

دراسة الخصائص التحسسية لأفلام رقيقة من أكسيد التنغستن تجاه بخار البروبانول

¹مياده حبوس

الملخص

حُضِرَت ثلاثة أفلام رقيقة من أكسيد التنغستن (WO_3) باستخدام تقنية الترسيب الفيزيائي للبخر (Physical Vapor Deposition, PVD)، وذلك باستعمال مسحوق أكسيد التنغستن بوصفه مادة المصدر، ويسماكات بلغت (998.7، 1620، 2240) نانومتر، حيث رُسِبَت الأفلام على ركائز زجاجية ضمن شروط محددة من الضغط ودرجة الحرارة. دُرِسَت خصائص التيار-الجهد (V-I) لهذه الأفلام، كما حُسِبَت حساسيتها تجاه بخار البروبانول بتركيز 100 جزء في المليون (100ppm)، ضمن مجال من درجات الحرارة تراوح بين 50 و350 درجة مئوية. وأُجريت مقارنة بين الأفلام عند درجة حرارة تشغيل بلغت 250 درجة مئوية، وأظهرت النتائج أن الفلم ذي السماكة 1620 نانومتر سجل أعلى حساسية وأكبر استجابة تجاه بخار البروبانول. كما قورنت حساسية الفلم الرقيق ذي السماكة 1620 نانومتر، المحضّر باستخدام تقنية التبخير الحراري، مع حساسية فلم سميك محضّر بطريقة الطلاء الكيميائي، بلغ حجم حبيباته 72.19 نانومتر، تجاه بخار البروبانول. وأظهرت المقارنة أن الفلم السميك المحضّر بطريقة الطلاء الكيميائي، وبحجم حبيبي مقداره 72.19 نانومتر، سجل حساسية أعلى مقارنةً بالفلم الرقيق المحضّر بالتبخير الحراري.

الكلمات المفتاحية:

أكسيد التنغستن WO_3 ، بخار البروبانول، الخصائص التحسسية، الأفلام الرقيقة.

¹مشرف على الأعمال، قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة حمص

Studying the Sensing Properties of Thin Films Tungsten Oxide Towards Propanol Vapor

MAYADA HBOUS²

Abstract

Three thin films were prepared by PVD (Physical Vapor Deposition) starting from WO₃ powder with thicknesses (998.7, 1620, 2240nm) respectively on glass substrates under limited thermal and pressure conditions, we have studied their I-V characteristics and calculated the sensitivity for 100 ppm of propanol vapor adsorption (The temperature of the films have been changed from 50°C to 350°C). A comparison among them was achieved at 250°C as an operating degree and found that WO₃ (1620 nm) has more sensitivity and has more power to adsorb for propanol vapor on it, then we have compared sensitivity of the thin film with a thickness 1620nm which prepared by thermal evaporation with sensitivity of the thick film with a particle (72.19nm) which prepared by chemical painting towards propanol vapor, and found the sensitivity of the thick film with a particle (72.19)nm which prepared by chemical painting is the highest.

Keywords:

Tungsten Oxide WO₃, Propanol Vapor, Sensing Properties, Thin Films.

² Supervisor, Department of Physics, Faculty of Science, University
Homs

1. المقدمة:

1.1. الحساسات النانوية للحالة الصلبة وتقنية النانو:

تدرس تقنية النانو الجزيئات والمركبات التي لا يتجاوز حجم حبيباتها ١٠٠ نانومتر، وتتميز بدقة عالية في إنتاج هذه المواد وفي تفاعلاتها الداخلية لتوجيه هذه الجزيئات نحو الحصول على الخصائص المطلوبة.

تحتل تقنية النانو بأهمية بالغة باعتبارها من أنظف التقنيات المستخدمة في الإنتاج، مما يساهم في تقليل النفايات الصناعية والتلوث، ورفع كفاءة الصناعات الإلكترونية والزراعية والطبية ومعالجة المياه والبيئة [1][2].

تعتبر أجهزة استشعار الغاز من أفضل مخرجات تكنولوجيا النانو، وخاصة تلك المصنوعة من أكسيد المعادن [3،4]، وذلك لتمتعها بالحساسية العالية، والمرونة الكيميائية الجيدة، والتكلفة المنخفضة، والحجم الصغير، وانخفاض استهلاك الطاقة، وانخفاض حد الكشف (بضع أجزاء في المليون)، والاستقرار، بالإضافة إلى إمكانية تصنيعها للكشف عن أكثر من غاز واحد في نفس الوقت [5]، لذلك، نجد أنه من المهم دراسة أجهزة الاستشعار وخصائصها الحساسة للأبخرة العضوية، وهو أمر بالغ الأهمية في العديد من المجالات الصناعية [6].

1.2. الأفلام الرقيقة:

تُعتبر الأفلام الرقيقة من أهم التقنيات في القرن العشرين، إذ تُستخدم هذه التقنية لتحضير ودراسة المواد على المستوى الميكروي أو حتى النانوي، مع الحد من التأثيرات الناتجة عن عيوب البلورات أو المساحة السطحية الهائلة للمواد الصلبة، إلخ. إضافةً إلى ذلك، تتميز الأفلام الرقيقة بانخفاض تكلفتها، وملاءمتها للبيئة، وصغر حجمها، مما ساهم في انتشارها السريع في الصناعات الكهروضوئية والإلكترونية. ومع مرور الوقت، ازداد الاهتمام بالأفلام الرقيقة، لا سيما في مجال أشباه الموصلات، في العديد من التطبيقات التقنية والصناعية، مثل: الحماية من التآكل، والمرشحات البصرية، والطلاءات المضادة للانعكاس، والخلايا الشمسية، والطبقات المقاومة للخدش، وأجهزة الاستشعار [7].

1.3. تعريف الحساسات الغازية:

هي أجهزة استشعار تستخدم للكشف عن وجود غاز معين أو قياس تركيزه في الوسط المحيط، وذلك من خلال تحويل التفاعل بين الغاز ومادة الحساس إلى إشارة كهربائية يمكن قياسها وتحليلها. وتعد الحساسات الغازية من الأدوات المهمة في المجالات الصناعية والبيئية والطبية لأنها تساعد على رصد الغازات والابخرة بدقة وتحسين السلامة وجودة المراقبة.

1.4. مبدأ عمل أجهزة الاستشعار:

يعتمد مبدأ عمل أجهزة الاستشعار على تغير المقاومة الكهربائية لأكسيد المعدن عند تعرضه لجزيئات غاز ملوثة [8، 9]. ويحدث هذا التغير بسبب تفاعلات الامتزاز والتحلل الفيزيائية أو الكيميائية على سطح مادة الاستشعار، مما يحدث تغيراً فيزيائياً فريداً يمكن رصده من خلال سلسلة من المبادئ مثل الموصلية والاستقطاب الكهربائي، إلخ.

1.5. بارامترات أداء الحساس:

(a) الحساسية (Sensitivity): هي النسبة بين مقاومة مادة الحساس بوجود الهواء وبين مقاومة مادة الحساس بوجود الغاز أي Ra/Rg مع العلم أن كلاً من Ra و Rg لها علاقة كبيرة مع التفاعلات 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.

(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 لعودة إشارة الخرج إلى قيمتها الأساسية بعد إزالة الغاز.

(d) حد الكشف (LOD, limit of Detection): هو أدنى تركيز من الغاز يمكن عنده لجهاز الاستشعار ان يميز بوضوح بين الاستجابة الناتجة عن وجود الغاز وإشارة الخلفية، ضمن شروط قياس محددة.

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

(f) عمر الحساس (Sensor Lifespan): هو أطول فترة زمنية يحافظ فيها الحساس على استقراره وحسن أداء عمله (يحافظ فيها على الحساسية، زمن الاستجابة وغيرها من البارامترات) [10].

1.6. الدراسة المرجعية:

استخدم الباحثون هذا الأكسيد في الكثير من التطبيقات الصناعية بما فيها الحساسات الغازية ففي عام 1995: أشار H.Meixner et al إلى أن أكاسيد المعادن نصف الناقلة ولاسيما أكسيد التنغستين تكون ناجحة عند تصنيعها كحساسات غازية وذلك لسهولة تصنيعها كأغشية رقيقة بعدة طرائق [11,29].

وفي عام 2008: قام S. Vallejos et al بتحضير أغشية من أكسيد التنغستين وذلك بالترسيب بواسطة Interruptions By Rf Sputtering على ركائز من السليكون، وسمحت طريقة الترسيب المهبطي ذات التقطعات المتعددة بنقصان حجم الحبيبة في أغشية WO_3 المحضرة، وتبين أن حساسية الأغشية WO_3 المحضرة بالترسيب بثلاثة انقطاعات بوجود الغازات المؤكسدة أعلى من حساسية الأغشية المحضرة بدون انقطاعات [12,28].

في عام 2010: أشار Deliang Chen et al إلى استخدامات الحساسات الغازية المصنعة من أكاسيد المعادن نصف الناقلة في الصناعة وفي تطبيقات متعلقة بالبيئة لذلك استخدموا أكسيد التنغستين كصفائح نانوية ذات بعد ثنائي في صناعة الحساسات الخاصة بالكحول وتوصلوا إلى أن هذه الحساسات هي حساسة للغاية للكحولات في مجال درجات الحرارة من $260^{\circ}C$ وحتى $360^{\circ}C$ وكانت قيم الحساسية حوالي 70 من أجل 200ppm من الإيثانول، وحوالي 75 من أجل 200ppm إيزوبروبانول وحوالي 33 من أجل 300ppm ميثانول، وكانت أزمنة الاستجابة والاسترجاع أقل من 15s من أجل كل أنواع الكحول المجربة وأشاروا إلى وجود علاقة خطية بين استجابة الصفائح النانوية من أكسيد التنغستين وتركيز الكحول في حين أن الحبيبات النانوية من أكسيد التنغستين لم تُبد هذه العلاقة [13,30].

في عام 2019 : قام كل من Agarwal & Agarwal و Sachdeva بإجراء مقارنة بين أغشية رقيقة من أكسيد التنغستين وأكاسيد أخرى للكشف عن الأسيتون، وأظهرت النتائج ان الخصائص التحسسية تتأثر بنوع الغشاء ودرجة حرارة التشغيل [14].

في عام 2022: درس Singh و Yadav و Gupta تأثير الابعاد النانوية لأكسيد التنغستن على كفاءة التحسس وتبين أن البنى منخفضة الأبعاد تعطي حساسية أفضل [15].
في عام 2022 قام Jebur بتصنيع حساس غازي من أغشية رقيقة من أكسيد التنغستن النانوية واختبارها في تطبيقات مصافي النفط تجاه بعض الغازات السامة وتبين إنها تمتلك حساسية جيدة وأداء واعد في مجال التحسس الغازي [16].

2. هدف البحث:

يهدف البحث بشكل مباشر إلى:

* دراسة تأثير السماكة على الخصائص الكهربائية والتحسسية لأفلام WO3 الرقيقة المحضرة بتقنية PVD.

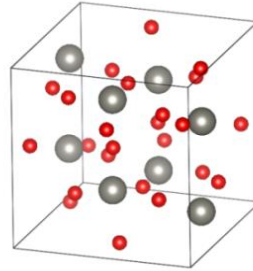
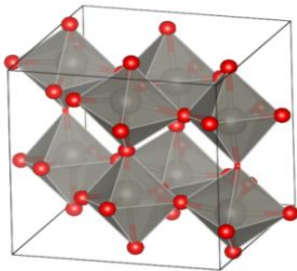
* المقارنة المعيارية بين نمطين من الحساسات: الأفلام الرقيقة (المحضرة بالتبخير الحراري) والأفلام السميكة النانوية (المحضرة بالطلاء الكيميائي) لتحديد البنية الأفضل أداءً تجاه اتجار البروبانول.

3. المواد والأجهزة المستخدمة وطرائق البحث:

3.1. المواد المستخدمة:

—أكسيد التنغستن (WO3):

أكسيد التنغستن مادة صفراء وهو ثابت لا يتفكك بالحرارة كما لا يتفاعل مع الحموض إلا بصعوبة غير أنه ينحل جيداً في القلويات مشكلاً التنغستات [17].



الشكل (1): البنية البلورية لأكسيد التنغستين.

تتميز الأغشية الرقيقة من أكسيد التنغستين (WO_3) بخصائص فيزيائية وكيميائية مميزة، مما جعلها مناسبة للعديد من التطبيقات، ولا سيما استخدامها محفزات في تفاعلات الأكسدة والاختزال، وفي الأجهزة الضوئية وأجهزة استشعار الغازات. وقد أظهرت أجهزة الاستشعار المعتمدة على أكسيد التنغستين كفاءة في الكشف عن عدد من الغازات، من أبرزها ثاني أكسيد النيتروجين (NO_2) والأمونيا (NH_3) وكبريتيد الهيدروجين (H_2S). وقد حظيت أغشية أكسيد التنغستين باهتمام بحثي واسع في مجال استشعار الغازات، ويُعزى ذلك بصورة أساسية إلى عاملين مهمين:

1. القدرة على الكشف عن الغازات: تتميز أجهزة الاستشعار الغازية بإمكانية الكشف عن المركبات والغازات الموجودة في الوسط المحيط، مما يجعلها مناسبة لتطبيقات المراقبة والكشف عن الملوثات الغازية.
2. تأثير الخصائص الفيزيائية والكيميائية بظروف التحضير: تتأثر خصائص أغشية أكسيد التنغستين الرقيقة بالبنية البلورية والمورفولوجية للفيلم، والتي ترتبط بصورة مباشرة بظروف تحضيره، الأمر الذي ينعكس على خصائصه الكهربائية واستجابته للغازات [18].

وبوجه عام، ترتبط الخصائص التحسسية لمركب أكسيد التنغستين (WO_3) بطبيعته البنيوية والكيميائية، ومن أهم العوامل المؤثرة فيها:

1. يمتلك مركب WO_3 بنيةً بلورية مميزة تُصنّف ضمن بني الأكاسيد ذات الصيغة العامة ABO_3 ، مع بقاء الموقع A شاغراً.
2. يُعد WO_3 من الأكاسيد القابلة لفقد الأكسجين من بنيتها البلورية، مما يؤدي إلى تكوّن عيوب وفجوات أكسجينية ترتبط بخصائصه الكهربائية والتحسسية [19].

-البرويانول (C_3H_7OH):

مركب هيدروكربوني ينتمي إلى الكحوليات غير قابل للامتزاج بالماء له الصيغة الكيميائية C_3H_7OH يُستخدم البروبانول كمادة مذيبية في الصناعات الدوائية ويُستخدم كوقود لكونه أقل ضرراً بالبيئة عن البنزين [20,21].

الجدول (1): الصفات الفيزيائية للغاز الهدف.

نقطة الغليان	نقطة الانصهار	الكثافة	الكتلة الجزيئية	الصيغة
97.98°C (760mmHg)	-126°C	0.803g/cm ³ (T=25°C)	60.01g/mol	C ₃ H ₇ OH

3.2. الأجهزة المستخدمة:

-جهاز طحن بالكرات عالية الطاقة HEBM:



الشكل (2): إحدى نماذج مطاحن الكرات عالية الطاقة (HEBM) المطحنة الكواكبية متغيرة السرعة.

-جهاز القياسات الكهربائية (المنحنيات المميزة تيار-جهد):

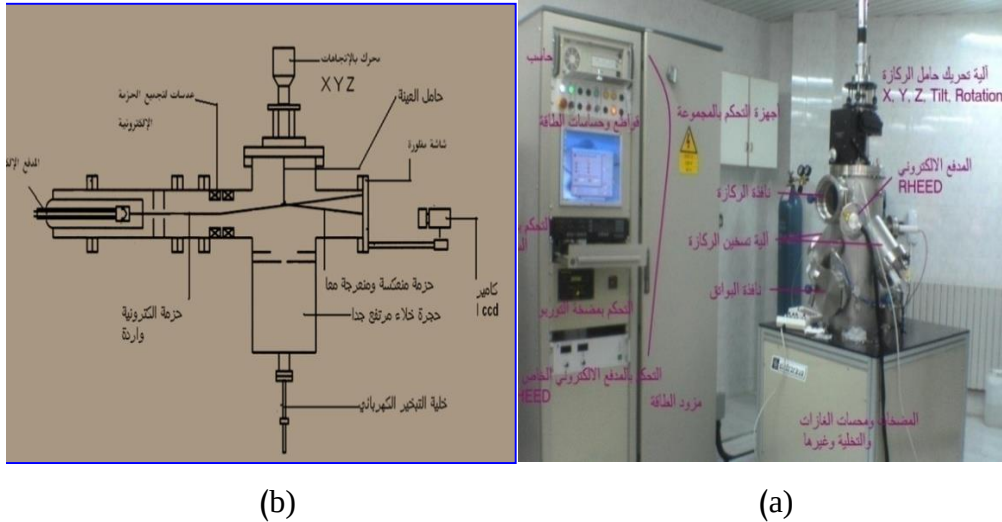


الشكل (3): صورة عامة لجهاز قياس المنحنيات المميزة (I-V) .

الجدول (2) بارامترات جهاز KEITHLEY 237 المطبقة عند دراسة المميزات 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

-جهاز الترسيب الحراري (Thermal Deposition):



الشكل (4): (a) صورة لجهاز الترسيب الحراري، (b) مخطط تفصيلي لجهاز الترسيب الحراري.

3.3. تحضير الأفلام الرقيقة بتقنية الترسيب الفيزيائي للبخر (PVD):

تم تحضير ثلاثة أنواع من الأفلام الرقيقة بتقنية الترسيب الفيزيائي للبخر (PVD) (شركة إلتروفا، إيطاليا) الموجود بهيئة الطاقة الذرية بدمشق بسماكات 1620، 998.7، و2240 نانومتر على التوالي وهي السماكات الفعلية للعينات التي تم تحضيرها. ولتحقيق ذلك، وُضعت ركيزة زجاجية نظيفة في مكانها المخصص داخل الجهاز، ثم فُرغت الحجرة من الهواء إلى ضغط 5×10^{-4} ملي بار، ثم بُخِّرَت المادة للحصول على السماكة المطلوبة. يوضح الجدول 1 السماكات وشروط التحضير.

الجدول (3): شروط تحضير الأفلام الرقيقة (1620، 998.7، 2240 نانومتر)

معدل التبخير	الضغط داخل الحجرة	حرارة الفلم أثناء التبخير	طريقة الترسيب	المادة المصدر
32 A°/sec	4-10×5 mbar	400°C	تبخير حراري	بودرة أكسيد (النتغستن)

اخترنا معدل تبخر 32 درجة مئوية/ثانية كسرعة مناسبة، ودرجة حرارة 400 درجة مئوية للركيزة المراد ترسيبها، وذلك لتجنب أي عوامل أخرى قد تُسبب مشاكل في الأفلام المُحضرة.

3.4. تحضير مساحيق أكسيد النتغستن النانوية:

حُضِرَت المساحيق النانوية الخاصة بالحساسات الغازية باستخدام طرائق متعددة، متضمنة أسلوب التغطيس الهلامي والترسيب الكيميائي المختلط والتفكك المعدني العضوي، بالإضافة لهذه الطرائق يُعتبر الطحن بالكرات عالية الطاقة أحد أهم الطرائق الفعّالة في تحضير المواد بالأبعاد النانوية المستخدمة في تطبيقات الحساسات الغازية. وفي دراستنا هذه تم تحضير المساحيق النانوية باستخدام مطحنة الكرات عالية الطاقة التي تعتمد على مبدأ تنشيط التفاعلات الصلبة ميكانيكياً حيث من المتوقع أن يتغير البعد الوسطي للحجم البلوري والحبيبي لمساحيق المواد بشكل ملحوظ خلال الطحن. وفي دراستنا تم تحضير المساحيق النانوية باستخدام مطحنة الكرات عالية الطاقة. حيث طُحنت مساحيق أكسيد النتغستن (WO_3) بواسطة نظام (Activator 2S، روسيا) لمدة تتراوح من ساعة إلى 18 ساعة، بزيادة قدرها 3 ساعات بين كل طحن [22] كما تم استخدام جهاز انعراج الشع السينية (XRD) للتأكد من تغير البنية البلورية للمساحيق المحضرة خلال عملية الطحن كما تم حساب الحجم الحبيبي باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM).

الجدول (4): شروط عمل مطحنة الكرات عالية الطاقة.

سرعة القرص [rpm]	سرعة الحجرة [rpm]	أقطار كرات الطحن [mm]	حجم الحجرة [ml]	نسبة وزن الكرات إلى المسحوق	نوع مادة الحجرة والكرات	المادة الأولية
640	320	10	80	1:20	كربيد النتغستن	WO_3 ,

3.5. تحضير الأفلام السميكة من مسحوق أكسيد النتغستن النانوي:

تم تحضير هذه الأفلام باستخدام طريقة الطلاء الكيميائي، والتي مراحلها على النحو التالي:
أولاً- تنظيف الركائز الزجاجية:

قبل تحضير الأغشية من مساحيق الأكاسيد المعدنية المستخدمة يجب تحضير الركائز وتنظيفها. تُقسّم إجراءات التنظيف إلى: تنظيف حامضي، تنظيف قلوي، والتنظيف الجاف. حيث يتضمن كل من التنظيف الحمضي والقلوي تنظيفاً سائلاً مع ملاحظة إن إزالة الجزيئات الملوثة قد تقوم في نفس الوقت بتنشيط سطحي، أما التنظيف الجاف فله تأثير كبير في إزالة الملوث دون تنشيط للسطوح.

تم تنظيف الشرائح الزجاجية المستخدمة في هذه الدراسة على النحو التالي:

- (a) وضع الشرائح الزجاجية في جهاز الأمواج فوق الصوتية في محلول منظف عادي.
- (b) وضع الشرائح الزجاجية في محلول 1M HCL لمدة 15 دقيقة.
- (c) نقل الشرائح إلى حوض فيه ماء نقي للشطف وإزالة آثار الحمض المتعلقة به لمدة 20 دقيقة.
- (d) تجفيف الشرائح الزجاجية بوساطة ورق تنشيف خاص بغية عدم ترك أي آثار للغبار على الشريحة. [23].

ثانياً- تثبيت الأقطاب الكهربائية:

بعد الانتهاء من تنظيف الركائز نقوم بتثبيت الأقطاب الكهربائية المخصصة لإجراء القياسات الكهربائية ويتم ذلك بخلط معجون الفضة مع اللاصق المرفق به ووضعه على الركيزة بعد ذلك نضع القطب الكهربائي فوقه (وهو سلك رفيع من معدن الفضة والنحاس) ونحاول تثبيته يدوياً، بعد الانتهاء من تثبيته نضع الركائز المثبت عليها بالإلكترودات على سخان بدرجة حرارة 25°C لمدة ساعتين، بعد ذلك نتركهم في الهواء الجوي لمدة يومين حتى تثبتت الإلكترودات بشكل جيد على الركائز [23].

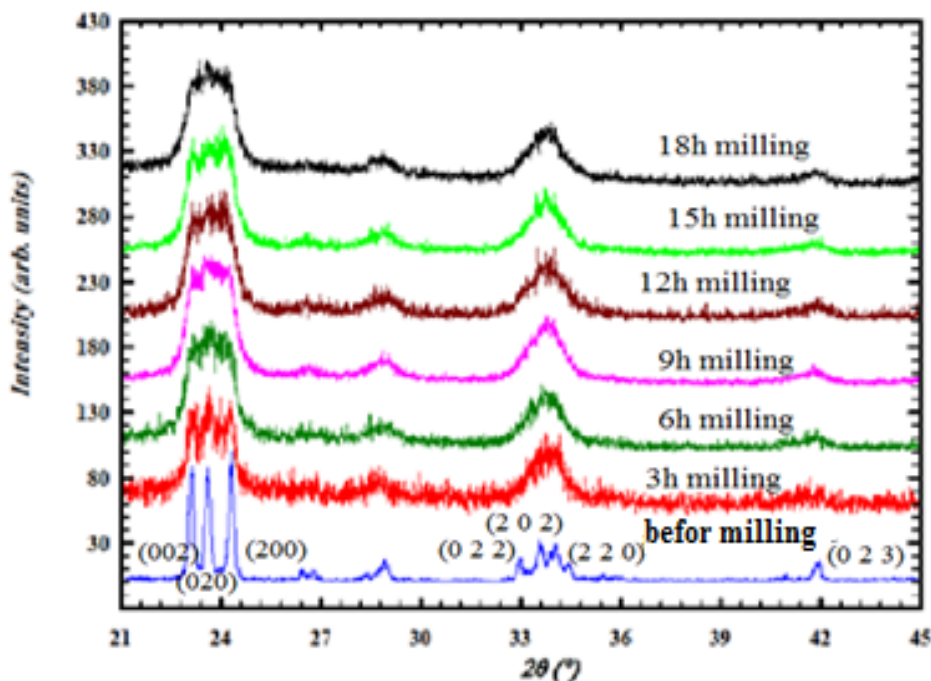
ثالثاً- الطلاء الكيميائي:

بعد تثبيت الإلكترودات على الركائز نقوم بتنظيفها بالإيثانول ثم بالماء المقطر ثم نجففها بورق تنشيف خاص بعد ذلك تم مزج مساحيق الأكاسيد المعدنية (غير المطحونة والمطحونة) بالماء المقطر لتشكيل عجينة منها ثم نقوم بعد ذلك بطليها على الركائز المسخنة من 20°C وحتى 30°C ثم نتركها في الهواء الجوي لليوم الثاني حتى تجف ومن ثم يتم استخدامها في الدارات الكهربائية الموجودة ضمن الحجرة الغازية الشكل (3) [23].

4. نتائج البحث ومناقشتها:

4.1. الدراسة البنيوية لأكسيد التنغستن المطحون لفترات من (1-18h):

دُرست البنية البلورية لمساحيق الأكاسيد المعدنية المستخدمة باستخدام مطيافية انعراج الأشعة السينية
STOE transmission Stadi-P diffractometer وسُجلت أطياف الانعراج للمساحيق بخطوة
قياس 0.02° وخطوة الكاشف نصف درجة كل 60 ثانية والمجال الزاوي (2θ) من 10° إلى 90° .



الشكل (5): أطياف انعراج الأشعة السينية على مساحيق أكسيد التتغستين قبل الطحن وبعده .

نلاحظ من أطياف انعراج الأشعة السينية الشكل (5) وقبل عملية الطحن وجود قمم براغ عالية الشدة دالة على الأبعاد الميكروية لمساحيق أكسيد التتغستين ولُوحظ بعد عملية الطحن انخفاض في شدة قمم براغ وزيادة مستمرة في عرض هذه القمم Full Width at Half maximum (FWHM) مع استمرار عملية الطحن، كما لُوحظ أن مواقع القمم في أطياف الانعراج لم تتغير ولم تظهر قمم جديدة ولم تغب إلا القمم ذات الشدات المنخفضة أصلاً وهذا يدل على أن البنية البلورية لمسحوق أكسيد التتغستين لم تتغير وإنما ينخفض البعد الوسطي لحجم بلوراته بسرعة في الساعات الأولى من الطحن ثم يصبح هذا

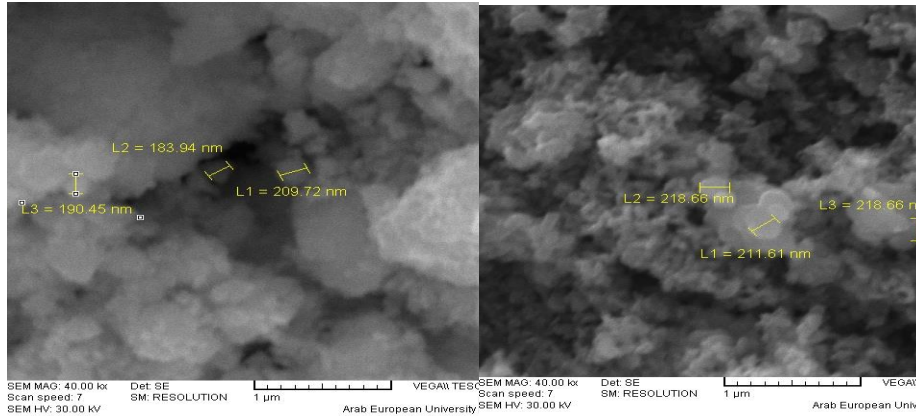
الانخفاض بطيئاً جداً وبعدها تحدث زيادة في البعد الوسطي للحجم البلوري وتبقى المساحيق على هذه الحالة رغم استمرار عملية الطحن .

4.2. الدراسة المورفولوجية للمساحيق النانوية:

- صور المجهر الإلكتروني الماسح SEM لمساحيق أكسيد التنغستن:

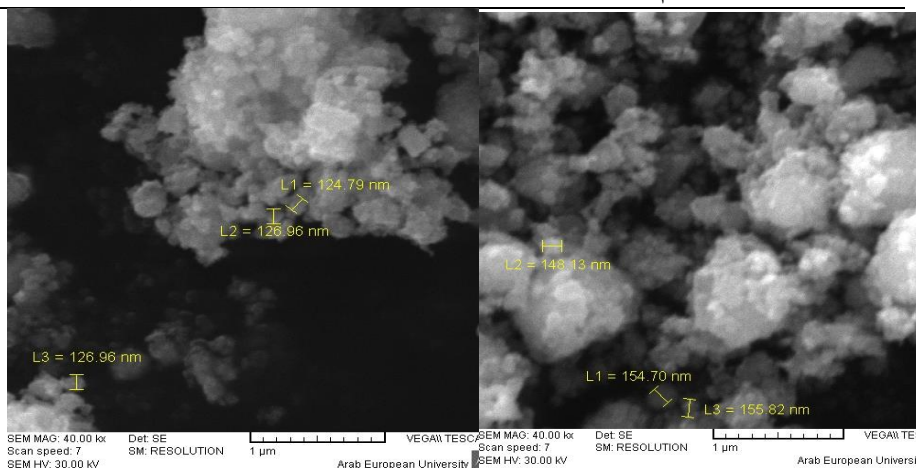
تم استخدام المجهر الإلكتروني الماسح الذي يمكن من خلاله معرفة المظهر العام لأسطح المواد (ناعم، خشن، متجانس، غير متجانس) وكذلك البعد الوسطي للحجم الحبيبي كما يمكن باستخدام التقانة السابقة معرفة سماكة الأغشية (لأنه يأخذ مقطعاً عرضياً لها) كما يمكن معرفة نوع العناصر الداخلة في التركيب الكيميائي للمركبات وذلك من خلال التقانة الملحقة به وهي EDX والتي تعني مطيافية أشعة السينية

ذات الطاقة المتبددة Energy dispersive X-Ray



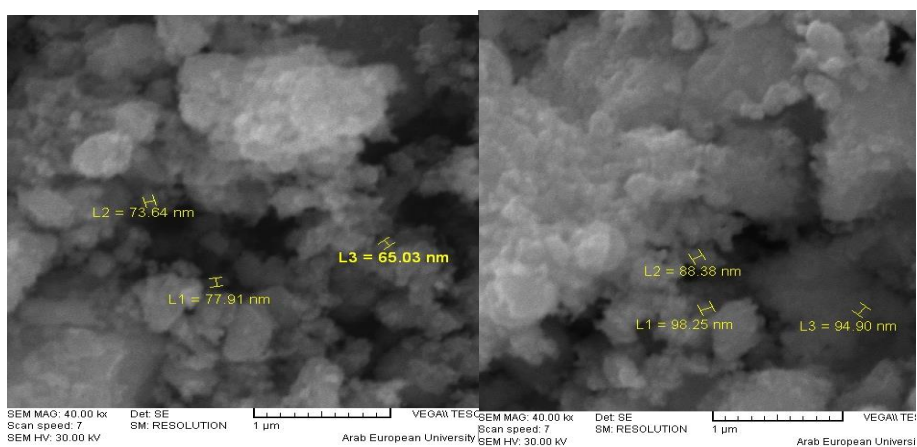
من الطحن 3h

قبل الطحن.



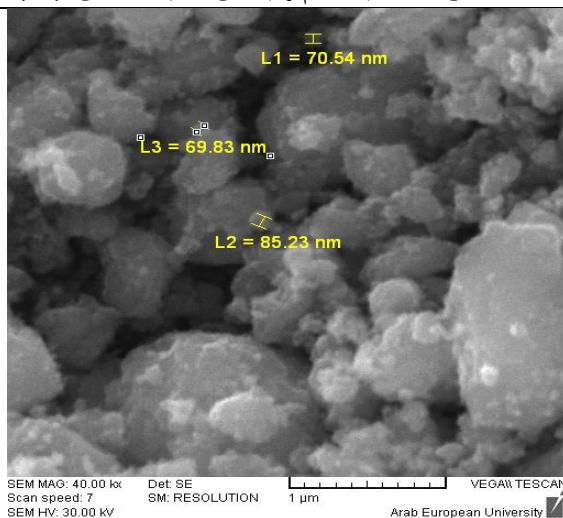
من الطحن.9h.بعد

من الطحن.6h.بعد



من الطحن.15h.بعد

من الطحن.12h.بعد



من الطحن. 18h بعد

الشكل (6): صور ميكروية بالمجهر الإلكتروني الماسح لمساحيق WO₃ خلال مراحل الطحن المتعددة.

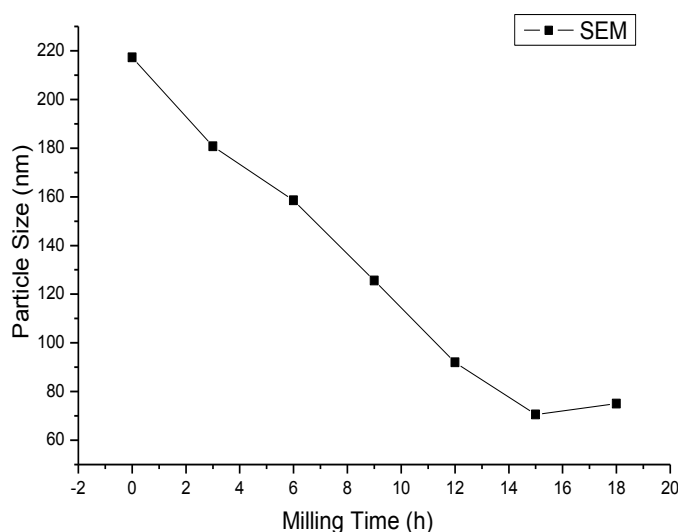
من الصور نستنتج قيم البعد الوسطي للحجم الحبيبي لمساحيق WO₃ قبل الطحن وخلال كل مراحل الطحن والنتائج في الجدول (5).

الجدول (5): قيم البعد الوسطي لحجم حبيبات مساحيق WO₃.

المركب	البعد الوسطي للحجم الحبيبي باستخدام SEM D[nm]
WO ₃ -0h	216.31
WO ₃ -3h	194.7
WO ₃ -6h	152.88
WO ₃ -9h	126.23

93.84	WO ₃ -12h
72.19	WO ₃ -15h
75.2	WO ₃ -18h

ويرسم العلاقة بين قيم البعد الوسطي للحجم الحبيبي لمساحيق أكسيد التنغستن والمسجلة باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح وزمن الطحن نحصل على الشكل (7).



الشكل (7): تغير البعد الوسطي للحجم الحبيبي لمساحيق WO₃ كتابع لزمن الطحن .

نلاحظ من الشكل (7) التناقص التدريجي للبعد الوسطي للحجم الحبيبي مع زيادة فترة الطحن حتى الزمن 15h ثم يزداد البعد الوسطي لحجم الحبيبات مع زيادة فترة الطحن ويمكن تفسير ذلك بالتكسير المباشر لهذه لحبيبات بسبب تعرضها لإجهادات وضغوط وقوى قص تؤثر في مناطق الضعف الموجودة في البنية الحبيبية فتستجيب الحبيبات في بداية الطحن وتتفكك إلى حبيبات أكثر نعومة مترافقة مع سطوحاً مشحونة كهربائياً بشكل متعاكس وعند الوصول إلى أبعاد نانوية محددة تصبح القوة الكهربائية بين الحبيبات النانوية أكبر من قوى ثقلها وبسبب قابلية المواد إلى التشكل تتجمع هذه الحبيبات مع

بعضها وتتشكل حبيبات أكبر من سابقتها فنراها بالمجهر الإلكتروني الماسح وكأنها حبيبة واحدة وبالتالي يُلاحظ أن البعد الحبيبي يزداد مع الطحن حتى أبعاد نانوية محددة .

4.3. دراسة الخصائص التحسسية للأفلام المُحضرة:

أُجريت القياسات الكهربائية داخل حجرة يمكن ضبط ضغطها، مصنعة محلياً (GS-Chal-L16-F3) يمكن التحكم بنوع وكمية الغاز الداخل إليها، تم ربط المزدوجة الحرارية (المستخدمة لتسخين حوامل الأفلام) إلى حوامل الأفلام للتحكم ومراقبة عملية التسخين خلال عمليات القياس، تم قياس مقاومات الأفلام بطريقة المحسبين، حيث تم التحقق من السلوك الأومي للاتصال الكهربائي من خلال دراسة خصائص التيار - جهد ($I-V$)، تم مراقبة قياسات المقاومة الكهربائية للأفلام المحضرة بوجود الهواء الطبيعي فقط ب (R_{air}) أو بوجود نسبة محددة من الغاز المدروس مع الهواء حيث يرمز للمقاومة ب (R_{gas}) ، وسجلت نتائج القياس وحفظت إلكترونياً. خضعت جميع الأفلام المُحضرة من مسحوق أكسيد التنغستن لنفس ظروف ومعاملات القياس الكهربائية المطبقة على جهاز KEITHLEY 237 وذلك بوجود بخار البروبانول وهي موضحة في الجدول (4).

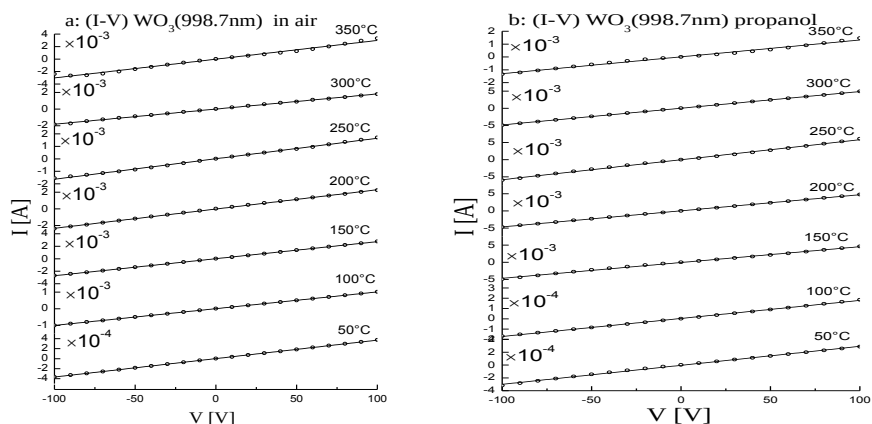
الجدول (6): بارامترات جهاز KEITHLEY 237 المطبقة عند دراسة المميزات تيار-جهد

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

وقد استخدمت هذه الطريقة سابقاً من قبل آخرين لدراسة تحسس الكثير من المواد ذات البنى النانوية للرطوبة والغازات وأبخرة المواد العضوية [24،25].

تمت دراسة الخصائص $IV-V$ لكل فلم محضر في الهواء وفي 100 جزء في المليون من بخار البروبانول عند درجات حرارة مختلفة (50-350 درجة مئوية) كما يلي:

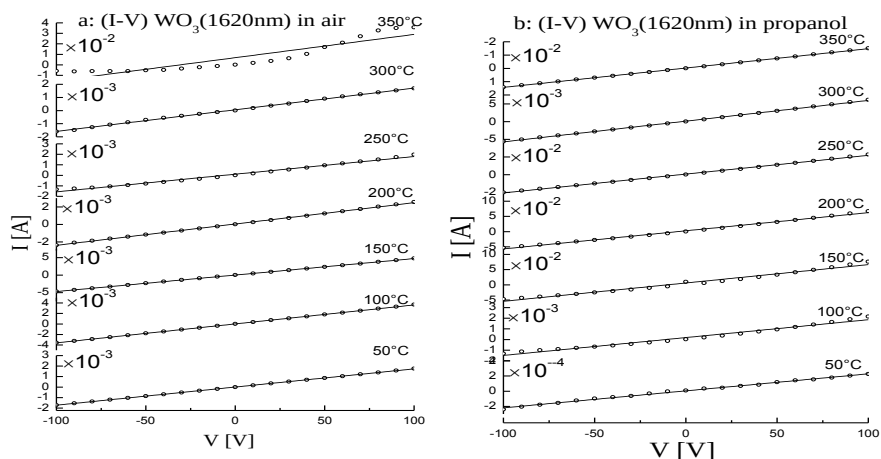
4.3. الخصائص التحسسية لفلم رقيق من WO_3 سماكته 998.7 نانومتر:



الشكل 8. تغير مميزات التيار-الجهد لفلم رقيق من WO_3 (998.7 نانومتر)

أ: في الهواء، ب: بوجود 100ppm بروبانول

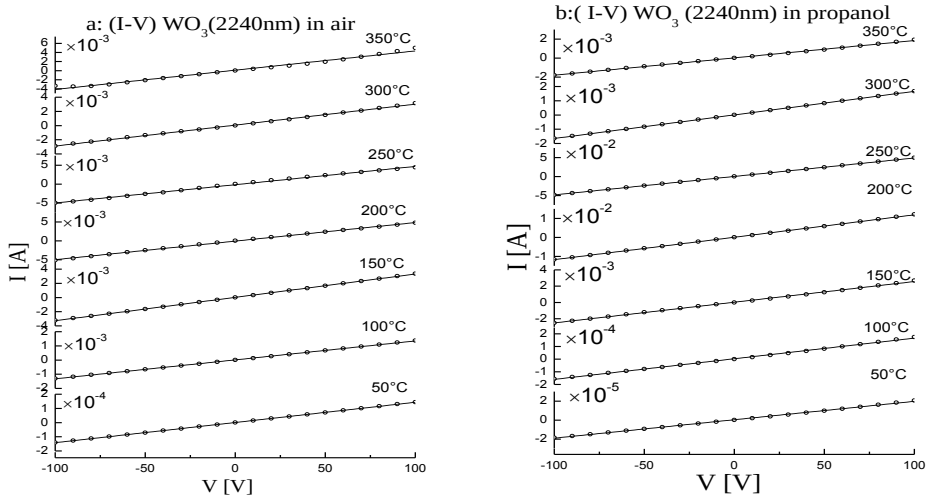
44. الخصائص التحسسية لفلم رقيق من WO_3 سماكته 1620 نانومتر:



الشكل 9. تغير مميزات التيار-الجهد لفلم رقيق من WO₃ (1620 نانومتر)

أ: في الهواء، ب: بوجود 100ppm بروبانول

4.5. الخصائص التحسسية لفلم رقيق من WO₃ سماكته 2240 نانومتر:



الشكل 10. تغير مميزات التيار-الجهد لفلم رقيق من WO₃ (2240 نانومتر)

أ: في الهواء، ب: بوجود 100ppm بروبانول

نلاحظ من الأشكال السابقة أن جميع الأفلام الرقيقة تتأثر بتغير درجات الحرارة المطبقة أثناء القياسات، ولها مقاومة أومية، حيث تؤدي زيادة درجة الحرارة إلى زيادة التيار من ميكرو أمبير عند 50 درجة مئوية إلى بضعة أجزاء من الملي أمبير عند 350 درجة مئوية، ومن هذه الأشكال يمكننا حساب المقاومة في الهواء وفي بخار البروبانول في الجداول (5، 6، 7) على النحو التالي:

مع ملاحظة أن القيم الواردة في الجداول تمثل متوسط القياسات التي تم الحصول عليها خلال دورتي التسخين من 50 درجة مئوية إلى 350 درجة مئوية وبالعكس.

الجدول 7: قيم المقاومة للفلم (998.7nm) WO₃ في الهواء وفي 100ppm من بخار البروبانول

T[°C]	50	100	150	200	250	300	350
R _{air} [Ω]	2.71E+05	9.94E+04	3.66E+04	4.32E+04	6.09E+04	5.49E+04	3.29E+04
R _{gas} [Ω]	2.93E+07	4.88E+06	9.89E+05	4.91E+05	4.42E+05	2.58E+05	2.49E+05

الجدول 8: قيم المقاومة للفلم (1620nm) WO₃ في الهواء وفي 100ppm من بخار البروبانول

T[°C]	50	100	150	200	250	300	350
R _{air} [Ω]	5.78E+04	2.77E+04	2.12E+04	4.10E+04	5.89E+04	6.06E+04	3.82E+03
R _{gas} [Ω]	4.41E+06	2.61E+05	1.28E+05	5.52E+04	3.41E+04	2.94E+04	4.20E+03

الجدول 9: قيم المقاومة للفلم (2240nm) WO₃ في الهواء وفي 100ppm من بخار البروبانول

T[°C]	50	100	150	200	250	300	350
R _{air} [Ω]	7.02E+05	7.48E+04	3.04E+04	2.04E+04	2.06E+04	3.38E+04	2.33E+04
R _{gas} [Ω]	4.98E+07	1.16E+06	2.11E+05	4.53E+04	1.80E+04	2.01E+04	3.38E+04

4.6. حساب حساسية أفلام أكسيد التنغستن اتجاه بخار البروبانول:

نحسب حساسية الفلم الرقيق من أكسيد التنغستن (WO₃) لبخار البروبانول من المعادلة التالية:

$$S = \frac{R_{air}}{R_{gas}} \times 100 \quad [13,26,]$$

إن: R_{air}: مقاومة الفلم الرقيق في الهواء (Ω)

R_{gas}: مقاومة الفلم الرقيق في البروبانول (Ω)

S: الحساسية (%).

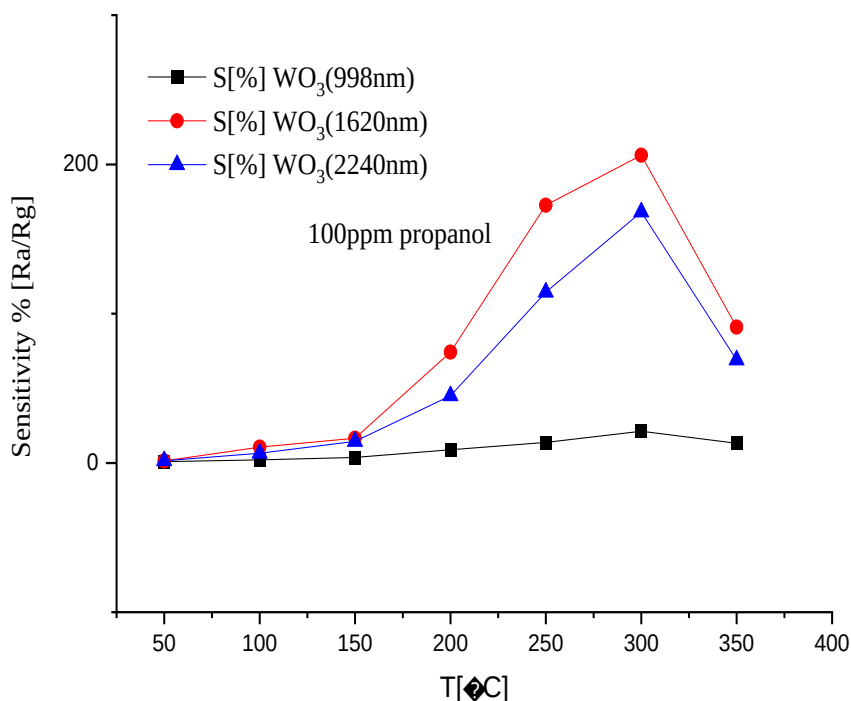
الجدول (10): قيم الحساسية للأفلام الرقيقة WO₃ بوجود بخار C₃H₇OH مع تغيرات T.

T[°C]	S[%]WO ₃ (998.7nm)	S[%]WO ₃ (1620nm)	S[%]WO ₃ (2240nm)
-------	-------------------------------	------------------------------	------------------------------

دراسة الخصائص التحسسية لأفلام رقيقة من أكسيد التنغستن تجاه بخار البروبانول

50	0.92	1.31	1.41
100	2.04	10.61	6.44
150	3.70	16.52	14.41
200	8.80	74.28	45.03
250	13.78	172.73	114.44
300	21.28	206.12	168.16
350	13.22	90.95	68.93

عندما قمنا برسم الحساسية كتابع لدرجة الحرارة لثلاثة أفلام رقيقة (998.7، 1620، 2240 نانومتر) على النحو التالي الشكل (11).

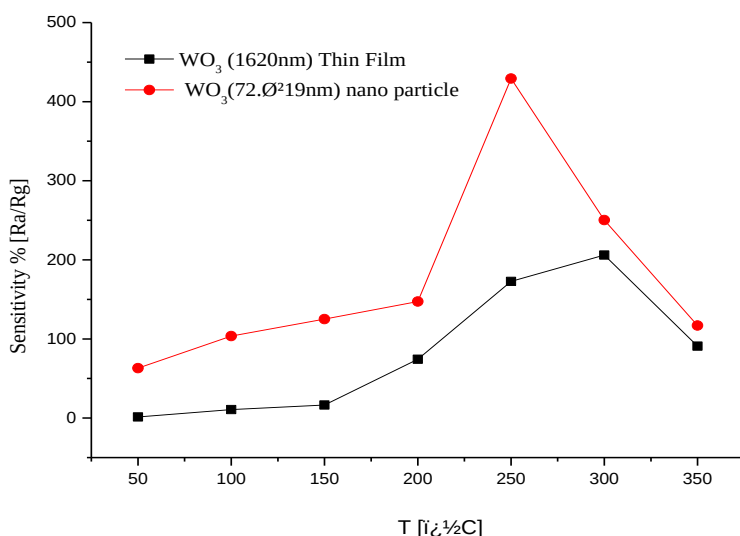


الشكل 11. تغير الحساسية لأفلام رقيقة من WO₃ بوجود 100ppm من بخار البروبانول كتابع لدرجة الحرارة

نلاحظ أن حساسية فلم WO₃ الرقيق بسمك 1620 نانومتر تزداد مع ارتفاع درجة الحرارة لتصل إلى قيمة عالية تبلغ 206% عند 300 درجة مئوية، ثم تنخفض مع زيادة درجة الحرارة. لذا، يمكننا القول إن 300 درجة مئوية هي درجة حرارة التشغيل المثلى لهذا الفلم. وينطبق الأمر نفسه على فلم WO₃ الرقيق بسمك 2240 نانومتر وفلم WO₃ الرقيق بسمك 998.7 نانومتر. وجدنا أن فلم WO₃ الرقيق بسمك 1620 نانومتر يتمتع بحساسية عالية، حيث يلعب كل من السمك والعيوب دورًا كبيرًا في الحساسية. لذا، نجد أن هناك المزيد من العيوب على السطح عند 1620 نانومتر، وتقل هذه العيوب بزيادة السمك إلى 2240 نانومتر [27,28].

4.7. مقارنة الخصائص التحسسية لمادة أكسيد التنتستين المحضرة كأفلام رقيقة مع الأفلام المحضرة كأفلام سميكة نانوية:

في دراسة سابقة [20]، قمنا بتحضير أفلام سميكة من مسحوق أكسيد التنتستين النانوي باستخدام طريقة الطلاء الكيميائي. درست خصائص الحساسية تجاه بخار البروبانول، وأظهرت النتائج أن الفلم ذو حجم الجسيمات الأصغر (72.19 نانومتر) يتمتع بحساسية أكبر تجاه بخار البروبانول. لذا، قورنت حساسية هذا الفلم بحساسية فلم رقيق (1620 نانومتر)، والنتائج موضحة في الشكل (12).



الشكل (12). مقارنة حساسية فلم WO₃ (1620 نانومتر) مع فلم WO₃ (72.19 نانومتر) كدالة لدرجات الحرارة المطبقة

نلاحظ من الشكل السابق أن طبقة WO₃ (72.19 نانومتر) أكثر حساسية من طبقة WO₃ (1620 نانومتر). ويعزى ازدياد حساسية طبقة WO₃ ذات الحجم 72.19 نانومتر لبخار البروبانول، مقارنةً بسمك طبقة WO₃ (1620 نانومتر)، إلى الخصائص البنيوية المميزة للمادة النانوية، ولا سيما مساحة سطحها النوعية الكبيرة ونسبة مساحة السطح إلى الحجم العالية. تؤدي هذه الخصائص إلى زيادة عدد المواقع النشطة المتاحة لامتصاص جزيئات الأكسجين والبروبانول، مما يعزز التفاعل السطحي ويحدث تغييراً أكبر في المقاومة الكهربائية للمستشعر.

بالإضافة إلى ذلك، تتميز البنية النانوية عادةً بمسامية أعلى وعدد أكبر من حدود الحبيبات، مما يسهل انتشار جزيئات الغاز داخل طبقة الاستشعار ويحسن كفاءة تفاعل الغاز مع السطح. في المقابل، تكون الأفلام الرقيقة عادةً أكثر كثافة وأقل مسامية، مما يحد من عدد المواقع النشطة ويؤدي إلى استجابة أقل. لذلك، يُمكن تفسير الاستجابة الفاتقة للمستشعر ذي البنية النانوية لبخار البروبانول كنتيجة مباشرة لتأثيرات البنية النانوية على الامتزاز، ونقل الشحنة، ونفاذية الغاز داخل مادة الاستشعار.

5. الاستنتاجات:

1. تم تحضير ثلاثة أفلام رقيقة من أكسيد التنغستن بتقنية الترسيب الفيزيائي للبخار وبسماكات 998.7 و 1620 و 2240 نانومتر، ودُرست خصائصها الكهربائية والتحسسية تجاه بخار البروبانول بتركيز 100 ppm ضمن مجال درجات حرارة تراوح بين 50 و 350 °م.
2. أظهرت قياسات التيار-الجهد أن الأفلام المحضرة تمتلك سلوكاً أومياً، كما انخفضت مقاومتها الكهربائية بصورة عامة مع ارتفاع درجة الحرارة، مما يؤكد تأثير الخصائص الكهربائية للأفلام بدرجة الحرارة وبوجود بخار البروبانول.
3. أظهرت النتائج أن الحساسية تعتمد بصورة واضحة على سماكة الفيلم ودرجة حرارة التشغيل. وقد حقق الفيلم ذي السماكة 1620 نانومتر أعلى حساسية تجاه بخار البروبانول، إذ بلغت الحساسية العظمى 206.12% عند درجة حرارة 300 °م، ولذلك اعتُبرت هذه الدرجة درجة التشغيل المثلى لهذا الفيلم.

4. لم تستمر الحساسية في الازدياد مع ارتفاع درجة الحرارة إلى ما بعد درجة التشغيل المثلى، بل انخفضت عند 350 °م. ويمكن ربط ذلك بتغير توازن عمليات امتزاز جزيئات البروبانول وتفاعلها مع سطح الفيلم وعمليات إزالة الامتزاز عند درجات الحرارة المرتفعة.
5. أظهرت المقارنة بين الأفلام الرقيقة أن الفيلم ذي السماكة 1620 نانومتر يمتلك أفضل استجابة ضمن الأفلام الرقيقة المدروسة، وهو ما يشير إلى أن السماكة والبنية السطحية للفيلم تؤثران بصورة مباشرة في عدد المواقع الفعالة المتاحة لتفاعل الغاز مع سطح مادة الاستشعار.
6. عند مقارنة الفيلم الرقيق WO_3 ذي السماكة 1620 نانومتر بالفيلم السميك النانوي ذي حجم الحبيبات 72.19 نانومتر، أظهر الفيلم النانوي حساسية أعلى تجاه بخار البروبانول. ويمكن تفسير ذلك بزيادة المساحة السطحية النوعية وارتفاع نسبة مساحة السطح إلى الحجم، إضافة إلى زيادة عدد المواقع النشطة وحدود الحبيبات التي تسهم في تعزيز تفاعل جزيئات البروبانول مع سطح مادة الاستشعار.
7. بناءً على النتائج المحصلة، يتضح أن تقليل أبعاد مادة WO_3 إلى المجال النانوي يمكن أن يعزز خصائص التحسس تجاه بخار البروبانول، في حين أن اختيار السماكة ودرجة حرارة التشغيل المناسبين يمثلان عاملين مهمين في تحسين أداء الفيلم الحساس.

6. مقترحات البحث:

1. إجراء دراسات لاحقة على حساسات أكسيد التنغستن اتجاه غازات وأبخرة عضوية أخرى.
2. إجراء مقارنة لإداء الحساسات عند تراكيز مختلفة من بخار البروبانول.
3. دراسة تأثير سماكة الفلم على الحساسية وزمن الإستجابة.
4. يُقترح مقارنة أكسيد التنغستن بمواد نانوية أخرى.

7. قائمة المصادر والمراجع والملاحق:

- [1] الإسكندراني، محمد شريف. (2010). تكنولوجيا النانو: من أجل غدٍ أفضل. المجلس الوطني للثقافة والفنون والآداب.
- [2] Kim, G.-S., Lee, Y. J., Kim, D.-G., & Kim, Y.-D. (2008). Consolidation behavior of Mo powder fabricated from milled Mo oxide by hydrogen-reduction. Journal of Alloys and Compounds, 454(1–2), 327–330. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.12.039> □ ◆

- [3] Kim, D.-G., Min, K. H., Chang, S.-Y., Oh, S.-T., Lee, B.-H., & Kim, Y.-D. (2005). Effect of pre-reduced Cu particles on hydrogen-reduction of W-oxide in WO₃ –CuO powder mixtures. Materials Science and Engineering: A, 399(1–2), 326–331. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.04.010> □ ◆
- [4] Ramana, C. V., Utsunomiya, S., Ewing, R. C., Julien, C. M., & Becker, U. (2006). Structural stability and phase transitions in WO₃ thin films. The Journal of Physical Chemistry B, 110(21), 10430–10435. <https://doi.org/10.1021/jp056664i> □ ◆
- [5] Miller, T. A., Bakrania, S. D., Perez, C., & Wooldridge, M. S. (2006). Nanostructured tin dioxide materials for gas sensor applications. In K. E. Geckeler & E. Rosenberg (Eds.), Functional nanomaterials (pp. 453–476). American Scientific Publishers.
- [6] Saloum, S., & Alkhaled, B. (2010). Growth rate and sensing properties of plasma deposited silicon organic thin films from hexamethyldisilazane compound. Acta Physica Polonica A, 117(3), 484–489. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.117.484> □ ◆
- [7] I Blaszczyk-Lezak, I. K., Wrobel, A. M., Aoki, T., Nakanishi, Y., Kucinska, I., & Tracz, A. (2006). Remote nitrogen microwave plasma chemical vapor deposition from a tetramethyldisilazane precursor. 1. Growth mechanism, structure, and surface morphology of silicon carbonitride films. Thin Solid Films, 497(1–2), 24–34.
- [8] Wang, C., Yin, L., Zhang, L., Xiang, D., & Gao, R. (2010). Metal oxide gas sensors: Sensitivity and influencing factors. Sensors, 10(3), 2088–2106. <https://doi.org/10.3390/s100302088> □ ◆
- [9] Lee, G.-H., & Kang, S. (2006). Sintering of nano-sized WC–Co powders produced by a gas reduction-carburization process. Journal of Alloys and Compounds, 419(1–2), 281–289. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.09.060> □ ◆
- [10] Huang, J., & Wan, Q. (2009). Gas sensors based on semiconducting metal oxide one-dimensional nanostructures. Sensors, 9(12), 9903–9924. <https://doi.org/10.3390/s91209903>
- [11] Meixner, H., Gerblinger, J., Lampe, U., & Fleischer, M. (1995). Thin-film gas sensors based on semiconducting metal oxides. Sensors and Actuators B: Chemical, 23(2–3), 119–125.
- [12] Vallejos, S., Khatko, V., Calderer, J., Gracia, I., Cané, C., Llobet, E., & Correig, X. (2008). Micro-machined WO₃ -based sensors selective to oxidizing Gases, Sensors and Actuators B132. 209–215

- [13] Chen, D., Hou, X., Wen, H., Wang, Y., Wang, H., Li, X., Zhang, R., Lu, H., Xu, H., Guan, S., Sun, J., & Gao, L. (2010). The enhanced alcohol-sensing response of ultrathin WO_3 nanoplates. *Nanotechnology*, 21(3), 035501.
- [14] Sachdeva, S., Agarwal, A., & Agarwal, R. (2019). A comparative study of gas sensing properties of tungsten oxide, tin oxide and tin-doped tungsten oxide thin films for acetone gas detection. *Journal of Electronic Materials*, 48, 1617–1628.
<https://doi.org/10.1007/s11664-018-06881-1>
- [15] Yadav, A., Singh, P., & Gupta, G. (2022). Dimension dependency of tungsten oxide for efficient gas sensing. *Environmental Science: Nano*, 9, 40–60. <https://doi.org/10.1039/D1EN00872B>
- [16] Jebur, K. H. (2022). Fabrication of a gas sensor from thin films of tungsten oxide nanoparticles and their use in oil refineries. *Journal of Petroleum Research and Studies*, 12(1), 226–241
- [17] دكلر، هنري، وبيرقدار، هيام. (1971). الكيمياء اللاعضوية: الجزء الثاني لطلاب شهادة الكيمياء اللاعضوية. مطبعة محمد هاشم الكتبي.
- [18] M. Gillet, A. Al-Mohammad, C. Lemire; 2002- **Microstructural analysis of WO_3 thin films on alumina substrates**, *Thin Solid Films* 410. pp94–199.
- [19] Al Mohammad, A. (2009b). Synthesis, separation and electrical properties of $WO_3 -x$ nanopowders via partial pressure high energy ball-milling. *Acta Physica Polonica A*, 116(2), 240–244.
- [20] عبد الله، ع. هـ. (دون تاريخ). الكيمياء الفيزيائية. الجامعة الأمريكية في بيروت، دار الراتب الجامعية
- [21] مؤسسة أعمال الموسوعة للنشر والتوزيع. (1999). الموسوعة العربية العالمية (الطبعة الثانية، 30 مجلدًا). مؤسسة أعمال الموسوعة للنشر والتوزيع
- [22] SHERIF M, 2001- **Mechanical Alloying For Fabrication Of Advanced Engineering Materials**, Noyes publications william andrew publishing Norwich, New York, U.S.A, pp254.
- [23] Hbous, M.(2015).preparing films from nano metals oxids powders and studing their properties as sensors for gases which pollute environment.doctoral dissertation, homs university.158
- [24] Strandwitz, N., Fornash, S., & Li, H. (2003). Nano-scale gas/vapor sensor. NNUN REU Program at Pennsylvania State Nanofabrication Facility, USA, 68–69.
- [25] Khoshnevis, S., Dariani, R. S., Azim-Araghi, M. E., Bayindir, Z., & Robbie, K. (2006). Observation of oxygen gas effect on porous

- silicon-based sensors. *Thin Solid Films*, 515(4), 2650–2654. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.05.044> 
- [26] Wang, K. Kalyanasundaram, M. Stanacevic, and P. Gouma; 2010-**Nanosensor Device for Breath Acetone Detection L**, *SENSOR LETTERS*. Vol.8. pp1-4.
- [27] Al Mohammad, A. (2009a). Effect of substrate structures on epitaxial growth and electrical properties of WO₃ thin films deposited on (1012) and (0001) α -Al₂ O₃ surfaces. *Vacuum*, 83(11), 1326–1332.
- [28] Adilakshmi, G., Sivasankar Reddy, A., Sreedhara Reddy, P., & Seshendra Reddy, C. (2021). Electron beam evaporated nanostructure WO₃ films for gas sensor application. *Materials Science and Engineering: B*, 273, 115421. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115421>
- [29] Lei, G., Lou, C., Liu, X., Xie, J., Li, Z., Zheng, W., & Zhang, J. (2021). Thin films of tungsten oxide materials for advanced gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 341, 129996. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129996>
- [30] Spagnoli, E., Krik, S., Fabbri, B., Valt, M., Ardit, M., Gaiardo, A., Vanzetti, L., Della Ciana, M., Cristino, V., Vola, G., Caramori, S., Malagù, C., & Guidi, V. (2021). Development and characterization of WO₃ nanoflakes for selective ethanol sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 347, 130593. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130593>