

## مروری بر حسگرهای گازی مقاومتی بر پایه اکسیدهای فلزی نیمه‌رسانا

علی میرزائی\* و هومان شکراللهی

دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز

(دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۷/۶ - دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۱/۱۰/۲۸)

**چکیده-** امروزه صنعتی شدن جوامع و بهبود کیفیت زندگی با مشکلاتی همچون آلودگی هوا و آلودگی‌های زیست‌محیطی همراه شده است؛ بنابراین، حسگرهای گازی به‌طور گسترده‌ای به‌منظور تشخیص گازها و بخارهای سمی و خطرناک در کاربردهای مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند. از بین حسگرهای گازی مختلف، حسگرهای گازی مقاومتی بر پایه اکسیدهای فلزی نیمه‌رسانا که اساس کار آنها بر مبنای تغییرات مقاومت حسگر در حضور گاز هدف است، از جمله محبوب‌ترین انواع حسگرهای گازی هستند. این حسگرها دارای پاسخ حسگری مناسب، زمان پاسخ و زمان بازیابی کوتاه، پایداری فیزیکی و شیمیایی بالا و قیمت پایین هستند. در این مقاله مروری حسگرهای گازی مقاومتی بر پایه اکسیدهای فلزی نیمه‌رسانا مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرند. جنبه‌های مختلف ساخت، سازوکار تشخیص گاز، روش‌های بهبود خواص حسگری و روش‌های کاهش مصرف انرژی در این حسگرها توضیح داده می‌شوند. این مقاله به‌گونه‌ای تنظیم و نوشته شده است که مفاهیم پایه و اساسی را برای علاقه‌مندان ورود به این حوزه فراهم کند.

**واژه‌های کلیدی:** حسگر گازی، سازوکار تشخیص گاز، اکسید فلزی، نیمه‌رسانا، گاز سمی.

### ۱- مقدمه

تا ۴۰ هزار نفر به دلیل مشکلات مربوط به آلودگی هوا دچار مرگ زودهنگام شدند [۳]. درواقع مرگ‌ومیر ناشی از آلودگی هوا چهارمین عامل ریسک مرگ‌ومیر در میان انسان‌ها پس از فشارخون بالا، مصرف دخانیات و رژیم غذایی نامناسب است [۴]. همچنین حدود ۱۲ درصد از مرگ‌ومیرها در سال ۲۰۱۹ ناشی از آلودگی هوا بوده‌اند [۴]. علاوه بر این، آلودگی شدید هوا می‌تواند سبب بروز مشکلاتی در سیستم تنفسی انسان شود که این امر سبب سهولت ابتلا به بیماری‌هایی همچون کووید-۱۹ می‌شود [۵]. مهم‌ترین گازهای آلاینده هوا، اکسیدهای

اگرچه پیشرفت روزافزون اقتصاد و صنعت در کشورهای درحال توسعه و نیز کشورهای توسعه‌یافته ثمرات بسیاری را برای مردم این کشورها به ارمغان آورده است ولی از طرف دیگر سبب آلودگی هوا، آلودگی زیست‌محیطی و دیگر انواع آلودگی‌ها شده است که این امر به نوبه خود منجر به بروز مشکلات تنفسی و بیماری‌های مختلف برای انسان‌ها شده است [۱ و ۲]. به‌عنوان مثال در سال ۲۰۰۷، در کشور چین که به‌سرعت درحال توسعه صنعتی و اقتصادی است، حدود ۳۵۰

\*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: mirzaei@sutech.ac.ir

آن‌ها توسط انسان ممکن نیست. علاوه بر این، انسان نمی‌تواند همواره و در همه مکان‌ها حضور فیزیکی داشته باشد تا بتواند حضور یک گاز سمی را تشخیص دهد؛ بنابراین برای تشخیص سریع و به‌موقع گازها نیاز به ابزاری است که بتواند حضور گاز را به‌سرعت و با دقت بالایی تشخیص دهد [۱۲].

معادن زغال‌سنگ یکی از اولین مکان‌هایی بودند که نیاز به وسیله‌ای برای تشخیص گاز در آن‌ها احساس شد [۱۳]. یکی از اولین روش‌ها برای تشخیص گازها استفاده از نور شعله بود. فقدان اکسیژن سبب کم‌سو و یا حتی خاموش شدن شعله می‌شد، درحالی‌که افزایش شدت شعله نشان‌دهنده وجود اتمسفر غنی از متان یا اکسیژن بود. علاوه بر این، هنگامی‌که شعله در معرض برخی گازها قرار می‌گرفت رنگ آن تغییر می‌کرد. متأسفانه وجود شعله گاهی اوقات باعث ایجاد آتش‌سوزی و یا انفجار در معدن می‌شد که بعدها ایمنی آن توسط قرار دادن آن در یک محفظه مخصوص تا حدودی افزایش یافت. روش دیگر برای تشخیص وجود گازها، به‌ویژه گاز مونوکسید کربن، استفاده از حیوانات خونگرم کوچک در معدن بود که ایده آن به متخصص فیزیولوژی اسکاتلندی جان اسکات هالدین بازمی‌گردد. در بین حیوانات مختلف، قناری بیشترین حساسیت را به وجود گاز مونوکسید کربن دارد و بنابراین به این منظور در معدن زغال‌سنگ از قناری‌ها استفاده می‌شد. قناری‌ها حدود ۲۰ دقیقه قبل از انسان تحت تأثیر اثرات ناشی از گاز مونوکسید کربن قرار می‌گیرند. آن‌ها در حضور گاز مونوکسید کربن به‌سرعت و پس از پریدن‌های نامنظم و بی‌هدف در داخل قفس بی‌حال شده و در صورت وجود مقادیر زیاد از این گاز می‌میرند [۱۳].

در آغاز قرن بیستم میلادی چندین حادثه غرق‌شدگی برای کشتی‌های حاوی نفت و گازوئیل رخ داد که ناشی از انفجار گاز در مخازن ذخیره نفت و گازوئیل آن‌ها بود [۱۴]. به دنبال این حوادث، اولیور جانسون اولین حسگر گاز قابل‌حمل را در سال ۱۹۲۷ ابداع کرد که اساس آن بر احتراق کاتالیزوری گازهای قابل اشتعال روی یک رشته پلاتین گرم شده بود که

گوگرد، اکسیدهای نیتروژن، گاز اوزون، مونوکسید کربن و ترکیبات آلی فرار<sup>۱</sup> هستند [۶]. به‌طورکلی ترکیبات آلی فرار، ترکیبات آلی با نقطه‌جوش پایین و فشار بخار بالا هستند و اتانول، تولوئن، بنزن، استون، فرمالدئید و زیلن برخی از مهم‌ترین ترکیبات آلی هستند [۷]. علاوه بر آلودگی هوا، گرمایش زمین به‌واسطه فعالیت‌های انسانی و انتشار گازهای گلخانه‌ای موجب خطرات بسیاری برای سلامت انسان‌ها و چالش‌های زیست‌محیطی شده است [۸]. مهم‌ترین گازهای گلخانه‌ای دی‌اکسید کربن، متان، اکسید نیتروژن، کلروفلوروکربن، هیدروکلروفلوروکربن، هیدروفلوروکربن، پرفلوروکربن، هگزاfluorاید گوگرد و تری‌fluorاید نیتروژن هستند [۹]. منظور از حد آستانه یک گاز، بیشترین غلظت گاز به مدت هشت ساعت است بدون آنکه اثرات منفی روی سلامت انسان داشته باشد. حد آستانه برای گازهای مونوکسید کربن، دی‌اکسید نیتروژن و دی‌هیدروژن سولفید به ترتیب ۵۰، ۳ و ۱۰ ppm<sup>۲</sup> است [۱۰]؛ بنابراین نیاز به وسیله‌ای برای تشخیص این مقادیر بسیار کم از گازهای سمی و خطرناک بسیار ضروری است. درواقع تشخیص سریع و به‌موقع گازهای سمی و آلاینده، ترکیبات آلی فرار یا گازهای گلخانه‌ای و همچنین گازهای قابل اشتعال و انفجار همچون هیدروژن [۱۱]، می‌تواند راهکاری برای حذف یا کاهش آلودگی و یا به حداقل رساندن اثرات زیان‌بار آن‌ها روی انسان و طبیعت باشد. به‌منظور تشخیص گازهای مختلف، ابزارهای مختلفی وجود دارد و حسگرهای گازی یکی از بهترین ابزارها برای این منظور هستند.

## ۲- تاریخچه و کاربرد حسگرهای گازی مقاومتی

سیستم بویایی انسان بسیار قوی، پیچیده و دارای چندین میلیون گیرنده بویایی است؛ بنابراین به سهولت قادر به تشخیص گستره وسیعی از بوها و گازها در کسری از ثانیه است. به‌هرحال برخی از گازها همچون مونوکسید کربن بدون بو، مزه و رنگ هستند و توسط انسان قابل تشخیص نیستند. همچنین هنگامی‌که غلظت برخی از گازها بسیار کم باشد، امکان تشخیص به‌موقع

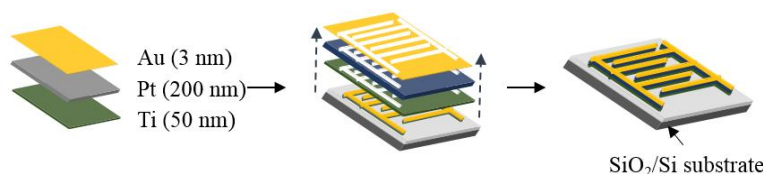
تشخیص گازها در محیط زیست [۲۵] و سیستم تهویه اتومبیل [۲۶]، مورد استفاده قرار می گیرند.

### ۳- طراحی و ساخت حسگرهای گازی مقاومتی بر پایه اکسید فلزی

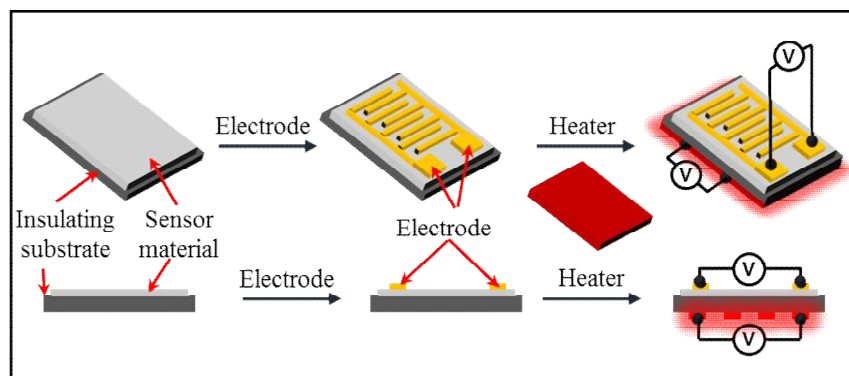
امروزه حسگرهای گازی متنوعی همچون حسگرهای گازی نوری [۲۷]، حسگرهای گازی الکتروشیمیایی [۲۸]، حسگرهای گازی امواج سطحی آکوستیک [۲۹]، حسگرهای گازی خازنی [۳۰] و حسگرهای رسانش حرارتی [۳۱]، ارائه شده اند که هر یک دارای مزایا و معایب مربوط به خود هستند. در بین این حسگرها، حسگرهای مقاومتی بر پایه اکسیدهای فلزی نیمه رسانا به دلیل پاسخ گازی بالا، زمان پاسخ و زمان بازیابی کوتاه، پایداری فیزیکی و شیمیایی بالا، قیمت ارزان، اصول اندازه گیری و کارکرد به نسبت ساده و در نهایت اندازه بسیار کوچک و قابلیت حمل و نقل، از محبوبیت بسیار بالایی برخوردار هستند [۳۲]. با انتخاب مناسب ماده حسگر و طراحی صحیح، این حسگرها می توانند غلظت های بسیار کم از گاز هدف در محدوده های  $4 \text{ ppb}$  و حتی  $5 \text{ ppt}$  را تشخیص دهند [۳۳ و ۳۴].

این حسگرها معمولاً به دو صورت لوله ای و صفحه ای ساخته می شوند. در هر دو حالت از یک ماده عایق که معمولاً از جنس آلومینا و یا سیلیسیوم که روی آن اکسید سیلیسیوم رشد داده شده است، به عنوان زیرلایه استفاده می شود. نوع لوله ای، به شکل یک استوانه توخالی کوچک و نوع صفحه ای، به شکل یک صفحه مسطح است. آلومینا به طور خاص دارای ضریب انبساط حرارتی پایین، رسانش حرارتی بالا، استحکام مکانیکی خوب و ارزان قیمت است و بنابراین معمولاً به عنوان انتخاب اول به عنوان زیرلایه برای ساخت حسگر گازی مورد استفاده قرار می گیرد [۳۵]. با توجه به انواع زیرلایه های مورد استفاده برای ساخت حسگر گازی، حسگرهای گازی را می توان به حسگرهای گازی انعطاف پذیر و غیرقابل انعطاف (سخت) تقسیم کرد. حسگرهای گازی غیرقابل انعطاف، که در حال حاضر رایج ترین نوع هستند، روی زیرلایه های سفت و سخت ساخته

باعث افزایش دما نسبت به یک رشته فیلامنت مرجع می شد. این حسگر به طور موفقیت آمیزی برای جلوگیری از انفجار سوخت در مخازن ذخیره سازی تانکرهای نفت و گازوئیل مورد استفاده قرار گرفت [۱۴]. در سال ۱۹۵۳ براتین و باردین در آزمایشگاه الکترونیک بل مشاهده کردند که خواص الکتریکی ژرمانیوم تحت تأثیر اتمسفر اطراف آن تغییر می کند و این مشاهده جرقه ای برای دانشمندان دیگر برای ساخت اولین حسگرهای گازی مقاومتی شد [۱۵]. در دهه ۶۰ میلادی انفجارهای ناشی از گاز مایع<sup>۳</sup> در ژاپن افزایش یافت و دانشمندان به دنبال راه حلی برای کاهش این نوع انفجارها بودند [۱۶]. در سال ۱۹۶۲، سیاما در ژاپن توانست اولین حسگر گازی مقاومتی بر مبنای اکسید روی را برای تشخیص گازهای همچون تولوئن، پروپان و بنزن ابداع کند. پاسخ این حسگر نسبت به گاز پروپان حدود ۱۰۰ مرتبه از پاسخ حسگرهای رسانش حرارتی که در آن زمان استفاده می شد، بزرگ تر بود [۱۷]. به دنبال آن تاگوچی از کشور ژاپن توانست اولین حسگر گازی را با استفاده از اکسید قلع به صورت تجاری روانه بازار کند [۱۸]. پس از آن انواع مختلف اکسیدهای فلزی نیمه رسانا به منظور ساخت این نوع حسگرها به طور گسترده مورد مطالعه و بررسی قرار گرفتند. در این نوع از حسگرها که بیشتر از اکسیدهای فلزی نیمه رسانا ساخته می شوند، مقاومت حسگر در حضور گاز هدف تغییر محسوسی می کند. به دلیل حساسیت بسیار بالاتر نسبت به حسگرهای کاتالیزوری که در آن زمان استفاده می شدند و نیز مقرون به صرفه بودن، به سرعت از محبوبیت بسیار بالایی برخوردار شدند. امروزه حسگرهای گازی مقاومتی بر پایه اکسیدهای فلزی نیمه رسانا به طور گسترده ای برای تشخیص ۱۵۰ نوع گاز مختلف مورد استفاده قرار می گیرند [۱۹]. این حسگرها توسط شرکت های مختلفی به صورت تجاری ساخته می شوند [۲۰]. حسگرهای مقاومتی برای ساخت بینی الکترونیکی [۲۱]، تشخیص زودهنگام بیماری از طریق آنالیز هوای بازدم [۲۲]، تشخیص گازهای سمی در معادن [۲۳]، تشخیص گازهای سمی در صنایع غذایی [۲۴]،



شکل ۱- طرحواره‌ای از چگونگی ترتیب اعمال الکترودها روی سطح زیرلایه (برگرفته از [۴۳]) (رنگی در نسخه الکترونیکی)

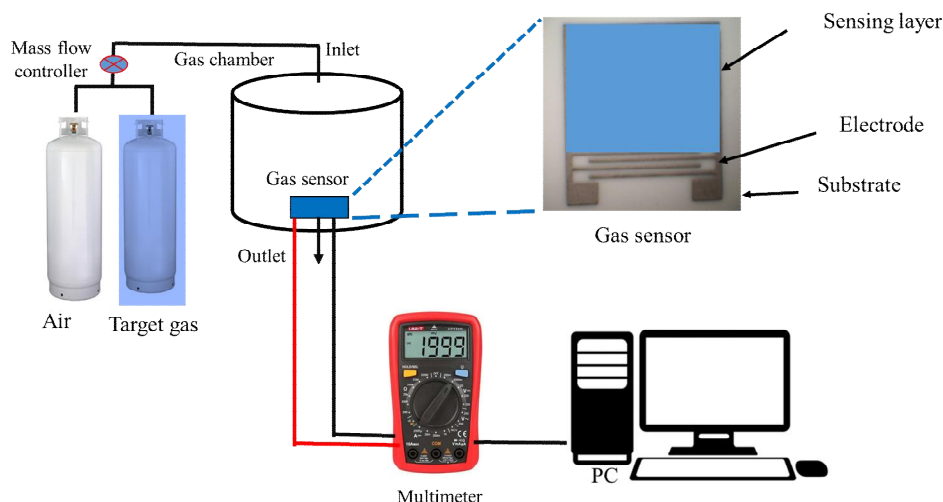


شکل ۲- طرحواره یک از حسگر گازی مقاومتی بر پایه اکسید فلزی نیمه‌رسانا (رنگی در نسخه الکترونیکی)

حسگری روی آن قرار بگیرند. یک روش معمول برای اعمال الکترودها استفاده از روش کندوپاش<sup>۱</sup> است. در این روش می‌توان با قرار دادن یک ماسک فلزی روی زیرلایه، الگوی الکترودها موردنظر را از طریق روش کندوپاش ایجاد کرد. ضخامت الکترودها می‌تواند تا حدود ۲۰۰ نانومتر باشد. الکترودها می‌توانند از جنس طلا، پلاتین و یا آلیاژ نقره-پالادیوم باشند. گاهی اوقات به منظور بهبود چسبندگی با سطح زیرلایه از یک لایه تیتانیوم نیز استفاده می‌شود. در شکل (۱) طرحواره‌ای از چگونگی ترتیب اعمال الکترودها روی سطح زیرلایه، نشان داده شده است. علاوه بر وجود زیرلایه و لایه حسگری اغلب لازم است که حسگر تا دمای موردنظر گرم شود. گرم کردن حسگر می‌تواند از طریق اعمال یک ولتاژ به یک سیم نسوز با مقاومت بالا همچون نیکروم که در درون حسگرهای استوانه‌ای تعبیه شده است و به میکروگرم‌کن معروف است، انجام گیرد. در حسگرهای مسطح، گرم‌کن در قسمت زیرین آن‌ها تعبیه شده است [۳۹-۴۲]. شکل (۲) طرحواره‌ای از حسگر مقاومتی بر پایه اکسید فلزی را نشان می‌دهد که دارای چهار جزء اصلی زیرلایه، الکترودها، ماده حسگری و میکروگرم‌کن است.

می‌شوند و بنابراین نمی‌توانند در کاربردهایی که انعطاف‌پذیری بالا مورد نیاز است، مورد استفاده قرار گیرند. به‌هرحال در برخی از کاربردها، حسگر گازی باید در برابر تغییر شکل‌های مکانیکی انعطاف‌پذیر باشد. حسگرهای گازی انعطاف‌پذیر روی زیرلایه‌های انعطاف‌پذیر ساخته می‌شوند و عملکرد آن‌ها از طریق کشیدگی و خم‌شدگی تغییر چندانی نمی‌کند. زیرلایه‌های انعطاف‌پذیر مختلفی، مانند پلی‌اتیلن ترفتالات<sup>۲</sup>، پلی‌آمید<sup>۳</sup> و کپتون<sup>۴</sup> برای ساخت حسگرهای انعطاف‌پذیر مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳۶-۳۸].

ماده حسگر که یک اکسید فلزی نیمه‌رسانا است روی زیرلایه قرار می‌گیرد. بسته به ضخامت ماده حسگر روی زیرلایه، حسگر می‌تواند به‌صورت لایه نازک (۱۰۰ نانومتر) و یا ضخیم باشد. روش‌های لایه نشانی ماده حسگر به‌صورت لایه نازک اغلب گران‌قیمت هستند. ازاین‌رو در بیشتر موارد، حسگرها به‌صورت لایه ضخیم و از طریق روش پوشش‌دهی قطره‌ای<sup>۵</sup> روی زیرلایه قرار می‌گیرند و ضخامت آن‌ها بیشتر از چندین میکرومتر است. الکترودهای حسگر می‌توانند یا از قبل روی زیرلایه تعبیه شده باشند و یا می‌توانند پس از اعمال لایه



شکل ۳- طرحواره‌ای از چگونگی اندازه‌گیری پاسخ گازی به روش استاتیک (برگرفته از [۴۴])

#### ۴- مشخصه‌های حسگر گازی

حسگرهای گازی دارای مشخصه‌های مختلفی هستند که در این قسمت توضیح داده می‌شوند.

##### ۴-۱- پاسخ حسگر

پاسخ حسگر مهم‌ترین مشخصه یک حسگر است. چنانچه یک حسگر دارای پاسخ نباشد و یا پاسخ ضعیفی نسبت به گاز هدف داشته باشد، نمی‌تواند در عمل برای تشخیص گاز مورد استفاده قرار گیرد. بسته به احیایی و یا اکسیدی بودن گاز هدف و نیز نوع نیمه‌رسانایی حسگر، روش‌های مختلفی برای بیان پاسخ حسگر وجود دارد که در روابط (۱) تا (۴) آورده شده‌اند [۴۶]:

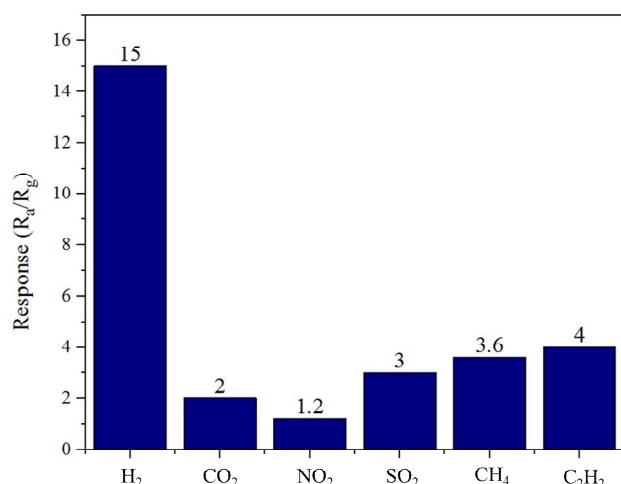
$$(۱) \quad R = R_g / R_a \quad \text{گاز اکسیدی / حسگر با خاصیت نیمه‌رسانایی نوع n}$$

$$(۲) \quad R = R_a / R_g \quad \text{گاز احیایی / حسگر با خاصیت نیمه‌رسانایی نوع n}$$

$$(۳) \quad R = R_a / R_g \quad \text{گاز اکسیدی / حسگر با خاصیت نیمه‌رسانایی نوع p}$$

$$(۴) \quad R = R_g / R_a \quad \text{گاز احیایی / حسگر با خاصیت نیمه‌رسانایی نوع p}$$

به‌طورکلی دو نوع روش یعنی نوع استاتیک و نوع دینامیک برای اندازه‌گیری خواص حسگری وجود دارد. [۴۴ و ۴۵]. در نوع استاتیک از یک محفظه با حجم مشخص که در آن امکان کنترل رطوبت وجود دارد، استفاده می‌شود. حسگر ساخته شده که به یک وسیله اندازه‌گیری الکتریکی دقیق متصل است درون محفظه گازی قرار می‌گیرد و مقاومت الکتریکی حسگر به‌طور پیوسته در حضور هوا و گاز هدف اندازه‌گیری می‌شود. توسط کنترل‌کننده جرمی جریان گاز<sup>۱</sup>، مقدار مناسب از گاز هدف که درون کپسول گاز استاندارد قرار دارد به داخل محفظه تزریق می‌شود. با ورود گاز هدف در محفظه، تغییر محسوسی در مقدار مقاومت حسگر رخ می‌دهد. پس از رسیدن مقاومت حسگر به یک مقدار پایدار، گاز هدف خارج شده و دوباره حسگر در معرض هوا قرار می‌گیرد. شکل (۳) طرحواره‌ای از روش استاتیک برای اندازه‌گیری پاسخ گازی حسگر را نشان می‌دهد [۴۴]. در روش دیگر که به نام روش دینامیک معروف است، هوا و گازهای هدف در درون محفظه باقی نمی‌مانند و به‌طور پیوسته با جریان ثابتی از یک سمت وارد محفظه شده و از سمت دیگر خارج می‌شوند. همچون روش استاتیک، ابتدا مقاومت در حضور هوا اندازه‌گیری می‌شود و سپس با ورود گاز به داخل محفظه، مقاومت در حضور گاز نیز اندازه‌گیری می‌شود. واضح است که روش اندازه‌گیری دینامیک به شرایط واقعی کارکرد حسگر نزدیک‌تر است [۴۴ و ۴۵].

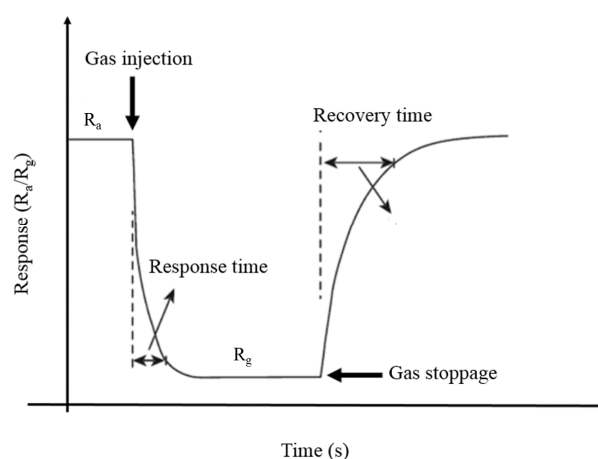


شکل ۵- نمودار میله‌ای قابلیت انتخاب برای یک حسگر گازی

بازیابی نیز همچون پاسخ حسگر از اهمیت خاصی برخوردار هستند. واضح است که هر چقدر زمان پاسخ کوتاه‌تر باشد، حسگر زودتر و سریع‌تر می‌تواند حضور گاز هدف را شناسایی کند و بنابراین از نقطه‌نظر ایمنی بهتر خواهد بود. زمان پاسخ سریع به‌ویژه برای تشخیص گازهای بسیار سمی همچون دی‌اکسید نیتروژن و مونوکسید کربن از اهمیت خاصی برخوردار است. زمان بازیابی نیز دیگر مشخصه مهم است زیرا اگر این زمان بسیار طولانی باشد، رسیدن سیگنال (مقاومت) حسگر به مقدار اولیه بسیار زمان‌بر خواهد بود و از این‌رو اندازه‌گیری‌های حسگری باید با فواصل زمانی طولانی انجام شوند و یا اندازه‌گیری‌ها دقیق نخواهند بود [۴۸].

#### ۴-۳- قابلیت انتخاب

قابلیت انتخاب به‌صورت پاسخ بزرگ نسبت به یک گاز خاص و پاسخ ضعیف و یا عدم پاسخ به دیگر گازها تعریف می‌شود [۴۹]. شکل (۵)، نمودار میله‌ای قابلیت انتخاب را برای یک حسگر گازی به‌صورت فرضی نشان می‌دهد. در اینجا حسگر دارای قابلیت انتخاب خوبی نسبت به گاز هیدروژن است. این مشخصه نیز از اهمیت بسزایی برخوردار است. در صورتی که حسگر دارای پاسخ یکسان به همه گازها باشد، از نقطه‌نظر عملی نمی‌تواند مورد استفاده قرار بگیرد زیرا به‌طور دقیق

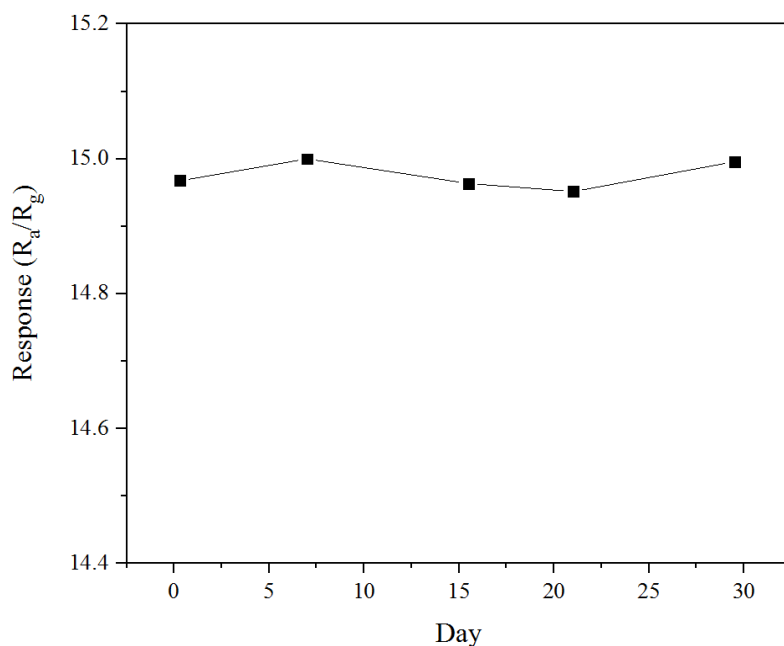


شکل ۴- طرحواره‌ای از چگونگی محاسبه زمان پاسخ و زمان بازیابی

در روابط بالا  $R_a$  مقاومت حسگر در حضور هوا و  $R_g$  مقاومت حسگر در حضور گاز است. لازم به یادآوری است که پاسخ حسگر کمیتی بدون بعد است زیرا از تقسیم مقدار دو مقاومت به‌دست می‌آید. اگرچه در روابط عنوان شده از مقاومت حسگر برای بیان پاسخ حسگر استفاده شده است، در صورتی که ولتاژ و یا جریان حسگر مورد اندازه‌گیری واقع شوند تغییر در مقدار این کمیت‌ها به‌عنوان پاسخ حسگر بیان می‌شود. در هر صورت اغلب تغییرات مقاومت حسگر به‌عنوان پاسخ گزارش می‌شود. با به‌دست آوردن پاسخ حسگر در غلظت‌های مختلف می‌توان نمودار کالیبره کردن حسگر را ترسیم کرد و از روی این نمودار شیب را به‌دست آورد که حساسیت حسگر نام دارد و گاهی اوقات به اشتباه به‌عنوان پاسخ حسگر گزارش می‌شود. به‌هرحال پاسخ بزرگ‌تر به معنای حساسیت بالاتر می‌باشد.

#### ۴-۲- زمان پاسخ و زمان بازیابی

زمان پاسخ مدت زمانی است که طول می‌کشد تا حسگر به ۹۰ درصد مقاومت خود در حضور گاز هدف برسد. همچنین زمان بازیابی مدت زمانی است که طول می‌کشد تا حسگر به ۹۰ درصد مقاومت اولیه خود پس از خروج گاز از محفظه گاز برسد [۴۷]. شکل (۴) طرحواره‌ای از چگونگی محاسبه زمان پاسخ و زمان بازیابی را نشان می‌دهد. زمان پاسخ و زمان



شکل ۶- نمودار پایداری بلندمدت یک حسگر گازی فرضی در بازه زمانی ۳۰ روز.

گوگرد و یا فسفر، تغییر شرایط محیطی حسگر مثل رطوبت محیط و نوسانات دمایی حسگر اشاره کرد [۵۲]. در مقالات معمولاً پایداری حسگر در یک مدت زمان ۶۰ روز گزارش می‌شود. شکل (۶) نمودار پایداری بلندمدت یک حسگر فرضی را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در طی یک مدت زمان ۳۰ روز، این حسگر پاسخ تقریباً یکسانی را از خود نشان داده است.

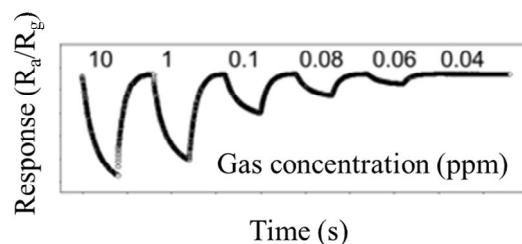
نمی‌توان پاسخ ایجاد شده توسط حسگر را به وجود یک گاز خاص نسبت داد. متأسفانه یکی از نقاط ضعف اصلی حسگرهای مقاومتی بر پایه اکسیدهای فلزی نیمه‌رسانا قابلیت انتخاب به نسبت ضعیف آن‌ها است. لذا پژوهش‌های بسیاری به منظور بهبود قابلیت انتخاب این نوع حسگرها انجام شده است [۵۰].

#### ۴-۴- پایداری

برخورداری از پایداری مناسب در حسگرها، جهت ارائه پاسخ-هایی دقیق حتی با گذشت زمان، از دیگر متغیرهای تعیین‌کننده است جهت تعیین پایداری بلندمدت حسگرها، پاسخ حسگری به یک مقدار مشخص از گاز هدف در مدت زمان‌های مختلف تحت شرایط یکسان اندازه‌گیری می‌شود. خوشبختانه حسگرهای گازی مقاومتی بر پایه اکسیدهای فلزی اغلب دارای پایداری بلندمدت قابل قبولی هستند و طول عمر آن‌ها بیشتر از ۲ تا ۳ سال و یا حتی بیشتر است [۵۱]. عوامل مؤثری می‌توانند سبب ایجاد ناپایداری در حسگر گازی شوند که از آن جمله آن‌ها می‌توان به مسمومیت سطح حسگر توسط گازهای حاوی

#### ۴-۵- دمای کاری<sup>۱۲</sup>

معمولاً حسگرهای گازی برای ارائه بهترین پاسخ گازی باید تا دماهای بالا حرارت داده شوند و این امر یکی از نقاط ضعف این حسگرها است که نیاز به مصرف انرژی را در آن‌ها افزایش می‌دهد [۵۳]. در دماهای بالا فرایندهای نفوذ و جذب گاز روی سطح حسگر و واکنش‌های گازی بهتر و سریع‌تر انجام می‌شوند. حسگرهای مختلف بسته به جنس ماده حسگری و گاز هدف دارای دماهای کاری مختلفی هستند (از دمای اتاق تا ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد). به‌طور کلی هر چقدر دمای کاری بهینه حسگر پایین‌تر باشد، از نقطه نظر مصرف انرژی مناسب‌تر خواهد



شکل ۷- نمودار تغییرات مقاومت بر حسب زمان برای غلظت‌های مختلف از یک گاز فرضی برای یک حسگر گازی مقاومتی

بود [۵۴]. لازم به ذکر است که از طریق روش‌های مختلف بهبود عملکرد حسگر، امروزه حسگرهای مقاومتی بر پایه اکسیدهای فلزی نیمه‌رسانا در دمای اتاق نیز قادر به تشخیص گازها هستند، اگرچه در بسیاری از موارد دارای زمان پاسخ به نسبت طولانی هستند [۵۵].

#### ۴-۶- حد تشخیص

کمترین غلظت گازی که می‌تواند توسط حسگرها تشخیص داده شود حد تشخیص حسگر نامیده می‌شود. واضح است که هر چقدر این مقدار کمتر باشد، حسگر از حساسیت بالاتری برخوردار است [۵۶]. به عنوان نمونه در شکل (۷) کمترین غلظتی که حسگر می‌تواند تشخیص دهد حدود ۰/۰۶ ppm است.

#### ۵- سازوکار تشخیص گاز در حسگرهای گازی مقاومتی بر پایه اکسیدهای فلزی نیمه‌رسانا

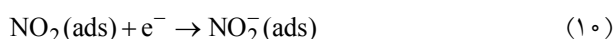
به‌طور کلی از مواد مختلفی همچون پلیمرهای رسانا [۵۷]، گرافن [۵۸]، کاربید/ نیتrideهای فلزات انتقالی [۵۹]، کالکونیدها [۶۰]، سیلیسیوم متخلخل [۶۱] و دیگر مواد [۶۲] برای ساخت حسگرهای گازی مقاومتی استفاده می‌شود. با توجه به تمرکز این مطالعه مروری بر حسگرهای ساخته شده از اکسیدهای فلزی نیمه‌رسانا در ادامه به این نوع حسگرها می‌پردازیم. به‌طور کلی اکسیدهای فلزی نیمه‌رسانا را می‌توان به دو دسته نوع n و p تقسیم‌بندی کرد. در اکسیدهای نیمه‌رسانای نوع

n الکترون‌ها حامل‌های بار اکثریت هستند درحالی‌که در اکسیدهای فلزی نوع p جاهای خالی الکترون (حفره‌ها) حامل‌های بار اکثریت هستند. از هر دوی اکسیدهای فلزی نوع n و p می‌توان برای ساخت حسگر گازی استفاده کرد زیرا در هر دو مورد مقاومت حسگر در حضور گاز تغییر می‌کند. به‌هر حال اغلب اوقات ترجیح داده می‌شود از اکسیدهای فلزی نوع n برای ساخت حسگر استفاده شود. اصلی‌ترین علت این امر این است که قابلیت تحرک الکترون‌ها در اکسیدهای فلزی نوع n بسیار بیشتر از قابلیت تحرک جاهای خالی الکترونی در اکسیدهای فلزی نوع p است. به‌عنوان مثال قابلیت تحرک الکترون‌ها در اکسید روی و اکسید قلع به ترتیب ۲۰۰ و ۱۵۰ سانتیمتر مربع بر ولت بر ثانیه است درحالی‌که قابلیت تحرک الکترون‌ها در اکسیدهای فلزی نوع p همچون اکسید نیکل فقط ۰/۱ سانتیمتر مربع بر ولت بر ثانیه است [۶۳ و ۶۴]. علاوه بر این بسیاری از گازهای سمی و خطرناک احیایی هستند و بنابراین هنگامی که در معرض اکسید فلزی نیمه‌رسانای نوع n قرار می‌گیرند، سبب کاهش مقاومت آن می‌شوند که این امر اندازه‌گیری مقاومت آن‌ها را آسان می‌کند. در مقابل، چنانچه از اکسید فلزی نوع p برای ساخت حسگر استفاده شود، مقاومت حسگر در حضور گاز احیایی افزایش می‌یابد و از این رو ممکن است به مقدار مقاومت بسیار بالایی برسد که توسط دستگاه‌های معمول قابل اندازه‌گیری نباشد. بر همین اساس پرکاربردترین اکسیدهای فلزی نیمه‌رسانا برای ساخت حسگرهای گازی به ترتیب اکسید قلع و اکسید روی هستند [۶۵]. به‌هر حال برخی از اکسیدهای فلزی نوع p همچون اکسید کبالت دارای خاصیت کاتالیزوری<sup>۱۳</sup> هستند که می‌تواند برای تشخیص گازها مفید باشد [۶۶].

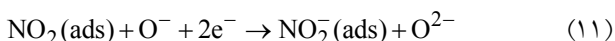
به‌طور کلی می‌توان گازها را به دو دسته احیایی و اکسیدی تقسیم‌بندی کرد. گازهای احیایی همچون مونوکسید کربن و هیدروژن در طی واکنش‌های گازی الکترون خود را از دست می‌دهند درحالی‌که گازهای اکسیدی همچون دی‌اکسید نیتروژن و دی‌اکسید گوگرد از سطح حسگر الکترون می‌گیرند [۶۷].



شود. به عبارت دیگر مقاومت در حضور یک گاز احیایی برای یک حسگر ساخته شده از اکسید فلزی نوع n کاهش می‌یابد. همچنین چنانچه حسگر در معرض یک گاز اکسیدی همچون دی‌اکسید نیتروژن قرار بگیرد، به دلیل تمایل زیاد به جذب الکترون، دی‌اکسید نیتروژن می‌تواند روی سطح حسگر جذب شده و به طور مستقیم سبب جذب الکترون از سطح حسگر شود [۷۱]:



علاوه بر این امکان انجام واکنش بین  $\text{NO}_2$  جذب شده و اکسیژن‌های جذب شده روی سطح حسگر وجود دارد [۷۱]:



در نتیجه انجام واکنش‌های (۱۰) و (۱۱)، مقدار بیشتری از الکترون‌ها از سطح حسگر جدا می‌شوند. به عبارت دیگر ضخامت ناحیه خالی از الکترون افزایش می‌یابد که این امر در نهایت موجب افزایش مقاومت حسگر در حضور گاز اکسیدی می‌شود. شکل (۸-الف و ب) به ترتیب طرحواره سازوکار تشخیص گاز در یک اکسید فلزی نیمه‌رسانای نوع n را در حضور یک گاز احیایی و یک گاز اکسیدی نشان می‌دهد [۴۶].

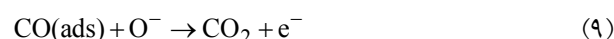
همچنین در مرز بین ذرات سدهای شاتکی<sup>۱۴</sup> دوگانه در حضور هوا تشکیل می‌شوند. به دنبال آن هنگامی که حسگر در معرض یک گاز قرار می‌گیرد، ارتفاع سدهای شاتکی ایجاد شده تغییر می‌کند و این امر منجر به تغییر در مقاومت حسگر می‌شود [۷۲]. شکل (۹-الف و ب) به ترتیب ایجاد سد شاتکی دوگانه در هوا و سپس تغییر در ارتفاع سد شاتکی را در حضور گاز اتانول برای یک حسگر گازی نوع n نشان می‌دهد [۴۶]. علاوه بر اینکه سدهای شاتکی می‌توانند در مرز بین ذرات تشکیل شوند، در محل تقاطع نانوسیم‌ها<sup>۱۵</sup>، نانومیله‌ها<sup>۱۶</sup>، نانوالیاف<sup>۱۷</sup> و غیره نیز می‌توانند تشکیل شوند.

علاوه بر این گاهی اوقات ممکن است گاز هدف به طور مستقیم با سطح حسگر واکنش داده و سبب تغییر در ترکیب شیمیایی آن شود. به عنوان مثال اکسید مس به طرز گسترده‌ای

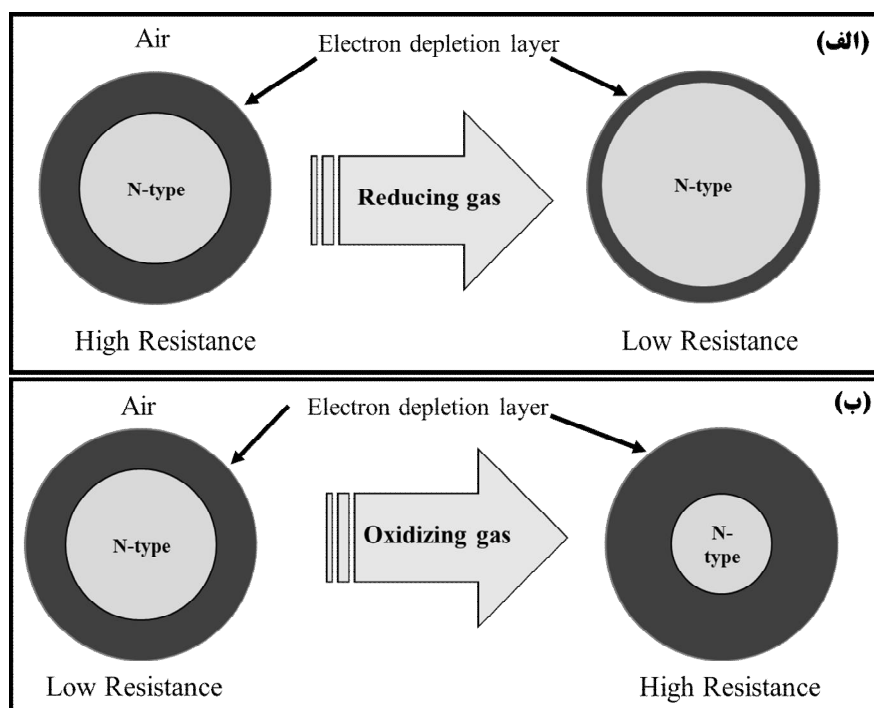
همان‌گونه که گفته شد اساس کار حسگرهای مقاومتی بر مبنای تغییر در مقاومت حسگر در حضور گاز هدف است. یک حسگر نوع n را در نظر بگیرید که الکترون‌ها حامل‌های اصلی بار الکتریکی در آن هستند. ابتدا هنگامی که حسگر در معرض هوا قرار دارد، اکسیژن به دلیل تمایل زیاد به گرفتن الکترون روی آن جذب می‌شود و سبب جدا شدن الکترون‌ها از سطح حسگر می‌شود. واکنش‌های مربوطه را می‌توان به صورت زیر نوشت [۶۸]:



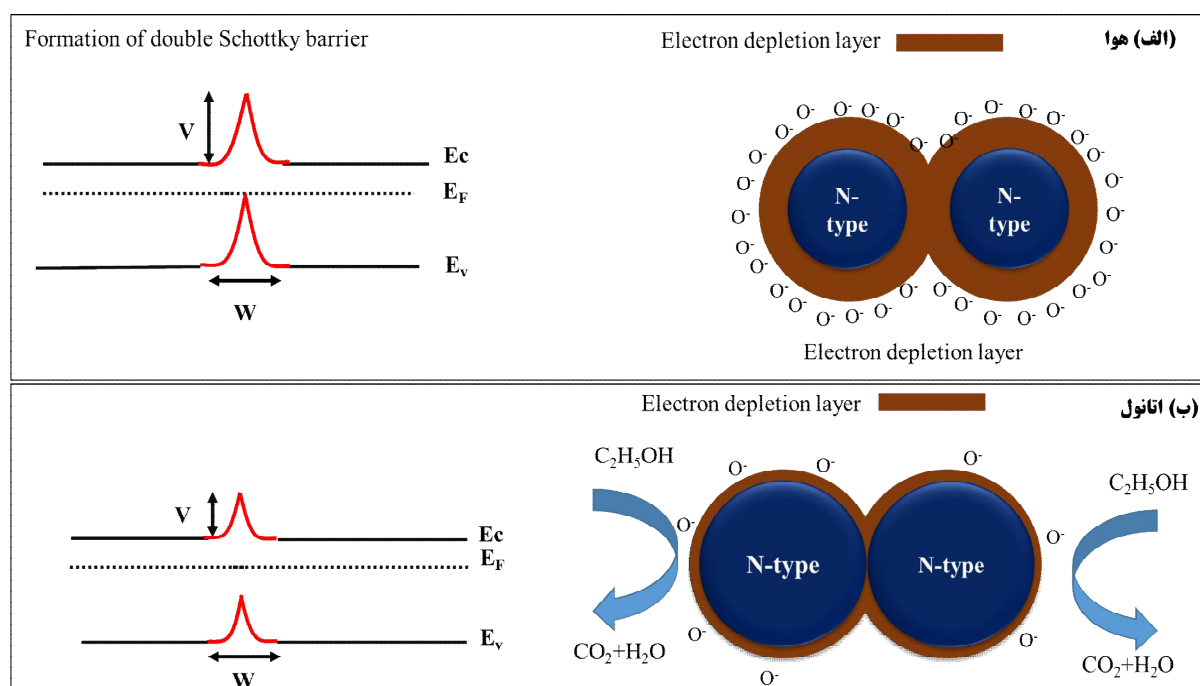
بسته به شرایط سطحی حسگر و نیز دمای کاری، هر یک از واکنش‌های زیر می‌توانند در یک محدوده دمایی خاص، واکنش غالب باشند. به عنوان مثال گزارش شده است که برای دی‌اکسید قلع در دماهای کمتر از ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد گونه‌های  $\text{O}_2^-$  پایدار هستند، درحالی‌که در دماهای بالاتر گونه‌های  $\text{O}^-$  و  $\text{O}^{2-}$  پایدار هستند [۶۹]. به دلیل جذب الکترون از سطح حسگر یک لایه خالی از الکترون با ضخامت نانومتری روی سطح حسگر ایجاد می‌شود. در این ناحیه به دلیل کمبود الکترون، مقاومت نسبت به قسمت‌های داخلی حسگر بالاتر است. همچنین به دلیل وجود این لایه، به طور کلی مقاومت حسگر در هوا نسبت به هنگامی که حسگر در خلأ قرار دارد، بالاتر است. حال اگر حسگر در معرض یک گاز احیایی همچون مونوکسید کربن قرار بگیرد، ابتدا گاز احیایی روی سطح حسگر جذب شده و سپس با اکسیژن جذب شده روی حسگر واکنش می‌دهد [۷۰]:



بنابراین در نتیجه واکنش بین این دو گونه جذب شده، الکترون‌ها آزاد شده و به روی سطح حسگر بازمی‌گردند. این امر سبب می‌شود غلظت الکترون‌ها در ناحیه خالی از الکترون افزایش یابد و بنابراین تغییر محسوسی در مقاومت مشاهده



شکل ۸- طرحواره سازوکار تشخیص گاز در یک اکسید فلزی نیمه‌رسانای نوع n: (الف) در حضور یک گاز احیایی و (ب) در حضور یک گاز اکسیدی (برگرفته از [۴۶])



شکل ۹- (الف) طرحواره تشکیل سد شاتکی دوگانه در بین دو ذره در حضور هوا: (ب) تغییر در ارتفاع سد شاتکی دوگانه در حضور گاز اتانول برای یک حسگر اکسید فلزی نوع n (برگرفته از [۴۴]) (رنگی در نسخه الکترونیکی)

برای تشخیص گاز دی‌هیدروژن سولفید مورد استفاده قرار می‌گیرد [۷۳]. واکنش بین دی‌هیدروژن سولفید و اکسید مس در رابطه (۱۲) آورده شده است [۷۳]:



از آنجاکه اکسید مس دارای خاصیت نیمه‌رسانایی است و سولفید مس دارای خاصیت رسانندگی شبیه به فلزات است، با انجام واکنش (۱۲)، تغییر قابل‌توجهی در رسانش الکتریکی حسگر ساخته شده از اکسید مس پدید می‌آید و لذا می‌توان به راحتی به وجود گاز پی برد [۷۴].

## ۶- روش‌های مختلف بهبود عملکرد حسگرهای

### مقاومتی بر پایه اکسیدهای فلزی نیمه‌رسانا

#### ۶-۱- افزایش سطح اکسید فلزی نیمه‌رسانا

یکی دیگر از روش‌های بهبود عملکرد حسگری، افزایش سطح ویژه ماده حسگری است. از آنجاکه مولکول‌های گاز باید روی سطح حسگر جذب شوند، چنانچه سطح ویژه حسگر بزرگ‌تر باشد، می‌توان انتظار داشت که مکان‌های جذب بیشتری روی حسگر وجود داشته باشند به طوری که امکان جذب مقدار بیشتری از گاز روی سطح حسگر وجود دارد. در نتیجه می‌توان انتظار داشت که در صورت ثابت ماندن بقیه عوامل، افزایش سطح حسگر سبب بهبود عملکرد حسگر شود. به همین خاطر نانومواد با داشتن سطح ویژه بسیار بالاتر نسبت به موادی با ابعاد بزرگ‌تر برای کاربرد به عنوان حسگر گازی ترجیح داده می‌شوند [۷۵ و ۷۶]. در مقالات می‌توان مورفولوژی‌های بسیار متنوعی را مشاهده کرد که برای افزایش سطح ویژه حسگر گازی سنتز شده‌اند. مورفولوژی‌های سه‌بعدی همچون سلسه مراتبی<sup>۱۸</sup> [۷۷]، دوبعدی همچون نانوصفحات<sup>۱۹</sup> [۷۸] و یک‌بعدی همچون نانوسیم‌ها [۷۹]، نانوالیاف [۸۰]، نانولوله<sup>۲۰</sup>‌ها [۸۱] و نانومیله‌ها [۸۲] از جمله مهم‌ترین انواع مورفولوژی‌های گزارش شده هستند. هر یک از این مورفولوژی‌ها توسط روش و یا روش‌های خاصی به دست می‌آیند که توضیح همه آن‌ها از حوصله این مقاله خارج است. در این قسمت به عنوان نمونه به

توضیحات بیشتری در رابطه با کاربرد نانوالیاف برای ساخت حسگر گازی بسنده می‌شود. نانوالیاف اکسید فلزی اغلب توسط روش الکتروریسی ایجاد می‌شود [۸۳]. در این روش ابتدا یک سل<sup>۲۱</sup> حاوی حلال، نمک فلزی و یک پلیمر همچون پلی‌وینیل الکل<sup>۲۲</sup> با ویسکوزیته کافی آماده می‌شود. سپس سل درون یک سرنگ که دارای یک سوزن فولادی بسیار نازک است ریخته می‌شود. با اعمال یک ولتاژ بالا (در محدوده چندین کیلوولت) به سرنگ و یک جمع‌کننده فلزی، سل به صورت الیاف بسیار طولی از نوک سوزن سرنگ خارج می‌شود و روی جمع‌کننده قرار می‌گیرد. با کنترل روی متغیرهای فرایند همچون ویسکوزیته محلول، ولتاژ اعمالی، فاصله سرنگ تا جمع‌کننده، دمای کاری، رطوبت محیط و دیگر متغیرها می‌توان الیاف بلند و بدون نقص اکسید فلزی را سنتز کرد. با انجام عملیات حرارتی می‌توان الیاف آمورف را به الیاف بلوری تبدیل کرد [۸۴-۸۶]. نانوالیاف اکسیدی به دلیل سهولت سنتز و سطح ویژه بسیار بالا از جمله مهم‌ترین مورفولوژی‌ها برای کاربرد در زمینه ساخت حسگرهای گازی هستند و پژوهشگران بسیاری از این نوع مورفولوژی برای بهبود خواص حسگری استفاده کرده‌اند.

در جدول (۱) مورفولوژی‌های مختلف حسگرهای ساخته شده از اکسید روی و اکسید قلع به عنوان دو حسگر پرکاربرد همراه با پاسخ حسگری آن‌ها آورده شده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود حسگرهای گازی مقاومتی برای تشخیص گازهای متنوعی مورد استفاده قرار می‌گیرند و بسته به روش مورفولوژی، خلوص، ترکیب شیمیایی، دمای کاری و سایر عوامل، نسبت به یک گاز خاص دارای بالاترین میزان پاسخ هستند.

#### ۶-۲- آرایش اکسیدهای فلزی نیمه‌رسانا توسط فلزات

یکی دیگر از روش‌های بهبود خواص حسگری اکسیدهای فلزی نیمه‌رسانا آرایش آن‌ها توسط عناصر فلزی مختلف همچون فلزات گروه اول و دوم جدول تناوبی [۱۳۹]، فلزات انتقالی [۱۴۰]، فلزات نجیب [۱۴۱ و ۱۴۲] و فلزات کمیاب

جدول ۱- پاسخ گازی مورفولوژی‌های مختلف حسگرهای ساخته شده از اکسید روی و اکسید مس

منبع	پاسخ گازی $R_a/R_g$ یا $R_g/R_a$ یا $[\Delta R/R_a] \times 100$	گاز و غلظت (ppm)	دمای کاری (°C)	مورفولوژی	ماده حسگر
[۸۷]	۹/۷٪ <sup>c</sup>	۱۰۰۰ ppm مونوکسید کربن	۲۵	سلسله مراتبی - گل مانند	کامپوزیت اکسید روی / اکسید مس
[۸۸]	۴۷۹٪ <sup>c</sup>	۳۰۰ ppm مونوکسید کربن	۲۵۰	سلسله مراتبی توخالی	اکسید روی تزئین شده با نقره
[۸۹]	۴۰ <sup>a</sup>	۱۰۰ ppm تری اتیل آمین	۲۰۰	سلسله مراتبی - کیوی مانند	کامپوزیت اکسید روی / فریت روی
[۹۰]	۴/۸۵ <sup>a</sup>	۱۰۰۰ ppm اتانول	۲۵۰	سلسله مراتبی - مزو متخلخل	اکسید روی
[۹۱]	۵ <sup>a</sup>	۲۰ ppm بنزن	۳۰۰	سلسله مراتبی - گل مانند	اکسید قلع آرایش شده با آنتیموان و تزئین شده با اکسید پالادیوم
[۹۲]	۲۷/۸۵ <sup>a</sup>	۱۰۰ ppm اتانول	۲۴۰	سلسله مراتبی - گل مانند	اکسید قلع تزئین شده با پلاتین
[۹۳]	۲۷ <sup>a</sup>	۱ ppm دی اکسید نیتروژن	۵۰	سلسله مراتبی - مزو متخلخل میکرولوله ای	اکسید قلع
[۹۴]	۲۵ <sup>a</sup>	۲۰۰ ppm فرمالدهید	۲۸۰	سلسله مراتبی	اکسید قلع
[۹۵]	۵۸ <sup>a</sup>	۵۰ ppm تری اتیل آمین	۲۳۵	سلسله مراتبی - مزو متخلخل	اکسید قلع
[۹۶]	۱۱/۵۷ <sup>b</sup>	۲ ppm دی اکسید نیتروژن	۲۰۰	نانو صفحه متخلخل	اکسید روی
[۹۷]	۶۲٪ <sup>c</sup>	۱۰۰ ppm متان	۲۵	نانو صفحه متخلخل	اکسید روی
[۹۸]	۹۰۰ <sup>b</sup>	۱۰ ppm دی اکسید نیتروژن	۲۰۰	نانو صفحه	اکسید روی
[۹۹]	۲۷۹/۸ <sup>a</sup>	۱۰۰ ppm اتانول	۳۴۸	نانو صفحه متخلخل	اکسید روی آرایش شده با کبالت
[۱۰۰]	۲۱۲ <sup>a</sup>	۲۰۰ ppm اتانول	۳۰۰	نانو صفحه متخلخل	اکسید روی
[۱۰۱]	۱۹ <sup>a</sup>	۱۰۰ ppm استون	۲۴۰	نانو صفحه	اکسید قلع تزئین شده با طلا

ادامه جدول ۱-

ماده حسگر	موفولوژی	دمای کاری (°C)	گاز و غلظت (ppm)	پاسخ گازی R <sub>a</sub> /R <sub>g</sub> <sup>a</sup> یا R <sub>g</sub> /R <sub>a</sub> <sup>b</sup> یا [ΔR/R <sub>a</sub> ] <sup>c</sup> × 100	منبع
کامپوزیت اکسید قلع / اکسید آهن	نانوصفحه	۲۲۰	۲۰ ppm فرمالدهید	۴/۵۷ <sup>a</sup>	[۱۰۲]
اکسید قلع آرایش شده با بیسموت	نانوصفحه متخلخل	۷۵	۱۰ ppm دی اکسید نیتروژن	۲۱۷ <sup>b</sup>	[۱۰۳]
اکسید قلع تزئین شده با پلاتین	نانوصفحه متخلخل	۲۰۰	۱۰۰ ppm تری اتیل آمین	۳۷۰۰ <sup>a</sup>	[۱۰۴]
کامپوزیت اکسید قلع / دی سولفید تنگستن	نانوصفحه هسته - پوسته	۳/۴ ولتاژ اعمالی	۱۰ ppm مونوکسید کربن	۵/۱۴ <sup>a</sup>	[۱۰۵]
اکسید قلع آرایش شده با پالادیوم	نانوسیم	۱۵۰	۱۰ ppm هیدروژن	۴ <sup>a</sup>	[۱۰۶]
اکسید قلع SAM--	نانو سیم	۱۷۵	۵۰ ppm فرمالدهید	۳/۵ <sup>a</sup>	[۱۰۷]
کامپوزیت اکسید قلع / اکسید آلومینیوم	نانو سیم	۳۰۰	۱۰۰ ppm دی اکسید نیتروژن	۲۷ <sup>b</sup>	[۱۰۸]
کامپوزیت اکسید قلع / اکسید تنگستن	نانو سیم	۱۵۰	۱ ppm سولفید هیدروژن	۱۷۷ <sup>a</sup>	[۱۰۹]
کامپوزیت اکسید قلع / اکسید روی	نانو سیم	۱۵۰	۱ ppm دی اکسید نیتروژن	۴۵ <sup>b</sup>	[۱۱۰]
اکسید قلع	نانو سیم اصلاح شده با لیزر	۳۰۰	۵۰ ppm تولون	۱۲ <sup>a</sup>	[۱۱۱]
کامپوزیت اکسید روی / اکسید نیکل	نانو سیم	۲۰۰	۲۰ ppm اتانول	۵۰ <sup>a</sup>	[۱۱۲]
اکسید روی آرایش شده توسط سریم	نانو سیم	۳۰۰	۴۰۰ ppm اتانول	۸۵ <sup>a</sup>	[۱۱۳]
کامپوزیت اکسید روی / گرافن	نانو سیم	۱۲۵	۲۰ ppm اتانول	۲۴ <sup>a</sup>	[۱۱۴]
اکسید روی آرایش شده با آلومینیوم	نانو سیم	۲۲۵	۵ ppm دی اکسید نیتروژن	۸ <sup>b</sup>	[۱۱۵]
اکسید روی -سیلیسیوم	نانو سیم	۱۷	۵ ppm دی اکسید کربن	۲/۱٪ <sup>c</sup>	[۱۱۶]

ادامه جدول ۱-

منبع	پاسخ گازی $R_a/R_g$ یا $R_g/R_a$ یا $[\Delta R/R_a] \times 100$	گاز و غلظت (ppm)	دمای کاری (°C)	موفولوژی	ماده حسگر
[۱۱۷]	a90	۱ ppm سولفید هیدروژن	۳۵۰	نانوالیاف	کامپوزیت اکسید قلع آرایش شده با طلا/ اکسید روی
[۱۱۸]	۱۱۰ <sup>a</sup>	۵۰ ppm تری اتیل آمین	۳۵۰	نانوالیاف	کامپوزیت اکسید روی/ تنگستات روی
[۱۱۹]	۳۶۶%	۵۰۰۰ ppm دی اکسید نیتروژن	۲۰	نانوالیاف تو خالی	کامپوزیت اکسید روی/ اکسید قلع
[۱۲۰]	۱۶ <sup>b</sup>	۵ ppm دی اکسید نیتروژن	۲۵	نانوالیاف	کامپوزیت اکسید روی/ اکسید ایندیم
[۱۲۱]	۳۸۰ <sup>a</sup>	۵۰ ppm تری اتیل آمین	۲۵۰	نانوالیاف	کامپوزیت اکسید روی- اکسید ایندیم تزئین شده با اکسید پالادیوم
[۱۲۲]	۶۵ <sup>a</sup>	۱۰۰ ppm فرمالدهید	۲۵	نانوالیاف	اکسید قلع/ زنولیت
[۱۲۳]	۱۰۴/۲۶ <sup>a</sup>	۱۰۰ ppm استون	۱۷۰	نانوالیاف متخلخل	اکسید قلع تزئین شده با پلاتینیوم
[۱۲۴]	۲ <sup>a</sup>	۱ ppm هیدروژن	۲۷۰	نانوالیاف تو خالی	کامپوزیت اکسید روی/ اکسید قلع تزئین شده با پالادیوم
[۱۲۵]	۷۳۷/۸ <sup>b</sup>	۱۰۰ ppm NO <sub>x</sub>	۱۳۰	نانوالیاف	اکسید قلع
[۱۲۶]	۳۵ <sup>b</sup>	۱۰۰ ppm دی اکسید نیتروژن	۲۵	نانولوله	کامپوزیت اکسید قلع/ دی سولفید مولیبدن
[۱۲۷]	۴۶/۸ <sup>a</sup>	۱۰۰ ppm اتانول	۲۲۰	نانولوله	اکسید قلع آرایش شده با مولیبدن
[۱۲۸]	۱۳/۶ <sup>a</sup>	۱۰۰ ppm آمونیاک	۲۵	نانولوله	اکسید قلع تزئین شده با رودیم
[۱۲۹]	۵۵ <sup>a</sup>	۱۰۰ ppm اتانول	۲۰۰	نانولوله	کامپوزیت قلع آرایش شده با تریوم
[۱۳۰]	۷ <sup>a</sup>	۱۰۰ ppm اتانول	۳۴۰	نانولوله	کامپوزیت اکسید روی/ اکسید مس
[۱۳۱]	۳۳ <sup>b</sup>	۰/۵ ppm دی اکسید نیتروژن	۲۵	نانولوله	کامپوزیت اکسید روی/ اکسید ایندیم

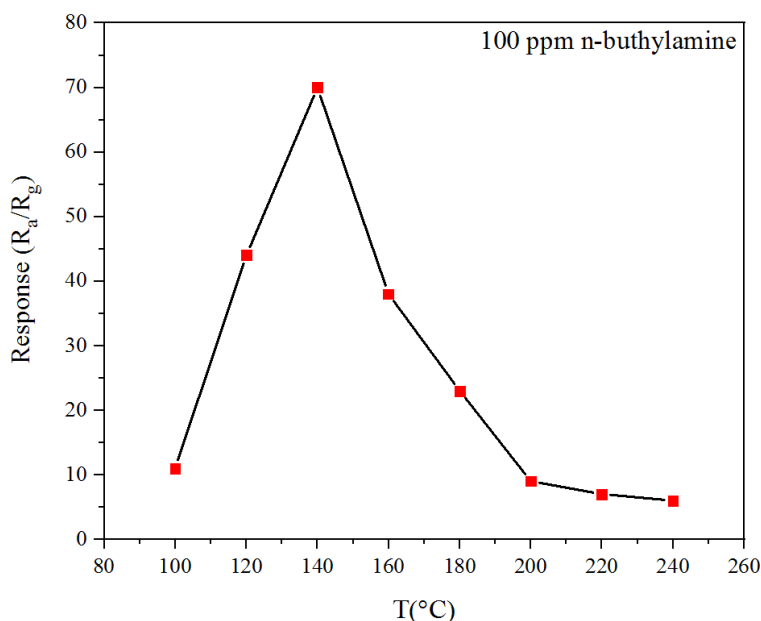
ادامه جدول ۱-

ماده حسگر	موفولوژی	دمای کاری (°C)	گاز و غلظت (ppm)	پاسخ گازی R <sub>a</sub> /R <sub>g</sub> <sup>a</sup> یا R <sub>g</sub> /R <sub>a</sub> <sup>b</sup> یا [ΔR/R <sub>a</sub> ] <sup>c</sup> × 100	منبع
اکسید روی تزئین شده با پالادیوم	نانومیله	۲۶۰	۵۰۰ ppm اتانول	۵ <sup>a</sup>	[۱۳۲]
اکسید روی تزئین شده با طلا	نانومیله	۲۵	۱ ppm دی اکسید نیتروژن	۵ <sup>b</sup>	[۱۳۳]
آرایه اکسید روی	نانومیله	۲۵۲	۵۰۰ ppm راسفدرین	۷۰ <sup>a</sup>	[۱۳۴]
کامپوزیت اکسید روی / اکسید ایندیم	نانومیله	۳۷۰	۱۰۰ ppm ان - بوتانول	۱۰۴/۳ <sup>a</sup>	[۱۳۵]
اکسید روی / زئولیت	نانومیله	۲۵۰	۵۰۰ ppm اتانول	۳۲۵ <sup>c</sup> %	[۱۳۶]
اکسید روی آلایش شده با پالادیوم و تزئین شده با طلا	نانومیله	۱۵۰	۱۰۰ ppm اتانول	۱۰۰ <sup>a</sup>	[۱۳۷]
اکسید روی	نانومیله	۱۵۰	۴۰ ppm دی اکسید نیتروژن	۲۰ <sup>b</sup>	[۱۳۸]

خاکی [۱۴۳] است. اختلاف اصلی بین ساختارهای آلایش شده با ساختارهای تزئین شده در نحوه چینش اکسید فلزی و ماده افزودنی است. در ساختارهای آلایش شده یون های ماده افزودنی در درون و یا روی سطح ماده وجود دارند. درحالی که در ساختارهای تزئین شده، یک فاز اضافی روی سطح ماده حسگر وجود دارد که اندازه آن بسیار کوچک تر از اندازه فاز اصلی است [۱۴۴].

اگر ظرفیت عنصر فلزی افزوده شده کمتر از ظرفیت فلزی ماده حسگری باشد آلایش نوع p نام دارد درحالی که اگر ظرفیت عنصر فلزی افزوده شده بیشتر از ظرفیت فلزی ماده مورد استفاده برای ساخت حسگر باشد، آلایش نوع n نام دارد. به عنوان مثال، اگر فلز سدیم به اکسید روی افزوده شود، انتظار خواص نیمه رسانایی نوع p وجود دارد و اگر فلز قلع به آن افزوده شوند، انتظار خواص نیمه رسانایی نوع n وجود دارد.

افزودن عنصری با ظرفیت بیشتر به اکسید روی سبب بهبود رسانش از طریق آزاد شدن تعداد زیادی الکترون، ایجاد جاهای خالی اکسیژن و جلوگیری از رشد دانه می شود. جاهای خالی اکسیژن مکان های مطلوبی برای جذب اکسیژن هستند و از این رو مقدار اکسیژن جذب شده روی سطح حسگر افزایش می یابد. علاوه بر این در صورتی که عنصر افزوده شده فلز نجیب باشد و در معرض هوا و گاز قرار بگیرد، می تواند به واسطه خاصیت کاتالیزوی باعث بهبود عملکرد حسگر شود. بسته به اندازه اتمی، عنصر افزوده شده می تواند در شبکه اکسید فلزی به جای عنصر اصلی جانشین شود و یا به صورت بین نشین<sup>۲۳</sup> در شبکه اکسید فلزی قرار گیرد. الگوی پراش پرتو ایکس<sup>۲۴</sup> می تواند برای تشخیص اینکه عنصر در شبکه جایگزین شده است و یا به طور بین نشینی در شبکه قرار گرفته است، مورد تجزیه و تحلیل قرار بگیرد. علاوه بر این از طیف لومینسانس



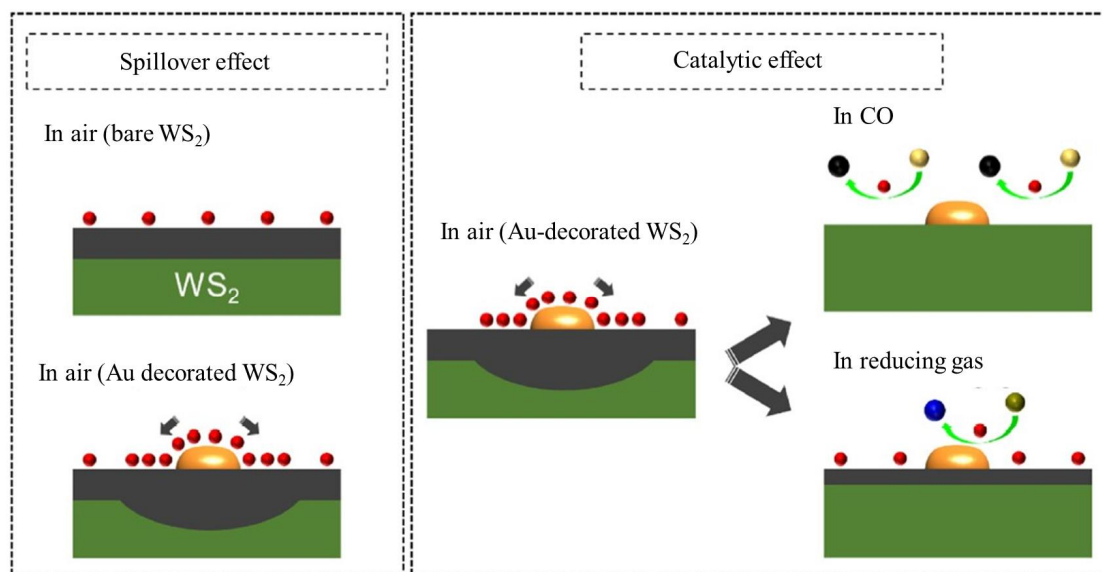
شکل ۱۰- نمودار پاسخ حسگر ساخته شده از نانوصفحات تری اکسید مولیبدن آلاینش شده با عناصر Zn و Co به گاز ان- بوتیل آمین (بازسازی شده از [۱۴۶])

۳-۶- تزئین<sup>۲۶</sup> سطح حسگر با استفاده از ذرات فلزات نجیب یکی از راه‌های بهبود عملکرد حسگرهای گازی، تزئین کردن سطح آن‌ها با استفاده از فلزات نجیب دارای خاصیت کاتالیزوری است [۱۴۷ و ۱۴۸]. فلزات نجیب دارای مقاومت بالایی در برابر خوردگی و اکسیداسیون حتی در حضور بخار آب در دماهای بالا هستند [۱۴۹]. در این روش پس از آنکه ماده اصلی حسگر سنتز شد، فلز نجیب به صورت ذرات کوچک و پراکنده روی سطح آن قرار می‌گیرد. یکی از ساده‌ترین روش‌ها برای این کار روش کندوپاش است. در این روش به سادگی می‌توان ضخامت دلخواه از فلز موردنظر را روی ماده حسگری قرار داد و سپس با انجام عملیات حرارتی، فلز نجیب را به صورت ذرات بسیار ریز و پراکنده روی سطح ماده حسگر باقی گذاشت؛ بنابراین از طریق بهینه‌سازی ضخامت ایجاد شده و نیز دمای عملیات حرارتی می‌توان به خواص حسگری بهتری دست‌یافت [۱۵۰]. علاوه بر این از روش احیای نمک فلزات نجیب نیز می‌توان جهت قرار دادن آن‌ها روی حسگر استفاده کرد. در این روش ماده حسگری در محلول حاوی نمک فلز نجیب قرار می‌گیرد و با استفاده از یک احیاکننده قوی [۱۵۱]،

نوری<sup>۲۵</sup> می‌توان برای تشخیص نواقص ایجاد شده همچون جای خالی اکسیژن در ساختار کمک گرفت. آنالیز طیف‌سنجی فوتو الکترون پرتو ایکس می‌تواند برای شناسایی حالت‌های اکسیداسیون عناصر مورد استفاده قرار بگیرد [۱۴۵].

لیو و همکاران یک حسگر گاز ان- بوتیل آمین بر مبنای نانوصفحات تری اکسید مولیبدن آلاینش شده با عناصر روی و کبالت که توسط روش هیدروترمال سنتز شده بود را معرفی کردند [۱۴۶]. آلاینش توسط عناصر روی و کبالت سبب اعوجاج در شبکه بلورین و افزایش فاصله بین صفحات بلورین شد. نمودار پاسخ بهترین حسگر برحسب دما در مقابل گاز ان- بوتیل آمین در شکل (۱۰) آورده شده است [۱۴۶]. همان‌گونه که مشاهده می‌شود این حسگر در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد دارای پاسخی برابر با ۷۰ به ۱۰۰ ppm از این گاز است. علاوه بر این، حسگر دارای قابلیت انتخاب خوبی نیز نسبت به گاز ان- بوتیل آمین بود. تشکیل جاهای خالی اکسیژن در نتیجه آلاینش با فلزات روی و کبالت، عامل اصلی در پاسخ بالای حسگر به گاز ان- بوتیل آمین و قابلیت انتخاب بالای آن گزارش شد.





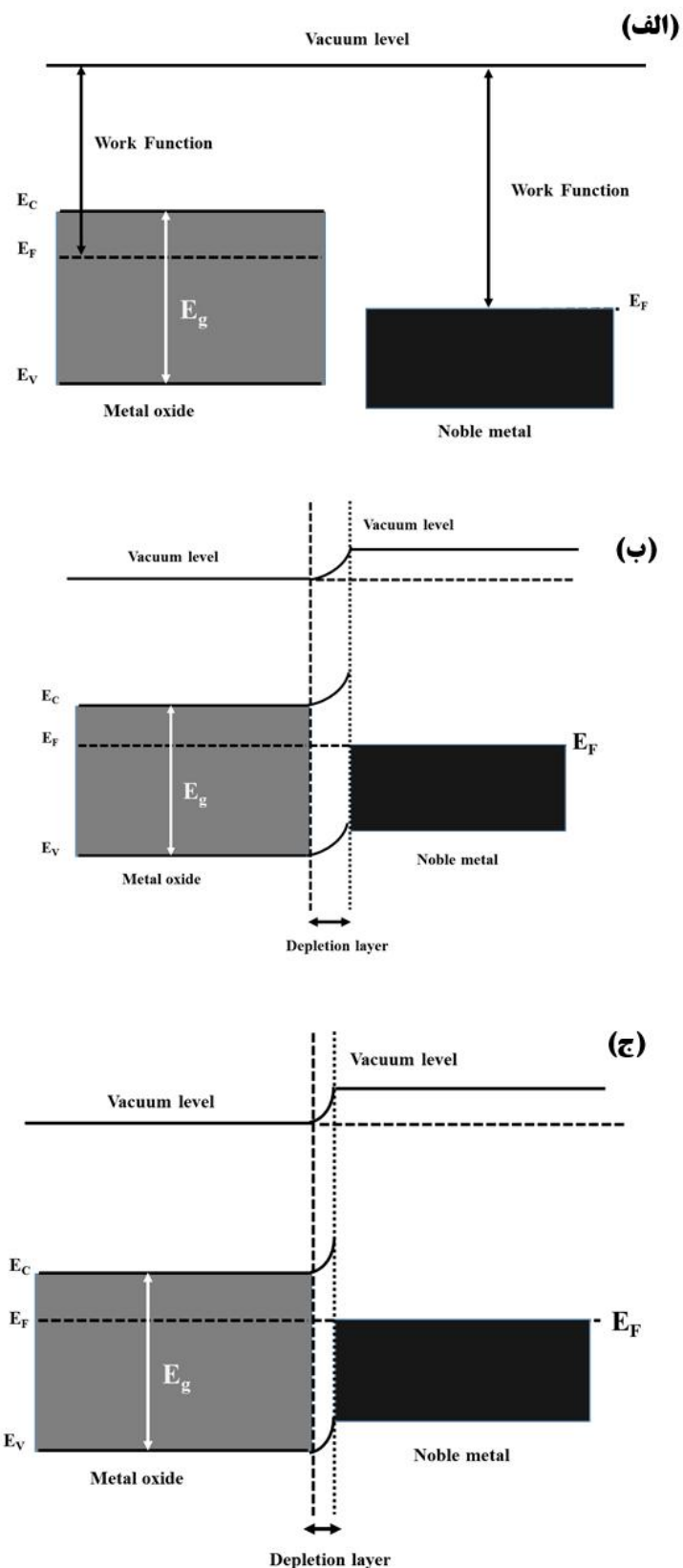
شکل ۱۱- طرحواره سازوکار اسپیل اور و خاصیت کاتالیزوری فلز نجیب روی حسگر گازی (برگرفته از [۱۶۲])

گاز خاص را افزایش دهد. به عبارت دیگر قابلیت انتخاب حسگر در حضور فلز نجیب بهبود پیدا می‌کند [۱۵۸ و ۱۵۹]. به عنوان مثال، فلز طلا دارای خاصیت کاتالیزوری خوبی نسبت به گاز مونوکسید کربن است و این گاز در حضور طلا می‌تواند به راحتی به دی اکسید کربن تبدیل شود [۱۶۰]؛ بنابراین تقریباً ۹۰ درصد حسگرهایی که از طلا استفاده کرده‌اند، دارای قابلیت انتخاب خوبی نسبت به گاز مونوکسید کربن بوده‌اند [۱۶۱].

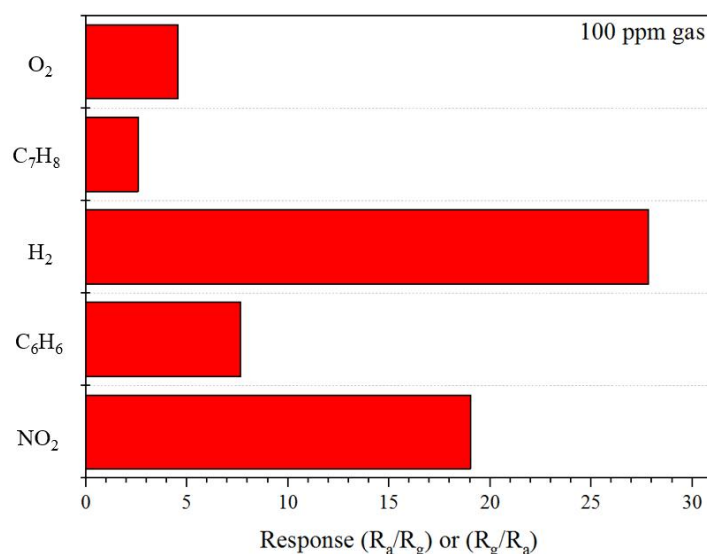
سازوکار دوم ناشی از این واقعیت است که معمولاً فلزات نجیب دارای تابع کار بزرگ‌تری نسبت به بسیاری از اکسیدهای فلزی نیمه‌رسانا هستند. تابع کار برای فلزات نقره، طلا، پالادیوم و پلاتین به ترتیب  $\frac{4}{3}$ ،  $\frac{5}{1}$ ،  $\frac{5}{65}$  و  $\frac{5}{3}$  الکترون‌ولت است [۱۶۳]. از این رو هنگامی که یک فلز نجیب و یک اکسید فلزی در تماس با یکدیگر هستند، الکترون‌ها از اکسید فلزی به سمت فلز نجیب جریان می‌یابند تا سطوح فرمی<sup>۲۷</sup> در هر دو ماده یکسان شود. این امر باعث ایجاد یک سد شاتکی بین فلز نجیب و اکسید فلزی نیمه‌رسانا می‌شود. در حضور گاز هدف و با انجام واکنش‌های گازی ارتفاع سد شاتکی تغییر می‌کند و در نهایت باعث تغییر در مقاومت حسگر و ایجاد یک سیگنال حسگر می‌شود [۱۶۴]. شکل (۱۲- الف و ب) به ترتیب سد شاتکی را برای یک اکسید فلزی نیمه‌رسانای نوع n که دارای تابع کار

تابش نور فرابنفش با شدت کافی و مدت زمان مناسب [۴۳] و یا تابش پرتو گاما [۱۵۲]، ذرات فلزی روی ماده حسگر قرار داده می‌شوند.

فلزات نجیبی همچون نقره [۱۵۳]، طلا [۱۵۴]، پالادیوم [۱۵۵]، پلاتین [۱۵۶] و رودیوم [۱۵۷] بیشترین استفاده را در این حوزه دارند. به طور کلی دو سازوکار برای بهبود خواص حسگری در حضور فلزات نجیب پیشنهاد شده است [۱۴۷ و ۱۴۸]. اولین سازوکار ناشی از خاصیت کاتالیزوری و فرایند اسپیل اور فلز نجیب است. به عنوان مثال گاز اکسیژن می‌تواند در حضور سد انرژی پایینی روی فلز نجیب جذب شود و سپس روی سطح فلز به اتم اکسیژن تجزیه شده و در ادامه در فرایندی به نام اسپیل اور به سمت ماده حسگر مجاور خود نفوذ کرده و روی آن جذب شود. این فرایند باعث می‌شود که مقدار بیشتری از اکسیژن روی سطح ماده حسگر جذب شود. [۱۴۷ و ۱۴۸]. شکل (۱۱) این سازوکار را نشان می‌دهد [۱۶۲]. جذب بیشتر اکسیژن به معنای انجام بهتر و بیشتر واکنش بین اتم‌های جذب شده اکسیژن و اتم‌ها یا مولکول‌های گاز هدف است. در نتیجه انتظار می‌رود پاسخ حسگری افزایش یابد. همچنین فلزات نجیب دارای خاصیت کاتالیزوری نسبت به برخی از گازها هستند که این امر می‌تواند پاسخ حسگر نسبت به یک



شکل ۱۲- تشکیل سد شاتکی برای یک اتصال فلز نجیب- نیمه رسانای نوع  $n$  که تابع کار اکسید فازی نیمه رسانا کمتر از فلز نجیب است:  
 (الف) قبل از اتصال، (ب) در هوا و (ج) در حضور گاز احیایی (برگرفته از [۱۶۵])

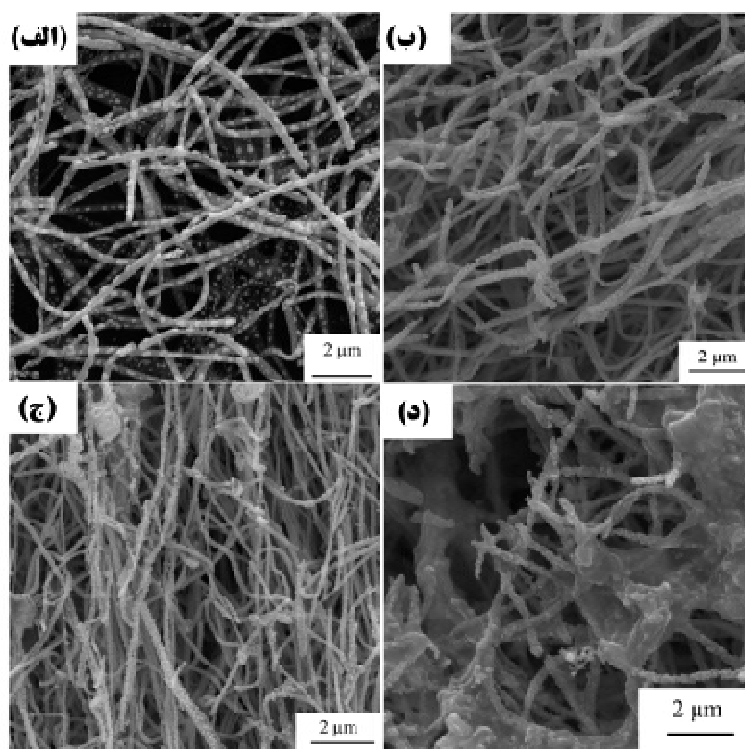


شکل ۱۳- نمودار قابلیت انتخاب حسگر گازی ساخته شده از نانوسیم‌های دی‌اکسید قلع و تزئین شده توسط فلز پالادیوم (بازسازی شده از [۱۶۷])

کوچک‌تری نسبت به فلز نجیب است، در حضور هوا و یک گاز احیایی همچون اتانول نشان می‌دهد [۱۶۵]. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در ابتدا در هوا یک سد شاتکی بین فلز نجیب و اکسید نیمه‌رسانا تشکیل می‌شود و سپس در حضور گاز اکسیدی ارتفاع این سد کاهش می‌یابد که به معنای کاهش مقاومت حسگر است. علاوه بر این ضخامت ناحیه خالی از الکترون در حضور گاز احیایی کاهش می‌یابد که این امر نیز به منزله کاهش مقاومت است.

امروزه فلزات نجیب به‌طور گسترده‌ای جهت بهبود خواص حسگری مورد استفاده قرار می‌گیرند. به‌هر حال باید توجه کرد که اغلب نیاز به یک مقدار بهینه از فلز نجیب روی سطح حسگر است. اگر مقدار فلز نجیب کم باشد، تأثیر آن بر خواص حسگری چندان زیاد نیست و چنانچه مقدار آن زیاد باشد، سطح ماده اصلی حسگر کمتر در معرض اکسیژن و گاز هدف قرار می‌گیرد و لذا دوباره خاصیت حسگری کاهش می‌یابد [۱۶۶]. اگرچه فلزات نجیب قیمت بالایی دارند، اما با این حال مقدار بهینه آن‌ها برای استفاده روی سطح حسگرها بسیار کم و معمولاً کمتر از ۳ درصد وزنی است. به‌طور کلی افزودن فلز نجیب روی سطح حسگر می‌تواند سبب کاهش زمان پاسخ و بازیابی، کاهش دمای کاری حسگر، افزایش پاسخ، افزایش

قابلیت انتخاب و بهبود عملکرد حسگری شود [۱۶۱]. کیم و همکاران در سال ۲۰۱۹ یک حسگر گازی با استفاده از نانوسیم‌های اکسید قلع که توسط فلز پالادیوم تزئین شده بودند را برای تشخیص گاز هیدروژن معرفی کردند [۱۶۷]. در دمای کاری ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد حسگر دارای پاسخ ۲۷/۸۴ به ۱۰۰ ppm از این گاز بود. در مقایسه، پاسخ حسگر گازی ساخته شده از نانوسیم اکسید قلع به ۱۰۰ ppm از این گاز ۸/۹ بود. همچنین همان‌طور که در شکل (۱۳) نشان داده شده است [۱۶۷]. این حسگر دارای قابلیت انتخاب خوبی نسبت به گاز هیدروژن است. علت اصلی بهبود عملکرد این حسگر به وجود پالادیوم نسبت داد شد که این امر به دلیل تشکیل سد شاتکی بین پالادیوم و اکسید قلع و نیز خاصیت کاتالیزوری پالادیوم نسبت به گاز هیدروژن بود. در واقع گاز هیدروژن ابتدا روی سطح پالادیوم جذب شده و به اتم‌های هیدروژن تجزیه می‌شود و سپس تحت فرایند اسپیل اور به مکان‌های مجاور نفوذ می‌کنند. این امر باعث جذب بیشتر اتم‌های هیدروژن روی سطح حسگر شده و لذا واکنش‌های بیشتری بین هیدروژن و اکسیژن انجام می‌شود که در نهایت منجر به بهبود پاسخ حسگر در مقابل گاز هیدروژن می‌شود. در سال ۲۰۲۲ بنیانی و همکاران یک حسگر گاز دی‌اکسید

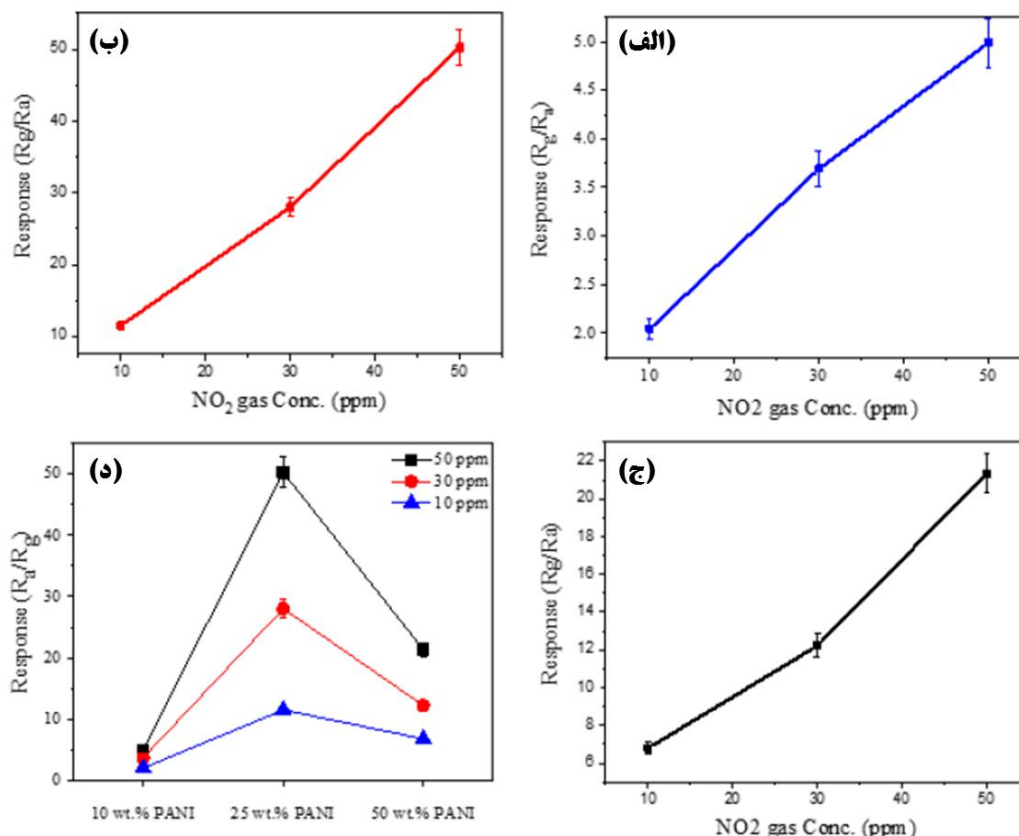


شکل ۱۴- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی: الف) مورفولوژی نمونه اکسید روی تزئین شده با استفاده از نانوذرات طلا؛ موفولوژی نمونه‌های اکسید روی تزئین شده با استفاده از طلا با مقادیر متفاوت از پلی آنیلین: ب) ۱۰ درصد، ج) ۲۵ و د) ۵۰ درصد (برگرفته از [۱۶۸])

قابلیت انتخاب خوبی نسبت به گاز دی‌اکسید نیتروژن بود که این امر به حضور نانوذرات طلا و خاصیت کاتالیزوی آن‌ها نسبت داده شد. همچنین تشکیل اتصالات ناهمگون بین پلی‌آنیلین و اکسید روی و نیز سدهای شاکتی بین نانوذرات طلا و اکسید روی از دیگر عوامل بهبود پاسخ گازی به دی‌اکسید نیتروژن گزارش شد.

در تحقیق دیگر فلزات طلا و پالادیوم به‌صورت ذرات پراکنده روی حسگر ساخته شده از دی اکسید قلع قرار گرفتند و برای تشخیص بخار فرمالدهید استفاده شدند [۱۶۹]. در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد پاسخ حسگر به ۱۰۰ ppm فرمالدهید برابر با ۱۲۵ گزارش شد. علاوه بر این زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر بسیار کوتاه بود. گزارش شد که فلزات طلا و پالادیوم با اثرات هم‌افزایی روی خواص حسگری علاوه بر کاهش انرژی فعال‌سازی برای جذب اکسیژن و فرمالدهید روی حسگر گازی، سبب تشکیل سدهای شاکتی می‌شوند که

نیتروژن را با تزئین کردن فلز طلا روی کامپوزیت نانوالیاف اکسید روی- پلی آنیلین معرفی کردند [۱۶۸]. شکل (۱۴- الف) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی اکسید روی تزئین شده با نانوذرات طلا و شکل (۱۴- ب تا د) به ترتیب موفولوژی نمونه‌های تزئین شده کامپوزیت نانوالیاف اکسید روی- پلی آنیلین ستر شده با مقادیر ۱۰، ۲۵ و ۵۰ درصد وزنی از پلی آنیلین را نشان می‌دهد [۱۶۸]. همان‌طور که مشاهده می‌شود، به‌طور کلی نمونه‌ها دارای مورفولوژی نانوالیاف هستند و لذا دارای سطح ویژه بالایی برای جذب مولکول‌های گاز هستند. نمودارهای کالیبراسیون حسگرهای ساخته شده با مقادیر مختلف از پلی آنیلین در شکل (۱۵- الف تا ج) آورده شده‌اند و شکل (۱۵- د) پاسخ حسگرهای مختلف را مقایسه می‌کند [۱۶۸]. حسگر حاوی ۲۵ درصد وزنی پلی آنیلین دارای بالاترین میزان پاسخ گازی بود که به دلیل وجود مقدار بهینه از این ماده در حسگر است. علاوه بر این حسگر بهینه دارای



شکل ۱۵- پاسخ حسگرهای کامپوزیتی اکسید روی- پلی آنیلین تزئین شده با طلا و حاوی مقادیر متفاوتی از پلی آنیلی: (الف) ۱۰ درصد، (ب) ۲۵ درصد، (ج) ۵۰ پلی آنیلین و (د) مقایسه بین پاسخ حسگرهای حاوی مقادیر متفاوتی از پلی آنیلین (برگرفته از [۱۶۸])

منجر به آگلومره شدن نانوذرات، تشکیل ذرات بزرگ‌تر و نیز کاهش سطح مؤثر حسگر می‌شد که در نهایت سبب کاهش پاسخ حسگری شد.

یک سازوکار مشابه برای توضیح خاصیت کاتالیزوی فلز پلاتین نسبت به گاز اکسیژن توسط لیو و همکاران گزارش شد [۱۷۱]. آن‌ها نانوذرات پلاتین را روی نانوالیاف اکسید ایندیم تزئین کردند و برای تشخیص استون مورد بررسی قرار دادند. گزارش شد که در حضور پلاتین، پاسخ حسگر به میزان قابل توجهی افزایش یافت که این امر به حضور فلز پلاتین نسبت داده شد.

#### ۶-۵- ایجاد اتصال ناهمگون توسط کامپوزیت‌سازی<sup>۲۸</sup>

ایجاد اتصال ناهمگون توسط کامپوزیت‌سازی یکی از متداول‌ترین روش‌ها به منظور بهبود خواص حسگری است

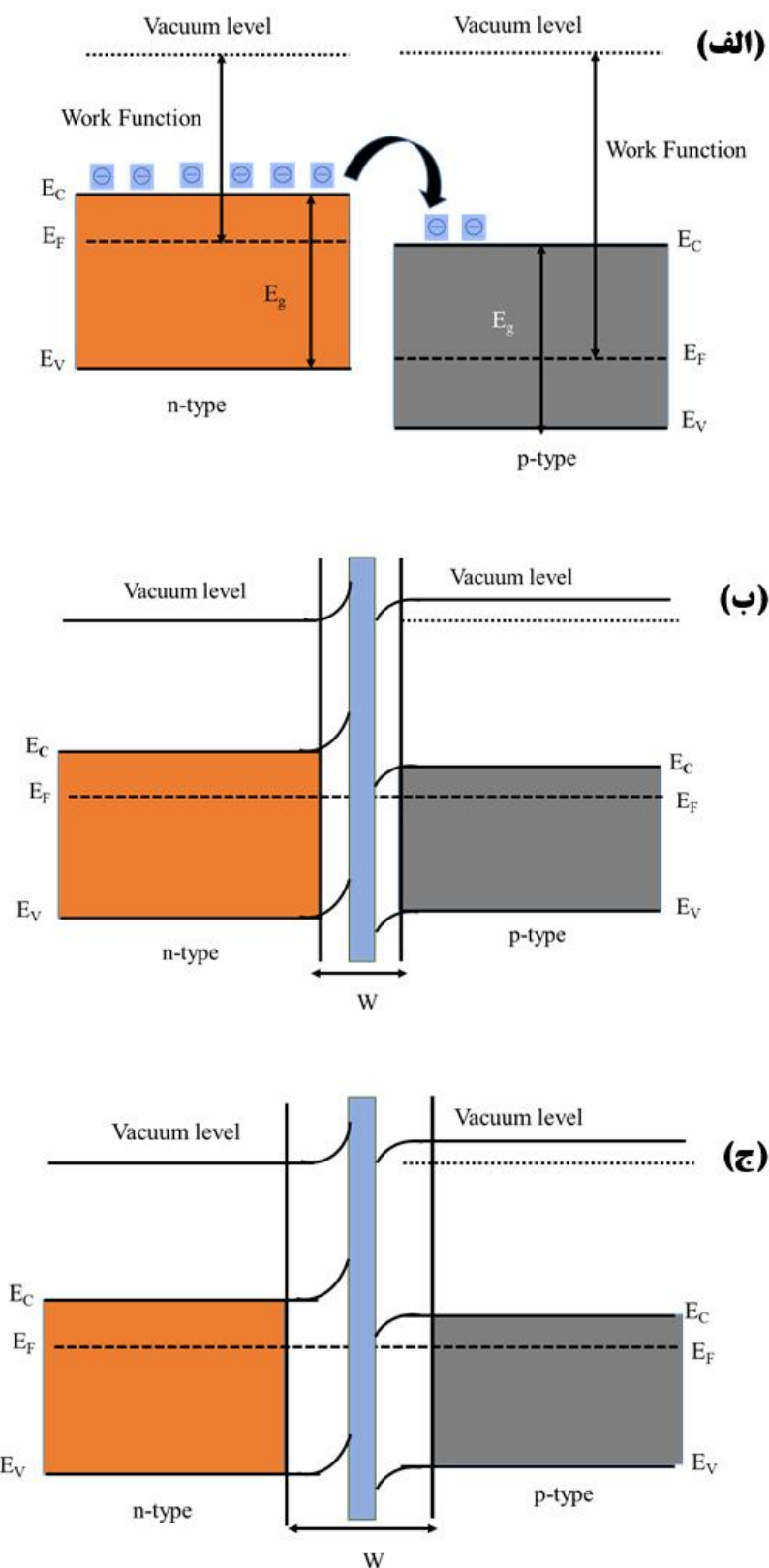
در نهایت پاسخ حسگری را افزایش می‌دهند. درواقع گاز اکسیژن در دمای پایین می‌تواند با انرژی بسیار پایینی روی سطح نانوذرات فلزات نجیب جذب شود که این امر به علت وجود الکترون‌های آزاد در این فلزات و رسانش بالای آن‌ها است.

همچنین نانوذرات طلا روی اکسید ایندیم متخلخل تزئین شدند و به عنوان حسگر برای تشخیص گاز دی اکسید نیتروژن مورد بررسی قرار گرفتند [۱۷۰]. نتایج گزارش شده، بهبود خواص حسگری در حضور نانوذرات طلا را نشان می‌دهد. در عمل طلا به عنوان یک عامل کاتالیزوی سبب تجزیه اکسیژن مولکولی به اکسیژن می‌شود. درواقع در حضور نانوذرات طلا نرخ تبدیل مولکول‌های اکسیژن به یون اکسیژن و در نتیجه مقدار اکسیژن جذب شده به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد که این امر منجر به بهبود خواص حسگری می‌شود. مقدار بهینه نانوذرات طلا ۵/۰ درصد وزنی گزارش شد. مقادیر بالاتر طلا

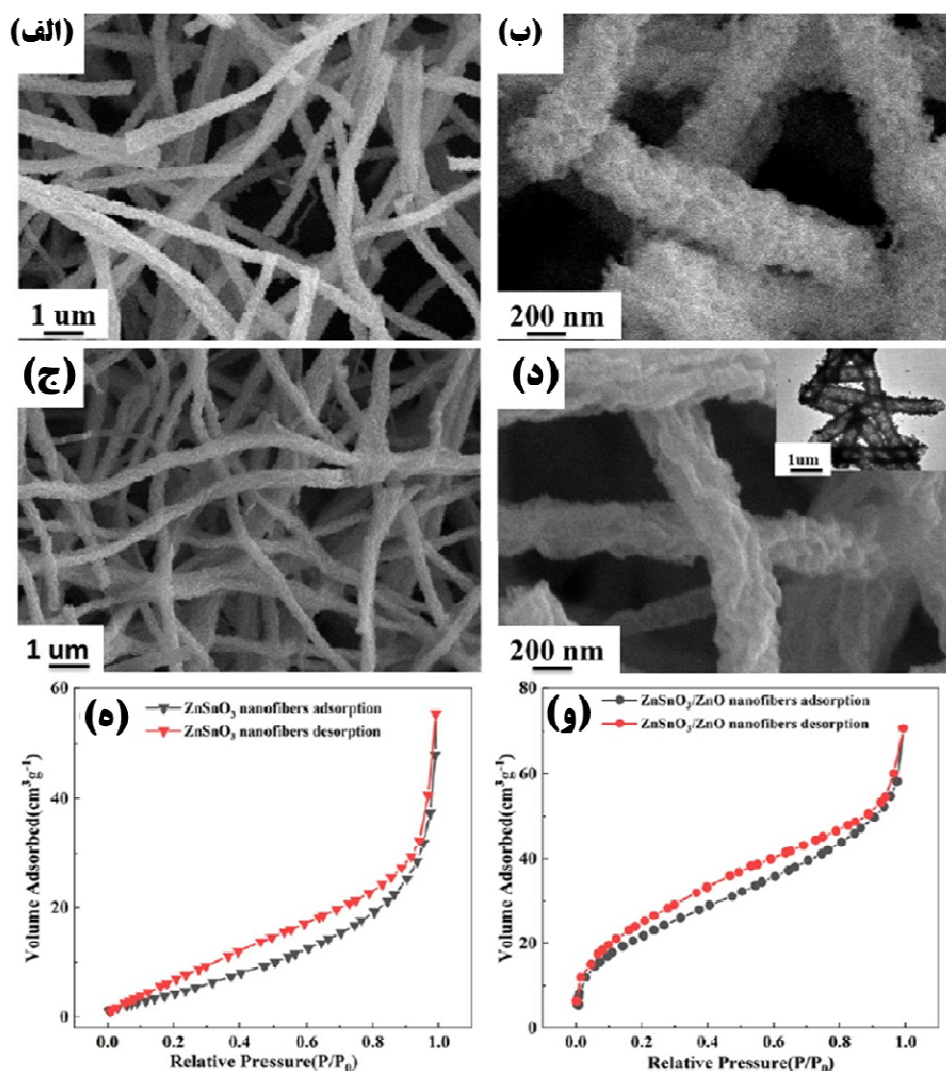
[۱۷۲]. ارتباط فیزیکی بین دو ماده نیمه‌رسانای متفاوت، به‌عنوان یک اتصال ناهمگون شناخته می‌شود و ساختاری که این دو جزء را در خود جای داده است به‌عنوان یک ساختار ناهمگون شناخته می‌شود [۱۷۳]. با ایجاد تماس الکتریکی، در سطح مشترک بین دو ماده نیمه‌رسانای غیرمشابه و هنگامی که انرژی فرمی دو ماده متفاوت باشد، الکترون‌هایی که دارای انرژی بالاتر هستند به سمت ماده دیگر جریان می‌یابند تا در نهایت سطوح فرمی در دو سمت فصل مشترک یکسان شود. این امر منجر به خم‌شدگی ترازهای انرژی و ایجاد یک سد پتانسیل در فصل مشترک بین دو ماده می‌شود. الکترون‌ها برای عبور از این سد پتانسیل باید انرژی کافی را داشته باشند و از آنجاکه فقط تعداد کمی الکترون‌ها می‌توانند از این سد عبور کنند، مقاومت حسگر افزایش می‌یابد. شکل (۱۶-الف) ترازهای انرژی را در دو نیمه‌رسانای نوع  $n$  و  $p$  نشان می‌دهد [۴۰]. در نیمه‌رسانای نوع  $n$  تراز فرمی نزدیک به نوار رسانش است و در نیمه‌رسانای نوع  $p$  این تراز نزدیک به نوار ظرفیت است. هنگامی که بین دو ماده اتصال برقرار می‌شود، الکترون‌ها از نیمه‌رسانای نوع  $n$  به سمت نیمه‌رسانای نوع  $p$  حرکت می‌کنند و حفره‌ها نیز از سمت نیمه‌رسانای نوع  $p$  به سمت نیمه‌رسانای نوع  $n$  حرکت می‌کنند. این امر موجب یکسان شدن سطوح فرمی در دو طرف فصل مشترک و در نهایت خمیدگی ترازهای انرژی می‌شود. خم شدن ترازهای انرژی منجر به ایجاد یک سد پتانسیل در مقابل حرکت الکترون‌ها می‌شود. همچنین در فصل مشترک بین دو ماده به دلیل نبود بار الکتریکی یک ناحیه خالی از بار الکتریکی ایجاد می‌شود (شکل ۱۶-ب) [۴۰]. هنگامی که حسگر ساخته شده از این اتصال ناهمگون در معرض یک گاز اکسیدی قرار می‌گیرد، الکترون‌های بیشتری از سطح حسگر جدا می‌شوند که منجر به افزایش پهنای ناحیه خالی از بار الکتریکی می‌شود (شکل ۱۶-ج) [۴۰]. همچنین هنگامی که حسگر در معرض یک گاز احیایی قرار می‌گیرد، به دلیل آزاد شدن الکترون‌ها و بازگشت آن‌ها به سطح حسگر، پهنای ناحیه خالی از الکترون کاهش

می‌یابد؛ بنابراین سد انرژی برای حرکت الکترون‌ها در حضور گازهای اکسیدی و احیایی به ترتیب زیاد و کم می‌شود که این امر به نوبه خود سبب تغییر در مقاومت حسگر می‌شود [۱۷۴]. به‌طور کلی اتصال  $n-n$  [۱۷۵]، اتصال  $p-p$  [۱۷۶] و اتصال  $p-n$  [۱۷۷] به‌منظور بهبود خواص حسگری مورد استفاده قرار می‌گیرند. این روش یکی از متداول‌ترین روش‌ها برای بهبود خواص حسگری است و بنابراین در بسیاری از پژوهش‌ها از این روش به منظور بهبود خواص حسگری استفاده شده است [۱۷۵-۱۷۷]. اتصال بین دو ماده نیمه‌رسانای متفاوت می‌تواند به‌صورت ساختار هسته - پوسته [۱۷۸]، تزئین شدن [۱۷۹] و یا مخلوط شدن دو ماده [۱۸۰]، انجام شود.

در سال ۲۰۲۲، دونگ و همکاران یک حسگر گاز اتانول را با استفاده از نانوکامپوزیت اکسید روی / استانات روی ساختند و خواص حسگری آن را با حسگر اکسید روی خالص مقایسه کردند [۱۸۱]. شکل (۱۷-الف و ب) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی را برای اکسید روی در دو بزرگنمایی و تصویر (۱۷-ج و د) مورفولوژی اکسید روی / استانات روی را نشان می‌دهد [۱۷۸]. در همه موارد مورفولوژی نانوالیافی مشاهده می‌شود. همچنین سطح ویژه پودرها توسط آزمون جذب و واجذب نیتروژن به‌دست آمد (شکل ۱۷-ه و و) [۱۷۸]. سطح ویژه اکسید روی و نانوکامپوزیت اکسید روی / استانات روی به ترتیب برابر با ۲۰/۱۵ و ۳۱/۲۴ مترمربع بر گرم بود که نشان‌دهنده سطح ویژه بالاتر حسگر کامپوزیتی است. در شکل (۱۸-الف و ب) به ترتیب نمودارهای دینامیکی مقاومت حسگر اکسید روی و نانوکامپوزیت اکسید روی / استانات روی در دماهای مختلف در مقابل ۵۰ ppm از گاز اتانول آورده شده‌اند [۱۷۸]. مشاهده می‌شود که علاوه بر کاهش دمای کاری حسگر، مقدار پاسخ حسگر نیز پس از کامپوزیت‌سازی افزایش یافته است. علت بهبود خواص حسگری در حسگر کامپوزیتی به سطح ویژه بالاتر، وجود اتصال ناهمگون بین اکسید روی و نانوکامپوزیت اکسید روی / استانات روی و نیز وجود جاهای خالی اکسیژن بیشتر در نمونه کامپوزیتی عنوان شد.



شکل ۱۶- ترازهای انرژی در اکسیدهای نیمه‌رسانای نوع  $p$  و  $n$  (الف) قبل از اتصال، (ب) تشکیل اتصال ناهمگون در هوا و (ج) در حضور یک گاز اکسیدی (برگرفته از [۴۰]) (رنگی در نسخه الکترونیکی)

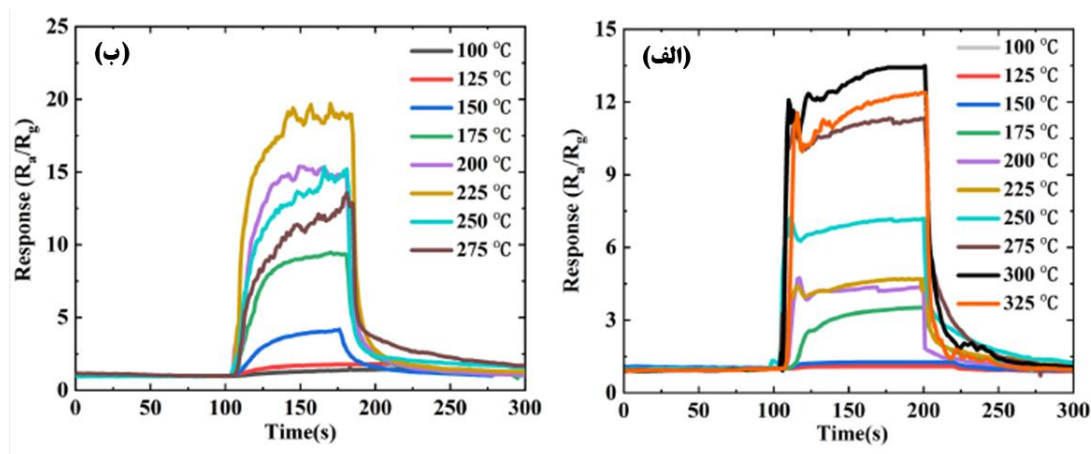


شکل ۱۷- الف و ب) تصاویر میکروسکوپی الکترون روبشی از مورفولوژی استات روی در دو بزرگنمایی مختلف، ج و د) تصاویر میکروسکوپی الکترون روبشی از مورفولوژی کامپوزیت اکسید روی / استات روی در دو بزرگنمایی مختلف. نمودار جذب و واجذب نیتروژن: ه) استات روی و و) کامپوزیت اکسید روی / استات روی (برگرفته از [۱۸۱]) (رنگی در نسخه الکترونیکی)

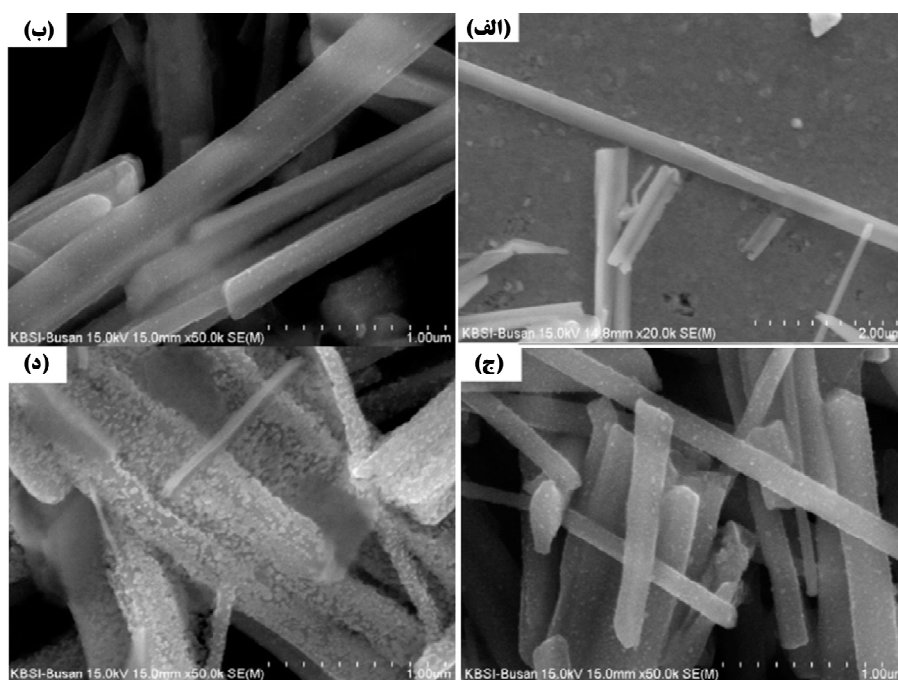
[۱۷۹]. همان گونه که مشاهده می شود حسگر خالص دارای کمترین پاسخ به این گاز است و با افزودن اکسید روی پاسخ حسگر افزایش می یابد و در حسگر حاوی ۵/۰ مولار از اکسید روی بیشترین پاسخ گازی مشاهده می شود. علت بالاترین پاسخ گازی در این حسگر به مقدار بهینه از اتصالات ناهمگون بین اکسید روی و اکسید مس نسبت داده شد. درواقع در مقادیر کم از اکسید روی تعداد اتصالات به اندازه کافی نیست و در نمونه حاوی بیشترین مقدار اکسید روی، قسمت زیادی از نانوسیم

در تحقیق دیگر یک حسگر گاز دی اکسید نیتروژن توسط تزئین نانوذرات اکسید روی بر نانوسیم های اکسید مس ساخته شد [۱۸۲]. شکل (۱۹- الف) مورفولوژی نانوسیم خالص اکسید مس را نشان می دهد و شکل های (۱۹- ب تا د) مورفولوژی نانوسیم های اکسید مس همراه با ۲۵/۰، ۵/۰ و ۷۵/۰ مولار از اکسید روی را نشان می دهد [۱۷۹]. شکل (۲۰) نمودارهای پاسخ حسگرهای مختلف را در مقابل ۱۰۰ ppm از گاز دی اکسید نیتروژن در دمای ۲۵۰ درجه سانتی گراد نشان می دهد





شکل ۱۸- نمودارهای پاسخ دینامیکی حسگرهای ساخته شده از: (الف) اکسید روی و (ب) کامپوزیت اکسید روی / استات روی به ۵۰ ppm اتانول در دماهای مختلف (برگرفته از [۱۸۱]) (رنگی در نسخه الکترونیکی)



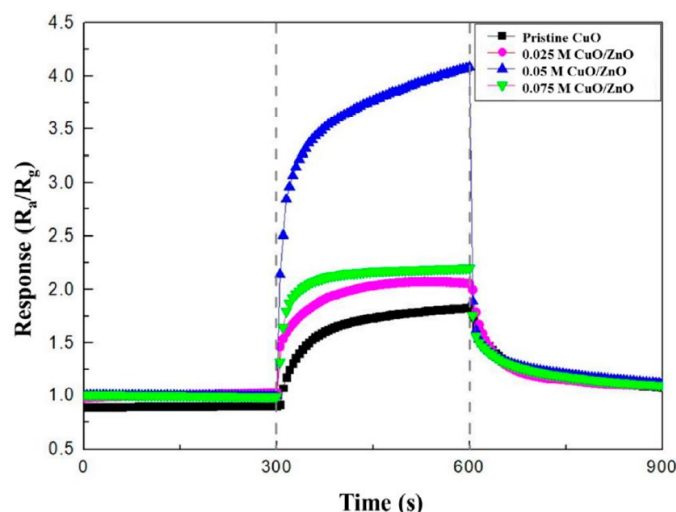
شکل ۱۹- (الف) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نانوسیم‌های خالص اکسید مس؛ تصاویر میکروسکوپی الکترونی از نانوسیم‌های اکسید مس تزئین شده توسط مقادیر مختلف از اکسید روی: (ب) ۰/۰۲۵ M، (ج) ۰/۰۲۵ M و (د) ۰/۰۷۵ M (برگرفته از [۱۸۲])

## ۷- روش‌های کاهش مصرف انرژی در حسگرهای

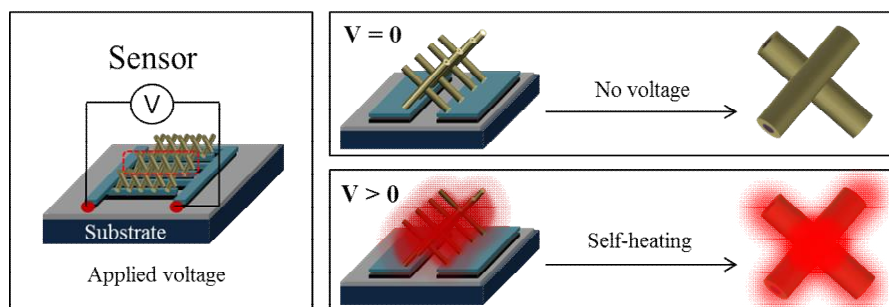
### مقاومتی بر پایه اکسیدهای فلزی نیمه‌رسانا

یکی از مشکلات اصلی حسگرهای گازی مقاومتی بر پایه اکسیدهای فلزی نیمه‌رسانا دمای حسگری بالای آن‌ها است [۵۴].

اکسید مس توسط اکسید روی پوشیده می‌شود که سبب افت خواص حسگری می‌شود. در نمونه بهینه تعداد اتصالات ناهمگون بین اکسید روی و اکسید مس به اندازه بهینه است که سبب بهبود خواص حسگری می‌شود.



شکل ۲۰- نمودارهای دینامیکی پاسخ حسگرهای مختلف بر پایه نانوسیم های اکسید مس خالص و تزئین شده توسط مقادیر مختلف از اکسید روی (برگرفته از [۱۸۲]) (رنگی در نسخه الکترونیکی)



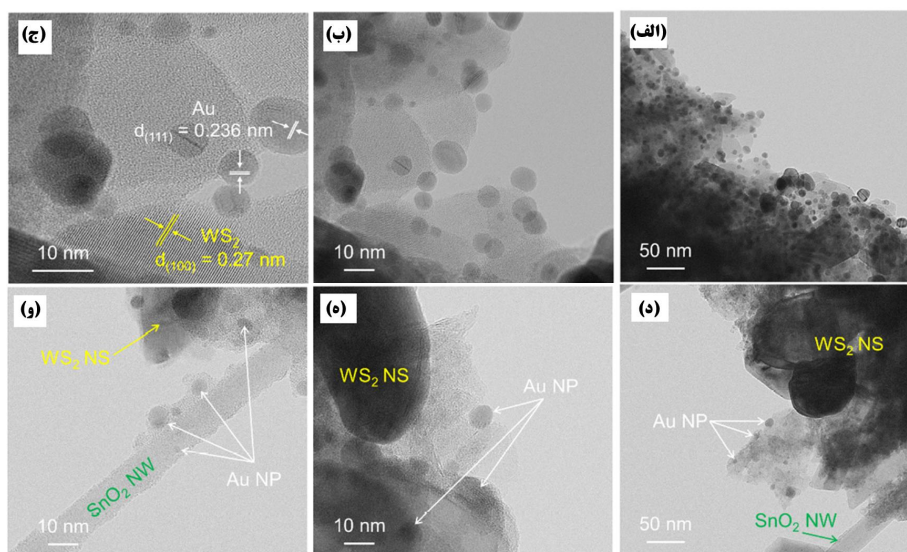
شکل ۲۱- طرحواره مقایسه عملکرد حسگر گازی در حالت معمول و در خود گرمایشی توسط اعمال ولتاژ به الکترودهای حسگر (برگرفته از [۲۳]) (رنگی در نسخه الکترونیکی)

صالحی از دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی روی حسگر لایه نازک دی اکسید قلع معرفی شد [۱۸۳]. با اعمال ولتاژ خارجی الکترون ها شتاب می گیرند و انرژی سینتیک الکترون های شتاب داده شده در اثر برخورد با سایر الکترون ها و یا یون ها به حرارت تبدیل می شود که این اثر به نام اثر ژول<sup>۳۰</sup> معروف است [۱۸۴]. حرارت ایجاد شده به طور مستقیم با مربع ولتاژ اعمالی و معکوس مقاومت ماده حسگر ارتباط دارد؛ بنابراین برای یک ماده حسگر مشخص، با اعمال ولتاژ بالاتر می توان انتظار دمای ایجاد شده بالاتری را در حسگر داشت [۱۸۵]. به هر حال، به منظور کاهش مصرف انرژی بهتر است ولتاژ اعمالی به حسگر تا حد امکان پایین باشد. معمولاً ولتاژ بهینه کمتر از ۱۰ ولت

همان گونه که گفته شد، دمای کاری این نوع از حسگر می تواند تا ۴۵۰ درجه سانتی گراد نیز برسد. همچنین مصرف انرژی آن ها بین ۱۰۰ میلی وات تا یک وات است که مقداری به نسبت زیاد است؛ بنابراین روش هایی برای کاهش مصرف انرژی این نوع حسگرها پیشنهاد شده است که در ادامه به آن ها می پردازیم.

#### ۷-۱- استفاده از روش خود گرمایشی<sup>۲۹</sup>

در این روش نیاز به وجود میکرو گرم کن نیست و با اعمال یک ولتاژ خارجی به الکترودهای حسگر می توان دمای حسگر را افزایش داد. در شکل (۲۱) طرحواره ای از این روش آورده شده است [۲۳]. این روش اولین بار در سال ۲۰۰۳ توسط پروفیسور



شکل ۲۲- الف- ج) تصاویر میکروسکوپی الکترونی عبوری نمونه‌های دی‌سولفید تنگستن تزئین شده توسط نانوذرات طلا و د- و) نمونه‌های کامپوزیتی دی‌سولفید تنگستن- دی‌اکسید قلع تزئین شده توسط طلا (برگرفته از [۱۶۲]) (رنگی در نسخه الکترونیکی)

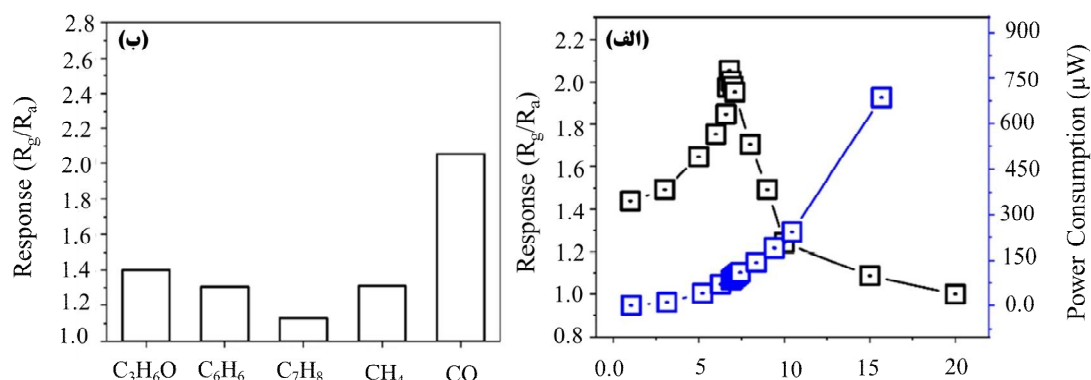
درصد وزنی دی‌اکسید قلع و تزئین شده با نانوذرات طلا دارای بهترین پاسخ به گاز مونوکسید کربن بود. همان‌گونه که در شکل (۲۳- الف) نشان داده شده است ولتاژ بهینه برای کارکرد حسگر ۶/۸ ولت است و همچنین در تمامی ولتاژهای اعمالی مقدار توان مصرفی حسگر در مقیاس میکرووات است که برای حسگرهای گازی مقدار بسیار کمی است [۱۶۲]. همچنین همان‌طور که در شکل (۲۳- ب) نشان داده شده است، حسگر دارای قابلیت انتخاب قابل قبولی نسبت به گاز مونوکسید کربن است [۱۶۲].

#### ۷-۲ استفاده از نور ماوراءبنفش<sup>۳۱</sup>

استفاده از نور ماوراءبنفش روش دیگری است که برای کاهش دمای عملکرد حسگرهای گاز استفاده می‌شود. نور ماوراءبنفش با انرژی‌های بالاتر از انرژی شکاف نواری لایه حسگر می‌تواند الکترون‌ها را از نوار ظرفیت به نوار رسانش تحریک کند و بنابراین گونه‌های یونی اکسیژن بیشتری می‌توانند روی سطح حسگر قرار بگیرند. واکنش بین این یون‌های اکسیژن و گازهای هدف می‌تواند پاسخ حسگر را در دمای پایین افزایش دهد [۱۸۹]. به‌هرحال همان‌گونه که گفته شد باید انرژی منبع نور

است و بنابراین حسگر با مصرف انرژی بسیار پایینی می‌تواند حضور گاز هدف را شناسایی کند. اگرچه اغلب نانوسیم‌های اکسید فلزی بهتر می‌توانند باعث ایجاد حرارت در اثر اعمال مستقیم ولتاژ شوند و لذا برای استفاده از روش خود گرمایشی نانوسیم‌ها، بسیار مورد توجه قرار دارند [۱۸۶]. به‌تازگی از مورفولوژی‌های دیگر اکسید فلزی نیز برای کارکرد در حسگر در روش خود گرمایشی استفاده شده است [۱۸۷ و ۱۸۸]. به دلیل مصرف انرژی پایین، حسگرهایی که از طریق این روش عمل می‌کنند می‌توانند در گوشی‌های هوشمند به‌کار گرفته شوند.

کیم و همکاران در سال ۲۰۲۲ حسگرهای گازی بر پایه دی‌سولفید تنگستن تزئین شده با نانوذرات طلا و نیز دی‌سولفید تنگستن- دی‌اکسید قلع تزئین شده توسط نانوذرات طلا را برای کاربرد به‌عنوان حسگر گاز CO سنتز کردند [۱۶۲]. شکل (۲۲- الف، ب و ج) مورفولوژی نمونه‌های دی‌سولفید تنگستن تزئین شده با نانوذرات طلا و شکل (۲۲- د، ه و و) مورفولوژی نمونه‌های کامپوزیتی تزئین شده با نانوذرات طلا را نشان می‌دهد [۱۶۲]. حسگرها توسط اعمال ولتاژهای مختلفی کار کردند و حسگر دی‌سولفید تنگستن- دی‌اکسید قلع حاوی ۱۰



شکل ۲۳- الف) نمودار پاسخ و توان مصرفی حسگر دی سولفید تنگستن- دی اکسید قلع حاوی ۱۰ درصد وزنی دی اکسید قلع و تزئین شده با نانوذرات طلا به ۵۰ ppm از گاز مونوکسید کربن تحت ولتاژهای اعمالی مختلف و ب) نمودار انتخاب پذیری حسگر (برگرفته از [۱۶۲])

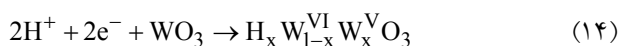
نیمه‌رسانا می‌توانند در این حوزه نقش پررنگی را ایفا کنند. علاوه بر این، وجود گازهایی همچون متان و مونوکسید کربن در معادن زیرزمینی می‌تواند برای سلامت معدن‌چیان بسیار خطرناک باشد و لذا استفاده از حسگرهای گازی برای تشخیص این گاز ضروری است. از آنجاکه کشور ایران دارای معادن زغال‌سنگ، معادن سنگ و معادن فلزی بسیاری است، استفاده از حسگرهای گازی نیمه‌رسانا در این حوزه نیز می‌تواند بسیار مفید باشد. یکی دیگر از حوزه‌های کاربرد حسگرهای گازی نیمه‌رسانا برای تشخیص آلودگی‌های زیست‌محیطی و آلودگی هوا است. از آنجاکه در بسیاری از کلان‌شهرهای کشور ایران همچون تهران، آلودگی هوا یک معضل جدی است، می‌توان با نصب حسگرهای گازی در مناطق مختلف، میزان آلودگی هوا را به‌صورت لحظه‌ای گزارش کرد. اگرچه به‌طور مستقیم نمی‌توان با حسگرهای گازی میزان آلودگی هوا را کاهش داد به‌رحال بیماران و اشخاصی که دارای بیماری زمینه‌ای هستند می‌توانند از ورود به برخی مناطق بسیار آلوده منع شوند. همچنین می‌توان مشخص کرد که چه مناطقی دارای آلودگی‌های بیشتری هستند و لذا با در نظر گرفتن تمهیداتی میزان بار ترافیکی و نیز کارخانه‌های واقع در آن منطقه را کاهش داد و یا حداقل عوامل آلاینده بیشتری را به آن مناطق اضافه نکرد. در حوزه کشاورزی نیز حسگرهای گازی می‌توانند برای تشخیص گاز آمونیاک حاصل از کودهای شیمیایی مورد استفاده قرار بگیرند. همچنین یکی از

ماوراءبنفش بیشتر از شکاف انرژی ماده حسگر باشد [۱۹۰]. همچنین به دلیل محدودیت‌های اندازه و لزوم قرار دادن منبع نور ماوراءبنفش در بالای لایه حسگر، استفاده از این روش همیشه مقدور نیست [۱۹۱]. حسگرهایی که می‌توانند در دمای پایین (معمولاً در دمای اتاق) توسط نور ماوراءبنفش کار کنند، نیازی به گرم‌کن ندارند و بنابراین از لحاظ انرژی مقرون‌به‌صرفه هستند.

## ۸- پتانسیل‌های بالقوه حسگرهای گازی در حوزه‌های مختلف در کشور ایران

همان‌گونه که اشاره شد، حسگرهای گازی بر مبنای اکسیدهای نیمه‌رسانا توانایی تشخیص گازهای مختلف را دارند و از این‌رو می‌توانند در حوزه‌های مختلف برای تشخیص گازهای سمی و آلاینده به‌کار گرفته شوند. به‌عنوان مثال در صنایع نفت و گاز یکی از گازهای بسیار خطرناک که همواره با آن روبه‌رو هستیم گاز هیدروژن سولفید است که در غلظت‌های بالا به‌سرعت سبب مرگ انسان می‌شود. در میدان‌های نفت و گاز این گاز سمی و خطرناک متصاعد می‌شود. لذا می‌توان وجود آن را توسط حسگرهای گازی مقاومتی تشخیص داد. از آنجاکه کشور ایران یکی از مهم‌ترین کشورهای صادرکننده نفت و گاز است، نیاز به تشخیص این گاز در میدان‌های نفت و گاز بسیار ضروری است و لذا حسگرهای گازی بر مبنای اکسیدهای فلزی

حسگرهای گازی همچون حسگرهای گازی پلاسمون سطحی موضعی، حسگرهای مقاومتی و حسگرهای گازوکرومیک انجام شده است. در سال ۲۰۱۸ توسط پژوهشگران این آزمایشگاه یک حسگر گازی توسط تزئین نانوالیاف اکسید تنگستن توسط نانوذرات پالادیوم ساخته شد و به منظور تشخیص گاز هیدروژن مورد استفاده قرار گرفت [۱۹۲]. در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد این حسگر دارای پاسخ ۱۱۶ به ۱۲ppm از گاز هیدروژن بود. همچنین زمان پاسخ و زمان بازیابی این حسگر بسیار کوتاه و به ترتیب ۴ و ۸ ثانیه بود. علاوه بر این، حسگر ساخته شده دارای قابلیت انتخاب خوبی نسبت به گاز هیدروژن بود. یکی از روش‌های تشخیص گاز و به‌ویژه گاز هیدروژن، تشخیص این گاز به روش تغییر رنگ (گازوکرومیک) ماده حسگر در حضور گاز است. به عنوان مثال، در یک پژوهش انجام شده توسط فروشانی و همکاران در آزمایشگاه نانوحسگرها در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی اصفهان، یک حسگر گازوکرومیک برای تشخیص گاز هیدروژن توسط نانو الیاف اکسید تنگستن تزئین شده با فلز پالادیوم معرفی شد [۱۹۳]. هنگامی که حسگر در معرض هوا قرار داشت، بدون رنگ بود و هنگامی که در معرض گاز هیدروژن قرار داشت به رنگ آبی نیلی درمی آمد. حضور نانوذرات پالادیوم سبب جذب بهتر و بیشتر گاز هیدروژن روی سطح حسگر می شد و لذا تغییر رنگ قابل توجهی در حسگر مشاهده شد. واکنش‌های مربوطه را می توان به صورت زیر نشان داد:



درواقع در حضور گاز هیدروژن،  $\text{WO}_3$  به  $\text{H}_x \text{W}_{1-x}^{\text{VI}} \text{W}_x^{\text{V}} \text{O}_3$  تبدیل می شود و این امر باعث تغییر رنگ آن می شود. در مقالات دیگری نیز از روش گازوکرومیک برای تشخیص گاز هیدروژن استفاده شده است. در تحقیق دیگر نیز خاصیت گازوکرومیک اکسید تنگستن در حضور گاز هیدروژن و گاز اکسیژن مورد بررسی قرار گرفت [۱۹۴]. حسگر ساخته شده در حضور گاز اکسیژن به رنگ سفید و در حضور گاز هیدروژن به

کاربردهای بالقوه این حسگرها تشخیص زودهنگام برخی از بیماری‌ها است. درواقع از طریق آنالیز هوای بازدم انسان می توان به وجود برخی از بیماری‌ها پی برد. به عنوان مثال، در هوای بازدم افراد مبتلا به دیابت میزان بخار استون نسبت به افراد سالم بیشتر است و لذا به سادگی و با انجام آزمایش آنالیز هوای بازدم توسط حسگر گازی نیمه رسانا به وجود برخی از بیماری‌ها پی برد. این روش ساده و کم هزینه است. در حوزه امنیتی و نظامی نیز حسگرهای گازی دارای پتانسیل بالقوه فراوانی هستند. به عنوان مثال می توان وجود برخی گازهای شیمیایی خطرناک همچون گاز سارین و گاز خردل را که در مناطق جنگی مورد استفاده قرار می گیرند، به سرعت تشخیص داد و تمهیدات لازم را برای مقابله با آن‌ها اندیشید. نمونه‌های اشاره شده تنها برخی از کاربردهای بالقوه حسگرهای گازی را نشان می دهد و به هر حال باید این نکته خاطرنشان شود که حسگرهای گازی بر مبنای اکسیدهای نیمه رسانا با داشتن ویژگی هایی همچون مقرون به صرفه بودن و عملکرد حسگری خوب، می توانند در هر حوزه ای که نیاز به تشخیص گاز باشد، مورد استفاده قرار گیرند.

## ۹- مراکز پژوهشی فعال در حوزه حسگر گازی در

### ایران

در کشور ایران مراکز پژوهشی محدودی در حوزه ساخت حسگرهای گازی فعالیت می کنند. پژوهشکده علوم و فناوری نانو واقع در دانشگاه شریف به سرپرستی دکتر ایرجی زاد، آزمایشگاه لایه نشانی واقع در دانشگاه صنعتی شیراز به سرپرستی دکتر کرد رستمی، آزمایشگاه پژوهشی ساخت ادوات نیمه هادی واقع در دانشگاه شیراز به سرپرستی دکتر شیخی و آزمایشگاه نانوحسگرها در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی اصفهان به سرپرستی دکتر رنجبر از جمله این مراکز هستند. یکی از فعال ترین مراکز در این حوزه آزمایشگاه نانوحسگرها در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی اصفهان است. در این آزمایشگاه پژوهش های جامعی در زمینه انواع مختلف

رنگ آبی نیلی تغییر رنگ می‌یافت.

این حسگرها اگرچه می‌توانند برای تشخیص گاز مورد استفاده قرار بگیرند به‌هرحال دارای معایبی هستند. به‌عنوان مثال، مواد محدودی وجود دارند که در حضور یک گاز تغییر رنگ محسوسی را از خود نشان دهند. به‌ویژه هنگامی که غلظت گاز پایین باشد، این تغییر رنگ ممکن است به‌سختی قابل تشخیص باشد. علاوه‌براین، تنها تعداد محدودی از گازها می‌توانند سبب تغییر در رنگ حسگر شوند. اگرچه از یک طرف این امر سبب بهبود قابلیت انتخاب در این نوع حسگرها می‌شود، از طرف دیگر گازهای قابل تشخیص توسط این نوع حسگرها محدود می‌شوند و اغلب برای تشخیص گاز هیدروژن و یا اکسیژن مورد استفاده قرار می‌گیرند.

همچنین از ویژگی رزونانس پلاسمون سطحی موضعی<sup>۳۲</sup> حسگر گازی می‌توان برای تشخیص گاز استفاده کرد. به‌عنوان مثال یک حسگر گاز هیدروژن در دمای اتاق توسط نانوذرات کلوئیدی اکسید مولیبدن تزئین شده با پالادیوم توسط پژوهشگران آزمایشگاه نانوحسگرها در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی اصفهان معرفی شد [۱۹۵]. پس از تزریق هیدروژن، یک نوار جذب پلاسمون سطحی موضعی در طیف جذب پرتو ماوراءبنفش در محدوده طول‌موج ۷۰۰-۸۰۰ نانومتر ظاهر شد. همچنین پس از چند ثانیه قرار گرفتن در معرض گاز، حسگر به رنگ آبی و سپس به رنگ قهوه‌ای درآمد؛ بنابراین، حسگر توانایی تشخیص گاز هیدروژن را از خود نشان داد. به‌هرحال، قابلیت انتخاب حسگر مورد بررسی قرار نگرفت. همچنین یک حسگر از لایه نازک نانو ساختار  $\alpha\text{-MoO}_3$  اکسید مولیبدن آلفا ساخته شد که در آن تعداد حامل‌های آزاد بار الکتریکی و خواص پلاسمونی در پاسخ به قرار گرفتن در معرض هیدروژن در دمای اتاق تغییر می‌کردند [۱۹۶]. یک تغییر قابل توجه در طیف آبی در پاسخ به قرار گرفتن در معرض گاز هیدروژن از ۱۵۰ تا ۲۰۰۰ ppm مشاهده شد که توانایی حسگر را برای تشخیص کارآمد غلظت‌های پایین هیدروژن تأیید کرد.

## ۱۰- نتیجه‌گیری، چالش‌های پیش رو و چشم‌انداز

### آینده

امروزه به دلیل وجود انواع آلودگی‌های ناشی از حضور گازهای سمی و خطرناک، استفاده از حسگرهای گازی بیش‌ازپیش احساس می‌شود. به‌منظور تشخیص گازهای سمی، خطرناک و آلاینده، حسگرهای گازی مختلفی وجود دارند که حسگرهای گازی بر پایه اکسیدهای فلزی نیمه‌رسانا یکی از محبوب‌ترین انواع حسگرها هستند. در این مقاله مروری، جنبه‌های مختلف این نوع حسگرها مورد بحث قرار گرفتند. به‌منظور استفاده حسگرهای گازی برای تشخیص و شناسایی گازها، آن‌ها باید دارای پاسخ گازی بالا، قابلیت انتخاب بالا، پایداری خوب، زمان پاسخ و زمان بازیابی کوتاهی باشند. برای بهبود خواص حسگری می‌توان از روش‌هایی همچون افزایش سطح حسگر، آلایش توسط فلزات نجیب، تزئین سطح حسگر توسط فلزات نجیب و ایجاد اتصال ناهمگون استفاده کرد. همچنین به‌منظور کاهش دمای حسگری و نیز کاهش مصرف انرژی می‌توان از روش‌هایی همچون عملکرد حسگر در حالت خود گرمایشی و تابش نور ماوراءبنفش استفاده کرد.

روش‌های مختلفی برای ایجاد حسگرهایی با سطح ویژه بالا وجود دارند که یکی از ساده‌ترین این روش‌ها الکتروریسی است که می‌توان نانوالیاف اکسید فلزی نیمه‌رسانا را توسط آن سنتز کرد. تزئین کردن سطح حسگر توسط فلزات نجیب یکی از بهترین روش‌ها به‌منظور بهبود خواص حسگری است که اغلب منجر به کاهش دمای حسگری، بهبود قابلیت انتخاب و افزایش پاسخ گازی می‌شود. به‌هرحال باید مقدار فلز نجیب روی سطح بهینه شود. از دیگر روش‌های بهبود خاصیت حسگری می‌توان به ایجاد اتصال ناهمگون اشاره کرد. در این روش سطح تماس بین دو ماده نیمه‌رسانا همچون نیمه‌رساناهای نوع n و p مکانی مناسب برای تغییر مقدار مقاومت حسگر می‌شود و با افزایش فصل مشترک بین دو ماده نیمه‌رسانا می‌توان این تغییر در مقاومت را افزایش داد. ساختارهای هسته-پوسته یکی از بهترین انواع کامپوزیت‌ها برای این منظور هستند

زیرا در این نوع حسگرها فصل مشکل زیادی بین هسته و پوسته وجود دارد.

یکی از چالش‌های بسیار مهم حسگرهای گازی مقاومتی که توسط اکسیدهای فلزی ساخته می‌شوند، قابلیت انتخاب به نسبت ضعیف آن‌ها است. اگرچه تاکنون تلاش‌های بسیار زیادی به منظور بهبود قابلیت انتخاب این نوع حسگرها انجام شده است ولی همچنان قابلیت انتخاب این حسگرها نیاز به بهبود دارد. یکی از مؤثرترین روش‌ها استفاده از یک پوشش غشایی با روزنه‌های بسیار کوچک در ابعاد مولکولی همچون چارچوب‌های فلز-آلی است به طوری که فقط برخی گازهای خاص بتوانند از روزنه‌های آن عبور کرده و خود را به سطح حسگر گازی برسانند. همچنین استفاده هم‌زمان از فلزات نجیب نیز می‌تواند باعث بهبود قابلیت انتخاب در این حسگرها شود. به هر حال باید توجه شود که ایجاد یک پوشش یکنواخت با ابعاد روزنه‌های کاملاً کنترل شده و نیز بهینه کردن مقدار فلز نجیب روی حسگر گازی اغلب گران و زمان‌بر است و علاوه بر این در برخی موارد امکان کنترل دقیق روی پوشش وجود ندارد [۱۹۷ و ۱۹۸]. در هر صورت، از طریق بهبود فرایندهای سنتز و پوشش‌دهی این روش می‌تواند به عنوان یکی از مؤثرترین روش‌ها جهت بهبود قابلیت انتخاب حسگرهای گازی به کار گرفته شود. از دیگر چالش‌هایی که در مورد آن نیز بحث شد دمای کاری بالای حسگرهای مقاومتی اکسید فلزی است و یکی از مهم‌ترین روش‌ها برای کاهش دمای حسگری استفاده از روش خود گرمایشی با اعمال یک ولتاژ خارجی به حسگر است. چنانچه بتوان حسگرهایی با ولتاژ اعمالی پایین (کمتر از ۵ ولت) را به طور موفقیت‌آمیزی ساخت، آن‌ها می‌توانند گزینه

## واژه‌نامه

1. volatile organic compounds (VOCs)
2. part per million (ppm)
3. liquid petroleum gas (LPG)
4. part per billion (ppb)
5. part per trillion (ppt)
6. Polyethylene terephthalate (PET)
7. Polyimide (PI)
8. kapton
9. drop coating
10. sputtering
11. mass flow controller (MFC)
12. working temperture
13. catalytic activity
14. Schottky barrier

بسیار خوبی برای قرار گرفتن در وسایل الکترونیکی هوشمند مثل گوشی‌های هوشمند باشند. توسط قرار دادن این حسگرها به صورت یک آرایه حسگری می‌توان غلظت گازهای مختلف را در هوای پیرامون تشخیص داد [۱۹۹]. همچنین از آرایه حسگری می‌توان در کاربردهای مختلف همچون صنایع غذایی و کشاورزی، معادن و غیره بهره گرفت. استفاده از سامانه‌های میکروالکترومکانیکی<sup>۳۳</sup> نیز می‌تواند منجر به کاهش قابل توجه مصرف انرژی در حسگرهای گازی شود. در این سامانه‌ها امکان استفاده از میکروگرم‌کن‌های پربازده وجود دارد به طوری که می‌توان با صرف مقدار بسیار کمی از انرژی دمای کافی را برای کارکردن حسگر ایجاد کرد [۲۰۰]. از دیگر مواردی که در خصوص چالش‌های حسگرهای گازی می‌توان به آن اشاره نمود توسعه حسگرهای قابل انعطاف است. برای ساخت توسعه حسگرهای قابل انعطاف باید زیرلایه مورد استفاده برای ساخت حسگر دارای انعطاف‌پذیری بالایی باشد، حسگر بتواند در دمای اتاق کار کند و نیز تحت شرایط خمیده شدن، کج شدن و کشیده شدن حسگر گازی بتواند عملکرد خود را حفظ کند. ترکیبی از اکسیدهای فلزی و دی‌کالکوئیدهای فلزات انتقالی می‌تواند برای توسعه این نوع حسگرها بسیار مفید باشد. در واقع ترکیب پاسخ بالای ذاتی اکسیدهای فلزی به همراه امکان کارکرد دی‌کالکوئیدهای فلزات انتقالی در دمای اتاق می‌تواند بسیار مفید باشد [۲۰۱]. سنتز مواد با مورفولوژی‌های جدید که دارای سطح ویژه بالایی باشند می‌تواند در آینده سبب بهبود بیشتر عملکرد حسگرهای گازی شود به گونه‌ای که بتوان به راحتی غلظت‌های بسیار کم از گازها در محدوده ppb را تشخیص داد.



15. nanowires
16. nanorods
17. nanofibers
18. hierarchical
19. nanosheets
20. nanotubes
21. sol
22. Poly vinyl alcohol (PVA)
23. interstitial
24. x-ray diffraction (XRD)
25. photoluminescence
26. functionalization
27. Fermi level
28. composite making
29. self-heating
30. Joule effect
31. ultra-violet (UV) light
32. localized surface plasmon resonance
33. microelectromechanical systems

## مراجع

1. Li, R., Cai, M., Qian, Z. M., Wang, X., Zhang, Z., Wang, C., Wang, Y., Arnold, L. D., Howard, S. W., Li, H., and Lin, H., "Ambient Air Pollution, Lifestyle, and Genetic Predisposition Associated with Type 2 Diabetes: Findings from a National Prospective Cohort Study", *Science of Total Environment*, Vol. 849, p. 157838, 2022.
2. Wang, H., Yuan, B., Hao, R., Zhao, Y., and Wang, X., "A Critical Review on the Method of Simultaneous Removal of Multi-Air-Pollutant in Flue Gas", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 378, p. 122155, 2019.
3. Yang, Z., Leng, T., Pan, L., and Wang, X., "Paying for Pollution: Air Quality and Executive Compensation", *Pacific-Basin Finance Journal*, Vol. 74, p. 101823, 2022.
4. Brauer, M., Casadei, B., Harrington, R. A., Kovacs, R., Sliwa, K., and WHF Air Pollution Expert Group, "Taking a Stand Against Air Pollution-The Impact on Cardiovascular Disease", *Circulation*, Vol. 143, No. 14, pp. e800–e804, 2021.
5. Zhang, Z., Xue, T., and Jin, X., "Effects of Meteorological Conditions and Air Pollution on Covid-19 Transmission: Evidence From 219 Chinese Cities", *Science of Total Environment*, Vol. 741, p. 140244, 2020.
6. Feng, R., and Fang, X., "China's Pathways to Synchronize the Emission Reductions of Air Pollutants and Greenhouse Gases: Pros and cons", *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 184, p. 106392, 2022.
7. Kamal, M. S., Razzak, S. A., and Hossain, M. M., "Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds (VOCs) – A Review", *Atmospheric Environment*, Vol. 140, pp. 117–134, 2016.
8. Liu, L. J., Liu, L. C., and Liang, Q. M., "Common Footprints of the Greenhouse Gases and Air Pollutants in China", *Journal of Cleaner Production*, Vol. 293, p. 125991, 2021.
9. Sovacool, B. K., Griffiths, S., Kim, J., and Bazilian, M., "Climate Change and Industrial F-Gases: A Critical and Systematic Review of Developments, Sociotechnical Systems and Policy Options for Reducing Synthetic Greenhouse Gas Emissions", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 141, p. 110759, 2021.
10. Ahmad, R., Majhi, S. M., Zhang, X., Swager, T. M., and Salama, K. N., "Recent Progress and Perspectives of Gas Sensors Based on Vertically Oriented ZnO Nanomaterials", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 270, pp. 1–27, 2019.
11. Falsafi, F., Hashemi, B., Mirzaei, A., Fazio, E., Neri, F., Donato, N., Leonardi, S. G., and Neri, G., "Sm-Doped Cobalt Ferrite Nanoparticles: A Novel Sensing Material for Conductometric Hydrogen Leak Sensor", *Ceramics International*, Vol. 43, No. 1, pp. 1029–1037, 2017.
12. Pifferi, S., and Menini, A., "Odorant Detection and Discrimination in the Olfactory System", *Sensors and Microsystems*, Vol. 91, pp. 3–18, 2011.
13. Pollock, C., "The Canary in the Coal Mine", *Journal of Avian Medicine and Surgery*, Vol. 30, No. 4, pp. 386–391, 2016.
14. Kirchner, P., Reisert, S., and Schöning, M. J., "Calorimetric Gas Sensors for Hydrogen Peroxide Monitoring in Aseptic Food Processes", *Gas Sensing Fundamentals*, Kohl, C.-D., and Wagner, T., Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, pp. 279–309, 2014.
15. Brattain, W. H., and Bardeen, J., "Surface Properties of Germanium", *The Bell System Technical Journal*, Vol. 32, No. 1, pp. 1–41, 1953.
16. Ihokura, J., and Watson, K., *The Stannic Oxide Gas Sensor: Principles and Applications*, 1st ed., CRC Press, 1994.
17. Seiyama, T., Kato, A., Fujiishi, K., and Nagatani, M., "A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films", *Analytical Chemistry*, Vol. 34, No. 11, pp. 1502–1503, 1962.
18. Taguchi, N., Gas-detecting device. U. S. Patent 3,631, pp 436, 1971.
19. White, L. T., Hazardous gas monitoring: a guide for semiconductor and other hazardous occupancies. William Andrew. 2001.
20. Barsan, N., Koziej, D., and Weimar, U., "Metal Oxide-Based Gas Sensor Research: How to?",



- Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 121, No. 1, pp. 18–35, 2007.
21. Chiu, S.-W., and Tang, K.-T., "Towards a Chemiresistive Sensor-Integrated Electronic Nose: A Review", *Sensors*, Vol. 13, No. 10, pp. 14214–14247, 2013.
  22. Yang, D., Gopal, R. A., Lkhagvaa, T., and Choi, D., "Metal Oxide Gas Sensors for Exhaled Breath Analysis: A Review", *Measurement Science and Technology*, Vol. 32, No. 10, p.102004, 2021.
  23. Zhang, W., Yuan, T., Wang, X., Cheng, Z., and Xu, J., "Coal Mine Gases Sensors with Dual Selectivity at Variable Temperatures Based on a W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> Ultra-Fine Nanowires/Pd@Au Bimetallic Nanoparticles Composite", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 354, p. 131004, 2022.
  24. Galstyan, V., Bhandari, M. P., Sberveglieri, V., Sberveglieri, G., and Comini, E., "Metal Oxide Nanostructures in Food Applications: Quality Control and Packaging", *Chemosensors*, Vol. 6, No. 2, p. 16, 2018.
  25. Fine, G. F., Cavanagh, L. M., Afonja, A., and Binions, R., "Metal Oxide Semi-Conductor Gas Sensors in Environmental Monitoring", *Sensors*, Vol. 10, No. 6, pp. 5469–5502, 2010.
  26. Tille, T., "Automotive Suitability of Air Quality Gas Sensors", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 170, pp. 40–44, 2012.
  27. Hodgkinson, J., and Tatam, R. P., "Optical Gas Sensing: A Review", *Measurement Science and Technology*, Vol. 24, No. 1, p. 12004, 2012.
  28. Park, C. O., Fergus, J. W., Miura, N., Park, J., and Choi, A., "Solid-State Electrochemical Gas Sensors", *Ionics (Kiel)*, Vol. 15, No. 3, pp. 261–284, 2009.
  29. Jakubik, W. P., "Surface Acoustic Wave-Based Gas Sensors", *Thin Solid Films*, Vol. 520, No. 3, pp. 986–993, 2011.
  30. Surya, S. G., Bhanoth, S., Majhi, S. M., More, Y. D., Teja, V. M., and Chappanda, K. N., "A Silver Nanoparticle-Anchored UiO-66(Zr) Metal–Organic Framework (Mof)-Based Capacitive H<sub>2</sub>S Gas Sensor", *CrystEngComm*, Vol. 21, No. 47, pp. 7303–7312, 2019.
  31. MahdaviFar, A., Aguilar, R., Peng, Z., Hesketh, P. J., Findlay, M., Stetter, J. R., and Hunter, G. W., "Simulation and Fabrication of an Ultra-Low Power Miniature Microbridge Thermal Conductivity Gas Sensor", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 161, No. 4, pp. B55-B61, 2014.
  32. Mirzaei, A., Leonardi, S. G., and Neri, G., "Detection of Hazardous Volatile Organic Compounds (VOCs) By Metal Oxide Nanostructures-Based Gas Sensors: A Review", *Ceramics International*, Vol. 42, No. 14, pp. 15119–15141, 2016.
  33. Suematsu, K., Shin, Y., Hua, Z., Yoshida, K., Yuasa, M., Kida, T., and Shimanoe, K., "Nanoparticle Cluster Gas Sensor: Controlled Clustering of SnO<sub>2</sub> Nanoparticles for Highly Sensitive Toluene Detection", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 6, No. 7, pp. 5319–5326, 2014.
  34. Suematsu, K., Harano, W., Yamasaki, S., Watanabe, K., and Shimanoe, K., "One-Trillionth Level Toluene Detection Using a Dual-Designed Semiconductor Gas Sensor: Material and Sensor-Driven Designs", *ACS Applied Electronic Materials*, Vol. 2, No. 12, pp. 4122–4126, 2020.
  35. Barsan, N., and Schierbaum, K. Gas sensors based on conducting metal oxides. 1<sup>st</sup> Ed. Elsevier; 2019 [chapter 4]
  36. Alrammouz, R., Podlecki, J., Abboud, P., Sorli, B., and Habchi, R., "A Review on Flexible Gas Sensors: From Materials to Devices", *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 284, pp. 209–231, 2018.
  37. Zheng, X., and Cheng, H., "Flexible and Stretchable Metal Oxide Gas Sensors for Healthcare", *Science China Technological Sciences*, Vol. 62, No. 2, pp. 209–223, 2019.
  38. Fioravanti, A., and Carotta, M. C., "Year 2020: A Snapshot of the Last Progress in Flexible Printed Gas Sensors", *Appl. Sci.*, Vol. 10, No. 5, p. 1741, 2020.
  39. Mirzaei, A., and Neri, G., "Microwave-Assisted Synthesis of Metal Oxide Nanostructures for Gas Sensing Application: A Review", *Sensors and Actuators, B: Chemical*, Vol. 237, pp. 749–775, 2016.
  40. Kim, J.-H., Lee, J.-H., Mirzaei, A., Kim, H. W., and Kim, S. S., "SnO<sub>2</sub> (n)-NiO (p) Composite Nanoweb: Gas Sensing Properties and Sensing Mechanisms", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 258, pp. 204–214, 2018.
  41. Mirzaei, A., Janghorban, K., Hashemi, B., Bonavita, A., Bonyani, M., Leonardi, S. G., and Neri, G., "Synthesis, Characterization and Gas Sensing Properties of Ag@A-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Core–Shell Nanocomposites", *Nanomaterials*, Vol. 5, No. 2, pp. 737–749, 2015.
  42. Kwon, Y. J., Mirzaei, A., Kang, S. Y., Choi, M. S., Bang, J. H., Kim, S. S., and Kim, H. W., "Synthesis, Characterization and Gas Sensing Properties of ZnO-Decorated MWCNTs", *Applied Surface Science*, Vol. 413, pp. 242–252, 2017.
  43. Kim, J.-Y., Lee, J.-H., Kim, J.-H., Mirzaei, A., Kim, H. W., and Kim, S. S., "Realization of H<sub>2</sub>S Sensing by Pd-Functionalized Networked CuO Nanowires in Self-Heating Mode", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 299, p. 126965, 2019.
  44. Yousefi, H. R., Hashemi, B., Mirzaei, A., Roshan, H., and Sheikhi, M. H., "Effect of Ag on the ZnO Nanoparticles Properties as an Ethanol Vapor Sensor", *Material Science in Semiconductor Processes*, Vol. 117, p. 105172, 2020.
  45. Mirzaei, A., Kim, S. S., and Kim, H. W., "Resistance-based H<sub>2</sub>S Gas Sensors Using Metal Oxide Nanostructures: A Review of Recent Advances", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 357, pp. 314–331, 2018.

46. Amiri, V., Roshan, H., Mirzaei, A., Neri, G., and Ayesh, A. I., "Nanostructured Metal Oxide-Based Acetone Gas Sensors: A Review", *Sensors*, Vol. 20, No. 11, p. 3096, 2020.
47. Mirzaei, A., Park, S., Sun, G.-J., Kheel, H., Lee, C., and Lee, S., "Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Composite Nanoparticle Ethanol Sensor", *Journal of Korean Physical Society*, Vol. 69, No. 3, pp. 373–380, 2016.
48. Mirzaei, A., Lee, J. H., Majhi, S. M., Weber, M., Bechelany, M., Kim, H. W., and Kim, S. S., "Resistive Gas Sensors Based on Metal-Oxide Nanowires", *Journal of Applied Physics*, Vol. 126, No. 24, p. 241102, 2019.
49. Kim, J. H., Lee, J. H., Park, Y., Kim, J. Y., Mirzaei, A., Kim, H. W. and Kim, S. S., "Toluene- and Benzene-Selective Gas Sensors Based on Pt- and Pd-Functionalized ZnO Nanowires in Self-Heating Mode", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 294, pp. 78–88, 2019.
50. Smulko, J. M., Trawka, M., Granqvist, C. G., Ionescu, R., Annanouch, F., Llobet, E., and Kish, L. B., "New Approaches for Improving Selectivity and Sensitivity of Resistive Gas Sensors: A Review", *Sensor Review*, Vol. 35, No. 4, pp. 340–347, 2015.
51. Mirzaei, A., Hashemi, B., and Janghorban, K., "α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Based Nanomaterials as Gas Sensors", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 27, No. 4, pp. 3109–3144, 2016.
52. Korotcenkov G., and Cho, B. K., "Instability of Metal Oxide-Based Conductometric Gas Sensors and Approaches to Stability Improvement (Short Survey)", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 156, No. 2, pp. 527–538, 2011.
53. Majhi, S. M., Mirzaei, A., Kim, H. W., Kim, S. S., and Kim, T. W., "Recent Advances in Energy-Saving Chemiresistive Gas Sensors: A Review", *Nano Energy*, Vol. 79, p. 105369, 2021.
54. Korotcenkov, G., and Cho, B. K., "Engineering Approaches to Improvement of Conductometric Gas Sensor Parameters. Part 2: Decrease of Dissipated (Consumable) Power and Improvement Stability and Reliability", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 198, pp. 316–341, 2014.
55. Zhang, J., Liu, X., Neri, G., and Pinna, N., "Nanostructured Materials for Room-Temperature Gas Sensors", *Advanced Materials*, Vol. 28, No. 5, pp. 795–831, 2016.
56. Choi, M. S., Bang, J. H., Mirzaei, A., Oum, W., Na, H. G., Jin, C., Kim, S. S., and Kim, H. W., "Promotional Effects of ZnO-Branching and Au-Functionalization on the Surface of SnO<sub>2</sub> Nanowires for NO<sub>2</sub> Sensing", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 786, pp. 27–39, 2019.
57. Kumar, V., Mirzaei, A., Bonyani, M., Kim, K.-H., Kim, H. W., and Kim, S. S., "Advances in Electrospun Nanofiber Fabrication for Polyaniline (Pani)-Based Chemoresistive Sensors for Gaseous Ammonia", *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 129, p. 115938, 2020.
58. Tian, W., Liu, X., and Yu, W., "Research Progress of Gas Sensor Based on Graphene and Its Derivatives: A Review", *Applied Science*, Vol. 8, No. 7, p. 1118, 2018.
59. Li, Q., Li, Y., and Zeng, W., "Preparation and Application of 2D MXene-Based Gas Sensors: A Review", *Chemosensors*, Vol. 9, No. 8, p. 225, 2021.
60. Kumar, S., Pavelyev, V., Mishra, P., Tripathi, N., Sharma, P., and Calle, F., "A review on 2D Transition Metal Di-Chalcogenides and Metal Oxide Nanostructures Based NO<sub>2</sub> Gas Sensors", *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 107, p. 104865, 2020.
61. Harraz, F. A., "Porous Silicon Chemical Sensors And Biosensors: A Review", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 202, pp. 897–912, 2014.
62. Yao, M.-S., Li, W.-H., and Xu, G., "Metal–Organic Frameworks and Their Derivatives for Electrically-Transduced Gas Sensors", *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 426, p. 213479, 2021.
63. Ramgir, N. S., Yang, Y., and Zacharias, M., "Nanowire-Based Sensors", *Small*, Vol. 6, No. 16, pp. 1705–1722, 2010.
64. Yamazoe, N., Sakai, G., and Shimano, K., "Oxide Semiconductor Gas Sensors", *Catalysis Surveys from Asia*, Vol. 7, No. 1, pp. 63–75, 2003.
65. Kim, H.-J., and Lee, J.-H., "Highly Sensitive and Selective Gas Sensors Using P-Type Oxide Semiconductors: Overview", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 192, pp. 607–627, 2014.
66. Xu, J. M., and Cheng, J. P., "The Advances of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as Gas Sensing Materials: A review", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 686, pp. 753–768, 2016.
67. Mirzaei, A., Ansari, H. R., Shahbaz, M., Kim, J.-Y., Kim, H. W., and Kim, S. S., "Metal Oxide Semiconductor Nanostructure Gas Sensors with Different Morphologies", *Chemosensors*, Vol. 10, No. 7, p. 289, 2022.
68. Mirzaei, A., Kim, J.-H., Kim, H. W., and Kim, S. S., "Resistive-Based Gas Sensors for Detection of Benzene, Toluene and Xylene (Btx) Gases: A Review", *Journal of Material Chemistry C*, Vol. 6, No. 16, pp. 4342–4370, 2018.
69. Barsan, N., and Weimar, U., "Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors", *Journal of Electroceramics*, Vol. 7, No. 3, pp. 143–167, 2001.
70. Kim, J.-H., Mirzaei, A., Kim, H. W., and Kim, S. S., "Extremely Sensitive and Selective Sub-Ppm CO Detection by the Synergistic Effect of Au Nanoparticles and Core–Shell Nanowires", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 249, pp. 177–188, 2017.
71. Choi, M. S., Na, H. G., Bang, J. H., Mirzaei, A., Han, S., Lee, H. Y., Kim, S. S., Kim, H. W., and Jin, C.,

- “SnO<sub>2</sub> Nanowires Decorated by Insulating Amorphous Carbon Layers for Improved Room-Temperature NO<sub>2</sub> Sensing”, *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 326, p. 128801, 2021.
72. Mirzaei, A., Park, S., Sun, G. J., Kheel, H., and Lee, C., “CO gas Sensing Properties of In<sub>4</sub>Sn<sub>3</sub>O<sub>12</sub> and TeO<sub>2</sub> Composite Nanoparticle Sensors”, *Journal of Hazardous Matererials*, Vol. 15, No. 305, pp. 130-138, 2016.
73. Navale, S., Shahbaz, M., Majhi, S. M., Mirzaei, A., Kim, H. W., and Kim, S. S., “Cu<sub>x</sub>O Nanostructure-Based Gas Sensors for H<sub>2</sub>S Detection: An Overview”, *Chemosensors*, Vol. 9, No. 6, p. 127, 2021.
74. Kim, J. H., Mirzaei, A., Zheng, Y., Lee, J. H., Kim, J. Y., Kim, H. W., and Kim, S. S., “Enhancement of H<sub>2</sub>S Sensing Performance of p-CuO Nanofibers by Loading p-Reduced Graphene Oxide Nanosheets”, *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 281, pp. 453-461, 2019.
75. Gao, X., and Zhang, T., “An Overview: Facet-Dependent Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors”, *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 277, pp. 604-633, 2018.
76. Korotcenkov, G., “The Role of Morphology and Crystallographic Structure of Metal Oxides in Response of Conductometric-Type Gas Sensors”, *Matererials Science and Engineering R: Reports*, Vol. 61, No. 1-6, pp. 1-39, 2008.
77. Lee, J. H., “Gas Sensors Using Hierarchical and Hollow Oxide Nanostructures: Overview”, *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 140, No. 1, pp. 319-336, 2009.
78. Zhang, S., Liu, C., Zhang, G., Chen, Y., Shang, F., Xia, Q., and Yang, W., “Full Review: The Progress and Developing Trends of Nanosheet-Based Sensing Applications”, *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 433, p. 213742, 2021.
79. Chen, X., Wong, C. K., Yuan, C. A., and Zhang, G., “Nanowire-Based Gas Sensors”, *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 177, pp. 178-195, 2013.
80. Majhi, S. M., Mirzaei, A., Kim, H. W., and Kim, S. S., “Reduced Graphene Oxide (RGO)-Loaded Metal-Oxide Nanofiber Gas Sensors: An Overview”, *Sensors*, Vol. 21, No. 4, p. 1352, 2021.
81. Rezaie, S., Bafghi, Z. G., and Manavizadeh, N., “Carbon-Doped ZnO Nanotube-Based Highly Effective Hydrogen Gas Sensor: A First-Principles Study”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 45, No. 27, pp. 14174-14182, 2020.
82. Kim, H., Pak, Y., Jeong, Y., Kim, W., Kim, J., and Jung, G. Y., “Amorphous Pd-assisted H<sub>2</sub> Detection Of ZnO Nanorod Gas Sensor with Enhanced Sensitivity and Stability”, *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 262, pp. 460-468, 2018.
83. Xue, J., Wu, T., Dai, Y., and Xia, Y., “Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications”, *Chemical Reviews*, Vol. 119, No. 8, pp. 5298-5415, 2019.
84. Korotcenkov, G., “Electrospun Metal Oxide Nanofibers and Their Conductometric Gas Sensor Application. Part 1: Nanofibers and Features of Their Forming”, *Nanomaterials*, Vol. 11, No. 6, p. 1544, 2021.
85. Korotcenkov, G., “Electrospun Metal Oxide Manofibers and Their Conductometric Gas Sensor Application. Part 2: Gas Sensors and Their Advantages and Limitations”, *Nanomaterials*, Vol. 11, No. 6, p. 1555, 2021.
86. Mercante, L. A., Andre, R. S., Mattoso, L. H. C., and Correa, D. S., “Electrospun Ceramic Nanofibers and Hybrid-Nanofiber Composites for Gas Sensing”, *ACS Applied Nano Materials*, Vol. 2, No. 7, pp. 4026-4042, 2019.
87. Keerthana, S., and Rathnakannan, K., “Hierarchical ZnO/CuO Nanostructures for Room Temperature Detection of Carbon Dioxide”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 897, p. 162988, 2022.
88. Agarwal, S., Kumar, S., Agrawal, H., Moinuddin, M. G., Kumar, M., Sharma, S. K., and Awasthi, K., “An Efficient Hydrogen Gas Sensor Based on Hierarchical Ag/ZnO Hollow Microstructures”, *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 346, p. 130510, 2021.
89. Li, S., Zhang, Y., Han, L., Li, X., and Xu, Y., “Hierarchical Kiwifruit-Like ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Heterostructure for High-Sensitive Triethylamine Gaseous Sensor”, *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 344, p. 130251, 2021.
90. Jiang, B., Lu, J., Han, W., Sun, Y., Wang, Y., Cheng, P., Zhang, H., Wang, C., and Lu, G., “Hierarchical Mesoporous Zinc Oxide Microspheres for Ethanol Gas Sensor”, *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 357, p. 131333, 2022.
91. Wu, H., Yu, J., Li, Z., Yao, G., Cao, R., Li, X., Zhu, H., He, A., and Tang, Z., “Microhotplate Gas Sensors Incorporated with Al Electrodes and 3d Hierarchical Structured Pdo/Pdo<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>:Sb Materials For Sensitive VOC Detection”, *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 329, p. 128984, 2021.
92. Fan, H., Zheng, X., Shen, Q., Wang, W., and Dong, W., “Hydrothermal Synthesis and Their Ethanol Gas Sensing Performance of 3-Dimensional Hierarchical Nano Pt/SnO<sub>2</sub>”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 909, p. 164693, 2022.
93. Zhen, Y. X., Song, B. Y., Liu, W. X., Ye, J. X., Zhang, X. F., Deng, Z. P., Huo, L. H., and Gao, S., “Ultra-High Response and Low Temperature NO<sub>2</sub> Sensor Based on Mesoporous SnO<sub>2</sub> Hierarchical Microtubes Synthesized by Biotemplating Process”, *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 363, p. 131852, 2022.
94. Yu, H., Zhang, Y., Dong, L., and Wang, J., “Fabricating Pod-Like SnO<sub>2</sub> Hierarchical Micro-

- Nanostructures for Enhanced Acetone Gas Detection”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 121, p. 105451, 2021.
95. Xu, D., Chen, Y., Qiu, T., Qi, S., Zhang, L., Yin, M., Ge, K., Wei, X., Tian, X., Wang, P., and Li, M., “Hierarchical Mesoporous SnO<sub>2</sub> Nanotube Templated by Staphylococcus Aureus Through Electrospinning for Highly Sensitive Detection of Triethylamine”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 136, p. 106129, 2021.
  96. Choi, M. S., Kim, M. Y., Mirzaei, A., Kim, H. S., Kim, S. I., Baek, S. H., Chun, D. W., Jin, C., and Lee, K. H., “Selective, Sensitive, and Stable NO<sub>2</sub> Gas Sensor Based on Porous ZnO Nanosheets”, *Applied Surface Science*, Vol. 568, p. 150910, 2021.
  97. Wang, J., Hu, C., Xia, Y., and Zhang, B., “Mesoporous ZnO Nanosheets with Rich Surface Oxygen Vacancies For UV-Activated Methane Gas Sensing at Room Temperature”, *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 333, p. 129547, 2021.
  98. Van Duy, L., Nguyet, T. T., Hung, C. M., Le, D. T. T., Van Duy, N., Hoa, N. D., Biasioli, F., Tonezzer, M., and Di Natale, C., “Ultrasensitive NO<sub>2</sub> Gas Sensing Performance of Two Dimensional ZnO Nanomaterials: Nanosheets and Nanoplates”, *Ceramics International*, Vol. 47, No. 20, pp. 28811–28820, 2021.
  99. Wang, X., Li, H., Huang, D., Wang, Y., Fan, W., Cai, L., Wang, W., Chen, Y., Han, G., and Song, Y., “Effect of Co-Doping on the Performance of Nanosheet-Like ZnO Ethanol Gas Sensor”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 32, No. 22, pp. 26529–26538, 2021.
  100. Li, Q., Chen, D., Miao, J., Lin, S., Yu, Z., Cui, D., Yang, Z., and Chen, X., “Highly Sensitive Sensor Based on Ordered Porous ZnO Nanosheets for Ethanol Detecting Application”, *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 326, p. 128952, 2021.
  101. Guo, L., Shen, Z., Ma, C., Ma, C., Wang, J., and Yuan, T., “Gas Sensor Based on MOFs-Derived Au-Loaded SnO<sub>2</sub> Nanosheets for Enhanced Acetone Detection”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 906, p. 164375, 2022.
  102. Lou, C., Huang, Q., Li, Z., Lei, G., Liu, X., and Zhang, J., “Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sensitized SnO<sub>2</sub> Nanosheets via Atomic Layer Deposition for Sensitive Formaldehyde Detection”, *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 345, p. 130429, 2021.
  103. Ma, Z., Yang, K., Xiao, C., and Jia, L., “Electrospun Bi-doped SnO<sub>2</sub> Porous Nanosheets for Highly Sensitive Nitric Oxide Detection”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 416, p. 126118, 2021.
  104. Sun, Z., Zhang, J., Zhang, B., An, X., Zhang, S., Wang, C., Bala, H., and Zhang, Z., “Preparation and TEA Gas Sensing Properties of Pt-Modified Honeycomb-Like Porous SnO<sub>2</sub> Nanosheets”, *Materials Research Bulletin*, Vol. 157, p. 112014, 2023.
  105. Kim, J.-H., Mirzaei, A., Bang, J. H., Kim, H. W., and Kim, S. S., “Achievement of Self-Heated Sensing of Hazardous Gases by WS<sub>2</sub> (Core)-SnO<sub>2</sub> (Shell) Nanosheets”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 412, p. 125196, 2021.
  106. Lu, S., Zhang, Y., Liu, J., Li, H. Y., Hu, Z., Luo, X., Gao, N., Zhang, B., Jiang, J., Zhong, A., and Luo, J., “Sensitive H<sub>2</sub> Gas Sensors Based on SnO<sub>2</sub> Nanowires”, *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 345, p. 130334, 2021.
  107. Park, H., Kim, J. H., Vivod, D., Kim, S., Mirzaei, A., Zahn, D., Park, C., Kim, S. S., and Halik, M., “Chemical-Recognition-Driven Selectivity of SnO<sub>2</sub>-Nanowire-Based Gas Sensors”, *Nano Today*, Vol. 40, p. 101265, 2021.
  108. Sayegh, S., Lee, J. H., Yang, D. H., Weber, M., Iatsunskyi, I., Coy, E., Razzouk, A., Kim, S. S., and Bechelany, M., “Humidity-Resistant Gas Sensors Based on SnO<sub>2</sub> Nanowires-Coated with a Porous Alumina Nanomembrane by Molecular Layer Deposition”, *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 344, p. 130302, 2021.
  109. Hoa, T. T. N., Le, D. T. T., Van Toan, N., Van Duy, N., Hung, C. M., Van Hieu, N., and Hoa, N. D., “Highly Selective H<sub>2</sub>S Gas Sensor Based on WO<sub>3</sub>-Coated SnO<sub>2</sub> Nanowires”, *Material Today Communication*, Vol. 26, p. 102094, 2021.
  110. Zhao, S., Shen, Y., Maboudian, R., Carraro, C., Han, C., Liu, W., and Wei, D., “Facile Synthesis of ZnO-SnO<sub>2</sub> Hetero-Structured Nanowires for High-Performance NO<sub>2</sub> Sensing Application”, *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 333, p. 129613, 2021.
  111. Kim, J. H., Park, H., Mirzaei, A., Hahm, M. G., Ahn, S., Halik, M., Park, C., and Kim, S. S., “How Femtosecond Laser Irradiation Can Affect the Gas Sensing Behavior of SnO<sub>2</sub> Nanowires Toward Reducing and Oxidizing Gases”, *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 342, p. 130036, 2021.
  112. Zhao, S., Shen, Y., Xia, Y., Pan, A., Li, Z., Carraro, C., and Maboudian, R., “Synthesis and Gas Sensing Properties Of NiO/ZnO Heterostructured Nanowires”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 877, p. 160189, 2021.
  113. Zhao, S., Shen, Y., Li, A., Chen, Y., Gao, S., Liu, W., and Wei, D., “Effects of Rare Earth Elements Doping on Gas Sensing Properties of ZnO Nanowires”, *Ceramics International*, Vol. 47, No. 17, pp. 24218–24226, 2021.
  114. Rafiee, Z., Roshan, H., and Sheikhi, M. H., “Low Concentration Ethanol Sensor Based on Graphene/ZnO Nanowires”, *Ceramics International*, Vol. 47, No. 4, pp. 5311–5317, 2021.
  115. Ramgir, N. S., Goyal, C. P., Goyal, D., Patil, S. J., Ikeda, H., Ponnusamy, S., Muthe, K. P., and Debnath, A. K., “NO<sub>2</sub> Sensor Based on Al Modified ZnO Nanowires”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 134, p. 106027, 2023.

- 2021.
116. Ocak, Y. S., Zeggar, M. L., Genişel, M. F., Uzun, N. U., and Aida, M. S., "CO<sub>2</sub> Sensing Behavior of Vertically Aligned Si Nanowire/ZnO Structures", *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 134, p. 106028, 2021.
  117. Hung, C. M., Phuong, H. V., Van Thinh, V., Thang, N. T., Hanh, N. H., Dich, N. Q., Van Duy, N., Van Hieu, N., and Hoa, N. D., "Au doped ZnO/SnO<sub>2</sub> Composite Nanofibers for Enhanced H<sub>2</sub>S Gas Sensing Performance", *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 317, p. 112454, 2021.
  118. Cai, L. X., Chen, L., Sun, X. Q., Geng, J., Liu, C. C., Wang, Y., and Guo, Z., "Ultra-Sensitive Triethylamine Gas Sensors Based On Polyoxometalate-Assisted Synthesis of ZnWO<sub>4</sub>/ZnO Hetero-Structured Nanofibers", *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 370, p. 132422, 2022.
  119. Guo, J., Li, W., Zhao, X., Hu, H., Wang, M., Luo, Y., Xie, D., Zhang, Y., and Zhu, H., "Highly Sensitive, Selective, Flexible and Scalable Room-Temperature NO<sub>2</sub> Gas Sensor Based on Hollow SnO<sub>2</sub>/ZnO Nanofibers", *Molecules*, Vol. 26, No. 21, p. 6475, 2021.
  120. Han, C., Li, X., Liu, Y., Li, X., Shao, C., Ri, J., Ma, J., and Liu, Y., "Construction of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO Yolk-Shell Nanofibers for Room-Temperature NO<sub>2</sub> Detection Under UV Illumination", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 403, p. 124093, 2021.
  121. Guo, L., Zhang, B., Yang, X., Wang, Y., Wang, G., and Zhang, Z., "Sensing Platform of PdO-ZnO-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanofibers Using MOF Templated Catalysts for Triethylamine Detection", *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 343, p. 130126, 2021.
  122. Sun, Y., Wang, J., Du, H., Li, X., Wang, C., and Hou, T., "Formaldehyde Gas Sensors Based on SnO<sub>2</sub>/ZSM-5 Zeolite Composite Nanofibers", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 868, p. 159140, 2021.
  123. Chen, L., Song, Y., Liu, W., Dong, H., Wang, D., Liu, J., Liu, Q., and Chen, X., "MOF-Based Nanoscale Pt Catalyst Decorated SnO<sub>2</sub> Porous Nanofibers for Acetone Gas Detection", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 893, p. 162322, 2022.
  124. Hu, K., Wang, F., Shen, Z., Liu, H., and Xiong, J., "Ternary Heterojunctions Synthesis and Sensing Mechanism of Pd/ZnO-SnO<sub>2</sub> Hollow Nanofibers with Enhanced H<sub>2</sub> Gas Sensing Properties", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 850, p. 156663, 2021.
  125. Yang, C., Liu, B., Yang, Y., Wang, T., Wang, T., Yu, H., and Dong, X., "Indium Element - Induced Oxygen Vacancies and Polycrystalline Structure Enabled SnO<sub>2</sub> Nanofibers for Highly Sensitive Detection of NO<sub>x</sub>", *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 362, p. 131754, 2022.
  126. Bai, X., Lv, H., Liu, Z., Chen, J., Wang, J., Sun, B., Zhang, Y., Wang, R., and Shi, K., "Thin-Layered MoS<sub>2</sub> Nanoflakes Vertically Grown on SnO<sub>2</sub> Nanotubes as Highly Effective Room-Temperature NO<sub>2</sub> Gas Sensor", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 416, p. 125830, 2021.
  127. Wang, L., Ma, S., Li, J., Wu, A., Luo, D., Yang, T., Cao, P., Ma, N., and Cai, Y., "Mo-Doped SnO<sub>2</sub> Nanotubes Sensor with Abundant Oxygen Vacancies for Ethanol Detection", *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 347, p. 130642, 2021.
  128. Liu, A., Lv, S., Zhao, L., Liu, F., Wang, J., You, R., Yang, Z., He, J., Jiang, L., Wang, C., and Yan, X., "Room Temperature Flexible NH<sub>3</sub> Sensor Based on Polyaniline Coated Rh-Doped SnO<sub>2</sub> Hollow Nanotubes", *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 330, p. 129313, 2021.
  129. Wang, L., Ma, S., Xu, X., Li, J., Yang, T., Cao, P., Yun, P., Wang, S., and Han, T., "Oxygen Vacancy-Based Tb-Doped SnO<sub>2</sub> Nanotubes as an Ultra-Sensitive Sensor for Ethanol Detection", *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 344, p. 130111, 2021.
  130. Zhang, J., Ma, S., Wang, B., and Pei, S., "Preparation of Composite SnO<sub>2</sub>/CuO Nanotubes by Electrospinning and Excellent Gas Selectivity to Ethanol", *Sensors and Actuators A:Physical*, Vol. 332, p. 113090, 2021.
  131. Liu, Y., Zhang, J., Li, G., Liu, J., Liang, Q., Wang, H., Zhu, Y., Gao, J., and Lu, H., "In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO Nanotubes for the Sensitive and Selective Detection of Ppb-Level NO<sub>2</sub> Under UV Irradiation at Room Temperature", *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 355, p. 131322, 2022.
  132. Cao, P., Yang, Z., Navale, S. T., Han, S., Liu, X., Liu, W., Lu, Y., Stadler, F. J., and Zhu, D., "Ethanol Sensing Behavior of Pd-Nanoparticles Decorated ZnO-Nanorod Based Chemiresistive Gas Sensors", *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 298, p. 126850, 2019.
  133. Wang, J., Fan, S., Xia, Y., Yang, C., and Komarneni, S., "Room-Temperature Gas Sensors Based on ZnO Nanorod/Au Hybrids: Visible-Light-Modulated Dual Selectivity to NO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub>", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 381, p. 120919, 2020.
  134. Gao, R., Cheng, X., Gao, S., Zhang, X., Xu, Y., Zhao, H., and Huo, L., "Highly Selective Detection of Saturated Vapors of Abused Drugs by ZnO Nanorod Bundles Gas Sensor", *Applied Surface Science*, Vol. 485, pp. 266–273, 2019.
  135. Liu, F., Huang, G., Wang, X., Xie, X., Xu, G., Lu, G., He, X., Tian, J., and Cui, H., "High Response and Selectivity of Single Crystalline ZnO Nanorods Modified By In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles for n-Butanol Gas Sensing", *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 277, pp. 144–151, 2018.
  136. Zhou, T., Sang, Y., Wang, X., Wu, C., Zeng, D., and Xie, C., "Pore Size Dependent Gas-Sensing

- Selectivity Based on ZnO@ZIF Nanorod Arrays”, *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 258, pp. 1099–1106, 2018.
137. Huang, J., Zhou, J., Liu, Z., Li, X., Geng, Y., Tian, X., Du, Y., and Qian, Z., “Enhanced Acetone-Sensing Properties to ppb Detection Level Using Au/Pd-doped ZnO Nanorod”, *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 310, p. 127129, 2020.
  138. Jagadale, S. B., Patil, V. L., Vanalakar, S. A., Patil, P. S., and Deshmukh, H. P., “Preparation, Characterization of 1D ZnO Nanorods and Their Gas Sensing Properties”, *Ceramics International*, Vol. 44, No. 3, pp. 3333–3340, 2018.
  139. Hsu, C.-L., Jhang, B.-Y., Kao, C., and Hsueh, T.-J., “UV-Illumination and Au-Nanoparticles Enhanced Gas Sensing of p-Type Na-Doped ZnO Nanowires Operating at Room Temperature”, *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 274, pp. 565–574, 2018.
  140. Luo, Y., Ly, A., Lahem, D., Zhang, C., and Debliquy, M., “A Novel Low-Concentration Isopropanol Gas Sensor Based on Fe-Doped ZnO Nanoneedles and Its Gas Sensing Mechanism”, *Journal of Materials Science*, Vol. 56, No. 4, pp. 3230–3245, 2021.
  141. Tsai, Y. T., Chang, S. J., Ji, L. W., Hsiao, Y. J., Tang, I. T., Lu, H. Y., and Chu, Y. L., “High Sensitivity of NO Gas Sensors Based On Novel Ag-Doped ZnO Nanoflowers Enhanced with a Uv Light-Emitting Diode”, *ACS Omega*, Vol. 3, No. 10, pp. 13798–13807, 2018.
  142. Jabeen, M., Iqbal, A., Kumar, R. V., and Ahmed, M., “Pd-Doped Zinc Oxide Nanostructures for Liquefied Petroleum Gas Detection at Low Temperature”, *Sensing and Bio-Sensing Research*, Vol. 25, p. 100293, 2019.
  143. Fois, M., Cox, T., Ratcliffe, N., and de Lacy Costello, B., “Rare Earth Doped Metal Oxide Sensor for the Multimodal Detection of Volatile Organic Compounds (VOCs)”, *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 330, p. 129264, 2021.
  144. Degler, D., Weimar, U., and Barsan, N., “Current Understanding of the Fundamental Mechanisms of Doped and Loaded Semiconducting Metal-Oxide-Based Gas Sensing Materials”, *ACS Sensors*, Vol. 4, No. 9, pp. 2228–2249, 2019.
  145. Wang, C.-N., Li, Y.-L., Gong, F.-L., Zhang, Y.-H., Fang, S.-M., and Zhang, H.-L., “Advances in Doped ZnO Nanostructures for Gas Sensor”, *The Chemical Record*, Vol. 20, No. 12, pp. 1553–1567, 2020.
  146. Liu, A., Liu, T., Fu, H., Yin, X., Liu, K., and Yu, J., “Enhanced Performance of Zn and Co Co-Doped MoO<sub>3</sub> Nanosheets as Gas Sensor for n-Butylamine”, *Ceramics International*, Vol. 48, No. 22, pp. 32986–32993, 2022.
  147. Lupan, O., Ababii, N., Santos-Carballal, D., Terasa, M. I., Magariu, N., Zappa, D., Comini, E., Pauporte, T., Siebert, L., Faupel, F., and Vahl, A., “Tailoring the Selectivity of Ultralow-Power Heterojunction Gas Sensors by Noble Metal Nanoparticle Functionalization”, *Nano Energy*, Vol. 88, p. 106241, 2021.
  148. Singhal, A. V., Charaya, H., and Lahiri, I., “Noble Metal Decorated Graphene-Based Gas Sensors and Their Fabrication: A Review”, *Critical Reviews in Solid State Materials Science*, Vol. 42, No. 6, pp. 499–526, 2017.
  149. Dinh, T., Dobo, Z., and Kovacs, H., “Phytomining of Noble Metals – A review”, *Chemosphere*, Vol. 286, p. 131805, 2022.
  150. Bang, J. H., Mirzaei, A., Han, S., Lee, H. Y., Shin, K. Y., Kim, S. S., and Kim, H. W., “Realization of Low-Temperature and Selective NO<sub>2</sub> Sensing of SnO<sub>2</sub> Nanowires via Synergistic Effects of Pt Decoration And Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Branching”, *Ceramics International*, Vol. 47, No. 4, pp. 5099–5111, 2021.
  151. Yan, H., Song, P., Zhang, S., Zhang, J., Yang, Z., and Wang, Q., “A Low Temperature Gas Sensor Based on Au-Loaded MoS<sub>2</sub> Hierarchical Nanostructures for Detecting Ammonia”, *Ceramics International*, Vol. 42, No. 7, pp. 9327–9331, 2016.
  152. Kim, J.-H., Mirzaei, A., Kim, H. W., and Kim, S. S., “Low Power-Consumption CO Gas Sensors Based on Au-Functionalized SnO<sub>2</sub>-ZnO Core-Shell Nanowires”, *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 267, pp. 597–607, 2018.
  153. Navale, S., Shahbaz, M., Mirzaei, A., Kim, S. S., and Kim, H. W., “Effect of Ag Addition on the Gas-Sensing Properties of Nanostructured Resistive-Based Gas Sensors: An Overview”, *Sensors*, Vol. 21, No. 19, p. 6454, 2021.
  154. Guo, J., Zhang, J., Gong, H., Ju, D., and Cao, B., “Au Nanoparticle-Functionalized 3D SnO<sub>2</sub> Microstructures for High Performance Gas Sensor”, *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 226, pp. 266–272, 2016.
  155. Mirzaei, A., Yousefi, H. R., Falsafi, F., Bonyani, M., Lee, J. H., Kim, J. H., Kim, H. W., and Kim, S. S., “An Overview on How Pd on Resistive-Based Nanomaterial Gas Sensors Can Enhance Response Toward Hydrogen Gas”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 44, No. 36, pp. 20552–20571, 2019.
  156. Hanh, N. H., Van Duy, L., Hung, C. M., Xuan, C. T., Van Duy, N., and Hoa, N. D., “High-Performance Acetone Gas Sensor Based on Pt-Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> Hollow Octahedra for Diabetic Diagnosis”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 886, p. 161284, 2021.
  157. Li, Z., Lou, C., Lei, G., Lu, G., Pan, H., Liu, X., and Zhang, J., “Atomic Layer Deposition of Rh/ZnO Nanostructures for Anti-Humidity Detection of Trimethylamine”, *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 355, p. 131347, 2022.
  158. Kim, J.-H., and Kim, S. S., “Realization of Ppb-scale Toluene-Sensing Abilities with Pt

- Functionalized  $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$  Core-Shell Nanowires”, *ACS Applied Matererails & Interfaces*, Vol. 7, No. 31, pp. 17199–17208, 2015.
159. Wusiman, M., and Taghipour, F., “Methods and Mechanisms of Gas Sensor Selectivity”, *Critical Reviews in Solid State Matererial Science*, Vol. 47, No. 3, pp. 416–435, 2022.
  160. Grisel, R. J. H., and Nieuwenhuys, B. E., “Selective Oxidation of CO Over Supported Au Catalysts”, *Journal of Catalysis*, Vol. 199, No. 1, pp. 48–59, 2001.
  161. Korotcenkov, G., Brinzari, V., and Cho, B. K., “Conductometric Gas Sensors Based on Metal Oxides Modified with Gold Nanoparticles: A Review”, *Microchimica Acta*, Vol. 183, No. 3, pp. 1033–1054, 2016.
  162. Kim, J.-H., Sakaguchi, I., Hishita, S., Suzuki, T. T., and Saito, N., “Au-Decorated 1D  $\text{SnO}_2$  Nanowire/2D  $\text{WS}_2$  Nanosheet Composite for CO Gas Sensing at Room Temperature in Self-Heating Mode”, *Chemosensors*, Vol. 10, No. 4, p. 132, 2022.
  163. Mirzaei, A., Janghorban, K., Hashemi, B., and Neri, G., “Metal-core@Metal Oxide-Shell Nanomaterials For Gas-Sensing Applications: A Review”, *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 17, No. 9, pp. 1–36, 2015.
  164. Li, W., Wu, X., Han, N., Chen, J., Tang, W., and Chen, Y., “Core-Shell  $\text{Au@ZnO}$  Nanoparticles Derived from  $\text{Au@MOF}$  and Their Sub-ppm Level Acetone Gas-Sensing Performance”, *Powder Technology*, Vol. 304, pp. 241–247, 2016.
  165. Choi, M. S., Mirzaei, A., Bang, J. H., Oum, W., Kwon, Y. J., Kim, J. H., Choi, S. W., Kim, S. S., and Kim, H. W., “Selective  $\text{H}_2\text{S}$ -Sensing Performance of Si Nanowires Through the Formation of ZnO Shells with Au Functionalization”, *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 289, pp. 1–14, 2019.
  166. Lee, J. H., Mirzaei, A., Kim, J. Y., Kim, J. H., Kim, H. W., and Kim, S. S., “Optimization of the Surface Coverage of Metal Nanoparticles on Nanowires Gas Sensors to Achieve the Optimal Sensing Performance”, *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 302, p. 127196, 2020.
  167. Kim, J.-H., Mirzaei, A., Kim, H. W., and Kim, S. S., “Improving the Hydrogen Sensing Properties of  $\text{SnO}_2$  Nanowire-Based Conductometric Sensors by Pd-Decoration”, *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 285, pp. 358–367, 2019.
  168. Bonyani, M., Zebarjad, S. M., Janghorban, K., Kim, J.-Y., Kim, H. W., and Kim, S. S., “Au-Decorated Polyaniline-ZnO Electrospun Composite Nanofiber Gas Sensors with Enhanced Response to  $\text{NO}_2$  gas”, *Chemosensors*, Vol. 10, No. 10, 2022.
  169. Li, G., Cheng, Z., Xiang, Q., Yan, L., Wang, X., and Xu, J., “Bimetal PdAu Decorated  $\text{SnO}_2$  Nanosheets Based Gas Sensor with Temperature-Dependent Dual Selectivity for Detecting Formaldehyde and Acetone”, *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 283, pp.590-601, 2019.
  170. Li, S., Cheng, M., Liu, G., Zhao, L., Zhang, B., Gao, Y., Lu, H., Wang, H., Zhao, J., Liu, F., and Yan, X., “High-Response and Low-Temperature Nitrogen Dioxide Gas Sensor Based on Gold-Loaded Mesoporous Indium Trioxide”, *Journal of Colloid and Interface Science* Vol.524, pp.368-378, 2018.
  171. Liu, W., Xie, Y., Chen, T., Lu, Q., Rehman, S. U., and Zhu, L., “Rationally Designed Mesoporous  $\text{In}_2\text{O}_3$  Nanofibers Functionalized Pt Catalysts for High-Performance Acetone Gas Sensors”, *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 298, p.126871, 2019.
  172. Yang, S., Lei, G., Xu, H., Lan, Z., Wang, Z., and Gu, H., “Metal Oxide Based Heterojunctions for Gas Sensors: A Review”, *Nanomaterials*, Vol. 11, No. 4, p. 1026, 2021.
  173. Miller, D. R., Akbar, S. A., and Morris, P. A., “Nanoscale Metal Oxide-Based Heterojunctions for Gas Sensing: A Review”, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, Vol. 204, pp. 250–272, 2014.
  174. Liu, Y., Xiao, S., and Du, K., “Chemiresistive Gas Sensors Based on Hollow Heterojunction: A Review”, *Advanced Matererails & Interfaces*, Vol. 8, No. 12, p. 2002122, 2021.
  175. Li, S., Zhang, Y., Han, L., Li, X., and Xu, Y., “Highly Sensitive and Selective Triethylamine Gas Sensor Based on Hierarchical Radial  $\text{CeO}_2/\text{ZnO}$  N-N Heterojunction”, *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 367, p. 132031, 2022.
  176. Gao, H., Guo, J., Li, Y., Xie, C., Li, X., Liu, L., Chen, Y., Sun, P., Liu, F., Yan, X., and Liu, F., “Highly Selective and Sensitive Xylene Gas Sensor Fabricated from  $\text{NiO}/\text{NiCr}_2\text{O}_4$  p-p Nanoparticles”, *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 284, pp. 305–315, 2019.
  177. Yin, X.-T., Li, J., Dastan, D., Zhou, W.-D., Garmestani, H., and Alamgir, F. M., “Ultra-high Selectivity of  $\text{H}_2$  Over CO with a p-n Nanojunction Based Gas Sensors and Its Mechanism”, *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 319, p. 128330, 2020.
  178. Si, S., Li, C., Wang, X., Peng, Q., and Li, Y., “ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  Core-Shell Nanorods for Gas Sensors”, *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 119, No. 1, pp. 52–56, 2006.
  179. Tan, W., Tan, J., Fan, L., Yu, Z., Qian, J., and Huang, X., “ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Loaded NiO Nanosheets for Fast Response/Recovery and High Response Gas Sensor”, *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 256, pp. 282–293, 2018.
  180. Doan, T. L. H., Kim, J. Y., Lee, J. H., Nguyen, L. H. T., Nguyen, H. T. T., Pham, A. T. T., Le, T. B. N., Mirzaei, A., Phan, T. B., and Kim, S. S., “Facile Synthesis of Metal-Organic Framework-Derived  $\text{ZnO}/\text{CuO}$  Nanocomposites for Highly Sensitive and Selective  $\text{H}_2\text{S}$  Gas Sensing”, *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 349, p. 130741, 2021.

181. Dong, S., Jin, X., Wei, J., and Wu, H., "Electrospun ZnSnO<sub>3</sub>/ZnO Composite Nanofibers and Its Ethanol-Sensitive Properties", *Metals (Basel)*, Vol. 12, No. 2, p. 196, 2022.
182. Han, T.-H., Bak, S.-Y., Kim, S., Lee, S. H., Han, Y.-J., and Yi, M., "Decoration of CuO NWs Gas Sensor With ZnO NPs for Improving NO<sub>2</sub> Sensing Characteristics", *Sensors*, Vol. 21, No. 6, p. 2103, 2021.
183. Salehi, A., "A Highly Sensitive Self Heated SnO<sub>2</sub> Carbon Monoxide Sensor", *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 96, No. 1, pp. 88–93, 2003.
184. Yun, J., Ahn, J.-H., Moon, D.-I., Choi, Y.-K., and Park, I., "Joule-Heated and Suspended Silicon Nanowire Based Sensor for Low-Power and Stable Hydrogen Detection", *ACS Applied Matererials & Interfaces*, Vol. 11, No. 45, pp. 42349–42357, 2019.
185. Ansari, M. Z., and Cho, C., "An Analytical Model of Joule Heating in Piezoresistive Microcantilevers", *Sensors*, Vol. 10, No. 11, pp. 9668–9686, 2010.
186. Ngoc, T. M., Van Duy, N., Duc Hoa, N., Manh Hung, C., Nguyen, H., and Van Hieu, N., "Effective Design and Fabrication of Low-Power-Consumption Self-Heated SnO<sub>2</sub> Nanowire Sensors for Reducing Gases", *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 295, pp. 144–152, 2019.
187. Lee, J. H., Mirzaei, A., Kim, J. H., Kim, J. Y., Nasriddinov, A. F., Rumyantseva, M. N., Kim, H. W., and Kim, S. S., "Gas-Sensing Behaviors of TiO<sub>2</sub>-Layer-Modified SnO<sub>2</sub> Quantum Dots in Self-Heating Mode and Effects of the TiO<sub>2</sub> Layer", *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 310, p. 127870, 2020.
188. Kim, J.-H., Sakaguchi, I., Hishita, S., Ohsawa, T., Suzuki, T. T., and Saito, N., "Ru-Implanted WS<sub>2</sub> Nanosheet Gas Sensors to Enhance Sensing Performance Towards CO Gas in Self-Heating Mode", *Sensors and Actuators B:Chemical*, Vol. 370, p. 132454, 2022.
189. Wang, J., Shen, H., Xia, Y., and Komarneni, S., "Light-Activated Room-Temperature Gas Sensors Based on Metal Oxide Nanostructures: A Review on Recent Advances", *Ceramics International*, Vol. 47, No. 6, pp. 7353–7368, 2021.
190. Kumar, R., Liu, X., Zhang, J., and Kumar, M., "Room-Temperature Gas Sensors Under Photoactivation: From Metal Oxides to 2D Materials", *Nano-Micro Letters*, Vol. 12, No. 1, p. 164, 2020.
191. Espid, E., and Taghipour, F., "UV-LED Photo-Activated Chemical Gas Sensors: A review", *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, Vol. 42, No. 5, pp. 416–432, 2017.
192. Goodarzi, M. T., and Ranjbar, M., "Atmospheric Flame Vapor Deposition of WO<sub>3</sub> Thin Films for Hydrogen Detection with Enhanced Sensing Characteristics", *Ceramics International*, Vol. 46, No. 13, pp. 21248–21255, 2020.
193. Kalhori, H., Ranjbar, M., Farrokhpour, H., and Salamati, H., "Fabrication of Pd/WO<sub>3</sub> Colloidal Nanoparticles by Laser Ablation in Liquid of Tungsten for Optical Hydrogen Detection", *Journal of Laser Applications*, Vol. 31, No. 3, p. 032018, 2019.
194. Ranjbar, M., Fardindoost, S., and Mahdavi, S. A., "Palladium Nanoparticle Deposition onto the WO<sub>3</sub> Surface Through Hydrogen Reduction of PdCl<sub>2</sub>: Characterization and Gasochromic Properties", *Sol. Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 95, No. 8, pp. 2335–2340, 2011.
195. Shafieyan, A. R., Ranjbar, M., and Kameli, P., "Localized Surface Plasmon Resonance H<sub>2</sub> Detection by MoO<sub>3</sub> Colloidal Nanoparticles Fabricated by the Flame Synthesis Method", *International Journal of Hydrog Energy*, Vol. 44, No. 33, pp. 18628–18638, 2019.
196. Aray, A., Ranjbar, M., Shokoufi, N., and Morshedi, A., "Plasmonic Fiber Optic Hydrogen Sensor Using Oxygen Defects in Nanostructured Molybdenum Trioxide Film", *Optics Letters*, Vol. 44, No. 19, pp. 4773–4776, 2019.
197. Zhou, Q., Xu, L., Kan, Z., Yang, L., Chang, Z., Dong, B., Bai, X., Lu, G., and Song, H., "A Multi-Platform Sensor for Selective and Sensitive H<sub>2</sub>S Monitoring: Three-Dimensional Macroporous ZnO Encapsulated by MOFs with Small Pt Nanoparticles", *Journal of Hazardous Matererials*, Vol. 426, p. 128075, 2022.
198. Drobek, M., Kim, J.-H., Bechelany, M., Vallicari, C., Julbe, A., and Kim, S. S., "MOF-Based Membrane Encapsulated ZnO Nanowires for Enhanced Gas Sensor Selectivity", *ACS Applied Matererials & Interfaces*, Vol. 8, No. 13, pp. 8323–8328, 2016.
199. Kim, E., Lee, S., Kim, J. H., Kim, C., Byun, Y. T., Kim, H. S., and Lee, T., "Pattern Recognition for Selective Odor Detection with Gas Sensor Arrays", *Sensors*, Vol. 12, No. 12, pp. 16262–16273, 2012.
200. Niu, G., and Wang, F., "A Review of MEMS-Based Metal Oxide Semiconductors Gas Sensor in Mainland China", *J. Micromechanics Microengineering*, Vol. 32, No. 5, p. 54003, 2022.
201. Kumar, R., Goel, N., Hojamberdiev, M., and Kumar, M., "Transition Metal Dichalcogenides-Based Flexible Gas Sensors", *Sensors and Actuators A; Physical*, Vol. 303, p. 111875, 2020.



# A Review of Resistive Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxides

A. Mirzaei\* and H. Shokrollahi

Department of Materials Science and Engineering, Shiraz University of Technology, Shiraz, Iran

(Received: 28 September 2022; Accepted: 18 January 2023)

## ABSTRACT

Nowadays, the industrialization of societies and the improvement of the quality of life are associated with issues such as air pollution and environmental pollution. Hence, gas sensors are widely used to detect toxic and hazardous gases and vapors in various applications. Among the different gas sensors, resistive gas sensors based on semiconducting metal oxides, its work is based on changes in sensor resistance in the presence of the target gas, are among the most popular types of gas sensors. These sensors have high sensing response, short response and recovery time, high physical and chemical stability and low price. In this review article, resistive gas sensors based on semiconducting metal oxides are discussed. Various aspects of fabrication, gas sensing mechanism, strategies of improving sensing properties, and methods of reducing energy consumption in these sensors are explained. This article is organized and written in such a way as to provide the basic concepts for those interested in entering this field.

**Keywords:** Gas sensor; Gas sensing mechanism; Metal oxide; Semiconductor; Toxic gas.

## 1. Introduction

Air pollution has led to respiratory problems and various diseases for humans. For example, in 2007, in China, about 350,000 to 400,000 people died prematurely due to problems related to air pollution. In fact, mortality caused by air pollution is the fourth risk factor of mortality among humans after high blood pressure, smoking, and improper diet [1].

## 2. History of Resistive Gas Sensors

One of the first methods to detect gases was the use of oxygen flame lamp in mines. The lack of oxygen caused the flame to dim or even extinguish. Also, canaries can notice the presence of carbon monoxide gas about 20 minutes before humans. Therefore, they had used in coal mines for detection toxic gases. In 1953, Brattin and Bardeen observed that the electrical properties of germanium changed under the influence of the surrounding atmosphere. In 1962, Siyama et al. reported the first resistive gas sensor. Later, Taguchi commercialized the first gas sensor using tin oxide. Since then, various types of semiconductor metal oxides were extensively studied to improve the gas sensing properties [2-5].

\*Corresponding author; mirzaei@sutech.ac.ir

Nowadays, resistive gas sensors based on semiconducting metal oxides are highly popular due to their high gas response, short response /recovery time, high physical and chemical stability, low price, simple operation, and portability.

## 3. Design of Resistive Gas Sensors

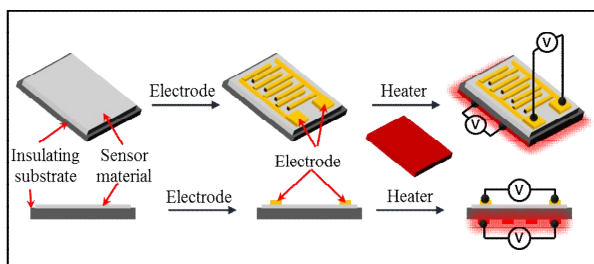
The sensor materials are deposited on the insulating substrate by different methods such as drop coating. Sensor electrodes are generally made from Au or Pt and are deposited on substrate by various methods such as sputtering. Heating of gas sensor can be done by applying a voltage to a high-resistance nichrome heater [6], as schematically drawn in Figure 1.

## 4. Gas Sensor Parameters

Gas sensors have different parameters explained in this section [7].

### 4.1. Response

Depending on the reducing or oxidizing nature of the target gas, as well as the type of semiconductor of the sensor, there are different ways to express the sensor response. General ratio of the resistance in the air ( $R_a$ ) to resistance in the presence target gas ( $R_g$ ) is used for reducing



**Fig. 1. Schematic of preparation of resistive gas sensor on flat substrate.**

gas and oxidizing gas for an n-type gas sensor, respectively. For p-type ones the reverse is true.

#### 4.2. Response Time and Recovery Time

The response time is the time required for the sensor to reach 90% of its resistance in the presence of the target gas. Also, the recovery time is the time required for the sensor to reach 90% of its initial resistance after the gas exits the gas chamber.

#### 4.3. Selectivity

Selectivity is defined as a large response to a specific gas and a weak response or lack of response to other gases. If the sensor has the same response to all gases, it cannot be used as it cannot detect a particular gas.

#### 4.4. Stability

Sensors should have good stability to provide accurate responses after passing the time. Fortunately, resistive gas sensors based on metal oxides often have acceptable long-term stability and their lifespan is more than 2 to 3 years or even longer.

#### 4.5. Working Temperature

Usually, gas sensors should be heated to high temperatures to provide the best gas response, and this is one of the weak points of these sensors. In general, the lower the optimal working temperature of the sensor, the more appropriate energy consumption.

### 5. General Gas Sensing Mechanism

Considering an n-type sensor, first, when the sensor is exposed to air, oxygen is absorbed on it, electrons would be captured followed by separation of the electrons from the sensor surface. Due to the absorption of electrons from the sensor surface, an electron depletion layer is

formed on the surface of the sensor. In this layer, due to the lack of electrons, the resistance is higher than that of the bulk parts of the sensor. In presence of a reducing gas, it reacts with the absorbed oxygen and generates electrons. The released electrons come back to the sensor surface and cause the concentration of electrons to be increased in the electron depletion layer followed by a noticeable change in resistance. Also, when the sensor is exposed to an oxidizing gas, due to its high tendency to absorb electrons, it can be absorbed on the sensor surface which causes electron absorption from the sensor surface, leading to increase of the sensor resistance in the presence of an oxidizing gas [8].

### 6. Different Strategies to Enhance Gas Sensing Performance

#### 6.1 Increase of the Surface Area

If other conditions are the same, increase of the sensor surface area can provide more adsorption sites for gas molecule and eventually this can lead to generation of a larger signal. In his regards, different morphologies such as nanowires, nanofibers, nanotubes, and nanorods have been proposed to enhance gas sensing properties [8].

#### 6.2. Noble Metal Decoration

In general, two mechanisms have been proposed to improve the sensing properties in the presence of noble metals. The first mechanism is caused by the catalytic activity of the noble metals. For example, oxygen gas can be absorbed on a noble metal with a low adsorption energy barrier, and then decomposes into oxygen atoms on the surface of the metal. Subsequently oxygen ions move to the neighboring sensing material during a process called “spillover”. This process causes more oxygen to be absorbed on the surface of the sensor material and accordingly more reactions with adsorbed target gas molecules occur. The second mechanism is due to the fact that noble metals usually have a larger work function than metal oxides and make heterojunctions with metal oxides in air. In the presence of the target gas the height of heterojunctions changes, contributing to the sensing signal.

#### 6.3. Formation of Heterojunctions

Formation of a heterojunctions by composite making is one of the most common methods to

improve gas sensing properties. By establishing electrical contact at the interface between two metal oxides, the Fermi levels on both sides of the interface should be equal. This leads to the bending of the energy levels and the formation of potential barriers at the interfaces. When the sensor is exposed to a target gas, the height of electrical resistance changes, contributing to the sensing signal.

## 7. Strategies to Reduce Power Consumption

### 7.1. Self-Heating Operation

In this strategy, an external voltage is applied to the sensor electrodes, so the heat is generated inside of the gas sensor, leading to the temperature rise. Generally, the applied voltage is less than 5 V, so the power consumption of the gas sensor is really low [8].

### 7.2. UV Light Illumination

When the UV light with an energy larger than the band gap of the sensing material is illuminated on the sensor, electrons gain enough energy to be excited to conduction band, leading to providing of more free electrons on conduction band which can be adsorbed by oxygen species. In this way, more oxygen ions can be adsorbed on the surface of the sensing layer at room temperature.

## 8. Conclusions and Outlooks

Noble metal-decoration can improve the sensor properties. A suitable way to improve the sensing property is the formation of heterojunctions. One of the most effective methods to overcome poor selectivity of gas sensors is using a membrane as top layer with nanoscale pores such as metal-organic frameworks so that only certain gases can pass through the pores and reach the surface of the gas sensor. However, it should be noted that creating a uniform coating of membrane with controlled pore sizes is often very challenging. One of the most important methods to reduce the sensor temperature is to operate the sensor in self-heating mode, so they can be integrated in smart electronic devices such as smartphones. Another challenge of gas sensors is the development of flexible and high performance gas sensors. To develop flexible sensors, the substrate should be highly flexible, the sensor should work at room temperature, and the gas sensor should retain its

performance under bending, tilting, twisting, and stretching conditions.

## Acknowledgement

The authors would like to thank the Shiraz University of technology.

## Conflict of Interests

The authors declare that there is no conflict of interests in this work.

## References

1. Yang, Z., Leng, T., Pan, L., and Wang, X., "Paying for Pollution: Air Quality and Executive Compensation", *Pacific-Basin Finance Journal*, Vol. 74, p. 101823, 2022.
2. Kirchner, P., Reisert, S., and Schöning, M. J., "Calorimetric Gas Sensors for Hydrogen Peroxide Monitoring in Aseptic Food Processes", *Gas Sensing Fundamentals*, Kohl, C.-D., and Wagner, T., Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, pp. 279–309, 2014.
3. Brattain, W. H., and Bardeen, J., "Surface Properties of Germanium", *The Bell System Technical Journal*, Vol. 32, No. 1, pp. 1–41, 1953.
4. Ihokura, J., and Watson, K., *The Stannic Oxide Gas Sensor: Principles and Applications*, 1st ed., CRC Press, 1994.
5. Seiyama, T., Kato, A., Fujiishi, K., and Nagatani, M., "A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films", *Analytical Chemistry*, Vol. 34, No. 11, pp. 1502–1503, 1962.
6. Mirzaei, A., Leonardi, S. G., and Neri, G., "Detection of Hazardous Volatile Organic Compounds (VOCs) By Metal Oxide Nanostructures-Based Gas Sensors: A Review", *Ceramics International*, Vol. 42, No. 14, pp. 15119–15141, 2016.
7. Mirzaei, A., Kim, S. S., and Kim, H. W., "Resistance-based H<sub>2</sub>S Gas Sensors Using Metal Oxide Nanostructures: A Review of Recent Advances", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 357, pp. 314–331, 2018.
8. Majhi, S. M., Mirzaei, A., Kim, H. W., Kim, S. S., and Kim, T. W., "Recent Advances in Energy-Saving Chemiresistive Gas Sensors: A Review", *Nano Energy*, Vol. 79, p. 105369, 2021.