



ساخت، مشخصه یابی و بررسی ویژگی‌های حسگری گازی لایه‌های نازک MoO_3

الهه قلعه قافی، محمدباقر رحمانی*

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود ۳۶۱۹۹۹۵۱۶۱، ایران

(دریافت مقاله: ۹۷/۳/۲۸، نسخه نهایی: ۹۷/۸/۱۹)

چکیده: در این پژوهش، لایه‌های نازک اکسید مولیبدن ($\alpha\text{-MoO}_3$) بر زیرلایه‌های شیشه‌ای به روش اسپری پایرولیز لایه‌نشانی شد. از 0.05 M آمونیوم هپتامولیدات تتراهیدرات به عنوان پیش‌ماده و از آب مقطر به عنوان حلال استفاده گردید. اثر فشار گاز حامل طی افشاندن محلول بر ویژگی‌های ساختاری، نوری، ریخت‌شناسی و حسگری گازی لایه‌ها بررسی شد. تحلیل الگوی پراش پرتو X (XRD) رشد ترجیحی در راستای $[020]$ و تشکیل فاز آلفای اکسید مولیبدن را نشان داد. شدیدترین قله‌ها در الگوی XRD نمونه تهیه شده در فشار 2 bar دیده شد که نشان دهنده بلورینگی بهتر این نمونه است. افزون بر این، طیف رامان این نمونه نتایج XRD را تایید نمود. نتایج طیف سنجی UV-Vis نشان داد که نمونه تهیه شده با فشار گاز حامل $1/8\text{ bar}$ بیشترین میزان جذب اپتیکی و کمترین گاف نواری ($\sim 3.48\text{ eV}$) را دارد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ساختار لایه ای نمونه‌ها را نشان داد. علاوه بر این، قطعات حسگر گازی بر پایه نمونه‌های تهیه شده در فشارهای مختلف گاز حامل ساخته و عملکرد حسگری آن‌ها بررسی شد. نتایج نشان داد که دمای کار بهینه (یعنی کمترین دما با بیشترین پاسخ حسگری در غلظت مشخص 200 ppm بخار اتانول) مقدار 200°C و مربوط به نمونه تهیه شده در فشار گاز حامل $1/8\text{ bar}$ است. همچنین بررسی اثر غلظت بخار اتانول در حضور این حسگر، افزایش حساسیت را به ترتیب از مقدار $1/42$ تا $15/62$ درصد برای غلظت بخار از 100 تا 1000 ppm نشان داد.

واژه‌های کلیدی: اکسید مولیبدن؛ اسپری پایرولیز؛ ویژگی ساختاری و نوری؛ میکروسکوپ الکترونی؛ حسگر گازی.

مقدمه

محیط‌های شیمیایی، به عنوان مواد قابل انعطاف به کار می‌روند و در کاربردهای مختلف مانند حسگرهای گازی، کاتالیزورهای با کارایی بالا، به عنوان الکترود فعال در باتری‌های قابل شارژ، قطعات الکتروکرومیک، پنجره‌های هوشمند و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲].

حسگرهای گازی بر پایه نیمرسانای اکسید فلزی (MOS) با توجه به هزینه ساخت کم، پایداری بالا، ساخت آسان، اندازه کوچک، حساسیت بالا با زمان‌های پاسخ و بازیابی کم، مصرف کم انرژی و قابلیت تشخیص بسیاری از گازهای سمی توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند [۳، ۴]. تا کنون، حسگرهای گازی MOS مانند Fe_2O_3 ، ZnO ، SnO_2 ، LaFeO_3 ، In_2O_3 ، MoO_3 به طور گسترده برای تشخیص گاز

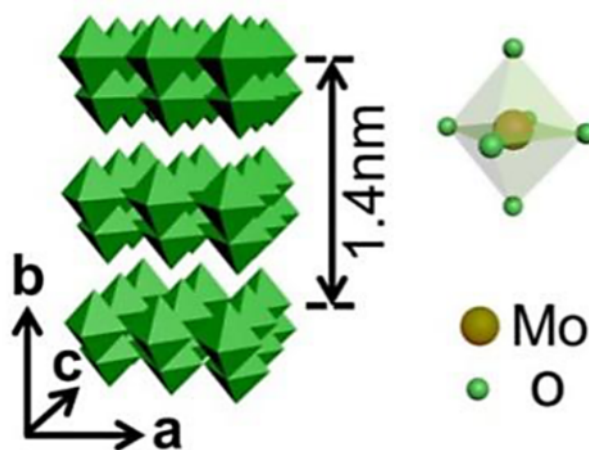
همه صنایع به گونه‌ای بر محیط زیست اثر می‌گذارند. از مواد زائد صنعتی گازهای سمی مختلفی از جمله H_2 ، CO ، NO_x ، NH_3 و ترکیبات گوگرد منتشر می‌شود. از خودروها نیز گازهایی مانند H_2S آزاد می‌شود که هوا را آلوده می‌کنند. قرار گرفتن بدن انسان در معرض این گازهای خطرناک باعث تهوع، تنگی نفس، بیماری‌های مختلف و در بدترین حالت منجر به مرگ می‌شود [۱]. از این رو با توجه به آلودگی هوا توسط ترکیبات آلی فرار سمی و لزوم حفاظت از محیط زیست، آشکارسازی این گازها اهمیت به سزایی دارد. نیمرساناهای اکسید فلزات واسطه (TMOS) به علت ساختار نواری الکترونی، ویژگی‌های فیزیکی و پایداری آنها در

*نویسنده مسئول، تلفن-نمبر: ۰۲۳-۳۲۳۹۵۲۷۰، پست الکترونیکی: mbrahmani@yahoo.com

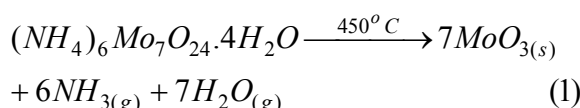
MoO_3 معمولاً در فاز ترمودینامیکی پایدار $\alpha\text{-MoO}_3$ ، فاز شبه پایدار $\beta\text{-MoO}_3$ و h-MoO_3 تشکیل می‌گردد [۱۲]. در میان آن‌ها، $\alpha\text{-MoO}_3$ دارای ساختار بلوری لایه‌ای است و باعث پخش بهتر مولکول‌های گاز می‌شود. بنابراین، $\alpha\text{-MoO}_3$ برای کاربرد در حسگری گازی مناسب‌تر است [۹]. $\alpha\text{-MoO}_3$ با ساختارهای لایه‌ای از هشت وجهی‌های MoO_6 ساخته شده است (شکل ۱). هشت وجهی‌های MoO_6 از به اشتراک‌گذاری گوشه‌ای، زنجیره‌هایی در راستای [۱۰۰] و از به اشتراک‌گذاری لبه‌ای، زنجیره‌هایی در راستای [۰۰۱] تشکیل می‌دهند. لایه‌ها توسط نیروهای ضعیف واندروالس در راستای [۰۱۰] با ضخامت 0.7 nm انباشته شده‌اند [۷].

لیو و همکاران ویژگی‌های حسگری گازی اتانول توسط میکروسیم‌های اکسید مولیبدن را بررسی کردند [۳]. در آن پژوهش برای ساخت یک حسگر، میکروسیم‌ها در تریپنول ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$) پراکنده شدند و سپس ماده آبکی به دست آمده بر لوله آلومینا برای تشکیل یک لایه حساس نهشته شد، سپس لایه حسگر در دمای 60°C خشک شد. سرانجام سیم Ni-Cr برای گرمایش به داخل لوله وارد شد و حسگر به مدت ۲ ساعت در دمای 400°C قرار گرفت. حسگر در معرض گاز اتانول در گستره دمایی 273°C تا 380°C قرار داده شد. حد تشخیص گاز اتانول 5 ppm است و دیده شده است که پاسخ حسگر با افزایش غلظت گاز هدف افزایش می‌یابد. بیشترین مقدار پاسخ با دمای کار 332°C به دست می‌آید. حساسیت مربوط به ۵، ۱۰۰ و 500 ppm اتانول به ترتیب ۱/۳۵، ۴/۷۴ و ۸/۲۴ بدست آمد [۳].

هدف در محیط زیست به کار رفته‌اند [۵]. در میان این اکسیدهای فلزی، اکسید مولیبدن (MoO_3) به علت پایداری گرمایی و شیمیایی بالا و گاف نواری پهن (بزرگتر از 3 eV) به طور گسترده به عنوان ماده‌ی فعال برای کاتالیزوری، حسگرها، به عنوان الکتروود در باتری‌ها، دستگاه‌های فتوولتایی، پنجره‌های الکتروکرومیک و غیره مورد استفاده قرار گرفته است [۶-۸]. اکسید مولیبدن به عنوان یک ماده حسگر برای تشخیص بخار اتانول، اکسیدهای نیتروژن، آمونیاک، سولفید هیدروژن، مونوکسید کربن، هیدروژن و تری متیل آمین و غیره به کار برده می‌شود. تا کنون برای بهبود عملکرد حسگری گازی MoO_3 در زمینه افزایش حساسیت، پایین آوردن دمای کار و گزینندگی بالا تلاش‌های بسیاری شده است [۳، ۴، ۹]. از جمله گازهای مهم اتانول ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) است که به واسطه کاربرد های متنوع آن در پزشکی، بیمارستان‌ها، ایمنی ترافیکی، آزمایشگاه‌ها، نظارت بر محیط زیست و غیره به طور گسترده‌ای در حسگری گاز بررسی شده است. اتانول می‌تواند به عنوان یک حلال برای مواد قابل حل استفاده شود و مشخص شده است که نقش مهمی به عنوان جایگزینی برای سوخت های خودرو ایفا می‌کند. با این حال، اتانول سمی است و قرار گرفتن طولانی مدت در معرض بخار اتانول می‌تواند باعث مشکلات سلامتی مانند سردرد، خواب‌آلودگی، سوزش پوست و چشم، تهوع، استفراغ و افسردگی عصبی شود. بنابراین، حساسیت بالا، پاسخ سریع و زمان بازیابی کوتاه و پایداری طولانی مدت از ویژگی‌های ضروری در حسگرهای گاز اتانول است [۳، ۱۰، ۱۱].



شکل ۱ طرحی از ساختار بلوری $\alpha\text{-MoO}_3$ [۷]



بحث و بررسی

ویژگی‌های ساختاری

الگوی پراش پرتو X (XRD) نمونه‌های با مقادیر مختلف فشار گاز حامل در شکل ۲ نشان داده شده است. دیده می‌شود که همه نمونه‌ها در فاز ترمودینامیکی α -MoO₃ و در ساختار بلوری راست گوشه رشد یافته‌اند، که با کارت JCPDS شماره 005-0508 و کارهای دیگران نیز [۱۲] همخوانی دارد. رشد نمونه‌ها در راستاهای ترجیحی [۰۲۰]، [۰۴۰] و [۰۶۰] تشکیل یک ساختار لایه‌ای برای نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همچنین شدیدتر بودن پراش از صفحات (۰۲۰)، (۰۴۰) و (۰۶۰) نسبت به صفحات (۱۱۰) و (۰۲۱) اشاره به رشد دو بعدی بلورها دارد.

قله‌های پراشی (0k0) شدیدتر، نشان دهنده از بین رفتن مولکول‌ها و یون‌ها بین لایه‌ها و در نتیجه انتقال سریع الکترون بوسیله مولکول‌های جذب شده بر سطح حسگر است [۱۶، ۴]. دیده می‌شود که شدت قله‌ها در نمونه با فشار ۲ bar بیشتر است، که نشان دهنده بلورینگی بهتر این نمونه است. در همه نمونه‌ها، راستای آسان رشد راستای [۰۲۰] است. قله‌های کوچک دیگری نیز در الگوی XRD دیده می‌شود که می‌تواند مربوط به وجود اکسید مولیبدن Mo₉O₂₆ با کارت JCPDS (01-077-0046) و فاز ششگوشی MoO₃(h-MoO₃) با کارت شماره (00-021-0569) باشد. با این حال، چنان که دیده می‌شود، شدت قله‌های مربوط به فاز α -MoO₃ بیشتر است. اندازه متوسط بلورک‌ها (D) و کرنش (ϵ) در لایه‌ها با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال [۱۷، ۱۸]:

$$\beta \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta \quad (2)$$

لایه‌های نازک α -MoO₃ با روش‌های مختلفی از جمله تبخیر گرمایی، لایه‌نشانی بخار شیمیایی، لیزر پالسی، سل ژل و اسپری پایرولیز تهیه می‌شوند [۱۳]. در این پژوهش، روش اسپری پایرولیز به دلیل مزیت‌هایی مانند مقرون به صرفه بودن، عدم نیاز به خلأ و پوشش دهی یکنواخت و با کیفیت بالا برای سنتز اکسید مولیبدن انتخاب شد [۱۴]. با استفاده از این روش لایه‌های نازک اکسید مولیبدن بر زیرلایه‌های شیشه با فشارهای مختلف گاز حامل لایه‌نشانی شد و با ساخت قطعه حسگر، حساسیت گازی نمونه‌ها به غلظت‌های مختلف بخار اتانول بررسی گردید.

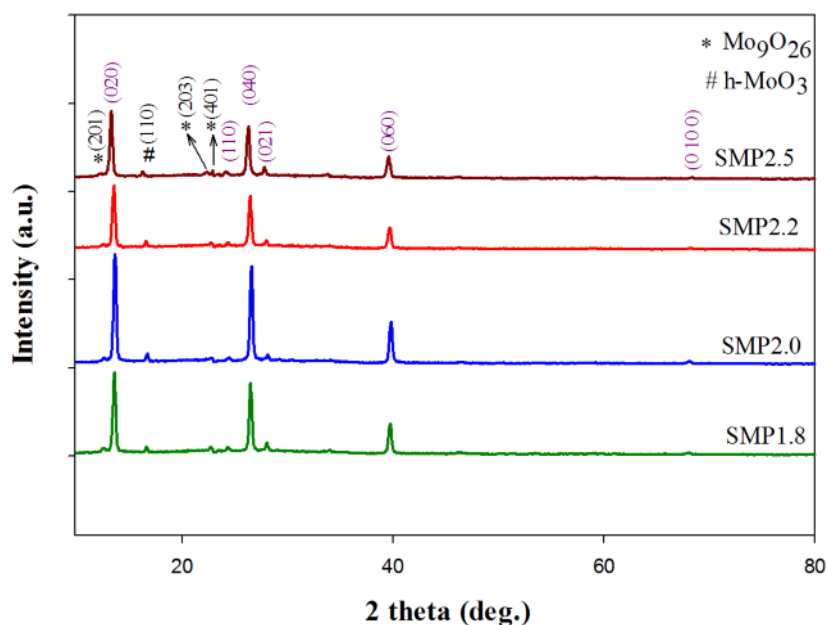
روش آماده سازی و بررسی نمونه‌ها

برای تهیه لایه‌های نازک اکسید مولیبدن از پودر آمونیوم هپتامولیبدات تتراهیدرات، $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ ، که در آب سه بار تقطیر به وسیله همزن مغناطیسی در دمای محیط حل می‌شود، استفاده شد. چهار نمونه با فشارهای مختلف گاز حامل (۱/۸، ۲، ۲/۲، ۲/۵ bar) آماده گردید که به ترتیب به نام‌های SMP2.5، SMP2.2، SMP2.0، SMP1.8 نام‌گذاری شدند. دمای زیرلایه برای هر چهار نمونه ۴۵۰°C بود.

ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها توسط تحلیل الگوی پراش پرتوی X با دستگاه XRD مدل Unisance S300 با طول موج 1/54056 Å در گستره زاویه ای $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$ و ریخت‌شناسی سطح نمونه‌ها با استفاده از دستگاه SEM مدل VEGA\TESCAN-LMU بررسی شد. طیف رامان نمونه‌ها نیز با استفاده از دستگاه Avantes Raman-532-M بدست آمد. برای بررسی ویژگی‌های نوری نمونه‌ها در گستره طول موجی ۱۱۰۰ - ۳۰۰ nm از دستگاه طیف نگار Shimadzu UV-Vis 1800 استفاده شد. تاثیر فشار گاز حامل بر ویژگی‌های ساختاری، اپتیکی و حسگری گازی نمونه‌ها بررسی شد. برخی از پارامترهای مهم لایه‌نشانی در جدول ۱ آمده است. اکسید مولیبدن براساس واکنش کلی زیر تشکیل می‌شود [۱۵]:

جدول ۱ پارامترهای مورد استفاده جهت لایه‌نشانی لایه نازک α -MoO₃ در فشارهای مختلف گاز حامل

Δ mL /min	آهنگ اسپری
۰٫۰۵ M	غلظت محلول
۵۰ mL	حجم محلول
۳۵ cm	ارتفاع نازل
۱/۸، ۲، ۲/۲، ۲/۵ bar	فشار



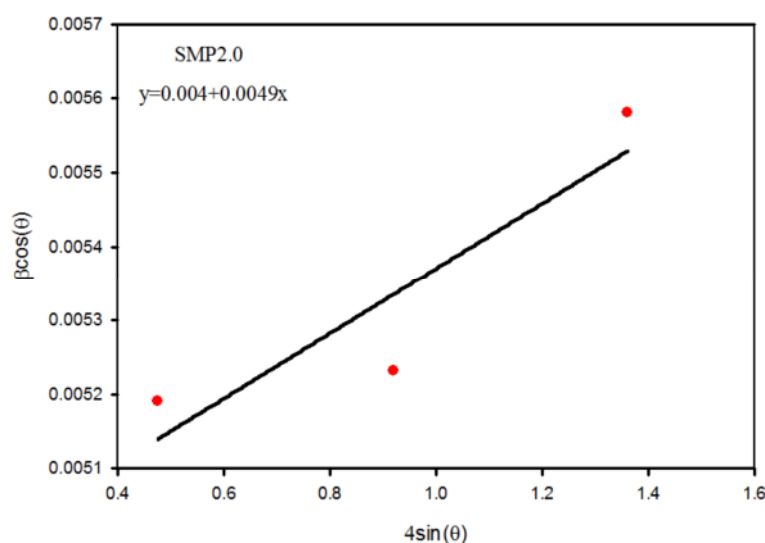
شکل ۲ الگوی XRD مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن با فشارهای مختلف گاز حامل (۱/۸, ۲, ۲/۲, ۲/۵ bar).

بدست آمده برای همه نمونه‌ها مثبت است، که نشان دهنده کرنش از نوع کششی است. چنان که دیده می‌شود اندازه بلورک‌ها با افزایش فشار گاز حامل تا ۲/۲ bar کاهش و سپس با رسیدن به فشار ۲/۵ bar افزایش یافته است. تغییرات اندازه بلورک‌ها با تغییرات کرنش همخوانی دارد. بنابراین تغییر در اندازه بلورک‌ها را می‌توان به تغییر در کرنش نسبت داد.

و با رسم منحنی $\beta \cos \theta$ بر حسب $4 \sin \theta$ و برازش خط منحنی برای سه قله پراش (۰۲۰)، (۰۴۰) و (۰۶۰) محاسبه و در جدول ۲ آورده شده است. در این رابطه β پهنای قله در نیم بیشینه، λ طول موج پرتو X فرودی، D اندازه متوسط بلورک ها، θ زاویه براگ و ε کرنش است. نمودار ویلیامسون-هال برای نمونه SMP2.0 در شکل ۳ نشان داده شده است.

جدول ۲ اندازه بلورک و کرنش لایه‌های نازک α -MoO₃ تهیه شده با فشارهای مختلف گاز حامل (۱/۸, ۲/۰, ۲/۲ و ۲/۵ bar)

SMP2.5	SMP2.2	SMP2.0	SMP1.8	نمونه
۲۹,۵۰	۲۸,۲۹	۲۸,۲۹	۲۸,۸۸	(nm)D
۱	۰/۶	۰/۴	۰/۵	($\times 10^{-3}$) ε



شکل ۳ نمودار ویلیامسون-هال نمونه SMP2.0 تهیه شده در فشار گاز حامل ۲ بار

تنش‌ها یکی از مهمترین عوامل نامطلوب هستند که بر

ویژگی‌های ساختاری و عدم سازگاری هندسی در مرز بین شبکه‌های بلوری لایه‌ها و زیرلایه‌ها اثر می‌گذارد. کرنش‌ها به دلیل این تنش‌ها در لایه گسترش می‌یابند. وجود کرنش داخلی می‌تواند عاملی برای تشکیل مراکز نقص باشد. کاهش اندازه بلورک می‌تواند مربوط به افزایش کرنش باشد [۱۹]. پارامترهای شبکه a, b, c مربوط به فاز راستگوشی با استفاده از رابطه زیر [۲۰] محاسبه و در جدول ۳ آورده شده است:

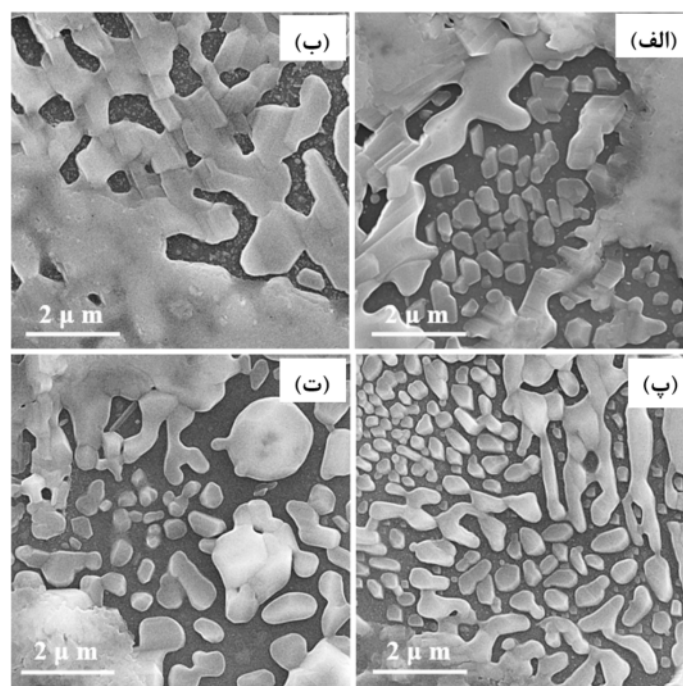
$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (3)$$

شاخص‌های میلر صفحات بازتابنده در طیف پراش و

ریخت‌شناسی سطح نمونه‌ها
به منظور بررسی ریختار سطح نمونه‌ها از تصاویر SEM (شکل ۴) آن‌ها استفاده شد. دیده شد که نمونه‌ها از دانه‌های بهم چسبیده تشکیل شده‌اند. لایه‌ای بودن نمونه‌ها در تصاویر SEM در مقیاس $2 \mu m$ مشخص است که نتایج پراش پرتو X مبنی بر تشکیل فاز $\alpha\text{-MoO}_3$ را تایید می‌کند.

جدول ۳ پارامترهای شبکه بلوری لایه‌های نازک $\alpha\text{-MoO}_3$ تهیه شده با فشارهای مختلف گاز حامل (۱/۸، ۲/۱۰، ۲/۲ و ۲/۵ bar).

نمونه	(hkl)	2θ	d_{hkl}	a (Å)	b (Å)	c (Å)
SMP1.8	(۰۲۰)	۱۳/۵۹۴	۶/۵۰۸	۳۸۰۴	۱۳/۰۱۶	۳/۶۲۸
	(۱۱۰)	۲۴/۳۱۲	۳/۶۵۱			
	(۰۲۱)	۲۸/۰۶۰	۳/۱۶۹			
SMP2.0	(۰۲۰)	۱۳/۶۵۳	۶/۴۸۲	۳/۷۹۴	۱۲/۹۶۴	۳/۶۳۶
	(۱۱۰)	۲۴/۴۲۱	۳/۶۴۲			
	(۰۲۱)	۲۸/۱۱۹	۳/۱۷۲			
SMP2.2	(۰۲۰)	۱۳/۵۴۴	۶/۵۳۳	۳۸۰۴	۱۳/۰۶۶	۳/۶۵۱
	(۱۱۰)	۲۴/۳۴۲	۳/۶۵۴			
	(۰۲۱)	۲۷/۹۹۱	۳/۱۸۵			
SMP2.5	(۰۲۰)	۱۳/۳۰۱	۶/۶۵۱	۳۸۲۳	۱۳/۳۰۳	۳/۶۵۶
	(۱۱۰)	۲۴/۱۹۴	۳/۶۷۵			
	(۰۲۱)	۲۷/۸۲۰	۳/۲۰۴			



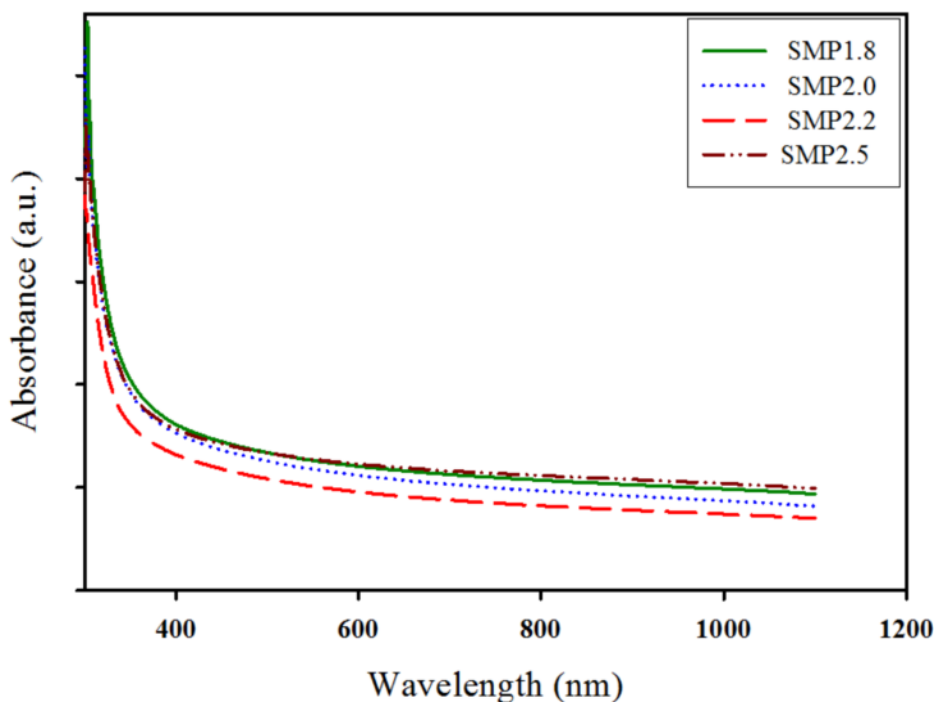
شکل ۴ تصاویر SEM نمونه‌های (الف) SMP1.8، (ب) SMP2.0، (پ) SMP2.2 و (ت) SMP2.5

ویژگی‌های نوری

شکل ۵ جذب اپتیکی (α) به دست آمده از طیف سنج نوری UV-Vis را در گستره طول موجی ۱۱۰۰-۳۰۰ nm نشان می‌دهد. چنان که دیده می‌شود نمونه‌ها از جذب بالایی در ناحیه فرابنفش برخوردارند و جذب نمونه‌ها در طول موج‌های بالاتر کاهش می‌یابد که می‌تواند مربوط به تهی‌جای اکسیژن در مواد باشد [۲۱]. میزان جذب تا فشار ۲/۲ bar روند کاهشی داشته و با رسیدن به فشار ۲/۵ bar افزایش می‌یابد. این نتیجه را می‌توان با چند پارامتر وابسته به شرایط آماده‌سازی مانند تبلور، زبری و نقص‌ها توضیح داد [۲۲]. مقدار گاف انرژی (E_g) مربوط به گذار مستقیم می‌تواند توسط رابطه زیر محاسبه شود [۲۳]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A_n (h\nu - E_g) \quad A:cte \quad (4)$$

گاف نواری نمونه‌ها در جدول ۴ آورده شده است. دیده می‌شود که نخست با افزایش فشار گاز حامل از ۱/۸ تا ۲/۲ bar، گاف انرژی افزایش یافته است. این افزایش می‌تواند مربوط به پر شدن جزئی حفره‌های اکسیژن باشد. سپس با رسیدن فشار گاز حامل به ۲/۵ bar، گاف انرژی تا ۳/۵۳ eV کاهش می‌یابد، کاهش گاف انرژی می‌تواند به این دلیل باشد که حفره‌های اکسیژن می‌توانند یک یا دو الکترون بگیرند، در نتیجه حفره‌های اکسیژن اشغال شده به عنوان مراکز دهنده عمل می‌کنند. این مراکز در گاف ممنوعه هستند و یک نوار دهنده باریک در زیر نوار رسانش تشکیل می‌دهند [۲۲، ۲۴].



شکل ۵ (الف): نمودار جذب بر حسب طول موج مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن با فشارهای مختلف گاز حامل (۱/۸، ۲، ۲/۲، ۲/۵ bar)

جدول ۴ مقادیر گاف نواری لایه‌های نازک MoO_3 تهیه شده با فشارهای مختلف گاز حامل (۱/۸، ۲/۰، ۲/۲ و ۲/۵ bar).

نمونه	گاف انرژی (eV)
SMP1.8	۳/۴۸
SMP2.0	۳/۵۴
SMP2.2	۳/۶۶
SMP2.5	۳/۵۳

طیف رامان

طیف رامان نمونه SMP2.0 در دمای اتاق در شکل ۶ نشان داده شده است. چنان که دیده می‌شود، طیف رامان از قله‌های واقع در ۱۲۰، ۱۵۳، ۲۱۳، ۲۴۲، ۲۸۵، ۳۳۵، ۳۷۲، ۴۴۵، ۴۷۵، ۵۴۵، ۷۴۸، ۸۱۸، ۸۹۸، ۹۶۶ و 995 cm^{-1} تشکیل شده است. تیز بودن قله‌ها نشان می‌دهد که حالت‌های ارتعاشی ناشی از ساختار بسیار منظم است.

قله موجود در حدود 995 cm^{-1} می‌تواند به حالت کششی اکسیژن واقع در نوک هشت‌وجهی MoO_6 ($\text{Mo}^{6+}=\text{O}$) در راستای محور b، در واقع اکسیژنی که بین هشت وجهی‌های MoO_6 به اشتراک گذاشته نشده است، اختصاص داده شود. این قله برای MoO_3 چند لایه نسبتاً ضعیف است. قله موجود در حدود 818 cm^{-1} به حالت کششی اکسیژن واقع در بین دو اتم Mo همسایه ($\text{Mo}_2\text{--O}$) در راستای محور a نسبت داده می‌شود که از به اشتراک گذاری گوشه‌ای اکسیژن مشترک در دو هشت‌وجهی نتیجه می‌شود. این قله برای MoO_3 چند لایه نسبتاً قوی است [۲۰، ۶].

قله‌های حالت خمشی/کششی نامتقارن O–Mo–O در 475 cm^{-1} ، حالت‌های برشی و خمشی O–Mo–O به ترتیب در

372 cm^{-1} و حدود 335 cm^{-1} ، حالت جنبشی و پیچشی $\text{O}=\text{Mo}=\text{O}$ به ترتیب در حدود 285 cm^{-1} و 242 cm^{-1} ظاهر شده‌اند. موقعیت قله‌ها با گزارش‌های دیگران برای فاز بلوری $\alpha\text{-MoO}_3$ همخوانی خوبی دارند. جابجایی‌های جزئی در موقعیت قله‌ها در طیف رامان دیده می‌شود. که می‌تواند به دلیل تغییرات در ثابت نیروی پیوندها باشد. ثابت نیروی بزرگتر منجر به جابجایی مثبت در موقعیت قله‌ها و ثابت نیروی کوچکتر منجر به جابجایی منفی در جایگاه آنها می‌شود [۲۰].

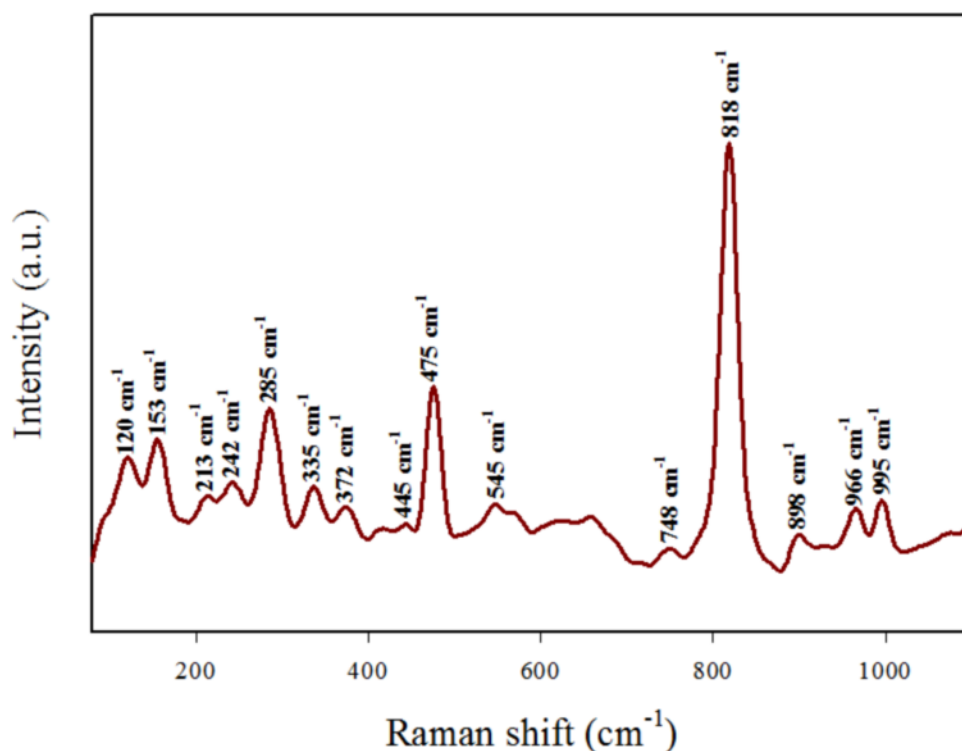
ویژگی‌های حسگری گازی

در مشخصه‌یابی بر پایه اندازه‌گیری مقاومت و جریان الکتریکی نخست لایه نازک اکسید فلزی با استفاده از یک اتصال اهمی به یک الکتروود متصل می‌شود. شکل ۷ طرحواره‌ای از قطعه حسگری ساخته شده از $\alpha\text{-MoO}_3$ را نشان می‌دهد.

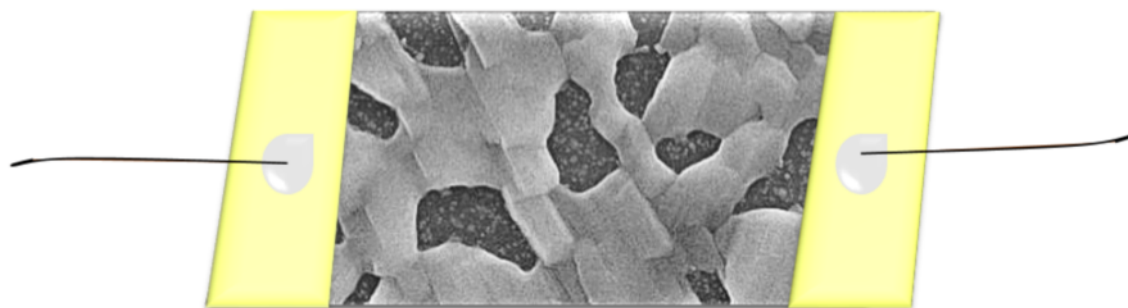
پاسخ گازی لایه‌های MoO_3 با استفاده از رابطه زیر تعیین می‌شود [۱۲]:

$$S(\%) = (R_a - R_g)/R_a \times 100 \quad (5)$$

که R_a مقاومت لایه MoO_3 در حضور هوا و R_g مقاومت آن در حضور گاز اتانول است.



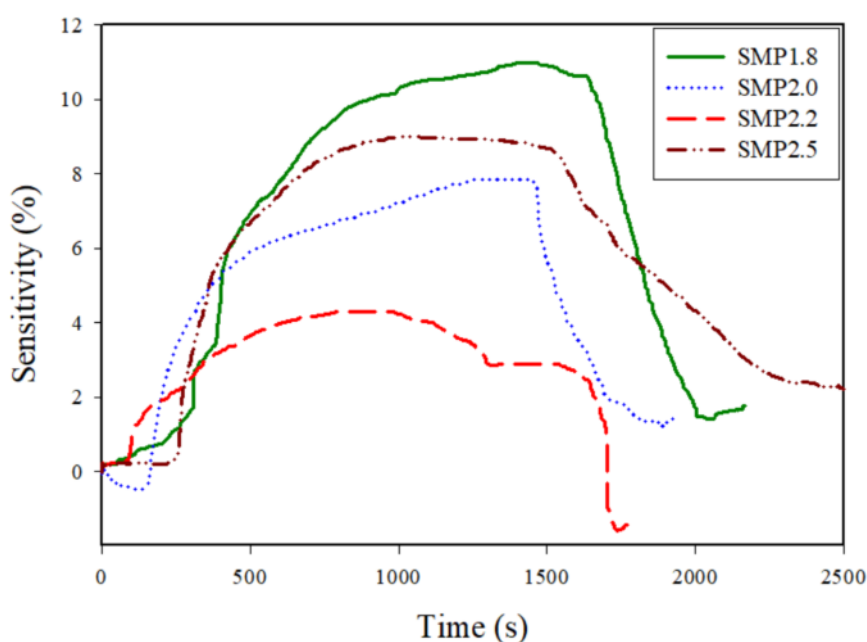
شکل ۶ طیف رامان نمونه SMP2.0 در دمای اتاق



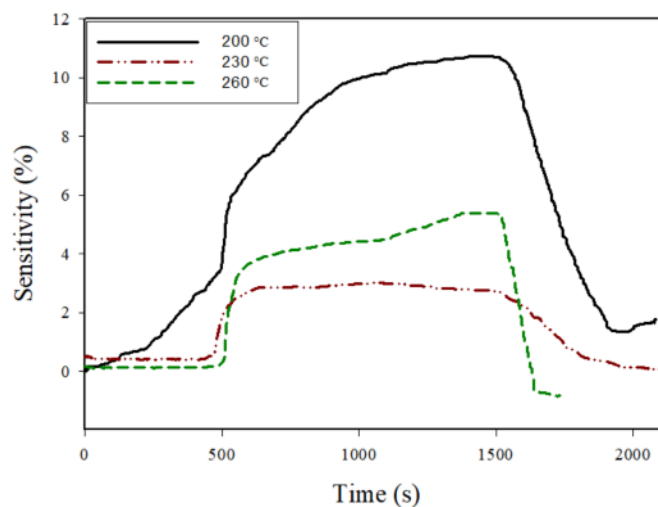
شکل ۷ طرحواره قطعه حسگری ساخته شده با استفاده از لایه‌های نازک $\alpha\text{-MoO}_3$

بیشترین میزان حساسیت و نمونه SMP2.2 با بیشترین گاف نواری دارای کمترین حساسیت است [۲۴].
دمای کار به دلیل آنکه بر تحرک الکترونی و رسانندگی الکتریکی مواد اثر می‌گذارد یکی از عوامل مهم در پاسخ حسگرهای گازی بر پایه نیمرساناهای اکسید فلزی است. بنابراین به منظور به دست آوردن دمای بهینه حسگری، پاسخ نمونه نسبت به بخار اتانول در دماهای مختلف و در حضور ۲۰۰ ppm بخار اتانول اندازه گیری شد. شکل ۹ نمودار تغییرات زمانی حساسیت نسبت به ۲۰۰ ppm اتانول در دماهای مختلف را برای نمونه SMP1.8 نشان می‌دهد. بیشینه پاسخ حسگر در دمای 200°C رخ می‌دهد، بنابراین دمای بهینه حسگری برای نمونه SMP1.8 برابر با 200°C است.

شکل ۸ نمودار تغییرات زمانی حساسیت نسبت به ۲۰۰ ppm اتانول در دمای 200°C برای نمونه‌های SMP1.8، SMP2.0، SMP2.2 و SMP2.5 است. بیشینه پاسخ حسگر در دمای 200°C مربوط به نمونه SMP1.8 است که می‌تواند به دلیل زبری نسبتاً بالای سطح و در نتیجه ناحیه سطحی بیشتر باشد که جایگاه‌های بیشتری را برای جذب مولکول‌های اتانول فراهم می‌کند. روشن است که در ناحیه سطحی، برهمکنش بین مولکول‌های گاز جذب شده و سطح حسگر قوی‌تر و در نتیجه پاسخ گازی بیشتر است [۲۵]. همچنین وجود حفره‌های اکسیژن می‌تواند گاف نواری را کاهش دهد و سرانجام منجر به افزایش انتقال الکترون و بهبود حسگری گازی شود. در اینجا نیز نمونه SMP1.8 با کمترین گاف نواری دارای



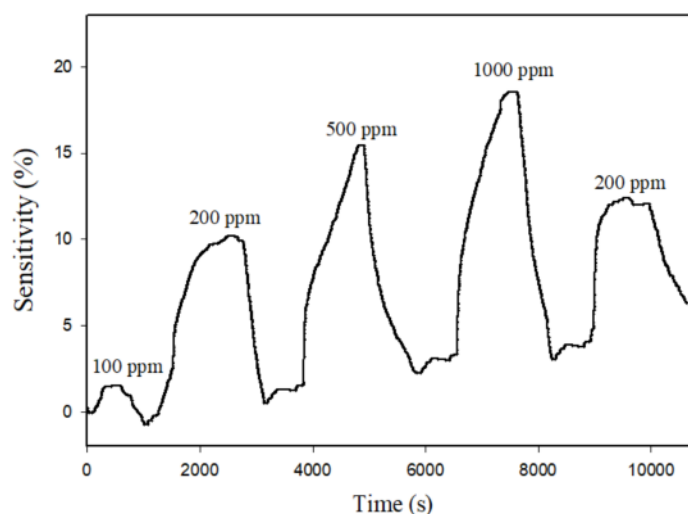
شکل ۸ تغییرات زمانی حساسیت نمونه‌های SMP1.8، SMP2.0 و SMP2.2 نسبت به ۲۰۰ ppm اتانول در دمای 200°C .



شکل ۹ تغییرات زمانی حساسیت نمونه SMP1.8 برای ۲۰۰ ppm اتانول در دماهای مختلف.

توسط مولکول‌های گاز اتانول جذب شده پوشش داده می‌شود، واکنش‌های سطحی بر سطح لایه و در نتیجه پاسخ گازی افزایش می‌یابد [۴]. زمان پاسخ و بازیابی حسگر گازی از پارامترهای مهم در زمینه تشخیص گاز است. زمان پاسخ به عنوان زمانی که مقاومت اکسید نیم‌رسانا به ۹۰ درصد مقاومت نهایی (مقدار اشباع) می‌رسد و زمان بازیابی به عنوان زمان لازم برای بازیابی ۹۰ درصد مقاومت اولیه تعریف می‌شود [۲۵]. حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی برای نمونه SMP1.8 در دمای بهینه حسگری 200°C برای غلظت‌های متفاوت بخار اتانول در جدول ۵ آورده شده است. دیده می‌شود که با قرار گرفتن ناحیه سطحی حسگر در معرض بخار اتانول در دمای بهینه حسگری 200°C ، پاسخ گاز با افزایش غلظت گاز از ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ ppm از ۱/۴۲ به ۱۵/۶۲٪ افزایش یافته است.

چنان که دیده می‌شود حساسیت نسبت به گاز اتانول با افزایش دما کاهش یافته است. ممکن است افزایش دما اکسیژن جذب شده بر سطح را کاهش دهد بنابراین اکسیژن‌های جذب شده به اندازه کافی وجود ندارند تا با مولکول‌های گاز واکنش دهند و در نتیجه حساسیت نسبت به گاز اتانول کاهش یافته است. همچنین افزایش دما می‌تواند باعث افزایش میزان واکنش اکسیژن از پیش جذب شده و گونه‌های گاز جذب شده نسبت به میزان انتشار مولکول‌های گاز شود، و در نتیجه باعث کاهش جایگاه‌های حس‌کننده از حسگر می‌شود [۴، ۱۱]. نمودار تغییرات زمانی حساسیت نمونه SMP1.8 برای غلظت‌های ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ ppm در دمای بهینه حسگری 200°C در شکل ۱۰ نشان داده شده است. چنان که دیده می‌شود با افزایش غلظت گاز، حساسیت افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت گاز از ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ ppm، از آنجا که سطح بیشتری

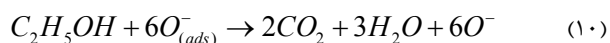
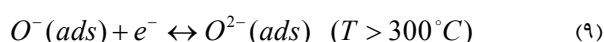
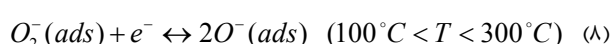
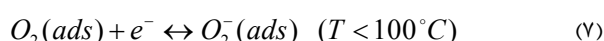


شکل ۱۰ تغییرات زمانی حساسیت نمونه SMP1.8 برای غلظت‌های مختلف گاز اتانول

جدول ۵ حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه SMP1.8 نسبت به غلظت‌های مختلف گاز اتانول در دمای بهینه حسگری 200°C

غلظت (ppm)	حساسیت (%)	زمان پاسخ (s)	زمان بازیابی (s)
۱۰۰	۱/۴۲	۲۶۱	۴۸۹
۲۰۰	۹/۵۵	۱۰۱۹	۵۱۹
۵۰۰	۱۴/۱۳	۱۰۲۲	۸۳۴
۱۰۰۰	۱۵/۶۲	۱۰۳۵	۷۷۰

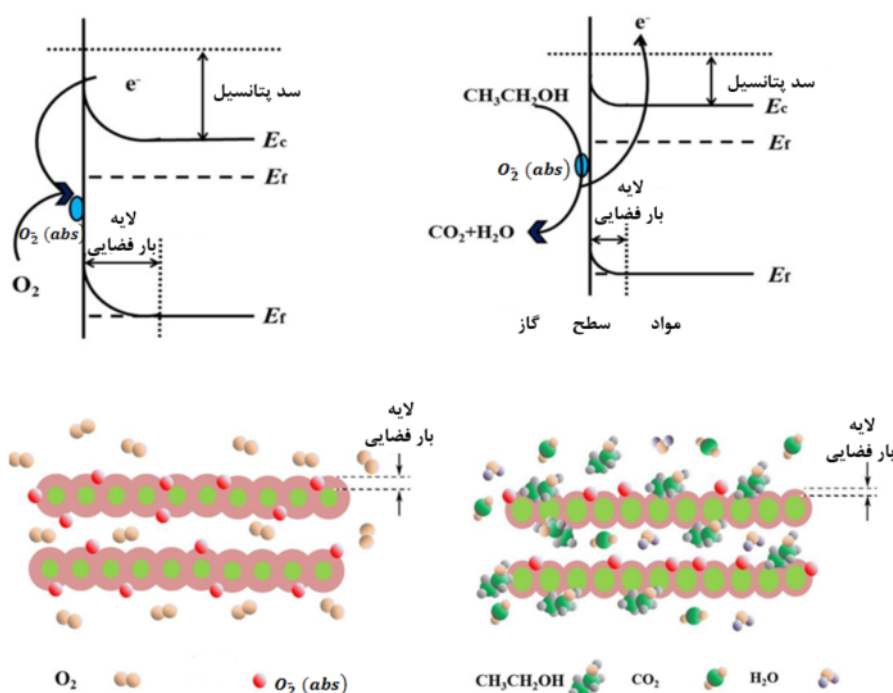
ضخامت آن برابر با طول ناحیه خمش نواری است. با این حال در محیط گاز کاهنده، گاز کاهنده توسط اکسیژن جذب شده اکسید می‌شود و منجر به آزاد شدن الکترون و برگرداندن آن به نوار رسانش می‌شود. در نتیجه سد پتانسیل و طول لایه بار فضایی کاهش یافته و بنابراین مقاومت کاهش می‌یابد [۳، ۹]. شکل ۱۱ طرحواره‌ای از سازوکار واکنش در حسگر پس از جذب اکسیژن و گاز هدف را نشان می‌دهد. چگونگی جذب مولکول اکسیژن در سطح حسگر در دماهای مختلف و واکنش بین گاز هدف و سطح حسگر [۳، ۲۶] به صورت زیر است:



مقدار گاز قابل دسترس روی سطح، بر فرآیند جذب گاز و زمان پاسخ اثر دارد بنابراین چنان که دیده می‌شود زمان پاسخ با افزایش غلظت افزایش می‌یابد. زمان بازیابی طولانی مدت ممکن است به دلیل ساختار متخلخل باشد که سرعت تخلیه گاز تشخیصی را کاهش می‌دهد [۱۱].

سازوکار حسگری گاز

MoO_3 یک نیمرسانای نوع n است که در آن حامل‌های اکثریت الکترون‌ها هستند. بدین ترتیب مقاومت مواد حساس، به تراکم الکترون‌ها وابسته است. هنگامی که حسگر در هوا ننگه داشته می‌شود، مولکول‌های اکسیژن در سطح حسگر جذب می‌شوند و الکترون‌ها را از نوار رسانش به دام می‌اندازد. این امر منجر به یک خمش نواری و یک ناحیه تهی از الکترون در ناحیه سطحی حسگر می‌شود. در نتیجه سد پتانسیل را افزایش می‌دهد و پس از آن مقاومت حسگر افزایش می‌یابد. ناحیه تهی از الکترون به اصطلاح لایه بار فضایی نامیده می‌شود که



شکل ۱۱ طرحواره سازوکار واکنش در حسگر برای (الف) اتانول و (ب) هوا [۱۱].

برداشت

در این پژوهش، لایه‌های نازک اکسید مولیبدن (MoO_3) با فشارهای مختلف گاز حامل به روش افشانه پیرولیزیز بر زیر لایه‌های شیشه لایه‌نشانی شدند و اثر افزایش فشار گاز حامل بر نمونه‌ها بررسی گردید. نتایج تحلیل طیف UV-Vis آنها نشان داد که میزان جذب نور تا فشار ۲/۲ bar روند کاهشی داشته و با رسیدن به فشار ۲/۵ bar افزایش می‌یابد. گاف نواری نمونه‌ها نیز تا فشار ۲/۲ bar افزایش و سپس کاهش می‌یابد که این می‌تواند به حفره‌های اکسیژن مربوط باشد. با بررسی طیف‌های XRD نمونه‌ها دیده شد که نمونه با فشار ۲ bar شدیدترین قله‌ها را دارد و کیفیت بلوری بهتری را از خود نشان می‌دهد. همچنین متوسط اندازه بلورک‌ها در نمونه‌ها با افزایش فشار گاز حامل تا ۲/۲ bar کاهش و سپس با افزایش بیشتر فشار گاز تا ۲/۵ bar افزایش می‌یابد. نتایج اندازه‌گیری‌های حسگری بخار اتانول نشان می‌دهد که نمونه تهیه شده در فشار گاز حامل ۱/۸ bar دارای بیشینه پاسخ به ازای ۲۰۰ ppm گاز اتانول است. دمای بهینه حسگری برای این نمونه 200°C بدست آمد. همچنین با افزایش غلظت گاز، حساسیت افزایش می‌یابد. به این ترتیب، می‌توان با بهینه‌سازی شرایط رشد، از قطعه حسگری ساخته شده از اکسید مولیبدن به عنوان یک حسگر بخار اتانول استفاده نمود.

مراجع

- [6] Cai L., McClellan C.J., Koh A.L., Li H., Yalon E., Pop E., Zheng X., "Rapid Flame Synthesis of Atomically Thin MoO_3 down to Monolayer Thickness for Effective Hole Doping of WSe_2 ", Nano Letters 17 (2017) 3854-3861.
- [7] Wang Y., He R., Su M., Xie W., "Synthesis of the few layered two-dimensional molybdenum oxide atomic crystal. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering", IOP Publishing 167 (2017). 12020-12027.
- [8] Wang Z., Madhavi S., Lou X.W., "Ultralong α - MoO_3 nanobelts: synthesis and effect of binder choice on their lithium storage properties", The Journal of Physical Chemistry C 116 (2012) 12508-12513.
- [9] Sui L., Zhang X., Cheng X., Wang P., Xu Y., Gao S., Zhao H., Huo L., "Au-Loaded Hierarchical MoO_3 Hollow Spheres with Enhanced Gas-Sensing Performance for the Detection of BTX (Benzene, Toluene, And Xylene) And the Sensing Mechanism", ACS applied materials & interfaces 9 (2017) 1661-1670.
- [10] Chiu H-C., Yeh C-S., "Hydrothermal synthesis of SnO_2 nanoparticles and their gas-sensing of alcohol", The Journal of Physical Chemistry C 111 (2007) 7256-7259.
- [11] Wang Y., Liu C., Wang L., Liu J., Zhang B., Gao Y., Sun P., Sun Y., Zhang T., Lu G., "Horseshoe-shaped SnO_2 with annulus-like mesoporous for ethanol gas sensing application", Sensors and Actuators B: Chemical 240 (2017) 1321-1329.
- [12] Mousavi-Zadeh S.H., Rahmani M.B., "synthesis and ethanol sensing characteristics of nanostructured MoO_3 : Zn thin films", Surface Review and Letters 25 (2018) 1850046.
- [13] Rahmani M.B., Keshmiri S.H., Yu J., Sadek A.Z., Al-Mashat L., Moafi A., Latham K., Li Y. X., Wlodarski W., Kalantar-zadeh K., "Gas sensing properties of thermally evaporated lamellar MoO_3 ", Sensors and Actuators B: Chemical 145 (2010) 13-19.
- [14] Filipovic L., Selberherr S., Mutinati G.C., Brunet E., Steinhauer S., Köck A., Teva J., Kraft J., Siegert J., Schrank F., "Methods of simulating thin film deposition using spray pyrolysis techniques", Microelectronic Engineering 117 (2014) 57-66.
- [15] Mousavi-Zadeh S.H., Rahmani M.B., "Thin film growth and Zn doping of h - MoO_3 hexagonal rods by hydrothermal technique", Modern Physics Letters B 30 (2016) 1650424.
- [1] Qadri M.U., "Tungsten oxide nanostructures and thin films for optical gas sensors", Universitat Rovira i Virgili; 2014.
- [2] Liu Y., Feng P., Wang Z., Jiao X., Akhtar F., "Novel Fabrication and Enhanced Photocatalytic MB Degradation of Hierarchical Porous Monoliths of MoO_3 Nanoplates", Scientific Reports 7 (2017) 1-12.
- [3] Liu Y., Yang S., Lu Y., Podval'naya N.Y., Chen W., Zakharova G.S., "Hydrothermal synthesis of h - MoO_3 microrods and their gas sensing properties to ethanol", Applied Surface Science 359 (2015) 114-9.
- [4] Mane A.A., Moholkar A.V., "Orthorhombic MoO_3 nanobelts based NO_2 gas sensor", Applied Surface Science 405 (2017) 427-40.
- [5] Li Z., Song P., Yang Z., Wang Q., "In situ formation of one-dimensional $\text{CoMoO}_4/\text{MoO}_3$ heterojunction as an effective trimethylamine gas sensor", Ceramics International 44 (2018) 3364-3370.

- Temperature on the Optical Properties of MoO₃ Nano-crystals Prepared Using Spray Pyrolysis*", Journal of Superconductivity and Novel Magnetism 26 (2012) 2485-2488.
- [22] Bouzidi A., Benramdane N., Tabet-Derraz H., Mathieu C., Khelifa B., Desfeux R., "Effect of substrate temperature on the structural and optical properties of MoO₃ thin films prepared by spray pyrolysis technique", Materials Science and Engineering: B 97 (2003) 5-8.
- [23] Hamze Saravi SM., Esmaeili Ghodsi F., "Investigation of the effect of drying method on the optical properties of nanostructured nickel oxide thin films", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 22 (2014) 207-216
- [24] Yang S., Liu Y., Chen T., Jin W., Yang T., Cao M., Liu S., Zhou J., Zakharova G., Chen W., "Zn doped MoO₃ nanobelts and the enhanced gas sensing properties to ethanol", Applied Surface Science 393 (2017) 377-384.
- [25] Bulakhe R., Lokhande C., "Chemically deposited cubic structured CdO thin films: Use in liquefied petroleum gas sensor", Sensors and Actuators B: Chemical 200 (2014) 245-250.
- [26] Rabiei F., Izadifard M., Ghazi M., "Investigation of sensing properties of cobalt doped nickel-ferrite nanostructures synthesized by microwave method", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 23(2016)689-698.
- [16] Li T., Zeng W., Zhang Y., Hussain S., "Nanobelt-assembled nest-like MoO₃ hierarchical structure: Hydrothermal synthesis and gas-sensing properties", Materials Letters 160 (2015) 476-479.
- [17] Hosseinpour R., Izadifard M., Ghazi M., "Study of Structural and Optical Properties of Cu₂ZnSnS₄ Thin films Synthesized by Spin Sol-Gel.", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 25 (2017) 635-646.
- [18] Noori MS., Kompani A., Khorrami G., Korsand Zak A., "The Effect of calcination temperature on the structure properties of ZrO₂ nanoparticles synthesized by modified sol gel ingelatin media", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 24 (2017) 779-788.
- [19] Khalate S., Kate R., Pathan H., Deokate R., "Structural and electrochemical properties of spray deposited molybdenum trioxide (α -MoO₃) thin films", Journal of Solid State Electrochemistry (2017) 1-10.
- [20] Jadkar V., Pawbake A., Waykar RV Jadhavar A., Mayabadi A., Date A., Late D., Pathan H., Gosavi S., Jadkar S., "Synthesis of orthorhombic-molybdenum trioxide (α -MoO₃) thin films by hot wire-CVD and investigations of its humidity sensing properties", Journal of Materials Science: Materials in Electronics (2017) 1-7.
- [21] Martínez HM., Torres J., López-Carreño LD., Rodríguez-García ME., "The Effect of Substrate