

## مطالعه خواص ساختاری، نوری و حسگری گازی نانوذرات اکسید روی آلاییده با آلومینیوم، سنتز شده به روش حلال گرمایی

مریم ملکیان، محمدرضا فدوی اسلام\*، مهدی اردیانیان

دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان

(دریافت مقاله: ۹۷/۱۰/۱۲، نسخه نهایی: ۹۸/۲/۲۵)

**چکیده:** در این پژوهش، نانوذرات نیمرسانای اکسید روی آلاییده با ناخالصی آلومینیوم (AZO) با استفاده از نمک اولیه نیترات روی و عامل کمپلکس ساز اتیلن گلیکول با نسبت مولی آلومینیوم به روی ۰، ۲، ۴، ۶ و ۱۰ درصد به روش حلال گرمایی سنتز شدند. ساختار بلوری و ریختار سطح نمونه‌های تهیه شده توسط پراش سنج پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان (FESEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) بررسی شد. نتایج پراش پرتو ایکس نشان داد که نمونه‌ها دارای قله‌های ارجح مربوط به صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰) و (۱۰۳) فاز اکسید روی با ساختار بلوری ششگوشی ورتسایت هستند. با افزایش تراکم ناخالصی، جایگاه قله‌ها به سمت زاویه‌های بالاتر جابه‌جا می‌شوند، اندازه نانو بلورک‌ها روند افزایشی و ثابت‌های شبکه روند کاهشی دارند. اندازه نانو بلورک‌ها در گستره ۱۷/۵۱ تا ۲۶/۲۱ نانومتر است. تصاویر FESEM و TEM نمونه‌ها نشان دادند که افزایش درصد ناخالصی آلومینیوم باعث افزایش اندازه دانه‌ها و نانو ذرات شده است. گاف نوری نانوذرات در گستره ۲/۵ تا ۲/۷۹ eV است. با افزایش مقدار ناخالصی آلومینیوم از صفر تا ۴٪، گاف نوری به تدریج کاهش یافته و با افزایش بیشتر ناخالصی گاف نوری افزایش می‌یابد. بررسی ویژگی‌های حسگری به گاز استون در نمونه‌ی با ۴٪ ناخالصی نشان داد که بیشترین زمان پاسخ ۶۰ ثانیه برای غلظت ppm ۲۳۰۰ و کمترین زمان پاسخ ۴۲ ثانیه برای غلظت ppm ۳۶۰۰ است.

**واژه‌های کلیدی:** نانوذرات اکسید روی؛ ناخالصی آلومینیوم؛ حسگری گازی؛ حلال گرمایی.

### مقدمه

II-VI با ساختار ورتسایت، گاف مستقیم حدود ۳/۳۷ eV و انرژی پیوند اکسیتونی ۶۰ meV است [۱۲-۶]. آلایش اکسید روی با ناخالصی‌های مناسب روش مؤثری برای افزایش رسانندگی الکتریکی و شفافیت نوری آن است. آلایش سبب تغییر در ساختار نواری و ریختار می‌شود که می‌تواند نقص‌های الکتریکی را برطرف کرده و افزون بر آن با تغییر نسبت سطح به حجم ویژگی‌های حسگری گازی آن را بهبود ببخشد [۷]. آلایش ZnO با Al [۱۰-۶]، Ga [۱۳]، Co [۱۴]، Mg [۱۵]، Ce [۱۶]، Gd [۱۷]، Sr [۱۸]، Mn [۱۹]، Sn [۲۰] و Li [۲۱] گزارش شده است. آلایش اکسید روی با آلومینیوم می‌تواند ویژگی‌های فیزیکی آنرا بهبود ببخشد [۱۹، ۲۲].

در طی دو دهه گذشته، اکسیدهای رسانای شفاف چون اکسید قلع آلاییده با آنتیموان (ATO)، اکسید قلع آلاییده با ایندیم (ITO)، اکسید روی (ZnO) و اکسید روی آلاییده با آلومینیوم (AZO) از اهمیت تجاری و علمی برخوردار شده‌اند [۱]. این اهمیت به دلیل کاربرد آنها در دیودهای نورگسیل، ترانزیستورهای شفاف، قطعات اپتوالکترونیک و حسگرهای گازی است [۲-۴]. در این میان اکسید روی که یک نیمرسانای نوع n است به دلیل رسانندگی الکتریکی مناسب، تابع کار پایین، غیرسمی بودن و شفافیت نوری بالا دارای کارایی مناسبی است [۳، ۵]. این نیمرسانا از خانواده ترکیب‌های

سپس محلول به بالن منتقل و به مدت سه ساعت در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  تقطیر شد. در مرحله بعد، محلول به بشر منتقل و با گرمادهی غیرمستقیم در حمام روغن در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۷ ساعت تبخیر شد. سرانجام، باقی مانده محلول با گرمادهی مستقیم بر گرمکن در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  به مدت سه ساعت خشک شد. ماده باقی مانده در هاون شیشه‌ای پودر و در دمای  $450^{\circ}\text{C}$  به مدت دو ساعت بازپخت شد.

به منظور تعیین ساختار بلوری نمونه‌ها، الگوی پراش پرتوی X آنها با استفاده از دستگاه پراش‌سنج مدل D8 ADVANCE-BRUKER با طول موج  $0.15406$  نانو متر در گستره زاویه‌ای  $10^{\circ}$ – $70^{\circ}$  تهیه شد. ریختار سطح توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان مدل HITACHI S4160 بررسی گردید. به منظور بررسی ویژگی‌های اپتیکی از نورسنج دوپرتویی UV-Vis مدل UNICO SQ-4802 استفاده شد.

با هدف بررسی ویژگی‌های حسگری از پودر اکسید روی با  $4\%$  ناخالصی آلومینیوم قرص تهیه شد. به این منظور، از  $0.8$  گرم از نانوپودر در زیر فشار  $400$  Mpa قرصی به قطر  $12$  میلیمتر و ضخامت  $2/5$  میلی‌متر بدست آمد. سپس، به منظور تکمیل پیوند نانوذرات به هم و همچنین فراهم آمدن قابلیت برقراری جریان الکتریکی، قرص با عملیات گرمایی به مدت یک ساعت در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  بازپخت شد. برای ایجاد اتصال الکتریکی از چسب رسانا بر پایه نقره استفاده شد. نمونه پس از الکتروود گذاری، به مدت  $30$  دقیقه در دمای  $120^{\circ}\text{C}$ – $150^{\circ}\text{C}$  قرار گرفت تا اتصالات پایدار شود. سپس قرص درون محفظه‌ی بسته‌ی خلأ در فشار  $150$  Torr بر صفحه داغ قرار گرفت. برای سنجش حسگری گازی نمونه تغییرات مقاومت قرص در حضور گاز استون بررسی شد.

رسانندگی الکتریکی بدلیل کوچکتر بودن یون  $\text{Al}^{+3}$  ( $53.0 \text{ \AA}$ ) در مقایسه با یون  $\text{Zn}^{+2}$  ( $72.0 \text{ \AA}$ ) است که منجر به کاهش مقاومت الکتریکی شبکه میزبان می‌شود [۲۲–۲۴]. هر اتم آلومینیوم موجب افزودن یک الکترون اضافی نزدیک به نوار رسانش (در ترازهای ناخالصی) می‌شود که با اندک انرژی در رسانش الکتریکی میزبان شرکت می‌کند. AZO با توجه به رسانندگی الکتریکی و شفافیت نوری مناسب AZO و ارزان قیمت‌تر بودن در مقایسه با ITO می‌تواند جایگزین مناسبی برای ITO در قطعات الکترونیکی و اپتوالکترونیکی باشد [۲۳]. افزون بر آن، اکسید روی به دلیل کارایی بالا در حسگری گازی، قیمت پایین، زمان پاسخ سریع، سهولت در تولید، راندمان بالا، مصرف برق کم و قابلیت حمل و نقل آسان سبب شده است تا مورد توجه پژوهشگران قرار گیرد [۸]. ویژگی‌های حسگری گازی اکسید روی را می‌توان با آرایش آن با آلومینیوم بهبود بخشید. با توجه به بهبود ویژگی‌های الکتریکی، تغییرات مقاومت الکتریکی نمونه‌ها نیز ملموس‌تر می‌ود و تاثیر گاز بر ویژگی‌های الکتریکی به طور مشهودتر قابل اندازه‌گیری است. در این پژوهش، نانوذرات AZO به روش حلال گرمایی سنتز شده و اثر غلظت‌های مختلف آلومینیوم بر ویژگی‌های ساختاری، نوری و حسگری گازی آنها بررسی شد.

### روش آزمایش

در سنتز نمونه این پژوهش از نیترات روی  $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  مرک آلمان به عنوان پیش ماده نمک اولیه و از اتیلن گلیکول  $(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2)$  مرک آلمان جهت عامل کمپلکس ساز استفاده شد.

برای سنتز نانوذرات AZO، نخست مقادیر مناسب نیترات روی، اتیلن گلیکول و نیترات آلومینیوم (جدول ۱) در  $200^{\circ}\text{C}$  آب مقطر دوبار تقطیر حل و بر روی گرمکن با دمای  $40^{\circ}\text{C}$  به مدت  $30$  دقیقه هم زده شد تا محلول یکنواخت بدست آمد.

جدول ۱ جرم مواد اولیه برای سنتز نمونه‌های با نسبت مولی آلومینیوم به روی مختلف.

نیترات آلومینیوم (gr)	اتیلن گلیکول (gr)	نیترات روی (gr)	$\frac{[\text{Al}]}{[\text{Zn}]}$ %
۰	۳,۷۲	۱۱,۹	۰
۰,۱۷	۳,۷۲	۱۱,۹	۲
۰,۳۴	۳,۷۲	۱۱,۹	۴
۰,۵۱	۳,۷۲	۱۱,۹	۶
۰,۸۵	۳,۷۲	۱۱,۹	۱۰

## نتایج و بحث

## ویژگی‌های ساختاری

شکل ۱ طیف‌های مقایسه‌ای XRD نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. نتایج پراش پرتو ایکس نشان می‌دهند که نمونه‌ها دارای قله‌های ارجح مربوط به صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰)، (۱۰۳)، (۲۰۰)، (۱۱۲) و (۲۰۱) فاز اکسید روی با ساختار بلوری ششگوشی مطابق با کارت استاندارد JCPDS 05-0664 هستند [۲]. که با نتایج کارهای پژوهشی دیگران پیرامون نانوذرات AZO همخوانی دارد [۲، ۳، ۷-۹]. از آنجا که غلظت آلومینیوم در ترکیب کم است، یون‌های آلومینیوم در تهی‌جا‌های  $Zn^{2+}$  ناشی از نقص ساختاری شبکه جایگزین شده و ساختار بلوری تکمیل می‌شود، اما فاز مستقلى از اکسید آلومینیوم تشکیل نمی‌گردد. بنابراین در طیف‌های XRD، قله‌های مربوط به Al و ترکیب‌های اکسیدی آن دیده نمی‌شود [۳].

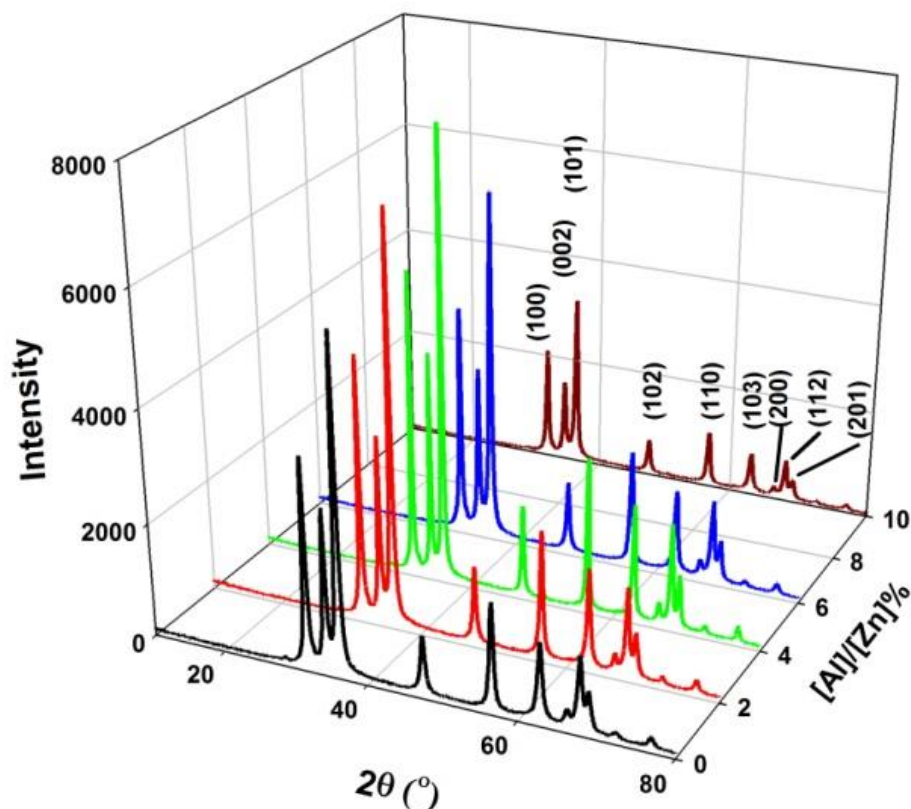
مقایسه طیف نانوذرات خالص ZnO با نمونه‌های آلیاژ یافته نشان می‌دهد که عنصر آلومینیوم بخوبی در ساختار شبکه جای گرفته است. با این وجود، شدت قله‌های ارجح در

تراکم‌های بالای ناخالصی آلومینیوم کاهش یافته است. این کاهش می‌تواند به این دلیل باشد که با افزایش ناخالصی ساختار درونی دچار تغییر می‌شود و افزون بر آن در تراکم بیشتر ناخالصی، ساختار بی‌شکل  $Al_2O_3$  تشکیل می‌شود [۲]. به طور کلی با افزایش تراکم ناخالصی، جایگاه قله‌ها به سمت زاویه‌های بالاتر جابجا می‌شوند که نشان‌دهنده کاهش اندازه یاخته یک‌ه است. این امر نتیجه کوچکتر بودن شعاع یون  $Al^{+3}$  (۰٫۵۳ nm) نسبت به یون  $Zn^{+2}$  (۰٫۷۲ nm) است [۷، ۸]. [۲۳]

اندازه نانو بلورک‌ها از رابطه‌ی شرر [۲۴]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

بدست آمد که در آن  $k = 0.94$ ،  $\beta$  پهنا در نیمه شدت قله (FWHM) و  $\theta$  زاویه پراش قله ارجح در راستاهای (۱۰۰)، (۰۰۲) و (۱۰۱) هستند. نتایج محاسبه اندازه نانوبلورک‌ها در جدول ۲ ارائه شده است. دیده می‌شود که به طور کلی با افزایش ناخالصی آلومینیوم، اندازه نانوبلورک‌ها روند افزایشی و سپس کاهشی دارد.



شکل ۱ مقایسه طیف‌های پراش پرتو ایکس نمونه‌های AZO بصورت تابعی از درصد ناخالصی Al

جدول ۲ مشخصه‌های ساختاری برآمده از بررسی الگوهای XRD نمونه‌های سنتز شده.

نمونه	hkl	2θ (°)	FWHM (°)	d (Å)	D (nm)	ثابت شبکه (a)	ثابت شبکه (c)
۰	۱۰۰	۳۱٫۷۶۲	۰٫۴۹۵	۲٫۸۱۵۰	۱۷٫۴۲	۳٫۲۵۰۶	۵٫۲۱۰۶
	۰۰۲	۳۴٫۳۹۵	۰٫۵۱۰	۲٫۶۰۵۳	۱۷٫۰۲		
	۱۰۱	۳۶٫۲۲۷	۰٫۵۵۰	۲٫۴۷۷۶	۱۵٫۸۷		
۲	۱۰۰	۳۱٫۷۸۱	۰٫۳۸۲	۲٫۸۱۳۴	۲۲٫۵۸	۳٫۲۴۸۷	۵٫۲۰۳۴
	۰۰۲	۳۴٫۴۴۴	۰٫۴۰۳	۲٫۶۰۱۷	۲۱٫۵۵		
	۱۰۱	۳۶٫۲۶۲	۰٫۴۰۹	۲٫۴۷۵۴	۲۱٫۳۴		
۴	۱۰۰	۳۱٫۷۹۵	۰٫۳۵۲	۲٫۸۱۲۲	۲۴٫۵۰	۳٫۲۴۷۳	۵٫۲۰۰۵
	۰۰۲	۳۴٫۴۶۴	۰٫۳۵۹	۲٫۶۰۰۳	۲۴٫۱۹		
	۱۰۱	۳۶٫۲۷۰	۰٫۳۹۷	۲٫۴۷۴۸	۲۱٫۹۸		
۶	۱۰۰	۳۱٫۸۳۸	۰٫۳۹۳	۲٫۸۰۸۵	۲۱٫۹۵	۳٫۲۴۳۲	۵٫۱۹۲۷
	۰۰۲	۳۴٫۵۱۷	۰٫۴۰۳	۲٫۵۹۶۴	۲۱٫۵۵		
	۱۰۱	۳۶٫۳۱۶	۰٫۴۳۱	۲٫۴۷۱۸	۲۰٫۲۵		
۱۰	۱۰۰	۳۱٫۸۳۷	۰٫۴۳۲	۲٫۸۰۸۶	۱۹٫۹۷	۳٫۲۴۳۲	۵٫۱۹۲۷
	۰۰۲	۳۴٫۵۱۷	۰٫۴۴۷	۲٫۵۹۶۴	۱۹٫۴۳		
	۱۰۱	۳۶٫۳۰۴	۰٫۴۷۳	۲٫۴۷۲۶	۱۸٫۴۵		

دیده می‌شود که با افزایش ناخالصی آلومینیوم، ثابت‌های شبکه روند کاهشی دارند که به دلیل کوچکتر بودن شعاع یون  $Al^{3+}$  ( $0.053 \text{ nm}$ ) نسبت به شعاع یون  $Zn^{2+}$  ( $0.072 \text{ nm}$ ) است [۶، ۷، ۲۵].

با توجه به طیف‌های XRD، برای تصویربرداری FESEM و TEM نمونه خالص و نمونه با ۴٪ ناخالصی انتخاب شدند. تصاویر FESEM این نمونه‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است. این تصاویر نشان می‌دهند که اندازه دانه‌ها در گستره ۵۱ تا ۷۶ نانومتر است و افزایش ناخالصی آلومینیوم تا ۴٪ باعث افزایش اندازه دانه‌ها شده است.

ثابت‌های شبکه در ساختار ششگوشی با استفاده از رابطه زیر بدست می‌آیند [۲۵]:

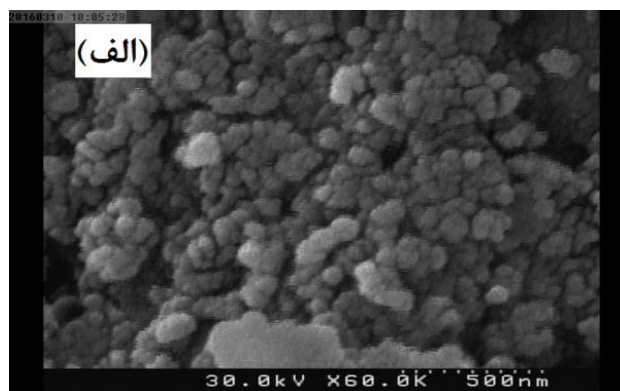
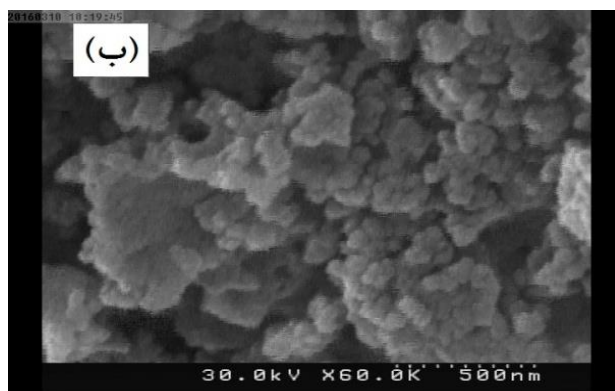
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left[ \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (۲)$$

برای صفحات بلوری (۱۰۰) و (۰۰۲)، و با استفاده از رابطه براگ ( $2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda$ ) رابطه بالا بصورت زیر ساده می‌شود:

$$a = \sqrt{\frac{4}{3} \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{100}}} \quad (۳)$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{002}} \quad (۴)$$

نتایج محاسبه ثابت‌های شبکه در جدول ۲ ارائه شده است.

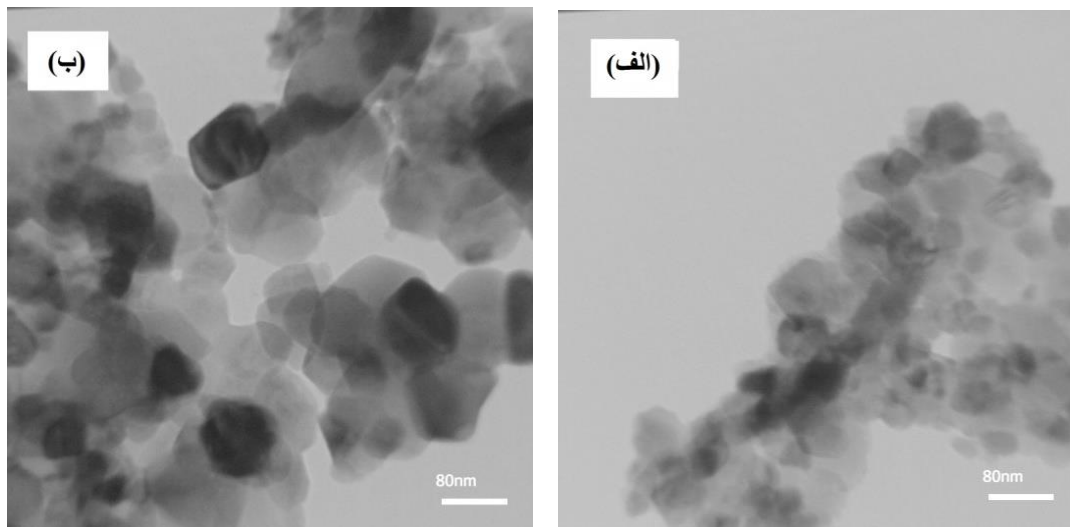


شکل ۲ تصاویر FESEM نمونه‌های (الف) خالص و (ب) با ۴٪ ناخالصی آلومینیوم.

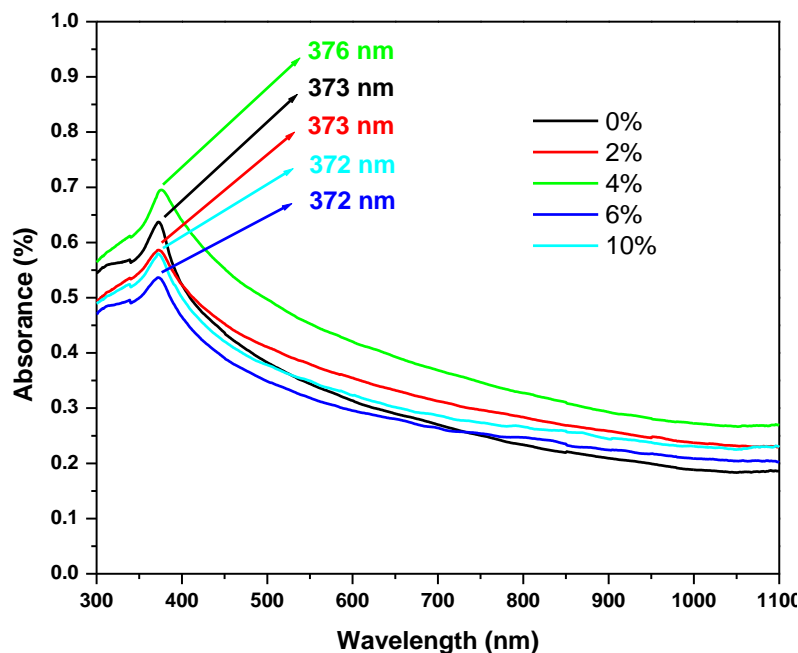
**ویژگی‌های نوری**

طیف‌های جذب نوری نانوذرات AZO در گستره‌ی طول موج-های ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر در شکل ۴ آورده شده است. لبه جذب برای نمونه‌های خالص و با ناخالصی ۰.۲٪، ۰.۴٪، ۰.۶٪ و ۱.۰٪ به ترتیب در ۳۷۳، ۳۷۳، ۳۷۶، ۳۷۲ و ۳۷۲ نانومتر دیده می‌شود که در مقایسه با لبه جذب اکسید روی حجمی (۳۸۶ نانومتر) جابه‌جایی آبی از خود نشان می‌دهند. جابه‌جایی آبی لبه جذب به اثر بریشتاین موس نسبت داده می‌شود [۳].

تصاویر TEM نمونه‌های خالص و ۰.۴٪ ناخالصی آلومینیوم در شکل ۳ نشان داده شده است. در این تصاویر ابعاد دانه‌ها در گستره ۲۰ تا ۵۰ نانومتر است. همچنین از مقایسه تصاویر TEM دیده می‌شود که اندازه نانوذرات با افزودن ناخالصی آلومینیوم افزایش یافته است. این تغییرات را می‌توان به رفع نواقص ساختاری توسط آلومینیوم و تشکیل بلورک‌های بزرگتر و نانوذرات بزرگتر نسبت داد.



شکل ۳ تصاویر TEM نمونه‌های (الف) خالص و (ب) با ۰.۴٪ ناخالصی آلومینیوم.



شکل ۴ نمودارهای جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه‌های آلائیده با درصدهای مختلف آلومینیوم.

ساختاری و تکمیل ساختار بلوری اکسید روی نسبت داد که موجب میل مقدار گاف انرژی به مقدار تناسب عنصری آن یعنی ۳/۲۷ الکترون ولت می‌شود.

**ویژگی‌های حسگری گازی**

بررسی ویژگی‌های حسگری گازی بر اساس تغییرات مقاومت قرص در حضور گاز استون با غلظت‌های ۲۳۰۰، ۲۷۰۰، ۳۲۰۰ ppm و ۳۶۰۰ در نمونه AZO با ۴٪ ناخالصی بررسی شد. از آنجا که دمای کاری حسگرهای گازی بر پایه نانوذرات اکسید روی در گستره ۳۵۰-۱۰۰ درجه سانتی‌گراد است، [۲۹] دمای کاری حسگرها ۱۵۰ °C در نظر گرفته شد. در شکل ۶ منحنی-های پاسخ کوتاه مربوط به حسگری آورده شده است. در این نمودارها، تغییرات مقاومت قرص AZO بر حسب زمان از لحظه ورود گاز استون نمایش داده شده است. چنان که دیده می‌شود، از لحظه ورود گاز مقاومت قرص روند کاهشی دارد و به یک مقدار اشباع می‌رسد. این گستره زمانی را زمان پاسخ حسگر می‌نامند [۳۰]. پس از اینکه مقاومت حسگر به حالت اشباع رسید، گاز، استون توسط پمپ خلأ از سیستم خارج شد. از لحظه خروج گاز مقاومت قرص افزایش می‌یابد و به مقدار مقاومت اولیه‌اش در خلأ باز می‌گردد. این گستره زمانی را زمان بازیابی حسگر می‌نامند.

ضریب جذب نمونه‌ها با استفاده از رابطه زیر [۲۶]:

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{t} \tag{5}$$

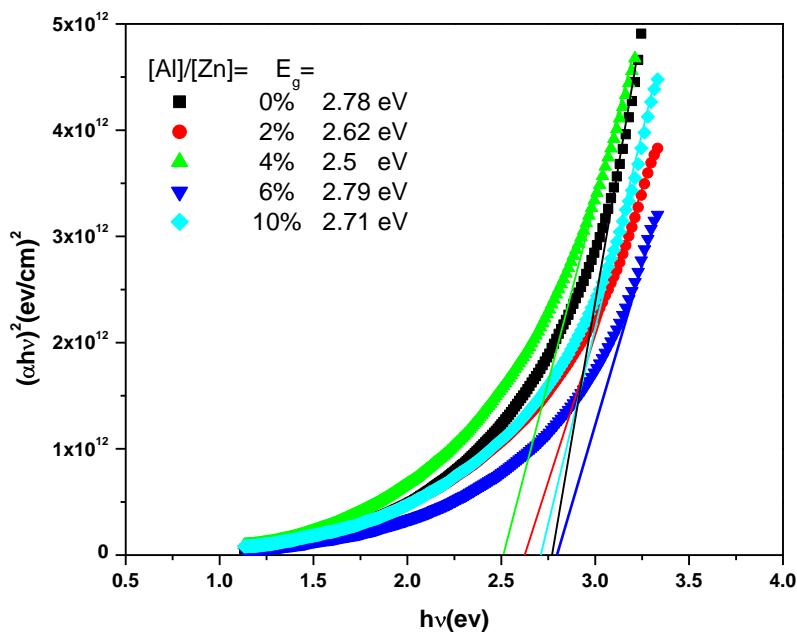
بدست آمد که در آن A جذب و t قطر متوسط نمونه مورد بررسی است.

گاف نوری نمونه‌ها با استفاده از رابطه تاوک [۲۴]:

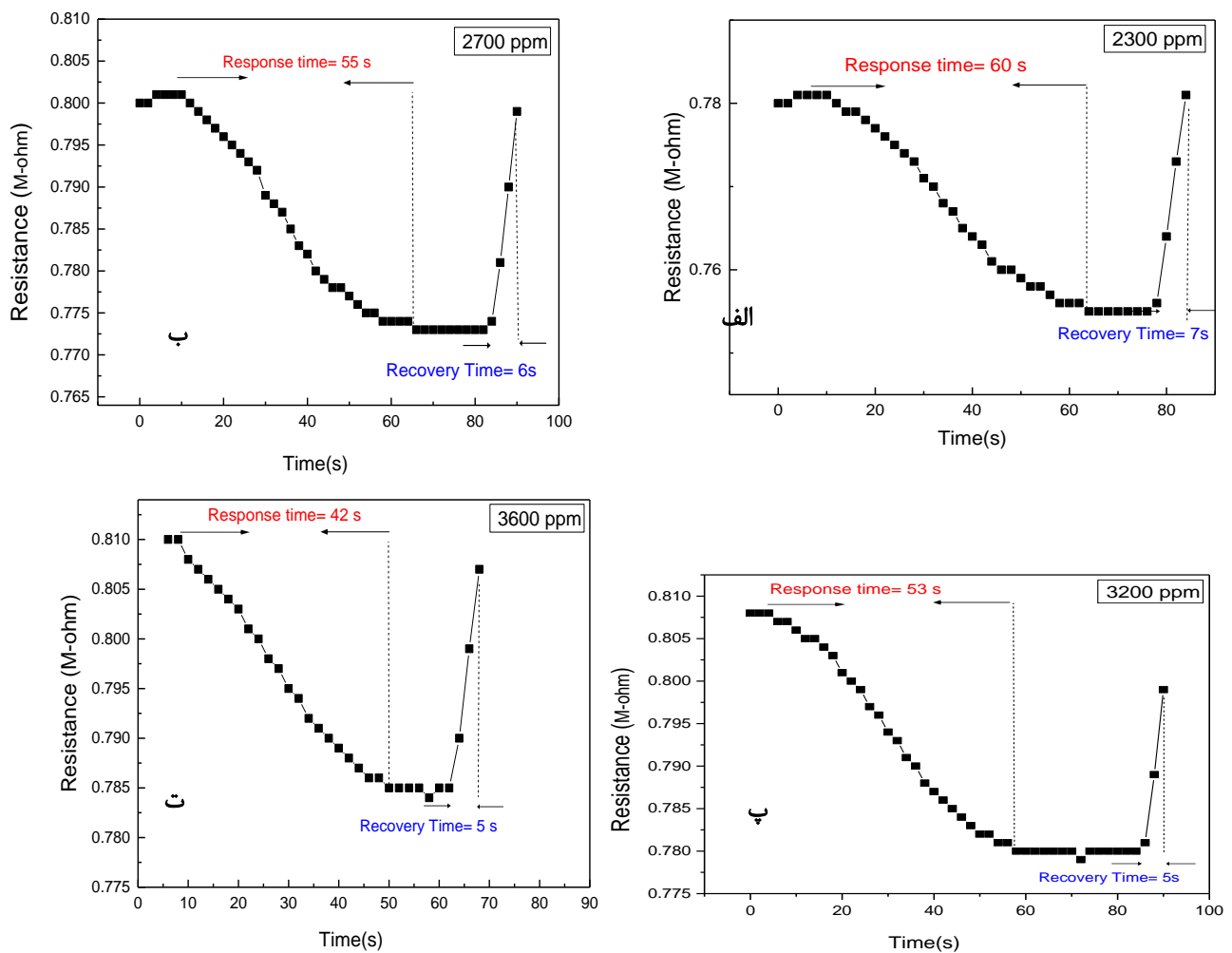
$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \tag{6}$$

بدست آمد. که در آن،  $h\nu$  انرژی فوتون و A مقداری ثابت است. گاف مستقیم نوری با برون‌یابی قسمت خطی منحنی رسم شده  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون فرودی بدست می‌آید. (شکل ۵). بیشترین و کمترین گاف نوری بترتیب برای نمونه‌های با ۶ و ۴ درصد دیده می‌شود. کمتر بودن گاف نوری نمونه‌ها نسبت به مقدار آن برای نمونه توده (حجمی) ناشی از طبیعت بسپلوری آنها است [۲۷].

با افزایش مقدار ناخالصی آلومینیوم از صفر تا ۴٪، گاف نوری به تدریج کاهش می‌یابد، زیرا آلومینیوم باعث ایجاد ترازهای ناخالصی در لبه نوار رسانش می‌شود که می‌تواند باعث جذب فوتون‌های با انرژی کمتر و در نتیجه کاهش گاف نوری می‌شود [۲۸]. افزایش گاف نوری برای غلظت‌های بیشتر ناخالصی بدلیل اثر بریشتاین موس است [۲]. تغییرات ناهماهنگ در گاف انرژی را می‌توان نتیجه چند عامل دانست. برای آرایش ۲٪، افزایش گاف انرژی را می‌توان به رفع نواقص



شکل ۵ نمودارهای  $(\alpha h\nu)^2$  نسبت به  $(h\nu)$  برای نمونه‌های با درصدهای مختلف ناخالصی آلومینیوم.



شکل ۶ زمان پاسخ و بازیابی حسگر به (الف) ۲۳۰۰ ppm، (ب) ۲۷۰۰ ppm، (پ) ۳۲۰۰ ppm و (ت) ۳۶۰۰ ppm گاز استون در دمای کار ۱۵۰°C.

حسگرهای گازی نانوساختار پاسخ سریع آنها به حضور گاز استون قرار می‌گیرند، اکسیژن‌های سطحی با هیدروژن و اکسید می‌دهند و در نتیجه الکترون‌هایی که توسط آنیون‌های اکسیژن به دام افتاده بودند به اکسید فلزی بازگشته و منجر به کاهش مقاومت نیم‌رسانا می‌شوند. با توجه به شکل ۶ دیده می‌شود که با افزایش غلظت گاز تا یک غلظت آستانه، مقاومت حسگر به حالت اشباع رسیده و پس از آن با افزایش بیشتر غلظت گاز، حساسیت حسگر تغییر قابل توجهی نکرده است. چنان که دیده می‌شود، با افزایش غلظت گاز ورودی زمان پاسخ حسگر کاهش یافته است، به طوری که بیشترین زمان پاسخ ۶۰ ثانیه برای غلظت ۲۳۰۰ ppm و کمترین زمان پاسخ ۴۲ ثانیه برای غلظت ۳۶۰۰ ppm، ۵ ثانیه بود که نشان دهنده احیا یا بازیابی سریع حسگر در غیاب گاز است.

#### برداشت

نتایج بررسی الگوهای XRD نشان داد که نمونه‌های AZO دارای ساختار بلوری ششگوشی هستند. با افزایش تراکم ناخالصی، جایگاه قله‌ها به سمت زاویه‌های بالاتر جابه‌جا می-

شود. هنگامی که اکسیدهای فلزی مانند AZO در معرض گاز استون قرار می‌گیرند، اکسیژن‌های سطحی با هیدروژن و اکسید می‌دهند و در نتیجه الکترون‌هایی که توسط آنیون‌های اکسیژن به دام افتاده بودند به اکسید فلزی بازگشته و منجر به کاهش مقاومت نیم‌رسانا می‌شوند. با توجه به شکل ۶ دیده می‌شود که با افزایش غلظت گاز تا یک غلظت آستانه، مقاومت حسگر به حالت اشباع رسیده و پس از آن با افزایش بیشتر غلظت گاز، حساسیت حسگر تغییر قابل توجهی نکرده است. چنان که دیده می‌شود، با افزایش غلظت گاز ورودی زمان پاسخ حسگر کاهش یافته است، به طوری که بیشترین زمان پاسخ ۶۰ ثانیه برای غلظت ۲۳۰۰ ppm و کمترین زمان پاسخ ۴۲ ثانیه برای غلظت ۳۶۰۰ ppm بدست آمده است. از آنجا که مهم‌ترین ویژگی

- [6] Xiaofei Lu, Yongsheng Liu, Xiaodong Si, Yulong Shen, Wenyong Yu, Wenli Wang, Xiaojing Luo, Tao Zhou, "Temperature-dependence on the structural, optical, and magnetic properties of Al-doped ZnO nanoparticles", *Optical Materials* 62 (2016) 335-340.
- [7] Ahmad Echresh, Morteza Zargar Shoushtari, "Synthesis of Al-doping ZnO nanoparticles via mechanochemical method and investigation of their structural and optical properties", *Materials Letters* 109 (2013) 88-91.
- [8] Ran Yoo, Sungmee Cho, Min-Jung Song, Wooyoung Lee, "Highly sensitive gas sensor based on Al-doped ZnO nanoparticles for detection of dimethyl methylphosphonate as a chemical warfare agent stimulant", *Sensors and Actuators B* 221 (2015) 217-223.
- [9] Chen K.J., Fang T.H., Hung F.Y., Ji L.W., Chang S.J., Young S.J., Hsiao Y.J., "The crystallization and physical properties of Al-doped ZnO nanoparticles", *Applied Surface Science* 254 (2008) 5791-5795.
- [10] Thanka Rajan S., Subramanian S., Nanda Kumar A.K., Jayachandran M., Ramachandra Rao M.S., "Fabrication of nanowires of Al-doped ZnO using nanoparticle assisted pulsed laser deposition (NAPLD) for device applications", *Journal of Alloys and Compounds* 584 (2014) 611-616.
- [11] Saraf N., Hasanpour A., Hashemizadeh-Aghda S. A., Akhond A., "Investigation of room temperature ferromagnetic behavior in Mn doped ZnO nanoparticles, NW of Iran (in Persian)", *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy* 23 (2015) 383-388.
- [12] zarghr-shoshtari M., Pour-moghaddam A., Farbod M., "Fabrication and study of structural, optical and magnetic properties of Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O nanoparticles, NW of Iran (in Persian)", *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy* 24 (2016) 309-316.
- [13] Yuan-Qing Li, Kang Yong, Hong-Mei Xiao, Wang-Jing Ma, Guang-Lei Zhang, Shao-Yun Fu, "Preparation and electrical properties of Ga-doped ZnO nanoparticles by a polymer pyrolysis شوند، اندازه نانو بلورکها، اندازه دانه‌ها و اندازه نانوذرات روند افزایشی و ثابت‌های شبکه روند کاهشی دارند. کاف نوری نانوذرات در گستره ۲/۵ تا ۲/۷۹ eV بدست آمد. همچنین زمان بازیابی نیز با افزایش غلظت گاز استون کاهش یافت، بطوریکه در کمترین غلظت گاز (۲۳۰۰ ppm)، ۷ ثانیه و در بیشترین غلظت گاز (۳۶۰۰ ppm)، ۵ ثانیه بود، که نشان می‌دهد که حسگر در غیاب گاز به سرعت احیا یا بازیابی می‌شود. یکی از دستاوردهای مهم این پژوهش ساخت حسگر با زمان پاسخ بسیار سریع در حد چند ثانیه است.
- مراجع**
- [1] Gholizadeh A., Tajabor N., Alinejad M. R., "Influence of N<sub>2</sub>- and Ar-ambient annealing on the physical properties of SnO<sub>2</sub>: Co transparent conducting films prepared by spray pyrolysis technique", *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy* 16 (2009) 664-675.
- [2] Xinjuan Zhang, Yu Chen, Sheng Zhang, Caiyu Qiu, "High photocatalytic performance of high concentration Al-doped ZnO nanoparticles", *Separation and Purification Technology* 172 (2017) 236-241.
- [3] Jianping Deng, Minqiang Wang, Wei Ye, Junfei Fang, Pengchao Zhang, Yongping Yang, Zhi Yang, "CdS/CdSe-sensitized solar cell based on Al-doped ZnO nanoparticles prepared by the decomposition of zinc acetate solid solution", *Solid-State Electronics* 127 (2017) 38-44.
- [4] Hasanpour A., Niyayifar M., Asan M., Amighiyan J., "Preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ZnO core-shell nanopowders and comparison of their magnetic and optical Properties, NW of Iran (in Persian)", *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy* 20 (2012) 759-766.
- [5] Naderi M., zargarshoshtari M., kazeminejad I., "Investigation of precursor solution concentration effect on morphology and optical properties of zinc oxide nanorods for polymer solar cells application, NW of Iran (in Persian)", *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy* 25 (2018) 885-894.



- [21] Ardyanian M., Sedigh N., "Heavy lithium-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis method", Bull. Mater. Sci. 37 (2014) 1309–1314.
- [22] Noriya Izu, Kazuhiko Shimada, Takafumi Akamatsu, Toshio Itoh, Woosuck Shin, Kentaro Shiraishi, Taketoshi Usui, "Polyol synthesis of Al-doped ZnO spherical nanoparticles and their UV-vis-NIR absorption properties", Ceramics International 40 (2014) 8775–8781.
- [23] Giovannelli F., Ngo Ndimba A., Diaz-Chao P., Motelica-Heino M., Raynal P.I., Autret C., Delorme C., "Synthesis of Al doped ZnO nanoparticles by aqueous co-precipitation", Powder Technology 262 (2014) 203–208.
- [24] Haoyang Wu, Mingli Qin, Aimin Chu, Zhiqin Cao, Pengqi Chen, Ye Liu, Xuanhui Qu, "Effect of urea on the synthesis of Al-doped ZnO nanoparticle and its adsorptive properties for organic pollutants", Materials Research Bulletin. 75 (2016) 78–82.
- [25] Suwanboon S., Amornpitoksuk P., Haidoux A., Tedenac J.C., "Structural and optical properties of undoped and aluminium doped Zinc oxide nanoparticles via precipitation method at low temperature", Journal of Alloys and Compounds 462 (2008) 335–339.
- [26] Fadavieslam M. R., Azimi-Juybari H., Marashi M., "Dependence of O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> flow rate and deposition time on the structural, electrical and optical properties of SnO<sub>2</sub> thin films deposited by atmospheric pressure chemical vapor deposition (APCVD)", J Mater Sci: Mater Electron. 27 (2016) 921–930.
- [27] Yılmaz S., Atasoy Y., Tomakin M., Bacaksız E., "Comparative studies of CdS, CdS:Al, CdS:Na and CdS:(Al:Na) thin films prepared by spray pyrolysis", Superlattices and Microstructures 88 (2015) 299–307.
- [28] Muthukumaran S., Gopalakrishnan R., "Structural, FTIR and photoluminescence studies of Cu doped ZnO nanopowders by co-precipitation method", Opt. Mater 34 (2012) 1946–1953.
- [29] Yang H.M., Ma S.Y., Jiao H.Y., Chen Q., Lu Y., Jin W.X., Li W.Q., Wang T.T., "method", Materials Letters Vol. 64, pp. 735–1737, 2010.
- [14] Darshan Sharma, Ranjana Jha, "Transition metal (Co, Mn) co-doped ZnO nanoparticles: Effect on structural and optical properties", Journal of Alloys and Compounds 698 (2017) 532–538.
- [15] Mohd. Arshad, Mohd Meenhaz Ansari, Arham S. Ahmed, Pushpendra Tripathi, S.S.Z. Ashraf, A.H. Naqvi, Ameer Azam, "Band gap engineering and enhanced photoluminescence of Mg doped ZnO nanoparticles synthesized by wet chemical route", Journal of Luminescence 161 (2015) 275–280.
- [16] Jihui Lang, Jiaying Wang, Qi Zhang, Xiuyan Li, Qiang Han, Maobin Wei, Yingrui Sui, Dandan Wang, Jinghai Yang, "Chemical precipitation synthesis and significant enhancement in photocatalytic activity of Ce-doped ZnO nanoparticles", Ceramics International 42 (2016) 14175–14181.
- [17] Vijayaprasath G., Murugan Y., Hayakawa G., Ravi "Optical and magnetic studies on Gd doped ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitation method", Journal of Luminescence 178 (2016) 375–383.
- [18] Pradeev Raj K., Sadaiyandi K., Kennedy A., Thamizselvi R., "Structural, optical, photoluminescence and photocatalytic assessment of Sr-doped ZnO nanoparticles", Materials Chemistry and Physics 183 (2016) 24–36.
- [19] Qianqian Gao, Yuqiang Dai, Chengbo Li, Liguang Yang, Xianchang Li, Chaojun Cui, "Correlation between oxygen vacancies and dopant concentration in Mn-doped ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitation technique", Journal of Alloys and Compounds 684 (2016) 669–676.
- [20] Ardyanian M., Moeini M., Azimi Juybari H., "Thermoelectric and photoconductivity properties of zinc oxide-tin oxide binary systems prepared by spray pyrolysis", Thin solid Films 552 (2014) 39–45.

[30] Salar Pourteimoor, Hamid Haratizadeh, "Performance of a fabricated nanocomposite-based capacitive gas sensor at room temperature", J Mater Sci: Mater Electron 28 (2017) 18529–18534.

Jiang X.H., Qiang Z., Chen H., "Synthesis of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> hollow spheres by a template route for high-performance acetone gas sensor", Sensors and Actuators B 245 (2017) 493–506.