

## تحضير أغشية من مساحيق أكسيد التنغستين النانوية، ودراسة خصائصها التحسسية تجاه بخار الإيثانول

الدكتور مالك علي\*

الدكتور منير الحامض\*\*

ميادة حبوس\*\*\*

(تاريخ الإيداع 28 / 8 / 2014. قُبل للنشر في 22 / 9 / 2014)

### □ ملخص □

حُضرت أغشية سميكة بطريقة الطلاء الكيميائي من مساحيق أكسيد التنغستين النانوية مركب مصدر، بالطحن في مطحنة الكرات عالية الطاقة لفترات زمنية متعددة (1-18h)، على ركائز زجاجية نظيفة تحتشر وطرارية معينة (تم تغيير درجة الحرارة من 25°C إلى 350°C). دُرست الأغشية من حيث خصائصها التحسسية تجاه 100 ppm من بخار الإيثانول، باستخدام مميزات تيار-جهد (I-V). تم استنتاج طاقة التنشيط  $E_a$  للأغشية المحضرة من معادلة أرينيوس. وُثق تأثير الحجم الحبيبي والشروط الحرارية في الخصائص التحسسية للأغشية تجاه بخار الإيثانول، كذلك الترابط بين الناقلية الكهربائية والحجم الحبيبي لمادة الأغشية. وأخيراً حُدد زمن الاستجابة للأغشية ذات الحجم الحبيبي 70.54 nm عند الدرجة 300°C.

الكلمات المفتاحية: أكسيد التنغستين  $WO_3$ ، بخار الإيثانول، خصائص التحسس.

\* أستاذ - قسم الفيزياء كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سورية.

\*\* أستاذ - قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة حلب - حلب - سورية.

\*\*\* طالبة (دكتوراه) - قسم الفيزياء - جامعة البعث - حمص - سورية.

## Preparation Films from Nano Tungsten Oxide Powders and Studying Their Sensing Properties for Ethanol Vapor

Dr. Malek Ali\*  
Dr. Mounir Alhamed\*\*  
Mayada Hbous\*\*\*

(Received 28 / 8 / 2014. Accepted 22 / 9 / 2014)

### □ ABSTRACT □

Thick Films have been prepared by the chemical painting method from Tungsten Oxide nanopowders as the source compound, which are prepared by milling in a high energy ball mill for various spans of time (1-18h) on cleaned glass substrates under limited thermal conditions. The temperature of the films have been changed from 25°C to 350°C. The films have been investigated for their sensing properties relating to 100 ppm ethanol vapor adsorption, using the (I-V) characteristics. The activation energy  $E_a$  for deposition films is deduced from the Arrhenius equation. The effect of the grain size and the thermal conditions on the sensing properties of the  $WO_3$  thick films to ethanol vapor adsorption, as well as the correlations between The electrical conductivity of the  $WO_3$  thick films and the grain size of the material films are reported. The response time for films which have particle size about 70.54nm is defined at 300°C.

**Key words:** Tungsten Oxide  $WO_3$ , Ethanol Vapor, Sensing properties.

---

\*Professor, Physics Dept. Faculty of Science, Albaath University, Homs, Syria.

\*\*Professor, Physics Dept. Faculty of Science, Aleppo University, Aleppo, Syria.

\*\*\*Postgraduate Student Physics Dept. Albaath University, Homs, Syria.

**مقدمة:**

يتم التركيز في أبحاث علوم المواد حالياً على المواد النانوية التي تُعرّف بأنها المواد التي تتراوح أبعاد حبيباتها بين 1nm و 100 nm ، مما قد يجعلها تسلك سلوكاً مغايراً للمواد التقليدية التي تزيد أبعادها على 100 nm ؛ وذلك لأن انخفاض أبعاد حبيبات المادة إلى الأبعاد النانوية ، تؤدي إلى زيادة مساحة سطحها ، وبالتالي تتضاعف أعداد الذرات على الأسطح الخارجية لحبيباتها . وتعدّ الزيادة الكبيرة في مساحة أسطح الحبيبات النانوية ووجود عدد ضخم من ذرات المادة على أوجه أسطحها الخارجية ، هما العامل الأهم والمؤثر في زيادة النشاط الكيميائي للمواد النانوية ، مما يضعها دائماً على رأس قائمة المواد المرغوب في استخدامها بالتطبيقات الكيميائية المختلفة. وتعد جميع أنواع المواد المعروفة مثل : المعادن وسبائكها وأنصاف النواقل والسيرميكوبوليميرات بمنزلة الخامات الأولية المستخدمة في تصنيع المواد النانوية التي يمكن أن تصنف في ثلاث مجموعات أحادية البعد أو ثنائية البعد أو ثلاثة البعد . أما أشكال المواد النانوية فهي تختلف بحسب طريقة التحضير إذ تُحضّر في صورة أغشية أو أنابيب أو أسلاك أو قضبان أو حبيبات (مساحيق) [1-2].

تعتبر الحساسات الغازية من أهم مخرجات تكنولوجيا النانو، إذ أصبح استخدام المواد النانوية وبسرعة من أهم المواد المستخدمة في مراكز البحوث المهتمة بالحساسات الغازية [3-4].

تعدّ الحبيبات النانوية من الأكاسيد المعدنية مثل : أكسيد القصدير  $\text{SnO}_2$  ، أكسيد الزنك  $\text{ZnO}$  ، أكسيد التيتانيوم  $\text{TiO}_2$  ، وكذلك أكسيد التنغستن  $\text{WO}_3$ ، والتي تحمل خصائص مواد أنصاف النواقل، من أبرز المواد النموذجية التي تُوظّف في صناعة الطبقات النانوية للحساسات الخاصة بمراقبة ورصد الغازات في الهواء ، والتي تعمل في درجات حرارة تتراوح ما بين  $200-400^\circ\text{C}$ .

وُضعت الحساسات المصنعة من أكاسيد المعادن النصف ناقلة في حيز التطبيق في العديد من المجالات ، مثل طبقات حماية ومرشحات ضوئية ، وطبقات منع كيميائية ، وطبقات مقاومة للخدش وحساسات كيميائية [5]، وذلك بسبب صفاتها الهامة وهي: حساسيتها المرتفعة نسبياً ، مصداقيتها، ثبوتيتها الكيميائية الجيدة ، كلفة إنتاجها المنخفضة، صُغر حجمها وقوة تركيبها، تبدها المنخفض للطاقة، المدى الطويل لاستقرارها ، حدود كشفها للغازات يمكن أن تصل إلى أجزاء من مليون ppm، بالإضافة إلى إمكانية تصنيعها بطريقة يمكن أن تكشف عن عدة أنواع من الغازات في وقت واحد[6]، لذلك فمن الفائدة الكبيرة دراسة الخصائص التحسسية لهذه الأغشية ، وبشكل خاص تحسّسها لأبخرة المواد العضوية ، لأنه من الضروري والهامّ مسبقاً أن يتم التقدير الموثوق والدقيق لهذه الأبخرة في بيئات مختلفة ، من أجل عمليات صناعية متعددة . لذلك اهتم العلماء بدراسة وتصنيع الحساسات الغازية من أكاسيد المعادن النصف ناقلة، ففي عام 2009 قدم Jin Huang et al استعراضاً شاملاً للتقدم الحديث في الحساسات الغازية من أكاسيد المعادن النصف الناقلة ذات البنية النانوية أحادية البعد ، وأشاروا إلى أنه خلال السنوات الأخيرة أصبحت هذه الحساسات مستخدمة على نطاق واسع ، وأخيراً أشاروا إلى بعض التحديات التي سوف تواجه التطبيق العملي لهذه الحساسات في المستقبل [7].

كذلك قام S. Vallejos et al بتحضير أغشية من  $\text{WO}_3$  ، وذلك بالترسيب بواسطة Interruptions By Rf Sputtering على ركائز من السليكون. وسمحت طريقة الترسيب المهبطي ذات التقطعات المتعددة بنقصان حجم الحبيبة في أغشية  $\text{WO}_3$  المحضرة . وتبين أنّ حساسية الأغشية  $\text{WO}_3$  المحضرة بالترسيب بثلاثة انقطاعات تجاه الغازات المؤكسدة أعلى من حساسية الأغشية المحضرة بدون انقطاعات [8] . وفي عام 2010 أشار DeliangChen et al

إلى استخدامات الحساسات الغازية المصنعة من أكاسيد المعادن النصف ناقلة في الصناعة وفي تطبيقات متعلقة بالبيئة ، لذلك استخدموا أكسيد التنغستن على شكل صفائح نانوية في صناعة الحساسات الخاصة بالكحول ، وتوصلوا إلى أن هذه الحساسات ذات حساسية شديدة للغاية للكحولات عند الدرجة  $260-360^{\circ}\text{C}$  . وكانت قيم الحساسية حوالي 70 من أجل 200ppm من الإيثانول، وحوالي 75 من أجل 200ppm من الإيزوبروبانول ، وحوالي 33 من أجل 300ppm من الميثانول، وكانت أزمنة الاستجابة والاسترجاع أقل من 15s من أجل كل أنواع الكحول المجربة . وأشاروا إلى وجود علاقة خطية بين استجابة الصفائح النانوية من أكسيد التنغستن وتركيز الكحول ، في حين أن الحبيبات النانوية من أكسيد التنغستن لم تُبدِ هذه العلاقة ، كما أشاروا إلى تناقص في الحساسية وزمن الاستجابة عند زيادة درجة حرارة التشغيل [9]

بذلك تبدو هذه الحساسات أكثر الأجهزة الواعدة وسط الحساسات الغازية ، وعلى الرغم من كلّ ميزات هذه المجموعة من الحساسات ، إلا إنها لم تُدرس بشكلٍ كافٍ.

أما أكاسيد التنغستن غير متساوية التكافؤ ( $\text{WO}_{3-x}$  ، حيث  $0 \leq x \leq 3$ ) المُحضرة كأغشية رقيقة أو كمساحيق نانوية فقد دُرست وبتوسع ، وذلك لتطبيقاتها الواسعة في مجال الحساسات الغازية [10]، وبشكلٍ عام معظم خصائص حساسية المركب  $\text{WO}_3$  ذات صلة بما يلي:

1- يملك المركب  $\text{WO}_3$  النموذج البنوي للأكاسيد المختلطة مع خلية بلورية من النوع  $\text{ABO}_3$  ، حيث الموقع A يبقى فارغاً.

2- يعتبر الأكسيد  $\text{WO}_3$  من المركبات التي يسهل نزع الأكسجين منها أو (ذات أكسيد غير متساوي التكافؤ) [11].

#### -الحساسات الكيميائية:

أجهزة تحول الحالة الكيميائية إلى إشارة كهربائية وتعبّر الحالة الكيميائية هنا عن التراكيز أو الضغوط الجزئية للجزيئات أو الجزيئات في طور غازي أو سائل أو صلب . يمكن من حيث المبدأ اعتبار الحساس صندوقاً أسود، والمهم فيه هو العلاقة بين إشارة الدخل وإشارة الخرج [12].

#### -آلية التحسس الغازي:

تعتمد الحساسات الغازية على تفاعلات الامتزاز (adsorption) والانتزاز (desorption) الكيميائي أو الفيزيائي وتفاعلات الامتصاص الضوئي والتفاعلات الكيميائية التي تحدث على السطح أو في مادة الحساس. تسبب هذه التفاعلات تغيرات فيزيائية مميزة في الحساس يمكن كشفها، ويمكن لعملية الكشف في حساسات الغاز الكيميائية أن تتم باستخدام سلسلة من المبادئ المختلفة مثل: الناقلية والاستقطابية الكهربائية والنشاط الكهروكيميائي ، والخصائص الضوئية والمغناطيسية ، وخصائص العزل الكهربائي.

#### -بارامترات أداء الحساس:

(a) الحساسية (Sensitivity) : هي النسبة بين مقاومة مادة الحساس بوجود الهواء  $R_a$  ، وبين مقاومة مادة الحساس بوجود الغاز  $R_g$  ، أي  $R_a/R_g$  مع العلم أن كلاً من  $R_a$  و  $R_g$  لهما علاقة كبيرة بالتفاعلات التي تحدث على السطح ، وهي نسبة مميزة لكل حساس ، وبالتالي كلما ازداد التغير في إشارة الخرج من أجل تغير معلوم للدخل يكون الحساس أكثر حساسية [13].

(b) زمن الاستجابة (Time Response): هو الزمن اللازم حتى يستجيب الحساس ، أي يحدث تغير في إشارة الخرج ، من أجل مجال محدد لإشارات الدخل ، وهو زمن مميز لكل حساس.

(c) زمن الاسترجاع (Time Recovery) : هو الزمن اللازم حتى ينعدم التغير في إشارة الخرج في غياب الغاز.

(d) حد الكشف الأدنى (Low limit of Detection): هو أقل مستوى من الدخل يمكن أن نحصل من خلاله على تغير في إشارات الخرج.

(e) درجة حرارة التشغيل (Temperature Operating): هي الدرجة التي عندها نحصل على أكبر تغير في إشارة الخرج.

#### -العوامل المؤثرة في الحساسية:

أشارت الأبحاث إلى أن عملية التحسس الغازي ترتبط بقوة بالتفاعلات التي تحدث على السطح ؛ لذلك تتغير الحساسية مع العوامل المؤثرة في تفاعلات السطح وهي: التركيب الكيميائي، تعديل السطح بواسطة جسيمات من المعادن النبيلة، البنية المجهرية، وأخيراً الرطوبة ودرجة الحرارة [13].

#### أهمية البحث وأهدافه:

تهدف الدراسة إلى تحضير أغشية سميكة من مساحيق أكسيد التنغستين النانوية ، وذلك باستخدام طريقة الطلاء الكيميائي على ركائز من الزجاج ، ودراسة مميزات تيار-الجهد (I-V) لهذه الأغشية في الهواء وبوجود بخار الإيثانول، باستخدام جهاز KEITHLEY 237 (منبع ومقياس) المؤتمت، وكذلك دراسة تأثير تغير الشروط الحرارية المطبقة والحجم الحبيبي لمادة الغشاء المحضر في خصائصه التحسسية تجاه بخار الإيثانول ، وكذلك دراسة طاقة التنشيط للأغشية وتحديد زمن الاستجابة لها.

#### طرائق البحث ومواده:

##### 1-المواد المستخدمة:

أكسيد التنغستين كثافته  $7.1 \text{ gr.cm}^{-3}$ ، الإيثانول كثافته  $0.789 \text{ gr.cm}^{-3}$ .

##### 2- طرائق البحث:

##### 1-2- التحضير:

قمنا في دراسة سابقة بدراسة تفصيلية لطريقة تحضير المساحيق النانوية باستخدام مطحنة الكرات عالية الطاقة، استخدمنا هذه المساحيق النانوية في تحضير الأغشية السميكة في دراستنا الحالية ، فتم خلط كمية مناسبة من مساحيق أكسيد التنغستين النانوية مع الماء المقطر لتشكيل عجينة لوضعها على ركائز نظيفة من الزجاج بأبعاد  $1 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$  مثبت عليها إلكترونيات من الفضة ومسخنة حتى  $40^\circ \text{C}$ ، بعد ذلك يترك الغشاء ليجف في الهواء. ولإنجاز قياسات المقاومة الكهربائية تم استخدام حجرة قياس غازية مصنعة محلياً (GS-Cha1-L16-F3) ، بحيث تستوعب غازاً واحداً ، وهي حجرة مظلمة يمكن التحكم بشدة الضوء فيها، ويمكن العمل فيها تحت الخلاء حتى  $10^{-3} \text{ mbar}$  وذلك باستخدام المضخة الميكانيكية (Rotary pump) التي تعمل بشكل أساسي على طرد الغازات الخاملة والثقيلة نسبياً ، مع ملاحظة أنه يمكن التحكم بنوع وضغط الغاز الداخل إلى الحجرة ، هذه الحجرة موصولة بجهاز لقياس المنحنيات

المميزة تيار-جهد (I-V) KEITHLEY 237 (منبع ومقياس) المؤتمت الذي يقيس بحساسية تيار تصل إلى مرتبة بيكو أمبير، وموصولة أيضاً مع جهاز تسخين لحوامل الأغشية . قيسَت مقاومات الأغشية السميكة بطريقة المجسين ، وتم التأكد من صحة الوصل بأنه أومي بواسطة قياسات I-V . تم ربط المزوجة الحرارية إلى حوامل الأغشية السميكة للتحكم ومراقبة العملية خلال عمليات القياس. تم مراقبة مقاومة الحساسات في وجود الهواء (Ra) ، وفي وجود 100 ppm من بخار الإيثانول (Rg) ، وسُجِلت النتائج على الكمبيوتر لمعالجتها. يبين الشكل (1) مشهداً عاماً لجهاز القياسات الكهربائية (المنحنيات المميزة) ، والحجرة الغازية مع الحوامل والسخانات.



الشكل(1): صورة عامة لجهاز القياسات الكهربائية (المنحنيات المميزة) والحجرة الغازية الموجود في الطاقة الدرية بدمشق.

## النتائج والمناقشة:

1- دراسة تغيرات مميزات تيار-جهد لغشاء محضر من مسحوق  $WO_3$  ذي الحجم الحبيبي 217.29 nm (الغير مطحون) كتابع لدرجة الحرارة:

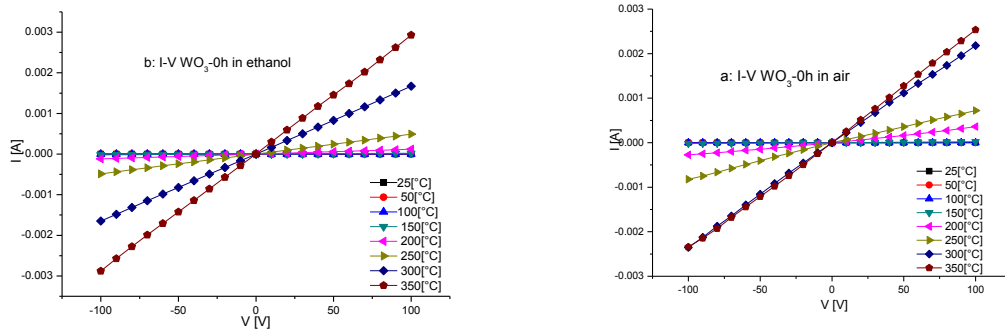
ملاحظة: خضعت جميع الأغشية السميكة المحضرة لنفس ظروف ومعاملات القياس الكهربائية المطبقة على مقياس KEITHLEY 237 ، وهي موضحة بالجدول (1).

الجدول (1) البارامترات المطبقة على جهاز KEITHLEY 237 عند دراسة مميزات تيار-جهد.

Start Value (V) =	-100
Stop Value (V) =	+100
Steps Count =	20
Current Limit (A) =	0.1
Time Interval (ms) =	500
Bias (v) =	0

تمت دراسة تحسس هذا الغشاء لـ 100 ppm من بخار الإيثانول ، من خلال رصد التغير في مميزات تيار-جهد لسطح الغشاء عند قيم مختلفة من درجات الحرارة . وقد تم استخدام هذه الطريقة سابقاً لدراسة تحسس الكثير من المواد ذات البنى النانوية للرطوبة والغازات ولأبخرة المواد العضوية من قبل آخرين [14]. أظهرت النتائج أن تحسس الغشاء لبخار الإيثانول يتأثر بشكل كبير بقيم درجات الحرارة المطبقة في أثناء القياس . يبين الشكل (2) تأثير تغير

درجات الحرارة في المجال  $25-350^{\circ}\text{C}$  في مميزات تيار-جهد ( $I-V$ ) لغشاء محضر من مسحوق  $\text{WO}_3$  ذي الحجم الحبيبي  $217.29\text{ nm}$ .

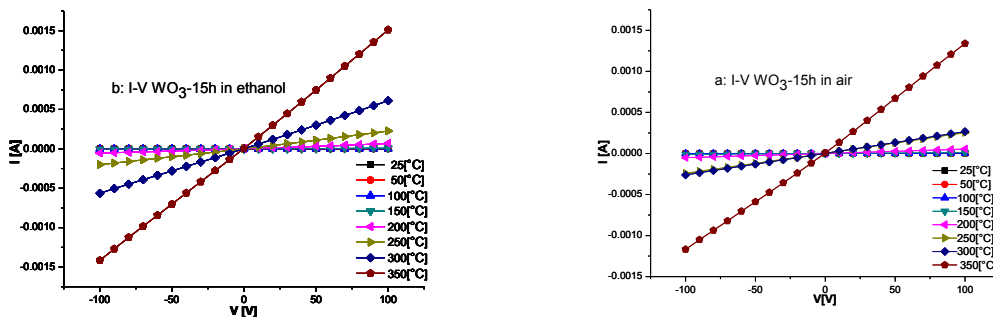


الشكل (2): تغير مميزات  $V-I$  الغشاء محضر من مسحوق  $\text{WO}_3$  ذي الحجم الحبيبي  $217.29\text{ nm}$  (a) في الجو العادي (الهواء) و (b) في جو يحتوي  $100\text{ ppm}$  من بخار الإيثانول.

يُلاحظ أن حساسية الغشاء تكون منخفضة عند درجة حرارة أقل من  $200^{\circ}\text{C}$  بوجود بخار الإيثانول وبدون وجوده بينما تتأثر الحساسية بشكل كبير عند درجة حرارة ( $\geq 200^{\circ}\text{C}$ ) بوجود بخار الإيثانول وبدون وجوده (هواء).

2- دراسة تغيرات مميزات تيار-جهد لغشاء محضر من مسحوق  $\text{WO}_3$  ذي الحجم الحبيبي  $70.54\text{ nm}$  (المطحون لمدة  $15\text{h}$ ) كتابع لدرجة الحرارة:

تم دراسة تحسس هذا الغشاء لـ  $100\text{ ppm}$  من بخار الإيثانول باستخدام مميزة تيار-جهد. يبين الشكل (3) تغير مميزات تيار-جهد ( $I-V$ ) لغشاء محضر من مسحوق  $\text{WO}_3$  ذي الحجم الحبيبي  $70.54\text{ nm}$  في مجال درجات الحرارة  $25-350^{\circ}\text{C}$  في الهواء و (b) في جو يحتوي  $100\text{ ppm}$  من بخار الإيثانول.

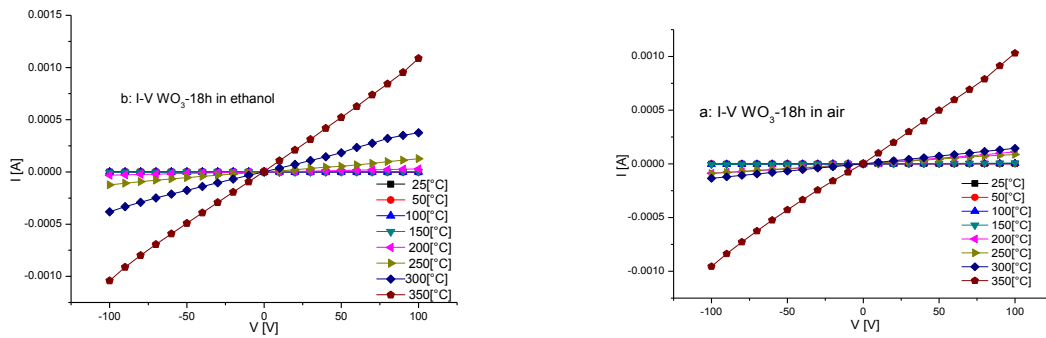


الشكل (3): تغير مميزات  $I-V$  لغشاء محضر من مسحوق  $\text{WO}_3$  ذي الحجم الحبيبي  $70.54\text{ nm}$  (a) في الجو العادي (الهواء) و (b) في جو يحتوي  $100\text{ ppm}$  من بخار الإيثانول.

يُلاحظ أن حساسية الغشاء تكون منخفضة عند درجة حرارة أقل من  $250^{\circ}\text{C}$  بوجود بخار الإيثانول وبدون وجوده (هواء) ، بينما تتأثر بشكل كبير عند درجة حرارة ( $\geq 250^{\circ}\text{C}$ ) بوجود بخار الإيثانول وبدون وجوده (هواء).

### 3-دراسة تغيرات مميزات تيار-جهد لغشاء محضّر من مسحوق $WO_3$ ذي الحجم الحبيبي 74.98 nm (المطحون لمدة 18h) بوصفه تابعاً لدرجة الحرارة:

يبين الشكل (4) تأثير تغير درجات الحرارة في المجال  $25-350^{\circ}C$  في مميزات تيار-جهد ( $I-V$ ) لغشاء محضّر من مسحوق  $WO_3$  ذي الحجم الحبيبي 74.98 nm.



الشكل (4): تغير مميزات  $V-I$  الغشاء محضّر من مسحوق  $WO_3$  ذي الحجم الحبيبي 74.98nm في الجو العادي (الهواء) ، و (b) في جو يحتوي 100 ppm من بخار الإيثانول.

يُلاحظ أن حساسية الغشاء تكون منخفضة عند درجة حرارة أقل من  $300^{\circ}C$  بوجود بخار الإيثانول وبدون وجوده (هواء) بينما تتأثر بشكل كبير عند درجة حرارة ( $300^{\circ}C \geq$ ) بوجود بخار الإيثانول وبدون وجوده (هواء). -نستنتج من المنحنيات المميزة للأغشية الثلاثة أن الحساسية تتأثر بشكل واضح بدرجات الحرارة المطبقة في أثناء القياس وهي أوضح ما تكون عند درجات حرارة أعلى من  $200^{\circ}C$ . ومن خلال المنحنيات المميزة نستطيع حساب المقاومة للأغشية الثلاثة في الهواء ، وبوجود بخار الإيثانول ، وهي موضحة بالجدول (2) و (3) و (4).

الجدول (2): نتائج قيم المقاومة لغشاء  $WO_3(217.29nm)$  في الهواء وبوجود بخار الإيثانول.

T [°C]	25	50	100	150	200	250	300	350
Ra[Ω]	2.24E+09	8.82E+08	6.26E+07	4.89E+05	3.17E+04	1.30E+04	4.41E+04	4.05E+04
Rg[Ω]	3.47E+09	5.15E+10	6.13E+09	3.93E+07	8.47E+05	2.06E+04	6.04E+05	5.48E+05

الجدول (3): نتائج قيم المقاومة لغشاء  $WO_3(70.74nm)$  في الهواء وبوجود بخار الإيثانول.

T [°C]	25	50	100	150	200	250	300	350
Ra[Ω]	4.97E+08	7.39E+08	1.36E+08	9.18E+06	1.92E+06	9.43E+05	3.80E+05	7.95E+04
Rg[Ω]	2.29E+09	4.45E+09	5.8E+08	1.63E+07	1.67E+06	4.72E+05	1.71E+05	6.87E+04

الجدول (4): نتائج قيم المقاومة لغشاء  $WO_3(74.98nm)$  في الهواء وبوجود بخار الإيثانول.

T [°C]	25	50	100	150	200	250	300	350
Ra[Ω]	1.65E+08	8.49E+07	2.96E+07	1.42E+07	1.00E+06	1.13E+06	7.17E+05	1.04E+05
Rg[Ω]	2.72E+08	2.90E+08	2E+08	2.20E+07	8.74E+05	8.42E+05	3.42E+05	9.66E+04

#### 4-4- حساب الحساسية:



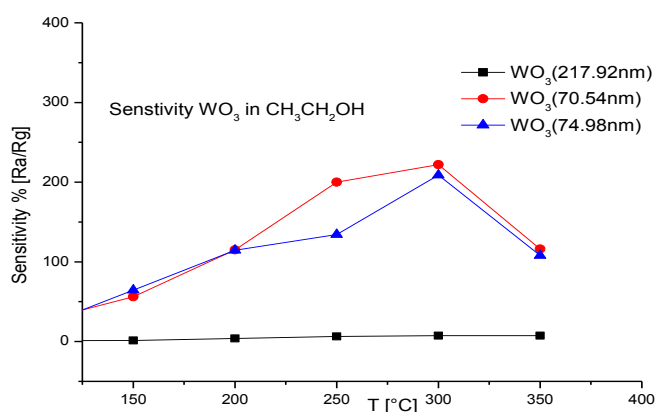
تم تحديد حساسية الأغشية الثلاثة لبخار الإيثانول باستخدام العلاقة التالية:

$$S = \frac{R_a}{R_g} \times 100(1)$$

حيث:  $R_a$  مقاومة الغشاء بوجود الهواء وتقدر ب  $\Omega$ .  
 $R_g$  مقاومة الغشاء بوجود بخار الإيثانول ، وتقدر ب  $\Omega$ .  
 $S$  الحساسية.

الجدول (5): نتائج قيم الحساسية للأغشية الثلاثة المحضرة.

T[°C]	S[%]WO <sub>3</sub> (217.29nm)	S[%]WO <sub>3</sub> (70.54nm)	S[%]WO <sub>3</sub> (74.98nm)
25	64.59	21.68	60.73
50	1.71	16.61	29
100	1.02	23	14.6
150	1.24	56.3	64.4
200	3.774	115	114.48
250	6.3	200	134.42
300	7.3	222	209
350	7.4	116	108



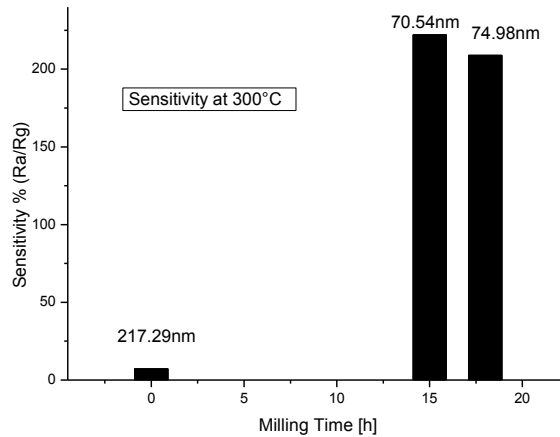
الشكل (5): تغير الحساسية للأغشية الثلاثة بوصفها تابعاً لدرجات الحرارة المطبقة.

نلاحظ من الشكل (5) أن حساسية الأغشية الثلاثة تتحسن مع ارتفاع درجة الحرارة ، وذلك بسبب زيادة تشكل العيوب الذاتية على سطح الغشاء الناشئة من الطرد العشوائي للأوكسجين ، الذي يؤدي إلى تشكيل فجوات الأوكسجين، وتستمر وتزداد عملية الطرد مع ارتفاع درجة الحرارة ، حتى تصبح تراكيز العيوب أكبر ما يمكن عند درجة حرارة

محددة ، وبالتالي تزداد الحساسية [15,16]. كما نلاحظ أن حساسية الغشاء ذي الحجم الحبيبي 70.54 nm تزايدت مع زيادة درجة الحرارة ، ووصلت إلى قيمة عظمى 222% عند الدرجة 300°C ، ثم تناقصت حساسيته مع زيادة درجة الحرارة ، وبالتالي تكون درجة حرارة التشغيل لهذا الغشاء هي 300°C . وكذلك بالنسبة للغشاء ذي الحجم الحبيبي 74.98 nm الذي وصلت حساسيته إلى قيمة عظمى 209% عند الدرجة 300°C ، ثم تناقصت مع زيادة درجة الحرارة ، وبالتالي تكون درجة حرارة التشغيل لهذا الغشاء هي 300°C. كما نلاحظ أن حساسية الغشاء ذي الحجم الحبيبي 70.54nm كانت الأفضل على كامل المجال المدروس من درجات الحرارة ، وبالتالي تكون درجة الحرارة عاملاً مهماً في الحساسات الغازية من أكاسيد المعادن، إذ تزداد الحساسية وتصل إلى حدودها القصوى عند درجة حرارة معينة ، ثم تتناقص بسرعة مع زيادة درجة الحرارة ، وهذا يتوافق مع معظم المراجع بشكل عام [13]. ولمقارنة حساسية الأغشية الثلاثة المحضرة تجاه بخار الإيثانول ، ولتوضيح أثر الحجم الحبيبي لمادة الغشاء في الحساسية ، نرسم حساسية الأغشية الثلاثة بدلالة حجمها الحبيبي (زمن الطحن) عند الدرجة 300°C ، والنتائج موضحة في الجدول (6).

الجدول (6): نتائج قيم الحساسية للأغشية الثلاثة مع قيم الحجم الحبيبي الموافقة عند الدرجة 300°C.

Milling Time [h]	particle Size [nm]	S [%] at 300°C
0	217.29	7.3
15	70.54	222.15
18	74.98	209



الشكل (6): تغير حساسية الأغشية الثلاثة المحضرة وفقاً لحجمها الحبيبي (زمن الطحن).

نلاحظ أن أعلى حساسية تظهر من أجل الغشاء ذي الحجم الحبيبي 70.54 nm ، يشير ذلك إلى أن كل تغير في البنية النانوية مسؤول عن التقدم الملحوظ في الاستجابة لبخار الإيثانول . وبحسب الدراسة في المرجع [15] يلعب الحجم الحبيبي الصغير دوراً مهماً في الخصائص التحسسية للأغشية المحضرة ، إذ إنه كلما كانت حبيبات الغشاء

أصغر زادت العيوب البلورية فيها أكثر، بالإضافة إلى تمتعها بسطح نوعي كبير يمكنها من التحسس للغاز بشكل أفضل.

### 5- حساب طاقة التنشيط:

تُحسب طاقة تنشيط الإدمصاص الحبيبي  $E_a$  باستخدام علاقة أرينوس (Arrhenius) بين درجتي الحرارة 300k و 900k ، إذ تعتمد طاقة التنشيط على الحجم الحبيبي ، كما تعتمد على نوع ونسبة الشائبة [15-17].

$$G = \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right)$$

نستطيع كتابة المعادلة السابقة بالشكل (2):

$$\ln G/(1/T) = -\left(\frac{E_a}{K}\right) \quad (2)$$

حيث:  $G$  تغير الناقلية الكهربائية وتقدر ب  $\Omega^{-1}$

$K$  ثابت بولتزمان ويساوي  $k=8.617 \times 10^{-5} \text{eV}$

$T$  درجة الحرارة المطلقة وتقدر ب  $K$ .

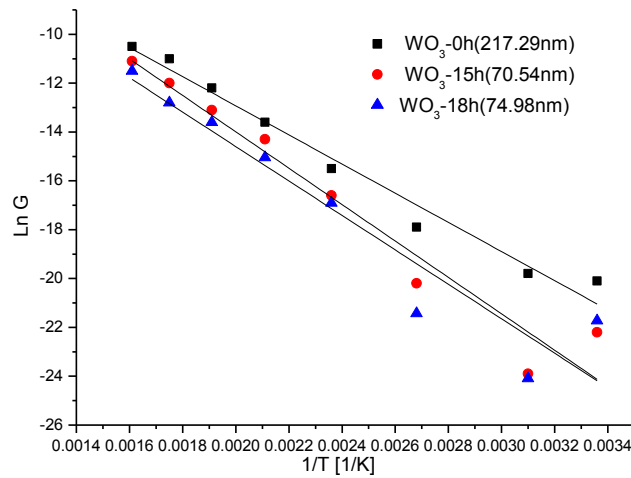
تمثل طاقة التنشيط  $E_a$  ميل الخط البياني ( $\ln G$  بدلالة  $1/T$ ) مضروباً بثابت بولتزمان عند كل نقطة من الخط. ولحساب طاقة التنشيط لابد من حساب الناقلية الكهربائية للأغشية الثلاثة المحضرة ، تُعطي الناقلية الكهربائية بالعلاقة التالية:

$$G = \frac{1}{R} \quad (3)$$

حيث تمثل  $R$  المقاومة الكهربائية.

الجدول (7): نتائج قيم  $\ln G$  للأغشية الثلاثة وقيم مقلوب درجات الحرارة المطلقة المطبقة.

$1/T$ [1/K]	$\ln G(217.94\text{nm})$	$\ln G(70.54\text{nm})$	$\ln G(74.98\text{nm})$
0.00336	-20.1	-22.2	-21.72
0.0031	-19.8	-23.9	-24.09
0.00268	-17.9	-20.2	-21.43
0.00236	-15.5	-16.6	-16.90
0.00211	-13.6	-14.3	-15.04
0.00191	-12.2	-13.1	-13.6
0.00175	-11	-12	-12.8
0.00161	-10.5	-11.1	-11.5



الشكل (7): الناقلية الكهربائية للأغشية الثلاثة بوصفها تابعاً لمقلوب درجة الحرارة.

ويأخذ ميل الخطوط الثلاثة وضربها بثابت بولتزمان نحصل على قيم طاقات التنشيط للأغشية الثلاثة المحضرة من مساحيق  $WO_3$  النانوية.

الجدول (8): نتائج قيم طاقة التنشيط للأغشية الثلاثة المحضرة.

Particle Size [nm]	Slope	$E_a$ [eV] = $-\text{Slope} \times 8.62E-05$
217.29	-5984.08	0.51565
70.54	-7433.01	0.6405
74.98	-7052.5	0.608

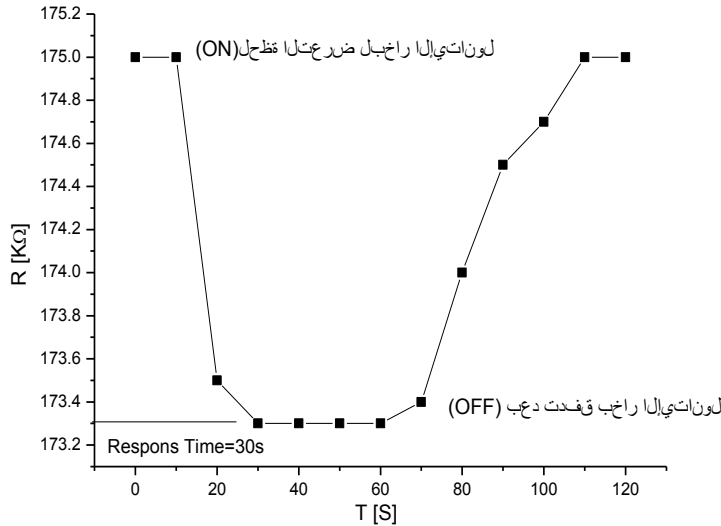
نلاحظ أن طاقة التنشيط للأغشية تتزايد مع نقصان الحجم الحبيبي، مع ملاحظة أن قيم طاقة التنشيط متقاربة من أجل الغشاء ذي الحجم الحبيبي 70.54nm ، ومن أجل الغشاء ذي الحجم الحبيبي 74.98 nm ، وذلك لتقارب الحجم الحبيبي في الغشاءين . بشكل عام يمكن اعتبار قيم طاقة التنشيط المحسوبة في جميع حالات ترسيب أغشية  $WO_3$  النانوية موافقة لسلوك أنصاف النواقل من النوع [11].

**6- قياس استجابة أغشية  $WO_3$  ذي الحجم الحبيبي 70.54nm تجاه 100ppm من بخار الإيثانول عند الدرجة  $300^\circ C$ .**

بعد معرفة أن الغشاء ذا الحجم الحبيبي 70.54nm يملك أعلى حساسية عند درجة حرارة تساوي  $300^\circ C$  لذلك نقيس زمن الاستجابة لهذا الغشاء تجاه 100 ppm من بخار الإيثانول عند هذه الدرجة ، وذلك بقياس مقاومة الغشاء كل عشر ثوانٍ باستخدام جهاز KETHLEY 614 ELECTROMETER ولمدة دقيقتين من أجل تتبع تغيرات المقاومة ، ويكون زمن الاستجابة هو الزمن اللازم للحصول على تغير واضح في مقاومة الغشاء بوجود 100 ppm من بخار الإيثانول ، ونتائج قياسات المقاومة موضحة بالجدول (9).

الجدول (9): نتائج مقاومة غشاء  $WO_3(70.54nm)$  بوجود 100ppm من بخار الإيثانول عند الدرجة  $300^\circ C$ .

T[S]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
R[KΩ]	175	175	173.5	173.4	173.3	173.3	173.3	173.4	174	174.5	174.7	175	175



الشكل (8): تغير المقاومة الكهربائية لغشاء  $WO_3(70.54nm)$  عند الدرجة  $300^\circ C$  بوجود 100ppm من بخار الإيثانول.

نلاحظ من الشكل أن زمن الاستجابة يساوي 30s ، وهو مقبول.

### الاستنتاجات والتوصيات:

-تم في الدراسة الحالية تحضير أغشية من مساحيق  $WO_3$  النانوية والمرسبة على ركائز من الزجاج تحت شروط حرارية محددة ، وذلك بطريقة الطلاء الكيميائي.

-درست الحساسية من خلال المميزات تيار-جهد (I-V) للأغشية المحضرة باستخدام جهاز KEITHLEY 237 (منبع ومقياس) المؤتمت ، ووجد أن المميزات تتغير مع تغير درجات الحرارة في أثناء القياس.

-درُس تأثير تغير الحجم الحبيبي في الحساسية ، ووجدنا أن الحساسية تجاه بخار الإيثانول تتزايد مع نقصان الحجم الحبيبي ، وقد تمّت مقارنة حساسية الأغشية الثلاثة ذات الحجوم الحبيبية المختلفة ، بعضها مع بعض عند نفس درجة الحرارة  $300^\circ C$  ووجدنا أن أغشية  $WO_3$  ذات الحجم الحبيبي (70.54nm) هي الأكثر قدرة على امتزاز بخار الإيثانول ، وعُزيت النتائج إلى التغيرات في البنية النانوية.

-تم حساب طاقة تنشيط الإدمصاص الحبيبي من معادلة أرينيوس ، وتبيّن وجود علاقة وثيقة بين الحجم الحبيبي وطاقة التنشيط.

-وجدنا أن التغيرات الملاحظة في قيم كلّ من الناقلية الكهربائية وطاقة التنشيط  $E_a$  لأغشية  $WO_3$  تتوافق مع سلوك أنصاف النواقل من النوع n.

-تم استنتاج أن بنية مادة الغشاء حددت خصائص الأغشية المحضرة مثل التحسس الغازي والناقلية الكهربائية.

-تم قياس زمن الاستجابة لأغشية  $WO_3(70.54nm)$  بوجود 100ppm من بخار الإيثانول عند درجة حرارة  $300^{\circ}C$  وكان مقبولاً 30s.

-يُظهر هذا العمل أن لأغشية أكسيد التنغستن والمرسبة بالطلاء الكيميائي ميزات واعدة من أجل التحسس لبخار الإيثانول في الهواء المحيط ، بالإضافة إلى ما سبق تبين أنه يمكن من خلال التحكم بشروط التحضير الحصول على أغشية تتمتع بحساسية جيدة ويزمن استجابة مناسب للتطبيقات الصناعية والبيئية ، مما يوفر إمكانية توظيف هذه النتائج في تصنيع حساسات غازية مرتكزة على مساحيق نانوية من  $WO_3$  المحضرة بالطريقة المتبعة في هذه الدراسة. تُوصي الدراسة باستخدام الحساسات المصنعة من أغشية سميكة من مساحيق أكسيد التنغستن النانوية في الصناعة فقد كانت استجابتها جيدة وكلفة تحضيرها المادية قليلة ، ولا تحتاج إلى مستلزمات كثيرة.

كما تُوصي بدراسة حساسية الأغشية السابقة لأبخرة كيميائية أخرى مثل الميثانول والبروبانول ولبعض الغازات مثل  $NO_2$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ .

## المراجع:

- [1] GIL-SU K, YOUNG JUNG L, DAE-GUN K, YOUNG DO K; *Consolidation Behavior Of Mo Powder Fabricated From Milled MO Oxide By Hydrogen-Reduction*. Journal of Alloys and Compounds, Vol.454, 2008, 327–330. -
- [2] SAFAEI A, ATTARIAN SHANDIZ M, SANJABI S, BARBER Z H; *Modelling The Size Effect On The Melting Temperature Of Nanoparticles, Nanowires And Nanofilms*. J. Phys.: Condens. Matter, Vol. 19, 2007, 1-9.
- [3] Dae-Gun Kim, Kyung Ho Min, Si-Young Chang, Sung-Tag Oh, Chang-Hee Lee, Young Do Kima *Effect of pre-reduced Cu particles on hydrogen-reduction of W-oxide in  $WO_3$ -CuO powder mixtures*. Materials Science and Engineering A, Vol. 399, 2005, 326–331.
- [4] C. V. Ramana, S. Utsunomiya, R. C. Ewing, C. M. Julien, and U. Becker; *Structural Stability and Phase Transitions in  $WO_3$  Thin Films*. J. Phys. Chem. B, Vol. 110, 2006, 10430-10435.
- [5] S. Saloum and B. Alkhaled; *Growth Rate and Sensing Properties of Plasma Deposited Silicon Organic Thin Films from Hexamethyldisilazane Compound*. Acta Physica Polonica A. Vol. 117, No. 3, 2010, 484-489.
- [6] T. A. Miller, S. D. Bakrania, C. Perez, M. S. Wooldridge; *Nanostructured Tin Dioxide Materials for Gas Sensor Applications*. CHAPTER 30. American Scientific Publishers, 2006, 1-24.
- [7] Jin Huang and Qing Wan; *Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxide One-Dimensional Nanostructures*. Sensors, Vol. 9, 2009, 9903-9924.
- [8] S. Vallejos, V. Khatko, J. Calderer, I. Gracia, C. Can'e, E. Llobet, X. Correig; *Micro-Machined  $WO_3$ -Based Sensors Selective To Oxidizing Gases*. Sensors and Actuators B, Vol.132,2008, 209–215.
- [9] Deliang Chen, Xianxiang Hou, Hejing Wen, Yu Wang; *The enhanced alcohol-sensing response of ultrathin  $WO_3$  nanoplates*. Nanotechnology 21. 035501, 2010, 1-12.

- [10] O.K. Tan, W. Zhu, Q. Yan, L.B. Kong; *Size effect and gas sensing characteristics of nanocrystalline  $\text{SnO}_2-(1-x)\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ethanol sensors*. Sensors and Actuators B, Vol. 65, 2000, 361–365.
- [11] Al MOHAMMAD A; *Synthesis, Separation and Electrical Properties of  $\text{WO}_{3-x}$  Nanopowders via Partial Pressure High Energy Ball-Milling*. Acta Physica Polonica a, Vol. 116, 2009, 240-244.
- [12] HUANG J, WAN Q; *Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxide One-Dimensional Nanostructures*. Sensors, Vol. 9, 2009, 9903-9924.
- [13] Chengxiang Wang, Longwei Yin, Luyuan Zhang, Dong Xiang and Rui Gao; *Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors*. Sensors, Vol. 10, 2010, 2088-2106.
- [14] Nicholas Strandwitz NNUNREU Program at Penn State Nanofabrication Facility, (2003) 68.
- [15] Ahmad Al-Mohammad, *Microstructural analysis and electrical conductivity of hexagonal  $\text{WO}_3$  thin films during annealing*. Phys. stat. sol. (a), Vol. 205, No. 12, 2008, 2880–2885.
- [16] S K GUPTA, ADITEE JOSHI and MANMEET KAUR; *Development of gas sensors using ZnO nanostructures*. J. Chem. Sci., Vol. 122, No. 1, 2010, 57–62.
- [17] Ravi Chand Singh, Nipin Kohli, Manmeet Pal Singh And Onkar Singh; *Ethanol And Lpg Sensing Characteristics Of  $\text{SnO}_2$  Activated  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Thick Film Sensor*. Bull. Mater. Sci., Vol. 33, No. 5, 2010, 575–579.
- [18] Ahmad Al Mohammad; *Effect of substrate structures on epitaxial growth and electrical properties of  $\text{WO}_3$  thin films deposited on  $(\bar{1}012)$  and  $(0001)$   $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  surfaces*. Vacuum, 2009, 1–7.