





بررسی تاثیر آهنگ لایه نشانی بر مورفولوژی، خواص ساختاری و اپتیکی لایههای نازک نانوساختار اکسید مولیبدن (MoO3) تهیه شده به روش اسپری پایرولیز

مريم جلال؛ حسين عشقي

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود

چکیده – لایه های نازک نانو ساختار اکسید مولیبدن به روش ا سپری پایرولیز به روی زیرلایه شیشه با آهنگ های مختلف ۱/۵، ۲/۵ و MI/min ۵ لایه نشانی شدند. نمونه ها با استفاده از تصاویر FESEM، طیف های XRD و XRD تحت برر سی قرار گرفتند. تصاویر FESEM حاکی از شکل گیری نانو میله های متخلخل متشکل از دانه هایی ریز با ابعاد کوچکتر از nm ۵۰ می باشد. همچنین دریافتیم لایه های ر شد یافته دارای ساختار ارتورومبیک بسبلوری با جهت گیری های ا صلی (۲۰۰)، (۲۰۰) و (۴۰۰) ه ستند. تحلیل داده های *XRD* و *XRD* قریر ای سند. تعاویر *XRD و XRD* می باشد. همچنین دریافتیم لایه های ر شد یافته دارای ساختار ارتورومبیک بسبلوری با جهت گیری های ا صلی (۲۰۰)، (۲۰۰) و (۴۰۰) ه ستند. تحلیل داده های *XRD* و معنین این می باشد. می باشد. می باشد. می باشد می دریافتیم لایه موجنین اپتیکی لایه ها نشان داد که با افزایش آهنگ اسپری ابعاد بلورک ها افزایش و گاف نواری نمونه ها کاهش یافته است. در بین این نمونه ها، نمونه ی لایه نشان داد که با آهنگ *ml/min* ۵ از شرایط بهینه ساختاری (بزرگترین ابعاد بلورکی و کمترین تراکم نواقص بلوری) برخوردار است. معلوم شد که تغییرات گاف نواری در این نمونه ها تحت تاثیر اثر محدودیت کوانتومی است.

کلید واژه- اکسید مولیبدن، لایه نازک، نانو-میله های متخلخل، اثر محدودیت کوانتومی

Study the influence of deposition rate on morphology, structural and optical properties of molybdenum oxide (MoO₃) 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 paralysis 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

MoO₃ یک نیمرسانا از اکسید فلزات واسطه است [۱]. این ترکیب به روش های مختلف از جم له روش اســپری [۲٫۳و۳]، کندوپاش [۴] ، رسوب گذاری لیزر پالسی [۵]، سل- ژل [۶]، و رسـوب گذاری بخار شـیمیایی [۷] تهیه شده است. در برخی از این مقالات که به نوع ر سانندگی الکتریکی لایه ها اشاره گردیده این ماده در شرایط خالص عمدتا به دلیل وجود تهی جاهای اکسیژن در شبکه بلوری از رسـانندگی الکتریکی نوع n برخوردار اسـت [۲]. گاف نواری مســتقیم در لایه های نازک این ماده در گسـتره نواری مسـتقیم در لایه های نازک این ماده در گسـتره به مواردی از جمله: حسـگر های گازی [۲] و پنجره های هوشمند [۸] اشاره کرد.

در این مقاله با استفاده از لایه نشانی به روش اسپری پایرولیز بروی شیشه به بررسی اثرتغییرات آهنگ اسپری بر خواص فیزیکی لایه های اکسید مولیبدن پرداخته ایم .

روش انجام آزمایش

لایه های ناز ک به روش اسپری پایرولیز بر روی زیرلایه های شیشه لایه نشانی شدند. قبل از لایه نشانی ابتدا زیرلایه ها با آب و صابون شستشو داده شده و در بشر حاوی اتانول، استون و آب مقطر در دستگاه آلتراسونیک قرار گرفتند به منظور ساخت لایه های ناز ک اکسید مولیبدن، پودر آمونیوم مولیبدات تترا هیدرات با فرمول شیمیایی $6(NH_4)$) مولیبدات تترا هیدرات با فرمول شیمیایی $6(NH_4)$) مولیبدات تترا هیدرات با فرمول شیمیایی $6(NH_4)$) روی کرده تا به محلولی به غلظت M ۰۱ دست یابیم. سپس محلول به دست آمده در دمای ثابت 2° ۰۴ بر روی ازیرلایه (شیشه) با آهنگ های متفاوت 1/1، 1/2 و ml/min ک (بترتیب نمونه های $S_1 \cdot S_2 \cdot S_2$) اسپری شد. در طی لایه نشانی انتظار می رود فرآیند تشکیل لایه ناز ک طی واکنش زیر صورت گیرد:

 $(NH_4)6Mo_7O_{24}4H_2O \rightarrow 7MoO_3(s) + 6NH_3(g) + 7H_2O(g)$

تحلیل ساختاری نمونهها به وسیله دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD; Broker AXS) با گسیل خط طیفی α (Å ۲۰۶۶ Å) و مورفولوژی سطح نمونهها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM Hitachi) میکروسکوپ الکترونی همچنین خواص اپتیکی لایهها با بررسی طیف عبوری و جذبی و با استفاده از دستگاه

طیفسنج نوری (Shimadzu UV-Vis. 1800) در بازه ۲۰۰۰–۱۱۰۰mاندازه گیری شد.

۲- نتایج و بحث

۲-۱- مورفولوژی سطح

شـکل ۱ تصاویر FESEM لایـه هـای مـورد بررسـی را نشان مـی دهـد. همـان طـور کـه مشـاهده مـی شـود در هر سـه نمونـه نـانو میلـه هـای متخلخـل در هـم تنیـده ای مشاهده مـی شـود بـه طـوری کـه نمونـه ی S1 دارای سطحی متخلخـل و برجسـته متشـکل از میلـه هـایی بـا دانـه هـایی بـر روی آنهـا بـه ابعـاد کـوچکتر از ۸۰ ش بـوده و بـا افـزایش آهنـگ اسـپری از میـزان نـاهمواری سـطحی کاسـته شـده و همچنـین ابعـاد دانـه هـای سـطحی کاسـته شـده و همچنـین ابعـاد دانـه هـای بـ تشکیل دهنده ی میله هـا بزرگتر شـده است. بـا توجـه به تصاویر مقطـع ضـمیمه شـده مشـاهده مـی شـود کـه با افزایش نرخ رشـد ضـخامت لایـه هـا افـزایش یافتـه و مقـدار آن بـرای نمونـه هـای S3,S2,S1 بـه ترتیـب ۳۶۵ مور



شکل ۱: تصاویر FESEM نمونـه هـای مـورد بررسـی در مقیـاس ۵۰۰ nm. تصـاویر ضـمیمه مقطـع عرضـی لایـه هـای را نشـان مـی دهد.

۲-۲- خواص ساختاری

برای برر سی ویژگی های ساختاری نمونه ها از الگو های پراش پرتو X استفاده شده است. شکل ۲ طیف XRD

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 (۲۰۰)، (۲۰۰) 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 (ع) استفاده کرده ایم [7]:

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos\theta \tag{(Y)}$$

$$\delta = 1/D^2 \tag{(7)}$$

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

که در این روابط D ابعاد بلورکها، θ زاویه براگ، β تمام پهنا در نیمه بیشینه، δ تراکم دررفتگیها، وع 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 (۲۰۰) با استفاده از معادلات۲-۴.

نمونه	D (nm)	$\delta (1 \cdot - m nm^{-2})$	E(1· ^{-*})
S_1	۲۵/۲۹	1/08	۱/۲۶
S_2	78/•٣	1/41	١/١٩
S ₃	26/20	1/47	١/١٧

۳-۲- 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.

ش کل ۴ طیف جذب اپتیکی لایه های مورد بررسیی را نشان می دهد. با استفاده ازداده ها ی طیف جذب (a) می توان ضریب جذب (α) نمونه را به کمک رابطه: ($\frac{a}{L}$ 2.304 = α) که در آن L ضخامت لایه است بد ست آورد. بنابر گزارشهای منتشر شده اکسید مولیبدن نیمرسانایی با گاف نواری مستقیم (E_g) است و جذب اپتیکی (α) تابعی از انرژی فوتون (hv) فرودی می باشد که بر اساس رابطه تاک:

$$(\alpha h \upsilon)^2 = A(h \upsilon - Eg)$$
 (۵)
که در این عبارت A ضریب ثابت است. با رسم منحنی

مورفول وژی سطح نمون ه ها به تغییر ات آهنگ اسپری بوده و طیف XRD لایه ها حاکی از رشد بسر بلوری در فاز اور تورومبیک در راستاهای بلوری (۲۰۰)، (۲۰۰) و (۲۰۰) می باشد. تحلیل داده ها بیانگر بهینگی ابعاد بلورک ها و نیز تراکم نقایص بلوری به ازای بلورک ها و نیز تراکم نقایص بلوری به ازای داده های جذب اپتیکی لایه ها نشان داد که نمونه های سنتز شده دارای گاف نواری اپتیکی در بازه eV ۲۶/۵–۳/۳ 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. Zergougb, 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 dependentstructural, optical and electrochromic properties of MoO₃ thin films", 3, 953–96, 2008.

 $(\alpha h v)^2$ بر حسب hv و برون یابی داده ها در گستره خطی با محور افقی به ازای $\alpha = 0$ بزرگی گاف نواری نمونه ها تعیین شده است (شکل۵). 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 سازگاراست.



شکل ۵: تغییرات ²(*ahv*) بر حسب انرژی فوتون ها در لایه های رشد داده شده به ازای آهنگ های اسیری مختلف.

۳- نتیجه گیری

لایه های نازک با فاز خالص اکسید مولیبدن با استفاده از پیش ماده آمونیوم مولیبدات تترا هیدرات در دمای ۲۰۰۰C به روش استپری پایرولیز با آهنگ های رشد مختلف تهیه شدند. تصاویر FESEM نشان دهنده وابستگی