

# خواص حسگری گازی اکسید کادمیم نسبت به گازهای دی اکسید نیتروژن و مونوکسید کربن

جواد اسماعیل زاده<sup>\*</sup>، ابوالفضل جمعه گیان<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> مجتمع آموزش عالی فنی و مهندسی اسفراین، خراسان شمالی، اسفراین، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۰۳/۰۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۸/۰۷/۲۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۸/۰۸/۱۹

**چکیده** در این مطالعه، خواص حسگری گازی اکسید کادمیم ساخته شده به روش لایه‌نشانی الکتروفورتیک جریان متناوب فرکانس انداز در مقابل گازهای آلاینده CO و NO<sub>2</sub> مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، ابتدا پارامترهای لایه‌نشانی اکسید کادمیم شامل محیط و فرکانس لایه‌نشانی در نحوه نشست و همچنین سازوکار نشست غالب در هر فرکانس در محدوده فرکانسی Hz ۱-۱۰۰۰۰ بر روی الکترودهای از جنس طلا مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان می‌دهد که نشست حاصل از سوسپانسیون حاوی ذرات اکسید کادمیم در محیط استون و در فرکانس ۱۰ KHz قادر به تشکیل زنجیرهای از ذرات سرامیکی در امتداد گپ موجود در الکترود می‌باشد. آزمون‌های حسگری گازی بر روی الکترودهای شانه‌ای پایه پلاتین و نسبت به مقادیر مختلف گازهای NO<sub>2</sub> و CO و با استفاده از دستگاه حسگری گاز دینامیکی نرمال انجام شد. لایه‌نشانی در مدت زمان پنج دقیقه، ولتاژ ۳۰ ولت و فرکانس ۱۰ کیلوهرتز به انجام رسید. ساختار زنجیره‌وار ذرات سرامیکی اکسید کادمیم به دست آمده نویابخش رسیدن به خواص مطلوب حسگری می‌باشد. نتایج حسگری حسگر نسبت به گازهای NO<sub>2</sub> و CO در محدوده دمایی °C ۲۰۰-۳۰۰ نشان داد که میزان پاسخ‌ها با افزایش غلظت زیاد شده و بیشینه پاسخ‌ها در دمای °C ۲۵۰ به دست آمده است. همچنین پاسخ‌های دینامیکی حسگر نسبت به مقادیر مختلف از گازهای NO<sub>2</sub> و CO رفتار نوع n اکسید CdO را نشان داده و تکرار پذیری آنرا تایید می‌کند.

**کلمات کلیدی:** اکسید کادمیم، نشست الکتروفورتیک جریان متناوب، حسگر گاز، گاز دی اکسید نیتروژن، گاز مونوکسید کربن.

## NO<sub>2</sub> and CO Gas Sensing Properties of Cadmium Oxide- Based Gas Sensors

Javad. Esmaeilzadeh<sup>\*1</sup>, Abolfazl. Jomekian<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Esfarayen University of Technology, North Khorasan, Esfarayen, Iran.

**Abstract** In this research, the gas sensing properties of cadmium metal oxide semiconductor fabricated using low frequency AC electrophoretic deposition toward pollutant gases such as NO<sub>2</sub> and CO were investigated. For the electric field-assisted method, the parameters affecting the deposition pattern including frequency and the medium of deposition along with the dominant deposition mechanism in different frequency intervals in the range of 1 Hz to 10 kHz were studied using co-planar gold electrodes. SEM and Optical microscopy strongly show that the formation of CdO nanoparticles chains along with electrodes was the distinguished effect which was observed in the acetone suspension at frequency of 10 KHz. Gas sensing tests were performed on platinum-based comb-like electrodes towards different concentration of NO<sub>2</sub> and CO gases using a normal dynamic gas sensing setup. The deposition of CdO nanoparticles was done at the frequency of 10 KHz, voltage of 30V and time duration of 5 min. The attained chain like structures of ceramic particles of CdO can be providing favorite sensing properties. The gas sensing results for different NO<sub>2</sub> and CO gases throughout the 200-300 °C illustrated that the response increase as function of gas concentration and maximum response was achieved at 250 °C. Besides, the dynamic responses of CdO sensor for different NO<sub>2</sub> and CO gas concentration confirmed the n-type behavior of CdO metal oxide gas sensor as well as repeatability manner of present study.

**Keywords:** Cadmium oxide, Alternative current electrophoretic deposition, Gas sensor, NO<sub>2</sub> gas, CO gas.

\* عهده دار مکاتبات

نشانی: دانشکده مهندسی مواد و شیمی، دانشگاه صنعتی اسفراین، خراسان شمالی، ایران، تلفن: ۰۹۱۵۰۴۹۷۲۴، دورنگار: - پیام نگار: j\_es65@yahoo.com

## ۱- مقدمه

می‌شود که هر کدام دارای مزایا و معایب خاص خود می‌باشند. با توجه به اهمیت ساخت حسگرهای سبک با هزینه تولید پایین، تلاش‌های زیادی در راستای ارتقای ساخت حسگر صورت گرفته است که از جمله آنها می‌توان به اعمال میدان الکتریکی بر ذرات معلق در داخل یک محیط آبی و یا غیرآبی اشاره نمود. از میدان‌های الکتریکی متناوب سال‌ها به منظور جابجایی ذرات بیولوژیکی استفاده شده است. [۱۱ و ۱۲] در این مقاله از میدان‌های الکتریکی متناوب غیریکتواخت<sup>۳</sup> (ACEPD) جهت ساخت حسگرهای گاز  $\text{NO}_2$  و CO استفاده شده است و تاثیر فرکانس اعمالی بر چگونگی نشت مناسب نانوذرات اکسید کادمیم توسط روش ACEPD بررسی و شرایط بهینه تهیه لایه حسگری معرفی شده است. همچنین خواص حسگری گازی حسگر ساخته شده در معرض گازهای اکسیدی  $\text{NO}_2$  و احیایی CO در بازه‌های دمایی مختلف و نیز غلظت‌های متفاوت مورد مطالعه قرار گرفتند.

## ۲- روش تحقیق

### ۱- انتخاب محیط مناسب لایه‌نشانی

از محیط‌های آلی استون خالص، Merck)  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (Cat. No. : 100014) بوتانول خالص،  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$  (Cat. No. : 101988) و ایزوپروپانول خالص، (Cat. No. : 109634)  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  به منظور دست‌یابی به محیط مناسب جهت لایه‌نشانی الکتروفورتیکی استفاده شد. مشخصات هر یک از این محیط‌ها در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱. مشخصات محیط‌های لایه‌نشانی مورد استفاده.

گرانروی (kg/ms)	ثابت دی- الکتریک	محیط
$۰,۸ \times ۱۰^{-۳}$	۲۱	استون خالص
$۲,۴ \times ۱۰^{-۳}$	۱۸	ایزوپروپانول خالص
$۲,۹ \times ۱۰^{-۳}$	۱۷	بوتانول خالص

سوسپانسیون‌هایی با غلظت  $۰,۱$  گرم بر لیتر از پودر اکسید کادمیم در سه محیط مختلف تهیه گردید.

یکی از نیازهای صنایع تشخیص کمی و کیفی آلاینده‌های گازی محیط می‌باشد. نیاز به وجود حسگرهای گازی با زمان پاسخ کوتاه، حساسیت و گزینش‌پذیری بالا منجر به گسترش فعالیت‌های علمی در این زمینه شده است. در این میان اکسیدهای فلزی نیمه‌هادی به تازگی توجهات زیادی در زمینه حسگرهای گازی به خود جلب کرده‌اند. این مواد در ترکیب خود جای خالی اکسیژن و یا فلز دارند و به همین دلیل دارای خاصیت نیمه‌هادی هستند. اکسید کادمیم یک نیمه‌هادی نوع n گروه II-VI دارای شکاف انرژی مستقیم  $۲,۵$  eV و شکاف انرژی غیرمستقیم  $۱,۹۸$  eV است [۱]. نانوساختارهای اکسید کادمیم مقاومت اهمی کمی (حتی بدون افزودنی) دارند. همچنین میزان عبوردهی نوری آنها در ناحیه قابل رویت طیف خورشید بالا است [۲]. از جمله کاربردهای پیشنهادی این اکسید فلزی می‌توان به کاربرد در زمینه الکترونیک نوری از قبیل سلول‌های فتوولتایی [۳]، فتودیودها [۴]، فوتورانزیستورها [۵] و حسگر گازی [۶] نام برد. برای این کاربردها، اندازه ذرات، میزان سطح ویژه و تخلخل دارای اهمیت می‌باشد. چندین مطالعه بر روی ویژگی‌های حسگری گازی اکسید کادمیم انجام شده است. سالونخه<sup>۱</sup> و همکاران [۷] اثر ضخامت لایه حسگری در میزان خواص حسگری لایه نازک اکسید کادمیم لایه‌نشانی شده بر روی نقره و همچنین بر روی گاز LPG را [۹ و ۸] بررسی کرده‌اند. همچنین کمبل<sup>۲</sup> و همکاران [۱۰] به بررسی خواص حسگری گازی اتانول، توسط نانوسیم‌ها و نانوڈیواره‌های اکسید کادمیم که به روش شیمیایی سنتز شدند، پرداخته‌اند. با توجه به منابع موجود دریافته شد که در زمینه حسگری گازی اکسید کادمیم تحقیقات زیادی صورت نگرفته است، به ویژه در مورد گازهای آلاینده  $\text{NO}_2$  و CO که بر اساس دانش ما تقریباً هیچ‌گونه کاری صورت نگرفته است. به منظور ساخت حسگرهای گازی مقاومتی باید لایه‌ای از ماده حسگر در تماس با دو الکترود رسانا تشکیل گردد. بدین منظور از روش‌های مختلفی همچون رسوب شیمیایی از فاز بخار، چاپ سیلک ، سل- ژل و انواع روش‌های شیمیایی استفاده

<sup>۱</sup>Salunkhe

<sup>۲</sup>Kamble

اکسید کادمیم از سوسپانسیون تهیه شده در فرکانس‌های ۱، ۱۰۰ و ۱۰ کیلوهرتز انجام شد. به منظور بررسی تاثیر فرکانس اعمالی بر مورفولوژی لایه نشست از الکترودهای صفحه‌ای با روکش طلا استفاده شد. این روکش طلا بر روی زیرلایه شیشه بروسیلیکاتی توسط خمیر طلای تجاری (Degussa GZ117 Inc) اعمال گردید. سپس لایه طلای نشانده خشک شده و با حرارت دادن در دمای  $610^{\circ}\text{C}$  برای یک ساعت پایدار شد. گپ موجود جهت لایه‌نشانی با استفاده از لیزر روی الکترود ایجاد می‌شود که الکترود را به دو قسمت تقسیم می‌کند.

**۴-۲- ساخت حسگر گاز و بررسی خواص حسگری آن**  
 بعد از دست‌یابی به شرایط مناسب لایه‌نشانی، فرکانس ۱۰ کیلوهرتز جهت ساخت حسگر مورد استفاده قرار گرفت. برای این منظور سوسپانسیونی با غلظت  $0.3\text{ gr/lit}$  در استون خالص [۱۳] تهیه گردید و لایه‌نشانی با فرکانس  $10\text{ KHz}$ ، ولتاژ  $30$  ولت و مدت زمان پنج دقیقه انجام گرفت. ساخت حسگر بر روی الکترودهای شانه‌ای پلاتینی که بر روی ورقه‌های آلومینیمی طراحی شده است، انجام شد. زیرلایه آلومینیمی حسگر به یک گرمکن در پشت آن مجهر است که جهت افزایش دمای حسگر تا دمای کاری استفاده می‌شود. برای این منظور حسگر ابتدا به مدت یک ساعت تحت دمش گاز  $\text{N}_2$  قرار می‌گیرد تا کاملاً پایدار گردد.

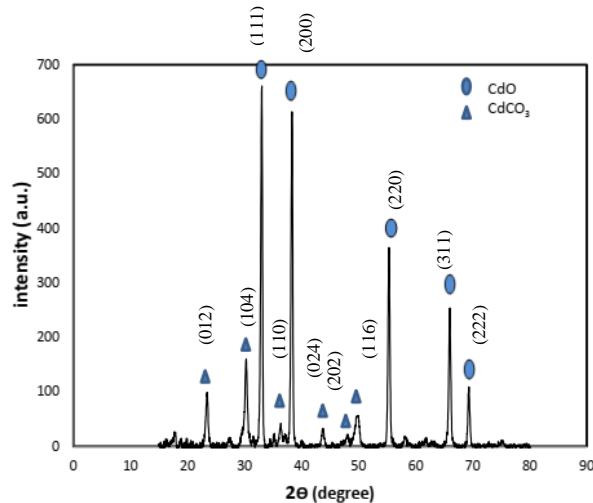
آزمون حسگری گاز به روش جریان عبوری انجام گرفت. از این آزمون منحنی دینامیک پاسخ‌دهی حسگر به گاز، منحنی‌های مربوط به پاسخ‌دهی حسگر به غلظت مشخصی از گاز در دمای مختلف مختلف و پاسخ‌دهی حسگر به غلظت‌های مختلف از گاز  $\text{NO}_2$  و  $\text{CO}$  در دمای ثابت به دست می‌آید. پاسخ حسگر با استفاده از رابطه ۱ محاسبه گردید:

$$\text{Response} = \frac{R_{\text{gas}}}{R_{\text{N}2}}$$

هر سه نمونه به مدت ۱۵ دقیقه التراسونیک شد و پایداری آنها طی مدت دو ساعت مشاهده گردید.

## ۲-۲- آماده‌سازی سوسپانسیون جهت لایه‌نشانی الکتروفورتیکی

ساختار بلوری پودر اکسید کادمیم مورد استفاده در این پژوهش توسط آنالیز اشعه ایکس-PHILIPS-PW3710، Bragg-Brentano geometry، Cu-K X-ray source, wavelength  $1.5406\text{ \AA}$ ,  $20\text{--}85^{\circ}$  بررسی قرار گرفت (شکل ۱). برای آماده‌سازی سوسپانسیون جهت لایه‌نشانی از پراکنده‌سازی g/lit از اکسید کادمیم در محیط استون استفاده شد. برای این منظور بعد از افزودن ذرات اکسید کادمیم به محیط استون، به مدت ۱۵ دقیقه تحت التراسونیک قرار داده تا آگلومره‌های احتمالی بین ذرات از بین رفته و سوسپانسیونی کاملاً یکنواخت و همگن تهیه گردد.



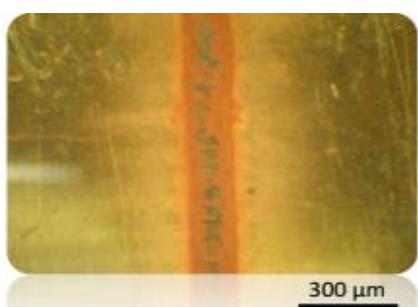
شکل ۱. الگوی پراش الکترونی اشعه X ذرات اکسید کادمیم.

## ۲-۳- لایه‌نشانی الکتروفورتیکی ذرات

لایه‌نشانی نانوذرات اکسید کادمیم با استفاده از تجهیزات الکتروفورتیک انجام شد. این تجهیزات متشکل از یک فانکشن ژنراتور (RIGOL DG 1022) به منظور ایجاد میدان الکتریکی متناوب سینوسی می‌باشد. ولتاژ قله تا قله موج سینوسی به کار رفته در حین لایه‌نشانی پنج ولت در نظر گرفته شد. یک تقویت کننده ولتاژ (A 6826 hp) به منظور افزایش ولتاژ خروجی تا  $30$  ولت به کار گرفته شد. نشست نانوذرات

$$\text{رابطه ۱}$$

به این ترتیب ابتدا سوسپانسیون تهیه شده در بوتانول برای لایه‌نشانی الکتروفورتیکی انتخاب گردید. حرکت ذرات و لایه‌نشانی در این سوسپانسیون بسیار کند صورت گرفت به‌گونه‌ای که بعد از گذشت ۱۵ دقیقه اعمال میدان به سوسپانسیون لایه‌ای از ذرات تشکیل نگردید. اما لایه‌نشانی در سوسپانسیون تهیه شده در استون در مدت زمان به مراتب کمتر به خوبی انجام گرفت. دلیل این امر نیز واضح است، زیرا گرانروی بالای محیط بوتانول نسبت به محیط استون سبب پایین آمدن موبیلیتیه الکتروفورتیکی ذرات در حضور میدان الکتریکی و عدم پاسخ‌دهی مناسب به میدان اعمالی می‌شود.



شکل ۳. الگوی نشست ذرات اکسید کادمیم بر روی الکترودهای هم‌صفحه در فرکانس یک هرتز، ولتاژ ۳۰ و زمان پنج دقیقه.

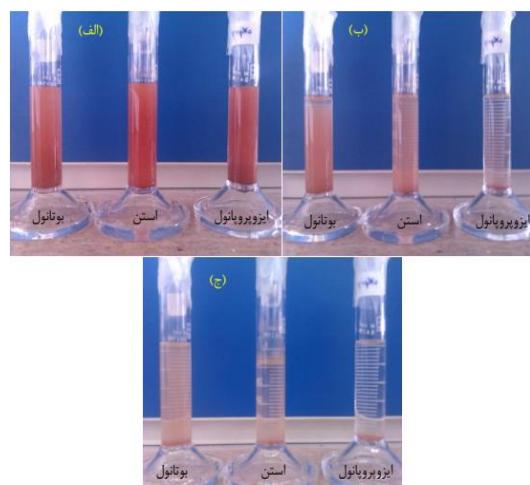
در این فرکانس دو سازوکار برای توجیه چگونگی نحوه نشست ذرات وجود دارد. نشستن ذرات در بین دوالکترود در میدان الکتریکی متناوب به دلیل شکل میدان الکتریکی است. بر اساس سازوکار پیشنهادی اول زیرلايه شیشه‌ای می‌تواند به عنوان سطح باردار عمل کرده و شکل میدان را از یک الکترود به الکترود دیگر به سمت خود منحرف کند. بنابراین ذره نزدیک کناره‌های الکترود که خطوط میدان الکتریکی را دنبال می‌کند، به سمت زیرلايه بین دو الکترود می‌رود و آنجا می‌نشیند [۱۴]. سازوکار پیشنهادی دوم

که در این رابطه  $R_{N2}$  و  $R_{gas}$  به ترتیب مقاومت حسگر در حضور گاز حامل نیتروژن و گاز آنالیزشونده می‌باشد. طراحی سیستم به‌گونه‌ای است که در آن گاز هدف و گاز حامل از دو مسیر متفاوت وارد محوطه حسگر می‌شوند. میزان عبور گاز در هر مسیر توسط حسگر جریان‌سنج جرمی گاز اندازه‌گیری می‌شود که توسط شیر قابل کنترل است. بدین ترتیب می‌توان غلظت گاز عبوری را کنترل نمود. با عبور گاز از روی سطح ماده حسگر مقاومت آن تغییر می‌کند. حسگر و هیتری که در پشت آن قرار دارد به رایانه متصل بوده و تغییرات توسط رایانه ثبت می‌گردد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۱-۳- پایداری سوسپانسیون

شکل ۲، نتایج حاصل از آزمایش تهشیین‌سازی را برای مدت زمان‌های ماندگاری ۳۰ دقیقه و دو ساعت نمایش می‌دهد جایی که سوسپانسیون حاوی محیط بوتانول کمترین تغییر رنگ ناشی از تهشیین را نشان می‌دهد. علت پایداری بیشتر سوسپانسیون حاوی نانوذرات اکسید کادمیم و محیط بوتانول ناشی از گرانروی بالای این محیط در مقایسه با دو محیط دیگر و کم بودن نیروهای براونی بین ذرات که دلیلی برای آگلومره شدن نانوذرات و در ادامه تهشیین ناشی از نیروی وزن آنها می‌شود، می‌باشد.

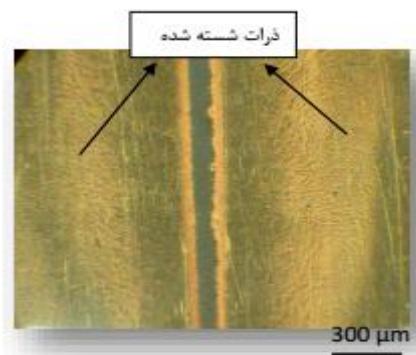


شکل ۲. آزمون تهشیین‌سازی در سه محیط بوتانول، استون و ایزوبروپانول (الف) در لحظه ۰، (ب) ۳۰ min، (ج) ۲ hour

با افزایش فرکانس به ۱۰ کیلوهرتز، سرعت تغییر جهت میدان تا حدی بالا است که ذرات باردار و یونها نمی-توانند جریان یابند. بنابراین در این فرکانس نیروهای الکتروفورتیکی عملاً باثر شده و نیروی محرکه برای نشست در این فرکانس گرادیان میدان الکتریکی است که ذرات را وادار به حرکت به ناحیه با بیشترین شدت میدان الکتریکی می-کند. این پدیده نیروی دی-الکتروفورتیک<sup>۱</sup> نام دارد. وقتی یک نانوذره کلوئیدی در داخل یک محیط غیرآبی قرار می-گیرد به دلیل نرخ بالای نفوذ در داخل محیط سوسپانسیون تحت تاثیر نیروی براونی قرار می-گیرند. نیروی براونی در گروه نیروهای تصادفی وارد بر ذره محسوب می-شود. به طور کلی ذرات معلقی که در محیط قرار می-گیرند یک نیروی تصادفی را به دلیل انرژی حرارتی سیستم تجربه می-کنند. بنابراین ذرات معلق در داخل سوسپانسیون در جهات مختلف یک حرکت تصادفی خواهند داشت. این نیرو با ریز شدن ذرات کلوئیدی قوی‌تر نیز خواهد شد. به منظور چیدمان ذرات در مکان‌های مرجح و با آرایش مطلوب که ایده‌آل ساخت قطعات الکترونیکی می‌باشد نیاز به حضور یک نیروی قوی که بتواند بر نیروی براونی بین ذرات غلبه کند، می‌باشد. در این مقاله، نیروی به کار رفته به منظور نشست ذرات از طریق اعمال اختلاف پتانسیل بین دو الکترود رسانای هم-صفحه حاصل شده است. رفتار این نیرو به میزان قابل توجهی به فرکانس اعمالی به کار رفته در حین اعمال میدان الکتریکی متنابع بستگی دارد به گونه‌ای که در فرکانس‌های پایین این نیرو سبب به حرکت درآوردن سیال نیز خواهد شد که این خود عاملی برای به حرکت درآوردن ذرات خواهد بود. شکل‌های ۵ و ۶ به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و تصاویر میکروسکوپ نوری از الگوی نشست زنجیره‌وار ذرات اکسید کادمیم در فضای گپ بین دو الکترود صفحه‌ای را نشان می‌دهد.

که منجر به نشست ذرات در گپ (فضای خالی بین دو الکترود) می‌شود، جریان سیال ناپایدار در فضای بین دو الکترود است. پس از اعمال ولتاژ به الکترودها در هر نیم سیکل یونها به الکترود با بار مخالف نزدیک و از الکترود با بار یکسان دور می‌شوند و در اثر این جابه‌جایی سیال نیز جا-به‌جا شده و این منجر به جریان سیال ناپایدار روی سطح الکترودها و در فضای بین آنها می‌شود. اگر فرکانس میدان الکتریکی به اندازه کافی کم باشد که ذرات و یونها بتوانند جهت حرکت خود را تغییر دهند جریان سیال می‌تواند آنها را جابه‌جا کند. این جریان بسته به ویژگی‌های مایع، شرایط سوسپانسیون و شدت میدان الکتریکی تا فرکانس ۱۰ Hz می-تواند مشاهده شود. این جریان سیال قادر است ذرات را به گپ بین دو الکترود ببرد [۱۵].

شکل ۴، الگوی نشست ذرات اکسید کادمیم را در فرکانس ۱۰۰ Hz نشان می‌دهد. در این فرکانس پدیده‌ای تحت عنوان الکترواسمز متنابع که در واقع یک جریان سیال می‌باشد فعال می‌گردد. این جریان سیال اگرچه توسط میدان-های متنابع ایجاد می‌شود، پایدار است. میدان الکتریکی غیر-یکنواخت متنابع تولید شده بین میکروالکترودهای هم-صفحه، یک جریان سیال را ایجاد می‌نماید که سبب حرکت مایع از مناطق با میدان قوی در لبه‌های الکترود به سمت سطح الکترودها می‌شود و بیشترین سرعت حرکت مایع در لبه‌های گپ می‌باشد. در اثر وجود این پدیده ذرات از لبه الکترود بر روی سطح الکترود تا جایی که برآیند نیروهای وارد بر سیال صفر شود شسته شده و در همان نقطه رسوب می‌کنند. شکل نشست در این فرکانس به صورت موجی شکل می‌باشد.

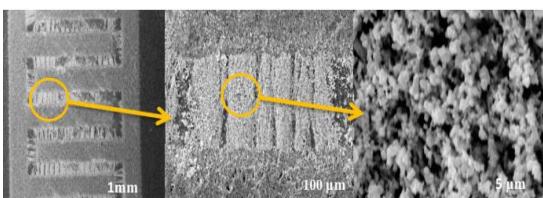


شکل ۴. الگوی نشست ذرات اکسید کادمیم بر روی الکترودهای هم-صفحه در فرکانس ۱۰۰ هرتز، ولتاژ ۳۰ و زمان ۵ پنج دقیقه.

<sup>1</sup> Dielectrophoretic Deposition (DEP)

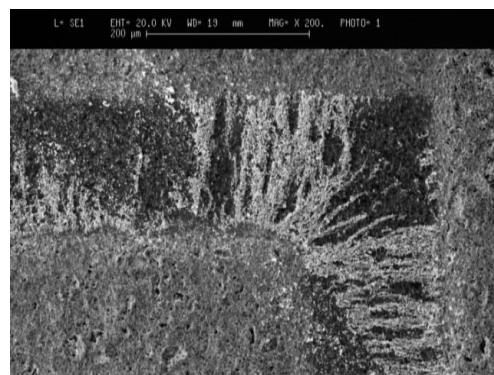
الکتریکی بر روی ذره باعث می‌شود که ذره بعدی ترجیحاً به سمت ذره قبلی متمايل شده و در نهایت به آن متصل گردد. به این ترتیب با پشت سر هم قرار گرفتن ذرات، زنجیرهای از ذرات تشکیل می‌شود. البته پذیرش این سازوکار برای ذرات فلزی محتمل‌تر به نظر می‌رسد ولی مشاهده شده است که چنین روندی برای ذرات اکسید کادمیم نیز مشهود است. گزارش چنین مشاهده‌ای در تعداد اندکی کار تحقیقاتی صورت گرفته است [۱۷]. به نظر می‌آید که نشست در محدوده فرکانسی ۱۰ کیلوهرتز انتخاب مناسبی برای پر کردن فضای بین دو الکترود باشد. در فرکانس ۱۰ کیلوهرتز ذرات در گپ از الگوی زنجیرهای شکلی تعیت می‌کنند که منجر به اتصال مناسب بین ذرات اکسید کادمیم می‌شود، بنابراین این شرایط برای ساخت حسگر می‌تواند مطلوب باشد.

**۳-۳- بررسی خواص حسگری ذرات اکسید کادمیم**  
شکل ۷ نشان‌دهنده تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از الکترود شانه‌ای پلاستیکی لایه‌نشانی شده در فرکانس ۱۰ kHz در بزرگنمایی‌های مختلف است.

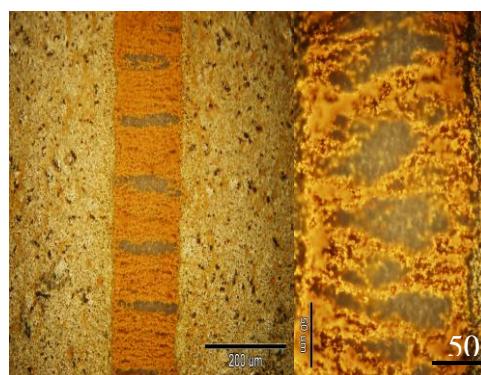


شکل ۷. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از الکترود شانه‌ای به کار رفته به عنوان حسگر گازی با بزرگنمایی‌های مختلف.

همانطور که در تصاویر شکل ۷ مشاهده می‌شود، نشست حاصل از ذرات اکسید کادمیم در فرکانس ۱۰ کیلوهرتز بدون ترک و دارای الگوهای زنجیره‌مانند بوده که در امتداد خطوط میدان قرار گرفته‌اند. علاوه بر این وجود حفرات و تخلخل در لایه تشکیل شده این امکان را برای گاز هدف فراهم می‌کند که با نفوذ به داخل لایه و امکان دسترسی به ماده حسگر بیشتری زمینه انجام واکنش‌های حسگری زیادی را به وجود آورد. مقادیر پاسخ‌دهی حسگر گاز بر پایه نانوذرات CdO در محدوده دمایی ۲۰۰-۳۰۰ °C



شکل ۵. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از تشکیل الگوهای زنجیرهای مانند اکسید کادمیم.



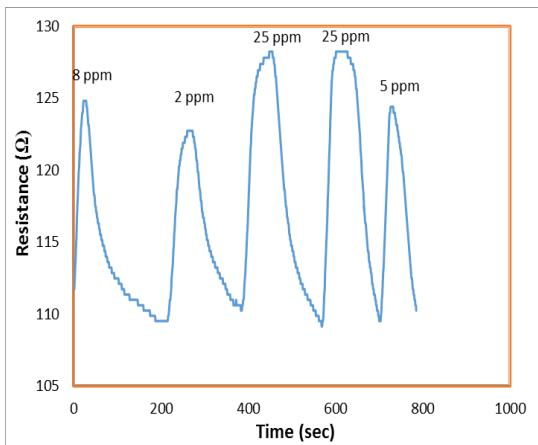
شکل ۶. تصویر میکروسکوپ نوری از الگوی نشست ذرات اکسید کادمیم در فرکانس ۱۰ کیلوهرتز

نیروی دیالکتروفورتیکی برای ذرهای کروی به صورت زیر بیان شده است [۱۶]

$$F_{DEP} = 2\pi\epsilon_m a^3 Re [K(\omega)] \nabla |E|^2$$

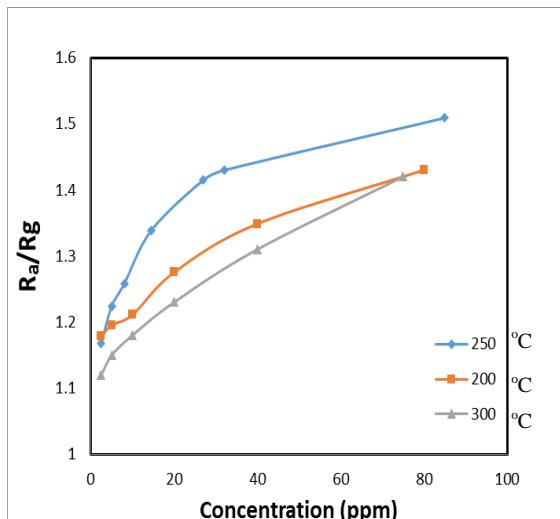
در این رابطه،  $\epsilon_m$  شعاع ذرات،  $a$  ضریب گذردهی محیط پراکنده کننده،  $Re$  گرادیان مریع میدان الکتریکی اعمالی و  $K(\omega)$  قسمت حقیقی فاکتور کلازیوس-مازوئی است.

سازوکار عمل نیروهای DEP به این صورت است که وقتی یک ذره دارای بار سطحی در داخل میدان الکتریکی غیریکنواخت متناوب قرار می‌گیرد پلاریزه می‌شود یعنی مراکز مثبت و منفی آن از هم جدا می‌شود، در این حالت دوقطبی ایجاد شده تحت تأثیر نیروی دیالکتروفورزیس به سمت نقاط پرچگالی میدان که لبه الکترود است حرکت می‌کند با رسیدن ذره به لبه الکترود و نشست در آن نقطه انحراف میدان



شکل ۹. منحنی دینامیکی پاسخ‌های حسگر برپایه اکسید کادمیم در حضور غلظت‌های مختلف گاز  $\text{NO}_2$  در دمای  $250^\circ\text{C}$ .

علاوه بر گاز اکستنده دی‌اکسید نیتروژن، میزان حساسیت و پاسخ‌دهی حسگر اکسید کادمیم نسبت به گاز احیایی CO نیز مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۱۰ میزان تغییرات حساسیت حسگر را نسبت به مقادیر مختلف گاز CO در محدوده دمایی  $200\text{--}300^\circ\text{C}$  نشان می‌دهد.

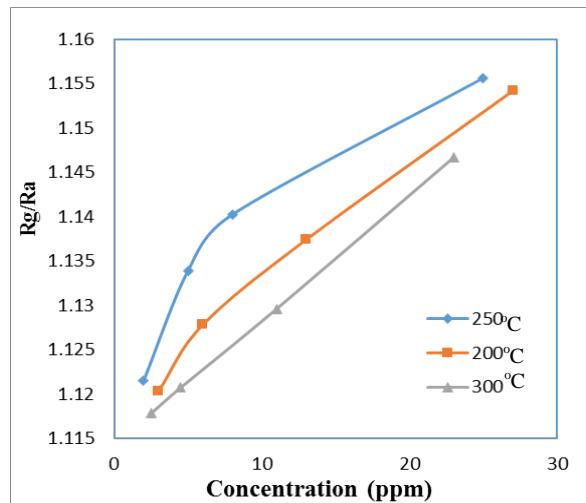


شکل ۱۰. منحنی حساسیت حسگر نسبت به مقادیر مختلف گاز در دمای‌های  $200^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$  و  $300^\circ\text{C}$ .

سازوکار عملکرد حسگر در مقابل گاز CO بدین صورت است که با دمش گاز احیایی بر روی سطح ماده حسگر، گاز هدف که همان CO است، یون اکسیژن موجود بر روی سطح اکسید کادمیم را مطابق واکنش (شماره رابطه نوشته شود) زیر جذب می‌کند [۹]



نسبت به غلظت‌های مختلف از گاز  $\text{NO}_2$  در شکل ۸ مشاهده می‌شود.



شکل ۸. منحنی تغییرات حساسیت (پاسخ‌دهی) حسگر نسبت به لحظه‌ای مختلف گاز  $\text{NO}_2$  برای محدوده دمایی  $200\text{--}300^\circ\text{C}$ .

همان‌طور که مشاهده می‌شود، میزان پاسخ‌دهی حسگر به تدریج با افزایش غلظت گاز  $\text{NO}_2$  تا حدود  $25\text{ppm}$  می‌باشد. افزایش می‌یابد از آنجایی که طبق استاندارد آمریکا [۱۸] میزان حضور گاز  $\text{NO}_2$  نباید از میزان  $25\text{ppm}$  در محیط تجاوز کند. نتایج میزان پاسخ‌دهی حسگر بر پایه اکسید کادمیم نسبت به مقادیر مختلف گاز دی‌اکسید نیتروژن نشان‌دهنده مقادیر نسبتاً قابل قبولی می‌باشد. ویژگی دیگری که از منحنی استخراج می‌شود این است که میزان حساسیت و یا پاسخ‌دهی حسگر در دمای بالاتر از  $250^\circ\text{C}$  کاهش می‌یابد. با افزایش دما انتظار می‌رود میزان حساسیت روندی صعودی داشته باشد در صورتی که مشاهده می‌شود در دمای بیشتر از  $250^\circ\text{C}$  اگرچه همان روند صعودی منحنی با غلظت وجود دارد، ولی کل منحنی در مقادیری کمتر از  $250^\circ\text{C}$  قرار می‌گیرد. به عبارت دیگر دمای  $250^\circ\text{C}$  دمایی است که در آن این حسگر بالاترین حساسیت را به گاز  $\text{NO}_2$  در تمامی مقادیر غلظتی آن دارد.

به طور کلی نتایج حاصل از آزمون‌های حسگری نشان داد که روش مورد استفاده در ساخت حسگر به دلیل داشتن پتانسیل مناسب جهت ساخت حسگر روشی کاملاً مطلوب در این زمینه می‌باشد. زیرا این روش در عین سادگی، ارزان بودن و تسريع در ساخت به دلیل قابلیت تشکیل لایه‌ای متخلخل و تشکیل زنجیره‌های از ذرات در امتداد فضای خالی بین الکترودها این امکان را فراهم می‌سازد که در حین آزمون امکان تماس سطح بیشتری از ماده حسگر با گاز هدف مهیا باشد که این خود عاملی خواهد بود که میزان پاسخ‌های بدست آمده از حسگر مورد آزمایش قابل رقابت با سایر حسگرها باشد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

بر اساس نتایج به دست آمده در این مطالعه، می‌توان نتیجه‌گیری زیر انجام داد:

۱- رفتار الکتروفورتیکی ذرات  $\text{CdO}$  در محیط استون و فرکانس  $10 \text{ KHz}$  نشان داد که ذرات قادر به تشکیل زنجیره‌های مرواریدی شکل هستند.

۲- میزان پاسخ‌دهی حسگر نسبت به گاز  $\text{NO}_2$  در محدوده دمایی  $200\text{--}300^\circ\text{C}$  با افزایش غلظت گاز افزایش یافته و بیشترین پاسخ‌های حسگر در دمای  $250^\circ\text{C}$  به دست آمد.

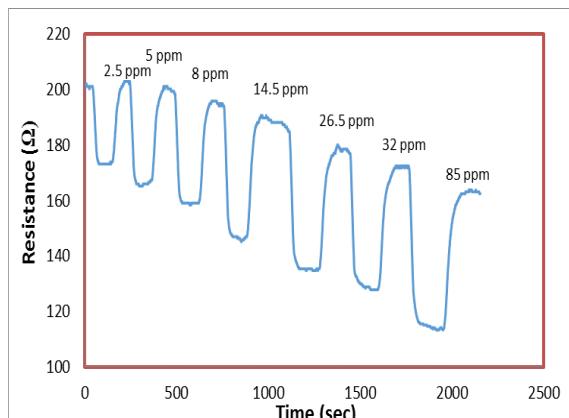
۳- پاسخ‌های دینامیکی حسگر اکسید کادمیم در دمای  $250^\circ\text{C}$  و در حضور غلظت‌های مختلف گاز  $\text{NO}_2$  نشان داد که حسگر دارای رفتار تکرارپذیر و قابل اعتمادی می‌باشد.

۴- تغییرات حساسیت حسگر نسبت به مقادیر مختلف گاز  $\text{CO}$  و در محدوده دمایی  $200\text{--}300^\circ\text{C}$  نشان دهنده افزایش پاسخ‌دهی با افزایش غلظت گاز بود و بیشینه پاسخ‌ها در دمای  $250^\circ\text{C}$  به دست آمد.

۵- پاسخ‌های دینامیکی حسگر به مقادیر مختلف گاز  $\text{CO}$  نشان دهنده رفتار نیمه‌هادی نوع n اکسید کادمیم است.

به منظور حفظ خنثایی الکترونی الکترون آزاد شده به داخل ماده حسگر بر می‌گردد و این منجر به افزایش غلظت حامل‌های بار الکتریکی و کاهش مقاومت حسگر می‌شود. این تغییرات مقاومت حسگر نشان‌دهنده حساسیت حسگر به گاز مورد نظر می‌باشد. مشاهده می‌شود که میزان پاسخ‌دهی حسگر با افزایش غلظت گاز هدف از روندی صعودی تبعیت می‌کند به طوری که این رفتار در مقادیر کم گاز  $\text{CO}$  دارای رفتار خطی می‌باشد که با افزایش غلظت گاز به مقادیر بیشتر حسگر به سمت اشباع شدن پیش می‌رود یعنی منحنی به سمت افقی شدن می‌رود، که دلیل آنرا می‌توان در کم بودن جایگاه‌های موجود بر روی سطح ماده حسگر برای واکنش با گاز هدف در مقادیر زیاد غلظت گاز هدف جستجو کرد. در مورد حساسیت این حسگر نسبت به گاز  $\text{CO}$  نیز دمای  $250^\circ\text{C}$  به عنوان دمای بھینه حاصل شد. در کار مشابهی که راج<sup>۱</sup> و همکاران [۱۹] به آن پرداخته‌اند، دمای  $250^\circ\text{C}$  دمای بھینه برای حسگرهای گازی بر پایه اکسید کادمیم برای تشخیص گاز  $\text{CO}$  معرفی شده است. در صورتی که میزان حساسیت آن حسگر نیز نسبت به حسگر مورد آزمایش به مراتب ضعیفتر است.

شکل ۱۱ پاسخ دینامیکی حسگر در دمای  $250^\circ\text{C}$  نسبت به گاز  $\text{CO}$  در محدوده غلظت ppm  $2.5\text{--}85$  نشان می‌دهد. می‌توان دریافت که حسگر نسبت به گاز  $\text{CO}$  رفتار n-type داشته است، یعنی مقاومت حسگر در حضور گاز  $\text{CO}$  نسبت به مقاومت آن در حضور گاز  $\text{N}_2$  کاهش می‌یابد.



شکل ۱۱. منحنی دینامیکی پاسخ‌های حسگر بر پایه اکسید کادمیم در حضور غلظت‌های مختلف گاز  $\text{CO}$  در دمای  $250^\circ\text{C}$ .

## مراجع

- for gas sensing applications. *J Am Ceram Soc*, 2012, 95, 1843–50
18. E.K. Heidari, C. Zamani, E. Marzbanrad, B. Raissi, S. Nazarpour, WO<sub>3</sub>-based NO<sub>2</sub> sensors fabricated through low frequency AC electrophoretic deposition, *Sens. Actuators B: Chem*, 2010, 146, 165–170.
  19. D. Sathya Raj, T. Krishnakumarb, R. Jayaprakasha, T. Prakasha, G. Leonardi, G. Neri, CO sensing characteristics of hexagonal-shaped CdO nanostructures prepared by microwave irradiation, *Sensors and Actuators B*, 2012, 172, 853–859
- R. Kondo, H. Okimura, Y. Sakai, Electrical properties of semiconductor photodiodes with semitransparent films, *Jpn. J. Appl. Phys.* 1971, 10, 1547.
- L.M. Su, N. Grote, F. Schmitt, Diffused planar InP bipolar transistor with a cadmium oxide film emitter, *Electron. Lett.* 1984, 20, 716.
- Z. Guo, M. Li, J. Liu, Highly porous CdO nanowires: preparation based on hydroxy- and carbonate-containing cadmium compound precursor nanowires, gas sensing and optical properties, *Nanotechnology*. 2008, 19, 245611.
- R.R. Salunkhe, C.D. Lokhande, Effect of film thickness on liquefied petroleum gas (LPG) sensing properties of SILAR deposited CdO thin films, *Sensors and Actuators B* 129, 2008, 129, 345–351
- R.R. Salunkhe, D.S. Dhawale, U.M. Patil, C.D. Lokhande, Improved response of CdO nanorods towards liquefied petroleum gas (LPG): Effect of Pd sensitization, *Sensors and Actuators B*. 2009, 136, 39–44
- R.R. Salunkhe, D.S. Dhawale, D.P. Dubal, C.D. Lokhande, Sprayed CdO thin films for liquefied petroleum gas (LPG) detection, *Sensors and Actuators B*. 2009, 140, 86–91
- A.S. Kamble, R.C. Pawar, N.L. Tarwal, L.D. More, P.S. Patil, Ethanol sensing properties of chemo synthesized CdO nanowires and nano walls, *Materials Letters*, 2011, 65, 1488–1491
- O.D. Velve, E.W.k, In situ assembly of colloidal particles into miniaturized biosensor, *Langmuir*, 1999, 15, 3693–3698
- C. Wei, T. Wei, Y. Liang, The separation of different conducting multi-walled carbon nanotubes by AC dielectrophoresis, *Diamond and related materials*, 2009, 18, 33–336
- J. Esmaeilzadeh, E. Marzbanrad, C. Zamani, B. Raissi, Fabrication of undoped-TiO<sub>2</sub> nanostructure-based NO<sub>2</sub> high temperature gas sensor using low frequency AC electrophoretic deposition method, *Sensors and Actuators B* 2012, 161, 401–405
- R. Riahifar, E. Marzbanrad, B. Raissi, C. Zamani, Role of substrate potential on filling the gap between two planar parallel electrodes in electrophoretic deposition, *Mater. Lett.* 2010, 64, 559–561.
- J. Esmaeilzadeh, S. Ghashghaei, P. Sowti khiabani, A, Hosseini mardi, E Marzbanrad, B. Raissi, C. Zamani, Effect of dispersant on chain formation capability of TiO<sub>2</sub> nanoparticles under low frequency electric fields for NO<sub>2</sub> gas sensing applications, *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34, 1201–1208
- Kumar S, Yoon S-H, Kim G-H. Bridging the nano gap electrodes with gold nanoparticles using dielectrophoresis technique. *Curr Appl Phys*, 2009, 9, 101–3
- Ghashghaei S, Marzbanrad E, Raissi B, Zamani C, Riahifar R. Effect of low frequency electric field parameters on chain formation of ZnO nanoparticles