





دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده: فیزیک

گروه: نانوفیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

سنتز ، مشخصه یابی و بررسی خواص حسگری اکسید مولیبدن آلاییده با

ناخالصی روی

سید حمید موسوی زاده

استاد راهنما:

دکتر محمدباقر رحمانی

بهمن ۹۴

تقدیم بہ

تمام کسانی کہ از آنان آموختیم

پدر بزرگوار و مادر مہربانم

تقدیر و تشکر:

پاس جهان هستی را که هستی بخشد ما را و بر بودن ما اکنون ملزوم می شود که جهان را بشناسیم زیرا تمام بود ما از اوست و

باز خواهیم گشت به سوی او. اکنون که بایاری خدای متعال موفق به اتمام این مقطع تحصیلی شده ام، بر خود لازم می دانم

از زحمات استاد بزرگوار این پروژه جناب آقای دکتر محمد باقر رحمانی که در کمال صبوری، با حسن خلق، بیچ گلی را در این عرصه

بر من دریغ نمودند و زحمت راهنمایی این پایان نامه را بر عهده گرفتند، کمال تشکر و قدردانی را داشته باشم.

و از تمام دوستان عزیزم سپاسگزارم.

تعهد نامه

اینجانب سید حمید موسوی زاده دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته علوم و فناوری نانو-نانوفیزیک دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه " سنتز ، مشخصه یابی و بررسی خواص حسگری اکسید مولیبدن آلیپده با ناخالصی روی " تحت راهنمایی دکتر محمدباقر رحمانی متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت های آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است

تاریخ :

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

در این پایان‌نامه ویژگی‌های ریخت‌شناسی سطحی، ساختاری و اپتیکی نمونه‌های اکسید مولیبدن (MoO_3) بدون آلاینش و با آلاینش Zn (در درصد های مختلف اتمی ۰، ۱، ۵، ۱۰ و ۲۰٪) تهیه شده به روش‌های افشانه پیرولیز و هیدروترمال مطالعه شد. برای مشخصه‌یابی نمونه‌ها دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌نگاری فلورسانس پرتو ایکس (XRF) و طیف‌سنجی نوری UV-Vis مورد استفاده قرار گرفت. درنمونه‌های تهیه شده به روش افشانه پیرولیز، تحلیل الگوی XRD نمونه‌ی بدون آلاینش فاز پایدار ترمودینامیکی $\alpha\text{-MoO}_3$ با ساختار بلوری راست‌گوشه را نشان می‌دهد. قله‌هایی قوی در راستاهای $(0k0)$ ($k=2, 4, 6$) در الگوهای پراش دیده شد که نشان‌دهنده ساختار لایه‌ای اکسید مولیبدن در لایه های نازک تهیه شده است. تصاویر FESEM نمونه‌ها وجود میکروکره‌هایی را نشان می‌دهد، که پوسته آن‌ها لایه لایه است. با افزایش آلاینش، تغییر در ساختار بلوری نمونه‌ها از راست گوشه به تک میلی مشاهده شد، با این وجود مخلوطی فازهای مختلف حضور دارند. همچنین با استفاده از طیف عبوری و بازتاب لایه‌ها، درصد عبور نور، ضریب جذب و گاف نواری نمونه‌ها به دست آمد و تحلیل شد. از لایه های نازک بدون آلاینش که قبلاً به روش افشانه پیرولیز رشد یافته بودند در روش هیدروترمال به‌عنوان لایه بذری استفاده برای رشد لایه های نازک نانوساختار بدون آلاینش و آلاینش یافته با Zn (در درصد های مختلف اتمی ۲، ۵، ۱۰٪) استفاده گردید. در این مورد الگوی پراش پرتو X نمونه‌ها فاز شبه‌پایدار ترمودینامیکی $h\text{-MoO}_3$ با ساختار بلوری شش‌گوشی و تصاویر FESEM نمونه‌ها رشد ترجیحی میکرو و نانومیله‌های منظم شش گوش بر روی لایه بذری اسپری شده را نشان داد. با افزایش میزان ناخالصی قطر میله ها افزایش و طول آن ها کاهش یافت. همچنین خواص نوری نمونه ها بررسی گردید. در پایان خواص حسگری نمونه‌های تهیه شده به روش افشانه پیرولیز (با درصدهای مختلف غلظت آلاینش) نسبت به غلظت های متفاوت بخار اتانول بررسی شد. اندازه گیری ها در بازه دمایی ۲۰۰ تا ۳۰۰ °C انجام پذیرفت. بیشترین حساسیت متعلق به نمونه آلاینش یافته با ۵ درصد اتمی Zn نسبت به ۱۰۰ ppm گاز اتانول در دمای ۲۵۰ °C، ۲۳٪ می‌باشد.

کلمات کلیدی: اکسید مولیبدن، افشانه پیرولیز، هیدروترمال، لایه نازک، نانوساختار، حسگری گاز اتانول، ریخت‌شناسی سطح، ویژگی‌های ساختاری و نوری.

مقالات مستخرج از این پایان نامه

- ✓ موسوی زاده. سید حمید، رحمانی. محمدباقر " مطالعه اثر آلاینش Zn بر خواص ساختاری و نوری لایه نازک MoO₃ "، کنفرانس فیزیک ایران، ۲ تا ۵ شهریورماه ۱۳۹۴، دانشگاه فردوسی مشهد.
- ✓ موسوی زاده. سید حمید، رحمانی. محمدباقر " بررسی خواص حسگری گاز اتانول توسط لایه‌های نازک اکسید مولیبدن تهیه شده به روش افشانه پیرولیز "، کنفرانس سیستم‌های بس‌ذره‌ای (کپه‌ای و نانومقیاس)، ۲۱ آبان ماه ۱۳۹۴، دانشگاه خواجه‌نصیرالدین طوسی، تهران.

فهرست

- ۱ فصل اول مروری بر خواص فیزیکی و شیمیایی اکسید مولیبدن.....
- ۱-۱ مقدمه ۲
- ۲-۱ تعریف لایه نازک ۳
- ۳-۱ خواص فیزیکی و شیمیایی اکسید مولیبدن ۴
- ۴-۱ معرفی اکسیدهای مولیبدن ۵
- ۵-۱ کاربردهای اکسید مولیبدن ۹
- ۶-۱ جمع بندی ۹
- ۱۱ فصل دوم مروری بر مقالات: روش های رشد و بررسی خواص حکری MoO_3
- ۱-۲ مقدمه ۱۲
- ۲-۲ تهیه و بررسی خواص فیزیکی و حسگری کامپوزیت MoO_3/ZnO ۱۲
- ۳-۲ آرایش MoO_3 با Co و Ni ۱۷
- ۴-۲ تهیه و بررسی خواص لایه نازک MoO_3 با آرایش Nb ۲۰
- ۵-۲ سنتز و بررسی خواص فیزیکی و حسگری لایه های نازک MoO_3 ۲۳
- ۶-۲ سنتز نانوذرات اکسید مولیبدن به روش هیدروترمال ۲۶

۳۰ ۷-۲ جمع بندی
۳۱ فصل سوم مشخصه‌یابی و اندازه‌گیری‌های تکری
۳۲ ۱-۳ مقدمه
۳۲ ۲-۳ روش‌های رشد لایه‌های نازک
۳۳ ۳-۳ دستگاه افشانه پیرولیزیز
۳۴ آماده سازی زیرلایه
۳۵ ۴-۳ روش هیدروترمال بهبود یافته
۳۸ ۶-۳ مطالعه پراش پرتو ایکس (XRD)
۴۰ ۷-۳ مشخصه یابی نوری
۴۰ UV-Vis طیف‌سنج
۴۱ ضریب جذب
۴۲ تعیین انرژی گاف نواری
۴۳ ۸-۳ فلورسانس پرتو X (XRF)
۴۶ ۹-۳ خواص حسگری گازی
۵۲ ۱۰-۳ جمع بندی
۵۵ فصل چهارم آزمایش‌ها و مشخصه‌یابی نمونه‌ها
۵۶ ۱-۴ مقدمه
۵۶ ۲-۴ رشد لایه‌های نازک MoO_3 با روش افشانه پیرولیزیز و بررسی تاثیر آلیش Zn
۵۶ ۱-۲-۴ تهیه محلول اولیه

- ۵۷..... پارامترهای لایه نشانی
- ۵۸..... ۲-۲-۴ بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها
- ۶۰..... ۳-۲-۴ بررسی ریخت‌شناسی سطح نمونه‌ها
- ۶۲..... ۴-۲-۴ بررسی خواص نوری نمونه‌ها
- ۶۶..... ۵-۲-۴ بررسی خواص عنصری نمونه‌های آلاینش یافته ۱۰ و ۲۰ درصد اتمی
- ۶۷..... ۳-۴ تهیه لایه‌های نازک Zn: MoO₃ به روش هیدروترمال
- ۶۷..... ۱-۳-۴ تهیه محلول اولیه
- ۶۷..... پارامترهای لایه نشانی شده
- ۶۸..... ۲-۳-۴ بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها
- ۷۰..... ۳-۳-۴ ریخت‌شناسی سطح
- ۷۱..... ۴-۳-۴ بررسی خواص نوری نمونه‌ها
- ۷۴..... ۴-۴ بررسی خواص حسگری گازی لایه‌های تهیه شده با روش افشانه پیرولیزین
- ۷۵..... ۱-۴-۴ بررسی خواص حسگری نمونه بدون آلاینش MZ0 در دمای °C ۲۰۰
- ۷۷..... ۲-۴-۴ بررسی خواص حسگری نمونه بدون آلاینش MZ0 در دمای °C ۲۵۰
- ۷۸..... ۳-۴-۴ بررسی خواص حسگری نمونه بدون آلاینش MZ0 در دمای °C ۳۰۰
- ۷۹..... ۴-۴-۴ بررسی خواص حسگری نمونه بدون آلاینش MZ0 در دمای °C ۲۰۰
- ۸۲..... ۵-۴-۴ بررسی خواص حسگری نمونه آلاینش یافته MZ1 در دمای °C ۲۵۰
- ۸۳..... ۶-۴-۴ بررسی خواص حسگری نمونه آلاینش یافته MZ1 در دمای °C ۳۰۰
- ۸۵..... ۷-۴-۴ بررسی خواص حسگری نمونه آلاینش یافته MZ5 در دمای °C ۲۰۰

۸۷	۸-۴-۴ بررسی خواص حسگری نمونه آلاینش یافته MZ5 در دمای °C ۲۵۰
۸۸	۹-۴-۴ بررسی خواص حسگری نمونه آلاینش یافته MZ5 در دمای °C ۳۰۰
۸۹	۱۰-۴-۴ بررسی خواص حسگری نمونه آلاینش یافته MZ20 در دمای °C ۲۰۰
۹۱	۱۱-۴-۴ بررسی خواص حسگری نمونه آلاینش یافته MZ20 در دمای °C ۲۵۰
۹۲	۱۲-۴-۴ بررسی خواص حسگری نمونه آلاینش یافته MZ20 در دمای °C ۳۰۰
۹۴	۵-۴ جمع بندی
۹۷	فصل پنجم نتیجه گیری و پیشنهاد
۹۸	۱-۵ مقدمه
۹۸	۲-۵ بررسی اثر آلاینش Zn بر خواص فیزیکی و اپتیکی نمونه‌های تهیه شده به روش افشانه پایرولیزیز
۹۹	۳-۵ بررسی اثر آلاینش Zn بر خواص فیزیکی و اپتیکی نمونه‌های تهیه شده به روش هیدروترمال
۱۰۰	۴-۵ بررسی خواص حسگری لایه‌های تهیه شده به روش افشانه پایرولیزیز
۱۰۲	چشم‌انداز آینده
۱۰۳	مراجع

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: نمایش ساختار بلوری: (الف) و (ب) راست گوشه در $\alpha\text{-MoO}_3$ و (ج) و (د) شش‌گوشی در $h\text{-MoO}_3$ ۸
- شکل ۱-۲ (a) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه MoO_3 (b) تصویر SEM از نانومیله‌های MoO_3 ۱۳
- شکل ۲-۲: الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه ترکیب‌شده $\text{ZnO}\backslash\text{MoO}_3$ ۱۴
- شکل ۳-۲: تصاویر SEM نمونه ترکیب‌شده $\text{ZnO}\backslash\text{MoO}_3$ در مقیاس (a) ۱۰ میکرومتر (b) ۵۰۰ نانومتر ۱۴
- شکل ۴-۲: تصویر TEM و آنالیز EDS نمونه ترکیب‌شده MoO_3/ZnO ۱۵
- شکل ۵-۲: حساسیت نمونه MoO_3/ZnO نسبت به تغییرات دما برای ۱۰۰ ppm گاز H_2S ۱۶
- شکل ۶-۲: مقایسه نمونه‌های خالص و ترکیب‌شده نسبت به پارامترهای مختلف حسگری ۱۷
- شکل ۷-۲: گزینندگی و حساسیت نمونه ترکیب‌شده نسبت به گازهای مختلف در دمای بهینه نمونه ۱۸
- شکل ۸-۲: آنالیز پراش پرتو ایکس برای نمونه آلاینش یافته با کبالت (a) و نیکل (b) و تاثیر پارامتر دمای بازپخت ۱۹
- شکل ۹-۲: الگوی پراش پرتو X نمونه های MoO_3 با درصد های آلاینش مختلف ۲۱
- شکل ۱۰-۲: تصاویر SEM نمونه های MoO_3 با درصد آلاینش مختلف Nb ۲۲

شکل ۲-۱۱: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ برحسب انرژی فوتون ($h\nu$) برای نمونه های مختلف ۲۳

شکل ۲-۱۲: الگوی XRD لایه های نازک تهیه شده به روش افشانه پیرولیزیز ۲۴

شکل ۲-۱۳: تشکیل نانو کرهها و ذرات ششگوشی در لایه های نازک تهیه شده به روش افشانه پیرولیزیز ۲۵

شکل ۲-۱۴: حساسیت نمونه ها در دمای کار مختلف نسب به گازهای متفاوت ۲۵

شکل ۲-۱۵: الگوی پراش پرتو X برای نمونه های رشدیافته در دمای (a) ۹۰ (b) ۱۵۰ (c) ۲۱۰ °C ۲۷

شکل ۲-۱۶: تصاویر SEM نمونه های تهیه شده در دمای (a) ۹۰ (b) ۱۵۰ (c) ۲۱۰ °C ۲۸

شکل ۲-۱۷: آنالیز عنصری EDS نمونه های تهیه شده در دمای مختلف ۳۰

شکل ۳-۱: (الف) دستگاه افشانه پیرولیزیز مدل Spray Coating System.S.C.S.86 استفاده شده در این تحقیق موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود (ب) طرح الگووار از دستگاه افشانه پیرولیزیز ۳۴

شکل ۳-۲: تفاوت تشکیل ذرات در روش هیدروترمال و سایر روشهای مرسوم دیگر ۳۶

شکل ۳-۳: (الف) دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل Hitachi S-41600 مورد استفاده در این پایان نامه، (ب) تصویر الگووار از اجزای داخلی دستگاه ۳۸

شکل ۳-۴: طرح الگووار از صفحات بلوری و صفحات بازتاب شده از صفحات متوالی ۳۹

شکل ۳-۵: (الف) تصویری از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل Unisance S300 موجود در دانشگاه دامغان که در این پایان نامه از آن استفاده شده است، (ب) محل قرار گرفتن

- نمونهها ۴۰
- شکل ۳-۶: (الف) دستگاه طیفسنجی مدل Shimadzo UV-Vis 1800 موجود در دانشگاه شاهرود که در این پایان نامه از آن استفاده شده است. ۴۲
- شکل ۳-۷: تولید اشعه ایکس ثانویه در اثر گذار الکترون‌های مدار داخلی ۴۴
- شکل ۳-۸: طرح‌واره دستگاه XRF (تولید اشعه X اولیه تا طیف‌نگاری) ۴۵
- شکل ۳-۹: دستگاه XRF مدل Shimadzo 1800 موجود در دانشکده معدن دانشگاه شاهرود. ۴۵
- شکل ۳-۱۰: (a) نمونه الکتروود گذاری شده (b) طرح‌واره‌های از عملکرد یک حسگر گازی ۵۱
- شکل ۳-۱۱: دستگاه حسگری طراحی و ساخته شده در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه شاهرود بر مبنای اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی. ۵۲
- شکل ۴-۱: محلول اولیه آمونیوم مولیبدات تتراهیدرات تهیه شده برای لایه نشانی به روش افشانه پاپرولیزیز ۵۷
- شکل ۴-۲: الگوی پراش پرتو X برای نمونه‌های بدون آرایش و آرایش یافته با درصد اتمی مختلف ۶۰
- شکل ۴-۳: تصاویر FESEM با مقیاس‌های به ترتیب $50 \mu\text{m}$ و $1 \mu\text{m}$ نمونه های آرایش یافته (الف) و (ب) MZ0، (پ) و (ت) MZ1، (ث) و (ج) MZ5، (چ) و (ح) MZ10 و (د) و (ذ) MZ20. ۶۲
- شکل ۴-۴: نمودار درصد عبوردهی بر حسب طول موج برای نمونه بدون آرایش و آرایش یافته با درصدهای مختلف. ۶۳

- شکل ۴-۵: نمودار درصد بازتاب برحسب طول موج برای نمونه های بدون آرایش و آرایش یافته با درصدهای مختلف ۶۴
- شکل ۴-۶: نمودار جذب برحسب طول موج برای نمونه های بدون آرایش و آرایش یافته با درصدهای مختلف ۶۴
- شکل ۴-۷: نمودار گاف نواری نمونه های تهیه شده به روش افشانه پیرولیزیز ۶۵
- شکل ۴-۸: محلول اولیه و نحوه قرار گرفتن زیرلایه در محلول ۶۸
- شکل ۴-۹: الگوی پراش پرتو X برای نمونه های بدون آرایش و آرایش یافته با درصد مختلف به روش هیدروترمال ۶۹
- شکل ۴-۱۰: تصاویر FESEM با مقیاسهای به ترتیب $100\text{ }\mu\text{m}$ و $30\text{ }\mu\text{m}$ نمونه های (الف) HZ0، (ب) HZ2، (پ) HZ5 و (ت) HZ10 ۷۲
- شکل ۴-۱۱: نمودار درصد عبوردهی برحسب طول موج برای نمونه های بدون آرایش و آرایش یافته با درصد مختلف به روش هیدروترمال ۷۳
- شکل ۴-۱۲: نمودار ضریب جذب برحسب طول موج برای نمونه های بدون آرایش و آرایش یافته با درصد مختلف به روش هیدروترمال ۷۳
- شکل ۴-۱۳: نمودار گاف نواری برای نمونه های بدون آرایش و آرایش یافته با درصد مختلف به روش هیدروترمال ۷۴
- شکل ۴-۱۴: نمودار مقاومت برحسب زمان نسبت به 100 ppm گاز اتانول برای نمونه بدون آرایش MZO در دمای $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ۷۵
- شکل ۴-۱۵: نمودار حساسیت برحسب زمان برای نمونه بدون آرایش MZO در دمای $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ۷۶

شکل ۴-۱۶: نمودار حساسیت بر حسب غلظت نمونه MZO در دمای ۲۰۰°C..... ۷۶

شکل ۴-۱۷: نمودار حساسیت بر حسب زمان برای نمونه بدون آلاینش MZO در دمای

۲۵۰°C..... ۷۸

شکل ۴-۱۸: نمودار حساسیت بر حسب زمان برای نمونه بدون آلاینش MZO در دمای

۳۰۰°C..... ۷۹

شکل ۴-۱۹: مقایسه حساسیت نمونه MZO در دمای مختلف نسبت به ۱۰۰ ppm گاز

اتانول..... ۸۰

شکل ۴-۲۰: نمودار حساسیت بر حسب زمان برای نمونه آلاینش یافته MZ1 در دمای

۲۰۰°C..... ۸۱

شکل ۴-۲۱: نمودار حساسیت بر حسب زمان برای نمونه آلاینش یافته MZ1 در دمای

۲۵۰°C..... ۸۲

شکل ۴-۲۲: نمودار حساسیت بر حسب زمان برای نمونه آلاینش یافته MZ1 در دمای

۳۰۰°C..... ۸۴

شکل ۴-۳۲: مقایسه حساسیت نمونه MZO در دمای مختلف نسبت به ۱۰۰ ppm گاز

اتانول..... ۸۵

شکل ۴-۲۴: نمودار حساسیت بر حسب زمان برای نمونه آلاینش یافته MZ5 در دمای

۲۰۰°C..... ۸۶

شکل ۴-۲۵: نمودار حساسیت بر حسب زمان برای نمونه آلاینش یافته MZ5 در دمای

۲۵۰°C..... ۸۷

شکل ۴-۲۶: نمودار حساسیت بر حسب زمان برای نمونه آلاینش یافته MZ5 در دمای

۳۰۰°C ۸۸

شکل ۴-۲۸: نمودار حساسیت برحسب زمان برای نمونه آرایش یافته MZ20 در دمای

۲۰۰°C ۹۱

شکل ۴-۲۹: نمودار حساسیت برحسب زمان برای نمونه آرایش یافته MZ20 در دمای

۲۵۰°C ۹۲

شکل ۳-۳۰: نمودار حساسیت برحسب زمان برای نمونه آرایش یافته MZ20 در دمای

۳۰۰°C ۹۳

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۲ حساسیت، زمان پاسخ و زمان بازیابی نمونه‌ها با توجه به ریخت‌شناسی و مساحت سطحی نسبت به ۱۰۰ ppm گاز H₂S در دمای ۲۷۰ °C ۱۶
- جدول ۲-۲: اندازه بلورک، ثابت‌های شبکه و گاف نواری نمونه‌های تهیه شده در دمای مختلف ۲۷
- جدول ۱-۴: اندازه بلورک، کرنش و چگالی دررفتگی برای نمونه‌های بدون آرایش و آرایش‌یافته با درصد اتمی مختلف. ۶۰
- جدول ۲-۴: اندازه بلورک، کرنش و چگالی دررفتگی نمونه‌های بدون آرایش و آرایش یافته با درصد مختلف و به روش هیدروترمال. ۷۰
- جدول ۳-۴: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه MZ0 نسبت به غلظت و در دمای °C ۲۰۰
- جدول ۴-۴: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه MZ0 نسبت به غلظت و در دمای °C ۲۵۰
- جدول ۵-۴: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه MZ0 نسبت به غلظت و در دمای °C ۳۰۰
- جدول ۶-۴: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه MZ1 نسبت به غلظت در دمای °C ۲۰۰
- جدول ۷-۴: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه MZ1 نسبت به غلظت در دمای °C ۲۵۰
- جدول ۸-۴: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه MZ1 نسبت به غلظت و در دمای °C ۳۰۰
- جدول ۹-۴: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه MZ5 نسبت به غلظت در دمای °C ۲۰۰
- جدول ۱۰-۴: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه MZ5 نسبت به غلظت در دمای °C ۲۵۰
- جدول ۱۱-۴: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه MZ5 نسبت به غلظت در دمای °C ۳۰۰

جدول ۴-۱۲: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه MZ20 نسبت به غلظت در دمای °C	۲۰۰
۹۱	
جدول ۴-۱۳: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه MZ20 نسبت به غلظت در دمای °C	۲۵۰
۹۲	
جدول ۳-۱۴: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه MZ20 نسبت به غلظت در دمای °C	۳۰۰
۹۴	

فصل اول

مروری بر خواص فیزیکی و شیمیایی اکسید مولیبدن

اکسیدهای فلزی نقش بسیار مهمی را در عرصه شیمی، فیزیک و علم مواد بازی می‌کنند. عناصر فلزی قادر به تشکیل شمار گوناگونی از ترکیبات اکسیدی هستند. آنها قادر به ایجاد اشکال هندسی مختلف با یک ساختار الکترونی هستند که می‌توانند ویژگی‌های نیمه رسانایی یا عایق را از خود نشان دهند.

اکسید فلزات در تولید جریان‌های میکروالکترونی حسگرها، ابزارهای پیزوالکتریکی، پیل‌های سوختی، پوشش جهت جلوگیری از خوردگی و به‌عنوان کاتالیزورها استفاده می‌شوند. برای مثال تقریباً تمام کاتالیزورهایی که در صنعت استفاده می‌شوند شامل یک اکسید فلزی به‌عنوان فاز فعال یا تقویت‌کننده می‌باشند. در صنعت شیمی و پتروشیمی هرساله محصولاتی که ارزش میلیارد دلاری دارند از طریق فرآیندهای استفاده از اکسید یا کاتالیزور اکسید فلز تولید می‌شوند. به‌منظور کنترل آلودگی محیطی و برای از بین بردن گونه‌های گازی SO_x , NO_x , CO که از سوختن مشتقات سوخت‌های فسیلی ایجاد می‌شوند، از کاتالیزورها یا سوربنت^۱هایی که شامل اکسیدهای فلزی هستند استفاده می‌شود. علاوه بر این اکسید فلزات در صنعت نیمه‌رساناها کاربرد وسیعی دارند. هم‌چنین بسیاری از تراشه‌ها که در رایانه‌ها استفاده می‌شود، شامل یک جز اکسید فلز می‌باشد.

اکسیدهای فلزی به‌صورت حجیم (توده‌ای) سیستم‌هایی پایدار با ساختار بلوری مناسب هستند. با کاهش اندازه، افزایش انرژی سطح و تنش باید در نظر گرفته شود. کاهش اندازه ذره منجر به تغییرات در پایداری ترمودینامیکی و در نتیجه تغییر در پارامترهای شیمیایی و تغییرات ساختاری ماده می‌شود. با کاهش اندازه و افزایش سطح تماس اتم‌ها، تنش و کرنش ایجاد می‌شود و ساختار را بر هم می‌زند. ممکن است در کنار این تنش درونی تنش خارجی هم وجود داشته باشد که تنش خارجی در اثر روش رشد خاص ایجاد می‌شود. دو مورد از تنش‌های خارجی شامل آهسته سرد کردن یا کلسینه

^۱ Sorbent

کردن است. به عبارت دیگر برهم کنش با ماده اولیه که نانوذرات روی آن قرار می‌گیرند منجر به برهم زدن ساختار می‌گردد. دومین تاثیر اندازه مربوط به خواص شیمیایی جامد است که در واقع خواص ساختاری و الکترونی ماده منجر به این ویژگی‌ها می‌شود. تعداد زیادی از اکسیدهای فلزی در حالت حجیم فعالیت شیمیایی کمی دارند. کاهش در میانگین اندازه ذرات می‌تواند منجر به افزایش فعالیت شیمیایی گردد در این راستا خواص سطح از اهمیت زیادی برخوردار است.

علم لایه‌های نازک درصدد یافتن خواص و ویژگی‌های متفاوت از مواد است. در لایه‌های نازک محدودیت‌های اعمال شده بر روی مواد باعث تغییر در خواص فیزیکی و شیمیایی آنها می‌شود. تاریخچه استفاده از لایه نازک به طلاکاری و اکلیل زدن و لعاب‌کاری توسط فلز به دوران قدیم بازمی‌گردد. اولین لایه‌های نازک امروزی در حدود سال ۱۸۳۸ میلادی به روش الکترولیز به دست آمده است. امروزه تکنولوژی ساخت لایه‌های نازک بسیار گسترده شده و در حال حاضر ساخت لایه‌های نازک با فناوری نانو هم‌سو شده است [۱].

۲-۱ تعریف لایه نازک

لایه نازک در واقع پوششی از مواد است که ضخامت (محدودیت کوانتومی در یک بعد) آن در مقیاس کسری از یک نانومتر تا چند میکرومتر قرار گرفته باشد. اهمیت عمده لایه‌های نازک در صنایع الکترونیک، میکروالکترونیک و صنایع نوری می‌باشد که در سال‌های اخیر با پیشرفت فناوری نانو، رشد قابل ملاحظه‌ای را در اصلاح خواص سطحی مواد داشته است. خواص لایه‌های نازک وابسته به ساختار و ریخت‌شناسی آنها طی فرایند رشد و جوانه‌زنی است. لایه نازک به پوششی از ماده بر روی یک سطح یا ماده دیگر گفته می‌شود که می‌تواند سبب ایجاد خواص فیزیکی و شیمیایی جدیدی شود و در حالت کلی نه خصوصیات ماده تشکیل‌دهنده لایه در حالت حجیم را دارد و می‌تواند تحت تاثیر لایه‌ای که بر روی آن انباشت می‌شود ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی متفاوتی نسبت به همان ماده انباشت

شده بر سطح دیگر داشته باشد.

اگر لایه‌ها دارای خواصی نظیر پایداری شیمیایی در محیط مورد استفاده، چسبندگی خوب لایه به زیرلایه، ضخامت یکنواخت و چگالی ناکاملی‌های بلوری پایین باشند برای کاربردهای مختلف مفید خواهند بود هرچند نداشتن برخی از ویژگی‌های یادشده می‌تواند خاصیت جدید و متفاوتی در مواد به وجود آورد که بتوان از آنها در کاربردهای مختلف استفاده کرد [۳ و ۲]. در این پایان‌نامه قصد داریم به مطالعه خواص گوناگون لایه‌های نازک اکسید مولیبدن بپردازیم.

۱-۳ خواص فیزیکی و شیمیایی اکسید مولیبدن

مولیبدن عنصری با عدد اتمی ۴۲ و نماد Mo در گروه VIB و دوره پنجم جدول تناوبی قرار دارد و دارای جرم اتمی ۹۴/۹۴ gr است. مولیبدن در واکنش‌های با مواد در شرایط آزمایش می‌تواند با ظرفیت‌های ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ شرکت کند. Mo هفت ایزوتوپ پایدار دارد و نقطه ذوب و جوش آن به ترتیب 2610°C و 5560°C است [۲].

در طبیعت مولیبدن به‌طور عمده به‌صورت مولیبدنیت MoS_2 یافت می‌شود و هم‌چنین به‌صورت مولیبدات‌ها مانند PbMoO_4 (ولفنیست) و MgMoO_4 نیز مشاهده شده است. مقادیر کم MoS_2 در کانی‌ها به روش شناورسازی در کف تغلیظ می‌گردد. کانی تغلیظ شده را سپس به MoO_3 تبدیل می‌کنند که پس از خالص کردن، آن را به‌وسیله هیدروژن به فلز احیاء می‌نمایند. این فلز به‌صورت پودر تهیه می‌شود و رنگ خاکستری تیره دارد ولی هنگامی که با ذوب کردن به‌صورت توده‌ای از فلز درمی‌آید دارای جلای سفید نقره‌ای با ظاهر و خواص فلزی است. هدایت الکتریکی آن ۳۰٪ نقره است. این فلز به‌آسانی تحت تأثیر اسید قرار نمی‌گیرد. اسید نیتریک غلیظ در آغاز بر مولیبدن اثر می‌کند ولی سطح فلز به‌زودی غیرفعال می‌گردد که به‌راحتی در مخلوطی از اسیدفلوئوریک و اسید نیتریک غلیظ حل می‌شود. در درجه حرارت معمولی نسبت به اکسیژن بی‌اثر است ولی در حرارت بالا

به آسانی با اکسیژن ترکیب و تری اکسید مولیبدن تولید می‌کند. مهم‌ترین کاربرد آن در تولید آلیاژهای فولاد است که حتی با مقادیر کم باعث افزایش زیادی در سختی و قدرت فولاد می‌گردد [۴].

۴-۱ معرفی اکسیدهای مولیبدن

مولیبدن دارای تعداد زیادی ترکیبات اکسیدی شناخته شده است و از آنها به MoO_3 ، Mo_2O_5 و MoO_2 می‌توان اشاره کرد. MoO_3 در دمای اتاق جامد سفیدرنگی است و هنگام افزایش دما جامد زردرنگ می‌شود و در 790°C ذوب شده و مایع زردرنگی می‌دهد.

Mo_2O_5 جامد و به رنگ بنفش می‌باشد که در اسیدهای گرم حل می‌شود و از حرارت دادن پودر مولیبدن با MoO_3 ، در 750°C به دست می‌آید. هنگامی که آمونیاک به محلول‌های شامل مولیبدن (V) اضافه شود $\text{MoO}(\text{OH})_3$ رسوب می‌کند. این جسم در اثر حرارت به Mo_2O_5 تبدیل می‌شود.

اکسید مولیبدن (IV) (MoO_2): از کاهش MoO_3 به وسیله هیدروژن با NH_3 در دمای 470°C به دست می‌آید. همچنین واکنش مولیبدن با بخار آب در 800°C ، MoO_2 تولید می‌کند. MoO_2 جامد بنفش‌رنگ و متمایل به قهوه‌ای با درخشندگی مس دارد و در اسیدهای معدنی غیراکسیدکننده نامحلول، ولی در اسید نیتریک غلیظ با اکسید شدن مولیبدن به Mo (IV) تبدیل می‌گردد. ساختار بلوری آن مشابه به ساختار روتیل است ولی به اندازه‌ای منحرف شده که پیوندهای قوی Mo-Mo تشکیل می‌شود.

اکسیدهای آبی‌رنگ: این اکسیدها که مولیبدن آبی نامیده می‌شوند، از احیای ملایم محلول‌های اسیدی مولیبدات یا از احیای MoO_3 به صورت معلق در آب به وسیله H_2S ، N_2H_4 ، SO_2 ، Sn^{II} و غیره به دست می‌آید. اکسیدهای آبی‌رنگ مولیبدن شامل اکسید و هیدروکسیدها هستند و به

نظر می‌رسد که یک سری کامل از ترکیبات ژنوتیپیک^۱ را تشکیل می‌دهند (این سری دارای ساختار بلوری یکسان ولی بار کاتیون و آنیون آنها باهم متفاوت است). در این سری $\text{MoO}(\text{OH})_3$ به رنگ سبز زیتونی در یک حد و MoO_3 در حد دیگر می‌باشد. ترکیباتی که در آنها حالت اکسایش میانگین Mo بین ۵ و ۶ است، آبی‌رنگ هستند.

مولیبدات‌های ساده : تری اکسید مولیبدن در محلول هیدروکسیدهای فلزات قلیایی حل می‌شود و از این محلول‌ها مولیبدات‌های ساده را می‌توان متبلور کرد. این ترکیبات دارای فرمول کلی M_2MoO_4 بوده که M نشان‌دهنده فلز موجود در ترکیب و شامل یون‌های چهاروجهی مجزای $\text{M}_2\text{MoO}_4^{2-}$ می‌باشند. این چهاروجهی‌ها در نمک‌های فلزات قلیایی و تعدادی نمک‌های دیگر منتظم هستند، ولی ممکن است در نمک‌های سایر کاتیون‌ها به صورت منحرف‌شده وجود داشته باشند. یون‌های $\text{M}_2\text{MoO}_4^{2-}$ در محلول‌های آبی به صورت چهاروجهی هستند. این یون‌ها فاقد خاصیت اکسیدکنندگی قوی می‌باشند.

وقتی محلول‌های مولیبدات به طور ضعیف اسیدی شوند، آنیون‌های پلیمریک تشکیل می‌گردد ولی از محلول‌های اسیدی با PH پایین‌تر، ترکیباتی که اغلب اسید مولیبدیک نامیده می‌شوند به دست می‌آید. یک خصوصیت مهم و برجسته شیمی مولیبدن تشکیل تعداد زیادی اسیدهای پلی‌مولیبدات VI و نمک‌های مربوط به آنهاست. پلی‌اسیدهای مولیبدن دو نوع هستند:

الف: اسیدهای ایزوپلی و آنیون‌های مربوط به آنها، که فقط شامل مولیبدن، اکسیژن و هیدروژن می‌باشند.

ب: اسیدهای هتروپلی و آنیون‌های مربوط به آنها، که شامل یک یا دو اتم از یک عنصر دیگر علاوه بر مولیبدن، اکسیژن و هیدروژن می‌باشند. کلیه پلی‌آنیون‌ها شامل گروه‌های هشت‌وجهی MoO_6 هستند، به طوری که تبدیل MoO_4^{2-} به پلی‌آنیون‌ها افزایش عدد هم‌آرایی را ایجاد می‌کند.

^۱ Genotypic

هنگامی که یک محلول قلیایی شامل فقط MoO_4^{2-} اسیدی گردد، یون‌های مولیبدات در مراحل مشخصی متراکم شده و یک سری یون‌های پلی‌مولیبدات را تشکیل می‌دهند. در PH ای که عمل تراکم شروع می‌شود، $\text{MoO}_3(\text{OH})^-$ تشکیل می‌گردد. احتمالاً هم‌آرایی مولکول‌های آب در این مرحله انجام می‌گیرد و $[\text{MoO}(\text{OH})_5]^-$ تشکیل می‌گردد. گروه $\text{Mo}=\text{O}$ دارای یک اثر هدایت گرمایی قوی است و گروه‌های OH در موقعیت ترانس می‌توانند از نظر شیمیایی فعال باشند.

اسیدهای هتروپولی^۱ و نمک‌های آنها هنگامی به دست می‌آیند که محلول‌های مولیبدات که شامل اکسی آنیون‌ها^۲ (مانند PO_4^{3-} و SiO_4^{4-}) یا یون‌های فلزی هستند، اسیدی شوند. حداقل ۳۵ عنصر شناخته‌شده‌اند که می‌توانند به‌عنوان اتم هترو عمل کنند. اسیدهای آزاد و اکثر نمک‌های مربوط به آنیون‌های هتروپولی در آب قابل‌حل هستند و در حلال‌های آلی اکسیژن‌دار مانند اترها، الکل‌ها، کتون‌ها حل می‌شوند [۳-۵].

تری‌اکسید مولیبدن: تری‌اکسید مولیبدن (MoO_3) می‌تواند در سه فاز مختلف تشکیل شود: فاز آلفا ($\alpha\text{-MoO}_3$) که دارای ساختار راست‌گوشه^۳ است، فاز بتا ($\beta\text{-MoO}_3$) که دارای ساختار تک‌میلی^۴ و فاز هگزا که دارای ساختار شش‌گوشی است. این سه فاز دارای تفاوت‌های بسیاری از جمله ضریب شکست، گاف نواری، سختی مکانیکی و دیگر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی هستند. به‌تازگی نشان داده‌شده است که فاز ($\alpha\text{-MoO}_3$) از لایه‌های ضخیمی (در حد چند میکرومتر) تشکیل شده است که این لایه‌ها از لایه‌های ثانویه‌ای با ضخامتی در حدود چند ده نانومتر به وجود آمده‌اند. همچنین این لایه‌های ثانویه از چندین لایه دوگانه (با ضخامت تقریبی هر لایه $1/4 \text{ nm}$) متصل به هم تشکیل شده‌اند و سبب تغییر شکل هشت‌ضلعی MoO_6 در ساختار راست‌گوشه می‌شوند. ۱-۱ (A) و (B) تشکیل هر یک از لایه‌های دوگانه، از اشتراک یال‌های زیگزاگی در ردیف‌هایی در راستای صفحه [۰۰۱] و اشتراک

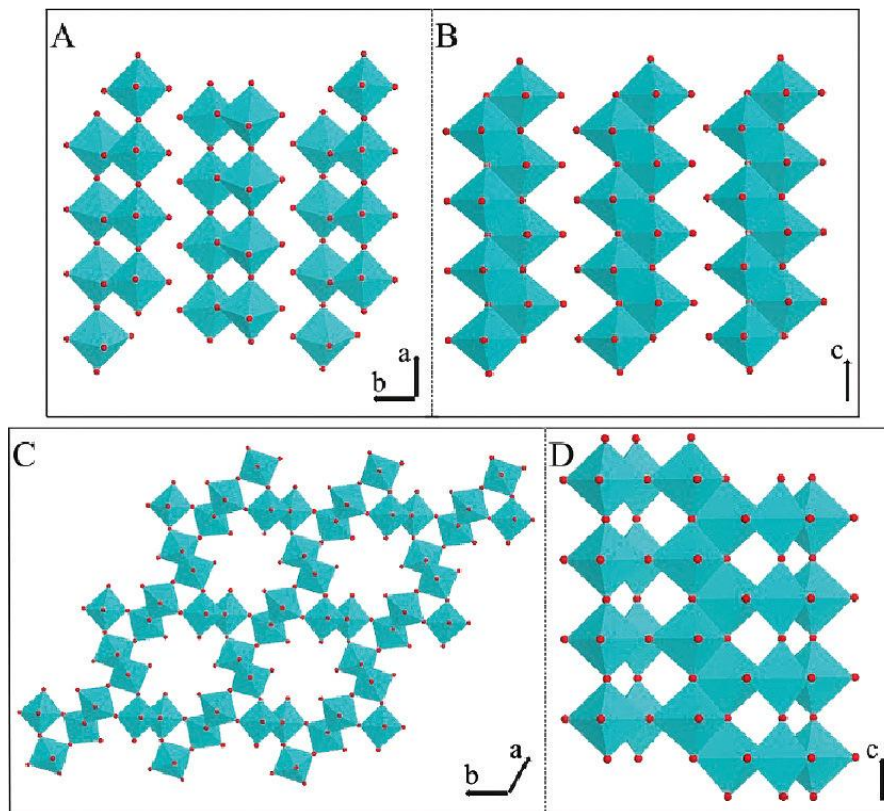
^۱ Heteropoly acid

^۲ Oxyanion

^۳ Orthorhombic

^۴ Monoclinic

نقاط گوشه در ردیف‌هایی در راستای صفحه [۱۰۰] را نشان می‌دهد. لایه‌های همسایه در راستای [۰۱۰] به وسیله نیروهای ضعیف واندروالس^۱ برای تشکیل ساختار لایه‌ای به هم وصل می‌شوند. در هشت ضلعی MoO_6 که ساختار $\beta\text{-MoO}_3$ را شکل می‌دهد ردیف‌های زیگزاگی در راستای [۰۰۱] وجود ندارد و لایه‌های دوگانه‌ای مانند فاز $\alpha\text{-MoO}_3$ شکل نمی‌گیرد (شکل ۱-۱ (C) و (D)). هنگامی که نیروی واندروالسی وجود ندارد هشت ضلعی‌های MoO_6 گوشه‌ها را در سه بعد برای تشکیل ساختار تک‌میلی به اشتراک می‌گذارند. ساختار دیگری برای MoO_3 در فاز شش‌گوشی و شبه‌پایدار ($h\text{-MoO}_3$) وجود دارد که در شکل زیر نشان داده شده است [۷].



شکل ۱-۱: نمایش ساختار بلوری: (A) و (B) راست گوشه در $\alpha\text{-MoO}_3$ و (C) و (D) شش‌گوشی در $h\text{-MoO}_3$ [۶].

^۱ van der waals

۱-۵ کاربردهای اکسید مولیبدن

در چند دهه گذشته با توجه به خواص منحصر به فرد مواد به شکل لایه نازک، ساخت و کاربرد- های آنها گسترش وسیعی یافته است. لایه‌های نازک را بیشتر بر اساس خواصی که دارند دسته‌بندی می‌کنند. این لایه‌ها خواص مکانیکی، الکتریکی، مغناطیسی و نوری مختلفی از خود نشان می‌دهند. در سال‌های اخیر اکسیدهای فلزی به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی توجه اکثر محققان را به خود جلب کرده‌اند. خواص ساختاری و الکتریکی قابل توجه این مواد سبب کاربردهای متنوع آن‌ها در تکنولوژی‌های گوناگون شده است. در بین اکسیدهای فلزی، اکسید مولیبدن (MoO_3) نیز به خاطر خواص ساختاری، شیمیایی، الکتریکی و نوری جالب، مورد توجه است. این ماده دارای ویژگی‌های برجسته‌ای مانند فعالیت الکتروشیمیایی بالا، پایداری بالا و چگالی انرژی بالا می‌باشد که سبب می‌شود گزینه‌ی خوبی برای کاربردهای حسگری گاز، کاتالیزوری، الکتروکرومیک، سلول‌های خورشیدی، ذخیره‌سازی انرژی و پیل‌های سوختی باشد [۸-۱۱].

۱-۶ جمع بندی

در این فصل به نقش بسزای اکسیدهای فلزی در تکنولوژی و پیشرفت آنها در عرصه‌های مختلف پرداخته شد. تغییر ویژگی‌های مواد در اثر محدودیت‌های اعمال شده بر مواد مورد بررسی قرار گرفت و بخصوص به مطالعه ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مولیبدن و اکسید مولیبدن پرداخته شد. انواع اکسیدهای مولیبدن به‌طور واضح تشریح گردید و در پایان به کاربردهای این اکسید با توجه به ویژگی‌های خاص آن پرداخته شد. در فصل بعد روش‌های رشد و بررسی خواص فیزیکی، شیمیایی و حسگری تری اکسید مولیبدن (MoO_3) آورده شده است.

فصل دوم

مروری بر مقالات : روش‌های رشد و بررسی خواص

حسکری MoO_3

در این بخش تاثیر روش‌های متفاوت رشد لایه‌های نازک و نانوساختارهای تری اکسید مولیبدن بر خواص فیزیکی، شیمیایی و حسگری آنها مورد مطالعه قرار خواهد گرفت. بررسی تاثیر روش‌های رشد و همچنین پارامترهای موثر در هر روش بر خواص فیزیکی، شیمیایی و حسگری گازی مواد از اهمیت بسیاری برخوردار است. آرایش مواد نیز یکی دیگر از عوامل تاثیرگذار می‌باشد و چنانچه به آن اشاره خواهد شد ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی تری اکسید مولیبدن تحت تاثیر آرایش تغییر می‌کند و در نتیجه انتخاب آرایش مناسب برای بهبود پارامترهای حسگری اهمیت فراوانی دارد.

۲-۲ تهیه و بررسی خواص فیزیکی و حسگری کامپوزیت MoO_3/ZnO

هانگ لو یانگ^۱ و همکارانش کامپوزیت تری اکسید مولیبدن MoO_3 و اکسید روی ZnO را به روش هیدروترمال سنتز کرده و سپس به بررسی خواص فیزیکی و حسگری نمونه‌ها پرداختند [۱۲]. آنها روش رشد ترکیبات را به شرح ذیل آورده‌اند:

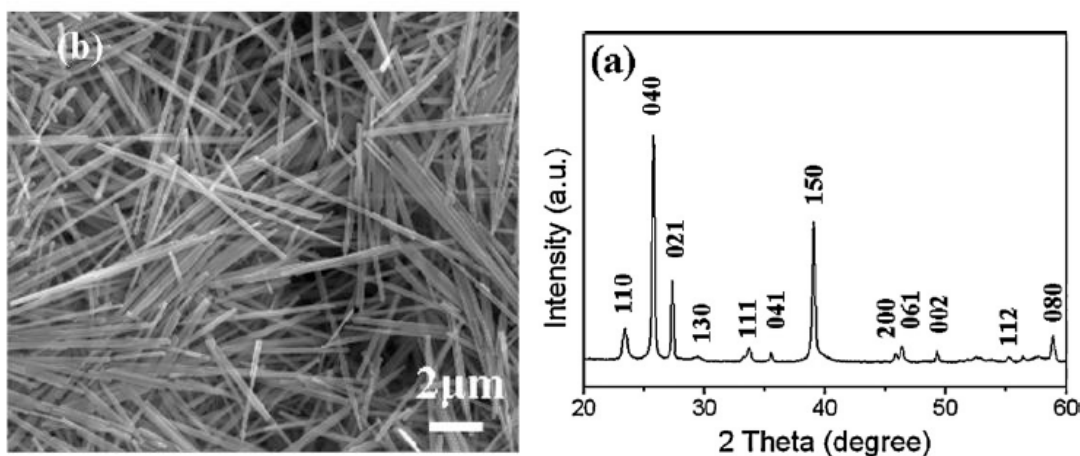
الف: ابتدا ۷/۲ gr از پودر $\alpha\text{-MoO}_3$ را در ۵۵ mL هیدروژن پراکسید (۳۰٪) به مدت ۶ ساعت حل کردند. ۲۷ mL اسید نیتریک رقیق شده و ۱۷۰ mL آب دوبار تقطیر شده به محلول فوق اضافه کرده و به مدت ۴ روز در دمای اتاق نگهداری نمودند. ۳۵ mL از محلول فوق را به داخل اتوکلاوی با ظرفیت ۵۰ mL انتقال دادند و در دمای 170°C به مدت ۴۵ دقیقه نگهداری کردند. و سپس محلول را با آب مقطر و اتانول شستشو داده و در دمای اتاق خشک کردند.

ب: برای ترکیب کردن اکسید روی ZnO ، ۰/۳۵ gr، از نانومیله‌های به دست آمده از قسمت (الف) را در ۱۵ mL اتیلن دی آمین^۲ (EDA) با غلظت ۰/۲ M به مدت ۱۰ دقیقه هم زدند. سپس

1. Hung Lu Yu
2. EtylenDiamin^۲

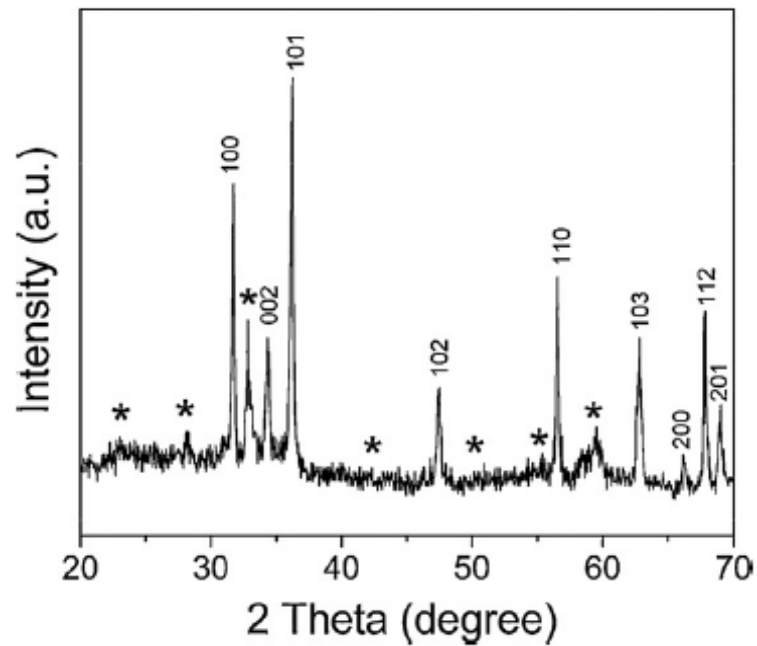
۱۵ mL از محلول استات روی با غلظت ۰/۱ M را به آن اضافه کردند. محلول فوق را به مدت ۱۲ ساعت در دمای 120°C در اتوکلاو حرارت و پس از آن محلول را با آب مقطر و اتانول شستشو دادند و در دمای 80°C به مدت ۱۲ ساعت خشک کردند. به پیشنهاد یونگ لو و همکارانش این آزمایش را می‌توان بدون اضافه کردن تری اکسید مولیبدن به منظور تهیه نانومیله‌های اکسید روی ZnO نیز انجام داد.

شکل ۱-۲ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) و تصویر SEM نمونه MoO_3 که نشان‌دهنده‌ی تشکیل فاز آلفا با ساختار بلوری راست‌گوشه است. تصویر SEM تشکیل نانومیله‌های اکسید مولیبدن را نشان می‌دهد. میانگین طول و قطر این نانومیله‌ها به ترتیب $12\ \mu\text{m}$ و $170\ \text{nm}$ می‌باشد.



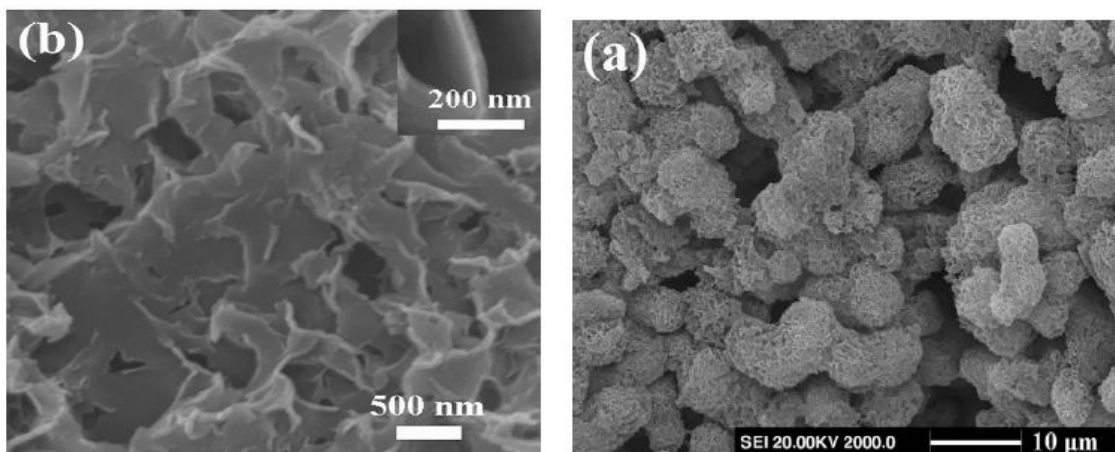
شکل ۱-۲ (a) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه MoO_3 (b) تصویر SEM از نانومیله‌های MoO_3 [۱۲]

شکل ۲-۲ متعلق به نمونه ترکیب شده MoO_3 با اکسید روی ZnO می‌باشد. الگوی XRD ساختار شش‌گوشی اکسید روی ZnO را نشان می‌دهد. در این شکل قله‌هایی به شکل ستاره نشان داده شده است که متعلق به ساختار راست‌گوشی تری اکسید مولیبدن α - MoO_3 می‌باشد. قله‌های ضعیف اکسید مولیبدن مشارکت ضعیف این اکسید در فرآیند ترکیب را نشان می‌دهد.



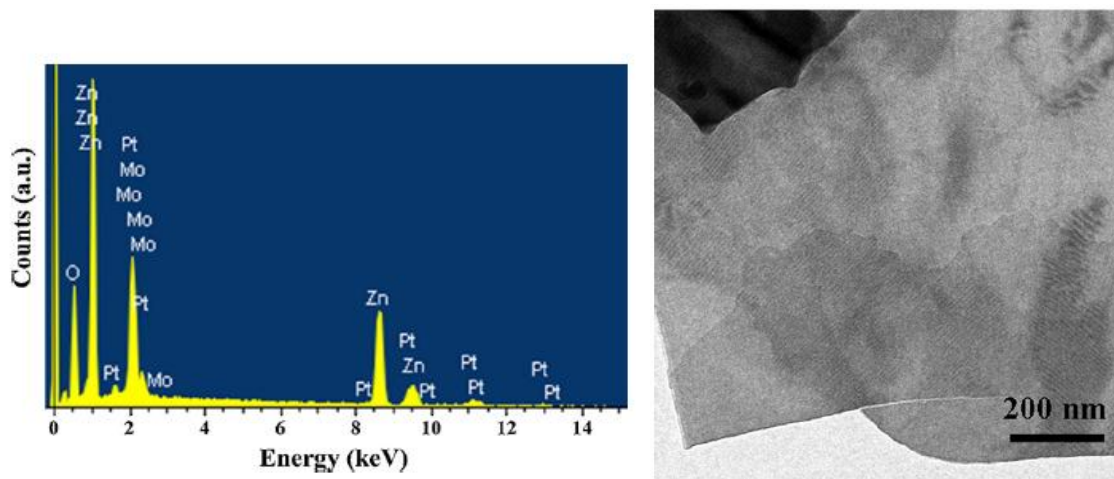
شکل ۲-۲: الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه ترکیب شده ZnO/MoO_3 [۱۲].

ریخت‌شناسی نمونه‌ها با استفاده از آنالیز SEM نشان‌دهنده‌ی (شکل ۲-۳) وجود ساختار قفسه‌ای با تخلخل زیاد و یکنواختی نمونه می‌باشد. همچنین تصاویر TEM نشان از این دارد که ساختار حاوی صفحات درهم‌فرورفته با صفحات ثانویه‌ای به قطر ۲۵ nm نانومتر می‌باشد (شکل ۲-۴). ((الف))



شکل ۲-۳: تصاویر SEM نمونه ترکیب شده ZnO/MoO_3 در مقیاس (a) ۱۰ میکرومتر (b) ۵۰۰ نانومتر [۱۲]

آنالیز EDS وجود عناصر Zn و Mo در نمونه MoO_3/ZnO را تایید می‌کند (شکل ۲-۴ (ب)). نسبت اتمی Zn:Mo ۱:۲۴ می‌باشد و بیشتر ترکیب را اکسید روی ZnO تشکیل می‌دهد. با تکرار آزمایش و جمع‌آوری محلول هیدروترمال و آنالیز عنصری آن متوجه شدند که مقدار زیادی از این پسماند محلول، حاوی عناصر مولیبدن می‌باشد که ناشی از حل نشدن اکسید مولیبدن در محلول تهیه شده می‌باشد.

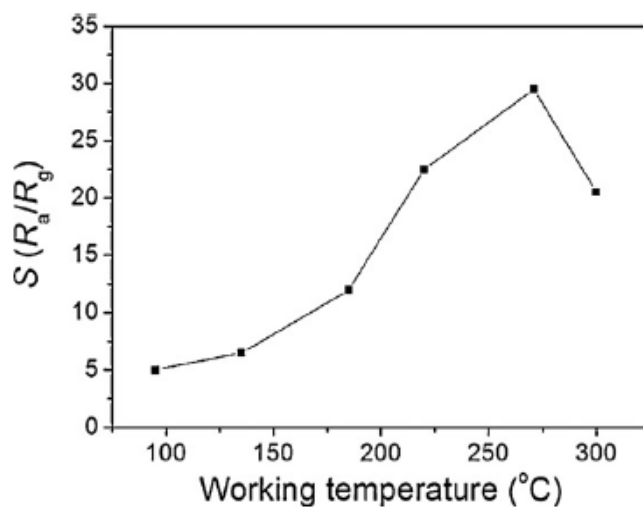


شکل ۲-۴: تصویر TEM و آنالیز EDS نمونه ترکیب‌شده MoO_3/ZnO [۱۲].

جدول ۱-۲ حساسیت، زمان پاسخ و زمان بازیابی را با توجه به ریخت‌شناسی و مساحت سطحی نمونه‌ها نسبت به ۱۰۰ ppm گاز H_2S در دمای 270°C را نمایش می‌دهد و مشاهده می‌شود که حساسیت نمونه ترکیب‌شده از هر دو نمونه خالص بهتر می‌باشد هر چند زمان پاسخ و بازیابی اندکی نسبت به نمونه خالص اکسید مولیبدن افزایش یافته است. شکل (۲-۵) دمای کار بهینه را در حدود 270°C نشان می‌دهد.

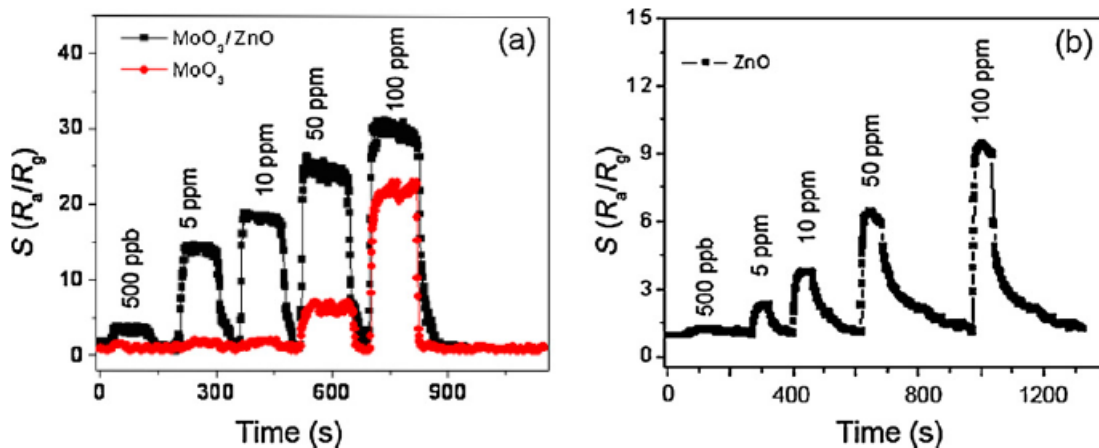
جدول ۱-۲ حساسیت، زمان پاسخ و زمان بازیابی نمونه‌ها با توجه به ریخت‌شناسی و مساحت سطحی نسبت به جدول ۱-۲ حساسیت، زمان پاسخ و زمان بازیابی نمونه‌ها با توجه به ریخت‌شناسی و مساحت سطحی نسبت به 100 ppm گاز H_2S در دمای 270°C [۱۲].

Samples	Surface area (m^2/g)	Morphology	S_a	Response/recover time (s)
$\alpha\text{-MoO}_3/\text{ZnO}$	58.22	Cage-like	30	13/29
$\alpha\text{-MoO}_3$	8.94	Rod-like	20	11/24
ZnO	2.16	Rod-like	9	19/60



شکل ۲-۵ حساسیت نمونه MoO_3/ZnO نسبت به تغییرات دما برای 100 ppm گاز H_2S [۱۲].

برخلاف نمونه اکسید مولیبدن، نمونه MoO_3/ZnO در غلظت‌های گازی پایین حساسیت خوبی را به نمایش می‌گذارد. با وجود افزایش زمان پاسخ و بازیابی نمونه‌ی MoO_3/ZnO ، به دلیل افزایش تخلخل و نسبت سطح به حجم نمونه به دام افتادن گاز بهبود می‌یابد و حساسیت افزایش می‌یابد. نمونه اکسید روی ZnO در غلظت‌های پایین نسبت به گاز H_2S حساسیت نسبتاً خوبی نشان می‌دهد اما در همین غلظت‌ها حساسیت نمونه MoO_3/ZnO بیشتر از نمونه خالص اکسید روی ZnO است و زمان پاسخ و بازیابی بهتری نسبت به نمونه خالص اکسید روی ZnO داراست.



شکل ۲-۶ مقایسه نمونه‌های خالص و ترکیب‌شده نسبت به پارامترهای مختلف حسگری [۱۲]

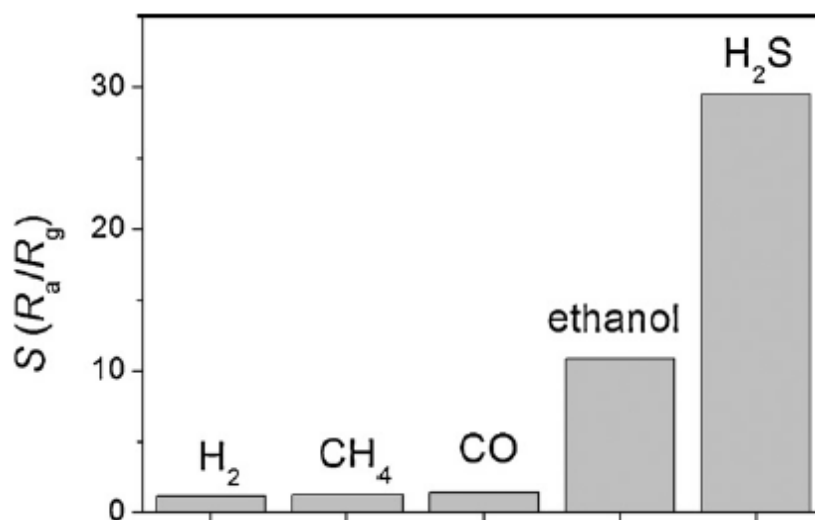
علاوه بر حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی، حسگر گازی باید گزینندگی خوبی برای یک گاز خاص داشته باشد. در شکل ۲-۷ گزینندگی و حساسیت نمونه ترکیب‌شده نسبت به گازهای مختلف مورد بررسی قرار گرفته است و مشاهده می‌شود که حساسیت نمونه برای گاز H_2S بیشتر از هر گاز دیگر در این دما می‌باشد هرچند نسبت به اتانول نیز حساسیت قابل ملاحظه، و مقدار آن ۱۱ درصد می‌باشد ولی در دماهای پایین‌تر از $100^\circ C$ حساسیت نمونه نسبت به گاز اتانول نیز قابل چشم‌پوشی است. در پایان بایستی ذکر شود که افزایش حساسیت نمونه ترکیب‌شده طبق گزارش این مقاله ناشی از افزایش مساحت سطحی و تخلخل در نمونه و واکنش بیشتر گاز با سطح می‌باشد.

۲-۳ آلیس MoO_3 با Ni و Co

لایه‌های نازک اکسید مولیبدن توسط پیرا^۱ و همکاران به روش پلیمری کردن محلول اولیه با درصد‌های مختلف از Ni و Co آلیس یافته و خواص نوری و ساختاری نمونه بررسی شده است [۱۳]. از پلی‌الکل‌هایی مانند اتیلن گلیکول به منظور پلیمرسازی و تهیه محلول اولیه استفاده شده است.

۱. Periera

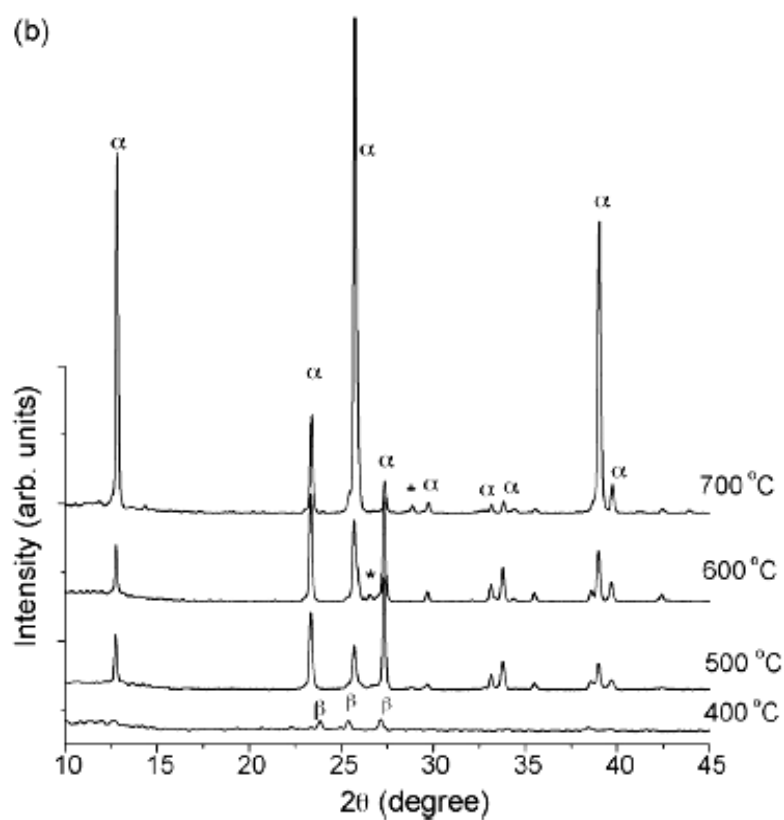
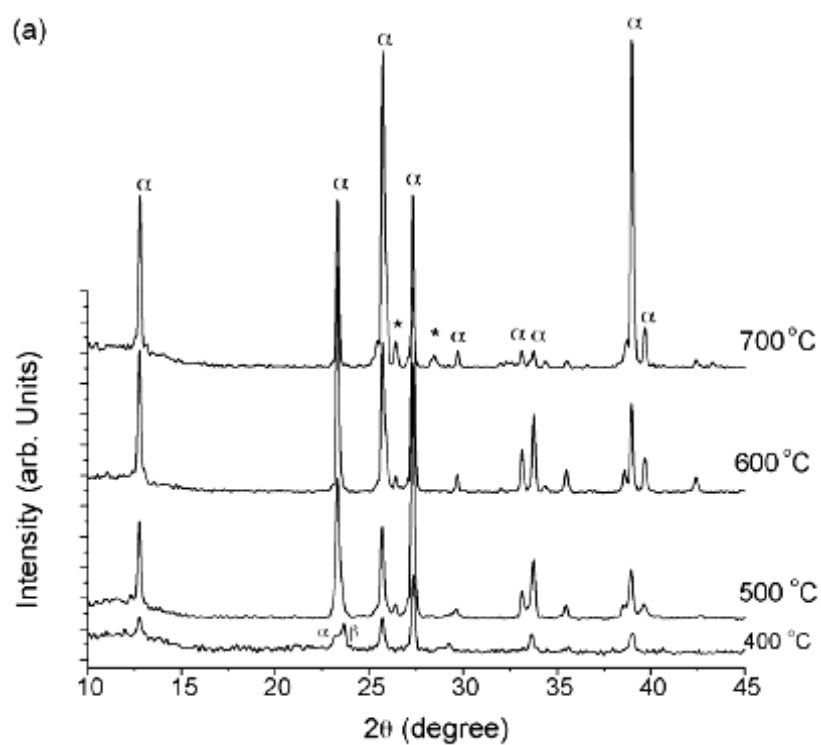
نمونه‌های آلاینش یافته در دماهای متفاوت بازپخت داده شد و بررسی‌های ساختاری و نوری صورت پذیرفت.



شکل ۲-۷: گزینندگی و حساسیت نمونه ترکیب شده نسبت به گازهای مختلف در دمای بهینه نمونه [۱۲]

آنالیز XRD برای نمونه آلاینش یافته با کبالت و نیکل و تاثیر پارامتر دمای بازپخت در شکل ۲-۸ نشان داده شده است و حاکی از آن است که در دمای ۴۰۰ °C با آلاینش کبالت تشکیل همزمان فاز آلفا و بتا و در نمونه‌ی آلاینش یافته با نیکل فقط فاز بتا مشاهده می‌شود. در دمای ۵۰۰ °C شاهد تشکیل فاز آلفا و ساختار بلوری راست‌گوشی تری اکسید مولیبدن هستیم و در دمای بالاتر فازهای ثانویه NiMoO₄ و CoMoO₄ در حال شکل‌گیری می‌باشد.

افزایش دمای بازپخت باعث تقویت قله‌های ارجح در نمونه‌ها می‌شود. شکل (۲-الف) نشان می‌دهد که افزایش دما باعث تقویت قله (۰ ۲k ۰) در نمونه آلاینش یافته با نیکل شده است.



شکل ۲-۸: آنالیز پراش پرتو ایکس برای نمونه آرایش یافته با کبالت (a) و نیکل (b) و تاثیر پارامتر دمای

بازپخت [۱۳].

در دماهای بالاتر راستای رشد (۱ ۲ ۰) در هر دو نوع آرایش نیکل و کبالت افزایش می‌یابد. شرایط و روش رشد بر راستای رشد بلوری تری اکسید مولیبدن بسیار پراهمیت است چنانچه اثر دمای زیرلایه بر تشکیل ساختار بتا و آلفا با روش افشانه پیلوولیز که توسط مارتینز و همکاران گزارش شده با این مقاله کاملاً متفاوت است [۴۰]. بیشترین تاثیر بر راستای رشد در نمونه‌های آرایش یافته با ۱٪ مولی در هر دو آرایش می‌باشد. تغییر بر راستای رشد مواد تأثیراتی را بر خواص ماده موردنظر می‌گذارد و حتی شاهد تغییر در ریخت‌شناسی مواد تشکیل شده نیز هستیم. این تغییرات می‌تواند ناشی از اختلاف شعاع یون‌ها و ایجاد استرس و دررفتگی در نمونه باشد.

۲-۴ تهیه و بررسی خواص لایه نازک MoO_3 با آرایش Nb

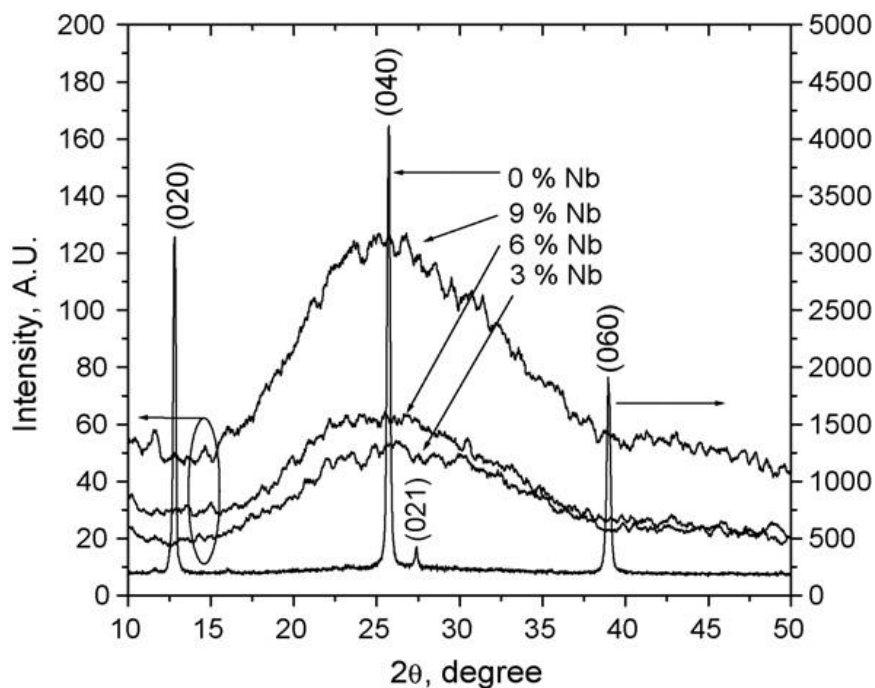
ماهاجان^۱ و همکاران لایه‌های نازک اکسید مولیبدن با آرایش Nb را با درصدهای اتمی مختلف به روش افشانه پیلوولیز تهیه کردند [۱۴]. آن‌ها برای تهیه محلول اولیه جهت افشانه به صورت زیر عمل کردند:

محلول (۱): پودر MoO_3 در آمونیاک حل کرده و سپس به وسیله آب دیونیزه رقیق نمودند.

محلول (۲): پودر نیوبیوم پنتوکساید (Nb_2O_5) با پتاسیم پائروسولفات ($\text{K}_2\text{O}_7\text{S}_2$) ترکیب کرده و در دمای 500°C قرار دادند. محصول به دست آمده را با اسید تارتاریک ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) حل کرده و در نهایت برای رسیدن به غلظت ۵ mM به آن اسید تارتاریک به مقدار لازم اضافه نمودند.

محلول‌های (۱) و (۲) به مقدار لازم برای رسیدن به نسبت‌های موردنظر باهم ترکیب شد. mL ۲۰ از محلول را در دمای 350°C افشانه کردند. زمان لایه نشانی ۵ min و آهنگ رشد لایه‌ها ۱/۰۴ nm در نظر گرفته شد. نمونه‌ها MoO_3 با آرایش Nb با درصدهای اتمی ۰٪، ۳٪، ۶٪ و ۹٪ به ترتیب با نام‌های MN_0 ، MN_3 ، MN_6 و MN_9 نام‌گذاری شد، و ضخامت این لایه‌ها به ترتیب ۳۱۲، ۳۴۵، ۳۸۰ و ۴۱۲ nm گزارش شده است.

الگوی پراش پرتو X نمونه‌ها در شکل ۲-۹ نشان داده شده است. الگوی XRD نمونه MN_0 ماهیت بس‌بلوری نمونه با ساختار راست‌گوشه را نشان می‌دهد. برای نمونه با ۳٪ آلیش (MN_3) تغییر شدیدی در ساختار بلوری مشاهده می‌شود، که نشان‌دهنده ماهیت آمورف نمونه‌ها می‌باشد و هیچ قله‌ای مربوط به MoO_3 یا Nb_2O_5 مشاهده نمی‌شود. افزودن Nb سبب حذف ساختار بس‌بلوری MoO_3 و تشکیل ساختار آمورف می‌شود. الگوهای مشابهی نیز برای نمونه‌های MN_6 و MN_9 مشاهده می‌شود.

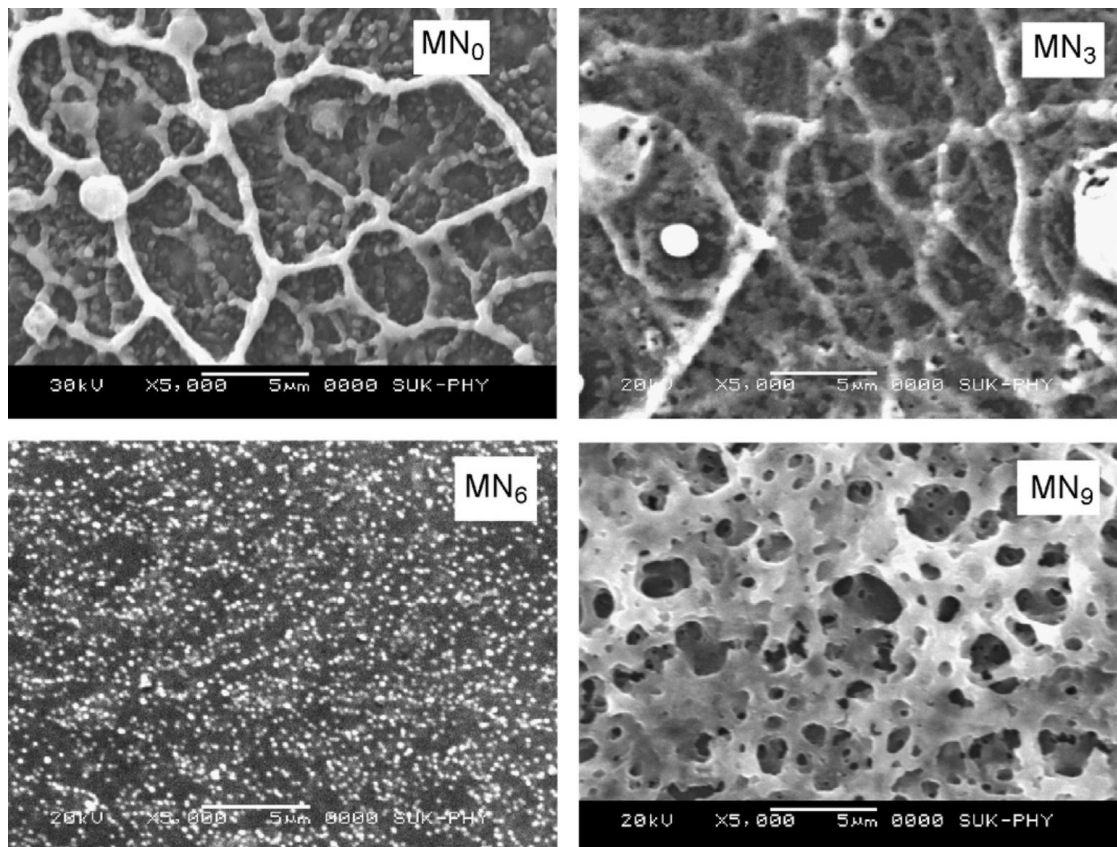


شکل ۲-۹: الگوی پراش پرتو X نمونه‌های MoO_3 با درصد‌های آلیش مختلف [۴].

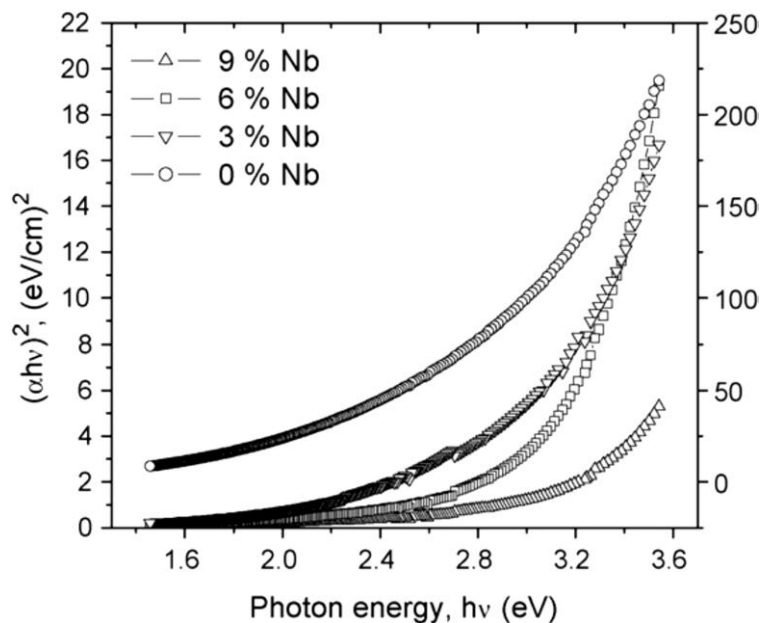
شکل ۲-۱۰ تصاویر SEM نمونه‌ها را نشان می‌دهد. تصویر SEM نمونه بدون آلیش (MN_0) نشان می‌دهد که سطح نمونه دارای رگه‌های برجسته‌ای است که یک شکل شبکه‌ای را به وجود آورده است. این رگه‌ها از دانه‌هایی به ابعاد ۱-۲ μm تشکیل شده است. برای نمونه‌های MN_3 و MN_6 به‌وضوح دیده می‌شود که شکل مشبک نمونه خالص شروع به تخریب می‌کند و این میزان تخریب با

افزایش درصد آرایش می‌یابد. برای نمونه MN_9 نیز شکل اسفنجی با تخلخل‌های زیادی قابل مشاهده است.

در شکل ۱۱-۲ نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ($h\nu$) نمونه‌ها نشان داده شده است. رفتار نمودار گاف نواری مستقیم نمونه‌ها را نشان می‌دهد. با برون‌یابی خطی می‌توان گاف نواری مستقیم نمونه‌ها را به‌طور تقریبی تخمین زد، که با افزایش درصد آرایش Nb مقدار گاف نواری از $3/04 \text{ eV}$ تا $3/25 \text{ eV}$ افزایش می‌یابد.



شکل ۱۰-۲: تصاویر SEM نمونه‌های MoO₃ با درصد آرایش مختلف Nb [۱۴].



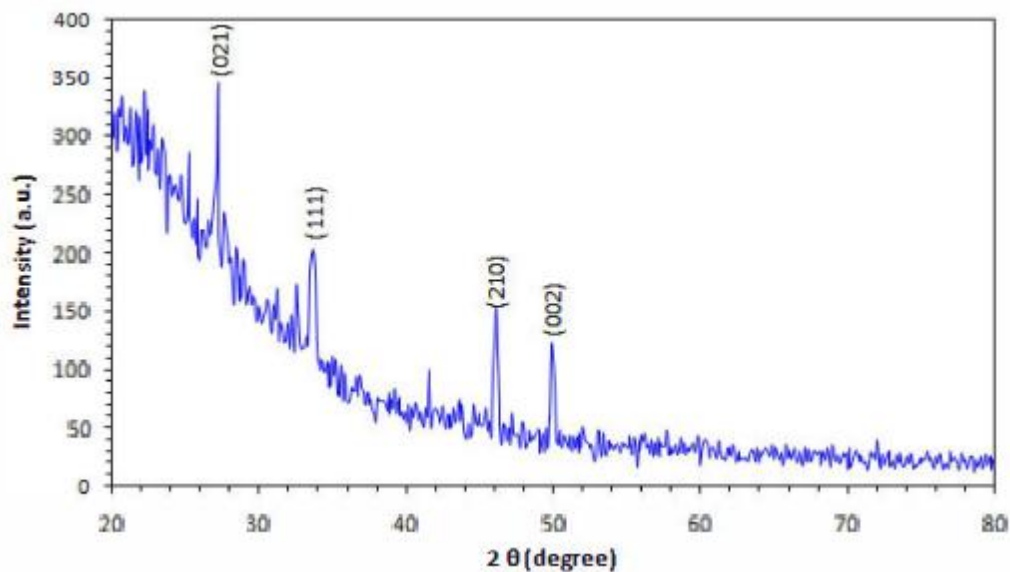
شکل ۱۱-۲: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ($h\nu$) برای نمونه‌های مختلف [۱۴].

۵-۲ سنتز و بررسی خواص فیزیکی و حسگری لایه‌های نازک MoO_3

لایه‌های نازک اکسید مولیبدن توسط آهیر و جین به روش افشانه پاپرولیزیز رشد داده شد. خواص فیزیکی و حسگری لایه‌ها نسبت به گازهای متفاوت بررسی گردید. تهیه نمونه‌ها به شرح ذیل است:

برای تهیه محلول آمونیوم مولیبدات پودر MoO_3 را در آمونیاک و دمای اتاق حل کردند. محلول شفاف نهایی بر روی زیرلایه‌ی شیشه‌ای افشانه شد. زیرلایه‌ها توسط پلیت در دمای 350°C ثابت نگه‌داشته شدند و پس از لایه‌نشانی، نمونه‌ها به مدت 30 min در دمای 550°C در معرض هوا حرارت داده شد.

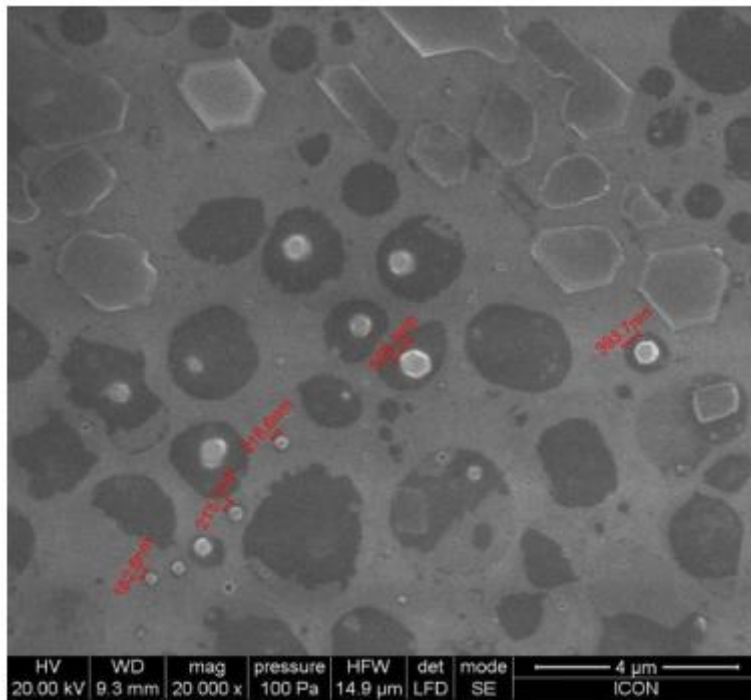
آنالیز XRD لایه‌ها (شکل ۱۲-۲) نشان‌دهنده تشکیل ساختار تری اکسید مولیبدن با ساختار راست‌گوشی و مطابق با کارت استاندارد می‌باشد. میانگین اندازه بلورک توسط معادله شرر 124 nm گزارش شده است که حاکی از نانو ساختار بودن لایه است.



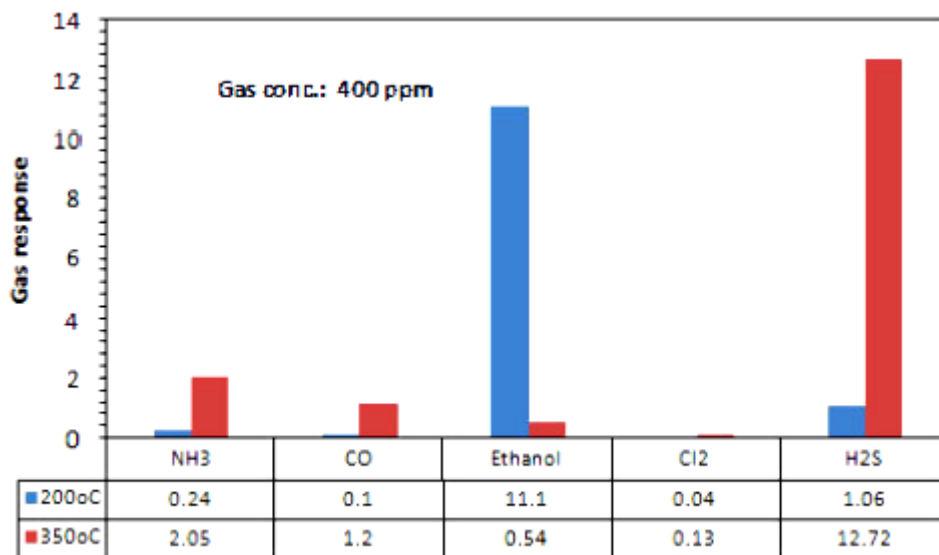
شکل ۲-۱۲: الگوی XRD لایه‌های نازک تهیه شده به روش افشانه پائولیزیز [۱۵].

تصاویر SEM تشکیل کرده‌هایی در ابعاد چندین نانومتر در کنار ذرات شش‌گوش با توزیع غیریکنواختی را نشان می‌دهد که به گفته نویسندگان این غیریکنواختی می‌تواند به دلیل عدم یکنواختی آهنگ شارش محلول باشد. گاف نواری نمونه‌ها توسط طیف‌نگاری UV-Vis مقدار آن eV ۳/۵۹ گزارش شده است.

پس از برقراری اتصالات با بررسی نمودار I-V در دمای اتاق اهمی بودن اتصال الکترودها نشان داده شد و با افزایش دما رسانندگی لایه‌ها افزایش یافته است. حساسیت از طریق اندازه‌گیری جریان عبوری ناشی از اعمال ولتاژ اولیه به لایه‌ها محاسبه شده است. شکل (۲-۱۴) حساسیت لایه‌ها نسبت به ۴۰۰ ppm از گازهای مختلف را در دمای کار متفاوت نشان داده است. بیشینه حساسیت برای اتانول در ۲۰۰ °C و برای H₂S در دمای ۳۵۰ °C رخ داده است و نسبت به گازهای دیگر حساسیت کمتری نشان می‌دهد. این امر باعث بهبود گزینندگی حسگر در دمای کار مختلف شده است.



شکل ۲-۱۳: تشکیل نانو کره‌ها و ذرات شش‌گوشی در لایه‌های نازک تهیه شده به روش افشانه پیرولیزیز [۱۵].



شکل ۲-۱۴: حساسیت نمونه‌ها در دمای کار مختلف نسبت به گازهای متفاوت [۱۵].

در ادامه تاثیر غلظت گاز H₂S بر حساسیت لایه‌ها مورد توجه قرار گرفته است. زمان پاسخ و

زمان بازیابی در دمای ۳۵۰ °C و غلظت ۴۰۰ ppm برای گاز H₂S به ترتیب ۱۴ و ۴۰ s گزارش

شده است. تاثیر جایگاه‌های جذب و دفع گاز به دلیل افزایش سطح به حجم، تغییر در اندازه بلورک و تهی‌جای‌های اکسیژن در این مقاله به‌عنوان پارامترهای مناسب برای بهبود خواص حسگری لایه‌ها گزارش شده است. در پایان به مکانیزم جذب گاز در حسگر توسط اکسیژن‌های جذب‌شده در اکسیدهای فلزی و تغییر در رسانندگی لایه‌ها توسط گازهای اکسنده و احیاگر پرداخته شد.

۲-۶ سنتز نانوذرات اکسید مولیبدن به روش هیدروترمال

چیتامباراج^۱ و چاندرا باس^۲ تولید نانوذرات اکسید مولیبدن را در دو فاز آلفا و هگزا گزارش کرده‌اند [۱۶]. روش کار به شرح زیر است:

الف: محلول ۰/۲ M از آمونیوم هپتا مولیبدیت را در ۱۰ mL آب دوبار تقطیرشده را تهیه و پس از هم زدن به مدت ۱۰ دقیقه، ۵ mL اسید نیتریک را به آن اضافه کردند.

ب: محلول فوق را به داخل اتوکلاوی تفلونی انتقال داده و به مدت ۱۲ دقیقه در دمای ۹۰، ۱۵۰ و ۲۱۰ °C نگهداری کردند.

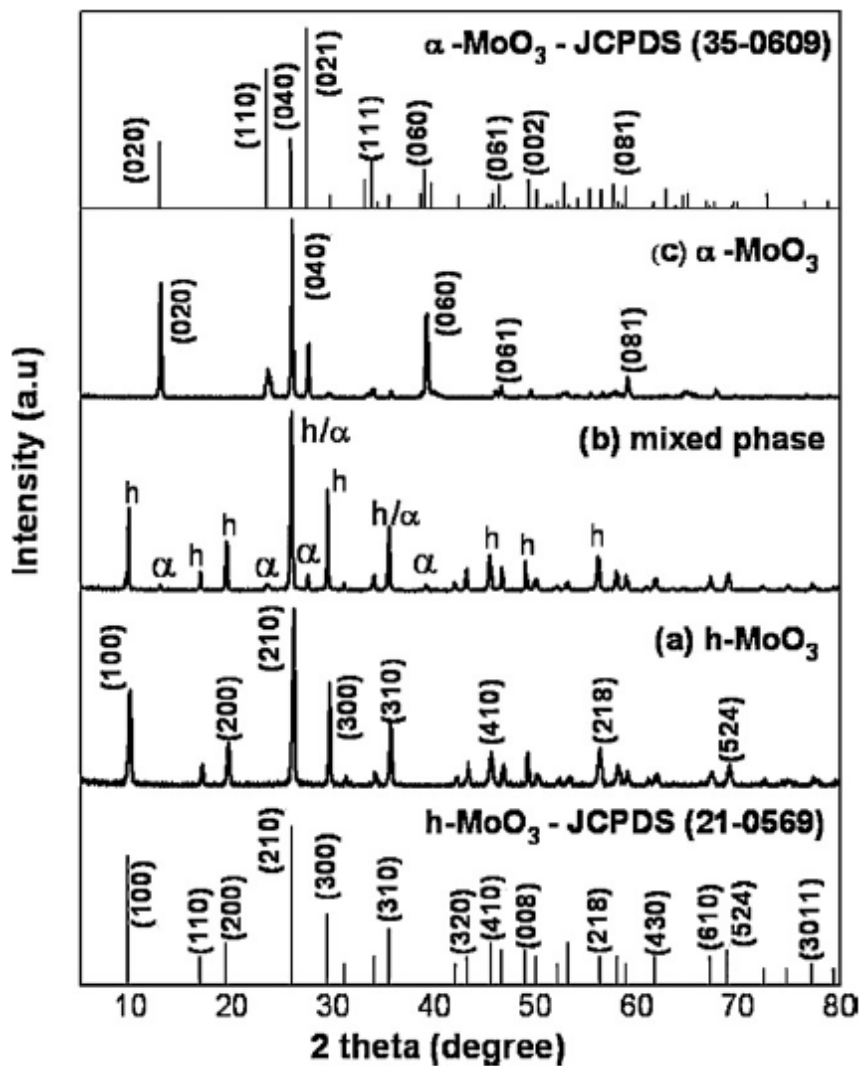
ج: پودر حاصل از فرآیند فوق را از محلول به روش سانتریفیوژ و شستشو با آب و اتانول جدا کرده و سپس به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۷۰ °C و خلا خشک‌سازی صورت پذیرفت.

الگوی پراش پرتو X در شکل ۲-۱۵ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش دمای فرآیند هیدروترمال، انتقال از فاز هگزا با ساختار شش‌گوشی به فاز آلفا با ساختار بلوری راست‌گوشی اتفاق می‌افتد. در دمای میانی ۱۵۰ °C هر دو فاز در نمونه حضور دارند. تغییر انرژی درونی سیستم، تحت شرایط آزمایش باعث ایجاد ساختارهای بلوری متفاوت می‌شود.

^۱ Chithambaraj

^۲ Chandra Boss

در جدول ۲-۲ اندازه بلورک، ثابت‌های شبکه و گاف نواری نمونه‌ها آورده شده است. با انتقال به فاز آلفا شاهد افزایش اندازه بلورک و کاهش گاف نواری و همچنین شاهد انتقال قله‌ها به زاویه‌های بیشتر هستیم. این مساله می‌تواند ناشی از تغییر اندازه، شکل و همچنین تغییر استوکیومتری در مقادیر تشکیل‌دهنده مواد باشد.



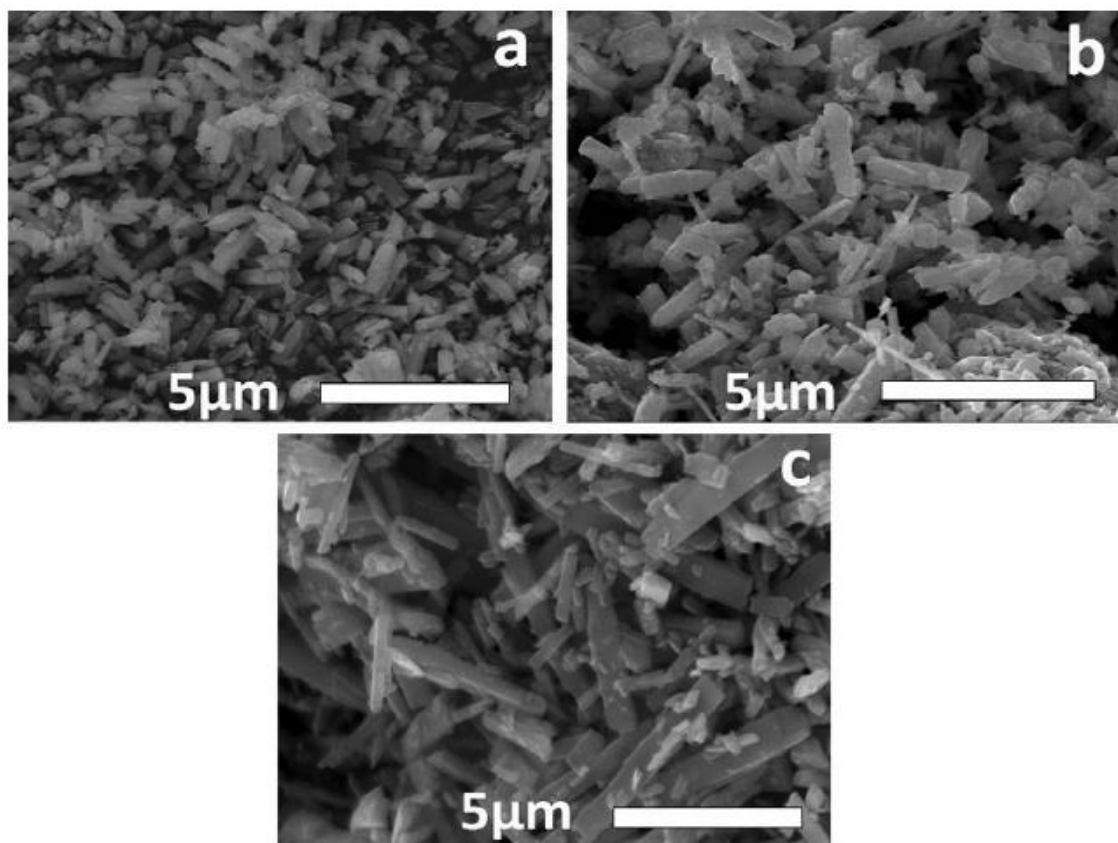
شکل ۲-۱۵: الگوی پراش پرتو X برای نمونه‌های رشد یافته در دمای (a) ۹۰ (b) ۱۵۰ (c) ۲۱۰ °C [۱۶].

جدول ۲-۲: اندازه بلورک، ثابت‌های شبکه و گاف نواری نمونه‌های تهیه شده در دمای مختلف [۱۶].

Reaction temperature	Crystalline phase	Crystallite size (nm)	Lattice parameters			O/Mo atomic ratio	band gap (E_g) (eV)
			a (Å)	b (Å)	c (Å)		
90 °C	Hexagonal (<i>h</i>)-MoO ₃	49 nm	10.47 (10.53 ^a)	10.47 (10.53 ^a)	14.918 (14.876 ^a)	3.85	3.01
150 °C	Mixed phase (<i>h/α</i>)-MoO ₃	60 nm	10.54/ 3.7874	10.54/ 13.80	14.90/ 3.2521	3.10	3.24
210 °C	Orthorhombic (<i>α</i>)-MoO ₃	82 nm	3.78 (3.962 ^a)	13.776 (13.85 ^a)	3.25 (3.697 ^a)	2.22	3.15

^a Bulk value.

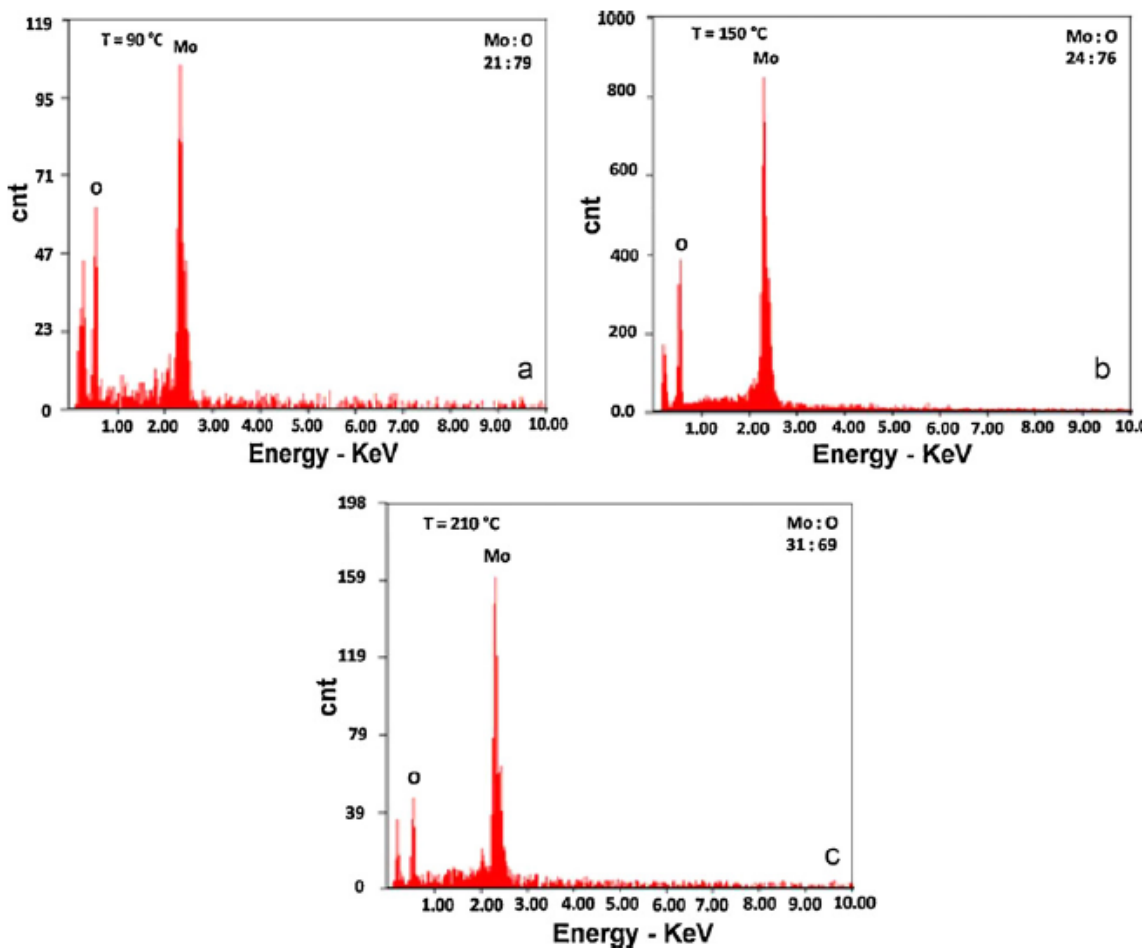
شکل ۲-۱۶ تصاویر SEM نمونه‌ها را نمایش می‌دهد. تصویر (a) متعلق به دمای ۹۰ °C، تشکیل میله‌های شش‌گوشی با قطر ۳۰۰ nm و طول چندین میکرومتر را نشان می‌دهد. تصویر c تغییر میله‌های شش‌گوشی فاز هگزا به نانوصفحات فاز آلفا را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۱۶: تصاویر SEM نمونه‌های تهیه شده در دمای (a) ۹۰ (b) ۱۵۰ (c) ۲۱۰ °C [۱۶].

آنالیز عنصری EDS برای نمونه‌ها حاکی از تشکیل ساختارهای اکسیژن و مولیبدن، بدون آرایش‌های دیگر می‌باشد. همان‌طور که در جدول ۲-۲ گزارش شد، نسبت اتمی اکسیژن به مولیبدن با افزایش دمای فرآیند هیدروترمال، کاهش می‌یابد و تغییر در استوکیومتری ساختار تری اکسید مولیبدن می‌تواند ناشی از وجود اتم‌های اکسیژن و یا تهی‌جایی اکسیژن، تحت شرایط مختلف آزمایش و شکل‌گیری ساختار متفاوت باشد.

شرایط رشد نمونه‌ها به‌طور کلی وابستگی شدید به پارامتر دما دارد و شاهد تغییر در ساختار نمونه‌ها در اثر تغییرات دما بودیم. استوکیومتری و ریخت‌شناسی نمونه‌ها نیز تغییر قابل‌توجهی یافته است. در ادامه مقاله نیز به بررسی خواص گرمایی این ساختارها و تغییرات اپتیکی اعم از بازتاب نمونه‌ها پرداخته شده است که در اینجا ذکر نشده است.



شکل ۲-۱۷: آنالیز عنصری EDS نمونه‌های تهیه شده در دماهای مختلف [۱۶].

۲-۷ جمع بندی

در این فصل مروری بر مقالات روش‌های رشد و تاثیر آلاینده‌های مختلف بر خواص فیزیکی و حسگری تری اکسید مولیبدن MoO_3 صورت پذیرفت. آلاینده و تغییر پارامترهای رشد از جمله تغییرات دما، محلول اولیه و میزان آلاینده تاثیرات بسزایی در ساختار، ریخت‌شناسی و ترکیب شیمیایی مواد به وجود می‌آورد که منجر به تغییر در خواص فیزیکی، شیمیایی و حسگری تری اکسید مولیبدن می‌شود. بهینه‌سازی این ویژگی‌ها یکی از اهداف محققین برای ساخت تجهیزات و مواد مطلوب‌تر برای کاربردهای گوناگون می‌باشد.

فصل سوم

مشخصه‌یابی و اندازه‌گیری‌های حسگری

۳-۱ مقدمه

در سال‌های اخیر روش‌های رشد لایه‌های نازک به‌طور وسیعی گسترش یافته‌اند، به‌طوری‌که از جمله عوامل مؤثر بر کیفیت، ریخت‌شناسی و خواص فیزیکی لایه‌ها محسوب می‌شود. روش‌های لایه نشانی در موارد زیادی از قبیل کاربردهای الکتروکرومیک، فوتوکرومیک، کاتالیزور، حسگرهای گازی و غیره نقش مهمی دارد. قابلیت بررسی خواص فیزیکی ماده و ارتباط بین پارامترهای تجربی و خواص به‌دست‌آمده از ماده، به تجهیزات و روش‌های مشخصه‌یابی فیزیکی وابسته است. در این فصل به مطالعه روش‌های لایه‌نشانی و روش‌های مشخصه‌یابی از جمله میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۱ (FESEM)، پراش پرتو ایکس^۲ (XRD)، فلورسانس پرتو ایکس^۳ (XRF) و طیف‌نگاری نوری (UV-VIS) که در این پایان‌نامه مورد استفاده قرار گرفته است، پرداخته می‌شود.

۳-۲ روش‌های رشد لایه‌های نازک

روش‌های رشد لایه‌های نازک به دو دسته عمده روش‌های فیزیکی و روش‌های شیمیایی تقسیم‌بندی می‌شوند. این روش‌ها بسته به فرآیند لایه‌نشانی، منبع انرژی و محیط لایه‌نشانی

-
1. Field Emission Scanning Electron Microscope
 2. X-ray diffraction
 3. X-ray fluorescence

نام‌گذاری می‌شود. در این بین، روش‌های لایه نشانی بخار شیمیایی جزء متنوع‌ترین روش‌های لایه نشانی می‌باشند.

از جمله روش‌های لایه نشانی شیمیایی می‌توان به روش‌های افشانه پائرولیز، هیدروترمال، سل-ژل، پوشش‌دهی چرخشی و غوطه‌وری، لایه نشانی بخار شیمیایی و روآراستی با لایه اتمی اشاره کرد. همچنین مهم‌ترین روش‌های لایه نشانی فیزیکی عبارتند از: تبخیر حرارتی فیزیکی، کندوپاش، روآراستی با پرتو مولکولی^۱، سایش لیزری و غیره. با استفاده از روش‌هایی مانند انباشت بخار شیمیایی و روآراستی پرتو مولکولی می‌توان لایه‌هایی با کیفیت بسیار بالا تهیه کرد، اما پیچیدگی دستگاه و پرهزینه بودن مشکل اصلی این روش‌ها می‌باشد. همچنین روش‌هایی مانند سل-ژل، تبخیر حرارتی، افشانه پائرولیز و غیره روش‌هایی ساده و کم‌هزینه هستند اما عدم امکان کنترل مناسب بر پارامترهای لایه نشانی مشکل اصلی این روش‌ها است. در ادامه به معرفی روش افشانه پائرولیز و هیدروترمال و جزئیات این روش‌ها برای تهیه لایه‌های نازک اکسید مولیبدن می‌پردازیم.

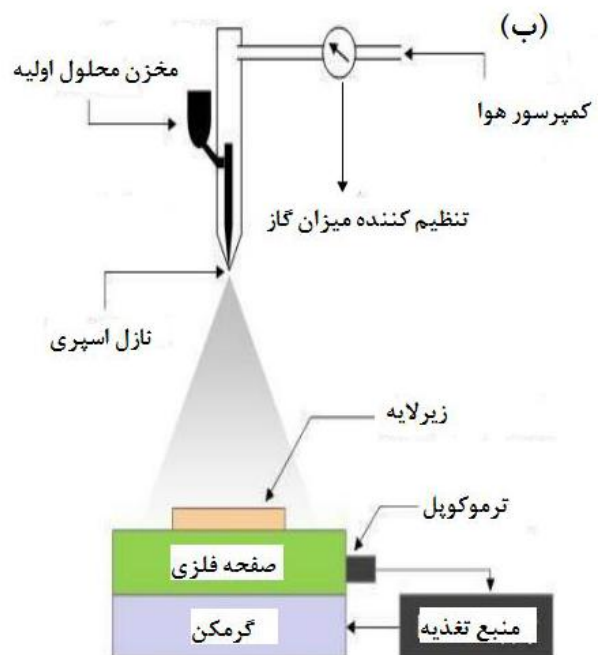
۳-۳ دستگاه افشانه پائرولیز

شکل ۲-۳ طرحی از دستگاه افشانه پائرولیز مورد استفاده در این پروژه را نشان می‌دهد. در این روش برای تهیه لایه‌های نازک از محلول‌های شیمیایی استفاده می‌شود. امکانات ویژه‌ای در این دستگاه برای کنترل پارامترهای لایه نشانی وجود دارد. تکنولوژی ساده‌تر، عدم نیاز به محیط خلأ، ارزان بودن، زمان لایه‌نشانی کوتاه، چسبندگی لایه به زیرلایه، یکنواخت بودن نسبی لایه‌ها را می‌توان از مهم‌ترین مزیت‌های این روش دانست.

محفظه‌ی افشانه که از نظر گرمایی عایق‌بندی شده است شامل افشانه و گرم‌کننده زیرلایه است. در این دستگاه محلول توسط دمنده هوای خشک موجود در دستگاه، به ازای فشار تنظیم‌شده از استوانه مدرج بالایی نازل خارج و به‌صورت ذرات بسیار ریز بر سطح زیرلایه دمیده می‌شود. دمای

1. Molecular Beam Epitaxy

زیرلایه نیز از طریق تغییر میزان جریان الکتریکی عبوری از المنت‌ها، تنظیم می‌شود. به دلیل بالا بودن دمای زیرلایه، عمل تجزیه حرارتی پس از افشانه محلول در دمای بالا رخ داده و لایه موردنظر بر روی زیرلایه تشکیل می‌شود. از جمله پارامترهای قابل تنظیم در این دستگاه عبارتند از: دمای زیرلایه، آهنگ لایه نشانی، فشار گاز حامل، سرعت چرخش صفحه استیل نگهدارنده زیرلایه، سرعت چرخش نازل و فاصله‌ی نازل تا زیرلایه می‌باشد. از این روش در کارهای تحقیقاتی و صنعتی از جمله ساخت حسگرها، سلول‌های خورشیدی، آشکارسازها و غیره استفاده می‌شود [۱۷].



شکل ۳-۱: (الف) دستگاه افشانه پايرولیزیز مدل Spray Coating System.S.C.S.86 استفاده شده در این تحقیق

موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود (ب) طرح الگووار از دستگاه افشانه پايرولیزیز.

آماده سازی زیرلایه

در تکنولوژی لایه نشانی لایه‌های نازک، تمیز کردن زیرلایه از هر ناخالصی امری مهم می‌باشد.

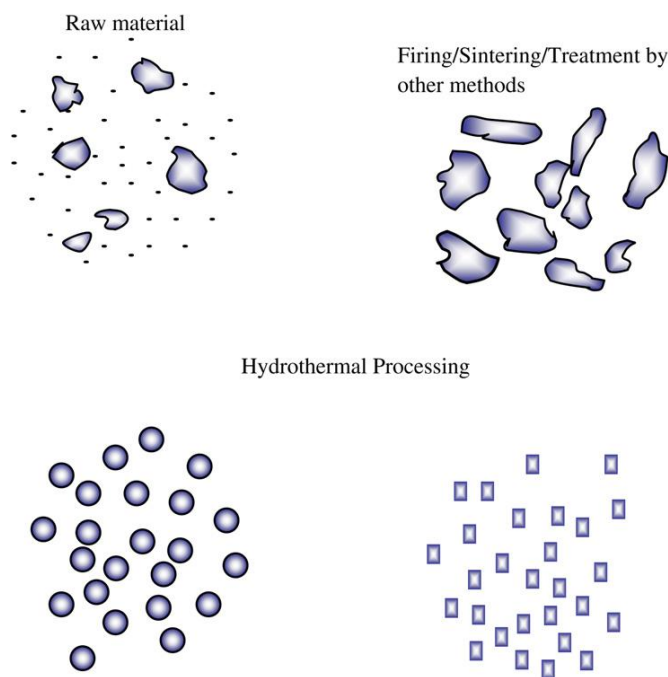
در این پایان‌نامه از زیرلایه شیشه استفاده شده است که نحوه تمیز کردن آن به ترتیب زیر می‌باشد:

۱. شستشوی زیرلایه‌ها با آب مقطر و مایع ظرف‌شویی.
۲. جوشاندن زیرلایه‌ها با آب مقطر.
۳. قرار دادن زیرلایه‌ها در محلول استون، اتانول و آب مقطر در دستگاه التراسونیک به مدت ۸ دقیقه.
۴. خشک کردن زیرلایه‌ها با دمیدن هوا.

۳-۴ روش هیدروترمال بهبود یافته

هیدروترمال روشی مهم برای تولید نانومواد است، که کاربردهای وسیعی در صنعت از جمله صنایع الکترونیکی، اپتوالکترونیکی، کاتالیزوری، سرامیک‌ها، دستگاه‌های ذخیره‌سازی مغناطیسی اطلاعات، بیوپزشکی و غیره دارد. روش هیدروترمال در اوایل قرن بیستم به دلیل عدم وجود تجهیزات آزمایشگاهی مناسب برای کنترل متغیرهای ترمودینامیکی متوقف شد. اما در قرن اخیر و با ساخت دستگاه اتوکلاو که قابلیت تنظیم فشار و دما را دارد این روش پیشرفت زیادی داشته است. در قرن بیست و یک روش هیدروترمال در صنایع مهم مانند نانوتکنولوژی، بیوتکنولوژی، ژئوتکنولوژی و تکنولوژی ساخت مواد نقش مهمی ایفا می‌کند [۱۸]. روش هیدروترمال نه تنها به تهیه نانوترکیب‌ها با یکنواختی بالا و پراکندگی یکسان کمک می‌کند بلکه یک روش سودمند برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها می‌باشد. فرآیند هیدروترمال هر واکنش ناهمگن در حضور محلول آبی یا معدنی، تحت شرایط فشار و دمای بحرانی برای تشکیل بلور ماده مدنظر می‌باشد. روش هیدروترمال از دو بخش تهیه محلول و شرط بحرانی دما و فشار تشکیل شده است. فرآیند هیدروترمال برای تهیه مواد دارای تأثیرات مخرب زیست‌محیطی نیست، همچنین برای تولید نانومواد این روش به دلیل کنترل بالای ضریب پخش محلول و قرار دادن محلول در محفظه کاملاً بسته، مورد توجه اکثر محققین قرار گرفته است.

در این تحقیق از روش هیدروترمال بهبودیافته استفاده شده است. در این روش هدف اصلی رشد ترجیحی ترکیبات اکسید مولیبدن بر روی زیرلایه‌ای است که توسط نگهدارنده (PFT) که از جنس تفلون و دارای مقاومت زیاد در برابر دما و محیط‌های اسیدی می‌باشد) در محلول قرار داده شده است. در این تحقیق زیرلایه‌های بدون آرایش و تهیه شده به روش افشانه پیرولیز به‌عنوان لایه‌ی بذری مورد استفاده قرار گرفته است و اثر آرایش Zn بر خواص فیزیکی نمونه‌ها بررسی شده است.



شکل ۳-۲: تفاوت تشکیل ذرات در روش هیدروترمال و سایر روش‌های مرسوم دیگر [۱۸].

۳-۵ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)

میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان که به آن FESEM گفته می‌شود یکی از انواع بسیار معروف میکروسکوپ‌های الکترونی است که خصوصاً کاربردهای بسیاری در فناوری نانو پیدا کرده است. بمباران نمونه با پرتوی الکترونی سبب می‌شود تا از نمونه الکترون‌ها و فوتون‌هایی خارج و به سمت آشکارسازها رها شوند که در آن قسمت تبدیل به سیگنال می‌شوند. حرکت پرتو بر روی نمونه مجموعه‌ای از سیگنال‌ها را فراهم می‌کند که بر این اساس میکروسکوپ می‌تواند تصویر متقابل از

سطح نمونه را به صورت لحظه به لحظه بر صفحه نمایش دهد. بنابراین مکانیزم عملکرد FESEM با میکروسکوپ‌های نوری کاملاً متفاوت است. اصول عملکرد SEM بر سه اصل استوار است که به صورت زنجیروار باهم در ارتباط هستند [۲۱].

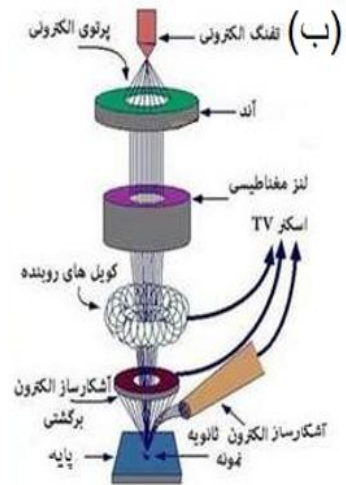
۱. برهم‌کنش پرتوی الکترونی با نمونه؛

۲. امکان تولید و کنترل مشخصه‌های پرتوی الکترونی روبش‌گر در میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی

۳. امکان آشکارسازی پرتوهای گسیل‌شده از سوی نمونه در اثر برهم‌کنش آن با پرتوی الکترونی ورودی.

وقتی پرتوی الکترونی روبشی با نمونه برخورد می‌کند، بین آنها برهم‌کنش روی می‌دهد. نتیجه آن گسیل شدن پرتوهایی است که با کمک آشکارسازها دریافت و شناسایی می‌شوند و مشخصات ماده را آشکار می‌سازند. شکل ۳-۳ شماتیکی از پرتوهایی که از نمونه گسیل می‌شود را نشان می‌دهد [۱۹]. نوع اطلاعاتی که از این طریق به دست می‌آید به برهم‌کنش پرتو و نمونه بستگی دارد. در میکروسکوپ‌های الکترونی اثر میدانی از اعمال یک میدان الکتریکی قوی برای تولید پرتو الکترون بر اساس پدیده تونل زنی استفاده می‌شود. اعمال میدان الکتریکی قوی بر سطح فلز باعث کاهش سد پتانسیل الکترون شده و احتمال پدیده تونل زنی از سطح فلز افزایش یافته و شار بزرگی از الکترون‌ها ایجاد می‌شود. مقدار بار گسیل‌شده به بزرگی میدان الکتریکی وابسته است. برای تولید باریکه الکترونی مناسب می‌توان الکترون‌های تولیدشده را به کمک میدان‌های مغناطیسی (عدسی‌های مغناطیسی) کانونی کرد. در برخورد باریکه الکترونی با سطح نمونه پرتوهای مختلفی گسیل می‌شود که باعث یونیزه شدن اتم‌های نمونه می‌شود و گسیل الکترون‌ها می‌شود. این الکترون‌ها را الکترون‌های ثانویه می‌گویند. الکترون‌های ثانویه به دلیل انرژی کمی که دارند فقط از چند نانومتری سطح نمونه فرار می‌کنند و حاوی اطلاعات خوب و واضحی از سطح نمونه هستند [۲۰]. به‌طور معمول سطح نمونه‌هایی که رسانندگی الکتریکی پایینی دارند را با لایه‌نازکی از Au یا Pt پوشش می‌دهند تا از تجمع الکترون-

ها روی سطح جلوگیری به عمل آمده تصاویر شفاف از سطح حاصل شود.



شکل ۳-۳: الف) دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل Hitachi S-4700 مورد استفاده در این پایان نامه، ب) تصویر الگووار از اجزای داخلی دستگاه [۱۹].

۳-۶ مطالعه پراش پرتو ایکس (XRD)

XRD یا همان پراش اشعه ایکس (X-Ray Diffraction) روشی بسیار کارآمد برای مطالعه ساختار بلوری مواد است که اولین بار در سال ۱۹۱۳ به کار گرفته شد. از این روش برای تعیین ثابت شبکه، هندسه شبکه، تعیین کیفی مواد ناشناس، تعیین فاز بلورها، تعیین اندازه بلورکها، جهت گیری بلوری، تنش، کرنش، ناکاملی‌های شبکه و غیره استفاده می‌شود.

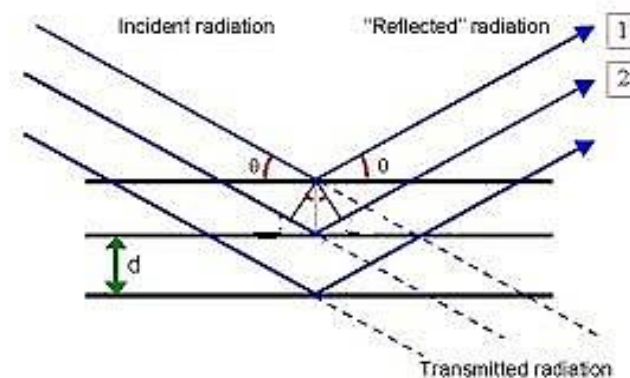
در این دستگاه از ویژگی موجی پرتو ایکس استفاده می‌شود. ویژگی‌های الکتریکی و اپتیکی لایه‌ها تحت تأثیر طبیعت بلوری لایه‌ها قرار می‌گیرند. شبکه بلوری یک مجموعه از صفحات موازی را تشکیل می‌دهد. هنگامی که امواج پرتو ایکس بر شبکه بلوری فرود می‌آید، هر اتم به‌عنوان یک منبع پراکننده عمل می‌کند. در صورتی که مسیر متفاوت بین دو موج بازتاب شده از دو صفحه متفاوت ضرب درستی از λ باشد، شدت پرتو بازتابیده در زوایای خاصی بیشینه می‌شود. این شرط به قانون

براگ موسوم بوده و توسط رابطه زیر ارائه می‌گردد:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (1-3)$$

که در آن d فاصله بین صفحات موازی متوالی در راستای $[h k l]$ (شکل ۳-۴)، λ طول موج پرتو ایکس، n مرتبه پراش و θ زاویه براگ است [۲۲].

شکل ۳-۵ نمونه‌ای از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل Unisance S300 را نشان می‌دهد. نمونه‌های موردنظر در محل مشخص شده قرار می‌گیرند و پرتویی با خط $\text{Cu K}\alpha$ برابر با طول موج \AA $1/54056$ به سطح نمونه فرود می‌آید. از آنجایی که نگهدارنده نمونه قابل چرخش است، پرتوی فرودی می‌تواند در محدوده زاویه‌ای ($70^\circ - 10^\circ = 2\theta$) سطح لایه نازک را جاروب کند. متوسط اندازه بلورک‌ها با استفاده از رابطه (۳-۲) موسوم به فرمول دبای شرر محاسبه می‌شود [۱۶]:



شکل ۳-۴: طرح الگووار از صفحات بلوری و صفحات بازتاب شده از صفحات متوالی [۲۴].

$$D = \frac{S\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2-3)$$

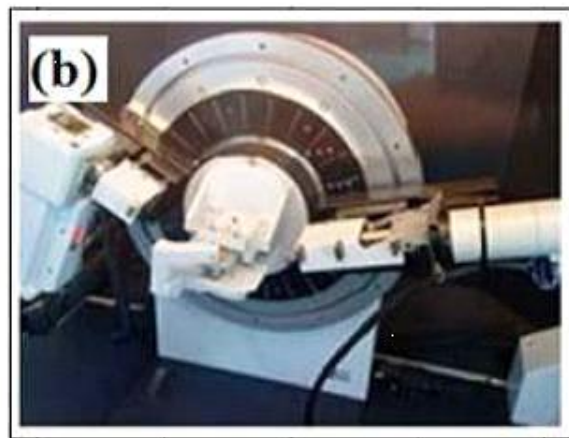
که در آن D اندازه بلورک برحسب nm ، λ طول موج پرتو ایکس برحسب nm ، β بزرگی تمام پهنا در نیم بیشینه برحسب rad ، θ زاویه پراش براگ و S فاکتور ریخت که به شکل و ساختاری ماده بستگی دارد و تقریباً برابر با $0/9$ است. همچنین با توجه به داده‌های مربوط به آنالیز ساختاری می‌توان کمیت‌های دیگری مانند کرنش ϵ و چگالی دررفتگی δ برحسب $(\text{nm})^{-2}$ را محاسبه کرد. کمیت کرنش

(ε) که از بزرگی تمام پهنا در نیم بیشینه قله‌های متعلق به الگوهای پراش نمونه‌ها به دست می‌آید، با رابطه زیر بیان می‌شود [۲۳]:

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (3-3)$$

همچنین چگالی دررفتگی $\delta \text{ (nm)}^{-2}$ که به‌عنوان طول خطوط دررفتگی در واحد حجم بلور تعریف می‌شود از رابطه زیر، که در آن $D \text{ (nm)}$ اندازه بلورک نمونه می‌باشد، محاسبه می‌شود [۲۳]:

$$\delta = 1/D^2 \quad (4-3)$$



شکل ۳-۵: (الف) تصویری از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل Unisance S300 موجود در دانشگاه دامغان که در این پایان نامه از آن استفاده شده است، (ب) محل قرار گرفتن نمونه‌ها.

۳-۷ مشخصه یابی نوری

طیف‌سنج UV-Vis

بخش الکتریکی تابش در برخورد تابش الکترومغناطیسی باعث به وجود آمدن پدیده‌هایی مانند

عبور، بازتاب، انکسار یا شکست، و جذب پرتو می‌شود. میدان مغناطیسی تابش الکترومغناطیسی در فرآیند جذب امواج مربوط به فرکانس‌های رادیویی در تشدید مغناطیسی هسته‌ای مؤثر است. بنابراین در اینجا تنها میدان الکتریکی تابش الکترومغناطیسی به علت مؤثر بودن در پدیده‌های فوق مورد بررسی قرار می‌گیرد. دستگاه طیف‌سنج دستگاهی است که جهت اندازه‌گیری طیف عبوری، جذبی و بازتابی نمونه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. دستگاه طیف‌سنج که برای مشخصه‌یابی نمونه‌ها در این پایان نامه استفاده شده است در شکل ۳-۶ نشان داده شده است. این دستگاه شامل دو جایگاه است که اولی برای نمونه لایه‌نشانی شده (مرجع) و دیگری زیرلایه (شاهد) می‌باشد. این دستگاه در گستره طول‌موجی ۱۱۰۰-۳۰۰ nm با گام‌های کمتر از ۱ نانومتر نیز اندازه‌گیری را انجام می‌دهد. پس از اندازه‌گیری، دستگاه درصد عبور و بازتاب و میزان جذب نمونه مرجع را برحسب نمونه شاهد نشان می‌دهد. با استفاده از داده‌های مربوط به طیف عبور و بازتاب می‌توان برخی ویژگی‌های ماده از جمله ضریب جذب، ضریب خاموشی، ضریب شکست و گاف نوری نمونه‌ها را به دست آورد. همچنین طیف‌های عبوری و بازتابی اطلاعات خوبی در مورد میزان عبور و بازتاب نمونه‌ها در ناحیه‌های مختلف طول موجی را ارائه می‌کنند.

ضریب جذب

هنگامی که پرتو الکترومغناطیسی به جسم برخورد می‌کند، بخشی از پرتو از جسم عبور می‌کند، بخشی بازتاب می‌شود و بقیه بسته به میزان ضریب جذب ماده (α) جذب جسم می‌شود. برای تعیین ضریب جذب لایه‌های نازک از رابطه زیر می‌توان استفاده کرد [۲۴]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{T} \right] \quad (۵-۳)$$

که در این رابطه d ضخامت لایه برحسب cm ، T و R به ترتیب میزان عبور و بازتاب نمونه‌ها را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۶: (الف) دستگاه طیف‌سنجی مدل Shimadzu UV-Vis 1800 موجود در دانشگاه شاهرود که در این پایان نامه از آن استفاده شده است.

تعیین انرژی گاف نواری

اگر انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) از انرژی گاف نواری بیشتر یا برابر باشد، فوتون‌ها جذب می‌شوند و الکترون‌ها از نوار ظرفیت به حالت‌های خالی در نوار رسانش برانگیخته می‌شوند، اما اگر انرژی فوتون فرودی کمتر از انرژی گاف نواری باشد، عبور می‌کنند. فرآیند جذب در نیم‌رساناها به نوع گاف نواری (مستقیم یا غیرمستقیم) ماده بستگی دارد. رابطه ضریب جذب (α) با گاف نواری E_g ماده طبق فرمول (۳-۶) بیان می‌شود.

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^m \quad (۳-۶)$$

در این رابطه A عددی ثابت، $m=2$ اگر گاف نواری ماده غیرمستقیم باشد و $m=0.5$ در صورتی که گاف نواری ماده مستقیم باشد. با توجه به معادله فوق می‌توان با رسم منحنی $(\alpha h\nu)^m$ برحسب ($h\nu$) و برون‌یابی نمودار در ناحیه خطی و انرژی‌های بالا مقدار گاف نواری برای هر نمونه را به دست آورد [۲۴].

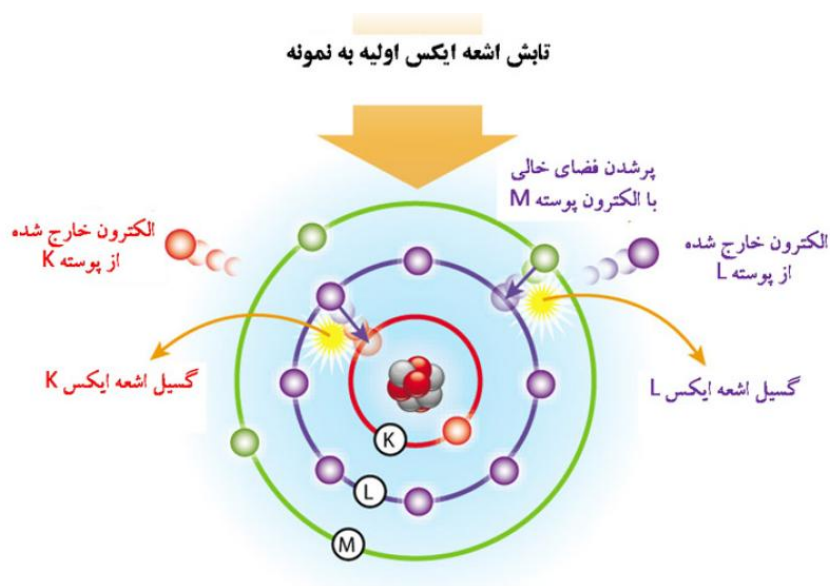
۳-۸ فلورسانس پرتو X (XRF)

در طیف‌نگاری فلورسانس پرتو ایکس از روش طیف‌نشری پرتو ایکس برای آنالیز لایه‌های سطحی استفاده می‌شود. این تکنیک توانایی انجام آنالیز عنصری به‌صورت کیفی و کمی نمونه‌ها به‌خصوص نمونه‌های معدنی را داراست. در اثر تابش پرتو ایکس و برانگیختگی نمونه، انتقال الکترونی در لایه‌های مختلف اتم انجام می‌شود که هر انتقال الکترونی همراه با نشر یک خط طیفی پرتو ایکس است. طول موج خطوط طیفی نشر شده مبنای تجزیه کیفی عناصر و شدت پرتوها، متناسب با فراوانی یا کمیت عناصر موجود در نمونه است.

در XRF اشعه ایکس اولیه در تیوب تنگستن-مولیبدن یا کروم تولید می‌شود. اشعه ایکس خروجی از لوله، در اثر برخورد با نمونه و بمباران آن، الکترون‌های مدارهای داخلی اتم را آزاد می‌کند و فضاهای خالی در پوسته الکترونی اتم‌ها ایجاد می‌شود که این فضاهای خالی معمولاً با الکترون‌هایی که در سطح انرژی بالاتر قرار گرفته‌اند؛ پر می‌شوند. در اثر گذار الکترون از سطح انرژی بالاتر به سطح انرژی پایین‌تر، اشعه ایکس ثانویه فلورسانس تولید می‌شود که مشخصه عنصرهای موجود در نمونه است و به‌این ترتیب شناسایی عناصر مختلف صورت می‌گیرد. شکل (۳-۷) تولید پرتو ایکس ثانویه را در اثر انتقال الکترونی نشان می‌دهد.

نمونه با استفاده از اشعه ایکس بمباران می‌شود و انتقال الکترونی انجام و پرتو ایکس ثانویه که طیف مشخصه عنصرهای موجود در نمونه مجهول است، تولید می‌شود. این اشعه ایکس ثانویه پس از عبور از جمع‌کننده به سمت بلوری که در بخش آشکارساز قرار دارد، هدایت می‌شود. جمع‌کننده متشکل از چند ورقه‌ی موازی است که با جمع و موازی کردن اشعه ایکس، آن را وادار به حرکت موازی و برخورد با زاویه‌ی مشخص به بلور می‌کند. اشعه برخوردکننده به بلور در واقع گستره‌ای از طول موج‌ها را داراست که هر یک، به عنصر خاص تعلق دارد. بنابراین، پیش از ارسال گستره طول موج‌ها به آشکارساز بایستی با استفاده از بلور، تفکیک شوند. بلور آنالیزکننده، بر اساس رابطه براگ

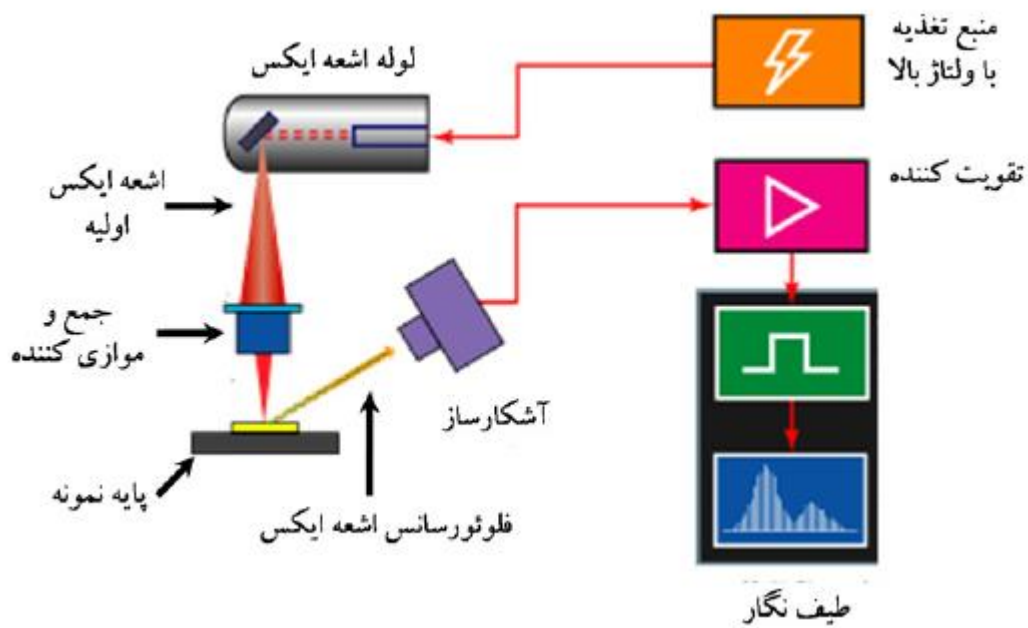
منجر به پراش هر یک از طول موجها در زاویه‌ی مشخصی می‌شود و سپس این طول موج‌های پراشیده، به آشکارساز می‌رسد.



شکل ۳-۷: تولید اشعه ایکس ثانویه در اثر گذار الکترون‌های مدار داخلی [۲۵].

آشکارساز و جمع‌کننده بر روی یک دایره هستند و بلور در مرکز آن قرار دارد. در آشکارساز، شدت اشعه ایکس ثانویه برای هر طول موج تعیین می‌شود و در نهایت اطلاعات به دست آمده به قسمت ثبت‌کننده فرستاده می‌شود.

شکل ۳-۸ طرح الگووار عملکرد دستگاه XRF را نشان می‌دهد. روش XRF به دلیل سرعت بالا، دقت زیاد و استقلال از وابستگی به شخص آنالیزکننده، جایگزین مناسبی برای سایر روش‌های آنالیز شیمی در شناسایی مواد است. کاربرد اصلی دستگاه XRF در صنایعی مانند فولاد و سیمان است. در این صنایع، سرعت بالای آنالیز برای تنظیم ترکیب؛ و قرار گرفتن عنصرهای موجود در نمونه در گستره‌ی کوچک و مشخص، استفاده از XRF را سودمند کرده است [۲۵ و ۲۶].



شکل ۳-۸: طرحواره دستگاه XRF (تولید اشعه X اولیه تا طیف نگاری) [۲۶].

در این پایان نامه از دستگاه XRF مدل Shimadzo 1800 موجود در دانشکده معدن دانشگاه شاهرود به منظور تعیین عناصر موجود در لایه‌ها و نیز تحلیل کمی عناصر استفاده شد.



شکل ۳-۹: دستگاه XRF مدل Shimadzo 1800 موجود در دانشکده معدن دانشگاه شاهرود.

۳-۹ خواص حسگری گازی

رشد سریع صنایع، ماشین‌آلات مختلف و افزایش بی‌شمار وسایل نقلیه باعث آلودگی محیط و در نتیجه به خطر انداختن سلامتی انسان‌ها و موجودات زنده شده است. به دلیل افزایش آلودگی‌های اتمسفر زمین، گسترش سیستم‌های موثر و کم‌هزینه برای آشکارسازی و تعیین کردن گازهای مضر محیطی بسیار حایز اهمیت است. در حال حاضر آشکارسازهای آلودگی هوا، بر اساس روش‌های زمان‌بر و پرهزینه‌ای شبیه طیف‌نگاری اپتیکی و کروماتوگرافی گازی عمل می‌کنند.

حسگرهای شیمیایی شامل لایه حس‌کننده‌ای هستند که در اثر برهم‌کنش گونه شیمیایی (آنالیت) با این لایه، سیگنال الکتریکی ایجاد می‌شود. سپس این سیگنال تقویت و پردازش می‌شود. یک مثال عینی از حسگرها در طبیعت، بینی انسان است که در آن با برخورد مولکول‌های مواد به سلول‌های عصبی، سیگنال عصبی تولید و سپس تقویت و به مغز ارسال می‌شود.

قدیمی‌ترین و بزرگ‌ترین گروه حسگرهای شیمیایی، حسگرهای الکتروشیمیایی هستند. پاسخ ایجادشده در این حسگرها، از برهم‌کنش بین شیمی و الکتروسیسته ناشی می‌شود. امروزه تعداد زیادی از این حسگرها به صورت تجاری ساخته و در بازار موجود می‌باشند و تعداد زیادی هم در مراحل توسعه هستند. حسگرهای الکتروشیمیایی را به سه دسته تقسیم می‌کنند:

حسگرهای پتانسیومتری (اندازه‌گیری ولتاژ سل)، حسگرهای آمپرومتری (اندازه‌گیری جریان سل)، حسگرهای هدایت سنجی (اندازه‌گیری مقاومت سطحی).

روش‌های متفاوت و دستگاه‌های مختلفی برای بررسی خواص حسگری اکسیدهای فلزی وجود دارد که یکی از این روش‌ها اندازه‌گیری تغییرات مقاومت و جریان الکتریکی نمونه‌ها با وارد یا خارج کردن گاز و یا بخار می‌باشد. یک حسگر گازی شامل دو بخش اصلی می‌باشد: بخش حسگری (گیرنده) و مبدل. بخش حسگری خواص شیمیایی را به شکلی از انرژی که به وسیله‌ی مبدل

قابل اندازه‌گیری باشد، تغییر می‌دهد و مبدل این انرژی را به یک سیگنال قابل اندازه‌گیری تبدیل می‌کند. از جمله حسگرهای گازی می‌توان حسگرهای گازی حالت جامد را نام برد. هنگامی که تحقیقات بر روی پیوندگاه‌های نیم‌رسانای p-n انجام شد، مشخص گردید که این پیوندگاه‌ها به گازهای پس‌زمینه محیطی حساس هستند. در آن زمان چنین رفتاری به‌عنوان یک مشکل تلقی می‌شد و برای رفع آن تراشه‌های نیم‌رسانا را در یک کپسول قرار می‌دادند. اما در سال ۱۹۷۰، تاگوچی و همکارانش یک حسگر حالت جامد از جنس نیم‌رسانا را برای آشکارسازی هیدروکربن‌ها به بازار عرضه کردند.

در حالت کلی یک حسگر حالت جامد متشکل از یک یا چند اکسید فلزی نظیر اکسید قلع، اکسید آلومینیوم و سایر اکسیدهای فلزی می‌باشد که در حضور یک گاز سبب تجزیه‌ی آن به ترکیبات یا یون‌های باردار و در نتیجه انتقال الکترون می‌شود. حسگرهای گازی حالت جامد به دلیل برخورداری از سرعت زیاد در پاسخ‌گویی، سادگی عملکرد، قیمت پایین و ابعاد کوچک مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند. این دسته از حسگرها بر اساس تغییر در یکی از خواص فیزیکی یا شیمیایی ماده حساس، ناشی از حضور گاز کار می‌کنند و دسته بسیار بزرگی از حسگرهای گازی را تشکیل می‌دهند. یکی از معایب بزرگ این حسگرها دمای کار بالای آن می‌باشد. این موضوع سبب می‌شود تا مشکلاتی از قبیل عدم پایداری قطعه، نفوذ مواد در یکدیگر و غیره در ساختار حسگر به وجود آید. علاوه بر آن توان مصرفی حسگر افزایش یافته و پایداری اولیه برای رسیدن به شرایط تعادل طولانی‌تر (حتی در حدود چند ساعت) می‌گردد [۲۷ و ۲۸].

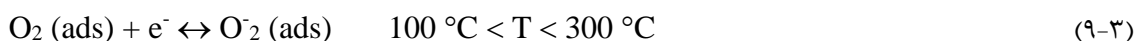
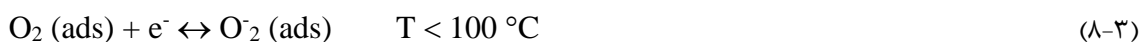
تکنولوژی حسگرهای گازی برای اولین بار در سال ۱۹۷۰ میلادی تجاری شد و در سال ۱۹۸۰ به وسیله شرکت‌هایی که از حسگرهای متفاوتی چون حسگرهای اپتیکی، الکتروشیمیایی، مقاومتی و جرمی استفاده می‌کردند، توسعه یافت. حسگرهای گازی علاوه بر کاربرد در زمینه آشکارسازی گازهای خطرناک و آلاینده محیطی، در صنایع غذایی و نوشیدنی نیز به کار می‌روند [۲۹].

حسگرهای گازی مبتنی بر نیم‌رسانای اکسید فلزی یکی از مهم‌ترین گروه‌های حسگرهای گازی حالت جامد هستند. این حسگرها به خاطر هزینه کم، قابلیت انعطاف در تولید، کاربرد راحت و قابلیت آشکارسازی گازهای مختلف، بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. یک حسگر گازی نیم‌رسانا، تغییر در رسانندگی ماده حسگری را زمانی که در معرض گاز قرار می‌گیرد نشان می‌دهد. در حالت کلی حسگرهای نیم‌رسانای اکسید فلزی به واسطه خاصیت جذب گاز روی سطح عمل می‌کنند که به تغییر در مقاومت الکتریکی آن منجر می‌شود.

گازهای هدف به دو گروه تقسیم می‌شوند: گازهای اکساینده یا گازهای پذیرنده الکترون مثل O_2 ، NO_2 و گازهای کاهنده یا دهنده الکترون نظیر H_2 ، H_2S ، CO و اتانول. وقتی یک گاز کاهنده روی سطح ماده‌ای از نوع n به‌طور شیمیایی جذب می‌شود، الکترون‌های اضافی در سطح ماده ایجاد شده و در نتیجه مقاومت ماده n کاهش می‌یابد [۳۰].

اکسیژن یکی از عناصر فعال در هوا است که $\% 2/9$ از حجم هوا را تشکیل می‌دهد. تهی‌جایهای اکسیژن در سطح اکسید فلز به‌صورت الکتریکی و شیمیایی فعال هستند. به‌محض اینکه اکسید فلز در مجاورت هوا قرار می‌گیرد، اکسیژن جذب اکسید فلز می‌شود. مکانیزم حسگری گازی بر پایه مواد نیم‌رسانا بر اساس واکنش سطح اکسید نیم‌رسانا می‌باشد.

مولکول‌های اکسیژن به تهی‌جاها در سطح اکسید فلز مقید می‌شوند و با به دام انداختن یک الکترون از نوار رسانش نیم‌رسانا، روی سطح جذب می‌شوند. در دماهای مختلف، مولکول اکسیژن بر اساس روابط زیر جذب سطح اکسید فلز می‌شود.



در این واکنش سطحی (gas) و (ads) به ترتیب نمایانگر گاز آزاد و مولکول‌های جذب‌شده در سطح و e^- الکترون‌ها می‌باشد. واکنش‌هایی که روی سطح اکسید فلز اتفاق می‌افتد، منجر به خمش نواری شده و یک ناحیه خالی از الکترون ایجاد می‌شود. ناحیه تهی از الکترون، لایه‌ی بارفضایی نامیده می‌شود که ضخامت این لایه برابر با طول ناحیه خمش نواری می‌باشد.

وقتی مولکول‌های اکسیژن، الکترون‌ها را از سطح اکسید فلز به دام می‌اندازند، رسانندگی کاهش می‌یابد. به محض اینکه ماده در معرض گاز کاهنده همچون اتانول برای نیم‌رسانای نوع n قرار می‌گیرد، واکنش اکسیژن با گاز کاهنده و الکترون‌ها منجر به انتقال الکترون از گاز کاهنده به نوار رسانش ماده شده و باعث افزایش رسانندگی می‌شود.

به‌طور کلی واکنش گازهای کاهنده با اکسیژن جذبی سطح حسگر را می‌توان با رابطه زیر نشان داد:



که در این رابطه R گاز کاهنده و $O^- (\text{ads})$ یون اکسیژن جذبی و e^- الکترون آزاد می‌باشد. گازهای کاهنده مانند منواکسید کربن یا هیدروکربن‌ها به‌طور مستقیم با نیم‌رسانا برهمکنش نمی‌کنند، در عوض با اکسیژن جذب‌شده واکنش می‌دهند. الکترونی که قبلاً توسط گونه‌های اکسیژن جذب‌شده به دام افتاده، آزاد می‌شود و به نوار رسانش اکسید فلز می‌رود. به این طریق چگالی بار افزایش یافته و در نتیجه رسانندگی افزایش می‌یابد. گازهای اکسنده مانند دی‌اکسید نیتروژن یا ازن، مانند پذیرنده عمل می‌کنند و الکترون‌ها را از حالت سطحی نیم‌رسانا به دام می‌اندازند. این کاهش در تراکم بار سبب کاهش رسانندگی می‌شود و درباره گازهای کاهنده مانند اتانول و هیدروژن دی‌سولفید فرآیند معکوس صورت می‌پذیرد. برای اکسیدهای فلزی با دانه‌های ریز، تشکیل لایه تهی در سطح دانه‌ها منجر به تولید سد شاتکی بین بلورهای اکسید می‌شود. چگالی یون‌های اکسیژن سطح و

ارتفاع و پهنای سد شاتکی به فشار جزئی اکسیژن در اتمسفر مجاور بستگی دارد.

مهم‌ترین پارامترهای یک حسگر گازی عبارتند از [۲۹]:

۱- حساسیت: تغییر سیگنال اندازه‌گیری شده در واحد غلظت ماده تجزیه شونده. حساسیت گاز به صورت نسبت تغییرات مقاومت حسگر در حضور گاز (R_g) به مقاومت حسگر در معرض هوا (R_a) تعریف می‌شود.

$$S(\%) = (R_a - R_g) / R_a \times 100 = \Delta R / R_a \times 100 \quad (۱۲-۳)$$

یکی از پارامترهای مهم حسگرهای گازی حساسیت است که با ترکیبات شیمیایی، ساختار میکروسکوپی لایه‌های حسگر، دما و رطوبت هوا تغییر می‌کند [۳۱].

۲- گزینندگی: توانایی حسگر در تشخیص یک گاز در میان گازهای دیگر

۳- پایداری: توانایی حسگر در عرضه کردن اندازه‌گیری‌های تکرارپذیر برای یک دوره‌ی زمانی معین. پایداری یک حسگر شامل ثابت نگه‌داشتن حساسیت، حد آشکارسازی، زمان پاسخ و زمان بازگشت‌پذیری می‌باشد.

۴- حد آشکارسازی: کمترین غلظت گاز که به وسیله حسگر تحت شرایط داده‌شده می‌توان آشکار کرد.

۵- تفکیک‌پذیری: کمترین اختلاف غلظتی که می‌تواند به وسیله‌ی حسگر تشخیص داده شود.

۶- زمان پاسخ: زمان لازم برای اینکه حسگر به تغییر غلظت از صفر به یک مقدار معین پاسخ

دهد.

زمان بازیابی: زمانی که طول می کشد سیگنال حسگر به مقدار اولیه اش بازگردد پس از اینکه غلظت گاز از مقدار معین به صفر می رسد.

۸-دمای کار بهینه: دمای متناظر با بیشترین حساسیت برای غلظت معینی از گاز است.

۹-طول عمر: مدت دوره زمانی که حسگر به طور مداوم کار می کند.

به دلیل عدم وجود ساختار بلوری کامل و وجود نقص ها و تهی جاهای اتم های داخل شبکه سطح یک اکسید فلزی با محیط اطراف شروع به واکنش می کند و یکی از این فرآیندها جذب و یا دفع گاز موجود در محیط می باشد. این فرآیندها موجب تغییر خواص ماده مورد نظر می شود و اندازه گیری این تغییرات نسبت به تغییرات شرایط محیطی می تواند به عنوان یک حسگر محیطی در نظر گرفته شود. در روشی که بر پایه اندازه گیری مقاومت و جریان الکتریکی می باشد ابتدا لایه نازک اکسید فلزی با استفاده از یک اتصال اهمی به یک الکتروود متصل می شود که در این تحقیق الکتروود گذاری با استفاده از دستگاه تبخیر حرارتی PVD موجود در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه شاهرود صورت پذیرفت. شکل ۳-۱۰ نشان دهنده نمونه آماده شده برای بررسی خواص حسگری و طرحواره ای از نوع عملکرد یک حسگر گازی مبتنی بر اندازه گیری پارامترهای الکتریکی می باشد.

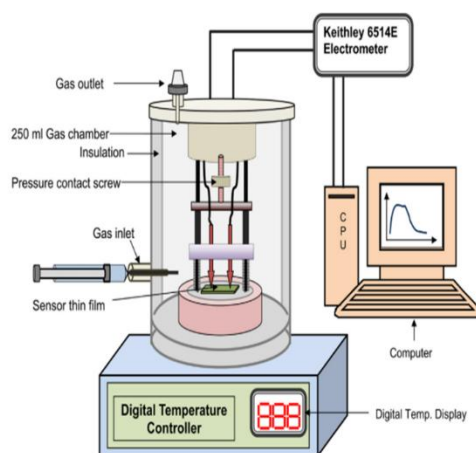


Fig. 1. Schematic of room temperature gas sensor unit.

شکل ۳-۱۰ (a) نمونه الکتروود گذاری شده (b) طرحواره ای از عملکرد یک حسگر گازی [۴۸].

برای بررسی خواص حسگری نمونه از دستگاہی استفاده شد که در دانشگاه شاهرود طراحی و ساخته شد. دستگاہ مشتمل بر یک حرارت‌دهنده متصل به کنترل‌کننده دما برای گرم کردن محفظه داخلی دستگاہ می‌باشد و عایق‌بندی قسمت‌های مختلف برای پایدارسازی دمای دستگاہ صورت پذیرفته است. دستگاہ دارای محفظه‌ای فلزی می‌باشد که نمونه در داخل آن به صورت معلق توسط دو گیره نگهداری می‌شود. گیره‌ها توسط سیم‌های فلزی می‌توانند به دو سر مولتی‌متر برای اندازه‌گیری مقاومت نمونه متصل شوند. برای ورود و خروج گاز درگاه‌هایی در نظر گرفته شده است و گاز می‌تواند به داخل محفظه وارد و یا خارج شود. برای ثبت اطلاعات مولتی‌متر، از یک کامپیوتر، و نرم‌افزار متعلق به مولتی‌متر استفاده شد. تصویر دستگاہ مورد استفاده در شکل ۳-۱۲ نشان داده شده است.



شکل ۳-۱۱ دستگاہ حسگری طراحی و ساخته شده در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه شاهرود بر مبنای اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی.

۳-۱۰ جمع بندی

در این فصل روش‌های افشانه پایداری و هیدروترمال مورد مطالعه قرار گرفت. در ابتدا مقدمه-

ای بر روش‌های لایه نشانی افشانه و هیدروترمال بیان شد و درنهایت نیز مروری بر برخی روش‌های مشخصه‌یابی و دستگاه‌های مورد استفاده در این پایان نامه انجام شد. در این فصل توضیح مختصری درباره الگوی پراش پرتو X، تصاویر FESEM، ضخامت سنجی، مشخصه‌یابی نوری نمونه‌ها، طیف‌نگاری فلورسانس اشعه ایکس (XRF) و نحوه به دست آوردن برخی کمیت‌های مهم از جمله اندازه بلورک و گاف نواری داده‌شده است.

فصل چهارم

آزمایش ها و مشخصه یابی نمونه ها

در این فصل به بررسی کارهای تجربی انجام شده در ارتباط با این پایان نامه پرداخته می‌شود. تعیین مشخصات ساختاری، اپتیکی و ریخت‌شناسی سطح لایه‌های نازک از اهمیت زیادی برخوردار است. در این فصل به بررسی و تفسیر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید مولیبدن تهیه شده با روش‌های افشانه پیرولیز و هیدروترمال و سپس بررسی خواص حسگری نمونه‌های رشد داده شده به روش افشانه پیرولیز پرداخته شده است.

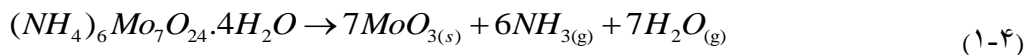
۴-۲ رشد لایه‌های نازک MoO_3 با روش افشانه پیرولیز و بررسی تاثیر آلیش Zn

در این بخش به مطالعه خواص فیزیکی شامل ریخت‌شناسی سطح با استفاده از تصاویر FESEM، خواص ساختاری نمونه‌ها با استفاده از الگوی پراش پرتو X (XRD) و بررسی خواص نوری نمونه‌ها با استفاده از طیف‌های عبوری و بازتاب پرداخته شده است. لایه‌های آلیش یافته با درصد اتمی بالا توسط طیف‌نگاری فلورسانس پرتو X (XRF) تحلیل عنصری گردید. لایه‌های اکسید مولیبدن بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای تهیه شدند. نمونه بدون آلیش و آلیش یافته با درصد اتمی مختلف به ترتیب MZ0، MZ1، MZ5، MZ10 و MZ20 نامگذاری شدند. برای مثال نمونه MZ1 نشان دهنده نمونه آلیش یافته با ۱ درصد اتمی از اتم های Zn می باشد.

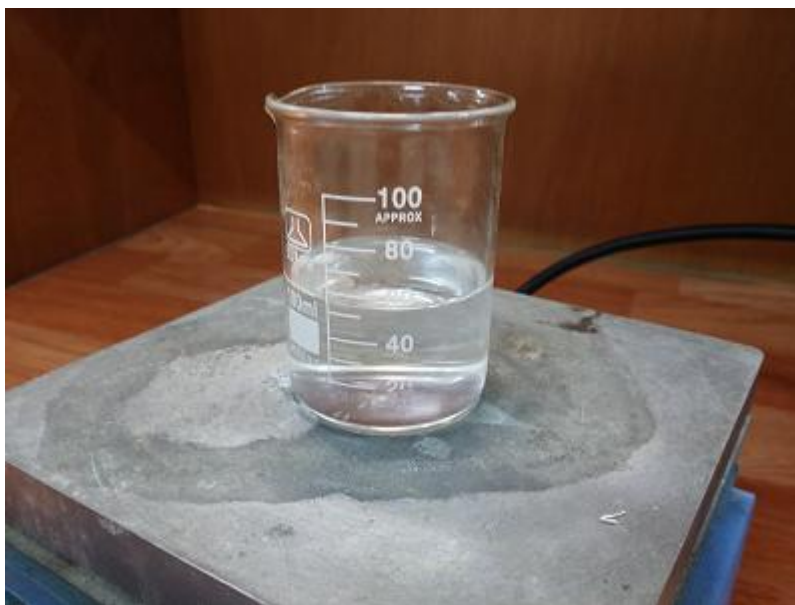
۴-۲-۱ تهیه محلول اولیه

برای تهیه لایه‌های نازک اکسید مولیبدن، از پودر آمونیوم هپتامولیبدات تتراهیدرات $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ استفاده شد که در آب سه‌بار تقطیر به‌وسیله همزن مغناطیسی در دمای محیط حل می‌شود. فرآیند کلی واکنش و تشکیل اکسید مولیبدن با رابطه (۴-۱) داده شده است

[۳۲]



محلول اولیه به دست آمده محلولی بی‌رنگ و کاملاً شفاف است. سپس برای افزودن آلایش از استات روی ($Zn(O_2CCH_3) \cdot 2 H_2O$) محلول در آب و ایزوپروپانول و چند قطره اسید جهت پیشبرد واکنش استفاده شد [۳۳]. استفاده از استات روی به‌عنوان ماده آلایش برای محلول آمونیومی مولیبدن توسط کارهای دیگران به روش هیدروترمال گزارش شده است [۱۲]. پس از اضافه کردن محلول فوق به محلول اولیه، در مجموع محلول نهایی شفاف و بی‌رنگ بودن خود را حفظ می‌کند و جهت افشانه مناسب است. شکل ۴-۱ محلول آمونیومی مولیبدن تهیه شده جهت افشانه را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۱: محلول اولیه آمونیوم مولیبدات تتراهیدرات تهیه شده برای لایه نشانی به روش افشانه پیرولیز.

پارامترهای لایه نشانی

در این پروژه به بررسی اثر آلایش روی (Zn) بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید مولیبدن پرداخته شد و لایه‌های نازک اکسید مولیبدن بدون آلایش و آلایش یافته با ۱، ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد اتمی با استفاده از محلول حاوی یون‌های Zn صورت پذیرفت.

در تمام آزمایش‌های فوق همواره پارامترهای زیر ثابت در نظر گرفته شده‌اند که عبارتند از:

۱. فاصله بین نازل و زیرلایه برابر ۳۵ cm در نظر گرفته شد.

۲. فشار گاز حامل هوای خشک ۲/۵ bar قرار داده شد.

۳. سرعت دوران صفحه داغ برابر با ۲ rev/min در نظر گرفته شد.

۲-۲-۴ بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها

شکل ۲-۴ الگوی پراش پرتو X (XRD) نمونه‌ها را نشان می‌دهد. نتایج به دست آمده از این شکل نشان می‌دهد نمونه‌ی بدون آلاینش در فاز ترمودینامیکی $\alpha\text{-MoO}_3$ و در ساختار بلوری راست‌گوشی رشد یافته‌اند، که دارای ثابت شبکه $a=3/962 \text{ \AA}$ ، $b=13/898 \text{ \AA}$ و $c=3/697 \text{ \AA}$ است (JCPDS Card No.005-0508) که مطابق با کارهای دیگران نیز می‌باشد [۹، ۳۲ و ۳۴]. رشد نمونه‌های بدون آلاینش در راستای ترجیحی (۰ ۴ ۰)، (۰ ۶ ۰) و (۰ ۸ ۰) تشکیل یک ساختار لایه‌ای برای نمونه‌ها را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش آلاینش Zn، ساختار بلوری نمونه‌ها تغییر می‌یابد. با افزایش آلاینش فاز راست‌گوشه در نمونه‌های MZ10 و MZ20 به‌طور کلی تضعیف شده است و فاز تک‌میلی با ثابت‌های شبکه $a=10/61$ ، $b=13/82$ و $c=10/48$ فاز غالب می‌شود. با افزایش آلاینش شدت قله‌های فاز راست‌گوشی به تدریج کاهش می‌یابد و رشد در فاز تک‌میلی شدت می‌یابد. به‌نحوی که در نمونه MZ1 و MZ5 شاهد تغییر در فاز رشد و حضور هردو فاز رشد راست‌گوشی و تک‌میلی در نمونه‌ها هستیم (شکل ۲-۴). در تمامی نمونه‌های آلاینش یافته با درصد‌های اتمی متفاوت رشد غالب در راستای (۱ ۰ ۱) مشاهده می‌شود و در نمونه‌های MZ10 و MZ20 شاهد حضور قله ZnO در راستای (۱ ۰ ۱) با ساختار بلوری شش‌گوشی (JCPDS Card No.079-0205) با ثابت‌های شبکه $a=3/24$ ، $b=3/24$ و $c=5/18$ هستیم. همانطور که بعداً اشاره خواهد شد تحلیل عنصری با روش فلورسانس پرتو X (XRF) وجود Zn و اکسید روی ZnO در نمونه‌ها را تایید می‌کند. تشکیل اکسید

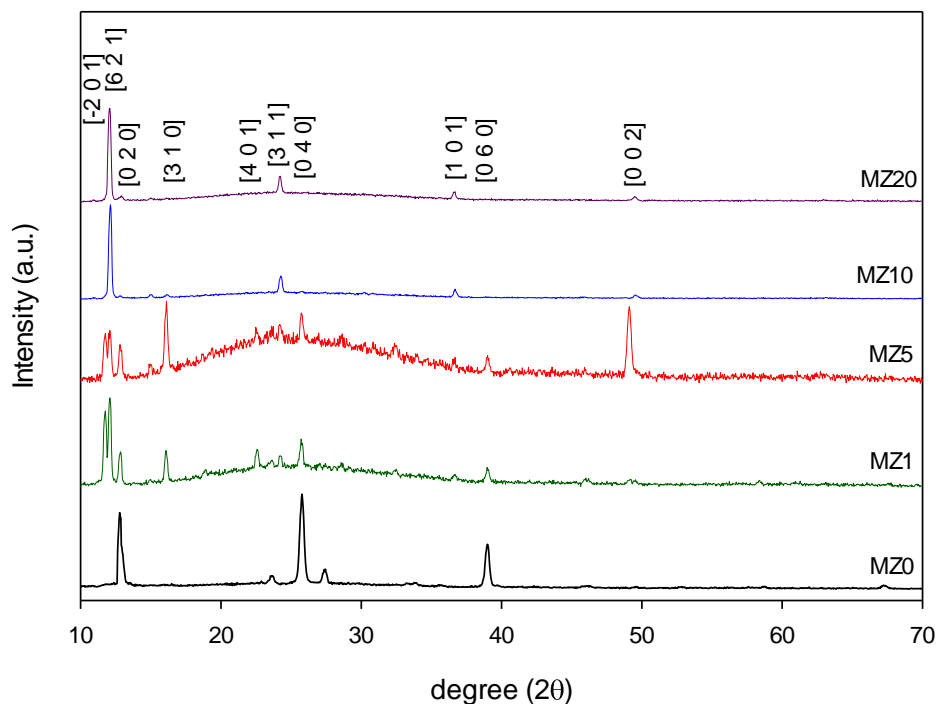
روی در این دما و تحت شرایط مشابه به روش افشانه پایرولیزیز توسط دیگران نیز گزارش شده است [۳۵]. همچنین با توجه به اینکه شدت قله یادشده در این فاز طبق کارت استاندارد دارای بیشینه شدت می‌باشد انتظار می‌رود که تنها این قله در تشکیل اکسید روی ZnO قابل مشاهده باشد.

به دلیل الکترونگاتیوی بیشتر یون Zn^{II} نسبت به یون Mo^{IV} برای تشکیل اکسید روی، اتم‌های اکسیژن موجود در شبکه تری اکسید مولیبدن در فرآیند اکسید شدن یون‌های Zn شرکت می‌کنند و مشاهده می‌شود که با افزایش آلاینش، تهی‌جا‌های اکسیژن نیز افزایش می‌یابد. در نمونه‌های MZ1 و MZ5 ساختار بلوری تک‌میلی و کاهش‌یافته Mo_4O_{11} و در نمونه‌های MZ10 و MZ20 ساختار بلوری تک میلی Mo_5O_{14} وجود دارد. مکانیزم فرآیند کاهش و تشکیل فازهای میانی اکسید مولیبدن با افزایش آلاینش Zn، تاثیر گاز هیدروژن و تاثیر محلول اولیه توسط دیگران به‌طور کامل تشریح و گزارش شده است و نشان داده‌شده است که ساختار بلوری کاهش‌یافته Mo_4O_{11} یک فاز میانی در فرآیند کاهش MoO_3 به MoO_2 تحت شرایط متفاوت فرآیند رشد می‌باشد [۳۶-۳۸].



به دلیل تغییر فاز رشد نمونه‌ها و نبود قله واحد و غالب در تمامی آنها، اندازه بلورک متوسط در جدول ۴-۱ گزارش شده است. با افزایش آلاینش Zn، اندازه متوسط بلورک‌ها نسبت به نمونه بدون آلاینش کاهش‌یافته است. برای نمونه‌ی بدون آلاینش اندازه بلورک ۵۶/۷۹ nm و برای نمونه آلاینش‌یافته MZ20 اندازه بلورک به مقدار کمینه خود یعنی ۳۰/۱۱ nm می‌رسد.

چگالی دررفتگی و کرنش نیز با افزودن آلاینش نسبت به نمونه بدون آلاینش، افزایش می‌یابد و حضور اتم‌های Zn^{II} با شعاع یونی بزرگ‌تر از شعاع یونی Mo^{IV} در شبکه، باعث می‌شود که کرنش و چگالی دررفتگی در شبکه بلوری به دلیل عدم تطابق شعاع یونی افزایش یابد [۳۹].



شکل ۴-۲: الگوی پراش پرتو X برای نمونه‌های بدون آرایش و آرایش‌یافته با درصد اتمی مختلف.

جدول ۴-۱: اندازه بلورک، کرنش و چگالی دررفتگی برای نمونه‌های بدون آرایش و آرایش‌یافته با درصد اتمی مختلف.

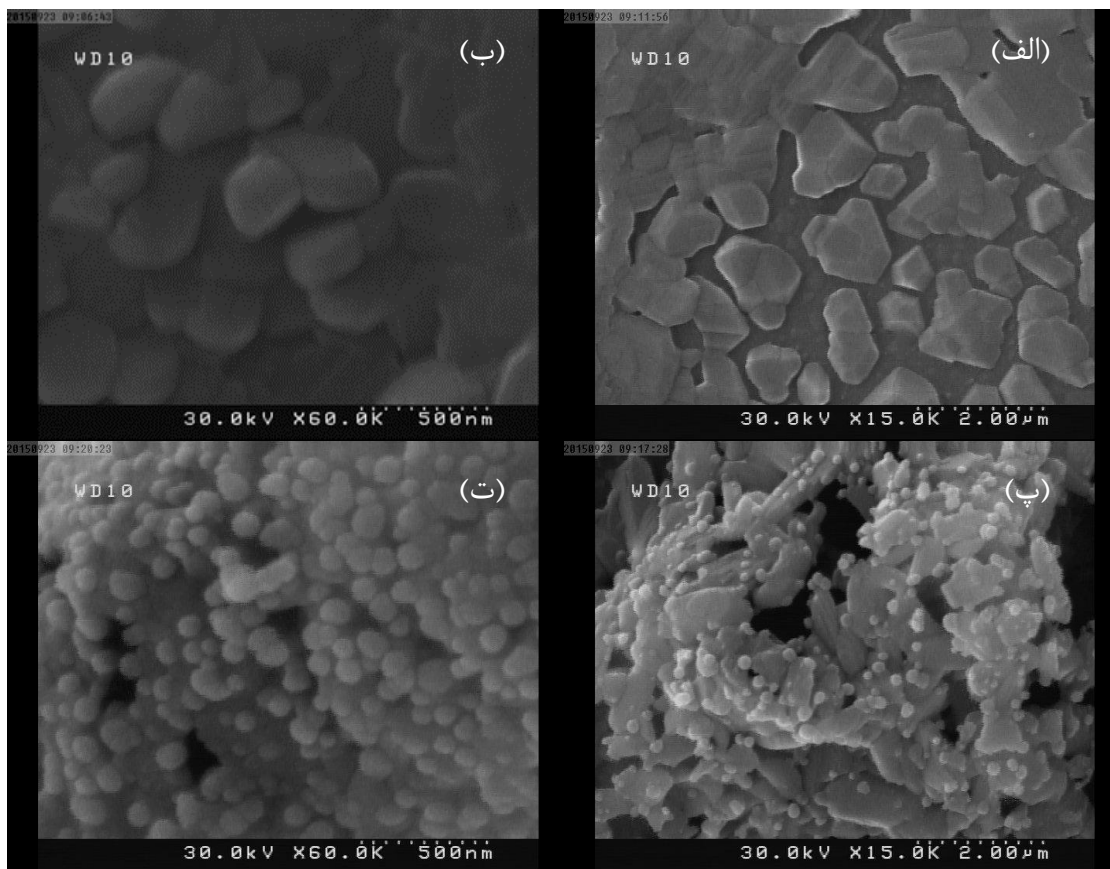
نمونه‌ها	D(nm)	$\epsilon (10^{-4})$	$\delta (10^{-4}) (\text{nm})^{-2}$
MZ0	۵۱/۷۹	۳/۷۲	۲/۸۹
MZ1	۳۳/۲۴	۹/۰۵	۹/۸۰
MZ5	۳۲/۷۹	۹/۲۹	۱۰/۵۲
MZ10	۳۱/۰۷	۱۰/۳۵	۱۱/۸۵
MZ20	۳۰/۱۱	۱۱/۰۳	۱۴/۳۸

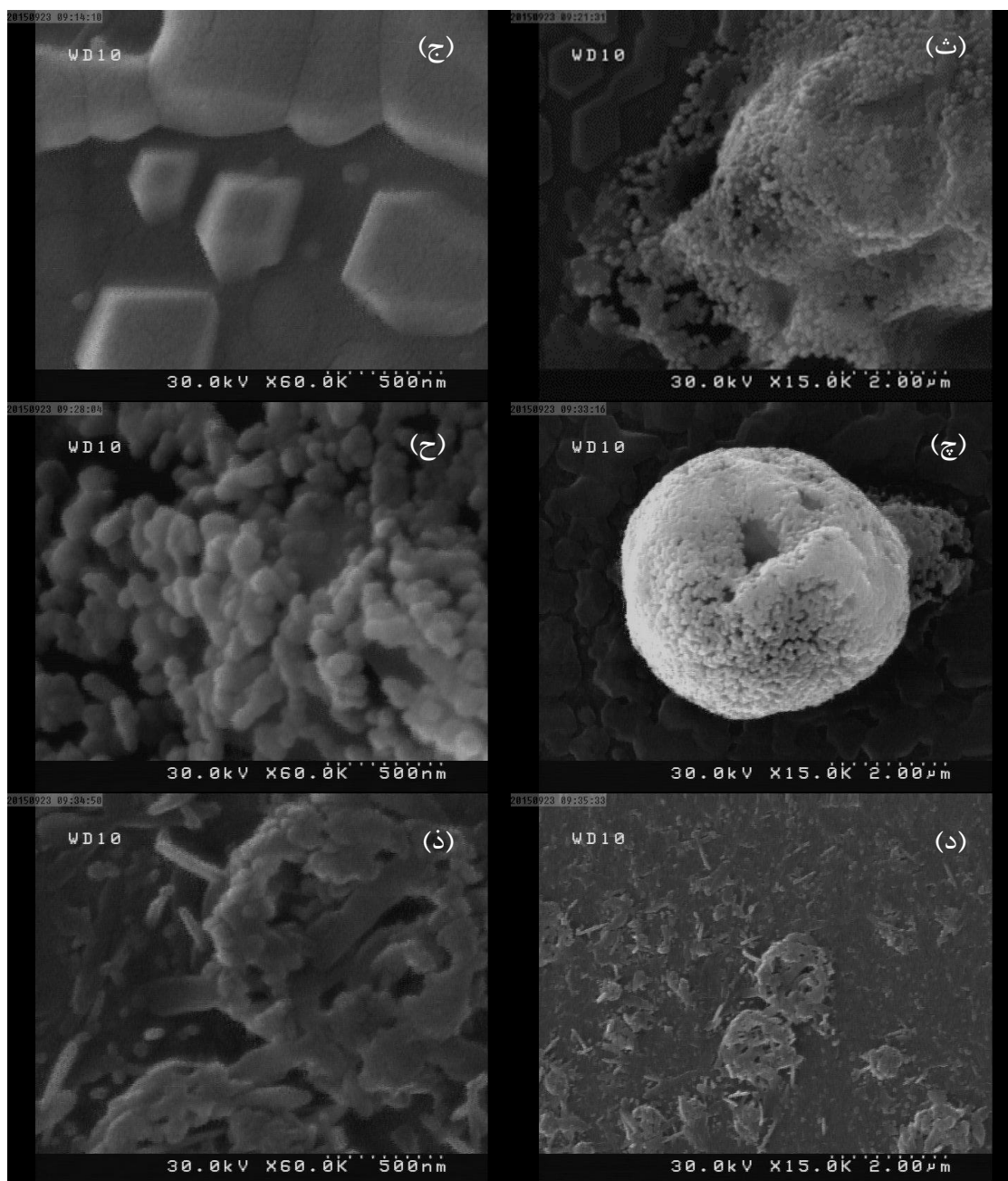
۴-۲-۳ بررسی ریخت‌شناسی سطح نمونه‌ها

به منظور مطالعه ریخت‌شناسی سطح نمونه‌ها از تصاویر FESEM استفاده گردید شکل (۴-۳)

تصاویر به دست آمده از نمونه‌های مختلف را در دو مقیاس 500 nm و $2\text{ }\mu\text{m}$ نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که ساختار سطح نمونه خالص (الف و ب) توزیع تقریباً یکنواختی از کره‌هایی با قطر چند میکرومتر و دارای تخلخل‌هایی در حد میکرو می‌باشد. همچنین دانه‌هایی با اندازه چند صد نانومتر. در پس‌زمینه این کره‌ها رشد کرده است. چنین ساختارهایی در کارهای دیگران نیز گزارش شده است [۲۸، ۱۰ و ۴۴].

با افزودن آلایش به نمونه‌ها ذراتی با ابعاد کمتر از 200 nm بر روی کره‌ها و زیرلایه تشکیل می‌شود و تخلخل نمونه‌ها تا آلایش ۱۰ درصد افزایش می‌یابد و در نمونه MZ۲۰ شاهد کاهش این تخلخل و یکنواخت شدن سطح نمونه به دلیل افزایش چسبندگی ذرات می‌باشیم (د و ذ).



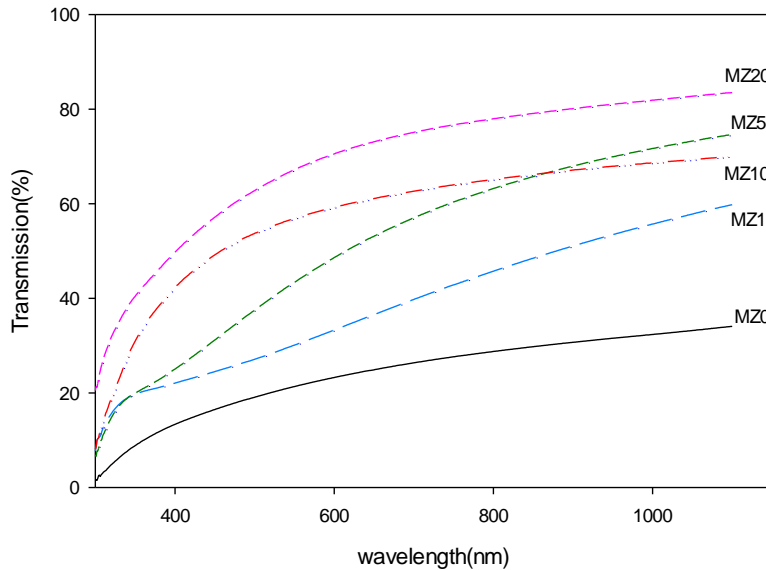


شکل ۴-۳: تصاویر FESEM با مقیاس‌های به ترتیب $50\ \mu\text{m}$ و $1\ \mu\text{m}$ نمونه‌های (الف) و (ب) MZ0، (پ) و (ت) MZ1، (ث) و (ج) MZ5، (چ) و (ح) MZ10 و (د) و (ذ) MZ20.

۴-۲-۴ بررسی خواص نوری نمونه‌ها

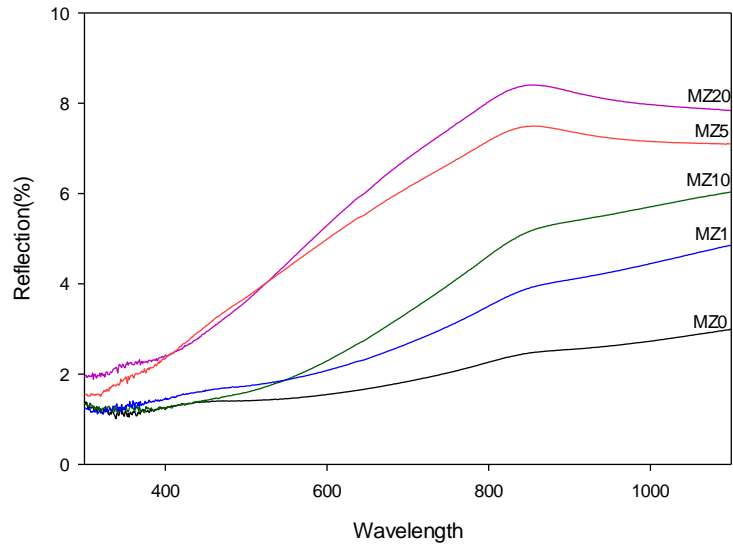
طیف عبوری و بازتابی نمونه‌ها حاصل از طیف‌سنج نوری در بازه طول موجی $300\text{--}1100\ \text{nm}$ در شکل ۴-۴ نشان داده شده است. نتایج به دست آمده بیانگر این است که با افزایش آرایش، نمونه‌ها

در طول موج مرئی شفاف‌تر شده‌اند و درصد عبوردهی نمونه MZ0، MZ1، MZ5، MZ10 و MZ20 در طول موج نور مرئی ۵۵۰ nm به ترتیب در حدود ۲۱، ۲۹، ۴۳، ۵۷ و ۶۷ می‌باشد. این تغییرات می‌تواند ناشی از تغییر ساختار بلوری نمونه‌ها و در نتیجه تغییر در خواص نوری آنها باشد.

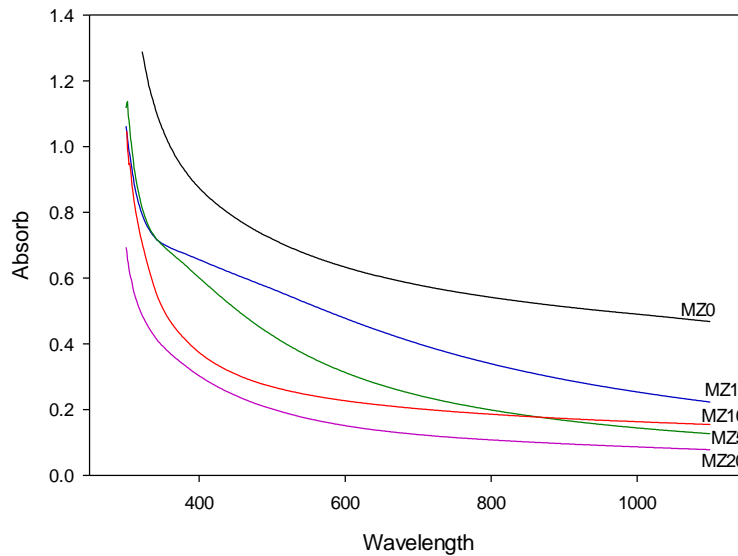


شکل ۴-۴ نمودار درصد عبوردهی برحسب طول موج برای نمونه بدون آرایش و آرایش یافته با درصد‌های مختلف.

درصد بازتاب در شکل ۴-۵ نشان داده شده است و با افزایش ناخالصی در طول موج‌های مرئی درصد بازتاب نیز افزایش می‌یابد. نمودار جذب برحسب طول موج نیز برای تمامی نمونه‌ها در شکل ۴-۶ رسم شده است و نشانگر این موضوع است که با افزایش آرایش، لبه جذب در طول موج‌های کوتاه‌تر اتفاق می‌افتد و جذب در طول موج‌های بالاتر کاهش می‌یابد.



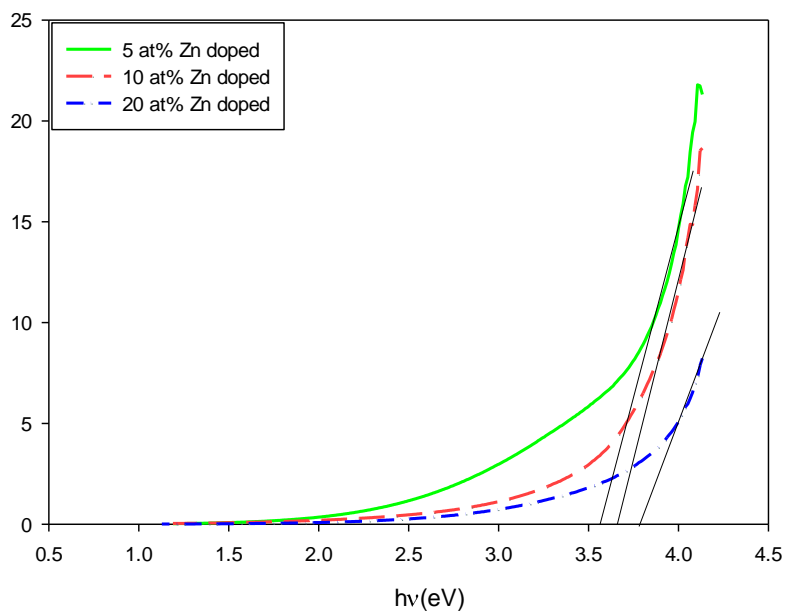
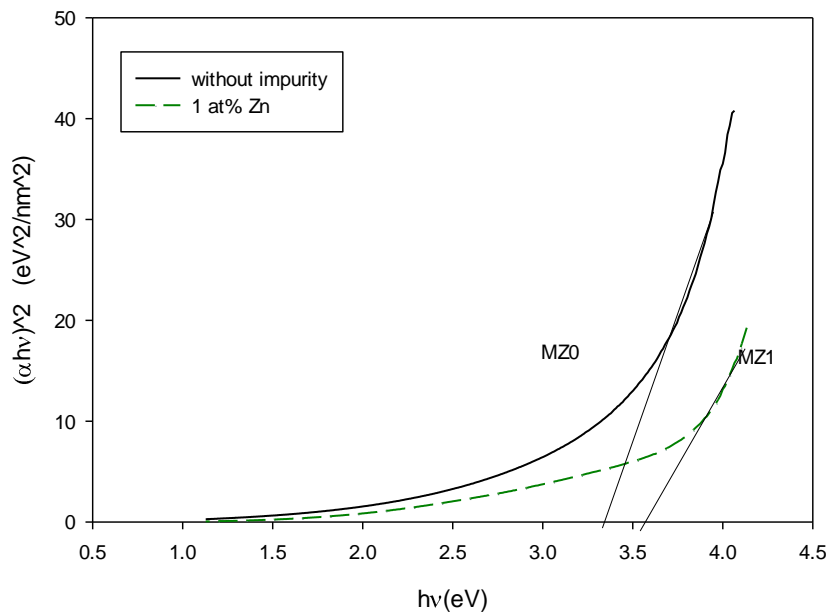
شکل ۴-۵: نمودار درصد بازتاب بر حسب طول موج برای نمونه‌های بدون آرایش و آرایش یافته با درصدهای مختلف.



شکل ۴-۶: نمودار جذب بر حسب طول موج برای نمونه‌های بدون آرایش و آرایش یافته با درصدهای مختلف.

شکل ۴-۷ گاف نواری را نشان می‌دهد و مشاهده می‌شود که با افزایش آرایش گاف نواری افزایش می‌یابد. گاف نواری کمینه برای نمونه بدون آرایش $3/2 \text{ eV}$ و بیشینه گاف نواری در نمونه MZ20 رخ می‌دهد و مقدار آن $3/78 \text{ eV}$ می‌باشد و با توجه اثر برشتاین-ماس درباره اثر آرایش بر نوارهای انرژی نیم‌رساناها، با کاهش لبه جذب و افزایش آرایش، گاف نواری لایه‌های تهیه شده افزایش

می‌یابد. تغییر در اندازه بلورک نمونه‌ها و اثر محدودیت کوانتومی نیز باعث افزایش گاف نواری می‌شود و کاهش اندازه بلورک در بخش پیشین در توافق با این موضوع می‌باشد.



شکل ۴-۷: نمودار گاف نواری نمونه‌های تهیه شده به روش افشانه پیرولیزیز.

نمونه	MZ0	MZ1	MZ5	MZ10	MZ20
گاف نواری	۳/۲	۳/۵۶	۳/۶۲	۳/۷۱	۳/۷۸

۴-۲-۵ بررسی خواص عنصری نمونه‌های آلیش یافته ۱۰ و ۲۰ درصد اتمی

آنالیز عنصری نمونه‌های آلیش یافته با Zn با نسبت ۱۰ و ۲۰ درصد اتمی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. با توجه به اینکه برای آنالیز لایه‌های نازک رشد یافته بر روی زیرلایه شیشه و همچنین آلیش‌های ناشی از دستگاه به دلیل استفاده مکرر از مواد مختلف در محل جای‌گیری نمونه، ابتدا با زیرلایه‌ی شیشه دستگاه را کالیبره می‌کنیم. این کار به منظور تعیین مقدار اتم‌های سیلیکون متعلق به زیرلایه که سهم بسزایی در آنالیز دارند و آلیش دستگاه با مواد دیگر صورت پذیرفت.

سهم اتم‌های مولیبدن به روی Zn که توسط این روش آنالیز عنصری صورت پذیرفته است برای نمونه‌های آلیش یافته MZ10 و MZ20 به ترتیب ۵/۹۶ و ۱۰/۷۲ درصد اتمی می‌باشد که در توافق نسبی با نصف مقدار اتمی وارد شده در محلول برای آلیش Zn می‌باشد. همچنین در نمونه‌های آلیش یافته MZ10 و MZ20 سهم اکسید روی ZnO به ترتیب ۲/۵۵ و ۵/۰۱ درصد و سهم اکسید مولیبدن MoO_3 ۹۷/۴۵ و ۹۴/۹۹ درصد می‌باشد. این توصیف نشان‌دهنده تشکیل مقداری کمی از اکسید روی (ZnO) در لایه می‌باشد و نیز تمایل شرکت اتم‌های روی (Zn) در ساختار شبکه بلوری اکسید مولیبدن می‌باشد.

با آلیش در درصد‌های اتمی پایین‌تر شاهد ورود اتم‌ها به داخل شبکه اکسیدهای فلزی می‌باشیم که در توافق با کارهای دیگران می‌باشد با این تفاوت که ساختار چند آنیونی $ZnMoO_4$ شکل نگرفته است [۱۳]. در لایه‌های تهیه شده در این تحقیق مقداری کمی اکسید روی نیز شکل گرفته است و مطابق با طیف الگوی پراش پرتو ایکس (شکل ۲-۴) شاهد شدت یافتن قله متعلق به

ساختار بلوری شش گوشه اکسید روی بودیم.

۳-۴ تهیه لایه‌های نازک Zn: MoO₃ به روش هیدروترمال

در این بخش به مطالعه خواص فیزیکی شامل ریخت‌شناسی سطح با استفاده از تصاویر FESEM، خواص ساختاری نمونه‌ها با استفاده از الگوی پراش پرتو X و بررسی خواص نوری نمونه‌ها با استفاده از طیف‌های عبوری و بازتاب پرداخته شده است. نمونه‌های اکسید مولیبدن از محلول اولیه آمونیوم هپتامولیبدات تتراهیدرات بر روی لایه بذری تهیه شدند. نمونه بدون آلاینش و آلاینش یافته با Zn به ترتیب با نام‌های HZ0، HZ2، HZ5 و HZ10 نام‌گذاری شده‌اند که عدد سمت راست نشانگر میزان آلاینش برحسب درصد اتمی می‌باشد.

۳-۳-۱ تهیه محلول اولیه

برای تهیه محلول اولیه برای روش هیدروترمال از پودر آمونیوم هپتامولیبدات تتراهیدرات ((NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O)) به‌عنوان ماده اولیه و از آب سه بار تقطیر و اسید نیتریک (۲ مولار) به‌عنوان حلال استفاده شد [۴۵]. برای افزودن ناخالصی از اکسید روی حلال در اسید نیتریک استفاده شد. سپس محلول تهیه شده به محفظه شیشه‌ای و سربسته منتقل شده و زیرلایه توسط نگهدارنده تفلونی داخل آن قرار داده شد. از لایه تهیه شده در روش افشانه پایرولیز بدون ناخالصی به‌عنوان لایه بذری استفاده شد. در نهایت محفظه در کوره با دمای ۱۱۰ °C قرار داده می‌شود. شکل ۴-۸ محلول اولیه و نحوه قرار گرفتن زیرلایه در شیشه را نشان می‌دهد. محلول بدون آلاینش شفاف و بی‌رنگ و محلول-های آلاینش یافته کمی به سمت رنگ زرد سوق می‌یابند و همچنان شفاف هستند.

پارامترهای لایه نشانی شده

در این روش لایه‌های نازک اکسید مولیبدن و تاثیر آلاینش Zn به میزان ۰، ۲، ۵ و ۱۰ درصد

اتمی رشد داده شد و تاثیر آرایش بر خواص فیزیکی آنها مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت.



شکل ۴-۸: محلول اولیه و نحوه قرار گرفتن زیر لایه در محلول.

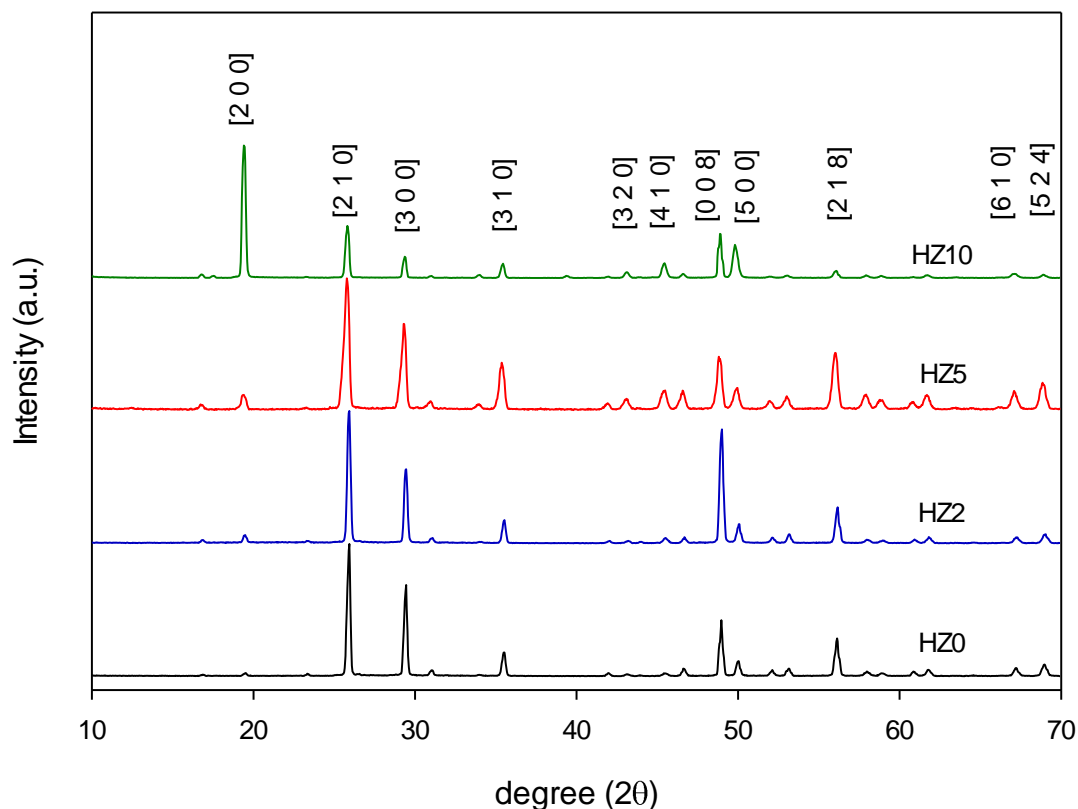
لازم به ذکر است که در تمامی نمونه‌ها پارامترهای زیر ثابت در نظر گرفته شد:

۱. دمای کوره 110°C
۲. PH محلول‌ها $1/5$ و با افزایش آرایش مقدار آن با اضافه کردن مقاداری اسید ثابت نگه داشته شد.
۳. حجم محلول 25 میلی لیتر

۴-۳-۲ بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها

الگوهای پراش پرتو X (XRD) لایه‌های نازک اکسید مولیبدن لایه‌نشانی شده به روش هیدروترمال در شکل ۴-۹ نشان داده شده است. قله‌های مشخص شده مربوط به ساختار بلوری شش‌گوشی و فاز شبه پایدار $h\text{-MoO}_3$ است. ابعاد شبکه $a=10/531$ ، $b=10/531$ ، $c=14/876$ آنگستروم و در تطابق با کارت استاندارد (JCPDS Card No. 021-0569) می‌باشد.

با افزایش آرایش Zn شدت اغلب قله‌ها افزایش می‌یابد و بدین‌صورت نمونه‌ها دارای ساختار بلوری منظم می‌شوند. مشاهده می‌کنیم که توافق با شدت ارایه شده در کارت استاندارد، نمونه‌ها دارای شدت بیشینه در راستای (۲ ۱ ۰)، (۳ ۰ ۰) و (۰ ۰ ۸) هستند و در نمونه HZ10 تغییر در راستای ارجح رشد بلوری مشاهده می‌شود به‌طوری‌که علاوه بر راستاهای ذکرشده، رشد در راستای (۲ ۰ ۰) افزایش چشم‌گیری یافته‌اند. به دلیل شدت زیاد قله‌های فاز خالص اکسید مولیبدن $h\text{-MoO}_3$ قله‌های جزئی قابل مشاهده نیست و قله‌هایی ناشی از تشکیل اکسید روی مشاهده نمی‌شود. اثر آرایش Zn تغییراتی در راستای رشد بلوری اکسید مولیبدن ایجاد می‌کند و نشان‌دهنده شرکت یون‌های Zn در طول فرآیند هیدروترمال می‌باشد و فرآیند رشد را تغییر می‌دهد [۱۳].



شکل ۴-۹: الگوی پراش پرتو X برای نمونه‌های بدون آرایش و آرایش یافته با درصد مختلف به روش هیدروترمال.

اندازه بلورک با استفاده از پهنا در نیم ارتفاع بیشینه‌ی قله (۲۱۰) در جدول ۲-۴ گزارش شده است. با افزایش آلایش Zn، اندازه بلورک‌ها نسبت به نمونه بدون آلایش کاهش یافته است. با توجه به جدول ۲-۴ کرنش و چگالی دررفتگی با افزایش آلایش یافته است. بیشترین تغییر اندازه بلورک در نمونه HZ10 می‌باشد که مقدار کمینه ۲۳/۳۱ nm را دارد و نسبت به نمونه خالص که دارای بیشینه اندازه بلورک ۳۲/۴۵ nm تغییرات زیادی مشاهده می‌شود و این تغییرات در چگالی دررفتگی و تنش نیز گزارش شد.

جدول ۲-۴: اندازه بلورک، کرنش و چگالی دررفتگی نمونه‌های بدون آلایش و آلایش یافته با درصد مختلف و به روش هیدروترمال.

نمونه‌ها	FWHM (rad)(10 ⁻³)	D(nm)	ε (10 ⁻⁴)	δ (10 ⁻⁴) (nm) ⁻²
HZ0	۰/۲۴۲	۳۲/۴۵	۹/۴۹	۹/۰۵
HZ2	۰/۲۴۶	۳۱/۸۹	۹/۸۳	۱۰/۲۵
HZ5	۰/۲۷۴	۲۹/۰۶	۱۱/۸۴	۱۱/۲۳
HZ10	۰/۳۶۹	۲۳/۳۱	۱۸/۴۰	۲۰/۳۷

۳-۳-۴ ریخت‌شناسی سطح

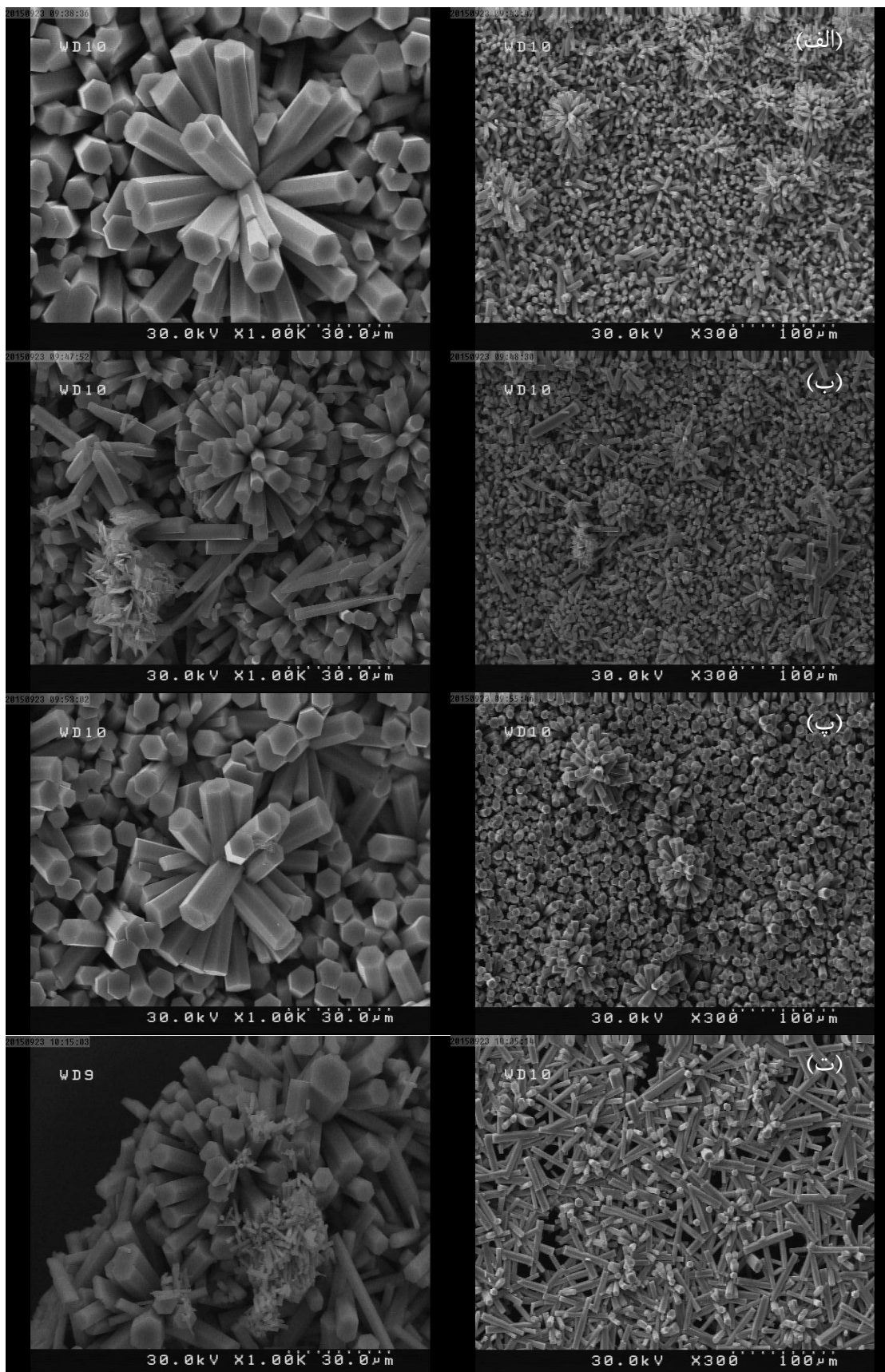
شکل ۴-۱۰ تصاویر به دست آمده از نمونه‌های مختلف را در دو مقیاس ۳۰ و ۱۰۰ میکرومتر است. ملاحظه می‌شود که میله‌هایی در ابعاد میکرومتر به صورت عمود بر سطح لایه با آرایش منظم و یکنواخت بر روی زیر لایه رشد کرده است. برخی از این میکرومیله‌ها به صورت دسته‌ای با یک مقطع مشترک و شبیه گل رشد یافته‌اند. برای نمونه بدون آلایش ابعاد این میکرومیله‌ها به ترتیب داری طول و پهنای ۶۵ و ۵ μm می‌باشند. ابعاد این میکرومیله‌ها با آلایش تغییر می‌کند به طوری که برای نمونه

HZ5 طول این میکرومیله‌ها حدود $50 \mu\text{m}$ و پهنای آنها تا $15 \mu\text{m}$ تغییر می‌کند، یعنی طول میله‌ها کاهش و پهنای آنها افزایش می‌یابد. تشکیل ساختار گل مانند اکسید مولیبدن و میکرومیله‌هایی در همین ابعاد و در ساختار بلوری شش‌گوشی توسط کارهای دیگران به روش انباشت به روش حمام شیمیایی نیز گزارش شده است [۴۲ و ۴۳].

با افزایش آلایش در هم‌روی میکرومیله‌ها نیز افزایش می‌یابد و ساختارهای گل مانند نیز فشرده می‌شوند و بر روی سطح آنها نانوذراتی رشد می‌یابند که در لایه نشانی به روش افشانه پیرولیز نیز این ذرات گزارش شد. در نمونه MZ20 تشکیل نانورقه‌های فرورفته علاوه بر میکرومیله‌های پس‌زمینه و گل مانند نیز مشاهده می‌شود که می‌تواند ناشی از تشکیل فاز ثانویه راست‌گوشی در کنار فاز شش‌گوشی باشد چنانچه در کارهای دیگران نیز تشکیل این نانورقه‌ها در فاز آلفا گزارش شده است [۴۰ و ۴۱]. برای نمونه MZ10 رشد به شکل دیگری صورت پذیرفته است و نظم و آرایش میکرومیله‌های ایستاده بسیار کم می‌شود و توزیع یکنواختی از این میله‌ها وجود ندارد. طول و پهنای میله‌ها نیز متغیر است و در میان میکرومیله‌ها رشد میله‌هایی با ابعاد نانومتری وجود دارد شکل (۴-۹ (ت)).

۴-۳-۴ بررسی خواص نوری نمونه‌ها

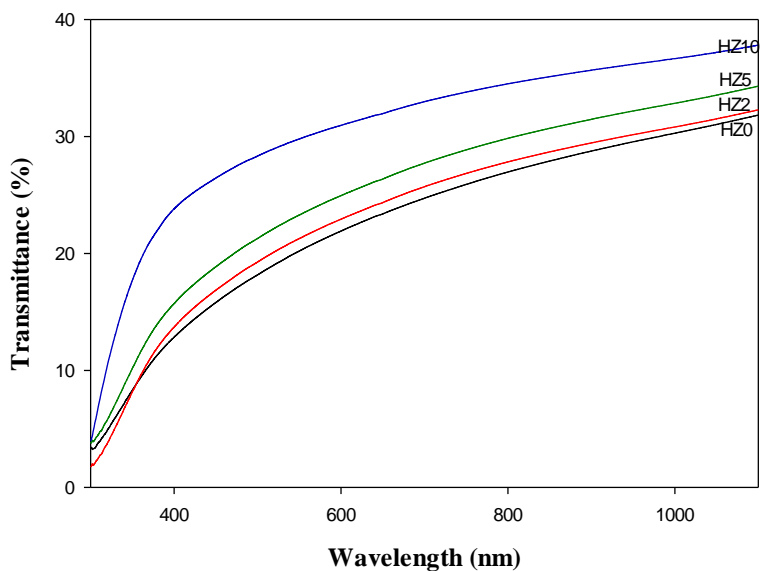
طیف‌های عبوری نمونه‌ها حاصل از طیف‌سنج نوری در بازه طول موج $1100-300 \text{ nm}$ در شکل ۴-۱۱ نشان داده شده است. نتایج به دست آمده بیانگر این است که با افزایش ناخالصی نمونه‌ها شفاف‌تر شده‌اند و درصد عبور نمونه‌های MZ0، MZ2، MZ5 و MZ10 در طول موج نور مرئی nm 550 به ترتیب در حدود 21 ، 29 ، 43 ، 57 و 67 می‌باشد. در شکل ۴-۱۲ منحنی جذب برحسب طول موج برای نمونه‌های بدون آلایش و آلایش یافته با درصدهای 2 ، 5 و 10% اتمی رسم شده است. مشاهده می‌شود با افزایش آلایش لبه جذب کاهش می‌یابد.



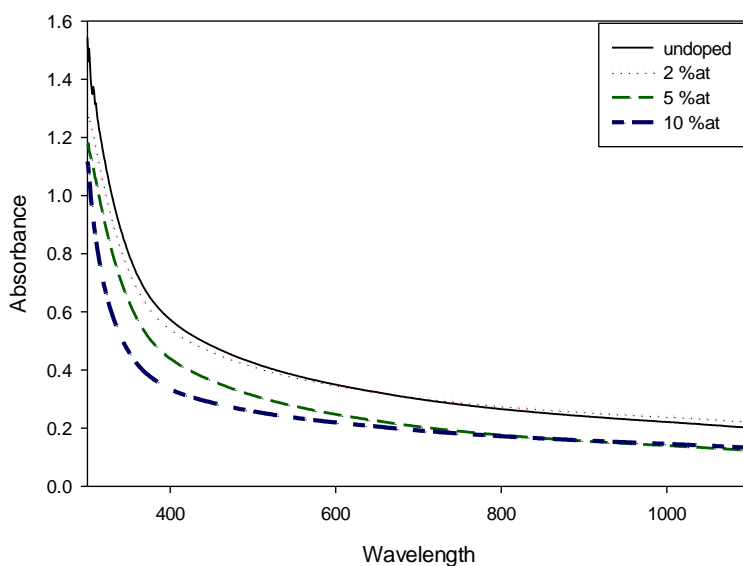
شکل ۴-۱: تصاویر FESEM با مقیاس‌های به ترتیب $100\ \mu\text{m}$ و $30\ \mu\text{m}$ نمونه‌های (الف) HZ0، (ب) HZ2، (پ) HZ5 و (ت) HZ10.

با توجه به اثر آرایش در اکسیدهای فلزی مطرح شده توسط برشتاین و ماس برای نیمه‌رساناها

افزایش در گاف نواری نمونه‌ها انتظار می‌رود [۴۶ و ۴۷].

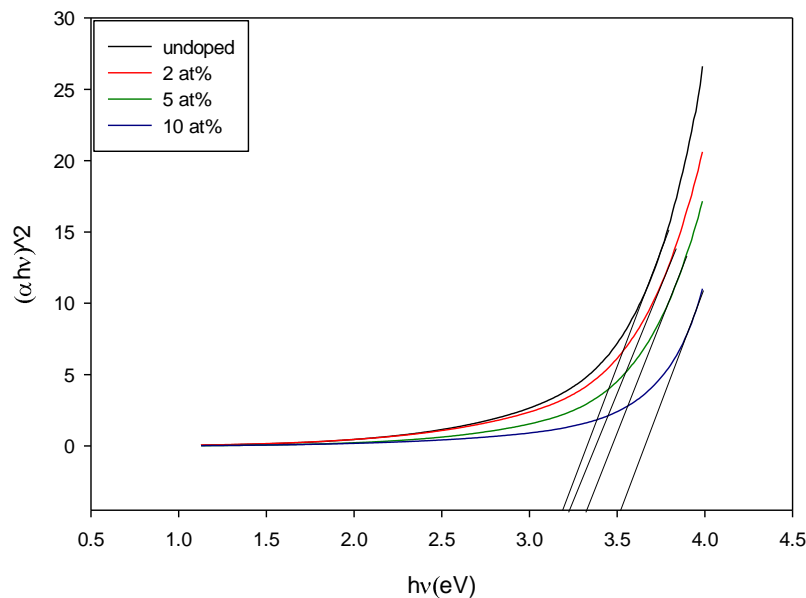


شکل ۴-۱۱: نمودار درصد عبوردهی برحسب طول موج برای نمونه‌های بدون آرایش و آرایش یافته با درصد مختلف به روش هیدروترمال.



شکل ۴-۱۲: نمودار ضریب جذب برحسب طول موج برای نمونه‌های بدون آرایش و آرایش یافته با درصد مختلف به روش هیدروترمال.

در شکل ۴-۱۳ نمودار گاف نواری مستقیم نمونه‌ها گزارش شده است و با توجه به شکل، افزایش ناخالصی موجب افزایش گاف نواری نمونه‌ها می‌شود. گاف نواری نمونه خالص HZO مقدار ۳/۱۸ eV و دارای کمینه گاف نواری و مقدار بیشینه گاف نواری متعلق به نمونه آلیش یافته HZ10 با مقدار ۳/۵۲ eV است. این تغییر در اندازه گاف نواری می‌تواند ناشی از کاهش اندازه بلورک و افزایش محدودیت کوانتومی و همچنین اثر بیان‌شده توسط برشتاین و ماس در اثر افزودن آلیش به نیم‌رسانا و تغییر در فاصله نوارهای انرژی باشد.



شکل ۴-۱۳: نمودار گاف نواری برای نمونه‌های بدون آلیش و آلیش یافته با درصد مختلف به روش هیدروترمال.

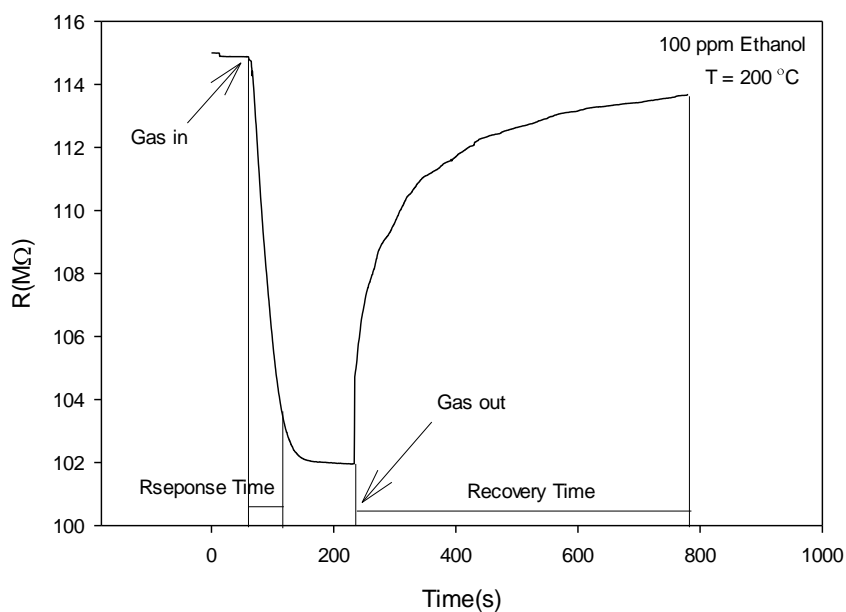
۴-۴ بررسی خواص حسگری گازی لایه‌های تهیه شده با روش افشانه پیرولیز

در این بخش به بررسی خواص حسگری لایه‌های نازک اکسید مولیبدن بدون آلیش و آلیش یافته با Zn با درصد‌های مختلف می‌پردازیم. نمونه‌ها به روش افشانه پیرولیز تهیه شده‌اند و خواص حسگری نمونه‌ها، نسبت به غلظت ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ ppm گاز اتانول در سه دمای ۲۰۰، ۲۵۰، ۳۰۰ °C مورد مطالعه قرار خواهد گرفت. در ادامه به مطالعه تغییرات پارامترهای حسگری

همچون حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی می‌پردازیم.

۴-۴-۱ بررسی خواص حسگری نمونه بدون آلیش MZO در دمای ۲۰۰ °C

خواص حسگری نمونه بدون آلیش MZO مورد مطالعه قرار گرفت و نمودار حساسیت برحسب زمان نسبت به ۱۰۰ ppm گاز اتانول در شکل ۴-۱۴ رسم شده است و دمای کار ۲۰۰ °C می‌باشد. همان‌طور که در شکل نمایش داده شده است gas in زمانی است که گاز وارد نمونه می‌شود و gas out زمان خروج گاز از نمونه است. با توجه به معادله (۳-۲) بیشینه حساسیت در حدود ۱۱ درصد و زمان پاسخ و بازیابی به ترتیب در این شرایط ۳۲ s و ۲۰۸ s می‌باشد.

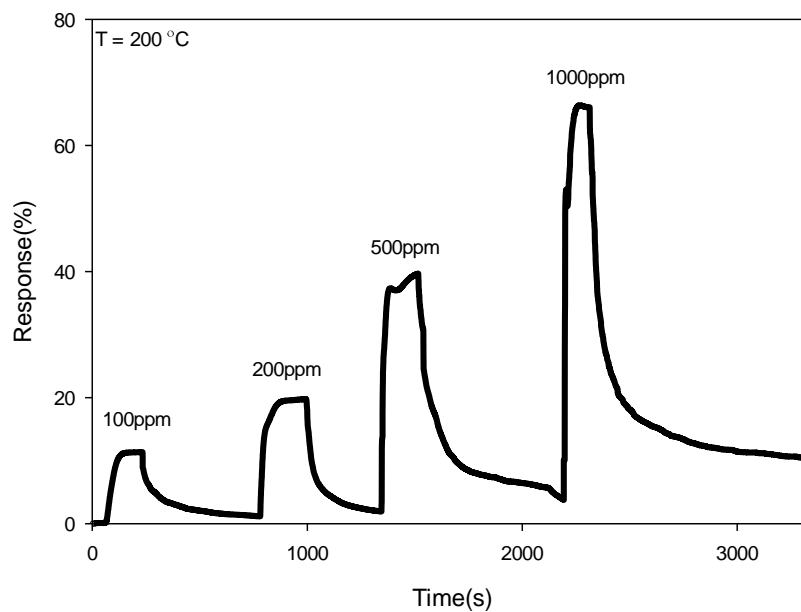


شکل ۴-۱۴: نمودار مقاومت برحسب زمان نسبت به ۱۰۰ ppm گاز اتانول برای نمونه بدون آلیش MZO در دمای ۲۰۰ °C.

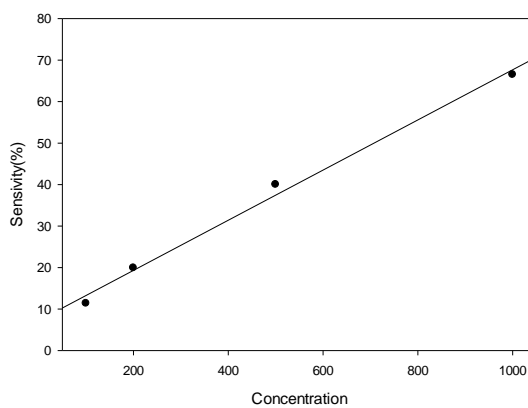
نمودار حساسیت برحسب زمان برای غلظت‌های ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ ppm در شکل

۴-۱۵ رسم شده است و با افزایش غلظت گاز، حساسیت افزایش می‌یابد و در این غلظت‌ها فرآیند اشباع گاز صورت نپذیرفته است و نمونه همچنان به افزایش غلظت گاز حساسیت نشان می‌دهد.

شکل ۴-۱۶ نمودار حساسیت برحسب غلظت نشان‌دهنده رفتار خطی نمونه در این شرایط است.



شکل ۴-۱۵: نمودار حساسیت برحسب زمان برای نمونه بدون آلاینده در دمای ۲۰۰°C.



شکل ۴-۱۶: نمودار حساسیت برحسب غلظت نمونه در دمای ۲۰۰°C.

جدول ۴-۳ نشان‌دهنده حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی برای نمونه در دمای ۲۰۰°C برای غلظت‌های متفاوت گاز اتانول می‌باشد. زمان بازیابی بیشتر در غلظت‌های بالا نشان‌دهنده افزایش زمان

مورد نیاز برای دفع گاز می‌باشد. زمان پاسخ با افزایش غلظت کاهش می‌یابد و مقدار گاز قابل دسترس بر روی سطح، در فرآیند جذب گاز و زمان پاسخ موثر می‌باشد [۱۲].

جدول ۴-۳: حساسیت، زمان پاسخی و بازایی نمونه MZO نسبت به غلظت و در دمای 200°C .

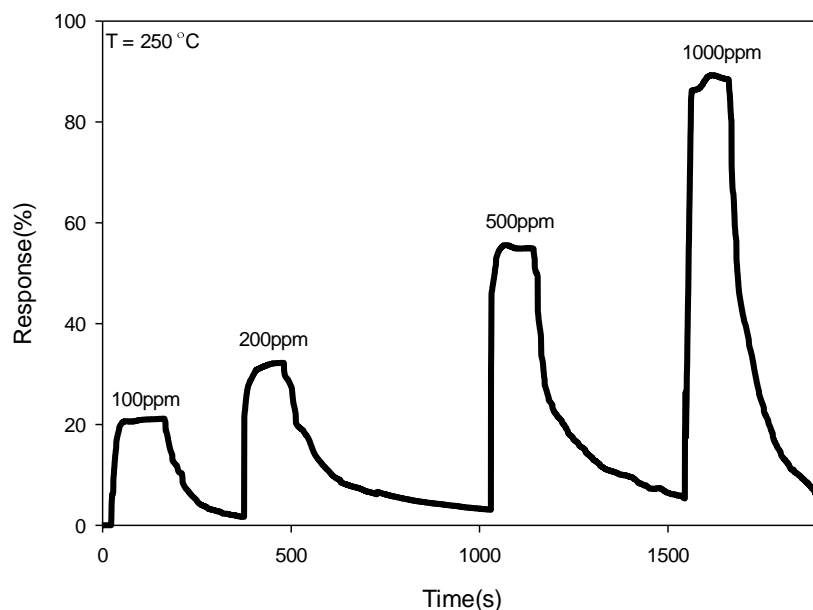
غلظت (ppm)	حساسیت (%)	زمان پاسخ (s)	زمان بازایی (s)
۱۰۰	۱۱	۴۸	۲۱۸
۲۰۰	۲۰	۴۵	۲۰۴
۵۰۰	۳۹	۳۲	۲۲۳
۱۰۰۰	۶۶	۳۰	۳۲۴

۴-۲ بررسی خواص حسگری نمونه بدون آلاینش MZO در دمای 250°C

در شکل ۴-۱۷ نمودار حساسیت برحسب زمان نمایش داده شده است و با رسم نمودار حساسیت برحسب غلظت می‌توان دریافت که حساسیت در این نمونه و در این دما نیز به صورت خطی با افزایش غلظت افزایش یافته است و فرآیند جذب گاز به حد اشباع نرسیده است. حساسیت نسبت به گاز اتانول در این دما نسبت به دمای 200°C افزایش یافته است و دمای کار بهینه برای این نمونه می‌باشد. با این حال وابستگی زمان پاسخ به غلظت گاز کاهش یافته است و نسبت به دمای پایین تر افزایش یافته است اما زمان بازایی نمونه به طور متوسط برای تمامی غلظت‌ها کاهش می‌یابد و برای 100 ppm گاز اتانول به ترتیب برابر با 35 s و 209 s می‌باشد. در این دما فرآیند دفع گاز از سطح بهبود یافته است.

جزئیات جدول ۴-۴ نشان‌دهنده حساسیت، زمان پاسخ و بازایی برای نمونه MZO در دمای

250°C برای غلظت‌های متفاوت گاز اتانول می‌باشد.



شکل ۴-۱۷: نمودار حساسیت بر حسب زمان برای نمونه بدون آلاینش MZO در دمای ۲۵۰°C.

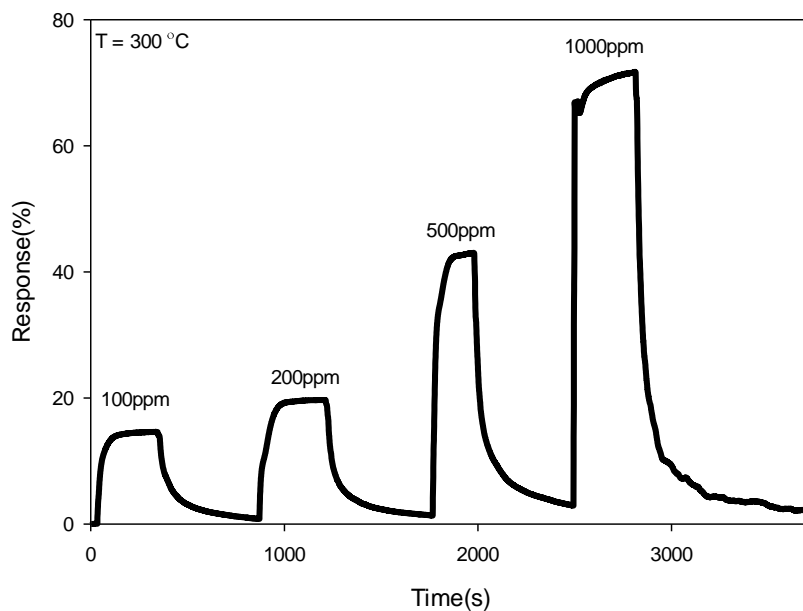
جدول ۴-۴ حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه MZO نسبت به غلظت و در دمای ۲۵۰°C.

غلظت (ppm)	حساسیت (%)	زمان پاسخ (s)	زمان بازیابی (s)
۱۰۰	۲۰	۴۷	۲۱۴
۲۰۰	۳۱	۳۷	۲۴۳
۵۰۰	۵۴	۴۰	۲۴۱
۱۰۰۰	۸۸	۳۸	۲۳۸

۳-۴-۴ بررسی خواص حسگری نمونه بدون آلاینش MZO در دمای ۳۰۰°C

با توجه به شکل ۴-۱۸ حساسیت گازی نمونه در شرایط فوق نسبت به دمای ۲۵۰°C کاهش یافته است. تاثیر دما بر کاهش حساسیت گازی نمونه می تواند به دلیل نزدیک شدن به دمایی باشد که لایه نازک اکسید مولیبدن دچار فرآیند کاهش در ضخامت لایه می شود و کاهش جذب گاز به دلیل تغییر در خواص لایه با افزایش دما باشد.

مدت زمان پاسخ و بازیابی نمونه در این دما نسبت به ۱۰۰ ppm گاز اتانول افزایش یافته و به ترتیب مقدار ۱۰۴ و ۴۰۴ s گزارش شد. جدول ۴-۵ نشان دهنده حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی برای نمونه MZO در دمای ۳۰۰ °C برای غلظت‌های متفاوت گاز اتانول می‌باشد. در این دما زمان پاسخ و بازیابی برای تمامی غلظت‌ها نسبت به دمای پایین‌تر افزایش چشمگیری داشته است و افزایش زمان پاسخ می‌تواند ناشی از عدم جذب گاز بر روی سطح در دمای بالاتر باشد که توسط دیگران نیز گزارش شده است.

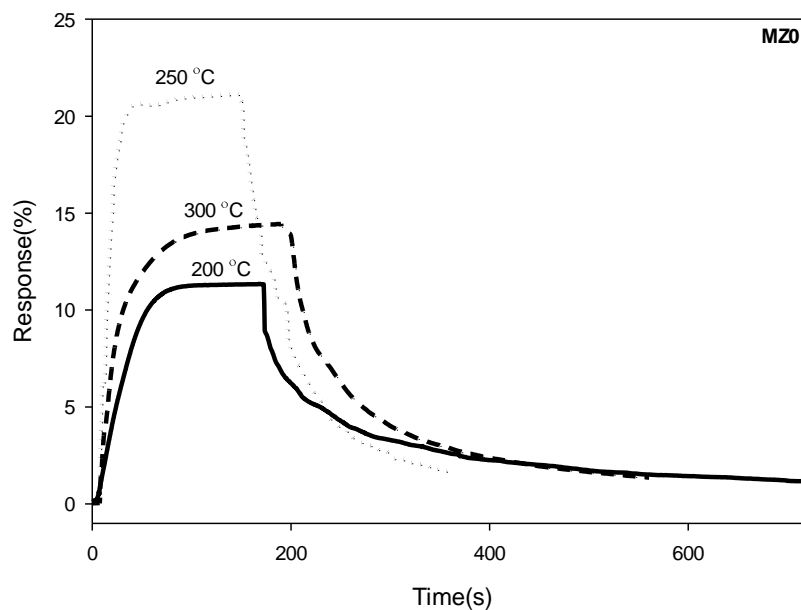


شکل ۴-۱۸: نمودار حساسیت برحسب زمان برای نمونه بدون آلاینش MZO در دمای ۳۰۰ °C.

جدول ۴-۵: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه MZO نسبت به غلظت و در دمای ۳۰۰ °C.

غلظت (ppm)	حساسیت	زمان پاسخ	زمان بازیابی
۱۰۰	۱۴	۱۰۴	۴۰۴
۲۰۰	۱۹	۱۰۷	۳۸۴
۵۰۰	۴۳	۹۸	۵۲۱
۱۰۰۰	۷۰	۴۱	۶۳۷

شکل ۴-۱۹ نمودار حساسیت برحسب زمان نسبت به ۱۰۰ ppm اتانول در دمای کار مختلف می‌باشد. زمان پاسخ و بازیابی برای نمونه بدون آلیش در دمای 250°C کمینه می‌شود و بیشینه پاسخ حسگر نیز در همین دما رخ می‌دهد. بنابراین دمای کار بهینه برای نمونه بدون آلیش 250°C می‌باشد.

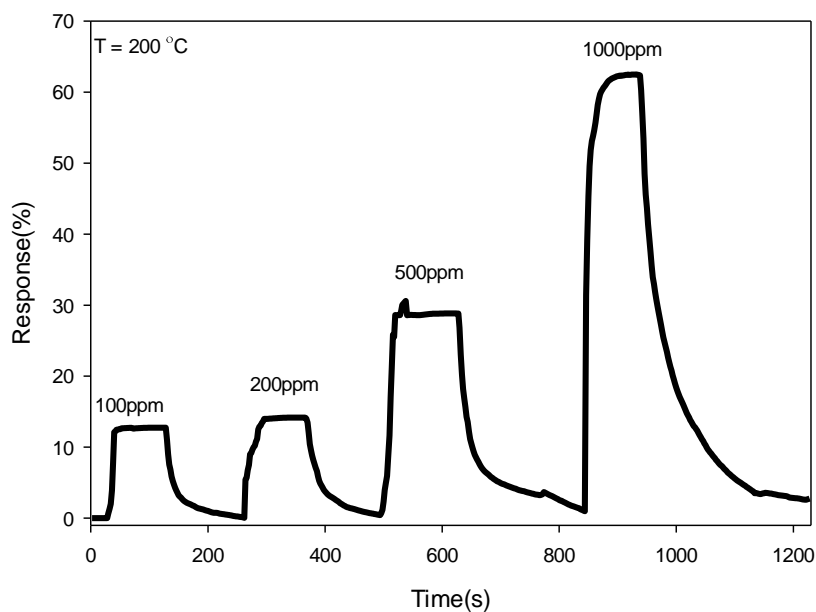


شکل ۴-۱۹: مقایسه حساسیت نمونه MZO در دمای مختلف نسبت به ۱۰۰ ppm گاز اتانول

۴-۴-۴ بررسی خواص حسگری نمونه آلیش یافته MZ1 در دمای 200°C

در این بخش خواص حسگری نمونه آلیش یافته MZ1 در دمای 200°C نسبت به غلظت‌های ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ ppm مورد بررسی قرار می‌گیرد. حساسیت گازی نمونه در اثر آلیش در تمامی غلظت‌ها کاهش یافته است.

در جدول ۴-۶ حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی برای نمونه MZO در دمای 200°C برای غلظت‌های متفاوت گاز اتانول گزارش شده است. رفتار حسگر نسبت به گاز ورودی در این دما خطی نیست و تنها می‌توان به بهبود زمان پاسخ و بازیابی نمونه در این دما اشاره کرد.



شکل ۴-۲۰: نمودار حساسیت بر حسب زمان برای نمونه آلیش یافته MZI در دمای ۲۰۰ °C.

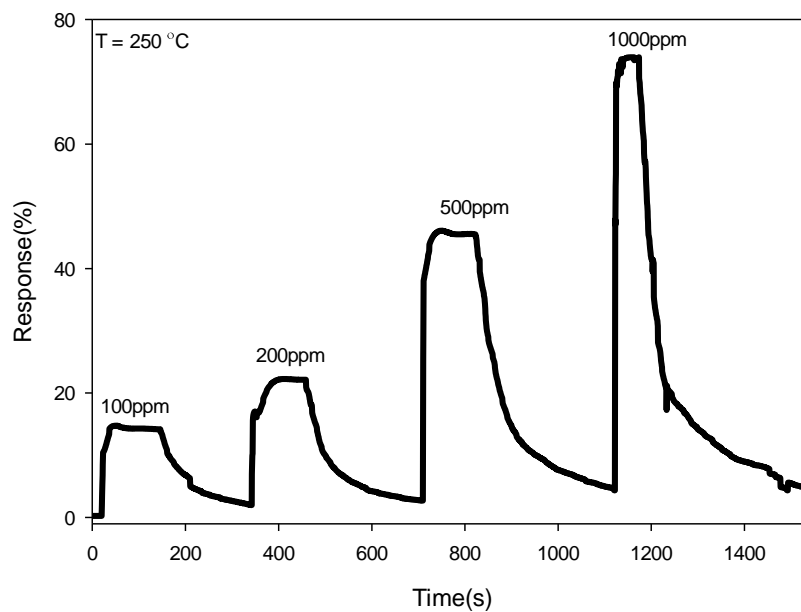
حساسیت نمونه تنها به غلظت ۱۰۰ ppm افزایش کمی یافته است و دمای کار ۲۰۰ °C برای این نمونه مناسب نیست. نسبت به نمونه بدون آلیش کاهش چشمگیر زمان پاسخ و بازیابی را مشاهده می‌کنیم. برای مثال در ۱۰۰ ppm در ۲۰ ثانیه پاسخ در حدود ۲ برابر و زمان بازیابی ۳ برابر کاهش یافته است.

جدول ۴-۶: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه MZI نسبت به غلظت در دمای ۲۰۰ °C.

غلظت (ppm)	حساسیت	زمان پاسخ	زمان بازیابی
۱۰۰	۱۳	۲۳	۷۳
۲۰۰	۱۴	۲۵	۸۱
۵۰۰	۲۹	۲۵	۲۱۰
۱۰۰۰	۶۲	۲۰	۲۸۴

۴-۴-۵ بررسی خواص حسگری نمونه آلاینش یافته MZ1 در دمای ۲۵۰ °C

بررسی تاثیر غلظت گاز ورودی برای نمونه آلاینش یافته MZ1 در دمای ۲۵۰ °C نسبت به گاز اتانول صورت پذیرفت و شکل ۴-۲۱ حاکی از آن است که برای این نمونه حساسیت برحسب افزایش دما افزایش یافته است. برای تمامی غلظت‌ها نسبت به نمونه بدون آلاینش، در این دمای کار حساسیت کاهش یافته است و می‌تواند ناشی از تغییر فاز رشد و ساختار بلوری و در نتیجه حساسیت کمتر فاز تک‌میلی اکسید مولیبدن در این دما به گاز اتانول باشد.



شکل ۴-۲۱: نمودار حساسیت برحسب زمان برای نمونه آلاینش یافته MZ1 در دمای ۲۵۰ °C.

در جدول ۴-۷ حساسیت، زمان پاسخ و نمونه در این دما نشان داده شده است و با توجه به جدول می‌توان دریافت که نسبت به نمونه بدون آلاینش در همین دما زمان پاسخ و بازیابی کاهش یافته است.

جدول ۴-۷: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه MZ1 نسبت به غلظت در دمای °C ۲۵۰.

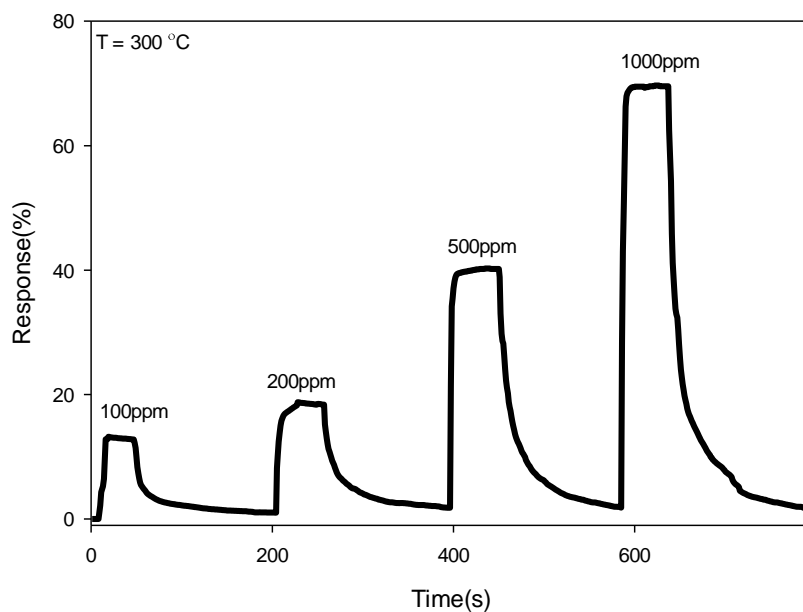
غلظت (ppm)	حساسیت	زمان پاسخ	زمان بازیابی
۱۰۰	۱۵	۱۶	۲۳۶
۲۰۰	۲۳	۱۵	۲۹۸
۵۰۰	۴۶	۱۵	۳۲۸
۱۰۰۰	۷۴	۸	۲۵۷

۴-۴-۶ بررسی خواص حسگری نمونه آلاینش یافته MZ1 در دمای °C ۳۰۰

تغییرات پارامترهای حسگری با افزایش غلظت در دمای °C ۳۰۰ مورد مطالعه قرار گرفت و شکل ۴-۲۲ حساسیت گازی را نسبت به غلظت‌های متفاوت اتانول بیان می‌کند. کاهش حساسیت نمونه نسبت به تغییر پارامتر دما در این نمونه کاملاً مشهود می‌باشد و نشان‌دهنده آن است که با افزایش دما نمونه حساسیت کمتری را نسبت به گاز ورودی نشان می‌دهد و دمای کار بهینه برای این نمونه °C ۲۵۰ می‌باشد.

در جدول ۴-۷ حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه‌ها درج شده است. با افزایش غلظت حساسیت افزایش می‌یابد و زمان پاسخ و بازیابی نمونه کاهش می‌یابد. افزایش تخلخل در نمونه و در نتیجه افزایش نسبت سطح به حجم و تغییر فاز رشد باعث بهبود عملکرد حسگر در زمان پاسخ و بازیابی نسبت به نمونه بدون آلاینش می‌شود و فرآیند جذب و پس‌دهی گاز تسریع می‌شود هرچند حساسیت نسبت به نمونه بدون آلاینش کاهش یافته است.

تغییر در فرآیند جذب و دفع گاز به خواص فیزیکی و شیمیایی سطح اکسید فلزی بستگی دارد. اکسیدهای فلزی در فازهای مختلف دارای خواص شیمیایی و فیزیکی متفاوت هستند. تغییر در جذب فیزیکی و یا جذب شیمیایی گاز در فرآیند حسگری تاثیرگذار است. کاهش حساسیت در این نمونه می‌تواند ناشی از فعالیت کمتر فاز بتای اکسید مولیبدن باشد.

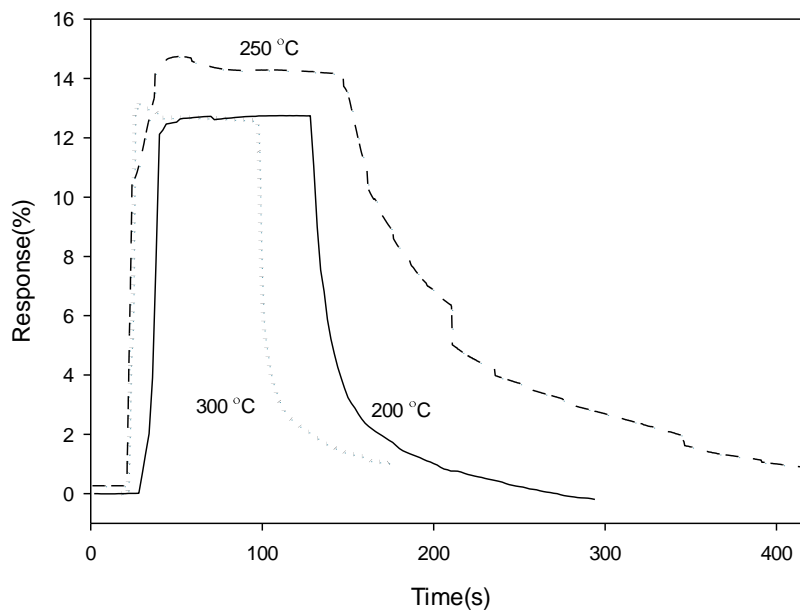


شکل ۴-۲۲: نمودار حساسیت برحسب زمان برای نمونه آلاینش یافته MZ1 در دمای 300°C .

جدول ۴-۸: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه MZ1 نسبت به غلظت و در دمای 300°C .

غلظت (ppm)	حساسیت	زمان پاسخ	زمان بازیابی
۱۰۰	۱۳	۲۱	۱۲۷
۲۰۰	۱۹	۱۲	۱۳۲
۵۰۰	۴۰	۸	۸۱
۱۰۰۰	۶۹	۷	۶۶

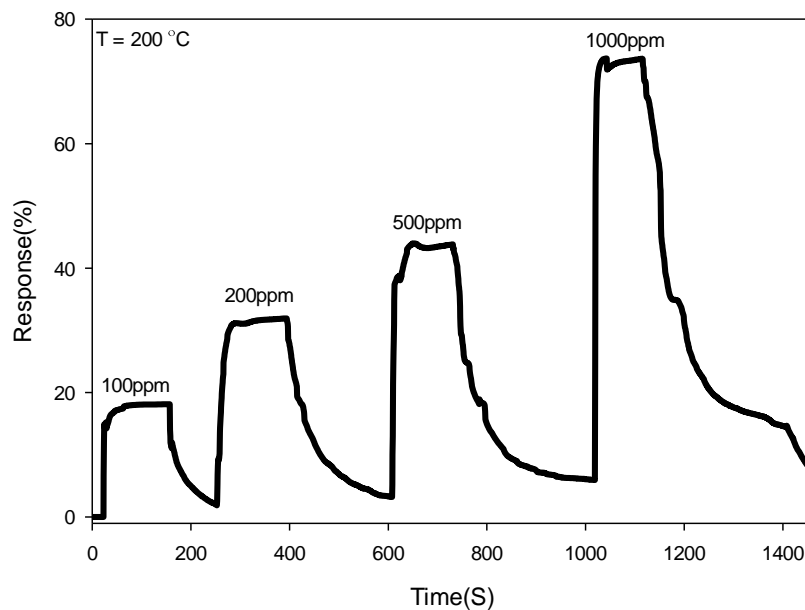
نمودار حساسیت برحسب زمان برای 100 ppm گاز اتانول در دمای کار مختلف رسم شده است. کاهش چشمگیر زمان پاسخ و بازیابی را دمای 250°C مشاهده می‌کنیم. دمای کار بهینه برای این نمونه در غلظت گزارش شده 250°C می‌باشد. نسبت به نمونه بدون آلاینش شاهد کاهش در زمان پاسخ و بازیابی هستیم و حساسیت نمونه نسبت به گاز اتانول کاهش یافته است.



شکل ۴-۲۳: مقایسه حساسیت نمونه MZ1 در دمای مختلف نسبت به ۱۰۰ ppm گاز اتانول

۴-۴-۷ بررسی خواص حسگری نمونه آلیش یافته MZ5 در دمای ۲۰۰ °C

پارامترهای حسگری نمونه آلیش یافته MZ5 در دمای ۲۰۰ °C نسبت به ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ ppm گاز اتانول بررسی شد. شکل ۴-۲۴ حساسیت نمونه نسبت به غلظت‌های مختلف را نشان می‌دهد. با آلیش به میزان ۵ درصد اتمی Zn، حساسیت گازی نمونه بیشترین مقدار را دارا می‌شود و به میزان ۱۸/۷۳ درصد برای غلظت ۱۰۰ ppm افزایش یافته می‌یابد. این افزایش در حساسیت در غلظت‌های کم می‌تواند ناشی از افزایش تخلخل نمونه و کوچک‌تر شدن ذرات و افزایش نسبت سطح به حجم باشد که در تصاویر FESEM شاهد این پدیده بودیم.



شکل ۴-۲۴: نمودار حساسیت بر حسب زمان برای نمونه آلاینش یافته MZ5 در دمای ۲۰۰ °C.

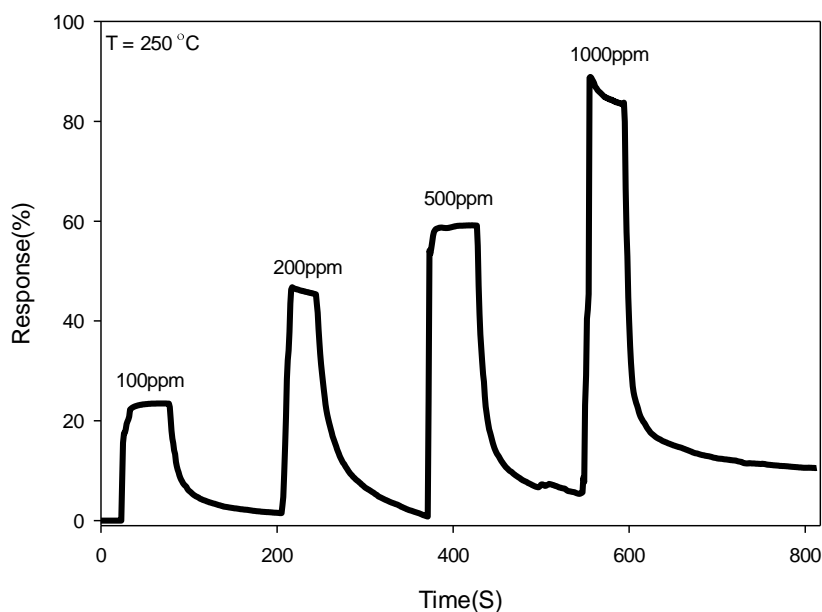
جدول ۴-۹ نشان دهنده حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه نسبت به غلظت‌های متفاوت می‌باشد. حساسیت نمونه در تمامی غلظت‌ها بهبود یافته است و زمان پاسخ و بازیابی نیز نسبت به دو نمونه بررسی شده کاهش یافته است که می‌تواند ناشی از افزایش تخلخل نمونه و افزایش زمان لازم برای دفع گاز از روی نمونه و یا نفوذ گاز به داخل نمونه باشد. کاهش زمان پاسخ و عدم بهبود زمان بازیابی در کامپوزیت ZnO/MoO₃ توسط دیگران نیز گزارش شده است [۱۲].

جدول ۴-۹: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه MZ5 نسبت به غلظت در دمای ۲۰۰ °C.

غلظت (ppm)	حساسیت	زمان پاسخ	زمان بازیابی
۱۰۰	۱۸	۱۶	۱۰۷
۲۰۰	۳۱	۱۸	۱۹۲
۵۰۰	۴۵	۱۶	۲۸۵
۱۰۰۰	۷۴	۷	۳۳۶

۸-۴-۴ بررسی خواص حسگری نمونه آلاینش یافته MZ5 در دمای ۲۵۰ °C

در این بخش خواص حسگری نمونه آلاینش یافته با ۵ درصد اتمی در دمای ۲۵۰ °C مورد تحقیق قرار گرفت. شکل ۴-۲۵ حساسیت نمونه نسبت به غلظت‌های متفاوت را نشان می‌دهد و با توجه به شکل مشاهده می‌شود که برای ۱۰۰ ppm گاز اتانول در این دما، حساسیت به مقدار بیشینه در تمامی نمونه‌ها و دماها، یعنی ۲۱/۹۱ درصد رسیده است. زمان پاسخ و بازیابی نمونه‌ها در این دما افزایش یافته است. به‌طور کلی افزایش تخلخل در نمونه‌ها در این دما باعث افزایش حساسیت و بهبود عملکرد حسگری شده است.



شکل ۴-۲۵: نمودار حساسیت بر حسب زمان برای نمونه آلاینش یافته MZ5 در دمای ۲۵۰ °C.

جدول ۴-۱۰ نشان‌دهنده جزییات حسگری نمونه نسبت به غلظت‌های متفاوت است و به‌طور کل مشاهده می‌شود که حساسیت در تمامی غلظت‌ها افزایش یافته است. زمان پاسخ نسبت به غلظت گاز تغییر نمی‌کند و مقدار تقریباً یکسانی برای تمامی غلظت‌ها وجود دارد ولی زمان بازیابی به مقدار زیادی در غلظت‌های کم کاهش یافته است.

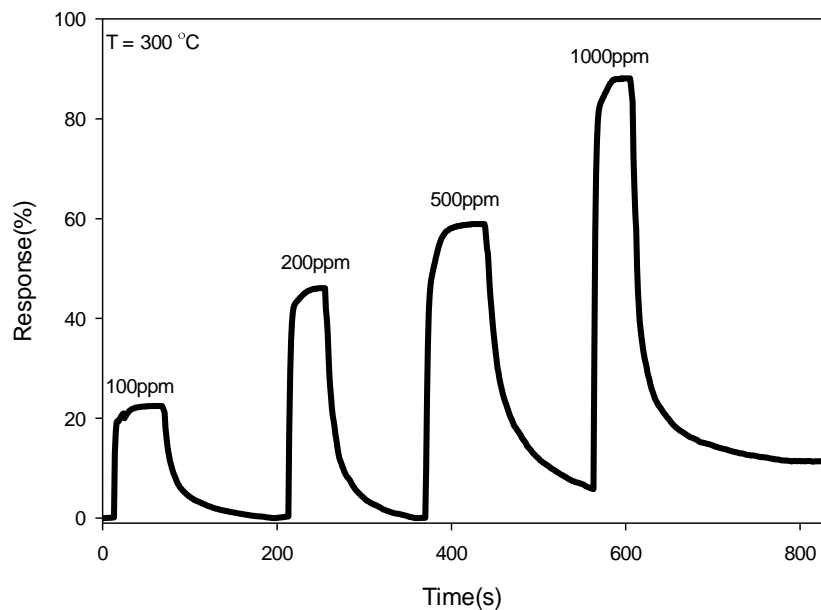
جدول ۴-۱۰: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه MZ5 نسبت به غلظت در دمای ۲۵۰ °C.

غلظت (ppm)	حساسیت	زمان پاسخ	زمان بازیابی
۱۰۰	۲۳	۱۱	۷۸
۲۰۰	۴۸	۱۲	۹۱
۵۰۰	۵۸	۱۰	۱۱۹
۱۰۰۰	۸۴	۱۱	۲۱۹

۴-۴-۹ بررسی خواص حسگری نمونه آلیش یافته MZ5 در دمای ۳۰۰ °C

خواص حسگری نمونه در دمای ۳۰۰ °C مورد مطالعه قرار گرفت و نمودار حساسیت برحسب

زمان در شکل ۴-۲۶ رسم شده است. حساسیت در این دما مقدار کمی کاهش یافته است.



شکل ۴-۲۶: نمودار حساسیت برحسب زمان برای نمونه آلیش یافته MZ5 در دمای ۳۰۰ °C.

پارامترهای حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی در این دما نسبت به غلظت‌های مختلف با جزییات

بیشتر در جدول ۴-۱۱ گزارش شده است و با توجه به آن شاهد تغییرات قابل توجه در زمان پاسخ و

بازیابی نسبت به نمونه در دمای 250°C هستیم. زمان پاسخ افزایش و زمان بازیابی برای غلظت‌های مختلف کاهش یافته است. در اثر افزایش آلاینش و وارد شدن اتم‌های آلاینش به داخل شبکه، تغییراتی در فرآیند جذب و دفع گاز ورودی اتفاق می‌افتد که یکی از دلایل آن افزایش تخلخل در نمونه و تغییر در دمای بهینه حسگری برای ساختارهای مختلف و اکسیدهای مختلف می‌باشد. آلاینش به‌منظور یافتن بهترین پارامترهای حسگری برای لایه‌های نازک اکسید مولیبدن با آرایش شبکه متفاوت و نیز تغییر در سطح واکنش گاز با لایه صورت پذیرفته است.

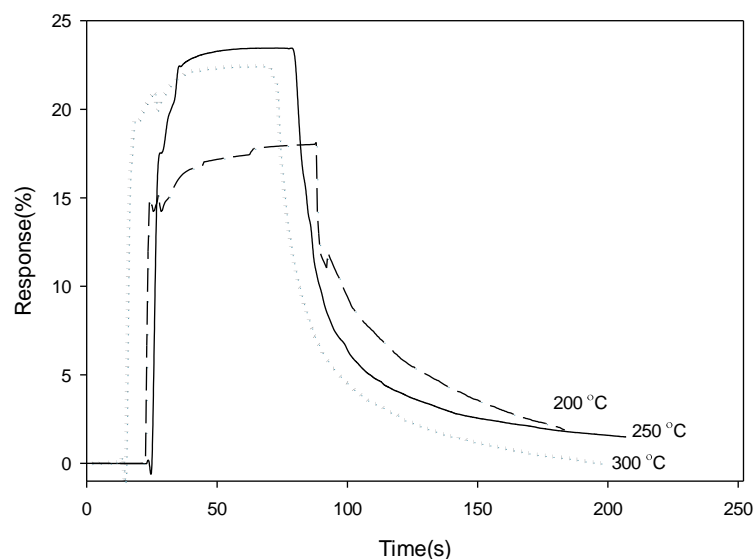
جدول ۴-۱۱: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه MZ5 نسبت به غلظت در دمای 300°C .

غلظت (ppm)	حساسیت	زمان پاسخ	زمان بازیابی
۱۰۰	۲۲	۲۲	۳۰
۲۰۰	۴۵	۲۳	۴۲
۵۰۰	۵۸	۲۱	۱۲۵
۱۰۰۰	۸۸	۲۰	۲۴۷

با توجه به شکل ۴-۲۷ در غلظت 100 ppm پاسخ حسگر MZ5 در دمای 250°C بیشینه می‌باشد و نسبت به نمونه بدون آلاینش زمان پاسخ و بازیابی کاهش یافته است. با افزایش دما در غلظت 100 ppm پاسخ حسگر کاهش می‌یابد. بهترین نمونه برای آشکارسازی گاز اتانول در دمای پایین نمونه آلاینش یافته با ۵ درصد اتمی می‌باشد که در بالا به ویژگی‌های نمونه پرداخته شد.

۴-۴-۱۰ بررسی خواص حسگری نمونه آلاینش یافته MZ20 در دمای 200°C

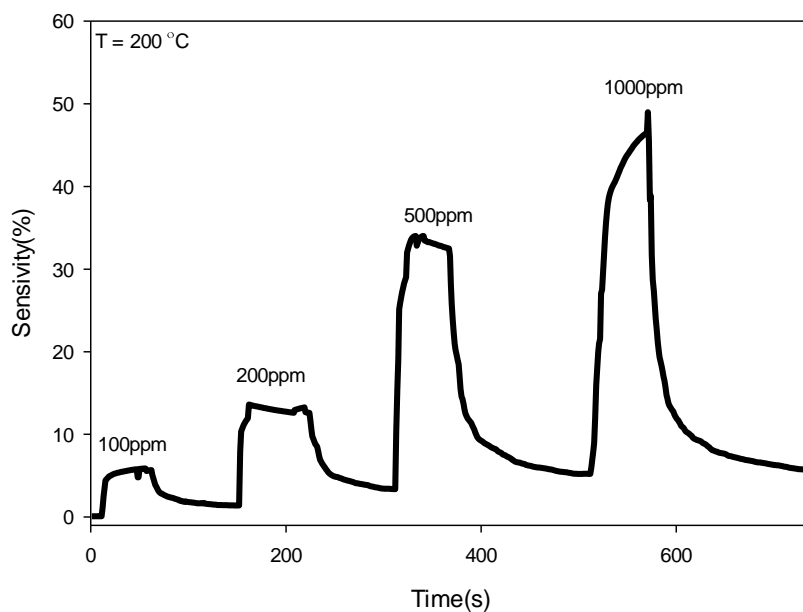
در این بخش به بررسی خواص حسگری نمونه آلاینش یافته با ۲۰ درصد اتمی در دمای 200°C نسبت به غلظت‌های متفاوت می‌پردازیم و پارامترهای حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه را تحلیل



شکل ۴-۲۷: مقایسه حساسیت نمونه MZ5 در دمای مختلف نسبت به ۱۰۰ ppm گاز اتانول

می‌کنیم. شکل ۴-۲۸ نمودار حساسیت برحسب زمان در این دما می‌باشد و با توجه به آن می‌توان دریافت که حساسیت گازی نمونه کاهش یافته است. کاهش تخلخل و کاهش نسبت سطح به حجم، حساسیت نمونه و فرآیند جذب و دفع گاز را کاهش داده است. افزایش تشکیل اکسید روی ZnO در نمونه و تشکیل ساختارهای اکسیدی همزمان مولیبدن و روی ZnO/MoO₃ فرآیند غالب در بهبود عملکرد حسگری نمی‌باشد و نمونه به تغییرات دمای حسگری واکنش قابل ملاحظه‌ای نشان نمی‌دهد. نمونه آلاینش یافته MZ20 نسبت به نمونه بدون آلاینش دارای زمان پاسخ و بازیابی بهتر ولی حساسیت کمتر نسبت به گاز اتانول دارد.

جدول ۴-۱۲ پارامترهای حسگری نمونه MZ20 را نشان می‌دهد و حساسیت نمونه‌ها به گاز اتانول در تمامی غلظت‌ها کاهش یافته است. حساسیت نسبت به ۱۰۰ ppm گاز اتانول به کمینه مقدار خود در تمامی نمونه‌ها و دماها رسیده است و مقدار ۵/۷۲ را داراست. حساسیت به غلظت‌های متفاوت نیز در جدول زیر گزارش شده است.



شکل ۴-۲۸: نمودار حساسیت برحسب زمان برای نمونه آلیش یافته MZ20 در دمای 200°C .

جدول ۴-۱۲: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه MZ20 نسبت به غلظت در دمای 200°C .

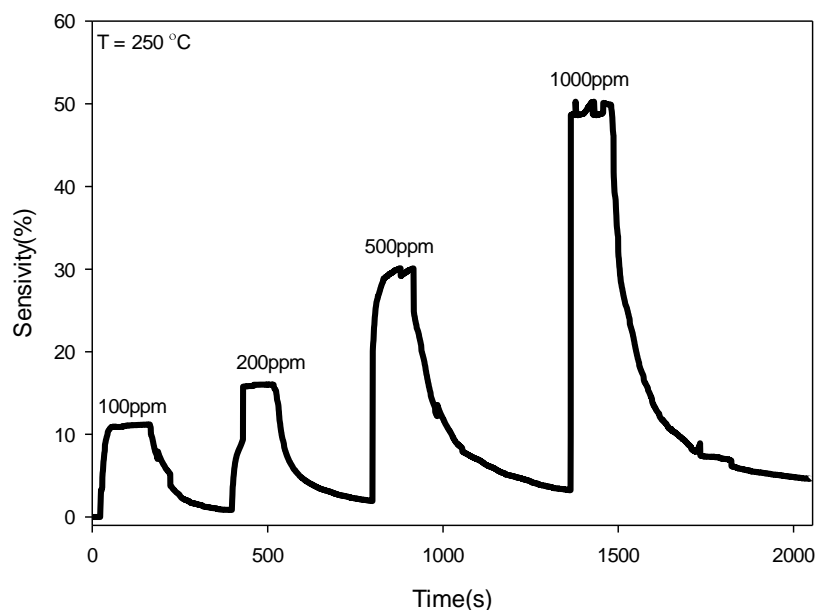
غلظت (ppm)	حساسیت	زمان پاسخ	زمان بازیابی
۱۰۰	۵	۱۸	۹۱
۲۰۰	۱۲	۱۸	۹۹
۵۰۰	۴۹	۱۴	۱۴۴
۱۰۰۰	۴۶	۱۲	۱۶۲

۴-۴-۱۱ بررسی خواص حسگری نمونه آلیش یافته MZ20 در دمای 250°C

در شکل ۴-۲۹ نمودار حساسیت برحسب زمان برای غلظت‌های مختلف در دمای 250°C

نشان داده شده است. در این دما نیز حسگری گازی بهبودی نیافته است و نمونه نسبت به گاز اتانول

حساسیت مطلوبی نشان نمی‌دهد.



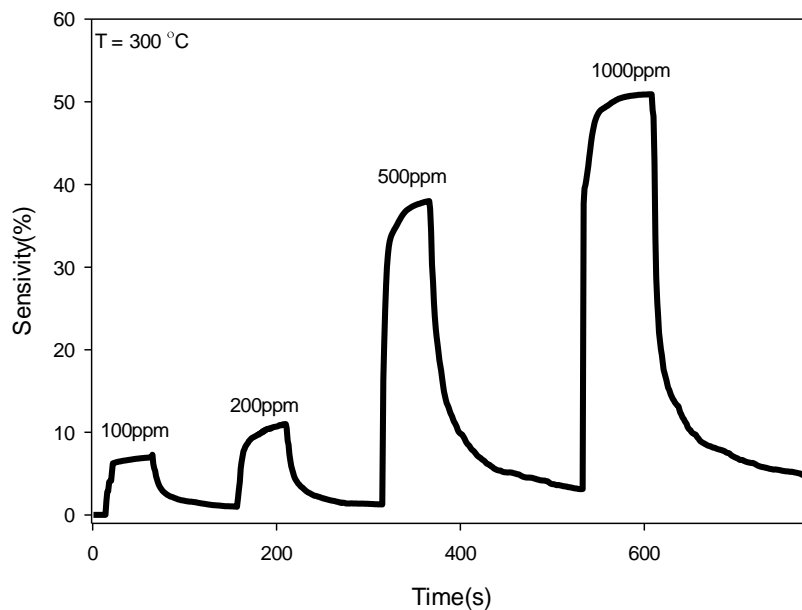
شکل ۴-۲۹: نمودار حساسیت برحسب زمان برای نمونه آلاینش یافته MZ20 در دمای ۲۵۰ °C.

جدول ۴-۱۳: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه MZ20 نسبت به غلظت در دمای ۲۵۰ °C.

غلظت (ppm)	حساسیت	زمان پاسخ	زمان بازیابی
۱۰۰	۱۰	۴۷	۲۴۸
۲۰۰	۱۵	۳۲	۲۸۷
۵۰۰	۳۹	۲۶	۴۲۶
۱۰۰۰	۴۹	۱۱	۵۶۱

۴-۴-۱۲ بررسی خواص حسگری نمونه آلاینش یافته MZ20 در دمای ۳۰۰ °C

حسگری گازی نمونه MZ20 در دمای ۳۰۰ °C و تغییرات حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه نسبت به غلظت‌های متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۴-۳۰ نشان داده شده، حساسیت با افزایش دما مقدار کمی افزایش یافته است.



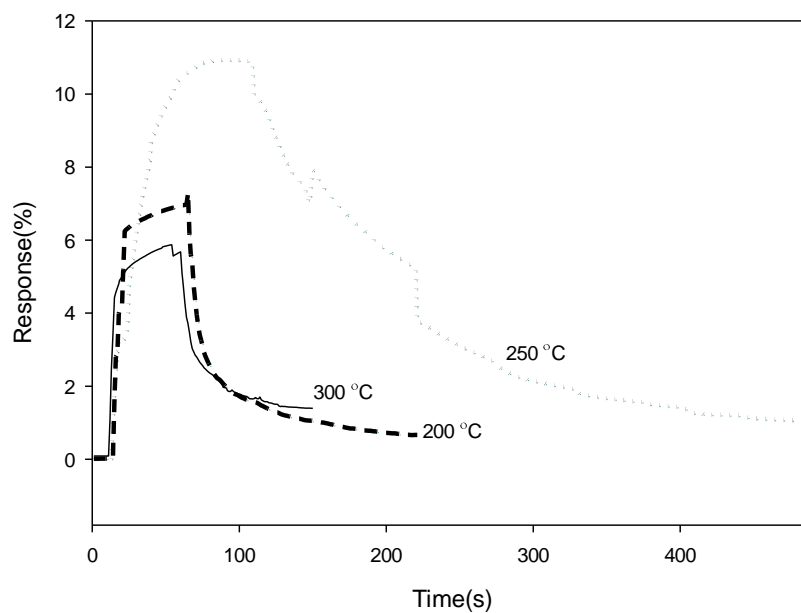
شکل ۴-۳۰: نمودار حساسیت بر حسب زمان برای نمونه آلیش یافته MZ20 در دمای ۳۰۰°C.

با توجه به جدول ۴-۱۴ حساسیت نمونه‌ها با کاهش نسبت سطح به حجم و جذب گاز کاهش یافته است و زمان پاسخ نسبت به نمونه‌های آلییده دیگر در همین دما افزایش یافته است. این امر می‌تواند به سبب افزایش آلیش و تغییر فرآیند جذب گاز به دلیل وجود اکسید فلزی روی (ZnO) در نمونه باشد هرچند زمان پاسخ و بازیابی نمونه نسبت به نمونه خالص مطلوب‌تر است. همچنین تغییر در فاز رشد و در نتیجه تغییر در فعالیت شیمیایی سطح عامل تاثیر گذار دیگری بر فرآیند جذب و دفع گاز می‌باشد.

شکل ۴-۳۱ نمودار حساسیت برای ۱۰۰ ppm اتانول را در دمای متفاوت نشان می‌دهد. دمای کار بهینه برای این نمونه ۲۵۰ °C می‌باشد. برای تمامی غلظت‌ها در تمامی دماهای بررسی شده شاهد کاهش در حساسیت نمونه می‌باشیم. با توجه به کاهش سطح واکنش و تخلخل نمونه در این آلیش انتظار کاهش حساسیت پیش‌بینی می‌شد. زمان پاسخ و بازیابی در تمامی دماها نسبت به نمونه های آلیش یافته کاهش یافته است و شاهد بهبود در این پارامترها هستیم.

جدول ۴-۱۴: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه MZ20 نسبت به غلظت در دمای ۳۰۰ °C.

غلظت (ppm)	حساسیت	زمان پاسخ	زمان بازیابی
۱۰۰	۴	۲۲	۶۰
۲۰۰	۱۰	۲۱	۱۰۴
۵۰۰	۳۷	۱۷	۱۶۳
۱۰۰۰	۵۰	۱۳	۱۷۹



شکل ۴-۳۱: مقایسه حساسیت نمونه MZ5 در دمای مختلف نسبت به ۱۰۰ ppm گاز اتانول

۴-۵ جمع بندی

در این فصل به کارهای انجام شده در این پایان نامه و تحلیل و مشخصه‌یابی لایه‌های نازک به دست آمده به روش‌های افشانه پیرولیزیز و هیدروترمال پرداخته شد. همچنین خواص حسگری نمونه‌های تهیه شده به روش افشانه پیرولیزیز در دماها و غلظت‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. ملاحظه شد در بین نمونه‌های تهیه شده به روش افشانه پیرولیزیز، نمونه بدون آلاینش در فاز

ترمودینامیکی پایدار $\alpha\text{-MoO}_3$ با ساختار بلوری راست گوشه رشد پیدا کرده و با افزایش آرایش شاهد حضور ساختارهای کاهش یافته اکسید مولیبدن و ساختار تک میلی هستیم. تصاویر FESEM نمونه- های آرایش یافته تشکیل نانو ذرات در اثر آرایش بر روی میکروکره های نمونه بدون آرایش را نشان می دهد. با توجه به طیف های عبوری و بازتابی میزان شفافیت نمونه ها به دست آمد و با توجه به این داده ها گاف نواری نمونه ها محاسبه و باهم مقایسه شدند. در پایان خواص حسگری لایه ها مورد بررسی قرار گرفت و نشان داده شد بهترین نمونه برای حسگری گاز اتانول نمونه آرایش یافته MZ5 می باشد و دارای بیشینه حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی کم در دمای 250°C است.

فصل پنجم

نتیجہ گیری و پیشہادہ

در این پایان نامه به مطالعه خواص ساختاری، نوری و ریخت‌شناسی سطح نمونه‌های اکسید مولیبدن و آلایش آن با Zn تهیه شده به روش افشانه پیرولیز و هیدروترمال پرداخته شده است و خواص حسگری نمونه‌های تهیه شده به روش افشانه پیرولیز مورد مطالعه قرار گرفته است. در این فصل به جمع بندی و نتیجه‌گیری داده‌ها و مشخصات لایه‌های نازک و خواص حسگری نمونه‌ها پرداخته شده است.

۵-۲ بررسی اثر آلایش Zn بر خواص فیزیکی و اپتیکی نمونه‌های تهیه شده به روش افشانه

پیرولیز

لایه‌های تری اکسید مولیبدن بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای به روش افشانه پیرولیز با Zn آلایش داده شد. نسبت اتم‌های روی Zn به مولیبدن Mo ۱۰۰:۲۰، ۱۰، ۵، ۱ در نظر گرفته شد. الگوی پراش پرتو ایکس نشان‌دهنده تغییر فاز تری اکسید مولیبدن از آلفا با ساختار بلوری راست‌گوشی به فاز بتا با ساختار بلوری تک‌میلی می‌باشد. نمونه بدون آلایش دارای ساختار راست‌گوشی می‌باشد و در نمونه‌های آلایش یافته با درصد اتمی ۱ و ۵ شاهد تشکیل ساختارهای کاهش یافته Mo_4O_{11} در نمونه‌ها بودیم که بنا به گزارش‌های دیگران اتم‌های Zn به دلیل الکترونگاتیوی بیشتر می‌توانند اکسیژن را از ساختار مولیبدن جدا کنند و باعث تشکیل فازهای میانی و کاهش یافته اکسید مولیبدن شوند. در نمونه‌های آلایش یافته با ۱۰ و ۲۰ درصد اتمی شاهد تشکیل قله‌های ساختار شش‌گوشی اکسید روی ZnO بودیم که در تطابق با آنالیز XRF می‌باشد. در این آنالیز تشکیل اکسید روی تایید شد و با توجه به آنالیز اتمی، نصف نسبت اتمی محاسبه شده برای آزمایش در تطابق با مقدار اتم‌های موجود در نمونه آلایش یافته است.

تصاویر FESEM نشان می‌دهند که برای نمونه خالص شاهد حضور دانه‌هایی در حدود چند صد نانومتر و کره‌هایی با قطر میکرون و توزیع یکنواخت این کره‌ها هستیم. با افزودن آلایش ذرات کوچک‌تر از ۱۰۰ nm با ریخت و شکل متفاوت در حال شکل‌گیری است و تا آلایش ۱۰ درصدی کاهش در اندازه این ذرات را مشاهده می‌کنیم و در نمونه ۲۰ درصد شاهد افزایش چسبندگی سطح و در نتیجه تغییر ناگهانی ریخت نمونه و یکنواختی بیشتر لایه هستیم.

خواص نوری نمونه‌ها توسط سه پارامتر جذب، عبور و بازتاب بررسی شد و نشان از افزایش شفافیت نمونه‌ها و در نتیجه افزایش درصد عبور در اثر آلایش بودیم. گاف نواری با افزایش آلایش افزایش و لبه جذب به طول موج‌های پایین انتقال می‌یابد و بر اساس اثر برشتاین و ماس، افزایش گاف نواری در نتیجه افزایش آلایش در نمونه‌ها را مشاهده می‌کنیم. تغییر در اندازه بلورک و محدودیت کوانتومی نیز در افزایش گاف نواری نمونه‌ها موثر است که در قسمت ساختارشناسی بدان اشاره شد.

۳-۵ بررسی اثر آلایش Zn بر خواص فیزیکی و اپتیکی نمونه‌های تهیه شده به روش

هیدروترمال

لایه‌های اکسید مولیبدن بر روی زیرلایه‌های بدون آلایش تری اکسید مولیبدن تهیه شده به روش افشانه پیرولیز به‌عنوان لایه بذری مورد استفاده قرار گرفت. سپس اثر افزودن Zn به مقدار ۰، ۲، ۵ و ۱۰ درصد اتمی به محلول بدون آلایش اکسید مولیبدن تحت شرایط هیدروترمال مورد مطالعه قرار گرفت.

الگوی پراش پرتو ایکس تمامی نمونه‌ها تشکیل فاز خالص تری اکسید مولیبدن با ساختار شش‌گوشی را نشان می‌دهد. با افزایش ناخالصی راستای رشد نمونه‌ها تغییر می‌کند به طوری که در اثر آلایش رشد در راستای (۲ ۱ ۰) و (۵ ۰ ۰) افزایش می‌یابد و به دلیل شدت بالای قله‌های اکسید

مولیبدن تنها در نمونه آلاینش یافته با ۱۰ درصد اتمی شاهد حضور قله‌های ضعیف ساختار شش‌گوشی اکسید روی ZnO هستیم و در این نمونه به‌طور چشمگیری رشد در راستای (۲۰۰) اتفاق می‌افتد چنانکه از شدت قله‌های دیگر نیز کاسته نشده است.

ریخت‌شناسی نمونه رشد میکرومیله‌هایی منظم و عمود بر سطح زیرلایه را نشان می‌دهد که طول و قطر این میکرومیله‌ها با افزایش آلاینش افزایش می‌یابد. تشکیل میکرومیله‌های گل‌مانند بر روی میله‌های منظم و عمود بر سطح لایه دیده می‌شود و با افزایش آلاینش به ۱۰ درصد اتمی شاهد فروپاشی و برهم خوردن نظم این میله‌ها و حضور میله‌هایی با طول کمتر از میکرومتر و قطر کوچک‌تر در کنار میکرومیله‌ها هستیم. در نمونه بدون آلاینش میانگین طول این میله‌ها در حدود ۷۰ میکرومتر و قطر آنها در حدود ۵ میکرومتر است. همچنین در نمونه آلاینش یافته ۲ درصد اتمی شاهد تشکیل نانورقه‌های درهم‌فرورفته هستیم.

خواص اپتیکی نمونه‌ها بررسی شد و نمودار جذب برحسب طول موج نشان از کاهش لبه جذب به سمت طول موج‌های پایین می‌باشد و عبوردهی نیز کاهش یافته است. علاوه بر این کاهش اندازه بلورک‌ها می‌تواند عاملی بر افزایش گاف نواری نمونه‌ها باشد و طبق اثر برشتاین و ماس که بدان اشاره شد در اثر آلاینش شاهد این افزایش هستیم.

۴-۵ بررسی خواص حسگری لایه‌های تهیه شده به روش افشانه پیرولیز

سه پارامتر حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی لایه‌های نازک تهیه شده به روش افشانه پیرولیز مورد بررسی قرار گرفت و نشان داده شد که نمونه بدون آلاینش در دمای °C ۲۵۰ دارای حساسیت مناسب ولی زمان پاسخ و بازیابی طولانی است. در اثر آلاینش Zn مشاهده می‌کنیم که ابتدا حساسیت کاهش می‌یابد ولی زمان پاسخ و بازیابی در اثر افزایش نسبت سطح به حجم و جذب و دفع سریع‌تر

گاز از روی سطح بهبود می‌یابد و نیز تغییر ساختار سطح پارامتر تاثیرگذاری می‌باشد. با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس افزایش تهی‌جای‌های اکسیژن و تشکیل فازهای میانی و کاهش یافته تری اکسید مولیبدن MoO_{3-x} و افزایش جایگاه‌های جذب گاز چنین رفتاری از نمونه‌ها انتظار می‌رود. در نمونه آلیش یافته با ۵ درصد اتمی حساسیت نسبت به گاز اتانول در همه غلظت‌ها افزایش یافته است و زمان پاسخ و بازیابی نیز مانند نمونه‌های آلیش یافته بهبود یافته است. وابستگی دمایی این نمونه نیز کاهش یافته است و در دمای ۲۵۰ °C و ۳۰۰ °C حساسیت همچنان مناسب و مطلوب است. بیشینه حساسیت در دمای ۲۵۰ °C نسبت به غلظت ۱۰۰۰ ppm رخ داده و مقدار آن ۸۸/۹۱ درصد و زمان پاسخ و بازیابی به ترتیب ۱۱ و ۲۱۹ s است که نسبت به نمونه بدون آلیش در همین دما افزایش حساسیت و بهبود زمان پاسخ و بازیابی را مشاهده می‌کنیم.

نمونه MZ20 به دلیل افزایش چسبندگی سطحی در اثر آلیش و کاهش تخلخل دارای حساسیت کمتری نسبت به نمونه‌های دیگر است و در مقایسه با نمونه بدون آلیش دارای زمان پاسخ و بازیابی بهتر ولی حساسیت کم نسبت به گاز اتانول در تمامی غلظت‌ها می‌باشد.

طبق بررسی‌های صورت گرفته مناسب‌ترین نمونه برای آشکارسازی گاز اتانول نمونه آلیش یافته MZ5 می‌باشد که علاوه بر حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی بهتر، وابستگی دمایی نمونه نیز اندکی کاهش یافته است و در دمای ۲۰۰-۳۰۰ °C پایداری مناسبی را داراست. در نهایت اثر آلیش Zn باعث افزایش واکنش سطح با گاز به دلیل تغییر ساختار شیمیایی و تغییر سطح واکنش می‌شود و پارامترهای حسگری را بهبود می‌بخشد.

چشم‌انداز آینده

با توجه به مطالعات و کارهای آزمایشگاهی انجام شده در این پایان نامه، جهت ادامه تحقیقات و مطالعات تکمیلی در این زمینه که در این پایان نامه میسر نشد در این بخش به‌عنوان پیشنهادها ارائه می‌شود.

الف) تغییر پارامترهای رشد لایه‌های نازک در روش هیدروترمال از قبیل زمان و دمای فرآیند و بررسی خواص حسگری نمونه‌های تهیه شده در این پایان نامه.

ب) بررسی سایر خواص و مشخصه‌یابی‌های لایه‌های نازک اکسید مولیبدن مانند خواص الکتریکی، فوتولومینسانس، فوتورساندگی و غیره.

ج) بررسی خواص حسگری گازی نمونه‌ها برای گازهای دیگر مانند استون و هیدروژن دی سولفید

د) بررسی خواص الکتروکرومیک و فوتوکرومیک و ترموکرومیک نمونه‌ها.

ه) بررسی خواص فیزیکی و مشخصه‌یابی نمونه‌های اکسید مولیبدن آلاینش یافته با مواد دیگر مانند Ni، Ti، Li و غیره.

مراجع

[۱] میرزازاده ه، (۱۳۸۹)، پایان نامه کارشناسی ارشد: "سنتز نانوذرات اکسید فلزات با استفاده از پلیمر"، دانشکده علوم پایه، دانشگاه الزهرا (س).

[۲] Mary Egleson, (1994), concise encyclopedia chemistry, **Walter de gruyter**, 660-663.

[۳] <http://molybdenum.atomistry.com/molybdenumoxideblue.html>

[۴] مقیمی نیا ش، (۱۳۸۷) ، پایان نامه کارشناسی ارشد: "ساخت و بررسی الکتروشیمیایی اکسید مولیبدن نانوساختاری"، گروه شیمی، دانشگاه بیرجند.

[۵] Lloyd Alexander, B.A Munro, (1923), A Study of Molybdenum Blue, its Properties and Composition, Proceedings Nova Scotian Inst Sci, 1 , 10-24.

[۶] Jain Zen Ou, (2012), Thesis of Doctor of Philosophy: "Nanostructured Transitional Metal Oxide", RMIT University, School of Electrical and Computer Engineering Science.

[۷] M. C. Rao, K. Ravindranadh, A. Kasturi, M. S. Shekhawat (2013) "Structural stoichiometry and phase transitions of MoO₃ thin films for solid state microbatteries", **Research Journal of Recent Sciences**, 2 , 67-73.

[۸] M. Yahaya, M. M. Salleh, I. A. Talib, (1998) "Optical properties of MoO₃ thin films for electrochromic windows", **Solid State Ionics**, 113, 421–423.

[۹] M. B. Rahmani, S. H. Keshmiri, J. Yu, A. Z. Sadek, L. Al-Mashat, A. Moafi, K. Latham, Y. X. Li, W. Wlodarski, K. Kalantar-zadeh, (2010), "Gas sensing properties of thermally evaporated lamellar MoO₃" **Sensors and Actuators B**, 145, 13–19.

[۱۰] G. Wang, T. Jiu, P. Li, J. Li, C. Sun, F. Lu, J. Fang, (2014) "Preparation and characterization of MoO₃ hole-injection layer for organic solar cell fabrication and optimization", **Solar Energy Materials & Solar Cells**, 120, 603–609.

[۱۱] R. Sivakumar, C. S. Gopinath, M. Jayachandran, C. Sanjeeviraja, (2007) "An electrochromic device (ECD) cell characterization on electron beam evaporated MoO₃ films by intercalating/deintercalating the H⁺ ions", **Current Applied Physics**, 7, 76–86.

[۱۲] H. L. Yu, L. Li, X. M. Gao, Y. Zhang, F. Meng, T. S. Wang, *et al.*, (2012) "Synthesis and H₂S gas sensing properties of cage-like α -MoO₃/ZnO composite," ***Sensors and Actuators B: Chemical***, vol. 171–172, 679-685.

[۱۳] L. G. Pereira, L. E. B. Soledade, J. M. Ferreira, S. J. G. Lima, V. J. Fernandes Jr, A. S. Araújo, *et al.*, (2008) "Influence of doping on the preferential growth of α -MoO₃," ***Journal of Alloys and Compounds***, vol. 459, 377-385.

[۱۴] S. S. Mahajan, S. H. Mujawar, P. S. Shinde, A. I. Inamdar, P.S. Patil, (2008) "Structural, optical and electrochromic properties of Nb-doped MoO₃ thin films", ***Applied Surface Science***, 254 5895–5898.

[۱۵] D. Chen, M. Liu, L. Yin, T. Li, Z. Yang, X. Li, *et al.*, (2011) "Single-crystalline MoO₃ nanoplates: topochemical synthesis and enhanced ethanol-sensing performance," ***Journal of Materials Chemistry***, vol. 21, 9332-9342.

[۱۶] A. Chithambararaj and A. C. Bose, (2011) "Hydrothermal synthesis of hexagonal and orthorhombic MoO₃ nanoparticles," ***Journal of Alloys and Compounds***, 509, 8105-8110.

[۱۷] D. Peredins, L. J. Gauckler, (2005) "Thin film deposition using spray pyrolysis", ***Journal of Electroceramics***, 14,103-105.

[۱۸] K. Byrappa, T. Adschiri, (2007), "Hydrothermal technology for nanotechnology", ***Crystal Growth and Characterization of Materials***, 53, 117-166.

[۱۹] م. کرباسی، "میکروسکوپ الکترونی روبشی و کاربردهای آن در علوم مختلف و فناوری نانو"، چاپ اول، اصفهان: جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان، (۱۳۸۸)

[۲۰] [Http://material.science.uoregon.edu/ttsem/SEMbasicshtml](http://material.science.uoregon.edu/ttsem/SEMbasicshtml).

[۲۱] W. Zhou, R. P. Apkarian, Z. L. Wang, D. Joy, (2008) "Fundamentals of Scanning Electron Microscopy", **wiley publisher**.

[۲۲] Leonid V.A Azarof, (1986) "Elements of X-Ray Crystallography", **McGraw-Hill Book Companies**.

[۲۳] Y. Zhao, J. Zhang, (2008) "Microstrain and grain-size analysis from diffraction peak width and graphical derivation of high pressure thermo mechanics", ***Applied Crystallography***, 41, 1095–1108.

- [٣٤] M. Vempuluri, K. Paruchuri, M. H. Obili, U. Suda, (2013) "Structural, optical and electrochromic properties of pure and Mo-doped WO₃ films by RF magnetron sputtering", **Hindawi Publishing Corporation Conference Papers in Energy**.
- [٣٥] R. Jenkins, (1999) "X-Ray Fluorescence Spectrometry", **Wiley**.
- [٣٦] P. J.Potts, M. West, (2008) "Portable X-ray Fluorescence Spectrometry Capabilities for In Situ Analysis", UK, **Royal Society of Chemistry**, 1-12.
- [٣٧] F. Hossein-Babaei and S. Rahbarpour, (2011) "Separate assessment of chemoresistivity and schottky-type gas sensitivity in M-metal oxide-M/ structures," **Sensors and Actuators B**, vol. 160, 174-180.
- [٣٨] F. Hossein-Babaei and V. Ghafarinia, (2010) "Compensation for the drift-like terms caused by environmental fluctuations in the responses of chemoresistive gas sensors" **Sensors and Actuators B**, vol. 143, 641-648.
- [٣٩] José A. Rodríguez, Marcos Fernández-García, (2007), Synthesis, properties and application of oxide nanomaterial, **JohnWiley & Sons Inc**, ISBN 978-0-471-72405-6
- [٤٠] M. M. Arafat, B. Dinan, S. A. Akbar, and A. S. M. A. Haseeb, (2012) "Gas Sensors Based on One Dimensional Nanostructured Metal-Oxides: A Review," **Sensors**, vol. 12, 7207-7212.
- [٤١] A. D'Amico and C. D. Natale, (2001) "A contribution on some basic definitions of sensors properties", **IEEE Sensors Journal**, vol. 1, 183-190.
- [٤٢] B. Kannan, R. Pandeewari, B. G. Jeyaprakash, (2013) "Influence of precursor solution volume on the properties of spray deposited α -MoO₃ thin films, **Ceramics International**, 40, 5817-5823.
- [٤٣] T. Dedova, J. Klauson, C. Badre, T. Pauporté, R. Nisumaa, A. Mere, et al., (2008) "Chemical spray deposition of zinc oxide nanostructured layers from zinc acetate solutions," **physica status solidi (a)**, vol. 205, 2355-2359.
- [٤٤] H. M. Martinez, J. Torres, M. E. Rodriguez-Garcia, L. D. Lopez-Carreno, (2012), "Gas sensing properties of nanostructured MoO₃ thin films prepared by spray pyrolysis", **Physica B**, 407, 3199–3202.
- [٤٥] Y. Aoun, B. Benhaoua, S. Benramache, and B. Gasmi, (2015) "Effect of annealing temperature on structural, optical and electrical properties of zinc oxide (ZnO) thin films deposited by spray pyrolysis technique," **International Journal for Light and Electron Optics**, vol. 126, 5407-5411.

[۳۶] D. Davtyan, K. Manukyan, R. Mnatsakanyan, S. Kharatyan, (2012) "Reduction of MoO₃ by Zn: Reducer migration phenomena", **Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, 28, 601–604.

[۳۷] J. Dang, G. H. Zhang, K. C. Chou, R. G. Reddy, Y. He, Y. Sun, (2013) "Kinetics and mechanism of hydrogen reduction of MoO₃ to MoO₂", **Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, 41, 216–223.

[۳۸] R. K. Enneti, T. A. Wolfe, (2012) "Effect of ammonium dimolybdate (ADM) on the reduction of molybdenum trioxide", **Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, 31, 253–257.

[۳۹] T. Wang, J. Li, and G. Zhao, (2014) "Synthesis of MoS₂ and MoO₃ hierarchical nanostructures using a single-source molecular precursor," **Powder Technology**, vol. 253, 347–351.

[۴۰] Q. Y. Ouyang, L. Li, Q. S. Wang, Y. Zhang, T. S. Wang, F. N. Meng, et al., (2012) "Facile synthesis and enhanced H₂S sensing performances of Fe-doped α -MoO₃ micro-structures," **Sensors and Actuators B: Chemical**, vol. 169, 17–25.

[۴۱] L.-l. Sui, Y.-M. Xu, X.-F. Zhang, X.-L. Cheng, S. Gao, H. Zhao, et al., (2015) "Construction of three-dimensional flower-like α -MoO₃ with hierarchical structure for highly selective triethylamine sensor", **Sensors and Actuators B: Chemical**, vol. 208, 406–414.

[۴۲] L. Zheng, Y. Xu, D. Jin, and Y. Xie, (2009) "Novel Metastable Hexagonal MoO₃ Nanobelts: Synthesis, Photochromic, and Electrochromic Properties," **Chemistry of Materials**, vol. 21, 5681–5690.

[۴۳] افتخاری آ.، (۱۳۹۳)، پایان نامه کارشناسی ارشد: "بررسی خواص فیزیکی نانو ساختارهای اکسید مولیبدن"، دانشگاه صنعتی شاهرود، دانشکده فیزیک

[۴۴] S. Bai, C. Chen, D. Zhang, R. Luo, D. Li, A. Chen, et al., (2014) "Intrinsic characteristic and mechanism in enhancing H₂S sensing of Cd-doped α -MoO₃ nanobelts," **Sensors and Actuators B: Chemical**, vol. 204, 754–762.

[۴۵] E. Burstein, , (1954) "Anomalous Optical Absorption Limit in InSb" **Physical Review**, vol. 93, 632–633.

[۴۶] T. S. Moss, (1954) "The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide," **Proceedings of the Physical Society. Section B**, vol. 67, 775–776.

[⁴] G. D. Khuspe, S. T. Navale, M. A. Chougule, and V. B. Patil, **2013**"Ammonia gas sensing properties of CSA doped PANi-SnO₂ nanohybrid thin films," **Synthetic Metals**, vol. 185–186, 1-8.

Abstract

In this thesis the surface morphological, structural and optical properties of molybdenum trioxide (MoO_3) thin films undoped and doped with Zn (at different atomic percentages of 1, 5, 10, 20%), prepared using spray pyrolysis and hydrothermal methods, were studied. For the characterization of prepared samples field emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence and UV-Vis spectroscopy equipment were utilized. The XRD pattern analysis shows the thermodynamically stable orthorhombic α - MoO_3 phase for undoped samples prepared by spray pyrolysis. Strong reflection peaks was observed at $(0k0)$ with $k=2, 4, 6$ in XRD patterns, which proves the lamellar structure of molybdenum trioxide in the prepared thin films. The FESEM images of samples show the formation of micro-spheres which their shell was shaped in lamellar structure. By increasing the amount of dopant, changes in crystal structure from orthorhombic to monoclinic was observed, however there are complex phases. Also, the transmittance, absorbance coefficient, and direct band gap of samples were obtained and analyzed, using transmission and absorption spectra of films. Undoped thin films which were synthesized using spray pyrolysis, were utilized as seed layers in hydrothermal technique for growing nanostructured thin films undoped and doped with Zn (at different atomic percentages of 2, 5, 10%). In this case, XRD pattern analysis revealed the formation of meta-stable hexagonal h - MoO_3 crystal structure, and the FESEM images illustrated the preferential grows of well-arranged hexagonal micro- and nano-rods on top of sprayed seed layers. By increasing in the amount of dopant, the diameter of rods increased and their length decreased. Also optical properties of samples investigated. At the end, the sensing properties of samples prepared by spray pyrolysis (at different dopant concentrations) was measured towards different concentrations of ethanol vapor. Measurements was performed at the temperature range of of 200 - 300 °C. The highest response belongs to the sample doped with 5 at.% Zn measured at 250 °C, which is 23% for 100 ppm of ethanol vapor.

Keywords: Molybdenum trioxide, spray pyrolysis, hydrothermal, thin films, nano-structures. Surface morphology, structural and optical properties, gas sensing properties



Shahrood University of Technology

Faculty of physics

**Synthesis, Characterization and Gas sensing properties of MoO₃ doped
with Zinc Impurity**

Seyyed Hamid Mousavi Zadeh

Supervisor:

Dr. Mohammad Bagher Rahmani

February 2016