

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک

گرایش حالت جامد

پایان نامه کارشناسی ارشد

عنوان:

سنتز نانو ساختارهای فریت جهت حسگر گازی

فاطمه ربیعی

استاد راهنما اول:

دکتر مرتضی ایزدی فرد

استاد راهنما دوم:

دکتر محمد ابراهیم قاضی

دی ماه ۱۳۹۲

تقدیم به

مقدس‌ترین واژه مادر لغت نامه دلم:

پدرم

کوهی استوار و حامی من در طول تمام زندگی

مادرم

سنگ صوری که الفبای زندگی به من آموخت

دو خواهر و برادرم

که وجودشان شادی بخش و صفایشان مایه آرامش من است.

سپاس خدای را که سخنوران، دستودن او بماند و شمارندگان، شمردن نعمت های او ندانند و کوشندگان، حق او را
 گزارش کردن نتوانند. و سلام و دورد بر محمد و خاندان پاک او و طاهران معصوم.
 بدون شک جایگاه و منزلت معلم، اجل از آن است که در مقام قدردانی از زحمات بی شائبه ی او، بازبان
 قاصر و دست ناتوان، چیزی بکاریم، اما حال، زمان آن فرارسیده که بر حسب وظیفه از زحمات استاید
 گرانقدرم جناب آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد و دکتر محمد ابراهیم قاضی که در کمال سع و صدر، با حسن خلق و
 فروتنی، از هیچ گلی در این عرصه بر من دریغ نکردند تا فراز و نشیب های این کار را پشت سر بگذارم، کمال تشکر را
 داشته باشم. خوشحالم که در مدت این کار در خدمت این دو بزرگوار بوده ام.
 از جناب آقای دکتر حسین عثقی و دکتر محمد باقر رحمانی که زحمت داورمی این پایان نامه را متقبل شدند، بسیار
 سپاس گزارم.

از دکتر سعید حسامی رئیس محترم دانشکده فزیک، آقای صفری، آقای عسکری و خانم عرب به خاطر کمک
 های بی دریغشان در مدت این دو سال و تمامی دوستانم که در آزمایشگاه نانو فزیک خطاتی را رغم زدن تا سختی ها و
 دشواری های کار فراموش شود، بسیار سپاسگزارم.

تعهد نامه

اینجانب **فاطمه ربیعی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه **سنتز نانوساختارهای فریت جهت حسگر گازی تحت راهنمایی دکتر مرتضی ایزدی فرد** متعهد می شوم

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ : ۱۳۹۲/۱۱/۱۳

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

* متن این صفحه نیز باید در ابتدای نسخه های تکثیر شده پایان نامه وجود داشته باشد .

چکیده

حسگر گازی نوعی مبدل است که مولکول های یک گاز را شناسایی و با توجه به نوع گاز و غلظت آن سیگنال الکتریکی تولید می کند. در میان حسگرهای گازی حالت جامد، حسگرهای ساخته شده بر پایه ی نیمه رساناها به دلیل ارزان بودن، اندازه کوچک، کاربرد آسان و پایداری مناسب نقش عمده ای را در شناسایی انواع گازها ایفا می کنند. تحقیقات در سال های اخیر نشان داده است که فریت ها نیز می توانند مواد مناسبی برای حسگرهای گازی نیمرسانا باشند. فریت نیکل یکی از نیمرساناهای اکسید فلزی است که به عنوان حسگر گازی مورد استفاده قرار گرفته است. در این تحقیق ابتدا نانو ساختارهای فریت نیکل آلاینده با کبالت به روش خود احتراقی میکروویو سنتز شدند. برای بررسی خواص ساختاری و آنالیز سطحی نمونه ها از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) استفاده شد. طیف پراش اشعه ایکس تشکیل فاز اسپینلی نمونه ها را تایید کرد. در این کار همچنین تاثیر پارامترهای مختلفی مانند دمای بازپخت و اثر آلاینش ناخالصی کبالت و غلت های مختلف گاز استون بر ساختار نمونه ها و مورفولوژی سطح که در پاسخ حسگرهای گازی نیز موثرند، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که حساسیت همه ی نمونه ها با انجام عملیات بازپخت کاهش می یابد. بیشینه پاسخ حسگر در نمونه آلاینده با ۵٪ کبالت در دمای کار 300°C مشاهده شد.

کلمات کلیدی: حسگر گازی استون، فریت نیکل آلاینده با کبالت، روش خود احتراقی میکروویو.

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

۱- ربیعی، فاطمه؛ قاضی، محمد ابراهیم؛ ایزدی فرد، مرتضی؛ (۱۳۹۲)، " مطالعه خواص حسگری نانو ذرات فریت نیکل - کبالت ($\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$) تهیه شده به روش میکروموج نسبت به گاز استون "، کنفرانس فیزیک ایران، دانشگاه بیرجند.

۲- فاطمه ربیعی، مرتضی ایزدی فرد، محمد ابراهیم قاضی، (۱۳۹۲)، " مطالعه خواص حسگری نانوذرات فریت نیکل - کبالت ($\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$)"، سومین همایش سراسری کاربردهای دفاعی علوم نانو، دانشگاه جامع امام حسین (ع).

فهرست مطالب

عنوان شماره صفحه

فصل ۱: مقدمه ای بر فریت ها

۱-۱ فریت ها	۲
۱-۱-۱ تاریخچه فریت ها	۲
۱-۱-۲ انواع فریت ها	۳
۱-۱-۳ دیگر اجسام فری مغناطیس	۵
۱-۱-۴ فریت های اسپینلی	۶
۱-۲ ویژگی ها و ساختار فریت نیکل	۸
۱-۳ روش های ساخت نانوذرات فریت نیکل	۸
۱-۳-۱ روش سل-ژل	۹
۱-۳-۲ سنتز خود احتراقی	۱۲
۱-۳-۳ روش گرمایی	۱۲
۱-۳-۴ روش همرسوبی شیمیایی	۱۴
۱-۳-۵ روش میکروموج	۱۴
۱-۴ کاربردهای نانوذرات فریتی	۱۶

فصل ۲: حسگرهای گازی

۱-۲ مقدمه ای بر حسگرهای گازی	۲۰
۲-۲ اساس عملکرد حسگرهای فریت نیکل	۲۳
۳-۲ پارامترهای موثر بر حساسیت حسگرهای بر پایه فریت نیکل	۲۶

۲۶	 اثر دما ۱-۳-۲
۲۸	 اثر اندازه دانه در مشخصات حسگر گازی ۲-۳-۲
۳۱	 اثر ناخالصی روی خواص حسگری حسگرهای بر پایه ی اکسید فلزی (فریت نیکل NiFe_2O_4) ۳-۳-۲

فصل ۳: معرفی و نحوه کار سیستم های آزمایشگاهی به کار گرفته شده

۳۴	 دستگاه مایکروویو ۱-۳
۳۵	 کوره الکتریکی تیوپی ۲-۳
۳۶	 دستگاه پرس ۳-۳
۳۶	 المان حسگری ۴-۳
۳۷	 راکتور حسگر گازی ۵-۳
۳۸	 معرفی برخی از روش های مشخصه یابی ساختاری نمونه ها ۶-۳
۳۸	 دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) ۱-۶-۳
۴۱	 میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) ۲-۶-۳

فصل ۴: حسگر بر پایه ی نانوساختارهای فریت نیکل و تحلیل نتایج

۴۴	 مقدمه ۱-۴
۴۴	 تهیه نانوذرات فریت نیکل - کبالت ($\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) به روش احتراقی ۲-۴
۴۴	 مواد اولیه ۱-۲-۴
۴۵	 سنتز نانوذرات فریت نیکل آلائیده با کبالت ۲-۲-۴
۴۸	 مشخصه یابی ساختاری نمونه های فریت نیکل آلائیده با ۱۰٪ کبالت ($\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$) ۳-۴
۴۸	 بررسی طیف پراش اشعه ایکس ۱-۳-۴

۴-۳-۲	بررسی تصاویر SEM	۵۰
۴-۴	بررسی عملکرد حسگری نمونه های فریت نیکل آلائیده با ۱۰٪ کبالت ($\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$)	۵۲
۴-۴-۱	الکتروود گذاری	۵۳
۴-۴-۲	آماده سازی حسگر گازی	۵۴
۴-۴-۳	نحوه اندازه گیری غلظت استون	۵۵
۴-۵	نتایج حاصل از حسگری فریت نیکل آلائیده با ۱۰٪ کبالت	۵۶
۴-۵-۱	پاسخ حسگر	۵۷
۴-۵-۲	بررسی زمان پاسخ و بازگشت حسگر	۵۸
۴-۵-۳	بررسی پاسخ حسگر نسبت به تغییر غلظت استون	۶۲
۴-۶	بررسی نتایج با تغییر آرایش کبالت	۶۴
۴-۶-۱	مشخصه یابی ساختاری نمونه های $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ به ازای $x = 0.0, 0.05, 0.15, 0.2, 0.3$	۶۶
۴-۶-۱-۱	بررسی طیف های پراش اشعه ایکس	۶۶
۴-۶-۱-۲	بررسی تصاویر SEM	۷۰
۴-۶-۱-۳	بررسی طیف های XRF نمونه های بدون بازپخت $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ و $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	۷۴
۴-۷	بررسی عملکرد المان های حسگری تهیه شده از نمونه های فریت نیکل آلائیده با درصد های مختلف کبالت	۷۴
۴-۷-۱	نتایج حاصل از حسگری فریت نیکل خالص (NiFe_2O_4)	۷۵
۴-۷-۲	نتایج حاصل از حسگری فریت نیکل آلائیده با ۵٪ کبالت ($\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$)	۸۰
۴-۷-۳	نتایج حاصل از حسگری فریت نیکل آلائیده با ۱۵٪ کبالت ($\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Fe}_2\text{O}_4$)	۸۵

۹۰	 (Ni _{0.8} Co _{0.2} Fe ₂ O ₄) کبات ۲۰٪
۹۵	 (Ni _{0.7} Co _{0.3} Fe ₂ O ₄) کبات ۳۰٪
۸-۴	مقایسه پارامترهای محاسبه شده ی نمونه های فریت نیکل آلائیده با درصدهای مختلف کبات
۱۰۰	 (Ni _{1-x} Co _x Fe ₂ O ₄ , x= 0.0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3)
۱۰۴	 نتیجه گیری
۱۰۵	 چشم انداز آینده
۱۰۶	 مراجع

فهرست شکل ها

شکل	صفحه
شکل ۱-۱: الف) ساختار سلول واحد اسپینلی (ب) جایگاه های هشت وجهی (ج) جایگاه های چهاروجهی	۷
شکل ۲-۱: نگاهی به فرآیند سل - ژل	۱۱
شکل ۱-۲: تصویر شماتیکی از خمش نواری بعد از جذب شیمیایی گونه های باردار اکسیژن	۲۴
شکل ۲-۲: اصول کار حسگر گازی اکسید فلزی الف) در حضور گاز اکسند و ب) در حضور گاز کاهنده	۲۶
شکل ۳-۲: وابستگی دمایی پاسخ حسگر فریت نیکل NiFe_2O_4 نسبت به گاز استون	۲۷
شکل ۴-۲: تاثیر اندازه ذره روی حساسیت حسگر برای گاز CO	۲۹
شکل ۵-۲: طرح شماتیکی از واکنش حسگری گاز در الف) لایه ی متراکم ب) لایه ی متخلخل	۳۰
شکل ۶-۲: الف) تاثیر آلایش نانوذرات فریت نیکل با ناخالصی های کبالت و منگنز و CaO برای حسگری استون و ب) پاسخ حسگر $\text{Ni}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{Mn}_{0.02}\text{Fe}_{1.98}\text{O}_4$ به چند گاز دیگر	۳۲
شکل ۱-۳: دستگاه میکروویو موجود در دانشگاه شاهرود	۳۴
شکل ۲-۳: کوره اکتريکی موجود در دانشگاه شاهرود	۳۵
شکل ۳-۳: دستگاه پرس موجود در دانشگاه شاهرود	۳۶
شکل ۴-۳: امان حسگری جهت انجام عملیات حسگری	۳۷
شکل ۵-۳: راکتور حسگر گازی مورد استفاده	۳۷
شکل ۶-۳: الف) نمایی از دستگاه پراش پرتو x موجود در دانشگاه شاهرود ب) محل قرار گرفتن نمونه ها	۳۹
شکل ۷-۳: الگوی پراش اشعه ی x نمونه ی فریت نیکل (NiFe_2O_4) بازپخت شده در دمای 1000°C	۴۰

- شکل ۳-۸: الف) تصویری از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مورد استفاده موجود در دانشگاه تهران ب) طرح شماتیکی از نحوه ی عملکرد میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی. ۴۲
- شکل ۳-۹: تصاویر SEM فریت کبالت آلائیده با نیکل ($\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$). الف) $x=0.0$ و ب) $x=$ ۰.۵ ۴۲
- شکل ۴-۱: محلول نهایی بدست آمده برای سنتز فریت نیکل آلائیده با کبالت ۴۵
- شکل ۴-۲: ماده ی نهایی بدست آمده ۴۶
- شکل ۴-۳: مراحل مختلف سنتز نانو ساختارهای فریت نیکل آلائیده با کبالت تهیه شده در این پایان نامه ۴۷
- شکل ۴-۴: طیف های پراش اشعه ایکس نمونه های $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ بازپخت شده در دماهای مختلف ۴۹
- شکل ۴-۵: تصاویر SEM ثبت شده از سطح نمونه های $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$: الف) نمونه ی بدون بازپخت ب) نمونه بازپخت شده در دمای 600°C پ) نمونه بازپخت شده در دمای 650°C ت) نمونه بازپخت شده در دمای 700°C ، سمت راست در مقیاس $10\mu\text{m}$ و سمت چپ در مقیاس 500nm ۵۱
- شکل ۴-۶: الف) شماتیکی از الکترودهای نقره روی سطح نمونه [۴۷] ب) المان حسگری مورد استفاده ۵۴
- شکل ۴-۷: پاسخ حسگرهای $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در دماهای مختلف نسبت به 2500ppm گاز استون ۵۷
- شکل ۴-۸: زمان پاسخ و بازگشت حسگرهای $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$: الف) نمونه بدون بازپخت ب) نمونه بازپخت شده در دمای 600°C پ) نمونه بازپخت شده در دمای 650°C ت) نمونه بازپخت شده در دمای 700°C در حضور 2500ppm گاز استون ۶۰
- شکل ۴-۹: پاسخ المان های حسگری $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ بدون بازپخت و بازپخت شده در دمای 700°C در حضور گاز استون با غلظت های مختلف در دمای کار 250°C ۶۲
- شکل ۴-۱۰: تغییرات مقاومت بر حسب دما و آلایش کبالت برای نمونه های $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ۶۵

شکل ۴-۱۱: الف) تغییرات مقاومت با دما ب) تغییرات مقاومت با آلیاژ کبالت برای نمونه های

۶۶ $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

شکل ۴-۱۲: طیف های پراش اشعه ی ایکس نمونه های بدون بازپخت $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ۶۷

شکل ۴-۱۳: طیف های پراش اشعه ی ایکس نمونه های $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ، بازپخت شده در دمای

۶۸ 700°C

شکل ۴-۱۴: تغییرات ثابت شبکه با آلیاژ کبالت برای فریت نیکل آلیاژده با کبالت

۶۹ $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4)$ برای نمونه های بازپخت شده و بدون بازپخت

شکل ۴-۱۵: تصاویر SEM نمونه های بدون بازپخت $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$: الف) $x=0.0$ ب) $x=0.15$

پ) $x=0.2$ ت) $x=0.3$ ، سمت راست در مقیاس $10\mu\text{m}$ و سمت چپ در مقیاس 500nm ۷۱

شکل ۴-۱۶: تصاویر SEM نمونه های بازپخت شده $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$: الف) $x=0.0$ ب) $x=0.15$ پ)

$x=0.2$ ت) $x=0.3$ ، سمت راست در مقیاس $10\mu\text{m}$ و سمت چپ در مقیاس 500nm ۷۳

شکل ۴-۱۷: پاسخ نمونه های فریت نیکل در دماهای کار مختلف ۷۵

شکل ۴-۱۸: پاسخ فریت نیکل به چند گاز در دماهای کار مختلف ۷۶

شکل ۴-۱۹: زمان پاسخ و بازگشت فریت نیکل خالص الف) نمونه ی بدون بازپخت ب) نمونه ی

بازپخت شده ۷۷

شکل ۴-۲۰: پاسخ حسگرهای فریت نیکل بدون بازپخت و بازپخت شده در دمای کار بهینه 300°C ،

نسبت به غلظت های مختلف استون ۷۹

شکل ۴-۲۱: پاسخ نمونه های فریت نیکل آلیاژده با ۵٪ کبالت بدون بازپخت و بازپخت شده در

دماهای کار مختلف ۸۱

شکل ۴-۲۲: زمان پاسخ و بازگشت نمونه های $\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$ الف) نمونه بدون بازپخت ب)

نمونه بازپخت شده در حضور 2500ppm استون ۸۲

شکل ۴-۲۳: پاسخ حسگرهای $\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ، بدون بازپخت و بازپخت شده در دمای کار

300°C نسبت به غلظت های مختلف استون ۸۴

- شکل ۴-۲۴: پاسخ نمونه های $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در دماهای کار مختلف نسبت به ۲۵۰۰ ppm استون ۸۶
- شکل ۴-۲۵: زمان پاسخ و بازگشت $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (الف) نمونه بدون بازپخت (ب) نمونه بازپخت شده به ازای ۲۵۰۰ ppm استون ۸۷
- شکل ۴-۲۶: پاسخ حسگرهای $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ، بدون بازپخت و بازپخت شده در دمای کار 300°C به ازای غلظت های مختلف استون ۸۹
- شکل ۴-۲۷: پاسخ نمونه های $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در دماهای کار مختلف در حضور ۲۵۰۰ ppm استون ۹۱
- شکل ۴-۲۸: زمان پاسخ و بازگشت $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (الف) نمونه بدون بازپخت (ب) نمونه بازپخت شده در حضور ۲۵۰۰ ppm استون ۹۲
- شکل ۴-۲۹: پاسخ حسگرهای بدون بازپخت و بازپخت شده $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در دمای کار 300°C نسبت به غلظت های مختلف استون ۹۴
- شکل ۴-۳۰: پاسخ نمونه های $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در دماهای کار مختلف در حضور ۲۵۰۰ ppm استون ۹۶
- شکل ۴-۳۱: زمان پاسخ و بازگشت $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (الف) نمونه بدون بازپخت در دمای کار 300°C (ب) نمونه بازپخت شده در دمای کار 250°C در حضور ۲۵۰۰ ppm استون ۹۷
- شکل ۴-۳۲: پاسخ حسگرهای $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ، بدون بازپخت در دمای کار 300°C و بازپخت شده در دمای کار 250°C به ازای غلظت های مختلف استون ۹۸
- شکل ۴-۳۳: پاسخ نمونه های $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ در دمای کار بهینه بر حسب آلایش کبالت ۱۰۲
- شکل ۴-۳۴: پاسخ نمونه های $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ تهیه شده به روش سل-ژل چرخشی بر حسب درصد آلایش کبالت در حضور گازهای مختلف ۱۰۳

فهرست جداول

جدول	صفحه
جدول ۴-۱: مواد اولیه ی مورد استفاده برای سنتز نانوذرات فریت نیکل - کبالت	۴۴
جدول ۴-۲: اندازه متوسط بلورک ها و ثابت شبکه نمونه های $Ni_{0.9}Co_{0.1}Fe_2O_4$ با شرایط بازپخت مختلف	۴۹
جدول ۴-۳: خواص فیزیکی و شیمیایی استون	۵۲
جدول ۴-۴: پارامترهای حسگری نمونه بدون بازپخت $Ni_{0.9}Co_{0.1}Fe_2O_4$ در دماهای کار مختلف	۶۰
جدول ۴-۵: پارامترهای حسگری نمونه بازپخت شده در دمای $600^{\circ}C$ $Ni_{0.9}Co_{0.1}Fe_2O_4$ در دماهای کار مختلف	۶۱
جدول ۴-۶: پارامترهای حسگری نمونه بازپخت شده در دمای $650^{\circ}C$ $Ni_{0.9}Co_{0.1}Fe_2O_4$ در دماهای کار مختلف	۶۱
جدول ۴-۷: پارامترهای حسگری نمونه بازپخت شده در دمای $700^{\circ}C$ $Ni_{0.9}Co_{0.1}Fe_2O_4$ در دماهای کار مختلف	۶۱
جدول ۴-۸: پارامترهای حسگری نمونه بدون بازپخت $Ni_{0.9}Co_{0.1}Fe_2O_4$ به ازای غلظت های مختلف استون در دمای کار $250^{\circ}C$	۶۳
جدول ۴-۹: پارامترهای حسگری نمونه بازپخت شده در دمای $700^{\circ}C$ $Ni_{0.9}Co_{0.1}Fe_2O_4$ به ازای غلظت های مختلف استون در دمای کار $250^{\circ}C$	۶۴
جدول ۴-۱۰: ثابت شبکه نمونه های $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ بدون بازپخت و بازپخت شده در دمای $700^{\circ}C$	۶۸
جدول ۴-۱۱: اندازه متوسط بلورک نمونه های $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ بدون بازپخت و بازپخت شده در دمای $700^{\circ}C$	۶۹
جدول ۴-۱۲: بررسی نتایج طیف های XRF نمونه های بدون بازپخت $Ni_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_4$ و $Ni_{0.7}Co_{0.3}Fe_2O_4$	۷۴

جدول ۴-۱۳: پارامترهای حسگری نمونه ی بدون بازپخت فریت نیکل خالص در دماهای کار مختلف	۷۸
جدول ۴-۱۴: پارامترهای حسگری نمونه ی بازپخت شده فریت نیکل خالص در دماهای کار مختلف	۷۸
جدول ۴-۱۵: پارامترهای حسگری نمونه بدون بازپخت فریت نیکل خالص به ازای غلظت های مختلف	استون ۷۹
جدول ۴-۱۶: پارامترهای حسگری نمونه بازپخت شده فریت نیکل خالص به ازای غلظت های مختلف	استون ۷۹
جدول ۴-۱۷: پارامترهای حسگری نمونه بدون بازپخت $\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در دماهای کار مختلف	۸۲
جدول ۴-۱۸: پارامترهای حسگری نمونه بازپخت شده $\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در دماهای کار مختلف	۸۳
جدول ۴-۱۹: پارامترهای حسگری نمونه بدون بازپخت $\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$ به ازای غلظت های مختلف	استون ۸۵
جدول ۴-۲۰: پارامترهای حسگری نمونه بازپخت شده $\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$ به ازای غلظت های مختلف	استون ۸۵
جدول ۴-۲۱: پارامترهای حسگری نمونه بدون بازپخت $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در دماهای کار مختلف	۸۷
جدول ۴-۲۲: پارامترهای قابل محاسبه نمونه بازپخت شده $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در دماهای کار مختلف	۸۸
جدول ۴-۲۳: پارامترهای حسگری نمونه بدون بازپخت $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Fe}_2\text{O}_4$ به ازای غلظت های مختلف	استون ۸۹
جدول ۴-۲۴: پارامترهای حسگری نمونه بازپخت شده $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Fe}_2\text{O}_4$ به ازای غلظت های مختلف	استون ۹۰

جدول ۴-۲۵: پارامترهای حسگری نمونه بدون بازپخت $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ، در دماهای کار مختلف	۹۲
جدول ۴-۲۶: پارامترهای حسگری نمونه بازپخت شده $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ، در دماهای کار مختلف	۹۳
جدول ۴-۲۷: پارامترهای حسگری نمونه بدون بازپخت $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ به ازای غلظت های مختلف	۹۴
جدول ۴-۲۸: پارامترهای حسگری نمونه بازپخت شده $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ، به ازای غلظت های مختلف	۹۴
جدول ۴-۲۹: پارامترهای حسگری نمونه بدون بازپخت $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ، در دماهای کار مختلف	۹۷
جدول ۴-۳۰: پارامترهای حسگری نمونه بازپخت شده $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در دماهای کار مختلف	۹۷
جدول ۴-۳۱: پارامترهای حسگری نمونه بدون بازپخت $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ، به ازای غلظت های مختلف	۹۹
جدول ۴-۳۲: پارامترهای حسگری نمونه بازپخت شده، $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ، به ازای غلظت های مختلف	۹۹
جدول ۴-۳۳: ثابت شبکه نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده فریت نیکل آلائیده با کبالت	۱۰۰
جدول ۴-۳۴: اندازه متوسط بلورک نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده فریت نیکل آلائیده با کبالت	۱۰۱
جدول ۴-۳۵: پارامتر ثابت شبکه و اندازه بلورک نمونه های $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	۱۰۱

فصل ۱

مقدمه ای بر فریت ها

۱-۱ فریت ها

سرامیک های بر پایه ی اکسید های فلزی که رفتار فری مغناطیسی از خود نشان می دهند، فریت نامیده می شوند [۱]. فریت ها از نظر رسانایی الکتریکی ضعیف بوده و از آنجایی که میدان های متناوب، جریان های گردابی در مواد نیمرسانا القا نمی کند، از فریت ها به طور گسترده در کاربرد های فرکانس بالا استفاده می شوند. فریت ها معمولاً با روش های سرامیکی تولید می شوند. برای مثال، برای تولید کردن فریت نیکل ($\text{NiO.Fe}_2\text{O}_3$) مواد اولیه NiO و Fe_2O_3 به صورت پودر با یکدیگر مخلوط شده و در داخل قالب، پرس شده و در نهایت به آن ها گرما داده می شود. یکی از مزایای این روش کنترل آسان شکل به واسطه ی انتخاب قالب می باشد [۲]. فریت ها به دو گروه فریت های نرم و سخت دسته بندی می شوند. فریت های نرم با میدان وادارندگی^۱ کم، مغناطش اشباع بالا و مقاومت الکتریکی بالا برای ساخت آهنرباهای الکتریکی، مبدل های پالسی [۱] و ... استفاده می شوند، در صورتی که فریت های سخت با میدان وادارندگی بزرگ و نفوذ پذیری مغناطیسی بالا برای ساخت آهنرباهای دائمی استفاده می شوند [۳].

۱-۱-۱ تاریخچه ی فریت ها

فریت های اولیه به طور طبیعی آهنربا بودند. اولین کاربرد فریت ها به عنوان سوزن مغناطیده شده، بود که مثل پرگار عمل می کرد و ملوانان می توانستند با استفاده از آن بدون استفاده از ستارگان، قطب شمال را پیدا کنند. در آن زمان، آهنربای کشف شده، خواص مغناطیسی ضعیفی داشت و برای کاربردهای مغناطیسی قابل استفاده نبود، تا اینکه پروفیسور تاکشی تاکیی^۲ در ژاپن با همکاری پروفیسور

1- Coercivity
2-Takeshi Takei

کاتو^۱ خواص قابل توجهی از فریت ها مطرح کردند[۴]. اسنوک^۲ و همکارانش (۱۹۴۵-۱۹۳۳) در هلند تحقیقات در زمینه فریت ها را ادامه داده و توانستند فریت های نرم تجاری را تولید کنند. فیلیپس^۳ در سال ۱۹۵۲ میلادی، آهنربای دائمی فریتی را تولید کرد. آلبرز^۴ در ایالات متحده، از گسترش فریت های میکروموج برای حافظه های دیجیتال کامپیوترها خبر داد. در چند دهه ی اخیر، تکنولوژی فریت ها، یکی از مهم ترین تکنولوژی ها محسوب می شود. بنابراین پیشرفت های جدیدی در زمینه ی ساخت رادارها، ارتباطات ماهواره ای، رادیو، تلویزیون و ... و در نهایت شبکه اینترنت به وجود آمده است. همانطوری که بازارها تغییر می کند، نیازمندی به فریت ها نیز تغییر می کند. امروزه بازار قوی تر دیگری برای استفاده از فریت ها در صنعت اتومبیل به وجود آمده است[۴].

۱-۲ انواع فریت ها

فریت های مغناطیسی از نظر ساختار بلوری به سه گروه دسته بندی می شوند[۴]:

۱- فریت های نرم با ساختار اسپینلی^۵ مکعبی مثل فریت نیکل، منگنز، روی، ...

۲- فریت های نرم با ساختار گارنتی^۶

فرمول عمومی گارنت ها $\text{Me}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ است که در آن منظور از عنصر Me یکی از یون های فلزی خاکی نادر شامل Y، La و Gd می باشد که سلول واحد مکعبی آن شامل ۱۶۰ اتم است[۳]. گارنت های مغناطیسی در ساختار دوازده وجهی یا ۱۲ جایگاهی که به گارنت معدنی نسبت داده می شود، شکل می گیرند.

1- Kato

2- J.L.Snock

3- Philips

4- E.Albers Schonberg

5- Spinel

6- Garnet

ساختار بلوری آن ها توسط گلر^۱ و گیلئو^۲ در سال ۱۹۵۷ معرفی شدند. در گارنت ها، سه نوع جایگاه متفاوت وجود دارد. این جایگاه ها عبارتند از : جایگاه های چهاروجهی^۳، هشت وجهی^۴ و دوازده وجهی^۵. در سلول واحد گارنت ها ۱۶ جایگاه هشت وجهی، ۲۴ جایگاه چهاروجهی و ۱۶ جایگاه دوازده وجهی وجود دارد. یکی از گارنت های شناخته شده، گارنت ایتريوم آهن با فرمول شیمیایی (YIG) $Y_3Fe_5O_{12}$ می باشد [۴].

۳- فریت های سخت با ساختار شش گوشه^۶ (مگنتوپلمبیت^۷)

فریت های شش گوشه به طور گسترده به عنوان آهنرباهای دائمی استفاده شده و بواسطه ی دارا بودن وادارندگی بالا مشخص می شوند. فرمول عمومی آن ها $MeO.6Fe_2O_3$ می باشد که عنصر Me می تواند Ba، Sr و یا Pb باشد [۳]. تعداد زیادی اکسید فری مغناطیسی شش گوشه وجود دارد، اما از نظر تجاری فریت باریم و فریت استرانسیوم شناخته ترین فریت شش گوشه هستند. فریت باریم ساختار بلوری مگنتوپلمبیت را دارد [۱]. تعداد زیادی فریت های شش گوشه شبیه فریت های نوع $M (Ba_0.6Fe_2O_3)$ ، $Y (2Ba_0.2Me_0.6Fe_2O_3)$ ، $Z (3Ba_0.2Me_0.12Fe_2O_3)$ و $W (Ba_0.2Me_0.8Fe_2O_3)$ وجود دارد که از بین آن ها، فریت شش گوشه نوع M بیشتر مورد توجه است. فریت های شش گوشه نوع M پیشرفت چشمگیری در ساخت آهنرباهای دائمی، فریت های چندوجهی، قطعات میکروویو و رسانه های ضبط کننده ی مغناطیسی ایجاد کرده اند [۴و۵].

1- Geller
2- Gilleo
3- Tetrahedral site
4- Octahedral site
5- Dodecahedral
6- Hexagonal
7- Magnetoplumbite

۱-۳ دیگر اجسام فری مغناطیس

۱- ترکیب $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

این ترکیب که ماگمیت^۱ نامیده شده و ساختار مکعبی دارد بوسیله ی اکسید شدن آهن مغناطیسی ایجاد می شود. این ترکیب ناپایدار است و در دمای بالای 400°C به هماتیت^۲ ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) تغییر شکل می دهد. ماگمیت ها به عنوان فلاپی برای ذخیره کردن اطلاعات به شکل دیجیتالی و آنالوگ استفاده می شوند [۱].

۲- فریت های متعامد^۳

علاوه بر فریت های اسپینلی، شش گوشه و گارنت ها، مهم ترین ساختار بعدی، ساختار پروسکایت یا فریت های متعامد است که فرمول عمومی آن MFeO_3 می باشد که در آن M معمولاً نمایانگر ایتريوم یا عناصر خاکی می باشد. جوکر^۴ و وان سانتن^۵ (۱۹۵۳) پروسکایت های فری مغناطیسی از نوع LaCaMnO_3 یا LaSrCoO_3 را کشف کردند. کاربردهای عملی این مواد، استفاده در ساخت حافظه های حبابی اصلی است [۴].

۳- کالکوژناید ها^۶

مواد مغناطیسی دیگری که به اسپینل های فری مغناطیسی وابسته می باشند، گروه موسوم به کالکوژناید ها از نوع CdCr_2S_4 ، CdCr_2Se_4 یا HgCr_2Se_4 می باشند. در این ترکیبات، اکسیژن فریت، بوسیله ی S و Se جایگزین می شود [۴].

1- Maghemite

2- Hematite

3- Orthoferrite

4-Jonker

5- Van Santen

6- Chalcogenides

در ادامه فریت های اسپینلی به تفصیل معرفی می شوند:

۴-۱-۱ فریت های اسپینلی

موادی که در ساختار اسپینلی یا ساختار مرتبط با آن شکل می گیرند، فرمول عمومی به شکل AB_2O_4 را دارند که در آن A جایگاه های چهاروجهی و B جایگاه های هشت وجهی و O جایگاه آنیون اکسیژن را نشان می دهد. فرمول عمومی فریت های اسپینلی به شکل $MeOFe_2O_3$ یا $MeFe_2O_4$ می باشد که در آن Me یکی از کاتیون دوظرفیتی مانند $Mg, Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn$ و Cd و همچنین Fe کاتیون آهن سه ظرفیتی است. فریت های اسپینلی همان ساختار بلوری، اسپینل معدنی $MgAl_2O_4$ می باشند که بوسیله ی براگ اندازه گیری شد. سلول واحد فریت اسپینلی شبیه ساختار مکعبی است [۳]. در سلول واحد فریت های اسپینلی، کاتیون ها در ۸ جایگاه چهاروجهی و ۱۶ جایگاه هشت وجهی توزیع می شوند و ۳۲ یون اکسیژن به صورت تنگ پکیده مکعبی آرایش می یابند [۴]. توزیع کاتیون های دوظرفیتی و سه ظرفیتی بین جایگاه های چهار وجهی و هشت وجهی در فریت های اسپینلی می تواند با فرمول $[M_\delta Fe_{1-\delta}][M_{1-\delta} Fe_{1+\delta}]O_4$ بیان شود که M کاتیون های دوظرفیتی و δ درجه ی وارونگی را نشان می دهد [۶].

با توجه به نحوه ی توزیع کاتیون ها سه نوع فریت اسپینلی می توانیم داشته باشیم:

۱- ساختار اسپینلی نرمال

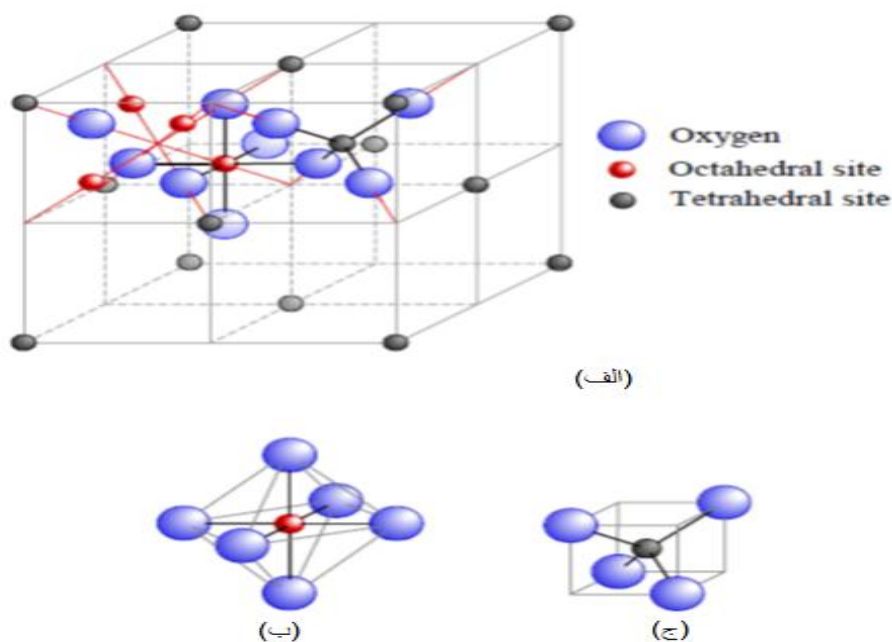
در این ساختار $\delta=1$ است و جایگاه های چهاروجهی به وسیله ی کاتیون های دوظرفیتی و جایگاه های هشت وجهی بوسیله ی کاتیون های سه ظرفیتی اشغال می شوند. فریت روی، ساختار اسپینلی نرمال دارد [۴و۶].

۲- ساختار اسپینلی معکوس

در این ساختار $\delta=0$ است و جایگاه های هشت وجهی بوسیله ی کاتیون های دوظرفیتی اشغال شده و کاتیون های سه ظرفیتی بین جایگاه های چهاروجهی و هشت وجهی توزیع می شوند. فریت های آهن، کبالت و نیکل ساختار اسپینلی معکوس دارند و همگی فری مغناطیس هستند [۴۶].

۳- ساختار اسپینلی مرکب

در این ساختار $0 < \delta < 1$ می باشد و جایگاه های چهاروجهی و هشت وجهی بطور کاتوره ای بوسیله ی یون های دوظرفیتی و سه ظرفیتی اشغال می شوند. این فریت ها مانند فریت نیکل روی ($\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$) می توانند شامل دو یا انواع بیشتری یون های دوظرفیتی باشند. بیشتر فریت های مکعبی که از نظر تجاری استفاده می شوند، فریت های مرکب هستند [۴۶]. در شکل (۱-۱) به طور شماتیک سلول واحد فریت اسپینلی نشان داده شده است.



شکل ۱-۱: الف) ساختار سلول واحد اسپینلی ب) جایگاه های هشت وجهی ج) جایگاه های چهاروجهی [۵].

۲-۱ ویژگی ها و ساختار فریت نیکل

فریت نیکل (NiFe_2O_4) جزء دسته فریت های نرم مغناطیسی می باشد، که ساختار آن صفحات تنگ پکیده ی آنیون های اکسیژن را شامل می شود. در فریت نیکل، یون های نیکل جایگاه های هشت وجهی را اشغال می کنند و یون های آهن بطور مساوی بین جایگاه های چهاروجهی و هشت وجهی توزیع می شوند. سلول واحد فریت نیکل شامل ۸ واحد فرمولی است و در کاربردهای فرکانس بالا شبیه ساخت ترانسفورماتورها قابل استفاده است. فریت نیکل بعلت دارا بودن ناهمسانگردی، می تواند به عنوان یک ذخیره ساز مناسب در ساخت حافظه های مغناطیسی استفاده شود [۲]. همچنین فریت نیکل با ساختار اسپینلی معکوس، خواص فری مغناطیسی از خود نشان می دهد و در جریان های متناوب، جریان گردابی تولید نمی کند. سلول واحد آن شامل ۳۲ اتم اکسیژن با ۸ جایگاه چهاروجهی و ۱۶ جایگاه هشت وجهی می باشد [۷]. فریت نیکل به دلیل مقاومت الکتریکی بالا و وادارندگی مغناطیسی پایین، در هسته ی ترانسفورماتورها، ساخت وسایل ارتباطی، تراشه های الکترونیکی و ژنراتورها مورد استفاده قرار می گیرد [۸].

۳-۱ روش های رشد نانوذرات فریت نیکل

بیشتر فریت ها را می توان با استفاده از روش های متعارفی از قبیل سل-ژل [۱۱]^۱، گرمایی [۹]^۲، میکروموج [۱۰]^۳، خود احتراقی [۶]^۴، هم رسوبی شیمیایی^۵، میکرو املسیون^۶، آسیاب کاری [۳]^۷ تهیه نمود.

-
- 1- Sol- gel
 - 2- Hydrothermal
 - 3- Microwave
 - 4- Autocombustion
 - 5- Co-precipitation
 - 6- Microemulsion
 - 7- Ball- milling

در ادامه روش های مرسوم سل-ژل، سنتز خود احتراقی، گرمایی، همرسوبی شیمیایی و میکروویو با تفصیل بیشتری بررسی می شود.

۱-۳-۱ روش سل-ژل

فرآیند سل-ژل، هیدرولیز و چگالش پیش ماده در محلول اسید-بازی یا الکلی را در بر می گیرد. در این فرآیند از هالیدهای فلزی یا آلکوکسیدها به عنوان پیش ماده در محلول استفاده می شود که هیدرولیز و واکنش های چگالش را انجام داده تا یک کلئید شکل بگیرد. کلئید سیستمی از ذرات جامد پخش شده در حلال است که گستره ی اندازه این ذرات از 1nm تا $1\mu\text{m}$ می باشد. سل عبارت است از محلولی کلئیدی که ذرات جامد به صورت معلق در آن قرار گرفته اند. در این شرایط نیروهای موجود بین ذرات از نوع نیروهای جاذب با برد کوتاه مانند نیروی واندروالس و نیروی بین بارهای الکتریکی سطحی هستند. وجود این نیروهای ضعیف منجر به ایجاد حرکت براونی و تصادفی ذرات در محلول می شود. سل در جهتی پیش می رود تا یک شبکه ی بهم پیوسته ی جامد، شامل فاز مایع را تشکیل دهد که ژل نامیده می شود. ژل ساختار پیوسته ای از مولکول های بزرگ آلی-فلزی است که حالت الاستیک دارد. معمولاً ژل، محصول واکنش هیدرولیز سل است. در فرآیند سل-ژل مواد اولیه ای که برای رسوب دهی مورد استفاده قرار می گیرند، معمولاً با تعداد زیادی لیگاند احاطه شده اند. یک آلکوکسی، لیگاندی است که از جدا کردن یک پروتون از هیدروکسیل یک الکل به وجود می آید. آلکوکسیدهای فلزی به راحتی با آب واکنش می دهند. از آنجا که یون هیدروکسیل به اتم فلز متصل می شود، واکنش موردنظر هیدرولیز نامیده می شود. شکل گیری اکسیدهای فلزی، اتصال مراکز فلزی با پیوندهای M-O-M یا M-OH-M را در بر می گیرد. فرآیند خشک سازی برای حذف فاز مایع انجام می شود تا ژل تشکیل شود، سپس یک ماده ی متخلخل شکل می گیرد. انقباض ژل در هنگام فرآوری و یا به هنگام تبخیر مایع در حین خشک شدن، تغییر شکل شبکه و انتقال مایع درون تخلخل

ها را موجب می گردد. شایان ذکر است که خشک کردن به وسیله ی تبخیر تحت شرایط عادی منجر به افزایش فشار موئینگی و انقباض شبکه می شود. ژل خشک شده به زیروژل^۱ موسوم است که کاهش حجمی حدود ۵-۱۰ برابر ژل اولیه را تجربه کرده است. اما اگر ژل خیس درون اتوکلاو قرار داده شود و تحت شرایط خاصی خشک شود، ممکن است میزان انقباض به دلیل حذف فشار موئینگی اندک باشد. محصول حاصل نیز آئروژل^۲ نامیده می شود. حضور H_2O به عنوان منبع آنیون اکسیژن، مشکلی در تولید اکسیدهای فلزی بلورین با اندازه کنترل شده، ایجاد می کند. واکنش های غیر هیدرولیکی سل- ژل به وسیله ی وایوکس^۳ در دو گروه دسته بندی شده است:

الف- واکنش های هیدروکسیلیشن^۴

ب- واکنش های چگالش فاقد پروتون^۵

واکنش های غیر هیدرولیکی سل- ژل در دماهای بالا ($200-300^{\circ}C$) انجام می شود. فرآیند سل- ژل را می توان بر پایه ی هیدرولیز و تراکم آلکوکسیدها یا یون های فلزی هیدروکسیل شده در محیط های آبی دانست. مراحل فرآیند به شرح زیر است:

۱- آماده سازی محلول همگن به وسیله ی حل ماده اولیه آلی- فلزی در یک حلال آبی که قابلیت اختلاط و حل پذیری با آب را داشته باشد. این محلول می تواند به وسیله ی حل کردن نمک های معدنی در آب تهیه شود.

-
- 1- Xerogel
 - 2- Aerogel
 - 3- Vioux
 - 4- Hydroxylation reactions
 - 5- Aprotic condensation reactions

۲- تبدیل محلول همگن به سل با استفاده از عامل مناسب که می تواند آب خالص یا آب حاوی HCl، NaOH یا NH_4OH باشد.

۳- تبدیل سل به ژل با استفاده از واکنش های پلیمریزاسیون که به پیر سازی مرسوم است.

۴- تبدیل ژل به محصول مانند لایه نازک و پودر.

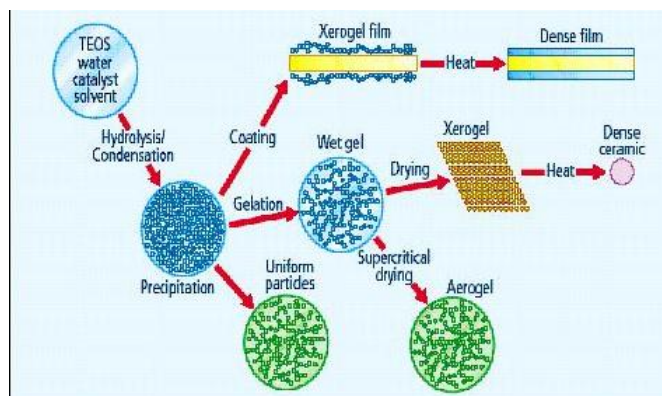
بعضی از مزایای روش سل - ژل عبارتند از:

سنتز در دمای کم، خلوص بالا، همگنی مناسب، کنترل دقیق اندازه و توزیع ذرات، امکان ساخت مواد بلوری و غیر بلوری جدید، کنترل استوکیومتری ترکیب در تولید ماده ی نهایی، امکان ساخت تمامی سرامیک های اکسیدی و انعطاف پذیری تولید و کنترل محصول.

و همچنین بعضی از معایب این روش عبارتند از:

قیمت زیاد مواد اولیه، زمان نسبتاً طولانی انجام فرآیند، احتمال باقی ماندن آب یا مواد آلی در ترکیب و ایجاد ترک در حین فرآیند خشک سازی.

کاربردهای روش سل - ژل برای تولید نانو ذرات سرامیکی اکسیدی بسیار گسترده است [۱۴-۱۲].



شکل (۱-۲): نگاهی به فرآیند سل - ژل [۱۵].

۱-۳-۲ سنتز خود احتراقی

این فرآیند که به سل-ژل احتراقی نیز موسوم است، بر اساس یک واکنش شیمیایی گرمای خیلی سریع و خود به خودی بین نمک های فلزی و یک سوخت آلی مناسب معمولاً اوره یا اسید سیتریک صورت می پذیرد. ویژگی اصلی این روش این است که گرمای لازم برای انجام واکنش بوسیله ی خود واکنش فراهم می شود و نیاز به منبع خارجی ندارد. محصول نهایی پودر بسیار متخلخل و پف کرده است. عوامل مختلفی بر کیفیت محصول تولیدی با این روش موثرند که از آن جمله می توان به نوع مواد اولیه، نسبت نیترات نمک فلزی به سوخت آلی، pH محلول و دمای کلسینه کردن اشاره کرد. PH محلول عامل مهمی است که باید در حد مناسب نگه داشته شود. معمولاً با افزایش pH سرعت واکنش زیاد شده و گرمای بیشتری آزاد می شود. تحت این شرایط، ذرات درشت تری تولید می شوند. فرآیند سنتز خود احتراقی یک تکنیک مناسب برای تولید نانوذرات با هزینه ی نسبتاً کم و همگنی ترکیب شیمیایی زیاد است. ضمناً خلوص محصول تولیدی بالاست و می توان ذرات ریزی با توزیع یکنواخت تولید کرد. اشکال اصلی این روش، مشکل به دست آوردن پراکندگی پایداری از ذرات است [۱۲-۱۳].

۱-۳-۳ روش گرمایی

مکانیزم واکنش در فرآیند گرمایی، حل کردن و رسوب گیری یا حل کردن و تبلور است. در مراحل اولیه فرآیند، ذرات به هم چسبیده ی ماده ی اولیه در داخل حلال شکسته می شوند و به صورت یون یا گروه های یونی در می آیند. با افزایش دما، قابلیت حل شدن ماده ی اولیه افزایش می یابد. وقتی غلظت آن ها در محلول به حد فوق اشباع رسید، جوانه زنی و رشد ذرات شروع و محصول تولید می شود. این روش از آب تحت فشار، در دماهای نزدیک نقطه جوش آب استفاده می کند تا واکنش بین جامدات سریعتر انجام شود. از آنجایی که فرآیند در محیط بسته و فشار بالا انجام می شود، دمای

مورد نیاز برای ساخت نانو ذرات کاهش می یابد. پارامترهای فرآیند شیبه pH محلول، دما و زمان واکنش گرمایی با توجه به تولیدات نهایی مهم است. در این روش، یون های Fe^{2+} و Fe^{3+} در آب دوبار یونیزه حل شده و سپس سدیم اولئیک^۱ به محلول اضافه می شود و به خاطر تشکیل کمپلکس آهن/ اولئیک، رنگ محلول از رنگ زرد روشن به رنگ سفید تغییر می کند. سپس محلول آبی آمونیاک (۲۵٪) به محلول اضافه می شود که بلافاصله رنگ محلول به رنگ سیاه تغییر می کند. محلول سیاه رنگ در ظرف تفلون قرار داده شده و با سرپوش تفلون پوشیده می شود و در یک قابلمه ی استیل ضد زنگ در $200^{\circ}C$ برای ۳ ساعت گرما داده می شود. سپس به وسیله ی نیروی گریز از مرکز، محصول حاصل جمع آوری شده، شسته می شود و محصول نهایی برای مدت ۱۲ ساعت در دمای $60^{\circ}C$ قرار می گیرد تا خشک شود. مزیت اصلی فرآیند گرمایی مربوط به امکان جوانه زنی همگن ذرات در محلول می باشد که موجب حذف نیاز به مرحله ی تکلیس و در نتیجه دستیابی به محصولی با اندازه ی ذرات مشخص و خلوص بالا می شود [۱۲-۱۳].

سایر مزایای این روش به قرار زیر است [۱۲-۱۳]:

تولید پودرهای با درصد فاز بلوری بیشتر، کاهش تشکیل خوشه ای ذرات، توزیع یکنواخت اندازه ی ذرات و همگنی ترکیب شیمیایی.

و اما محدودیت های این روش عبارتند از [۱۲-۱۳]:

وجود عوامل موثر و متعددی که نیاز به کنترل دقیق دارند، عدم توانایی تولید عناصر خالص فلزی و طولانی بودن زمان فرآیند.

1- Oleate

۱-۳-۴ روش هم رسوبی شیمیایی

یکی از روش های مرسوم برای تولید نانو ذرات سرامیکی اکسید فلزی، روش رسوب دهی شیمیایی است. این روش، حل کردن پیش ماده های نمکی مانند کلریدها، سولفات ها یا نیترات ها را در بر می گیرد. مثلاً $AlCl_3$ برای تولید Al_2O_3 استفاده می شود. با حل کردن پیش ماده ها در حلال، هیدروکسیدهای فلزی متناظر تشکیل شده و با اضافه کردن یک محلول اساسی مثل سدیم هیدروکسید یا آمونیوم هیدروکسید به محلول، در آب رسوب می کنند. نمک های کلریدی حاصل شبیه $NaCl$ یا NH_4Cl می باشند که با شست و شو پاک می شوند و هیدروکسید بعد از تصفیه و شست و شو برای بدست آوردن پودر اکسید نهایی، خشک می شود. این روش برای تولید کامپوزیت های اکسیدی مختلف بوسیله ی رسوب کردن هیدروکسید های متناظر در محلول مناسب است. اغلب رسوب دهی سریع برای تولید ذرات بزرگ استفاده می شود. از مزایای اصلی این روش، می توان به هزینه های پایین انجام آن و همچنین بازدهی بالای آن اشاره کرد. اگرچه این روش ساده است، اما پارامترهای زیادی باید کنترل شوند. مهم ترین پارامتر خاصیت شیمیایی کاتیون های محلول در آب است، زیرا فاکتور مهم در کنترل اندازه، شکل و ساختار بلوری نانو ذرات، اسیدی بودن محلول واکنش است. پارامترهای مهم دیگری مثل دمای تجزیه، غلظت یونی و حضور لیگاندهای خاص باید کنترل شوند. یکی از معایب این روش، مشکل کنترل اندازه ذره و توزیع اندازه آن ها می باشد [۱۶ و ۱۲].

۱-۳-۵ روش میکروموج

استفاده از تابش میکروموج در سنتز مواد آلی به طور قابل ملاحظه ای در عرصه های پزشکی و علمی افزایش یافته است، زیرا این، روشی جدید برای کشف و توسعه ی مواد دارویی می باشد. انتقال گرما به دو روش انجام می شود، که این دو روش عبارتند از:

۱- گرمادهی مرسوم

۲- گرمادهی شتاب دار میکروموج

در روش اول، واکنش دهنده ها به آرامی با استفاده از منبع حرارتی خارجی، فعال می شوند. گرما به جسم داده می شود، این گرما ابتدا از دیواره ی ظرف عبور می کند و سپس به حلال و واکنش دهنده ها می رسد. این روش برای انتقال انرژی به سیستم در حال واکنش، مناسب نمی باشد. در روش دوم، امواج میکرو به طور مستقیم به مولکول های کل واکنش، تابیده شده و باعث بالا رفتن سریع دما می شود. از آنجایی که این فرآیند وابسته به رسانندگی گرمایی ظرف نمی باشد، گرمای قابل توجهی حاصل می شود که به چرخش دوقطبی یا رسانش یونی پاسخ خواهد داد. واکنش های وابسته به امواج میکرو، متفاوت است. تابش امواج میکرو به طور مستقیم بیشتر مولکول های دوقطبی یا یونی را فعال می کند. از آنجایی که انتقال انرژی در کمتر از یک نانو ثانیه اتفاق می افتد، مولکول ها قادر خواهند بود تا به طور کامل برای رسیدن به تعادل آزاد شوند، بنابراین یک حالت غیر تعادلی به وجود می آید که افزایش دمای ناگهانی، نتیجه ی آن است [۱۷]. در دهه ی گذشته، روش خود احتراقی محلول برای سنتز ساده و سنتز اکسیدهای فلزی مرکب استفاده شده است. در روش خود احتراقی، ترکیبات آلی مثل اوره، اسید سیتریک، آمینواسید و به طور مستقیم با نیترات فلزات مخلوط می شوند تا بازده ی سنتز احتراق افزایش یابد. نیترات ها هم به عنوان اکسیدکننده و هم به عنوان منبع کاتیون و ترکیبات آلی به عنوان سوخت عمل می کنند. تابش میکروموج روشی بسیار رایج برای سنتز می باشد. میکروموج روش تمیز، ارزان و مناسب برای گرمادهی است که اغلب منجر به تولید محصول بهتری در زمان کوتاهتری می شود. مکانیزم گرمادهی در فرآیند میکروموج با فرآیند های دیگر کاملاً متفاوت است. در این روش امواج میکرو جذب محلول شده و به انرژی گرمایی تبدیل می شوند. گرما از درون ماده تولید و باعث احتراق آن می شود. فرآیند گرمایی درونی سریع، باعث کاهش چشمگیر زمان

فرآیند و کاهش انرژی مصرفی می شود [۱۸]. در بسیاری از موارد، سنتز مواد با استفاده از تکنولوژی میکروموج در مقایسه با سایر روش های مرسوم، مزایای بیشتری دارد. این مزایا عبارتند از:

دقت بیشتر، افزایش سریعتر دما، مصرف انرژی کمتر و افزایش کیفیت محصول تولیدی.

سنتز میکروموج آهنگ واکنش های شیمیایی را بالا می برد، لذا می تواند منجر به تولید محصول بهتری گردد [۱۹]. در این پایان نامه نانوذرات فریت نیکل با روش میکرو موج سنتز شده اند.

۱-۴ کاربردهای نانو ذرات فریتی

نانوذرات مغناطیسی بر پایه فریت های اسپینلی در ساخت قطعات مختلفی از جمله آهنرباهای فرکانس بالا، جاذب های امواج میکرو، ذخیره کننده های اطلاعات مغناطیسی با چگالی بالا، خنک کننده ها، قطعات اپتیکی، ابزارهای فرکانس بالا، نوارهای دیجیتال سرعت بالا، میله های آنتن وهسته های مغناطیسی استفاده می شوند. در زمینه ی بیوپزشکی، نانوذرات فریتی در سیستم های تحویل دارو، درمان سرطان و به عنوان عامل تمایز^۱ MRI استفاده می شوند [۲۰-۲۲].

از نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن به طور گسترده در زمینه ی پزشکی و زیست شناسی استفاده می شود. درک استفاده از نانوذرات مغناطیسی برای کاربرد های بیو پزشکی آسان است. اندازه کوچک نانو ذرات به آن ها اجازه می دهد تا بدون ایجاد اختلال از سراسر بدن عبور کنند. در این سیستم دارو رسانی، کمپلکس های حامل دارو به داخل رگ یا سرخرگ تزریق شده و سپس ذرات مغناطیسی شامل دارو توسط میدان مغناطیسی خارجی تولید شده به وسیله ی آهنرباهای دائمی، به سمت هدف گسیل می شوند. وقتی حامل های مغناطیسی در تومور یا هدف های دیگری از بافت زنده متمرکز می شوند، عامل درمانی با فعالیت آنزیمی یا تغییر در شرایط فیزیولوژیکی شبیه pH یا دما، رها می شود.

1- Contrast

نتیجه ی حاصل این است که دریافت دارو بوسیله ی سلول های تومور در مکان هدف افزایش می یابد. برای دارو رسانی به نقاط مختلف بدن، نیاز است تا حامل های مغناطیسی در آب حل شده، زیست سازگار و غیر سمی باشند. قطر حامل های مغناطیسی به شدت روی زمان گردش خون و سازگاری ذرات با بدن تاثیر می گذارد. ذرات بزرگ با قطر بزرگتر از 200nm بوسیله ی کبد و طحال جدا می شوند و ذرات با قطر بالای 5 μ m باعث انسداد مویرگ می شوند. ذرات با اندازه بهینه ی 10-100nm برای طولانی کردن زمان گردش خون لازم است تا بازده ی هدف گیری مغناطیسی آن ها را بالا ببرد.

استفاده از نانو ذرات فریتی برای ساخت حسگر های گازی که موضوع این پایان نامه می باشد از دیگر مواردی است که با تفصیل در فصل بعدی بررسی می شود.

فصل ۲

حسکرهای گازی

۲-۱ مقدمه ای بر حسگرهای گازی

امروزه رشد سریع صنایع، ماشین آلات مختلف و افزایش بی شمار وسایل نقلیه باعث آلودگی محیط و در نتیجه به خطر انداختن سلامتی انسان ها و زندگی موجودات زنده شده است. آلودگی هوا برای سیستم تنفسی بسیار خطرناک است. به دلیل افزایش آلودگی های اتمسفر زمین، گسترش سیستم های موثر و کم هزینه برای آشکار سازی و تعیین کردن گازهای مضر محیطی بسیار حائز اهمیت است. در حال حاضر، اندازه گیری کننده های استاندارد آلودگی هوا، بر اساس روش های زمان بر و پرهزینه ای شبیه طیف نگاری اپتیکی^۱ و کروماتوگرافی گازی^۲ عمل می کنند [۲۴].

یک حسگر گازی^۳، نوعی مبدل است که مولکول های گاز را شناسایی و با توجه به نوع گاز و غلظت آن، سیگنال الکتریکی تولید می کند [۲۵]. یک حسگر گازی شامل دو بخش اصلی می باشد: المان حسگری (گیرنده) و مبدل. المان حسگری خواص شیمیایی را به شکلی از انرژی که به وسیله ی مبدل قابل اندازه گیری باشد، تغییر می دهد و مبدل، این انرژی را به یک سیگنال الکتریکی قابل اندازه گیری تبدیل می کند [۲۶]. از جمله حسگرهای گازی می توان حسگرهای گازی حالت جامد را نام برد. هنگامیکه تحقیقات بر روی پیوندگاه های نیمرسانای p-n انجام شد، مشخص گردید که این پیوندگاه ها به گازهای پس زمینه ی محیطی حساس هستند. در آن زمان، چنین رفتاری به عنوان یک مشکل تلقی می شد، و برای رفع آن، تراشه های نیمرسانا را در یک کپسول قرار دادند. در سال ۱۹۷۰، تاگوچی و همکارانش یک حسگر حالت جامد از جنس نیمرسانا را برای آشکارسازی هیدروکربن ها به بازار عرضه کردند.

1- optical spectroscopy

2- chromatography

3- gas sensor

در حالت کلی یک حسگر حالت جامد، متشکل از یک یا چند اکسید فلزی نظیر اکسید قلع، اکسید آلومینیوم می باشد که در حضور یک گاز سبب تجزیه آن به ترکیبات یا یون های باردار شده و سبب انتقال الکترون می شود [۲۷]. حسگرهای گازی حالت جامد به دلیل برخورداری از سرعت زیاد در پاسخ گویی، سادگی عملکرد، قیمت پایین و ابعاد کوچک مورد توجه زیادی قرار گرفته اند. این دسته از حسگرها براساس تغییر در یکی از خواص فیزیکی یا شیمیایی ماده حساس، ناشی از حضور گاز کار می کنند و دسته ی بسیار بزرگی از حسگرهای گاز را تشکیل می دهند. یکی از معایب اکثر این حسگرها، دمای کار بالای آن هاست. این موضوع سبب می شود تا مشکلاتی از قبیل عدم پایداری قطعه، نفوذ مواد در یکدیگر و ... در ساختار حسگر به وجود آید. علاوه بر این توان مصرفی حسگر افزایش یافته و پایداری اولیه برای رسیدن به شرایط تعادل طولانی (در حد چند ساعت) می گردد [۲۸].

تکنولوژی حسگرهای گازی اولین بار در سال ۱۹۷۰ تجاری شد و در سال ۱۹۸۰ به وسیله ی شرکت هایی که از حسگر های متفاوتی چون حسگرهای اپتیکی، الکتروشیمیایی، مقاومتی و وزنی استفاده می کردند، توسعه یافت [۲۹]. حسگرهای گازی علاوه بر کاربرد در زمینه آشکارسازی گازهای خطرناک و آلاینده های محیطی، در صنایع غذا و نوشیدنی نیز به کار می روند [۱۶].

حسگرهای گازی نیمرسانای اکسید فلزی^۱، یکی از مهم ترین گروه حسگرهای گازی را تشکیل می دهند. این حسگرها به خاطر هزینه ی کم، قابلیت انعطاف در تولید، کاربرد راحت و قابلیت آشکارسازی نمونه های مختلف گازی بیشتر مورد توجه قرار گرفته اند [۳۰]. یک حسگر گازی نیمرسانا، تغییر در رسانندگی ماده حسگری را زمانی که در معرض گاز قرار میگیرد، نشان میدهد [۳۱]. در حالت کلی، حسگرهای اکسید فلزی نیمرسانا به واسطه ی خاصیت جذب گاز روی سطح عمل می کنند که به تغییر در مقاومت الکتریکی آن منجر می شود.

1- Semiconducting metal oxide gas sensor

گازهای هدف به دو گروه دسته بندی می شوند: گازهای اکساینده یا گازهای پذیرنده الکترون مثل O_2 ، NO_2 و گازهای کاهنده یا دهنده ی الکترون نظیر H_2 ، H_2S ، CO و اتانول. وقتی یک گاز کاهنده روی سطح ماده ای از نوع n به طور شیمیایی جذب می شوند، الکترون های اضافی در سطح ماده ایجاد شده و در نتیجه مقاومت ماده ی نوع n کاهش می یابد [۳۲].

مهمترین پارامترهای یک حسگر گازی عبارتند از [۲۶]:

۱- حساسیت^۱: تغییر سیگنال اندازه گیری شده در واحد غلظت ماده تجزیه شونده^۲.

حساسیت گاز به صورت نسبت تغییرات مقاومت حسگر در حضور گاز (R_g) به مقاومت حسگر در هوا (R_a) تعریف می شود [۱۱]:

$$S = (R_a - R_g) / R_a = \Delta R / R_a \quad (1-2)$$

یکی از پارامترهای مهم حسگر های گازی، حساسیت است که با ترکیبات شیمیایی، ساختار میکروسکوپی لایه های حسگر، دما و رطوبت هوا تغییر می کند [۳۰].

۲- گزینندگی^۳: توانایی حسگر در تشخیص یک گاز در میان گاز های دیگر.

۳- پایداری^۴: توانایی یک حسگر در عرضه کردن اندازه گیری های تکرار پذیر برای یک دوره ی زمانی معین. پایداری یک حسگر شامل ثابت نگه داشتن حساسیت، حد آشکار سازی، زمان پاسخ و زمان بازگشت پذیری می باشد.

۴- حد آشکار سازی^۵: کمترین غلظتی که می تواند به وسیله ی حسگر تحت شرایط داده شده، مثلاً دمای معین، آشکار شود.

۵- تفکیک پذیری^۶: کمترین اختلاف غلظتی که می تواند به وسیله ی حسگر تشخیص داده شود.

1- Sensitivity
2- Analyte
3- Selectivity
4- Stability
5- Detection limit
6- Resolution

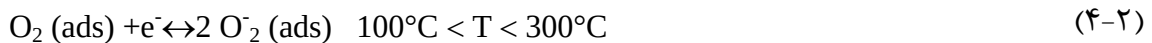
- ۶- زمان پاسخ^۱: زمان لازم برای اینکه حسگر به تغییر غلظت از صفر به یک مقدار معین پاسخ دهد.
- ۷- زمان بازگشت پذیری^۲: زمانی که طول می کشد تا سیگنال حسگر به مقدار اولیه اش باز گردد پس از اینکه غلظت گاز از مقدار معین به صفر می رسد.
- ۸- دمای کار^۳: دمایی که معمولاً متناظر با بیشترین حساسیت است.
- ۹- طول عمر^۴: دوره ی زمانی که حسگر به طور مداوم کار می کند.
- یک حسگر شیمیایی ایده آل باید شرایط زیر را دارا باشد [۲۶]:
- ۱- حساسیت بالایی داشته باشد.
 - ۲- گزینندگی و پایداری خوبی داشته باشد.
 - ۳- حد آشکارسازی آن کم باشد.
 - ۴- زمان پاسخ و زمان بازگشت پذیری کمی داشته باشد.
 - ۵- طول عمر آن زیاد باشد.

۲-۲ اساس عملکرد حسگرهای فریت نیکل

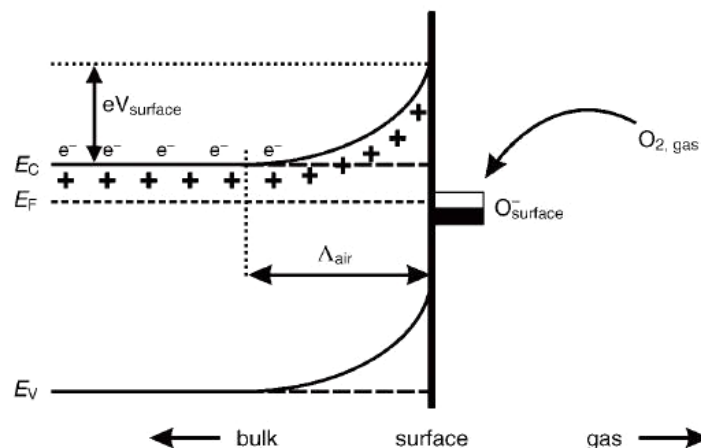
یکی از نیمرساناهای اکسید فلزی، فریت نیکل (NiFe_2O_4) است که دارای گاف نواری حدود $1/5\text{eV}$ می باشد که در ادامه ما به بررسی خواص حسگری آن می پردازیم. اکسیژن یکی از عناصر فعال در هوا است که $2/9\%$ از حجم هوا را تشکیل می دهد. تهی جاهای اکسیژن در سطح اکسید- فلز به صورت الکتریکی و شیمیایی فعال هستند. به محض اینکه اکسید فلز در مجاورت هوا قرار می گیرد، اکسیژن جذب اکسید فلز می شود. مکانیزم حسگری، حسگرهای گازی بر پایه مواد نیمرسانا، بر اساس واکنش های سطح اکسید نیمرسانا می باشد.

1- Response Time
 2- Recovery Time
 3- Working Temperature
 4- Life cycle

مولکول های اکسیژن به تهی جاها در سطح اکسید فلز مقید می شوند [۳۳] و با به دام انداختن یک الکترون از نوار رسانش نیمرسانا، روی سطح نیمرسانا جذب می شوند. در دماهای مختلف ، مولکول اکسیژن بر اساس روابط زیر جذب سطح اکسید فلز می شود [۲۶]:



در این واکنش های سطحی (gas) و (ads) به ترتیب نمایانگر گاز آزاد و مولکول های جذب شده در سطح و e^- نمایانگر الکترون های $NiFe_2O_4$ می باشد. واکنش هایی که روی سطح اکسید فلز اتفاق می افتد، منجر به خمش نواری شده و یک ناحیه ی خالی از الکترون ایجاد می شود. ناحیه ی تهی^۱ از الکترون، لایه ی بار فضایی^۲ نامیده می شود که ضخامت این لایه برابر با طول ناحیه خمش نواری^۳ می باشد. در شکل (۱-۲)، Λ_{air} ضخامت لایه ی بار فضایی را نشان می دهد [۳۱].



شکل ۱-۲: تصویر شماتیکی از خمش نواری بعد از جذب شیمیایی گونه های باردار اکسیژن [۳۰].

-
- 1- Depletion region
 - 2- Space- charge layer
 - 3- Band bending region

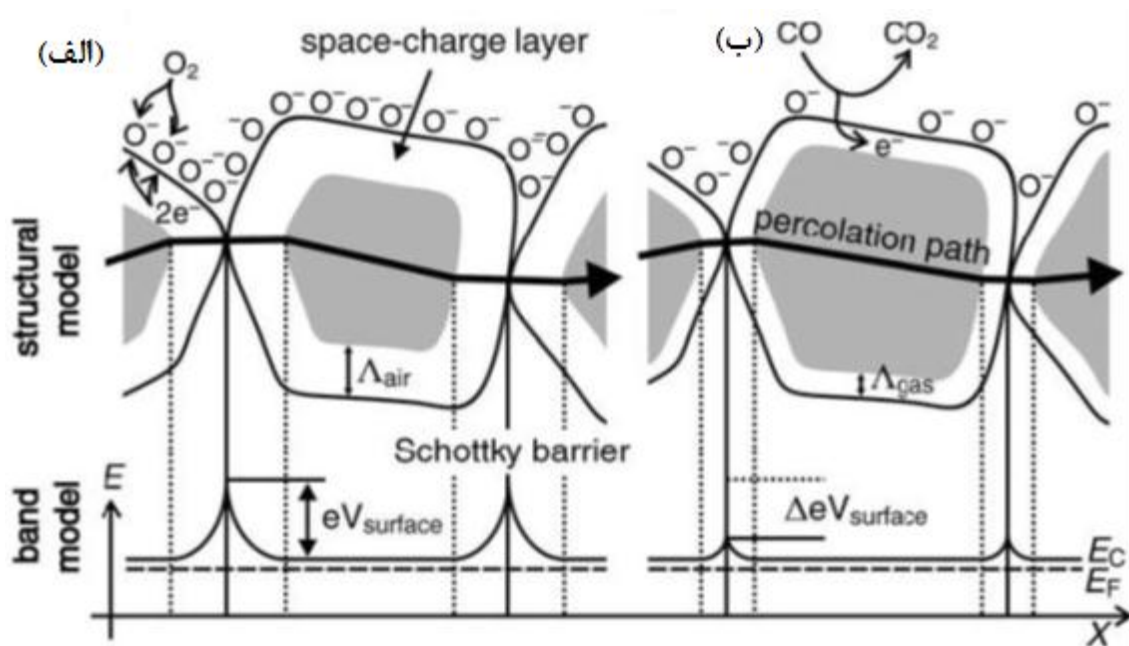
وقتی مولکول های اکسیژن، الکترون ها را از سطح اکسید فلز به دام می اندازند، رسانندگی کاهش می یابد. به محض اینکه ماده در معرض گاز کاهنده قرار می گیرد، واکنش اکسیژن با گاز کاهنده و الکترون ها منجر به انتقال الکترون از گاز کاهنده به نوار رسانش ماده شده که این باعث افزایش رسانندگی می شود.

بطور کلی واکنش گازهای کاهنده با اکسیژن جذبی سطح حسگر را می توان با رابطه ی زیر نشان داد:



که در این رابطه R گاز کاهنده و $O^-(ads)$ یون اکسیژن جذبی و e^- الکترون آزاد می باشد [۳۳]. گازهای کاهنده مانند منو اکسید کربن یا هیدروکربن ها به طور مستقیم با نیمرسانا برهم کنش نمی کنند، در عوض با اکسیژن جذب شده واکنش می دهند، به طوری که الکترونی که قبلاً توسط گونه های اکسیژن جذب شده به دام افتاده، آزاد می شود و به نوار رسانش اکسید فلز می رود. به این طریق چگالی بار افزایش یافته و در نتیجه رسانندگی افزایش می یابد. گازهای اکساینده مانند دی اکسید نیتروژن یا ازن، مانند پذیرنده عمل می کنند و الکترون ها را از حالت های سطحی نیمرسانا به دام می اندازند. این کاهش در تراکم بار سبب کاهش رسانندگی می شود [۲۷].

در شکل (۲-۲) تصویر شماتیک از واکنش گازهای اکسنده و کاهنده با سطح نیمرسانا نشان داده شده است. همانطوری که در شکل (۲-۲) نشان داده شده است، برای اکسید های فلزی با دانه های ریز، تشکیل لایه ی تهی در سطح دانه ها و مرز دانه ها، منجر به تولید سد شاتکی بین بلورهای اکسید می شود. چگالی یون های اکسیژن سطح و ارتفاع و پهنای سدهای شاتکی به فشار جزئی اکسیژن در اتمسفر مجاور بستگی دارد [۲۶].



شکل ۲-۲: اصول کار حسگر گازی اکسید فلزی (الف) در حضور گاز اکسژن و (ب) در حضور گاز کاهنده [۳۰].

۲-۳ پارامترهای موثر بر حساسیت حسگرهای گازی بر پایه فریت نیکل

در ادامه به بررسی اثر پارامترهایی مانند اثر دما، اثر اندازه و شکل ذرات ماده ی حسگر، و ناخالصی روی خواص حسگری می پردازیم.

۲-۳-۱ اثر دما

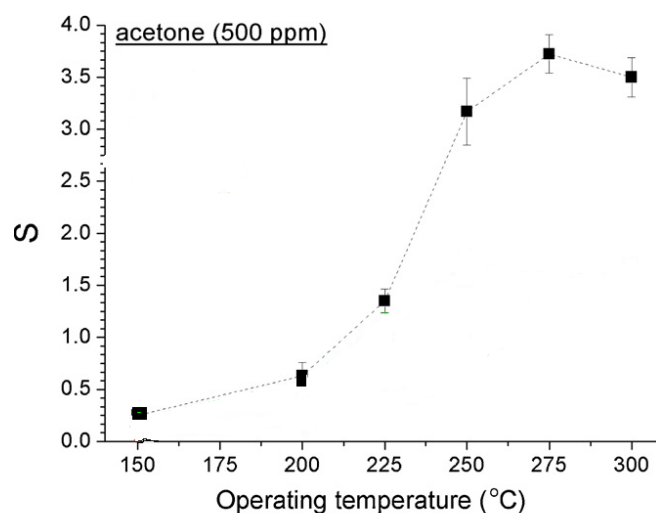
دما یکی از فاکتورهای مهم و تاثیر گذار بر حساسیت حسگرهای گازی بر پایه اکسیدهای فلزی می باشد. در حسگرهای گازی، پاسخ حسگر با افزایش دما افزایش می یابد و در یک دمای معین به ماکزیمم مقدار خودش می رسد و سپس به سرعت با افزایش دما کاهش می یابد [۳۰]. حساسیت حسگر به دما می تواند ناشی از دلایل زیر باشد [۲۶]:

۱- چگالی انواع اکسیژن های باردار جذب سطحی شده در سطح اکسید فلز به دما وابسته است.

۲- از آنجایی که واکنش اکسایش یکی از فرآیندهای فعال شده می باشد، آهنگ واکنش اکسایش با دما افزایش می یابد.

۳- همه ی فرآیندهای جذب سطحی، پس دهی سطحی و انتشار به دما وابسته هستند.

پاسخ حسگر به میزان قابل توجهی به مقدار دما بستگی دارد. در دماهای پایین، نقش سطح مهمتر است و حساسیت افزایش می یابد، در حالی که در دماهای بالا، نقش واکنش کاتالیزوری افزایش می یابد [۱۶]. بعد از انجام عمل حسگری گاز، مولکول های گاز جذب شده می توانند (در دماهای پایین) برای یک مدت طولانی روی سطح حسگر باقی بمانند و یا با ماده ی حسگری واکنش انجام داده و سبب از بین رفتن حساسیت سنجشگری حسگر شوند. شکل (۲-۳) نمونه ای از وابستگی دمایی حساسیت حسگر گازی فریت نیکل تهیه شده به روش سل- ژل خود احتراقی را نسبت به گاز استون نشان می دهد [۳۴].



شکل ۲-۳: وابستگی دمایی پاسخ حسگر فریت نیکل NiFe_2O_4 نسبت به گاز استون [۳۴].

در این شکل حساسیت حسگر با استفاده از رابطه ی زیر محاسبه شده است:

$$S = (R_a - R_g) / R_g \quad (7-2)$$

مورفولوژی سطح حسگر، شامل پارامترهایی از قبیل ضخامت و تخلخل سطح حسگر، اندازه، شکل و ساختار میکروسکوپی دانه ها، چرخش فضایی صفحات بلوری و موقعیت یابی آن ها می باشد [۱۶] که در ادامه به بررسی برخی از این خواص می پردازیم.

۲-۳-۲ اثر اندازه دانه در مشخصات حسگر گازی

حساسیت یک حسگر را می توان با استفاده از موادی با اندازه دانه های کوچک افزایش داد [۳۰]. از آنجایی که در هنگام تولید یک لایه بار فضایی، غلظت حامل در حجم کاهش می یابد، سه نوع مکانیزم رسانندگی وجود خواهد داشت [۲۶]:

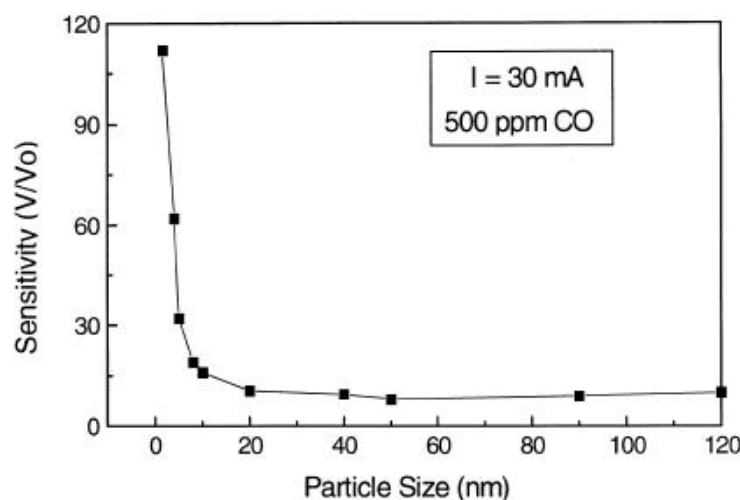
۱- برای بلورک های بزرگ که اندازه دانه بزرگتر از دو برابر ضخامت لایه ی بار فضایی است، رسانندگی به وسیله ی سد های شاتکی در مرز دانه ها محدود می شود. بنابراین حساسیت به طور عملی، مستقل از اندازه ی دانه می باشد.

۲- وقتی اندازه دانه قابل مقایسه با دو برابر ضخامت لایه ی بار فضایی است، هر کانال رسانایی در مرز دانه ها به قدر کافی کوچک می شود تا رسانندگی کل تاثیرگذار باشد. چون تعداد مرزها بیشتر از اتصال دانه هاست، در این حالت دانه ها رسانندگی را کنترل کرده و حساسیت حسگر به اندازه ی دانه وابسته خواهد بود.

۳- برای دانه های کوچک و مرزهای باریک، که اندازه دانه کوچکتر از دو برابر ضخامت لایه ی بار فضایی است، دانه به طور کامل لایه ی فضایی بار را در بر می گیرد و نقل و انتقال الکترون به وسیله ی بار روی سطح ذرات انجام می شود.

کاهش در اندازه بلورک در محدوده ی نانومتری به طور قابل توجهی خواص جذب را تقویت می کند. اما از طرفی بلورک های کوچک پخش شده تاثیر نامناسبی روی پایداری حسگر خواهند داشت. کاهش بیش از حد اندازه دانه به کاهش پایداری ساختاری، تغییر خواص سطح و تغییر خواص کاتالیزوری^۱ مواد منجر می شود [۳۰].

ژانگ^۲ و همکارانش گزارش کرده اند که سطح یا کشش سطحی با کاهش اندازه ذره کاهش می یابد زیرا انرژی پتانسیل اتم های درون حجم ذرات افزایش می یابد. ذرات کوچکتر با انرژی آزاد بزرگتر تمایل بیشتری برای جذب بر واحد سطح مولکول ها یا یون های روی سطح دارند، تا انرژی آزاد کل آن ها کاهش یابد و پایدار شوند، بنابراین ذرات کوچکتر ضریب جذب بالایی برای گازها دارند. بنابراین جذب اکسیژن یا گازهای کاهنده، روی سطح اکسید فلزی با ساختار نانو، نسبتا به آسانی انجام می شود [۳۵]. شکل (۲-۴) تاثیر اندازه ذره بر حساسیت گاز کربن مونواکسید را برای حسگر گازی بر پایه اکسید فلزی (SnO_2) نشان می دهد.

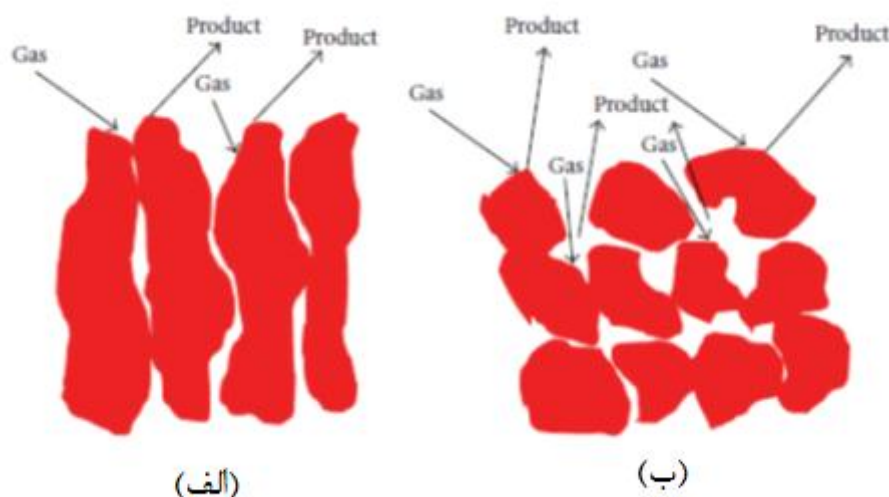


شکل ۲-۴: تاثیر اندازه ذره روی حساسیت حسگر برای گاز CO [۳۰].

1- Catalytic

2- Zhang

همانطوری که در شکل (۵-۲) نشان داده شده است، در لایه های حسگر اکسید فلزی متراکم^۱ (شکل ۵-۲-الف)، گاز نمی تواند به داخل لایه نفوذ کند و واکنش حسگری گاز به سطح لایه محدود می شود. اما در لایه ی متخلخل^۲ (شکل ۵-۲-ب)، گازها می توانند به طور کامل به حجم لایه ی حسگر دسترسی داشته باشند و واکنش حسگری گاز می تواند در سطح دانه های مجزا، مرزدانه ها و در فصل مشترک بین دانه ها و الکترودها اتفاق بیافتد. بنابراین برای حسگری لایه ی متخلخل در مقایسه با لایه ی متراکم مناسبتر است.



شکل ۵-۲: طرح شماتیکی از واکنش حسگری گاز در (الف) لایه ی متراکم (ب) لایه ی متخلخل [۳۵].

علاوه بر اندازه و شکل دانه ها، کلوخه ای شدن^۳ ذرات نیز می تواند در پاسخ حسگر به گاز نقش داشته باشد. به طوری که ماکزیمم آهنگ پاسخ، با استفاده از کمینه کردن کلوخه سازی ذرات حاصل می شود [۱۶].

-
- 1- Compact metal oxide sensing layer
 - 2- Porous layer
 - 3- Agglomeration

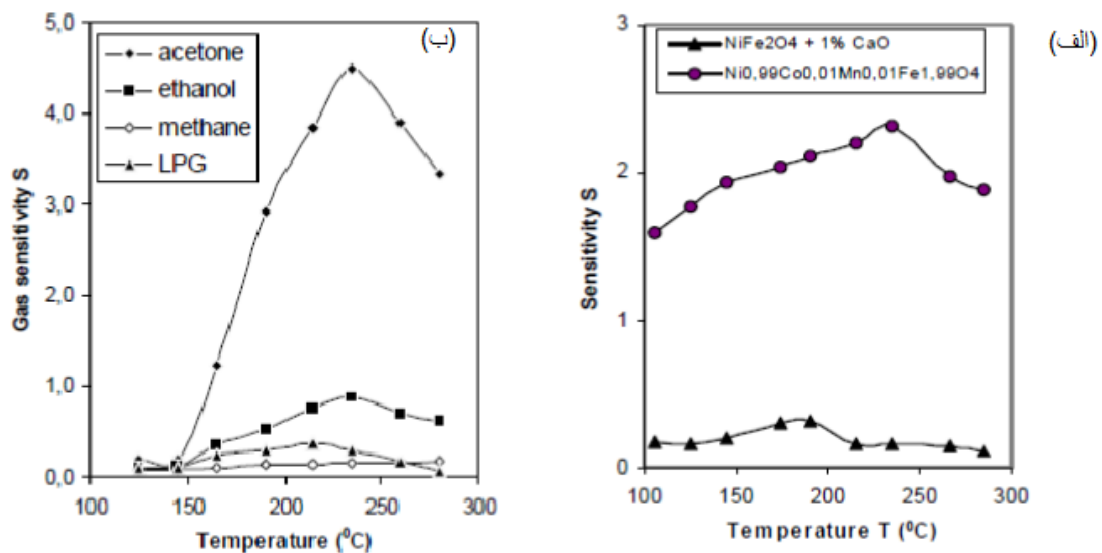
۲-۳-۳ اثرناخاصی روی خواص حسگری حسگرهای بر پایه ی اکسید فلزی

(فریت نیکل NiFe_2O_4)

حساسیت حسگرهای گازی بر پایه اکسیدهای فلزی، با آرایش درصد کمی از افزودنی هایی مانند Pd، Pt، Au، Ag، Cu، Co و F یا ترکیبات غیرآلی شبیه CuO و CaO [۳۶] روی سطح اکسید یا در حجم اکسید، بهبود می یابد [۲۶]. محققان نشان داده اند که اگر به جای یک اکسید ساده، از اکسیدهای دوتایی یا مواد چندجزئی مرکب استفاده شود، عملکرد حسگر بهبود می یابد. گنجاندن عناصر فعال مثل فلزات نادر یا فلزات واسطه و یا حتی ناخالصی های بی اثر تاثیر به سزایی در عملکرد حسگر دارد [۱۶]. نقش آرایش های فلزات نادر روی سطوح حسگر براساس دو مکانیزم، تغییرات الکترونیکی در توزیع بار اکسید یا تاثیرات شیمیایی توضیح داده می شود. در مکانیزم الکترونیکی، واکنش با گاز روی خوشه های فلزی انجام می شود و اکسید فلز فقط نقش یک مبدل را بازی می کند. در مکانیزم شیمیایی، نیمرسانا به عنوان یک کاتالیزور شیمیایی عمل می کند و ناخالصی فلزی باعث افزایش آهنگ واکنش می شود [۱۶]. اما حضور این آرایش ها ممکن است به تشکیل حالت های انرژی دهنده و پذیرنده منجر شود و یا بر اندازه دانه و مکانیزم رشد تاثیر گذار باشد [۲۶]. این افزودنی ها به عنوان فعال کننده ی واکنش های سطح، عمل می کنند. در حقیقت افزودنی های کاتالیزگر، انرژی آزاد واکنش ها را تغییر نمی دهند، بلکه انرژی فعالسازی را کاهش می دهند. فلزات نادر می توانند به عنوان الکتروود روی اکسید فلز و یا به عنوان فاز پخش شده در سطح اکسید فلز حضور داشته باشند. در هوای باز، مولکول های اکسیژن ابتدا روی کاتالیزورها جذب شده و سپس به شبکه ی اکسید فلزی سرریز می شوند. در دمای خاصی، گازهای کاهنده ابتدا روی سطح ذرات افزودنی جذب شده و سپس به سطح اکسید فلز منتقل می شوند تا با گونه های اکسیژن سطح واکنش داده و به این وسیله رسانندگی سطح افزایش پیدا کند. برای دست یابی به حالت بهینه، اندازه خوشه ی سطحی

نباید از 1-5nm تجاوز کند و فاصله ی بهینه ی بین خوشه ها باید تقریباً با طول پخش اکسیژن سطح برابر باشد. پارامترهای اصلی حسگر، شیب پاسخ گاز، زمان پاسخ، زمان بازگشت و حساسیت با استفاده از فلزات نادر بهبود می یابد. علاوه بر این با استفاده از فلزات نادر مناسب، دمای کار می تواند به مقادیر کمتر انتقال یابد [۳۵].

برای مثال مشاهده شده است که آلیش فریت نیکل با ناخالصی کبالت (Co) با درصدهای متفاوت، اندازه بلورک ها را تغییر می دهد [۳۷]. همانطوری که در موارد بالا گفته شد، اندازه ی بلورک ها یکی از عوامل موثر بر حساسیت حسگر می باشد، بنابراین آلیش فریت نیکل با درصدهای مختلف کبالت، خواص حسگری متفاوتی خواهد داشت. در شکل (۲-۶) برخی از نتایج مربوط به خواص حسگری نانوذرات فریت نیکل آلیش یافته با ناخالصی های فلزی، تهیه شده به روش خود احتراقی نشان داده شده است. حساسیت حسگرها در این شکل با استفاده از رابطه ی (۲-۱) محاسبه شده است.



شکل ۲-۶: (الف) تاثیر آلیش نانوذرات فریت نیکل با ناخالصی های کبالت و منگنز و CaO برای حسگری استون [۳۸] و

(ب) پاسخ حسگر $\text{Ni}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{Mn}_{0.02}\text{Fe}_{1.98}\text{O}_4$ به چند گاز دیگر [۳۹].

فصل ۳

معرفی و نحوه کار سیستم های آزمایشگاهی به کار گرفته شده

در این فصل به معرفی و نحوه ی کار سیستم های آزمایشگاهی می پردازیم که در این پایان نامه از آن استفاده شده است.

۳-۱ دستگاه مایکروویو

برای تهیه ی پودرهای مورد نیاز از دستگاه مایکروویو موجود در آزمایشگاه رشد بلور دانشگاه شاهرود استفاده شد. کار دستگاه مایکروویو تولید انرژی گرمایی در اثر ارتعاش مولکول های قطبیده موجود در محلول می باشد. قبل از استفاده از دستگاه مایکروویو، ابتدا صفحه ی شیشه ای دوار و محفظه ی داخلی دستگاه را با استون کاملاً تمیز کرده تا آلودگی های موجود به طور کامل از سطح آن ها پاک شوند. سپس ظرف حاوی محلول دقیقاً در مرکز صفحه ی شیشه ای دوار قرار می گیرد. سرعت چرخش صفحه ثابت است و نیاز به تنظیم ندارد. در این دستگاه، امکان تنظیم دما و توان به طور مجزا وجود ندارد. بنابراین برای انجام سنتز پودرها فقط توان و زمان تنظیم شدند. در شکل (۳-۱) دستگاه مایکروویو مورد استفاده در این پایان نامه نشان داده شده است.



شکل ۳-۱: دستگاه مایکروویو موجود در دانشگاه شاهرود.

۲-۳ کوره الکتریکی تیوپی

در این کار از کوره الکتریکی مدل کربولایت (CARBOLITE) جهت کلسینه کردن پودرهای تهیه شده، استفاده شد. شکل (۲-۳) کوره ی الکتریکی مورد استفاده را نشان می دهد که امکان انجام عملیات حرارتی تا دمای ۱۸۰۰ درجه را ممکن می سازد. این کوره شامل صفحه ی نمایشگر دیجیتالی برای تنظیم دما، زمان، آهنگ گرم و سرد شدن می باشد که طی ۸ تا ۱۰ مرحله این تنظیمات انجام می شود. لوله ی داخلی کوره از جنس کوارتز است که قطر داخلی آن ۷/۵Cm و قطر خارجی آن ۸/۵Cm می باشد. اطراف لوله ی کوارتز را، عایق حرارتی از جنس آزیست می پوشاند. جهت کلسینه کردن پودرها، پودر را در بوته ای از جنس آلومینا ریخته و در کوره قرار می دهیم و با تنظیمات لازم دستگاه را در حالت روشن قرار می دهیم.



شکل ۲-۳: کوره الکتریکی موجود در دانشگاه شاهرود.

۳-۳ دستگاه پرس

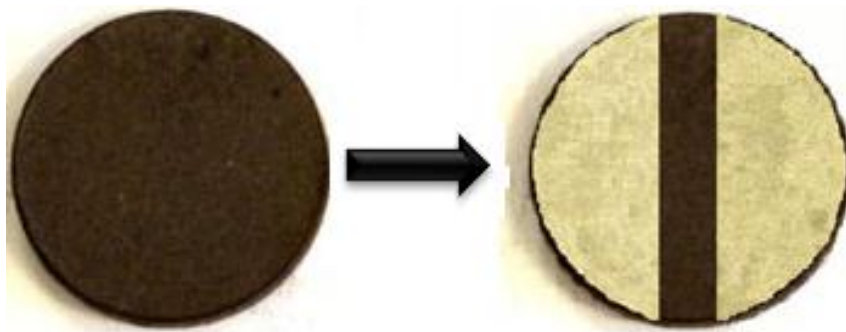
از دستگاه پرس جهت فشرده سازی نمونه ها و تهیه ی قرص های مورد نیاز برای انجام عملیات حسگری استفاده شد. در شکل (۳-۳) دستگاه پرس مورد استفاده نشان داده شده است. برای انجام پرس از قالب استوانه ای از جنس فولاد ضدزنگ به قطر داخلی ۲/۵cm استفاده شد و برای تهیه ی قرص ها نیروی ۱۵ تنی اعمال گردید.



شکل ۳-۳: دستگاه پرس موجود در دانشگاه شاهرود.

۴-۳ المان حسگری

پس از تهیه ی قرص ها، به منظور بررسی خواص حسگری، آن ها را با استفاده از چسب نقره الکتروگذاری کردیم. در شکل (۴-۳) نمونه ای از المان حسگری مورد استفاده نشان داده شده است. المان حسگری مورد استفاده در این پایان نامه، از جنس فریت نیکل آلاییده با کبالت می باشد.



شکل ۳-۴: المان حسگری جهت انجام عملیات حسگری.

۳-۵ راکتور حسگر گازی

سیستمی که برای اندازه گیری و انجام عملیات حسگری استفاده شده در شکل (۳-۵) نشان داده شده است. راکتور حسگر گازی مدل GSR با عملکرد مناسب و دقت قابل قبول شامل گرم کننده سیستم (با توانایی گرم کردن نمونه ها تا دمای 400°C)، اتصالات برای برقراری تماس اهمی، روزنه ی ورود و خروج گاز، مولتی متر دیجیتالی، محفظه ی اصلی، ترمومتر و سرنگ (برای تزریق گاز مورد نظر به محفظه راکتور) می باشد.



شکل ۳-۵: راکتور حسگر گازی مورد استفاده.

با استفاده از نرم افزار DMM Data Precessor می توانیم مقاومت لحظه به لحظه ی نمونه ها را ثبت کرده و نمودار تغییرات مقاومت بر حسب زمان را مشاهده کنیم.

۳-۶ معرفی برخی از روش های مشخصه یابی ساختاری نمونه ها

از آنجا که مشخصات نانوذرات بر خواص آن ها اثر زیادی دارد، در این بخش خلاصه ای از روش های اصلی اندازه گیری و تعیین مشخصات نانو ذرات ارائه می شود. روش های آنالیز مواد، فراوان و متنوع اند. این روش ها برای تعیین عناصر تشکیل دهنده ی مواد، ساختار بلوری، ترکیب شیمیایی، اندازه، جنس و نوع فاز و ریز ساختار مواد مورد استفاده قرار می گیرند [۱۳]. در ادامه به معرفی دو روش پراش پرتو ایکس^۱ (XRD) و تصویر برداری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ (SEM) که در مشخصه یابی نمونه های خود از آن ها استفاده کرده ایم، می پردازیم.

۳-۶-۱ دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD)

اندازه گیری پراش پرتو x (XRD) متداول ترین روش برای شناسایی ساختار مواد بلوری است. در این روش معمولاً از پرتوهای تک فام با انرژی مشخص استفاده می شود. با برخورد این پرتو به جسم بلوری، مطابق قانون براگ پراش اتفاق می افتد:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (۳-۱)$$

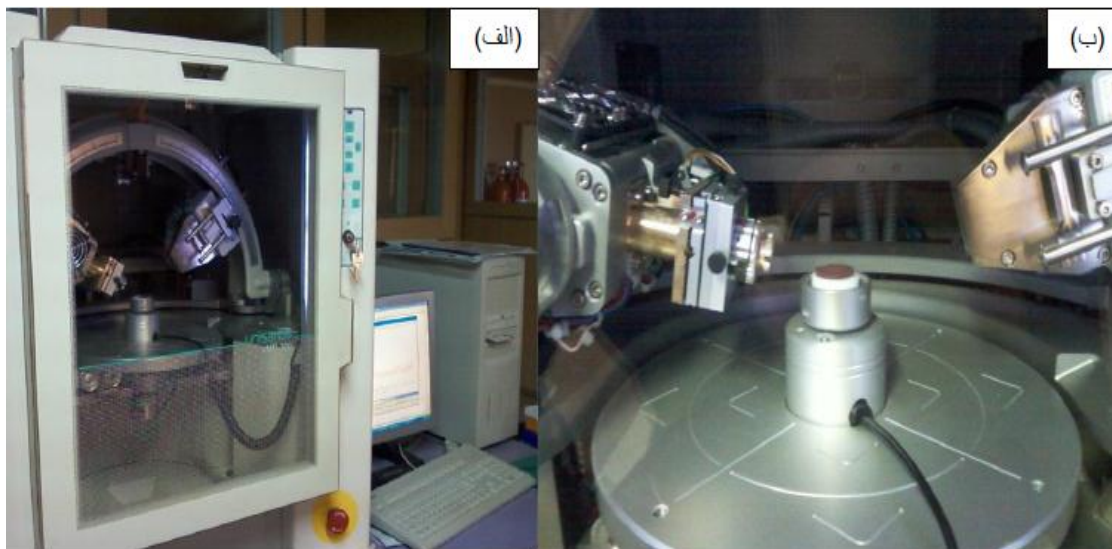
که در این رابطه d فاصله صفحات بلور، λ طول موج اشعه، θ زاویه ی پراش و n یک عدد صحیح است.

1- X ray diffraction

2- Scanning electron microscope

قانون براگ گویای این مطلب است که تقویت پرتوهای بازتابش شده از سطح بلور زمانی حاصل می شود که اختلاف دو مسیر برای دو تابش نورانی برابر با مضرب کاملی از طول موج باشد. قله های بدست آمده از پراش پرتو x، مشخصه ی مواد می باشند.

از این روش می توان برای تعیین اندازه ی بلورک های مواد نانوساختار و همچنین تنش های پسماند در یک ماده استفاده کرد [۱۳]. در شکل (۳-۶) نمونه ای از دستگاه پراش اشعه ی x مدل XMD-300 مورد استفاده در این پایان نامه نشان داده شده است. در این دستگاه نمونه ها در محل تعبیه شده برای این کار (شکل ۳-۶ قسمت ب) قرارگرفته و پرتویی با خط تابش $\text{CuK}\alpha$ با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم در محدوده ی زاویه ی تابش $2\theta = 20-70^\circ$ درجه به سطح نمونه برخورد می کند. از آنجایی که نگهدارنده ی نمونه قابل چرخش است تابش فرودی با زوایای مختلف سطح نمونه را جاروب می کند.



شکل ۳-۶: الف) نمایی از دستگاه پراش پرتو x موجود در دانشگاه شاهرود ب) محل قرار گرفتن نمونه ها.

با استفاده از داده های طیف XRD می توان اندازه بلورک های یک ماده ی چند بلوری را با استفاده از رابطه ی شرر محاسبه نمود [۴۰]:

$$D = 0.9 \lambda / \beta \cos \Theta \quad (۲-۳)$$

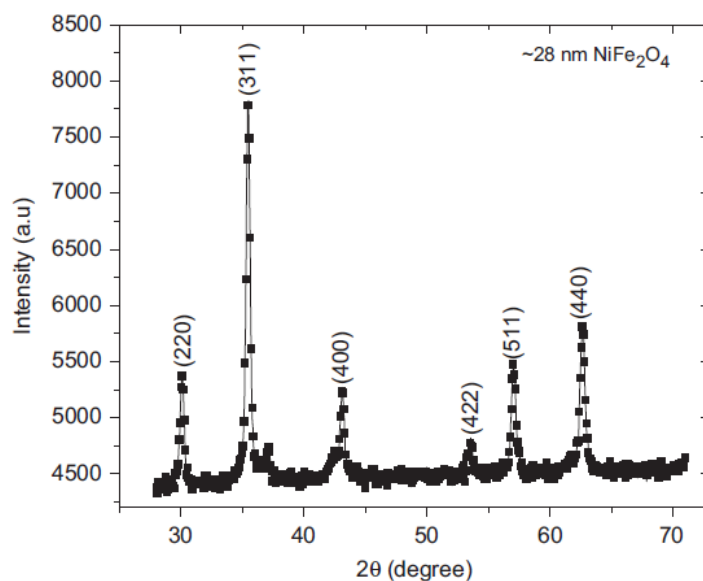
که در این رابطه D اندازه ی بلورک، λ طول موج اشعه ی X ، β پهنا در نصف بیشینه بر حسب رادیان و Θ زاویه ی پراش می باشد.

همچنین ثابت شبکه برای یک ساختار مکعبی از رابطه ی زیر محاسبه می شود:

$$a = d_{hkl} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (۳-۳)$$

که در آن a ثابت شبکه و d_{hkl} فاصله دسته صفحات hkl می باشد.

در شکل (۷-۳) نمونه ای از طیف XRD مربوط به ترکیب فریت نیکل که به روش همرسوبی شیمیایی تهیه شده است، نشان داده شده است [۴۱].



شکل ۷-۳: الگوی پراش اشعه ی X نمونه ی فریت نیکل (NiFe_2O_4) بازپخت شده در دمای 1000°C [۴۱].

۳-۶-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۱ (FESEM)

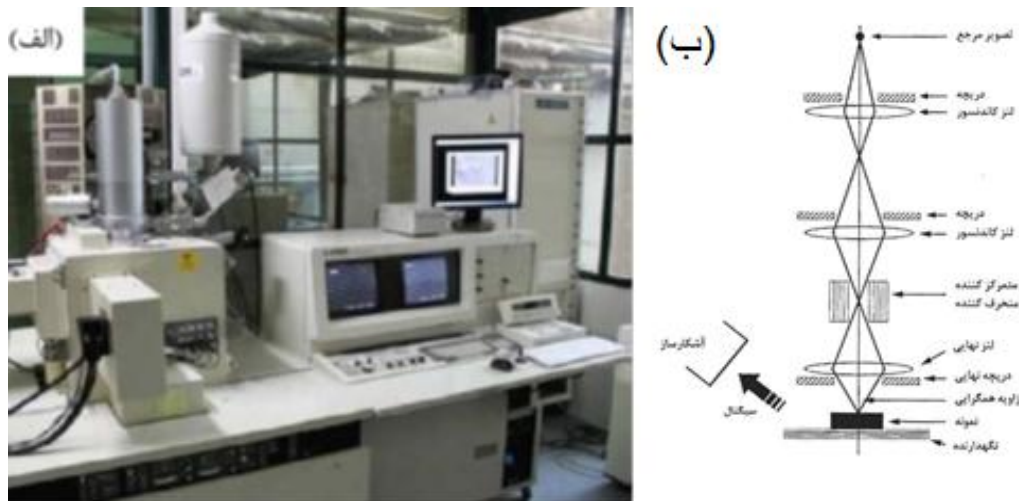
در میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از یک تفنگ الکترونی برای تولید پرتوهای الکترونی با انرژی ۱-۵۰ KeV استفاده می شود. این تفنگ یونی معمولاً از نوع انتشار گرمایونی^۲ رشته ی تنگستن یا لانتانیم هگزابوراید است. امروزه برای دستیابی به بزرگنمایی و قدرت تفکیک بهتر از تفنگ های انتشار میدانی استفاده می شود.

برای تحریک گرمایونی، یک فیلامان داغ در پتانسیل منفی نگه داشته می شود تا الکترون های تولیدی در پتانسیل بالا شتاب گرفته و انرژی زیادی کسب نمایند. در روش گسیل میدانی، با اعمال یک میدان بسیار بزرگ در نوک بسیار تیز یک فلز، الکترون ها تونل می زنند و با شار زیاد از سطح جدا می شوند. سپس این باریکه ی الکترونی توسط عدسی های مغناطیسی در منطقه ای به قطر چند نانومتر (۱-۱۰ nm) متمرکز می شوند. برخورد الکترونی پر انرژی به سطح قطعه، سیگنال هایی مانند الکترون های ثانویه، الکترون های برگشتی و جریان های داخلی تولید می کند که اطلاعات مختلفی از ماده را به دست می دهند. اگر باریکه ی الکترونی سطح را جاروب کند آنگاه اطلاعات دریافتی را می توان به تصویر تبدیل کرد. بزرگنمایی تصویر ثبت شده توسط میکروسکوپ الکترونی می تواند چند صد هزار برابر باشد. در صورتی که از تفنگ های انتشار میدانی استفاده شود، قدرت تفکیک بهتری در بزرگنمایی های بالاتر به دست می آید که مطالعه ی ساختارهای نانومتری را آسان می کند. در این روش، سطح نمونه باید هادی الکتریسیته باشد؛ در غیر این صورت معمولاً از پوشش های هادی مانند طلا برای هادی نمودن جسم استفاده می شود [۱۳].

1- Field Emission Scanning electron microscope

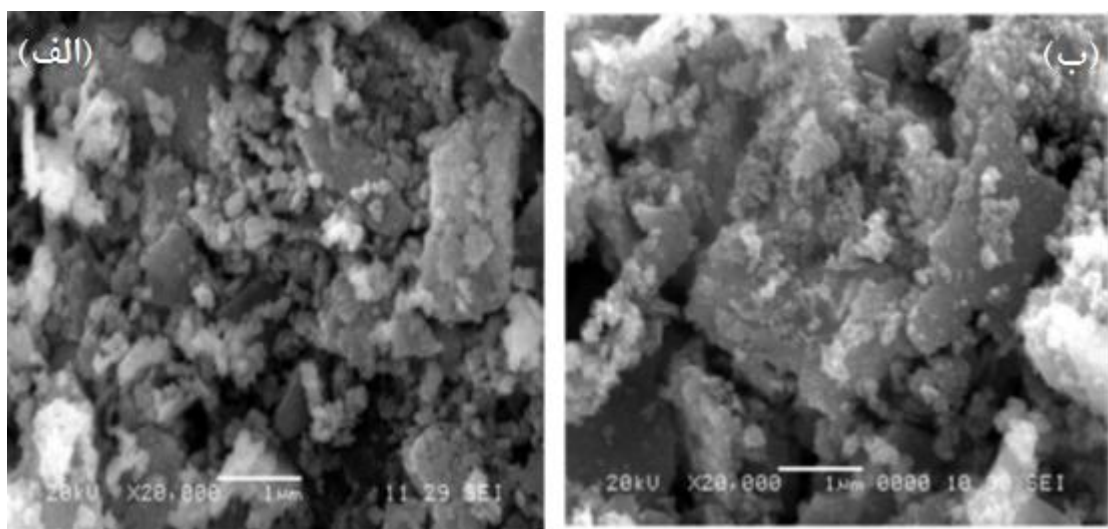
2- Thermioionically

در شکل ۳-۸ نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مدل S-۴۱۶۰ Hitachi: FESEM به همراه طرح شماتیکی از نحوه عملکرد میکروسکوپ نشان داده شده است.



شکل ۳-۸: (الف) تصویری از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مورد استفاده موجود در دانشگاه تهران (ب) طرح شماتیکی از نحوه ی عملکرد میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی [۱۳].

شکل ۳-۹) تصاویر SEM نمونه های فریت کبالت آلاینده با نیکل تهیه شده به روش سل- ژل خود احتراقی را نشان می دهد.



شکل ۳-۹: تصاویر SEM فریت کبالت آلاینده با نیکل ($\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$). (الف) $x=0.0$ و (ب) $x=0.5$ [۴۲].

فصل ۴

حسکر برپایه می‌نویساختارهای فریت میکس و تحلیل نتایج

۴-۱ مقدمه

در این کار ابتدا نانوساختارهای فریت نیکل آلائیده با کبالت به روش احتراقی با استفاده از میکروویو سنتز شدند. پس از کلسینه کردن نمونه ها، ابتدا ساختار بلوری آن ها بررسی شد و سرانجام خواص حسگری آن ها نسبت به گاز استون مورد ارزیابی قرار گرفت.

۴-۲ تهیه نانوذرات فریت نیکل آلائیده با کبالت ($\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) به روش

احتراقی

۴-۲-۱ مواد اولیه

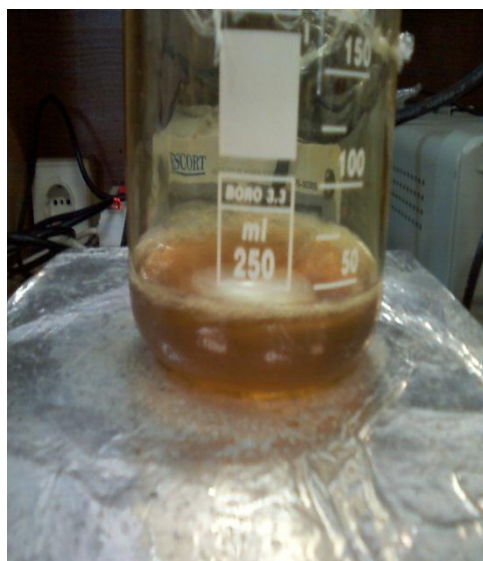
مواد اولیه مورد استفاده برای تهیه نمونه ها در جدول (۴-۱) گزارش شده است. از اسید اوره به عنوان سوخت و از آب دوبار تقطیر به عنوان حلال استفاده شد.

جدول ۴-۱: مواد اولیه ی مورد استفاده برای سنتز نانوذرات فریت نیکل- کبالت

جرم مولی (gr/mol)	فرمول شیمیایی	نام ماده
۲۹۰/۸۱	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	نیتрат نیکل
۲۹۱/۰۳	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	نیترات کبالت
۴۰۴/۰۰	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	نیترات آهن
۶۰/۰۶	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	اوره

۲-۲-۴ سنتز نانوذرات فریت نیکل آلائیده با کبالت

تهیه و سنتز نانوذرات فریت نیکل آلائیده با کبالت در چند مرحله انجام شده است که در ادامه به آن ها اشاره می شود. ابتدا مقدار مناسبی از نیترات نیکل، نیترات آهن و نیترات کبالت با استوکیومتری مورد نظر برای ساخت محلول نهایی وزن شدند. با در نظر گرفتن نسبت مولی مناسبی از نیترات های مورد نیاز به اسید اوره، مقدار اسید اوره مورد نیاز در نظر گرفته شد. سپس مواد وزن شده در آب دوبار تقطیر، حل شده و به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای 80°C روی همزن مغناطیسی، همزده شد. رنگ محلول نهایی بدست آمده قهوه ای روشن می باشد. در شکل (۴-۱) تصویری از این محلول نشان داده شده است.



شکل ۴-۱: محلول نهایی بدست آمده برای سنتز فریت نیکل آلائیده با کبالت.

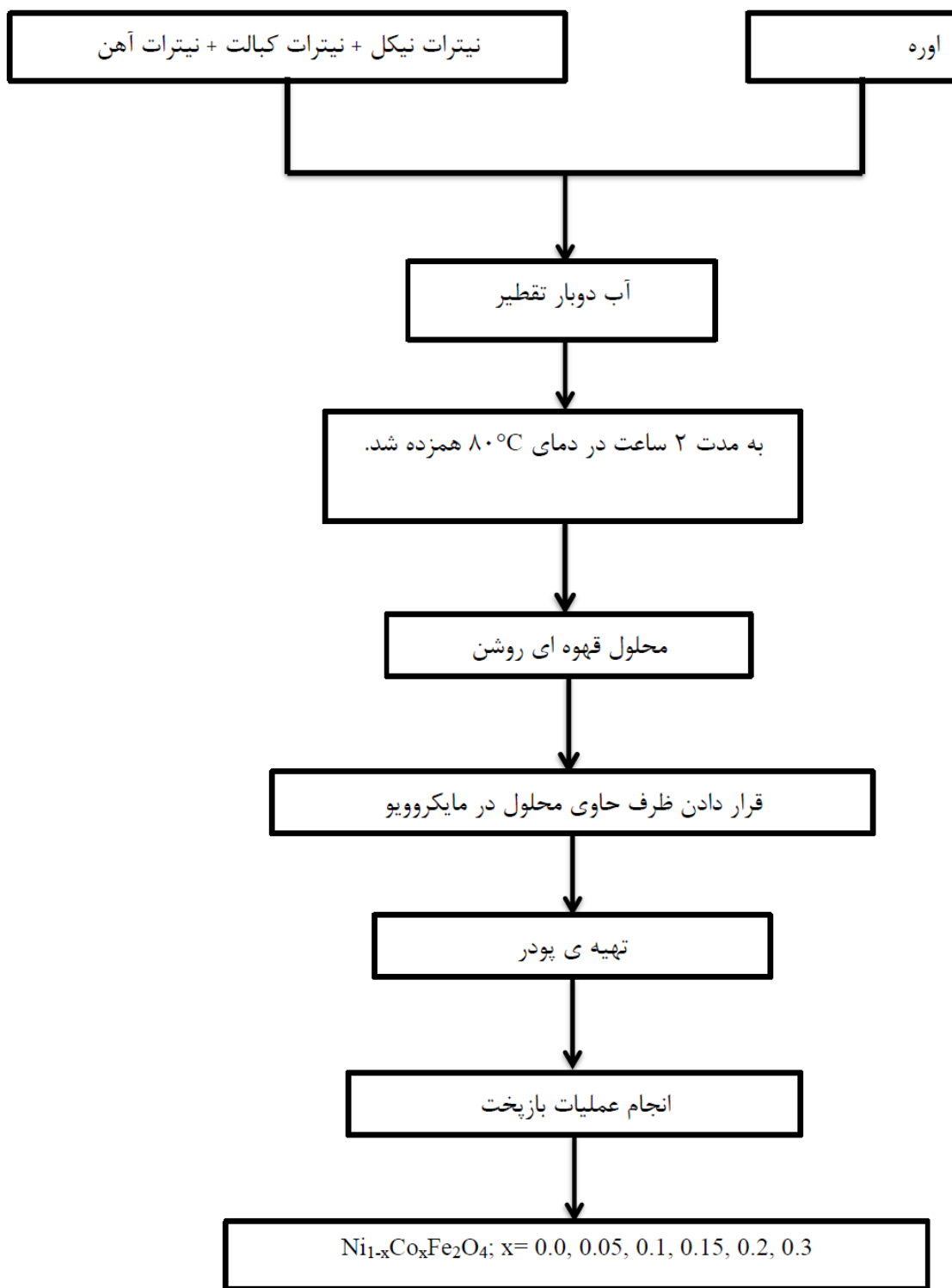
در ادامه کار ظرف حاوی محلول در قسمت مرکزی صفحه ی شیشه ای دوار دستگاه مایکروویو قرار داده شد. سپس دستگاه مایکروویو را با توان 720 W و زمان 330 S روشن نمودیم. در انتخاب زمان و توان اشاره شده از نتایج کارهای دیگران استفاده شده است [۴۳ و ۱۰]. زمانی که محلول در داخل مایکروویو قرار دارد بواسطه ی امواجی که از مایکروویو ساطع می شود، ابتدا محلول شروع به

جوشیدن می کند. همراه با جوشیدن، محلول کم آب شده و وقتی محلول به نقطه ی سوختن خود به خودی رسید، این عمل با آزاد کردن مقدار زیادی گرما انجام شده و سپس یک احتراق شدید ناشی از وجود اوره در محلول رخ می دهد. در اثر این احتراق آب محلول حذف شده و گازهای سمی نظیر NO و NO₃ ایجاد می شود. پس از اتمام عمل احتراق، سنتز به پایان رسیده و پس از خاموش کردن دستگاه میکروویو ظرف حاوی ماده سنتز شده را از آن خارج می کنیم. ماده ی نهایی بدست آمده به رنگ خاکستری و کاملاً متخلخل است. در شکل (۴-۲) نمونه ای از ماده نهایی سنتز شده نشان داده شده است. سپس ماده حاصل از سنتز احتراقی را در یک هاون چینی آسیاب می کنیم تا به صورت یک پودر یکنواخت درآید.



شکل ۴-۲: ماده ی نهایی بدست آمده.

در انتهای کار پودر بدست آمده را در بوتله ای از جنس آلومینا ریخته و در داخل یک کوره تیوپی قابل تنظیم قرار داده تا نمونه های سنتز شده به مدت ۴ ساعت در دماهای ۶۰۰°C، ۶۵۰°C و ۷۰۰°C با آهنگ ۵ °C/min تحت عملیات بازپخت قرار بگیرند. در شکل (۴-۳) مراحل مختلف تهیه نانوذرات فریت نیکل با درصدهای مختلف کبالت (۰.۵٪، ۱.۰٪، ۱.۵٪، ۲.۰٪ و ۳.۰٪) نشان داده شده است.



شکل ۴-۳: مراحل مختلف سنتز نانو ساختارهای فریت نیکل آلائیده با کبالت تهیه شده در این پایان نامه.

پس از عملیات بازپخت و تهیه پودر فریت نیکل آلائیده با کبالت آن ها را به شکل قرص هایی به قطر ۲/۵ سانتی متر (شکل ۳-۴) در آوردیم. برای این کار ابتدا پودر تهیه شده را با مقداری پروپانول-۲ به عنوان عامل چسبنده مخلوط کرده و سپس آن را در قالبی به قطر ۲/۵ سانتی متر و ضخامت ۱/۸ میلی متر، تحت فشار ۱۵ تنی قرار دادیم.

۳-۴ مشخصه یابی ساختاری نمونه های فریت نیکل آلائیده با ۱۰٪ کبالت

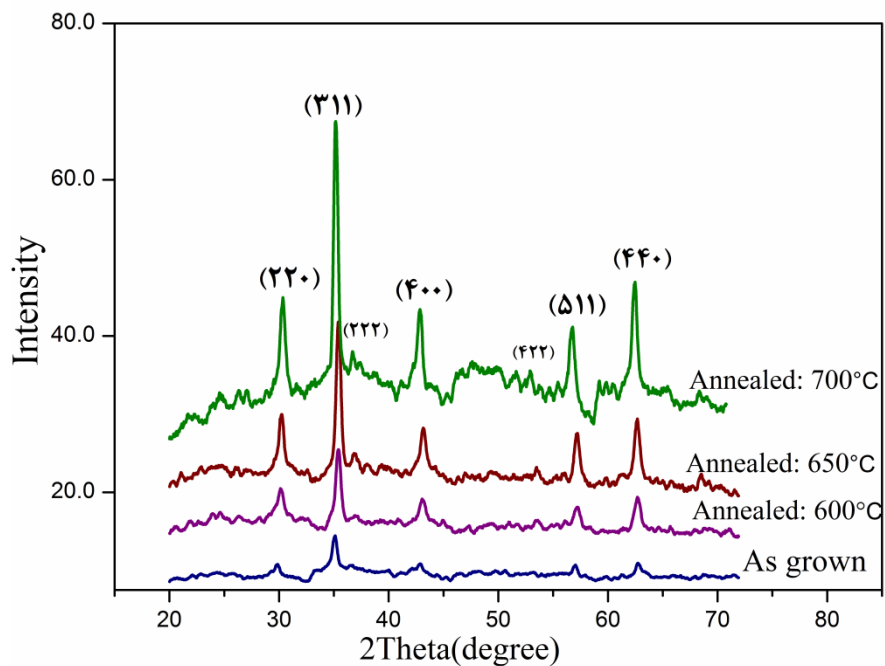


به منظور بررسی خواص ساختاری نمونه های فریت نیکل آلائیده با ۱۰٪ کبالت، بازپخت شده^۱ در دماهای ۶۰۰°C، ۶۵۰°C و ۷۰۰°C، اندازه گیری های XRD و FESEM از سطح نمونه ها انجام شد که در ادامه به بررسی آن ها می پردازیم.

۱-۳-۴ بررسی طیف پراش اشعه ایکس

به منظور بررسی ساختار بلوری نمونه های بازپخت شده فریت نیکل آلائیده با ۱۰٪ کبالت، طیف پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه ها اندازه گیری شدند که نتایج این اندازه گیری در شکل (۴-۴) نشان داده شده است. همانطوری که در این شکل مشاهده می شود برای همه ی نمونه ها پراش از صفحات بلوری (۳۱۱)، (۴۰۰) و (۵۱۱) وجود دارد که تشکیل ساختار اسپینلی مکعبی آن ها را تایید می کند که در توافق با دیگر گزارش های سایر گروه های تحقیقاتی می باشد [۴۴]. در طیف XRD نمونه ها، پراش از صفحات (۲۲۲) و (۴۲۲) نیز قابل مشاهده می باشد که البته بسیار ضعیف است.

اندازه متوسط بلورک ها و همچنین ثابت شبکه نمونه ها را می توان با استفاده از پهنای قله های شاخص و با استفاده از روابط (۲-۳) و (۳-۳) محاسبه کرد. نتیجه ی این محاسبات در جدول (۲-۴) گزارش شده است.



شکل ۴-۴: طیف های پراش اشعه ایکس نمونه های $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ بازپخت شده در دماهای مختلف.

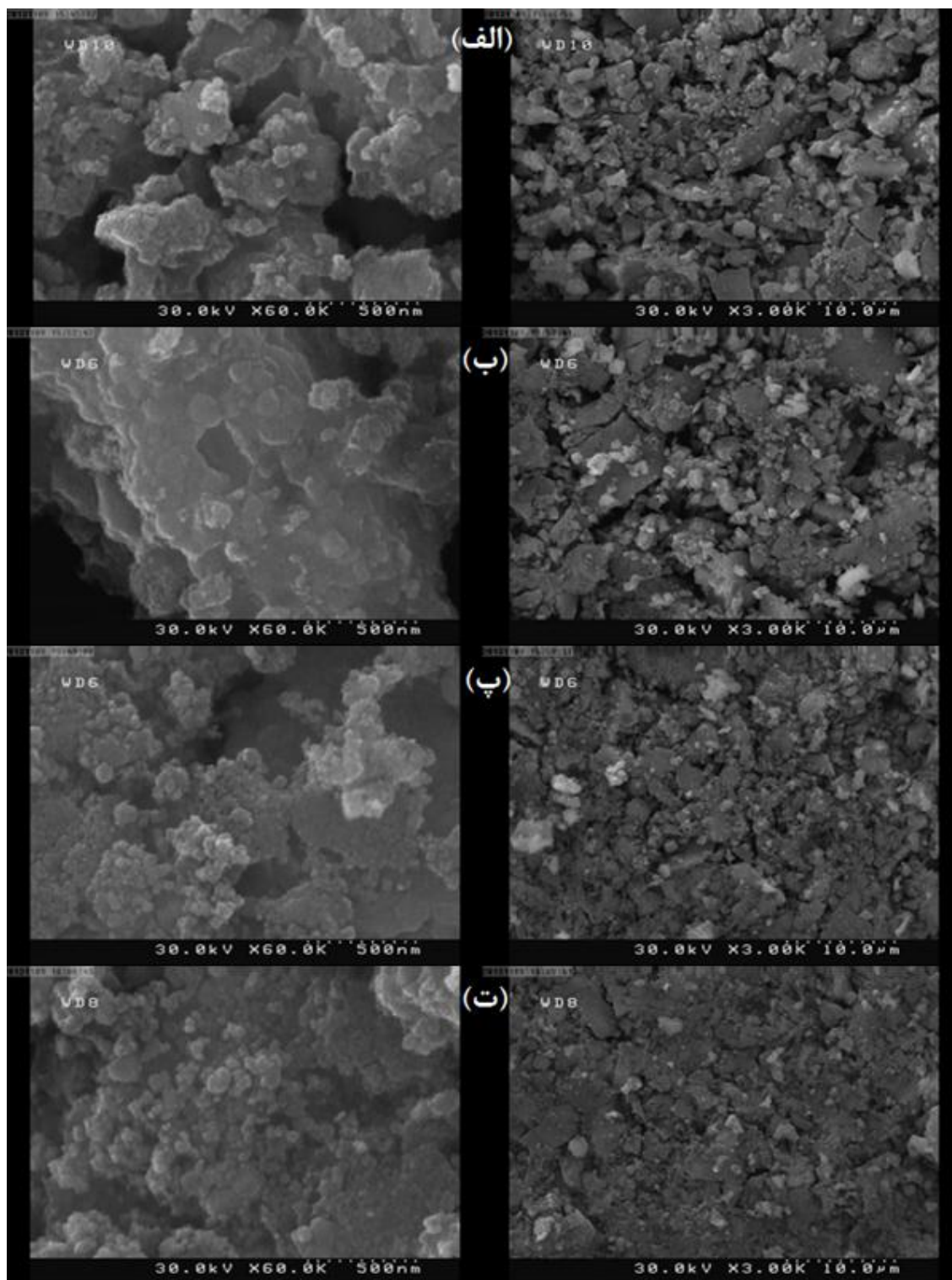
جدول ۲-۴: اندازه متوسط بلورک ها و ثابت شبکه نمونه های $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ با شرایط بازپخت مختلف.

اندازه متوسط بلورک ها (nm)	ثابت شبکه (nm)	دمای بازپخت ($^{\circ}\text{C}$)
۲۳/۵	۰/۸۴۶	۰
۲۴/۵	۰/۸۳۸	۶۰۰
۲۶/۵	۰/۸۳۶	۶۵۰
۳۱	۰/۸۳۵	۷۰۰

مقایسه نتایج بدست آمده نشان می دهد که با انجام عملیات بازپخت و افزایش دمای بازپخت، اندازه متوسط بلورک ها افزایش، و ثابت شبکه نمونه ها کاهش یافته است. مقایسه مقادیر بدست آمده نشان می دهد که اندازه بلورک ها برای نمونه ی بازپخت شده در دمای 700°C نسبت به نمونه ی بدون بازپخت حدود ۳۰٪ افزایش یافته است.

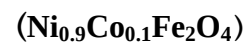
۴-۳-۲ بررسی تصاویر SEM

در شکل (۴-۵) نمونه ای از تصاویر SEM ثبت شده از سطح نمونه های فریت نیکل آلائیده با ۱۰٪ کبالت ($\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$) با مقیاس 500nm و $10\mu\text{m}$ نشان داده شده است. تصاویر (۴-۵-الف) تا (۴-۵-ب) به ترتیب مربوط به نمونه های بدون بازپخت، بازپخت شده در دمای 600°C ، 650°C و 700°C می باشند. بررسی تصاویر SEM ثبت شده در مقیاس بزرگتر ($10\mu\text{m}$) نشان می دهد که سطح همه ی نمونه ها از قطعات کلوخه ماندی پوشیده شده است. هر یک از این کلوخه ها شامل دانه هایی با ابعاد کوچکتر هستند که توزیع آنها روی سطح نمونه ها غیر یکنواخت می باشد. بررسی تصاویر SEM ثبت شده در مقیاس کوچکتر (500nm) نشان می دهند که این کلوخه ها از ذرات تقریباً کروی شکل تشکیل شده اند که با انجام عملیات بازپخت و افزایش دمای بازپخت توزیع یکنواخت تری پیدا کرده اند. تصویر SEM ثبت شده از سطح نمونه ی بدون بازپخت نشانگر حضور خلل و فرج های زیادی است که با انجام عملیات بازپخت و افزایش دمای آن، کاهش می یابند. همچنین بررسی تصاویر SEM نشان می دهد که با افزایش دمای بازپخت، اندازه متوسط دانه ها افزایش یافته است که این با نتایج بدست آمده از اندازه گیری های XRD در توافق می باشد. علاوه بر این به علت استفاده از سیستم گرمایی ماکروویو ممکن است گرادیان گرمایی روی همگنی و یکنواختی نمونه های آماده شده تاثیرگذار باشد [۱۹]. قطر متوسط دانه ها در نمونه بازپخت شده در دمای 700°C ، حدود 30nm می باشد.



شکل ۴-۵: تصاویر SEM ثبت شده از سطح نمونه های $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (الف) نمونه ی بدون بازپخت (ب) نمونه بازپخت شده در دمای 600°C (پ) نمونه بازپخت شده در دمای 650°C (ت) نمونه بازپخت شده در دمای 700°C . سمت راست در مقیاس $10\mu\text{m}$ و سمت چپ در مقیاس 500nm .

۴-۴ بررسی عملکرد حسگری نمونه های فریت نیکل آلائیده با ۱۰٪ کبالت



پس از انجام آنالیزهای ساختاری XRD و FESEM، از نمونه های فوق به عنوان حسگر استفاده شد و میزان حساسیت آن ها به گاز مهم و پرکاربرد استون مورد بررسی قرار گرفت.

استون با فرمول شیمیایی $\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$ مایع سمی و بسیار فرار است که در صنایع به عنوان واکنشگر شیمیایی و در آزمایشگاه های تحقیقاتی استفاده می شود. از این ماده می توان برای انحلال پلاستیک ها، تصفیه ی پارافین، دی هیدراته کردن بافت ها و کاربردهای دارویی استفاده نمود. استون برای سلامتی انسان و موجودات زنده بسیار خطرناک است. وقتی غلظت استون در هوا بیشتر از ۱۰۰۰۰ ppm شود، ممکن است باعث سردرد، حساسیت، خستگی و یا حتی خواب آلودگی و بی حالی گردد. برای بیماران دیابتی که غلظت خون و بزاق آن ها نسبت به افراد سالم بیشتر است، استشمام بخار سمی استون بسیار خطرناک است. بنابراین آشکارسازی سریع و اندازه گیری غلظت استون در محیط برای امنیت و سلامتی انسان امری بسیار مهم و ضروری است [۴۵-۴۶]. خواص فیزیکی و شیمیایی استون در جدول (۳-۴) گزارش شده است.

جدول ۳-۴: خواص فیزیکی و شیمیایی استون.

۵۸/۱	وزن مولکولی (gr/mol)
۱۳ تا ۶۲	حد مجاز تنفس (ppm)
-۲۰	نقطه ی اشتعال ($^{\circ}\text{C}$)
۱۸۰	فشار بخار (mm Hg)
۵۶	نقطه ی جوش ($^{\circ}\text{C}$)
-۹۵/۶	نقطه انجماد ($^{\circ}\text{C}$)

استون از جمله گازهای کاهنده است که واکنش این گاز با اکسیژن جذب سطحی شده در رابطه ی (۶-۲) آمده است. واکنش های اکسایش استون به شکل زیر است [۴۸]:

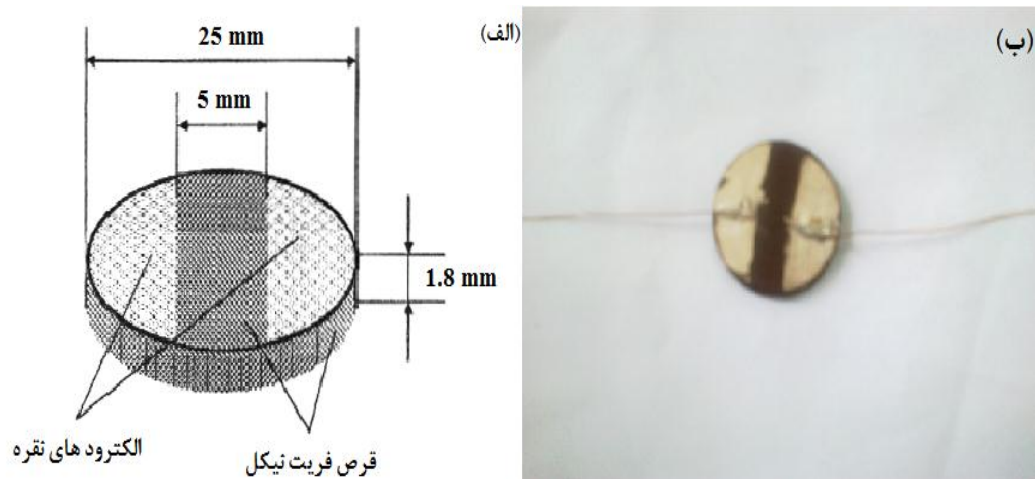


در این واکنش ها، گاز استون با اکسیژن جذب شده به صورت Co یا Co₂ واکنش می دهد و به سطح اکسید، الکترون داده می شود. در این واکنش ها الکترون ها به سطح اکسید جذب شده و الکترون جذب شده توسط اکسیژن، آزاد می گردد و به نوار رسانش اکسید فلز می رود. بنابراین بار الکتریکی در نوار رسانش افزایش یافته و باعث افزایش رسانندگی می شود [۴۸]. بسیاری از گازها نظیر استون، در دمای بالا به راحتی روی سطح اکسید فلز تجزیه می شوند و در نتیجه شاهد تغییرات غلظت گاز مورد نظر در اکسیدهای فلزی خواهیم بود. در نتیجه غلظت گاز مورد نظر در روی سطح لایه، بسیار کمتر از غلظت آن در اتمسفر پیرامون سطح است. یک روش برای افزایش پاسخ گاز، افزایش غلظت گاز روی سطح و در نتیجه پاسخ بهتر برای حسگر است. در ادامه به نتایج حاصل از اندازه گیری های حسگری پرداخته شده است.

۴-۴-۱ الکتروود گذاری

به منظور اندازه گیری مقاومت نمونه ها، الکترودهایی از جنس چسب نقره در دو طرف نمونه ایجاد شدند. مقاومت بین الکتروود های چسب نقره به صورت تابعی از زمان با استفاده از یک مولتی متر دیجیتال اندازه گیری شد. طول سیم های مسی متصل شده به چسب نقره، سطح مقطع آن ها، چگونگی قرار گرفتن الکتروود چسب نقره روی سطح نمونه ها از جمله عواملی هستند که می توانند به

طور قابل توجهی مقاومت الکتریکی را تحت تاثیر قرار دهند. در شکل (۴-۶) یک طرح شماتیکی از قرار گرفتن الکترودهای چسب نقره روی قرص های فریت نیکل نشان داده شده است.



شکل ۴-۶: الف) شماتیکی از الکترودهای نقره روی سطح نمونه [۴۷] ب) المان حسگری مورد استفاده.

۴-۴-۲ آماده سازی حسگر گازی

قرص فریت نیکل آلائیده با ۱۰٪ کبالت الکتروگذاری شده و به عنوان المان حسگری، درون محفظه راکتور حسگر گازی، روی قطعه ی کوچکی از آلومینا (عایق حرارتی) قرار می گیرد و سپس محفظه راکتور کاملاً هوابندی می شود. به منظور بررسی اثر دما روی حسگرهای ساخته شده، آنها را از سطح دمای اتاق تا دمای 350°C با فاصله ی دمایی 50°C گرم کردیم. با توجه به اینکه در دماهای مختلف، مولکول اکسیژن بر اساس روابط (۲-۲) تا (۵-۲) جذب سطح اکسید فلز می شود، بنابراین انتظار داریم حساسیت حسگرهای گازی به طور موثری تابع دما باشد.

۴-۳ نحوه اندازه گیری غلظت استون

برای تعیین میزان غلظت گاز در هوای داخل محفظه از رابطه ی زیر استفاده می شود [۴۳]:

$$\text{ppm} = (V_{\text{gas}}/V_{\text{air}}) \times 10^6 \quad (۴-۵)$$

که در آن V_{air} حجم محفظه (۰/۶ لیتر) و V_{gas} حجم گاز تزریق شده توسط سرنگ می باشد. این رابطه میزان گاز تزریقی را در یک میلیون قسمت نشان می دهد. برای بررسی خواص حسگری نمونه ها، در یک سرنگ مقداری استون مایع ذخیره کرده و برای تعیین غلظت آن بر حسب ppm می توان از معادله حالت گاز ایده آل استفاده کرد:

$$PV = nRT \quad (۴-۶)$$

که $n = m/M$ مقدار مول است به طوری که m جرم استون ذخیره شده در سرنگ و M جرم مولکولی محلول مورد نظر (استون $M = 58/1 \text{ gr/mol}$) است، R ثابت عمومی گازها ($8/314 \text{ J/mol.k}$)، T دمای محفظه (300°K) و P فشار داخل محفظه (10^5 Pa) می باشد. با استفاده از روابط فوق و با معلوم بودن جرم استون می توان میزان غلظت گاز در محفظه ی حسگری را بدست آورد. به عنوان مثال در صورتی که بخواهیم غلظت استون 1000 ppm باشد در آن صورت داریم:

$$1000 \text{ ppm} = (V_{\text{gas}} / 0.6 \text{ lit}) \times 10^6 \rightarrow V_{\text{gas}} = 0.6 \text{ ml}$$

از رابطه (۴-۶) برای n داریم:

$$n = (10^5 \times 0.6 \times 10^{-6}) / (8.314 \times 300) = 2.4 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

با استفاده از رابطه ی $n = m/M$ جرم استون تزریق شده به درون راکتور حسگر گازی بدست می آید:

$$m = 2.4 \times 10^{-5} \times 58 = 0.0014 \text{ gr}$$

بنابراین به طور بالعکس با داشتن مقدار گرم استون می توانیم غلظت آنرا پیدا کنیم.

برای پایداری مقاومت حسگرها، نمونه را در داخل راکتور قرار داده و سیم های مسی را به اتصالات اهم متر وصل می کنیم، سپس تمام روزنه های راکتور را بسته تا هیچ گونه نشتی نداشته باشد. بعد از اینکه دمای محفظه به دمای مورد نظر رسید، منتظر می مانیم تا مقاومت نمونه پایدار شود. سپس استون با غلظت مشخص را به داخل محفظه تزریق می کنیم و اهم متر متصل به کامپیوتر مقاومت لحظه به لحظه حسگر را ثبت می کند.

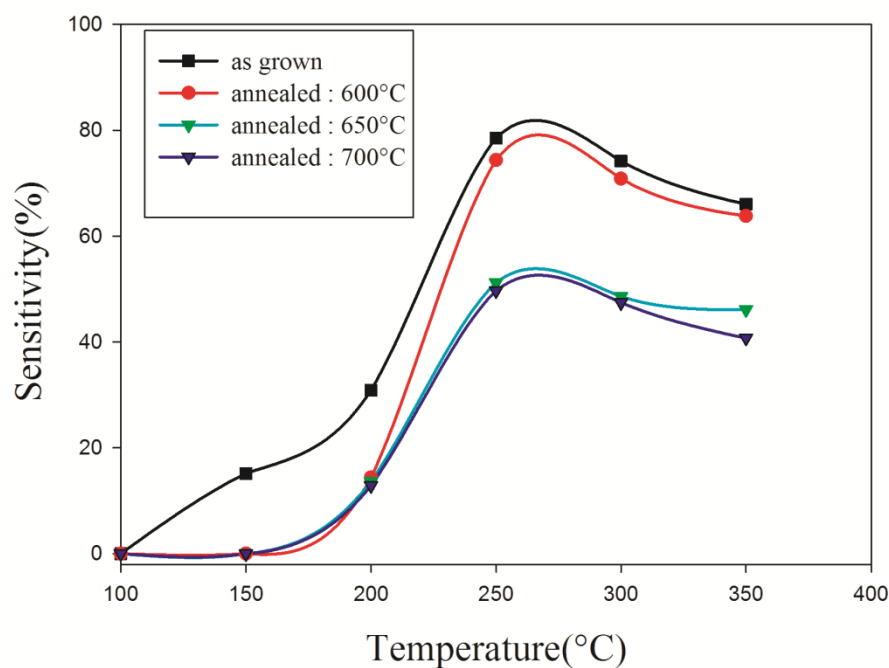
بعد از اندازه گیری هر غلظت مشخص، برای برگشتن به حالت پایه ی حسگر (حالت قبل از اعمال گاز)، روزنه ی ورود هوا را باز کرده و اجازه می دهیم حسگر در همان دما در معرض هوا قرار گیرد تا مقاومت آن به حالت پایه برگردد. بعد از هر اندازه گیری در یک دمای معین، المان حسگر به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۵۰ درجه سلسیوس بالاتر از دمای آزمایش قرار می گیرد تا مولکول های گاز به طور کامل از سطح حسگر جدا شوند.

۴-۵ نتایج حاصل از حسگری فریت نیکل آلائیده با ۱۰٪ کبالت

وقتی یک حسگر نیمرسانا در معرض گاز کاهنده قرار می گیرد، تغییر در مقاومت حسگر، ناشی از واکنش بین گاز کاهنده و گونه های اکسیژن جذب شده روی سطح نیمرسانا می باشد. جذب سطحی گاز که به نوع گاز و مواد حسگر وابسته است، می تواند روی حساسیت حسگر گازی تاثیر داشته باشد. در حالی می توان انتظار پاسخ بهتر را داشت که مقدار زیادی گاز روی سطح جذب شده و واکنش بین گازهای کاهنده جذب شده و گونه های مختلف اکسیژن مطلوب تر باشد. مقدار یون های اکسیژن جذب شده و حضور گونه های متفاوت آن روی سطح حسگر بوسیله ی دمای کار حسگر کنترل می شود [۴۸].

۴-۵-۱ پاسخ حسگر

نتایج حاصل از پاسخ حسگرهای تهیه شده، در حضور ۲۵۰۰ ppm استون در دماهای کار مختلف در شکل (۷-۴) نشان داده شده است. این نتایج نشان می‌دهند که ابتدا پاسخ حسگر با افزایش دما افزایش می‌یابد و سپس در یک دمای معین به مقدار بیشینه خودش رسیده و مجدداً با افزایش دما کاهش می‌یابد. این رفتار ناشی از رقابت بین سینتیک^۱ های کند واکنش در دماهای پایین و افزایش واجذبش^۲ در دماهای بالا می‌باشد [۳۰].



شکل ۷-۴: پاسخ حسگرهای $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در دماهای کار مختلف نسبت به ۲۵۰۰ ppm گاز استون.

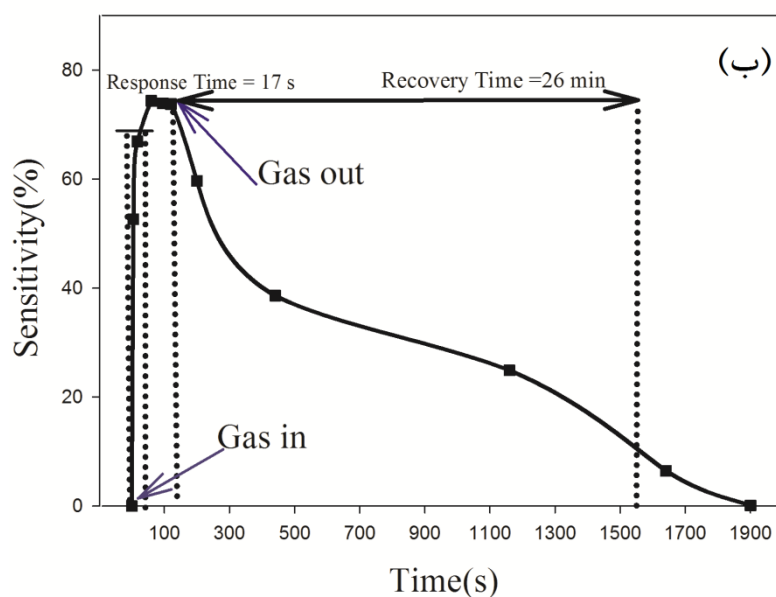
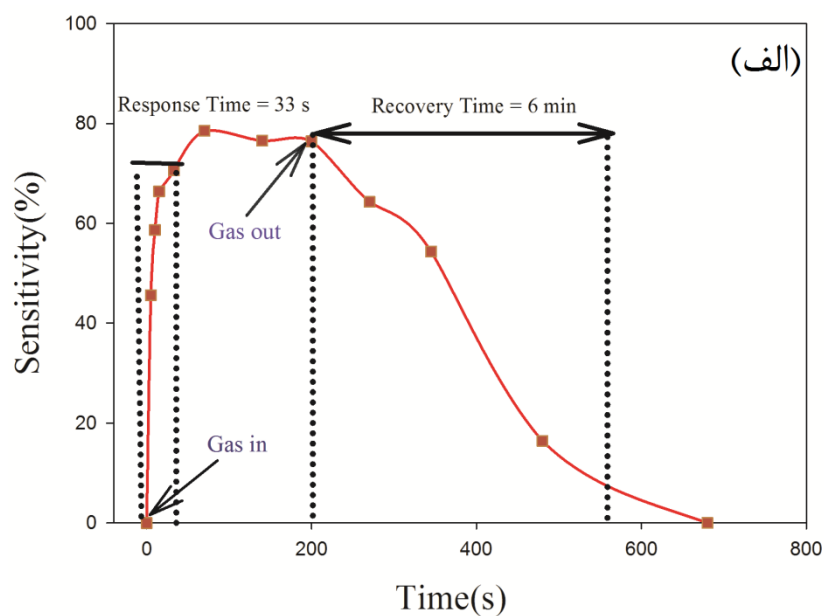
-
- 1- Kinetic
 - 2- Desorption

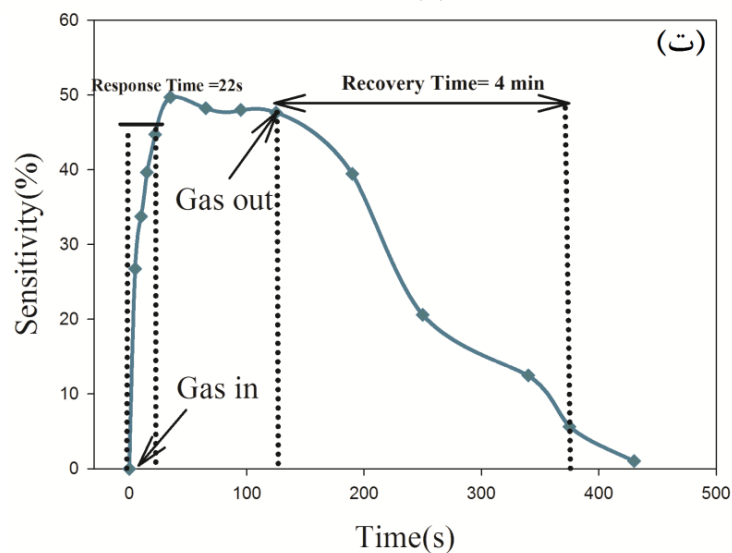
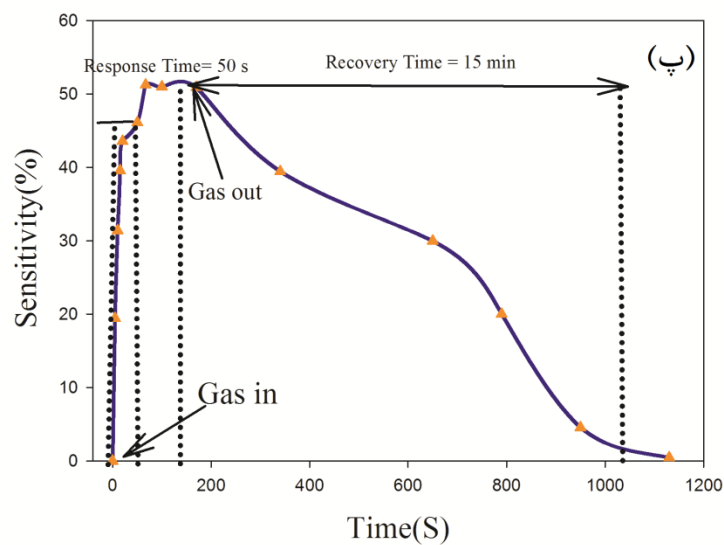
نتایج بررسی شکل (۷-۴) نشان می دهد که دمای کار مناسب برای همه ی نمونه ها، دمای 250°C می باشد. همانطوری که نمودار پاسخ بر حسب دما (شکل ۷-۴) نشان می دهد پاسخ حسگر نمونه ی بدون بازپخت از دیگر نمونه ها بیشتر می باشد. با افزایش دمای بازپخت، پاسخ حسگرها کاهش یافته است که این کاهش پاسخ را می توان به کاهش تخلخل نمونه ها و افزایش اندازه ی متوسط بلورک ها نسبت داد. هرچه تخلخل سطح حسگر بیشتر باشد، گاز به سطح حسگر بیشتر دسترسی خواهد داشت. ساختاری برای حسگری گاز مناسب است که هم اندازه ی دانه کوچک و هم سطح متخلخل تری داشته باشد [۴۹]. بنابراین در نمونه ی بدون بازپخت، به علت اندازه ی کوچک بلورک ها و تخلخل بیشتر سطح حسگر، شاهد افزایش پاسخ حسگر می باشیم. پاسخ حسگر نه تنها به مورفولوژی سطح بلکه به دمای بازپخت، اجزای سازنده ی فریت، غلظت گاز و نوع گاز آشکارسازی شده بستگی دارد [۵۰]. پاسخ حسگر به وسیله ی تعداد جایگاه های فعال روی سطح حسگر گازی تعیین می شود. مرز بین دانه ها به عنوان جایگاه های فعال در نظر گرفته می شوند [۵۱].

۴-۵-۲ بررسی زمان پاسخ و بازگشت حسگر

زمان پاسخ به صورت مدت زمانی که نیاز است تا پاسخ حسگر به ۹۰٪ بیشینه پاسخ سیگنال در حضور گاز هدف برسد، تعریف می شود. زمان پاسخ یکی از مهم ترین پارامترهای حسگر گازی به شمار میرود. زمان بازگشت، زمان لازم برای اینکه پاسخ حسگر به ۹۰٪ مقدار اولیه سیگنال اصلی برسد، تعریف می شود [۳۲]. زمان پاسخ و بازگشت برای هر چهار حسگر در دماهای مختلف در حضور 2500 ppm گاز استون محاسبه شده است. در شکل (۸-۴) پاسخ حسگر بر حسب زمان در دمای کار 250°C نشان داده شده است. پارامترهای حسگری اندازه گیری شده در دماهای کار مختلف در حضور 2500 ppm گاز استون در جداول (۴-۴) تا (۷-۴) گزارش شده است.

مقایسه این نتایج نشان می دهند که بیشینه پاسخ نمونه بدون بازپخت از دیگر نمونه ها بزرگتر است که این می تواند به دلیل تخلخل بالای این نمونه باشد. مقادیر زمان های بازگشت بدست آمده نشان می دهد که به دلیل حجمی بودن نمونه ها زمان بازگشت حسگر نسبتا طولانی است. وقتی قرص ها (المان حسگری) در معرض گاز هدف قرار می گیرند، این گاز به درون قرص نفوذ کرده و در یک فضای متخلخل قرار می گیرد. خارج شدن گاز از یک ناحیه ی متخلخل نیاز به زمان بیشتری دارد، در نتیجه زمان بازگشت نمونه ها طولانی می شود.





شکل ۴-۸: زمان پاسخ و بازگشت حسگرهای $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$. الف) نمونه بدون بازپخت (ب) نمونه بازپخت شده در دمای 600°C (پ) نمونه بازپخت شده در دمای 650°C (ت) نمونه بازپخت شده در دمای 700°C در حضور 2500 ppm گاز استون.

جدول ۴-۴: پارامترهای حسگری نمونه بدون بازپخت $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در دماهای کار مختلف.

دمای کار ($^\circ\text{C}$)	زمان پاسخ (s)	زمان بازگشت (min)	بیشینه پاسخ (%)
۱۵۰	۲۴	۳	۱۵/۱۴
۲۰۰	۸۰	۲	۳۰/۸۵
۲۵۰	۳۳	۶	۷۸/۵۲
۳۰۰	۳۸	۴	۷۴/۱۹
۳۵۰	۱۱	۲	۶۶/۰۳

جدول ۴-۵: پارامترهای حسگری نمونه بازپخت شده در دمای 600°C ، $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در دماهای کار مختلف

بیشینه پاسخ (%)	زمان بازگشت (min)	زمان پاسخ (s)	دمای کار ($^{\circ}\text{C}$)
۰	-----	-----	۱۵۰
۱۴/۳۶	۶	۸۲	۲۰۰
۷۴/۳۶	۲۶	۱۷	۲۵۰
۷۰/۸۵	۱۳	۱۲	۳۰۰
۶۳/۸	۳	۵	۳۵۰

جدول ۴-۶: پارامترهای حسگری نمونه بازپخت شده در دمای 650°C ، $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در دماهای کار مختلف.

بیشینه پاسخ (%)	زمان بازگشت (min)	زمان پاسخ (s)	دمای کار ($^{\circ}\text{C}$)
۰	-----	-----	۱۵۰
۱۳/۶۲	۴	۷۰	۲۰۰
۵۱/۲۲	۱۵	۵۰	۲۵۰
۴۸/۶	۱۳	۴۴	۳۰۰
۴۶/۱۲	۱	۱۲	۳۵۰

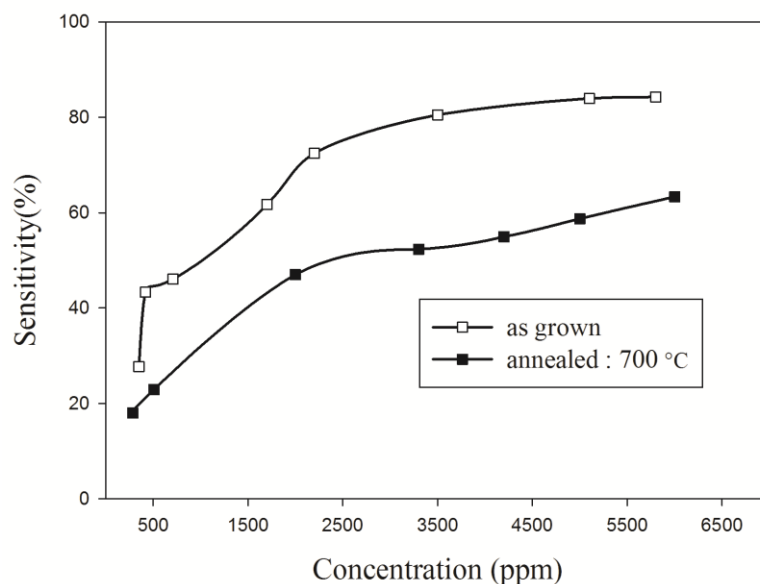
جدول ۴-۷: پارامترهای حسگری نمونه بازپخت شده در دمای 700°C ، $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در دماهای کار مختلف.

بیشینه پاسخ (%)	زمان بازگشت (min)	زمان پاسخ (s)	دمای کار ($^{\circ}\text{C}$)
۰	-----	-----	۱۵۰
۱۲/۸۶	۳	۲۰	۲۰۰
۴۹/۷	۴	۲۲	۲۵۰
۴۷/۴۴	۴	۲۲	۳۰۰
۴۰/۷۳	۲	۶	۳۵۰

مقایسه مقادیر گزارش شده در جداول (۴-۴) تا (۷-۴) نشان می دهد که دمای کار مناسب تمام نمونه ها 250°C می باشد. بررسی این نتایج نشان می دهند که در دمای کار 250°C نمونه ی بدون بازپخت و نمونه ی بازپخت شده در دمای 700°C ، زمان بازگشت کمتری دارند و از آنجایی که زمان پاسخ و بازگشت، دو پارامتر مهم در حسگری محسوب می شوند، به همین دلیل در ادامه ی کار حسگری، از نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده در دمای 700°C استفاده شد.

۳-۵-۴ بررسی پاسخ حسگر نسبت به تغییر غلظت استون

در شکل (۹-۴) نتایج حاصل از بررسی پاسخ حسگرهای گازی به ازای غلظت های مختلف گاز استون برای المان های حسگری تهیه شده در شرایط بدون بازپخت و بازپخت شده در دمای 700°C نشان داده شده است.



شکل ۹-۴: پاسخ المان های حسگری $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ بدون بازپخت و بازپخت شده در دمای 700°C در حضور گاز استون با غلظت های مختلف در دمای کار 250°C .

همانطوری که در این شکل دیده می شود با افزایش غلظت گاز، شاهد افزایش پاسخ حسگر هستیم. پاسخ حسگر گازی به افزایش غلظت گاز تا حدود ۴۰۰۰ ppm شدیدتر است و با افزایش بیشتر گاز این تغییرات کندتر شده و به حالت اشباع نزدیک می شویم. در غلظت های کمتر گاز، واکنش های سطحی کمتری اتفاق می افتد و این به پوشش کمتر سطح دانه ها توسط مولکول های گاز نسبت داده می شود. در حسگرهای مقاومتی با افزایش غلظت گاز تا یک غلظت آستانه، حسگر به حالت اشباع می رسد زیرا در این حالت همه ی جایگاه های فعال موجود در سطح حسگر با مولکول های گاز واکنش داده اند و پس از آن با افزایش غلظت گاز، پاسخ حسگر تغییر قابل توجهی نخواهد داشت. در جداول (۴-۸) و (۴-۹) پارامترهای حسگری در دمای کار 250°C برای دو نمونه بدون بازپخت و بازپخت شده در دمای 700°C ، در حضور غلظت های مختلف استون گزارش شده است.

جدول ۴-۸: پارامترهای حسگری نمونه بدون بازپخت $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ به ازای غلظت های مختلف استون در دمای کار 250°C .

غلظت گاز (ppm)	زمان پاسخ (s)	زمان بازگشت (min)	بیشینه پاسخ (%)
۳۵۰	۳۲	۰/۵	۲۷/۷
۴۲۰	۳۳	۰/۵	۴۳/۳
۷۱۰	۳۳	۲	۴۶/۰۵
۱۷۰۰	۳۸	۴	۶۱/۷۴
۲۲۰۰	۵۵	۶	۷۲/۴۷
۳۵۰۰	۴۹	۷/۵	۸۰/۵۱
۵۱۰۰	۳۵	۹	۸۳/۹۶
۵۸۰۰	۵۵	۱۰	۸۴/۲۷

جدول ۴-۹: پارامترهای حسگری نمونه بازپخت شده در دمای 700°C ، $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ به ازای غلظت های مختلف استون در دمای کار 250°C .

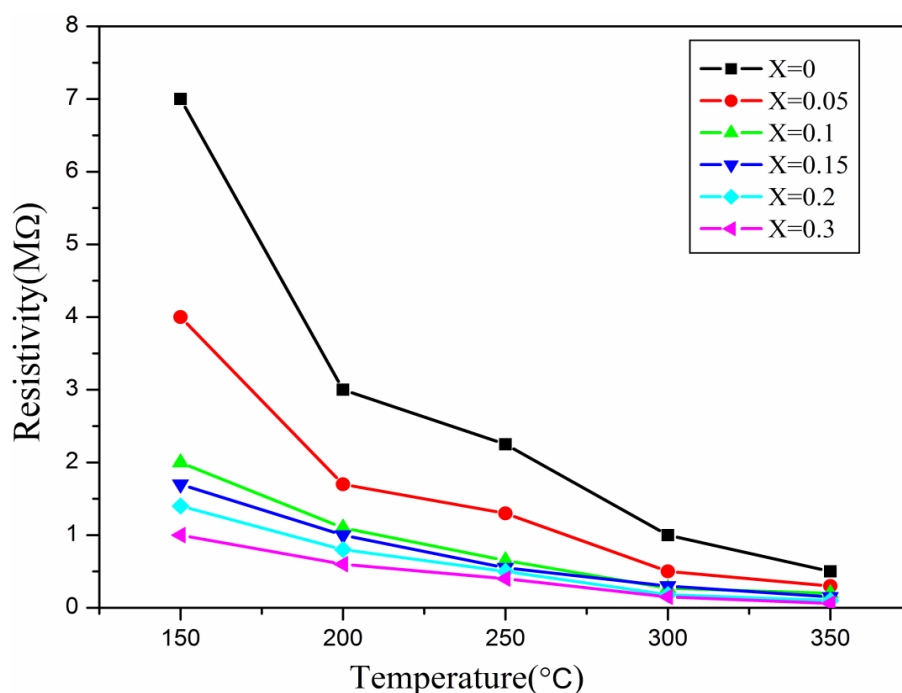
غلظت گاز (ppm)	زمان پاسخ (s)	زمان بازگشت (min)	بیشینه پاسخ (%)
۲۸۵	۱۱	۰/۵	۱۷/۹۸
۵۱۰	۲۲	۰/۵	۲۲/۹۲
۲۰۰۰	۴۵	۳	۴۷/۰۱
۳۳۰۰	۴۹	۴	۵۲/۳۴
۴۲۰۰	۶۰	۵/۵	۵۴/۹۸
۵۰۰۰	۴۳	۶	۵۸/۷۳
۶۰۰۰	۴۰	۸	۶۳/۳۵

برای هر دو نمونه با افزایش غلظت گاز، علاوه بر افزایش پاسخ حسگرها، زمان بازگشت نیز افزایش می یابد. بیشینه پاسخ نمونه ی بدون بازپخت (۸۴/۲۷٪) از نمونه ی بازپخت شده (۶۳/۳۵٪)، بهتر است که این می تواند ناشی از حضور تعداد کافی جایگاه در سطح حسگر برای المان حسگری تهیه شده از نمونه بدون بازپخت باشد.

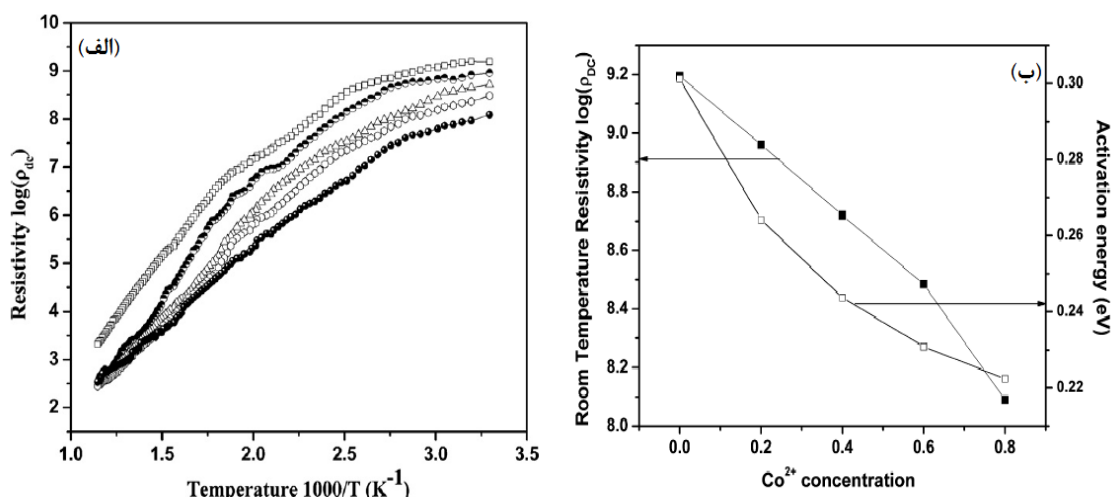
۴-۶ بررسی نتایج با تغییر آرایش کبالت

در شکل (۴-۱۰) تغییرات مقاومت الکتریکی المان حسگری نسبت به دما برای درصدهای مختلف کبالت (۰/۵، ۰/۱۵، ۰/۲ و ۰/۳) نشان داده شده است. همانطوری که در این شکل مشاهده می شود با افزایش دما، مقاومت همه ی نمونه ها کاهش یافته است که این متناظر با رفتار نیمرسانایی نمونه ها می باشد.

کاهش در مقاومت با افزایش دما، ممکن است ناشی از افزایش تحرک حامل ها با افزایش دما باشد. علاوه بر این با افزایش آرایش کبالت نیز مقاومت نمونه ها کاهش یافته است که این رفتار به تغییر در توزیع کاتیون ها، آرایش یون های Fe^{2+} اضافی و اختلاف در اندازه یونی کاتیون ها نسبت داده می شود [۵۲]. کمبل^۱ و همکارانش [۵۲] در گزارشی بیان کرده اند که با افزایش درصد آرایش کبالت و افزایش دما، مقاومت الکتریکی نمونه های فریت نیکل آلاینده با کبالت تهیه شده به روش سرامیکی کاهش می یابد که در توافق با این نتایج می باشد. نتایج حاصل از کار کمبل و همکارانش در شکل (۴-۱۱) نشان داده شده است.



شکل ۴-۱۰: تغییرات مقاومت برحسب دما و آرایش کبالت برای نمونه های $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$.



شکل ۴-۱۱: (الف) تغییرات مقاومت با دما (ب) تغییرات مقاومت با آلايش کبالت برای نمونه های $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ [۵۲].

۴-۶-۱ مشخصه یابی ساختاری نمونه های $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ به ازای

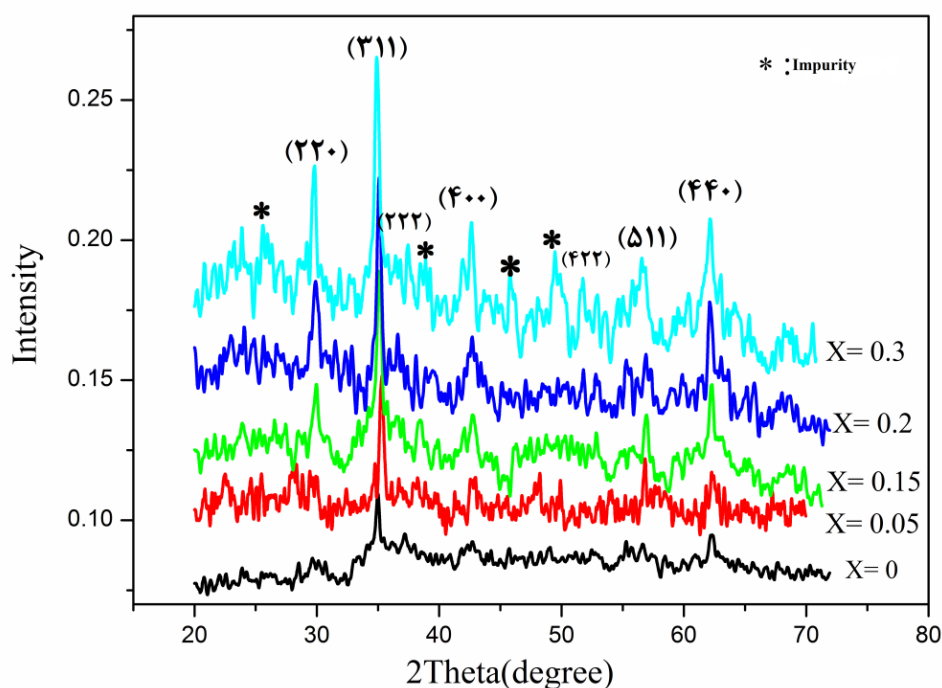
$$X = 0.0, 0.05, 0.15, 0.2, 0.3$$

در این مرحله ابتدا نمونه های فریت نیکل آلايیده با درصدهای مختلف کبالت به دو گروه نمونه های بدون بازپخت و نمونه های بازپخت شده در دمای $700^{\circ}C$ ، دسته بندی شدند. سپس خواص ساختاری آن ها با استفاده از بررسی طیف پراش اشعه ایکس (XRD) و تصاویر SEM مورد ارزیابی قرار گرفت. به منظور اطمینان از درصد عناصر موجود در نمونه ها، برای نمونه های بدون بازپخت $Ni_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_4$ و $Ni_{0.7}Co_{0.3}Fe_2O_4$ آنالیز XRF نیز انجام شد که در ادامه به نتایج آن اشاره می شود.

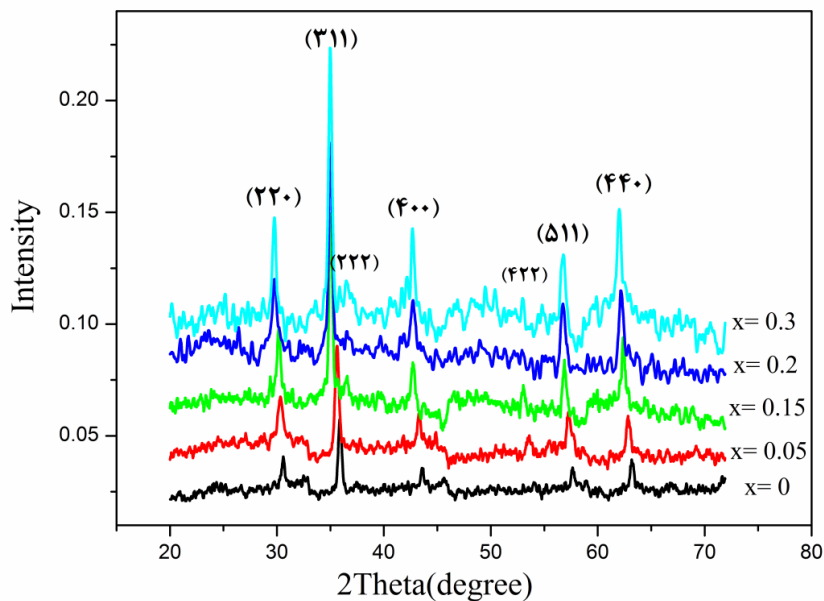
۴-۶-۱-۱ بررسی طیف های پراش اشعه ایکس

در شکل (۴-۱۲) و شکل (۴-۱۳) به ترتیب طیف های پراش اشعه ایکس اندازه گیری شده برای نمونه های بدون بازپخت و نمونه های بازپخت شده نشان داده شده است. در طیف های XRD هر دو نمونه، بازتاب های غالب وابسته به پراش از صفحات بلوری (۳۱۱)، (۴۰۰) و (۵۱۱) مربوط به تشکیل

ساختار اسپینلی دیده می شوند که در توافق با نتایج دیگران می باشد [۵۰]. فاز مورد نظر در نمونه های بدون بازپخت بطور کامل تشکیل نشده است اما پیک های اصلی مربوط به ساختار اسپینلی در آن ها مشاهده می شود. پیک هایی که با علامت * در تصویر مشخص شده اند مربوط به فاز Fe_2O_3 می باشند که در اثر عملیات بازپخت این ناخالصی به طور کامل حذف شده است. همانطوری که مشاهده می شود در طیف های پراش نمونه های بازپخت شده پیک های ناخالصی (فاز Fe_2O_3) وجود ندارد. اندازه متوسط بلورک ها و همچنین ثابت های شبکه بدست آمده با استفاده از داده های اندازه گیری XRD محاسبه گردید که نتیجه ی محاسبات در جداول (۴-۱۰) و (۴-۱۱) گزارش شده است. بررسی این نتایج نشان می دهند که با افزایش درصد آلیاژ کبالت، برای تمام نمونه ها ثابت شبکه افزایش یافته است. این افزایش می تواند به دلیل اختلاف در شعاع یونی یون های کبالت ($0.78 \text{ \AA}$)، یون های نیکل ($0.74 \text{ \AA}$) و یون های آهن ($0.67 \text{ \AA}$) باشد [۵۲ و ۴۲].



شکل ۴-۱۲: طیف های پراش اشعه ی ایکس نمونه های بدون بازپخت $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.



شکل ۴-۱۳: طیف های پراش اشعه ی ایکس نمونه های $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ، بازپخت شده در دمای 700°C .

جدول ۴-۱: ثابت شبکه نمونه های $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ بدون بازپخت و بازپخت شده در دمای 700°C .

x	ثابت شبکه نمونه های بدون بازپخت (nm)	ثابت شبکه نمونه های بازپخت شده (nm)
۰	۰/۸۳۰۳	۰/۸۲۹۱
۰/۰۵	۰/۸۴۲۵	۰/۸۳۵۲
۰/۱۵	۰/۸۴۸۷	۰/۸۴۷۱
۰/۲	۰/۸۴۹۱	۰/۸۴۷۵
۰/۳	۰/۸۵۱۷	۰/۸۴۹۸

افزایش درصد آلایش کبالت در برخی نمونه ها باعث افزایش اندازه بلورک و در برخی نمونه ها باعث

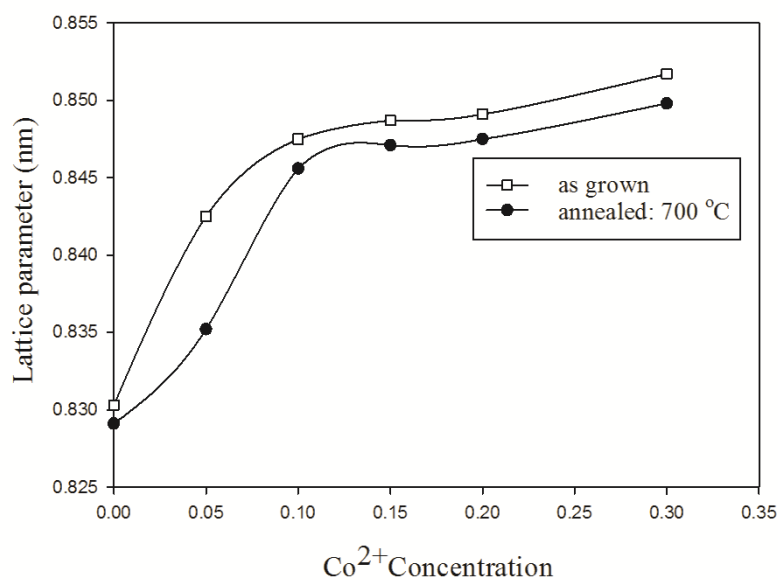
کاهش اندازه ی بلورک شده است. این رفتار با نتایج گزارش شده توسط گروه های تحقیقاتی دیگر در

توافق است [۵۳ و ۳۷ و ۴۲].

جدول ۴-۱: اندازه متوسط بلورک نمونه های $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ بدون بازپخت و بازپخت شده در دمای 700°C .

X	اندازه متوسط بلورک نمونه های بدون بازپخت (nm)	اندازه متوسط بلورک نمونه های بازپخت شده (nm)
۰	۱۷	۲۵
۰/۰۵	۲۱/۵	۲۸
۰/۱۵	۲۵	۲۷
۰/۲	۲۶/۵	۲۸
۰/۳	۲۶	۳۰/۵

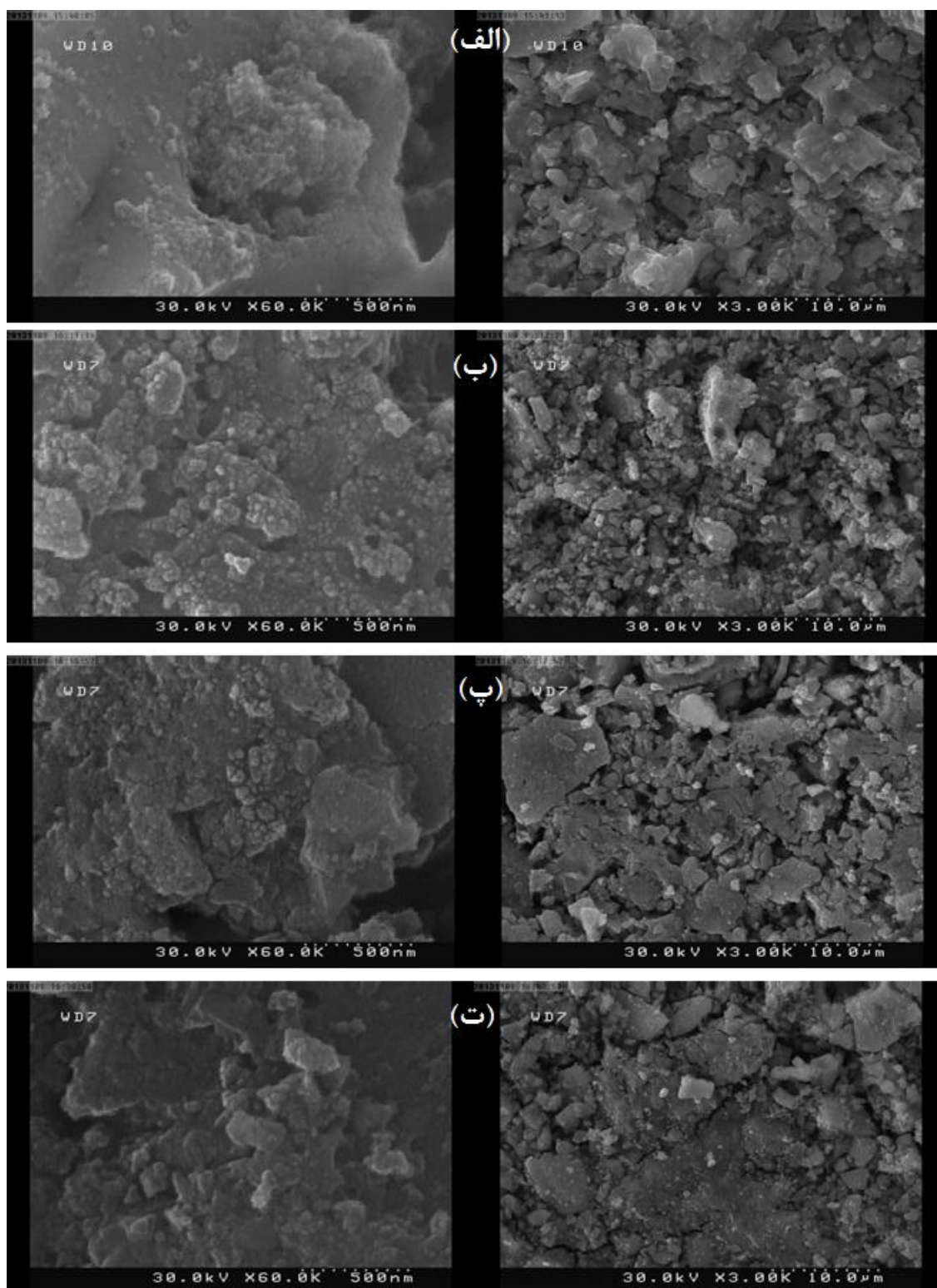
در شکل (۴-۱۴) تغییرات ثابت شبکه با افزایش درصد آلیس کبالت برای نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده در دمای 700°C نشان داده شده است. همانطوری که ملاحظه می شود ثابت شبکه نمونه های بازپخت شده در تمام غلظت ها، از ثابت شبکه نمونه های بدون بازپخت اندکی کمتر است که این ممکن است به دلیل انجام عملیات حرارتی در این نمونه ها باشد.



شکل ۴-۱۴: تغییرات ثابت شبکه با آلیس کبالت برای فریت نیکل آلییده با کبالت ($\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) برای نمونه های بازپخت شده و بدون بازپخت.

۴-۶-۱-۲ بررسی تصاویر SEM

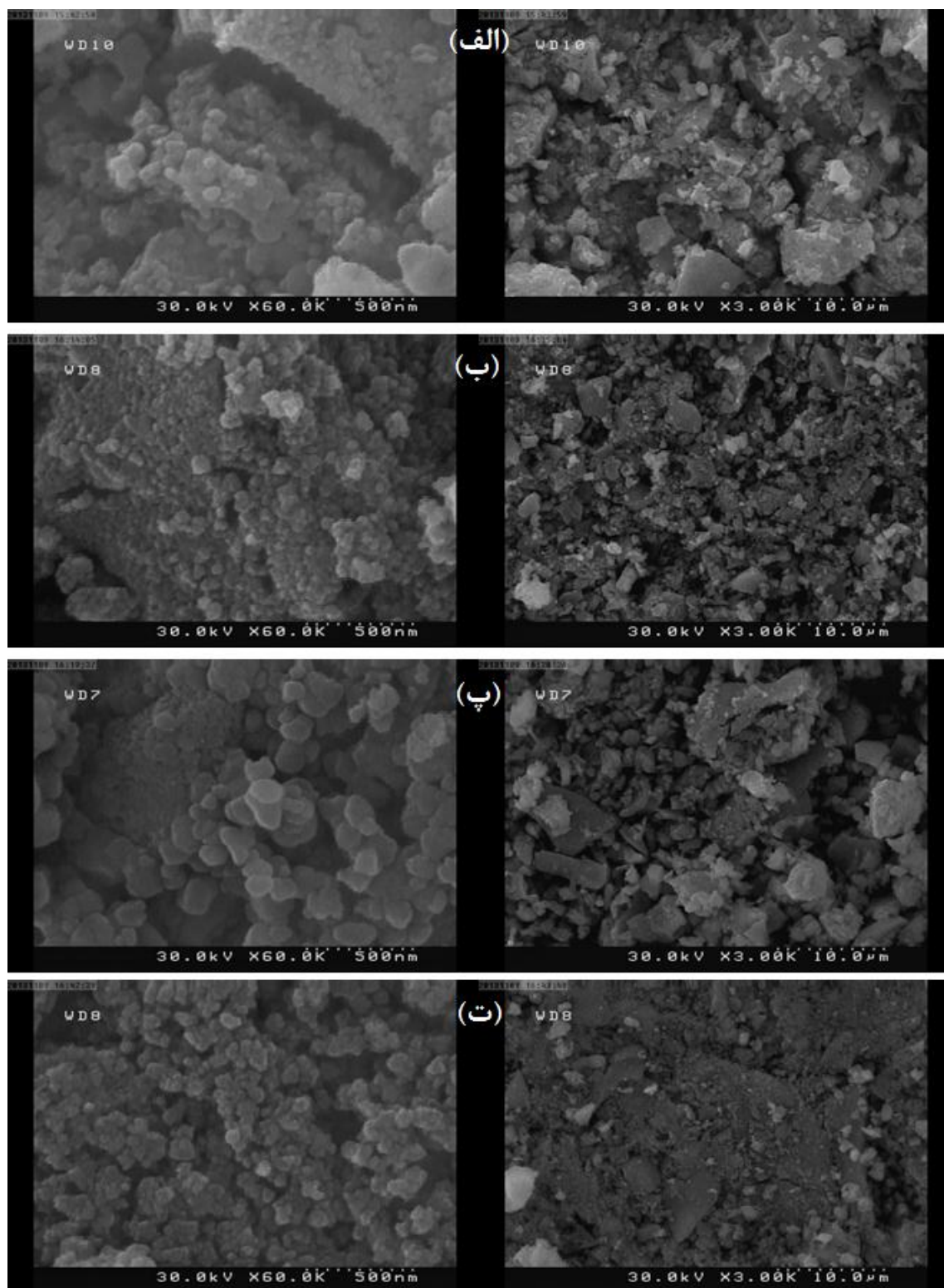
در شکل (۴-۱۵) تصاویر SEM ثبت شده از سطح نمونه های بدون بازپخت فریت نیکل آلائیده با درصد های مختلف کبالت ($\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) نشان داده شده است. بررسی این تصاویر نشان می دهند که سطح این نمونه ها نیز از قطعات کلوخه ای تشکیل شده است. این کلوخه ها خود از دانه های تقریباً شبه کروی به ابعاد متوسط 35nm تشکیل شده اند. در بررسی تصاویر SEM مربوط به نمونه ی خالص بدون بازپخت (شکل ۴-۱۵-الف) مشاهده می شود که در فضای بین این کلوخه ها نیز حفره هایی ایجاد شده است که در نواحی مختلف سطح قابل مشاهده می باشند. حضور این حفره ها نشانگر تخلخل روی سطح نمونه است. تصاویر SEM ثبت شده برای این لایه در مقیاس 500nm نشان می دهد که این کلوخه ها از دانه های ریزتری که شکل کروی دارند، تشکیل شده است. ابعاد متوسط این دانه های کروی تقریباً 20nm می باشد. از سوی دیگر بررسی تصاویر SEM مربوط به نمونه فریت نیکل آلائیده با ۱۵٪ کبالت (شکل ۴-۱۵-ب) نشان می دهد که سطح این نمونه نسبت به نمونه خالص بدون بازپخت از کلوخه های کوچکتری تشکیل شده است که توزیع یکنواخت تری دارند. کلوخه ها از دانه هایی به شکل تقریباً کروی با ابعاد متوسط حدود 35nm تشکیل شده اند. تصاویر SEM ثبت شده از سطح نمونه ی فریت نیکل آلائیده با ۲۰٪ کبالت نشانگر بهم پیوستگی کلوخه ها به یکدیگر در برخی نواحی می باشد. با افزایش درصد آلایش کبالت تا میزان ۳۰٪ تغییر قابل توجهی در نحوه پوشش دهی سطح نمونه مشاهده نمی شود. اگرچه نحوه توزیع کلوخه ها در بعضی از نواحی نمونه آلائیده با ۳۰٪ کبالت در مقایسه با نمونه آلائیده با ۲۰٪ کبالت متفاوت است، اما میزان تخلخل این نمونه با نمونه آلائیده با ۲۰٪ کبالت تقریباً یکسان است.



شکل ۴-۱۵: تصاویر SEM نمونه های بدون بازیخت $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (الف) $x = 0.0$ (ب) $x = 0.15$ (پ) $x = 0.2$

(ت) $x = 0.3$ سمت راست در مقیاس $10\ \mu\text{m}$ (و سمت چپ در مقیاس $500\ \text{nm}$).

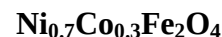
تصاویر SEM ثبت شده از سطح نمونه های بازپخت شده فریت نیکل آلاینده با درصدهای مختلف کبالت در شکل (۱۶-۴ الف) تا (۱۶-۴ ت) نشان داده شده است. بررسی این تصاویر نشان می دهد که انجام عملیات بازپخت باعث کوچکتر شدن ابعاد کلوخه های مشاهده شده در نمونه های بدون بازپخت شده است. بررسی تصاویر SEM با مقیاس 500nm نشان می دهد که اجزای سازنده این کلوخه، ذرات تقریباً کروی شکل با قطر متوسط 45nm در آرایش 10% کبالت می باشند. بررسی تصاویر SEM در مقیاس $10\mu\text{m}$ نشان می دهند که افزایش آرایش کبالت تا میزان 30% باعث کاهش تخلخل در سطح نمونه ها شده است. در تصاویر SEM ثبت شده در مقیاس 500nm به نظر می رسد که اندازه ی دانه های در نمونه آلاینده با 20% کبالت افزایش یافته است. مقایسه تصاویر SEM ثبت شده برای نمونه های بدون بازپخت (شکل ۱۵-۴) و بازپخت شده (شکل ۱۶-۴) در مقیاس 500nm نشان می دهند که اندازه متوسط دانه ها برای نمونه های بدون بازپخت کوچکتر می باشد. علاوه بر این مقایسه این تصاویر در مقیاس $10\mu\text{m}$ نشان می دهند که با انجام عملیات بازپخت خلل و فرج موجود در نمونه های بدون بازپخت کاهش یافته و در نتیجه تخلخل کمتری در سطح نمونه های بازپخت شده مشاهده می شود. همچنین افزایش آرایش کبالت باعث یکنواختی توزیع کلوخه ها روی سطح نمونه ها شده است.



شکل ۴-۱۶: تصاویر SEM نمونه های بازپخت شده $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$: (الف) $x=0.0$ (ب) $x=0.15$ (پ) $x=0.2$

(ت) $x=0.3$ ، سمت راست در مقیاس $10\mu\text{m}$ و سمت چپ در مقیاس 500nm .

۳-۱-۶-۴ بررسی طیف های XRF نمونه های بدون بازپخت $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ و



در جدول (۴-۱۲) نتایج حاصل از اندازه گیری های XRF نمونه های $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ و $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ گزارش شده است.

جدول ۴-۱۲: بررسی نتایج طیف های XRF نمونه های بدون بازپخت $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ و $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

درصد کبالت	درصد نیکل	درصد آهن	میزان X
۶/۰۶۸۶	۲۴/۶۱۵۴	۶۰/۵۳۳۰	۰/۲
۹/۷۱۲۸	۲۱/۷۶۵۳	۵۹/۵۰۹۵	۰/۳

نتایج بدست آمده از این اندازه گیری نشان می دهد که درصد آهن در ترکیب تقریباً دو برابر مجموع درصدهای کبالت و نیکل در دو ترکیب می باشد. بررسی طیف های XRF بدست آمده نشان دادند که مقادیر ناچیزی از ناخالصی هایی همانند S، Ca، Mg، Si، Al، Zn و Cl نیز در ترکیب وجود دارد که این ناخالصی های ممکن است به دلایل مختلف از قبیل وجود ناخالصی در مواد اولیه مورد استفاده هنگام سنتز نمونه ها وارد آن ها شده باشند.

۷-۴ بررسی عملکرد المان های حسگری تهیه شده از نمونه های فریت نیکل

آلاییده با درصدهای مختلف کبالت

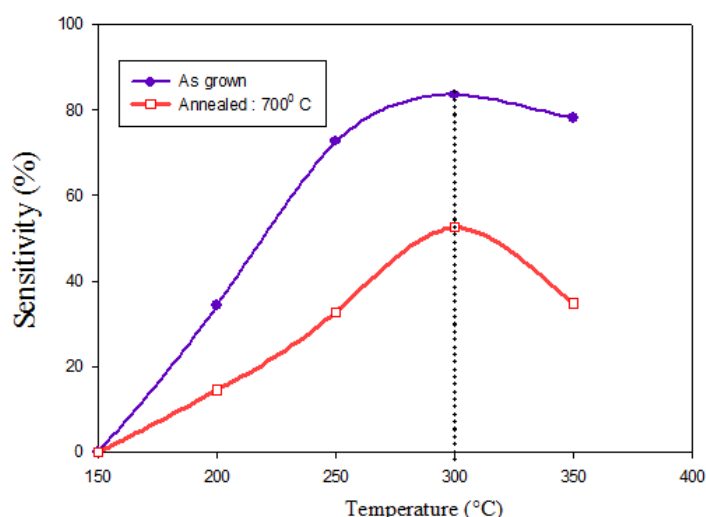
قبل از ارائه نتایج حسگری لازم به ذکر است که برهمکنش فریت های اسپینلی با گاز کاهنده یک مکانیزم پیچیده است که شامل حذف اکسیژن شبکه، بهبود حالت اکسایش و ایجاد پیوند جدید بین یون ها می باشد [۴۷]. برای اینکه خواص حسگری همه ی نمونه ها با یکدیگر قابل مقایسه باشد، حسگری همه ی نمونه ها نسبت به ۲۵۰۰ ppm استون بررسی شد.

۴-۷-۱ نتایج حاصل از حسگری فریت نیکل خالص (NiFe_2O_4)

ابتدا به بررسی نمونه بدون آلودگی کبالت می پردازیم. مشابه نمونه های قبلی به منظور پایداری مقاومت حسگرها، نمونه را در داخل راکتور قرار داده و سیم های مسی را به اتصالات اهم متر وصل می کنیم، سپس تمام روزنه های راکتور را بسته تا هیچ گونه نشتی نداشته باشد. بعد از اینکه دمای محفظه به دمای مورد نظر رسید، منتظر می مانیم تا مقاومت نمونه پایداری شود. سپس استون با غلظت مشخص را به داخل محفظه تزریق می کنیم و اهم متر متصل به کامپیوتر مقاومت لحظه به لحظه حسگر را ثبت می کند.

۴-۷-۱-۱ پاسخ حسگر

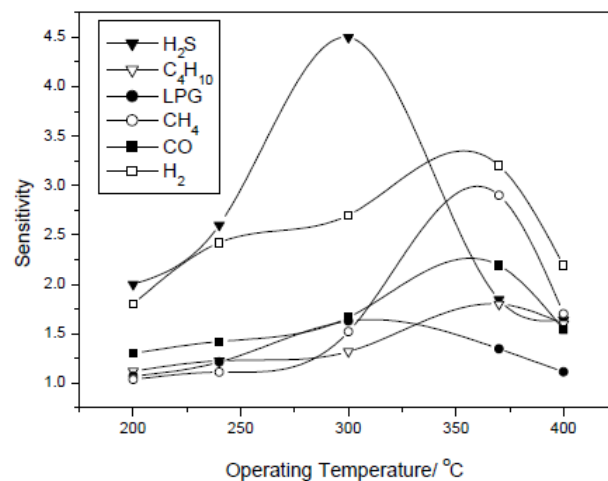
به منظور پیدا کردن دمای کار فریت نیکل خالص، پاسخ نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده، در حضور 2500 ppm استون در دماهای کار مختلف بررسی شد. در شکل (۴-۱۷) نتایج این بررسی نشان داده شده است. با توجه به این بررسی می توان دمای کار بهینه هر دو نمونه ی فریت نیکل بدون بازپخت و بازپخت شده را تعیین نمود.



شکل ۴-۱۷: پاسخ نمونه های فریت نیکل خالص در دماهای کار مختلف.

با توجه به شکل (۴-۱۷) مشاهده می شود که پاسخ نمونه ها با افزایش دما افزایش یافته و در دمای 300°C به ماکزیمم پاسخ خود می رسند و سپس کاهش می یابند، بنابراین دمای کار بهینه نمونه ها، 300°C می باشد. از آنجایی که در دماهای بالا آهنگ پس دهی از آهنگ جذب بزرگ تر می شود، پوشش سطح حسگر بوسیله ی مولکول های گاز کم شده و پاسخ حسگر در دماهای بالا کاهش می یابد [۵۴]. در شکل (۴-۱۸) پاسخ فریت نیکل خالص تهیه شده با استفاده از واکنش حالت جامد واکنش دهنده های غیر آلی^۱، نسبت به چند گاز مختلف نشان داده شده است که توسط یان لی لیو^۲ و همکارانش بررسی و گزارش شده است [۵۵]. در این کار غلظت گازهای تست شونده به جز گاز H_2S 500 ppm و غلظت گاز H_2S 5 ppm می باشد. همانطوری که شکل (۴-۱۸) نشان می دهد بسته به نوع گاز مورد نظر، دمای کار فریت نیکل بین 300°C تا 370°C می باشد. حساسیت حسگر در این شکل با استفاده از رابطه ی زیر محاسبه شده است.

$$S = R_g / R_a \quad (4-7)$$



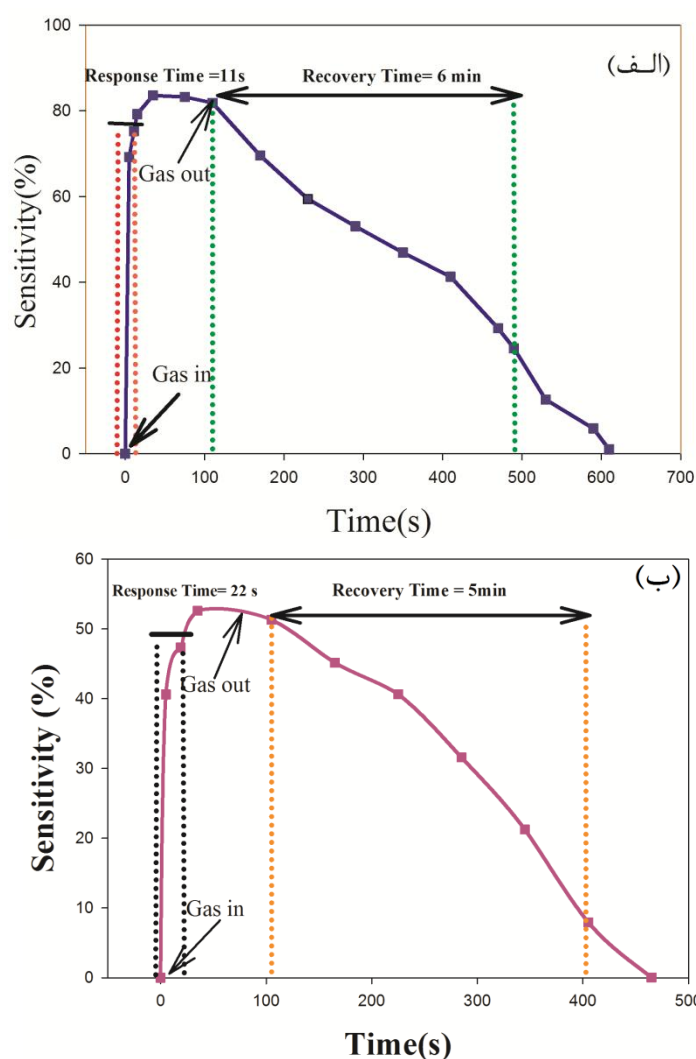
شکل ۴-۱۸: پاسخ فریت نیکل به چند گاز در دماهای کار مختلف [۵۵].

1- solid-state reaction of inorganic reagent

2- Yan-Li Liu

۴-۷-۱-۲ زمان پاسخ و بازگشت حسگر

در ادامه زمان های پاسخ و بازگشت المان های حسگری فریت نیکل خالص بدون بازیخت و بازیخت شده در دماهای کار مختلف بررسی شدند که نتایج این بررسی در شکل (۴-۱۹) در دمای کار بهینه 30°C و در حضور 2500 ppm گاز استون نشان داده شده است. با توجه به این اندازه گیری ها پارامترهای حسگری نمونه ها محاسبه و نتایج آن در جدول (۴-۱۳) و (۴-۱۴) گزارش شده است.



شکل ۴-۱۹: زمان پاسخ و بازگشت فریت نیکل خالص (الف) نمونه ی بدون بازیخت (ب) نمونه ی بازیخت شده.

جدول ۴-۱۳: پارامترهای حسگری نمونه ی بدون بازپخت فریت نیکل خالص در دماهای کار مختلف.

بیشینه پاسخ (%)	زمان بازگشت (min)	زمان پاسخ (s)	دمای کار (°C)
۳۴/۳۰	۳	۷۳	۲۰۰
۷۲/۶۱	۶	۶۰	۲۵۰
۸۳/۵۹	۶	۱۱	۳۰۰
۸۰/۳۹	۴	۶	۳۵۰

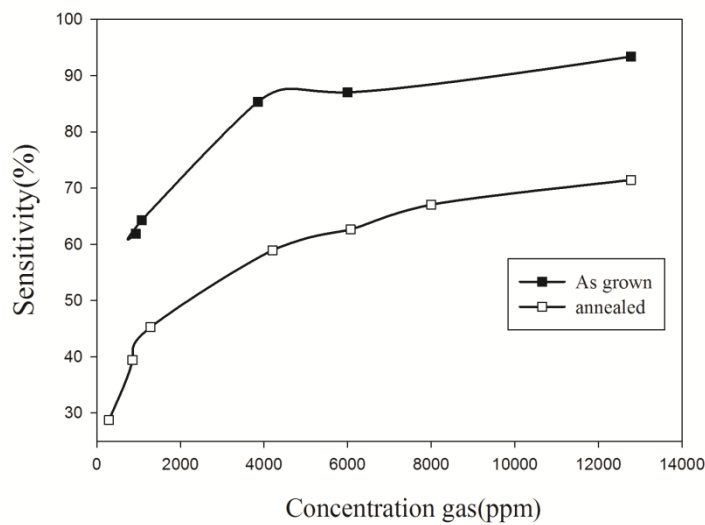
جدول ۴-۱۴: پارامترهای حسگری نمونه ی بازپخت شده فریت نیکل خالص در دماهای کار مختلف.

بیشینه پاسخ (%)	زمان بازگشت (min)	زمان پاسخ (s)	دمای کار (°C)
۱۴/۶۲	۲/۵	۲۲	۲۰۰
۳۲/۷۶	۴	۱۶	۲۵۰
۵۲/۶۰	۵	۲۲	۳۰۰
۳۴/۸۰	۰/۵	۵	۳۵۰

مقایسه پارامترهای حسگری بدست آمده نشان می دهند که بیشینه پاسخ نمونه بدون بازپخت حدود ۸۰٪ و برای نمونه بازپخت شده حدود ۵۰٪ می باشد. کاهش پاسخ نمونه ی بازپخت شده ممکن است به دلیل کاهش تخلخل سطح در اثر عملیات بازپخت باشد. زمان بازگشت نمونه ی بازپخت شده به علت تخلخل کم سطح، از زمان بازگشت نمونه ی بدون بازپخت در همه ی دماهای کار کمتر است.

۴-۷-۱-۳ بررسی پاسخ حسگر نسبت به تغییر غلظت استون

در شکل (۴-۲۰) نتایج حاصل از بررسی پاسخ هر دو المان حسگری نسبت به غلظت های مختلف استون در دمای کار ۳۰۰°C داده شده است. همانطوری که در این شکل دیده می شود با افزایش غلظت استون، پاسخ حسگر افزایش می یابد. در جداول (۴-۱۵) و (۴-۱۶) پارامترهای حسگری بدست آمده برای هر دو نمونه حسگر در دمای کار بهینه در غلظت های مختلف استون گزارش شده است.



شکل ۴-۲۰: پاسخ حسگرهای فریت نیکل خالص بدون بازپخت و بازپخت شده در دمای کار بهینه 300°C ، نسبت به غلظت های مختلف استون.

جدول ۴-۱۵: پارامترهای حسگری نمونه بدون بازپخت فریت نیکل خالص به ازای غلظت های مختلف استون.

غلظت گاز (ppm)	زمان پاسخ (s)	زمان بازگشت (min)	بیشینه پاسخ (%)
۹۲۰	۱۱	۲	۶۱/۸۸
۱۰۷۰	۲۱	۴/۵	۶۴/۳۰
۳۸۵۰	۲۰	۷	۸۵/۳۵
۶۰۰۰	۲۸	۸	۸۷/۰۱
۱۲۷۸۰	۱۰	۱۰	۹۴/۳۱

جدول ۴-۱۶: پارامترهای حسگری نمونه بازپخت شده فریت نیکل خالص به ازای غلظت های مختلف استون.

غلظت گاز (ppm)	زمان پاسخ (s)	زمان بازگشت (min)	بیشینه پاسخ (%)
۲۸۰	۲۷	۰/۵	۲۸/۷۵
۸۵۰	۲۲	۱	۳۹/۴۳
۱۲۸۰	۲۲	۳	۴۵/۲۷
۴۲۸۵	۲۳	۴	۵۸/۹۵
۶۰۷۰	۲۲	۵	۶۲/۶۷
۸۰۰۰	۶۶	۵	۶۷/۳۸
۱۲۷۸۰	۶۷	۷	۷۱/۴۵

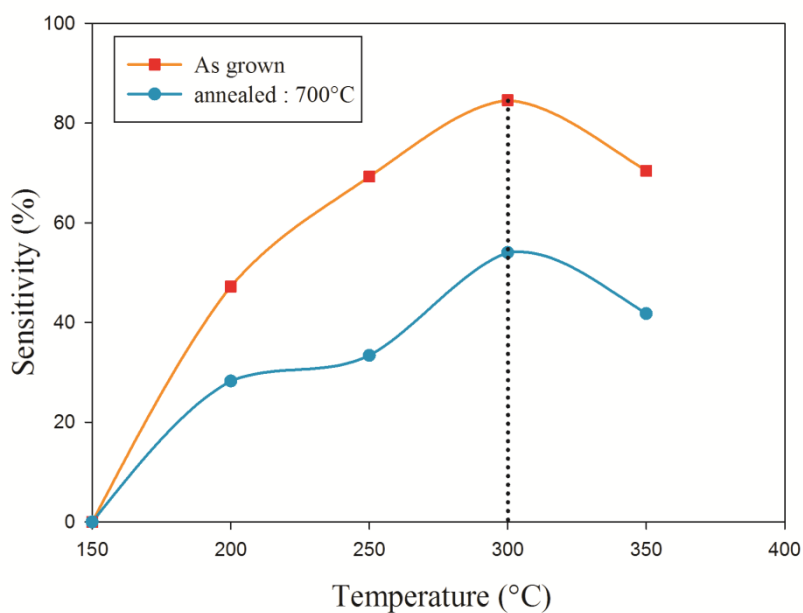
بررسی این نتایج نشان می دهد که با افزایش غلظت گاز، بیشینه پاسخ حسگر و زمان بازگشت افزایش یافته است. پاسخ حسگرها به طور خطی با افزایش غلظت افزایش یافته و سپس در غلظت های نزدیک ۶۰۰ ppm به حالت اشباع میل می کنند. پاسخ حسگر به حذف گونه های اکسیژن جذب شده روی سطح به وسیله ی واکنش با گاز هدف و تولید الکترون وابسته است [۳۴]. علاوه بر این مشاهده می گردد که بیشینه پاسخ نمونه های بدون بازپخت (۹۴٪) از نمونه های بازپخت شده (۷۱٪) بیشتر است. در نمونه های بدون بازپخت به علت تخلخل بالای نمونه، منافذ فراوانی روی سطح وجود دارد که می تواند سرعت واکنش گاز هدف با اکسیژن جذب شده روی سطح را بهبود ببخشد.

۴-۷-۲ نتایج حاصل از حسگری نمونه فریت نیکل آلائیده با ۵٪ کبالت ($\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$)

۴-۷-۲-۱ پاسخ حسگر

به منظور پیدا کردن دمای کار بهینه، پاسخ نمونه ی بدون بازپخت و بازپخت شده در دمای 700°C ، در حضور ۲۵۰۰ ppm استون در دماهای کار مختلف بررسی شد. در شکل (۴-۲۱) نتایج این بررسی نشان داده شده است. همانطوری که در این شکل مشاهده می شود برای هر دو نمونه دمای کار بهینه 300°C می باشد. با افزایش دمای کار پاسخ حسگرها افزایش یافته و به یک مقدار بیشینه می رسد و سپس کاهش می یابد. ژانگ^۱ و همکارانش گزارش کرده اند که کاهش پاسخ حسگر بعد از رسیدن به یک مقدار بیشینه می تواند ناشی از کاهش قدرت جذب گاز در دماهای بالا باشد [۵۶]. پاسخ بالای حسگر و زمان پاسخ کوتاه آن ها به تخلخل بالای نمونه نسبت داده می شود.

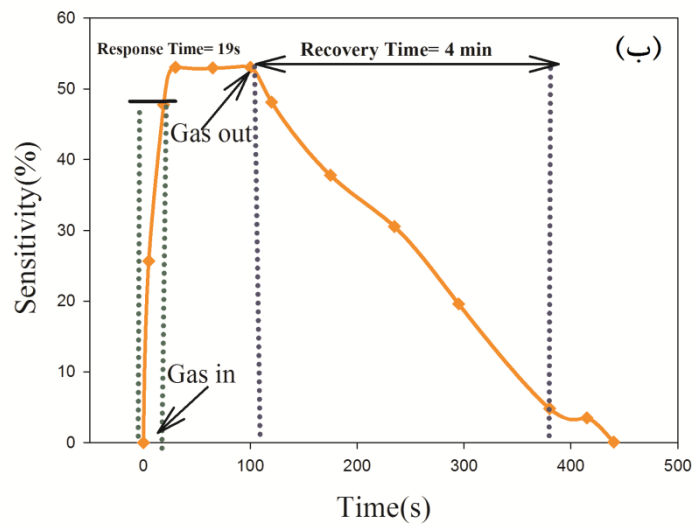
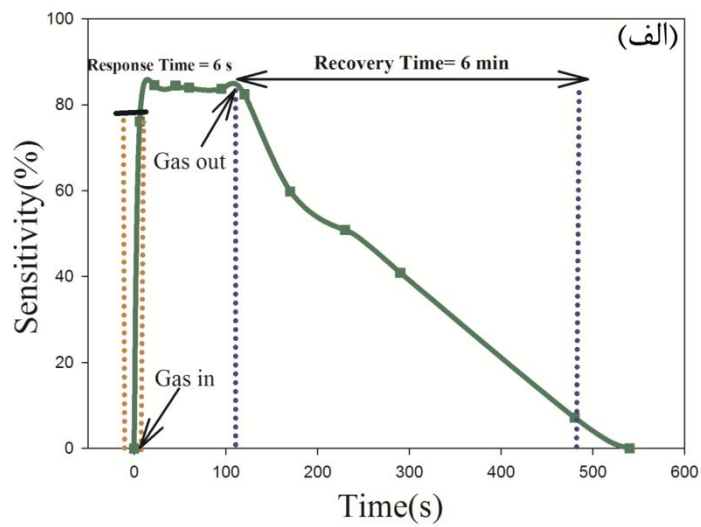
1- Zhang



شکل ۴-۲۱: پاسخ نمونه های فریت نیکل آلائیده با ۵٪ کبالت بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای کار مختلف.

۴-۷-۲-۲ زمان پاسخ و بازگشت حسگر

برای تعیین زمان پاسخ و بازگشت حسگر، پاسخ هر دو المان حسگر نسبت به زمان اندازه گیری شد. نتایج این اندازه گیری ها در شکل (۴-۲۲) نشان داده شده است. پارامترهای حسگری اندازه گیری شده برای نمونه ی بدون بازپخت و بازپخت شده در جداول (۴-۱۷) و (۴-۱۸) گزارش شده است. از مقایسه این نمونه ها با نمونه های فریت نیکل خالص مشاهده می شود که بیشینه پاسخ حسگرها افزایش یافته و زمان پاسخ هر دو المان حسگری کاهش یافته است.



شکل ۴-۲۲: زمان پاسخ و بازگشت نمونه های $\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (الف) نمونه بدون بازپخت (ب) نمونه بازپخت شده در حضور ۲۵۰۰ ppm استون.

جدول ۴-۱۷: پارامترهای حسگری نمونه بدون بازپخت $\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در دماهای کار مختلف.

بیشینه پاسخ (%)	زمان بازگشت (min)	زمان پاسخ (s)	دمای کار (°C)
۴۷/۲۴	۴	۶۵	۲۰۰
۶۹/۲۹	۵	۵۰	۲۵۰
۸۴/۵۹	۶	۶	۳۰۰
۷۰/۴۴	۸	۱۳	۳۵۰

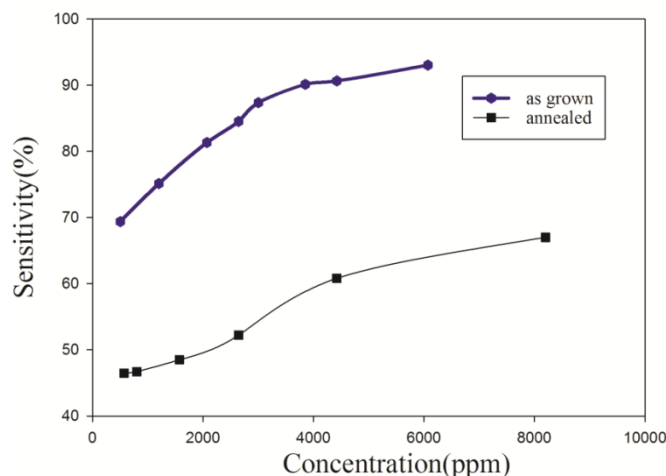
جدول ۴-۱۸: پارامترهای حسگری نمونه بازپخت شده $\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در دماهای کار مختلف.

بیشینه پاسخ (%)	زمان بازگشت (min)	زمان پاسخ (s)	دمای کار ($^{\circ}\text{C}$)
۲۸/۲۴	۴	۵۰	۲۰۰
۳۳/۳۸	۲	۷۲	۲۵۰
۵۳/۰۵	۴	۱۹	۳۰۰
۴۱/۷۷	۰/۵	۱۶	۳۵۰

با مقایسه بیشینه پاسخ NiFe_2O_4 و $\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ، نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده، مشاهده می شود که با آرایش ۵٪ کبالت، پاسخ نمونه ها در همه ی دماهای کار، به میزان کمی افزایش یافته است. دمای کار بهینه برای نمونه های هر دو آرایش دمای 300°C می باشد. همانطوری که این نتایج نشان می دهند بیشینه پاسخ نمونه های بازپخت شده ی NiFe_2O_4 و $\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$ از نمونه های بدون بازپخت آن ها کمتر است که می تواند ناشی از کمبود جایگاه کافی در سطح نمونه ها به خاطر اندازه بزرگ بلورک ها باشد. در اثر عملیات بازپخت، اندازه بلورک ها بزرگ شده و سطح حسگر از حالت متخلخل به حالت متراکم تبدیل شده و گاز نمی تواند به درون لایه ی حسگر نفوذ کند و واکنش گاز فقط به سطح حسگر محدود شده و بیشینه پاسخ آن کاهش می یابد.

۴-۷-۲-۳ بررسی پاسخ حسگر نسبت به تغییر غلظت استون

نتایج حاصل از بررسی پاسخ المان های حسگری بازپخت شده و بدون بازپخت نمونه $\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در دمای کار 300°C به ازای غلظت های مختلف استون در شکل (۴-۲۳) نشان داده شده است.



شکل ۴-۲۳: پاسخ حسگرهای $\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$ بدون بازپخت و بازپخت شده در دمای کار 300°C نسبت به غلظت های مختلف استون.

همانطوری که از این شکل مشاهده می شود، با افزایش غلظت گاز، شاهد افزایش پاسخ المان های حسگری بدون بازپخت و بازپخت شده می باشیم. برای غلظت های کم گاز واکنش سطحی کمتری روی سطح حسگر اتفاق می افتد که ممکن است به دلیل پوشش کمتر دانه های سطح حسگر بوسیله ی مولکول های گاز باشد. با افزایش غلظت گاز، واکنش های سطحی افزایش یافته و باعث افزایش بیشینه پاسخ حسگر می گردد. این نمونه ها در غلظت های حدود 3000 ppm به حالت اشباع نزدیک شده اند و بیشینه پاسخ به یک مقدار ثابت میل کرده است. پارامترهای حسگری بدست آمده از این اندازه گیری ها در جداول (۴-۱۹) و (۴-۲۰) گزارش شده است. بررسی مقادیر بدست آمده نشان می دهد که بیشینه پاسخ نمونه های بدون بازپخت از نمونه های بازپخت شده بیشتر است که این می تواند نشانگر تخلخل بالای نمونه های بدون بازپخت باشد. در یک سطح متخلخل گاز هدف می تواند به تمام حجم سطح حسگر دسترسی پیدا کند و با سطح واکنش دهد. بنابراین در اثر بالا رفتن واکنش های سطحی، بیشینه پاسخ حسگر افزایش می یابد.

جدول ۴-۱۹: پارامترهای حسگری نمونه بدون بازپخت $\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$ به ازای غلظت های مختلف استون.

غلظت گاز (ppm)	زمان پاسخ (s)	زمان بازگشت (min)	بیشینه پاسخ (%)
۵۰۰	۵	۳	۶۹/۳۹
۱۲۰۰	۱۰	۳	۷۵/۱۴
۱۳۵۰	۱۴	۵	۷۵/۲۸
۲۰۷۰	۱۵	۶	۸۱/۳۵
۳۰۰۰	۱۶	۸	۸۷/۳۸
۳۸۵۰	۱۶	۱۱	۹۰/۱۴
۴۴۲۰	۲۵	۱۱	۹۰/۶۶
۶۰۷۰	۲۰	۱۳	۹۳/۰۵

جدول ۴-۲۰: پارامترهای حسگری نمونه بازپخت شده $\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$ به ازای غلظت های مختلف استون.

غلظت گاز (ppm)	زمان پاسخ (s)	زمان بازگشت (min)	بیشینه پاسخ (%)
۵۷۰	۱۶	۰/۵	۴۶/۴۸
۷۸۰	۱۵	۱/۵	۴۶/۷۰
۱۵۷۰	۱۰	۲	۴۸/۴۹
۲۶۴۰	۱۸	۴	۵۳/۲۰
۴۴۲۰	۱۶	۵	۶۰/۸۲
۸۲۱۰	۴۳	۱۰	۶۷

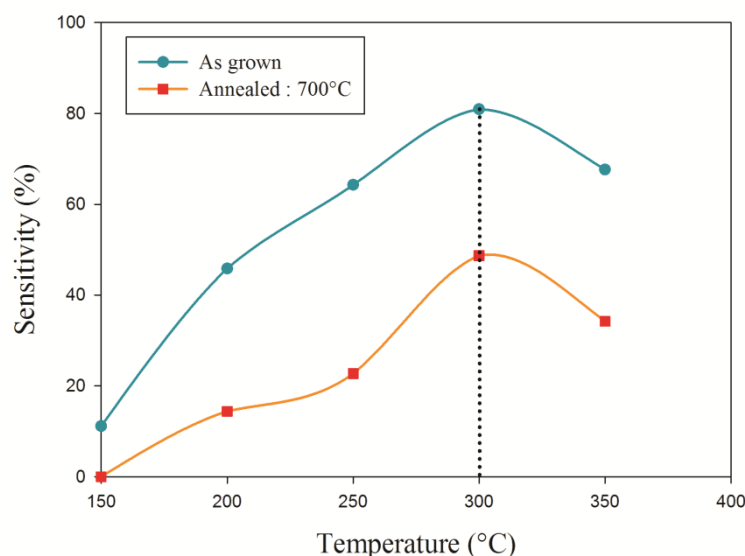
۴-۷-۳ نتایج حاصل از حسگری فریت نیکل آلائیده با ۱۵٪ کبالت

$(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Fe}_2\text{O}_4)$

۴-۷-۳-۱ پاسخ حسگر

در این بررسی ابتدا پاسخ نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در دماهای کار مختلف اندازه گیری شدند. در شکل (۴-۲۴) پاسخ نمونه ها در غلظت ۲۵۰۰ ppm گاز استون در

دماهای کار مختلف نشان داده شده است. پاسخ نمونه ها به شدت به دمای کار، نوع و غلظت گاز، اجزای سازنده و ساختار نمونه وابسته هستند [۵۰]. بررسی نتایج بدست آمده نشان داد که پاسخ نمونه ها به شدت تابع دمای کار حسگر می باشد.

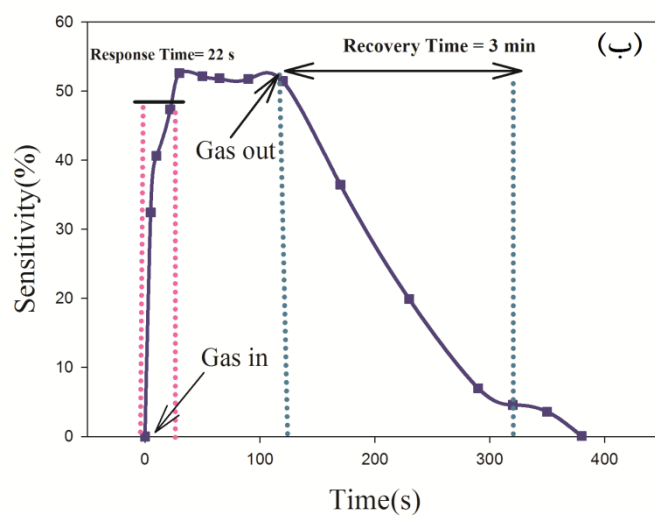
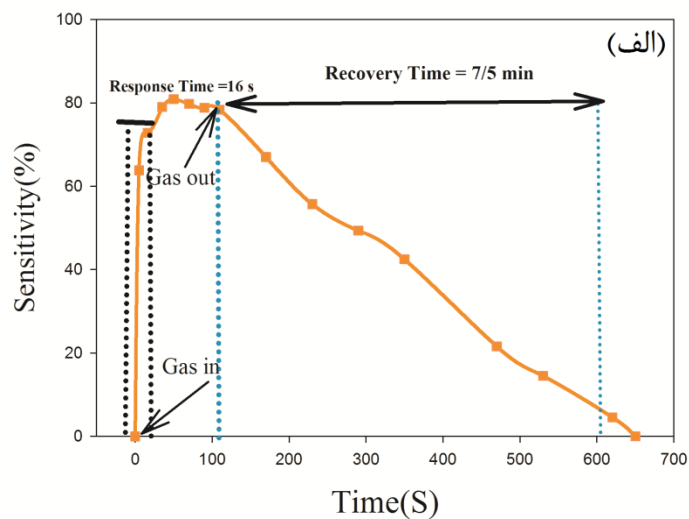


شکل ۴-۲۴: پاسخ نمونه های $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در دماهای کار مختلف نسبت به 250 ppm استون.

با توجه شکل مشاهده می شود که دمای کار بهینه المان های حسگری، دمای 300°C می باشد. پاسخ کم حسگر در دماهای پایین را می توان به این صورت بیان کرد که در دماهای پایین مولکول های گاز انرژی گرمایی کافی برای واکنش دادن با گونه های اکسیژن جذب شده سطح را ندارند. به این معنی که آهنگ واکنش بین گاز هدف و گونه های اکسیژن کم می باشد [۵۷].

۴-۷-۳-۲ زمان پاسخ و بازگشت حسگر

در شکل های (۴-۲۵) طریقه محاسبه زمان پاسخ و بازگشت هر دو حسگر در دمای کار بهینه 300°C نشان داده شده است. در جداول (۴-۲۱) و (۴-۲۲) پارامترهای حسگری بدست آمده برای هر دو حسگر در دماهای کار مختلف در حضور 250 ppm استون گزارش شده است.



شکل ۴-۲۵: زمان پاسخ و بازگشت $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (الف) نمونه بدون بازپخت (ب) نمونه بازپخت شده به ازای 2500 ppm استون.

جدول ۴-۲۱: پارامترهای حسگری نمونه بدون بازپخت $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در دماهای کار مختلف.

بیشینه پاسخ (%)	زمان بازگشت (min)	زمان پاسخ (s)	دمای کار ($^{\circ}\text{C}$)
۱۱/۱۳	۲	۱۷	۱۵۰
۴۵/۸۶	۴	۷۷	۲۰۰
۶۴/۲۹	۶	۵۰	۲۵۰
۸۰/۹۳	۷/۵	۱۶	۳۰۰
۷۶/۰۱	۴	۳	۳۵۰

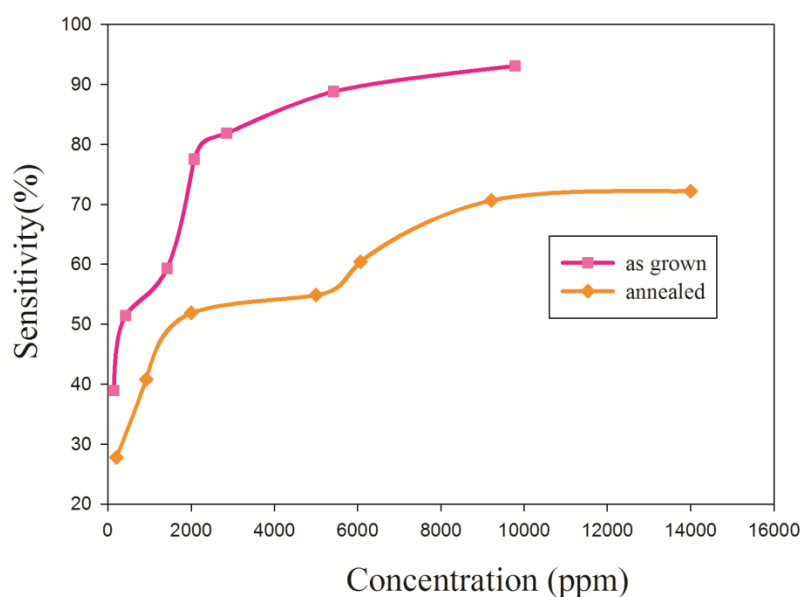
جدول ۴-۲۲: پارامترهای حسگری نمونه بازپخت شده $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در دماهای کار مختلف.

بیشینه پاسخ (%)	زمان بازگشت (min)	زمان پاسخ (s)	دمای کار (°C)
۰	-----	-----	۱۵۰
۱۶/۲۸	۵	۲۱	۲۰۰
۳۰/۱۱	۲	۶۶	۲۵۰
۵۲/۶۲	۳	۲۲	۳۰۰
۳۳/۲۲	۰/۵	۱۷	۳۵۰

از مقایسه بیشینه پاسخ این نمونه ها با نمونه های بدون آلاینش و نمونه های با آلاینش ۰.۵٪ کبالت مشاهده می شود که پاسخ نمونه ها در حضور استون کاهش یافته است. این کاهش را می توان به جانشینی یون های کبالت با یون های نیکل نسبت داد که فرآیند تبادل الکترون جهت تغییر در رسانندگی را مختل می نماید. علاوه بر این کاهش پاسخ حسگر با افزایش آلاینش کبالت می تواند به تغییر غلظت حامل های بار و تغییر نوع رسانندگی در مدت جذب سطحی اکسیژن نسبت داده شود [۳۴].

۴-۷-۳ بررسی پاسخ حسگر نسبت به تغییر غلظت استون

در شکل (۴-۲۶) پاسخ نمونه ها در حضور غلظت های مختلف استون در دمای کار 300°C نشان داده شده است. همانطوری که در این شکل دیده می شود با افزایش غلظت استون، پاسخ حسگر افزایش یافته است و در غلظت های بیشتر از ۴۰۰۰ ppm به حالت اشباع نزدیک می شود. در جداول (۴-۲۳) و (۴-۲۴) پارامترهای حسگری بدست آمده برای غلظت های مختلف استون در دمای کار 300°C بیان شده است.



شکل ۴-۲۶: پاسخ حسگرهای $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Fe}_2\text{O}_4$ بدون بازپخت و بازپخت شده در دمای کار 300°C به ازای غلظت های مختلف استون.

از این شکل مشاهده می شود که بیشینه پاسخ نمونه بدون بازپخت به ازای غلظت های مختلف استون در مقایسه با نمونه های بازپخت شده بیشتر است که این می تواند ناشی از سطح مقطع بزرگ حسگر بدون بازپخت باشد. سطح مقطع بزرگ باعث واکنش های سطحی بیشتر بین مواد حسگر و گاز هدف می شود [۳۰].

جدول ۴-۲۳: پارامترهای حسگری نمونه بدون بازپخت $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Fe}_2\text{O}_4$ به ازای غلظت های مختلف استون.

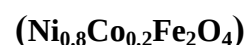
غلظت گاز (ppm)	زمان پاسخ (s)	زمان بازگشت (min)	بیشینه پاسخ (%)
۱۴۰	۱۱	۱	۳۸/۳۹
۴۲۰	۲۲	۳	۵۱/۴۲
۱۴۲۰	۱۷	۳	۵۹/۳۲
۲۰۷۰	۱۱	۶	۷۷/۵۵
۲۸۵۰	۲۲	۷	۸۱/۸۷
۵۴۰۰	۲۵	۱۰	۸۸/۸۴
۹۷۸۰	۱۲	۱۲/۵	۹۳/۱۰

جدول ۴-۲۴: پارامترهای حسگری نمونه بازپخت شده $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Fe}_2\text{O}_4$ به ازای غلظت های مختلف استون.

غلظت گاز (ppm)	زمان پاسخ (S)	زمان بازگشت (min)	بیشینه پاسخ (%)
۲۱۰	۲۳	۱	۲۷/۷۶
۹۲۰	۲۲	۲	۴۰/۷۹
۲۰۰۰	۱۷	۴	۵۱/۸۷
۵۰۰۰	۱۶	۵	۵۴/۸۳
۶۰۷۰	۲۳	۷	۶۰/۴۴
۹۲۰۰	۲۲	۹	۷۰/۶۵
۱۴۰۰۰	۲۲	۱۲/۵	۷۲/۲۱

بررسی نتایج نشان می دهند که با افزایش غلظت استون، پاسخ حسگر و زمان بازگشت آن افزایش یافته است. مقایسه این نتایج نشان می دهند که زمان بازگشت نمونه ی بدون بازپخت از زمان بازگشت نمونه ی بازپخت شده بزرگتر است. این نمونه ها نیز در غلظت های در حدود ۴۰۰۰ ppm به حالت اشباع نزدیک شده اند. رسیدن به حالت اشباع در غلظت های بالا ناشی از پوشش کامل سطح حسگر با مولکول های گاز است.

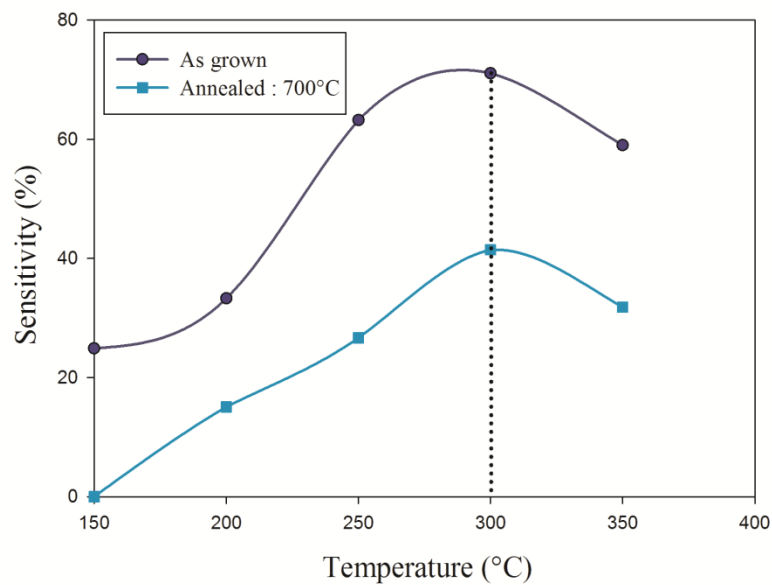
۴-۷-۴ نتایج حاصل از حسگری فریت نیکل آلائیده با ۲۰٪ کبالت



۴-۷-۴-۱ پاسخ حسگر

در شکل (۴-۲۷) پاسخ المان های حسگری بدون بازپخت و بازپخت شده $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در حضور ۲۵۰۰ ppm استون در دماهای کار مختلف نشان داده شده است. از این شکل مشاهده می شود که با افزایش دما، پاسخ حسگر کاهش می یابد. این رفتار می تواند ناشی از وابستگی دمایی پوشش سطح حسگر به گونه های جذب شیمیایی شده باشد [۵۵]. همانطوری که شکل نشان می دهد دمای

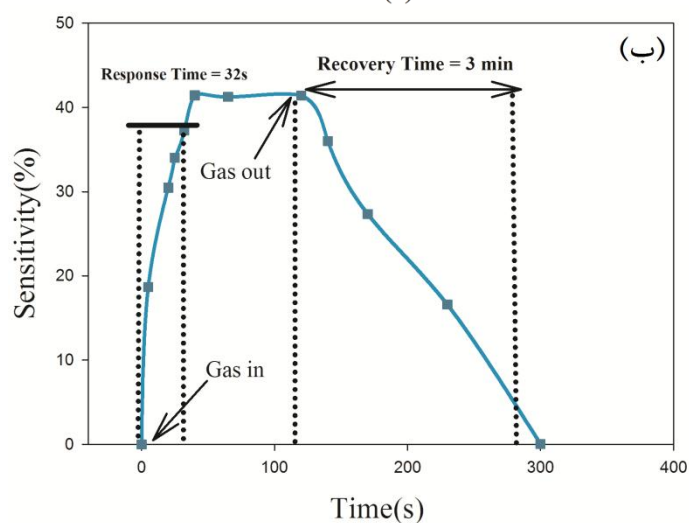
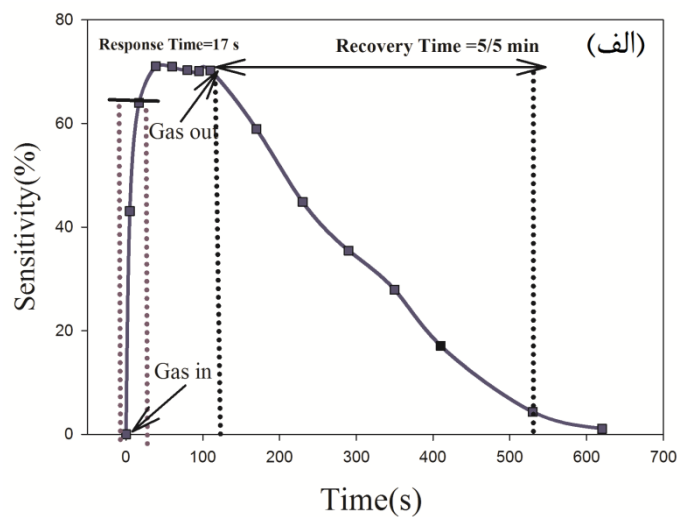
کار بهینه برای این نمونه ها هم دمای 300°C می باشد، اما پاسخ حسگرها با افزایش غلظت کبالت تا حدودی رو به کاهش می باشد.



شکل ۴-۲۷: پاسخ نمونه های $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در دماهای کار مختلف در حضور 2500 ppm استون.

۴-۷-۲ زمان پاسخ و بازگشت حسگر

در شکل های (۴-۲۸) طریقه محاسبه زمان پاسخ و بازگشت المان های حسگری در دمای کار بهینه 300°C نشان داده شده است. درجداول (۴-۲۵) و (۴-۲۶) پارامترهای حسگری بدست آمده برای هر دو المان حسگر در دماهای کار مختلف گزارش شده است.



شکل ۴-۲۸: زمان پاسخ و بازگشت $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (الف) نمونه بدون بازپخت (ب) نمونه بازپخت شده در حضور 2500 ppm استون.

جدول ۴-۲۵: پارامترهای حسگری نمونه بدون بازپخت $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در دماهای کار مختلف.

بیشینه پاسخ (%)	زمان بازگشت (min)	زمان پاسخ (s)	دمای کار ($^{\circ}\text{C}$)
۲۴/۸۸	۱/۵	۳۸	۱۵۰
۳۳/۲۸	۳	۸۳	۲۰۰
۶۳/۲۱	۹	۶۲	۲۵۰
۷۱/۰۸	۵/۵	۱۷	۳۰۰
۵۹/۰۱	۵	۵	۳۵۰

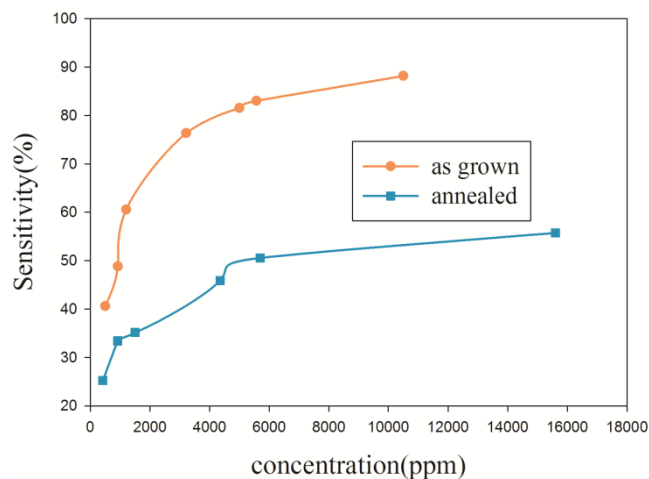
جدول ۴-۲۶: پارامترهای حسگری نمونه بازپخت شده $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در دماهای کار مختلف.

بیشینه پاسخ (%)	زمان بازگشت (min)	زمان پاسخ (s)	دمای کار ($^{\circ}\text{C}$)
۰	-----	-----	۱۵۰
۱۵/۰۶	۱	۲۷	۲۰۰
۲۶/۶۶	۳	۷۲	۲۵۰
۴۱/۴۴	۳	۳۲	۳۰۰
۳۱/۷۸	۲	۲۸	۳۵۰

بررسی نتایج نشان می دهد که بیشینه پاسخ نمونه های آلائیده با ۲۰٪ کبالت از نمونه های با آلایش کمتر از ۲۰٪، کاهش یافته است. با افزایش آلایش کبالت، پاسخ حسگرها کاهش یافته است که می توان به جانشینی یون های کبالت در شبکه یون های نیکل نسبت داد.

۴-۷-۳ بررسی پاسخ حسگر نسبت به تغییر غلظت استون

در شکل (۴-۲۹) پاسخ نمونه ها به ازای غلظت های مختلف استون در دمای کار 300°C نشان داده شده است. جداول (۴-۲۷) و (۴-۲۸) پارامترهای حسگری بدست آمده برای هر دو حسگر را در حضور غلظت های مختلف استون در دمای کارشان نشان می دهد. همانطور که از شکل مشاهده می شود با افزایش غلظت گاز، پاسخ حسگر افزایش یافته است. در غلظت های بالای ۴۰۰۰ ppm منافذ روی سطح از مولکول گاز پر شده و المان حسگر به حالت اشباع نزدیک شده است.



شکل ۴-۲۹: پاسخ حسگرهای بدون بازپخت و بازپخت شده $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در دمای کار 300°C نسبت به غلظت های مختلف استون.

جدول ۴-۲۷: پارامترهای حسگری نمونه بدون بازپخت $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ به ازای غلظت های مختلف استون.

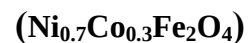
غلظت گاز (ppm)	زمان پاسخ (s)	زمان بازگشت (min)	بیشینه پاسخ (%)
۵۰۰	۱۶	۱/۵	۴۰/۶۱
۹۲۰	۱۲	۲	۴۸/۸
۱۲۰۰	۱۷	۴	۶۰/۵۷
۳۲۰۰	۱۲	۴	۷۶/۳۷
۵۰۰۰	۱۵	۵	۸۱/۵۴
۵۵۷۰	۴۹	۷	۸۳/۰۳
۱۰۵۰۰	۱۶	۱۰	۸۸/۱۷

جدول ۴-۲۸: پارامترهای حسگری نمونه بازپخت شده $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ به ازای غلظت های مختلف استون.

غلظت گاز (ppm)	زمان پاسخ (s)	زمان بازگشت (min)	بیشینه پاسخ (%)
۴۲۰	۲۲	۰/۵	۲۵/۲
۹۲۰	۲۱	۰/۵	۳۳/۳۹
۱۵۰۰	۲۲	۱	۳۵/۱۳
۴۳۵۰	۲۲	۳/۵	۴۵/۸۷
۵۷۰۰	۱۷	۴	۵۰/۵۴
۱۵۶۰۰	۱۳	۵	۵۵/۷۲

بررسی نتایج نشان می دهد که با افزایش غلظت گاز، پاسخ حسگر و زمان بازگشت افزایش یافته است. دلیل افزایش زمان بازگشت حسگر این است که با افزایش غلظت جایگاه های فعال سطح از مولکول های گاز پر شده و زمان بیشتری برای خروج مولکول های گاز از سطح لازم است. نمونه ی بازپخت شده در مقایسه با نمونه ی بدون بازپخت جایگاه های فعال کمتری دارد، بنابراین با افزایش غلظت گاز، علاوه بر کاهش پاسخ حسگر، زمان بازگشت آن نیز از نمونه بدون بازپخت کمتر است.

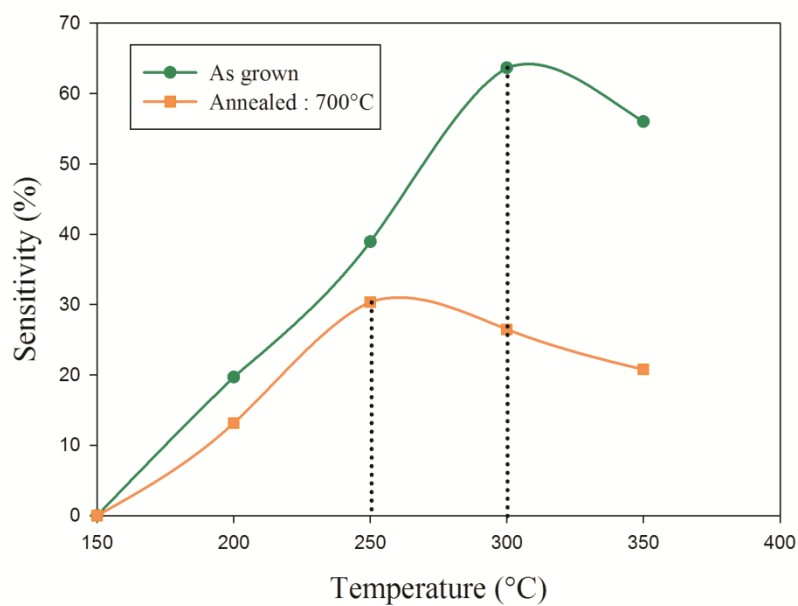
۵-۷-۴ نتایج حاصل از حسگری فریت نیکل آلائیده با ۳۰٪ کبالت



۱-۵-۷-۴ پاسخ حسگر

در شکل (۴-۳۰) پاسخ حسگرهای بدون بازپخت و بازپخت شده $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در حضور ۲۵۰۰ ppm استون در دماهای کار مختلف نشان داده شده است. همانطوری که شکل نشان می دهد دمای کار بهینه برای نمونه بدون بازپخت 300°C و برای نمونه ی بازپخت شده 250°C بدست آمده است.

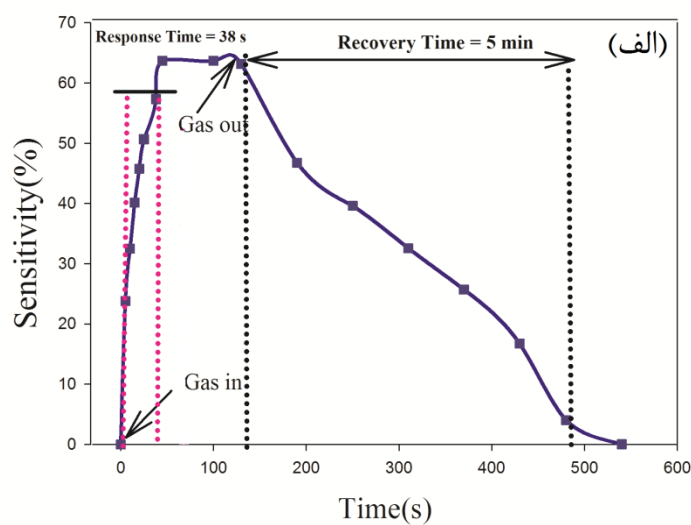
از مقایسه نمونه های آلائیده با ۳۰٪ کبالت با نمونه های با آلایش کمتر کبالت مشاهده می شود که پاسخ حسگرها به شدت کاهش یافته است. این رفتار با کارهای دیگران در توافق است [۵۰]. دمای کار پایین حسگر احتمالاً ناشی از سطح مقطع بزرگ حسگر و فعالیت سطحی بالای آن است که این فعالیت سطحی بزرگ از برهمکنش های قوی بین گاز و بلورک های سطح حسگر نتیجه می شود [۵۸].

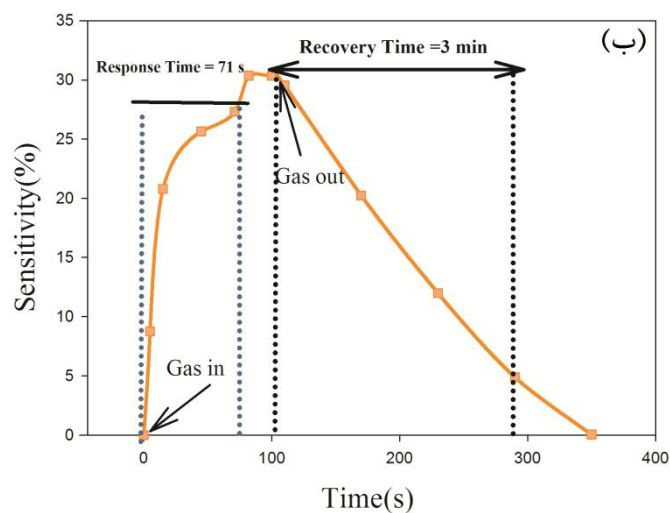


شکل ۴-۳۰: پاسخ نمونه های $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای کار مختلف در حضور 2500 ppm استون.

۴-۷-۲ زمان پاسخ و بازگشت حسگر در شکل (۴-۳۱) طریقه محاسبه زمان پاسخ و

بازگشت حسگرهای $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ نشان داده شده است. درجداول (۴-۲۹) و (۴-۳۰) پارامترهای حسگری بدست آمده برای هر دو آلمان حسگری ارائه شده است.





شکل ۴-۳۱: زمان پاسخ و بازگشت $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (الف) نمونه بدون بازپخت در دمای کار 300°C (ب) نمونه بازپخت شده در دمای کار 250°C در حضور 2500 ppm استون.

جدول ۴-۲۹: پارامترهای حسگری نمونه بدون بازپخت $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در دماهای کار مختلف.

دمای کار ($^\circ\text{C}$)	زمان پاسخ (s)	زمان بازگشت (min)	بیشینه پاسخ (%)
۲۰۰	۸۷	۴	۱۹/۶۷
۲۵۰	۶۸	۳	۳۸/۹۳
۳۰۰	۳۸	۵	۶۳/۷
۳۵۰	۲۷	۳	۶۱/۵

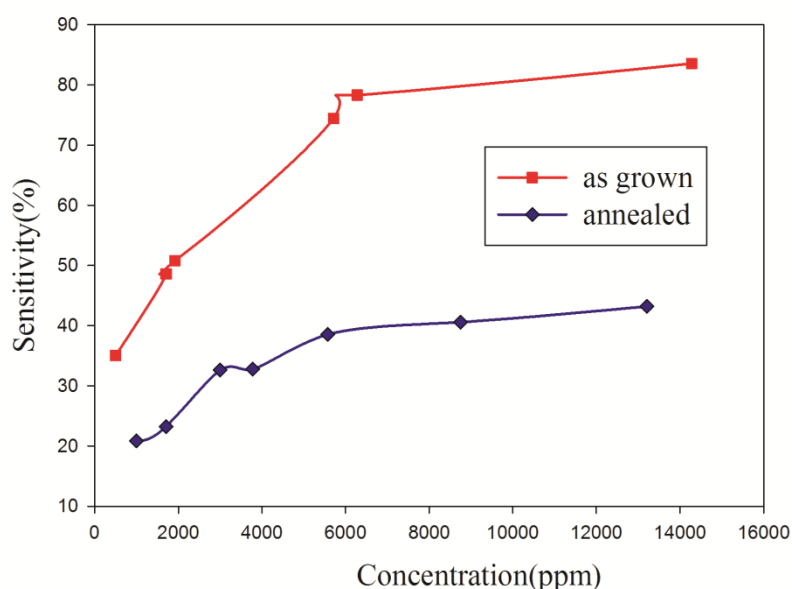
جدول ۴-۳۰: پارامترهای حسگری نمونه بازپخت شده $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در دماهای کار مختلف.

دمای کار ($^\circ\text{C}$)	زمان پاسخ (s)	زمان بازگشت (min)	بیشینه پاسخ (%)
۲۰۰	۳۵	۵	۱۳/۱۳
۲۵۰	۷۱	۳	۳۰/۳۶
۳۰۰	۲۸	۳	۲۶/۴۷
۳۵۰	۳۳	۲	۲۰/۷۵

از مقایسه نمونه ها با آلاینش های مختلف کبالت مشاهده می شود که پاسخ نمونه ها با آلاینش ۳۰٪ کبالت در همه ی دماها کاهش یافته است. دمای کار بهینه نمونه ی بدون بازپخت با آلاینش ۳۰٪، دمای ۳۰۰°C و دمای کار بهینه نمونه ی بازپخت شده با آلاینش ۳۰٪، دمای ۲۵۰°C می باشد. بنابراین اگرچه افزایش آلاینش کبالت باعث کاهش پاسخ نمونه ها شده است اما دمای کار نمونه ی بازپخت شده را کاهش داده است.

۳-۵-۷-۴ بررسی پاسخ حسگر نسبت به تغییر غلظت استون

در شکل (۳۲-۴) پاسخ المان های حسگری $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ بدون بازپخت در دمای کار بهینه ۳۰۰°C و نمونه بازپخت شده در دمای کار بهینه ۲۵۰°C به ازای غلظت های مختلف استون نشان داده شده است. در جداول (۳۱-۴) و (۳۲-۴) پارامترهای حسگری بدست آمده برای هر دو حسگر نسبت به غلظت های مختلف استون در دمای کارشان گزارش شده است.



شکل ۳۲-۴: پاسخ حسگرهای $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ بدون بازپخت در دمای کار ۳۰۰°C و بازپخت شده در دمای کار ۲۵۰°C به ازای غلظت های مختلف استون

از شکل دیده می شود که با افزایش غلظت گاز، پاسخ حسگرها افزایش یافته است. حسگرهای $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ پاسخ کمتری نسبت به نمونه های با آلیش کمتر کبالت، از خود نشان می دهند. به طوری که پاسخ نمونه های بازپخت شده این آلیش حتی در غلظت های خیلی بالا هم چشمگیر نیست.

جدول ۴-۳۱: پارامترهای حسگری نمونه بدون بازپخت $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ به ازای غلظت های مختلف استون در دمای کار 300°C .

غلظت گاز (ppm)	زمان پاسخ (s)	زمان بازگشت (min)	بیشینه پاسخ (%)
۵۰۰	۳۳	۲	۳۵/۰۲
۱۷۱۰	۲۲	۳	۴۸/۶
۱۹۲۰	۲۷	۳/۵	۵۰/۸۲
۵۷۰۰	۳۸	۸	۷۴/۴۳
۶۲۸۰	۴۵	۹	۷۸/۳۲
۱۴۲۸۰	۳۵	۱۲	۸۶/۷۰

جدول ۴-۳۲: پارامترهای حسگری نمونه بازپخت شده، $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ به ازای غلظت های مختلف استون در دمای کار 250°C .

غلظت گاز (ppm)	زمان پاسخ (s)	زمان بازگشت (min)	بیشینه پاسخ (%)
۱۰۰۰	۳۳	۱	۲۰/۸۴
۱۷۱۰	۲۷	۱/۵	۲۱/۲۳
۱۷۸۰	۲۱	۲/۵	۲۴/۱۴
۳۰۰۰	۲۷	۴	۳۲/۶۳
۳۷۸۰	۷۱	۵	۳۲/۷۵
۵۵۷۰	۶۰	۶	۳۸/۵۵
۱۳۲۱۰	۶۷	۸	۴۳/۱۹

کاهش پاسخ نمونه های با آرایش ۳۰٪ کبالت به وضوح مشاهده می شود. پاسخ نمونه های بازپخت شده از نمونه های بدون بازپخت خیلی کمتر است که می توان آن را به کاهش تخلخل سطح نمونه نسبت داد. با افزایش آرایش کبالت منافذ موجود در سطح حسگر تقریباً پر شده و تخلخل حسگر را کاهش داده است. بنابراین واکنش های سطحی مولکول های گاز حتی در غلظت های بالا هم بسیار کم بوده و کاهش پاسخ حسگر را به دنبال دارد.

۸-۴ مقایسه پارامترهای محاسبه شده ی نمونه های فریت نیکل آلائیده با

درصد های مختلف کبالت ($\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, $x=0.0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3$)

با استفاده از طیف های پراش اشعه ایکس نمونه ها، اندازه بلورک و ثابت شبکه برای همه ی نمونه های بازپخت شده و بدون بازپخت با آرایش های مختلف کبالت محاسبه شد که نتایج در جداول (۴-۳۳) و (۴-۳۴) بیان شده است. مشاهده می شود که برای همه ی نمونه ها با انجام عملیات بازپخت، ثابت شبکه کاهش یافته است. اما با افزایش آرایش کبالت، ثابت شبکه افزایش یافته است که می تواند ناشی از بزرگ بودن شعاع یونی کبالت در مقایسه با شعاع یونی نیکل و آهن باشد.

جدول ۴-۳۳: ثابت شبکه نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده فریت نیکل آلائیده با کبالت ($\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$).

x	ثابت شبکه نمونه های بدون بازپخت (nm)	ثابت شبکه نمونه های بازپخت شده (nm)
۰	۰/۸۳۰۳	۰/۸۲۹۱
۰/۰۵	۰/۸۴۲۵	۰/۸۳۳۱
۰/۱	۰/۸۴۶۲	۰/۸۳۵۲
۰/۱۵	۰/۸۴۸۷	۰/۸۴۷۱
۰/۲	۰/۸۴۹۱	۰/۸۴۷۵
۰/۳	۰/۸۵۱۷	۰/۸۴۹۸

جدول ۴-۳۴: اندازه متوسط بلورک نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده فریت نیکل آلائیده با کبالت



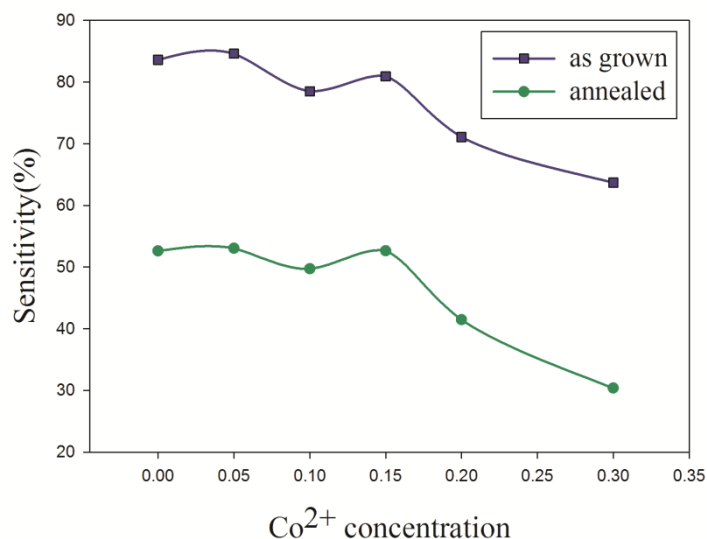
X	اندازه متوسط بلورک نمونه های بدون بازپخت (nm)	اندازه متوسط بلورک نمونه های بازپخت شده (nm)
۰	۱۷	۲۵
۰/۰۵	۲۱/۵	۲۸
۰/۱	۲۳/۵	۳۱
۰/۱۵	۲۵	۲۷
۰/۲	۲۶/۵	۲۸
۰/۳	۲۶	۳۰/۵

مشاهده می شود که با انجام عملیات بازپخت، اندازه بلورک افزایش یافته است. با افزایش درصد آلایش کبالت در برخی موارد اندازه بلورک افزایش و در برخی موارد کاهش یافته است. در جدول (۴-۳۵) داده های گزارش شده توسط خان دانگ^۱ و همکارانش برای نمونه ی فریت نیکل آلایش یافته با کبالت از صفر تا ۰/۸ ارائه شده است.

جدول ۴-۳۵: پارامتر ثابت شبکه و اندازه بلورک نمونه های $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ [۳۷].

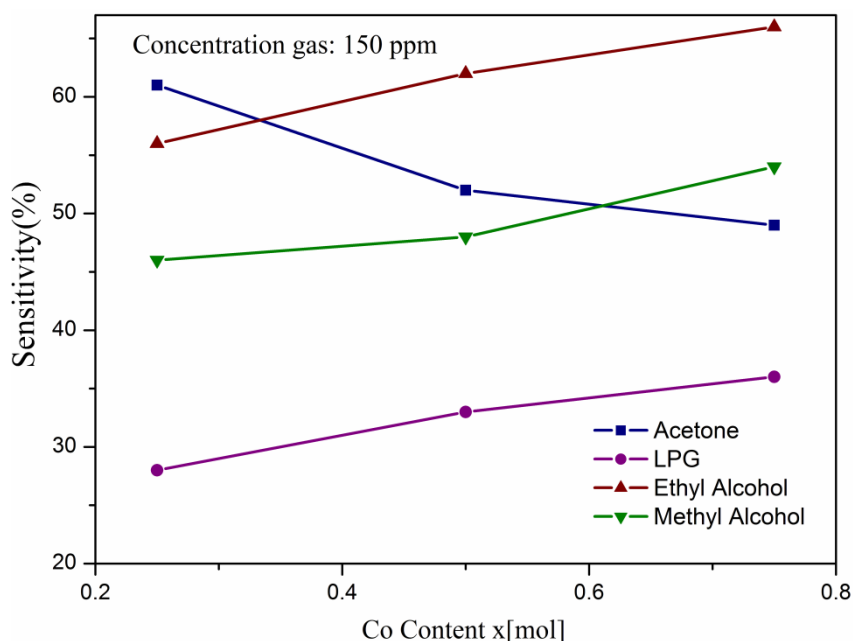
Sample	Particle size (nm)	Lattice parameter ($\text{\AA}^0$)
NF	29	8.334
NFC02	33	8.343
NFC04	30	8.362
NFC06	33	8.371
NFC08	35	8.382

در شکل (۳۳-۴) پاسخ نمونه های فریت نیکل آلائیده با درصدهای مختلف کبالت ($\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) بدون بازپخت و بازپخت شده در دمای 700°C ، بر حسب میزان آلایش کبالت در حضور 2500 ppm نشان داده شده است.



شکل ۳۳-۴: پاسخ نمونه های $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ در دمای کار بهینه بر حسب آلایش کبالت.

بررسی شکل نشان می دهد که افزایش آلایش کبالت تا حدودی باعث افزایش پاسخ نمونه ها به استون شده است در حالی که در آلایش های بالاتر از ۰/۱۵، کاهش پاسخ نمونه ها به وضوح دیده می شود. کاهش پاسخ نمونه ها با افزایش آلایش کبالت می تواند بوسیله برهم کنش بین گروه OH استون با گونه های کبالت موجود در فریت توضیح داده شود. از مقایسه این نمونه ها با نمونه هایی که با روش سل-ژل چرخشی به صورت لایه نازک رشد یافته اند، مشاهده شد که با افزایش آلایش کبالت از ۰/۲۵ به ۰/۷۵ پاسخ نمونه ها به استون کاهش یافته است [۵۰] که با نمونه های تهیه شده در این پایان نامه همخوانی دارد. در شکل (۳۴-۴) نتایج حاصل از حسگری نمونه های فریت نیکل آلائیده با کبالت ($\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) تهیه شده به روش سل-ژل چرخشی جهت مقایسه نشان داده شده است.



شکل ۴-۳: پاسخ نمونه های $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ تهیه شده به روش سل- ژل چرخشی بر حسب درصد آلیس کبالت در حضور گازهای مختلف [۵۰].

بررسی نتایج نشان داد که دمای کار بهینه برای نمونه های خالص و نمونه های آلییده با ۵٪، ۱۵٪ و ۲۰٪ کبالت برابر با $300^{\circ}C$ و دمای کار بهینه برای نمونه های آلییده با ۱۰٪ کبالت برابر با $250^{\circ}C$ می باشد. در مورد نمونه های آلییده با ۳۰٪ کبالت، دمای کار بهینه برای نمونه ی بدون بازپخت $300^{\circ}C$ و برای نمونه ی بازپخت شده برابر با $250^{\circ}C$ می باشد. برای همه ی آلیس ها پاسخ نمونه های بدون بازپخت از نمونه های بازپخت شده بهتر می باشد که می توان به بالا بودن تخلخل نمونه ها نسبت داد. در اثر بازپخت نمونه ها اندازه بلورک افزایش یافته، در نتیجه نسبت سطح به حجم کاهش می یابد. بنابراین تعداد جایگاه های فعال موجود در سطح کاهش یافته و باعث کاهش پاسخ نمونه ها می گردد.

نتیجه گیری

در این پایان نامه نانو ساختارهای $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ آلائیده با کبالت از صفر تا ۳۰٪ به روش خود احتراقی با استفاده از امواج میکروویو که روشی تمیز، ارزان و مناسب برای گرمادهی است که اغلب منجر به تولید محصول بهتر در زمان کوتاهتری میشود، تهیه شدند. نمونه های فریت نیکل آلائیده با ۱۰٪ کبالت، در دماهای 600°C ، 650°C و 700°C به مدت ۴ ساعت بازپخت شدند و خواص حسگری آنها مورد مطالعه قرار گرفت. این مطالعه مشخص نمود که نمونه بدون بازپخت و نمونه ی بازپخت شده در دمای 700°C ، خواص حسگری بهتری نسبت به نمونه های بازپخت شده در دماهای 600°C و 650°C از خود نشان می دهند. بنابراین در ادامه ی کار از نمونه های سنتز شده بدون بازپخت یا بازپخت شده در دمای 700°C برای بررسی خواص حسگری استفاده شد. همچنین اثر آلایش کبالت بر ساختار بلوری و خواص حسگری نمونه ها برای آشکارسازی گاز استون بررسی شد. بررسی خواص ساختاری نمونه ها تشکیل ساختار اسپینلی نمونه ها را تایید نمود. بررسی تصاویر SEM نمونه ها نشان داد که سطح نمونه ها از کلوخه هایی تشکیل شده است که اجزای سازنده آنها، ذرات تقریباً کروی می باشند. این بررسی نشان می دهد که انجام عملیات بازپخت از چسبیدن دانه ها به یکدیگر و تشکیل کلوخه های بزرگ جلوگیری کرده و باعث توزیع یکنواخت تر آن ها و افزایش اندازه دانه شده است. در بررسی خواص حسگری نمونه ها، اثر دما بر پاسخ حسگرهای ساخته شده بررسی شد و دمای کار بهینه نمونه ها بدست آمد. نتایج این مطالعه نشان داد که نمونه های بدون بازپخت در مقایسه با نمونه های بازپخت شده حساسیت بالاتری از خود نشان می دهند. در بین نمونه های تهیه شده، نمونه ی بدون بازپخت فریت نیکل آلائیده با ۵٪ کبالت بیشترین پاسخ (۸۴٪) را در دمای کار 300°C و نمونه ی بازپخت شده فریت نیکل آلائیده با ۳۰٪ کبالت، کمترین پاسخ (۳۰٪) را

در دمای کار 250°C از خود نشان دادند. پس از آن در دمای کار بهینه نمونه ها، پاسخ حسگرها به ازای غلظت های مختلف استون بررسی شد.

چشم انداز آینده

در این پایان نامه به بررسی خواص حسگری نانوساختارهای فریت نیکل آلائیده با درصد های مختلف کبات ($\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) تهیه شده به روش خود احتراقی میکروویو پرداخته شد. در حین انجام تحقیقات لازم برای این پایان نامه، زمینه های جذابی برای ادامه تحقیقات یافته شد. این زمینه ها عبارتند از:

۱- سنتز نانوساختارهای فریت نیکل آلائیده با کبات به روش های دیگر و مقایسه خواص حسگری آن ها با نمونه های سنتز شده در این پایان نامه.

۲- بررسی خواص الکتریکی و مغناطیسی نمونه های سنتز شده در این پایان نامه.

۳- اصلاح سطح حسگر با استفاده از فلزات نادر مانند Pd، Pt، Au، Ag و دیگر فلزات و بررسی خواص حسگری آن ها.

۴- سنتز نانوساختارهای فریت نیکل با آرایش های مختلف نظیر مس، منگنز و ... به روش میکروویو و مقایسه خواص حسگری آن ها با نانوساختارهای تهیه شده در این پایان نامه.

۵- بازپخت نمونه ها در دماهای بالاتر و مدت زمان بیشتر و مقایسه آن با نمونه های این پایان نامه.

۶- بررسی خواص حسگری این نانوساختارها نسبت به گازهای دیگر و مقایسه آن ها.

[۱]. B.D.Cullity, (1972) "**Introduction to magnetic materials**", Second Edition, ISBN 978-0-471-47741-9.

[۲]. N. Spaldin, (2011) " **MAGNETIC MATERIALS Fundamentals and Applications**", 2nd edition, ISBN 13 978 0 511 90071 6.

[۳]. Dr. Yitzhak Mastai, (2012) "**Advances in Crystallization Processes**", ISBN 978-953-51-0581-7.

[۴]. A. Goldman,(1987)," **Modem Ferrite Technology**", 2nd edition, Pittsburgh, USA, (ISBN 10: 0-387-29413-9).

[۵]. Ümit Özgür, Yahya Alivov, and Hadis Morkoç, (2009), "**Microwave Ferrites, Part 1: Fundamental properties**", submitted to Journal of Materials Science: Materials in Electronics.

[۶]. Andris SUTKA and Gundars MEZINSKIS, (2012), **Front. Mater. Sci.**6(2): 128–141, DOI 10.1007/s11706-012-0167-3.

[۷]. T. Prabhakaran, J. Hemalatha, (2011), **Journal of Alloys and Compounds** 509, 7071–7077.

[۸]. جلال آزادمنجیری، سید علی سید ابراهیمی، (۱۳۸۴)، " سنتز پودر فریت نیکل با ابعاد نانومتر به روش سل ژل خود احتراقی "، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، شماره ۱، دوره ۲۴.

[۹]. Mirosław M. Bućko, Krzysztof Haberk, (2007), **Journal of the European Ceramic Society** 27, 723–727.

- [۱۰]. A.M.BHAVIKATTI, DR.SUBHASH KULKARNI, DR. ARUNKUMAR. LAGASHETTY, (2011), **International Journal of Engineering Science and Technology**, Vol. 3 No. 1.
- [۱۱]. V.D. Kapse, S.A. Ghosh, F.C. Raghuwanshi, S.D. Kapse, (2009), **Materials Chemistry and Physics** **113**, 638–644.
- [۱۲]. Challa Kumar, (2009), " **Magnetic Nanomaterials**", vol 4, ISBN: 978-3-5527-32154-4.
- [۱۳]. سیم چی ع، (۱۳۸۷)، " آشنایی با نانوذرات (خواص، روش های تولید و کاربرد)"، چاپ اول، انتشارات دانشگاه صنعتی شریف.
- [۱۴]. C.Jeffrey Brinker, George W.Scherer, (1990), "**sol- gel science The physics and chemistry of sol- gel processing**", printed in the united States of America.
- [۱۵]. www.wikipedia.ir.
- [۱۶]. Jose A.Rodriguez , Marcos Fernandez- Garcia, (2007), " Synthesis, properties, and application of oxide nanomaterials ", Printed in the United States of America.
- [۱۷]. Brittany L. Hayes, (2004), **Aldrichimica ACTA**, VOL. 37, NO. 2.
- [۱۸]. M. Sertkol, Y. Koseoğlu, A. Baykal, H. Kavas, A. Bozkurt, M.S. Toprak, (2009) **Journal of Alloys and Compounds** **486**, 325–329.
- [۱۹]. Amal M. Ibrahim, M.M. Abd El-Latif, Morsi M. Mahmoud, (2010), **Journal of Alloys and Compounds** **506**, 201–204.
- [۲۰]. Sonal Singhal, Sheenu Jauhar, Jagdish Singh, Kailash Chandra, Sandeep Bansal, (2012), **Journal of Molecular Structure** **1012**, 182–188.
- [۲۱]. M. Atif, M. Nadeem, R. Grossinger, R. Sato Turtelli, (2011), **Journal of Alloys and Compounds** **509**, 5720–5724.

- [۲۲]. F. Shahbaz Tehrani, V. Daadmehr a, A. T. Rezakhani, R. Hosseini Akbarnejad, S. Gholipour, (2012), **J Supercond Nov Magn** **25**, 2443–2455.
- [۲۳]. J. Ping Liu, Eric Fullerton, Oliver Gutfleisch, David J. Sellmyer, (2009), "**Nanoscale Magnetic Materials and Applications**", Printed on acid-free paper, DOI 10.1007/978-0-387-85600-1.
- [۲۴]. K. Wetchakun, T. Samerjaja, N. Tamaekong, C. Liewhirana, C. Siriwonga, V. Kruefu, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, S. Phanichphant, (2011), **Sensors and Actuators B** **160**, 580– 591.
- [۲۵]. P. M. Parthangal ,(2007), "**Synthesis and integration of onedimensional nanostructures for chemical gas sensing application**" ph.D Thesis University of Maryland, Maryland.
- [۲۶]. Ahmad Umar, Yoon- Bong Hahn, (2010), "**Metal Oxide Nanostructures and Their Applications**", Volume 3, Pages 31-52, ISBN: 1-58883-176-0.
- [۲۷]. مهدی زاده رخی م، (۱۳۸۹)، پایان نامه کارشناسی ارشد: " حسگر گازی مبتنی بر اکسیدهای فلزی " دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- [۲۸]. توکلی ن، (۱۳۹۰)، پایان نامه کارشناسی ارشد: " حسگر گازی بر پایه ی سیلیکون متخلخل "، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- [۲۹]. Michele Penza, Giorgio Sberveglieri, Wojtek Wlodarski, Yongxiang Li, (2009), **Journal of Sensors**, doi:10.1155/2009/924941.
- [۳۰]. Chengxiang Wang, Longwei Yin, Luyuan Zhang, Dong Xiang and Rui Gao, (2010), **Sensors** **10**, 2088-2106.
- [۳۱]. N. Rezlescu , N. Iftimie, E. Rezlescu, C. Doroftei, P.D. Popa, (2006), **Sensors and Actuators B** **114**, 427–432.
- [۳۲]. M. M. Arafat, B. Dinan, Sheikh A. Akbar, A. S. M. A. Haseeb, (2012), **Sensors** **12**, 7207-7258.

- [۳۳]. N. N. GEDAM, A. V. KADU, P. R. PADOLE, A. B. BODADE, G. N. CHAUDHARI,(2009), **Sensors & Transducers Journal**, Vol. 110, Issue 11, pp. 86-95.
- [۳۴]. A. Sutka, G. Mezinskis, A. Lasis, M. Stingaciu, (2012), **Sensors and Actuators B** **171– 172**, 354– 360.
- [۳۵]. S. Basu, P. K. Basu, (2009), **Journal of Sensors**, doi:10.1155/2009/861968.
- [۳۶]. Francisco J. Arregui, (2009), " **Sensors Based on Nanostructured Materials**", ISBN: 978-0-387-77752-8.
- [۳۷]. Nguyen Khanh Dung, Nguyen Hoang Tuan, (2009), **Journal of Science, Mathematics - Physics** **25**, 153-159.
- [۳۸]. N. IFTIMIE, E. REZLESCU, P. D. POPA, N. REZLESCU, (2006), **Journal of optoelectronics and advanced materials**, Vol. 8, No. 3, p. 1016 – 1018.
- [۳۹]. N. Iftimie, E. Rezlescu, P. D. Popa, N. Rezlescu, (2005), **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, Vol. 7, No. 2, p. 911 – 914.
- [۴۰]. M. Anis-ur-Rehman, Muhammad Ali Malik, M. Akram, M. Kamran, Kishwar Khan, Asghari Maqsood, (2012), **J Supercond Nov Magn** **25**: 2691–2696.
- [۴۱]. K. Maaz, S.Karim, A.Mumtaz, S.K.Hasanain, J.Liu, J.L.Duan,(2009), **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** **321**, 1838-1842.
- [۴۲]. P.P. Hankare, K.R. Sanadi, K.M. Garadkar, D.R. Patil, I.S. Mulla, (2013), **Journal of Alloys and Compounds** **553**, 383–388.
- [۴۳]. ظهرا بی ی، (۱۳۹۱)، پایان نامه کارشناسی ارشد، " سنتز نانوساختارهای فریت نیکل با هدف بکارگیری در حسگری"، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- [۴۴]. Mr. Jyoti Prakash Mallick, (2011), "**A comparative study of the structure & magnetic propertise of Nickel Cobalt Ferrites synthesized by Solid State & Auto – combustion processing techniques**" A THESIS submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Bachelor of Technology in Ceramic Engineering.

- [۴۵]. Mohammed M. Rahman, Sher Bahadar Khan, Abdullah M. Asiri, Khalid A. Alamry, Aftab Aslam Parwaz Khan, Anish Khan, Malik Abdul Rub, Naved Azum, (2013), **Microchim Acta** **180** :675–685, DOI 10.1007/s00604-013-0978-7
- [۴۶]. C.C. Wang, Yu.C. Weng, T. C. Chou, (2007), **Sensors and Actuators B** **122**, 591–595.
- [۴۷]. N. REZLESCU, E. REZLESCU, F. TUDORACHE, P. D. POPA, (2009), **Romanian Reports in Physics**, Vol. 61, No. 2, P. 223–234.
- [۴۸]. JIAO Wan-li, ZHANG Lei, (2012), **Trans. Nonferrous Met. Soc. China** **22**, 1127-1132.
- [۴۹]. A. Sutka, M. Stingaciu, G. Mezinskis, A. Lusiš, (2012), **J Mater Sci** **47**, 2856–2863.
- [۵۰]. Florin Tudorache, Paul Dorin Popa, Marius Dobromir, Felicia Iacomi, (2013), **Materials Science and Engineering B**, 1334–1338.
- [۵۱]. شکوری ن، (۱۳۹۱)، پایان نامه کارشناسی ارشد، "سنتز و مطالعه ی خواص فیزیکی نانوساختارهای اکسید نیکل برای کاربردهای حسگری" دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- [۵۲]. R.C. Kambale, P.A. Shaikh, S.S. Kamble, Y.D. Kolekar, (2009), **Journal of Alloys and Compounds** **478**, 599–603.
- [۵۳]. Ya Tang, Xinwei Wang, Qinghong Zhang, Yaogang Li, Hongzhi Wang, (2012), **Progress in Natural Science: Materials International**;22(1), 53–58.
- [۵۴]. Ch. Leroux, M.Bendahan, L.Ajrouti, V.Madigou, N.Mliki, (2012), The 14th International Meeting on Chemical Sensors, DOI 10.5162/IMCS2012/P1.8.5.
- [۵۵]. Yan-Li Liu, Hua Wang, Yu Yang, Zhi-Min Liu, Hai-Feng Yang, Guo-Li Shen, Ru-Qin Yu, (2004), **Sensors and Actuators B** **102**, 148–154.

[56]. G. Zhang, C. Li, F. Cheng, J. Chen, (2007), **Sensors and Actuators B: Chemical** **120**, 403-410.

[57]. N. N. Gedam, P. R. Padole, S. K. Rithe, G. N. Chaudhari, (2009), **J Sol-Gel Sci Technol** **50**: 296–300.

[58]. R.B. Kamble, V.L. Mathe, (2008), **Sensors and Actuators B** **131**, 205-209.

Abstract

Gas sensor is a type of transducer that it can detect gas molecules and generates an electrical signal according to gas concentration and gas type. Among the solid state gas sensors, semiconducting gas sensors play important role in detection of species gases due to their low cost, small size, easy usage and suitable stability. Recent research have demonstrated that ferrites could be good materials for semiconducting gas sensor. Nickel Ferrite (NiFe_2O_4) is a metal oxide semiconductor which has been utilized as gas sensor. In this project, Nickel Ferrite nanoparticles doped with Cobalt (0 – 0/3) were synthesized by Microwave assisted combustion method and their gas sensing to acetone gas were investigated.

The structure and surface morphology of the samples were studied using X-ray diffraction (XRD) and Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM). XRD spectra indicate the formation of spinel phase. In this work, the effects of different parameters such as annealing temperature, the dopant concentration and the acetone gas concentration were studied. The results showed that the gas sensitivity of the all samples reduce with increase in annealing temperature. The maximum response achieved in sample with %5 Cobalt doping at the work temperature of 300°C.

Keywords: Acetone gas sensor, Nickel ferrite doped with Cobalt, Microwave assisted combustion method.



Shahrood University

Faculty of physics

Solid state Physics

Master of Science Thesis

Synthesis of ferrite nanostructures for gas sensing

Fateme Rabiee

Supervisors:

Dr. M. Izadifard

Dr. M. E. Ghazi

January 2014