



## ساخت، مشخصه یابی و بررسی ویژگی‌های حسگری گازی لایه‌های نازک $\text{MoO}_3$

الهه قلعه قافی، محمدباقر رحمانی\*

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود ۳۶۱۹۹۹۵۱۶۱، ایران

(دریافت مقاله: ۹۷/۳/۲۸، نسخه نهایی: ۹۷/۸/۱۹)

**چکیده:** در این پژوهش، لایه‌های نازک اکسید مولیبدن ( $\alpha\text{-MoO}_3$ ) بر زیرلایه‌های شیشه‌ای به روش اسپری پایرولیز لایه‌نشانی شد. از  $0.05\text{ M}$  آمونیوم هپتامولیدات تتراهیدرات به عنوان پیش‌ماده و از آب مقطر به عنوان حلال استفاده گردید. اثر فشار گاز حامل طی افشاندن محلول بر ویژگی‌های ساختاری، نوری، ریخت‌شناسی و حسگری گازی لایه‌ها بررسی شد. تحلیل الگوی پراش پرتو X (XRD) رشد ترجیحی در راستای  $[020]$  و تشکیل فاز آلفای اکسید مولیبدن را نشان داد. شدیدترین قله‌ها در الگوی XRD نمونه تهیه شده در فشار ۲ bar دیده شد که نشان دهنده بلورینگی بهتر این نمونه است. افزون بر این، طیف رامان این نمونه نتایج XRD را تایید نمود. نتایج طیف سنجی UV-Vis نشان داد که نمونه تهیه شده با فشار گاز حامل ۱/۸ bar بیشترین میزان جذب اپتیکی و کمترین گاف نواری ( $\sim 3.48\text{ eV}$ ) را دارد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ساختار لایه‌ای نمونه‌ها را نشان داد. علاوه بر این، قطعات حسگر گازی بر پایه نمونه‌های تهیه شده در فشارهای مختلف گاز حامل ساخته و عملکرد حسگری آن‌ها بررسی شد. نتایج نشان داد که دمای کار بهینه (یعنی کمترین دما با بیشترین پاسخ حسگری در غلظت مشخص  $200\text{ ppm}$  بخار اتانول) مقدار  $200^\circ\text{C}$  و مربوط به نمونه تهیه شده در فشار گاز حامل ۱/۸ bar است. همچنین بررسی اثر غلظت بخار اتانول در حضور این حسگر، افزایش حساسیت را به ترتیب از مقدار ۱/۴۲ تا ۱۵/۶۲ درصد برای غلظت بخار از ۱۰۰ تا  $1000\text{ ppm}$  نشان داد.

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

### مقدمه

محیط‌های شیمیایی، به عنوان مواد قابل انعطاف به کار می‌روند و در کاربردهای مختلف مانند حسگرهای گازی، کاتالیزورهای با کارایی بالا، به عنوان الکتروود فعال در باتری‌های قابل شارژ، قطعات الکتروکرومیک، پنجره‌های هوشمند و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲].

حسگرهای گازی بر پایه نیمرسانای اکسید فلزی (MOS) با توجه به هزینه ساخت کم، پایداری بالا، ساخت آسان، اندازه کوچک، حساسیت بالا با زمان‌های پاسخ و بازیابی کم، مصرف کم انرژی و قابلیت تشخیص بسیاری از گازهای سمی توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند [۳، ۴]. تا کنون، حسگرهای گازی MOS مانند  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ،  $\text{ZnO}$ ،  $\text{SnO}_2$ ،  $\text{LaFeO}_3$ ،  $\text{In}_2\text{O}_3$ ،  $\text{MoO}_3$  به طور گسترده برای تشخیص گاز

همه صنایع به گونه‌ای بر محیط زیست اثر می‌گذارند. از مواد زائد صنعتی گازهای سمی مختلفی از جمله  $\text{CO}$ ،  $\text{H}_2$ ، بنزن،  $\text{NH}_3$ ،  $\text{NO}_x$  و ترکیبات گوگرد منتشر می‌شود. از خودروها نیز گازهایی مانند  $\text{H}_2\text{S}$  آزاد می‌شود که هوا را آلوده می‌کنند. قرار گرفتن بدن انسان در معرض این گازهای خطرناک باعث تهوع، تنگی نفس، بیماری‌های مختلف و در بدترین حالت منجر به مرگ می‌شود [۱]. از این رو با توجه به آلودگی هوا توسط ترکیبات آلی فرار سمی و لزوم حفاظت از محیط زیست، آشکارسازی این گازها اهمیت به سزایی دارد.

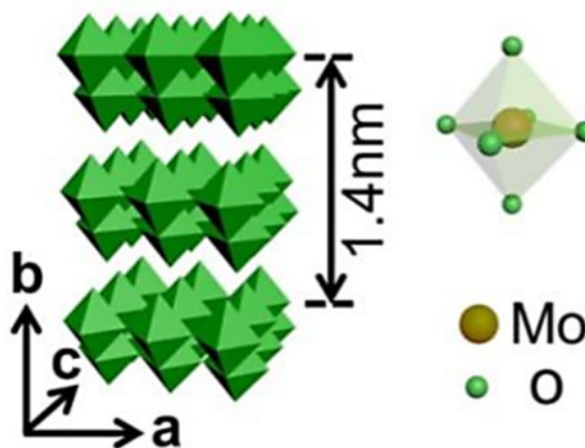
نیمرساناهای اکسید فلزات واسطه (TMOS) به علت ساختار نواری الکترونی، ویژگی‌های فیزیکی و پایداری آنها در

\*نویسنده مسئول، تلفن-نمبر: ۰۲۳-۳۲۳۹۵۲۷۰، پست الکترونیکی: mbrahmani@yahoo.com

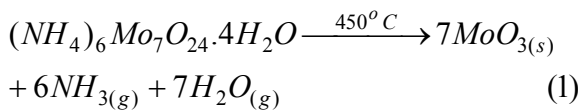
$\text{MoO}_3$  معمولاً در فاز ترمودینامیکی پایدار  $\alpha\text{-MoO}_3$ ، فاز شبه پایدار  $\beta\text{-MoO}_3$  و  $\text{h-MoO}_3$  تشکیل می‌گردد [۱۲]. در میان آن‌ها،  $\alpha\text{-MoO}_3$  دارای ساختار بلوری لایه‌ای است و باعث پخش بهتر مولکول‌های گاز می‌شود. بنابراین، برای کاربرد در حسگری گازی مناسب‌تر است [۹].  $\alpha\text{-MoO}_3$  با ساختارهای لایه‌ای از هشت وجهی‌های  $\text{MoO}_6$  ساخته شده است (شکل ۱). هشت وجهی‌های  $\text{MoO}_6$  از به اشتراک‌گذاری گوشه‌ای، زنجیره‌هایی در راستای [۱۰۰] و از به اشتراک‌گذاری لبه‌ای، زنجیره‌هایی در راستای [۰۰۱] تشکیل می‌دهند. لایه‌ها توسط نیروهای ضعیف واندروالس در راستای [۰۱۰] با ضخامت  $0.7\text{ nm}$  انباشته شده‌اند [۷].

لیو و همکاران ویژگی‌های حسگری گازی اتانول توسط میکروسیم‌های اکسید مولیبدن را بررسی کردند [۳]. در آن پژوهش برای ساخت یک حسگر، میکروسیم‌ها در تریپنول ( $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ ) پراکنده شدند و سپس ماده آبی به دست آمده بر لوله آلومینا برای تشکیل یک لایه حساس نهشته شد، سپس لایه حسگر در دمای  $60^\circ\text{C}$  خشک شد. سرانجام سیم Ni-Cr برای گرمایش به داخل لوله وارد شد و حسگر به مدت ۲ ساعت در دمای  $400^\circ\text{C}$  قرار گرفت. حسگر در معرض گاز اتانول در گستره دمایی  $273^\circ\text{C}$  تا  $380^\circ\text{C}$  قرار داده شد. حد تشخیص گاز اتانول  $5\text{ ppm}$  است و دیده شده است که پاسخ حسگر با افزایش غلظت گاز هدف افزایش می‌یابد. بیشترین مقدار پاسخ با دمای کار  $332^\circ\text{C}$  به دست می‌آید. حساسیت مربوط به ۵، ۱۰۰ و  $500\text{ ppm}$  اتانول به ترتیب ۱/۳۵، ۴/۷۴ و ۸/۲۴ بدست آمد [۳].

هدف در محیط زیست به کار رفته‌اند [۵]. در میان این اکسیدهای فلزی، اکسید مولیبدن ( $\text{MoO}_3$ ) به علت پایداری گرمایی و شیمیایی بالا و گاف نواری پهن (بزرگتر از  $3\text{ eV}$ ) به طور گسترده به عنوان ماده‌ی فعال برای کاتالیزوری، حسگرها، به عنوان الکتروود در باتری‌ها، دستگاه‌های فتوولتایی، پنجره‌های الکتروکرومیک و غیره مورد استفاده قرار گرفته است [۶-۸]. اکسید مولیبدن به عنوان یک ماده حسگر برای تشخیص بخار اتانول، اکسیدهای نیتروژن، آمونیاک، سولفید هیدروژن، مونوکسید کربن، هیدروژن و تری متیل آمین و غیره به کار برده می‌شود. تا کنون برای بهبود عملکرد حسگری گازی  $\text{MoO}_3$  در زمینه افزایش حساسیت، پایین آوردن دمای کار و گزینندگی بالا تلاش‌های بسیاری شده است [۳، ۴، ۹]. از جمله گازهای مهم اتانول ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) است که به واسطه کاربرد های متنوع آن در پزشکی، بیمارستان‌ها، ایمنی ترافیکی، آزمایشگاه‌ها، نظارت بر محیط زیست و غیره به طور گسترده‌ای در حسگری گاز بررسی شده است. اتانول می‌تواند به عنوان یک حلال برای مواد قابل حل استفاده شود و مشخص شده است که نقش مهمی به عنوان جایگزینی برای سوخت های خودرو ایفا می‌کند. با این حال، اتانول سمی است و قرار گرفتن طولانی مدت در معرض بخار اتانول می‌تواند باعث مشکلات سلامتی مانند سردرد، خواب‌آلودگی، سوزش پوست و چشم، تهوع، استفراغ و افسردگی عصبی شود. بنابراین، حساسیت بالا، پاسخ سریع و زمان بازیابی کوتاه و پایداری طولانی مدت از ویژگی‌های ضروری در حسگرهای گاز اتانول است [۳، ۱۰، ۱۱].



شکل ۱ طرحی از ساختار بلوری  $\alpha\text{-MoO}_3$  [۷].



### بحث و بررسی

#### ویژگی‌های ساختاری

الگوی پراش پرتو X (XRD) نمونه‌های با مقادیر مختلف فشار گاز حامل در شکل ۲ نشان داده شده است. دیده می‌شود که همه نمونه‌ها در فاز ترمودینامیکی  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> و در ساختار بلوری راست گوشه رشد یافته‌اند، که با کارت JCPDS شماره 005-0508 و کارهای دیگران نیز [۱۲] همخوانی دارد. رشد نمونه‌ها در راستاهای ترجیحی [۰۲۰]، [۰۴۰] و [۰۶۰] تشکیل یک ساختار لایه‌ای برای نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همچنین شدیدتر بودن پراش از صفحات (۰۲۰)، (۰۴۰) و (۰۶۰) نسبت به صفحات (۱۱۰) و (۰۲۱) اشاره به رشد دو بعدی بلورها دارد.

قله‌های پراشی (0k0) شدیدتر، نشان دهنده از بین رفتن مولکول‌ها و یون‌ها بین لایه‌ها و در نتیجه انتقال سریع الکترون بوسیله مولکول‌های جذب شده بر سطح حسگر است [۴، ۱۶]. دیده می‌شود که شدت قله‌ها در نمونه با فشار ۲ bar بیشتر است، که نشان دهنده بلورینگی بهتر این نمونه است. در همه نمونه‌ها، راستای آسان رشد راستای [۰۲۰] است. قله‌های کوچک دیگری نیز در الگوی XRD دیده می‌شود که می‌تواند مربوط به وجود اکسید مولیبدن Mo<sub>9</sub>O<sub>26</sub> با کارت JCPDS (01-077-0046) و فاز ششگوشی MoO<sub>3</sub>(h-MoO<sub>3</sub>) با کارت شماره (00-021-0569) باشد. با این حال، چنان که دیده می‌شود، شدت قله‌های مربوط به فاز  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> بیشتر است. اندازه متوسط بلورک‌ها (D) و کرنش ( $\epsilon$ ) در لایه‌ها با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال [۱۷، ۱۸]:

$$\beta \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta \quad (2)$$

لایه‌های نازک  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> با روش‌های مختلفی از جمله تبخیر گرمایی، لایه‌نشانی بخار شیمیایی، لیزر پالسی، سل ژل و اسپری پایرولیزیز تهیه می‌شوند [۱۳]. در این پژوهش، روش اسپری پایرولیزیز به دلیل مزیت‌هایی مانند مقرون به صرفه بودن، عدم نیاز به خلأ و پوشش دهی یکنواخت و با کیفیت بالا برای سنتز اکسید مولیبدن انتخاب شد [۱۴]. با استفاده از این روش لایه‌های نازک اکسید مولیبدن بر زیرلایه‌های شیشه با فشارهای مختلف گاز حامل لایه‌نشانی شد و با ساخت قطعه حسگر، حساسیت گازی نمونه‌ها به غلظت‌های مختلف بخار اتانول بررسی گردید.

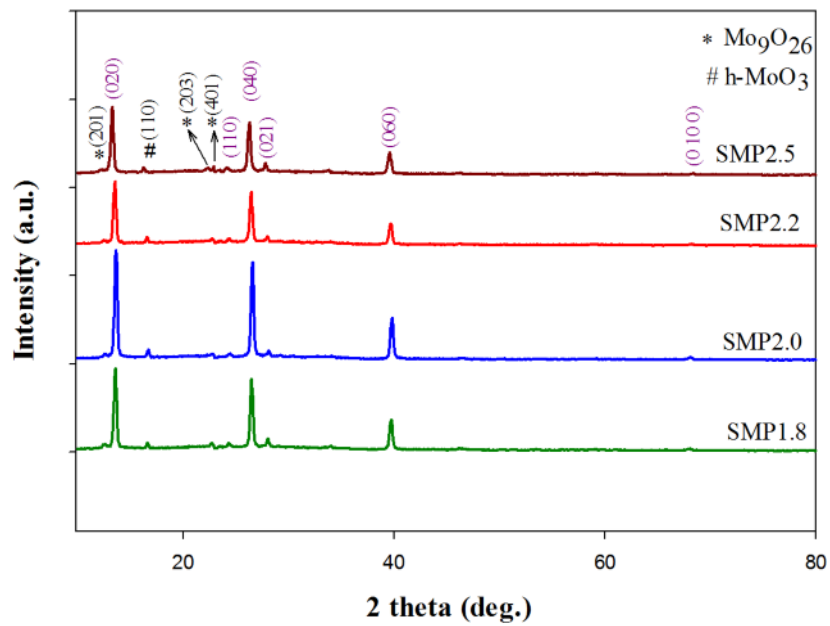
#### روش آماده سازی و بررسی نمونه‌ها

برای تهیه لایه‌های نازک اکسید مولیبدن از پودر آمونیوم هپتامولیبدات تتراهیدرات،  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4 H_2O$ ، که در آب سه بار تقطیر به وسیله همزن مغناطیسی در دمای محیط حل می‌شود، استفاده شد. چهار نمونه با فشارهای مختلف گاز حامل (۱/۸، ۲، ۲/۲، ۲/۵ bar) آماده گردید که به ترتیب به نام‌های SMP2.5، SMP2.2، SMP2.0، SMP1.8 نام‌گذاری شدند. دمای زیرلایه برای هر چهار نمونه ۴۵۰°C بود.

ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها توسط تحلیل الگوی پراش پرتوی X با دستگاه XRD مدل Unisance S300 با طول موج 1,54056 Å در گستره زاویه ای  $2\theta = 10 - 80^\circ$  و ریخت‌شناسی سطح نمونه‌ها با استفاده از دستگاه SEM مدل VEGA\TESCAN-LMU بررسی شد. طیف رامان نمونه‌ها نیز با استفاده از دستگاه Avantes Raman-532-M بدست آمد. برای بررسی ویژگی‌های نوری نمونه‌ها در گستره طول موجی ۱۱۰۰ - ۳۰۰ nm از دستگاه طیف نگار Shimadzu UV-Vis 1800 استفاده شد. تاثیر فشار گاز حامل بر ویژگی‌های ساختاری، اپتیکی و حسگری گازی نمونه‌ها بررسی شد. برخی از پارامترهای مهم لایه‌نشانی در جدول ۱ آمده است. اکسید مولیبدن براساس واکنش کلی زیر تشکیل می‌شود [۱۵]:

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

۵ mL /min	آهنگ اسپری
۰٫۰۵ M	غلظت محلول
۵۰ mL	حجم محلول
۳۵ cm	ارتفاع نازل
۱/۸، ۲، ۲/۲، ۲/۵ bar	فشار



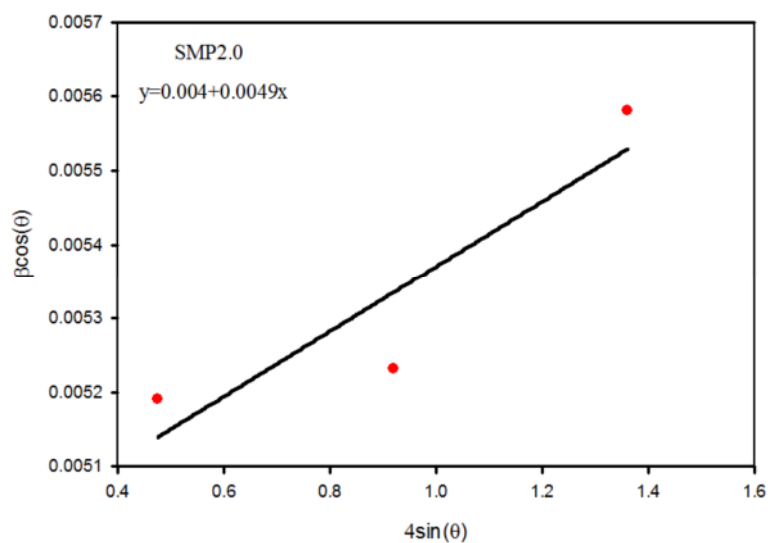
شکل ۲ الگوی XRD مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن با فشارهای مختلف گاز حامل (۱٫۸، ۲، ۲٫۲، ۲٫۵ bar).

بدست آمده برای همه نمونه‌ها مثبت است، که نشان دهنده کرنش از نوع کششی است. چنان که دیده می‌شود اندازه بلورک‌ها با افزایش فشار گاز حامل تا ۲٫۲ bar کاهش و سپس با رسیدن به فشار ۲٫۵ bar افزایش یافته است. تغییرات اندازه بلورک‌ها با تغییرات کرنش همخوانی دارد. بنابراین تغییر در اندازه بلورک‌ها را می‌توان به تغییر در کرنش نسبت داد.

و با رسم منحنی  $\beta \cos \theta$  بر حسب  $\sin \theta$  و برازش خط منحنی برای سه قله پراش (۰۲۰)، (۰۴۰) و (۰۶۰) محاسبه و در جدول ۲ آورده شده است. در این رابطه  $\beta$  پهنای قله در نیم بیشینه،  $\lambda$  طول موج پرتو X فرودی، D اندازه متوسط بلورک ها،  $\theta$  زاویه براگ و  $\varepsilon$  کرنش است. نمودار ویلیامسون-هال برای نمونه SMP2.0 در شکل ۳ نشان داده شده است.

جدول ۲ اندازه بلورک و کرنش لایه‌های نازک  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> تهیه شده با فشارهای مختلف گاز حامل (۱٫۸، ۲٫۰، ۲٫۲ و ۲٫۵ bar)

SMP2.5	SMP2.2	SMP2.0	SMP1.8	نمونه
۲۹٫۵۰	۲۸٫۲۹	۲۸٫۲۹	۲۸٫۸۸	(nm)D
۱	۰٫۶	۰٫۴	۰٫۵	( $\times 10^{-3}$ ) $\varepsilon$



شکل ۳ نمودار ویلیامسون-هال نمونه SMP2.0 تهیه شده در فشار گاز حامل ۲ بار

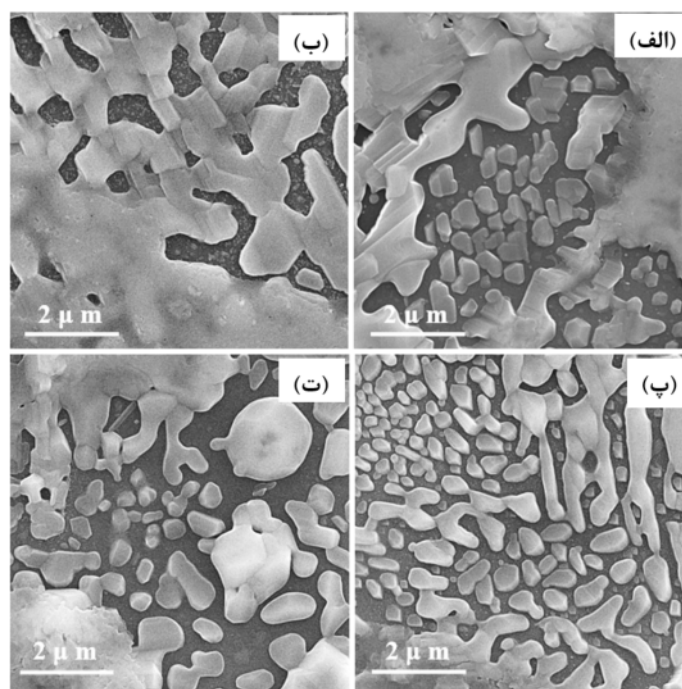
تنش‌ها یکی از مهمترین عوامل نامطلوب هستند که بر

ویژگی‌های ساختاری و عدم سازگاری هندسی در مرز بین شبکه‌های بلوری لایه‌ها و زیرلایه‌ها اثر می‌گذارد. کرنش‌ها به دلیل این تنش‌ها در لایه گسترش می‌یابند. وجود کرنش داخلی می‌تواند عاملی برای تشکیل مراکز نقص باشد. کاهش اندازه بلورک می‌تواند مربوط به افزایش کرنش باشد [۱۹]. پارامترهای شبکه  $a, b, c$  مربوط به فاز راستگوشی با استفاده از رابطه زیر [۲۰] محاسبه و در جدول ۳ آورده شده است:

ریخت‌شناسی سطح نمونه‌ها به منظور بررسی ریختار سطح نمونه‌ها از تصاویر SEM (شکل ۴) آن‌ها استفاده شد. دیده شد که نمونه‌ها از دانه‌های بهم چسبیده تشکیل شده‌اند. لایه‌ای بودن نمونه‌ها در تصاویر SEM در مقیاس  $2 \mu\text{m}$  مشخص است که نتایج پراش پرتو X مبنی بر تشکیل فاز  $\alpha\text{-MoO}_3$  را تایید می‌کند.

جدول ۳ پارامترهای شبکه بلوری لایه‌های نازک  $\alpha\text{-MoO}_3$  تهیه شده با فشارهای مختلف گاز حامل (۱،۸، ۲،۰، ۲،۲ و ۲،۵ bar).

نمونه	(hkl)	$2\theta$	$d_{hkl}$	a (Å)	b (Å)	c (Å)
SMP1.8	(۰۲۰)	۱۳،۵۹۴	۶،۵۰۸	۳،۸۰۴	۱۳،۰۱۶	۳،۶۲۸
	(۱۱۰)	۲۴،۳۱۲	۳،۶۵۱			
	(۰۲۱)	۲۸،۰۶۰	۳،۱۶۹			
SMP2.0	(۰۲۰)	۱۳،۶۵۳	۶،۴۸۲	۳،۷۹۴	۱۲،۹۶۴	۳،۶۳۶
	(۱۱۰)	۲۴،۴۲۱	۳،۶۴۲			
	(۰۲۱)	۲۸،۱۱۹	۳،۱۷۲			
SMP2.2	(۰۲۰)	۱۳،۵۴۴	۶،۵۳۳	۳،۸۰۴	۱۳،۰۶۶	۳،۶۵۱
	(۱۱۰)	۲۴،۳۴۲	۳،۶۵۴			
	(۰۲۱)	۲۷،۹۹۱	۳،۱۸۵			
SMP2.5	(۰۲۰)	۱۳،۳۰۱	۶،۶۵۱	۳،۸۲۳	۱۳،۳۰۳	۳،۶۵۶
	(۱۱۰)	۲۴،۱۹۴	۳،۶۷۵			
	(۰۲۱)	۲۷،۸۲۰	۳،۲۰۴			



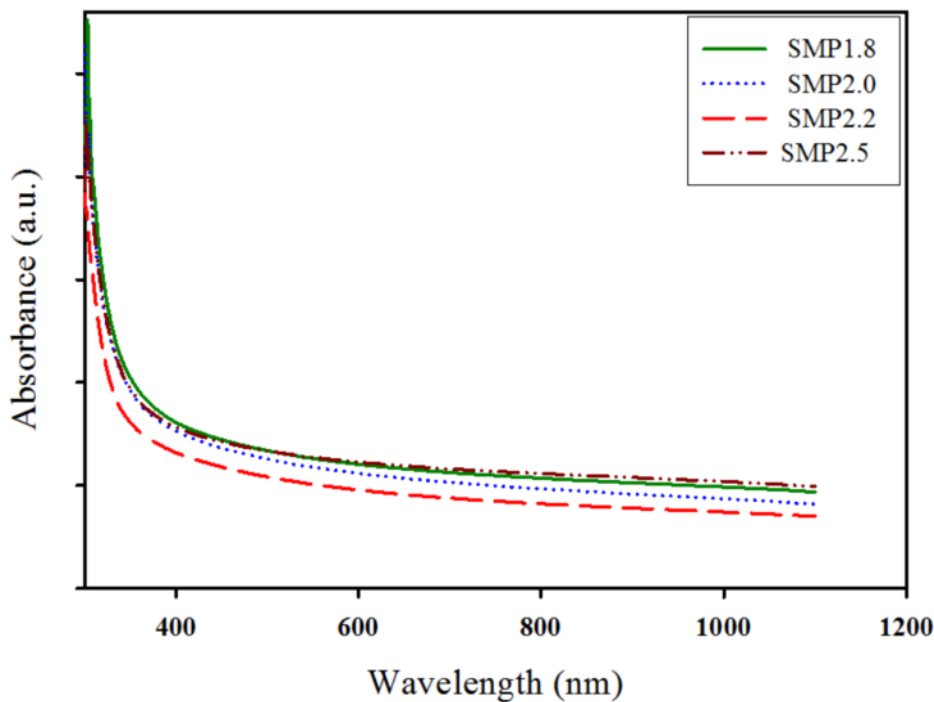
شکل ۴ تصاویر SEM نمونه‌های (الف) SMP1.8، (ب) SMP2.0، (پ) SMP2.2 و (ت) SMP2.5

**ویژگی های نوری**

شکل ۵ جذب اپتیکی ( $\alpha$ ) به دست آمده از طیف سنج نوری UV-Vis را در گستره طول موجی ۱۱۰۰-۳۰۰ nm نشان می دهد. چنان که دیده می شود نمونه ها از جذب بالایی در ناحیه فرابنفش برخوردارند و جذب نمونه ها در طول موج های بالاتر کاهش می یابد که می تواند مربوط به تهی جاهای اکسیژن در مواد باشد [۲۱]. میزان جذب تا فشار ۲٫۲ bar روند کاهشی داشته و با رسیدن به فشار ۲٫۵ bar افزایش می یابد. این نتیجه را می توان با چند پارامتر وابسته به شرایط آماده سازی مانند تبلور، زبری و نقص ها توضیح داد [۲۲]. مقدار گاف انرژی ( $E_g$ ) مربوط به گذار مستقیم می تواند توسط رابطه زیر محاسبه شود [۲۳]:

$$(\alpha hv)^2 = A_n (hv - E_g) \quad A:cte \quad (4)$$

گاف نواری نمونه ها در جدول ۴ آورده شده است. دیده می شود که نخست با افزایش فشار گاز حامل از ۱٫۸ تا ۲٫۲ bar، گاف انرژی افزایش یافته است. این افزایش می تواند مربوط به پر شدن جزئی حفره های اکسیژن باشد. سپس با رسیدن فشار گاز حامل به ۲٫۵ bar گاف انرژی تا ۳٫۵۳ eV کاهش می یابد، کاهش گاف انرژی می تواند به این دلیل باشد که حفره های اکسیژن می توانند یک یا دو الکترون بگیرند، در نتیجه حفره های اکسیژن اشغال شده به عنوان مراکز دهنده عمل می کنند. این مراکز در گاف ممنوعه هستند و یک نوار دهنده باریک در زیر نوار رسانش تشکیل می دهند [۲۲، ۲۴].



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

جدول ۴ مقادیر گاف نواری لایه های نازک  $MoO_3$  تهیه شده با فشارهای مختلف گاز حامل (۱٫۸، ۲٫۰، ۲٫۲ و ۲٫۵ bar).

نمونه	گاف انرژی (eV)
SMP1.8	۳٫۴۸
SMP2.0	۳٫۵۴
SMP2.2	۳٫۶۶
SMP2.5	۳٫۵۳

## طیف رامان

طیف رامان نمونه SMP2.0 در دمای اتاق در شکل ۶ نشان داده شده است. چنان که دیده می‌شود، طیف رامان از قله‌های واقع در ۱۲۰، ۱۵۳، ۲۱۳، ۲۴۲، ۲۸۵، ۳۳۵، ۳۷۲، ۴۴۵، ۴۷۵، ۵۴۵، ۷۴۸، ۸۱۸، ۸۹۸، ۹۶۶ و  $995\text{ cm}^{-1}$  تشکیل شده است. تیز بودن قله‌ها نشان می‌دهد که حالت‌های ارتعاشی ناشی از ساختار بسیار منظم است.

قله موجود در حدود  $995\text{ cm}^{-1}$  می‌تواند به حالت کششی اکسیژن واقع در نوک هشت‌وجهی  $\text{MoO}_6(\text{Mo}^{6+}=\text{O})$  در راستای محور b، در واقع اکسیژنی که بین هشت وجهی‌های  $\text{MoO}_6$  به اشتراک گذاشته نشده است، اختصاص داده شود. این قله برای  $\text{MoO}_3$  چند لایه نسبتاً ضعیف است. قله موجود در حدود  $818\text{ cm}^{-1}$  به حالت کششی اکسیژن واقع در بین دو اتم Mo همسایه ( $\text{Mo}_2\text{-O}$ ) در راستای محور a نسبت داده می‌شود که از به اشتراک گذاری گوشه‌ای اکسیژن مشترک در دو هشت‌وجهی نتیجه می‌شود. این قله برای  $\text{MoO}_3$  چند لایه نسبتاً قوی است [۲۰، ۶].

قله‌های حالت خمشی/کششی نامتقارن O-Mo-O در  $475\text{ cm}^{-1}$ ، حالت‌های برشی و خمشی O-Mo-O به ترتیب در

$372\text{ cm}^{-1}$  و حدود  $335\text{ cm}^{-1}$ ، حالت جنبشی و پیچشی  $\text{O}=\text{Mo}=\text{O}$  به ترتیب در حدود  $285\text{ cm}^{-1}$  و  $242\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند. موقعیت قله‌ها با گزارش‌های دیگران برای فاز بلوری  $\alpha\text{-MoO}_3$  همخوانی خوبی دارند. جابجایی‌های جزئی در موقعیت قله‌ها در طیف رامان دیده می‌شود. که می‌تواند به دلیل تغییرات در ثابت نیروی پیوندها باشد. ثابت نیروی بزرگتر منجر به جابجایی مثبت در موقعیت قله‌ها و ثابت نیروی کوچکتر منجر به جابجایی منفی در جایگاه آنها می‌شود [۲۰].

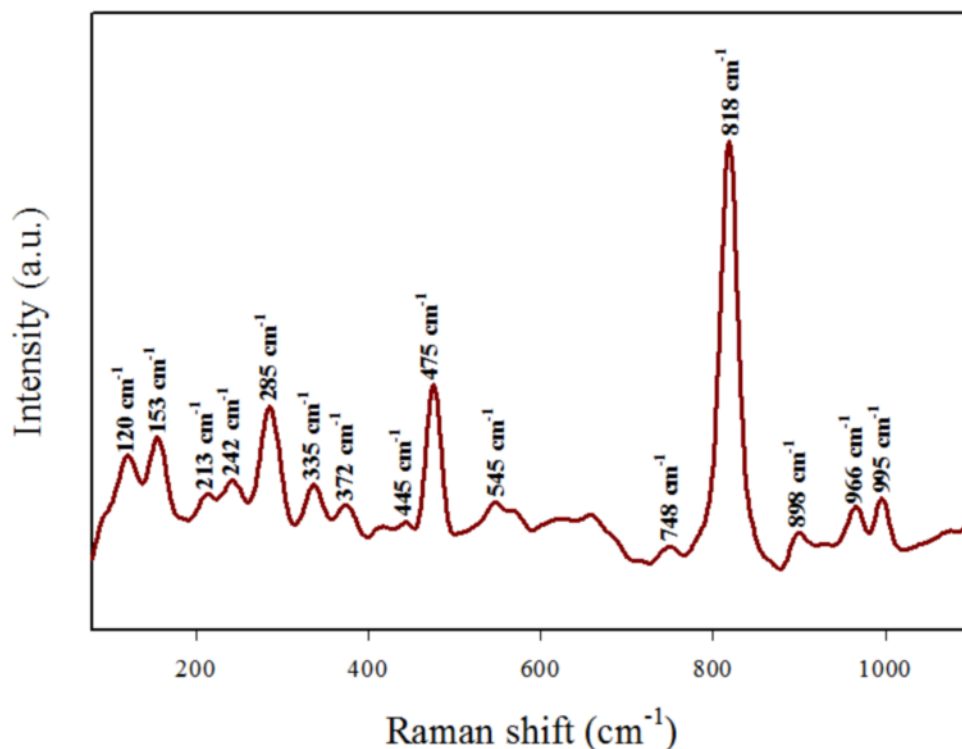
## ویژگی‌های حسگری گازی

در مشخصه‌یابی بر پایه اندازه‌گیری مقاومت و جریان الکتریکی نخست لایه نازک اکسید فلزی با استفاده از یک اتصال اهمی به یک الکتروود متصل می‌شود. شکل ۷ طرحواره‌ای از قطعه حسگری ساخته شده از  $\alpha\text{-MoO}_3$  را نشان می‌دهد.

پاسخ گازی لایه‌های  $\text{MoO}_3$  با استفاده از رابطه زیر تعیین می‌شود [۱۲]:

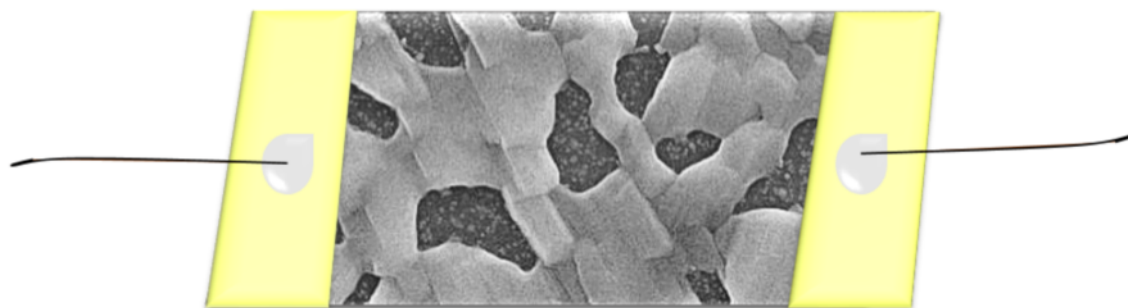
$$S(\%) = (R_a - R_g)/R_a \times 100 \quad (5)$$

که  $R_a$  مقاومت لایه  $\text{MoO}_3$  در حضور هوا و  $R_g$  مقاومت آن در حضور گاز اتانول است.



شکل ۶ طیف رامان نمونه SMP2.0 در دمای اتاق

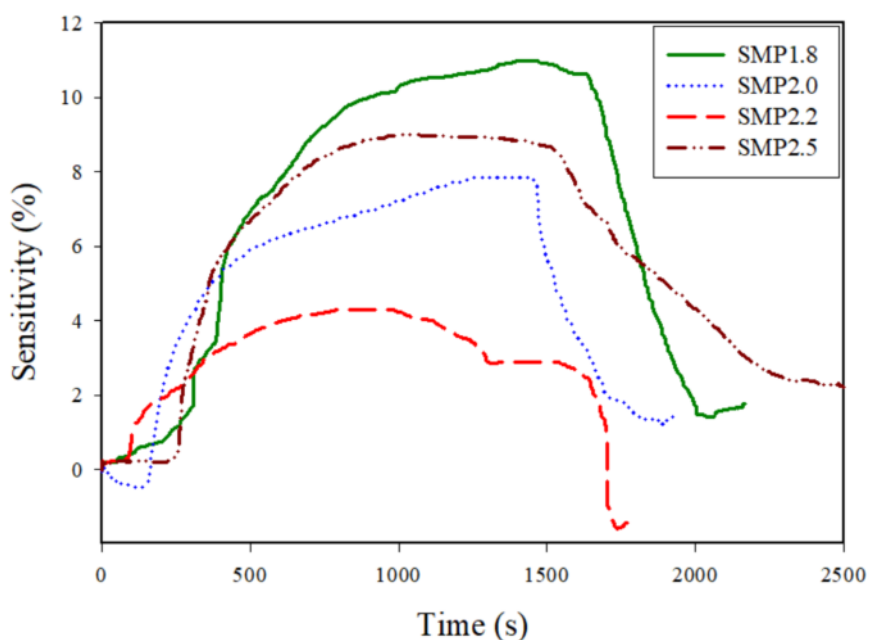




شکل ۷ طرحواره قطعه حسگری ساخته شده با استفاده از لایه‌های نازک  $\alpha\text{-MoO}_3$

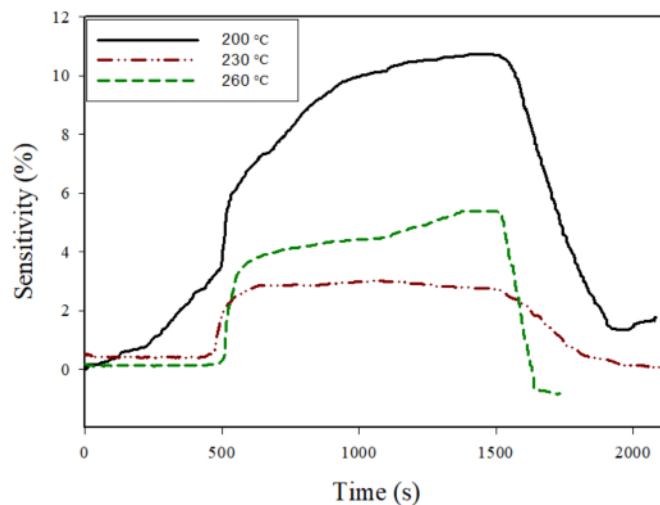
بیشترین میزان حساسیت و نمونه SMP2.2 با بیشترین گاف نواری دارای کمترین حساسیت است [۲۴].  
دمای کار به دلیل آنکه بر تحرک الکترونی و رسانندگی الکتریکی مواد اثر می‌گذارد یکی از عوامل مهم در پاسخ حسگرهای گازی بر پایه نیمرساناهای اکسید فلزی است. بنابراین به منظور به دست آوردن دمای بهینه حسگری، پاسخ نمونه نسبت به بخار اتانول در دماهای مختلف و در حضور ۲۰۰ ppm بخار اتانول اندازه‌گیری شد. شکل ۹ نمودار تغییرات زمانی حساسیت نسبت به ۲۰۰ ppm اتانول در دماهای مختلف را برای نمونه SMP1.8 نشان می‌دهد. بیشینه پاسخ حسگر در دمای  $200^\circ\text{C}$  رخ می‌دهد، بنابراین دمای بهینه حسگری برای نمونه SMP1.8 برابر با  $200^\circ\text{C}$  است.

شکل ۸ نمودار تغییرات زمانی حساسیت نسبت به ۲۰۰ ppm اتانول در دمای  $200^\circ\text{C}$  برای نمونه‌های SMP1.8، SMP2.0، SMP2.2 و SMP2.5 است. بیشینه پاسخ حسگر در دمای  $200^\circ\text{C}$  مربوط به نمونه SMP1.8 است که می‌تواند به دلیل زبری نسبتاً بالای سطح و در نتیجه ناحیه سطحی بیشتر باشد که جایگاه‌های بیشتری را برای جذب مولکول‌های اتانول فراهم می‌کند. روشن است که در ناحیه سطحی، برهمکنش بین مولکول‌های گاز جذب شده و سطح حسگر قوی‌تر و در نتیجه پاسخ گازی بیشتر است [۲۵]. همچنین وجود حفره‌های اکسیژن می‌تواند گاف نواری را کاهش دهد و سرانجام منجر به افزایش انتقال الکترون و بهبود حسگری گازی شود. در اینجا نیز نمونه SMP1.8 با کمترین گاف نواری دارای



شکل ۸ تغییرات زمانی حساسیت نمونه‌های SMP1.8، SMP2.0، SMP2.2 و SMP2.5 نسبت به ۲۰۰ ppm اتانول در دمای  $200^\circ\text{C}$ .

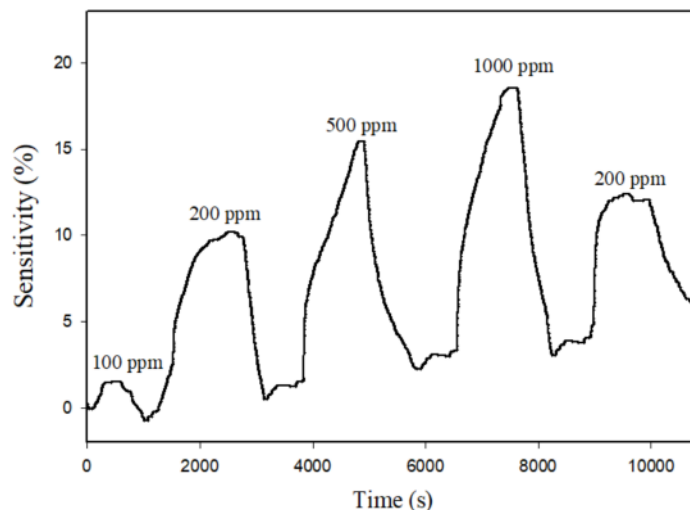




شکل ۹ تغییرات زمانی حساسیت نمونه SMP1.8 برای ۲۰۰ ppm اتانول در دماهای مختلف.

توسط مولکول‌های گاز اتانول جذب شده پوشش داده می‌شود، واکنش‌های سطحی بر سطح لایه و در نتیجه پاسخ گازی افزایش می‌یابد [۴]. زمان پاسخ و بازیابی حسگر گازی از پارامترهای مهم در زمینه تشخیص گاز است. زمان پاسخ به عنوان زمانی که مقاومت اکسید نیم‌رسانا به ۹۰ درصد مقاومت نهایی (مقدار اشباع) می‌رسد و زمان بازیابی به عنوان زمان لازم برای بازیابی ۹۰ درصد مقاومت اولیه تعریف می‌شود [۲۵]. حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی برای نمونه SMP1.8 در دمای بهینه حسگری  $200^{\circ}\text{C}$  برای غلظت‌های متفاوت بخار اتانول در جدول ۵ آورده شده است. دیده می‌شود که با قرار گرفتن ناحیه سطحی حسگر در معرض بخار اتانول در دمای بهینه حسگری  $200^{\circ}\text{C}$ ، پاسخ گاز با افزایش غلظت گاز از ۱۰۰ تا  $1000\text{ ppm}$  از ۱/۴۲ به ۱۵/۶۲٪ افزایش یافته است.

چنان که دیده می‌شود حساسیت نسبت به گاز اتانول با افزایش دما کاهش یافته است. ممکن است افزایش دما اکسیژن جذب شده بر سطح را کاهش دهد بنابراین اکسیژن‌های جذب شده به اندازه کافی وجود ندارند تا با مولکول‌های گاز واکنش دهند و در نتیجه حساسیت نسبت به گاز اتانول کاهش یافته است. همچنین افزایش دما می‌تواند باعث افزایش میزان واکنش اکسیژن از پیش جذب شده و گونه‌های گاز جذب شده نسبت به میزان انتشار مولکول‌های گاز شود، و در نتیجه باعث کاهش جایگاه‌های حس‌کننده از حسگر می‌شود [۴، ۱۱]. تغییرات زمانی حساسیت نمونه SMP1.8 برای غلظت‌های ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰، و  $1000\text{ ppm}$  در دمای بهینه حسگری  $200^{\circ}\text{C}$  در شکل ۱۰ نشان داده شده است. چنان که دیده می‌شود با افزایش غلظت گاز، حساسیت افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت گاز از ۱۰۰ تا  $1000\text{ ppm}$ ، از آنجا که سطح بیشتری

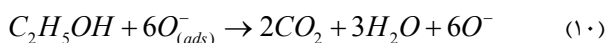
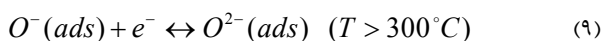
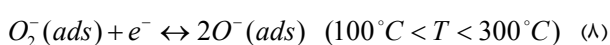
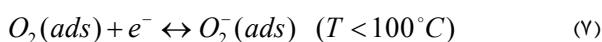


شکل ۱۰ تغییرات زمانی حساسیت نمونه SMP1.8 برای غلظت‌های مختلف گاز اتانول

جدول ۵ حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه SMP1.8 نسبت به غلظت‌های مختلف گاز اتانول در دمای بهینه حسگری ۲۰۰ °C

غلظت (ppm)	حساسیت (%)	زمان پاسخ (s)	زمان بازیابی (s)
۱۰۰	۱,۴۲	۲۶۱	۴۸۹
۲۰۰	۹,۵۵	۱۰۱۹	۵۱۹
۵۰۰	۱۴,۱۳	۱۰۲۲	۸۳۴
۱۰۰۰	۱۵,۶۲	۱۰۳۵	۷۷۰

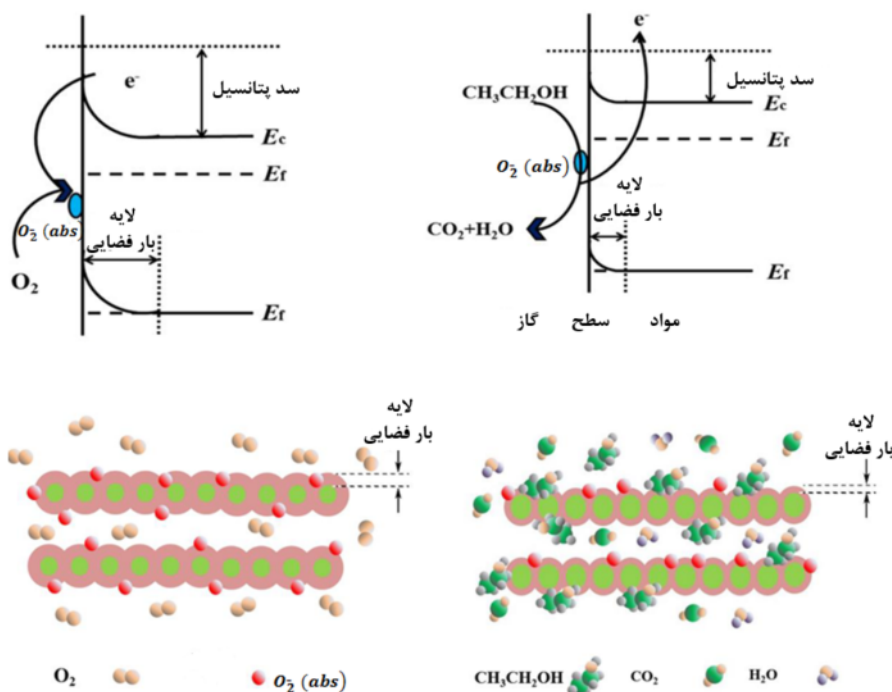
ضخامت آن برابر با طول ناحیه خمش نواری است. با این حال در محیط گاز کاهنده، گاز کاهنده توسط اکسیژن جذب شده اکسید می‌شود و منجر به آزاد شدن الکترون و برگرداندن آن به نوار رسانش می‌شود. در نتیجه سد پتانسیل و طول لایه بار فضایی کاهش یافته و بنابراین مقاومت کاهش می‌یابد [۳، ۹]. شکل ۱۱ طرحواره‌ای از سازوکار واکنش در حسگر پس از جذب اکسیژن و گاز هدف را نشان می‌دهد. چگونگی جذب مولکول اکسیژن در سطح حسگر در دماهای مختلف و واکنش بین گاز هدف و سطح حسگر [۳، ۲۶] به صورت زیر است:



مقدار گاز قابل دسترس روی سطح، بر فرآیند جذب گاز و زمان پاسخ اثر دارد بنابراین چنان که دیده می‌شود زمان پاسخ با افزایش غلظت افزایش می‌یابد. زمان بازیابی طولانی مدت ممکن است به دلیل ساختار متخلخل باشد که سرعت تخلیه گاز تشخیصی را کاهش می‌دهد [۱۱].

### سازوکار حسگری گاز

MoO<sub>3</sub> یک نیمرسانای نوع n است که در آن حامل‌های اکثریت الکترون‌ها هستند. بدین ترتیب مقاومت مواد حساس، به تراکم الکترون‌ها وابسته است. هنگامی که حسگر در هوا ننگه داشته می‌شود، مولکول‌های اکسیژن در سطح حسگر جذب می‌شوند و الکترون‌ها را از نوار رسانش به دام می‌اندازد. این امر منجر به یک خمش نواری و یک ناحیه تهی از الکترون در ناحیه سطحی حسگر می‌شود. در نتیجه سد پتانسیل را افزایش می‌دهد و پس از آن مقاومت حسگر افزایش می‌یابد. ناحیه تهی از الکترون به اصطلاح لایه‌ی بار فضایی نامیده می‌شود که



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

## برداشت

در این پژوهش، لایه‌های نازک اکسید مولیبدن ( $\text{MoO}_3$ ) با فشارهای مختلف گاز حامل به روش افشانه پیرولیز بر زیر لایه‌های شیشه لایه‌نشانی شدند و اثر افزایش فشار گاز حامل بر نمونه‌ها بررسی گردید. نتایج تحلیل طیف UV-Vis آنها نشان داد که میزان جذب نور تا فشار ۲٫۲ bar روند کاهشی داشته و با رسیدن به فشار ۲٫۵ bar افزایش می‌یابد. گاف نواری نمونه‌ها نیز تا فشار ۲٫۲ bar افزایش و سپس کاهش می‌یابد که این می‌تواند به حفره‌های اکسیژن مربوط باشد. با بررسی طیف‌های XRD نمونه‌ها دیده شد که نمونه با فشار ۲ bar شدیدترین قله‌ها را دارد و کیفیت بلوری بهتری را از خود نشان می‌دهد. همچنین متوسط اندازه بلورک‌ها در نمونه‌ها با افزایش فشار گاز حامل تا ۲٫۲ bar کاهش و سپس با افزایش بیشتر فشار گاز تا ۲٫۵ bar افزایش می‌یابد. نتایج اندازه‌گیری‌های حسگری بخار اتانول نشان می‌دهد که نمونه تهیه شده در فشار گاز حامل ۱٫۸ bar دارای بیشینه پاسخ به ازای ۲۰۰ ppm گاز اتانول است. دمای بهینه حسگری برای این نمونه  $200^\circ\text{C}$  بدست آمد. همچنین با افزایش غلظت گاز، حساسیت افزایش می‌یابد. به این ترتیب، می‌توان با بهینه‌سازی شرایط رشد، از قطعه حسگری ساخته شده از اکسید مولیبدن به عنوان یک حسگر بخار اتانول استفاده نمود.

## مراجع

- [6] Cai L., McClellan C.J., Koh A.L., Li H., Yalon E., Pop E., Zheng X., "Rapid Flame Synthesis of Atomically Thin  $\text{MoO}_3$  down to Monolayer Thickness for Effective Hole Doping of  $\text{WSe}_2$ ", Nano Letters 17 (2017) 3854-3861.
- [7] Wang Y., He R., Su M., Xie W., "Synthesis of the few layered two-dimensional molybdenum oxide atomic crystal. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering", IOP Publishing 167 (2017). 12020-12027.
- [8] Wang Z., Madhavi S., Lou X.W., "Ultralong  $\alpha\text{-MoO}_3$  nanobelts: synthesis and effect of binder choice on their lithium storage properties", The Journal of Physical Chemistry C 116 (2012) 12508-12513.
- [9] Sui L., Zhang X., Cheng X., Wang P., Xu Y., Gao S., Zhao H., Huo L., "Au-Loaded Hierarchical  $\text{MoO}_3$  Hollow Spheres with Enhanced Gas-Sensing Performance for the Detection of BTX (Benzene, Toluene, And Xylene) And the Sensing Mechanism", ACS applied materials & interfaces 9 (2017) 1661-1670.
- [10] Chiu H-C., Yeh C-S., "Hydrothermal synthesis of  $\text{SnO}_2$  nanoparticles and their gas-sensing of alcohol", The Journal of Physical Chemistry C 111 (2007) 7256-7259.
- [11] Wang Y., Liu C., Wang L., Liu J., Zhang B., Gao Y., Sun P., Sun Y., Zhang T., Lu G., "Horseshoe-shaped  $\text{SnO}_2$  with annulus-like mesoporous for ethanol gas sensing application", Sensors and Actuators B: Chemical 240 (2017) 1321-1329.
- [12] Mousavi-Zadeh S.H., Rahmani M.B., "synthesis and ethanol sensing characteristics of nanostructured  $\text{MoO}_3$ : Zn thin films", Surface Review and Letters 25 (2018) 1850046.
- [13] Rahmani M.B., Keshmiri S.H., Yu J., Sadek A.Z., Al-Mashat L., Moafi A., Latham K., Li Y. X., Wlodarski W., Kalantar-zadeh K., "Gas sensing properties of thermally evaporated lamellar  $\text{MoO}_3$ ", Sensors and Actuators B: Chemical 145 (2010) 13-19.
- [14] Filipovic L., Selberherr S., Mutinati G.C., Brunet E., Steinhauer S., Köck A., Teva J., Kraft J., Siegert J., Schrank F., "Methods of simulating thin film deposition using spray pyrolysis techniques", Microelectronic Engineering 117 (2014) 57-66.
- [15] Mousavi-Zadeh S.H., Rahmani M.B., "Thin film growth and Zn doping of  $h\text{-MoO}_3$  hexagonal rods by hydrothermal technique", Modern Physics Letters B 30 (2016) 1650424.
- [1] Qadri M.U., "Tungsten oxide nanostructures and thin films for optical gas sensors", Universitat Rovira i Virgili; 2014.
- [2] Liu Y., Feng P., Wang Z., Jiao X., Akhtar F., "Novel Fabrication and Enhanced Photocatalytic MB Degradation of Hierarchical Porous Monoliths of  $\text{MoO}_3$  Nanoplates", Scientific Reports 7 (2017) 1-12.
- [3] Liu Y., Yang S., Lu Y., Podval'naya N.Y., Chen W., Zakharova G.S., "Hydrothermal synthesis of  $h\text{-MoO}_3$  microrods and their gas sensing properties to ethanol", Applied Surface Science 359 (2015) 114-9.
- [4] Mane A.A., Moholkar A.V., "Orthorhombic  $\text{MoO}_3$  nanobelts based  $\text{NO}_2$  gas sensor", Applied Surface Science 405 (2017) 427-40.
- [5] Li Z., Song P., Yang Z., Wang Q., "In situ formation of one-dimensional  $\text{CoMoO}_4/\text{MoO}_3$  heterojunction as an effective trimethylamine gas sensor", Ceramics International 44 (2018) 3364-3370.

*Temperature on the Optical Properties of MoO<sub>3</sub> Nano-crystals Prepared Using Spray Pyrolysis*", Journal of Superconductivity and Novel Magnetism 26 (2012) 2485-2488.

[22] Bouzidi A., Benramdane N., Tabet-Derraz H., Mathieu C., Khelifa B., Desfeux R., "Effect of substrate temperature on the structural and optical properties of MoO<sub>3</sub> thin films prepared by spray pyrolysis technique", Materials Science and Engineering: B 97 (2003) 5-8.

[23] Hamze Saravi SM., Esmaceli Ghodsi F., "Investigation of the effect of drying method on the optical properties of nanostructured nickel oxide thin films", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 22 (2014) 207-216

[24] Yang S., Liu Y., Chen T., Jin W., Yang T., Cao M., Liu S., Zhou J., Zakharova G., Chen W., "Zn doped MoO<sub>3</sub> nanobelts and the enhanced gas sensing properties to ethanol", Applied Surface Science 393 (2017) 377-384.

[25] Bulakhe R., Lokhande C., "Chemically deposited cubic structured CdO thin films: Use in liquefied petroleum gas sensor", Sensors and Actuators B: Chemical 200 (2014) 245-250.

[26] Rabiei F., Izadifard M., Ghazi M., "Investigation of sensing properties of cobalt doped nickel-ferrite nanostructures synthesized by microwave method", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 23(2016)689-698.

[16] Li T., Zeng W., Zhang Y., Hussain S., "Nanobelt-assembled nest-like MoO<sub>3</sub> hierarchical structure: Hydrothermal synthesis and gas-sensing properties", Materials Letters 160 (2015) 476-479.

[17] Hosseinpour R, Izadifard M, Ghazi M., "Study of Structural and Optical Properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Thin films Synthesized by Spin Sol-Gel.", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 25 (2017) 635-646.

[18] Noori MS., Kompani A., Khorrami G., Korsand Zak A., "The Effect of calcination temperature on the structure properties of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by modified sol gel ingelatin media", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 24 (2017) 779-788.

[19] Khalate S., Kate R., Pathan H., Deokate R., "Structural and electrochemical properties of spray deposited molybdenum trioxide ( $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>) thin films", Journal of Solid State Electrochemistry (2017) 1-10.

[20] Jadkar V., Pawbake A., Waykar RV Jadhavar A., Mayabadi A., Date A., Late D., Pathan H., Gosavi S., Jadkar S., "Synthesis of orthorhombic-molybdenum trioxide ( $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>) thin films by hot wire-CVD and investigations of its humidity sensing properties", Journal of Materials Science: Materials in Electronics (2017) 1-7.

[21] Martínez HM., Torres J., López-Carreño LD., Rodríguez-García ME., "The Effect of Substrate