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 – لایه های نازک نانو ساختار اکسید مولیبدن به روش اسپری پایرولیز به روی زیرلایه شیشه با آهنگ های مختلف ۱/۵، ۲/۵ و ۵ *ml/min* لایه نشانی شدند. نمونه ها با استفاده از تصاویر *FESEM*، طیف های *XRD* و *UV-Vis* تحت بررسی قرار گرفتند. تصاویر *FESEM* حاکی از شکل گیری نانو میله های متخلخل متشکل از دانه هایی ریز با ابعاد کوچکتر از ۵۰ *nm* می باشد. همچنین دریافتیم لایه های رشد یافته دارای ساختار ارتورومبیک با سبلوری با جهت گیری های اصلی (۰۲۰)، (۰۴۰) و (۰۶۰) هستند. تحلیل داده های *XRD* و همچنین 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 نشانی 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 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 (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 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

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-03]

۱- مقدمه

MoO_3 یک نیمرسانا از اکسید فلزات واسطه است [۱]. این ترکیب به روش های مختلف از جمله روش اسپری [۲،۱و۳]، کندوپاش [۴] ، رسوب گذاری لیزر پالسی [۵]، سل- ژل [۶]، و رسوب گذاری بخار شیمیایی [۷] تهیه شده است. در برخی از این مقالات که به نوع رسانندگی الکتریکی لایه ها اشاره گردیده این ماده در شرایط خالص عمدتا به دلیل وجود تهی جاهای اکسیژن در شبکه بلوری از رسانندگی الکتریکی نوع n برخوردار است [۲]. گاف نواری مستقیم در لایه های نازک این ماده در گستره ۳/۴۴ تا ۳/۹۲eV گزارش شده است [۲]. اکسید مولیبدن قابلیت‌های زیادی درکاربردهای صنعتی دارد که می توان به مواردی از جمله: حسگر 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 نازک 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 نازک اکسید مولیبدن، پودر آمونیوم مولیبدات تترا هیدرات با فرمول شیمیایی $((NH_4)_6 Mo_7O_{24} _ 4H_2O)$ 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 آهنگ های متفاوت ۱/۵، ۲/۵ و ml/min ۵ (بترتیب نمونه های S_1، S_2 و S_3) اسپری شد. در طی لایه نشانی انتظار می رود فرآیند تشکیل لایه نازک طی واکنش زیر صورت گیرد:

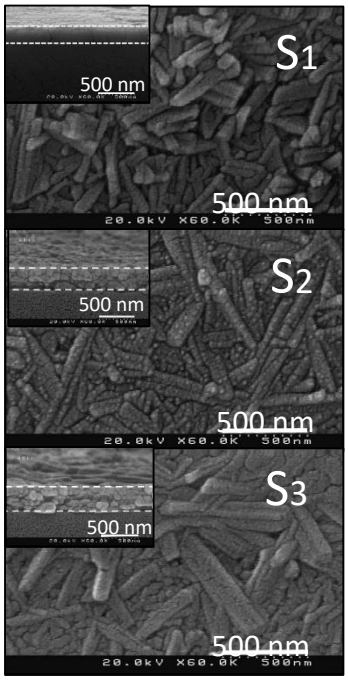
$$(NH_4)6Mo_7O_{24}4H_2O \rightarrow 7MoO_3(s) + 6NH_3(g) + 7H_2O(g)$$

تحلیل ساختاری نمونه‌ها به وسیله دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD; Broker AXS) با گسیل خط طیفی 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 طیف‌سنج نوری (Shimadzu UV-Vis. 1800) در بازه ۳۰۰-۱۱۰۰nm اندازه‌گیری شد.

۲- نتایج و بحث

۲-۱- مورفولوژی سطح

شکل ۱ تصاویر FESEM لایه های مورد بررسی را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود در هر سه نمونه نانو میله های متخلخل در هم تنیده ای مشاهده می شود به طوری که نمونه ی S_1 دارای سطحی متخلخل و برجسته متشکل از میله هایی با دانه هایی بر روی آنها به ابعاد کوچکتر از ۵۰ nm بوده و با افزایش آهنگ اسپری از میزان ناهمواری سطحی کاسته شده و همچنین ابعاد دانه های تشکیل دهنده ی میله ها بزرگتر شده است. با توجه به تصاویر مقطع ضمیمه شده مشاهده می شود که با افزایش نرخ رشد ضخامت لایه ها افزایش یافته و مقدار آن برای نمونه های S_3,S_2,S_1 به ترتیب ۲۶۵ و۳۲۵ و۳۶۵ nm می باشد.



شکل ۱: تصاویر FESEM نمونه های مورد بررسی در مقیاس ۵۰۰ nm. تصاویر ضمیمه مقطع عرضی لایه های را نشان می دهد.

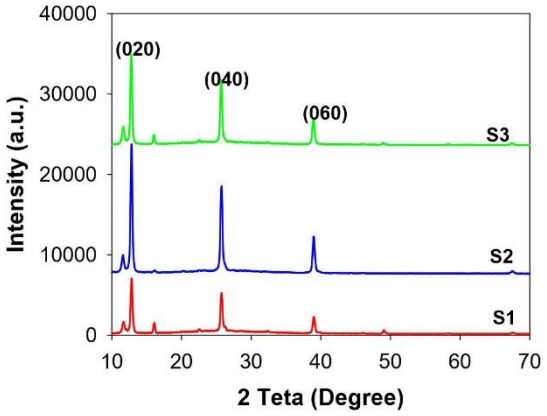
۲-۲- خواص ساختاری

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

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-03]

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]:

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos\theta \qquad (۲)$$

$$\delta = 1/D^2 \qquad (۳)$$

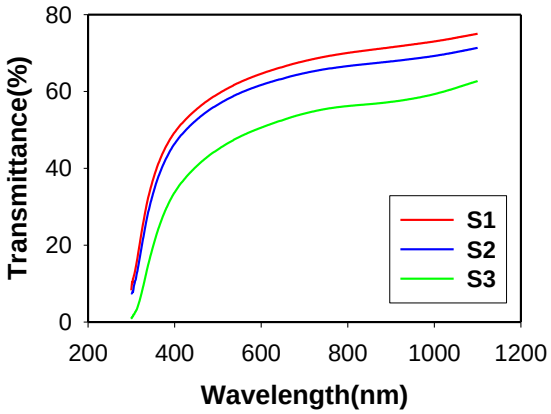
$$\varepsilon = \frac{\beta}{4\tan\theta} \qquad (۴)$$

که در این روابط D ابعاد بلورکها، θ زاویه براگ، β تمام پهنا در نیمه بیشینه، δ تراکم دررفتگیها، وε 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 معادلات۲-۴.

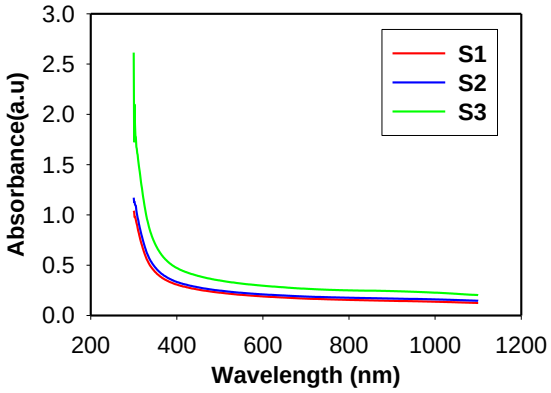
نمونه	D (nm)	δ (۱۰$^{-۳}$ nm^{-2})	ε(۱۰$^{-۴}$)
S_1	۲۵/۲۹	۱/۵۶	۱/۲۶
S_2	۲۶/۰۳	۱/۴۷	۱/۱۹
S_3	۲۶/۵۵	۱/۴۲	۱/۱۷

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.

شکل ۴ طیف جذب اپتیکی لایه های مورد بررسی را نشان می دهد. با استفاده ازداده ها ی 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 گزارش‌های منتشر شده اکسید مولیبدن نیمرسانایی 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:

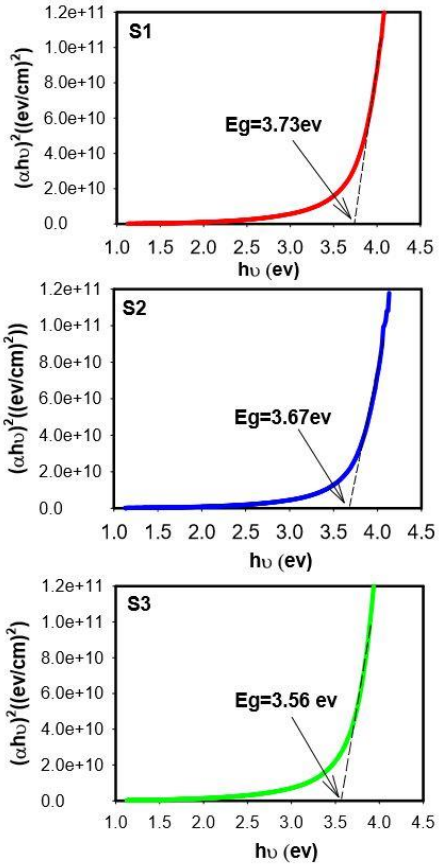
$$(\alpha h\upsilon)^2 = A(h\upsilon - Eg) \qquad (۵)$$

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

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-03]

$(\alpha h\upsilon)^2$ بر حسب $h\upsilon$ 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 S_3) دارای کوچکتری گاف نواری، و نمونه با کوچکترین ابعاد بلورکی (نمونه S_1) 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 $(ahv)^2$ 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 مورفولوژی سطح نمونه ها به تغییرات آهنگ اسپری بوده و طیف XRD لایه ها حاکی از رشد بسلوری در فاز اورتورومبیک در راستاهای 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 MoO_3 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 (MoO_3) nanobelts for nitrogen dioxide (NO_2) 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-MoO_3 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 MoO_3 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 MoO_3 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 MoO_3 thin films", 3, 953–96, 2008.

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-03]