

طراحی و ساخت حسگر گاز با پاسخدهی سریع و حساسیت بالا مبتنی بر اتصال ناهمگون شاتکی نانولوله‌های کربنی

احسان طالبی^۱، علی فتاح^۲ و ولی ورمزیاری^۳

^۱ کارشناسی ارشد الکترونیک، دانشکده مهندسی برق و رباتیک، دانشگاه صنعتی شاهرود
^۲ استادیار گروه الکترونیک، دانشکده مهندسی برق و رباتیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، a.fattah@shahroodut.ac.ir
^۳ دکتری الکترونیک، دانشکده مهندسی برق، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

چکیده

در این تحقیق یک حسگر گاز با حساسیت و سرعت پاسخدهی بالا مبتنی بر اتصال ناهمگون پیشنهاد شده است. برای پیاده‌سازی اتصال شاتکی ناهمگون طلا/نانولوله کربنی/تیتانیوم، نانولوله‌های کربنی به روش لا به نشانی بخار شیمیایی تقویت شده با پلاسما بر روی زیرلا به اکسیدسیلیکن، بصورت عمودی رشد یافتند. برای مطالعه مشخصه‌های سطحی ساختار، عکس برداری الکترون روبشی برای نشان دادن تراکم و رشد منظم نانولوله‌ها انجام شد. فلزهای تیتانیوم و طلا به ترتیب برای ایجاد اتصال‌های شاتکی و اهمی استفاده شدند. نمونه حسگر ساخته شده در معرض غلظت‌های ۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ ppm از گازهای نیتروژن و دی‌اکسید نیتروژن قرار گرفت. برای غلظت ۵۰۰ ppm به ترتیب زمان‌های پاسخ و بازیابی ۸۵ و ۱۵۴ ثانیه برای گاز دی‌اکسید نیتروژن و ۹۷ و ۱۹۰ ثانیه برای گاز نیتروژن اندازه‌گیری شدند. بر این اساس سرعت پاسخدهی و بازیابی این حسگر نسبت به ساختارهای مشابه در وضعیت بهتری قرار دارد. همچنین مشاهده شد که حسگر در مقابل غلظت ۱۵۰۰ ppm از گازهای NO_2 و N_2 به ترتیب حساسیت‌های ۱۳/۵٪ و ۳۳/۵٪ را از خود نشان می‌دهد که در مقایسه با میزان حساسیت به گازهای CO و H_2S ، موید مناسب بودن این ساختار برای کاربردهای حسگری گاز نیتروژن است.

کلیدواژه‌ها

حسگر گاز، حساسیت بالا، اتصال ناهمگون، پاسخدهی سریع، نانولوله کربنی.

معرفی

غلظت گازهای گلخانه‌ای و گازهای ناشی از سوخت‌های فسیلی مانند CH_4 ، CO_2 ، NO_2 ، CO ، SO_2 ، N_2O ، NH_3 در جو زمین زیاد شده است. وجود اندکی از این گازها موجب آلودگی محیط زیست شده و آسیب زیادی به اندام‌های حیاتی موجودهای زنده می‌زند. بر این اساس اندازه‌گیری دقیق مقدار این گازها در هوا بسیار ضروری است.

در دهه‌های اخیر حسگرهای گازی حالت جامدی مانند حسگرهای مبتنی بر اکسیدهای فلزی برای آشکارسازی گازهای سمی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. اما وابستگی عملکرد آن‌ها به دمای بالا و همچنین انتخاب گرنیون، باعث محدودیت استفاده از آن‌ها می‌شود. برای رفع این محدودیت‌ها و همچنین پیدایش نسل جدیدی از حسگرهای گازی از مواد جدیدی که مشخصه-

حسگرها ابزارهایی هستند که تغییرات پارامترهای محیطی را به عنوان ورودی دریافت کرده و آن را به سیگنال الکتریکی قابل اندازه‌گیری تبدیل می‌کنند. با توجه به اختراع وسایل الکترونیکی و تحولات عظیمی که در چند دهه اخیر و بخصوص در قرن بیستم به وقوع پیوسته است، امروزه نیاز به ساخت حسگرهای دقیق‌تر، کوچک‌تر و با قابلیت‌های بیشتر احساس می‌شود. اندازه‌گیری دقیق پارامترها، از قبیل تغییرات فیزیکی یا شیمیایی بخصوص در مقیاس بسیار ریز (نانو)، مستلزم استفاده از حسگرهایی در این مقیاس است. در این بین آلودگی‌های محیط-زیست یکی از بزرگترین مشکلات بشر به‌شمار می‌رود. امروزه

الکترون ولت) خواهد بود. در فرایند جذب فیزیکی ماهیت مولکول گاز حفظ می‌شود، ضمن اینکه انرژی پیوند اندک، منجر به کنده شدن کامل و سریع مولکولهای گاز از سطح نانولوله کربنی شده و زمان بازیابی کمی را به دنبال خواهند داشت. با این حال جذب فیزیکی مولکول گاز، دارای ضعف در انتخاب‌گر بودن و داشتن حساسیت بالا خواهد بود. اما جذب شیمیایی فقط در نواحی بسیار واکنش‌پذیر رخ می‌دهد و پیوند شیمیایی با انرژی پیوند چندین الکترون‌ولتی بین مولکول گازی و ماده حسگر را نتیجه می‌دهد که مناسب برای استفاده در حسگرهای با انتخاب‌پذیری بالا خواهد بود. هرچند در این نوع جذب، کنده شدن مولکول‌ها کندتر خواهد بود و زمان بازیابی بیشتری ایجاد می‌شود [۴].

در ابتدا حسگرهای گازی مبتنی بر نانولوله‌های تک‌لایه یا چندلایه ارائه شدند که دارای مشکلاتی از قبیل پایین بودن میزان حساسیت (در مقابل نمونه‌هایی که دارای انرژی جذب یا الکترون‌خواهی پایین هستند)، نداشتن قابلیت انتخاب‌گری و زمان بازیابی زیاد بودند. از این رو برای غلبه بر این محدودیت‌ها گروه‌های مختلفی بر روی عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی با مواد مختلف مانند فلزها، پلیمرها و اکسیدهای فلزی برای اصلاح ماهیت شیمیایی آن‌ها و بهبود عملکرد حسگری آن‌ها مطالعه و آزمایش‌هایی را انجام دادند [۵].

حسگری که از رشد یک نانولوله تک‌جداره روی بستر Si/SiO₂ و با استفاده از دو الکتروود فلزی از جنس طلا ساخته شده است برای آشکارسازی گازهای NO₂ و NH₃ که به ترتیب گازهای اکسیدکننده و کاهش‌دهنده هستند، مورد استفاده قرار گرفت. پاسخ این حسگر در معرض 200 ppm گاز NO₂ در مدت زمان ۱۰ دقیقه بررسی و نتیجه گرفته شد که برای غلظت‌های بالاتر زمان پاسخ حسگر کمتر می‌شود [۶]. مدتی بعد نانولوله‌های کربنی تک‌جداره روی الکتروودی از جنس طلا ساخته شدند. این حسگر در محدوده 6-100 ppm قابلیت آشکارسازی خوبی دارد. با وجود داشتن حساسیت مناسب، این حسگر زمان بازیابی بسیار بالایی در حدود ۱۰ ساعت را به علت ایجاد پیوند قوی مولکول‌های NO₂ با دیواره‌های نانولوله تک‌جداره دارد [۷]. نوآوری بعدی ساخت حسگر گاز مبتنی بر تغییرات مقاومت شیمیایی نانولوله کربنی بود. در این روش نانولوله کربنی با استفاده از روش رسوب بخار شیمیایی پلاسمای افزایش‌یافته‌ی امواج رادیویی (RF-PECVD) رشد و یک لایه نازک نیکل روی بستر Si₃N₄/Si لایه نشانی شد. همچنین الکتروودی از جنس پلاتین روی سطح پشتی بستر به‌عنوان سطح گرم‌کننده برای تنظیم دما ایجاد شد. نتایج حسگری برای غلظت

های حسگری را بهبود می‌دهند، استفاده شده است. پیشرفت‌های اخیر در فن‌آوری نانو، امکان بهبود دادن پاسخدهی این مواد را هنگامی که در معرض مولکول‌های گاز قرار می‌گیرند، فراهم کرده است. عامل اصلی بهبود پاسخدهی ساختارهای حسگری جدید به نسبت سطح به حجم بالا و کنترل‌پذیری تغییر ساختار آن‌ها برمی‌گردد [۱].

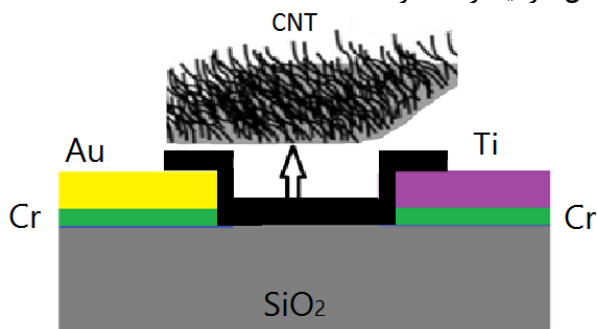
از سال ۱۹۹۱ که نانولوله‌های کربنی توسط دانشمند ژاپنی ایجیما کشف شدند، به واسطه‌ی خواص منحصر به فردشان کاربردهای مختلفی در شاخه‌های مختلف علم پیدا کرده‌اند. نانولوله‌های کربنی (CNT) استوانه‌ای متشکل از اتم‌های کربن هستند که در آن هر اتم کربن با سه اتم کربن مجاور خود پیوند کوالانسی ایجاد می‌کند. این ماده به دو دسته‌ی نانولوله‌های تک‌جداره و چندجداره تقسیم می‌شود و به دلیل دارا بودن خواصی از قبیل ساختار لوله‌ای شکل منحصر به فرد، پایداری شیمیایی و حرارتی بالا، هدایت الکتریکی و گرمایی زیاد و در عین حال نسبت سطح به حجم بسیار بالا و استحکام مکانیکی و منعطف بودن، توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند [۲].

سه روش اصلی برای ساخت نانولوله‌های کربنی عبارتند از تخلیه قوس الکتریکی، سایش لیزری و رسوب‌دهی بخار شیمیایی (CVD) [۳]. نانولوله‌های کربنی در ساختار نانوحسگرهای شیمیایی به‌خصوص حسگرهای گازی، به دلیل داشتن سرعت پاسخدهی بالا، حساسیت مناسب، مصرف توان پایین، قابلیت مجتمع‌سازی و هزینه اندک فرایند رشد آن‌ها مورد توجه خاصی قرار گرفته‌اند. نسبت سطح به حجم بالا، وجود نقص‌های ساختاری و ساختار متخلخل شرایط مناسبی را برای ایجاد پیوند با مولکول‌های گازی فراهم می‌کنند. مولکول‌های گازی جذب شده به سطح نانولوله موجب تغییر در مشخصات آن نظیر مقاومت و ظرفیت خازنی می‌شود. مهم‌ترین دسته از حسگرهای گازی مبتنی بر نانولوله‌های کربنی، حسگرهای گازی جذبی هستند که به گروه حسگرهای مقاومت شیمیایی و حسگرهای ترانزیستور شیمیایی تقسیم می‌شوند [۳]. ویژگی اصلی عملکرد این حسگرها، فرایند جذب در آن‌هاست که طی آن مولکول‌های گاز جذب‌شده الکترون را به نانولوله انتقال داده یا از آن الکترون می‌گیرند و در نتیجه مشخصه‌های الکتریکی نانولوله تغییر می‌کند. هرچند ماهیت ماده، شیمیایی یا فیزیکی بودن فرایند جذب در آن را مشخص می‌کند. جذب فیزیکی به دلیل وجود نیروهای واندروالسی اتفاق می‌افتد. در این حالت انرژی پیوند مقدار کمی (برای مولکول‌های گازی کوچک چندین میلی الکترون‌ولت و برای مولکول‌های گازی بزرگ چند

از آنجایی که نانولوله به دلیل ایجاد نقص‌های ساختاری در حین رشد و همچنین دارا بودن قابلیت اُکسیدشوندگی در مراحل ساخت و خالص‌سازی، مانند یک نیمه‌رسانای نوع p عمل می‌کند. در نتیجه انتقال الکترون از یا به نانولوله بستگی به ماهیت مولکول گاز دارد. به‌طور کلی تغییرات هدایت الکتریکی حسگر توسط انتقال حامل‌ها بین نانولوله و مولکول‌های گازی اُکسیدشونده و کاهش‌دهنده جذب شده به سطح نانولوله تعیین می‌شود. اگر مولکول‌های گازی اُکسیدشونده (کاهش‌دهنده) جذب نانولوله کربنی (نیمه‌رسانای نوع p) شوند باعث انتقال الکترون (حفره) از نانولوله به مولکول گازی شده و افزایش (کاهش) چگالی حفره‌ها به عنوان حامل‌های اکثریت نانولوله کربنی را به دنبال دارد که کاهش (افزایش) مقاومت الکتریکی نانولوله کربنی را در پی خواهد داشت [۳]. این رفتار با توجه به بررسی‌های تئوری انجام شده در [۱۵]، برای مولکول‌های گازی مختلف و اندازه‌گیری پارامترهایی مانند انرژی پیوند بین نانولوله و مولکول گاز، طول پیوند، نرخ انتقال حامل و جهت انتقال آن‌ها توضیح داده شده است.

طراحی و ساخت حسگر

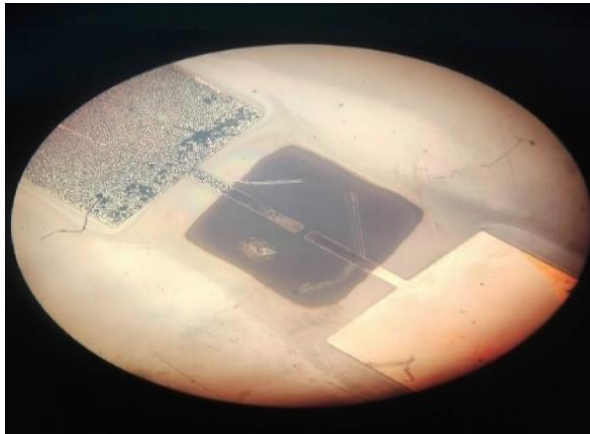
در این پژوهش از نانولوله کربنی که بصورت عمودی رشد یافته به‌عنوان نیمه‌رسانا در ساختار حسگر گازی استفاده شده است. مزیت استفاده از جنگل نانولوله کربنی نسبت به نانولوله تکی این است که از نظر قابلیت اطمینان، در یک جنگل نانولوله، اندک نانولوله‌های آسیب دیده عملکرد حسگر را مختل نکرده و همچنین از نظر فرایند ساخت، جنگل نانولوله کربنی را می‌توان در مقیاس بزرگ با استفاده از روش کم‌هزینه رسوب بخار شیمیایی (CVD) تولید کرد. طرح مورد استفاده برای ساخت حسگر گازی در این پژوهش (شکل ۱) مبتنی بر یک اتصال فلز/نیمه‌رسانا/فلز است.



شکل ۱. طرحواره ساختار حسگر گازی بر مبنای اتصال فلز/نیمه‌رسانا/فلز (طلا/نانولوله کربنی/تیتانیوم).

100 ppm گاز NO_2 حساسیتی برابر ۵۶٪ را نشان داده است [۸]. رفتار مقاومتی حسگر گازی که از نانولوله‌های چندجداره (MWCNT) ساخته شد نیز مورد بررسی قرار گرفت. پاسخ این حسگر به گاز NH_3 در غلظت‌های 50-1000 ppm تحت اعمال ولتاژ 100 mV اندازه‌گیری شد که مقاومت شیمیایی حدود $10^5 \text{K}\Omega$ از خود نشان می‌داد. پاسخ این حسگر به نرخ‌های تزریق مختلف نشان داد که برای نرخ 25 SCCM پاسخ حسگر ۹ دقیقه و برای نرخ تزریق 500 SCCM این زمان ۳ دقیقه است. البته زمان بازیابی این حسگر حدود ۲۰ ساعت است که با افزایش درجه حرارت به ۳ ساعت کاهش پیدا می‌کند [۹]. در بررسی‌ها و مطالعات مختلف، محققان دریافتند که نانولوله‌های خالص حساسیت کم و قابلیت انتخاب‌گر بودن پایینی نسبت به طیف وسیعی از گازها دارند، به همین دلیل سراغ عامل‌دار کردن نانولوله‌ها رفتند [۱۰]. در بررسی دیگر، عامل‌دار کردن شیمیایی نانولوله کربنی تک جداره عملکرد بسیار موثری را در معرض NH_3 از خود نشان می‌دهد [۱۱]. همچنین در تحقیقی دیگر، کامپوزیتی شامل نانولوله تک‌جداره با پلیمر کردن شیمیایی حساسیت زیادی نسبت به NO_2 از خود نشان داده است [۱۲]. پیوند قوی بین پلیمر ترکیب‌شده با نانولوله کربنی و مولکول‌های گاز، ناشی از ساختار متخلخل پلیمرها است. در نتیجه نرخ انتقال حامل بین نانولوله و مولکول گازی جذب‌شده افزایش یافته، افزایش حساسیت حسگر را به دنبال خواهد داشت. البته غیرقابل برگشت بودن و انتخاب‌گری ضعیف مولکول‌های گاز، مشکل اصلی حسگرهای ساخته شده بر مبنای نانولوله کربنی ترکیب شده با پلیمر است. در پژوهشی دیگر [۱۳] حسگر گاز مبتنی بر نانولوله کربنی چند جداره روی بستر اکسید آلومینیوم بدون نیاز به کاتالیزگر برای رشد نانولوله کربنی ساخته شد. اکسید آلومینیوم دارای منافذی در سطح خود است که نانولوله در این منافذها رشد می‌کند. اندازه این منافذ به‌طور متوسط حدود ۱۰۰ نانومتر است. بعد از رشد نانولوله در منافذ اکسید آلومینیوم این ماده روی بستر Si/SiO_2 قرار گرفته و دو الکتروود یکی در بالا و دیگری در زیر سطح آن قرار می‌گیرد. حساسیت این حسگر به ۰/۰۱٪ از گاز NH_3 حدود ۱۴/۹٪ و به ۰/۰۱٪ از گاز NO_2 برابر ۴۹/۳٪ است. در [۱۴] حسگری که در آن MWCNT به روش PECVD و با استفاده از فلز آهن بعنوان کاتالیزگر روی بستری از اکسید آلومینیوم رشد داده شد، برای آشکارسازی گاز NO_2 مورد استفاده قرار گرفت. عامل‌دار کردن نانولوله‌ها توسط فلزهایی مانند Pt و Ag و Ru انجام می‌شود که منجر به افزایش حساسیت حسگر در دمای اتاق می‌گردد.

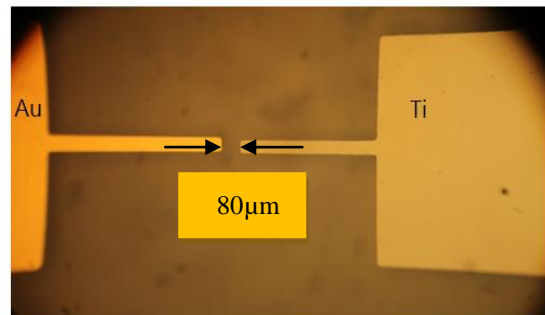
منظور فلز کاتالیزگر نیکل (Ni) به عنوان فلز واسطه در فرآیند رشد نانولوله کربنی در مساحتی به اندازه $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ با ضخامت ۵۰ نانومتر لایه‌نشانی شده و نانولوله کربنی به روش PECVD رشد داده شد. در این روش از منبع کربن در فاز گازی و پلاسما برای انتقال انرژی به مولکول‌های کربن استفاده می‌شود. منابع کربن مورد استفاده عموماً CH_4 ، C_2H_2 و CO_2 هستند. دمای بالای درون محفظه باعث شکسته شدن مولکول‌های کربن به اتم‌های کربن شده و سپس این اتم‌ها به درون سطح بستر پوشانده شده با فلز کاتالیزگر نیکل نفوذ کرده و به آن‌ها متصل می‌شوند. در این مرحله اگر پارامترهای مهم در رشد نانولوله-کربنی نظیر دما، فشار محفظه، حجم و غلظت گاز منبع کربن، اندازه و ضخامت ذرات فلز کاتالیزگر و زمان واکنش تنظیم شود، به کمک تخلیه تابش پلاسمای به‌وجودآمده از یک منبع ولتاژ فرکانس بالا، جنگل نانولوله کربنی به صورت عمودی رشد می‌کند. بررسی تئوری چگونگی تشکیل ساختار لوله‌ای شکل از این اتم‌های کربن در واکنش با اتم‌های فلز کاتالیزگر در [۱۶] بررسی شده است. مزیت این روش نسبت به روش CVD انجام فرآیند رشد در دماهای پایین‌تر (۶۰۰ الی ۵۰۰ نسبت به ۹۰۰ الی ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد) است. شکل (۳) تصویر زیر میکروسکوپ نمونه حسگر ساخته شده پس از رشد نانولوله کربنی در فاصله بین دو الکتروود را نشان می‌دهد.



شکل ۳. تصویر رسوب نانولوله‌های کربنی رشد یافته در فاصله ۸۰ میکرومتری بین دو الکتروود.

همچنین در شکل‌های (۴ الف و ب) تصاویر SEM نمونه نانولوله رشد یافته بر روی زیرلایه نیکل با دستگاه PECVD (که در آزمایشگاه لایه نازک دانشگاه صنعتی امیرکبیر و توسط دانشجویان تحصیلات تکمیلی ساخته شده است)، نشان داده شده است. همانطور که از شکل (۴ الف) برمی‌آید، نانولوله‌ها تراکم

در شکل (۲) تصویر میکروسکوپی ساختار حسگر ساخته شده روی بستر سیلیکن آکسیدشده (SiO_2) با الکتروودهای فلزی از جنس تیتانیوم و طلا با توابع کار به ترتیب $4/3\text{ eV}$ و $5/1\text{ eV}$ نشان داده شده است. جنگل نانولوله کربنی در فاصله ۸۰ میکرومتری بین دو الکتروود به صورت عمودی رشد یافته است. برای ساخت این حسگر ابتدا ذرات کوچک گرد و غبار و آلودگی با استفاده از فرآیند RCA حذف و زدوده می‌شوند. سپس فلز کروم بعنوان واسطه، برای افزایش چسبندگی و استحکام متالورژیکی طلا، به روش کندوپاش و به ضخامت ۵۰ نانومتر روی سطح لایه‌نشانی شد. در مرحله بعد لایه‌نشانی فلز طلا به ضخامت ۲۰۰ نانومتر انجام گرفت. پس از انجام مراحل لایه‌نشانی و به منظور شکل‌دهی سطح، لیتوگرافی نوری با استفاده از ماسک مناسب صورت گرفته و فرآیند زدایش برای داشتن برش‌های مناسب روی طلا و کروم بصورت فیزیکی انجام و برای ایجاد الکتروود تیتانیوم از فرآیند lift off استفاده شد. بدین صورت که ابتدا کل نمونه با ماده نورمقاوم مثبت به روش لایه‌نشانی چرخشی پوشانده و سپس ماسک الکتروود تیتانیوم با استفاده از تطبیق‌دهنده ماسک و علامت‌های ایجاد شده ناشی از لیتوگرافی مرحله قبل به دقت تراز گردید. در این مرحله ۲۰۰ نانومتر فلز تیتانیوم روی سطح نمونه لایه‌نشانی شده و در گام آخر با قراردادن نمونه در محلول زدایش مخصوص، ماده نورمقاوم در قسمت‌های نورخورده در زیر لایه تیتانیوم حل شده و موجب کنده شدن فلز تیتانیوم بالای خود در نواحی مشخص می‌شود. به مجموع مراحل ایجاد الکتروود تیتانیوم در فاصله ۸۰ میکرونی از الکتروود طلا، لیفت‌آف گفته می‌شود. در شکل (۲) نتیجه فرآیند لیتوگرافی الکتروودها و ایجاد فاصله ۸۰ میکرونی بین آن‌ها زیر میکروسکوپ آزمایشگاهی نشان داده شده است.

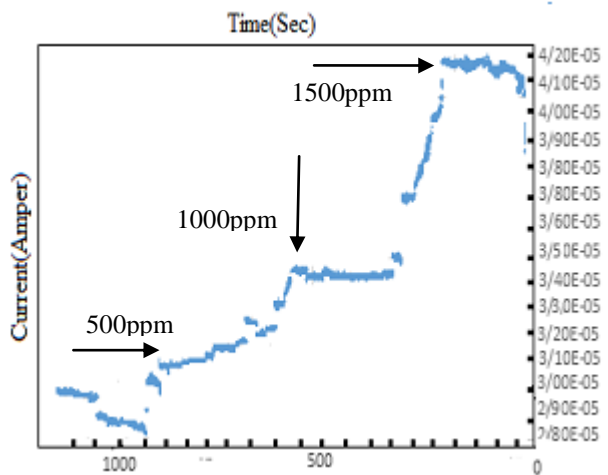


شکل ۲. لیتوگرافی و لیفت‌آف برای ایجاد الکتروودهای فلزی با فاصله ۸۰ میکرون از یکدیگر.

سپس نمونه جهت رشد نانولوله‌ها آماده شد. به این

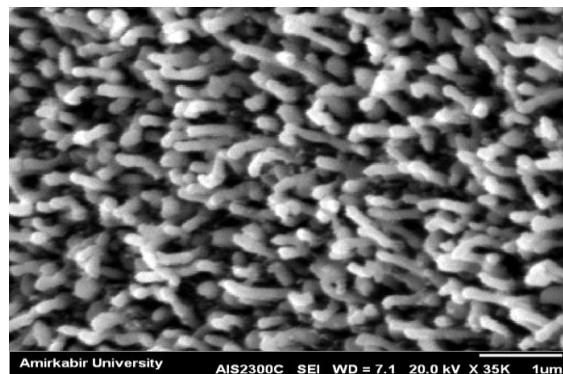
همانطور که در شکل (۵) دیده می‌شود، اتصال نانولوله-های رشدیافته با الکترودهای طلا و تیتانیوم ماهیت شاتکی (دیودی) دارد. با توجه به این‌که نانولوله کربنی یک نیم‌رسانای نوع P است، شرط تشکیل اتصال شاتکی برای این نوع نیم‌رسانا بیشتر بودن تابع کار آن از تابع کار فلز است. دلیل انتخاب تیتانیوم در همین کمتر بودن تابع کار آن ($4/3 \text{ eV}$) نسبت به تابع کار نانولوله کربنی رشدیافته ($5-4/5 \text{ eV}$) بسته به تعداد جداره) است. در سمت مقابل با استفاده از طلا ($5/1 \text{ eV}$) اتصال دوم بصورت اهمی برقرار می‌شود تا مشخصه اتصال اول تحت تاثیر قرار نگیرد. طبق آنچه گفته شد، از حسگر ساخته شده در کاربردهای آشکارسازی گازی استفاده می‌شود، از این رو ابتدا محفظه‌ای که در آن گاز به حسگر اعمال می‌شود آماده شد. محفظه دارای حجمی یک لیتری است که در آن قسمتی برای پمپاژ گاز طراحی شده و حسگر در قسمت زیرین آن قرار گرفته و با استفاده از سیم‌های رابط به دستگاه اندازه‌گیری کیتلی متصل می‌شود.

تست حسگری برای گاز NO_2 با اندازه‌گیری تغییرات جریان الکتریکی در دمای اتاق و تحت ولتاژ ثابت ۲ ولتی، برای سه غلظت ۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ ppm انجام شده است. در شکل‌های (۶) و (۷) نتایج اندازه‌گیری‌های انجام شده برای پاسخ زمانی جریان حسگر، به ترتیب برای روند افزایش و کاهش غلظت گاز، نشان داده شده است. در شکل (۶) مشاهده می‌شود که پس از اعمال گاز به حسگر جریان افزایش می‌یابد. دلیل این رخداد در اکسیدشوندگی گاز NO_2 است. پس از اتصال مولکول‌های گاز به سطح نانولوله، هر مولکول یک الکترون از سطح حسگر گرفته و با افزایش چگالی حفره‌ها بعنوان حامل اکثریت، کاهش مقاومت ویژه و افزایش هدایت الکتریکی اتصال را در پی خواهد داشت.

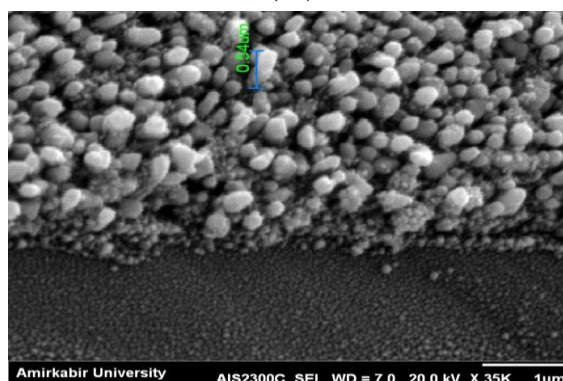


شکل ۶. پاسخ زمانی جریان حسگر تحت ولتاژ ثابت ۲ ولت به ازای اعمال سه غلظت ۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ ppm از گاز NO_2 .

و کیفیت رشد مناسبی دارند. ضمن این‌که در شکل (۴) (ب)، طول نانولوله‌های رشدیافته در حدود $0/54 \mu\text{m}$ اندازه‌گیری شده است.



(الف)

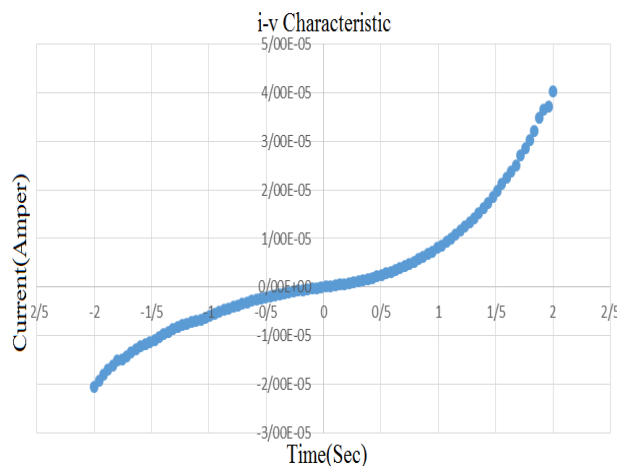


(ب)

شکل ۴. (الف) کیفیت تراکم و (ب) ابعاد نانولوله‌های کربنی به صورت عمودی رشدیافته.

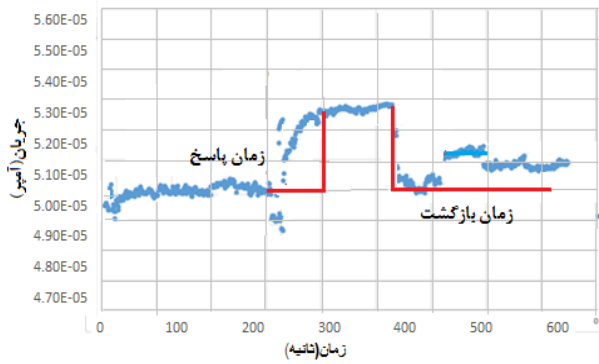
نتایج آزمایش

بعد از اتمام مراحل ساخت حسگر و اطمینان از رشد صحیح نانولوله‌های کربنی، با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری کیتلی (Keithly Curve Tracer) منحنی ولتاژ-جریان افزاره ساخته شده اندازه‌گیری و در شکل (۵) نشان داده شده است.

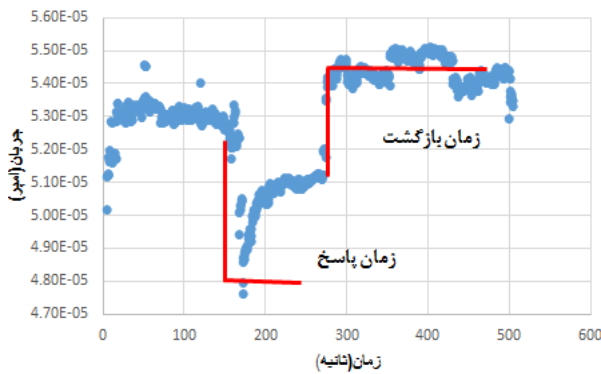


شکل ۵. مشخصه جریان-ولتاژ اتصال طلا/نانولوله کربنی/تیتانیوم ساخته شده.

۱۴/۳٪، ۲۸٪ و ۳۳/۵٪ برای گاز نیتروژن بدست آمده است.



(الف)

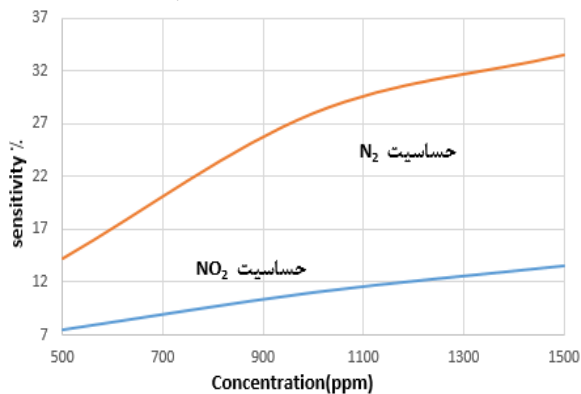


(ب)

شکل ۸. منحنی تغییرات جریان حسگر در یک سیکل کامل از اعمال و تخلیه ۵۰۰ ppm گاز الف- NO₂ و ب- N₂.

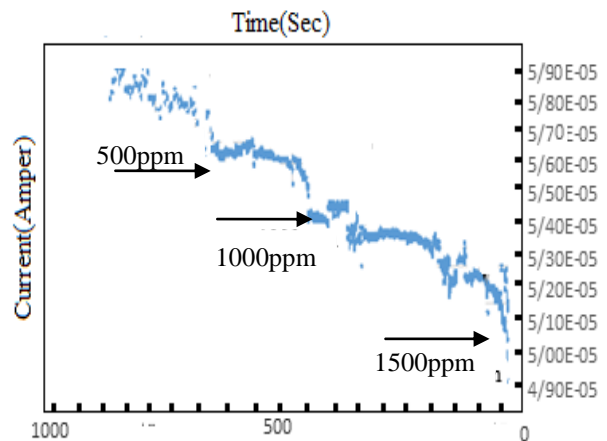
بر این اساس، حساسیت به N₂ حدود دو تا سه برابر حساسیت به NO₂ است. این نکته را می‌توان به کوچک‌تر بودن مولکول گاز نیتروژن و تماس تعداد بسیار بیشتری از آن با یک سطح مقطع مشخص از حسگر تعبیر کرد. در نتیجه این ساختار برای گاز نیتروژن در مقایسه با گاز دی‌اکسید نیتروژن حسگر مناسب‌تری است.

$$S(\%) = \frac{I_{Gas} - I_{Air}}{I_{Air}} \times 100\% \quad (1)$$



شکل ۹. مقایسه حساسیت حسگر به ۵۰۰ ppm از دو گاز NO₂ و N₂

اما برعکس و با توجه به شکل (۷)، پس از اعمال گاز N₂ به حسگر شاهد کاهش جریان هستیم. علت کم‌شدن جریان در این است که N₂ گاز بیست کاهش‌دهنده و بعد از تماس مولکول‌های آن به سطح نانولوله، الکترون از مولکول گاز به نانولوله انتقال یافته و باعث کاهش غلظت حفره در نانولوله می‌شود. در نتیجه مقاومت نانولوله افزایش یافته و چگالی جریان عبوری از آن کاهش می‌یابد. البته به تلفات حامل‌ها در نقائص ساختاری در هنگام کاهش جریان، باعث می‌شود تغییرات چگالی گاز مانند حالت قبل روی شکل واضح و مشخص نباشد.



شکل ۷. پاسخ زمانی جریان حسگر تحت ولتاژ ثابت ۲ ولت به ازای اعمال سه غلظت ۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ ppm از گاز N₂.

برای اندازه‌گیری زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر، ابتدا غلظت مشخصی از گاز به حسگر اعمال شده و پس از پایداری شدن پاسخ، گاز را از محفظه تست خارج می‌شود. نتیجه این بررسی برای گازهای NO₂ و N₂ به ترتیب در شکل‌های (۸ الف و ب) نشان داده شده است.

با توجه به دو شکل بالا، زمان پاسخ تقریبی حسگر به دو گاز NO₂ و N₂ به ترتیب ۸۵ و ۹۷ ثانیه و زمان بازیابی به ترتیب ۱۵۴ و ۱۹۰ ثانیه به دست می‌آید. در مقایسه با سایر حسگرهای ساخته شده که در بخش معرفی به آن‌ها اشاره شد، زمان‌های پاسخ و بازیابی این حسگر با در نظر گرفتن عامل دار نبودن نانولوله‌های کربنی، بهبود یافته و مقادیر بسیار مناسبی محسوب می‌شوند [۱۷]. بر این اساس می‌توان ساختار بدست‌آمده را در تشخیص گازهای هدف، حسگری سریع در نظر گرفت.

در شکل (۹) مقایسه‌ای بین حساسیت حسگر به دو گاز NO₂ و N₂ بر حسب غلظت گاز انجام و مقادیر حساسیت بر اساس رابطه (۱) محاسبه شد. طبق اندازه‌گیری‌های انجام‌شده به ازای سه غلظت ۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ ppm به ترتیب مقادیر حساسیت ۷/۵٪، ۱۱٪ و ۱۳/۵٪ برای گاز دی‌اکسید نیتروژن و

به گازهای CO ، NO_2 و H_2S است. این برتری نشان از قابلیت انتخاب‌گری حسگر برای تشخیص این گاز است و می‌توان حسگر ساخته شده را آشکارساز گاز نیتروژن نامید.

مراجع

[1] Michio Inagaki, Feiyu Kang, Masahiro Toyoda and Hidetaka Konno "Advanced Materials Science and Engineering of Carbon", Elsevier, 2014, Tsinghua university press, 15-40.

[2] Nguyen LQ, Phan PQ, Duong HN, Nguyen CD, Nguyen LH, "Enhancement of NH_3 Gas Sensitivity at Room Temperature by Carbon Nanotube-Based Sensor Coated with Co Nanoparticles", Sensors, 2013, 13, 1754-1762.

[3] Sang Won Lee, Wonseok Lee, Yoochan Hong, Gyudo Lee, Dae Sung Yoon, "Recent advances in carbon material-based NO_2 gas sensors", Sensors and Actuators B, 2018, 255, 1788-1804.

[4] Irina V. Zaporotskova, Natalia P. Boroznina, Yuri N. Parkhomenko and Lev V. Kozhitov, "Carbon nanotubes: Sensor properties. A review", Modern Electronic Materials, 2016, 2, 95-105.

[5] Ruixian Tang, Yongji Shi, Zhongyu Hou and Liangming Wei, "Carbon Nanotube-Based Chemiresistive Sensors", Sensors, 2017, 17, 882.

[6] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, et al, "Nanotubemolecular wires as chemical sensors", Science, 2000, 287, 622-625.

[7] Jing Li, Yijiang Lu, Qi Ye, Martin Cinke, Jie Han, and M. Meyyappan, "Carbon Nanotube Sensors for Gas and Organic Vapor Detection", Nano Letters, 2003, 3, 929-933.

[8] L. Valentini, I. Armentano, J. M. Kenny, C. Cantalini, L. Lozzi et al, "Sensors for sub-ppm NO_2 gas detection based on carbon nanotube thin film", Applied Physics Letters, 2003, 82, 961.

[9] Yoon-Taek Jang, Seung-Il Moon, Jin-Ho Ahn, Yun-Hi Lee, Byeong-Kwon Ju, "A simple approach in fabricating chemical sensor using laterally grown multi-walled carbon nanotube", Sensors and Actuators B, 2004, 99, 118-122.

[10] Ting Zhang, Megan B. Nix, Bong-Young Yoo, Marc A. Deshusses, Nosang V. Myung, "Electrochemically Functionalized Single-Walled Carbon Nanotube Gas Sensor", Electroanalysis, 2006, 18, 1153-1158.

جهت بررسی و مقایسه میزان حساسیت به گازهای متفاوت، غلظت‌های مختلفی از گازهای CO و H_2S نیز به حسگر اعمال شد. در جدول (۱)، قابلیت آشکارسازی گازهای هدف این پژوهش را در مقایسه با دو گاز CO و H_2S مشاهده می‌کنید. همانطور که از نتایج این جدول برداشت می‌شود، با اعمال غلظت‌های مختلف از گازهای متفاوت، حساسیت به گاز نیتروژن نسبت به گازهای دیگر اختلاف قابل توجهی دارد که مناسب بودن این حسگر را جهت آشکارسازی گاز N_2 بیان می‌کند.

جدول (۱): مقایسه حساسیت حسگر به غلظت‌های مختلف از گازهای متفاوت.

H ₂ S	CO	NO ₂	N ₂	نوع گاز غلظت
۶/۲٪	۵/۵٪	۷/۵٪	۱۴/۳٪	۵۰۰ ppm
۹/۷٪	۸/۷٪	۱۱٪	۲۸٪	۱۰۰۰ ppm
۱۱/۹٪	۱۱/۴٪	۱۳/۵٪	۳۳/۵٪	۱۵۰۰ ppm

همچنین در بررسی روی غلظت‌های اندک گازهای هدف، این حسگر حداقل حساسیت یک درصد را به ۶۰ ppm گاز NO_2 و ۲۵ ppm گاز N_2 از خود نشان می‌دهد. با توجه به عامل دارنبودن نانولوله‌ها و کم‌هزینه‌بودن ساخت حسگر، مقادیر کمترین غلظت-های آشکارسازی شده قابل قبول هستند.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش با استفاده از اتصال طلا/نانولوله-کربنی/تیتانیوم به ساخت یک حسگر گاز اتصال شاتکی پرداخته شده است. نانولوله کربنی به‌عنوان نیمه‌رسانا با روش PECVD و به‌صورت عمودی رشد یافته است. پس از اعمال گاز به حسگر و برهمکنش مولکول‌های گاز به سطح نانولوله، انتقال الکترون از نانولوله به مولکول گاز یا برعکس، رخ می‌دهد. ماهیت این انتقال به اکسیدشوندگی یا کاهش‌دهندگی مولکول‌های گاز مختلف در تعامل با نانولوله کربنی وابسته است. با توجه به پاسخ‌های حسگر مشاهده می‌شود که مقاومت ویژه حسگر در مجاورت با NO_2 (N_2) به دلیل انتقال الکترون از نانولوله‌ها (مولکول‌های گاز) به مولکول‌های گاز (نانولوله‌ها) و افزایش (کاهش) غلظت حفره‌های نانولوله کربنی، کاهش (افزایش) می‌یابد. اندازه‌گیری زمان‌های پاسخ و بازیابی نشان داد که حسگر ساخته شده با سرعت مناسبی به تغییرات غلظت گازهای هدف عکس‌العمل نشان می‌دهد. ضمن اینکه نتایج آزمایش‌های انجام شده نشان می‌دهد حساسیت این حسگر برای گاز N_2 حدود دو تا سه برابر حساسیت

and vertically-aligned carbon nanotube films for functionally enhanced gas sensor applications", *Thin Solid Films*, 2009, 517, 6211-6216.

[15] R. Leghrib, R. Pavelko, A. Felten, A. Vasiliev, C. Cane, I. Gracia et al, "Gas sensors based on multiwall carbon nanotubes decorated with tin oxide nanoclusters", *Sensors and Actuators B*, 2010, 145, 411-416.

[16] Jonathan P. Metters, Craig E. Banks, "Electrochemical utilisation of chemical vapour deposition grown carbon nanotubes as sensors", *Vacuum*, 2012, 86, 507-519.

[17] L. Camilli, M. Passacantado, "Advances on sensors based on carbon nanotubes", *Chemosensors*, 2018, 6, 62-78.

[11] E. Bekyarova, M. Davis, T. Burch, ME. Itkis, B. Zhao, S. Sunshine, RC. Haddon, "Chemically functionalized single-walled carbon nanotubes as ammonia sensors", *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 19717-19720.

[12] Pankaj B. Agarwal et al, "Flexible NO₂ gas sensor based on single-walled carbon nanotubes on polytetrafluoroethylene substrates", *Flex. Print. Electron*, 2018, 3, 035001.

[13] Raghu Mangu, "Gas Sensing Properties and Transport Properties of Multi-Walled Carbon Nanotubes", *Journal of Materials Science*, 2008, 20, 589-595.

[14] M. Penza, R. Rossi, M. Alvisi, M. A. Signore, G. Cassano, D. Dimaio, R. Pentassuglia, E. Piscopiello, E. Serra, M. Falconieri, "Characterization of metal-modified