

## تأثیر دمای بازپخت روی خواص المان حسگری گاز استون بر پایه نانوذرات $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ سنتز شده به روش خوداحتراقی

فاطمه ربیعی، مرتضی ایزدی‌فرد\*، محمد ابراهیم قاضی؛

دانشگاه صنعتی شاهرود، دانشکده فیزیک

دریافت ۹۴/۱/۱۷ پذیرش ۹۵/۲/۱۴

### چکیده

در این کار ابتدا نانوذرات فریت نیکل خالص و آلیبده با ۱۰٪ کبالت ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ،  $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) به روش خوداحتراقی تهیه شدند. سپس نانوذرات تهیه شده، به شکل قرص‌هایی به قطر ۲/۵ cm درآمدند. قرص‌های تهیه شده در دماهای  $600^\circ\text{C}$ ،  $650^\circ\text{C}$  و  $700^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت تحت عملیات بازپخت قرار داده شدند. ساختار بلوری قرص‌های تهیه شده با استفاده از اندازه‌گیری طیف پراش اشعه ایکس (XRD) و ثبت تصاویر از سطح نمونه‌ها با استفاده از یک میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) بررسی شد. طیف‌های پراش اشعه ایکس اندازه‌گیری شده، تشکیل ساختار اسپینلی مکعبی نمونه‌ها را نشان دادند. قرص‌های تهیه شده به عنوان المان حسگری گاز در دماهای کار مختلف در حضور گاز استون (۲۵۰۰ ppm) ارزیابی شدند. نتایج این تحقیق نشان داد که نمونه‌های خالص و آلیبده بدون بازپخت، حساسیت بیشتری در مقایسه با نمونه‌های بازپخت شده نسبت به استون از خود نشان می‌دهند، اگر چه حساسیت نمونه خالص فریت نیکل خالص ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) بدون بازپخت از سایر نمونه‌ها بیشتر بود. همچنین حساسیت حسگرها به طور قابل توجهی تابع دمای کار حسگر بودند. نتایج این بررسی نشان داد که نمونه فریت نیکل خالص ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) بدون بازپخت برای حسگری گاز استون در مقایسه با سایر نمونه‌ها مناسب‌تر است. **واژه‌گان کلیدی:** فریت نیکل خالص، فریت نیکل آلیبده با کبالت، حسگر گازی، روش خوداحتراقی.

### مقدمه

در سال‌های اخیر، استفاده از نانوذرات اکسید فلزی به عنوان یک کاندید مناسب برای ساخت حسگرهای گازی، در حال افزایش است. بررسی‌های تجربی نشان داده است که تعداد قابل توجهی از اکسیدهای فلزی مانند  $\text{ZnO}$ ،  $\text{WO}_3$ ،  $\text{SnO}_2$  و اکسیدهای مرکب بر پایه آن‌ها نظیر  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  نسبت به بعضی گازهای خاص از خود حساسیت نشان می‌دهند [۱]. حسگرهای گازی بر پایه اکسیدهای فلزی، یکی از گروه‌های مهم حسگرهای گازی به حساب می‌آیند. این حسگرها به خاطر هزینه تولید پائین، قابلیت انعطاف در تولید، کاربرد آسان و قابلیت آشکارسازی گونه‌های

\* نویسنده مسئول: mizadifard@shahroodut.ac.ir

مختلف گازی مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند. یک حسگر گازی نیم‌رسانا، بر پایه تغییر در رسانندگی ماده حسگر، زمانی که در معرض گاز قرار می‌گیرد، کار می‌کند. اساس کار حسگرهای گازی بر پایه اکسید فلزی نیم‌رسانا جذب گاز روی سطح و در نتیجه تغییر مقاومت الکتریکی آن استوار است [۲-۳]. حسگرهای گازی اولین بار در سال ۱۹۷۰ تجاری سازی شدند و سپس از سال ۱۹۸۰ میلادی توسط شرکت‌هایی که به تولید حسگرهای متفاوت دیگری چون حسگرهای اپتیکی، الکتروشیمیایی، مقاومتی و وزنی مشغول بودند، توسعه یافتند [۴]. حسگرهای گازی علاوه بر کاربرد در زمینه آشکارسازی گازهای خطرناک و آلاینده محیطی، در صنایع تولید مواد غذایی و نوشیدنی نیز به کار می‌روند [۵]. تحقیقات انجام شده در سال‌های اخیر نشان داده است که ترکیبات بر پایه فریت‌ها نیز کاندید مناسبی برای ساخت حسگرهای گازی هستند. اکثر ترکیبات فریتی از روش‌های متعارفی مانند سل-ژل، آسیاب کاری، هم‌رسوبی شیمیایی و هیدروترمال تهیه می‌شوند. در این روش‌ها معمولاً سرعت تولید کم بوده و مواد اولیه استفاده شده گران قیمت هستند. روش دیگر تهیه فریت‌ها، روش میکروموج است. روش میکروموج یک روش کم هزینه بوده که اغلب می‌تواند منجر به تولید یک محصول بهتر در زمان کوتاه‌تری شود. در این روش انرژی امواج ریز جذب محلول انباشت شده و به انرژی گرمایی تبدیل می‌شود. گرما از درون ماده تولید و باعث احتراق آن می‌شود. فرآیند گرمایی درونی سریع، باعث کاهش چشم‌گیر زمان فرآیند و کاهش انرژی مصرفی می‌شود [۶]. توداراج<sup>۱</sup> و همکارانش، لایه‌های فریت نیکل آلاییده با درصد‌های مختلف کبالت را با روش سل-ژل چرخشی تهیه نموده و سپس خواص حسگری آن‌ها را برای گازهایی نظیر استون، اتانول، متانول و LPG بررسی کردند [۷]. استون با فرمول شیمیایی (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OH) یک ماده بسیار فرار و قابل اشتعال بوده که استنشاق آن به مدت طولانی می‌تواند برای انسان آسیب‌های زیادی به همراه داشته باشد. بنا براین ساخت، توسعه و بکارگیری حسگرهای این ماده در محیط‌هایی که احتمال نشت آن وجود دارد، ضروری است. از فریت نیکل برای تشخیص و آشکارسازی گازهای دیگری نظیر بنزن، تولن و آمونیاک نیز استفاده می‌شود [۸]. به طور مثال خواص حسگری فریت نیکل خالص در حضور گازهای LPG، آمونیاک، متان و کربن مونواکسید در دماهای کار مختلف توسط گروه گدام<sup>۲</sup> و همکاران بررسی شده است [۱]. نتایج این بررسی نشان داده است که فریت نیکل خالص بیش‌ترین حساسیت را در دمای کار ۳۰۰°C نسبت به گاز LPG دارد. لازم به ذکر است که تاکنون سنتز فریت نیکل آلاییده با کبالت به روش میکروموج و بررسی خواص حسگری آن برای آلیاژ کبالت کم‌تر از ۰/۲۵ گزارش نشده است. در این کار ابتدا نانوساختارهای فریت نیکل خالص و آلاییده با ۱۰٪ کبالت (Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) به روش خوداحتراقی میکروموج تهیه شدند و پس از بازپخت خواص حسگری آن‌ها نسبت به گاز استون در دماهای مختلف بررسی شد.

1- Tudorache

2- Gedam

## روش تهیه نانوذرات فریت نیکل آلیایده با کبالت ( $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ )

به منظور تهیه نانوذرات فریت نیکل خالص و آلیایده با ۱۰٪ کبالت ( $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) نیترات آهن، نیترات نیکل، نیترات کبالت و اوره با نسبت‌های عنصری مناسب در آب دو بار تقطیر حل شدند. محلول نهایی در دمای  $80^\circ\text{C}$  به مدت ۲ ساعت روی همزن مغناطیسی مخلوط شد تا محلولی شفاف و همگن به دست آید. سپس محلول حاصل درون یک ماکروویو با توان  $720\text{ W}$  قرار داده شد. به این ترتیب آب محلول در اثر احتراق حاصل در ماکروویو حذف شده و گازهای سمی نظیر  $\text{NO}$  و  $\text{NO}_3$  از ماده خارج شدند. ماده نهایی حاصل به رنگ خاکستری و کاملاً متخلخل بود. در یک هاون چینی به منظور یکنواخت کردن دانه‌ها ماده نهایی به مدت ۲۰ دقیقه ساییده شد و سپس به منظور ایجاد چسبندگی، مقداری پروپانول ۲- به این ماده اضافه شده است و برای تهیه قرص ماده حاصل در قالبی به قطر  $2/5\text{ cm}$ ، تحت فشار ۱۵ تنی قرار گرفت. در این کار نمونه‌های فریت نیکل آلیایده با ۱۰٪ کبالت ( $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) در دماهای  $600^\circ\text{C}$ ،  $650^\circ\text{C}$  و  $700^\circ\text{C}$  و نمونه فریت نیکل خالص در دمای  $700^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت بازپخت شدند. خواص ساختاری نمونه‌های تهیه شده با استفاده از اندازه‌گیری پراش اشعه ایکس ( $\text{XRD}$ ) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی ( $\text{FESEM}$ ) بررسی شدند. به منظور بررسی خواص حسگری، قرص‌های تهیه شده الکتروگذار شدند. برای این کار دو سیم مسی را با استفاده از چسب نقره به دو سر هر قرص متصل و سپس هر قرص به عنوان عنصر حسگر در راکتور حسگر گازی قرار داده شد. برای بررسی خواص حسگری دو سر سیم هر عنصر حسگر به یک دستگاه مولتی‌متر متصل شدند. خروجی این مولتی‌متر به یک رایانه متصل بوده و به کمک نرم‌افزار مربوط ( $\text{DMM Data}$ ) Processor مقاومت لحظه به لحظه قرص‌ها در هوا و در حضور گاز هدف ثبت شدند. محفظه راکتور مورد استفاده از جنس تفلون و مجهز به یک گرم‌کن (برای تغییر دمای نمونه‌ها) و کنترل‌کننده دما و روزنه‌ای برای ورود و خروج گاز بود.

## نتایج و بحث

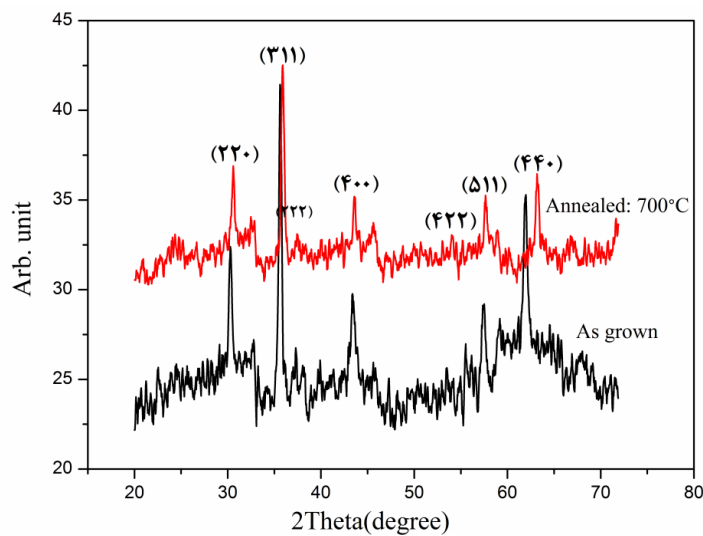
### ۱- ویژگی‌های ساختاری

طیف‌های پراش اشعه ایکس ( $\text{XRD}$ ) اندازه‌گیری شده برای نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت شده فریت نیکل خالص و آلیایده با ۱۰٪ کبالت در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است. طیف  $\text{XRD}$  نمونه‌ها نشانگر پراش قوی از صفحات بلوری (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۵۱۱) و (۴۴۰) مربوط به تشکیل ساختار اسپینلی مکعبی بود که این نتیجه در توافق با گزارش سایر گروه‌های تحقیقاتی است [۹]. در طیف‌های  $\text{XRD}$  نمونه‌ها، قله‌های پراش از صفحات (۲۲۲) و (۴۲۲) نیز به طور ضعیفی قابل مشاهده هستند. مقایسه قله‌های پراش در طیف‌های  $\text{XRD}$  نشان داد که راستای ترجیحی صفحات، راستای (۳۱۱) است. مقایسه طیف‌های پراش نمونه‌ها پس از عملیات بازپخت نشان دهنده بهبود کیفیت ساختاری نمونه‌ها است. اندازه متوسط بلورک‌ها با استفاده از رابطه شرر (۱) و ثابت شبکه با استفاده از رابطه (۲) از مشخصات قله (۳۱۱) محاسبه شدند. نتایج این محاسبات در جدول (۱) گزارش شده است.

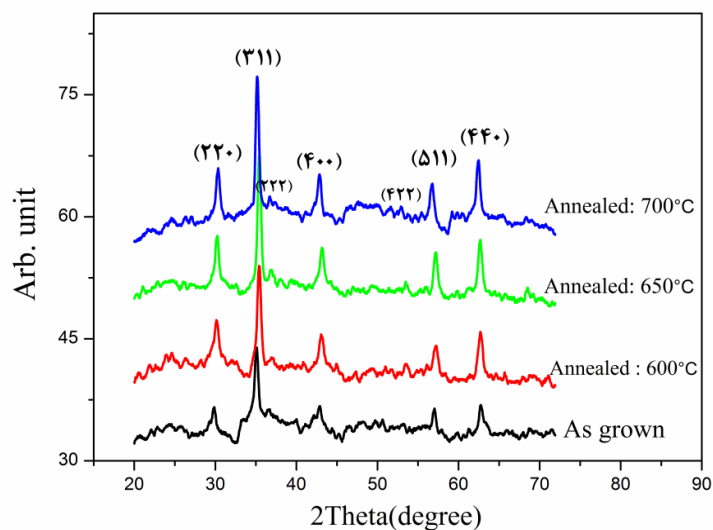
$$D = 0.9 \lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

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

در رابطه (۱) اندازه بلورک،  $\lambda$  طول موج اشعه X (برابر  $1.5406 \text{ \AA}$ )،  $\beta$  پهنا در نصف بیشینه بر حسب رادیان و  $\theta$  زاویه پراش است. در رابطه (۲)،  $a$  ثابت شبکه و  $d_{hkl}$  فاصله دسته صفحات  $hkl$  است.



شکل ۱. طیف‌های پراش اشعه ایکس نمونه‌های فریت نیکل خالص ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) بازیخت شده و بدون بازیخت.



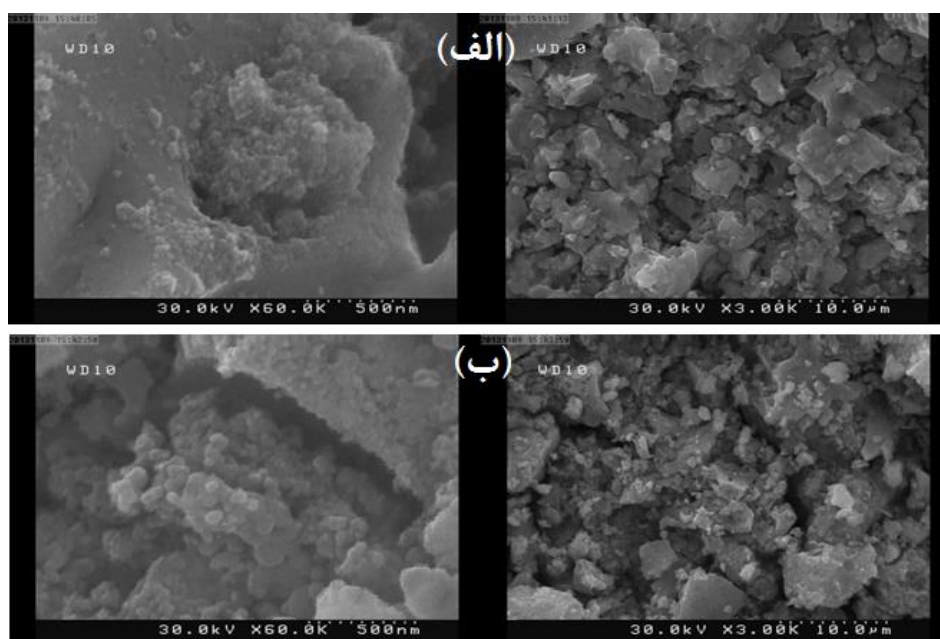
شکل ۲. طیف‌های پراش اشعه ایکس نمونه‌های فریت نیکل آلائیده ( $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) بدون بازیخت و بازیخت شده در دماهای مختلف.

جدول ۱. اندازه متوسط بلورکها و ثابت شبکه نمونه‌های فریت نیکل آلیبده با کبات ( $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ )

اندازه متوسط بلورکها (nm)	ثابت شبکه (nm)	دمای بازپخت (°C)	(آلایش کبات) x
۱۷	۰/۸۳۰	۰	۰/۰
۲۵	۰/۸۲۸	۷۰۰	۰/۰
۲۴	۰/۸۴۶	۰	۰/۱
۲۵	۰/۸۳۸	۶۰۰	۰/۱
۲۷	۰/۸۳۶	۶۵۰	۰/۱
۳۱	۰/۸۳۵	۷۰۰	۰/۱

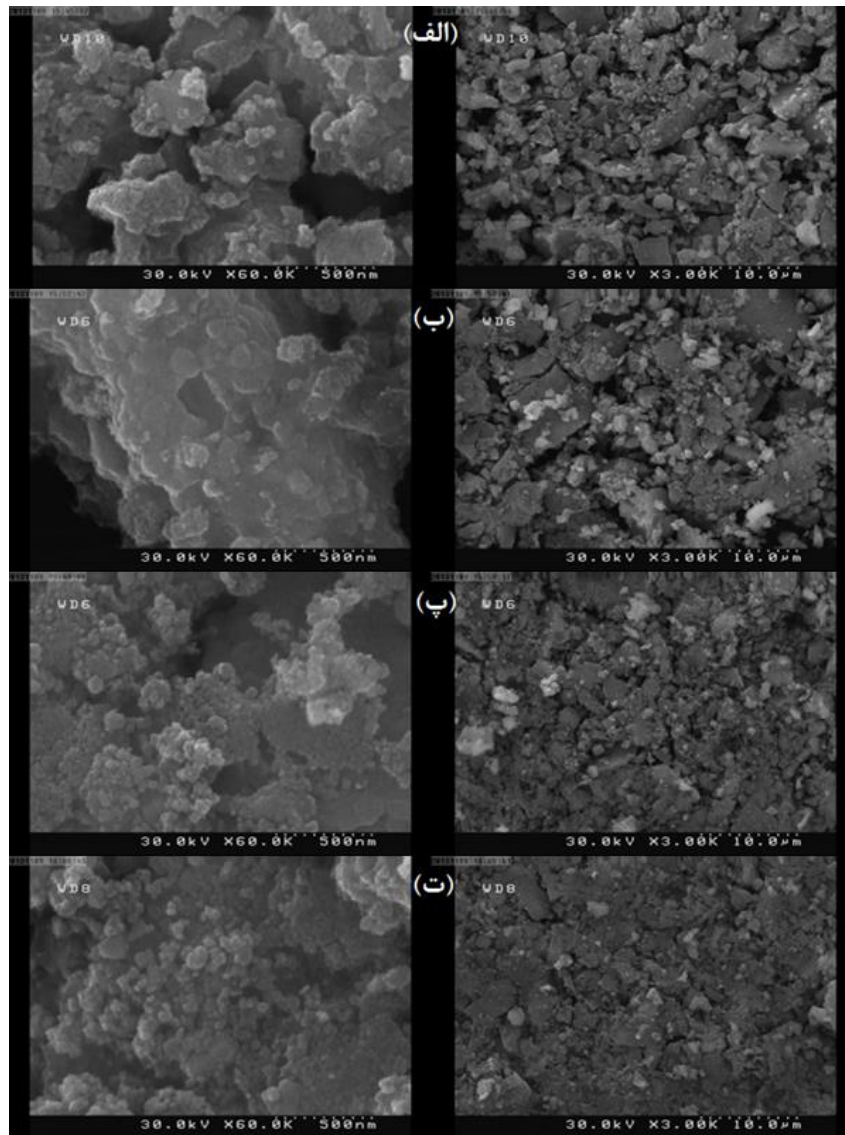
مقایسه نتایج مربوط به پارامترهای ساختاری نمونه‌ها نشان می‌دهد که به طور کلی به دلیل عملیات بازپخت ثابت شبکه نمونه‌های بازپخت شده (آلیبده یا بدون آلایش)، نسبت به ثابت شبکه نمونه‌های بدون بازپخت اندکی کاهش یافته است. همچنین مقایسه ثابت شبکه نمونه‌های آلیبده و بدون آلایش که دمای بازپخت آن‌ها  $700^{\circ}C$  است، نشان می‌دهد که ثابت شبکه با افزودن آلایش کبات افزایش یافته است. این افزایش می‌تواند به دلیل بزرگ‌تر بودن شعاع یونی مربوط به یون‌های کبات ( $0.78 \text{ \AA}$ ) در مقایسه با نیکل ( $0.74 \text{ \AA}$ ) باشد [۱۰]. این مطلب با جابه‌جایی زاویه پراش مربوطه به سمت زوایای کوچک‌تر تأیید می‌شود. ثابت شبکه برای نمونه‌های آلیبده با افزایش دمای بازپخت تا  $600^{\circ}C$  ابتدا کاهش و سپس با افزایش دمای بازپخت تا  $700^{\circ}C$  مجدداً افزایش می‌یابد. کاهش ثابت شبکه به دلیل پیدایش کرنش تراکمی و افزایش ثابت شبکه به دلیل پیدایش کرنش کششی در ساختار شبکه بلوری در اثر انجام عملیات بازپخت مربوط است. مقایسه اندازه متوسط بلورکها برای نمونه‌های بازپخت شده (آلیبده یا بدون آلایش)، نسبت به نمونه‌های بدون بازپخت نشان می‌دهد که به طور کلی با انجام عملیات بازپخت اندازه متوسط بلورکها به دلیل بهبود کیفیت بلوری نمونه‌ها افزایش یافته است. همچنین با افزایش دمای بازپخت برای نمونه‌های آلیبده اندازه متوسط بلورکها نیز افزایش یافته است. این نشان می‌دهد که با انجام عملیات بازپخت و همچنین افزایش دمای بازپخت درجه بلورینگی نمونه‌ها افزایش و در نتیجه اندازه بلورکها نیز افزایش یافته است. برای بررسی بیشتر ساختار نمونه‌ها، تصاویر FESEM از سطح آن‌ها ثبت شد. نمونه‌ای از تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه‌های فریت نیکل خالص بدون بازپخت و بازپخت شده در دمای  $700^{\circ}C$  در مقیاس‌های  $500 \text{ nm}$  و  $10 \mu\text{m}$  در شکل ۳ نشان داده شده است. مقایسه تصاویر FESEM این نمونه‌ها نشان می‌دهد که ساختار فریت نیکل خالص بدون بازپخت و بازپخت شده تقریباً یکسان است و عملیات بازپخت تغییر قابل توجهی در ساختار آن‌ها ایجاد نکرده است. البته افزایش نسبی کوچکی در اندازه دانه‌ها به هنگام مقایسه تصاویر FESEM این نمونه‌ها در مقیاس  $500 \text{ nm}$  برای نمونه فریت خالص بازپخت شده قابل مشاهده می‌باشد. در بررسی تصاویر FESEM مربوط به نمونه خالص بدون بازپخت (شکل ۳- الف) حضور فضاهای خالی بین کلوخه‌های تشکیل شده نشانگر تخلخل سطح نمونه است. مقایسه تصاویر FESEM نمونه‌ها

در مقیاس  $10\ \mu\text{m}$  نشان می‌دهند که با انجام عملیات بازپخت خلل و فرج موجود (تخلخل) در نمونه بازپخت شده اندکی افزایش یافته است که این می‌تواند نشانگر اندکی کاهش در کیفیت ساختاری این نمونه باشد. این نتایج با نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌های XRD برای این دو نمونه در توافق است (شکل ۲).



شکل ۳. تصاویر FESEM از سطح نمونه های فریت نیکل خالص، (الف) بدون بازپخت (ب) بازپخت شده در دمای  $700^\circ\text{C}$ ، در مقیاس های  $10\ \mu\text{m}$  (سمت راست) و  $500\ \text{nm}$  (سمت چپ).

در شکل ۴ نمونه‌ای از تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت شده فریت نیکل آلاینده با ۱۰٪ کبالت ( $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) در مقیاس‌های  $500\ \text{nm}$  و  $10\ \mu\text{m}$  نشان داده شده است. بررسی تصاویر FESEM ثبت شده در مقیاس بزرگ‌تر ( $10\ \mu\text{m}$ ) نشان می‌دهد که سطح همه نمونه‌ها از قطعات کلوخه ماندی با ابعاد مختلف که هر یک از دانه‌هایی با ابعاد ریزتری تشکیل شده‌اند پوشیده شده است. بررسی تصاویر FESEM ثبت شده در مقیاس کوچک‌تر ( $500\ \text{nm}$ ) نشان می‌دهند که این کلوخه‌ها از ذرات تقریباً کروی شکل تشکیل شده‌اند که با انجام عملیات بازپخت و افزایش دمای بازپخت، میانگین اندازه آن‌ها و همچنین توزیع آن‌ها نسبتاً یکنواخت‌تر شده است. مقایسه تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه‌ها در مقیاس  $10\ \mu\text{m}$  نشان می‌دهد که با انجام عملیات بازپخت و افزایش دمای بازپخت، به طور محسوسی از میزان تخلخل مشاهده شده در ساختار نمونه‌ها کاسته می‌شود. همان گونه که اشاره شد استفاده از دستگاه ماکروویو برای انجام سنتز خود احتراقی و در نتیجه نوع گرا دیان گرمایی ایجاد شده می‌تواند روی همگنی و میزان یکنواختی ساختار نمونه تاثیرگذار باشد [۱۱].

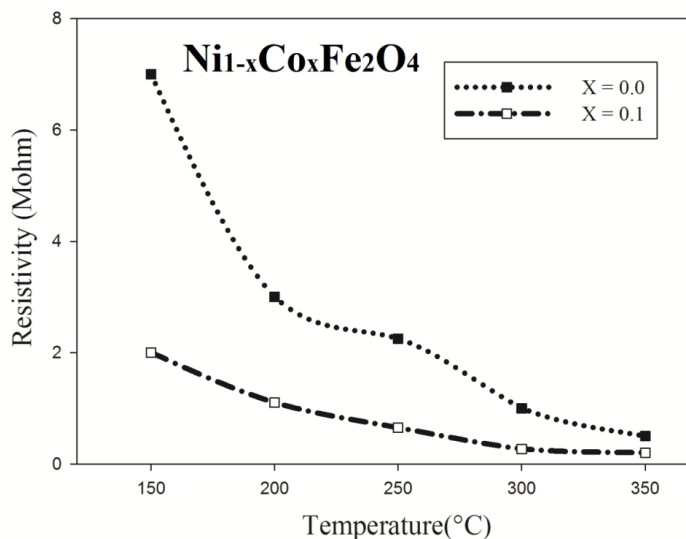


شکل ۴. تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه های  $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ : (الف) بدون بازپخت (ب) بازپخت شده در دمای  $600^\circ\text{C}$  (پ) بازپخت شده در دمای  $650^\circ\text{C}$  (ت) بازپخت شده در دمای  $700^\circ\text{C}$ ، تصاویر سمت راست در مقیاس  $10\mu\text{m}$  و تصاویر سمت چپ در مقیاس  $500\text{nm}$  ثبت شده‌اند.

## ۲- ویژگی‌های الکتریکی

جهت بررسی تغییرات مقاومت الکتریکی نمونه‌ها در حضور گاز و پاسخ حسگر به گاز استون ابتدا رفتار اهمی اتصالات نمونه‌ها آزمایش و سپس مقاومت الکتریکی نمونه‌ها در هوا و در دماهای مختلف بررسی و اندازه‌گیری شدند. تغییرات مقاومت الکتریکی یک نمونه فریت نیکل خالص و آلائیده با  $10\%$  کبالت بر حسب دما در شکل ۵ نشان داده شده است. همان طوری که در این شکل مشاهده می‌شود با افزایش دما، مقاومت ویژه نمونه کاهش یافته است که این

رفتار نشانگر ویژگی نیم‌رسانایی این ترکیب است. مقایسه تغییرات مقاومت نمونه‌های خالص و آلاینده نشان می‌دهد که در یک دمای ثابت مقاومت الکتریکی نمونه آلاینده کاهش می‌یابد که این رفتار ممکن است به تغییر در نحوه توزیع کاتیون‌ها، آرایش یون‌های  $Fe^{2+}$  اضافی و اختلاف در اندازه یونی کاتیون‌ها وابسته باشد [۱۰].

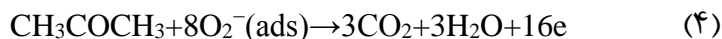
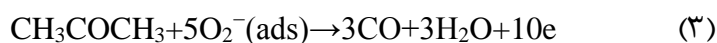


شکل ۵. تغییرات مقاومت الکتریکی بر حسب دما و آرایش کبالت برای نمونه‌های فریت نیکل آلاینده با کبالت ( $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ ).

### ۳- بررسی و اندازه‌گیری پاسخ نمونه‌ها به استون

در ادامه حساسیت نمونه‌های تهیه شده نسبت به گاز استون (۲۵۰۰ ppm) بررسی شد. استون از جمله گازهای

کاهنده است که واکنش این گاز با اکسیژن جذب سطحی شده با معادلات شیمیایی صورت زیر بیان می‌شود [۱۲]:



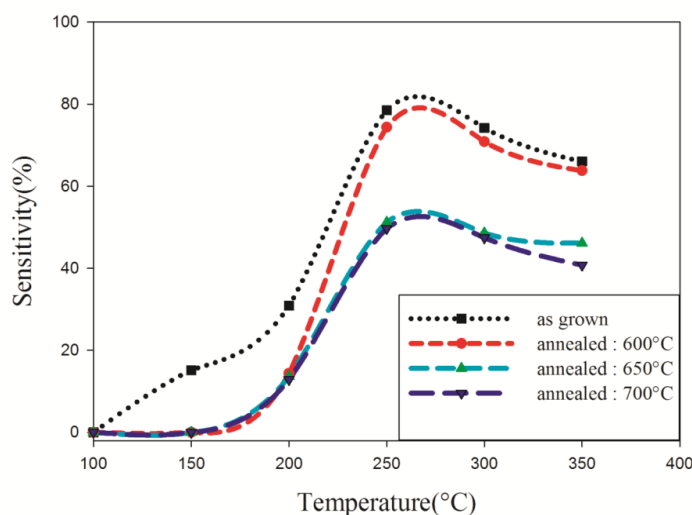
در این واکنش‌ها، گاز استون با اکسیژن جذب شده به صورت CO یا CO<sub>2</sub> واکنش می‌دهد و به سطح اکسید، الکترون داده می‌شود که این الکترون به نوار رسانش اکسید فلز گذار می‌کند. بنا براین بار الکتریکی در نوار رسانش افزایش یافته و باعث افزایش رسانندگی نمونه می‌شود [۱۲]. بسیاری از گازها مانند استون، به راحتی روی سطح اکسید فلز در دماهای کار بالا تجزیه می‌شوند و بنا براین شاهد تغییرات غلظت گاز مورد نظر در اکسید فلز خواهیم بود. وقتی یک گاز کاهنده مثل استون روی سطح ماده‌ای به طور شیمیایی جذب می‌شود، الکترون‌های اضافی در سطح ماده ایجاد می‌شوند، در نتیجه مقاومت ماده کم می‌شود [۱۳]. پاسخ حسگر که بر حسب درصد بیان می‌شود، و گاهی حساسیت



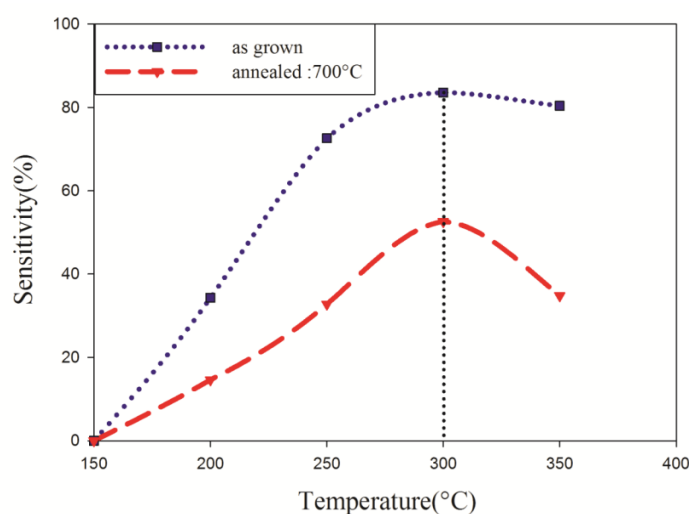
نیز نامیده می‌شود، به صورت نسبت تغییرات مقاومت الکتریکی حسگر در حضور گاز ( $R_g$ ) به مقاومت الکتریکی حسگر در هوا ( $R_a$ ) تعریف می‌شود:

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

پاسخ حسگر نه تنها به مورفولوژی سطح بلکه به دمای بازپخت، اجزای سازنده فریت، غلظت گاز و نوع گاز آشکارسازی شده بستگی دارد [۷]. پاسخ حسگر به وسیله تعداد جایگاه‌های فعال روی سطح حسگر گازی تعیین می‌شود. مرز بین دانه‌ها به عنوان جایگاه‌های فعال در نظر گرفته می‌شوند. زمان پاسخ حسگر به صورت مدت زمانی که نیاز است تا تغییرات مقاومت الکتریکی حسگر به ۹۰٪ مقدار تعادلی خود در حضور گاز هدف برسد، تعریف می‌شود. زمان پاسخ یکی از مهم‌ترین پارامترهای حسگر گازی به شمار می‌رود.



شکل ۶. پاسخ نمونه‌های (حسگرهای)  $Ni_{0.9}Co_{0.1}Fe_2O_4$  در دماهای کار مختلف نسبت به  $2500 \text{ ppm}$  گاز استون



شکل ۷. پاسخ نمونه‌های فریت نیکل خالص در دماهای کار مختلف در حضور  $2500 \text{ ppm}$  گاز استون.

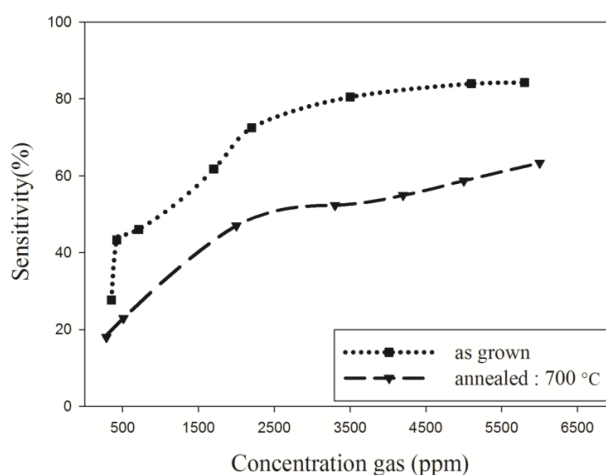
کمیت مهم دیگر، زمان بازگشت حسگر است که به صورت زمان لازم برای این که سیگنال حسگر به ۹۰٪ مقدار اولیه سیگنال اصلی، هنگامی که گاز هدف از سطح نمونه خارج می‌شود، برسد، تعریف می‌شود [۱۲]. برای اندازه‌گیری پاسخ نمونه‌ها به حضور گاز استون ابتدا مقاومت الکتریکی نمونه (حسگر) بدون حضور گاز و در اتمسفر آزمایشگاه و سپس در حضور گاز استون اندازه‌گیری شدند. به منظور بررسی اثر دما بر عملکرد حسگر و پیدا کردن دمای کار بهینه، پاسخ حسگر از دمای اتاق تا دمای  $350^{\circ}\text{C}$  با فاصله دمایی  $50^{\circ}\text{C}$  اندازه‌گیری شد. نتایج این بررسی برای نمونه‌های فریت نیکل آلاییده با ۱۰٪ کبالت و نمونه‌های خالص به ترتیب در شکل‌های ۶ و ۷ نشان داده شده است. این نتایج نشان می‌دهند با افزایش دمای کار، پاسخ حسگرها پس از افزایش به یک مقدار بیشینه رسیده و سپس کم می‌شود. کاهش پاسخ حسگر پس از رسیدن به مقدار بیشینه ممکن است ناشی از کاهش قدرت جذب گاز در دماهای بالاتر باشد. نتایج این بررسی نشان داد که دمای کار بهینه نمونه‌های فریت نیکل آلاییده با ۱۰٪ کبالت حدود  $250^{\circ}\text{C}$  و برای نمونه‌های خالص حدود  $300^{\circ}\text{C}$  است.

همان طوری که نمودار پاسخ بر حسب دما مربوط به نمونه‌های آلاییده نشان می‌دهد (شکل ۶)، به طور کلی حساسیت نمونه‌های بدون بازپخت (آلاییده و بدون آلیش) از دیگر نمونه‌ها بیش‌تر است. هم‌چنین حساسیت نمونه بازپخت شده در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  از سایر نمونه‌های باز پخت شده بیش‌تر است و با افزایش دمای بازپخت، حساسیت حسگرها کاهش یافته است. با توجه به تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه‌ها و هم‌چنین مقادیر محاسبه شده برای اندازه بلورک‌ها این کاهش پاسخ را می‌توان به کاهش تخلخل نمونه‌ها و افزایش اندازه متوسط بلورک‌ها نسبت داد. هرچه تخلخل سطح حسگر بیش‌تر باشد، گاز به سطح بیش‌تری از حسگر دسترسی خواهد داشت. معمولاً ساختاری برای انجام عملیات حسگری گاز مناسب است که هم‌اندازه دانه کوچک‌تر بود و هم سطح آن تخلخل بیش‌تری داشته باشد [۱۴]. بنا براین در نمونه بدون بازپخت، به علت اندازه کوچک بلورک‌ها و تخلخل بیش‌تر سطح حسگر، شاهد افزایش پاسخ حسگر هستیم. پارامترهای حسگری اندازه‌گیری شده نمونه‌ها در دمای کار بهینه در جدول ۲ گزارش شده است.

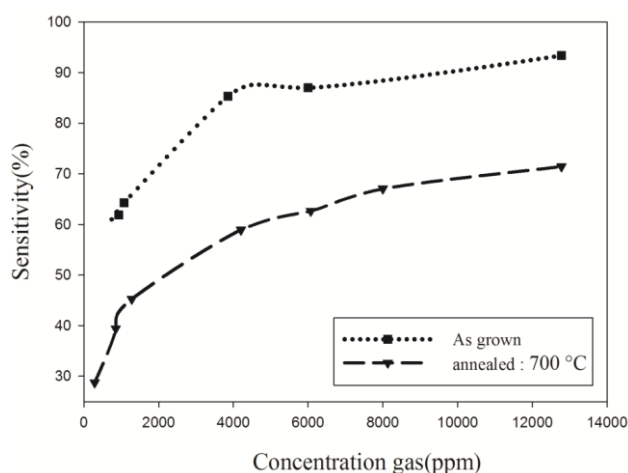
جدول ۲. پارامترهای حسگری نمونه های فریت نیکل آلاییده ( $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) در حضور  $2500\text{ppm}$  استون در دمای کار بهینه.

بیشینه پاسخ (%)	زمان بازگشت (min)	زمان پاسخ (s)	دمای بازپخت ( $^{\circ}\text{C}$ )	x (آلیش کبالت)
۸۳/۵۹	۶	۱۱	۰	۰/۰
۵۲/۶۰	۵	۲۲	۷۰۰	۰/۰
۷۸/۵۲	۶	۳۳	۰	۰/۱
۷۴/۳۶	۲۶	۱۷	۶۰۰	۰/۱
۵۱/۲۲	۱۵	۵۰	۶۵۰	۰/۱
۴۹/۷	۴	۲۲	۷۰۰	۰/۱

بررسی نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که با آلیش ۱۰٪ کبالت در نمونه‌های بدون بازپخت، بیشینه پاسخ حسگرها از حدود ۸۳٪ به ۷۸٪ کم می‌شود که این با نتایج گروه توداراچ و همکارانش در توافق است [۷]. با توجه به تصاویر FESEM، کاهش پاسخ حسگر با آلیش کبالت را می‌توان به کاهش تخلخل سطح حسگر و پر شدن فضای بین دانه‌ها که منجر به کاهش تعداد جایگاه‌های فعال می‌شود نسبت داد. علاوه بر این کاهش پاسخ حسگر ممکن است به دلیل جانشینی یون‌های کبالت در شبکه یون‌های نیکل باشد که فرآیند تبادل الکترون جهت تغییر در رسانندگی را مختل می‌کند. بررسی زمان بازگشت حسگرها نشان می‌دهد که این زمان نسبتاً طولانی است و این می‌تواند به دلیل ساختار حجمی نمونه‌ها باشد. از آن جایی که نمونه‌ها به شکل قرص درآمده‌اند گاز به درون آن‌ها نفوذ کرده و به آرامی از آن خارج می‌شود، در نتیجه انتظار داریم زمان بازگشت حسگرها افزایش یابد. در بین نمونه‌ها، نمونه‌های فریت نیکل آلیبده با ۱۰٪ کبالت، بدون بازپخت و نمونه بازپخت شده در دمای  $700^{\circ}\text{C}$ ، زمان بازگشت کم‌تری دارند. زمان پاسخ با افزایش دمای بازپخت از دمای  $600^{\circ}\text{C}$  تا  $650^{\circ}\text{C}$  ابتدا افزایش یافته و سپس با افزایش بیش‌تر دمای بازپخت تا  $700^{\circ}\text{C}$  مجدداً کاهش یافته است. با توجه به تعریف زمان پاسخ این وضعیت نشان می‌دهد مدت زمان برای تغییر مقاومت الکتریکی تا ۹۰٪ مقدار تعادلی آن در حضور گاز برای نمونه آلیبده و بازپخت شده در دمای  $650^{\circ}\text{C}$  نسبت به نمونه آلیبده و بازپخت شده در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  بیش‌تر است. چون زمان پاسخ حسگر به دلیل تغییر مقاومت الکتریکی به تحرک حامل‌های بار و در نتیجه تعداد جایگاه‌های فعال (مرز بین دانه‌ها) روی سطح المان حسگری بستگی دارد لذا به نظر می‌رسد مرزدانه‌ها روی سطح نمونه حسگر آلیبده و بازپخت شده در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  به دلیل بزرگ‌تر بودن اندازه متوسط بلورک‌های آن کم‌تر بوده و در نتیجه زمان پاسخ برای این نمونه نسبت به نمونه آلیبده و بازپخت شده در دمای  $650^{\circ}\text{C}$  کوتاه‌تر است. زمان پاسخ و بازگشت، دو پارامتر مهم در حسگری محسوب می‌شوند، بنا براین نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت شده در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  برای انجام عملیات حسگری، نمونه‌های مناسبی هستند. پس از مشخص شدن دمای کار بهینه حسگرها، پاسخ نمونه‌ها در غلظت‌های مختلف گاز استون بررسی شدند. نتایج این بررسی برای نمونه‌های فریت نیکل آلیبده و خالص به ترتیب در شکل‌های ۸ و ۹ نشان داده شده است.



شکل ۸. پاسخ نمونه‌های  $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$  بدون بازپخت و بازپخت شده در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  در حضور گاز استون با غلظت‌های مختلف در دمای کار بهینه  $250^{\circ}\text{C}$ .



شکل ۹. پاسخ نمونه‌های فریت نیکل خالص بدون بازپخت و بازپخت شده در دمای  $700^{\circ}\text{C}$ ، در حضور گاز استون با غلظت‌های مختلف در دمای کار بهینه  $300^{\circ}\text{C}$ .

بررسی این نتایج نشان داد که با افزایش غلظت گاز، پاسخ نمونه‌های خالص و آلاینده (بدون بازپخت و بازپخت شده) افزایش می‌یابد. در غلظت‌های کم استون به دلیل پوشش کم‌تر دانه‌های سطح حسگر به وسیله مولکول‌های گاز، واکنش سطحی کم‌تری روی سطح حسگر اتفاق می‌افتد. اندازه‌گیری پاسخ نمونه‌ها نسبت به غلظت گاز استون نشان می‌دهد که با افزایش غلظت گاز، واکنش‌های سطحی افزایش یافته و در نتیجه انتظار داریم که بیشینه پاسخ حسگر نیز افزایش یابد. حساسیت نمونه‌ها در غلظت‌های حدود  $4500\text{ ppm}$  به حالت اشباع نزدیک می‌شود. علاوه بر این بیشینه پاسخ نمونه‌های بدون بازپخت، خالص و آلاینده از نمونه‌های بازپخت شده بیش‌تر است که این می‌تواند به دلیل تخلخل بیش‌تر نمونه‌های بدون بازپخت باشد. گاز هدف در یک سطح متخلخل می‌تواند به درون سطح نفوذ کرده و با سطح واکنش دهد. بنا براین در اثر بالا رفتن واکنش‌های سطحی، بیشینه پاسخ حسگر افزایش می‌یابد. در حسگرهای مقاومتی با افزایش غلظت گاز تا یک غلظت آستانه، پاسخ حسگر به حالت اشباع می‌رسد، زیرا در این حالت همه جایگاه‌های فعال موجود در سطح حسگر با مولکول‌های گاز واکنش داده و بنا براین با افزایش بیش‌تر غلظت گاز، پاسخ حسگر تغییر قابل توجهی نخواهد داشت.

## نتیجه‌گیری

در این کار ابتدا نانوپودر فریت نیکل خالص ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) و آلاینده ( $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) به روش خوداحتراقی میکروموج تهیه شدند. سپس با استفاده از این نانوپودر قرص‌هایی به قطر  $2/5\text{ cm}$  به عنوان عنصر حسگری تهیه شدند. قرص‌های تهیه شده در دماهای  $600^{\circ}\text{C}$ ،  $650^{\circ}\text{C}$  و  $700^{\circ}\text{C}$  به مدت ۴ ساعت بازپخت شدند. ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها به وسیله اندازه‌گیری‌های پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) بررسی شد. با الکتروگذار روی قرص‌های تهیه شده، یک المان حسگری تهیه شد و پاسخ حسگرها در

دماهای کار مختلف نسبت به گاز استون (۲۵۰۰ ppm) بررسی شد و دمای کار بهینه برای آن‌ها به دست آمد. نتایج این تحقیق نشان داد که با انجام آلاینش، پاسخ حسگرها می‌شود که این ممکن است ناشی از جانشینی یون‌های کبالت در شبکه یون‌های نیکل و کاهش تخلخل سطح نمونه‌ها باشد. همچنین مشاهده شد که با افزایش غلظت استون پاسخ حسگرها افزایش می‌یابد. مقایسه پاسخ نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت شده نشان داد که نمونه‌های بدون بازپخت در مقایسه با نمونه‌های بازپخت شده حساسیت بیش‌تری از خود نشان می‌دهند. در بین نمونه‌های تهیه شده، نمونه‌های فریت نیکل خالص ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) بدون بازپخت، بیش‌ترین حساسیت را نسبت به گاز استون از خود نشان دادند. بنا براین نتایج این بررسی نشان داد که این نمونه برای حسگری گاز استون در مقایسه با سایر نمونه‌ها مناسب‌تر است.

## منابع

1. N. N. Gedam, A. V. Kadu, P. R. Padole, A. B. Bodade, G. N. Chaudhari, *Sens. Transducers* j. vol. 110, Issue 11 (2009), pp.86-95.
2. Chengxiang Wang, Longwei Yin, Luyuan Zhang, Dong Xiang and Rui Gao, (2010), *Sensors* 10, 2088-2106.
3. N. Rezlescu, N. Iftimie, E. Rezlescu, C. Doroftei, P. D. Popa, (2006), *Sensors and Actuators B* 114, 427-432.
4. Michele Penza, Giorgio Sberveglieri, Wojtek Wlodarski, Yongxiang Li, (2009), *Journal of Sensors*, doi:10.1155/2009/924941.
5. Jose A. Rodriguez, Marcos Fernandez- Garcia, (2007), "SYNTHESIS, PROPERTIES, AND APPLICATION OF OXIDE NANOMATERIALS ", Printed in the United States of America.
6. M. Sertkol, Y. Koseoglu, A. Baykal, H. Kavas, A. Bozkurt, M.S. Toprak, (2009), *Journal of Alloys and Compounds* 486, 325-329.
7. Florin Tudorache, Paul Dorin Popa, Marius Dobromir, Felicia Iacomi, (2013), *Materials Science and Engineering B* ,1334-1338.
8. Ya Tang, Xinwei Wang, Qinghong Zhang, Yaogang Li, Hongzhi Wang, (2012), *Progress in Natural Science: Materials International* 22(1):53-58.
9. Nguyen Khanh Dung, Nguyen Hoang Tuan, (2009), *Journal of Science, Mathematics - Physics* 25, 153-159.

10. R. C. Kambale, P.A. Shaikh, S.S. Kamble, Y.D. Kolekar, (2009), *Journal of Alloys and Compounds* 478, 599–603.
11. Amal M. Ibrahim, M.M. Abd El-Latif, Morsi M. Mahmoud, (2010), *Journal of Alloys and Compounds* 506, 201–204
12. JIAO Wan-li, ZHANG Lei, (2012), *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 22, 1127-1132.
13. M. M. Arafat, B. Dinan, Sheikh A. Akbar, A. S. M. A. Haseeb, (2012), *Sensors* 12, 7207-7258.
14. A. Sutka, M. Stingaciu, G. Mezinskis, A. Lusionis, (2012), *J Mater Sci* 47, 2856–2863.