

بررسی تاثیر آهنگ لایه نشانی بر مورفولوژی، خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک نانوساختار اکسید مولیبدن (MoO_3) تهیه شده به روش اسپری پایرولیز

مریم جلال؛ حسین عشقی

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود

چکیده - لایه‌های نازک نانوساختار اکسید مولیبدن به روش اسپری پایرولیز به روی زیرلایه شیشه با آهنگ‌های مختلف ۱/۵، ۲/۵ و ۵ ml/min لایه‌نشانی شدند. نمونه‌ها با استفاده از تصاویر FESEM، طیف‌های XRD و UV-Vis تحت بررسی قرار گرفتند. تصاویر FESEM حاکی از شکل‌گیری نانو میله‌های متخلخل متشکل از دانه‌هایی ریز با ابعاد کوچکتر از ۵۰ nm می‌باشد. همچنین دریافتیم لایه‌های رشد یافته دارای ساختار ارتورومبیک بسببوری با جهت‌گیری‌های اصلی (۰۲۰)، (۰۴۰) و (۰۶۰) هستند. تحلیل داده‌های XRD و همچنین اپتیکی لایه‌ها نشان داد که با افزایش آهنگ اسپری ابعاد بلورک‌ها افزایش و گاف نواری نمونه‌ها کاهش یافته است. در بین این نمونه‌ها، نمونه‌ی لایه‌نشانی شده با آهنگ ۵ ml/min از شرایط بهینه ساختاری (بزرگترین ابعاد بلورکی و کمترین تراکم نواقص بلوری) برخوردار است. معلوم شد که تغییرات گاف نواری در این نمونه‌ها تحت تاثیر اثر محدودیت کوانتومی است.

کلیدواژه - اکسید مولیبدن، لایه نازک، نانو-میله‌های متخلخل، اثر محدودیت کوانتومی

Study the influence of deposition rate on morphology, structural and optical properties of molybdenum oxide (MoO_3) nanostructured thin films prepared by spray pyrolysis technique

Maryam Jalal, Hosein Eshghi

Physics Department, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran.

Abstract- Nano-structured molybdenum oxide thin films were deposited on glass substrates by spray pyrolysis methods with various rates of 1.5, 2.5 and 5 ml/min. Samples were characterized by FESEM images, XRD and UV-Vis spectra. The FESEM images indicated the formation of porous nano-rods covered with less than 50 nm fine grains sizes. Also we found the grown layers have an orthorhombic polycrystalline structure with characteristic orientations of (020), (040) and (060). XRD and also optical data analysis of the layers showed that with increasing the deposition rate, the crystallite sizes are increased and the band gaps of the samples are decreased. Among these samples, one which is deposited at 5 ml/min has the optimal structural conditions (the largest crystalline sizes and the lowest density of crystalline defects). It is found that the variations of the band gap in these samples are affected by the quantum confinement effect.

Keywords: Molybdenum oxide, Thin films, Porous nano-rods, Quantum confinement effect

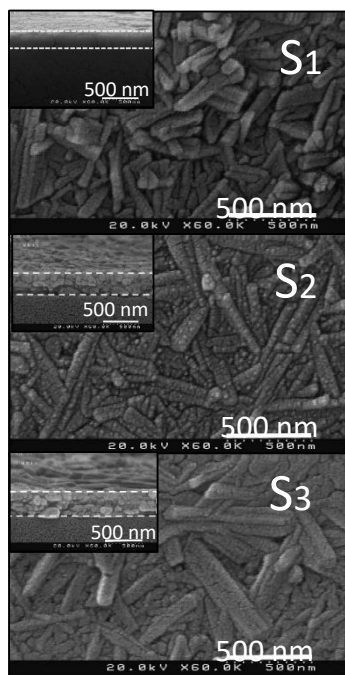
۱- مقدمه

طیف‌سنج نوری (Shimadzu UV-Vis. 1800) در بازه ۳۰۰-۱۱۰۰ nm اندازه‌گیری شد.

۲- نتایج و بحث

۲-۱- مورفولوژی سطح

شکل ۱ تصاویر FESEM لایه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در هر سه نمونه نانو میله‌های متخلخل در هم تنیده‌ای مشاهده می‌شود به طوری که نمونه S₁ دارای سطحی متخلخل و برجسته متشکل از میله‌هایی با دانه‌هایی بر روی آنها به ابعاد کوچکتر از ۵۰ nm بوده و با افزایش آهنگ اسپری از میزان ناهمواری سطحی کاسته شده و همچنین ابعاد دانه‌های تشکیل دهنده میله‌ها بزرگتر شده است. با توجه به تصاویر مقطع ضمیمه شده مشاهده می‌شود که با افزایش نرخ رشد ضخامت لایه‌ها افزایش یافته و مقدار آن برای نمونه‌های S₃, S₂, S₁ به ترتیب ۲۶۵ و ۳۲۵ و ۳۶۵ nm می‌باشد.



شکل ۱: تصاویر FESEM نمونه‌های مورد بررسی در مقیاس ۵۰۰ nm. تصاویر ضمیمه مقطع عرضی لایه‌های را نشان می‌دهد.

۲-۲- خواص ساختاری

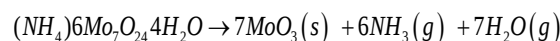
برای بررسی ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها از الگوهای پراش پرتو X استفاده شده است. شکل ۲ طیف XRD

MoO₃ یک نیم‌رسانا از اکسید فلزات واسطه است [۱]. این ترکیب به روش‌های مختلف از جمله روش اسپری [۱، ۳، ۴]، کندوپاش [۴]، رسوب‌گذاری لیزر پالسی [۵]، سل-ژل [۶]، و رسوب‌گذاری بخار شیمیایی [۷] تهیه شده است. در برخی از این مقالات که به نوع رسانندگی الکتریکی لایه‌ها اشاره گردیده این ماده در شرایط خالص عمدتاً به دلیل وجود تهی‌جای‌های اکسیژن در شبکه بلوری از رسانندگی الکتریکی نوع n برخوردار است [۲]. گاف نواری مستقیم در لایه‌های نازک این ماده در گستره ۳/۴۴ تا ۳/۹۲ eV گزارش شده است [۲]. اکسید مولیبدن قابلیت‌های زیادی در کاربردهای صنعتی دارد که می‌توان به مواردی از جمله: حسگرهای گازی [۲] و پنجره‌های هوشمند [۸] اشاره کرد.

در این مقاله با استفاده از لایه‌های نشانی به روش اسپری پائولیز بروی شیشه به بررسی اثر تغییرات آهنگ اسپری بر خواص فیزیکی لایه‌های اکسید مولیبدن پرداخته ایم.

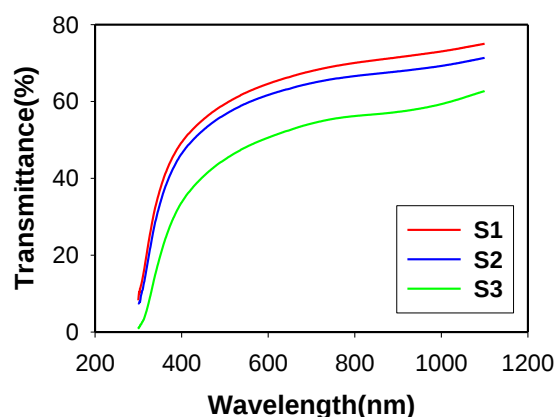
روش انجام آزمایش

لایه‌های نازک به روش اسپری پائولیز بر روی زیرلایه‌های شیشه لایه نشانی شدند. قبل از لایه نشانی ابتدا زیرلایه‌ها با آب و صابون شستشو داده شده و در بشر حاوی اتانول، استون و آب مقطر در دستگاه آلتراسونیک قرار گرفتند به منظور ساخت لایه‌های نازک اکسید مولیبدن، پودر آمونیوم مولیبدات تترا هیدرات با فرمول شیمیایی (NH₄)₆Mo₇O₂₄ _ 4H₂O را با ۵۰ ml آب دوبار تقطیر مخلوط کرده تا به محلولی به غلظت ۰/۰۱ M دست یابیم. سپس محلول به دست آمده در دمای ثابت ۴۰۰ °C بر روی زیرلایه (شیشه) با آهنگ‌های متفاوت ۱/۵، ۲/۵ و ۴/۵ ml/min (بترتیب نمونه‌های S₁، S₂ و S₃) اسپری شد. در طی لایه نشانی انتظار می‌رود فرآیند تشکیل لایه نازک طی واکنش زیر صورت گیرد:



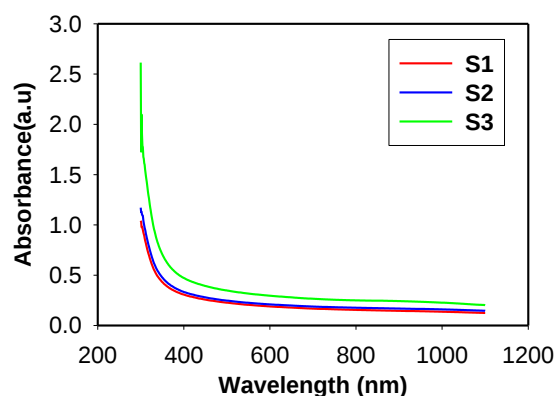
تحلیل ساختاری نمونه‌ها به وسیله دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD; Broker AXS) با گسیل خط طیفی CuKα (۱.۵۴۰۶ Å) و مورفولوژی سطح نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM Hitachi S.4160) انجام پذیرفت. همچنین خواص اپتیکی لایه‌ها با بررسی طیف عبوری و جذبی و با استفاده از دستگاه

۲-۳- خواص اپتیکی



شکل ۳: طیف عبور اپتیکی در نمونه های مورد بررسی.

شکل ۳ طیف عبور اپتیکی نمونه های سنتز شده را نشان می دهد. چنانچه پیداست با افزایش آهنگ اسپری میزان عبور به طور نسبی کاهش یافته است. این تغییرات می تواند ناشی از افزایش در ضخامت لایه های تهیه شده باشد.



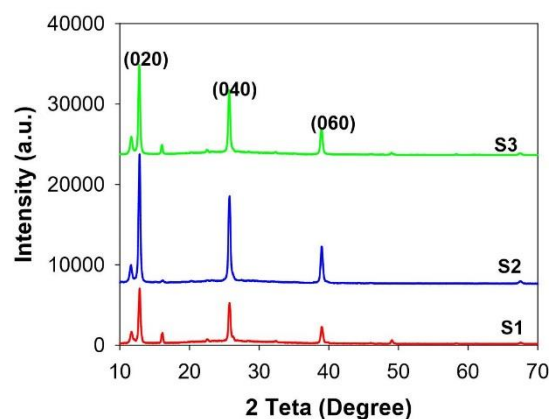
شکل ۴: طیف جذب اپتیکی در لایه های مورد بررسی.

شکل ۴ طیف جذب اپتیکی لایه های مورد بررسی را نشان می دهد. با استفاده از داده های طیف جذب (a) می توان ضریب جذب (α) نمونه را به کمک رابطه: $\alpha = 2.304 \frac{a}{L}$ که در آن L ضخامت لایه است بدست آورد. بنابر گزارش های منتشر شده اکسید مولیبدن نیم رسانایی با گاف نواری مستقیم (E_g) است و جذب اپتیکی (a) تابعی از انرژی فوتون ($h\nu$) فرودی می باشد که بر اساس رابطه تاک:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (5)$$

که در این عبارت A ضریب ثابت است. با رسم منحنی

نمونه های رشد یافته را نشان می دهد.



شکل ۲: طیف XRD نمونه های مورد بررسی.

این داده ها ساختار بس بلوری اکسید مولیبدن با ساختار ارتورومبیک و صفحات اصلی (۰۲۰)، (۰۴۰) و (۰۶۰) را مطابق با شماره کارت JCPDS 35-0609 نشان می دهد. به منظور بررسی بیشتر در خواص ساختاری نمونه ها از روابط زیر برای تعیین اندازه بلورکها (D)، چگالی دررفتگی ها (δ) و میکرو کرنش های بلوری (ε) استفاده کرده ایم [۲]:

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos \theta \quad (2)$$

$$\delta = 1 / D^2 \quad (3)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (4)$$

که در این روابط D ابعاد بلورکها، θ زاویه براگ، β تمام پهنا در نیمه بیشینه، δ تراکم دررفتگیها، و ε میزان میکرو کرنش های بلوری در نمونه های سنتز شده می باشد.

جدول ۱: ابعاد بلورکها، تراکم دررفتگی ها و میکرو کرنش های بلوری برای قله ترجیحی (۰۲۰) با استفاده از معادلات ۲-۴.

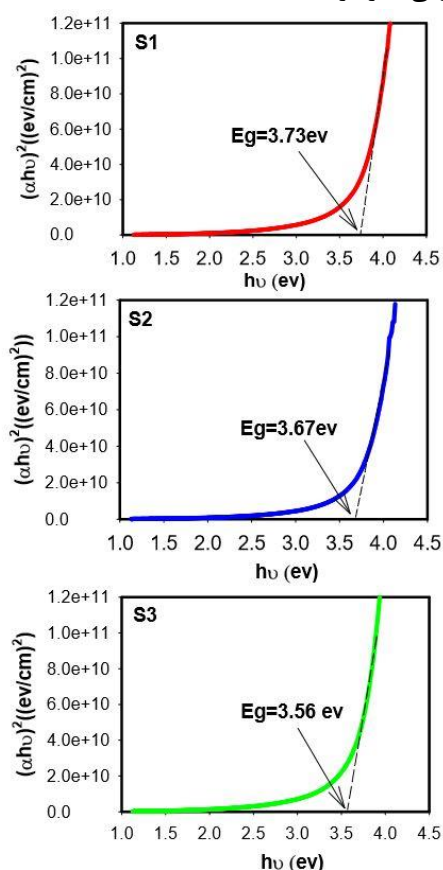
نمونه	D (nm)	$\delta (10^{-3} \text{ nm}^{-2})$	$\varepsilon (10^{-4})$
S ₁	۲۵/۲۹	۱/۵۶	۱/۲۶
S ₂	۲۶/۰۳	۱/۴۷	۱/۱۹
S ₃	۲۶/۵۵	۱/۴۲	۱/۱۷

مورفولوژی سطح نمونه ها به تغییرات آهنگ اسپری بوده و طیف XRD لایه ها حاکی از رشد بسبب بلوری در فاز اورتورومبیک در راساتهای بلوری (۰۲۰)، (۰۴۰) و (۰۶۰) می باشد. تحلیل داده ها بیانگر بهینگی ابعاد بلورک ها و نیز تراکم نقایص بلوری به ازای آهنگ اسپری ۵ ml/min می باشد. تحلیل داده های جذب اپتیکی لایه ها نشان داد که نمونه های سنتز شده دارای گاف نواری اپتیکی در بازه ۳/۳-۵۶/۷۳ eV هستند به طوری که این تغییرات می تواند متاثر از وقوع اثر محدودیت کوانتومی باشد.

۴- مراجع

- [1] S. S. Mahajan, S.H. Mujawar, P. S. Shinde, A. I. Inamdar, P. S. Patil, "Structural, optical and electrochromic properties of Nb-doped MoO₃ thin films", 254, 5895-5898, 2008.
- [2] A. A. Mane, M. P. Suryawanshi, J. H. Kim, A. V. Moholkar, "Highly selective and sensitive response of 30.5 % of sprayed molybdenum trioxide (MoO₃) nanobelts for nitrogen dioxide (NO₂) gas detection", 220-231, 2016.
- [3] A. Boukhachema, M. Mokhtarib, N. Benameurc, A. Zioucheb, M. Martínezd, P. Petkovae, M. Ghamniac, A. Cobod, M. Zergoug, M. Amloukaa Unité, "Structural, optical and magnetic properties of Co doped-MoO₃ sprayed thin films", 253, 198-209, 2017.
- [4] S. Uthanna, V. Nirupama, J. F. Pierson, "Substrate temperature influenced structural, electrical and optical properties of dc magnetron sputtered MoO₃ films", 256, 3133-3137, 2010.
- [5] T. Aoki, T. Matsushita, K. Mishiro, A. Suzuki, M. Okuda, "Optical recording characteristics of molybdenum oxide films prepared by pulsed laser deposition method", 517, 1482-1486, 2008.
- [6] Yuzhi Zhang, Jiaguo Yuan, Yunzhen Cao, Lixin Song, Xingfang Hu, "Photochromic behavior of Li-stabilized MoO₃ sol-gels", 354, 1276-1280, 2008.
- [7] T. Ivanova, K. Gesheva, A. Szekeres, "Structure and optical properties of CVD molybdenum oxide films for electrochromic application", 7 (1), 21-24, 2002.
- [8] S. Mahajan, S. Mujawar, P. Shinde, A. Inamdar, P. Patil, "Concentration dependent structural, optical and electrochromic properties of MoO₃ thin films", 3, 953-96, 2008.

$(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و برون یابی داده ها در گستره خطی با محور افقی به ازای $\alpha = 0$ بزرگی گاف نواری نمونه ها تعیین شده است (شکل ۵). نتایج این تحلیل نشان می دهد که با افزایش آهنگ اسپری گاف نواری لایه های سنتز شده کاهش یافته است. این تغییرات می تواند متاثر از تغییرات ابعاد بلورک های ایجاد شده در این نمونه ها (جدول ۱) باشد. چنانچه پیداست نمونه با بزرگترین ابعاد بلورکی (نمونه S3) دارای کوچکتری گاف نواری، و نمونه با کوچکترین ابعاد بلورکی (نمونه S1) دارای بزرگترین گاف نواری می باشد. این تغییرات گویای کنترل بزرگی گاف نواری توسط ابعاد بلورک ها بوده که با وقوع اثر محدودیت کوانتومی سازگار است.



شکل ۵: تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ها در لایه های رشد داده شده به ازای آهنگ های اسپری مختلف.

۳- نتیجه گیری

لایه های نازک با فاز خالص اکسید مولیبدن با استفاده از پیش ماده آمونیوم مولیبدات تترا هیدرات در دمای ۴۰۰°C به روش اسپری پایرولیز با آهنگ های رشد مختلف تهیه شدند. تصاویر FESEM نشان دهنده وابستگی