



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

فاطمه ربیعی، محمدابراهیم قاضی\*، مرتضی ایزدی فرد

دانشکده فیزیک، دانشگاه شاهرود

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

**چکیده:** در این کار پژوهشی، ساختارهای فریت نیکل آلائیده با کبالت ( $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ;  $x = 0.00, 0.05, 0.15, 0.20, 0.30$ ) به روش خود احتراقی مایکروموجی تهیه شدند و سپس به شکل قرص‌هایی به قطر ۲/۵cm درآمدند. قرص‌های تهیه شده به مدت ۴ ساعت در دمای  $700^\circ\text{C}$  بازپخت شدند. خواص ساختاری، ریخت‌شناسی سطح و ویژگی‌های حسگری قرص‌های تهیه شده با استفاده از بیناب پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل‌میدانی 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 (۲۵۰۰ppm) بررسی و دمای کار بهینه حسگرها (بیشینه پاسخ حسگر)، حدود  $300^\circ\text{C}$  به دست 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:** نانو ساختار، فریت نیکل کبالت، مایکروویو، حسگرگازی، استون.

### مقدمه

سطح آن جذب می‌شوند. در دماهای مختلف، اکسیژن به صورت‌های  $\text{O}^-$ ،  $\text{O}_2^-$  و  $\text{O}^{2-}$  جذب شیمیایی سطح نیم‌رسانا می‌شود. 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 می‌گیرد، 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:



که در آن  $\text{R}$ ،  $\text{O}^-(\text{ads})$  و  $\text{e}^-$  به ترتیب نشانگر گاز کاهنده، یون اکسیژن جذب شده و الکترون آزادند. پژوهش‌های در

طی دهه‌های اخیر، استفاده از حسگرهای گازی برای کاربردهای دفاعی، امنیتی و نیز زیست‌محیطی به‌طور گسترده مورد توجه قرار گرفته‌اند. حسگرهای گازی نیم‌رسانای اکسید فلزی، یکی از مهم‌ترین گروه حسگرهای گازی را تشکیل می‌دهند. این حسگرها به‌خاطر هزینه‌ی کم، قابلیت انعطاف در تولید، کاربرد راحت و قابلیت آشکارسازی گونه‌های مختلف گازی بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. یک حسگر گازی نیم‌رسانا، بر پایه‌ی تغییر در رسانندگی ماده حسگر، زمانی که در معرض گاز قرار می‌گیرد، کار می‌کند [۱-۳]. به محض اینکه این نیم‌رساناها در هوا قرار می‌گیرند، اکسیژن جذب آن می‌شود. مولکول‌های اکسیژن به تهی‌جاها در سطح ماده مقید شده و با به دام انداختن یک الکترون از نوار رسانش نیم‌رسانا، روی

سال‌های اخیر نشان داده که فریت‌ها نیز می‌توانند مواد مناسبی برای حسگرهای گازی نیم‌رسانا باشند [۴]. فریت‌های فلزات واسطه، عضوی از خانواده‌ی اکسیدها هستند که نقش اساسی را در گستره‌ی بزرگی از زمینه‌ها بازی می‌کنند. اساس این گستره‌ی بزرگ کاربردهای فریت را می‌توان به تنوع کاتیون‌های فلزات واسطه نسبت داد که می‌توانند 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 [۶]. نیم‌رساناهای اکسیدی با ساختار اسپینلی که فرمول عمومی  $MFe_2O_4$  را دارند، در حضور گازهای اکساینده و کاهنده از خود حساسیت نشان می‌دهند [۷]. فریت نیکل با فرمول عمومی  $NiFe_2O_4$  دارای ساختار اسپینلی معکوس است، به‌طوری‌که کاتیون‌های سه‌ظرفیتی  $Fe^{3+}$  به‌طور مساوی بین جایگاه‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی توزیع می‌شوند و کاتیون‌های دوظرفیتی  $Ni^{2+}$  جایگاه‌های هشت‌وجهی را اشغال می‌کنند و با آلایش کبالت،  $Co^{2+}$  جانشین بخشی از یون‌های نیکل در جایگاه هشت‌وجهی می‌شود [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 اسپینلی استفاده می‌شوند که اغلب در این روش‌ها سرعت تولید پایین و مواد اولیه‌ی مورد استفاده گران‌قیمت‌اند. روش دیگر تهیه فریت‌ها، روش خود احتراقی مایکروموج است. در این روش امواج ریز به‌طور مستقیم به مولکول‌های کل واکنش تابیده و باعث بالا رفتن سریع دما می‌شود. از آنجا که این فرآیند وابسته به رسانندگی گرمایی ظرف نیست، گرمای قابل توجهی حاصل می‌شود 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 می‌شوند تا بازدهی هم نهشتی احتراق افزایش یابد. نیترات‌ها

هم به‌عنوان اکسیدکننده و هم به‌عنوان خاستگاه کاتیون و ترکیبات آلی به‌عنوان سوخت عمل می‌کنند. خوداحتراقی مایکروموجی روش تمیز، ارزان و مناسب برای گرمادهی است که اغلب منجر به تولید محصول بهتری در زمان کوتاه‌تری می‌شود. در این روش امواج ریز جذب محلول شده و به انرژی گرمایی تبدیل، و گرما در درون ماده تولید و باعث احتراق آن می‌شود. فرایند گرمایی درونی سریع، باعث کاهش چشمگیر زمان فرآیند و کاهش انرژی مصرفی می‌شود [۱۰]. در این کار نانوساختارهای فریت نیکل آلاییده با درصد‌های مختلف کبالت ( $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ ) به‌روش 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 ۱۰۰۰۰ ppm برسد، ممکن است باعث سردرد، حساسیت، خستگی و یا حتی خواب‌آلودگی و بی‌حالی 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 سریع و اندازه‌گیری غلظت استون در محیط، برای امنیت و سلامتی انسان امری بسیار مهم و ضروری است [۱۱]. تانگ و همکارانش از فریت نیکل آلاییده با کبالت تهیه شده به‌روش تجزیه گرمایی، برای آشکارسازی گازهای آمونیاک، اتانول، متانول، تولوئن و بنزن استفاده شدند [۱]. گدام و همکارانش از نمونه‌ی  $Ni_{0.2}Co_{0.8}Fe_2O_4$ ، تهیه‌شده به‌روش سل-ژل برای آشکارسازی گازهای LPG، آمونیاک، کربن مونواکسید و  $H_2S$  بهره بردند [۱۲]. در کار دیگری، نخست لایه‌های نازک  $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$  به‌روش سل ژل چرخشی رشد داده شده و 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 ۱٪ 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

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 آلیایده با کبالت به‌روشن خود احتراقی میکروموجی و بررسی خواص حسگری آن‌ها نسبت به استون است. لازم به یادآوری است که تاکنون گزارشی مبتنی بر سنتز نانوساختارهای فریت نیکل آلیایده با کبالت به روش خود احتراقی میکروموج منشتر نشده و بررسی خواص حسگری نمونه‌های هم نهشت شده با روش‌های دیگر نیز برای آلیایش کبالت کمتر از ۲۵٪ انجام نشده است.

### جزئیات آزمایشگاهی

به‌منظور هم نهشت کردن نانوساختارهای فریت نیکل-کبالت به‌نیترات آهن، نیترات کبالت و نیترات نیکل به‌عنوان مواد اولیه، 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. زمانی‌که محلول در داخل اجاق مایکروموج قرار دارد به واسطه‌ی امواجی که از آن تابش می‌شود، نخست محلول شروع به جوشیدن می‌کند. همراه با جوشیدن، محلول کم آب شده و وقتی محلول به نقطه‌ی سوختن خودبه‌خودی 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 NO<sub>3</sub> ایجاد می‌شود. 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 به‌دست آمده 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 به مدت ۴ ساعت در دمای ۷۰۰°C بازیخت می‌کند. پس از بازیخت، به‌منظور تهیه‌ی قرص، پودر به‌دست آمده با مقداری پروپانول-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 CuK<sub>α</sub> و یک میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل Hitachi S.4160 بررسی شدند. به‌منظور اندازه‌گیری مقاومت نمونه‌ها، دو سمت نمونه با استفاده از چسب نقره الکتروگذاری 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 کنترل‌کننده‌ی دما و روزه‌ای برای ورود و خروج گاز است. این دستگاه به یک چند سنجی رقمی وصل شد. خروجی چند سنج 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 اندازه‌گیری شد.

### بررسی و برداشت

#### ویژگی‌های ساختاری

#### بررسی طیف پراش پرتو ایکس

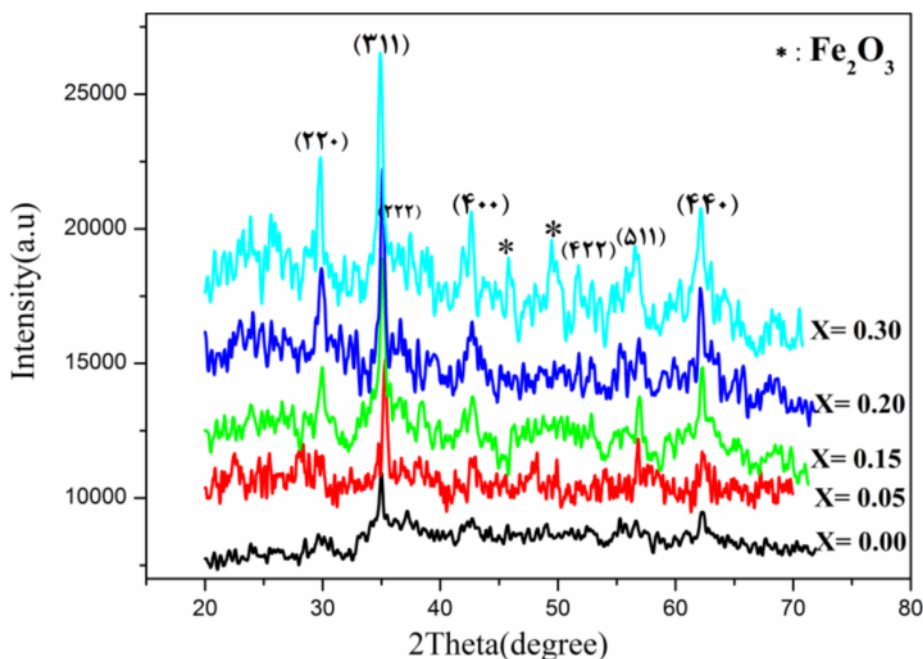
به‌منظور بررسی ساختار بلوری نمونه‌های بازیخت شده و بدون بازیخت فریت نیکل آلیایده با درصدهای مختلف کبالت، طیف‌های پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌ها با استفاده از پراش سنج پرتو X اندازه‌گیری شد که نتایج این اندازه‌گیری برای نمونه‌های بدون بازیخت و نمونه‌های بازیخت‌شده به‌ترتیب در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده‌اند. 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 بازیخت، نشان می‌دهند که بازیخت باعث بهبود ساختار بلوری شده است. بررسی دقیق طیف‌های پراش پرتو X نمونه‌های بدون بازیخت نشان داد که قله‌های ضعیف مربوط به تشکیل فاز ناخالصی Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 بازیخت نشان داد که این فاز ثانویه پس از بازیخت تقریباً حذف شده است. اندازه‌ی متوسط بلورک‌ها با استفاده از رابطه شرر (رابطه ۲) محاسبه شد:

$$D = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (2)$$

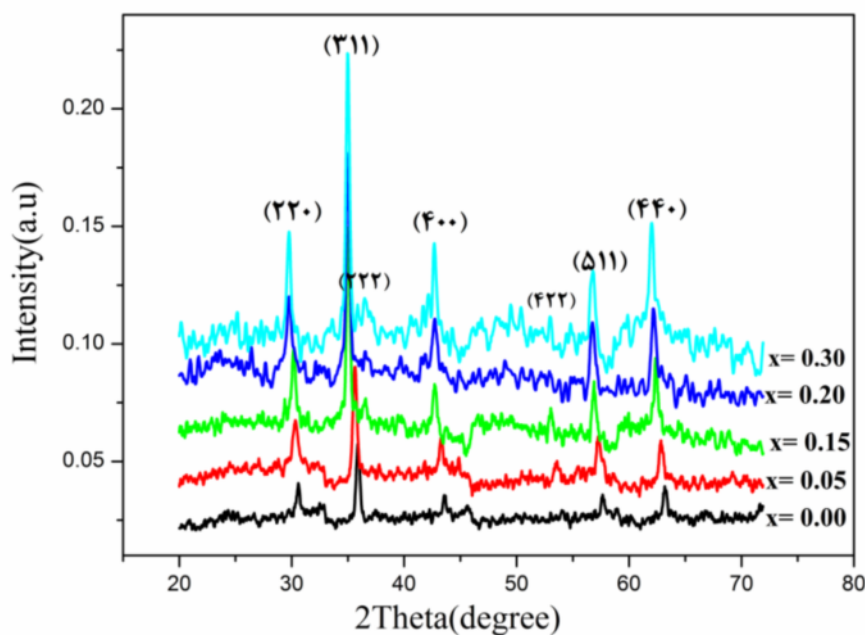
که در این رابطه،  $a$  ثابت شبکه و  $d_{hkl}$  فاصله‌ی دسته صفحات  $hkl$  است. با محاسبه‌ی  $d_{hkl}$  از قانون براگ برای قله‌ی (۳۱۱) و استفاده از رابطه‌ی (۳)، ثابت شبکه برای نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت‌شده، محاسبه شدند که نتایج آن به همراه اندازه متوسط بلورک‌ها در جدول ۱ آمده‌اند.

در این رابطه  $D$  اندازه‌ی متوسط بلورک‌ها،  $\lambda$  طول موج پرتو  $X$ ،  $\beta$  پهنا در نصف بیشینه بر حسب رادیان و  $\theta$  زاویه‌ی پراش است. ثابت شبکه برای ساختار مکعبی از رابطه (۳) به دست آمد:

$$a = d_{hkl} * (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (3)$$



شکل ۱ طیف‌های پراش پرتو ایکس نمونه‌های بدون بازپخت  $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ .



شکل ۲ طیف‌های پراش پرتو ایکس نمونه‌های  $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$  بازپخت شده در دمای  $700^\circ C$ .

جدول ۱ اندازه میانگین بلورکها و ثابت شبکه نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

| x    | ثابت شبکه نمونه های بدون بازپخت (nm) | ثابت شبکه نمونه های بازپخت- شده (nm) | اندازه میانگین بلورک نمونه های بدون بازپخت (nm) | اندازه میانگین بلورک نمونه های بازپخت شده (nm) |
|------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| ۰/۰۰ | ۰/۸۳۰                                | ۰/۸۲۹                                | ۱۷                                              | ۲۵                                             |
| ۰/۰۵ | ۰/۸۴۲                                | ۰/۸۳۳                                | ۲۱/۵                                            | ۲۸                                             |
| ۰/۱۵ | ۰/۸۴۸                                | ۰/۸۴۷                                | ۲۵                                              | ۲۷                                             |
| ۰/۲۰ | ۰/۸۴۹                                | ۰/۸۴۷                                | ۲۶/۵                                            | ۲۸                                             |
| ۰/۳۰ | ۰/۸۵۱                                | ۰/۸۴۹                                | ۲۶                                              | ۳۰/۵                                           |

از سطح نمونه ها نشانگر متخلخل بودن سطح آن ها هستند. مقایسه ی تصاویر نمونه های بازپخت شده و بدون باز پخت نمایانگر این واقعیت است که با عملیات بازپخت، اندازه ی 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 استفاده از سیستم گرمایی مایکروموجی، ممکن است گرادیان گرمایی روی همگنی و یکنواختی نمونه های آماده شده تاثیر گذار باشد [۱۵].

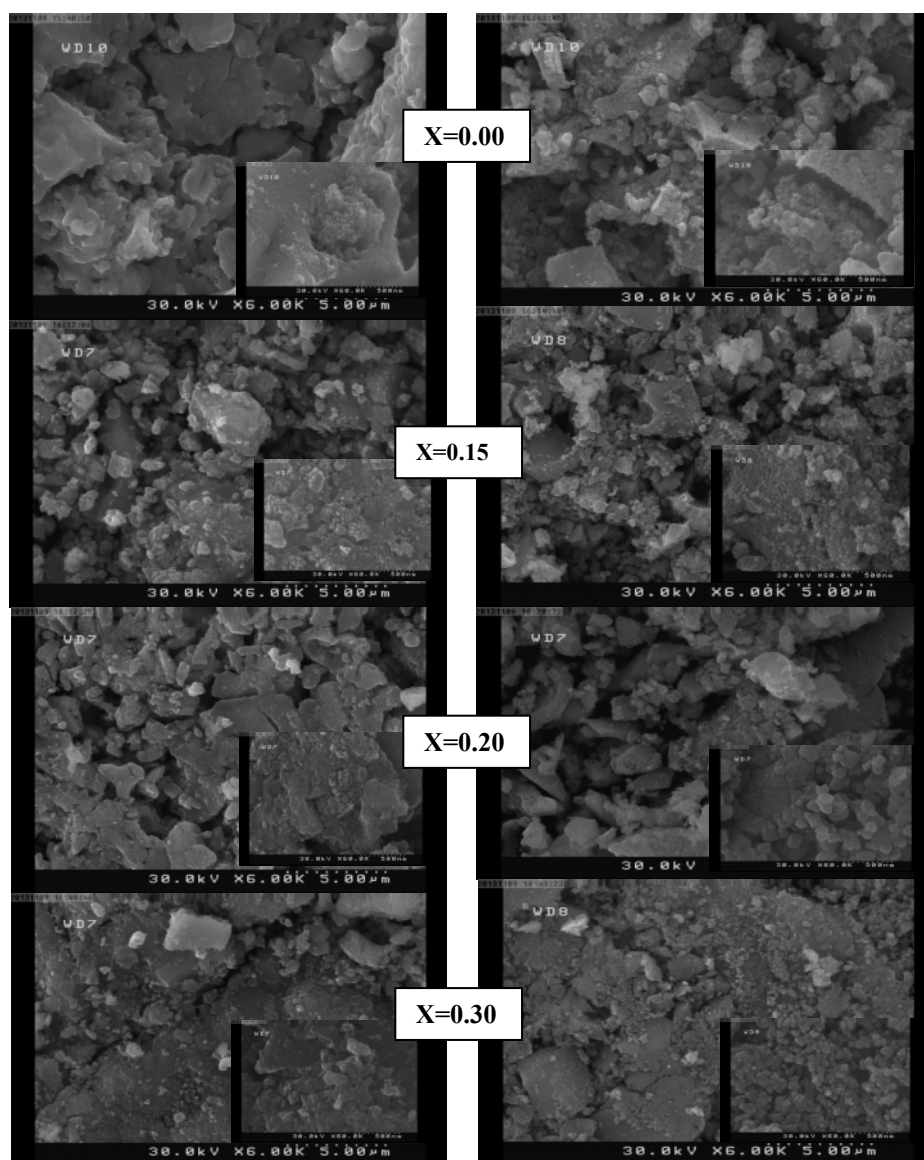
#### ویژگی های الکتریکی

برای بررسی تغییرات مقاومت نمونه ها در حضور گاز و پاسخ حسگر به گاز استون، نخست رفتار اهمی اتصال های نمونه ها آزمایش، و سپس مقاومت الکتریکی نمونه ها در هوا و در دماهای مختلف اندازه گیری شدند. تغییرات مقاومت الکتریکی نمونه ها بر حسب دما برای آرایش های مختلف کبالت در شکل ۴ نشان داده شده است. همان طوری که مشاهده می شود با افزایش دما، مقاومت نمونه ها 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 آرایش کبالت نیز مقاومت نمونه ها کاهش یافته است که به تغییر در توزیع کاتیون ها، آرایش یون- های  $\text{Fe}^{2+}$  اضافی و اختلاف در اندازه ی یونی کاتیون ها نسبت داده می شود [۱۷]. کمبل<sup>۱</sup> و همکارانش در بررسی فریت نیکل آلائیده با کبالت برای آرایش های  $(x = 0.0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80)$  کبالت، مشاهده کردند که با افزایش آرایش کبالت و افزایش دما، مقاومت الکتریکی نمونه کاهش می یابد [۱۸] که در توافق با نتایج حاصل از نمونه های فریت نیکل آلائیده با کبالت سنتز شده در این کار است.

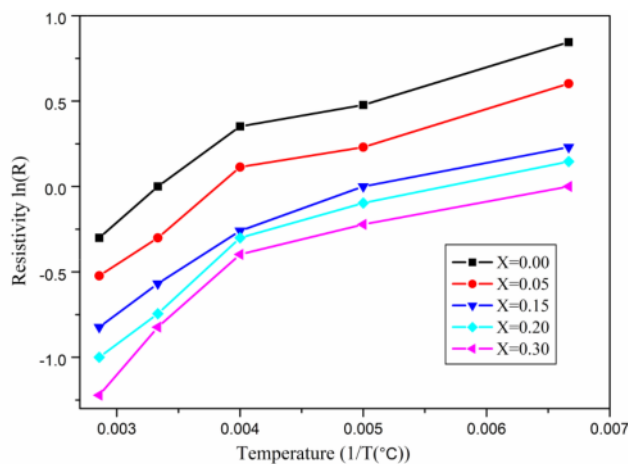
داده های جدول ۱ نشان می دهند که با عملیات بازپخت، اندازه ی میانگین بلورکها در تمامی آرایش ها افزایش و ثابت شبکه اندکی کاهش یافته است. از طرفی با افزایش آرایش کبالت، ثابت شبکه برای نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده افزایش یافته است. افزایش ثابت شبکه با افزایش آرایش کبالت می تواند ناشی از بزرگتر بودن شعاع یونی کبالت ( $0.79 \text{ \AA}$ ) در مقایسه با شعاع یونی نیکل ( $0.74 \text{ \AA}$ ) و آهن ( $0.69 \text{ \AA}$ ) باشد [۱۶]. ازسوی دیگر پس از بازپخت ثابت شبکه نمونه ها اندکی کاهش یافته اند، که احتمالاً به دلیل واهلش شبکه و رفع نواقص بلوری به دلیل فرایند بازپخت است. همچنین چنانکه انتظار داریم عملیات بازپخت در دمای بالاتر باعث دوباره بلوری شدن و رشد بلورکها شده است.

#### بررسی تصاویر FESEM

ریخت شناسی سطح نمونه ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) بررسی شد. در شکل ۳ تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه های بدون بازپخت (سمت چپ) و بازپخت شده (سمت راست) فریت نیکل آلائیده با کبالت  $(x = 0.0, 0.15, 0.20, 0.30)$ ، در دو مقیاس  $5 \mu\text{m}$  و  $500 \text{ nm}$  (تصویر ضمیمه) نشان داده شدند. بررسی تصاویر ثبت شده نشان می دهند که سطح همه ی نمونه ها از قطعات کلوخه مانندی پوشیده شده اند. هر یک از این کلوخه ها شامل دانه هایی با ابعاد کوچک هستند که توزیع آن ها روی سطح نمونه ها غیر- یکنواخت است. این کلوخه ها از ذرات تقریباً کروی شکل (با اندازه هایی با بازه ی  $30 \text{ nm} - 15 \text{ nm}$ ) تشکیل شده اند که با عملیات بازپخت توزیع یکنواخت تری یافته اند. مقایسه ی اندازه ی متوسط دانه های به دست آمده از تصاویر FESEM، با اندازه ی متوسط بلورکها از نتایج طرح پراش پرتو x، نشان می دهد که دانه های مشاهده شده در تصاویر به نمونه های بدون بازپخت، تقریباً با اندازه بلورکهای این نمونه ها برابرند. تصاویر ثبت شده



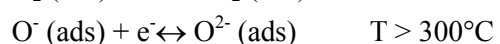
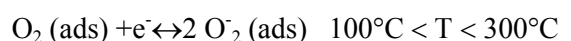
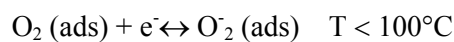
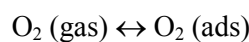
شکل ۳ تصاویر FESEM نمونه‌های فریت نیکل- کبالت ( $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) در دو مقیاس  $5.00 \mu\text{m}$  و  $500 \text{ nm}$  (تصاویر ضمیمه). سمت چپ نمونه‌های بدون بازپخت و سمت راست نمونه‌های بازپخت‌شده در دمای  $700^\circ\text{C}$ .



شکل ۴ تغییرات لگاریتم مقاومت الکتریکی بر حسب وارون دما برای نمونه‌های فریت نیکل- کبالت ( $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) با آرایش‌های مختلف کبالت.

### بررسی خواص حسگری نمونه‌ها

قرص‌های فریت نیکل آلیایده با درصد های مختلف کبالت الکترو گذاری شده و به عنوان عنصر حسگری، درون محفظه راکتور حسگر گازی، روی قطعه‌ی کوچکی از آلومینا (نارسانایی گرمایی) قرار گرفت و سپس محفظه راکتور کاملاً هوا بندی شد. به منظور بررسی اثر دما روی حسگرهای ساخته شده، آن‌ها را از دمای اتاق تا دمای  $350^{\circ}\text{C}$  با فاصله‌ی دمایی  $50^{\circ}\text{C}$  گرم کردیم. با توجه به اینکه در دماهای مختلف، مولکول اکسیژن بر اساس روابط (۳) تا (۶) جذب سطح اکسید فلز می‌شود [۱۹]، بنابراین انتظار داریم حساسیت حسگرهای گازی به‌طور موثری تابع دما باشد.



برای پایداری مقاومت حسگرها، نمونه را در راکتور قرار داده و سیم‌های مسی را به اتصال‌های اهم‌تر وصل می‌کنیم، سپس تمام روزنه‌های راکتور را بسته تا هیچ‌گونه نشتی نداشته باشد. پس از اینکه دمای محفظه به دمای مورد نظر رسید، منتظر می‌مانیم تا مقاومت نمونه پایداری شود. سپس استون با غلظت مشخص ( $2500 \text{ ppm}$ ) را به درون محفظه تزریق می‌کنیم و اهم‌تر متصل به کامپیوتر، مقاومت لحظه به لحظه حسگر را ثبت می‌کند. پس از هر اندازه‌گیری در غلظت مشخص، برای برگشتن به حالت پایه‌ی حسگر (حالت قبل از اعمال گاز)، روزنه‌ی ورود هوا را باز کرده 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  $50^{\circ}\text{C}$  درجه‌ی سلسیوس بالاتر از دمای آزمایش قرار می‌گیرد تا مولکول‌های گاز به‌طور کامل از سطح حسگر جدا شوند. وقتی یک حسگر نیم‌رسانا در معرض گاز کاهنده قرار می‌گیرد، 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 می‌توان 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 به وسیله‌ی دمای کار حسگر

کنترل می‌شود [۲۰]. پاسخ حسگرها (که 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:

$$S = (R_g - R_a) / R_a = \Delta R / R_a \quad (7)$$

برای اندازه‌گیری پاسخ نمونه‌ها، نخست مقاومت حسگرها بدون حضور گاز و در فشار هوای آزمایشگاه و سپس در حضور گاز ( $2500 \text{ ppm}$  استون) اندازه‌گیری شد. شکل ۵ (الف و ب) پاسخ حسگرها را در دماهای کار مختلف و آرایش‌های کبالت به ترتیب برای نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت شده نشان می‌دهد. این نتایج نشان می‌دهند که نخست پاسخ حسگر با افزایش دما افزایش می‌یابد و سپس در یک دمای معین به مقدار بیشینه خود رسیده و دوباره با افزایش دما کاهش می‌یابد. این رفتار ناشی از رقابت بین سینتیک‌های کند واکنش در دماهای پایین و افزایش واجذبش در دماهای بالاست [۲۱].

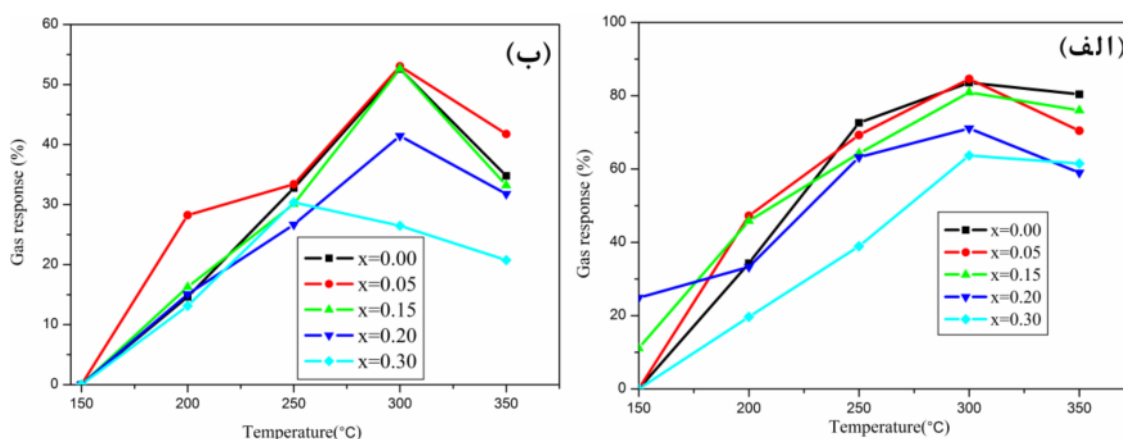
چنانکه در شکل ۵ مشاهده می‌شود، دمای کار بهینه (دمایی که در آن دمای بیشینه پاسخ حسگر مشاهده می‌شود) برای نمونه‌ی بازپخت شده فریت نیکل آلیایده با ۳۰٪ کبالت، دمای  $250^{\circ}\text{C}$  و برای دیگر نمونه‌ها دمای کار، حدود  $300^{\circ}\text{C}$  است. اختلاف دمای کار در نمونه با آرایش کبالت زیاد ممکن است به این دلیل باشد که آرایش زیاد کبالت باعث تغییر در گونه‌های اکسیژن جذب سطحی شده شود. علاوه بر این از مقایسه شکل ۵ (الف و ب) مشاهده می‌شود که بیشینه پاسخ نمونه‌های بدون بازپخت از نمونه‌های بازپخت شده بیشتر است که این می‌تواند به‌طور موثری به دلیل اندازه‌ی دانه‌ی کوچکتر و در نتیجه سطح موثر بیشتر این نمونه‌ها باشد. همچنین این رفتار ممکن است به دلیل تداخل بیشتر نمونه‌های بدون بازپخت باشد. با توجه به اختلاف قابل توجه بیشینه پاسخ حسگر بر پایه نمونه‌های بدون بازپخت در مقایسه با نمونه‌های بازپخت شده، حضور اندک فاز ناخالصی  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  نمی‌تواند دلیل این میزان تفاوت باشد. در یک سطح متخلخل گاز هدف می‌تواند به تمام حجم سطح حسگر دسترسی یابد و با سطح واکنش دهد. بنابراین در اثر بالا رفتن واکنش‌های سطحی، بیشینه پاسخ حسگر افزایش می‌یابد. در اثر عملیات بازپخت، اندازه‌ی میانگین دانه‌ها افزایش یافته، در نتیجه نسبت سطح به حجم کاهش می‌یابد. بنابراین تعداد جایگاه‌های فعال موجود در سطح کاهش یافته و باعث کاهش پاسخ نمونه‌ها می‌شود. ساختاری برای حسگری مناسب تر است که هم اندازه‌ی دانه کوچکتری و هم سطح متخلخل داشته باشد [۲۲]. زمان پاسخ

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

از مقایسه پارامترهای حسگری نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت شده مشاهده می‌شود که نمونه بدون بازپخت فریت نیکل آلائیده با ۵٪ کبالت ( $\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$ )، در مقایسه با دیگر نمونه‌ها، کمترین زمان پاسخ و بیشترین پاسخ (۸۴٪) را در دمای کار  $300^\circ\text{C}$  و نمونه‌ی بازپخت شده فریت نیکل آلائیده با ۳۰٪ کبالت ( $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) کمترین پاسخ

به صورت مدت زمانی که نیاز است تا پاسخ حسگر به ۹۰٪ بیشینه پاسخ کل علامت در حضور گاز هدف برسد، تعریف می‌شود. زمان پاسخ یکی از مهم‌ترین پارامترهای حسگر گازی به شمار می‌رود. زمان بازگشت، نیز زمان لازم برای اینکه پاسخ حسگر به ۹۰٪ مقدار اولیه علامت اصلی وقتی که گاز هدف از سطح نمونه خارج می‌شود برسد، تعریف می‌شود [۲۳].

نمودار پاسخ حسگر بر حسب زمان نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت شده به ترتیب 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 می‌ماند.



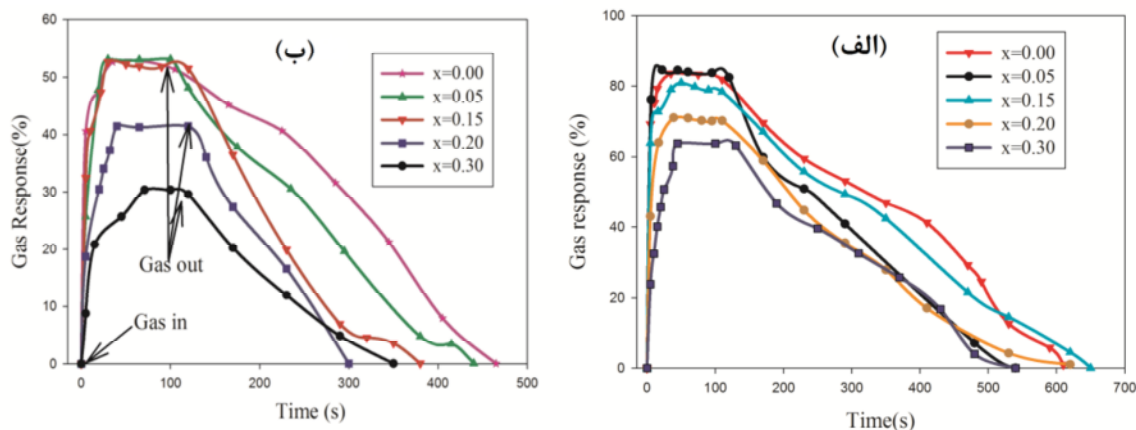
شکل ۵ پاسخ حسگرهای فریت نیکل آلائیده با کبالت ( $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) بر حسب دما برای ۲۵۰۰ ppm استون، الف) نمونه‌های بدون بازپخت ب) نمونه‌های بازپخت شده.

جدول ۲ پارامترهای حسگری نمونه‌های بدون بازپخت فریت نیکل آلائیده با کبالت ( $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) در حضور ۲۵۰۰ ppm استون در دمای کار بهینه.

| پاسخ بیشینه (%) | زمان بازگشت (min) | زمان پاسخ (s) | دمای کار بهینه ( $^\circ\text{C}$ ) | (آلایش کبالت) x |
|-----------------|-------------------|---------------|-------------------------------------|-----------------|
| ۸۳٫۵۹           | ۶                 | ۱۱            | ۳۰۰                                 | ۰٫۰۰            |
| ۸۴٫۵۹           | ۶                 | ۶             | ۳۰۰                                 | ۰٫۰۵            |
| ۸۰٫۹۳           | ۷٫۵               | ۱۶            | ۳۰۰                                 | ۰٫۱۵            |
| ۷۱٫۰۸           | ۵٫۵               | ۱۷            | ۳۰۰                                 | ۰٫۲۰            |
| ۶۳٫۷            | ۵                 | ۳۸            | ۳۰۰                                 | ۰٫۳۰            |

جدول ۳ پارامترهای حسگری نمونه‌های بازپخت شده فریت نیکل آلائیده با کبالت ( $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) در حضور ۲۵۰۰ ppm استون در دمای کار بهینه.

| پاسخ بیشینه (%) | زمان بازگشت (min) | زمان پاسخ (s) | دمای کار بهینه ( $^\circ\text{C}$ ) | (آلایش کبالت) x |
|-----------------|-------------------|---------------|-------------------------------------|-----------------|
| ۵۲٫۶۰           | ۵                 | ۲۲            | ۳۰۰                                 | ۰٫۰۰            |
| ۵۳٫۰۵           | ۴                 | ۱۹            | ۳۰۰                                 | ۰٫۰۵            |
| ۵۲٫۶۲           | ۳                 | ۲۲            | ۳۰۰                                 | ۰٫۱۵            |
| ۴۱٫۴۴           | ۳                 | ۳۲            | ۳۰۰                                 | ۰٫۲۰            |
| ۳۰٫۳۶           | ۳                 | ۷۱            | ۲۵۰                                 | ۰٫۳۰            |



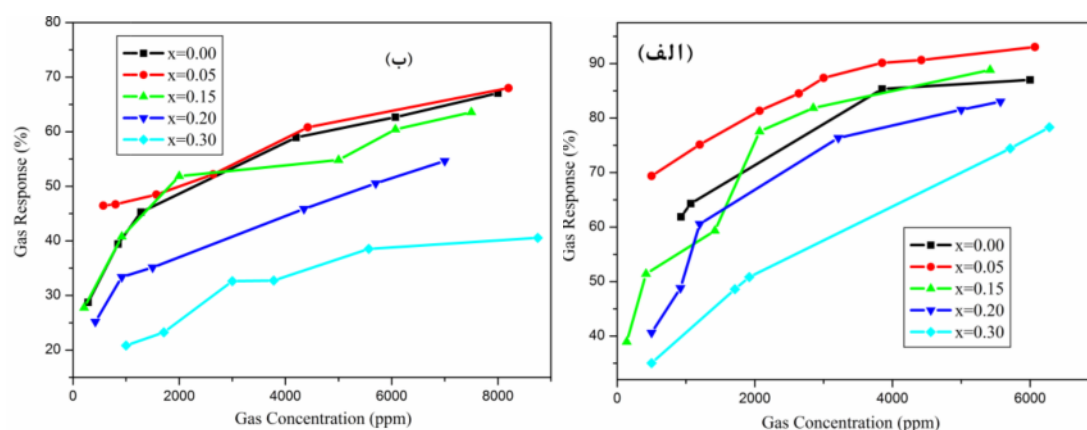
شکل ۶ نمودار پاسخ حسگرها با زمان برای نمونه‌های فریت نیکل آلیایده با کبالت ( $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) در حضور ۲۵۰ ppm استون در دمای کار بهینه، الف) نمونه‌های بدون بازپخت ب) نمونه‌های بازپخت‌شده.

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

#### برداشت

نانوذرات فریت نیکل آلیایده با کبالت ( $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ;  $x = 0.00, 0.05, 0.15, 0.20, 0.30$ ) به روش خوداحتراقی مایکروموجی تهیه شدند. نمونه‌های به‌دست‌آمده به مدت ۴ ساعت در دمای  $700^\circ\text{C}$  بازپخت شدند. خواص ساختاری نمونه‌ها با پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مورد بررسی 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 بازپخت در مقایسه با نمونه‌های بازپخت‌شده حساسیت بالاتری از خود نشان می‌دهند. بین نمونه‌های تهیه‌شده، نمونه‌ی بدون بازپخت فریت نیکل آلیایده با ۵٪ کبالت بیشترین پاسخ (۸۴٪) را در دمای کار  $300^\circ\text{C}$  و نمونه‌ی بازپخت‌شده فریت نیکل آلیایده با ۳۰٪ کبالت، کمترین پاسخ (۳۰٪) را در دمای کار  $250^\circ\text{C}$  از خود نشان دادند. نتایج حاصل از پاسخ حسگرها به‌ازای غلظت‌های مختلف استون نیز نشان داد که در تمام غلظت‌ها نمونه‌های بدون بازپخت حساسیت بهتری نسبت به نمونه بازپخت‌شده دارند.

(۳۰٪) را در دمای کار  $250^\circ\text{C}$  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 نشان‌دهنده‌ی 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 می‌شود، در نتیجه باعث افزایش زمان بازگشت حسگرها می‌شود. 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 می‌شود که با افزایش غلظت استون، پاسخ حسگرها افزایش می‌یابد. پاسخ حسگر گازی به افزایش غلظت گاز تا حدود ۴۰۰ ppm شدیدتر است و با افزایش بیشتر گاز این تغییرات کندتر شده و به حالت اشباع نزدیک می‌شویم. رسیدن به حالت اشباع در غلظت‌های بالا ناشی از پوشش کامل سطح حسگر با مولکول‌های گاز است. در غلظت‌های کمتر گاز، واکنش‌های سطحی کمتری اتفاق می‌افتد و این به دلیل پوشش کمتر سطح دانه‌ها با مولکول‌های گاز است. در حسگرهای مقاوم‌تری با افزایش غلظت گاز تا یک غلظت آستانه، حسگر به حالت اشباع می‌رسد 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 به دلیل پوشش کمتر دانه‌های سطح حسگر به وسیله‌ی مولکول‌های گاز باشد. با افزایش غلظت گاز، واکنش



شکل ۷ پاسخ حسگرهای فریت نیکل آلیایده با کبالت ( $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) بر حسب غلظت‌های استون در دمای کار بهینه، الف) نمونه‌های بدون بازپخت ب) نمونه‌های بازپخت‌شده.

## مراجع

- [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., Lusi A., 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.
- [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 Iacom, Materials Science and Engineering B 178 (2013)1334-1338.
- [7] Rezlescu N., Rezlescu E., Tudorache F., Popa P. D., "Romanian Reports in Physics", 61(2009) 223–234.
- [8] Sutka A., Mezinskis G., Lusi 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., Koseoğlu Y., Baykal A., Kavas H., Bozkurt A., Toprak M.S., Journal of Alloys and Compounds 486 (2009) 325–329.