

# کنترل خواص فیزیکی و حسگری گاز نانو ساختار دی اکسید تیتانیم به کمک فاز ثانویه اکسید اربیم

محمد رضا محمدی، محمد قربانی و پرویز نسودی

دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

## چکیده

لایه‌های نازک و پودرهای نانوکریستالی و مزومتخلخل دوتائی  $\text{TiO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$  با نسبت‌های مولی مختلف  $\text{Er}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$  با استفاده از فرایند سل-ژل تهیه شدند. آنالیزهای XRD و FTIR نشان داد که فاز ثانویه اکسید اربیم در گستره ۱۰۰-۵۰ درصد مولی از  $\text{Er}_2\text{O}_3$  تشکیل شد، در حالیکه فاز دی‌تیتانات اربیم در رنج ۱۰۰-۲۵ درصد مولی از  $\text{Er}_2\text{O}_3$  بوجود آمد. فازهای اکسید تیتانیم حاوی جای خالی اکسیژن نظیر  $\text{Ti}_7\text{O}_{13}$  و  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  نیز برای سیستم حاوی  $\text{Er}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$  با نسبت مولی ۷۵:۲۵ ( $\text{TE}_{13}$ ) در دمای  $800^\circ\text{C}$  مشاهده شد. همچنین دریافته شد که اکسید اربیم سبب شدن استحاله فازی آناتاز به روتیل شد. آنالیز TEM مشخص نمود که فرایند کریستالیزاسیون و رشد کریستالها در اثر افزودن اکسید اربیم به دی‌اکسید تیتانیم کاهش یافت. آنالیز AFM تائید کرد که سیستم حاوی  $\text{Er}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$  با نسبت مولی ۲۵:۷۵ ( $\text{TE}_{31}$ ) در دمای  $600^\circ\text{C}$  دارای کوچکترین اندازه دانه، ۱۷ نانومتر، و بیشترین زبری بود. همچنین سیستم حاوی  $\text{Er}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$  با نسبت مولی یکسان پس از عملیات حرارتی در دمای  $800^\circ\text{C}$  کوچکترین اندازه دانه، ۳۲ نانومتر، و بیشترین زبری را داشت. خواص حسگری گاز لایه دی‌اکسید تیتانیم به گازهای CO و  $\text{NO}_2$  با افزودن اکسید اربیم بهبود قابل ملاحظه‌ای یافت، بطوریکه پاسخی پایدار، قابل اعتماد و قابل تولید مجدد با بزرگی بالا همراه با زمان‌های پاسخ و بازیابی کم بدست آمد. علاوه بر اینکه دمای کاری حسگر نیز به میزان قابل توجهی تا  $200^\circ\text{C}$  کاهش یافت که کاربرد اقتصادی آن را مقرون به صرفه می‌کند.

کلمات کلیدی: حسگر گاز، دی‌اکسید تیتانیم، اکسید اربیم، نانو کریستالی

## Controlling physical and sensing properties of nanostructured titanium dioxide by erbium oxide

M. R. Mohammadi, M. Ghorbani and P. Nasoodi

Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

### Abstract

Nanocrystalline and mesoporous  $\text{TiO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$  films and powders with various  $\text{TiO}_2:\text{Er}_2\text{O}_3$  molar ratios have been prepared by a sol-gel route. X-ray diffraction and Fourier transform infrared spectroscopy revealed that erbium oxide formed in the range 50–100 mol.-% $\text{Er}_2\text{O}_3$ , whereas erbium dititanate formed in the range 25–100 mol.-% $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Oxygen deficient titania phases ( $\text{TiO}_{2-x}$ ), such as  $\text{Ti}_7\text{O}_{13}$  and  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , were observed for  $\text{TiO}_2:\text{Er}_2\text{O}_3=25:75$  (molar ratio) system annealed at  $800^\circ\text{C}$ . It was observed that  $\text{Er}_2\text{O}_3$  retarded anatase to rutile transformation. Furthermore, TEM analysis also showed that  $\text{Er}_2\text{O}_3$  hindered the crystallisation and crystal growth of powders. Atomic force microscope (AFM) analysis confirmed that  $\text{TiO}_2:\text{Er}_2\text{O}_3=75:25$  (molar ratio) system annealed at  $600^\circ\text{C}$  produced the smallest grain size (17 nm) and the highest roughness. Moreover,  $\text{TiO}_2:\text{Er}_2\text{O}_3=50:50$  (molar ratio) system annealed at  $800^\circ\text{C}$  showed the smallest grain size (32 nm) and the highest roughness. The sensing properties of  $\text{TiO}_2$  films were improved by introducing  $\text{Er}_2\text{O}_3$  phase into the sensing film. The fabricated sensors showed stable, reliable and reproducible response with small response and recovery times towards CO and  $\text{NO}_2$  gases. The working temperature of the sensors was reduced down to  $200^\circ\text{C}$ , and therefore they can be used for industrial application.

**Keywords:** Gas sensor, Titanium dioxide, Erbium oxide, Nanocrystalline

**E-mail of corresponding author:** mohammadi@sharif.edu

## مقدمه

مرحله تعلیق سازی و آب یونیزه شده بعنوان محیط متفرق کننده استفاده شدند. سیستم‌های  $\text{TiO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$  با روش سل-ژل تهیه شدند. اولین مرحله ساخت سل دی اکسید تیتانیم بود که جزئیات آن را می‌توان در مرجع [۱۴] یافت. در مرحله دوم، در بشرهای مختلف مقادیر مختلف از کلرید ارییم در آب یونیزه شده در دمای اتاق حل شد و به مدت ۳۰ دقیقه بهم زده شد. سپس این محلول با سل  $\text{TiO}_2$  مخلوط شد و به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق بهم زده شد. یک سل  $\text{TiO}_2$  نیز بعنوان سل مرجع به منظور مقایسه خواص محصولات حاصله از سل‌های  $\text{TiO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$  با محصولات این سل تهیه شد. جدول ۱ ترکیب شیمیایی و شرایط تهیه محلولهای  $\text{TiO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$  را نشان می‌دهد.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی سل‌های  $\text{TiO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$  تهیه شده

نسبت مولی $\text{TiO}_2\text{:Er}_2\text{O}_3$	سل
۰:۱	T
۷۵:۲۵	TE <sup>۳</sup> ۱
۵۰:۵۰	TE <sup>۱</sup> ۱
۲۵:۷۵	TE <sup>۱</sup> ۳

۲- تهیه لایه‌های  $\text{TiO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ 

لایه‌ها بر روی زیرلایه‌های کوارتز با ابعاد  $10 \times 5 \times 1$  mm رسوب داده شدند. پس از تمیز کردن زیر لایه‌ها، لایه‌های حساس با روش غوطه‌وری رسوب داده شدند. بدین ترتیب که زیرلایه‌ها در هر یک از سل‌های تهیه شده غوطه‌ور شدند و پس از گذشت چند دقیقه، با سرعت  $1/1$  mm/sec از محلول خارج شدند. تعداد سیکل پوشش‌دهی زیر لایه‌ها برابر یک سیکل می‌باشد. سپس عملیات آنیل کردن با سرعت  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  تا دماهای  $500^\circ\text{C}$  و  $600^\circ\text{C}$  و  $800^\circ\text{C}$  به مدت ۱ ساعت انجام شد. لایه‌ها در ریزساختار با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)، مدل FE-SEM JEOL 6340، و در توپوگرافی با استفاده از میکروسکوپ توان اتمی

در سالهای اخیر، دی اکسید تیتانیم یکی از نیمه هادیهای است که بطور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است. علت این امر دارا بودن خواص فیزیکی، نوری و الکترونیکی ویژه آن در کاربردهای نظیر فیلترهای ماوراء بنفش [۱]، فتوکاتالیستها [۲]، پوششهای خود تمیز شونده [۳]، سلولهای خورشیدی [۴]، مواد زیستی [۵] و حسگرهای گاز [۶] است. در کاربرد حسگر گاز، بهبود خواص حسگری به کمک کنترل ریز ساختار و و آرایش کردن با ترکیبات خارجی روشهای موثر شناخته شده‌اند [۷]. همچنین، اخیراً علاقه برای ساخت ترکیبات اکسید فلزی دوتائی برای حسگری گاز افزایش یافته است [۸-۱۲]. Anno و همکارانش [۱۳] نشان دادند که اکسید دوتائی  $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  برای تشخیص کاپرونالدهید در دمای  $300^\circ\text{C}$  با درجه حساسیت بالا قابل استفاده است.

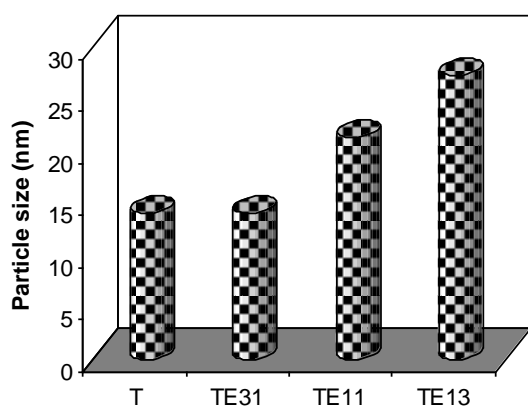
ترکیبات اکسید فلزی دوتائی را می‌توان با روشهای مختلف رسوب‌دهی ایجاد کرد. در بین این روشها روش سل-ژل نسبت به سایر روشها مزایایی همچون ارزان قیمت بودن، امکان کنترل ترکیب شیمیایی، همگن بودن در حد مولکولی و دمای کریستالیزاسیون پائین را دارا می‌باشد. در تحقیق حاضر اثر افزودن اکسید ارییم به دی اکسید تیتانیم به منظور تهیه اکسید دوتائی  $\text{TiO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$  با استفاده از روشی جدید از فرایند سل-ژل بر کنترل خواص ماده تولید شده مطالعه می‌شود. همچنین اثر نسبت مولی  $\text{Er}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$  بر خواص فیزیکی و شیمیایی اکسید دوتائی تولیدی نظیر ساختار فازی، اندازه کریستالیت، ترکیب فازی، استحاله فازی، ریز ساختار، توپوگرافی و پیوند شیمیایی ارزیابی می‌شوند. یکی از مزایای روش ارائه شده استفاده از ماده غیر آلیکوکسید (کلرید ارییم) بعنوان منبع ارییم است.

## آزمایشها

۱- تهیه سل‌های  $\text{TiO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ 

ترا ایزوپروپوکسید تیتانیم (TTIP) و کلرید ارییم بعنوان آغازگرها، اسید کلریدریک (HCl) بعنوان کاتالیست برای

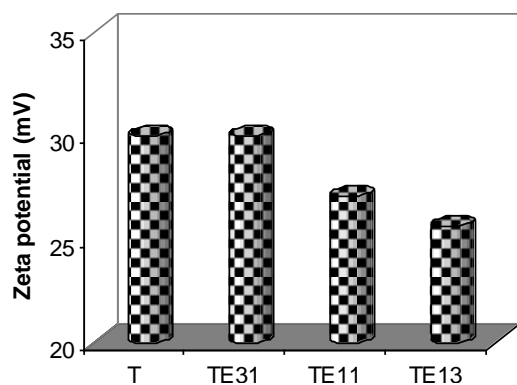
TiO<sub>2</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> مشاهده شد که تأییدی به پایداری سل‌ها حتی پس از افزودن محلول کلرید اربیم بررسی شد که در زیر به آن اشاره شده است.



شکل ۱. اندازه متوسط ذرات سل‌های TiO<sub>2</sub> و TiO<sub>2</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## ۲- پتانسیل زتا

در تمام موارد، سل‌های پایدار بدست آمد. اندازه متوسط پتانسیل زتای سل‌ها در شکل ۲ ارائه شده است. پایداری این سل‌ها با مکانیزم پایداری الکترواستریک (مجموع مکانیزمهای پایداری الکترواستاتیک و استریک) بدست آمد. مکانیزم الکترواستاتیک درون سل بر اندرکنش ذرات بدلیل توزیع گونه‌های باردار نظیر H<sup>+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, Cl<sup>-</sup> و NO<sub>3</sub><sup>-</sup> تأثیر دارد. مکانیزم دفع استریک ناشی از افزودن مواد افزودنی به سیستم و جذب آنها بر روی سطح ذرات است که مانع نزدیک شدن آنها به یکدیگر می‌شود. پتانسیل زتای سل‌ها به مدت بیش از ۷ ماه ثابت باقی ماند.



شکل ۲. اندازه متوسط پتانسیل زتای سل‌های TiO<sub>2</sub> و TiO<sub>2</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در pH=0.7

(AFM), مدل Nanoscope III, Digital Instrument Inc. ارزیابی شدند.

## ۳- تهیه پودرهای TiO<sub>2</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

پودرهای اکسیدهای دوتائی TiO<sub>2</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> با خشک کردن هر یک از سل‌ها در دمای ۱۰۰ °C تهیه شدند. پودرها نیز با همان عملیات بعدی که بر روی لایه‌ها انجام شد، عملیات حرارتی شدند. این پودرها در ترکیب فازی و اندازه کریستالیت با استفاده از آنالیزهای تفرق اشعه ایکس (XRD) همراه با فیلتر Cu-K<sub>α</sub>, مدل Philips E'pert PW3020، و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، مدل JEOL 200CX، ارزیابی شدند. اندازه کریستالیت‌ها به کمک معادله دبی-شرر محاسبه شد [۱۵]:

$$d = \frac{k\lambda}{Bc \theta} \quad (1)$$

در جاییکه d اندازه کریستالیت‌ها برحسب nm، k عدد ثابت ۰.۹، λ طول موج اشعه X مس (1.5406 Å)، θ زاویه براگ برحسب درجه و B عرض کامل در نصف ماکزیم (FWHM) پیک مورد نظر است. پودرها همچنین در رفتار حرارتی با استفاده از آنالیز حرارتی تفاوتی همزمان<sup>۱</sup> (SDT)، مدل TA-SDTQ600، تا دمای ۱۰۰۰°C با سرعت حرارت دهی ۵ °C/min ارزیابی شدند.

## نتایج و بحث

### ۱- اندازه ذرات سل

شکل ۱ اندازه متوسط ذرات سل‌های تهیه شده را نشان می‌دهد. اندازه متوسط ذرات نه تنها تابع قدرت یونی محیط است، بلکه بستگی به ساختار سطحی دارد. اندازه متوسط ذرات سل TiO<sub>2</sub> برابر ۱۴ nm است. افزایش ناچیزی در اندازه متوسط ذرات سل‌های

<sup>۱</sup> Simultaneous Differential Thermal

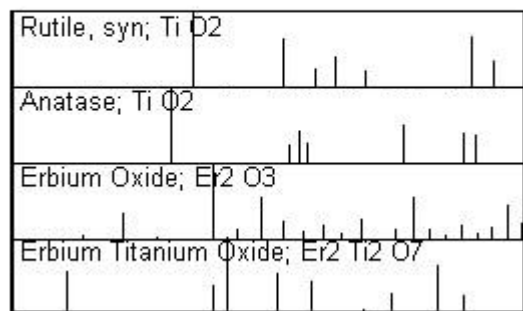
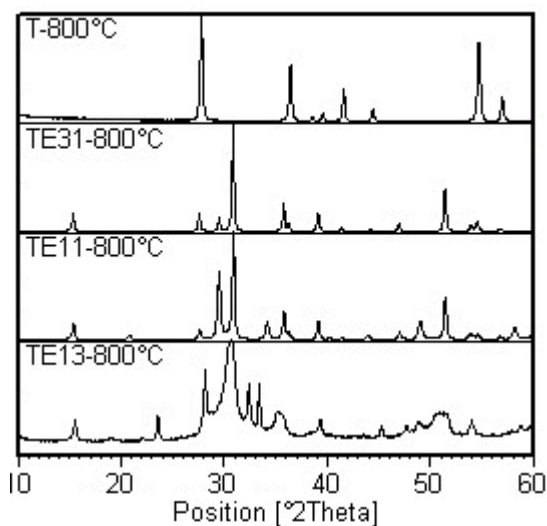
### ۳- آنالیز XRD

پیک‌های آن در  $2\theta = 20/2^\circ$  نوع (۲۱۱)،  $2\theta = 34/0^\circ$  نوع (۴۰۰)،  $2\theta = 48/8^\circ$  نوع (۴۴۰)،  $2\theta = 51/5^\circ$  نوع (۶۲۲) و  $2\theta = 59/3^\circ$  نوع (۱۳۶) [۱۸] تعیین شد. دی تیتانات اربیم ( $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ) (ETO) توسط پیک‌های آن در  $2\theta = 15/2^\circ$  نوع (۱۱۱)،  $2\theta = 29/3^\circ$  نوع (۲۲۲)،  $2\theta = 30/6^\circ$  نوع (۲۲۲)،  $2\theta = 35/5^\circ$  نوع (۴۰۰) و  $2\theta = 46/7^\circ$  نوع (۵۱۱)،  $2\theta = 51/1^\circ$  نوع (۴۴۰) و  $2\theta = 53/7^\circ$  نوع (۵۳۱) [۱۹] نشان داده شد.

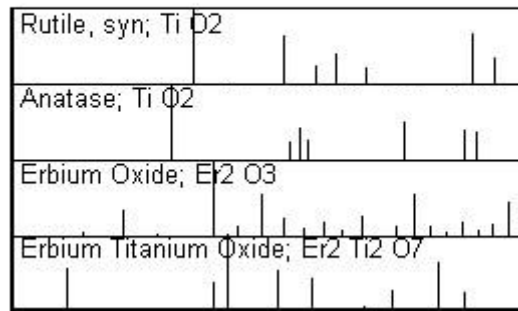
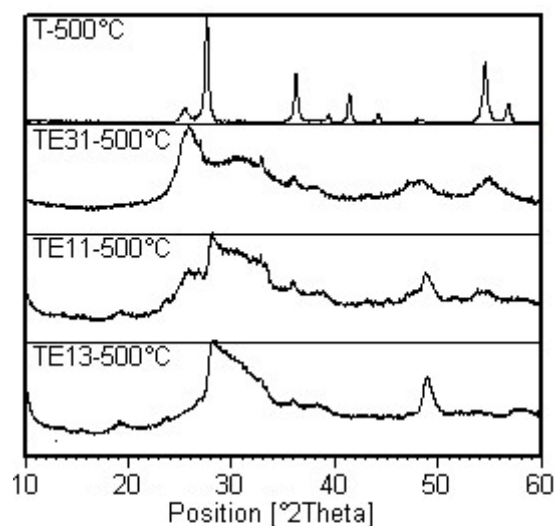
با توجه به دیاگرام فاز  $\text{TiO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$  [۲۰] در رنج دمایی  $1500\text{-}1600^\circ\text{C}$  (شکل ۴)،  $\text{TiO}_2$  در رنج ۰-۳۳ درصد مولی  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  محلول جامد نوع پیروکلر در رنج ۳۳/۳-۵۰ درصد مولی  $\text{Er}_2\text{O}_3$  وجود دارد که به  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  نوع فلوریت که تا ۵۷ درصد مولی  $\text{Er}_2\text{O}_3$  پایدار است تبدیل شده و در نهایت اکسید اربیم در رنج ۱۰۰-۵۷ درصد مولی  $\text{Er}_2\text{O}_3$  تشکیل می‌شود. این دیاگرام فاز به مخلوط کردن  $\text{TiO}_2$  و  $\text{Er}_2\text{O}_3$  خالص و سپس

شکل ۳ الگوی تفرق اشعه ایکس پودرهای T، TE۳۱، TE۱۱ و TE۱۳ آنیل شده در دماهای  $500^\circ\text{C}$ ،  $800^\circ\text{C}$  را نشان می‌دهد. حضور فازهای آناتاز و روتیل برای پودر T تأیید شد و همچنین وجود  $\text{Er}_2\text{O}_3$  با شبکه BCC تشکیل اکسید اربیم را برای پودرهای  $\text{TiO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$  تأیید کرد. توزیع فازهای تعیین شده توسط آنالیز XRD در جدول ۲ خلاصه شده است. پودر دی اکسید تیتانیم خالص آنیل شده در دمای  $500^\circ\text{C}$  مخلوطی از فازهای آناتاز و روتیل را نشان داد، در حالیکه پس از آنیل در دمای  $800^\circ\text{C}$  دارای فاز روتیل خالص بود.

شدیدترین پیک برای آناتاز و روتیل به ترتیب در  $2\theta = 25/3^\circ$  نوع (۱۰۱) [۱۶] و  $2\theta = 27/4^\circ$  نوع (۱۱۰) [۱۷] مشاهده شد. پودرهای  $\text{TiO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$  مخلوطی از فازهای مختلف بسته به دمای عملیات حرارتی و نسبت مولی  $\text{Er}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$  نشان دادند. اکسید اربیم (EO) توسط



ب



الف

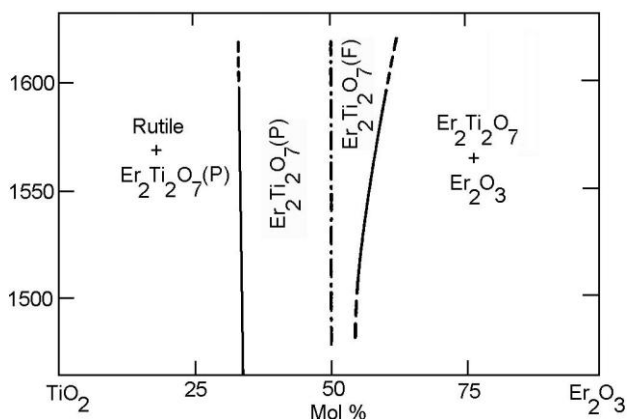
شکل ۳. الگوی XRD پودرهای T، TE۳۱، TE۱۱ و TE۱۳ آنیل شده در (الف)  $500^\circ\text{C}$  و (ب)  $800^\circ\text{C}$  به مدت ۱ ساعت

جدول ۲. توزیع فازهای تعیین شده توسط آنالیز XRD

۸۰۰°C	۵۰۰°C	پودر
R	A+R	T
A+R+ETO	A+ETO	TE <sup>۳۱</sup>
A+R+EO+ETO	A+ETO	TE <sup>۱۱</sup>
EO+ETO+TiO <sub>2</sub>	EO+ETO+TiO <sub>2-x</sub>	TE <sup>۱۳</sup>

A: آاناتاز، R: روتیل، EO: اکسید ارییم و ETO: دی تیتانات ارییم

Mignotte [۲۳] فاز ETO را برای لایه‌های TiO<sub>2</sub>-۱۵mol%Er مشاهده کرد. Strohhofner و همکارانش [۲۴] تشکیل فاز ETO را برای لایه Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> حاوی Er ≥ ۵mol% تهیه شده به روش سل-ژل گزارش کردند.



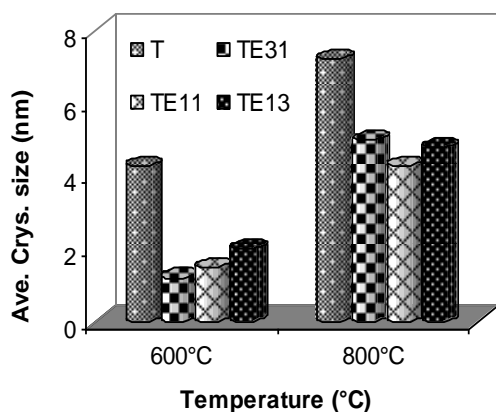
شکل ۴. دیاگرام فاز TiO<sub>2</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: نوع پیروکلر P) Er<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> و F: نوع فلوریت Er<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

همانطور که قبلاً اشاره شد فاز آاناتاز در رنج دمایی ۶۰۰-۳۰۰°C به فاز روتیل تبدیل می‌شود که با افزودن موادی نظیر Nb، Ta، W، La و Zr به TiO<sub>2</sub> استحاله فازی آاناتاز به روتیل و رشد دانه به تأخیر می‌افتد [۲۵]. در شکل ۳- ب می‌توان مشاهده کرد که افزودن Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> نیز استحاله فازی آاناتاز به روتیل را کند می‌کند. علت این امر را می‌توان بدلیل حضور فاز ثانویه اکسید ارییم در کنار فاز آاناتاز اکسید تیتانیم و افزایش انرژی اکتیواسیون استحاله فازی توضیح داد. با توجه به اینکه در کاربرد حسگری گازی فاز آاناتاز بدلیل واکنش پذیری سطحی بیشتر به گاز نسبت به فاز روتیل مورد توجه است، افزودن Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به TiO<sub>2</sub> می‌تواند در بهبود خواص حسگری گازی آن نقش

حرارت دادن بر روی صفحات پلاتینی در دمای ۱۶۰۰-۱۵۰۰°C به مدت ۱۰-۵ ساعت بدست آمده است. ترکیبات فازی پودر TE<sup>۳۱</sup> آنیل شده در دمای ۸۰۰°C در توافق خوبی با این دیاگرام فازی است، زیرا که شامل فازهای آاناتاز، روتیل و EO است. بر خلاف دیاگرام فاز، پودر TE<sup>۱۱</sup> آنیل شده در دمای ۸۰۰°C که حاوی ۵۰ درصد مولی Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> است، مخلوطی از فازهای آاناتاز، روتیل، EO و ETO را نشان داد. بعلاوه پودر TE<sup>۱۳</sup> آنیل شده در دمای ۸۰۰°C مخلوطی از فازهای EO و ETO، Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و Ti<sub>7</sub>O<sub>13</sub> را ارائه داد. توسط پیک‌های آن در ۲θ = ۲۳/۸° (۰۱۲)، ۲θ = ۴۰/۲° (۱۱۳) و ۲θ = ۴۸/۷° (۰۲۴) مشخص شد و فاز Ti<sub>7</sub>O<sub>13</sub> نیز توسط پیک‌های آن در ۲θ = ۱۸/۸° (۱۰۳)، ۲θ = ۳۳/۲° (۰۲۴)، ۲θ = ۳۴/۸° (۲۰۴) تعیین شد. بنابراین در تحقیق حاضر، اکسید ارییم (EO) در رنج ۱۰۰-۵۰ درصد مولی Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> تشکیل شد و افزایش نسبت مولی Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:TiO<sub>2</sub> تا ۷۵:۲۵ موجب تشکیل فازهای تیتانای دارای نواقص اکسیژنی (TiO<sub>2-x</sub>) شد. لذا نتیجه گرفته شد که ترکیب فازی اکسید دوتائی TiO<sub>2</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> بستگی مهمی به روش تهیه و نسبت مولی Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:TiO<sub>2</sub> دارد. فاز ETO قبلاً نیز برای لایه‌های TiO<sub>2</sub> دوپ شده با Er تهیه شده به روش سل-ژل گزارش شدند.

Longlet و همکارانش [۲۱] لایه‌های ETO را با روش سل-ژل با استفاده از تترا ایزو پروپیل ارتوتیتانات و نیترات ارییم با نسبت مساوی از Er و Ti ساختند. Coutier و همکارانش [۲۲] تشکیل فاز ETO را برای لایه TiO<sub>2</sub>-۵at%Er گزارش کردند.

پودر TE11 کوچکترین اندازه کریستالیت (۴/۳nm) را در میان پودرهائی که در دمای ۸۰۰°C آنیل شدند، دارا بود. همانطور که انتظار می‌رفت، اندازه متوسط کریستالیت تمام پودرها با افزایش دمای آنیل، افزایش یافت.



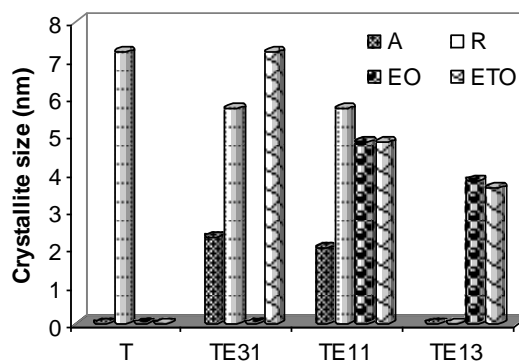
شکل ۶. اثر نسبت مولی  $\text{Er}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$  بر اندازه متوسط کریستالیت پودرهای آنیل شده در دماهای ۶۰۰°C و ۸۰۰°C به مدت ۱ ساعت

#### ۴- آنالیز TEM

شکل ۷ الگوی تفرق منطقه انتخاب شده (SADP) پودر T آنیل شده در دمای ۶۰۰°C و پودر TE31 آنیل شده در دماهای ۶۰۰°C و ۸۰۰°C را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، تمام پودرها یکنواختی خوبی در اندازه ذرات نشان دادند. پس از آنیل کردن در دمای ۶۰۰°C، پودر T کریستالینیتی بالا نشان داد، در حالیکه پودر TE31 کریستالینیتی ضعیف‌تر از پودر T داشت. این نتیجه در توافق خوبی با نتایج آنالیز XRD است. الگوی تفرق الکترون نسبی (تصاویر درونی) جهت گیری تصادفی را برای پودرهای پلی کریستالی را نشان می‌دهد. اندازه متوسط کریستالیت پودر T حدود ۴nm است، در حالیکه اندازه ۱/۵nm و ۴nm برای پودرهای TE31 آنیل شده به ترتیب در دماهای ۶۰۰°C و ۸۰۰°C بدست آمد. فواصل میان صفحه‌ای اندازه‌گیری شده در الگوی تفرق الکترون (تصویر درونی اشکال ۷-الف و ۷-ب) موافق با مقادیر انتظار رفته برای فاز روتیل برای پودر T و فاز آناتاز برای پودر TE31 است.

خوبی داشته باشد. جالب است که کریستالینیتی پودرها با افزودن  $\text{Er}_2\text{O}_3$  کاهش یافت و همچنین با افزایش نسبت مولی  $\text{TiO}_2:\text{Er}_2\text{O}_3$  نیز کاهش بیشتری یافت. این حالت را می‌توان در شکل ۳-ب با تشکیل پیک‌های پهن برای هر فاز مشاهده کرد. بنابراین حضور  $\text{Er}_2\text{O}_3$  نه تنها استحاله فازی آناتاز به روتیل را به تأخیر انداخت، بلکه کریستالیزاسیون را نیز کند کرد. اثر نسبت مولی  $\text{Er}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$  بر اندازه کریستالیت پودرهای آنیل شده در دمای ۸۰۰°C در شکل ۵ ارائه شده است. مشهود است که اندازه کریستالیت هر فاز با افزایش نسبت مولی  $\text{Er}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$  کاهش یافت.

اندازه کریستالیت فازهای ETO و آناتاز آنیل شده در دمای ۱۰۰۰°C گزارش شده توسط Langlet و همکارانش [۲۱] به ترتیب ۳۰nm و ۷۵nm بود. بنابراین، پودرهای  $\text{TiO}_2-\text{Er}_2\text{O}_3$  با اندازه کریستالیت به مراتب کوچکتر با روشی نوین و ساده در این تحقیق تولید شدند.



شکل ۵. اثر نسبت مولی  $\text{Er}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$  بر اندازه کریستالیت پودرهای آنیل شده در ۸۰۰°C به مدت ۱ ساعت

اندازه متوسط کریستالیت پودرهای  $\text{TiO}_2$  خالص و  $\text{TiO}_2-\text{Er}_2\text{O}_3$  آنیل شده در دماهای ۶۰۰°C و ۸۰۰°C در شکل ۶ ارائه شده است. مشهود است که افزودن  $\text{Er}_2\text{O}_3$  رشد کریستال را کند می‌کند، بطوریکه پودرهای  $\text{TiO}_2-\text{Er}_2\text{O}_3$  اندازه کریستالیت کوچکتر از پودر  $\text{TiO}_2$  در تمام دماهای آنیل کردن نشان دادند. از میان تمام پودرهای آنیل شده در دمای ۶۰۰°C، پودر TE31 کوچکترین اندازه کریستالیت (۱/۲nm) داشت، در حالیکه

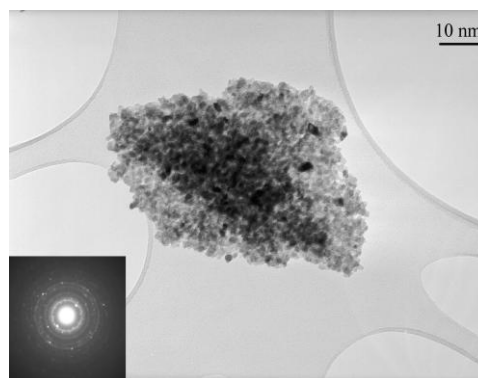
کوچکترین اندازه کریستالیت لایه  $\text{TiO}_2$  دوپ شده با Er با  $20\text{--}30\text{ nm}$  در رنج کریستالیت در رنج  $20\text{--}30\text{ nm}$  پس از آنیل در دمای  $1100^\circ\text{C}$  ساختند.

### ۵- آنالیز SDT

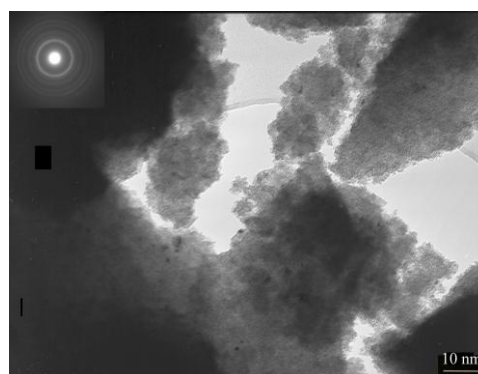
نتایج آنالیز حرارتی پودرهای سنتز شده T و TE11 در شکل ۸ ارائه شده است. پیک گرمزای تشکیل فاز آاناتاز را نمی توان برای پودر T تشخیص داد، زیرا که پیک گرمزای قوی در  $301^\circ\text{C}$  که ناشی از تجزیه مواد آلی است بر آن غلبه کرده است. کاهش وزن پودر T در مرحله، کمتر از  $200^\circ\text{C}$  و رنج دمائی  $200\text{--}500^\circ\text{C}$  رخ می دهد. در مرحله اول (کمتر از  $200^\circ\text{C}$ ) کاهش وزن ناشی از تبخیر آب است. در رنج دمائی  $200\text{--}500^\circ\text{C}$ ، کاهش وزن به تجزیه مواد آلی به کریستالیزاسیون فاز روتیل نسبت داده می شود.

پودر سنتز شده TE11 (شکل ۸-ب) تحت دو پیک گرمزا در دمای کمتر از  $150^\circ\text{C}$  قرار می گیرد. پیک گرمزا در دمای  $206^\circ\text{C}$  به تجزیه کلرید اربیم نسبت داده می شود. تجزیه مواد آلی با واکنشی گرمزا در دمای  $301^\circ\text{C}$  نشان داده شده است. پیکی وسیع و گرمزا در دمای  $795^\circ\text{C}$  به کریستالیزاسیون فازهای EO یا ETO نسبت داده می شود. پیکهایی که مربوط به کریستالیزاسیون فازهای آاناتاز و روتیل است را نمی توان تشخیص داد که بعلت تشکیل تدریجی این دو فاز در ضمن عملیات حرارتی است. کاهش وزن پودر TE11 در چهار مرحله رخ می دهد، کمتر از دمای  $150^\circ\text{C}$ ، رنج دمائی  $150\text{--}206^\circ\text{C}$ ، رنج دمائی  $206\text{--}301^\circ\text{C}$  و رنج دمائی  $301\text{--}795^\circ\text{C}$ . کاهش وزن در مراحل اول و دوم بعنوان نتیجه ای از تبخیر آب و تجزیه کلرید اربیم است. کاهش وزن در مرحله سوم ( $206\text{--}301^\circ\text{C}$ ) به تجزیه بیشتر کلرید اربیم، تجزیه مواد آلی و کریستالیزاسیون فاز آاناتاز  $\text{TiO}_2$  نسبت داده می شود. کاهش وزن در مرحله آخر ( $301\text{--}795^\circ\text{C}$ ) به تجزیه بیشتر مواد آلی و کریستالیزاسیون اکسید اربیم، دی تیتانات اربیم و فاز روتیل  $\text{TiO}_2$  مربوط می شود.

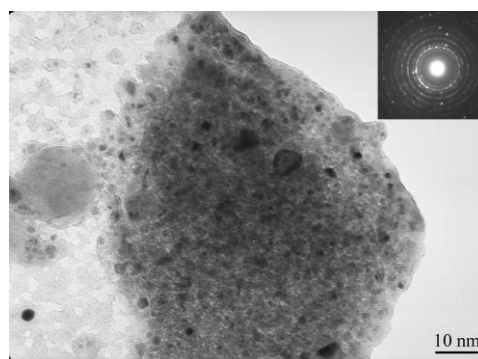
Er با  $\text{TiO}_2$  دوپ شده با Er با  $20\text{--}30\text{ nm}$  پس از آنیل در دمای  $1100^\circ\text{C}$  ساختند. [۲۳] برابر  $60\text{ nm}$  بود. همکارانش [۲۲] Mignotte توسط  $650^\circ\text{C}$  تهیه شده توسط



الف

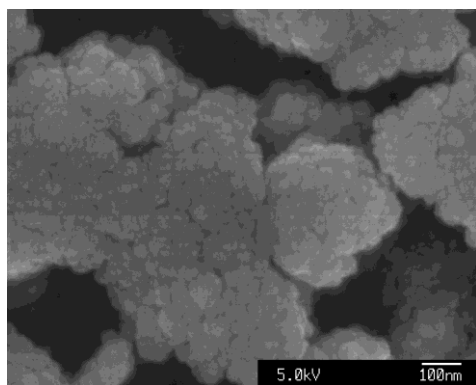


ب

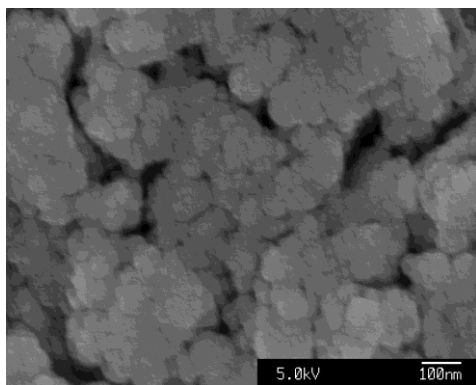


ج

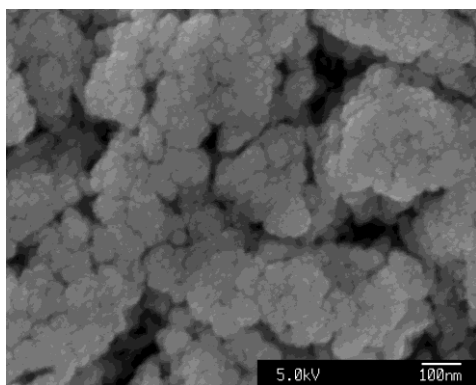
شکل ۷. آنالیز TEM: (الف) تصویر فضای روشن پودر T آنیل شده در دمای  $600^\circ\text{C}$  تصویر درونی حلقه های کاملاً آشکار برخاسته از ساختارهای کریستالی عالی را نشان می دهد. (ب) تصویر فضای تیره پودر TE31 آنیل شده در دمای  $600^\circ\text{C}$  تصویر درونی حلقه های نیمه آشکار برخاسته از ساختار کریستالی ضعیف را نشان می دهد. (ج) تصویر فضای روشن پودر TE31 آنیل شده در دمای  $800^\circ\text{C}$  تصویر درونی حلقه های کاملاً آشکار برخاسته از ساختارهای کریستالی عالی را نشان می دهد



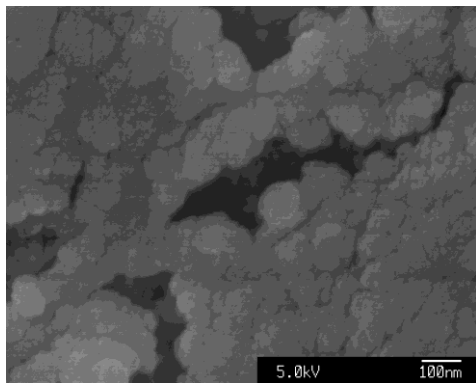
الف



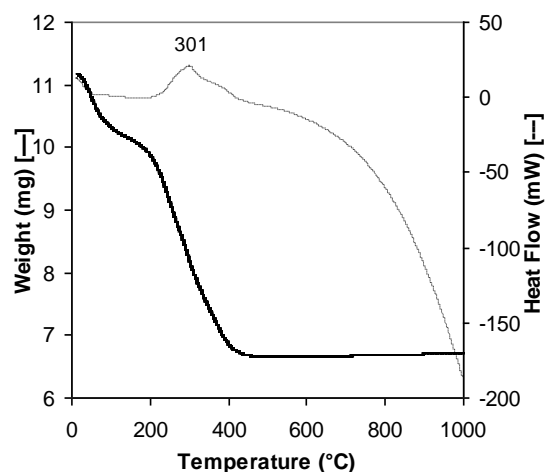
ب



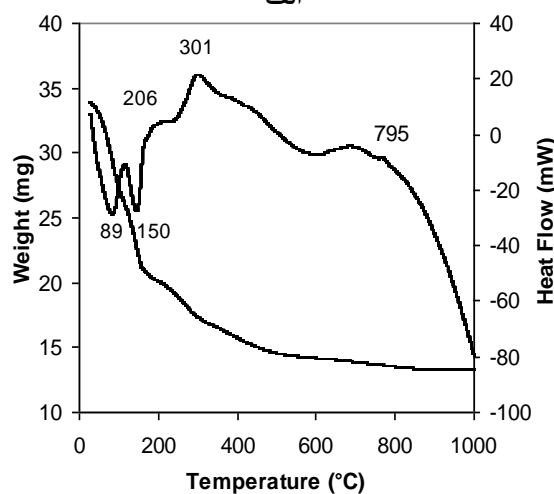
ج



د



الف



ب

شکل ۸. منحنی های SDT پودرهای (الف) T و (ب) TE۱۱

### ۶- آنالیز FE-SEM

تصاویر ریزساختار سطح لایه های آنیل شده  $TiO_2$  خالص و  $TiO_2-Er_2O_3$  در دمای  $600^\circ C$  در شکل ۹ نشان داده شده است. می توان مشاهده کرد که تمام لایه ها حاوی دانه های نانومتری هستند که سطح زیر لایه را پوشانده اند. بعلاوه، ساختارهای مزومتخلخل هم حاصل شد. تصویر سطح لایه  $TiO_2-5at\%Er$  آنیل شده در دمای  $1100^\circ C$ ، تهیه شده توسط Coutier و همکارانش [۲۲]، سطحی زبر حاوی میکرو ترک بود که هیچ نشانی از دانه های کروی نبود. آنها نتیجه گرفتند که لایه حاصله یا آمورف است یا شامل کریستالیت های بسیار کوچک است. اندازه متوسط دانه های تهیه شده در این تحقیق با افزودن  $Er_2O_3$  پس از آنیل در دمای  $600^\circ C$  کاهش یافت که برابر با  $17nm$

شکل ۹. تصاویر FE-SEM لایه های آنیل شده در دمای  $600^\circ C$  به سرعت ۱ ساعت: (الف) T، (ب) TE۳۱، (ج) TE۱۱ و (د) TE۱۳



دهی با سرعت خروج  $1/1 \text{ mm/Sec}$  تحت زاویه خروج  $90^\circ$  درجه ساخته شدند.

#### ۸- آنالیز AFM

شکل ۱۱ توپوگرافی دوبعدی (۲D) و سه بعدی (۳D) لایه‌های T و TE<sub>۱۱</sub> آنیل شده در دمای  $600^\circ\text{C}$  را نشان می‌دهد. تمام لایه‌ها ساختار نانومتخلخل، زیر، همگن با اندازه دانه‌های نانومتری را نشان دادند. تصویر لایه T آنیل شده در دمای  $600^\circ\text{C}$  نشان داد که لایه مورفولوژی ستونی مانند داشت که از دانه‌های کوچک ساخته شده است، در حالیکه لایه های  $\text{TiO}_2 - \text{Er}_2\text{O}_3$  مورفولوژی تپه-دره مانند (شکل ۱۱-ب) داشتند. می‌توان مشاهده کرد که افزودن  $\text{Er}_2\text{O}_3$  به لایه  $\text{TiO}_2$  موجب تشکیل دانه‌های کوچکتر شد. بنابراین، اندازه متوسط دانه‌ها پس از آنیل در دمای  $600^\circ\text{C}$  کاهش یافت.

نتایج اندازه متوسط دانه و مجذور متوسط زبری (rms) لایه‌های آنیل شده در دماهای  $600^\circ\text{C}$  و  $800^\circ\text{C}$  در شکل ۱۲ نشان داده شده است. لایه TE<sub>۳۱</sub> کوچکترین اندازه دانه ( $17 \text{ nm}$ ) و بیشترین زبری ( $49 \text{ nm}$ ) را در میان لایه‌های آنیل شده در دمای  $600^\circ\text{C}$  داشت. پس از آنیل در دمای  $800^\circ\text{C}$ ، اندازه متوسط دانه لایه‌ها با لایه T قابل مقایسه بود ( $32 \text{ nm}$ )، در حالیکه بالاترین زبری ( $34 \text{ nm}$ ) برای لایه TE<sub>۱۱</sub> در این دما بدست آمد. دارا بودن اندازه دانه کوچکتر و زبری سطح بالاتر سیستم‌های دوتایی  $\text{TiO}_2 - \text{Er}_2\text{O}_3$  نوید خواص حسگری گازی بهتر را در مقایسه با سیستم ساده  $\text{TiO}_2$  می‌دهد.

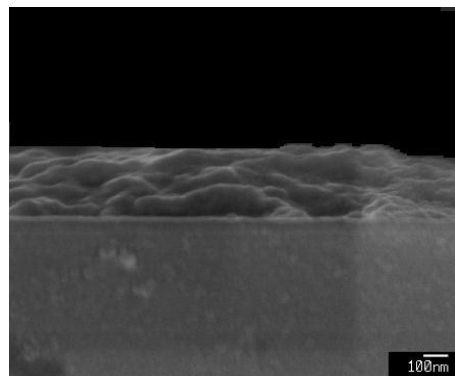
#### ۹- حسگری گاز

آنالیزهای خصوصیات میکرو لایه‌های نازک T، TE<sub>۳۱</sub>، TE<sub>۱۱</sub> و TE<sub>۱۳</sub> نشان داد که آنها دارای جنبه حسگری گازی نویدبخشی هستند. از اینرو شکل ۱۳ پاسخ دینامیکی حسگرهای T، TE<sub>۳۱</sub>، TE<sub>۱۱</sub> و TE<sub>۱۳</sub> آنیل شده در دمای  $600^\circ\text{C}$  به مدت ۱ ساعت را به گازهای CO و NO<sub>۲</sub> در دمای کاری  $200^\circ\text{C}$  و رطوبت نسبی ۳۰ درصد

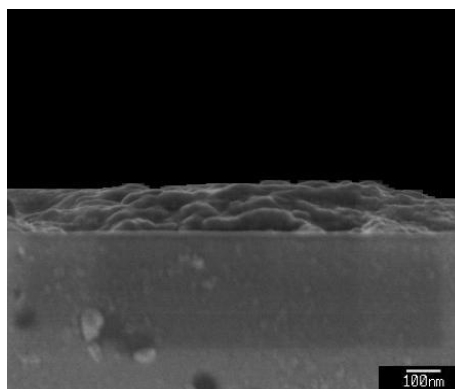
برای TE<sub>۳۱</sub>،  $20 \text{ nm}$  برای TE<sub>۱۱</sub> و  $23 \text{ nm}$  برای TE<sub>۱۳</sub> بود، در مقایسه با لایه T که دارای اندازه متوسط دانه  $26 \text{ nm}$  بود. بنابراین، لایه TE<sub>۳۱</sub> آنیل شده در دمای  $600^\circ\text{C}$  کوچکترین اندازه دانه را در میان تمام لایه‌ها داشت.

#### ۷- ضخامت لایه‌ها

تصاویر FE-SEM سطح مقطع لایه‌های T و TE<sub>۳۱</sub> آنیل شده در دمای  $600^\circ\text{C}$  در شکل ۱۰ ارائه شده است. همگن بودن و نانوساختاری بودن لایه‌های تهیه شده در این تصاویر مشهود است. همچنین کاهش اندازه متوسط دانه در اثر افزودن  $\text{Er}_2\text{O}_3$  به لایه  $\text{TiO}_2$  را می‌توان در این تصاویر مشاهده کرد. همانطور که در این اشکال مشاهده می‌شود، ضخامت لایه TE<sub>۳۱</sub> ( $170 - 120 \text{ nm}$ ) کمتر از ضخامت لایه T ( $280 - 200 \text{ nm}$ ) است. علت این امر کمتر بودن ویسکوزیته سل TE<sub>۳۱</sub> در مقایسه با سل T می‌باشد. از سوی دیگر هر دو لایه در یک سیکل پوشش

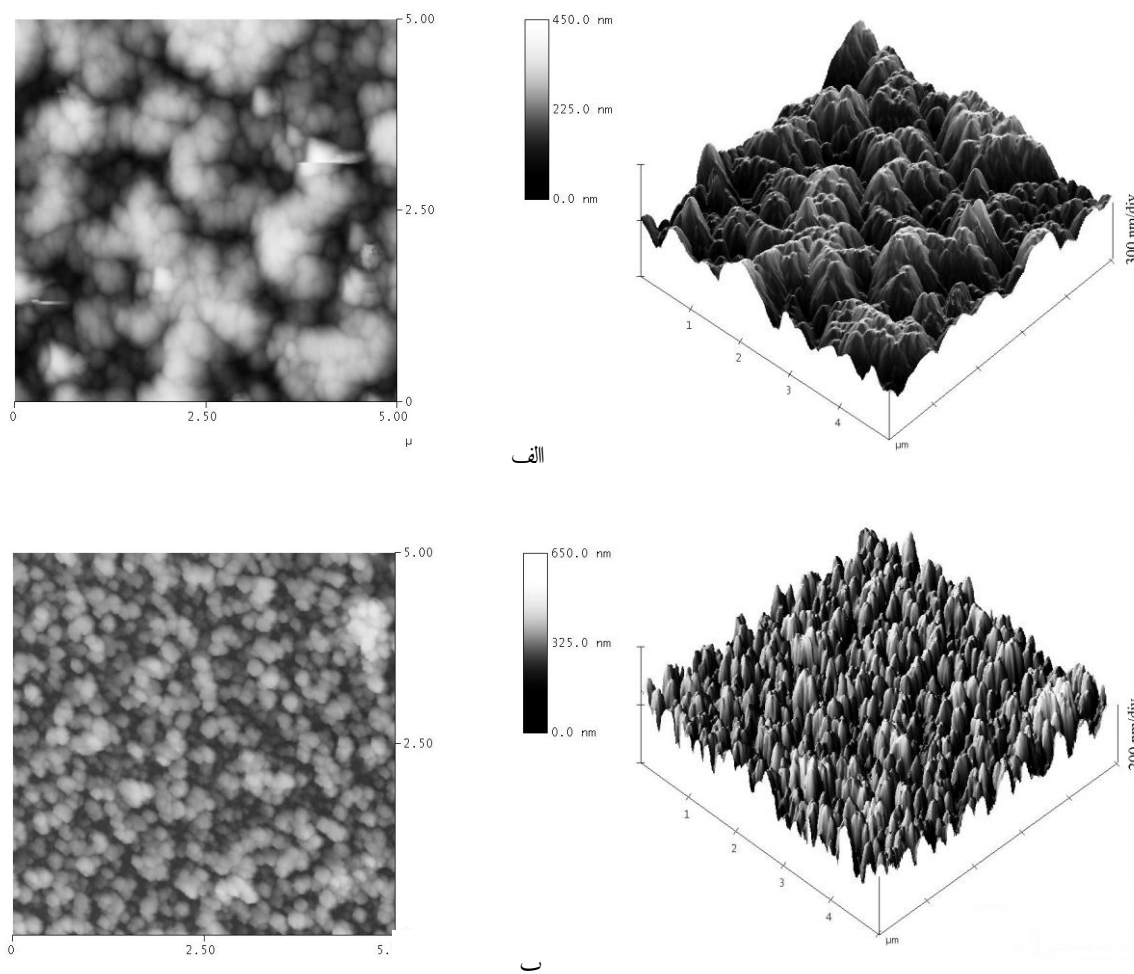


الف



ب

شکل ۱۰. تصاویر FE-SEM سطح مقطع لایه‌های آنیل شده در دمای  $600^\circ\text{C}$  به مدت ۱ ساعت: (الف) T و (ب) TE<sub>۳۱</sub>

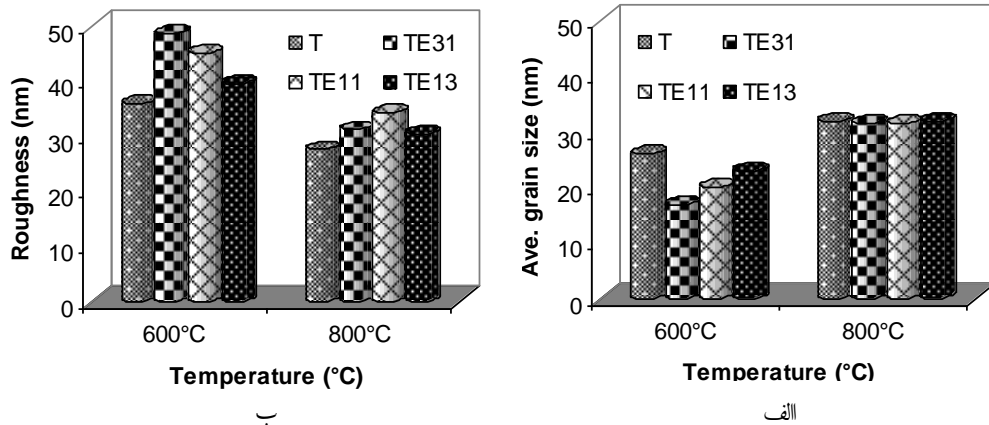


شکل ۱۱. تصاویر AFM لایه‌های آنیل شده در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱ ساعت: (الف) تصویر سطح

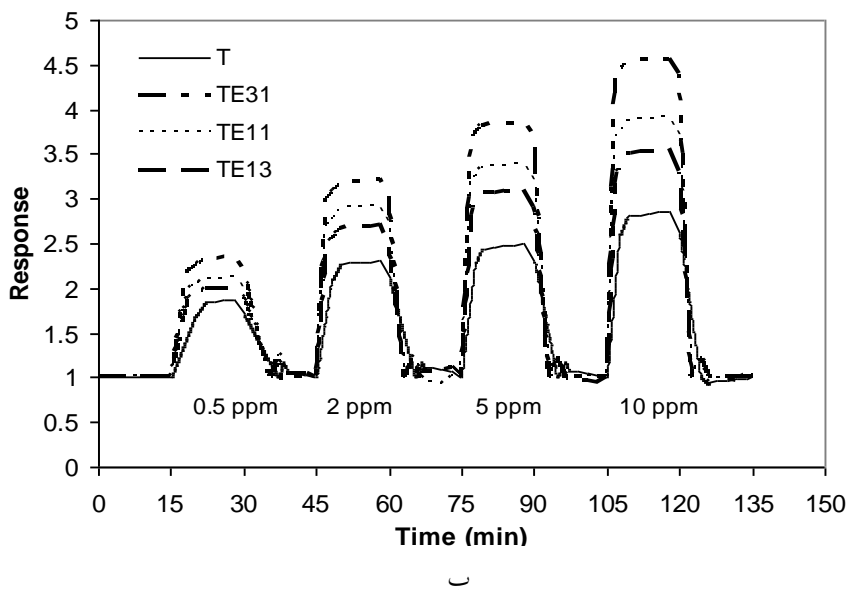
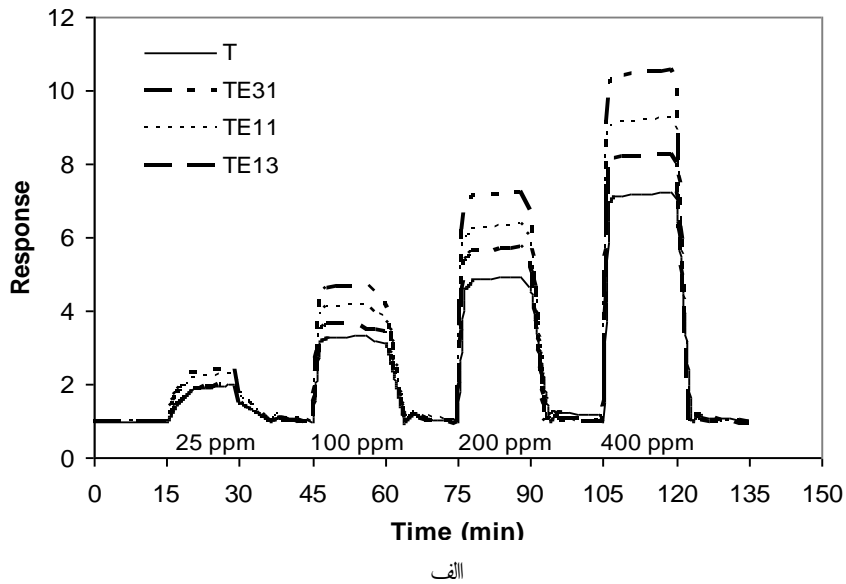
$\text{TiO}_2-\text{Er}_2\text{O}_3$  لایه  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  (ب) تصویر سطح  $\text{TiO}_2-\text{Er}_2\text{O}_3$  لایه  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$

عامل نیز بدلیل واکنش پذیری بیشتر فاز آناتاز نسبت به روتیل موجب بهبود خواص حسگری گازی لایه‌های نازک  $\text{TiO}_2-\text{Er}_2\text{O}_3$  در مقایسه با لایه نازک اکسید ساده  $\text{TiO}_2$  شد. حسگر  $\text{TE}_{31}$  در تمام رنج غلظتی گازهای  $\text{CO}$  و  $\text{NO}_2$  بالاترین بزرگی پاسخ (بعنوان مثال مقدار  $4/4$  به  $100 \text{ ppm}$  گاز  $\text{CO}$  و مقدار  $3/7$  به  $5 \text{ ppm}$  گاز  $\text{NO}_2$ ) را در میان بقیه حسگرها در این دما نشان داد. علت را می‌توان با این حقیقت که لایه نازک  $\text{TE}_{31}$  دارای کوچکترین اندازه متوسط کریستالیت و دانه، بالاترین درصد فازی آناتاز و بیشترین زبری می‌باشد، مربوط دانست. افزایش بزرگی پاسخ تمام حسگرها در اثر افزایش غلظت گازهای  $\text{CO}$  و  $\text{NO}_2$  به دلیل افزایش سرعت واکنش میان

نشانی می‌دهد. تمام حسگرها در این دما پاسخ پایدار، قابل اعتماد و قابل تولید مجددی به گازهای مورد نظر دادند. همانطور که مشاهده می‌شود حسگرهای  $\text{TiO}_2-\text{Er}_2\text{O}_3$  بزرگی پاسخ بالاتری نسبت به حسگر  $\text{TiO}_2$  به هر دو گاز مورد آزمایش نشان دادند. علت این اختلاف را می‌توان به تغییر ریزساختار، مورفولوژی و توپوگرافی لایه نازک  $\text{TiO}_2$  در اثر افزودن  $\text{Er}_2\text{O}_3$  نسبت داد. با افزودن  $\text{Er}_2\text{O}_3$  به لایه نازک  $\text{TiO}_2$  اندازه متوسط کریستالیت‌ها و دانه‌ها کاهش و زبری سطح افزایش یافتند. لذا کسر محلهای انجام واکنش میان گاز- لایه افزایش یافت که نتیجتاً سرعت واکنش و پاسخگری بهبود یافت. همچنین استحاله فازی آناتاز به روتیل در اثر افزودن  $\text{Er}_2\text{O}_3$  به تأخیر افتاد و این



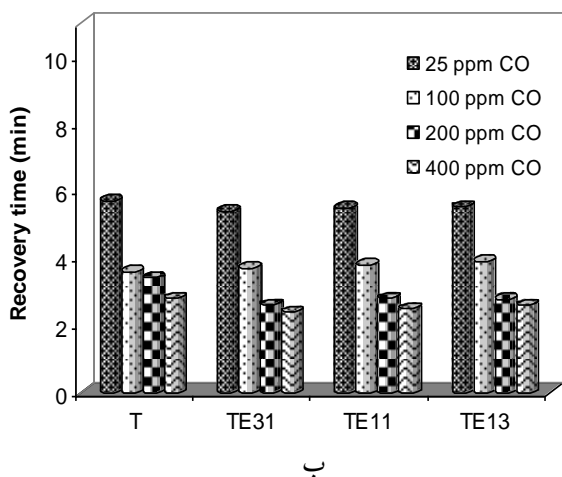
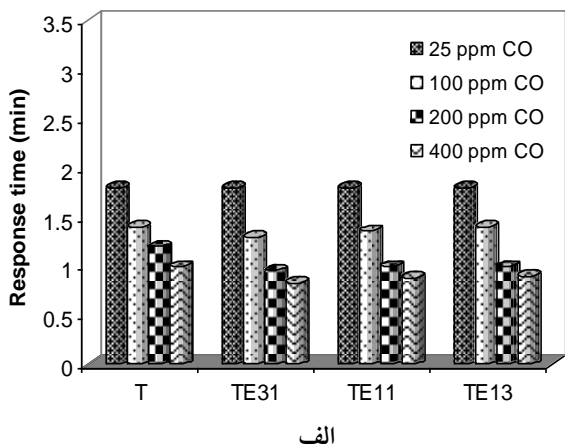
شکل ۱۲. (الف) اندازه متوسط دانه و (ب) مجذور متوسط زبری (rms) لایه‌های حاصله از سطح  $2 \mu m \times 2 \mu m$  به کمک آنالیز AFM



شکل ۱۳. پاسخ الکتریکی لایه‌های نازک  $TiO_2-Er_2O_3$  آئیل شده در دمای  $600^\circ C$  به مدت ۱ ساعت در دمای کاری  $200^\circ C$  و رطوبت

نسبی ۳۰ درصد: (الف) گاز  $CO$   $25-400 ppm$  و (ب) گاز  $NO_2$   $0.5-10 ppm$

آمد. علاوه بر اینکه دمای کاری حسگر نیز به میزان قابل توجهی کاهش یافت که کاربرد اقتصادی آن را مقرون به صرفه می کند.



شکل ۱۴. زمانهای بهینه (الف) پاسخ و (ب) بازیابی در ضمن در معرض قرار دادن حسگرها به غلظت‌های مختلف گاز CO در دمای کاری ۲۰۰°C و رطوبت نسبی ۳۰ درصد

شکل ۱۶ اثر دمای کاری، در رنج ۲۰۰-۵۰۰°C، را برای پاسخ حسگری در ضمن در معرض قرار دادن حسگر TE31 آنیل شده در دمای ۶۰۰°C به ۱۰۰ppm گاز CO و ۵ppm گاز NO<sub>2</sub> تحت رطوبت نسبی ۳۰ درصد نشان می دهد. بزرگی پاسخ این حسگر به هر دو گاز با افزایش دمای کاری در ابتدا افزایش و سپس کاهش یافت. دمای ماکزیم حساسیت این حسگر به گاز CO برابر ۴۰۰°C (با بزرگی ۶/۴) است، در حالیکه این مقدار برای گاز NO<sub>2</sub> برابر ۳۵۰°C (با بزرگی ۵/۲) است. در مقایسه با

لایه- گاز حاصل شد. همچنین زمان پاسخ ( $\tau_{res} = 90$ ) و زمان بازیابی ( $\tau_{rec} = 90$ ) حسگرهای TiO<sub>2</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> نسبت به حسگر TiO<sub>2</sub> به گاز NO<sub>2</sub> بهبود قابل توجهی یافت، در حالیکه زمان‌های پاسخ و بازیابی این حسگرها به غلظت‌های کمتر و مساوی ۱۰۰ppm گاز CO قابل مقایسه با حسگر TiO<sub>2</sub> است و تنها در غلظت‌های بیش از ۱۰۰ppm گاز CO زمان‌های پاسخ و بازیابی کاهش یافت.

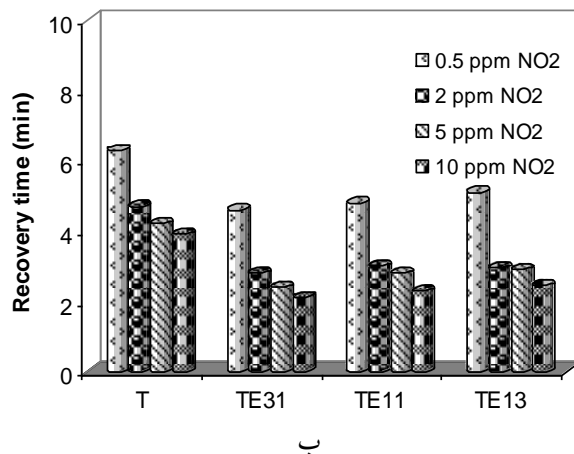
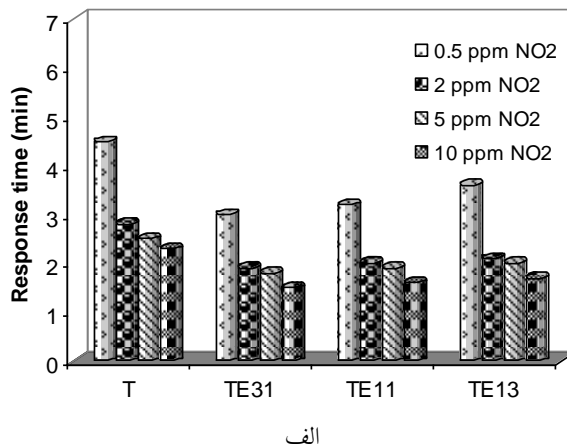
اشکال ۱۴ و ۱۵ زمان‌های پاسخ و بازیابی حسگرهای اشکال ۱۴ و ۱۵ را به ترتیب به غلظت‌های گازهای CO و NO<sub>2</sub> در دمای کاری ۲۰۰°C و رطوبت نسبی ۳۰ درصد نشان می دهد. زمان پاسخ به ۴۰۰ppm گاز CO برای حسگر TiO<sub>2</sub> برابر ۶۰ ثانیه است، در حالیکه برای حسگرهای TiO<sub>2</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ۵۰ ثانیه است. زمان بازیابی به همان غلظت گاز CO برای حسگر TiO<sub>2</sub> حدود ۳ دقیقه است، در حالیکه برای حسگر TiO<sub>2</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> حدود ۲/۵ دقیقه است. بنابراین زمانهای پاسخ و بازیابی به گاز CO به مقدار جزئی با افزودن Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> بهبود یافت. در حالیکه این پارامترها برای حسگر TiO<sub>2</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در مقایسه با حسگر TiO<sub>2</sub> نسبت به گاز NO<sub>2</sub> کاهش قابل توجهی یافت. بعنوان مثال پاسخ به ۵ppm گاز NO<sub>2</sub> به ترتیب ۱/۸، ۱/۹، ۲ دقیقه برای حسگرهای TE31، TE11 و TE13 است، در مقایسه با حسگر TiO<sub>2</sub> که برابر ۲/۵ دقیقه است. زمان بازیابی این حسگرها به همان غلظت گاز NO<sub>2</sub> به ترتیب برابر ۲/۴، ۲/۸ و ۲/۹ دقیقه برای حسگرهای TE31، TE11 و TE13 است، در مقایسه با زمان بازیابی حدود ۴ دقیقه برای حسگر TiO<sub>2</sub>. با توجه به نتایج فوق می توان دریافت که کلیه خواص حسگری گازی NO<sub>2</sub> حسگرهای TiO<sub>2</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به مراتب بهتر از حسگر TiO<sub>2</sub> است. بنابراین پاسخی پایدار، قابل اعتماد و قابل تولید مجدد با بزرگی بالا همراه با زمان‌های پاسخ و بازیابی کم به گاز NO<sub>2</sub> حتی در غلظت‌های پائین (۰/۵ppm) بطور موفقیت آمیزی در اثر افزودن Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به لایه نازک TiO<sub>2</sub> بدست

پدیده را می توان به بالاتر بودن دمای کریستالیزاسیون لایه های نازک  $\text{TiO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$  در مقایسه با لایه نازک  $\text{TiO}_2$  نسبت داد.

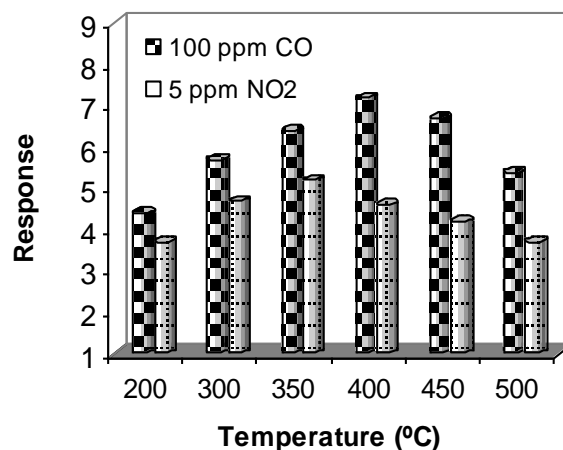
### نتیجه گیری

سل، پودر و لایه نازک اکسید دوتائی  $\text{TiO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$  با نسبت های مولی مختلف این دو ترکیب تهیه شدند. اندازه ذرات سل های تهیه شده کمتر از  $30\text{ nm}$  و پایداری آنها بیش از ۷ ماه بود. آنالیز XRD نشان داد که افزودن  $\text{Er}_2\text{O}_3$  استحاله فازی آناتاز به روتیل را کند می کند. همچنین کریستالینیتی پودرها با افزودن  $\text{Er}_2\text{O}_3$  کاهش یافت. آنالیز TEM تائید نمود که اندازه کریستالیت هر فاز با افزایش نسبت مولی  $\text{Er}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$  کاهش یافت. تصاویر FESEM ریزساختار لایه های آئیل شده را حاوی دانه های کروی نانومتری و مزومتخلخل نشان داد. همچنین ضخامت لایه ها در رنج  $120\text{-}280\text{ nm}$  بود. مشاهده شد حسگرهای  $\text{TiO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$  بزرگی پاسخ بالاتری نسبت به حسگر  $\text{TiO}_2$  به هر دو گاز  $\text{CO}$  و  $\text{NO}_2$  نشان دادند. علت این اختلاف را می توان به تغییر ریزساختار، مورفولوژی و توپوگرافی لایه نازک  $\text{TiO}_2$  در اثر افزودن  $\text{Er}_2\text{O}_3$  نسبت داد. با افزودن  $\text{Er}_2\text{O}_3$  به لایه نازک  $\text{TiO}_2$  اندازه متوسط کریستالیت ها و دانه ها کاهش و زبری سطح افزایش یافتند. همچنین زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگرهای  $\text{TiO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$  نسبت به حسگر  $\text{TiO}_2$  به گاز  $\text{NO}_2$  بهبود قابل توجهی یافت، بزرگی پاسخ این حسگرها به هر دو گاز با افزایش دمای کاری در ابتدا افزایش و سپس کاهش یافت. دمای ماکزیم حساسیت حسگر به گاز  $\text{CO}$  برابر  $400^\circ\text{C}$  بود، در حالیکه این مقدار برای گاز  $\text{NO}_2$  برابر  $350^\circ\text{C}$  اندازه گیری شد.

حسگر  $\text{TiO}_2$  که دمای ماکزیم حساسیت آن به گازهای  $\text{CO}$  و  $\text{NO}_2$  به ترتیب  $350^\circ\text{C}$  و  $300^\circ\text{C}$  بود [۲۶]، این دما برای حسگر  $\text{TiO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$  افزایش یافت. علت این



شکل ۱۵. زمانهای بهینه (الف) پاسخ و (ب) بازیابی حسگرها به غلظت های مختلف گاز  $\text{NO}_2$  در دمای کاری  $200^\circ\text{C}$



شکل ۱۶. اثر دمای کاری بر پاسخ حسگر  $\text{TE}_{31}$  آئیل شده در دمای  $600^\circ\text{C}$  به  $100\text{ ppm CO}$  و  $5\text{ ppm NO}_2$  در رطوبت نسبی ۳۰ درصد

## مراجع

1. N. Bonini, M.C. Carotta, A. Chiorini, V. Guidi, C. Malagu, G. Martinelli, L. Paglialonga and M. Sacerdoti, *Doping of a nanostructured titania thick film: structural and electrical investigations*, Sensors and Actuators B, 68(2000)274-280.
2. M. Keshmiri, M. Mohseni and T. Troczynski, *Development of novel TiO<sub>2</sub> sol-gel-derived composite and its photocatalytic activities for trichloroethylene oxidation*, Applied Catalysis B: Environmental, 53(2004)209-219.
3. R. Fretwell and P. Douglas, *An active, robust and transparent nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub> thin film: preparation, characterisation and the kinetics of photodegradation of model pollutants*, J. Photochem. Photobiol. A: chem, 143(2001) 229-240.
4. V.P.S. Perera, P.V.V. Jayaweera, P.K.D. D.P. Pitigala, P.K.M.B. Andaranayake, G. Hastings, A.G.U. Perera and K. Tennakone, *Construction of a Photovoltaic Device by Deposition of Thin Films of the Conducting Polymer Polythiocyanogen*, Synthetic Metals, 143(2004)283-287.
5. J.X. Liu, D.Z. Yang, F. Shi, Y.J. Cai, *Sol-gel deposited TiO<sub>2</sub> film on NiTi surgical alloy for biocompatibility improvement*, Thin Solid Films, 429(2003)225-230.
6. Zheng, L., Xu, M., Xu, T., *TiO<sub>2-x</sub> Thin Films as Oxygen Sensor*, Sensors and Actuators B, 66(2000)28-30.
7. I. Hayakawa, Y. Iwamoto, K. Kikuta and S. Hirano, *Gas sensing properties of platinum dispersed-TiO<sub>2</sub> thin film derived from precursor*, Sensors and Actuators B, 62 (2000)55-60.
8. K. Galatsis, Y.X. Li, W. Wlodarski, E. Comini, G. Faglia and G. Sberveglieri, *Semiconductor MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> thin film gas sensors*, Sensors and Actuators B, 77(2001) 472-477.
9. A. Trinchì, Y.X. Li, W. Wlodarski, S. Kaciulis, L. Pandolfi, S. Viticoli, E. Comini and G. Sberveglieri, *Investigation of sol-gel prepared CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> thin films for oxygen gas sensing*, Sensors and Actuators B, 95 (2003)145-150.
10. H. Yang, D. Zhang and L. Wang, *Synthesis and characterization of tungsten oxidizedoped Titania nanocrystallites*, Sensors and Actuators B, 57(2002)674-678.
11. Y. Li, W. Wlodarski, K. Galatsis, S. H. Moslih, J. Cole, S. Russo and N. Rockelmann, *Gas sensing properties of p-type semiconducting Cr-doped TiO<sub>2</sub> thin films*, Sensors and Actuators B, 83(2002) 160-163.
12. S. Zhuiykov, W. Wlodarski and Y. Li, *Nanocrystalline V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> thin films for oxygen sensing prepared by sol-gel process*, Sensors and Actuators B, 77(2001)484-490.
13. Y. Anno, T. Maekawa, J. Tamaki, Y. Asano, K. Hayashi, N. Miura and N. Yamazoe, *Zinc-oxide-based semiconductor sensors for detecting acetone and capronaldehyde in the vapour of consommé soup*, Sensors and Actuators B, 25(1995)623-627.
14. M.R. Mohammadi, M.C. Cordero-Cabrera, M. Ghorbani, D.J. Fray, *Synthesis of high surface area nanocrystalline anatase-TiO<sub>2</sub> powders derived from particulate sol-gel route by tailoring processing parameters*, Journal of Sol-gel Science and Technology, 40(2006)15-23.
15. B.D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc, London, 1978.
16. JCPDS PDF-2 pattern, 71-1167.
17. JCPDS PDF-2 pattern, 65-0192.
18. JCPDS PDF-2 77-0777.
19. JCPDS PDF-2 73-1700.
20. E.M. Levin and H.F. McMurdie, *Phase diagrams for ceramists*, 126-127, 1969, U.S.A, The American Ceramic Society.
21. M. Langlet, C. Coutier, J. Fick, M. Audier, W. Meffre, B. Jacquier and R. Rimet, *Sol-gel thin film deposition and characterization of a new optically active compound: Er<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>*, Optical Materials, 16(2001)463-473.
22. C. Coutier, W. Meffre, P. Jenouvrier, J. Fick, M. Audier, R. Rimet, B. Jacquier and M. Langlet, *The effects of phosphorus on the crystallisation and photoluminescence behaviour of aerosol-gel deposited SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films*, Thin Solid Films, 392 (2001)40-49.

23. C. Mignotte, *Structural characterization for Er<sup>3+</sup> doped oxide materials potentially useful as optical devices*, Applied Surface Science, 226(2004)355-370.
24. C. Strohhofer, J. Fick, H.C. Vasconcelos and R.M. Almeida, *Active optical properties of Er-containing crystallites in sol-gel derived glass films*, Journal of Non-Crystalline Solids, 226(1998)182-191.
25. A.M. Ruiz, J. Arbiol, A. Cornet, K. Shimano, J.R. Morante and N. Yamazoe, *HRTEM / EELS Analysis, Structural characterization and sensor performances of hydrothermal Nano-TiO<sub>2</sub>*, Materials Research Society, 828(2005)A4.10.1-A4.10.6.
26. M.R. Mohammadi, M.C. Cordero-Cabrera and D.J. Fray, *Sensor performance of nanostructured TiO<sub>2</sub> thin films derived from particulate sol-gel route and polymeric fugitive agents*, sens. actuators B: Chem, 124 (2007)74-83.