ویژگی نوری و الکتریکی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدان (FESEM)، طیف‌سنجی پرتو ایکس پراکندگی انرژی (EDAX)، پراش پرتو نگاری با پرتو ایکس، طیف‌سنجی نور پایه و طیف‌سنجی جذب مورد بررسی قرار گرفت. حسگر ساختگی با آلاینش نانوذرات SnO_2 با نقره و همچنین، با استفاده از روش نوآورانه قرار گرفتن همزمان در معرض پرتو فرابنفش و تعادل الکتریکی (خود گرمایش) تقویت شد. اقدامات ما منجر به تولید یک حسگر بسیار حساس با گستره تشخیص بسیار کم (۵۰۰ ppb تا ۱۰ ppm) شد که در آن برای نخستین بار از تداخل گاز H_2O نیز در سنجش گاز استفاده شد. با توجه به این دستاورد زمان پاسخ حسگر و زمان بهبودی در ۱۰ ppm گاز H_2S بطور قابل توجهی به ترتیب از ۱۰ و ۱۱ ثانیه شیوه اولیه به ۵ و ۸ ثانیه از شیوه اصلاح شده رشد یافته است. حساسیت متقابل حسگر نسبت به NH_3 و C_6H_6 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CO_2 نیز به منظور تعیین انتخابی حسگر مورد بررسی قرار گرفت.

واژگان کلیدی: حسگر H_2S ، نانو ذرات Ag-SnO_2 ، نانو میله SnO_2 ، خود گرمایش، پرتو فرابنفش، FESEM، EDAX

a.esmaeili@urmia.ac.ir

گاز ایجاد شود. از طرفی، منشأ این گاز در میدان‌های نفت و گاز، فاضلاب، مراکز تصفیه فاضلاب و همچنین منابع طبیعی مانند دریاچه‌ها و مرداب‌ها و گازهای آتشفشانی است. با توجه به موارد ذکر شده، اهمیت تشخیص این گاز در کمترین حد ممکن افزایش می‌یابد.

سازوکار سنجش حسگر گاز H_2S در نیمه هادی‌های اکسیدی معمولاً براساس واکنش مولکول‌های گاز جذب شده با مواد اکسید فلزی است که در آن مولکول H_2S و یون‌های اکسیژن بر سطح اکسیدهای فلزی باعث ایجاد الکترون‌هایی می‌شوند که بر سطح

۱- مقدمه

سولفید هیدروژن یکی از گازهای بد بو است. و افزون بر بوی بد، این گاز بی‌رنگ، خطرناک، خورنده و قابل اشتعال است. تنفس مقادیر ناخوشایند این گاز که با تجزیه میکروبی مواد آلی در غیاب اکسیژن ایجاد می‌شود، می‌تواند در طولانی مدت باعث فقدان حس بویایی شود. سر درد، فشار خون پایین، جوش‌های دردناک بر پوست و کاهش گستره دید از جمله مشکلات بهداشتی است که ممکن است به دلیل قرار گرفتن در معرض طولانی مدت این

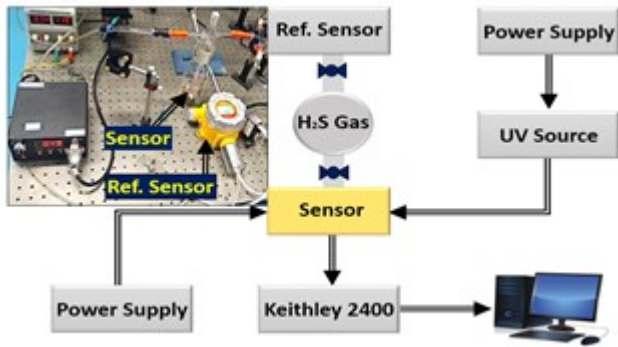
این مواد فرار، حرکت می‌کنند و در نتیجه باعث تغییر در مقاومت الکتریکی اکسیدهای فلزی می‌شوند. فرض بر این است حسگر H_2S در حضور هوا کار کند، بنابراین، سایر مولکول‌های موجود در گاز مانند H_2O ، CO ، CH_4 و NH_3 در فرایند سنجش می‌توانند تداخل ایجاد کنند و طول عمر را کاهش دهند [۱]. افزودن اکسیدهای فلزی [۵-۲]، بسپارها [۶،۷]، کاتالیست [۸-۱۱]، تغییر دما و استفاده از مواد متخلخل و نانوساختار [۱۲،۱۳] برخی از روش‌های مورد استفاده برای تنظیم این حساسیت به ترتیب مورد نیاز هستند. مطالعات پیشین نشان داده‌اند که ترکیب دو یا چند اکسید فلزی می‌تواند حساسیت چشمگیری بر عملکرد حسگر داشته داشته باشد. بطوری که در حسگرها خاصیت انتخابی ایجاد می‌کند. اتصال دو اکسید فلزی باعث ایجاد رابطه‌های فیزیکی بین دانه‌های دو ماده می‌شود که نتیجه آن تشکیل انواع متفاوت اتصالات نیم‌رسانا مانند ۱- نقطه اتصال p-n ۲- نقطه اتصال n-p ۳- نقطه اتصال p-p ۴- نقطه اتصال شاتکی است که باعث تغییر در حساسیت حسگر می‌شود. نقطه ضعف دیگر این حسگرها، نیاز به دمای بالا آنها است و در نتیجه روش ساخت پیچیده‌تر، مصرف بیشتر برق، کاهش زمان کار و همچنین، احتمال انفجار گاز وجود دارد. بر این اساس حسگرهای عامل دمای پایین اکنون تقاضای زیادی دارند. با توجه به جنبه‌های منفی و همچنین نیاز عمومی به حساسیت بهتر، روش‌های خاصی از قبیل پرتو فرابنفش [۱۴-۱۹]، خود گرمایش و آلیش فلزی از طرف گروه‌های متعدد پیشنهاد شده است. گزارش‌های بسیاری وجود دارد که نشان می‌دهد تابش پرتو فرابنفش باعث توانایی حسگرها می‌شود تا در دمای اتاق کار کنند. اما گزارش‌هایی که به بهینه‌سازی و بررسی حساسیت حسگرها پرداخته‌اند، محدود هستند. یکی دیگر از روش‌هایی که می‌توان حساسیت حسگر را بدون مصرف زیاد انرژی الکتریکی افزایش داد استفاده از روش خود گرمایی است. در این روش، با اعمال ولتاژ کم به ساختار عملکرد ناهمگن با مصرف انرژی الکتریکی کم به طور موضعی نانو ساختار گرم می‌شود. این اثر با ایجاد یک خازن حرارتی کوچک و کاهش شدید تلفات حرارتی الکترودها مورد استفاده قرار گرفته است [۲۰]. مصرف انرژی جزئی خود گرمایشی می‌تواند آن را به یک انتخاب مطلوب برای حسگرهای بی سیم تبدیل کند. در این مقاله، از ساختار عملکرد ناهمگن $Ag-SnO_2(NR)$:

برای آشکارسازی گاز H_2S بهره برده شده است، که درصد آلیش فلز نقره بر حساسیت حسگر و تاثیر نور فرابنفش بر سطح $Ag-SnO_2(NR)$: $SnO_2(NR)$ را بررسی می‌کنیم. به دلیل ویژگی فوتو کاتالیستی $Ag-SnO_2(NP)$ تابش پرتوهای فرابنفش باعث افزایش بارهای سطحی بر نانوذرات شده و با توزیع بار بر نانومیله‌ها ضریب حساسیت حسگر به دلیل افزایش سطح حسگر افزایش می‌یابد. همچنین، به طور ویژه تأثیرات پرتو فرابنفش و اعمال ولتاژ در اثر خود گرمایی بر پایداری، زمان پاسخ دهی، بازگشت‌پذیری و مصرف انرژی الکتریکی حسگر بررسی می‌شود. همچنین، تأثیرات حسگر گاز H_2S در محیط‌های غنی از بخار آب در غلظت‌های متفاوت بررسی می‌شود.

۲- بخش تجربی

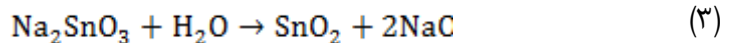
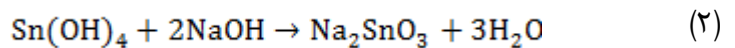
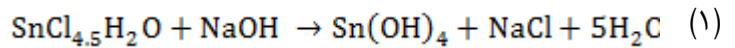
برای سنتز نانوذرات اکسید قلع آلییده شده به نقره با درصدهای متفاوت ابتدا ۲/۳۱ گرم $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ و ۰/۸۹ گرم $AgNO_3$ به ۲ میلی لیتر آب خالص افزوده شد. سپس، NH_3 آبدار به آرامی به محلول افزوده تا pH به مقدار ۷ رسید. رسوب ایجاد شده در محلول به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق هم‌زده شد. در مرحله بعدی، رسوب چند بار با آب خالص شسته شد تا یون‌های Cl^- و NO_3^- زدوده شود. سرانجام به مدت ۴ ساعت در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد نمونه‌ها قرار داده شد و پس از آن نانوپودر آلییده شده به نقره آماده شده است.

در سنتز نانومیله‌های SnO_2 با بهره‌گیری از روش آب‌گرمایی مقدار ۵۲۵ میلی گرم $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ در ۱۰ میلی لیتر آب در یک پیمانه حل شده است. در ادامه، حدود ۷۰۰ میلی‌گرم $NaOH$ نیز در ۲۰ میلی‌لیتر آب حل شده است و سپس، ۲۰ میلی لیتر اتانول به این محلول افزوده تا یک ترکیب از الکل و آب به نسبت یک به یک تهیه شود. سپس، محلول حاوی سدیم هیدروکسید به آرامی و به طور پیوسته و متناوب به محلول $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ که تحت هم‌زدن است، افزوده شد. یک آویزش سفیدی به آرامی در محیط اسیدی شکل گرفت، این آویزش سفید به آرامی با افزایش pH در ناحیه ۱۱ تا ۱۲ به یک محلول شفاف تبدیل می‌شود. این محلول در pH ۱۲ به همراه زیر لایه از جنس SiO_2 که با نقره مخلوط شده بر آن قرار دارد، که در یک اتوکلاو از جنس استیل با جداره داخلی تفلون با حجم ۸۰ میلی لیتر ریخته شد. پس از



شکل ۱: شماتیکی از مجموعه آزمایشی

بسته شدن درب اتوکلاو، آن را در کوره در دمای ۱۸۰ درجه برای مدت ۱۲ ساعت قرار می دهیم. در نهایت محفظه در دمای محیط خنک شد و پس از چند مرتبه شستشوی نمونه با آب و الکل خالص پودر سفید رنگی بر زیر لایه مشاهده شد که شامل نانومیله‌های اکسید قلع است. معادلات زیر (۱-۳)، این فرایند را از نظر شیمیایی خلاصه می کنند [۲۱].



در بررسی سازوکار سنجش گاز H_2S در $\text{SnO}_2(\text{NR})/\text{Ag}^-$ در $\text{SnO}_2(\text{NP})$ ، زمانی که این حسگر در معرض هوا قرار می گیرد، نانوذرات SnO_2 مولکول‌های اکسیژن را در سطح خود جذب می کنند و در نتیجه گونه‌های اکسیژن یونیزه شده (O^{2-} , O^- , O_2^-) تشکیل می شوند [۲۲، ۲۳]. این کمبود الکترون در سطح منجر به تشکیل لایه تخلیه و مقاومت بیشتر می شود. با قرار گرفتن در معرض گاز H_2S ، این گونه ها با توجه به واکنش های زیر (۶-۸) با گاز واکنش نشان می دهند و منجر به تشکیل الکترون های آزاد در ماده سنجش می شوند. این الکترون ها دوباره به باند رسانای نانو ذرات بر می گردند، در نتیجه ضخامت لایه و مقاومت الکتریکی را کاهش می دهند و انتقال الکترون را آسان می کنند.

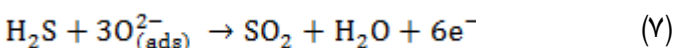
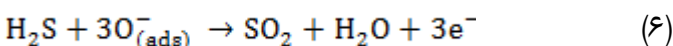
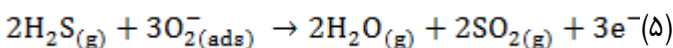
جنس زیر لایه در این حسگر SiO_2 است که بر آن ۱۳۰ نانومتر فلز نقره با استفاده از روش PVD لایه نشانی شده است. در مرحله بعدی، برای اتصال دادن یک شبکه از یک لیزر فایبر بهره برده شده است. با استفاده از این لیزر شبکه های الکتروود نقره با فاصله از هم دیگر، بر لایه رسوب شده حکاکی شد. به منظور رشد نانومیله های عمودی، از روش کاشت SnO_2 استفاده شد که در آن محلول ۵۰ میکرو لیتر از نانوذرات SnO_2 (اندازه متوسط دانه ۱۵ نانومتر) در اتانول دو بار بستر در ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۳۰ ثانیه پوشانده شد و سپس، در دمای ۱۳۰ درجه به مدت ۲ ساعت گرم شد. سپس، بستر به اتوکلاو منتقل شد و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد گرم شد. سرانجام ۵۰ میکرو لیتر محلول از نانوذرات نقره آلیش شده با SnO_2 (اندازه متوسط هر ذره ۱۵ نانو متر) در اتانول به مدت ۳۰ ثانیه بر بستر در ۳۰۰۰ دور در دقیقه پوشانده و سپس، به مدت ۳ ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد گرم شد.

محفظه تست گاز دارای حجم مشخص ۱ لیتر است که با تزریق گاز با غلظت ۱۰۰ ppm در یک سرنگ ۱ تا ۱۰ میلی لیتر و انتقال آن به محفظه می توان غلظت های دیگر را از طریق رابطه زیر محاسبه کرد:

$$\text{Gas con. (ppm)} = \frac{\text{حجم تزریقی گاز}}{\text{حجم محفظه آزمایش}} * 100\text{ppm} \quad (4)$$

پاسخ حسگر یک عامل اساسی در بررسی عملکرد سنجش برای دستگاه است که می تواند با معادله ۵ محاسبه شود.

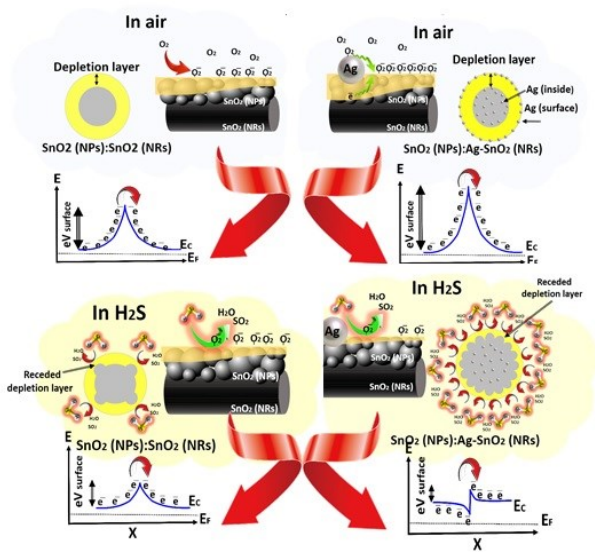
R_g و R_a به ترتیب مقاومت حسگر در محیط هوا و گاز H_2S است. مجموعه آزمایشی این اثر در شکل ۱ به منظور کمک به تجسم روش کلی انجام شده است:



این واکنش بین سطح حسگر و گاز H_2S به مقدار زیادی انرژی فعال سازی نیاز دارد که با استفاده از تعداد محدودی از ناحیه های جذب تامین می شود و این عدم وجود ناحیه های کافی پاسخ حسگر ها را محدود می کند. اکنون برای کاهش این مشکل می توان از دو روش زیر بهره برد:

(۱) نانوذرات SnO_2 بر نانومیله های SnO_2 به منظور افزایش میانگین نسبت سطح به حجم، لایه نشانی می شوند.

(۲) آلیش نقره به دلیل نقش موثر آن در اصلاح روش سنجش، به کار گرفته شد.

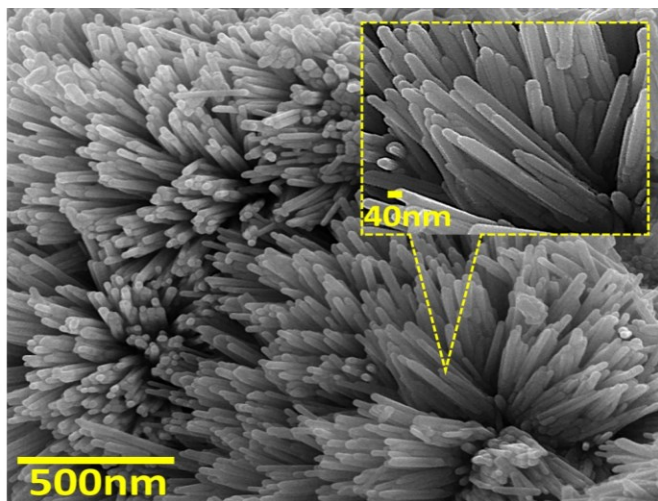


شکل ۲: طرحواره نقش دیوانت Ag در تقویت کارایی سازوکار سنجش گاز H₂S

۳- نتایج و بحث

۳-۱- معادلات و فرمول‌های ریاضی

برای بررسی ریخت‌شناسی سطح نانومیله‌ها و نانوذرات اکسید قلع از آنالیز SEM بهره برده شد. آنالیز SEM نشان داد که رشد نانومیله‌ها بر بستر حسگر به صورت عمودی است که طولی در حدود ۵۰۰ نانومتر و قطری در حدود ۴۰ نانومتر دارند. شکل ۳ نمایی از این نانومیله‌ها است.



شکل ۳: تصویر HR-SEM از SnO₂ NRs

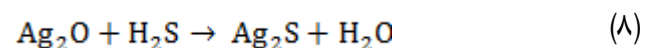
همچنین، آنالیز SEM از نانوذرات نشان داد که این نانوذرات به صورت کروی و دارای قطری در حدود ۱۰ نانومتر دارند. که در شکل ۴ نمایشی از این نانو ذرات است.

فرایند افزودن نقره می‌تواند نقش اساسی در افزایش بازده سنجش گاز H₂S ایفا کند. این نقش را می‌توان به دو بخش اصلی تقسیم کرد:

(الف) اتم‌های نقره از توانایی کاتالیست تفکیک اکسیژن به مراتب بالاتر در مقایسه با نانوذرات SnO₂ برخوردار هستند و بنابراین، می‌توانند با قرار گرفتن در معرض هوا گونه‌های اکسیژن تشکیل شده بر سطح نانوذرات را افزایش دهند. در نتیجه بیشتر مولکول‌های H₂S با ناحیه‌های فعال سطح واکنش می‌دهند و بنابراین، الکترون‌های بیشتری به نانوذرات بازگردانده می‌شوند، که باعث برداشت بیشتر لایه و کاهش مقاومت حسگر می‌شود.

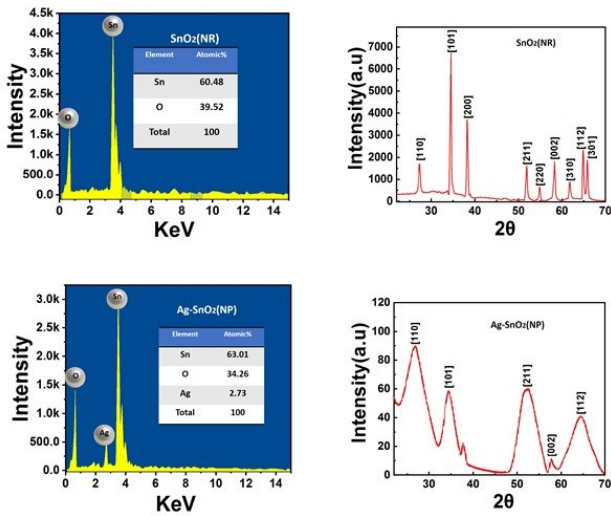
(ب) اتم‌های نقره وقتی در مجاورت مولکول‌های هوا قرار می‌گیرند، تمایل خاصی دارند تا به فرم Ag₂O برسند.

Ag₂O یک نیم‌رسانای نوع P است و سرانجام یک اتصال P-N را با نانوذرات نوع N تشکیل می‌دهد. این اتصال با قرار گرفتن در معرض H₂S شکسته می‌شود، زیرا Ag₂O به Ag₂S تبدیل می‌شود (معادله ۹). البته با این حال نتیجه پایدار نیست و Ag₂S با استفاده از هوا، اکسید می‌شود تا دوباره Ag₂O را تشکیل دهد. ایجاد زنجیره ای از تشکلهای و شکافها در اتصال P-N باعث افزایش و کاهش سد انرژی و در نتیجه مقاومت الکتریکی حسگر می‌شود [۲۴].



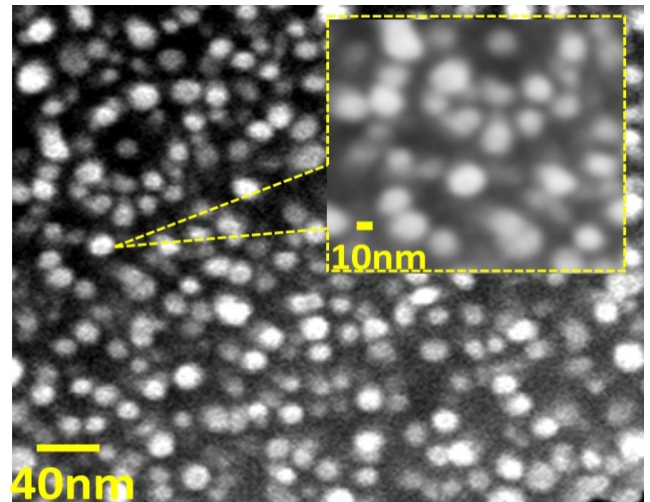
سازوکارهای یاد شده در شکل ۲ بیشتر نمایش داده شده است.

درصد وزن اتمی عناصر در هر سه ساختار در شکل ۶ مشاهده می‌شود.



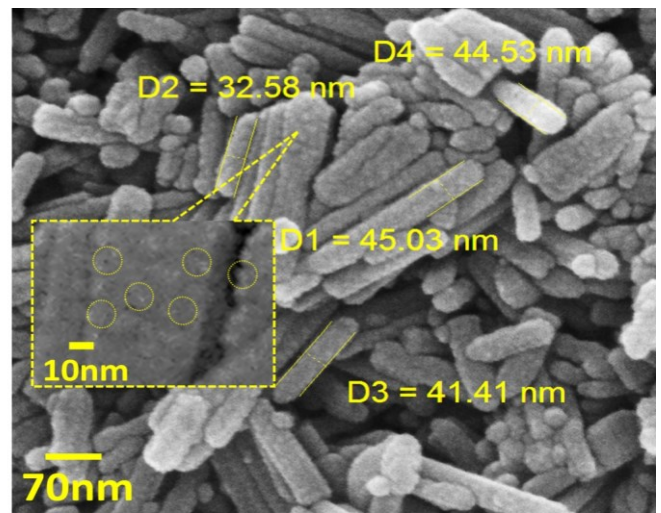
شکل ۶: آنالیز EDAX و همچنین، الگوی XRD از SnO₂ NRs و Ag-SnO₂ NPs

در مرحله بعدی، آنالیز XRD با مدل و مشخصات زیر از نمونه‌ها گرفته شد. این آنالیز از نمونه‌ها نشان داد که طرح پراش نانوذرات با طرح پراش نانومیله از لحاظ ویژگی بلوری متفاوت هستند. تمامی پیک‌های پراشی از صفحه‌های بلوری فاز چهاروجهی را نشان می‌دهد. پارامترهای شبکه برای نانوذرات دارای مقادیر $a=4/713$ و $c=3/154$ و برای نانومیله‌ها $a=4/725$ و $c=3/169$ محاسبه شد که با مقادیر گزارش شده برای گروه فضایی P42/mnm مطابقت دارد. همان طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، افزایش شدت پیک بعضی از صفحات که بیشتر از مقادیر مرجع است که نشان می‌دهد در این صفحات رشد ترجیحی انجام شده است و این افزایش شدت ناشی از رشد عمودی نانوساختارها و افزایش خاصیت بلوری نانومیله‌ها است. در مقابل پیک پراشی نانوذرات در مقایسه با نانومیله‌ها پهن‌تر است که ناشی از اندازه سائز کوچک آنها است. از آنجایی که مقدار کمتر از ۴ درصد نقره در نانوذرات اکسید قلع، نقره آلیاژ شده است پیک پراشی فلز نقره در نمودار XRD مشاهده نمی‌شود.



شکل ۴: تصویر SEM از Ag-SnO₂

از آنجایی که در این مقاله تاثیر حضور نانوذرات آلیاژ شده با نقره با در اکسید روی بررسی شده است. بنابراین، پس از لایه نشانی نانوذرات به روش اسپین کوتینگ بر سطح حسگر که نانومیله نیز بر آن قرار دارند تصویر SEM از آنها گرفته شد. این تصویر نشان می‌دهد که نانوذرات اکسید قلع بر سطح نانومیله‌ها قرار گرفته‌اند که در شکل ۵ نمایش داده شده است.



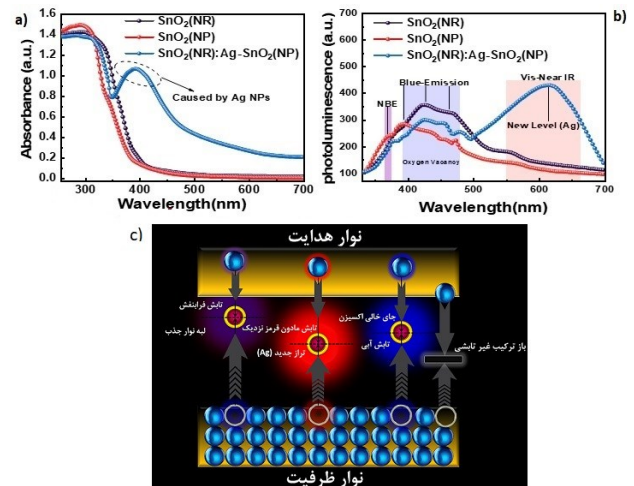
شکل ۵: تصویر SEM از SNO₂ NRs: Ag-SnO₂ NPs

حضور نانوذرات بر سطح نانومیله‌ها باعث ایجاد تجمع بار در سطوح نانوذرات شده و با انتقال این بارهای سطحی به نانومیله، زمینه حساسیت بیشتر حسگر فراهم می‌شود. برای بررسی درصد وزنی و اتمی عناصر از نمونه‌ها آنالیزر EDX گرفته شد. پیک‌های این آنالیز ناشی از اتم‌های قلع، اکسیژن و نقره هستند. که

تابناکی نانوذرات اکسید قلع بدون آرایش در شکل ۷ ب نمایش داده شده است، همان طور که در این شکل مشخص است، به ازای تحریک در ناحیه ۳۰۰ نانومتر طیف گسیلی در ناحیه ۳۶۰ تا ۷۰۰ نانومتر گسترش یافته است. همچنین، نمودار نور تابناکی دارای پیک‌های متعددی از جمله ۳۷۱، ۴۰۰ و ۴۳۰ نانومتر است که طیف ۳۷۱ نانومتر به دلیل انتشار شکاف باند شامل نمی‌شود چون با توجه به محاسبه باند گپ ماده همخوانی ندارد. این نشرهای تابشی در ناحیه فرابنفش ممکن است ناشی از نزدیکی لبه انتشار باند باشد که توسط منابع پیشین گزارش شده است [۲۶-۲۸]. به دلیل حضور فلز نقره در ساختار اکسید قلع طیف گسیلی اگر چه در ناحیه بزرگتری گسترش یافته ولی شدت نمودار نور تابناکی در آن کاهش می‌یابد. از آنجایی که در ساختار نواری اکسید قلع چگالی بالایی از جای خالی اکسیژن یا قلع بینابینی وجود دارد که اثر متقابل بین جای خالی اکسیژن و قلع بینابینی تعداد قابل قبولی از ترازهای دام و ترازهای ناپایدار، حالت‌های به دام افتاده سطح انرژی پایدار ایجاد می‌کند که منجر به نشر PL غالب می‌شود. همانطور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، کاهش شدت PL نانوذرات آرایش شده با نقره نسبت به بدون آرایش می‌تواند به خاطر جدایی موثر بارها و اشغال مراکز بازترکیب الکترون-حفره باشد. در اینجا نقره نقش مهمی در به دام انداختن الکترون‌های طولی شده ناشی از فرایند عکس تولید شده برای جداسازی بارها در ساختار SnO_2 باشد. کاهش سرعت باز ترکیب که از طریق کاهش شدت نمودار PL قابل مشاهده است، تایید کننده این مطلب است. نمودار PL از نانومیلها نیز شبیه نمودار نانوذرات اکسید قلع بدون آرایش است با این تفاوت که شدت تابشی در ناحیه فرابنفش به دلیل افزایش اندازه نانومیلها افزایش یافته است. در شکل ۷ ج شماتیکی از ساختار نواری اکسید قلع که سهم انتشار تابشی و انتشار غیررادیواکتیو به تصویر درآمده است.

در بررسی تأثیر تابش فرابنفش و رطوبت موجود در هوا بر حساسیت حسگر از آنجایی که رطوبت موجود در هوا بر عملکرد حسگر H_2S تأثیرات نامطلوبی دارد و پیش‌بینی مقدار دقیق این گاز را با خطا روبرو می‌کند تلاش بر این است که بتوان این تأثیرات نامطلوب را به نحوی کنترل کرد. بنابراین، تأثیر درصد های متفاوت گاز در دمای اتاق بر حسگر بررسی شد. همچنین،

بررسی طیف جذبی نانوذرات و نانومیل‌های اکسید قلع نشان داد که این مواد در ناحیه ۲۵۰ تا ۳۵۰ نانومتر جذب خوبی دارند اما شدت جذب در طول موج ۲۸۰ نانومتر برای نانومیلها در مقایسه با نانوذرات کمتر است اما در مقابل در طول موج‌های بلندتر جذب نانومیلها نسبت به نانوذرات بیشتر اندازه‌گیری شد.

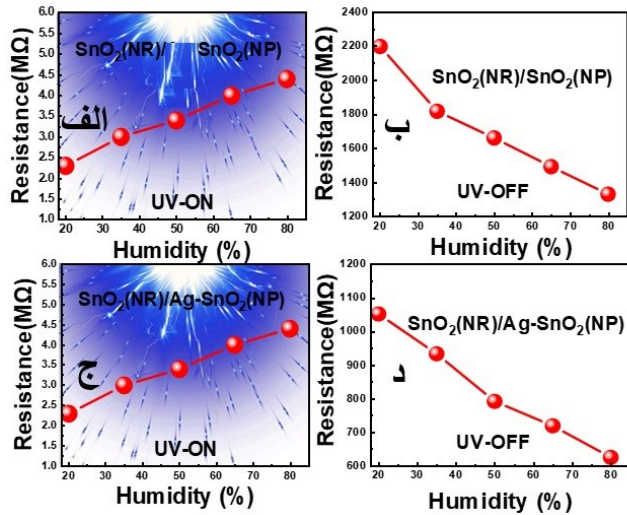


شکل ۷: طرح‌واره سازوکارهای تابشی و غیر تابشی در ساختار شکاف باند Ag- SnO_2 (الف UV-VIS ب) PL ج) نانو میله های SnO_2

همان طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، تأثیر حضور آرایش فلز نقره در نانوذرات اکسید قلع باعث ایجاد یک ناحیه جذبی جدید در طول موج‌های ۳۵۰ تا ۴۰۰ نانومتر می‌شود که حضور این پیک جذبی را می‌توان در ویژگی سطح فلز نقره جستجو کرد [۲۵]. بررسی طیف جذبی نانو ساختارها نشان داد با کاهش اندازه ذرات، انرژی بند گپ افزایش می‌یابد زیرا با کاهش اندازه ذرات، اثرات حبس کوانتومی در محاسبه انرژی بند گپ وارد می‌شوند و باعث افزایش بند گپ می‌شوند [۲۴]. در شکل ۷ با توجه به نمودار جذب، می‌توان بند گپ را برای نانومیلها و نانوذرات اندازه‌گیری کرد که این مقادیر به ترتیب برای نانومیلها و نانوذرات برابر با ۳/۶۵ eV و ۳/۷۳ eV است. حضور نقره در ساختار SnO_2 باعث کاهش انرژی بند گپ شد که با نتایج مراجع دیگر انطباق دارد [۲۴].

برای بررسی ویژگی نوری نانوذرات و نانومیلها از آنها طیف نور تابناکی گرفته شد، که نشان داد به ازای تحریک در ناحیه ۳۲۰ نانومتر رفتارهای نوری متفاوتی از خود نشان می‌دهند. طیف نور

شکل‌های ۸ (ب) و ۸ (د) نشان داده شده است و می‌توان مشاهده کرد که آرایش نقره جریان را در صورت وجود یا عدم وجود پرتو فرابنفش افزایش می‌دهد، اگر چه در هنگام استفاده از پرتو فرابنفش این افزایش بیشتر مشهود است.



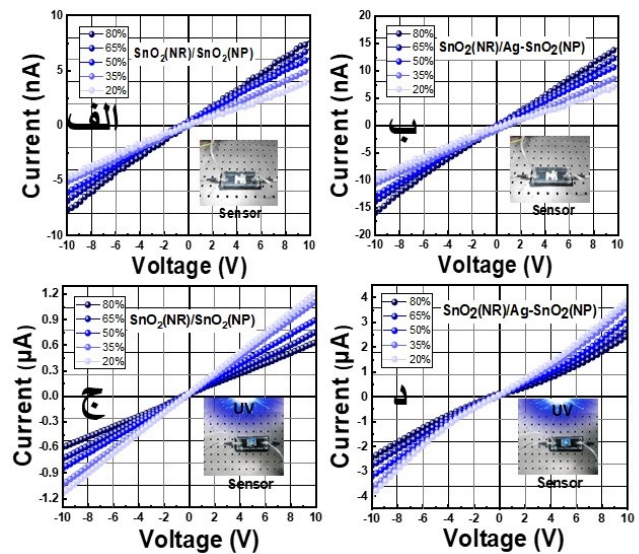
شکل ۹: تأثیر غلظت گاز H_2O و روشنایی پرتو ماوراء بنفش بر مقاومت و رطوبت حسگرها برای

الف و ب) $SnO_2(NR)/SnO_2(NP)$

ج و د) $SnO_2(NR)/Ag-SnO_2(NP)$

مطالعه تأثیر رطوبت بر مقاومت الکتریکی حسگر از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، زیرا برای کاهش خطاها هنگام سنجش گاز H_2S بسیار مهم است. از این رو، کاهش مقاومت الکتریکی حسگرها و در نتیجه غلظت‌های بالاتر گاز H_2O در شکل ۹ الف نشان داده شده است. با مقایسه‌ی این منحنی‌ها و مواردی که برای نانوذرات نقره افزوده شده، (شکل ۹ (ج) و ۹ (د)) پیشنهاد شده است که مقاومت الکتریکی هنگام ریختن ذرات به مقدار قابل توجهی کاهش یابد.

تأثیر تابش فرابنفش بر حسگر نیز بررسی شد. نمودار I-V با ولتاژ بیس ۱۵ ولت از حسگر تحت درصد‌های متفاوت بخار آب و تابش فرابنفش نشان داد تغییرات جریان بر حسب ولتاژ در رطوبت‌های متفاوت به صورت خطی است. همچنین، این نمودار نشان داد در زمانی که حسگر در معرض بخار آب است و هیچ تابش فرابنفشی وجود ندارد. جریان الکتریکی حسگر نسبت به حالت وجود تابش فرابنفش مقدار کمتری دارد، نتایج در شکل ۸ این مطلب را اثبات می‌کند.



شکل ۸: منحنی‌های تاریخ IV برای منحنی‌های الف و ب) و منحنی I-V در حضور نور فرابنفش برای الف) $SnO_2(NR)/SnO_2(NP)$ و ج) $SnO_2(NR)/Ag-SnO_2(NP)$ و د) $SnO_2(NR)/Ag-SnO_2(NP)$

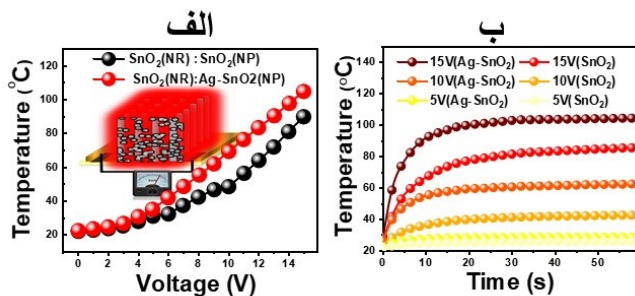
همانطور که در (شکل ۸ الف) مشخص است، با افزایش درصد بخار آب جریان حسگر نیز افزایش می‌یابد اما در زمانی که تابش فرابنفش بر سطح حسگر وجود دارد با تغییرات در صد بخار جریان کاهش می‌یابد (شکل ۸ ب) این آزمایش نشان داد که تابش فرابنفش بر افزایش جریان بسیار موثر است. در شکل ۸ ج طرح‌واره‌ای از تأثیر تابش فرابنفش بر چگالی تولید الکترون-حفره را نمایش می‌دهد. در مرحله بعدی، تأثیرات تغییر درصد بخار آب و تابش فرابنفش بر مقاومت الکتریکی حسگر بررسی شد. بررسی تأثیر رطوبت بر مقاومت الکتریکی سطحی حسگر از این جهت مهم است که در اندازه‌گیری دقیق مقدار گاز H_2S در محیط خطا کاهش یابد. منحنی‌ها همچنین نشان می‌دهد که استفاده از پرتو فرابنفش جریان را افزایش می‌دهد. اثر ناخالص‌سازی نیز در

اعمال ولتاژ بر سطح حسگر با توجه به افزایش حساسیت و کاهش توان مصرفی در حسگر در این بخش بررسی می‌شود. اعمال ولتاژ الکتریسته بر سطح حسگر گرمایش ژول نام دارد که گاهی با عنوان خود گرمایشی نیز نام برده می‌شود. در این اثر با اعمال میدان الکتریکی بر سطح حسگر انرژی گرمایی تولید می‌شود که ناشی از تلفات انرژی جنبشی الکترون‌های حامل است که در اثر برخورد تولید می‌شود یا می‌توان گفت انرژی حرارتی به دلیل از دست دادن انرژی جنبشی در الکترون‌های حامل جریان از طریق برخورد غیر قابل اجتناب ایجاد می‌شود.

گرمایش حجمی ژول با ابعاد (W/m^3) از طریق رابطه زیر قابل محاسبه است [۲۹]:

$$J = \frac{v^2}{\rho_e L^2} \quad (9)$$

در اینجا J گرمایش حجمی، V پتانسیل الکتریکی، ρ_e مقاومت الکتریکی و L طول مواد رسانا است. زمانی که یک نیم‌رسانا تحت ولتاژ قرار می‌گیرد، بر اساس مقاومت الکتریکی عبور جریان الکتریسته از آن همراه با گرما است که از این گرما به عنوان پدیده خود گرمایشی نام برده می‌شود. قدم نخست، برای بررسی تاثیر گاز H_2S بر حساسیت و سرعت پاسخ، بررسی تاثیر ولتاژ بر سطح حسگر است. برای این منظور با اتصال پایه‌های حسگر به یک منبع ولتاژ و تغییرات ولتاژ از ۰ تا ۱۵ ولت تغییرات دمایی سطح حسگر اندازه‌گیری شد که نتایج آن در شکل زیر (شکل ۱۱ الف) نشان داده شده است:

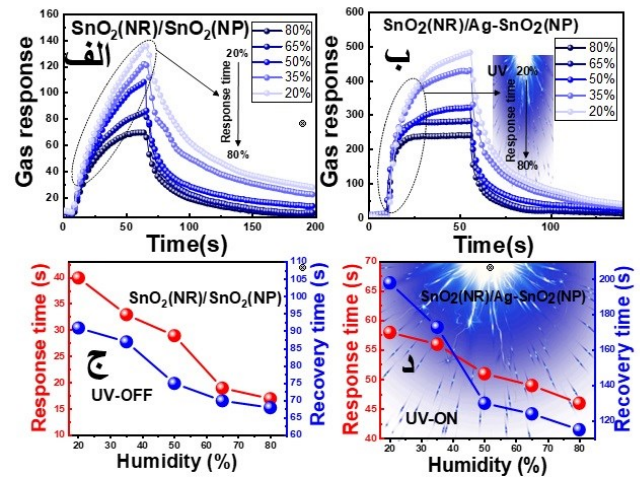


شکل ۱۱: الف) اثر افزایش پتانسیل الکتریکی بکار برده در افزایش درجه حرارت حسگرها با

$SnO_2(NR)/Ag-SnO_2(NP)$ و $SnO_2(NR)/SnO_2(NP)$

ب) تغییرات دما وابسته به زمان برای ولتاژهای متفاوت اعمال شده

$SnO_2(NR)/Ag-SnO_2(NP)$ و $SnO_2(NR)/SnO_2(NP)$

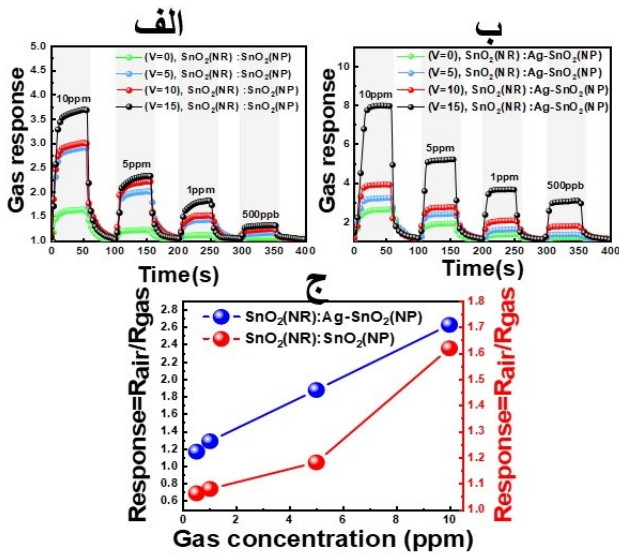


شکل ۱۰: پاسخ گاز نایاب‌دار (الف) و غیاب (ب) با حضور نور پرتو فرابنفش برای غلظت‌های متفاوت رطوبت و تغییرات پاسخ بهبود زمان با افزایش رطوبت در شرایط (ج) بدون پرتو ماورا بنفش و (د) با حضور پرتو

بنابراین، همان‌طور که در شکل ۱۰ الف آشکار است با افزایش درصد بخار آب، زمانی که LED فرابنفش روشن می‌شود، رشد مقاومت با شیب تندی قابل مشاهده است اما دو نکته مهمی که از این نمودار می‌توان فهمید این است که:

۱) با افزایش درصد بخار آب، سرعت پاسخ دهی گاز افزایش می‌یابد یعنی زمان رسیدن به ۹۰ درصد مقاومت اشباع (T_{90}) کوچکتر شده است. بنابراین، نور فرابنفش سرعت پاسخ حسگر را به بخار آب افزایش داده است.

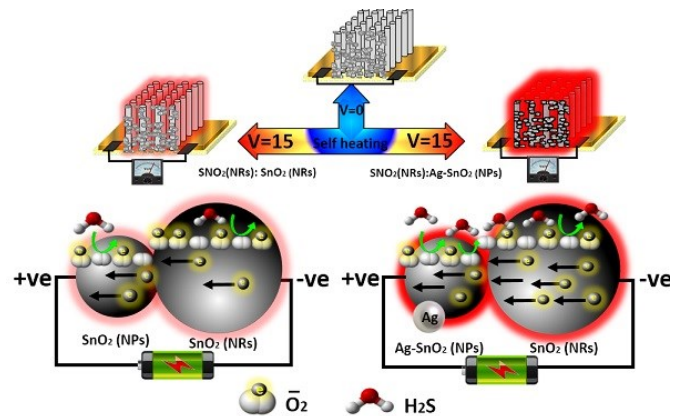
۲) با افزایش درصد گاز زمانی که سیگنال الکتریکی به مقدار اشباع رسید با خاموش کردن LED فرابنفش نمودار مقاومت بر حسب زمان ناگهان کاهش می‌یابد اما این کاهش در درصد‌های متفاوت بخار آب یک رابطه معنادار را نشان می‌دهد. با خاموش شدن منبع فرابنفش سرعت بازگشت‌پذیری برای درصد‌های بالای بخار آب بسیار بیشتر از درصد‌هایی که پایین است. در شکل ۱۰ ب تغییرات زمان حساسیت حسگر با افزایش غلظت نمایش داده شده است. نتیجه مهمی که از بررسی این بخش گرفته می‌شود این است که می‌توان با ذخیره‌سازی شیب نمودار سرعت پاسخ در محیط بخار آب و تاثیر گاز H_2S بر حسگر، تغییرات شیب جدید که ناشی از گاز H_2S است را مشاهده کرد و بر اساس غلظت‌های متفاوت گاز این شیب‌های جدید را کالیبره کرد.



شکل ۱۳ پاسخ گاز ناپایدار غلظت‌های متفاوت گاز H₂S (500ppb, 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm) برای پتانسیل‌های الکتریکی بکار برده شده ی متفاوت از (0, 5v, 10v, 15v)
 (الف) SnO₂(NR)/SnO₂(NP) و
 (ب) SnO₂(NR)/Ag-SnO₂(NP)
 (ج) اثر غلظت گاز H₂S بر زمان پاسخ حسگر برای SnO₂(NR)/Ag-SnO₂(NP) و SnO₂(NR)/SnO₂(NP)

پاسخ حسگر با محاسبه نسبت مقاومت حسگر در هوا به مقاومت حسگر در محیط گاز (R_{air}/R_{gas}) برای غلظت‌های متفاوت گاز H₂S به دست آمد. که این تغییرات پاسخ، به دلیل جابجایی ولتاژ نیز در شکل ۱۴ برای غلظت‌های متفاوت H₂S (500ppb-10ppm) و برای هر دو حالت آلودگی شده و بدون آلودگی نانو ذرات نشان داده شده است. همچنین به ازای غلظت ۱ ppm گاز H₂S نمودار پاسخ حسگر به تغییرات ولتاژ برای حالت آلودگی نقره اندازه‌گیری شد و این نمودار نشان می‌دهد که در غلظت ۱ PPM گاز H₂S پاسخ حسگر با افزایش ولتاژ رفتار تقریباً خطی دارد.

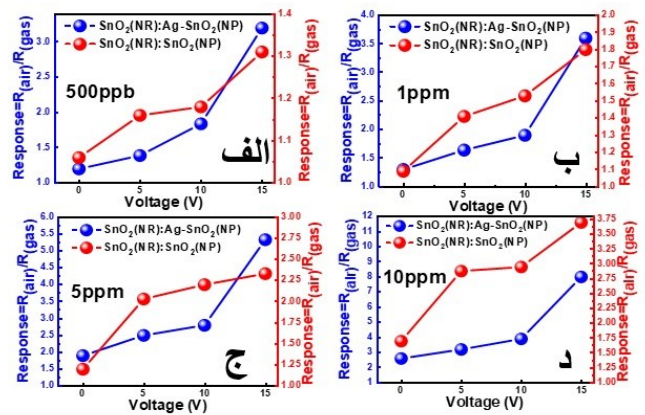
همان طور که در شکل بالا مشخص است، در دمای ۲۳ درجه سانتیگراد برای نانو ذرات بدون آلودگی با افزایش ولتاژ از ۰ تا ۱۵ ولت دما از ۲۳ تا ۸۰ درجه افزایش و در مقابل برای نانو ذرات آلودگی شده این تغییرات از ۲۳ تا ۱۰۵ درجه است. این در حالی است که مقاومت حسگر سقوط تدریجی را تجربه کرده است. همچنین، لازم به ذکر است که حسگری که به آن نقره افزوده شده است، زودتر از حسگر بدون نقره به حداکثر درجه حرارت می‌رسد (شکل ۱۱ ب). این پدیده ناشی از وجود الکترون‌های اضافی در اثر افزودن نقره است که در این شرایط با افزایش جریان، بنابراین، دما نیز افزایش می‌یابد. شکل ۱۲ این سازوکار توضیح داده شده را با ارایه یک طرح ساده تر نشان می‌دهد.



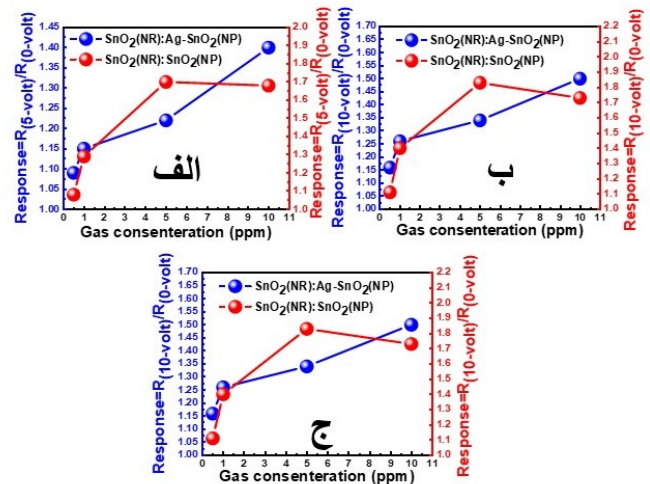
شکل ۱۲: طرح‌واره اثر افزودن نقره در رسیدن به حداکثر درجه حرارت در طول اثر خود گرمایش

در مرحله بعدی، تغییرات غلظت گاز H₂S از ۵۰۰ ppb تا ۱۰ ppm بررسی شد. همان طور که در شکل ۱۳ الف-ب مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت گاز H₂S مقاومت حسگر نیز کاهش می‌یابد. همچنین، در این شکل حساسیت حسگر در ولتاژهای متفاوت بررسی شده است. با توجه به شکل با افزایش ولتاژ دمای سطح حسگر به دلیل پدیده خود گرمایشی افزایش یافته و با افزایش دما مقاومت الکتریکی حسگر کاهش یافته و در مقابل حساسیت حسگر افزایش می‌یابد. یکی از اثرات آلودگی فلز نقره در ساختار اکسید قلع کاهش مقاومت الکتریکی اکسید قلع است، تأثیر این آلودگی را می‌توان در افزایش دما نسبت به حالت بدون آلودگی جستجو کرد. شکل ۱۳ ج این نتایج را به روشنی نمایش می‌دهد.

گرمایشی افزایش می‌یابد این افزایش دما باعث افزایش سرعت پاسخ دهی حسگر می‌شود. شکل ۱۶ الف، تاثیر افزایش ولتاژ بر سرعت پاسخ دهی و بازگشت پذیری حسگر را نشان می‌دهد. زمانی که ولتاژ بایاس صفر است، حضور نقره در ساختار اکسید قلع باعث افزایش زمان پاسخ حسگر می‌شود که تاثیر کمی بر زمان بازگشت پذیری حسگر دارد اما با افزایش ولتاژ زمان پاسخ حسگر بهبود می‌یابد. دلیل این پدیده گرم شدن نانو میله‌ها و نانوذرات است، بطوری که گرما باعث افزایش جریان و کاهش مقاومت نیم‌رسانا می‌شود. در مرحله بعدی مولکول‌های H_2S بر سطح SnO_2 جذب می‌شوند و الکترون‌های آزاد آن را می‌گیرند و باعث تشکیل لایه تخلیه می‌شود و در نتیجه باعث کاهش مقاومت حسگر می‌شود. کمترین سرعت پاسخ دهی مربوط به کمترین ولتاژ بایاس شده است. بررسی سرعت پاسخ دهی به سرعت بازگشت پذیری در این حسگر نشان داد که اگر چه با افزایش ولتاژ سرعت پاسخ و ریکاروی افزایش می‌یابد اما زمان پاسخ نسبت به زمان بازگشت پذیری در تمامی ولتاژها مقدار کوتاه‌تری اندازه‌گیری شد شکل ۱۶ ب. آزمایش‌ها نشان داد به محض حذف گاز از سطح حسگر رفتار حسگر کاهش می‌یابد اما به دلیل اینکه مولکول‌های گاز H_2S در بین فضای خالی نانومیله‌ها قرار گرفته باشند این تاخیر در زمان پاسخ‌دهی را توجیه می‌کند اکنون با افزایش دمای سطحی نانومیله‌ها یک جابجایی هوا بین آنها انجام می‌شود که ناشی از افزایش ولتاژ است. بنابراین، می‌توان گفت که افزایش ولتاژ زمان بازگشت پذیری را بهبود می‌دهد. اما افزایش بیش از حد ولتاژ باعث تخریب ساختار حسگر می‌شود شکل ۱۶ ج. در این شکل رفتار حسگر در معرض 10 PPM گاز H_2S بررسی شده است که به ازای ولتاژهای بزرگتر از 15 V ولت حساسیت حسگر دچار افت می‌شود.



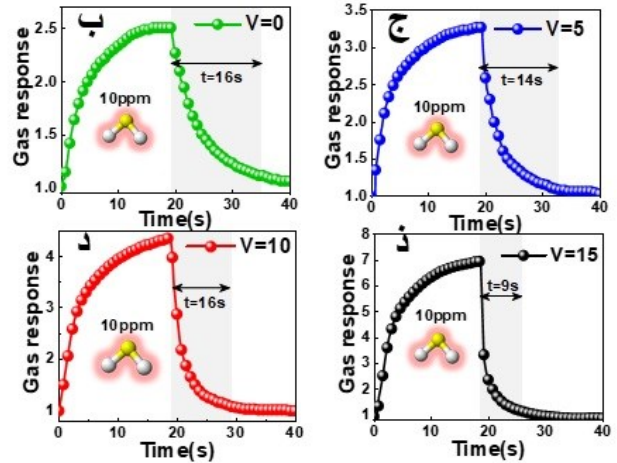
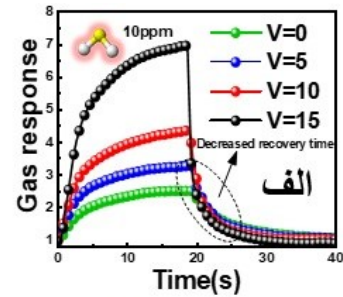
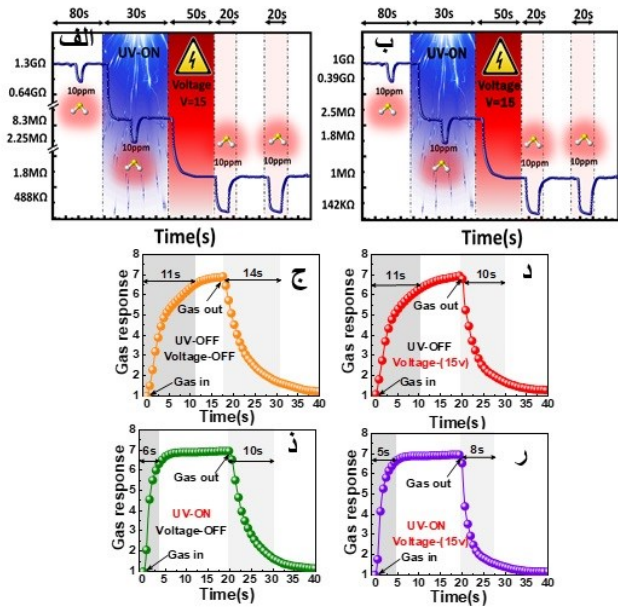
شکل ۱۴ تاثیر افزایش پتانسیل الکتریکی بکار برده شده بر تغییرات واکنش حسگر ها برای $SnO_2(NR)/SnO_2(NP)$ و $SnO_2(NR)/Ag-SnO_2(NP)$ در غلظت‌های متفاوت گاز H_2S (الف) 500 ppb ، (ب) 1 ppm ، (ج) 5 ppm ، (د) 10 ppm در شکل ۱۴ به منظور بدست آوردن $R_{V=0}$ پتانسیل‌های الکتریکی 5V ، 10V و 15V برای غلظت‌های متفاوت گاز H_2S استفاده شد (شکل ۱۵). داده‌ها نشان می‌دهد که با افزایش ولتاژ رابطه بین پاسخ حسگر و غلظت گاز خطی تر می‌شود. این رفتار خطی برای نسخه‌های آلایش شده بسیار قابل مشاهده تر است.



شکل ۱۵: $R_{V=x}/R_{V=0}$ (الف) $x=5\text{V}$ ، (ب) $x=10\text{V}$ و (ج) $x=15\text{V}$ برای غلظت‌های متفاوت

$SnO_2(NR)/Ag-SnO_2(NP)$ و $SnO_2(NR)/SnO_2(NP)$

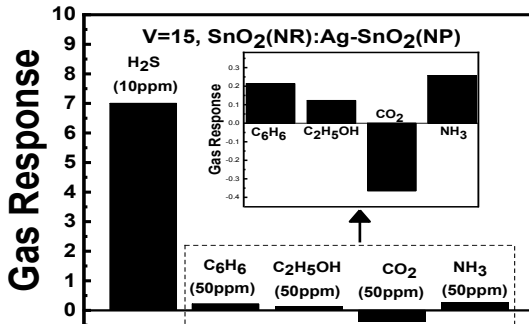
در این قسمت سرعت پاسخ دهی و بازگشت پذیری حسگر تحت تاثیر اعمال ولتاژهای متفاوت بررسی می‌شود. با تغییرات ولتاژ از 0 تا 15 V ولت سرعت پاسخ دهی و بازگشت پذیری بهبود می‌یابد. به دلیل اینکه با افزایش ولتاژ دمای حسگر با توجه به پدیده خود



شکل ۱۷: تاثیر پرتو ماورا بنفش، خود گرمایش و 10 ppm گاز H_2S بر تغییرات مقاومت حسگر در یک دوره زمانی ۴۰ ثانیه برای (الف) $\text{SnO}_2(\text{NR})/\text{SnO}_2(\text{NP})$ و (ب) $\text{SnO}_2(\text{NR})/\text{Ag-SnO}_2(\text{NP})$

زمان پاسخ و بازیابی در صورت عدم حضور پرتو فرابنفش و خود گرمایشی که در ج تا ر نشان داده شده است.

نقطه ضعف اصلی حسگر های گازی بر پایه اکسید فلز، حساسیت متقابل آنها نسبت به گاز های خاص است. این بدان معنی است که حسگر های گازی جدا از هدف خود نسبت به سایر گاز ها نیز حساسیت نشان می دهند و این پدیده در شکل ۱۸ بیشتر مشخص می شود.



شکل ۱۸: حساسیت متقابل حسگر برای 10 ppm H_2S و 50 ppm C_6H_6 ، NH_3 و $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ، CO_2

برای بررسی پاسخ حسگر به گازهای دیگر به ازای ولتاژ ۱۵ ولت، رفتار حسگر 50 PPM برای آمونیاک (NH_3)، اتانول

شکل ۱۶ (الف) تغییرات پاسخ حسگر برای 10 ppm گاز H_2S در ولتاژ های متفاوت اعمال شده از $0, 5\text{v}, 10\text{v}, 15\text{v}$.

ب تا ذ) بطور جداگانه برای هر پتانسیل بکار برده شده به منظور نشان دادن بهتر ارتباط بین زمان بازیابی و ولتاژ بکار برده شده منحنی های یکسانی را نشان می دهد.

از آنجایی که اعمال همزمان ولتاژ و تابش فرابنفش بر حساسیت و سرعت پاسخ حسگر تاثیر می گذارد در این بخش تاثیر این دو عامل به طور همزمان بررسی می شود. بنابراین، حسگر در ابتدا تحت تابش فرابنفش قرار گرفت. همان طور که گفته شد، این تابش باعث کاهش مقاومت نیم رسانا شده و مقدار مقاومت آن را از 1000 مگا اهم به 250 مگا اهم کاهش داد، پس از آن حسگر تحت اعمال ولتاژهای متفاوت از 0 تا 15 ولت قرار گرفت. با افزایش ولتاژ در این مرحله مقاومت حسگر دوباره کاهش جدیدی را نشان داد که در نهایت مقاومت به مقدار 1 مگا اهم رسید. پس از آن به ازای غلظت گاز 10 ppm H_2S حساسیت حسگر بررسی شد. نتایج نشان داد که حساسیت در هر دو حالت آلاینش شده و بدون آلاینش افزایش یافته است، اما Ag-SnO_2 پاسخ بالاتری دارد. شکل ۱۷ ج تا ر، سرعت پاسخ از مقدار پیشین خود تغییری را نشان نداد اما تاثیر تابش فرابنفش نسبت به اعمال ولتاژ بیشتر بود، اما نتایج در بخش بازگشت پذیری بلعکس است به طوری که تاثیر اعمال ولتاژ نسبت به تابش فرابنفش بیشتر است.

۱) نانومیله‌هایی که بر آن‌ها با نانوذرات پوشیده شده است، نسبت سطح به حجم را بهبود می‌بخشد و بنابراین، بخش‌های بیشتری برای به دام انداختن گاز H_2S و شروع سازوکار سنجش در دسترس است.

۲) پرتو فرا بنفش نانوذرات را تحریک می‌کند که در نهایت باعث تولید الکترون‌ها و حفره‌ها می‌شود. این الکترون‌ها گونه‌های اکسیژن را در رابط‌های نیم‌رسانا ایجاد می‌کنند، ناحیه‌های فعال تری برای سنجش H_2S تشکیل می‌دهند، زمان پاسخ را کاهش می‌دهند و همچنین، مولکول‌های گاز H_2O تداخل را به افزودنی‌های مفید برای فرایند سنجش تبدیل می‌کنند.

۳) ترکیب نانوذرات با نقره باعث افزایش انتخاب حسگر به دو دلیل مهم می‌شود. ناخالص‌سازی فلزی بطور کلی مقاومت الکتریکی ساختار آلاینش شده را کاهش می‌دهد. همچنین، وجود اتم‌های نقره باعث افزایش تعداد جفت حفره‌های الکترون در نانو ذرات SnO_2 می‌شود و از ترکیب مجدد بیشتر در هنگام پرتو ماورا بنفش جلوگیری می‌کند.

۴) استفاده از پتانسیل الکتریکی دمای حسگر را بالا می‌برد که باعث کاهش مقاومت و افزایش جریان الکتریکی حسگر می‌شود. از طرف دیگر، زمان بازیابی حسگر به دلیل خود گرمایی کوتاه می‌شود، زیرا هوای به دام افتاده بین نانومیله‌ها گردش می‌کند و در نتیجه سرعت کاهش گاز H_2S از نانومیله‌ها را بهبود می‌بخشد.

مراجع

- [1] M. Kaur, B. K. Dadhich, R. Singh et al., "RF sputtered SnO_2 : NiO thin films as sub-ppm H_2S sensor operable at room temperature," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 242, 389-403, 2017.
- [2] C.-H. Kwak, H.-S. Woo, and J.-H. Lee, "Selective trimethylamine sensors using Cr_2O_3 -decorated SnO_2 nanowires," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 204, 231-238, 2014.
- [3] Q. Yu, J. Zhu, Z. Xu et al., "Facile synthesis of α - $Fe_2O_3@SnO_2$ core-shell heterostructure nanotubes for high performance gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 213, 27-34, 2015.
- [4] V. K. Tomer, S. Devi, R. Malik et al., "Highly sensitive and selective volatile organic amine (VOA) sensors using mesoporous WO_3-SnO_2 nanohybrids," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 229, 321-330, 2016.
- [5] D. R. Miller, S. A. Akbar, and P. A. Morris, "Nanoscale metal oxide-based heterojunctions for

(C_2H_5OH) ، بنزن (C_6H_6) و 10 PPM، H_2S بررسی شد. این بررسی نشان داد که در بین تمام این گاز‌های مورد بررسی، پاسخ حسگر به گاز H_2S دارای بیشینه حساسیت می‌باشد. حضور نقره در نانو ذرات اکسید قلع و عدم حضور آن باعث افزایش و کاهش حساسیت حسگر می‌شود.

جدول ۱: مقایسه پاسخ حسگر در این کار با سایر حسگرهای گازی خودگرمایش یا پرتو ماورا بنفشی که گزارش شده است

Sensor	Gas	Applied voltage (V)	UV illumination	Response	Ref.
Ag- SnO_2 (NPs)/ SnO_2 (NRs)	H_2S	✓	✓	8 (10PPM)	This work
SnO_2 nanowires	H_2S	✓	✗	1.7 (10ppm)	[30]
CuO nanowires	H_2S	✓	✗	1.96 (10ppm)	[31]
Ag-decorated SnO_2 nanowires	H_2S	✓	✗	4 (2ppm)	[32]
SnO_2 nanowires NiO nanoparticles	H_2S	✓	✗	1400 (10ppm)	[33]
Au-functionalized SnO_2 -ZnO C-S NWs	CO	✓	✗	1.6 (50ppm)	[34]
rGO/GaN nanorod	H_2S	✗	✓	100 (ppm)	[35]
SnO_2 and In_2O_3 semiconductor	NO_2	✗	✓	28 (3ppm)	[36]
SnO_2 nanowires	NO_2	✗	✓	50 (10ppm)	[37]
C-doped ZnO	C_2H_5O H	✗	✓	5 (400ppm)	[38]

تأثیر نور پرتو فرابنفش و گرمایش آن، خود بطور جداگانه توسط گروه‌های متفاوت به عنوان وسیله‌ای برای بهبود پاسخ حسگر (جدول ۱) مورد بررسی قرار گرفته است و با این وجود تأثیر همزمان هر دو آن‌ها هرگز مورد بررسی قرار نگرفته است که این اهمیت بیشتری را بر یافته‌های این مطالعه می‌گذارد.

۴- نتیجه‌گیری

حسگرهای مبتنی بر SnO_2 بطور کلی نسبت به گاز H_2S حساسیت قابل توجهی دارند که این ویژگی در این پژوهش با جایگزینی ساختارهای معمولی با SnO_2 (NR)/Ag- SnO_2 (NP) و استفاده از روشی نوآورانه شامل یک رفتار همزمان با پرتو فرابنفش و خود گرمایش، بیشتر افزایش یافته است. این روش مزایای خاصی دارد از جمله:

- [19] T. Hyodo, K. Urata, K. Kamada et al., "Semiconductor-type SnO₂-based NO₂ sensors operated at room temperature under UV-light irradiation," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 253, 630-640, 2017.
- [20] G. Korotcenkov, and B. Cho, "Engineering approaches to improvement operating characteristics of conductometric gas sensors. Part I: improvement of sensor sensitivity and selectivity," *Sensors Actuators B*, 188, 709-728, 2013.
- [21] A. Kar, S. Kundu, and A. Patra, "Surface defect-related luminescence properties of SnO₂ nanorods and nanoparticles," *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 1, 118-124, 2010.
- [22] N. Barsan, M. Schweizer-Berberich, and W. Göpel, "Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO₂ gas sensors: a status report," *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 365, 4, 287-304, 1999.
- [23] J. Kaur, V. Vankar, and M. Bhatnagar, "Effect of MoO₃ addition on the NO₂ sensing properties of SnO₂ thin films," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 133, 2, 650-655, 2008.
- [24] P. S. Kolhe, P.M. Koinkar, N. Maiti et al., "Synthesis of Ag doped SnO₂ thin films for the evaluation of H₂S gas sensing properties," *Physica B: Condensed Matter*, 524, 90-96, 2017.
- [25] T. Sinha, M. Ahmaruzzaman, P.P. Adhikari et al., "Green and environmentally sustainable fabrication of Ag-SnO₂ nanocomposite and its multifunctional efficacy as photocatalyst and antibacterial and antioxidant agent," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5, 6, 4645-4655, 2017.
- [26] S. Luo, J. Fan, W. Liu et al., "Synthesis and low-temperature photoluminescence properties of SnO₂ nanowires and nanobelts," *Nanotechnology*, 17, 6, 1695, 2006.
- [27] H. Chen, S. Xiong, X. Wu et al., "Tin oxide nanoribbons with vacancy structures in luminescence-sensitive oxygen sensing," *Nano letters*, 9, 5, 1926-1931, 2009.
- [28] Y. Li, W. Yin, R. Deng et al., "Realizing a SnO₂-based ultraviolet light-emitting diode via breaking the dipole-forbidden rule," *NPG Asia Materials*, vol. 4, 11, 30-45, 2012.
- [29] M. Z. Ansari, and C. Cho, "An analytical model of joule heating in piezoresistive microcantilevers," *Sensors*, vol. 10, no. 11, pp. 9668-9686, 2010.
- [30] T.M. Ngoc, N. Van Duy, C.M. Hung et al., "Ultralow power consumption gas sensor based on a self-heated nanojunction of SnO₂ nanowires," *RSC advances*, 8, 63, 36323-36330, 2018.
- [31] J.-Y. Kim, J.-H. Lee, J.H. Kim et al., "Realization of H₂S sensing by Pd-functionalized networked CuO nanowires in self-heating mode," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 299, 126965, 2019.
- [32] T. M. Ngoc, N. Van Duy, C. M. Hung et al., "Self-heated Ag-decorated SnO₂ nanowires with low power consumption used as a predictive virtual gas sensing: a review," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 204, 250-272, 2014.
- [6] H. Xu, D. Ju, W. Li et al., "Low-working-temperature, fast-response-speed NO₂ sensor with nanoporous-SnO₂/polyaniline double-layered film," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 224, 654-660, 2016.
- [7] C.A. Betty, S. Choudhury, and S. Arora, "Tin oxide-polyaniline heterostructure sensors for highly sensitive and selective detection of toxic gases at room temperature," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 220, 288-294, 2015.
- [8] C.-S. Lee, J.-H. Choi, and Y.H. Park, "Development of metal-loaded mixed metal oxides gas sensors for the detection of lethal gases," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 29, 321-329, 2015.
- [9] Q. Wang, C. Wang, H. Sun et al., "Microwave assisted synthesis of hierarchical Pd/SnO₂ nanostructures for CO gas sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 222, 257-263, 2016.
- [10] S. Nicoletti, L. Dori, G. Cardinali et al., "Gas sensors for air quality monitoring: realisation and characterisation of undoped and noble metal-doped SnO₂ thin sensing films deposited by the pulsed laser ablation," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 60, 2-3, 90-96, 1999.
- [11] A. Cabot, J. Arbiol, J.R. Morante et al., "Analysis of the noble metal catalytic additives introduced by impregnation of as obtained SnO₂ sol-gel nanocrystals for gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 70, 1-3, 87-100, 2000.
- [12] K.-Y. Pan, Y.-H. Lin, P.-S. Lee et al., "Synthesis of SnO₂-ZnO core-shell nanowires and their optoelectronic properties," *Journal of Nanomaterials*, 2012, 6, 2012.
- [13] I.S. Hwang, S.J. Kim, J.-K. Choi et al., "Synthesis and gas sensing characteristics of highly crystalline ZnO-SnO₂ core-shell nanowires," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 148, 2, 595-600, 2010.
- [14] S. Niu, Y. Hu, X. Wen et al., "Enhanced performance of flexible ZnO nanowire based room-temperature oxygen sensors by Piezotronic effect," *Advanced materials*, 25, 27, 3701-3706, 2013.
- [15] S. Mishra, C. Ghanshyam, N. Ram et al., "Detection mechanism of metal oxide gas sensor under UV radiation," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 97, 2-3, 387-390, 2004.
- [16] L. F. da Silva, J.-C. M'Peko, A.C. Catto et al., "UV-enhanced ozone gas sensing response of ZnO-SnO₂ heterojunctions at room temperature," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 240, 573-579, 2017.
- [17] J. Gong, Y. Li, X. Chai et al., "UV-light-activated ZnO fibers for organic gas sensing at room temperature," *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, 2, 1293-1298, 2009.
- [18] J. Saura, "Gas-sensing properties of SnO₂ pyrolytic films subjected to ultraviolet radiation," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 17, 3, 211-214, 1994.

- Sensors and Actuators B: Chemical, 264, 353-362, 2018.
- [36] E. Comini, A. Cristalli, G. Faglia et al., "Light enhanced gas sensing properties of indium oxide and tin dioxide sensors," Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 65, no. 1-3, pp. 260-263, 2000.
- [37] J. D. Prades, R. Jiménez-Díaz, F. Hernandez-Ramirez et al., "Equivalence between thermal and room temperature UV light-modulated responses of gas sensors based on individual SnO₂ nanowires," Sensors and Actuators B: Chemical, 140, 2, 337-341, 2009.
- [38] J. Zhai, L. Wang, D. Wang et al., "UV-illumination room-temperature gas sensing activity of carbon-doped ZnO microspheres," Sensors and Actuators B: Chemical, 161, 1, 292-297, 2012.
- multisensor for H₂S-selective sensing," Analytica chimica acta, 1069, 108-116, 2019.
- [33] N. Van Hieu, P. Thi Hong Van, L. Tien Nhan et al., "Giant enhancement of H₂S gas response by decorating n-type SnO₂ nanowires with p-type NiO nanoparticles," Applied Physics Letters, 101, 25, 253106, 2012.
- [34] J.-H. Kim, A. Mirzaei, H. W. Kim et al., "Low power-consumption CO gas sensors based on Au-functionalized SnO₂-ZnO core-shell nanowires," Sensors and Actuators B: Chemical, 267, 597-607, 2018.
- [35] M. Reddeppa, B.G. Park, M.D. Kim et al., "H₂, H₂S gas sensing properties of rGO/GaN nanorods at room temperature: Effect of UV illumination,"



The use of Ag doped SnO₂ nanorods and nanoparticles in designing, fabrication and sensitivity enhancement of H₂S gas sensor considering ultra-violet ray and self-heating

R. Mostafavian Maleki¹, A. Esmaili^{1,2}, R. Taheri Ghahrizjani³

¹Department of Nano-technology, Faculty of Science., Urmia University, Urmia

²Department of Physics, Faculty of Science., Urmia University, Urmia

³Laser and plasma research center, Shahid Beheshti University, Tehran

Abstract: A H₂S gas sensor was fabricated by growing SnO₂ nanorods on an interdigitated Ag substrate spin coating SnO₂ nanoparticles. The geometry, morphology, chemical composition, optical and electrical properties were investigated by scanning electron microscopy, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDAX), X-Ray diffraction, photoluminescence spectroscopy and absorption spectroscopy. The obtained sensor was further improved by doping Ag on the SnO₂ Nano-Particles and a unique method of simultaneous exposure to UV illumination and applying an electrical potential (self-heating). Our attempts lead to production of a highly sensitive sensor in the low detection range (500 ppb-10ppm) in which H₂O gas interfering was also used for the first time in the gas sensing. Regarding this achievement, the sensor response and recovery times remarkably boosted in 10 ppm H₂O gas from 10 and 11s in initial method to 5 and 8s in the improved method, respectively. The sensor cross-sensitivity toward C₆H₆, C₂H₅OH, CO₂ and NH₃ was also examined in order to determine the sensor selectivity.

Keywords: H₂S sensor, Ag-SnO₂ nanoparticles, SnO₂ nanorod, Self-heating, Ultra-wave ray, FESEM ,EDAX