

سال بیست و سوم، شمارهٔ چهارم، زمستان ۹۴، از صفحهٔ ۶۸۹ تا ۶۹۸

بررسی خواص حسگری فریت نیکل آلاییده با درصدهای مختلف کبالت سنتز شده به روش مایکروموجی

فاطمه ربیعی، محمدابراهیم قاضی ٌ، مرتضی ایزدیفرد

دانشکده فیزیک، دانشگاه شاهرود

(دریافت مقاله: ۹۳/۶/۹ ، نسخه نهایی: ۹۳/۱۱/۲۰)

چکیده: در این کار پژوهشی، ساختارهای فریت نیکل آلاییده با کبالت (Ni_{1-x}Co_xFe₂O₄'x = 0.00, 0.05, 0.15, 0.20, 0.30) به-روش خود احتراقی مایکروموجی تهیه شدند و سپس به شکل قرصهایی به قطر ۲/۵cm درآمدند. قرصهای تهیه شده بهمدت ۴ ساعت در دمای C°۲۰۰ بازپخت شدند. خواص ساختاری، ریختشناسی سطح و ویژگیهای حسگری قرصهای تهیه شده با استفاده از بیناب پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی و راکتور حسگرگازی مورد بررسی قرار گرفتند. طیف پراش پرتو ایکس نمونهها، تشکیل فاز اسپینلی آنها را تایید کرد. پاسخ حسگرها در دماهای مختلف کار در حضور گاز استون (۲۵۰۰pm) بررسی و دمای کار بهینه حسگرها (بیشینه پاسخ حسگر)، حدود C°۳۰۳ بهدست آمد. نتایج نشان داد که بیشینه پاسخ نمونههای بدون بازپخت در مقایسه با نمونههای بازپخت شده بیشتر است. در نمونهی شامل ۵٪ کبالت بیشترین پاسخ مشاهده شد.

واژههای کلیدی: نانوساختار، فریت نیکل کبالت، مایکروویو، حسگر گازی، استون.

مقدمه

طی دهههای اخیر، استفاده از حسگرهای گازی برای کاربردهای دفاعی، امنیتی و نیز زیست محیطی به طور گسترده مورد توجه قرار گرفتهاند. حسگرهای گازی نیم رسانای اکسید فلزی، یکی از مهم ترین گروه حسگرهای گازی را تشکیل می-دهند. این حسگرها به خاطر هزینه ی کم، قابلیت انعطاف در تولید، کاربرد راحت و قابلیت آشکارسازی گونههای مختلف گازی بیشتر مورد توجه قرار گرفتهاند. یک حسگر گازی نیم-معرض گاز قرار می گیرد، کار می کند [۳–۱]. به محض اینکه این نیم رساناها در هوا قرار می گیرند، اکسیژن جذب آن می-شود. مولکول های اکسیژن به تهی جاها در سطح ماده مقید شده و با به دام انداختن یک الکترون از نوار رسانش نیم رسانا، روی

سطح آن جذب میشوند. در دماهای مختلف، اکسیژن به-صورتهای $O_{i} \cdot O_{2} e^{-O}$ جذب شیمیایی سطح نیمرسانا می-شود. وقتی مولکولهای اکسیژن، الکترونها را از سطح اکسید فلز به دام میاندازند، رسانندگی کاهش مییابد. به محض اینکه ماده در معرض یک گاز کاهنده قرار می گیرد، واکنش اکسیژن با گاز کاهنده و الکترونها منجر به انتقال الکترون از گاز کاهنده به نوار رسانش ماده شده که این باعث افزایش رسانندگی میشود [۴]. واکنش شیمیایی گازهای کاهنده با اکسیژن جذب شده روی سطح حسگر به صورت رابطهی (۱) بیان میشود: (۱) $-P + e^{-} (ads) - R + O^{-} (ads)$ کاهنده، یون اکسیژن جذب شده و الکترون آزادند. پژوهشهای در

*نويسنده مسئول، تلفن-نمابر: ۲۳۳۲۳۹۵۲۷۰ ، پست الكترونيكي: mghazi@shahroodut.ac.ir

هم بهعنوان اکسیدکننده و هم بهعنوان خاستگاه کاتیون و تركيبات آلى بهعنوان سوخت عمل مىكنند. خوداحتراقى مایکروموجی روش تمیز، ارزان و مناسب برای گرمادهی است که اغلب منجر به تولید محصول بهتری در زمان کوتاهتری می شود. در این روش امواج ریز جذب محلول شده و به انرژی گرمایی تبدیل، و گرما در درون ماده تولید و باعث احتراق آن می شود. فرایند گرمایی درونی سریع، باعث کاهش چشمگیر زمان فرآیند و کاهش انرژی مصرفی می شود [۱۰]. در این کار نانوساختارهای فریت نیکل آلاییده با درصدهای مختلف کبالت (Ni_{1-x}Co_xFe₂O₄) بەروش خود احتراقی مایکروموجی تهیه و خواص حسگری آنها در حضور گاز استون بررسی شدند. استون برای سلامتی انسان و موجودات زنده بسیار خطرناک است. وقتی غلظت استون در هوا به بیشتر از ۱۰۰۰۰ppm برسد، ممکن است باعث سردرد، حساسیت، خستگی و یا حتی خواب آلودگی و بی حالی شود. برای بیماران دیابتی که غلظت خون و بزاق آنها نسبت به افراد سالم بیشتر است، استشمام بخار سمی استون بسیار خطرناک است. بنابراین آشکارسازی سريع و اندازه گيري غلظت استون در محيط، براي امنيت و سلامتی انسان امری بسیار مهم و ضروری است [۱۱]. تانگ و همكارانش از فريت نيكل آلاييده با كبالت تهيه شده بهروش تجزیه گرمایی، برای آشکارسازی گازهای آمونیاک، اتانول، متانول، تولوئن و بنزن استفاده شدند [1]. گدام و همکارانش از نمونهی Ni_{0.2}Co_{0.8}Fe₂O₄، تهیهشده بهروش سل- ژل برای آشکارسازی گازهای LPG، آمونیاک، کربن مونواکسید و H₂S بهره بردند [۱۲]. در کار دیگری، نخست لایههای نازک بەروش سل ژل چرخشی رشد داده شده و Ni_{1-x}Co_xFe₂O₄ سپس خواص حسگری آنها مورد بررسی قرار گرفتند [۶]. گزارش کار این گروه نشان داد که نمونهی با آلایش کبالت ۲۵٪، حساسیت زیادی (حدود ۶۰٪) نسبت به گاز استون دارد. در بررسی دیگری از فریت نیکل، از آلایش ا٪ کبالت بجای نیکل و ۲٪ منگنز بهجای آهن استفاده شد که نتایج این بررسی حاکی از حساسیت این نمونه نسبت به استون است [۳]. گروه کمبل از لایههای ضخیم فریت نیکل برای بررسی حساسیت نسبت به گاز کلر و آمونیاک (به ترتیب دارای حساسیت ۹۸٪ و ۶۸٪ در دمای اتاق) استفاده کردند [۱۳]. گروه سونالی، فریت نیکل را با روش واکنش حالت جامد تهیه و حساسیت آن را نسبت به گاز ال پی جی بررسی کردند. نتایج کار آنها نشان

سالهای اخیر نشان داده که فریتها نیز می توانند مواد مناسبی برای حسگرهای گازی نیمرسانا باشند [۴]. فریتهای فلزات واسطه، عضوى از خانوادهى اكسيدها هستند كه نقش اساسى را در گسترهی بزرگی از زمینهها بازی میکنند. اساس این گسترهی بزرگ کاربردهای فریت را میتوان به تنوع کاتیونهای فلزات واسطه نسبت داد که می توانند در درون شبکهی ساختار مگنتیت اصلی ترکیب شوند. فریتها مواد سرامیکی بسیار سخت، شکننده و از نظر شیمیایی بیاثر هستند [۵]. برای استفاده از فریتها در کاربردهای قطعات حسگرهای گازی، چگالی کم و سطح مقطع بزرگ نیاز است. بنابراین پاسخ حسگر نه تنها به ریختشناسی سطح، بلکه به دمای بازپخت، اجزای سازندهی فریت، نوع و غلظت گاز آشکارسازی شده بستگی دارد [8]. نیمرساناهای اکسیدی با ساختار اسپینلی که فرمول عمومی MFe₂O₄ را دارند، در حضور گازهای اکساینده و کاهنده از خود حساسیت نشان می دهند [۷]. فریت نیکل با فرمول عمومی NiFe₂O₄ دارای ساختار اسپینلی معکوس است، بهطوریکه کاتیونهای سهظرفیتی Fe³⁺ بهطور مساوی بین جایگاههای چهاروجهی و هشتوجهی توزیع میشوند و کاتیون-های دوظرفیتی Ni²⁺ جایگاههای هشتوجهی را اشغال می-کنندو با آلایش کبالت،⁺² Co²⁺ جانشین بخشی از یونهای نیکل در جایگاه هشتوجهی می شود [۸]. نتیجه کار ردی و همکارانش نشان داد که فریت نیکل نسبت به حضور گاز کلر در هوا از خود حساسیت نشان میدهد [۷]. امروزه روشهای زیادی شامل روش سل- ژل، همرسوبی شیمیایی، گرمایی، آسیابکاری و روشهای سرامیکی برای تهیه فریتهای اسیینلی استفاده می شوند که اغلب در این روش ها سرعت تولید پایین و مواد اولیهی مورد استفاده گرانقیمتاند. روش دیگر تهیهی فریتها، روش خود احتراقی مایکروموج است. در این روش امواج ریز بهطور مستقیم بهمولکولهای کل واکنش تابیده و باعث بالا رفتن سريع دما مى شود. از آنجا كه اين فرآيند وابسته به رسانندگی گرمایی ظرف نیست، گرمای قابل توجهی حاصل می شود که به چرخش دوقطبی یا رسانش یونی پاسخ خواهد داد [۹]. در دههی گذشته، روش خود احتراقی محلول برای هم نهشتی مواد ساده و اکسیدهای فلزی مرکب استفاده شده است. در روش خود احتراقی، ترکیبات آلی مثل اوره، اسید سیتریک و یا آمینواسید بهطور مستقیم با نیترات فلزات مخلوط می شوند تا بازدهی هم نهشتی احتراق افزایش یابد. نیتراتها

داد که نمونهها حساسیت خوبی نسبت به این گاز در دمای کار ۴۰۰ درجه از خود نشان میدهند [۱۴].

هدف از این بررسی تهیه نانوساختارهای فریت نیکل آلاییده با كبالت بهروش خود احتراقى مايكروموجى و بررسى خواص حسگری آنها نسبت به استون است. لازم به یادآوری است که تاکنون گزارشی مبتنی بر سنتز نانوساختارهای فریت نیکل آلاییده با کبالت به روش خود احتراقی مایکروموج منشر نشده و بررسی خواص حسگری نمونههای هم نهشت شده با روش-های دیگر نیز برای آلایش کبالت کمتر از ۲۵٪ انجام نشده است.

جزئیات آزمایشگاهی

بهمنظور هم نهشت کردن نانوساختارهای فریت نیکل- کبالت ; $(Ni_{1-x}C0_xFe_2O_4; x = 0.00, 0.05, 0.15, 0.20, 0.30)$ نيترات آهن، نيترات كبالت و نيترات نيكل بهعنوان مواد اوليه، اوره بهعنوان سوخت و آب دوبارتقطیر شده بهعنوان حلال استفاده شد. در تهیهی تمامی نمونهها، نسبت مولی نیترات آهن دوبرابر مجموع نسبتهای مولی نیترات نیکل و نیترات کبالت انتخاب شد. محلول نهایی به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۰°C در همزن مغناطیسی قرار گرفت تا محلولی شفاف و همگن بهدست آید. محلول بهدست آمده، در یک اجاق مایکروموج (۷۲۰W) قرار گرفت. زمانی که محلول در داخل اجاق مایکروموج قرار دارد به واسطهی امواجی که از آن تابش می شود، نخست محلول شروع به جوشیدن می کند. همراه با جوشیدن، محلول کم آب شده و وقتی محلول به نقطهی سوختن خودبه خودی رسید، با آزاد کردن مقدار زیادی گرما یک احتراق شدید ناشی از وجود اوره در محلول رخ میدهد. در اثر این احتراق، آب محلول تمام شده و گازهای سمی نظیر NO و NO₃ ایجاد می شود. پس از اتمام عمل احتراق، سنتز به پایان رسیده و پس از خاموش کردن دستگاه مایکروویو ظرف حاوی ماده هم نهشت شده را از آن خارج میکنیم. مادهی نهایی بهدستآمده بهرنگ خاکستری و کاملاً متخلخل است. مادهی بهدست آمده را به منظور یکنواخت کردن دانهها در یک هاون چینی میسایند، و پودرهای بهدست آمده را بهمدت ۴ ساعت در دمای ۲۰۰° ۲۰۱ بازپخت میکند. پس از بازپخت، به-منظور تهیهی قرص، یودر بهدست آمده با مقداری یرویانول- ۲ (بهعنوان عامل چسبنده) مخلوط شد و در قالبی به قطر ۲٬۵cm تحت نیروی ۱۵ تنی قرار گرفت. خواص ساختاری و

مورفولوژی سطح قرصهای تهیه شده، با استفاده از یک پراش سنج پرتو ایکس (XRD) مدل XMD-300 با خط تابش و یک میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی $\operatorname{Cuk}_{\alpha}$ (FESEM) مدل Hitachi S.4160 بررسی شدند. بهمنظور اندازه گیری مقاومت نمونه ها، دو سمت نمونه با استفاده از چسب نقره الكترودگذاری شد. بهمنظور بررسی خواص حسگری نمونهها، از دستگاه راکتور حسگرگازی استفاده شد. محفظه راکتور مورد استفاده از جنس تفلون و مجهز به یک گرمکن برای گرم کردن نمونهها و نیز کنترل کنندهی دما و روزنهای برای ورود و خروج گاز است. این دستگاه به یک چند سنجهی رقمی وصل شد. خروجی چند سنجه به یک رایانه وصل و با یک نرمافزار DMM Data Processor مقاومتی لحظه به لحظهی نمونهها در هوا و در حضور گاز هدف ثبت شدند. برای بررسی زمان پاسخ و زمان بازگشت نمونهها، مقاومت آنها به-صورت تابعی از زمان بهترتیب با ورود گاز و خروج آن اندازه-گیری شد.

بررسی و برداشت ویژگیهای ساختاری بررسى طيف پراش پرتو ايكس

بهمنظور بررسی ساختار بلوری نمونههای بازپخت شده و بدون بازیخت فریت نیکل آلاییده با درصدهای مختلف کبالت، طیف-های پراش پرتو ایکس (XRD) نمونهها با استفاده از پراش سنج پرتو x اندازه گیری شد که نتایج این اندازه گیری برای نمونههای بدون بازپخت و نمونههای بازپختشده بهترتیب در شکلهای ۱ و ۲ نشان داده شدهاند. برای همهی نمونهها، پراش از صفحات بلوری (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۵۱۱)، (۲۲۲) و (۴۲۲) وجود دارد که نشانگر ساختار اسپینلی مکعبی است [۱۵]. طیفهای پراش نمونهها پس از بازپخت، نشان میدهند که بازپخت باعث بهبود ساختار بلوری شده است. بررسی دقیق طیفهای پراش پرتو x نمونههای بدونباز پخت نشان داد که قلههای ضعیف مربوط به تشکیل فاز ناخالصی Fe₂O₃ نیز در طیف حضور دارد که قلههای مربوط به تشکیل این فاز در شکل با علامت ستاره مشخص شده است. بررسی طیف پراش پرتو ایکس نمونهها پس از بازپخت نشان داد که این فاز ثانویه پس از بازیخت تقریباً حذف شده است. اندازهی متوسط بلورکها با استفاده از رابطه شرر (رابطه۲) محاسبه شد: (۲)

 $D=0.9 \lambda / \beta \cos\theta$

در این رابطه D اندازهی متوسط بلورکها، λ طول موج پرتو X، β پهنا در نصف بیشینه بر حسب رادیان و θ زاویهی پراش است. ثابت شبکه برای ساختار مکعبی از رابطه (۳) بهدست آمد:

$$a = d_{hkl} * (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$
(°)

که در این رابطه، a ثابت شبکه و d_{hkl} فاصله ی دسته صفحات

hkl است. با محاسبهی d_{hkl} از قانون براگ برای قلهی (۳۱۱) و استفاده از رابطـهی (۳)، ثابـت شـبکه بـرای نمونـههـای بـدون بازپخت و بازپختشده، محاسبه شدند کـه نتـایج آن بـههمـراه اندازه متوسط بلورکها در جدول ۱ آمدهاند.



.Ni_{1-x}Co_xFe₂O₄ شکل ۱ طیفهای پراش پرتو ایکس نمونههای بدون بازپخت Ni_{1-x}Co_xFe₂O₄.



شکل ۲ طیفهای پراش پرتو ایکس نمونههای $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ بازپخت شده در دمای $^\circ C$ ۰.

x	ثابت شبکه نمونههای بدون بازپخت (nm)	ثابت شبکه نمونههای باز پخت- شده (nm)	اندازه میانگین بلورک نمونههای بدون بازپخت (nm)	اندازه میانگین بلورک نمونههای بازپختشده (nm)
•,••	٠٫٨٣٠	۰,۸۲۹	١٧	۲۵
۰٬۰۵	۰,۸۴۲	۰٫۸۳۳	۲۱٫۵	۲۸
۰,۱۵	۰٬۸۴۸	٠٫٨۴٧	۲۵	۲۷
• ۲٫	٠٫٨۴٩	٠٫٨۴٧	۲۶٬۵	۲۸
• ۳۰	۰ ۵۸٫ ۰	۰,۸۴۹	78	٣٠,۵

جدول ۱ اندازه میانگین بلورکها و ثابت شبکه نمونههای بدون بازیخت و بازیخت شده Ni_{1-x}Co_xFe₂O₄ .

از سطح نمونه ها نشانگر متخلخل بودن سطح آن ها هستند. مقایسهی تصاویر نمونه های باز پخت شده و بدون باز پخت نمایانگر این واقعیت است که با عملیات باز پخت، اندازهی متوسط دانه ها افزایش می یابد که این با نتایج به دست آمده از اندازه گیری های XRD در همخوانی دارد. علاوه بر این به علت اندازه گیری های XRD در همخوانی دارد. علاوه بر این به علت استفاده از سیستم گرمایی مایکروموجی، ممکن است گرادیان گرمایی روی همگنی و یکنواختی نمونه های آماده شده تا شر گذار باشد [10].

ويژگىھاي الكتريكى

برای بررسی تغییرات مقاومت نمونه ها در حضور گاز و پاسخ حسگر به گاز استون، نخست رفتار اهمی اتصال های نمونه ها آزمایش، و سیس مقاومت الکتریکی نمونهها در هوا و در دماهای مختلف اندازه گیری شدند. تغییرات مقاومت الکتریکی نمونهها بر حسب دما برای آلایش های مختلف کبالت در شکل ۴ نشان داده شده است. همان طوری که مشاهده می شود با افزایش دما، مقاومت نمونهها کاهش یافته است که متناظر با رفتار نیم رسانایی مواد است. کاهش در مقاومت با افزایش دما، ممکن است ناشی از افزایش در تحرک حامل ها باشد. علاوه بر این در دمای ثابت با افزایش آلایش کبالت نیز مقاومت نمونهها کاهش یافته است که به تغییر در توزیع کاتیونها، آرایش یون-های Fe²⁺ اضافی و اختلاف در اندازهی یونی کاتیون ها نسبت داده می شود [۱۷]. کمبل و همکارانش در بررسی فریت نیکل آلاییـــده بــا کبالــت بـرای آلایــشهـای (x = 0.0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80) کبالت، مـشاهده کردنـد که با افزایش آلایش کبالت و افـزایش دمـا، مقاومـت الکتریکـی نمونه کاهش می یابد [۱۸] که در توافق با نتایج حاصل از نمونههای فریت نیکل آلاییده با کبالت سنتز شده در این کار است.

دادههای جدول ۱ نشان میدهند که با عملیات بازپخت، اندازهی میانگین بلورکها در تمامی آلایشها افزایش و ثابت شبکه اندکی کاهش یافته است. از طرفی با افزایش آلایش کبالت، ثابت شبکه برای نمونههای بدون بازپخت و بازپختشده افزایش یافته است. افزایش ثابت شبکه با افزایش آلایش کبالت میتواند ناشی از بزرگتر بودن شعاع یونی کبالت (۹۹۸/۰) در مقایسه با شعاع یونی نیکل (۹۸/۲۹) و آهن (۹۶۹۸) باشد [17]. ازسوی دیگر پس از بازپخت ثابت شبکه نمونهها اندکی کاهش یافتهاند، که احتمالاً بهدلیل واهلش شبکه و رفع نواقص بلوری بهدلیل فرایند بازپخت است. همچنین چنانکه انتظار داریم عملیات بازپخت در دمای بالاتر باعث دوباره بلوری شدن و رشد بلورکها شده است.

بررسی تصاویر FESEM

ريختشناسي سطح نمونهها با ميكروسكوپ الكتروني روبشي گسیل میدانی (FESEM) بررسی شد. در شکل ۳ تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونههای بدون بازیخت (سمت چپ) و بازپختشده (سمت راست) فریت نیکل آلاییده با کبالت (x = 0.0, 0.15, 0.20, 0.30)، در دو مقياس ۵μm ۵۰۰nm (تصویر ضمیمه) نشان داده شدند. بررسی تصاویر ثبت شده نشان میدهند که سطح همهی نمونهها از قطعات کلوخه مانندی پوشیده شدهاند. هر یک از این کلوخهها شامل دانههایی با ابعاد کوچک هستند که توزیع آنها روی سطح نمونهها غیر-يكنواخت است. اين كلوخهها از ذرات تقريباً كروى شكل (با اندازههایی با بازهی ۱۵ nm - ۳۰nm) تشکیل شدهاند که با عمليات بازپخت توزيع يكنواختتري يافتهاند. مقايسهي اندازهي متوسط دانههای بهدست آمده از تصاویر FESEM، با اندازهی متوسط بلورکها از نتایج طرح پراش پرتو x، نشان میدهد که دانههای مشاهدهشده در تصاویر به نمونههای بدون بازپخت، تقريباً با اندازه بلور کهای این نمونهها برابرند. تصاویر ثبت شده



شکل۳ تصاویر FESEM نمونههای فریت نیکل- کبالت (Ni_{1-x}Co_xFe₂O₄) در دو مقیاس ۵۰۰ m و ۵۰۰ (تصاویر ضمیمه). سمت چپ نمونـه-های بدون بازپخت و سمت راست نمونههای بازپختشده در دمای ۲۰۰۰C.



شکل۴ تغییرات لگاریتم مقاومت الکتریکی بر حسب وارون دما برای نمونههای فریت نیکل- کبالت (Ni1-xCoxFe2O4) با آلایشهای مختلف کبالت.

بررسى خواص حسگرى نمونەھا

قرصهای فریت نیکل آلاییده با درصدهای مختلف کبالت الکترودگذاری شده و بهعنوان عنصر حسگری، درون محفظه رآکتور حسگرگازی، روی قطعهی کوچکی از آلومینا (نارسانایی گرمایی) قرار گرفت و سپس محفظه راکتور کاملاً هوابندی شد. بهمنظور بررسی اثر دما روی حسگرهای ساختهشده، آنها را از دمای اتاق تا دمای ۵۰۵۲ با فاصلهی دمایی 2۰۵۰ گرم کردیم. با توجه به اینکه در دماهای مختلف، مولکول اکسیژن بر اساس روابط (۳) تا (۶) جذب سطح اکسید فلز می شود [۱۹]، بنابراین انتظار داریم حساسیت حسگرهای گازی به طور موثری تابع دما باشد.

 $O_2 (gas) \leftrightarrow O_2 (ads)$ (7) $O_2 (ads) + e^- \leftrightarrow O^-_2 (ads)$ T < 100°C (7)

 O_2 (ads) $+e^- \leftrightarrow 2 O_2^-$ (ads) $100^\circ C < T < 300^\circ C$ (Δ) $O^{-}(ads) + e^{-} \leftrightarrow O^{2^{-}}(ads)$ $T > 300^{\circ}C$ (6) برای پایدارسازی مقاومت حسگرها، نمونه را در رآکتور قرار داده و سیمهای مسی را به اتصالهای اهممتر وصل میکنیم، سیس تمام روزنههای راکتور را بسته تا هیچگونه نشتی نداشته باشد. پس از اینکه دمای محفظه به دمای مورد نظر رسید، منتظر مىمانيم تا مقاومت نمونه پايدار شود. سپس استون با غلظت مشخص (۲۵۰۰ppm) را به درون محفظه تزریق می کنیم و اهممتر متصل به كامپيوتر، مقاومت لحظه بهلحظه حسكر را ثبت میکند. پس از هر اندازه گیری در غلظت مشخص، برای برگشتن به حالت پایهی حسگر (حالت قبل از اعمال گاز)، روزنهی ورود هوا را بازکرده و اجازه میدهیم حسگر در همان دما در معرض هوا قرار گیرد تا مقاومت آن به حالت پایه برگردد. پس از هر اندازهگیری در یک دمای معین، عنصر حسگر به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۵۰ درجهی سلسیوس بالاتر از دمای آزمایش قرار می گیرد تا مولکول های گاز بهطور کامل از سطح حسگر جدا شوند. وقتی یک حسگر نیمرسانا در معرض گاز کاهنده قرار می گیرد، تغییر در مقاومت حسگر، ناشی از واکنش بین گاز کاهنده و گونههای اکسیژن جذب شده روی سطح نیمرساناست. جذب سطحی گاز که به نوع گاز و مواد حسگر وابسته است، میتواند روی حساسیت حسگر گازی تاثیر داشته باشد. در حالی می توان انتظار پاسخ بهتری را داشت که مقدار زیادی گاز روی سطح جذب شده و واکنش بین گازهای کاهنده جذب شده و گونههای مختلف اکسیژن مطلوب-تر باشد. مقدار یونهای اکسیژن جذب شده و حضور گونههای متفاوت آن روی سطح حسگر بهوسیلهی دمای کار حسگر

کنترل می شود [۲۰]. پاسخ حسگرها (که گاهی حساسیت نیز نامیده می شود) به صورت نسبت تغییرات مقاومت الکتریکی حسگر در حضور گاز (R_g) به مقاومت الکتریکی حسگر در هوا (R_a) تعریف می شود:

(۲) $S=(R_a-R_g)/R_a=\Delta R/R_a$ (۲) برای اندازه گیری پاسخ نمونه ها، نخست مقاومت حسگرها بدون حضور گاز و در فشار هوای آزمایشگاه و سپس در حضور گاز ۲۵۰۰ppm استون) اندازه گیری شد. شکل ۵ (الف و ب) پاسخ حسگرها را در دماهای کار مختلف و آلایش های کبالت بهترتیب برای نمونه های بدون باز پخت و باز پخت شده نشان می دهد. این نتایج نشان می دهند که نخست پاسخ حسگر با افزایش دما افزایش می یابد و سپس در یک دمای معین به مقدار بیشینه خود رسیده و دوباره با افزایش دما کاهش می یابد. این رفتار ناشی از رقابت بین سینتیکهای کند واکنش در دماهای پایین و افزایش واجذبش در دماهای بالاست [۲۱].

چنانکه در شکل ۵ مشاهده می شود، دمای کار بهینه (دمایی که در آن دمای بیشینه پاسخ حسگر مشاهده می شود) برای نمونهی بازپختشده فریت نیکل آلاییده با ۳۰٪ کبالت، دمای $^{\circ}C$ دمای $^{\circ}C$ و برای دیگر نمونهها دمای کار، حدود $^{\circ}C$ است. اختلاف دمای کار در نمونه با آلایش کبالت زیاد ممکن است به این دلیل باشد که آلایش زیاد کبالت باعث تغییر در گونههای اکسیژن جذب سطحی شده شود. علاوه بر این از مقایسه شکل ۵ (الف و ب) مشاهده می شود که بیشینه پاسخ نمونههای بدون بازپخت از نمونههای بازپختشده بیشتر است که این می تواند به طور موثری به دلیل اندازهی دانهی کوچکتر و در نتيجه سطح موثر بيشتر اين نمونهها باشد. همچنين اين رفتار ممكن است بهدليل تخلخل بيشتر نمونههاى بدون بازپخت باشد. با توجه به اختلاف قابل توجه بیشینه پاسخ حسگر بر یایه نمونههای بدونبازیخت در مقایسه با نمونههای بازپختشده، حضور اندک فاز ناخالصی Fe₂O₃ نمی تواند دلیل این میزان تفاوت باشد. در یک سطح متخلخل گاز هدف می-تواند به تمام حجم سطح حسگر دسترسی یابد و با سطح واکنش دهد. بنابراین در اثر بالا رفتن واکنشهای سطحی، بیشینه پاسخ حسگر افزایش می یابد. در اثر عملیات باز پخت، اندازهی میانگین دانهها افزایش یافته، در نتیجه نسبت سطح به حجم کاهش می یابد. بنابراین تعداد جایگاههای فعال موجود در سطح كاهش يافته و باعث كاهش پاسخ نمونهها مىشود. ساختاری برای حسگری مناسبتر است که هماندازهی دانه کوچکتری و هم سطح متخلخل داشته باشد [۲۲]. زمان یاسخ

نمودار پاسخ حسگر بر حسب زمان نمونههای بدون بازپخت و بازپختشده بهترتیب در شکل ۶ (الف و ب) نشان داده شده است. همانطوری که شکل نشان میدهد به محض ورود گاز، افزایش پاسخ حسگرها مشاهده شده و پاسخ نمونهها در کمتر از ۳۰ ثانیه به بیشینه مقدار خود رسیده و سپس ثابت باقی می-

ماند. پس از رسیدن به یک مقدار ثابت، گاز از محفظه خارج شده و دوباره پاسخ حسگرها ثبت میشود. پارامترهای حسگری اندازه گیری شده در دماهای کار بهینه برای حسگرهای بدون بازپخت و بازپخت شده در حضور ۲۵۰۰ppm گاز استون در جدول های (۲ و ۳) گزارش شدهاند.

از مقایسه پارامترهای حسگری نمونههای بدون بازیخت و بازیختشده مشاهده میشود که نمونه بدون بازیخت فریت نیکل آلاییده با ۵٪ کبالت (۸۹./Ni_{0.95}Co_{0.05}Fe₂O₄)، در مقایسه با دیگر نمونهها، کمترین زمان پاسخ و بیشترین پاسخ (۸۴٪) را در دمای کار ۲۰°۳۰ و نمونهی بازیخت شده فریت نیکل آلاییده با ۳۰٪ کبالت (۸۱۰٬۲۵۰٬۵۰۰) کمترین پاسخ



شکل۵ پاسخ حسگرهای فریت نیکل آلاییده با کبالت (Ni_{1-x}Co_xFe₂O₄) بر حسب دما برای ۲۵۰۰ppm استون، الف) نمونههای بدون بازپخت ب) نمونههای بازپختشده.

جدول ۲ پارامترهای حسگری نمونههای بدون بازپخت فریت نیکل آلاییده با کبالت (Ni_{1-x}Co_xFe₂O₄) در حضور ۲۵۰۰ ppm استون در دمای کار بهینه.

(آلایش کبالت) x	دمای کار بهینه (C°)	زمان پاسخ (s)	زمان بازگشت (min)	پاسخ بیشینه (٪)
• / • •	۳۰۰	11	۶	٨٣,۵٩
۰,۰۵	۳۰۰	۶	۶	٨۴٫۵٩
۰,۱۵	۳۰۰	18	۲ _/ ۵	٣٩٫٩٣
• 7,•	۳۰۰	١٧	$\Delta_{j}\Delta_{j}$	۷۱٬۰۸
• ۳٫۰	۳۰۰	۳۸	۵	۶۳٫۷

جدول ۳ پارامترهای حسگری نمونههای بازپخت شده فریت نیکل آلاییده با کبالت (Ni_{1-x}Co_xFe₂O₄) در حضور ۲۵۰۰ppm استون در دمای کار بهینه.

(آلایش کبالت) x	دمای کار بهینه (C°)	زمان پاسخ (s)	زمان بازگشت (min)	پاسخ بیشینه (٪)
• / • •	۳۰۰	۲۲	۵	۵۲٫۶۰
• / • ۵	۳۰۰	١٩	۴	۵۳٬۰۵
٠٫١۵	۳۰۰	77	٣	۵۲,۶۲
• / ٢ •	۳۰۰	٣٢	٣	41/44
• / ٣ •	۲۵۰	۲۱	٣	۳۰٬۳۶



شکل۶ نمودار پاسخ حسگرها با زمان برای نمونههای فریت نیکل آلاییده با کبالت (Ni_{1-x}Co_xFe₂O₄) در حضور ۲۵۰۰ppm استون در دمای کار بهینه، الف) نمونههای بدون بازپخت ب) نمونههای بازپختشده.

(۳۰٪) را در دمای کار C°۲۵ از خود نشان میدهند. یکی از برتریهای اصلی حسگرهای تهیهشده در این کار این است که به محض ورود گاز از خود واکنش نشان میدهند. زمان پاسخ نمونهها نشان دهندهی واکنش سریع حسگرهای ساختهشده به گاز است. زمان بازگشت حسگرها طولانی است که این به دلیل حجمی بودن حسگرهاست. از آنجا که نمونهها به شکل قرص درآمدهاند، گاز به درون آنها نفوذ کرده و به آرامی از آن خارج می شود، در نتیجه باعث افزایش زمان بازگشت حسگرها می-شود. بعد از مشخص شدن دمای کار بهینه حسگرها، پاسخ حسگرها به ازای غلظتهای مختلف استون بررسی شد که نتایج این بررسی در شکل ۷ (الف و ب) نشان داده شدهاند. با توجه به شکل ۷ مشاهده می شود که با افزایش غلظت استون، پاسخ حسگرها افزایش مییابد. پاسخ حسگر گازی به افزایش غلظت گاز تا حدود ۴۰۰۰ppm شدیدتر است و با افزایش بیشتر گاز این تغییرات کندتر شده و به حالت اشباع نزدیک می شویم. رسیدن به حالت اشباع در غلظ تهای بالا ناشی از پوشش کامل سطح حسگر با مولکولهای گاز است. در غلظت-های کمتر گاز، واکنشهای سطحی کمتری اتفاق میافتد و این بهدلیل پوشش کمتر سطح دانهها با مولکولهای گاز است. در حسگرهای مقاومتی با افزایش غلظت گاز تا یک غلظت آستانه، حسگر به حالت اشباع می سد زیرا در این حالت همهی جایگاههای فعال موجود در سطح حسگر با مولکولهای گاز واکنش دادهاند و پس از آن با افزایش غلظت گاز، پاسخ حسگر تغییر قابل توجهی نخواهد داشت. برای غلظتهای کم گاز واکنش سطحی کمتری روی سطح حسگر رخ میدهد که ممکن است بهدلیل پوشش کمتر دانه های سطح حسگر به-وسیلهی مولکولهای گاز باشد. با افزایش غلظت گاز، واکنش-

های سطحی افزایش یافته و باعث افزایش بیشینه پاسخ حسگر می شود. با مقایسه شکلهای ۷ (الف و ب) مشاهده می شود که بهازای غلظتهای مختلف استون نیز بیشینه پاسخ نمونههای بدون بازپخت از نمونههای بازپختشده بیشتر است که این می تواند ناشی از حضور تعداد کافی جایگاه در سطح حسگرهای بدون بازپخت و تخلخل بیشتر باشد.

برداشت

և آلابىدە كبالت نيكل فريت نانوذرات $Ni_{1-x}CO_xFe_2O_4$: x = 0.00, 0.05, 0.15, 0.20, 0.30) روش خوداحتراقی مایکروموجی تهیه شدند. نمونههای بهدست-آمده بهمدت ۴ ساعت در دمای C[°]۲۰۰ بازیخت شدند. خواص ساختاری نمونهها با پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الكترونى روبشى گسيل ميدانى (FESEM) مورد بررسى قرار گرفت. بررسی خواص ساختاری نمونهها، تشکیل فاز اسپینلی مکعبی را برای نمونههای بدون بازپخت و بازپختشده تایید کرد. در بررسی خواص حسگری نمونهها، اثر دما بر پاسخ حسگرهای ساخته شده بررسی شد و دمای کار بهینه نمونهها بهدست آمد. نتایج این بررسی نشان داد که نمونههای بدون بازیخت در مقایسه با نمونههای بازیختشده حساسیت بالاتری از خود نشان میدهند. بین نمونههای تهیهشده، نمونهی بدون بازیخت فریت نیکل آلاییده با ۵٪ کبالت بیشترین یاسخ (۸۴٪) را در دمای کار ^C ۳۰۰° و نمونهی بازپختشده فریت نیکل آلاییده با ۳۰٪ کبالت، کمترین یاسخ (۳۰٪) را در دمای کار ۲۵۰°C از خود نشان دادند. نتایج حاصل از پاسخ حسگرها به-ازای غلظتهای مختلف استون نیز نشان داد که در تمام غلظتها نمونههای بدون بازپخت حساسیت بهتری نسبت به نمونه باز پختشده دارند.



شکل۷ پاسخ حسگرهای فریت نیکل آلاییده با کبالت (Ni_{1-x}Co_xFe₂O₄) بر حسب غلظتهای استون در دمای کار بهینه، الف) نمونههای بدون بازپخت ب) نمونههای بازپختشده.

[11] Wang C.C., Weng Yu.C., Chou T. C., Sensors and Actuators B122 (2007) 591–595.

[12] Gedam N. N., Padole P. R., Rithe S. K.,

Chaudhari G. N., J Sol-Gel Sci .Techno.150 (2009) 296–300.

[13] Kamble V.L. , Mathe. Sensors and Actuators B, 131, (2008) 205–209.

[14] Sonali L., Darshane S.S., MullaSuryavanshi I.S., Ceramics International 35 (2009) 1793–1797.

[15] Hankare P.P., Sanadi K.R., Garadkar K.M.,

Patil D.R., Mulla I.S., Journal of Alloys and Compounds 553, (2013) 383–388.

[16] Shannon R.D., ActaCryst.A 32(1976) 751-767 [17] Amal M. Ibrahim, Abd El-Latif M.M., Morsi M. Mahmoud, Journal of Alloys and Compounds 506, (2010) 201–204.

[18] Kambale R.C., Shaikh P.A., Kamble S.S., Kolekar Y.D., Journal of Alloys and Compounds 478, (2009) 599–603.

[19] Ahmad Umar, Yoon- Bong Hahn, Metal Oxide Nanostructures and Their Applications, Volume 3, (2010) Pages 31-52.

[20] JIAO Wan-li, ZHANG Lei, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 22 (2012) 1127-1132.

[21] Chengxiang Wang, Longwei Yin, Luyuan Zhang, Dong Xiang and RuiGao, Sensors10, (2010) 2088-2106.

[22] Sutka A., Stingaciu M., Mezinskis G., LusisA., J Mater. Sci. 47 (2012) 2856–2863.

[23] Arafat M. M., Dinan B., Sheikh A. Akbar,

Haseeb A. S. M. A., Sensors12 (2012) 7207-7258.

مراجع

[1] Ya Tang, Xinwei Wang, Qinghong Zhang, YaogangLi, "HongzhiWang, Progress in Natural Science", Materials International22(1), (2012)53– 58.

[2] Chengxiang Wang, Longwei Yin, Luyuan Zhang, Dong Xiang and RuiGao, "Sensors10", (2010), 2088-2106.

[3] Rezlescu N., Iftimie N., Rezlescu E., Doroftei C., Popa P.D., "Sensors and Actuators B 114", (2006), 427–432.

[4] Gedam N. N., Kadu A. V., Padole P. R., Bodadeand A. B., Chaudhari G. N., Sensors & Transducers Journal,110 (2009) 86-95.

[5] Kapse V.D., Ghosh S.A., Raghuwanshi F.C., Kapse S.D., "Materials Chemistry and Physics 113", (2009) 638–644.

[6] Florin Tudorache, Paul DorinPopa, Marius Dobromir, Felicia Iacomi, Materials Science and Engineering B 178 (2013)1334-1338.

[7] Rezlescu N., Rezlescu E., Tudorache F., PopaP. D., "Romanian Reports in Physics", 61(2009) 223–234.

[8] Sutka A., Mezinskis G., Lusis A., Stingaciu M., Sensors and Actuators B, 171–172 (2012) 354– 360.

[9] Brittany L. Hayes, Aldrichimica ACTA, VOL.37 (2004) NO. 2.

[10] Sertkol M., Koseoʻglu Y., Baykal A., Kavas H., Bozkurt A., Toprak M.S., Journal of Alloys and Compounds 486 (2009) 325–329.