

سال بیست و هفتم، شمارهٔ دوم، تابستان ۹۸، از صفحهٔ ۴۷۵ تا ۴۸۶



# ساخت، مشخصهیابی و بررسی ویژگیهای حسگری گازی لایههای نازک MoO3

الهه قلعه قافي، محمدباقر رحماني\*

د*انشکده 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 (Δ-MoO<sub>3</sub>) بر زیرلایههای شیشهای به روش اسپری پایرولیزیز لایهنشانی شد. از M ۸۰/۰ آمونیوم هپتامولیبدات 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 [۰۲۰] و تشکیل فاز آلفای اکسید مولیبدن را نشان داد. شدیدترین قله ها در الگوی پراش پرتو X (XRD) در فشار تمام ۲ 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 VTV نشان داد که نمونه تهیه شده با فشار گاز حامل Ab ۲ بیشترین میزان جذب اپتیکی و کمترین گاف نواری (Δ ۴ ۸ ۹ ۹ ۲ ۲ ۱ میزی میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ساختار لایه ای نمونه حمری آن ها بر رسی شد. نتایج قطعات حسگر گازی بر پایه نمونههای تهیه شده در فشارهای مختلف گاز حامل ساخته و عملکرد حسگری آن ها بررسی شد. نتایج نشان داد که دمای کار بهینه (یعنی کمترین دما با بیشترین پاسخ حسگری در غلظت مشخص Top تراین این زمان داد. که در این نشان داد که دمای کار بهینه (یعنی کمترین دما با بیشترین پاسخ حسگری در غلظت منخار اتانول) مقدار ک<sup>\*</sup> و مربوط به نمونه تهیه شده در فشار گاز حامل Ab ۲ سختار اینه ای نمونه حسگری آن ها بررسی شد. نتایج

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

مقدمه

همه صنایع به گونهای بر محیط زیست اثر می گذارند. از مواد زائد صنعتی گازهای سمی مختلفی از جمله CO، H<sub>2</sub> بنزن، NH<sub>3</sub> ،NG و ترکیبات گوگرد منتشر میشود. از خودروها نیز گازهایی مانند H<sub>2</sub>S آزاد میشود که هوا را آلوده می کنند. 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

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 می گیرند[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 خودجلب کردهاند [۳، ۴]. تا کنون، پژوهشگران را به خودجلب کردهاند [۳، ۴]. تا کنون، دسگرهای گازی MOS مانند 2.5NO ، SnO یاز کازهای تشخیص گاز دمهرهای تشخیص گازی LaFeO ایه طور گسترده برای تشخیص گاز

\*نویسنده مسئول، تلفن-نمابر: ۳۲۳۹۵۲۷۰-۳۲۳، پست الکترونیکی: mbrahmani@yahoo.com

مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

هدف در محیط زیست به کار رفتهاند [۵]. در میان این اکسیدهای فلزی، اکسید مولیبدن (MoO<sub>3</sub>) به علت پایداری گرمایی و شیمیایی بالا و گاف نواری پهن (بزرگتر از eV ۳) به طور گسترده به عنوان مادهی فعال برای کاتالیزوری، حسگرها، به عنوان الکترود در باتریها، دستگاههای فتوولتایی، پنجرههای الكتروكروميك و غيره مورد استفاده قرار گرفته است [٨-8]. 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 می شود. تا کنون برای بهبود عملکرد حسگری گازی MoO<sub>3</sub> در زمینه افزایش حساسیت، پایین آوردن دمای کار و گزینندگی بالا تلاش های بسیاری شده است [۳، ۴، ۹]. از جمله گازهای مهم اتانول ( $C_2H_5OH$ ) است که به واسطه کاربرد های متنوع آن در پزشکی، بیمارستان ها، ایمنی ترافیکی، آزمایشگاهها، نظارت بر محیط زیست و غیره به طور گسترده ای 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، خواب آلودگی، 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

MoO<sub>3</sub> معمولا در فاز ترمودینامیکی پایدار MoO<sub>3</sub>- ۵، فاز شبه پایدار β-MoO<sub>3</sub> و h-MoO<sub>3</sub> میگردد [۱۲]. در میان آنها، β-MoO<sub>3</sub> دارای ساختار بلوری لایهای است و باعث پخش بهتر مولکولهای گاز میشود. بنابراین، ۵-MoO-۵ برای کاربرد در حسگری گازی مناسب تر است [۹]. β-MoO-۵ برای ساختارهای لایه ای از هشت وجهیهای MoO<sub>6</sub> از به اشتراک گذاری است (شکل ۱). هشت وجهیهای MoO<sub>6</sub> از به اشتراک گذاری گوشهای، زنجیرههایی در راستای [۱۰۰] و از به اشتراک گذاری لبهای، زنجیرههایی در راستای [۱۰۰] با ضخامت توسط نیروهای ضعیف واندروالس در راستای [۱۰۰] با ضخامت میا سایر ۱۰/۳ ایناشته شده اند [۷].



**شکل۱** طرحی از ساختار بلوری α-MoO<sub>3</sub> [۷].

است [۳، ۱۰، ۱۱].

لایـههای نازک ۵-MoO با روشهای مختلفی از جمله تبخیر گرمایی، لایـهنشانی بخار شـیمیایی، لیزر پالتی، سل ژل و اسـپری پایرولیزیز تهیـه مـیشـوند [۱۳]. در ایـن پـژوهش، روش اسـپری پایررولیزیز بـه دلیـل مزیـت هایی ماننـد مقـرون بـه صـرفه بـودن، عـدم نیاز بـه خلأ و پوشش دهی یکنواخت و با کیفیت بالا بـرای سنتز اکسید مولیبـدن انتخـاب شـد [۱۴]. با اسـتفاده از ایـن روش لایههای نازک اکسـید مولیبـدن بـر زیرلایـههای شیشـه با فشـارهای مختلف گاز حامـل لایـهنشانی شـد و با ساخت قطعـه حسـگر، حساسـیت گـازی نمونـهها بـه غلظـتهای مختلف بخار اتانول بررسی گردید.

## روش آماده سازی و بررسی نمونهها

برای تهیه لایههای نازک اکسید مولیبدن از پودر آمونیوم هپتامولیبدات تتراهیدرات، 14 H<sub>2</sub>O ، MO<sub>7</sub>O<sub>24</sub>)، 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 نام های SMP2.2 ، SMP2.2 نام گذاری شدند. دمای زیرلایه برای هر چهار نمونه <sup>C</sup>

ویژگیهای ساختاری نمونهها توسط تحلیل الگوی پراش پرتوی X با دستگاه XRD مدل Unisance S300 با طول موج Å 70.6 = 10 = 70 و ریختشناسی سطح نمونهها با استفاده از دستگاه SEM مدل VEGA\\TESCAN-LMU بررسی شد. طیف رامان نمونهها نیز با استفاده از دستگاه Meter Raman-532-M بدست آمد. برای بررسی ویژگیهای نوری نمونهها در گستره طول Shimadzu برسی ویژگیهای نوری نمونهها در گستره طول موجی UV-Vis 1800 از دستگاه طیف نگار UV-Vis 1800 های ساختاری، اپتیکی و حسگری گازی نمونهها بررسی شد. برخی از پارامترهای مهم لایهنشانی در جدول ۱ آمده است. اکسید مولیبدن براساس واکنشکلی زیر تشکیل میشود [10]:

$$(NH_4)_6 Mo_7 O_{24}.4H_2 O \xrightarrow{450^{\circ} C} 7MoO_{3(s)} + 6NH_{3(g)} + 7H_2 O_{(g)}$$
(1)

# 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 می شود که همه نمونهها در فاز ترمودینامیکی  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> و در ساختار بلوری راست گوشه رشد یافتهاند، که با کارت JCPDS شماره نموری راست گوشه رشد یافتهاند، که با کارت 0508 ( 005-0508) و کارهای دیگران نیز [۱۲] همخوانی دارد. رشد نمونهها در راستاهای ترجیحی [۲۰]، [۰۴۰] و [۰۶۰] تشکیل یک ساختار لایه ای برای نمونه ا را نشان می دهد. همچنین شدیدتر بودن پراش از صفحات (۰۲۰)، (۰۴۰) و بعدی بلورها دارد.

قلـههای پراشی (0k0) شـدیدتر، نشان دهنـده از بـین رفتن مولكولها ويونها بين لايهها ودر نتيجه انتقال سريع الكترون بوسيله مولكول هاى جذب شده بر سطح حسـگر اسـت [۴، ۱۶]. دیـده مـیشـود کـه شـدت قلـههـا در نمونے ہے فشار ۲ bar بیشتر است، کے نشان دھنے دہ بلورینگی بهتر این نمونه است. در همه نمونهها، راستای آسان رشد راستای [۲۰۰] است. قلههای کوچک دیگری نیز در الگوی XRD دیدہ مے شود کے مے تواند مربوط بے وجـود اكسـيد موليبـدن Mo<sub>9</sub>O<sub>26</sub> بـا كـارت JCPDS (01-077-0046) و فاز ششگوشیی (MoO<sub>3</sub>(h-MoO<sub>3</sub> با كارت شاماره (0569-021) باشد. با این حال، چنان که دیده میشود، شدت قلههای مربوط به فاز α-MoO<sub>3</sub> بیشتر است. اندازه متوسط بلورکها (D) و کرنش (E) در لایهها با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال [۱۸، ۱۸]:  $\beta \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta$ (۲)

۵ mL /min	آهنگ اسپري				
•,• ۵ M	غلظت محلول				
۵۰ mL	حجم محلول				
۳۵ cm	ارتفاع نازل				
۱/۸. ۲. ۲/۲. ۲/۵ bar	فشار				

جدول ۱ پارامترهای مورد استفاده جهت لایهنشانی لایه نازک α-MoO<sub>3</sub> در فشارهای مختلف گاز حامل.



قلعه قافی، رحمانی

2 theta (deg.)

شکل۲ 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 می شود اندازه بلورک ها با افزایش فشار گاز حامل تا ۲/۲ bar و سپس با رسیدن به فشار ممار کاز حامل تا ندازه است. تغییرات اندازه بلورکها با تغییرات کرنش همخوانی دارد. بنابراین تغییر در اندازه بلورکها را می توان به تغییر در کرنش نسبت داد. و با رسم منحنی  $\beta \cos \theta$  بر حسب  $\sin \theta$  و برازش خط منحنی برای سه قله پراش (۲۲۰)، (۲۴۰) و (۲۰۶۰) محاسبه و در جدول ۲ آورده شده است. در این رابطه  $\beta$  پهنای قله در نیم بیشینه،  $\lambda$  طول موج پرتو X فرودی، D اندازه متوسط بلورک ها،  $\theta$  زاویه براگ و  $\Im$  کرنش است. نمودار ویلیامسون-هال برای نمونه SMP2.0 در شکل ۳ نشان داده شده است. کرنش

ل۲ اندازه بلورک و کرنش لایههای نازک α-MoO <sub>3</sub> 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	۲ <i>٨</i> ,۲٩	۲٨,٢٩	۲۸٬۸۸	(nm)D			
	١	۶ <sub>۱</sub> ۶	•,۴	۰,۵	(× 10 <sup>-3</sup> )ε			





شکل۳ 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:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$
(٣)

(h k l) شاخصهای میلر صفحات بازتابنده در طیف پراش و

 $d_{h\,k\,\ell}$  فاصله صفحات دسته صفحه (hkl) هستند. کرنش در نمونه SMP2.0 نسبت به نمونه SMP1.8 کاهش یافته است؛ بنابراین به دلیل کاهش کرنش کششی ثابت شبکه آن کاهش یافته و سپس با افزایش کرنش کششی در نمونههای SMP2.2 و SMP2.5 ثابت شبکه آن افزایش یافته است.

#### ريختشناسي 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 μm ۲ مشخص است که نتایج پراش پرتو X مبنی بر تشکیل فاز Δ-MoO<sub>3</sub> را تایید می کند.

(۲	۵ bar	1. 7.7 .	· .1,A)	ا; حامل	ں مختلف گ	, هاء	شدہ یا فشا	دα-MoO3 تهنه	نا; ک	لانەھاي	، بلورى	، شىكە	امتر هاء	ل ۳.	حدوا
× ·	/		1	U 1	-					<u> </u>	$\mathcal{O}$			/·L	J 7

c (Å)	b (Å)	a (Å)	d <sub>hkl</sub>	20	(hkl)	نمونه
	18/018		۶٬۵۰۸	18/094	(•٢•)	
		٣,٨٠۴	3,801	26/212	(11+)	SMP1.8
<b>۳</b> ,878			٣,١۶٩	۲۸, • ۶ •	(•٢١)	
	17,984		8,414	18,808	(•٢•)	
		٣,٧٩ <i>۴</i>	565	26,421	(11.)	SMP2.0
<b>٣</b> , <b>۶</b> ٣۶			<b>٣/١٧٢</b>	۲۸٬۱۱۹	(•٢١)	
	18,088		۶,۵۳۳	17,044	(•٢•)	
		٣٨٠۴	505	26,862	(11+)	SMP2.2
٣,۶۵١			٣,١٨۵	۲۷٬۹۹۱	(•٢١)	
	۲۰۳٫۲۰۳		8,801	۱۳٬۳۰۱	(•٢•)	
		٣,٨٢٣	578	14,194	(11.)	SMP2.5
508			5.2.4	۲۷,۸۲۰	(•71)	



شكل۴ تصاوير SEM نمونههاي (الف) SMP1.8، (ب) SMP2.0، (پ) SMP2.2 و (ت) SMP2.5 SMP2.5

## ویژگیهای نوری

شکل ۵ جذب اپتیکی ( $\alpha$ ) به دست آمده از طیف سنج نوری UV-Vis را در گستره طول موجی ۳۰۰ – ۱۱۰۰ نشان می دهد. 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 تهیجاهای 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 (Eg) مربوط به گذار مستقیم میتواند توسط رابطه زیر محاسبه شود [۲۳]:



شکل۵ (الف): نمودار جذب بر حسب طول موج مربوط به لایه های نازک اکسید مولیبدن با فشارهای مختلف گاز حامل ( ۱٫۸, ۲, ۲٫۲, ۲٫۵ bar)

گاف انرژی (eV)	نمونه
۳٫۴۸	SMP1.8
٣٫۵۴	SMP2.0
۳,۶۶	SMP2.2
٣٫۵٣	SMP2.5

جدول ۴ مقادیر گاف نواری لایههای نازک MoO3 تهیه شده با فشارهای مختلف گاز حامل (۱٫۸، ۲٫۰ ۲٫۰ و ۲٫۵ bar).

طيف رامان

طیف رامان نمونه SMP2.0 در دمای اتاق در شکل ۶ نشان داده شده است. چنان که دیده می شود، طیف رامان از قلههای واقع در ۱۲۰، ۱۵۳، ۲۱۲، ۲۲۲، ۲۸۵، ۳۳۵، ۳۷۲، ۴۴۵، ۴۷۵، واقع در ۱۸۰، ۸۱۸، ۲۹۸، ۹۶۶ و <sup>1-</sup>۹۹۵ تشکیل شده است. تیز بودن قلهها نشان می دهد که حالتهای ارتعاشی ناشی از ساختار بسیار منظم است.

قله موجود در حدود <sup>1</sup>-MoO میتواند به حالت کششی اکسیژن واقع در نوک هشتوجهی MoO<sub>6</sub> ( $Moo^{6+}=O$ ) در راستای محور d، در واقع اکسیژنی که بین هشت وجهی های  $MoO_6$  به اشتراک گذاشته نشده است، اختصاص داده شود. این قله برای MoO<sub>3</sub> چند لایه نسبتا ضعیف است. قله موجود در حدود <sup>1-</sup>MoO چند لایه نسبتا ضعیف است. قله موجود اتم MO همسایه (Mo2-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 چند لایه نسبتا قوی است [r, r].

قلههای حالت خمشی/کششی نامتقارن O–Mo–O در ۴۷۵ cm<sup>-1</sup>، حالتهای برشی و خمشی O–Mo–O به ترتیب

در <sup>1</sup>-TYY cm<sup>-1</sup> و حدود <sup>1-mx</sup> cm<sup>-1</sup> مالت جنبشی و پیچشی O=Mo=O به ترتیب در حدود <sup>1-cm</sup> ۲۸۵ و <sup>1-xx</sup> cm ظاهر شدهاند. موقعیت قلهها با گزارشهای دیگران برای فاز بلوری MoO<sub>3</sub>-  $\alpha$  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 اندازه گیری مقاومت و جریان الکتریکی نخست لایه نازک اکسید فلزی با استفاده از یک اتصال اهمی به یک الکترود متصل می شود. شکل ۲ طرحواره ای از قطعه حسگری ساخته شده از  $MoO_3$  را نشان می دهد. پاسخ گازی لایه های MoO3 با استفاده از رابطه زیر تعیین می شود [11]: (1)  $S(\alpha - R_a - R_g)/R_a \times 100$ 

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



شکل۶ طيف رامان نمونه SMP2.0 در دماي اتاق

lpha-MoO<sub>3</sub> طرحواره قطعه حسگری ساخته شده با استفاده از لایههای نازک lpha-MoO

شکل ۸ نمودار تغییرات زمانی حساسیت نسبت به ppm SMP1.8 نمونههای SMP1.8 و SMP1.8 است. بیشینه پاسخ حسگر SMP2.2 SMP2.0 و SMP2.5 است. بیشینه پاسخ حسگر در دمای C<sup>°</sup> ۲۰۰ مربوط به نمونه SMP1.8 است که میتواند به دلیل زبری نسبتا 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 قوی تر 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

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 بنونه نسبت به بخار اتانول در دماهای مختلف و در حضور بری شد. شکل ۹ نمودار تغییرات زمانی حساسیت نسبت به T۰۰ ppm اتانول در دماهای مختلف را برای نمونه SMP1.8 نشان میدهد. بیابراین دمای پاسخ حسگر در دمای  $^{\circ}$  ۲۰۰ رخ میدهد، بنابراین دمای بهینه حسگری برای نمونه SMP1.8 برابر با  $^{\circ}$  ۲۰۰ است.



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



شکل۹ تغییرات زمانی حساسیت نمونه SMP1.8برای ۲۰۰ ppm اتانول در دماهای مختلف.

بیشتری توسط مولکولهای گاز اتانول جذب شده پوشش داده میشود، واکنشهای سطحی بر سطح لایه و درنتیجه 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 می شود [۲۵].

حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی برای نمونه SMP1.8 در دمای بهینه حسگری C° ۲۰۰ برای غلظتهای متفاوت بخار اتانول در جدول ۵ آورده شده است. دیده می شود که با قرار گرفتن ناحیه سطحی حسگر در معرض بخار اتانول در دمای بهینه حسگری C° ۲۰۰، پاسخ گاز با افزایش غلظت گاز از ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ppm از ۱٬۴۲ به ۱۵٬۶۲ ٪ افزایش یافته است. چنان که دیده می شود 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 می تواند 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 می شود [۴، ۱۱]. نمودار بنیرات زمانی حساسیت نمونه SMP1.8 برای غلظتهای تغییرات زمانی حساسیت نمونه ۱۰۰ در دمای بهینه حسگری آ<sup>°</sup> ۲۰۰ در شکل ۱۰ نشان داده شده است. چنان که دیده می شود با افزایش غلظت گاز، حساسیت افزایش می یابد. با



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

زمان بازیابی (s)	زمان پاسخ (s)	حساسيت (٪)	غلظت (ppm)
478	781	1,47	۱۰۰
۵۱۹	1.19	٩٫۵۵	۲۰۰
٨٣۴	1.77	14,18	۵۰۰
۷۷۰	۱۰۳۵	10,87	1

جدول۵ حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه SMP1.8 نسبت به غلظتهای مختلف گاز اتانول در دمای بهینه حسگری <sup>°</sup>

مقدار گاز قابل دسترس روی سطح، بر فرآیند جذب گاز و زمان پاسخ اثر دارد بنابراین چنان که دیده می شود زمان پاسخ با افزایش غلظت افزایش می یابد. زمان بازیابی طولانی مدت ممکن است به دلیل ساختار متخلخل باشد که سرعت تخلیه گاز تشخیصی را کاهش می دهد [11].

# سازوکار حسگری گاز

MoO<sub>3</sub> 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 نگه 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 لایهی بار فضایی نامیده میشود که

ضخامت آن برابر با طول ناحیه خمش نواری است. با این حال در محیط گاز کاهنده، گاز کاهنده توسط اکسیژن جذب شده اکسید می شود و منجر به آزاد شدن الکترون و برگرداندن آن به نوار رسانش می شود. در نتیجه سد پتانسیل و طول لایه بار فضایی کاهش یافته و بنابراین مقاومت کاهش می یابد [۳، ۹]. شکل ۱۱ طرحوارهای از سازوکار واکنش در حسگر پس از جذب اکسیژن و گاز هدف را نشان می دهد. چگونگی جذب مولکول اکسیژن در سطح حسگر در دماهای مختلف و واکنش بین گاز هدف و سطح حسگر در دماهای مختلف و واکنش بین گاز هدف و سطح حسگر (۳, 75] به صورت زیر است: (۶)

 $O_2(ads) + e^- \leftrightarrow O_2^-(ads) \quad (T < 100^{\circ}C)$  (Y)

- $O_2^-(ads) + e^- \leftrightarrow 2O^-(ads) \quad (100^\circ C < T < 300^\circ C) \quad (h)$
- $O^{-}(ads) + e^{-} \leftrightarrow O^{2^{-}}(ads) \quad (T > 300^{\circ}C) \tag{9}$
- $C_2H_5OH + 6O_{(ads)}^- \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O + 6O^-$  (1.)



شکل۱۱ طرحواره سازوکار واکنش در حسگر برای (الف) اتانول و (ب) هوا [۱۱].

[6] Cai L., McClellan CJ., Koh AL., Li H., Yalon E., Pop E., Zheng X., "*Rapid Flame Synthesis of Atomically Thin MoO*<sub>3</sub> down to Monolayer Thickness for Effective Hole Doping of WSe<sub>2</sub>", 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 XW., "Ultralong  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 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<sub>3</sub> 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<sub>2</sub> nanoparticles and their gassensing 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<sub>2</sub> 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 MoO3: Zn thin films", Surface Review and Letters 25 (2018) 1850046.

[13] Rahmani MB., Keshmiri SH., Yu J., Sadek AZ., Al-Mashat L., Moafi A., Latham K., Li Y. X., Wlodarski W., Kalantar-zadeh K., "Gas sensing properties of thermally evaporated lamellar MoO<sub>3</sub>", Sensors and Actuators B: Chemical 145 (2010) 13-19.

[14] Filipovic L., Selberherr S., Mutinati GC., 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<sub>3</sub> hexagonal rods by hydrothermal technique", Modern Physics Letters B 30 (2016) 1650424. برداشت

در این پژوهش، لایههای نازک اکسید مولیبدن (MoO<sub>3</sub>) با فشارهای مختلف گاز حامل به روش افشانه پایرولیزیز 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 می یابد. گاف نواری نمونهها نیز تا فشار ۲/۲ bar افزایش و سیس کاهش می یابد که این می تواند 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 بلور کها در نمونهها با افزایش فشار گاز حامل تا ۲٫۲ bar کاهش و سپس با افزایش بیشتر فشار گاز تا ۲/۵ bar افزایش می یابد. نتایج اندازه گیری های حسگری بخار اتانول نشان می دهد که نمونه تهیه شده در فشار گاز حامل bar ۱٫۸ دارای بیشینه یاسخ به ازای ۲۰۰ ppm گاز اتانول است. دمای بهینه حسگری برای این نمونه °C ۲۰۰ بدست آمد. همچنین با افزایش غلظت گاز، حساسیت افزایش می یابد. به این ترتیب، می توان با بهینه سازی شرایط رشد، از قطعه حسگری ساخته شده از اکسید مولیبدن به عنوان یک حسگر بخار اتانول استفاده نمود.

## مراجع

[1] Qadri MU., "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<sub>3</sub> Nanoplates", Scientific Reports 7 (2017) 1-12.

[3] Liu Y., Yang S., Lu Y., Podval'naya NyV., Chen W., Zakharova GS., "Hydrothermal synthesis of h-MoO<sub>3</sub> microrods and their gas sensing properties to ethanol", Applied Surface Science 359 (2015) 114-9.

[4] Mane AA., Moholkar AV., "Orthorhombic MoO<sub>3</sub> nanobelts based NO2 gas sensor", Applied Surface Science 405 (2017) 427-40.

[5] Li Z., Song P., Yang Z., Wang Q., "In situ formation of one-dimensional CoMoO<sub>4</sub>/MoO<sub>3</sub> heterojunction as an effective trimethylamine gas sensor", Ceramics International 44 (2018) 3364-3370.

*Temperature on the Optical Properties of MoO*<sub>3</sub> *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 MoO<sub>3</sub> 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 MoO<sub>3</sub> 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 MoO<sub>3</sub> 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 ( $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>) 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 orthorhombicmolybdenum trioxide ( $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>) 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