

## مقاله پژوهشی

## بررسی تاثیر دمای بازپخت در بهبود خواص ساختاری و حسگری گاز آمونیاک نانولایه‌های اکسید روی آلاییده شده بوسیله منیزیم

سعیده گودرزی<sup>۱</sup>، کیخسرو خجیر\*<sup>۲</sup> و سید علی اصغر تروهید<sup>۱</sup>

۱- گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران

۲- دانشکده علوم پایه، واحد چالوس، دانشگاه آزاد اسلامی، چالوس، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۱۲/۲۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۰/۰۳/۱۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۰۴/۰۲

### چکیده

این پژوهش به بررسی تاثیر دمای بازپخت در نانو ساختار و خواص حسگری گاز آمونیاک نانولایه‌های اکسید روی آلاییده شده بوسیله منیزیم می‌پردازد و نتایج آن می‌تواند در توسعه حسگرهای تحلیل بازدم مورد استفاده قرار بگیرد. انباشت نانولایه‌های ZnO آلاییده شده بوسیله منیزیم با استفاده از روش افشانه حرارتی، بر روی زیرلایه‌های شیشه انجام شد و سپس نانولایه‌ها در دماهای مختلف (۱۲۵، ۲۵۰، ۳۷۵ و ۵۰۰ °C) بازپخت شدند. ضخامت نانولایه‌ها با استفاده از پروفیل سنج Alpha step، ساختار بلوری و ریخت شناسی سطح نمونه‌ها با استفاده از پراش پرتو X (XRD) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مورد مطالعه قرار گرفت و بررسی حساسیت نمونه‌ها به گاز آمونیاک (۱ تا ۱۰۰ ppm) با استفاده از مقاومت سنجی نمونه‌ها در دمای اتاق و رطوبت نسبی ۸۰٪ انجام شد. بررسی‌ها نشان داد حساسیت نمونه‌ها با افزایش دمای بازپخت تا ۵۰۰ °C به واسطه افزایش تبلور، زمختی سطح و مقاومت الکتریکی بهبود پیدا می‌کند به طوری که زمان پاسخ و بازیابی برای تشخیص ۱ ppm آمونیاک، به ترتیب ۵۷ s و ۱۲ s بودند. همچنین، نانولایه اکسید روی آلاییده شده بوسیله منیزیم و بازپخت شده در دمای ۵۰۰ °C با انتخابگری ۹ تا ۲۵ حساسیت بالایی به ۱۰۰ ppm گاز آمونیاک نشان داد. بررسی قابلیت اطمینان پذیری نمونه و پایداری آن در رطوبت نسبی بالا در یک دوره زمانی شش ماهه انجام شد و نوسانات بسیار ناچیزی مشاهده شد. نتایج بررسی‌ها نشان داد که این نانولایه گزینه بسیار مناسبی برای سنجش گاز آمونیاک به عنوان حسگر تحلیل بازدم می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** تحلیل بازدم، نانولایه، اکسید روی، بازپخت، حساسیت، آمونیاک.

### ۱- مقدمه

خون، آندوسکوپ، اولتراسونیک و توموگرافی است و برای گستره قابل توجهی از افراد با سنین و شرایط مختلف قابل استفاده است؛ بنابراین می‌تواند جایگزین مناسبی برای آن‌ها باشد؛ به همین دلیل توسعه حسگرهای تحلیل بازدم در دهه‌های

تحلیل بازدم یک روش سریع، غیرتهاجمی، بدون درد و کم هزینه نسبت به سایر روش‌های تشخیصی پزشکی مانند آنالیز

\* عهده‌دار مکاتبات: کیخسرو خجیر

نشانی: دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد چالوس، چالوس

تلفن: ۰۱۱-۵۲۲۶۶۰۱، دورنگار: ۰۱۱-۵۲۲۶۰۵، پست الکترونیکی: khojier@iauc.ac.ir

نیکل [۱۴] و دیگر فلزات بر خواص سنجش آمونیاک نانولایه‌های اکسید روی با استفاده از روش افشانه حرارتی انجام شده است و سپس خواص ساختاری، نوری، ریخت‌شناسی و سنجش گاز آمونیاک مورد مطالعه قرار گرفت؛ اما اثر رطوبت نسبی بالا بر عملکرد سنجش گاز نانولایه‌های خالص و آلاینده شده اکسید روی، به ندرت مورد مطالعه قرار گرفته شده است، در حالی که رطوبت نسبی بالا نقش مهمی در عملکرد حسگرهای تحلیل بازدم دارد.

این تحقیق در ادامه پژوهش‌های قبل است که در آن نانولایه‌های اکسید روی به صورت خالص و آلاینده شده بوسیله منیزیم با استفاده از روش افشانه حرارتی، روی زیرلایه‌های شیشه انباشت و ساخته می‌شوند و سپس خواص ساختاری و حسگری گاز آمونیاک نمونه‌ها به عنوان دستگاه تحلیل بازدم، مورد بررسی قرار می‌گیرد.

در کار قبلی، عملکرد حسگری نانولایه‌های اکسید روی به صورت خالص و آلاینده شده بوسیله غلظت‌های مختلف منیزیم (۰/۰۰۳ تا ۰/۰۰۵ M) [۱۵] با تغییر دمای زیرلایه [۱۶] بهبود بخشیده شد. در این کار، عملکرد حسگری نانولایه‌های اکسید روی آلاینده شده بوسیله منیزیم (با غلظت ۰/۰۰۵ M، بهترین جواب از پژوهش قبل [۱۶])، نسبت به مقادیر مختلف از گاز آمونیاک (۱ تا ۱۰۰ ppm) به صورت تابعی از دمای بازپخت (۱۲۵ تا ۵۰۰ °C)، در دمای اتاق با رطوبت نسبی ۸۰ درصد و در حضور گازهای مختلف، مورد مطالعه قرار گرفته است و سپس رفتار حسگری گاز آمونیاک نمونه‌ها را در دو مرحله (۱) تغییر دماهای زیرلایه [۱۶] و (۲) افزایش دمای بازپخت باهم مقایسه شد. نتایجی که بدست آمد، نشان داد که نمونه بازپخت شده در دمای ۳۷۵ °C با حساسیت بالایی که به گاز آمونیاک در دمای اتاق با رطوبت ۸۰٪ نشان داد؛ نمونه‌ای مناسب برای ساخت ابزار تحلیل بازدم می‌باشد.

در این پژوهش، پارامترهای انتخابگری و اطمینان‌پذیری در رطوبت نسبی بالا برای سنجش گاز آمونیاک مورد بررسی قرار گرفته است که برای اولین بار برای حسگرهای تحلیل بازدم انجام شده است.

اخیر مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۳-۱]. استفاده از تحلیل بازدم به عنوان یک روش تشخیصی پزشکی بر این حقیقت استوار است که رابطه معناداری بین بیماری‌ها و میزان گازها و بخارهای مختلف موجود در بازدم که نشانگرهای زیستی نامیده می‌شود، وجود دارد. یکی از این نشانگرهای زیستی موجود در بازدم انسان، آمونیاک است که می‌تواند برای ردیابی بیماری‌های کبد و کلیه مورد استفاده قرار بگیرد؛ همچنین عفونت دستگاه گوارش بوسیله هلیکوباکتر می‌تواند به افزایش آمونیاک نسبت داده شود [۴،۵،۱۴].

حسگرهای گاز ساخته شده از نانومواد نیمه‌هادی اکسید فلزی [۶،۷] به ویژه اکسید روی [۸،۹] یک گزینه بسیار خوب و مورد پسند برای ردیابی و سنجش گاز آمونیاک هستند. از آنجائیکه بازدم انسان دارای رطوبت نسبتاً زیاد (معمولاً بالای ۸۰٪) و مخلوطی از هزاران ملکول از گازها و بخارات مختلف با تراکم‌های متفاوت است؛ عملکرد حسگری این مواد نانو ساختاری، به عنوان ابزار تحلیل بازدم، به عوامل مهمی چون انتخابگری درست در مخلوط‌های گازی و ضریب اطمینان‌پذیری بالا در رطوبت نسبتاً زیاد بستگی دارد که تاکنون مورد توجه قرار نگرفته است. گزارش‌های مختلفی مبنی بر استفاده از نیمه‌هادی‌های اکسید فلزی مانند  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{MoO}_3$ ،  $\text{WO}_3$ ،  $\text{ITO}$ ،  $\text{V}_2\text{O}_5$ ،  $\text{ZnO}$ ،  $\text{SnO}_2$  به عنوان حسگر گاز آمونیاک وجود دارد [۱۰]؛ اما در تمامی این گزارش‌ها به دو مورد یاد شده توجه نشده است؛ لذا دستاوردهای آن‌ها نمی‌تواند در ساخت حسگر گاز آمونیاک به عنوان قطعه تحلیل بازدم در حوزه پزشکی مورد استفاده قرار بگیرد.

در سال‌های اخیر، محققان بسیاری با اصلاح روش‌ها و پارامترهای رشد به منظور بهبود عملکرد حسگری نانولایه‌های اکسید روی، نانو ساختار و ریخت‌شناسی سطح نمونه‌ها را تغییر دادند [۱۳-۱۰]. یکی از این روش‌ها استفاده از فلزات مختلف به عنوان آلاینده به اکسیدهای فلزی است؛ مطالعه اثر آلاینده منیزیم [۱۱]، کادمیوم [۱۲]، سدیم [۱۳]،

اتمی (AFM) مشخص شد. برای بررسی و تشخیص ساختار ابتدا با استفاده از یک پروفیل سنج Alpha step وابستگی ضخامت نانولایه‌ها به دمای بازپخت مورد بررسی قرار گرفت و داده‌های XRD توسط یک پراش‌نگار X'pert-MPD (تابش  $\text{CuK}\alpha$ ) با اندازه گام  $0.02^\circ$  و زمان گام  $1^\circ$  ثانیه ثبت شد و با استفاده از آن داده‌ها، اندازه بلورک (D)، ضریب بافت (TC) و نانوکرنش ( $\epsilon$ ) نمونه‌ها محاسبه شد. مقدار متوسط اندازه بلورک در نانولایه‌ها از فرمول شرر محاسبه [۲۰] و بدست آمد؛ که به صورت زیر است:

$$D = k\lambda/B\cos\theta \quad (1)$$

که در آن  $\lambda$ ،  $\beta$  و  $\theta$ ، به ترتیب، طول موج اشعه ایکس، پهنای کل در نیمه حداکثر (FWHM) پیک پراش و زاویه پراش براگ است. TC (ضریب بافت) با توجه به معادله زیر ارزیابی شد [۱۲]:

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}}{I_0(hkl)} \frac{1}{\sum \frac{I_{(hkl)}}{I_0(hkl)}} \quad (2)$$

که، I شدت اندازه‌گیری شده،  $I_0$  شدت استاندارد و N تعداد پیک است. همچنین نانوکرنش از رابطه زیر بدست آمده است [۲۰-۲۲]:

$$\epsilon = (d-d_0)/d_0 \quad (3)$$

جایی که d و  $d_0$  فاصله بین صفحات نمونه مورد نظر و یک نمونه استاندارد اکسید روی (با ارجاع به کارت JCPDS شماره: ۱۴۵۱-۳۶) است.

بررسی ریخت‌شناسی سطح، برآورد اندازه دانه‌ها و زمختی سطح، با کمک آنالیز سطح میکروسکوپ نیروی اتمی (Auto probe PC، Park Scientific Instrument، USA) انجام شد.

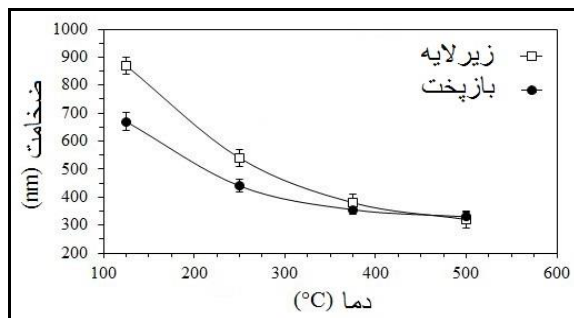
بررسی عملکرد سنجش گاز نمونه‌ها در یک محفظه آزمایشگاهی تحت کنترل دما و رطوبت انجام گرفت. برای

لازم بذکر است که فرآیند بازپخت یک روش مهم برای بهتر شدن ویژگی‌های مختلف نانولایه‌ها است که با اصلاح نانو ساختار، فاز و ریخت‌شناسی سطح همراه می‌باشد و گزارش‌های زیادی در مورد ارتباط بین عملکرد حسگری نانولایه‌ها با دمای بازپخت، زمان، محیط و شیب گرمایی ارائه شده است [۱۷-۱۹].

## ۲- فعالیت‌های تجربی

فرآیند ساخت ابتدا با آماده‌سازی محلول شروع شد. همه مواد اولیه مورد استفاده مخصوص کارهای تحقیقاتی بوده و از درجه خلوص بالایی برخوردار بودند. محلول افشانه با حل کردن و هم زدن مداوم مقدار مورد نیاز دی هیدرات روی (۰/۱ مولار، سیکما آلدریج، ساخت ایالات متحده آمریکا، خلوص ۹۹٪) و هگزا هیدرات نیترا ت منیزیم (۰/۰۰۵ مولار، شرکت مرک، ایالات متحده آمریکا، خلوص ۹۹٪) در ۵۰ ml آب دیونیزه و به مدت ۱ ساعت بدست آمد. برای انباشت نانولایه‌های اکسید روی آلاییده شده بوسیله منیزیم بر روی زیرلایه از یک دستگاه انباشت افشانه‌ای دست‌ساز استفاده شد [۱۶]. زیرلایه‌ها همه از جنس شیشه (به ابعاد  $1 \times 1 \times 15$  cm) از قبل تمیز کاری شدند. فاصله بین افشانه و زیرلایه افشانه و دمای زیرلایه به ترتیب ۰/۵ ml و  $125^\circ\text{C}$  بود. چگونگی آماده‌سازی و تهیه محلول افشانه و زیرلایه‌ها و همچنین دستگاه انباشت در کارهای پیشین، به وضوح بیان شده است [۱۵، ۱۶]. نمونه‌ها پس از انباشت، در یک کوره لوله‌ای افقی (1200-30/6, T.H, Exciton، ایران، مجهز به کنترل کننده دما و قابل برنامه‌ریزی Shinko-PCD33A) در دماهای مختلف (۱۲۵، ۲۵۰، ۳۷۵ و  $500^\circ\text{C}$ ) تحت جریان گاز اکسیژن  $3 \text{ cm}^3$  در دقیقه (sccm) به مدت ۶۰ دقیقه، بازپخت شدند.

ویژگی‌های نانولایه‌های اکسید روی آلاییده شده بوسیله منیزیم بعد از بازپخت در کوره، در دماهای مختلف، با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ نیروی



شکل ۱: نمودار ضخامت نمونه (nm) در دماهای مختلف (°C) (□): مقادیر ضخامت نانولایه‌های اکسید روی آلاینده شده بوسیله منیزیم در دماهای مختلف بازپخت، (●): مقادیر ضخامت نمونه‌های ZnO آلاینده شده بوسیله منیزیم در دماهای مختلف زیر لایه به [۱۳].

شکل ۲ نمودارهای XRD از نانولایه‌های اکسید روی آلاینده شده بوسیله منیزیم را بعد از بازپخت در دماهای مختلف نشان می‌دهد. همچنین، داده‌های عددی این نتایج در جدول ۱ آمده است. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، پنج خط پراکندگی وجود دارد که به جهت‌های بلوری (۱۰۰) ZnO، (۰۰۲) ZnO، (۱۰۱) ZnO، (۱۱۰) ZnO و (۱۰۳) ZnO مربوط می‌شود؛ می‌توان تمام نمونه‌ها را با ارجاع به JCPDS شماره ۱۴۵۱-۳۶ پیدا کرد. همچنین، نمودارها ساختار شش ضلعی و چند کریستالی نانولایه‌ها را تایید می‌کند. بررسی موقعیت خطوط پراش (پیک‌ها) در نمونه‌های مختلف (ستون ۴ جدول ۱) نشان می‌دهد که محل خطوط پراش برای نمونه‌های بازپخت شده نسبت به نانولایه اکسید روی آلاینده نشده، برای زاویه‌های بیشتر بالاتر رفته است. این می‌تواند به علت تغییر در فاصله بین اتمی و از کوچکتر شدن سلول واحد نتیجه شود که مستقیماً بر تغییر محل زوایای قله‌ها اثر می‌گذارد [۱۵].

همان‌طور که در بخش دوم مقاله به آن اشاره شد، اندازه بلورک D (معادله ۱)، ضریب بافت TC (معادله ۲) و نانوکرنش (معادله ۳) با استفاده از داده‌های XRD محاسبه شدند.

این منظور، مقاومت الکتریکی نانولایه‌ها در هوا و در حضور گاز آمونیاک در دمای اتاق (RT) و رطوبت نسبی ۸۰٪ اندازه‌گیری شد. تغییر رطوبت نسبی (RH) در مدت اندازه‌گیری ۲٪ بود. مقدار RH مذکور (۸۰ درصد) به این دلیل انتخاب شده است که RH بازدم انسان، نزدیک به این مقدار است [۱۲].

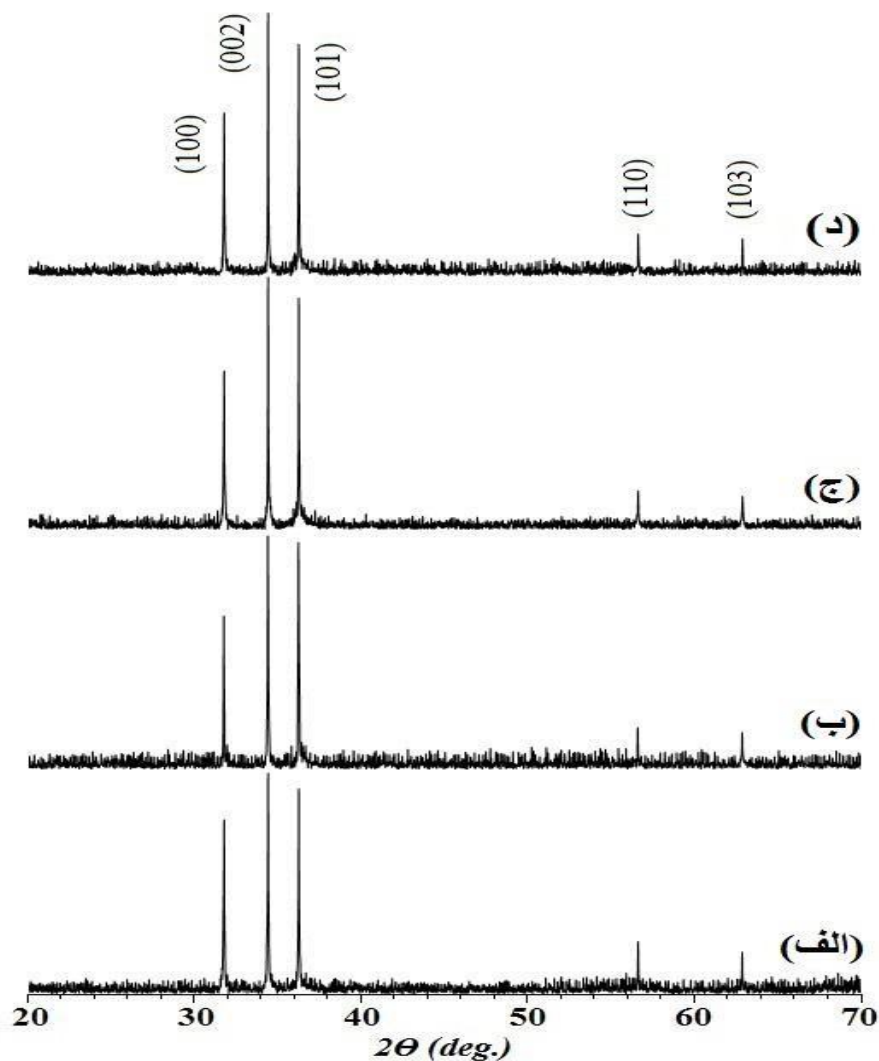
پاسخ به گاز، به صورت نسبت مقاومت الکتریکی در هوا (Ra) به مقاومت الکتریکی در مخلوط گاز و هوا (Rg) و به صورت زیر تعریف می‌شود [۲۳]:

$$S = R_g/R_a \quad (۴)$$

زمان پاسخ و بازیابی نیز به صورت مدت زمانی که توسط حسگر گرفته می‌شود تا در یک مرحله کاری و پس از اشیاع آن (یا یک بار روشن و خاموش کردن گاز هدف) خروجی ۹۰ درصد بدهد تعریف می‌شود. روش محاسبه غلظت و حجم گاز تزریق شده در جاهای دیگر یافت می‌شود [۲۴].

### ۳- نتایج و بحث

مقادیر ضخامت نانولایه‌های نازک اکسید روی آلاینده شده بوسیله منیزیم به عنوان تابعی از دمای بازپخت در شکل ۱ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود ضخامت نانولایه‌ها با افزایش دمای بازپخت کاهش می‌یابد و از ۶۷۰ nm در دمای ۱۲۵ °C به مقدار ۳۹۰ nm در ۵۰۰ °C می‌رسد. این کاهش ضخامت ممکن است به دلیل تجزیه حرارتی ناقص قطرات افشانه و یا دوباره تبخیر شدن مواد اولیه در طول فرآیند بازپخت باشد. مقایسه این نتایج و مقادیر بدست آمده از پژوهش قبلی [۱۶] نشان می‌دهد که ضخامت نمونه‌های بازپخت شده نسبت به آن‌هایی که در همان دماها انباشت شدند (منحنی بالایی در شکل ۱)، مقادیر کمتری دارند.



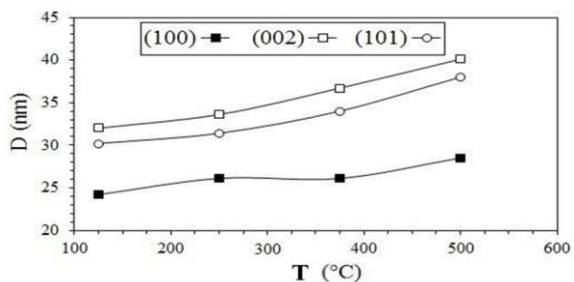
شکل ۲: طیف‌های پراش پرتو X نانولایه‌های اکسید روی آلائیده شده بوسیله منیزیم و بازپخت شده در دماهای مختلف، الف) دمای ۱۲۵ °C، ب) ۲۵۰ °C، ج) ۳۷۵ °C و د) ۵۰۰ °C.

نیز مشخص است که افزایش دمای بازپخت منجر به افزایش اندازه بلورک می‌شود. این رفتارها را می‌توان به این واقعیت نسبت داد که با افزایش دمای بازپخت، تحرک پذیری و درهم آمیختگی به علت بیشتر شدن انتشار افزایش می‌یابد که به نوبه خود باعث کاهش نقایص می‌شود و بلورینگی و اندازه آن را افزایش می‌دهد و مضاف بر آن انرژی و شرایط لازم برای رشد مربوط به جهت گیری ترجیحی را فراهم می‌کند.

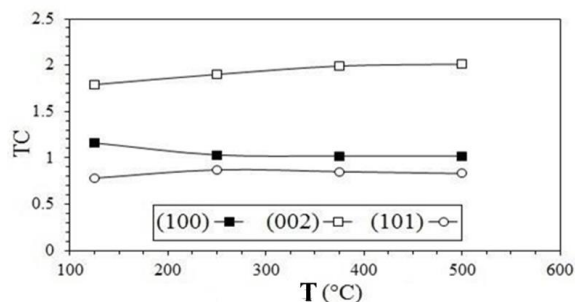
ضریب بافت و اندازه بلورک مربوط به همه نمونه‌ها با توجه به خطوط اصلی پراش  $ZnO(110)$ ،  $ZnO(002)$  و  $(110)$  به صورت تابعی از دمای بازپخت، به ترتیب در نمودارهای شکل‌های ۳ و ۴ رسم و نشان داده شده است. می‌توان مشاهده کرد که صفحه  $(002)$  جهت ترجیحی بلوری در نمونه‌ها است (شکل ۳) و با افزایش دمای بازپخت، ضریب بافت جهت بلوری  $(002)$  افزایش می‌یابد. در شکل ۴

جدول ۱: نتایج تحلیل پراش پرتو X.

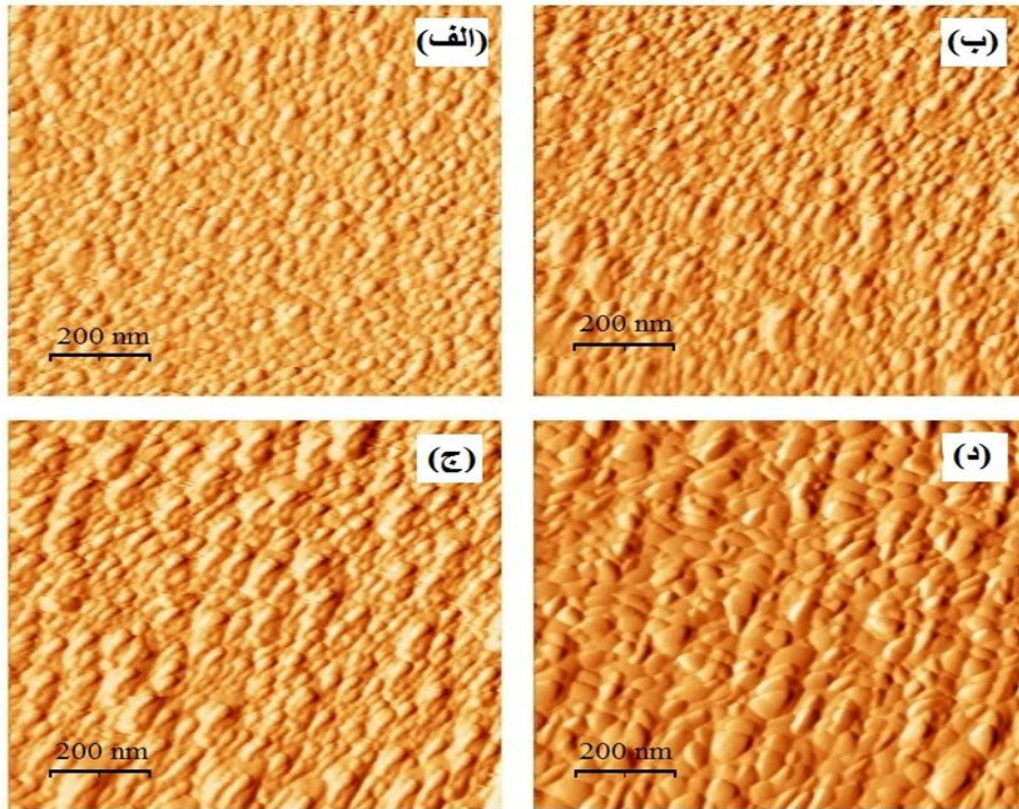
$E \times 10^{-5}$	D (Å)	I (a.u.)	FWHM 2θ (deg.)	2θ (deg.)	(hkl)	دمای زیرلایه (°C)	نمونه
-۱۲۱/۸	۲/۸۱۰۸۶	۱۶۵	۰/۴۱۴	۳۱/۸۱	(۱۰۰)	۱۲۵	I
-۷۸/۷	۲/۶۰۱۲۶	۲۱۰	۰/۳۳۶	۳۴/۴۵	(۰۰۲)		
-۹۸/۵	۲/۴۷۳۴۸	۱۹۵	۰/۳۵۴	۳۶/۲۹	(۱۰۱)		
-۴۳/۰	۱/۶۲۴۰۱	۵۰	۰/۴۷۴	۵۶/۶۳	(۱۱۰)		
-۳۷/۲	۱/۴۷۶۵۷	۴۰	۰/۴۹۴	۶۲/۸۹	(۱۰۳)		
-۱۸۲/۹	۲/۸۰۹۱۴	۱۴۵	۰/۳۹۴	۳۱/۸۳	(۱۰۰)	۲۵۰	II
-۱۳۴/۸	۲/۵۹۹۸۰	۲۲۰	۰/۳۱۸	۳۴/۴۷	(۰۰۲)		
-۱۵۱/۸	۲/۴۷۲۱۶	۲۱۵	۰/۳۴۴	۳۶/۳۱	(۱۰۱)		
-۷۵/۷	۱/۶۲۳۴۸	۴۰	۰/۴۵۴	۵۶/۶۵	(۱۱۰)		
-۶۵/۶	۱/۴۷۶۱۵	۳۵	۰/۴۷۴	۶۲/۹۲	(۱۰۳)		
-۱۸۲/۹	۲/۸۰۹۱۴	۱۵۰	۰/۳۹۴	۳۱/۸۳	(۱۰۰)	۳۷۵	III
-۱۳۴/۸	۲/۵۹۹۸۰	۲۴۰	۰/۲۸۸	۳۴/۴۷	(۰۰۲)		
-۱۵۱/۸	۲/۴۷۲۱۶	۲۲۰	۰/۳۱۶	۳۶/۳۱	(۱۰۱)		
-۷۵/۷	۱/۶۲۳۴۸	۳۷	۰/۴۳۴	۵۶/۶۵	(۱۱۰)		
-۶۵/۶	۱/۴۷۶۱۵	۳۲	۰/۴۳۴	۶۲/۹۱	(۱۰۳)		
-۲۴۴/۱	۲/۸۰۷۴۲	۱۵۵	۰/۳۶۸	۳۱/۸۵	(۱۰۰)	۵۰۰	IV
-۱۹۱/۲	۲/۵۹۸۳۳	۲۵۰	۰/۲۵۲	۳۴/۴۹	(۰۰۲)		
-۲۰۴/۷	۲/۴۷۰۸۵	۲۲۰	۰/۲۷۸	۳۶/۳۳	(۱۰۱)		
-۷۵/۷	۱/۶۲۳۴۸	۴۰	۰/۳۹۸	۵۶/۶۵	(۱۱۰)		
-۶۵/۶	۱/۴۷۶۱۵	۳۵	۰/۴۱۴	۶۲/۹۱	(۱۰۳)		



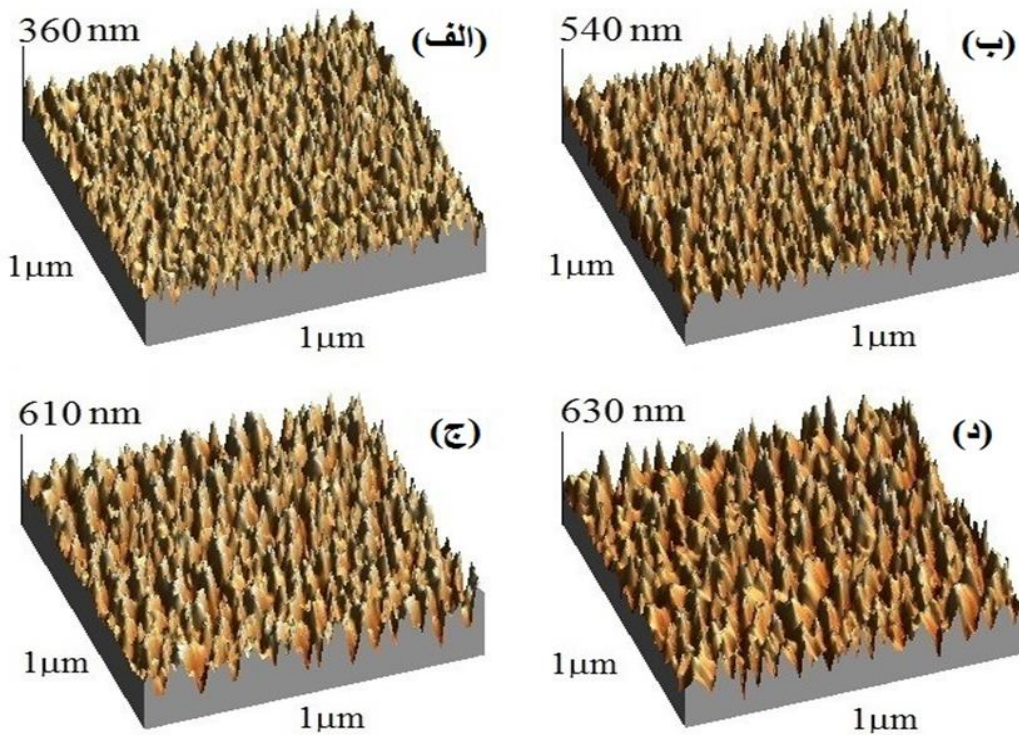
شکل ۲: اندازه بلورکها (D) برای خطوط اصلی پراش نانولایه‌های اکسید روی آلاییده شده بوسیله منیزیم و بازپخت شده در دماهای مختلف.



شکل ۳: ضریب بافت (TC) برای خطوط اصلی پراش نانولایه‌های اکسید روی آلاییده شده بوسیله منیزیم و بازپخت شده در دماهای مختلف.

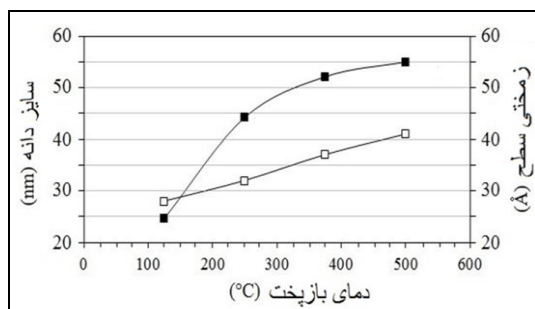


شکل ۵: تصاویر دو بعدی AFM نانولایه‌های اکسید روی آلاییده شده بوسیله منیزیم و بازپخت شده در دماهای مختلف، الف) ۱۲۵ °C، ب) ۲۵۰ °C، ج) ۳۷۵ °C و د) ۵۰۰ °C.



شکل ۶: تصاویر سه بعدی AFM نانولایه‌های اکسید روی آلاییده شده بوسیله منیزیم و بازپخت شده در دماهای مختلف، الف) ۱۲۵ °C، ب) ۲۵۰ °C، ج) ۳۷۵ °C و د) ۵۰۰ °C.

نمونه‌ها در معرض غلظت‌های مختلف گاز آمونیاک (۱، ۵، ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ ppm) در دمای اتاق با رطوبت نسبی ۸۰٪ قرار گرفتند. شکل ۸ منحنی‌های مقاومت در برابر زمان نانولایه‌های اکسید روی آلاییده شده بوسیله منیزیم را بعد از بازپخت در دماهای مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود (در همه نمودارهای الف، ب، ج و د از شکل ۸)، هنگامی که نمونه‌ها در معرض گاز آمونیاک قرار گرفتند، کاهش شدید در مقاومت نانولایه از خط اصلی مشاهده می‌شود که به علت برهمکنش بین اکسیژن جذب شده سطح و طبیعت کاهندگی گاز آمونیاک می‌باشد. شرح کامل تر برهمکنش سطح نانولایه و گاز آمونیاک را می‌توان در کارهای دیگر پیدا کرد [۱۴، ۱۶، ۲۶]. از تغییر مقاومت نانولایه در هوا ( $R_a$ ) و گاز آمونیاک ( $R_g$ )، پاسخ با استفاده از معادله (۴) محاسبه می‌شود. از روی داده‌های بدست آمده از منحنی‌های شکل ۸ می‌توان پاسخ، زمان پاسخ و زمان بازیابی را برای غلظت‌های مختلف گاز آمونیاک (از ۱ تا ۱۰۰ ppm) بدست آورد که در نمودارهای شکل ۹ (الف، ب و ج) نشان داده شده است.



شکل ۷: □ سایز دانه و ● زخمی سطح نانولایه‌های اکسید روی آلاییده شده بوسیله منیزیم و بازپخت شده در دماهای مختلف.

می‌توان مشاهده کرد که افزایش دمای بازپخت از ۱۲۵ تا ۵۰۰ °C حساسیت نانولایه‌های اکسید روی آلاییده شده بوسیله منیزیم را افزایش می‌دهد به طوری که در بالاترین دما، بیشترین پاسخ به گاز وجود دارد (۹-الف). گزارش‌های زیادی وجود دارد مبنی بر اینکه حساسیت حسگرهای گاز نیمه‌هادی اکسید فلزی (MOS) به عوامل ساختاری مانند

مقادیر  $\varepsilon$  حاصل از موقعیت خطوط پراش برای تمام نمونه‌ها در ستون ۸ جدول ۱ آمده است. نتایج نشان می‌دهد که کرنش برای همه نمونه‌ها تراکمی است که این را می‌توان از شعاع یونی کوچکتر  $Mg^{2+}$  (۵۷ ppm) در مقایسه با  $Zn^{2+}$  (۶۰ ppm) نتیجه‌گیری کرد [۲۵].

تصاویر دو و سه بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی از نانولایه‌های اکسید روی آلاییده شده بوسیله منیزیم و بازپخت شده در دماهای مختلف، به ترتیب در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود (۵-الف و ۶-الف) که نمونه بازپخت شده در پایین‌ترین دما (۱۲۵ °C) ساختار دانه‌ای با توزیع تقریباً یکسان در اندازه دانه‌ها را نشان می‌دهد. با بیشتر شدن دمای بازپخت (۲۵۰ و ۳۷۵ °C)، به نظر می‌رسد که دانه‌ها به یکدیگر متصل شده و بزرگتر می‌شوند (۵-ب، ۵-ج، ۶-ب و ۶-ج)؛ به طوری که سطح نمونه، به صورت ساختاری مخلوطی از دانه‌های بزرگ و کوچک با مقادیر بیشتر زخمی سطح، دیده می‌شود. اما، در بالاترین درجه حرارت (۵۰۰ °C)، نانولایه به شکل گرد و دانه‌های بزرگتر است (۵-د و ۶-د) که می‌تواند در اثر افزایش پخش (همان‌طور که در بالا ذکر شد) نتیجه‌گیری شود. لازم بذکر است که در آثار منتشر شده قبلی [۱۴-۱۱] که از روش افشانه حرارتی برای انباشت نانولایه‌های اکسید روی آلایش یافته از فلزات مختلف استفاده شده؛ نیز ساختار دانه‌ای گزارش شده است.

رسم نمودار اندازه دانه و زخمی سطح نمونه‌ها در دماهای مختلف بازپخت نمونه منتخب از روی کد J Microvision تصاویر دو بعدی بدست آمده از AFM انجام شد که در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است با افزایش دمای بازپخت اندازه دانه‌ها بزرگتر و سطح زخمی‌تر شده است به طوری که در بالاترین دمای بازپخت، بیشترین زخمی سطح و بزرگترین مقدار برای اندازه دانه‌ها در همه نمونه‌ها وجود دارد.

به منظور مطالعه خواص حسگری گاز نانولایه‌های اکسید روی آلاییده به منیزیم، پس از بازپخت در دماهای مختلف،

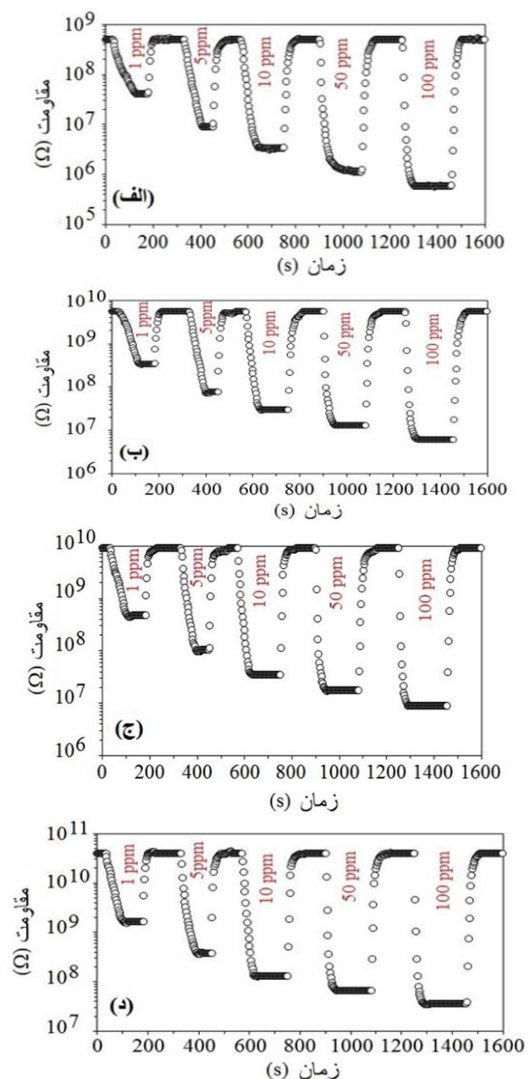


با توجه به شکل های ۹-ب و ۹-ج کمترین زمان پاسخ، ۱۵ s مربوط به نمونه منتخب، بازپخت شده در بالاترین دما نسبت به ۱۰۰ ppm آمونیاک و زمان بازیابی نمونه فوق ۲۱ s است؛ با توجه به زمان پاسخ و بازیابی سایر نمونه ها نسبت به غلظت های مختلف گاز آمونیاک، می توان گفت نانولایه بازپخت شده در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  نمونه ای مناسب برای ساخت حسگر تحلیل بازدم می باشد.

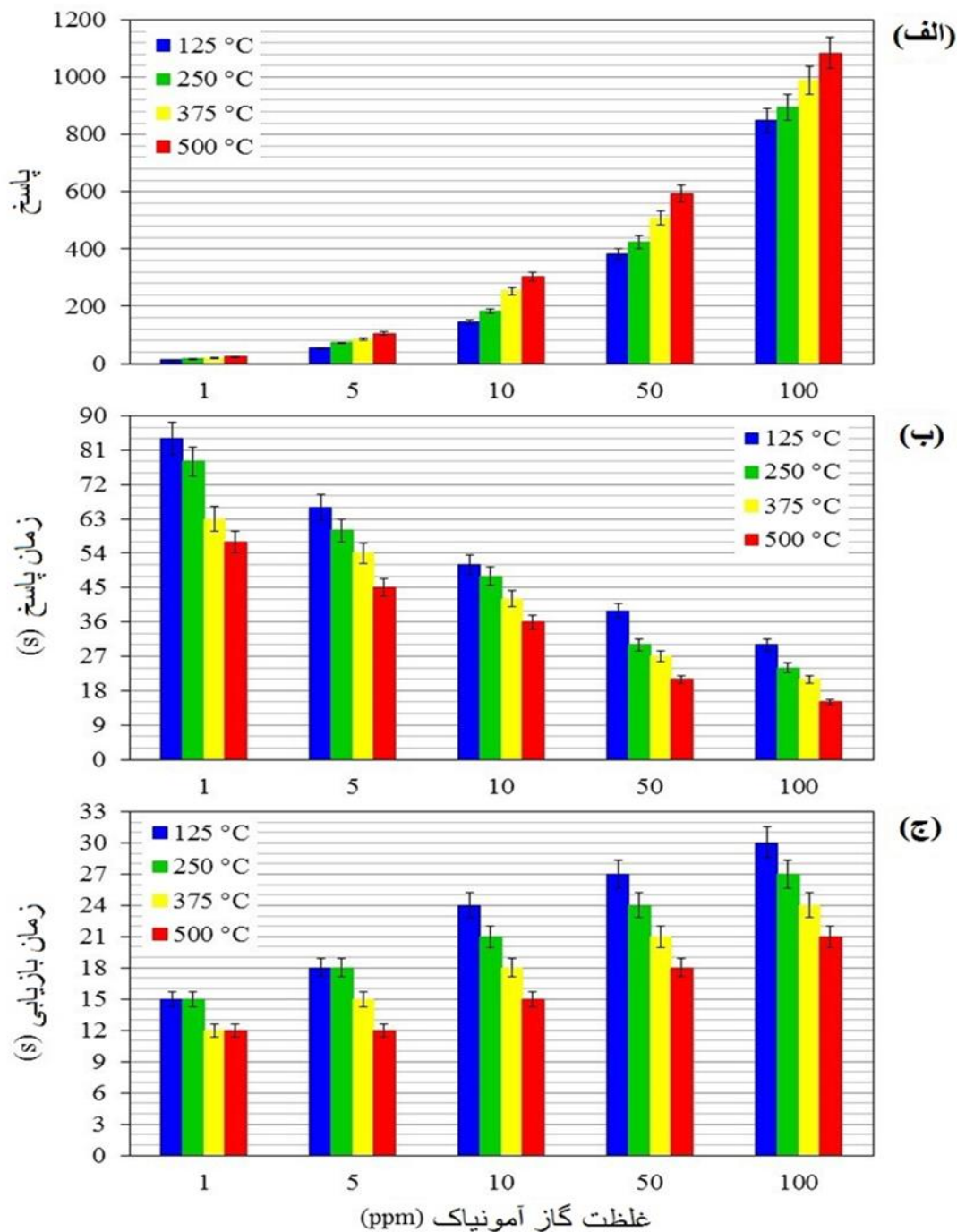
برای بررسی انتخاب گری نمونه ها به عنوان حسگر تحلیل بازدم، نانولایه اکسید روی آلاینده شده بوسیله منیزیم بازپخت شده در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  (نمونه ای که بهترین حساسیت را در (شکل ۹-الف) نشان داد) در معرض ۱۰۰ ppm از گازها و بخارات مختلف مانند استون، استالئید، اتانول، فرمالدئید و تولوئن قرار داده شد. دلیل انتخاب گازها و بخارات ذکر شده این واقعیت است که آنها ممکن است در بازدم تنفس انسان یافت شوند. انتخابگری یک حسگر، به صورت پاسخ حسگر به یک شی خاص تقسیم بر پاسخ گاز به اشیاء دیگر و  $K = S_A/S_B$  تعریف می شود [۱۸]. که  $S_A$  و  $S_B$  پاسخ های یک حسگر به گاز مورد نظر (گاز A) و پاسخ به یک گاز تداخلی (گاز B) است. این نتایج در شکل ۱۰ نشان داده شده است. مشاهده می شود که نمونه مورد نظر انتخابگری ۹ تا ۲۵ برابر را برای آمونیاک نسبت به سایر گازها و بخارات نشان می دهد (شکل ۱۰) که برای یک دستگاه تحلیل بازدم بسیار ارزشمند است.

با مرور کلی بر عملکرد حسگری نمونه های آماده شده در این پژوهش و کار قبلی مان [۱۶] می توان نتیجه گرفت که نانولایه های بازپخت شده اکسید روی در دمای خاص حساسیت بیشتری را نسبت به نمونه های انباشت شده در درجه حرارت های مختلف، از خود نشان می دهند. این بهبود عملکرد حسگری می تواند این گونه توضیح داده شود؛ به خوبی شناخته شده است که مولکول های اکسیژن جذب شده روی سطح نانولایه، نقش مهمی در رفتار حسگری یک حسگر گاز MOS بازی می کند.

بلورینگی، اندازه دانه یا مرزدانه، زمختی سطح، ضخامت نانولایه، چگالی، تخلخل و سطح موثر، وابسته است [۱۹، ۲۷]. بر طبق انتشارات قبل، افزایش بلورینگی، زمختی سطح، تخلخل و مساحت سطح موثر و کاهش ضخامت نانولایه، اثرهای مثبت بر حساسیت MOSها دارد. در مورد نمونه های آماده شده، به نظر می رسد که بلورینگی، ضخامت نانولایه و زمختی سطح نقش های حیاتی ایفا می کنند.



شکل ۸: منحنی های مقاومت نسبت به زمان نانولایه های اکسید روی آلاینده شده بوسیله منیزیم و بازپخت شده در دماهای مختلف در حضور غلظت های متفاوت گاز آمونیاک (دمای عملیاتی: دمای محیط و رطوبت نسبی ۸۰ درصد)، (الف) ۱۲۵، (ب) ۲۵۰، (ج) ۳۲۵ و (د)  $500^{\circ}\text{C}$ .



شکل ۹: (الف) پاسخ، (ب) زمان پاسخ و (ج) زمان بازیابی نانولایه‌های اکسید روی آلاینده شده بوسیله منیزیم و بازپخت شده در دماهای مختلف، در حضور غلظت‌های متفاوت گاز آمونیاک (دمای عملیاتی: دمای محیط و رطوبت نسبی ۸۰٪).

شدن اتم‌های اکسیژن به دام افتاده در لایه می‌شود که در نتیجه آن کاهش مقاومت الکتریکی را داریم. به نظر می‌رسد که بهبود عملکرد حسگری نمونه‌های بازپخت شده می‌تواند تحت تاثیر نوع و مقدار اکسیژن جذب شده بر روی سطح نانولایه در طول فرآیند بازپخت، باشد.

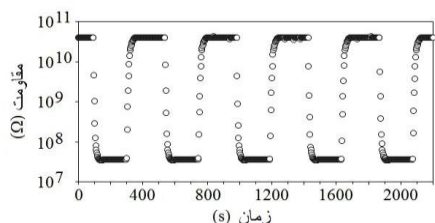
آنها الکترون‌ها را از باند هدایت نمونه می‌گیرند و لایه تخلیه تشکیل می‌شود که به نوبه خود سبب افزایش مقاومت الکتریکی می‌شود. هنگامی که نمونه در معرض گازهای کاهنده مانند آمونیاک قرار می‌گیرد، مولکول‌های گاز بر روی سطح نانولایه جذب شیمیایی می‌شوند و منجر به آزاد

جدول ۲: نتایج گزارش شده خواص حسگری گاز آمونیاک مواد مختلف.

مرجع	زمان بازیابی (s)	زمان پاسخ (s)	پاسخ	غلظت گاز (ppm)	دمای عملیاتی (°C)	ساختار	ماده
[۲۸]	۱۰۵	۱۱۰	۳/۴۸ <sup>a</sup>	۱۰۰	دمای اتاق	لایه نازک	Co-doped ZnO
[۲۹]	۲۰	۱۳	۲۹/۵ <sup>b</sup>	۱۰	۱۵۰	لایه ضخیم	Ag/ZnO composite
[۳۰]	۱۵	۵	۲۸/۵ <sup>b</sup>	۱۰۰	۱۵۰	لایه ضخیم	Mn-doped ZnO
[۱۳]	-	-	۱/۷ <sup>c</sup>	۵۰۰	۴۰۰	لایه نازک	Na-doped ZnO
[۳۱]	۷۵	۲۵	۱۳/۷ <sup>d</sup>	۳۰۰	دمای اتاق	لایه ضخیم	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -activated ZnO
[۱۱]	۲۸	۳۴	۷۹۶ <sup>a</sup>	۱۰۰	دمای اتاق	لایه نازک	Mg-doped ZnO
[۳۲]	۴۱۸	۲۲	۲۸ <sup>b</sup>	۱۰۰	دمای اتاق	لایه نازک	CSA doped polyaniline-ZnO nanocomposite
[۳۵]	۱۴	۴۶	۵ <sup>a</sup>	۷۵۰	دمای اتاق	لایه نازک	Ni-doped ZnO
[۱۲]	-	-	۵ <sup>b</sup>	۱۰۰	۳۰۰	لایه نازک	Cd-doped ZnO
[۱۴]	۱۲	۳۰	۲۶۶۷ <sup>a</sup>	۵۰	دمای اتاق	لایه نازک	Cu-doped ZnO
[۱۰]	۲۵	۲۰	۳۲۳ <sup>a</sup>	۲۵	دمای اتاق	لایه نازک	ZnO
[۳۳]	۳۰	۵۰	۳۹ <sup>a</sup>	۲۰۰	دمای اتاق	لایه نازک	WO <sub>3</sub>
[۳۴]	-	-	۱/۴۲ <sup>b</sup>	۵۰۰	۲۰۰	لایه نازک	ZnS
[۱۶]	۲۴	۲۷	۹۲۰ <sup>a</sup>	۱۰۰	دمای اتاق	لایه نازک	Mg-doped ZnO
تحقیق حاضر	۲۱	۱۵	۱۰۸۴ <sup>a</sup>	۱۰۰	دمای اتاق	لایه نازک	Mg-doped ZnO
	۱۲	۵۷	۲۴ <sup>a</sup>	۱			

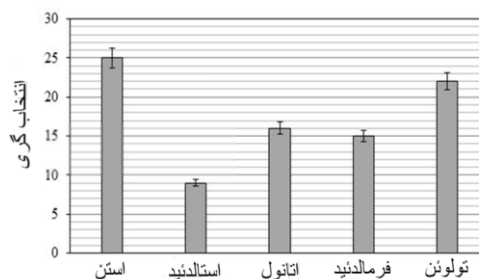
a:  $R_{air}/R_{gas}$ ; b:  $\frac{(R_{air}-R_{gas})}{R_{air}} \times 100$ ; c:  $Z_{air}/Z_{gas}$ ; d:  $\frac{G_g-G_a}{G_a}$

نانولایه اکسید روی آلائیده شده بوسیله منیزیم بعد از بازپخت در دمای ۵۰۰ °C در یک دوره زمانی شش ماهه مورد سنجش قرار گرفت. نمودار مقاومت الکتریکی (پاسخ) نمونه نسبت به گاز آمونیاک ۱۰۰ ppm در دمای اتاق و رطوبت نسبی ۸۰٪ به صورت تابعی از زمان، نوسانات ناچیزی را در دوره زمانی شش ماه از خود نشان داد. شکل ۱۱ پاسخ نانولایه نسبت به ۱۰۰ ppm گاز آمونیاک را در شرایط ذکر شده برای پنج مرحله تکرار، نشان می‌دهد.



شکل ۱۱: منحنی مقاومت نسبت به زمان نانولایه اکسید روی آلائیده شده بوسیله منیزیم و بازپخت شده در دمای ۵۰۰ °C، در حضور ۱۰۰ ppm آمونیاک (دمای عملیاتی: دمای محیط و رطوبت نسبی ۸۰٪).

علاوه بر این، افزایش زخمی سطح نمونه‌های بازپخت شده، مساحت سطح موثر بیشتری را برای جذب مولکول‌های گاز فراهم می‌کند که همین باعث افزایش حساسیت و کاهش زمان پاسخ می‌شود. علاوه بر این، لازم بذکر است که نمونه‌های بازپخت شده مقاومت الکتریکی و بلورینگی بیشتری را نسبت به نمونه‌هایی که در دماهای مختلف انباشت شدند، نشان می‌دهند. برای بررسی اطمینان‌پذیری نمونه، پاسخ



شکل ۱۰: انتخابگری گاز آمونیاک (۱۰۰ ppm) نانولایه اکسید روی آلائیده شده بوسیله منیزیم و بازپخت شده در دمای ۵۰۰ °C (دمای عملیاتی: دمای محیط و رطوبت نسبی ۸۰٪).

## مراجع

- [1] A.T. Guntner, M. Righettoni, S.E. Pratsinis, *Sensors Actuators B Chemistry*, **223**, 2016, 266.
- [2] R. Yoo, Y. Park, H. Jung, H.J. Rim, S. Cho, H.S. Lee, W. Lee, *Journal of Alloys and Compound*, **803**, 2019, 135.
- [3] A. Staerz, U. Weimar, N. Barsan, *Sensors*, **16**, 2016, 1815.
- [4] C. Natale, R. Paollesse, E. Martinelli, R. Capuano, *Analytica Chimica Acta*, **24**, 2014, 1.
- [5] M. Righettoni, A. Amann, *Materials Today*, **18**, 2015, 163.
- [6] G.H. Mhlongo, D.E. Motaung, F.R. Cummings, H.C. Swart, S.S. Ray, *Scientific Reports*, **9**, 2019, 9881.
- [7] C. Imawan, F. Solzbacher, H. Steffes, E. Obermeier, *Sensors Actuators B Chem*, **64**, 2000, 193.
- [8] S. Wang, F. Jia, X. Wang, L. Hu, Y. Sun, G. Yin, T. Zhou, Z. Feng, P. Kumar, B. Liu, *ACS Omega*, **10**, 2020, 5209.
- [9] Y. Zheng, M. Li, X. Wen, *Molecules*, **25**, 2020, 1899.
- [10] G.K. Mani, J.B.B. Rayappan, *Sensors Actuators B Chemistry*, **183**, 2013, 459.
- [11] A.J. Kulandaisamy, J.R. Reddy, P. Srinivasan, K.J. Babu, G.K. Mani, P. Shankar, J.B.B. Rayappan, *Journal of Alloys and Compounds*, **688**, 2016, 422.
- [12] N.L. Tarwal, A.R. Patil, N.S. Harale, A.V. Rajgure, S.S. Suryavanshi, W.R. Bae, P.S. Patil, J.H. Kim, J.H. Jang, *Journal of Alloys and Compounds*, **598**, 2014, 282.
- [13] R. Mariappan, V. Ponnuswamy, R. Suresh, P. Suresh, V. Chandra-Bose, M. Ragavendar, *Journal of Alloys and Compounds*, **582**, 2014, 387.
- [14] G.K. Mani, J.B.B. Rayappan, *Journal of Alloys and Compounds*, **582**, 2014, 414.
- [15] S. Goudarzi, K. Khojier, *AIP Conference Proceedings*, **1920**, 2018.
- [16] S. Goudarzi, K. Khojier, *Journal of Applied Physics A*, **124**, 2018, 601.
- [17] K. Khojier, H. Savaloni, *Journal of Electric Materials*, **44**, 2015, 3458.
- [18] S. Zolghadr, K. Khojier, S. Kimiagar, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **54**, 2016, 6.
- [19] K. Khojier, H. Savaloni, N. Habashi, M.H. Sadi, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **41**, 2016, 177.
- [20] B.E. Warren, *X-ray Diffraction*, Addison Wesley Publishing Co., London, 1969.
- [21] F.H. Chung, D.K. Smith, *Industrial Applications of X-Ray Diffraction Patterns*, (Marcel Dekker Publisher, New York, 1999).
- [22] K. Khojier, H. Savaloni, Z. Ashkabus, N.Z. Dehnavi, *Applied Surface Science*, **284**, 2013, 489.
- [23] B. Fruhberger, N. Stirling, F.G. Grillo, S. Ma, D. Ruthven, R.J. Lad, *Sensors Actuators B, Chemical*, **76**, 2001, 226.
- [24] S. Luo, Y. Shen, Z. Wu, M. Cao, F. Gu, L. Wang, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **41**, 2016, 535.
- [25] J.H. Li, Y.C. Liu, C.L. Shaob, X.T. Zhang, *Journal of Colloid and Interface Science*, **283**, 2005, 513.
- [26] D.R. Patil, L.A. Patil, *Sensors Actuators B*, **126**, 2007, 368.
- [27] K. Khojier, H. Savaloni, S. Zolghadr, *Applied Surface Science*, **320**, 2014, 315.
- [28] G.K. Mani, J. Rayappan, *Materials Science and Engineering B*, **191**, 2015, 41.
- [29] R.S. Ganesh, M. Navaneethan, V.L. Patil, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchelvan, *Sensors Actuators B*, **255**, 2018, 672.
- [30] R.S. Ganesh, E. Durgadevi, M. Navaneethan, V.L. Patil, *Journal of Alloys and Compounds*, **721**, 2017, 182.
- [31] D.R. Patil, L.A. Patil, *Sensors Actuators B*, **126**, 2007, 368.
- [32] S.L. Patil, M.A. Chougule, *Measurement*, **45**, 2012, 243.
- [33] P.S. Grace, J.J. Devadasan, K. Jeyadheepan, *IOSR Journal of Applied Physics*, **3**, 2017, 52.
- [34] M.S. Shinde, S.S. Samanta, M.S. Sonawane, P.B. Ahirrao, R.S. Patil, *Journal of Nanotechnology and Advanced Materials*, **3**, 2015, 99.
- [35] G.K. Mani, J.B.B. Rayappan, *Applied Surface Science*, **311**, 2014, 405.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، نانولایه اکسید روی آلاییده شده بوسیله منیزیم، بعد از بازپخت در دمای  $500^{\circ}\text{C}$ ، قابلیت تکرار و اطمینان‌پذیری خوبی دارد. لیستی از نتایج ویژگی‌های سنجش گاز آمونیاک مواد مختلف نانو ساختاری از دیگر پژوهش‌ها و کار فعلی در جدول ۲ آمده است. مشاهده می‌شود که نانولایه ZnO آلاییده شده بوسیله منیزیم، پس از بازپخت در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  بهبود عملکرد حسگری قابل توجهی را در مقایسه با کارهای دیگران از خود نشان می‌دهد؛ در گزارش‌های قبل، نانولایه‌های اکسید روی آلاییده شده بوسیله منیزیم [۱۱] با پاسخ ۷۹۶، زمان پاسخ ۳۴ و بازیابی ۲۸ و نمونه آزمایش شده در کار قبلی ما [۱۶] پاسخ ۹۲۰، زمان پاسخ ۲۴ و زمان بازیابی ۲۷ را در مقابل ۱۰۰ ppm گاز آمونیاک نشان داده بودند؛ در حالیکه پاسخ به گاز در این پژوهش ۱۰۸۴ و زمان‌های پاسخ و بازیابی به ترتیب ۱۵ و ۲۱ بودند. این بهبود عملکرد حسگری نانولایه مورد نظر می‌تواند از مقاومت بالا، بلورینگی و زمختی سطح نانولایه که در طول فرآیند بازپخت حاصل می‌شود، نتیجه‌گیری شود.

## ۴- نتیجه‌گیری

عملکرد سنجش گاز آمونیاک نانولایه‌های اکسید روی آلاییده شده بوسیله منیزیم به عنوان تابعی از دمای بازپخت مورد مطالعه قرار گرفت. برای انباشت نمونه‌ها از روش افشانه حرارتی استفاده شد. ضخامت، ساختار بلوری و ریخت شناسی سطح با استفاده از پروفیل‌سنج، روش XRD و AFM تعیین شد و سپس خواص سنجش گاز نانولایه‌ها با استفاده از مقاومت‌سنجی نمونه‌ها در دمای اتاق و رطوبت ۸۰ انجام شد. نتایج نشان داد که افزایش دمای بازپخت در محدوده  $125^{\circ}\text{C}$  تا  $500^{\circ}\text{C}$ ، موجب بهبود حساسیت، به علت افزایش بلوری شدن، زمختی سطح و کاهش ضخامت نانولایه می‌شود. همچنین نتایج نشان دادند که نانولایه ZnO آلاییده شده بوسیله منیزیم و بازپخت شده در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  می‌تواند یک گزینه مناسب برای ردیابی آمونیاک به عنوان دستگاه تجزیه و تحلیل بازدم، به علت حساسیت خوب، انتخابگری و قابلیت اطمینان‌پذیری آن، در رطوبت نسبی بالا باشد.