

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده : فیزیک و مهندسی هسته‌ای

گروه : حالت جامد

پایان نامه کارشناسی ارشد

سنتز و بررسی خواص حسگری گازی نانوساختارهای شامل

ترکیبات مولیبدن

الهه قلعه‌قافی

استاد راهنما :

دکتر محمد باقر رحمانی

شهریور ۱۳۹۶

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده : فیزیک و مهندسی هسته‌ای

گروه : حالت جامد

پایان نامه کارشناسی ارشد خانم الهه قلعه‌قافی

تحت عنوان:

سنتز و بررسی خواص حسگری گازی نانوساختارهای شامل ترکیبات مولیبدن

در تاریخ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد
مورد ارزیابی و با درجه مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :

تقدیر و تشکر:

سپاس خدای را که سخنوران، در ستودن او بمانند و شمارندگان، شمردن نعمت های او ندانند و کوشندگان، حق او را گزاردن نتوانند.

ابتدا از استاد بزرگوار و ارجمندم جناب آقای دکتر محمد باقر رحمانی که در تمامی مراحل کار با صبر و حوصله زمینه انجام تحقیق اینجانب را فراهم نمودند کمال تشکر را داشته و از خداوند منان سلامتی و عزت روز افزون ایشان را مسئلت نمایم.

این پژوهش اگر شایسته تقدیم باشد:

تقدیم به مادر آسمانیم :

مادرم، آنکه آفتاب مهرش در آستانه قلبم، همچنان پابرجاست و هرگز غروب نخواهد کرد

تقدیم به پدرم:

کوهی استوار و حامی من در طول تمام زندگی

تقدیم به خواهر و برادر عزیزم:

که وجودشان شادی بخش و صفایشان مایه آرامش من است.

و با تشکر از زحمات جناب آقای مهندس عسگری و شهیدی که صادقانه تجربیات ارزشمندشان را در اختیار من گذاشتند . و با تشکر از دوستان عزیزم که در تمام سختی ها در کنارم بودن و با تشکر از کلیه کسانی که مرا در انجام این پروژه یاری رساندند.

تعهد نامه

اینجانب الهه قلعه‌قافی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک حالت جامد دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه سنتز و بررسی خواص حسگری گازی نانوساختارهای شامل ترکیبات مولیبدن تحت راهنمایی دکتر محمد باقر رحمانی متعهد می‌شوم .

تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .

در استفاده از نتایج پژوهشهای 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 شاهرود می‌باشد 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 می‌گردد.

در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای 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 افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه 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 پایان نامه به مطالعه ریخت‌شناسی، ویژگی‌های ساختاری، اپتیکی لایه های نازک تری اکسید مولیبدن (MoO_3) سنتز شده به روش‌های اسپری پیرولیز و هیدروترمال و همچنین نمونه‌های دی سولفید مولیبدن (MoS_2) تهیه شده به روش هیدروترمال پرداخته شد. سپس کاربرد حسگری گازی لایه های نازک MoO_3 تهیه شده به روش اسپری پیرولیز بررسی گردید. تحلیل الگوی XRD لایه های نازک MoO_3 سنتز شده به روش اسپری پیرولیز در فشارهای مختلف گاز حامل، رشد در فاز ترمودینامیکی $\alpha\text{-MoO}_3$ با ساختار بلوری راست گوشه را نشان داد. با افزایش فشار گاز حامل، گاف نواری نمونه‌ها کاهش یافت. در رشد لایه های نازک MoO_3 اثر پارامترهای نوع زیرلایه، دمای واکنش و pH محلول اولیه مطالعه شد. تمامی نمونه‌های سنتز شده به روش هیدروترمال رشد فاز شبه پایدار $h\text{-MoO}_3$ با ساختار بلوری شش گوشه را نشان داد. در بررسی اثر دما بر رشد لایه‌های نازک با افزایش دما تغییر فاز نمونه‌ها از راست گوشه به شش گوشه مشاهده شد. همچنین، با افزایش دمای واکنش، گاف نواری نمونه‌ها کاهش یافت. در نمونه‌های تهیه شده با لایه‌های بذری متفاوت گاف نواری کاهش و در نمونه‌های تهیه شده با pH متفاوت افزایش یافت. تصاویر FESEM نمونه‌ها تشکیل میکرومیله‌های شش گوشه را نشان داد. در نمونه‌های MoS_2 تهیه شده به روش هیدروترمال تاثیر زمان واکنش مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز XRD تشکیل ساختار بلوری شش گوشه MoS_2 را نشان داد. نتایج SEM نشان داد نانوگل‌های MoS_2 متشکل از نانوصفحات بسیار نازک با ضخامتی در حدود ۲۰-۴۰ nm هستند. در پایان ویژگی‌های حسگری نمونه‌های تهیه شده به روش اسپری پیرولیز نسبت به گاز اتانول در دماهای مختلف بررسی شد. نتایج نشان داد دمای کار بهینه برای تمامی نمونه‌ها 200°C و بیشینه پاسخ حسگر در دمای 200°C متعلق به نمونه تهیه شده در فشار گاز حامل ۱/۸ bar است.

کلمات کلیدی: تری اکسید مولیبدن، دی سولفید مولیبدن، اسپری پیرولیز، هیدروترمال،

لایه‌های نازک، ریخت‌شناسی سطح، ویژگی‌های ساختاری و نوری، فوتولومینسانس، حسگری گازی

مقالات مستخرج از پایان نامه:

✓ قلعه قافی، الهه ؛ رحمانی، محمدباقر " اثر فشار گاز حامل در روش اسپری پایرولیسیس بر ویژگی های لایه های نازک MoO_3 "، چهارمین کنفرانس رشد بلور ایران، ۶ خرداد ماه ۱۳۹۵، دانشگاه ملایر.

✓ قلعه قافی، الهه ؛ رحمانی، محمدباقر " اثر PH محلول اولیه بر روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک MoO_3 تهیه شده به روش هیدروترمال "، کنفرانس فیزیک ایران، ۱ تا ۴ شهریور ماه ۱۳۹۵، دانشگاه شیراز

فهرست مطالب

فصل اول: معرفی ترکیبات مولیبدنی MoO_3 و MoS_2 و مروری بر مقالات	۱
۱-۱ مقدمه	۲
۲-۱ معرفی اکسید مولیبدن	۲
۱-۲-۱ ساختار بلوری	۲
۲-۲-۱ کاربردها	۴
۳-۲-۱ روش‌های سنتز	۴
۳-۱ سولفید مولیبدن	۵
۱-۳-۱ فلزات واسطه دی کالکوژناید	۵
۲-۳-۱ ساختار بلوری	۶
۳-۳-۱ کاربردها	۶
۴-۳-۱ روش‌های سنتز	۶
۴-۱ مروری بر مقالات	۷
۱-۴-۱ سنتز نانوذرات اکسید مولیبدن به روش هیدروترمال	۷
۲-۴-۱ تهیه و بررسی خواص فیزیکی و حسگری گازی نانوتسمه‌های MoO_3	۱۱
۳-۴-۱ سنتز نانو گل‌های MoS_2 به روش هیدروترمال	۱۶
۵-۱ جمع بندی	۱۹
فصل دوم: روش‌های مشخصه‌یابی و اندازه‌گیری حسگری نمونه‌ها	۲۱
۱-۲ مقدمه	۲۲

۲۲	۲-۲ روش‌های رشد لایه‌های نازک
۲۲	۳-۲ دستگاه افشانه پیرولیزیز
۲۳	۴-۲ روش هیدروترمال
۲۴	۵-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی
۲۵	۶-۲ مطالعه پراش پرتو X
۲۷	۷-۲ مشخصه‌یابی نوری
۲۹	۸-۲ فوتولومینسانس
۳۱	۹-۲ ویژگی‌های حسگری گازی
۳۴	۱۰-۲ جمع بندی
۳۵	فصل سوم: نتایج و بحث.....
۳۶	۱-۳ مقدمه
	۲-۳ رشد لایه‌های نازک MoO_3 با روش افشانه پیرولیزیز و بررسی تاثیر فشار گاز
۳۶حامل.....
۳۶	۱-۲-۳ تهیه محلول اولیه
۳۷	۲-۲-۳ بررسی ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها
۳۹	۳-۲-۳ بررسی ریخت‌شناسی سطح نمونه‌ها.....
۴۰	۴-۲-۳ بررسی ویژگی‌های نوری نمونه‌ها
۴۶	۳-۳ بررسی اثر زیرلایه در سنتز لایه‌های نازک MoO_3 به روش هیدروترمال
۴۶	۱-۳-۳ تهیه محلول اولیه

- ۴۷ ۲-۳-۳ بررسی ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها
- ۵۰ ۳-۳-۳ ریخت شناسی سطح
- ۵۱ ۴-۳-۳ بررسی ویژگی‌های نوری نمونه‌ها
- ۵۴ ۴-۳-۳ بررسی اثر دما در سنتز لایه‌های نازک MoO_3 به روش هیدروترمال
- ۵۴ ۱-۴-۳ تهیه محلول اولیه
- ۵۵ ۲-۴-۳ بررسی ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها
- ۵۸ ۳-۴-۳ ریخت شناسی سطح
- ۵۹ ۴-۴-۳ بررسی ویژگی‌های نوری نمونه‌ها
- ۵-۳ بررسی اثر pH لایه‌های نازک MoO_3 به روش هیدروترمال (با استفاده از زیرلایه
 ۶۳ (SMP2.0
- ۶۳ ۱-۵-۳ تهیه محلول اولیه
- ۶۳ ۲-۵-۳ بررسی ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها
- ۶۶ ۳-۵-۳ ریخت شناسی سطح
- ۶۷ ۴-۵-۳ بررسی ویژگی‌های نوری نمونه‌ها
- ۶-۳ بررسی اثر pH لایه‌های نازک MoO_3 به روش هیدروترمال (با استفاده از زیرلایه
 ۷۰ (SMP2.5
- ۷۰ ۱-۶-۳ تهیه محلول اولیه
- ۷۱ ۲-۶-۳ بررسی ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها
- ۷۴ ۳-۶-۳ ریخت شناسی سطح

۷۵	۳-۶-۴ بررسی ویژگی‌های نوری نمونه‌ها
۷۸	۳-۷-۷ بررسی اثر زمان هیدروترمال در نانوگل های MoS_2 سنتز شده به روش هیدروترمال
۷۸	۳-۷-۱ تهیه محلول اولیه
۷۸	۳-۷-۲ بررسی ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها
۸۰	۳-۷-۳ ریخت‌شناسی سطح
۸۱	۳-۷-۴ طیف‌سنجی EDX
۸۲	۳-۷-۵ بررسی ویژگی‌های نوری نمونه‌ها
۸۴	۳-۸-۸ بررسی ویژگی‌های حسگری گازی لایه‌های MoO_3 تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز
۸۴	۳-۸-۱ بررسی ویژگی‌های حسگری نمونه SMP1.8 در دماهای حسگری متفاوت
۸۸	۳-۸-۲ بررسی ویژگی‌های حسگری نمونه SMP2.0 در دماهای حسگری متفاوت
۹۲	۳-۸-۳ بررسی ویژگی‌های حسگری نمونه SMP2.5 در دماهای حسگری متفاوت
۹۶	۳-۹ جمع‌بندی
۹۹	فصل چهارم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات
۱۰۰	۴-۱ مقدمه
۱۰۰	۴-۲ بررسی اثر فشار گاز حامل بر ویژگی‌های فیزیکی و اپتیکی نمونه‌های تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز
۱۰۱	۴-۳ بررسی اثر زیرلایه در سنتز لایه‌های نازک MoO_3 به روش هیدروترمال

- ۴-۴ بررسی اثر دما در سنتز لایه‌های نازک MoO_3 به روش هیدروترمال ۱۰۲
- ۵-۴ بررسی اثر pH لایه‌های نازک MoO_3 به روش هیدروترمال (با استفاده از زیرلایه
.....(SMP2.0 ۱۰۲
- ۶-۴ بررسی اثر pH لایه‌های نازک MoO_3 به روش هیدروترمال (با استفاده از زیرلایه
.....(SMP2.5 ۱۰۳
- ۷-۴ بررسی اثر زمان هیدروترمال در نانوجل های MoS_2 سنتز شده به روش
هیدروترمال..... ۱۰۴
- ۸-۴ بررسی ویژگی‌های حسگری گازی لایه‌های MoO_3 تهیه شده به روش اسپری
پایرولیزیز ۱۰۵
- مراجع ۱۰۷

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱: ساختار بلوری MoO_3 ، فازهای α ، β و h ۳
- شکل ۲-۱: الگوهای XRD نمونه های MoO_3 در دماهای واکنش مختلف. ۸
- شکل ۳-۱: تصاویر SEM از پودرهای سنتز شده در دماهای واکنش مختلف: (a) و (b) ۵۵، (c) و (d) ۶۵، (e) و (f) ۷۵، (h) و (g) ۸۵ ۹
- شکل ۴-۱: طیف جذب اپتیکی از نمونه های MoO_3 سنتز شده در دماهای واکنش مختلف. ۱۰
- شکل ۵-۱: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب E برای نمونه های MoO_3 سنتز شده در دماهای واکنش مختلف. ۱۰
- شکل ۶-۱: الگوهای XRD از لایه های نازک MoO_3 در دمای بهینه 400°C و ضخامت های مختلف: (a) ۴۷۰، (b) ۵۹۰، (c) ۶۱۲ nm و (d) ۶۳۳ ۱۱
- شکل ۷-۱: تصاویر FESEM از لایه های نازک MoO_3 با ضخامت های مختلف: (a) ۴۷۰، (b) ۵۹۰، (c) ۶۱۲ nm و (d) ۶۳۳ ۱۲
- شکل ۸-۱: محورهای $(h\nu\alpha)^2$ و انرژی فوتون از لایه های نازک MoO_3 تهیه شده در دمای زیرلایه بهینه 400°C و ضخامت های مختلف: (a) ۴۷۰، (b) ۵۹۰، (c) ۶۱۲ nm و (d) ۶۳۳ ۱۳
- شکل ۹-۱: منحنی پاسخ گاز NO_2 در غلظت ۱۰۰ ppm و دمای کار 200°C برای لایه های نازک MoO_3 با ضخامت های مختلف در دمای زیرلایه 400°C ۱۴
- شکل ۱۰-۱: منحنی پاسخ گاز NO_2 در غلظت ۱۰۰ ppm برای لایه نازک MoO_3 با ضخامت

۶۱۲ nm در دمای زیرلایه بهینه 400°C و در دماهای کار حسگری: (a) ۱۵۰، (b) ۲۰۰ و (c) 250°C ۱۵

شکل ۱-۱۱: منحنی های پاسخ گاز برای لایه MoO_3 با ضخامت ۶۱۲ nm لایه نشانی شده در دمای زیرلایه بهینه 400°C و در دمای عملیاتی 200°C برای غلظت های مختلف گاز NO_2 ۱۶

شکل ۱-۱۲: (الف) الگوی XRD (ب) EDS از نانوگل های MoS_2 بدست آمده ۱۷

شکل ۱-۱۳: تصاویر (الف و ب) SEM، (ج) TEM از نانوگل های MoS_2 تهیه شده ۱۸

شکل ۱-۱۴: تصاویر TEM از نمونه های MoS_2 بدست آمده تحت زمان های مختلف واکنش

هیدروترمال (الف) ۶، (ب) ۱۲ و (ج) ۴۸ ساعت..... ۱۹

شکل ۱-۲: دستگاه افشانه پیرولیزیز استفاده شده در این تحقیق موجود در دانشگاه صنعتی

شاهرود ۲۳

شکل ۲-۲: تصویر FESEM موجود در مرکز پژوهش متالوژی رازی ۲۵

شکل ۲-۳: تصویر دستگاه طیف سنجی موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود ۲۸

شکل ۲-۴: فرآیندهایی که الکترون ها و حفره ها می توانند به وسیله آنها باز ترکیب شوند. ... ۳۰

شکل ۲-۵: تصویر دستگاه طیف سنجی فوتولومینسانس موجود در دانشگاه گلستان ۳۰

شکل ۲-۶: طرحی از خمش نواری، E_c ، E_v و E_f به ترتیب انرژی نواری رسانش، انرژی نواری

ظرفیت و انرژی تراز فرمی است در حالی که Δ air ضخامت لایه بار فضایی است و eV_{surface} نشان

دهنده سد پتانسیل است ۳۳

شکل ۲-۷: دستگاه حسگری طراحی و ساخته شده در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه صنعتی

شاهرود ۳۴

شکل ۱-۳: الگوی پراش پرتو X (XRD) مربوط به لایه های نازک اکسید مولیبدن با فشارهای

مختلف گاز حامل (۱/۸، ۲/۱۰، ۲/۲ و ۲/۵ bar)..... ۳۸

- شکل ۳-۲: تصاویر SEM با مقیاس به ترتیب ۲ μm و ۵۰۰ nm نمونه‌های (الف) SMP1.8، (ب) SMP2.0، (ج) SMP2.2 و (د) SMP2.5 ۴۰
- شکل ۳-۳: نمودار درصد عبوردهی و درصد بازتاب بر حسب طول موج مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن تهیه شده در فشارهای مختلف گاز حامل (۱/۸، ۲/۰، ۲/۲ و ۲/۵ bar) به روش اسپری پایرولیزیز. ۴۱
- شکل ۳-۴: نمودار جذب بر حسب طول موج مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن تهیه شده در فشارهای مختلف گاز حامل (۱/۸، ۲/۰، ۲/۲ و ۲/۵ bar) به روش اسپری پایرولیزیز. ۴۲
- شکل ۳-۵: نمودار گاف نواری مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن تهیه شده در فشارهای مختلف گاز حامل (۱/۸، ۲/۰، ۲/۲ و ۲/۵ bar) به روش اسپری پایرولیزیز. ۴۳
- شکل ۳-۶: طیف PL در دمای مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن تهیه شده در فشارهای مختلف گاز حامل (۱/۸، ۲/۰، ۲/۲ و ۲/۵ bar) به روش اسپری پایرولیزیز. ۴۴
- شکل ۳-۷: طیف PL به همراه برآزش گوسی مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن با فشارهای مختلف گاز حامل (الف): ۱/۸، (ب): ۲/۰، (ج): ۲/۲ و (د): ۲/۵ bar ۴۶
- شکل ۳-۸: (الف): الگوی پراش پرتو X مربوط به لایه‌های بذری اکسید مولیبدن لایه‌نشانی شده به روش اسپری پایرولیزیز در فشارهای ۲ و ۲/۵ bar (SMP 2.0 و SMP 2.5) و (ب): لایه‌های نازک اکسید مولیبدن لایه‌نشانی شده به روش هیدروترمال در دو زیرلایه متفاوت ۴۸
- شکل ۳-۹: تصاویر FESEM با مقیاس‌های به ترتیب ۱۰ و ۵۰ μm نمونه‌های سنتز شده به روش هیدروترمال (الف): P₁ و (ب): P₂ ۵۰
- شکل ۳-۱۰: نمودار درصد عبوردهی بر حسب طول موج مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن لایه‌نشانی شده به روش هیدروترمال در دو زیرلایه متفاوت ۵۱

- شکل ۳-۱۱: نمودار گاف نواری مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن لایه نشانی شده به روش هیدروترمال در دو زیرلایه متفاوت..... ۵۳
- شکل ۳-۱۲: طیف PL در دمای مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن لایه نشانی شده به روش هیدروترمال در دو زیرلایه متفاوت (الف): P_1 و (ب): P_2 ۵۴
- شکل ۳-۱۳: (الف): الگوی پراش پرتو X (XRD) مربوط به لایه نازک بذری اکسید مولیبدن با فشار گاز حامل ۲ bar (SMP2.0) و (ب): مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن تهیه شده به روش هیدروترمال با دماهای مختلف واکنش ۲۰، ۸۰ و 125°C (T_1 ، T_2 و T_3)..... ۵۶
- شکل ۳-۱۴: تصاویر FESEM با مقیاس به ترتیب $10\text{ }\mu\text{m}$ نمونه‌های (الف): T_1 (20°C)، (ب) T_2 (80°C) و (ج) T_3 (125°C) ۵۸
- شکل ۳-۱۵: نمودار درصد عبوردهی بر حسب طول موج مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن با دماهای مختلف واکنش: T_1 (20°C)، T_2 (80°C) و T_3 (125°C) ۵۹
- شکل ۳-۱۶: نمودار ضریب جذب بر حسب طول موج مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن با دماهای مختلف واکنش: T_1 (20°C)، T_2 (80°C) و T_3 (125°C) ۶۰
- شکل ۳-۱۷: نمودار گاف نواری به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن با دماهای مختلف واکنش: ...
 T_1 (20°C)، T_2 (80°C) و T_3 (125°C) ۶۱
- شکل ۳-۱۸: طیف PL همراه با برازش گوسی مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن تهیه شده به روش هیدروترمال با دماهای مختلف واکنش (الف): T_1 (20°C)، (ب): T_2 (80°C) و (ج): T_3 (125°C) ۶۲
- شکل ۳-۱۹: (الف): الگوی پراش پرتو X (XRD) مربوط به لایه نازک بذری اکسید مولیبدن با

فشار گاز حامل ۲bar (SMP2.0) و (ب): مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن تهیه شده به روش

هیدروترمال در pHهای مختلف محلول اولیه ۶۴

شکل ۳-۲۰: تصاویر FESEM با مقیاس ۵۰ و ۱۰۰ μm نمونه‌های (الف): (H₁ (pH=۲ / ۱۳) ،

(ب): (H₂ (pH=۱ / ۴۶) ۶۷

شکل ۳-۲۱: نمودار درصد عبوردهی بر حسب طول موج مربوط به لایه‌های نازک اکسید

مولیبدن تهیه شده به روش هیدروترمال در pHهای مختلف محلول اولیه: (H₁ (pH=۲ / ۱۳) و (۴۶ /

H₂ (pH=۱) ۶۸

شکل ۳-۲۲: نمودار نمودار ضریب جذب (تصویر ضمیمه شده) و گاف نواری مربوط به لایه‌های

نازک اکسید مولیبدن تهیه شده به روش هیدروترمال در pHهای مختلف محلول اولیه: (H₁ (pH=۲ / ۱۳) (

H₁ ، (ب): (H₂ (pH=۱ / ۴۶) ۶۹

شکل ۳-۲۳: طیف pL در دمای اتاق موج مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن تهیه شده به

روش هیدروترمال در pHهای مختلف محلول اولیه: (الف): (H₁ (pH=۲ / ۱۳) ، (ب): (H₂ (pH=۱ / ۴۶)

..... ۷۰

شکل ۳-۲۴: (الف): الگوی پراش پرتو x (XRD) مربوط به لایه نازک بذری اکسید مولیبدن با

فشار گاز حامل ۲/۵bar (SMP2.5) و (ب): مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن تهیه شده به

روش هیدروترمال در pHهای مختلف محلول اولیه ۷۲

شکل ۳-۲۵: تصاویر FESEM با مقیاس ۵۰ و ۱۰۰ μm نمونه‌های (الف): (H₃ (pH=۲ / ۱۳) ،

(ب): (H₄ (pH=۱ / ۴۶) ۷۴

شکل ۳-۲۶: نمودار درصد عبوردهی بر حسب طول موج مربوط به لایه‌های نازک اکسید

مولیبدن تهیه شده به روش هیدروترمال در pHهای مختلف محلول اولیه: (H₃ (pH=۲ / ۱۳) و (۴۶ /

H₄ (pH=۱) ۷۵

شکل ۳-۲۷: نمودار نمودار ضریب جذب (تصویر ضمیمه شده) و گاف نواری مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن تهیه شده به روش هیدروترمال در pHهای مختلف محلول اولیه: (۳/۲ / pH) و H₃ و H₄ (۴۶/۱ / pH)..... ۷۶

شکل ۳-۲۸: طیف pL در دمای اتاق موج مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن تهیه شده به روش هیدروترمال در pHهای مختلف محلول اولیه: (الف): (۳/۲ / pH) H₃ ، (ب): (۴۶/۱ / pH) H₄ ۷۷

شکل ۳-۲۹: الگوی پراش پرتو X مربوط به نمونه‌های MoS₂ سنتز شده در زمان‌های واکنش مختلف ۲، ۴، ۸، ۱۲ و ۲۴ ساعت به ترتیب با نام‌های M₁، M₂، M₃، M₄ و M₅ ۷۹

شکل ۳-۳۰: تصاویر SEM با مقیاس‌های به ترتیب ۱۰ μm و ۵۰۰ nm مربوط به نمونه‌های MoS₂ سنتز شده در زمان‌های واکنش مختلف: (الف): ۲ و (ب) ۴ ساعت و به ترتیب با نام‌های M₁ و M₂ ۸۰

شکل ۳-۳۱: تصاویر SEM با مقیاس‌های به ترتیب ۱۰ μm و ۵۰۰ nm مربوط به نمونه‌های MoS₂ سنتز شده در زمان‌های واکنش مختلف: (ج): ۸، (د): ۱۲ و (ه): ۲۴ ساعت و به ترتیب با نام‌های M₃، M₄ و M₅ ۸۱

شکل ۳-۳۲: آنالیز EDX مربوط به نمونه‌های MoS₂ سنتز شده در زمان‌های واکنش الف: M₁ (۲ h) و ب: M₄ (۱۲ h) ۸۲

شکل ۳-۳۳: طیف PL در دمای اتاق مربوط به نمونه‌های MoS₂ سنتز شده در زمان‌های واکنش مختلف ۲، ۴، ۸، ۱۲ و ۲۴ ساعت به ترتیب با نام‌های M₁، M₂، M₃، M₄ و M₅ ۸۳

شکل ۳-۳۴: طیف PL بر حسب انرژی فوتون و گاف انرژی بر حسب تعداد لایه‌های MoS₂، I برای N=1 و قله A برای N=2-6 می‌باشد..... ۸۳

شکل ۳-۳۵: نمودار حساسیت بر حسب زمان برای نمونه SMP1.8 در دماهای حسگری: (الف)

۲۰۰ °C، (ب) ۲۳۰ °C و (پ) ۲۶۰ °C..... ۸۵

شکل ۳-۳۶: (الف): نمودار حساسیت بر حسب زمان و (ب): نسبت نمودار حساسیت بر حسب

به دما برای ۲۰۰ ppm اتانول در دماهای مختلف (نمونه SMP1.8) ۸۷

شکل ۳-۳۷: نمودار حساسیت بر حسب زمان برای نمونه SMP2.0 در دماهای حسگری: (الف)

۲۰۰ °C، (ب) ۲۳۰ °C و (ج) ۲۶۰ °C..... ۸۹

شکل ۳-۳۸: (الف): نمودار حساسیت بر حسب زمان و (ب): نسبت نمودار حساسیت بر حسب

به دما برای ۲۰۰ PPM اتانول در دماهای مختلف (نمونه SMP2.0) ۹۱

شکل ۳-۳۹: نمودار حساسیت بر حسب زمان برای نمونه SMP2.5 در دماهای حسگری: (الف)

۲۰۰ °C، (ب) ۲۳۰ °C و (ج) ۲۶۰ °C..... ۹۳

شکل ۳-۴۰: (الف): نمودار حساسیت بر حسب زمان و (ب): نسبت نمودار حساسیت بر حسب

به دما برای ۲۰۰ PPM اتانول در دماهای مختلف (نمونه SMP2.5) ۹۵

شکل ۳-۴۱: نمودار حساسیت بر حسب زمان نسبت به ۲۰۰ PPM اتانول در دمای ۲۰۰ °C

نمونه‌های SMP1.8، SMP2.0 و SMP2.2..... ۹۶

فهرست جداول

- جدول ۱-۳: اندازه بلورک، کرنش و چگالی دررفتگی لایه‌های نازک MoO_3 لایه‌نشانی شده با فشارهای مختلف گاز حامل (۱/۸، ۲/۰، ۲/۲ و ۲/۵ bar)..... ۳۹
- جدول ۲-۳: اندازه بلورک، کرنش و چگالی دررفتگی لایه‌های نازک MoO_3 لایه‌نشانی شده به روش هیدروترمال در زیرلایه متفاوت..... ۴۹
- جدول ۳-۳: ثابت‌های شبکه a و c برای نمونه P_1 و P_2 ۴۹
- جدول ۴-۳: اندازه بلورک، کرنش و چگالی دررفتگی لایه‌های نازک MoO_3 لایه‌نشانی شده به روش هیدروترمال در دماهای مختلف واکنش (۲۰، ۸۰ و 125°C)..... ۵۷
- جدول ۵-۳: اندازه بلورک، کرنش و چگالی دررفتگی لایه‌های نازک MoO_3 لایه‌نشانی شده به روش هیدروترمال در pHهای مختلف محلول اولیه..... ۶۵
- جدول ۶-۳: پارامترهای شبکه a و c برای نمونه H_1 و H_2 ۶۶
- جدول ۷-۳: اندازه بلورک، کرنش و چگالی دررفتگی لایه‌های نازک MoO_3 لایه‌نشانی شده به روش هیدروترمال در pHهای مختلف محلول اولیه..... ۷۳
- جدول ۸-۳: ثابت‌های شبکه a، b، c برای نمونه H_3 و H_4 ۷۳
- جدول ۹-۳: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه SMP1.8 نسبت به غلظت‌های مختلف گاز اتانول در دمای حسگری 200°C ۸۶
- جدول ۱۰-۳: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه SMP1.8 نسبت به غلظت‌های مختلف گاز اتانول در دمای حسگری 230°C ۸۶

جدول ۳-۱۱: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه SMP1.8 نسبت به غلظت‌های مختلف گاز

اتانول در دمای حسگری °C ۲۶۰.....۸۷

جدول ۳-۱۲: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه SMP2.0 نسبت به غلظت‌های مختلف گاز

اتانول در دمای حسگری °C ۲۰۰.....۹۰

جدول ۳-۱۳: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه SMP2.0 نسبت به غلظت‌های مختلف گاز

اتانول در دمای حسگری °C ۲۳۰.....۹۰

جدول ۳-۱۴: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه SMP2.0 نسبت به غلظت‌های مختلف گاز

اتانول در دمای حسگری °C ۲۶۰.....۹۰

جدول ۳-۱۵: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه SMP2.5 نسبت به غلظت‌های مختلف گاز

اتانول دمای حسگری °C ۲۰۰.....۹۴

جدول ۳-۱۶: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه SMP2.5 نسبت به غلظت‌های مختلف گاز

اتانول دمای حسگری °C ۲۳۰.....۹۴

جدول ۳-۱۷: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه SMP2.5 نسبت به غلظت‌های مختلف گاز

اتانول دمای حسگری °C ۲۶۰.....۹۴

فصل اول: معرفی ترکیبات مولیبدنی MoS_2 و MoO_3

و مروری بر مقالات

۱-۱ مقدمه

در این فصل به معرفی ویژگی‌های MoO_3 و MoS_2 پرداخته می‌شود و سپس با نگاهی به مطالعات انجام شده توسط دیگر پژوهشگران تاثیر روش‌های متفاوت رشد لایه‌های نازک و نانو ساختارهای اکسید مولیبدن و دی سولفید مولیبدن بر ویژگی‌های 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.

۱-۲ معرفی اکسید مولیبدن

مولیبدن عنصر فلزی با عدد اتمی ۴۲ است که در گروه VIB و دوره پنجم جدول تناوبی جای دارد. این عنصر به صورت آزاد در طبیعت یافت نمی‌شود اما کانی‌های آن به صورت مولیبدنیت (MoS_2) در طبیعت وجود دارد. نقطه ذوب آن 2610°C و نقطه جوش آن 5560°C است [۱]. مولیبدن به صورت شبکه مکعبی مرکز پر، متبلور می‌شود. انواع ترکیبات مولیبدن شامل MoO_3 ، MoS_2 ، MoCl_5 و MoSe_2 و غیره است.

در میان اکسیدهای فلزی مختلف، تری‌اکسید مولیبدن (که از این پس برای سادگی آن را اکسید مولیبدن می‌نامیم)، یک ماده نیم رسانای نوع n با یک گاف نواری پهن از $2/8$ تا $3/6$ eV است [۲]. در زیر ویژگی‌های ساختاری، برخی از کاربردها و همچنین روش‌های سنتز متداول این ماده بررسی می‌گردد.

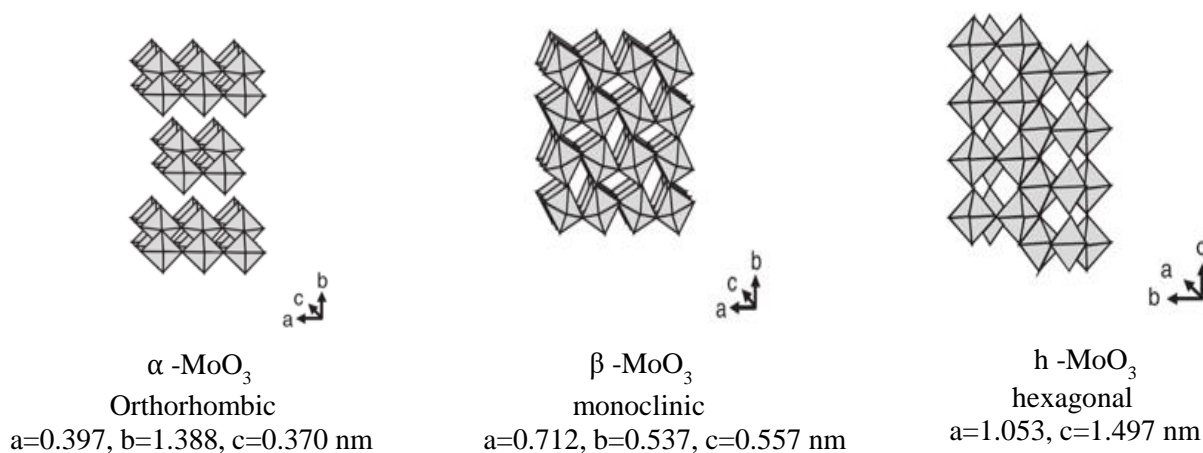
۱-۲-۱ ساختار بلوری

MoO_3 بلوری سه فاز چند ریختی^۱ دارد: فاز پایدار ترمودینامیکی راست گوشه (α - MoO_3) و دو

¹ polymorphous

فاز شبه پایدار تک‌میلی (β - MoO_3) و شش‌گوشی (h-MoO_3). پایداری فاز و ساختار بلوری MoO_3 توسط موقعیت هشت وجهی MoO_6 به عنوان واحد سازنده اصلی آن مشخص می‌شود. در MoO_6 اتم مولیبدن با شش اتم اکسیژن به شکل هشت وجهی MoO_6 همسایه شده است.

ساختار بلوری فاز راست‌گوشه (α - MoO_3)، از لایه‌های دوتایی از واحدهای هشت‌وجهی MoO_6 منحرف شده، تشکیل شده است. هشت وجهی‌های MoO_6 منحرف شده توسط نیروهای کووالانسی در امتداد جهت‌های a - $[100]$ و c - $[001]$ (توسط به اشتراک گذاری لبه‌ها به شکل زنجیرهای زیگزاکی به هم پیوسته) و توسط نیروهای ضعیف واندروالس در امتداد جهت b - $[010]$ (توسط به اشتراک گذاری گوشه‌ها) در کنار یکدیگر نگه داشته شده‌اند.



شکل ۱-۱: ساختار بلوری MoO_3 ، فازهای α ، β و h [۳].

ساختار تک‌میلی (β - MoO_3) به طور قابل توجهی با ساختار بلوری راست‌گوشه (α - MoO_3) متفاوت است و دارای ساختار مکعبی تری‌اکسید رنیوم (ReO_3) می‌باشد. در ساختار تک‌میلی (β - MoO_3) واحدهای هشت وجهی MoO_6 با به اشتراک گذاشتن اتم‌های اکسیژن از گوشه‌ها در جهت

محور c و به اشتراک گذاشتن از لبه‌ها در جهت محور a به وجود می‌آیند.

فاز شش‌گوشی ($h\text{-MoO}_3$) توسط زنجیره‌های زیگزاکی از هشت وجهی‌های MoO_6 با به اشتراک‌گذاری گوشه‌ای در امتداد محور c به هم، ساخته شده است [۴].

۱-۲-۲ کاربردها

MoO_3 در میان اکسیدهای فلزات واسطه، خواص شیمیایی، الکتریکی و اپتیکی جالبی را از خود نشان می‌دهد. از جمله ویژگی‌های برجسته آن فعالیت الکترو شیمیایی بالا، پایداری بالا و چگالی انرژی بالا است که آن را برای کاربردهای صنعتی، به ویژه به عنوان الکتروود فعال در باتری‌های قابل شارژ و قطعات الکتروکرومیک (EC) مفید می‌سازد. این ماده ویژگی‌های الکتروکرومیک، فوتوکرومیک و گازوکرومیک خوبی را از خود بروز می‌دهد، به نحوی که از آن در قطعات نمایشگر الکتروکرومیک، سوئیچ‌های نوری و پنجره‌های هوشمند استفاده می‌شود [۵].

عنصر فلزی مقاوم مولیبدن با توجه به هدایت الکتریکی و حرارتی خوب، انبساط حرارتی کم، نقطه ذوب بالا، فشار بخار کم، مقاومت در برابر دمای بالا، و مقاومت به سایش بالا در مصارف صنعتی به طور گسترده‌ای استفاده می‌شود.

۱-۲-۳ روش‌های سنتز

انواع مختلفی از روش‌ها برای کنترل ساختار و مورفولوژی مواد MoO_3 مانند کندوپاش، تبخیر حرارتی، سنتز شیمیایی و روش هیدروترمال [۶]، تبخیر در خلا، کندوپاش، لایه‌نشانی بخار شیمیایی، الکتروانباشت و روش سل ژل توسعه یافته‌اند [۷].

نسبت به روش‌های ذکر شده در بالا، ثابت شده است روش هیدروترمال که از محلول در آن

استفاده می شود، فرآیندی موثر و مناسب برای ساخت ساختارهای شبه پایدار جدید با اندازه و ابعاد کنترل شده است [۶].

۳-۱ سولفید مولیبدن

۱-۳-۱ فلزات واسطه دی کالکوژناید^۱

گرافن به دلیل ساختار دو بعدی (2D)، رسانندگی گرمایی و تحرک بالا توجه زیادی را به خود جلب کرده است. با این حال نقص اصلی آن عدم وجود یک گاف نواری است. به تازگی بسیاری از تحقیقات بر روی پیدا کردن یک ماده 2D جایگزین با یک گاف نواری معین متمرکز شده است به همین دلیل فلزات واسطه دی کالکوژناید مورد توجه قرار گرفته‌اند. این مواد دارای ساختار لایه‌ای هستند و گاف نواری آن‌ها از ۱ تا ۲ eV تغییر می‌کند، که یک شرط کلیدی برای کاربرد در دستگاه‌های الکترونیکی است [۸, ۹].

فلزات واسطه دی کالکوژناید ترکیباتی از نوع MX_2 هستند که در آن M یک عنصر واسطه از گروه چهارم، پنجم و ششم از جدول تناوبی و X نشان دهنده انواع کالکوژن S، Se و Te است [۱۰].

MoS_2 به دلیل در دسترس بودن آن در طبیعت به عنوان مولیبدنیت یکی از فلزات واسطه دی کالکوژناید مورد مطالعه است و از سال ۱۹۶۰ در زمینه‌های روغن کاری خشک، کاتالیزورها، قطعات فتوولتائیک و باتری‌ها مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۰].

¹ transition-metal dichalcogenides (TMDs)

۱-۳-۲ ساختار بلوری

MoS₂ دارای یک ساختار دو بعدی لایه‌ای مشابه گرافن است و هر لایه حدود ۰/۶۵ nm ضخامت دارد. این لایه‌ها با نیروی ضعیف واندروالس در کنار هم نگه داشته شده‌اند. هر لایه MoS₂ دارای یک صفحه از اتم‌های مولیبدن است که بین دو صفحه از اتم‌های سولفور فشرده شده است [۱۰]. MoS₂ به شکل حجیم یک ماده با گاف غیر مستقیم ۱/۲ eV است، در حالی که MoS₂ تک لایه یک ماده با گاف مستقیم ۱/۹ eV می‌باشد [۱۱].

۱-۳-۳ کاربردها

فلزات واسطه دی‌کالکوژناید مانند MoS₂ به علت خواص منحصر به فرد ساختاری، الکترونیکی و نوری توجه بسیار زیادی را به خود جلب کرده است. MoS₂ به عنوان یک ماده روان‌کننده در صنعت از جمله صنعت هوا فضا و به عنوان یک کتالیزور برای گوگرد زدایی^۱ از نفت خام در پالایشگاه‌ها مورد استفاده قرار گرفته است [۹]. تا کنون کاربردهای مختلفی از نانومواد مبتنی بر MoS₂ در زمینه‌هایی مانند ذخیره سازی انرژی، دستگاه‌های الکترونیکی و مهندسی پزشکی متمرکز شده است [۱۲]. همچنین MoS₂ دارای گستره وسیعی از کاربردهایی مانند باتری‌های لیتیومی، سلول‌های خورشیدی و حسگرهای گازی نیز می‌باشد [۱۳-۱۵].

۱-۳-۴ روش‌های سنتز

لایه‌های نازک MoS₂ را می‌توان با استفاده از روش‌های مختلفی مانند روش کندوپاش،

¹ desulfurization

لایه‌نشانی لیزری پالسی^۱، لایه‌نشانی چرخشی، غوطه‌وری و لایه‌نشانی بخار شیمیایی، رسوب الکتروشیمیایی^۲ و روش هیدروترمال می‌توان لایه‌نشانی کرد [۱۶-۲۱]. در بین این روش‌ها روش هیدروترمال به دلیل آن که یک روش ساده، مقرون به صرفه، دارای بازده محصول بالا و با قابلیت کنترل مورفولوژی است، یک روش خوب برای تولید مواد پیشرفته می‌باشد [۲۲].

۴-۱ مروری بر مقالات

۴-۱-۱ سنتز نانوذرات اکسید مولیبدن به روش هیدروترمال

پی جیتاپورن و همکاران لایه‌های نازک اکسید مولیبدن را به روش هیدروترمال سنتز کردند [۲۳]. روش کار به شرح زیر است:

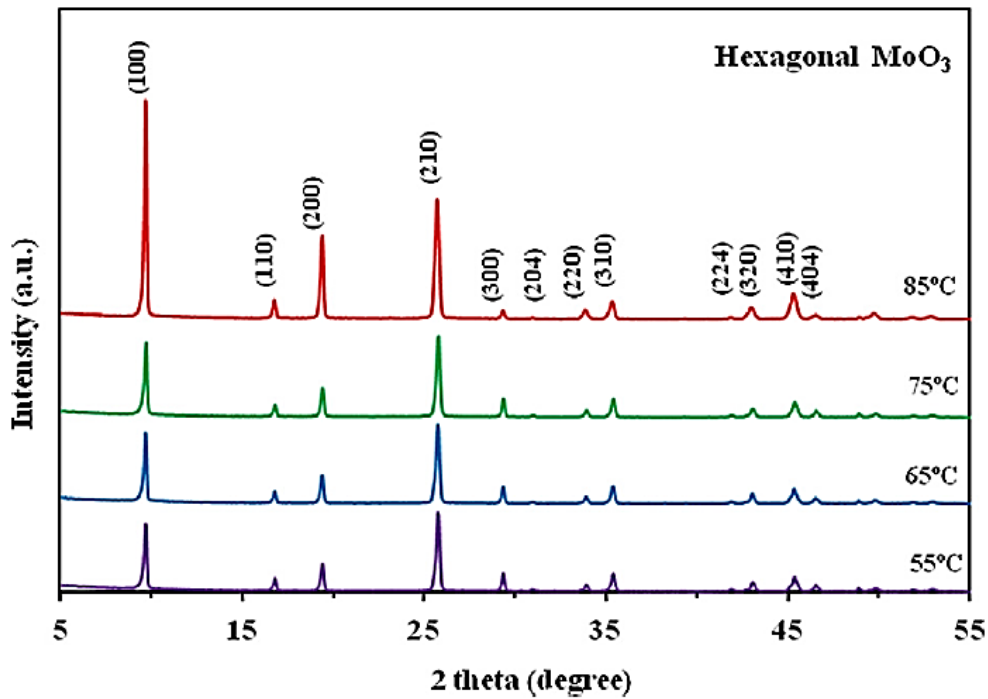
نخست آمونیوم هپتا مولیبدات تتراهیدرات ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) برای رسیدن به غلظت 0.2 M با آب ترکیب شد و به مدت ۲۰ دقیقه توسط همزن، همزده شد تا کاملاً حل شود. سپس اسید نیتریک (HNO_3) به آن اضافه شد و محلول به داخل اتوکلاو تفلونی منتقل شد. در نهایت در دمایی در بازه ۵۵ تا 85°C و به مدت یک ساعت حرارت داده شد. پس از آن رسوب توسط فیلتراسیون جمع‌آوری و چندین بار توسط آب مقطر و اتانول شسته شد و در نهایت پودر حاصل در یک آون هوای داغ برای چند ساعت خشک شد.

الگوهای XRD از پودرهای MoO_3 سنتز شده در دماهای مختلف در شکل ۱-۲ نشان داده شده است. همه قله‌های پراش با فاز شش گوشه خالص استاندارد از MoO_3 (JCPDS Card No. 21-0569) سازگار هستند. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش دمای واکنش شدت پیک‌ها افزایش یافته است،

¹ Pulsed laser deposition

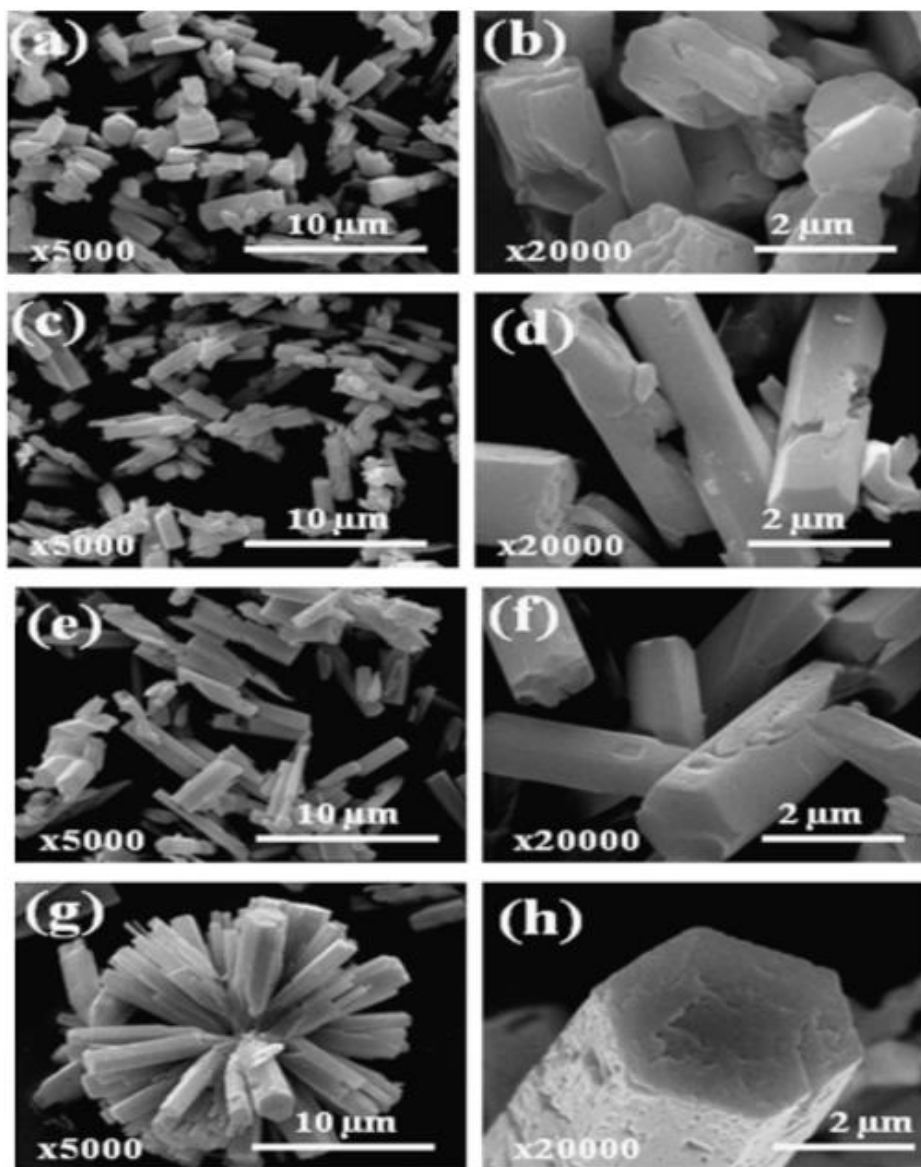
² electrochemical deposition

که نشان دهنده افزایش بلورینگی می باشد .



شکل ۱-۲: الگوهای XRD نمونه های MoO₃ در دماهای واکنش مختلف [۲۳].

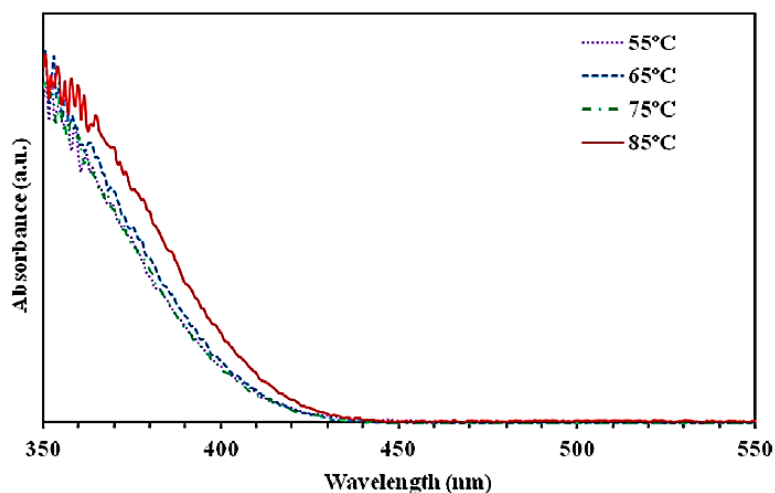
شکل ۱-۳ تصاویر SEM از پودرهای h-MoO₃ سنتز شده در دماهای واکنش مختلف را نشان می دهد. ذرات h-MoO₃ صاف میله مانند در دماهای واکنش ۵۵-۷۵ °C تشکیل شده است. با این حال، توده های متشکل از میله های درشت یا ذرات به شکل گل در ۸۵ °C (تصویر g و h) تشکیل شد، که به دلیل به حداقل رساندن انرژی سطح است.



شکل ۱-۳: تصاویر SEM از پودرهای سنتز شده در دماهای واکنش مختلف: (a) و (b) ۵۵، (c) و

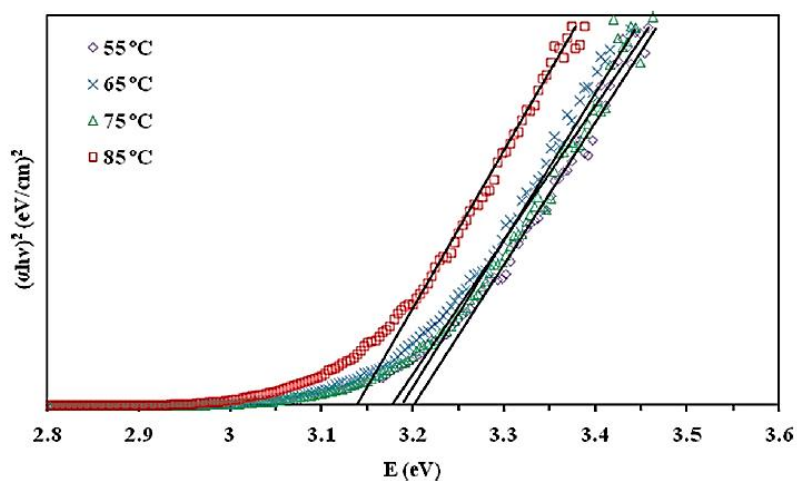
(d) ۶۵، (e) و (f) ۷۵، (g) و (h) ۸۵ °C [۲۳].

طیف جذب از پودرهای MoO_3 سنتز شده در $55-85^\circ\text{C}$ در شکل ۱-۴ نشان داده شده است. برای همه نمونه‌های h-MoO_3 یک جذب قوی در ناحیه UV در کمتر از 400 nm مشاهده شد. هنگامی که دمای واکنش افزایش می‌یابد قله به سمت طول موج‌های بلندتر منتقل می‌شود.



شکل ۴-۱: طیف جذب اپتیکی از نمونه های MoO_3 سنتز شده در دماهای واکنش مختلف [۲۳].

همانطور که در شکل ۵-۱ نشان داده شد. انرژی گاف نواری h-MoO_3 برای نمونه های سنتز شده در ۵۵، ۶۵، ۷۵ و 85°C به ترتیب حدود ۳/۲۰، ۳/۱۹، ۳/۱۸ eV و ۳/۱۴ بدست آمد. گاف نواری h-MoO_3 هنگامی که دمای واکنش افزایش یافته به دلیل افزایش در اندازه دانه، کاهش یافته است.



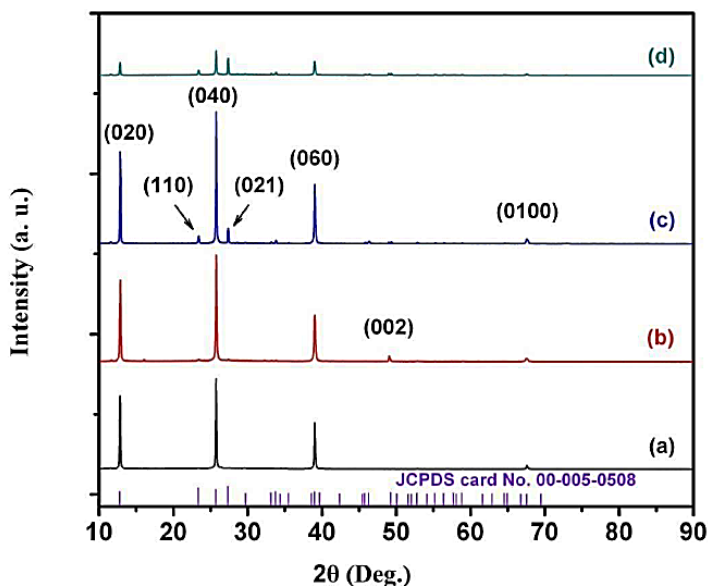
شکل ۵-۱: نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب E برای نمونه های MoO_3 سنتز شده در دماهای واکنش مختلف [۲۳].

۲-۴-۱ تهیه و بررسی خواص فیزیکی و حسگری گازی نانوتسمه‌های MoO_3

ای.ای. مین و همکارانش تری اکسید مولیبدن را به روش اسپری سنتز کردند [۲۴]. روش تهیه نمونه‌ها به شرح زیر است:

۲۵ ml از محلول MoCl_5 (40 mM) با حل کردن ۰/۲۷ g از پودر MoCl_5 ، ۷۵ ml از محلول MoCl_5 با حل کردن ۰/۸۲ g از پودر MoCl_5 و ۱۰۰ ml از محلول MoCl_5 با حل کردن ۱/۰۹ g از پودر MoCl_5 در آب دو بار تقطیر در دمای اتاق آماده شد. سپس محلول تهیه شده بر روی شیشه‌های از جنس سودالایم^۱ در دمای بهینه زیرلایه 400°C اسپری گردید. فاصله نازل با زیرلایه ۲۷/۵ cm و آهنگ اسپری ۱/۵ ml/min در نظر گرفته شد.

شکل ۶-۱ الگوهای XRD از لایه‌های نازک MoO_3 با ضخامت‌های مختلف لایه‌نشانی شده در دمای بهینه 400°C را نشان می‌دهد.



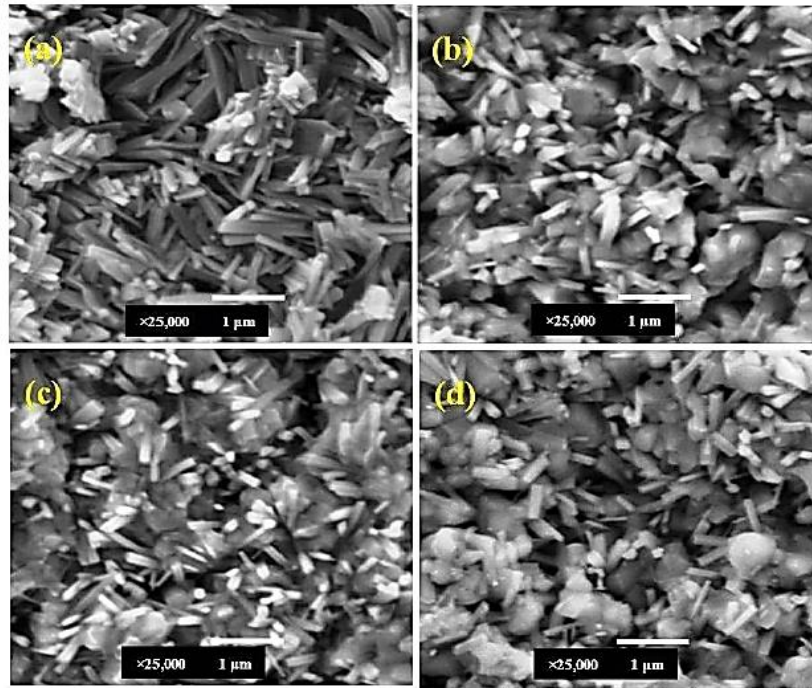
شکل ۶-۱: الگوهای XRD از لایه‌های نازک MoO_3 در دمای بهینه 400°C

و ضخامت‌های مختلف: (a) ۴۷۰، (b) ۵۹۰، (c) ۶۱۲ و (d) ۶۳۳ nm [۲۴].

^۱ soda lime glass (SLG)

شکل (a-d) ۷-۱ تصاویر FESEM از لایه‌های نازک MoO_3 با ضخامت‌های مختلف لایه‌نشانی

شده در دمای زیرلایه 400°C را نشان می‌دهد.



شکل ۷-۱: تصاویر FESEM از لایه‌های نازک MoO_3 با ضخامت‌های مختلف: (a) ۴۷۰ nm،

(b) ۵۹۰ nm، (c) ۶۱۲ nm و (d) ۶۳۳ nm [۲۴].

مشاهده می‌شود که با افزایش ضخامت لایه از ۴۷۰ تا ۶۳۳ nm، لایه‌نشانی بیشتر مواد منجر به

تجمع نامنظم نانوتسمه‌ها شده است که به دلیل همپوشانی نانوتسمه‌ها می‌باشد.

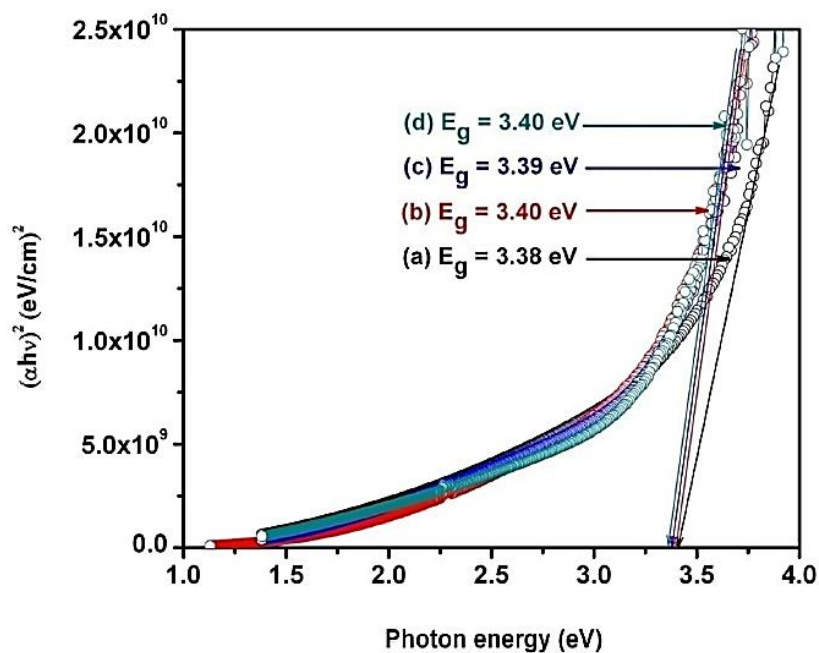
شکل ۸-۱ محورهای $(\alpha h\nu)^2$ و انرژی فوتون لایه‌های نازک MoO_3 با ضخامت‌های مختلف لایه

نشانی شده در دمای زیرلایه بهینه 400°C را نشان می‌دهد. برای گذار مجاز مستقیم، انرژی گاف

نواری (E_g) لایه‌های نازک MoO_3 لایه نشانی شده با ضخامت ۴۷۰، ۵۹۰، ۶۱۲ و ۶۳۳ nm به ترتیب

۳/۳۹، ۳/۴۰، ۳/۳۸ eV بدست آمد. مشاهده می‌شود با افزایش ضخامت لایه از ۴۷۰ تا

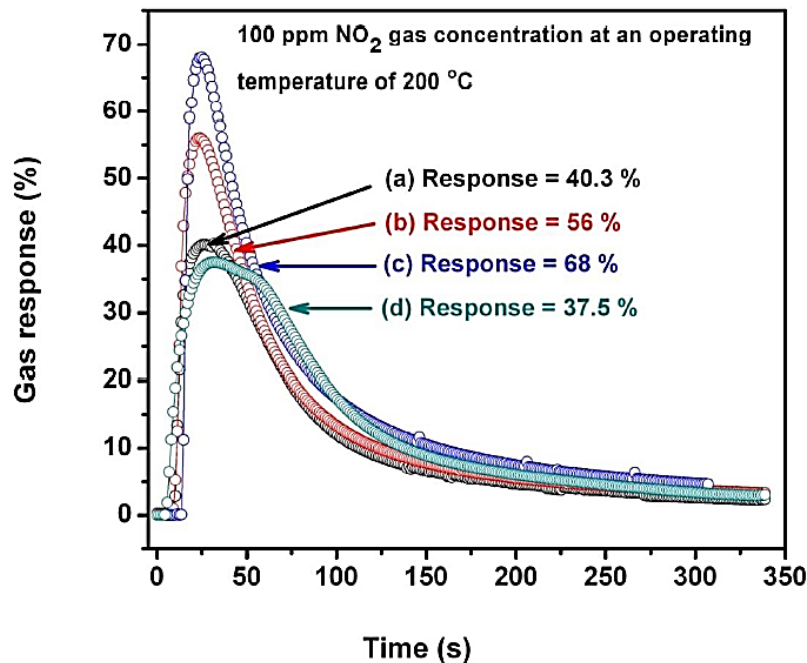
۶۳۳، انرژی گاف نواری از ۳/۴۰ به ۳/۳۸ eV کاهش می‌یابد. کاهش در انرژی گاف نواری به تغییر در یکنواختی و تبلور لایه‌های نازک نسبت داده شده است. افزایش اندک انرژی گاف نواری به ۳/۴۰ eV برای لایه با ضخامت ۶۱۲nm، به کاهش در حفره‌های اکسیژن مربوط می‌شود.



شکل ۸-۱: محورهای $(h\nu\alpha)^2$ و انرژی فوتون از لایه‌های نازک MoO_3 تهیه شده در دمای زیرلایه بهینه 400°C و ضخامت‌های مختلف: (a) ۴۷۰ nm، (b) ۵۹۰ nm، (c) ۶۱۲nm و (d) ۶۳۳ nm [۲۴].

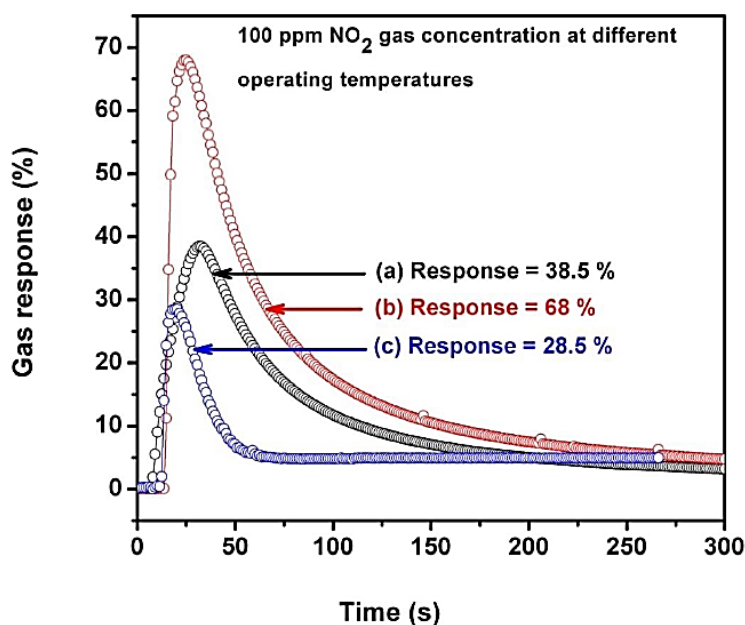
شکل ۹-۱ منحنی پاسخ گاز NO_2 را در غلظت ۱۰۰ ppm و دمای کار 200°C برای لایه‌های نازک MoO_3 با ضخامت‌های مختلف در دمای زیرلایه 400°C را نشان می‌دهد. مقادیر پاسخ گاز برای ضخامت‌های ۴۷۰، ۵۹۰، ۶۱۲ و ۶۳۳ nm به ترتیب ۳/۴۰، ۵۶، ۶۸ و ۳۷/۵٪ بدست آمد. پاسخی کمتری برای ضخامت‌های ۴۷۰ و ۵۹۰ nm به دلیل پایین‌تر بودن مقادیر زبری سطح و بلورینگی لایه‌ها می‌باشد. برای ضخامت لایه ۶۱۲ nm، پاسخ گاز NO_2 بیشینه مقدار ۶۸٪ را دارد، که به دلیل تبلور بالاتر و زبری سطح نسبتاً بالا است که جایگاه‌های بیشتری را برای جذب مولکول‌های NO_2

فراهم می کند.



شکل ۹-۱: منحنی پاسخ گاز NO₂ در غلظت ۱۰۰ ppm و دمای کار ۲۰۰ °C برای لایه‌های نازک MoO₃ با ضخامت‌های مختلف در دمای زیرلایه ۴۰۰ °C [۲۴].

برای بهینه‌سازی دمای عملیاتی، پاسخ گاز لایه نازک MoO₃ برای غلظت ۱۰۰ ppm گاز NO₂ در دماهای عملیاتی مختلف از ۱۵۰ °C تا ۲۵۰ °C اندازه‌گیری شد. منحنی پاسخ گاز NO₂ با غلظت ۱۰۰ ppm برای لایه MoO₃ با ضخامت ۶۱۲ nm، لایه‌نشانی شده در دمای بهینه ۴۰۰ °C و در دماهای عملیاتی مختلف در شکل ۱۰-۱ نشان داده شده است. پاسخ گاز NO₂ از ۳۸/۵ تا ۶۸٪ با افزایش دمای کار از ۱۵۰ °C تا ۲۰۰ °C افزایش و سپس به ۲۸/۵٪ برای ۲۵۰ °C کاهش یافت. لایه با ضخامت ۶۱۲ nm بالاترین پاسخ به گاز NO₂ (۶۸٪) را در ۲۰۰ °C نشان داد. بنابراین دمای کار بهینه ۲۰۰ °C در اندازه‌گیری حسگری گاز استفاده شد.

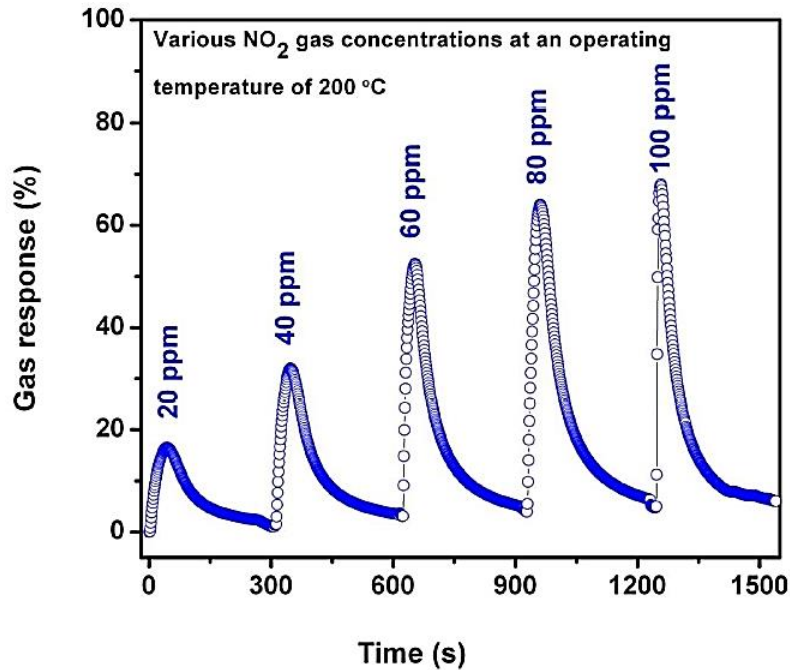


شکل ۱-۱۰: منحنی پاسخ گاز NO₂ در غلظت ۱۰۰ ppm برای لایه نازک MoO₃ با ضخامت ۶۱۲ nm در دمای

زیرلایه بهینه ۴۰۰°C و در دماهای کار حسگری: (a) ۱۵۰، (b) ۲۰۰ و (c) ۲۵۰°C [۲۴].

منحنی‌های پاسخ گاز برای لایه MoO₃ با ضخامت ۶۱۲ nm لایه‌نشانی شده در دمای زیرلایه بهینه ۴۰۰ °C و در دمای کار حسگر ۲۰۰ °C برای غلظت‌های مختلف گاز NO₂ در شکل ۱-۱۱ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود با در معرض گذاشتن سطح حسگر به گاز NO₂، پاسخ گاز از ۱۶/۵ تا ۶۸٪ با افزایش غلظت گاز از ۲۰ تا ۱۰۰ ppm افزایش یافته است. پاسخ گاز NO₂ از حسگر لایه نازک MoO₃، برای ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ ppm غلظت گاز NO₂ به ترتیب ۱۶/۵، ۳۲، ۵۲/۵، ۶۴ و ۶۸٪ بدست آمد. با افزایش غلظت گاز از ۲۰ تا ۸۰ ppm به این دلیل که مولکول‌های گاز NO₂ سطح بزرگتری را برای جذب سطحی در اختیار دارند، واکنش‌های سطحی بر روی سطح لایه افزایش می‌یابد. برای غلظت ۱۰۰ ppm گاز NO₂، به دلیل آنکه میزان مولکول‌های گاز بر روی سطح حسگر به حالت اشباع شدن رسیده است، واکنش مولکول‌های گاز بر روی سطح نسبت به غلظت‌های پایین،

کمتر است که منجر به افزایش غیر خطی در پاسخ تا ۶۸٪ می‌شود.



شکل ۱-۱۱: منحنی های پاسخ گاز برای لایه MoO₃ با ضخامت ۶۱۲ nm لایه‌نشانی شده در دمای زیرلایه

بهینه ۴۰۰ °C و در دمای عملیاتی ۲۰۰ °C برای غلظت‌های مختلف گاز NO₂ [۲۴].

۱-۴-۳ سنتز نانو گل‌های MoS₂ به روش هیدروترمال

تانگ گوگانگ و همکاران نانوگل‌های MoS₂ را به روش هیدروترمال سنتز کردند [۲۵]. روش

تهیه نمونه‌ها به شرح زیر است:

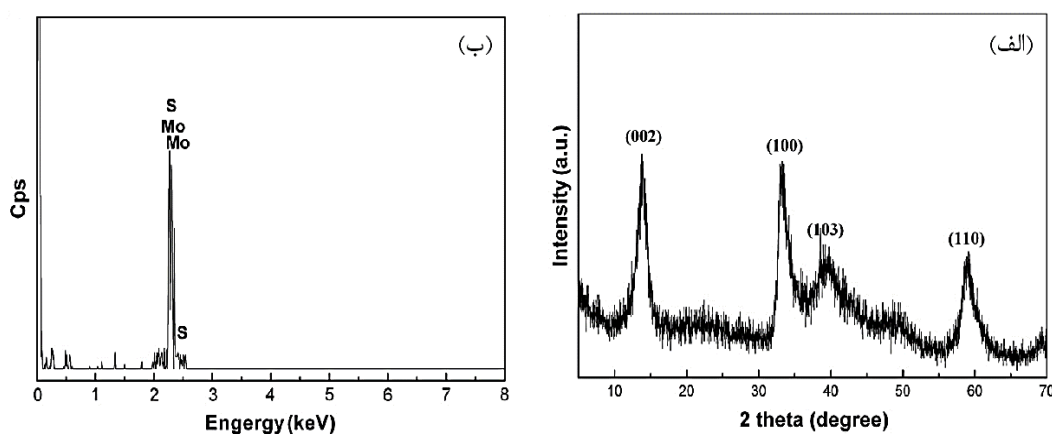
۸۸ g از Na₂ MoO₄ ، ۷۲۵ g / ۰/ از NH₂ OH.HCL و ۱/۴۰ g از CH₄ N₂S در ۵۰ mL آب

مقطر حل شد و سپس در حین همزدن ۰/۱۸ g از ستیل تری متیل آمونیوم برومید^۱ (CTAB) به

^۱ cetyl trimethylammonium bromide

صورت تدریجی به محلول اضافه گردید و پس از آن ۲ mol/L HCL به محلول اضافه شد (pH=۶). سپس محلول به اتوکلاوی با ظرفیت ۱۰۰ mL انتقال داده شد و در دمای ۱۸۰ °C به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شد. سپس رسوب سیاه توسط سانتریفیوژ جمع آوری شد و با آب مقطر و اتانول شستشو داده و در نهایت در خلا در ۶۰ °C و به مدت ۱۰ ساعت عمل خشک‌سازی انجام شد.

الگوهای XRD از نمونه MoS₂ سنتز شده در شکل ۱-۱۲ (الف) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود همه قله‌های پراش مشاهده شده مربوط به فاز شش‌گوشی MoS₂ می‌باشد و هیچ قله‌ای از سایر ناخالصی‌ها در الگوی XRD مشاهده نشد، که این نشان می‌دهد نمونه بلوری است.

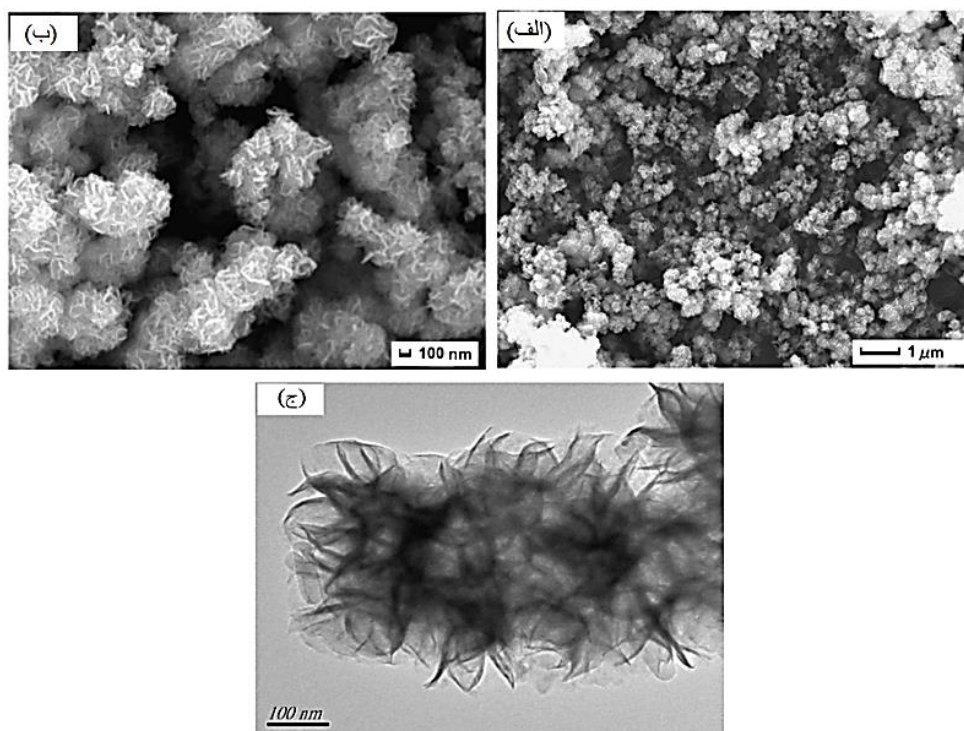


شکل ۱-۱۲: (الف) الگوی XRD (ب) EDS از نانوجل‌های MoS₂ بدست آمده [۲۵].

نتایج EDS از نمونه در شکل ۱-۱۲ (ب) نشان داده شده است، که بیانگر وجود عناصر S و Mo در نمونه‌ها می‌باشد. علاوه بر این نسبت اتمی Mo به S حدود ۱:۱/۹۸ است که بسیار نزدیک به استوکیومتری از MoS₂ است.

تصاویر SEM از نمونه MoS₂ آماده شده، در شکل ۱-۱۳ (الف و ب) نشان می‌دهند محصول

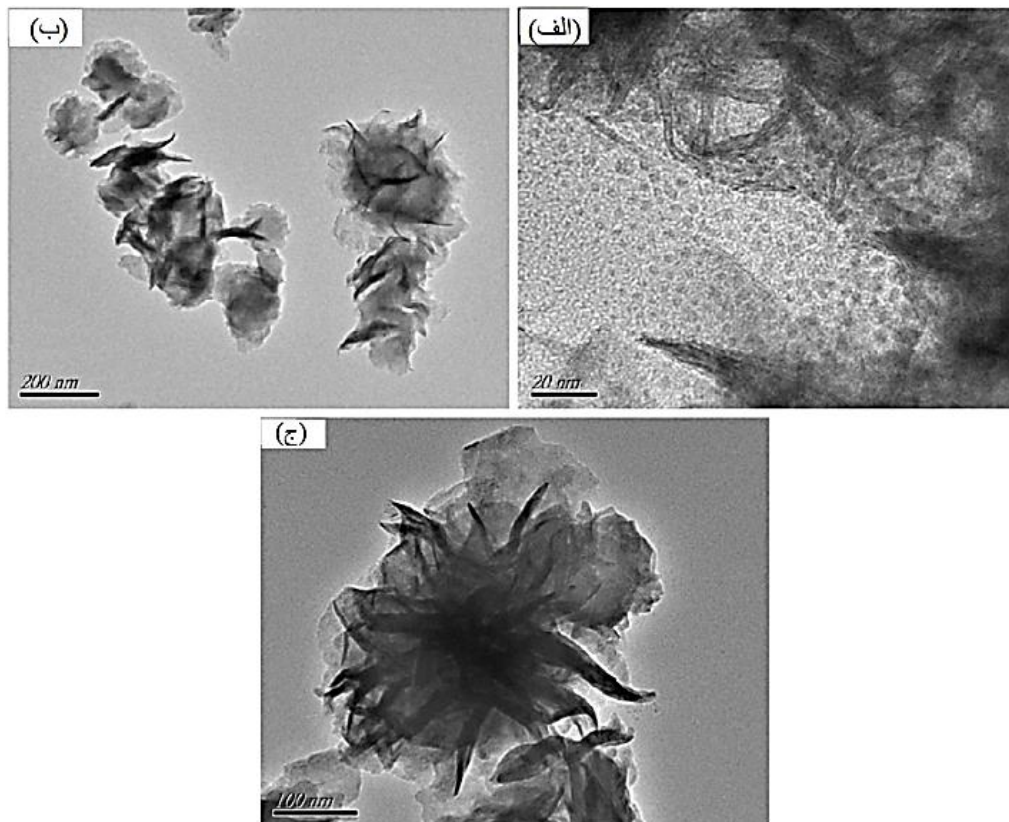
دارای یک ساختار گل مانند با اندازه حدود ۱ تا ۲ μm است. به وضوح دیده می‌شود نانوجل‌ها از نانوصفحات نامنظم تشکیل شده‌اند. شکل ۱-۱۳ (ج) یک تصویر TEM از نانوجل‌های MoS_2 را نشان می‌دهد که با نتایج SEM مطابقت دارد.



شکل ۱-۱۳: تصاویر (الف و ب) SEM، (ج) TEM از نانوجل‌های MoS_2 تهیه شده [۲۵].

برای درک بهتر سازوکار تشکیل MoS_2 ، نمونه‌ها در فواصل زمانی مختلف زمان هیدروترمال بررسی شدند. همانطور که در شکل ۱-۱۴ (الف) نشان داده شده است، نانوذرات با قطر ۲۰-۵ nm در زمان هیدروترمال ۶ ساعت بدست آمد. علاوه بر این برخی از ساختارهای ورقه‌مانند نیز همزمان با نانوذرات بدست آمد. همانطور که در شکل ۱-۱۴ (ب) نشان داده شده است، با افزایش زمان واکنش هیدروترمال تا ۱۲ ساعت، نانوصفحات شروع به گرد هم آمدن کردند و ساختارهای گل‌مانند ظاهر گردید. پس از جمع شدن تدریجی نانوصفحات MoS_2 ، هنگامی که زمان واکنش به ۲۴ ساعت رسید

در نهایت نانوجل‌ها تولید شد و تقریباً هیچ نانوذرات MoS_2 را نمی‌توان مشاهده کرد. با افزایش زمان واکنش هیدروترمال MoS_2 تا ۴۸ ساعت، ساختار نانوجل بلوری پدید آمد (شکل ۱-۱۴ (ج))



شکل ۱-۱۴: تصاویر TEM از نمونه‌های MoS_2 بدست آمده تحت زمان‌های مختلف واکنش هیدروترمال (الف) ۶، (ب) ۱۲ و (ج) ۴۸ ساعت [۲۵].

۵-۱ جمع بندی

در این فصل به مطالعه ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی، ساختار، روش‌های سنتز و کاربردهای دو ترکیب مولیبدن (اکسید مولیبدن و دی‌سولفید مولیبدن) پرداخته شد. همانگونه که اشاره شد اکسید مولیبدن یک نیم رسانا با گاف نواری در محدوده ۲/۸ تا ۳/۶ eV است و دارای کاربردهایی در باتری‌های قابل شارژ، قطعات الکتروکرومیک (EC)، سوئیچ‌های نوری و پنجره‌های هوشمند می‌باشد.

همچنین MoS_2 نیمرسانای با گاف در محدوده $1/2$ تا $1/9$ eV است و عمده‌ترین کاربردهای آن روان‌کاری، گوگرد زدایی از نفت خام، ذخیره سازی انرژی و دستگاه‌های الکترونیکی می‌باشد. سپس مروری بر مقالات روش‌های رشد اکسید مولیبدن و دی سولفید مولیبدن صورت پذیرفت. تغییر پارامترهای رشد تاثیر بسزایی در ساختار، ریخت شناسی و ترکیب شیمیایی مواد به وجود می‌آورد که منجر به تغییر در خواص فیزیکی، شیمیایی و حسگری می‌شود.

فصل دوم: روش‌های مشخصه‌یابی و اندازه‌گیری

حسگری نمونه‌ها

۱-۲ مقدمه

امکان بررسی ویژگی‌های فیزیکی ماده و ارتباط بین پارامترهای تجربی و ویژگی‌های بدست آمده از ماده، به تجهیزات و روش‌های مشخصه‌یابی فیزیکی وابسته است. در این فصل به مطالعه روش‌های لایه‌نشانی و روش‌های مشخصه‌یابی به کار رفته در این پایان‌نامه، از جمله میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌نگاری نوری (UV-Vis) و فوتولومینسانس (PL) پرداخته می‌شود.

۲-۲ روش‌های رشد لایه‌های نازک

امروزه استفاده از لایه‌های نازک در تکنولوژی مدرن گسترده شده است. روش‌های به کار برده شده برای لایه‌نشانی لایه نازک می‌تواند به دو دسته روش‌های لایه‌نشانی فیزیکی و شیمیایی تقسیم شود. روش‌های فیزیکی عبارتند از: رسوب‌گذاری بخار فیزیکی، سایش لیزری، روآراستی با پرتو مولکولی و کندوپاش. روش‌های شیمیایی شامل لایه‌نشانی بخار شیمیایی و روآراستی با لایه اتمی، اسپری پیرولیزیز، سل ژل، پوشش‌دهی چرخشی و غوطه‌وری می‌باشد [۲۶]. در این پایان‌نامه از روش‌های اسپری پیرولیزیز و هیدروترمال استفاده شد که جزء روش‌های شیمیایی می‌باشد.

۳-۲ دستگاه افشانه پیرولیزیز

شکل (۱-۲) تصویر دستگاه افشانه پیرولیزیز (مدل Spray Coating System.S.C.S.86) مورد استفاده در این پژوهش را نشان می‌دهد. به‌طور کلی در این روش، یک محلول شیمیایی با ترکیب معدنی یا آلی-فلزی تهیه شده و بر روی یک سطح داغ افشانه می‌شود و در نتیجه با انجام یک واکنش شیمیایی در سطح زیرلایه، یک لایه نازک از مواد هدف تولید می‌گردد.



شکل ۲-۱: دستگاه افشانه پیرولیز استفاده شده در این تحقیق موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود

از مزایای این روش می‌توان به عدم نیاز به خلاء، پوشش‌دهی زیرلایه‌های با هندسه مختلف، پوشش‌دهی یکنواخت و با کیفیت بالا و ارزان بودن اشاره کرد [۲۷]. در این دستگاه محلول تحت فشار گاز حامل تنظیم شده از استوانه بالای نازل خارج شده و به صورت ذرات بسیار ریز به سطح زیر لایه داغ می‌رسد.

۲-۴ روش هیدروترمال

روش هیدروترمال یکی از قویترین و پرکاربردترین روش‌های از پائین به بالا برای تولید نانوساختارها است که به خاطر ساده و مقرون به صرفه بودن امروزه بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۲۸]. به طور کلی، در این روش ابتدا واکنش دهنده‌ها در حلال مناسب حل می‌شوند، سپس محلول مواد اولیه درون اتوکلاو ریخته شده و عایق‌بندی می‌شود و اتوکلاو حاوی محلول واکنش دهنده‌ها تا دمای مناسب حرارت‌دهی می‌شود. در اثر این حرارت‌دهی فشار درون اتوکلاو بالا رفته و شرایط مناسب

برای واکنش پیش ماده‌ها فراهم می‌شود. پس از گذشت زمان کافی برای انجام واکنش شیمیایی درون اتوکلاو، حرارت‌دهی متوقف می‌شود و محصول نهایی در صورت نیاز برای خشک یا کلسینه شدن حرارت‌دهی می‌شوند. از مزایای روش هیدروترمال به عدم هدر رفت مواد اولیه، کنترل آسان، محصولات یکنواخت، آلودگی هوای کمتر، مصرف انرژی پایین می‌توان اشاره کرد [۲۸].

در این تحقیق از روش هیدروترمال به منظور سنتز لایه‌های نازک اکسید مولیبدن بر روی زیر لایه‌هایی که توسط نگهدارنده که از جنس تفلون PTFE و دارای مقاومت زیاد در برابر دما و محیط‌های اسیدی می‌باشد استفاده گردید.

۲-۵ میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی

امروزه روش‌های مختلفی جهت شناسایی و آنالیز مواد وجود دارد که یکی از معروف‌ترین آن‌ها، روش‌های میکروسکوپی می‌باشد. میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی (FESEM) که از گروه میکروسکوپ‌های الکترونی است و از معروف‌ترین روش‌های میکروسکوپی به شمار می‌رود. مبنای عملکرد این میکروسکوپ، برهم‌کنش پرتوی الکترونی با ماده است. بمباران نمونه با پرتوی الکترونی سبب می‌شود تا از نمونه الکترون‌ها و فوتون‌هایی خارج و به سمت آشکار سازها رها شوند که در آن قسمت تبدیل به سیگنال می‌شوند [۲۹، ۳۰]. پرتوهای خروجی از این برهم‌کنش می‌تواند جهت آنالیز مورد استفاده قرار گیرد.

از جمله روش‌های شناسایی که در میکروسکوپ‌های الکترونی استفاده می‌شوند، طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDX) می‌باشد. در سیستم EDX، نمونه به وسیله پرتو الکترونی بمباران می‌شود. در اثر برخورد الکترون‌ها به نمونه، برخی از الکترون‌های اتم از جای خودشان خارج می‌شوند. برای رسیدن اتم به حالت تعادل، الکترون از ترازهای بالاتر به محل خالی ایجاد شده مهاجرت کرده، جای خالی را پر می‌کند. برای انجام این عمل، الکترون‌های تراز بالاتر که دارای انرژی بیشتری هستند، باید بخشی

از انرژی خود را از دست بدهند تا به سطح انرژی تراز جدید رسیده، پایدار شوند که در این حالت، انرژی به صورت پرتو X منتشر می شود. از طرفی، اتم‌های هر عنصر در حین انتقال از تراز به تراز دیگر، پرتو X با مقدار انرژی منحصر به فرد از خودشان ساطع می کنند. بنابراین با اندازه گیری مقدار انرژی پرتو X آزاد شده در حین بمباران الکترونی یک نمونه، می توان نوع اتم موجود در آن را مشخص نمود که نتایج آن به صورت یک طیف EDX نشان داده می شود.

در این تحقیق از دستگاه میکروسکوپ الکترونی اثر میدانی (FESEM) مدل (MIRA3TESCAN-XMU) استفاده شد. همچنین برخی از نمونه ها با دستگاه SEM مدل (VEGA\\TESCAN-LMU) آنالیز شد.



شکل ۲-۲: تصویر FESEM موجود در مرکز پژوهش متالوژی رازی

۲-۶ مطالعه پراش پرتو X

پراش اشعه ایکس (XRD) روشی قدیمی و پر کاربرد در بررسی ویژگی های بلورها می باشد. XRD برای تعیین پارامترهای ساختار بلوری از قبیل ثابت شبکه، هندسه شبکه، تعیین کیفی مواد ناشناس، تعیین فاز بلوری، تعیین اندازه بلورکها، جهت گیری تک بلور، کرنش، تنش، عیوب شبکه و غیره قابل استفاده می باشد.

زمانی که پرتوهای ایکس از یک مانع و یا منفذی که اندازه ی آن در حدود طول موج پرتو است

عبور می کنند در جهات مختلف پراشیده می شوند و شدت آنها تغییر می کند.

برآگ نخستین کسی بود که رابطه بین زاویه برخوردی پرتو و صفحات بلوری نمونه را با چگونگی

تداخل پرتوها کشف کرد. این رابطه مطابق فرمول زیر است:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1-2)$$

در این رابطه عدد صحیح n عدد پراش، λ طول موج پرتوی ایکس ($\lambda = 1/5406 \text{ \AA}$)، d فاصله بین صفحات بلوری (شامل اتم، مولکول یا یون) و θ زاویه بین محور پرتو و صفحه بلوری (زاویه برآگ) است. از قانون برآگ در تحلیل داده های XRD استفاده می شود. همچنین می توان با استفاده از رابطه زیر پارامترهای شبکه a, b, c مربوط به فاز شش گوشه را بدست آورد [۲۳]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (2-2)$$

اندازه بلورکها با استفاده از رابطه موسوم به فرمول دبای شرر محاسبه می شود [۳۱]:

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

که در این رابطه D اندازه بلورکها بر حسب nm ، $k=0.94$ ثابت شرر، θ زاویه پراش برآگ، λ طول

موج پرتو X بر حسب nm و β بزرگی تمام پهنا در نیمه بیشینه (FWHM) بر حسب رادیان است.

با توجه به داده های مربوط به آنالیز ساختاری می توان کمیت های دیگری مانند کرنش ε و چگالی

در رفتگی δ بر حسب $(\text{nm})^{-2}$ را نیز محاسبه کرد. کرنش که از بزرگی تمام پهنا در نیمه بیشینه قله های

متعلق به الگوهای پراش نمونه ها به دست می آید با رابطه زیر بیان می شود [۳۱]:

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (4-2)$$

همچنین چگالی در رفتگی δ که به عنوان طول خطوط در رفتگی در واحد حجم بلور تعریف

می‌شود از رابطه زیر محاسبه می‌شود که در آن $D(\text{nm})$ اندازه بلورک نمونه می‌باشد [۳۱].

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (۵-۲)$$

۷-۲ مشخصه‌یابی نوری

مطالعه برهمکنش تابش الکترومغناطیسی با ماده طیف‌سنجی (اسپکتروسکوپی) نامیده می‌شود. میدان الکتریکی مربوط به تابش الکترومغناطیسی باعث به وجود آمدن پدیده‌هایی مانند عبور، بازتاب، شکست و جذب در هنگام برهمکنش با ماده می‌شود.

تقریباً تمامی الکترون‌های موجود در اتم‌ها، یون‌ها و مولکول‌ها در دمای اتاق، در پایدارترین تراز انرژی خود هستند و اصطلاحاً گفته می‌شود که ماده در حالت پایه قرار دارد. اگر به هر نحوی (گرمایی، نوری، الکتریکی و واکنش شیمیایی) الکترون‌های ماده برانگیخته شوند، به ترازهای انرژی بالاتر خواهند رفت و در این حالت‌ها اصطلاحاً گفته می‌شود که ماده در حالت برانگیخته قرار دارد. گاهی اوقات انرژی وارد شده در حدی است که باعث جدا شدن الکترون از ماده و یونش می‌شود [۳۲].

در این پایان‌نامه از دستگاه طیف سنج مدل (Shimadzu UV-Vis. 1800) برای مشخصه‌یابی نمونه‌ها استفاده گردید (شکل ۲-۳). این دستگاه شامل دو جایگاه است که اولی برای نمونه لایه‌نشانی شده و دیگری زیرلایه می‌باشد. این دستگاه در گستره طول موجی $1100-300 \text{ nm}$ در صد عبور، بازتاب و میزان جذب نمونه را می‌دهد. با استفاده از این داده‌ها می‌توان برخی ویژگی‌های نوری ماده از جمله ضریب جذب، ضریب خاموشی، ضریب شکست و گاف نواری نمونه‌ها را بدست آورد.

ضریب جذب (α) از لایه‌ها را می‌توان با استفاده از قانون بیر-لمبرت محاسبه کرد [۳۳]:

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{d} \quad (۶-۲)$$

که در این رابطه A جذب اپتیکی، α ضریب جذب و d ضخامت لایه‌ها بر حسب cm است.



شکل ۲-۳: تصویر دستگاه طیف سنجی موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود

هرگاه انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) از انرژی گاف نواری بیشتر یا برابر با آن باشد، فوتون‌ها جذب می‌شوند و الکترون‌ها به حالت‌های خالی در نوار رسانش برانگیخته می‌شوند. رابطه ضریب جذب (α) با گاف نواری E_g ماده طبق رابطه زیر می‌باشد:

$$(\alpha h\nu) = A_n (h\nu - E_g)^n \quad (7-2)$$

در این رابطه A_n عددی ثابت و E_g انرژی گاف نواری نوری است. برای گذار مستقیم مجاز ضریب n برابر ۰/۵ و برای گذار غیر مستقیم مجاز برابر ۲ می‌باشد. مقدار E_g مربوط به گذار با گاف نواری مستقیم می‌تواند توسط $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ با استفاده از فرمول زیر محاسبه شود:

$$(\alpha h\nu)^2 = A_n (h\nu - E_g) \quad A:cte \quad (8-2)$$

مقدار گاف نواری با استفاده از برون‌یابی نمودار در ناحیه خطی و تقاطع آن با محور افقی بدست می‌آید [۳۴].

۸-۲ فوتولومینسانس

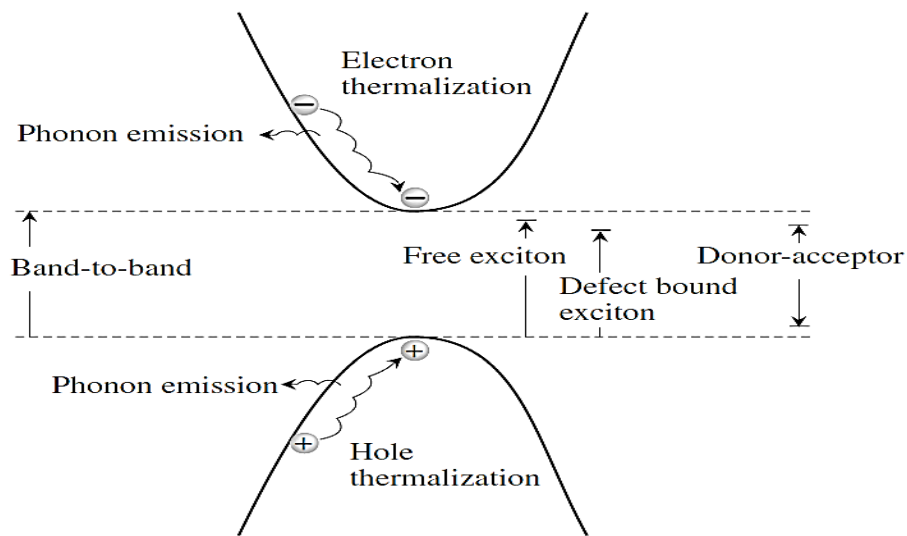
فوتولومینسانس از روش‌هایی است که بطور گسترده‌ای برای مشخصه‌یابی نیمرساناها استفاده می‌شود. در آزمایش فوتولومینسانس یک منبع نور با انرژی‌های فوتون بزرگتر از گاف نواری برای ایجاد زوج الکترون و حفره استفاده می‌شود. همانطور که در شکل (۲-۴) نشان داده شده است الکترون‌ها و حفره‌ها، توسط گسیل فونون‌ها به انرژی‌های پایین‌تر می‌رسند. الکترون‌ها و حفره‌های بازترکیب شده، فوتون‌هایی را تولید می‌کنند که آشکارسازی می‌شوند. الکترون‌ها و حفره‌ها می‌توانند از طریق فرآیندهای زیر بازترکیب شوند [۳۵]:

- در بازترکیبی باند به باند، الکترون‌ها و حفره‌ها مستقیماً از نوارهای رسانش و ظرفیت بازترکیب می‌شوند.
- بازترکیبی بعد از تشکیل اکسیتون‌های آزاد
- اکسیتون‌ها می‌توانند توسط نوارهایی که توسط ناخالصی‌های دهنده و پذیرنده ایجاد می‌شود به دام انداخته شوند که گذار اکسیتونی از نوار دهنده^۱ یا گذار اکسیتونی از نوار پذیرنده^۲ را ایجاد می‌کنند.

این روش علاوه بر ساده و غیر مخرب بودن در مقایسه با سایر روش‌های آنالیز نوری حساسیت کمتری به تنظیم پرتو، صافی سطح و ضخامت نمونه دارد. طیف فوتولومینسانس اطلاعات مفیدی در مورد ساختار نواری و ترازهای انرژی در ماده می‌دهد [۳۶].

¹ donor-bound-excitons

² acceptor-bound-excitons



شکل ۲-۴: فرآیندهایی که الکترون‌ها و حفره‌ها می‌توانند به وسیله آن‌ها بازترکیب شوند [۳۵].

در این پایان‌نامه از دستگاه طیف سنج فوتولومینسانس مدل (Fluoro Spectrophotometer, Spectro-96) با طول موج تحریک ۲۳۰ nm برای مشخصه‌یابی نمونه‌ها استفاده گردید (شکل ۲-۵).



شکل ۲-۵: تصویر دستگاه طیف سنجی فوتولومینسانس موجود در دانشگاه گلستان

۹-۲ ویژگی‌های حسگری گازی

همه صنایع به نحوی بر روی محیط زیست تاثیر می‌گذارند. از مواد زائد جامد صنعتی گازهای سمی مختلفی از جمله CO، H₂، بنزن، NH₃، NO_x و ترکیبات گوگرد منتشر می‌شود و همچنین از خودروها نیز گازهایی مانند H₂S آزاد می‌شود که هوا را آلوده می‌کنند. قرار گرفتن بدن انسان در معرض این گازهای خطرناک باعث بیماری‌های مختلف، تنگی نفس، تهوع و در بدترین مورد باعث مرگ می‌شود.

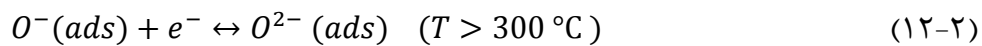
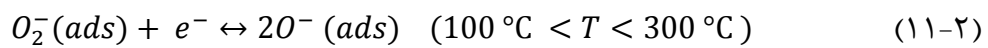
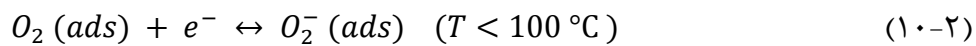
تحقیقات زیادی برای طراحی حسگرهای گازی کوچک و مقرون به صرفه که دارای حساسیت بالا، گزینش و ثبات با توجه به کاربردها داده شده هستند، انجام شده است. علاوه بر این یک حسگر ایده‌آل باید به اندازه‌ای که ممکن است کوچک، پایدار در طیف گسترده‌ای از دماها و محیط‌ها، ارزان و قابل استفاده برای زمانی طولانی باشد [۳۷].

یک قطعه حسگری به طور معمول شامل قسمت‌های زیر است [۳۸]:

- زیرلایه
- لایه حساس لایه‌نشانی شده
- الکترودها برای اندازه‌گیری ویژگی‌های الکتریکی
- هیتر که دستگاه به وسیله آن گرم می‌شود، که توسط یک لایه عایق الکتریکی از لایه حسگر و الکترودها جدا می‌شود.

هنگامی که حسگر در هوا ننگه داشته می‌شود، همانطور که در شکل ۲-۶ نشان داده شده است، مولکول‌های اکسیژن در سطح حسگر جذب سطحی می‌شوند (معادله ۲-۹) و الکترون‌ها را از نوار رسانش به دام می‌اندازد. این امر منجر به یک خمش نواری به سمت بالا و یک ناحیه خالی

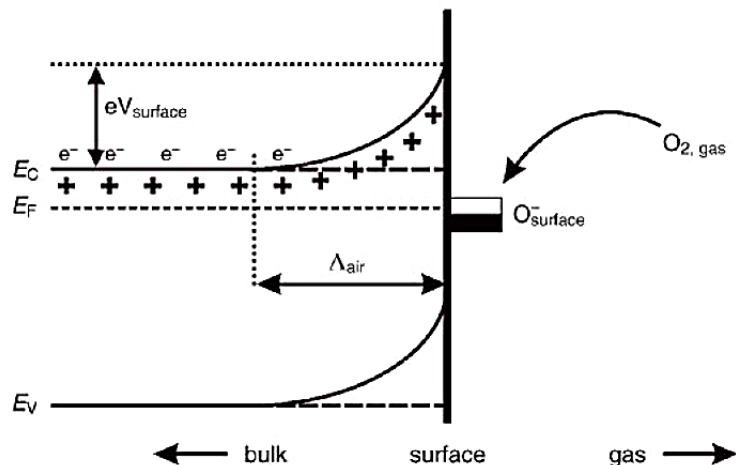
از الکترون در ناحیه سطحی حسگر تشکیل می شود و سد پتانسیل را افزایش می دهد. پس از آن مقاومت حسگر افزایش می یابد [۳۹]. ناحیه تهی از الکترون اصطلاحاً لایه ی بار فضایی نامیده می شود که ضخامت آن برابر طول ناحیه خمش نواری می باشد [۴۰]. در دماهای مختلف، مولکول اکسیژن بر اساس روابط زیر جذب سطح اکسید فلزی می شود:



به محض اینکه ماده در محیط گاز کاهنده قرار می گیرد، گاز کاهنده توسط اکسیژن جذب شده اکسید می شود و منجر به آزاد شدن الکترون و برگرداندن به نوار رسانش می شود. بنابراین مقاومت کاهش خواهد یافت [۴۱]. به طور کلی واکنش گازهای کاهنده با مولکول های اکسیژن که در سطح حسگر جذب سطحی می شوند را با رابطه زیر می توان نشان داد:



که در این رابطه R گاز کاهنده و $O^- (ads)$ یون اکسیژن جذبی و e^- الکترون آزاد می باشد.



شکل ۲-۶: طرحی از خمش نواری، E_c ، E_v و E_f به ترتیب انرژی نواری رسانش، انرژی نواری ظرفیت و انرژی

تراز فرمی است در حالی که Δ_{air} ضخامت لایه بار فضایی است و $eV_{surface}$ نشان دهنده سد پتانسیل است [۴۰].

حساسیت به گاز به صورت نسبت تغییرات مقاومت حسگر در حضور گاز (R_g) به مقاومت حسگر

در معرض هوا (R_a) تعریف می‌شود [۴۲].

$$S(\%) = (R_a - R_g) / R_a \times 100 = \Delta R / R_a \times 100 \quad (۱۴-۲)$$

در روشی که بر پایه اندازه‌گیری مقاومت و جریان الکتریکی می‌باشد ابتدا لایه نازک اکسید

فلزی با استفاده از یک اتصال اهمی به یک الکتروود متصل می‌شود که در این تحقیق الکتروودگذاری با

استفاده از دستگاه کندوپاش DC موجود در آزمایشگاه دانشگاه صنعتی شاهرود صورت پذیرفت.

برای بررسی ویژگی‌های حسگری گازی نمونه از دستگاهی استفاده شد که در دانشگاه صنعتی

شاهرود طراحی و ساخته شد. دستگاه شامل یک حرارت دهنده متصل به کنترل‌کننده دما برای گرم

کردن زیرلایه می‌باشد. جهت اندازه‌گیری مقاومت نمونه اتصالات اهمی توسط سیم‌های فلزی به دو

سر مولتی‌متر متصل شدند. برای ورود و خروج گاز روزنه‌هایی در نظر گرفته شد. همچنین برای ثبت

اطلاعات مولتی‌متر، از یک کامپیوتر و نرم افزار مربوط به مولتی‌متر استفاده شد. تصویر دستگاه مورد

استفاده در شکل (۷-۲) نشان داده شده است.



شکل ۷-۲: دستگاه حسگری طراحی و ساخته شده در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود

۲-۱۰ جمع بندی

در این فصل روش های افشانه پارولیزیز و هیدروترمال مورد مطالعه قرار گرفت. در ابتدا مقدمه ای بر روش های لایه نشانی افشانه پارولیزیز و هیدروترمال بیان شد و در نهایت نیز مروری بر برخی روش های مشخصه یابی و دستگاه های مورد استفاده در این پایان نامه انجام شد. در این فصل توضیح مختصری درباره پرتو X، دستگاه FESEM، مشخصه یابی نوری نمونه ها، طیف نگاری فوتولومینسانس و نحوه بدست آوردن برخی کمیت های مهم از جمله اندازه بلورک و گاف نواری آورده شد.

فصل سوم: نتایج و بحث

۱-۳ مقدمه

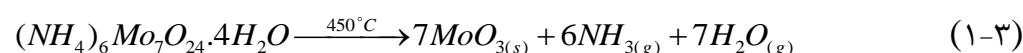
در این فصل به بررسی فعالیت‌های تجربی انجام شده در این پایان‌نامه پرداخته می‌شود. ویژگی‌های فیزیکی و نوری لایه‌های نازک اکسید مولیبدن تهیه شده با روش‌های اسپری پیرولیز و هیدروترمال و نمونه‌های دی‌سولفید مولیبدن تهیه شده با روش هیدروترمال مورد مطالعه و تفسیر قرار می‌گیرد. ویژگی‌های فیزیکی مطالعه شده شامل ریخت‌شناسی سطح با استفاده از تصاویر SEM و FESEM، ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها با استفاده از الگوی پراش پرتو X (XRD) و بررسی ویژگی‌های نوری نمونه‌ها با استفاده از طیف‌های عبوری، جذب، بازتاب و فوتولومینسانس می‌باشد. در نهایت ویژگی‌های حسگری گازی نمونه‌های اکسید مولیبدن سنتز شده با روش اسپری پیرولیز بررسی می‌شود.

۲-۳ ر شد لایه‌های نازک MoO_3 با روش اف‌شانه پیرولیز و بررسی تاثیر

فشار گاز حامل

۱-۲-۳ تهیه محلول اولیه

برای تهیه لایه‌های نازک اکسید مولیبدن، از پودر آمونیوم هپتامولیبدات تتراهیدرات $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ به عنوان ماده اولیه و از آب سه بار تقطیر به عنوان حلال استفاده شد. فرآیند کلی واکنش و تشکیل اکسید مولیبدن با رابطه (۱-۴) داده شده است [۴۳].



محلول بدست آمده محلولی بی‌رنگ و کاملاً شفاف است. در این پژوهش به بررسی اثر فشار گاز حامل بر ویژگی‌های فیزیکی و نوری لایه‌های نازک اکسید مولیبدن پرداخته شد. چهار نمونه با

فشارهای مختلف گاز حامل (۱/۸، ۲/۰، ۲/۲ و ۲/۵ bar) آماده گردید و به ترتیب به نام‌های SMP1.8، SMP2.0، SMP2.2 و SMP2.5 نامگذاری شد.

پارامترهای لایه‌نشانی:

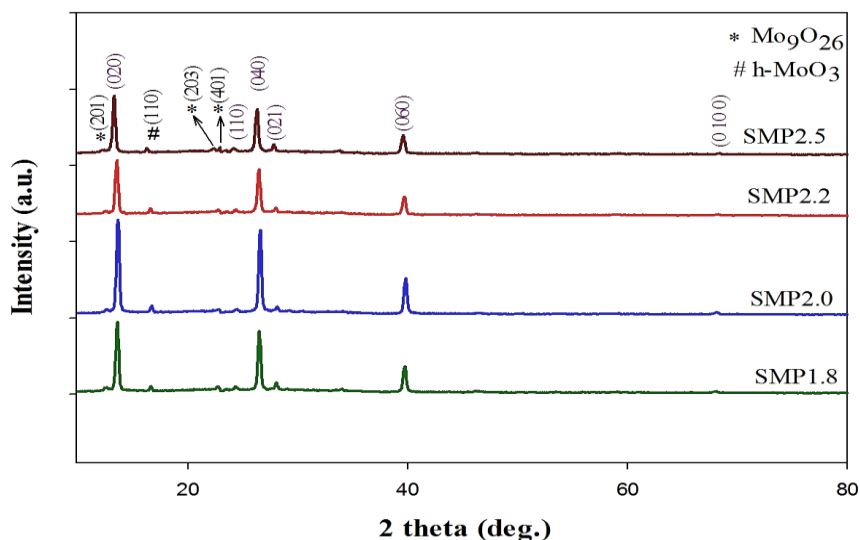
در تمام آزمایش‌های فوق همواره پارامترهای زیر ثابت در نظر گرفته شده‌اند که عبارتند از:

۱. فاصله بین نازل و زیرلایه برابر ۳۵ cm
۲. سرعت دوران صفحه داغ برابر با ۲ rev/min
۳. آهنگ اسپری ۵ mL/min
۴. دمای زیرلایه در هر چهار نمونه °C ۴۵۰

۲-۲-۳ بررسی ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها

الگوی پراش پرتو X (XRD) نمونه‌ها در شکل ۱-۳ نشان داده شده است. نتایج به دست آمده از این شکل نشان می‌دهد تمام نمونه‌ها در فاز ترمودینامیکی α -MoO₃ و در ساختار بلوری راست گوشه رشد یافته‌اند، که مطابق با کارت (JCPDS Card No.005-0508) دارای ثابت شبکه $a=3/962$ ، $b=13/898$ و $c=3/697$ Å است و در کارهای دیگران نیز گزارش شده است [۴۳]. رشد نمونه‌ها در راستاهای ترجیحی (۰۲۰)، (۰۴۰) و (۰۶۰) تشکیل یک ساختار لایه‌ای برای نمونه‌ها را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود شدت پیک‌ها در نمونه با فشار ۲ bar قویتر است، که نشان دهنده بلورینگی بهتر در این نمونه می‌باشد. در تمامی نمونه‌ها راستای آسان رشد راستای (۰۲۰) می‌باشد.

قله‌های کوچک دیگری در الگوی XRD مشاهده شد که می‌تواند مربوط به وجود نوع دیگری از اکسید مولیبدن (Mo₉O₂₆) (JCPDS Card # 01-077-0046) و فاز شش گوشه (h-MoO₃) MoO₃ (JCPDS Card # 00-021-0569) باشد. با این حال همانطور که مشاهده می‌شود شدت قله‌های مربوط به فاز α -MoO₃ قویتر می‌باشد.



شکل ۳-۱: الگوی پراش پرتو X (XRD) مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن با فشارهای مختلف

گاز حامل (۱/۸، ۲/۰، ۲/۲ و ۲/۵ bar)

اندازه بلورک‌ها در راستای ترجیحی (۰۲۰) با استفاده از رابطه شرر (۲-۳) برای نمونه‌ها با فشارهای مختلف گاز حامل (۱/۸، ۲/۰، ۲/۲ و ۲/۵ bar) محاسبه گردید و در جدول ۳-۱ قرار داده شد. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش فشار گاز حامل در بازه ۲/۵-۱/۸ bar اندازه بلورک در محدوده ۳۰/۷۵-۳۲/۲۳ nm تغییر کرد. کاهش اندازه بلورک می‌تواند مربوط به افزایش کرنش باشد [۴۴]. وجود کرنش داخلی می‌تواند عاملی برای تشکیل مراکز نقص باشد [۳۱]. وجود انرژی کرنش، اگر از یک مقداری بیشتر شود می‌تواند باعث تخریب پیوند در فصل مشترک شود و ایجاد پدیده‌ای به نام ناآراستی‌های بلوری یا دررفتگی می‌کند.

با هر دقتی که بلور را تهیه کنیم، همیشه انواع متعددی نقص هندسی پیش خواهد آمد. یکی از مهمترین ناآراستی‌ها، دررفتگی بلوری است و مشخصه اصلی آن، تقسیم کردن بلور به مجموعه‌ای از بلورک‌ها است که سمتگیری‌های آن‌ها کمی با یکدیگر متفاوت است. در نتیجه به جای آنکه نقش

پراش کاملاً تیز با شد پهن می شود. هر چه بی‌نظمی در بلور بیشتر با شد این پهن شدگی نیز بیشتر خواهد بود و پهن شدگی بیشتر موجب کاهش اندازه بلورک می‌شود [۴۵].

جدول ۱-۳: اندازه بلورک، کرنش و چگالی دررفتگی لایه‌های نازک MoO_3 لایه‌نشانی شده با

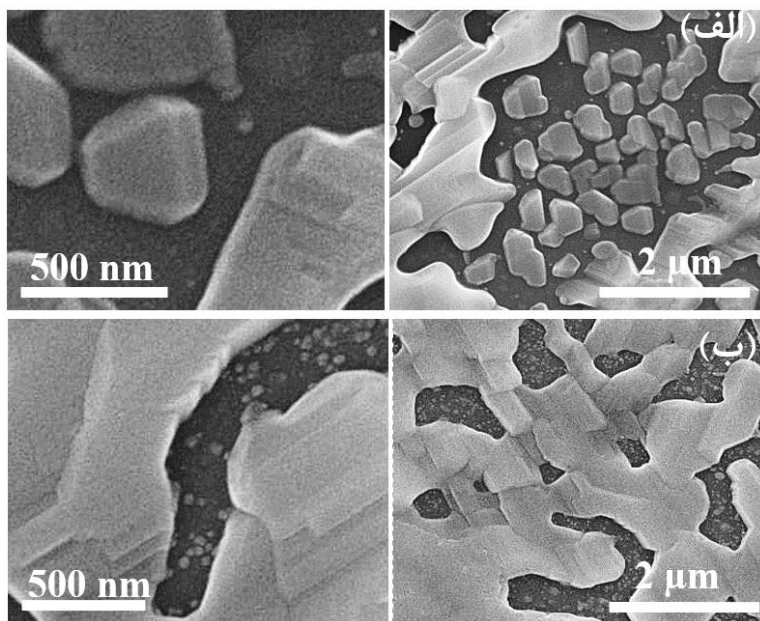
فشارهای مختلف گاز حامل (۱/۸، ۲/۰، ۲/۲ و ۲/۵ bar)

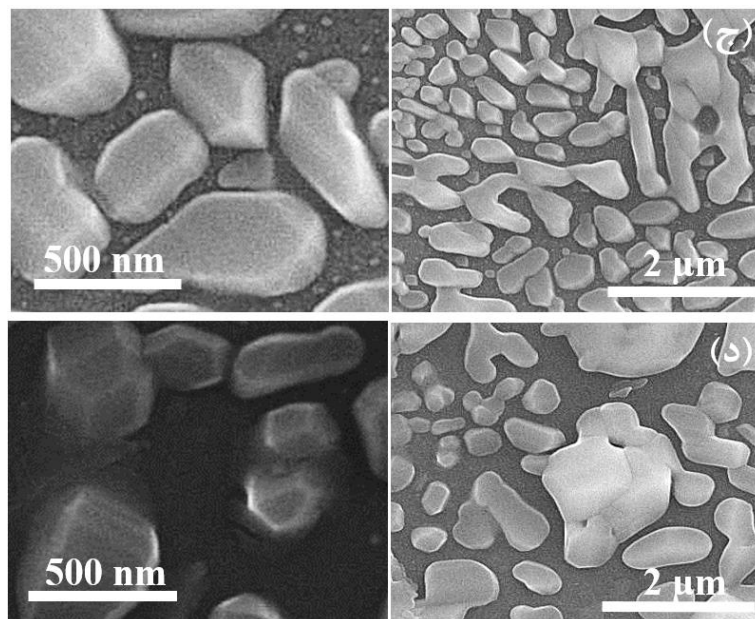
نمونه	D (nm)	$\epsilon (10^{-3})$	$\delta(10^{-3}) (\text{nm})^{-2}$
SMP1.8	۳۲/۲۳	۱/۰۷	۰/۹۶۳۰
SMP2.0	۳۱/۴۳	۱/۱۰	۱/۰۱۲۱
SMP2.2	۳۱/۱۳	۱/۱۱	۱/۰۳۱۵
SMP2.5	۳۰/۷۵	۱/۱۲	۱/۰۵۷۵

۳-۲-۳ بررسی ریخت‌شناسی سطح نمونه‌ها

به منظور مطالعه ریخت‌شناسی سطح نمونه‌ها از تصاویر SEM آن‌ها استفاده گردید. تصاویر

نشان داد نمونه‌ها از دانه‌های بهم چسبیده تشکیل شده‌اند.





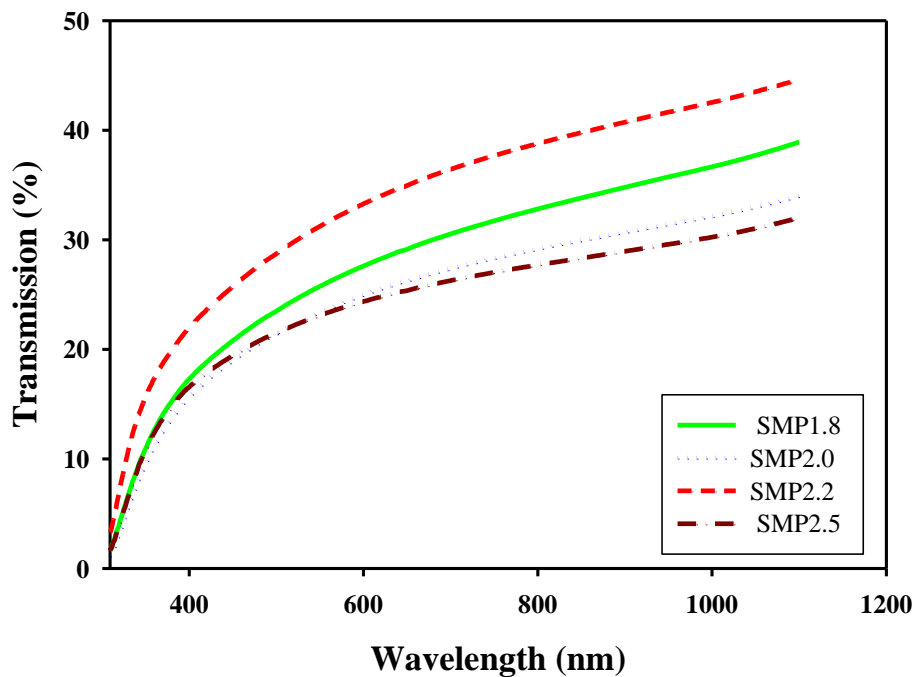
شکل ۳-۲: تصاویر SEM با مقیاس به ترتیب ۲ μm و ۵۰۰ nm نمونه‌های (الف) SMP1.8، (ب) SMP2.0،

(ج) SMP2.2 و (د) SMP2.5

لایه‌ای بودن نمونه‌ها در تصاویر SEM در مقیاس ۵۰۰ nm نیز مشخص می‌باشد.

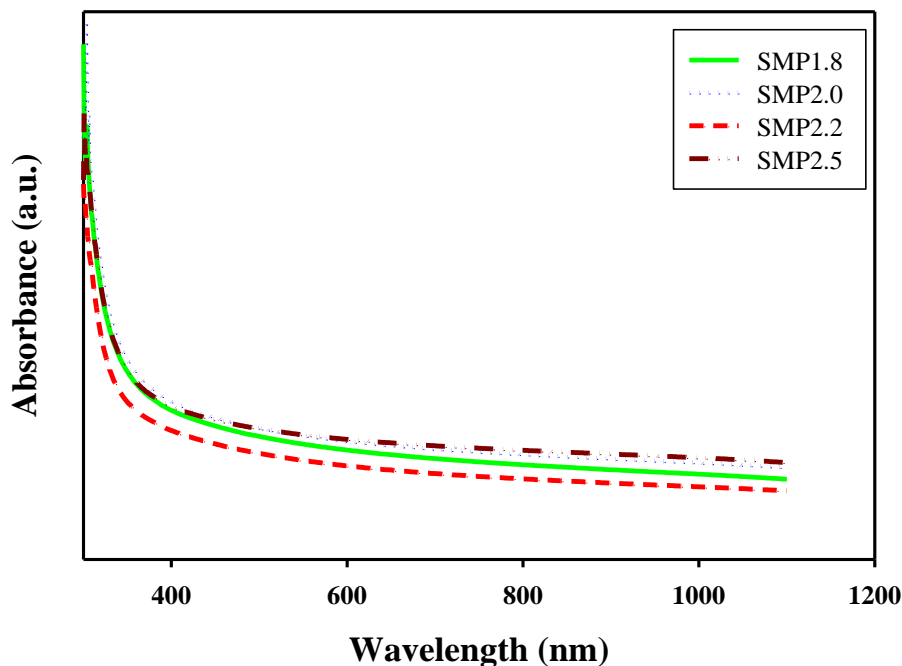
۳-۲-۴ بررسی ویژگی‌های نوری نمونه‌ها

طیف عبوری نمونه‌ها حاصل از طیف سنج نوری در بازه طول موجی ۱۱۰۰-۳۰۰ nm در شکل ۳-۳ نشان داده شده است. نتایج به دست آمده بیانگر این است که با افزایش فشار گاز حامل از ۱/۸ تا ۲/۰ bar، در ناحیه مرئی میزان عبور کاهش یافته و درصد عبوردهی نمونه SMP1.8، SMP2.0 و SMP2.2 در طول موج ۵۵۰ nm به ترتیب حدود ۲۵، ۲۳ و ۳۱٪ می‌باشد. با رسیدن فشار گاز حامل به ۲/۵ bar میزان عبور به حدود ۲۲٪ کاهش یافته است. این کاهش در عبور اپتیکی ممکن است به دلیل زبری زیاد سطح لایه باشد [۴۳].



شکل ۳-۳: نمودار درصد عبوردهی و درصد بازتاب بر حسب طول موج مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن تهیه شده در فشارهای مختلف گاز حامل (۱/۸، ۲/۰، ۲/۲ و ۲/۵ bar) به روش اسپری پایرولیزیز.

نمودار جذب بر حسب طول موج نیز برای تمامی نمونه‌ها در شکل ۳-۴ رسم شده است. همانطور که مشاهده می‌شود نمونه‌ها از جذب بالایی در ناحیه فرابنفش برخوردارند و جذب نمونه‌ها در طول موج‌های بالاتر کاهش می‌یابد که می‌تواند مربوط به تهی‌جا‌های اکسیژن در مواد باشد [۴۶]. میزان جذب تا فشار ۲/۰ bar افزایش یافته است و با رسیدن به فشار ۲/۲ bar کاهش می‌یابد. افزایش تخلخل و زبری و در نتیجه افزایش نسبت سطح به حجم، ناحیه سطحی بیشتری را برای جذب نور تابشی ارائه می‌دهد که منجر به جذب بالاتر می‌شود.



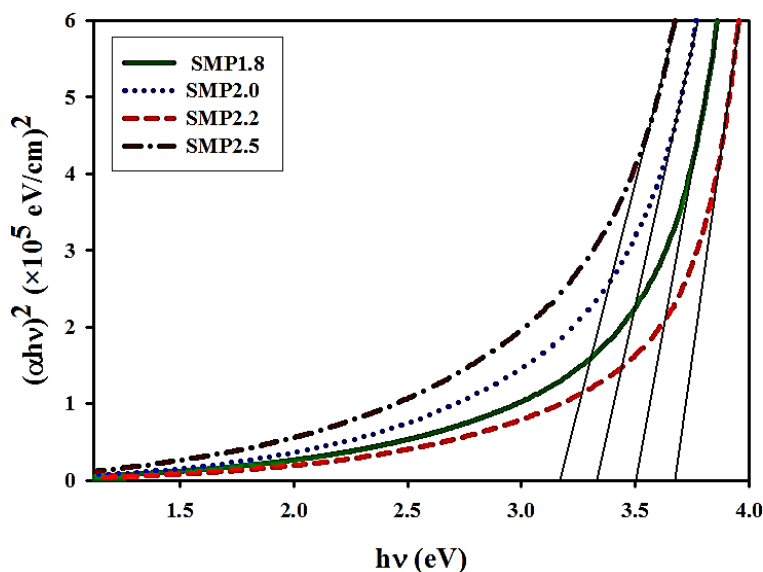
شکل ۳-۴: نمودار جذب بر حسب طول موج مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن تهیه شده در

فشارهای مختلف گاز حامل (۱/۸، ۲/۰، ۲/۲ و ۲/۵ bar) به روش اسپری پایرولیزیز.

ضخامت نمونه‌های SMP1.8، SMP2.0، SMP2.2 و SMP2.5 با استفاده از نرم‌افزار پوما به ترتیب در حدود ۵۳۱، ۴۲۱، ۴۹۵ و ۳۷۴ nm بدست آمد. ضریب جذب نمونه‌ها با استفاده از رابطه (۲-۶) محاسبه گردید و سپس با استفاده از رابطه (۲-۸) نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv برای بدست آوردن گاف نواری نمونه‌ها رسم شد.

گاف نواری نمونه‌ها در شکل ۳-۵ نشان داده شده است. گاف نواری برای نمونه‌های SMP1.8،

SMP2.0، SMP2.2 و SMP2.5 به ترتیب ۳/۵۰، ۳/۳۳، ۳/۶۷ و ۳/۱۶ eV بدست آمد.

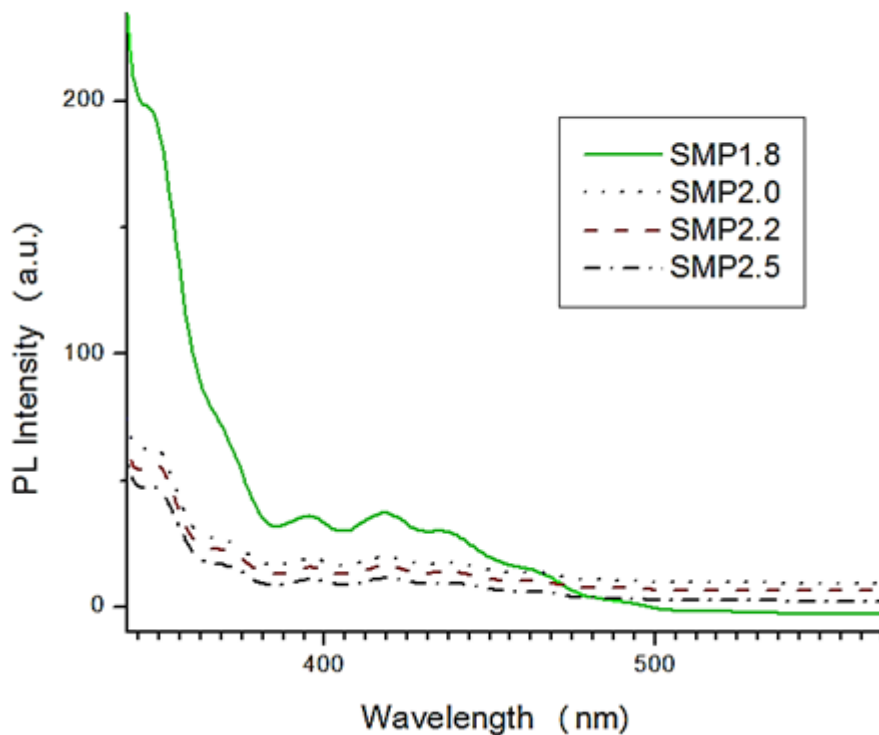


شکل ۳-۵: نمودار گاف نواری مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن تهیه شده در فشارهای مختلف

گاز حامل (۱/۸، ۲/۰، ۲/۲ و ۲/۵ bar) به روش اسپری پایرولیزیز.

در ابتدا با افزایش فشار گاز حامل از ۱/۸ تا ۲ bar گاف انرژی کاهش یافته است. کاهش گاف انرژی می‌تواند به این دلیل باشد که حفره‌های اکسیژن می‌توانند یک یا دو الکترون بگیرند، در نتیجه حفره‌های اکسیژن اشغال شده به عنوان مراکز دهنده عمل می‌کنند. این مراکز در گاف ممنوعه هستند و یک نوار دهنده باریک در زیر نوار رسانش تشکیل می‌دهند. سپس با رسیدن فشار گاز حامل به ۲/۲ bar گاف انرژی تا ۳/۶۷ eV افزایش می‌یابد، این افزایش می‌تواند مربوط به پر شدن جزئی حفره‌های اکسیژن باشد [۳۴].

به منظور درک ویژگی‌های نوری، حالت‌های سطح، تهی‌جاها و نواقص لایه‌های نازک MoO₃ سنتز شده در فشارهای مختلف گاز حامل از طیف PL نمونه‌ها استفاده شده است. طیف PL لایه‌های نازک MoO₃ سنتز شده در فشارهای مختلف گاز حامل در دمای اتاق در شکل ۳-۶ نشان داده شده است.



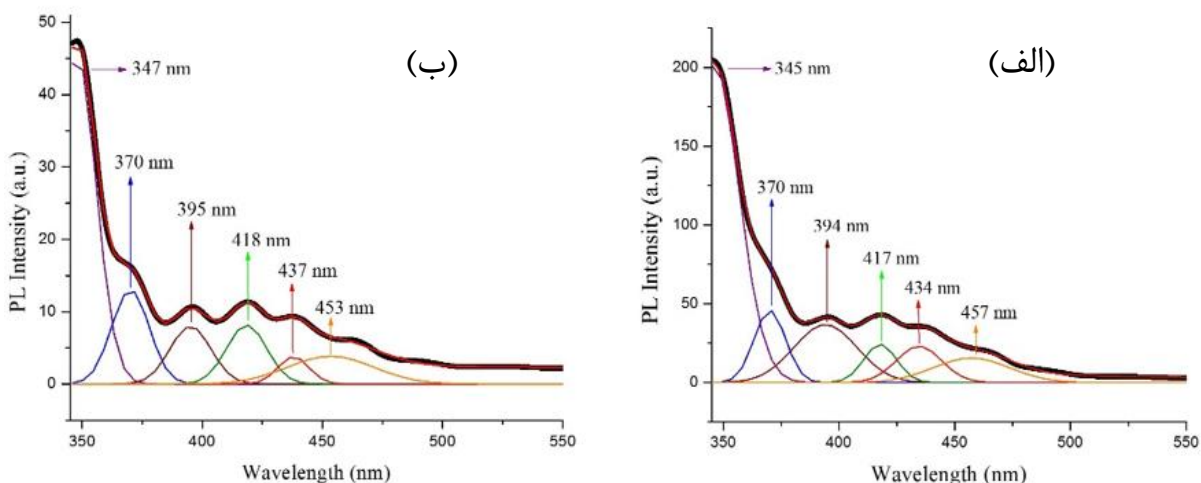
شکل ۳-۶: طیف PL در دمای مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن تهیه شده در فشارهای مختلف گاز حامل

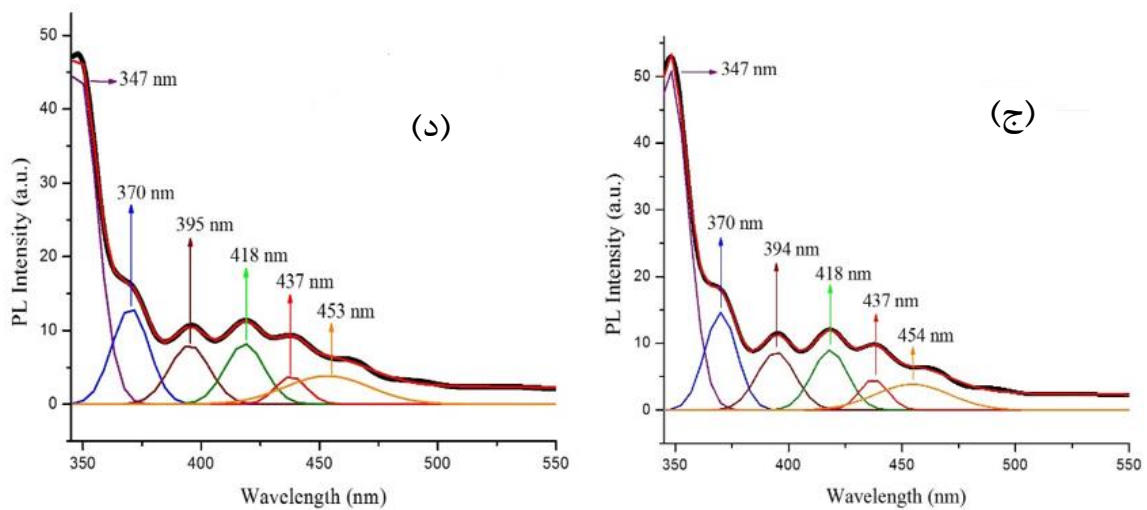
(۱/۸، ۲/۰، ۲/۲ و ۲/۵ bar) به روش اسپری پایرولیزیز

نمونه سنتز شده در فشار گاز حامل ۱/۸ bar (SMP1.8) شدت PL بیشتری نسبت به سایر نمونه‌ها از خود نشان می‌دهد که می‌تواند به دلیل عوامل مختلفی از جمله نسبت سطح به حجم بالا، عدم تطابق ثابت شبکه، زبری زیاد سطح لایه باشد. عدم تطابق ثابت شبکه باعث کرنش کششی در لایه سطحی در طول مرحله اولیه رشد می‌شود و ممکن است ویژگی‌های نوری آن را تحت تاثیر قرار دهد و شدت PL کاهش یابد. نسبت سطح به حجم بالا و افزایش تخلخل و زبری، ناحیه سطحی بیشتری را برای جذب نور تابشی ارائه می‌دهد، از این رو گسیل PL بهتری نشان می‌دهد. همچنین یک لایه صاف منجر به بازتاب منظم می‌شود، در حالی که یک لایه زبر ممکن است اجازه دهد که پرتو

تحریک بر روی بخش دیگری از سطح لایه منعکس شود، که منجر به استفاده کارآمدتر از انرژی تحریک می شود و از این رو شدت PL شدیدتر می شود. لایه‌ها با زبری سطح پایین شدت PL نسبتاً کمی نشان می‌دهند، که به احتمال زیاد به علت ترکیب نور تابشی و بازتابی و مجموع بازتاب داخلی است [۴۷].

به منظور واضح کردن قله‌های گسیل مختلف، طیف گسیل به همراه برازش گوسی در شکل ۳-۷ نشان داده شد. قله‌های مشاهده شده در طیف PL در دو ناحیه UV و مرئی قرار دارند. قله‌ها در ناحیه UV را می‌توان به گسیل لبه نواری، به دلیل بازترکیبی اکسیتون آزاد و قله‌ها در ناحیه مرئی را می‌توان به گذارها از مراکز اپتیکی برانگیخته در ترازهای عمقی نسبت داد. گسیل ترازهای عمقی معمولاً به دلیل حضور ناخالصی‌ها، اتم‌های Mo بین جایگاهی و همچنین نواقص سطح می‌باشد و شدت آن ارتباط مستقیمی با تراکم نواقص دارد [۴۸].





شکل ۷-۳: طیف PL به همراه برازش گوسی مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن با فشارهای مختلف

گاز حامل (الف): ۱/۸، (ب): ۲/۰، (ج): ۲/۲ و (د): ۲/۵ bar

۳-۳ بررسی اثر زیرلایه در سنتز لایه‌های نازک MoO_3 به روش هیدروترمال

۳-۳-۱ تهیه محلول اولیه

برای تهیه لایه‌های نازک اکسید مولیبدن، از پودر آمونیوم هپتامولیبدات تتراهیدرات $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ به عنوان ماده اولیه و از آب سه بار تقطیر و اسید نیتریک ۲ مولار (HNO_3) به عنوان حلال استفاده شد. روش سنتز اجرا شده بر مبنای پژوهش پی جیتاپورن و همکاران می‌باشد [۲۳]. سپس محلول تهیه شده به محفظه شیشه‌ای و سربسته منتقل شده و زیرلایه توسط نگهدارنده تفلونی داخل آن قرار گرفت. در نهایت محفظه در کوره با دمای 125°C قرار داده شد. محلول کاملاً شفاف و بی‌رنگ بوده. دو نمونه با زیر لایه‌های بذری با فشارهای مختلف (SMP2.0 و SMP2.5) آماده گردید که به ترتیب به نام‌های P_1 (۲ bar) و P_2 (۲/۵ bar) نامگذاری شد.

در هر دو نمونه پارامترهای زیر ثابت در نظر گرفته شد:

۱. دمای محلول 125°C

۲. حجم محلول ۲۵ mL

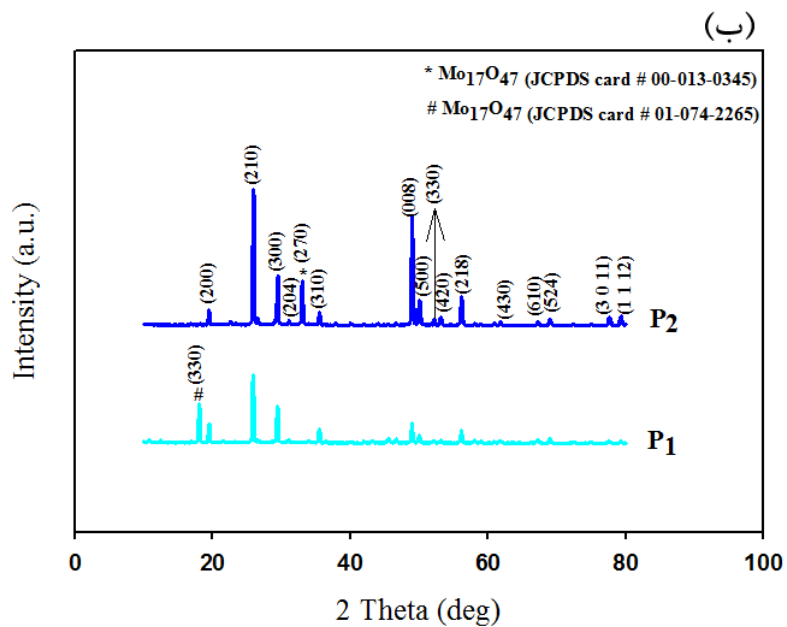
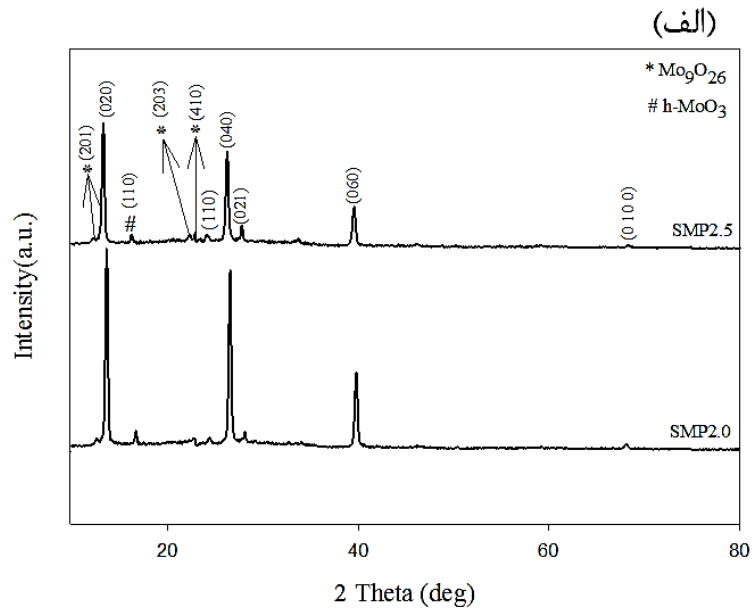
۳. pH محلول ۱/۴۶

۲-۳-۲ بررسی ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها

الگوی پراش پرتو X (XRD) لایه‌های بذری اکسید مولیبدن لایه نشانی شده به روش اسپری پایرولیز (نمونه‌های SMP2.0 و SMP2.5) در شکل ۳-۸ (الف) نشان می‌دهد لایه‌های نازک اکسید مولیبدن بذری لایه نشانی شده به روش اسپری پایرولیز در فاز ترمودینامیکی $\alpha\text{-MoO}_3$ و در ساختار بلوری راست گوشه رشد یافته‌اند (JCPDS Card No.005-0508). رشد لایه‌های نازک در راستاهای ترجیحی (۰۲۰)، (۰۴۰) و (۰۶۰) می‌باشد. پیک‌های کوچک دیگری در الگوی XRD مشاهده شد که می‌تواند مربوط به وجود نوع دیگری از اکسید مولیبدن (Mo_9O_{26}) (JCPDS Card # 01-077-0046) و فاز شش‌گوشی MoO_3 (h-MoO₃) (JCPDS Card # 00-021-0569) باشد. با این حال همانطور که مشاهده می‌شود شدت پیک‌های مربوط به $\alpha\text{-MoO}_3$ قویتر می‌باشد.

الگوهای پراش پرتو X (XRD) لایه‌های نازک اکسید مولیبدن لایه‌نشانی شده به روش هیدروترمال در شکل ۳-۸ (ب) نشان داده شده است. قله‌های مشخص شده مربوط به ساختار بلوری شش‌گوشی و فاز شبه پایدار h-MoO₃ با ابعاد شبکه $a=10/531$ ، $b=10/531$ و $c=14/876$ آنگستروم است و در تطابق با کارت استاندارد (JCPDS Card No. 021-0569) می‌باشد. همانطور که مشاهده می‌شود شدت قله‌ها در نمونه با زیر لایه بذری تهیه شده به روش اسپری پایرولیز با فشار گاز حامل بیشتر $2/5$ bar (P_2) قوی‌تر می‌باشد. قله‌های دیگری در الگوی XRD مشاهده شد که می‌تواند مربوط به وجود انواع دیگری از اکسید مولیبدن ($\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$) (JCPDS Card # 00-013-0345) و ($\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$)

باشد. (JCPDS Card # 01-0742265)



شکل ۳-۸: (الف): الگوی پراش پرتو X مربوط به لایه‌های بذری اکسید مولیبدن لایه‌نشانی شده به روش

اسپری پایرولیزیز در فشارهای ۲ و ۵ bar و (ب): لایه های نازک اکسید مولیبدن لایه‌نشانی شده به روش هیدروترمال در دو زیرلایه متفاوت

اندازه بلورک، چگالی دررفتگی و کرنش برای نمونه های P_1 و P_2 برای راستای (۲۱۰) محاسبه گردید و در جدول شماره ۲-۳ قرار داده شد. همانطور که در جدول ۲-۳ مشاهده می شود برای نمونه P_2 اندازه بلورک افزایش و کرنش و چگالی دررفتگی کاهش یافته است.

جدول ۲-۳: اندازه بلورک، کرنش و چگالی دررفتگی لایه های نازک MoO_3 لایه نشانی شده به روش

هیدروترمال در زیر لایه متفاوت

نمونه	D (nm)	$\epsilon (10^{-3})$	$\delta(10^{-4}) (nm)^{-2}$
P_1	۴۰/۵۵	۳/۸۱	۶/۰۸
P_2	۴۲/۱۰	۳/۶۶	۵/۶۴

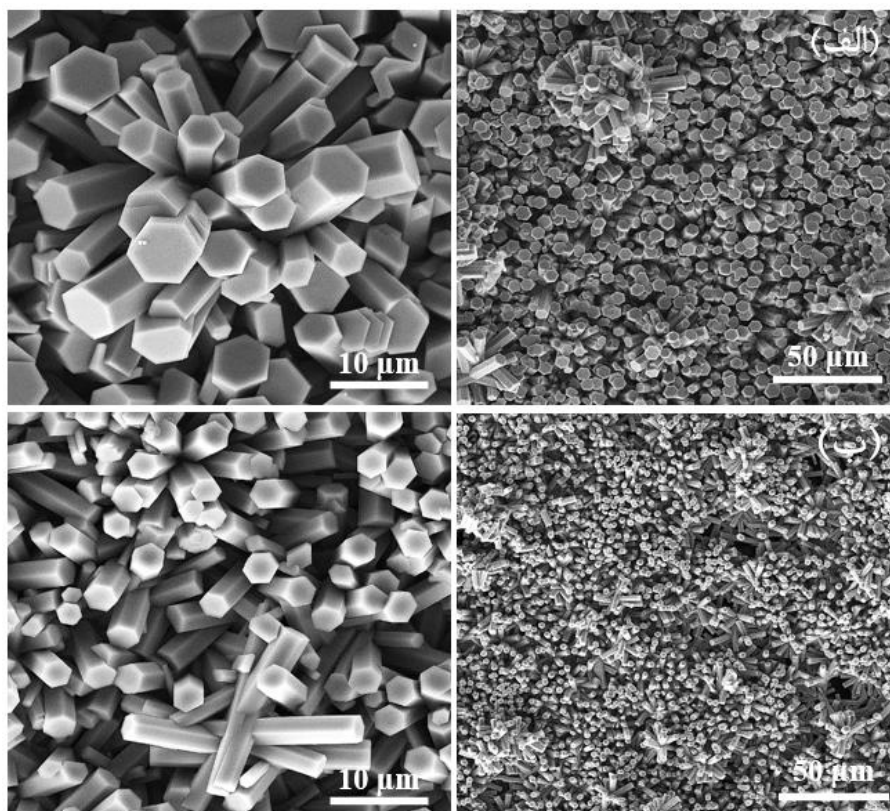
فاصله بین صفحات داخلی با استفاده از معادله براگ (۱-۲) برای نمونه های سنتز شده برای پیک های (۳۰۰) و (۰۰۸) محاسبه گردید و سپس ثابت های شبکه با استفاده از رابطه (۲-۲) برای فاز شش گوشه محاسبه گردید و در جدول (۳-۳) قرار داده شد. ثابت های شبکه بدست آمده در توافق با کارت استاندارد (JCPDS Card No. 021-0569) می باشند.

جدول ۳-۳: ثابت های شبکه a و c برای نمونه P_1 و P_2

ثابت های شبکه	a (Å)	c (Å)
P_1	۱۰/۵۱	۱۴/۸۸
P_2	۱۰/۵۰	۱۴/۸۷

۳-۳-۳ ریخت شناسی سطح

شکل ۳-۹ تصاویر FESEM از لایه‌های نازک MoO_3 آماده شده به روش هیدروترمال با دو زیرلایه بذری آماده شده به روش اسپری پایرولیز با فشارهای مختلف گاز حامل (۲ و ۲/۵ bar) را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۹: تصاویر FESEM با مقیاس‌های به ترتیب ۱۰ و ۵۰ μm نمونه‌های سنتز شده

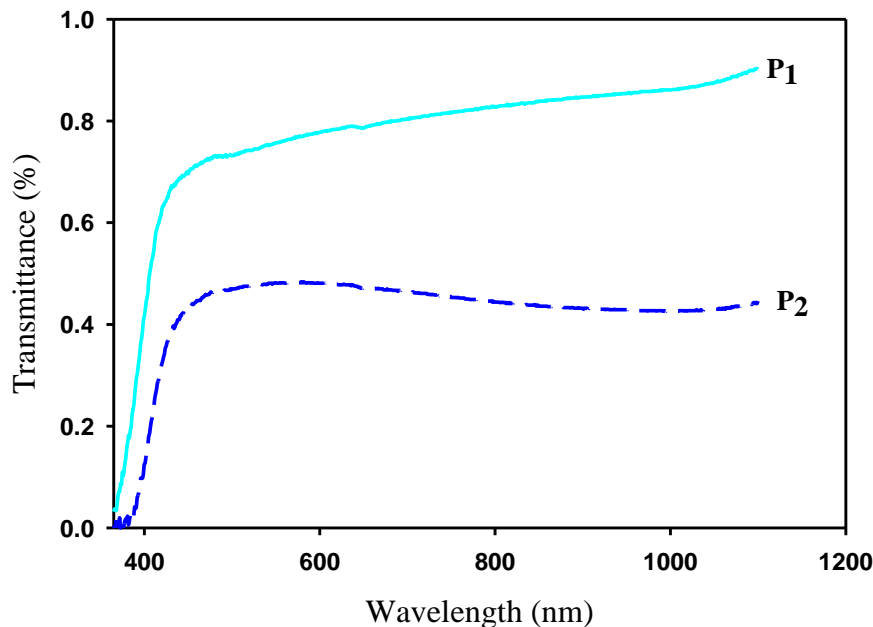
به روش هیدروترمال (الف): P_1 و (ب): P_2

همانطور که مشاهده می‌شود، میکرومیله‌های شش‌گوشی در نمونه‌ها تشکیل شده است. همچنین توده‌هایی از میله‌های درشت به شکل گل نیز در نمونه‌ها مشاهده می‌شود. طول و قطر میکرومیله‌ها برای نمونه P_1 به ترتیب در حدود ۱۱ و ۶ μm و برای نمونه P_2 نیز طول و قطر میکرومیله‌ها به ترتیب ۸ و ۳ μm می‌باشد. در نتیجه طول و قطر میکرومیله‌ها کاهش یافته است. تشکیل میکرومیله‌های

شش‌گوشی و توده‌های به شکل گل اکسید مولیبدن توسط دیگران نیز گزارش شده است [۲۳].

۴-۳-۳ بررسی ویژگی‌های نوری نمونه‌ها

طیف عبوری نمونه‌ها حاصل از طیف سنج نوری در بازه طول موجی ۳۰۰-۱۱۰۰ nm در شکل ۱۰-۳ نشان داده شده است. نتایج به دست آمده بیانگر این است که در ناحیه مرئی میزان عبور برای نمونه سنتز شده با زیرلایه بذری آماده شده به روش اسپری پیرولیز با فشار گاز حامل ۲/۵ bar کمتر بوده و نمونه از شفافیت کمتری برخوردار است. درصد عبوردهی نمونه P₁ و P₂ در طول موج ۵۵۰ nm به ترتیب حدود ۰/۷۶ و ۰/۴۸ می‌باشد. این کاهش در عبور اپتیکی ممکن است به دلیل زبری زیاد سطح لایه باشد [۴۳].



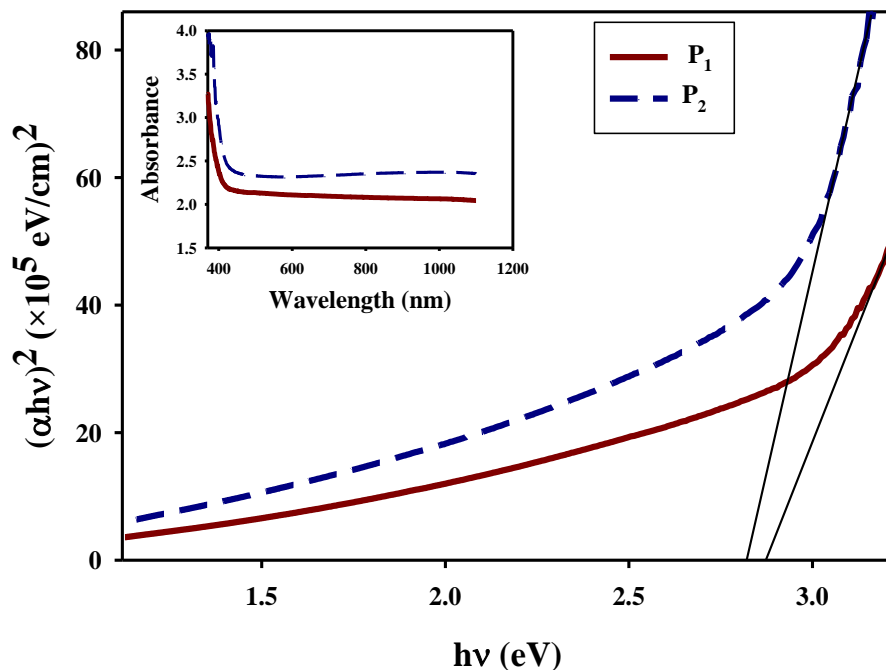
شکل ۱۰-۳: نمودار درصد عبوردهی بر حسب طول موج مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن لایه نشانی شده

به روش هیدروترمال در دو زیرلایه متفاوت

نمودار جذب بر حسب طول موج نیز برای نمونه‌ها در تصویر داخلی ضمیمه شده در شکل ۳-۱۱ رسم شده است. همانطور که مشاهده می‌شود نمونه‌ها از جذب بالایی در ناحیه فرابنفش برخوردارند و جذب نمونه‌ها در طول موج‌های بالاتر کاهش می‌یابد و میزان جذب برای نمونه سنتر شده با زیرلایه بذری آماده شده به روش اسپری پایرولیزیز با فشار گاز حامل ۲/۵ bar افزایش یافته است. افزایش تخلخل و زبری و در نتیجه افزایش نسبت سطح به حجم، ناحیه سطحی بیشتری را برای جذب نور تابشی ارائه می‌دهد که منجر به جذب بالاتر می‌شود.

ضخامت نمونه‌های P_1 و P_2 با استفاده از نرم‌افزار پوما به ترتیب در حدود ۲۸۰ و ۲۵۰ nm بدست آمد. ضریب جذب نمونه‌ها با استفاده از رابطه (۲-۶) محاسبه گردید و سپس با استفاده از رابطه (۲-۸) نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv برای بدست آوردن گاف نواری نمونه‌ها رسم شد.

گاف نواری نمونه‌ها در شکل ۳-۱۱ نشان داده شده است. گاف نواری برای نمونه های P_1 و P_2 به ترتیب ۲/۸۷ و ۲/۸۲ eV بدست آمد. کاهش گاف انرژی می‌تواند به دلیل تشکیل تهی‌جایهای اکسیژن باشد، که می‌توانند الکترون بگیرند، در نتیجه تهی‌جایهای اکسیژن اشغال شده به عنوان مراکز دهنده عمل می‌کنند. این مراکز در گاف ممنوعه هستند و یک نوار دهنده باریک در زیر نوار رسانش تشکیل می‌دهند [۳۴]. همچنین در نمونه‌های ما با افزایش اندازه بلورک گاف انرژی کاهش یافته است. بر طبق تئوری محدودیت کوانتومی انرژی گاف نواری در نیمرسانا با کاهش اندازه ذره افزایش می‌یابد [۴۸]. بنابراین این تغییر در اندازه گاف نواری می‌تواند به علت افزایش اندازه بلورک و کاهش محدودیت کوانتومی باشد.

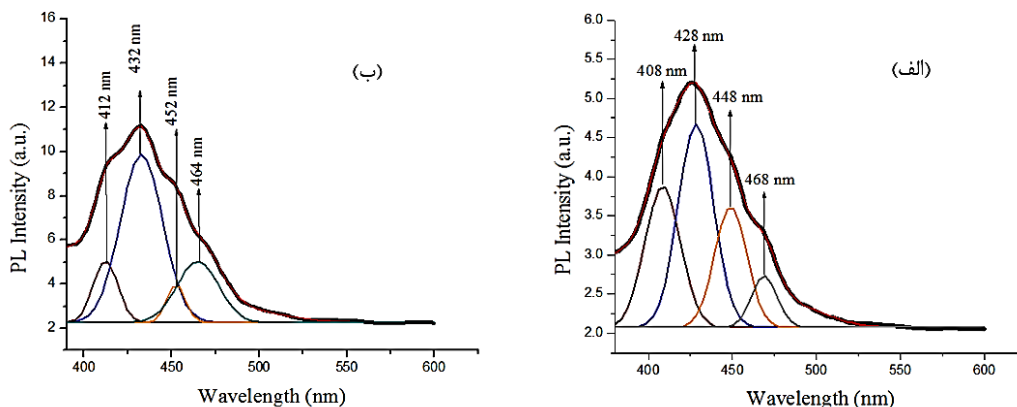


شکل ۳-۱۱: نمودار گاف نواری مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن لایه نشانی شده

به روش هیدروترمال در دو زیرلایه متفاوت

طیف PL همراه برازش گوسی در دمای اتاق از لایه‌های نازک MoO_3 لایه‌نشانی شده به روش هیدروترمال با زیرلایه بذری آماده شده به روش اسپری پایرولیز با فشار گاز حامل ۲ bar (P_1) و نمونه سنتز شده با زیرلایه بذری آماده شده به روش اسپری پایرولیز با فشار گاز حامل ۲/۵ bar (P_2) در شکل ۳-۱۲ نشان داده شده است.

قله‌های مشاهده شده در طیف PL در ناحیه مرئی قرار دارند. همانطور که در بخش ۴-۲-۴ در قسمت PL گفته شد، قله‌ها در ناحیه مرئی را می‌توان به گذارها از مراکز اپتیکی برانگیخته در ترازهای عمقی نسبت داد. طیف PL نمونه P_2 شدت بیشتری نسبت به نمونه P_1 دارد، عوامل متعددی وجود دارد که به افزایش PL کمک می‌کند که شامل افزایش مراکز بازترکیبی تابشی، کاهش مراکز بازترکیبی غیر تابشی و افزایش ضخامت سطح یا تخلخل است [۴۹].



شکل ۳-۱۲: طیف PL در دمای مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن لایه نشانی شده

به روش هیدروترمال در دو زیرلایه متفاوت (الف): P₁ و (ب): P₂

۳-۴ بررسی اثر دما در سنتز لایه‌های نازک MoO₃ به روش هیدروترمال

۳-۴-۱ تهیه محلول اولیه

برای تهیه لایه‌های نازک اکسید مولیبدن، از پودر آمونیوم هپتامولیبدات تتراهیدرات ((NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O)) به عنوان ماده اولیه و از آب سه بار تقطیر و اسید نیتریک ۲ مولار (HNO₃) به عنوان حلال استفاده شد. روش سنتز اجرا شده بر مبنای پژوهش پی جیتاپورن و همکاران می‌باشد [۲۳]. سپس محلول تهیه شده به محفظه شیشه‌ای و سر بسته منتقل شده و زیر لایه بذری (نمونه سنتز شده به روش اسپری پیرولیز با فشار گاز حامل ۲ bar (SMP2.0)) توسط نگهدارنده تفلونی داخل آن قرار گرفت. در نهایت محفظه در کوره با دماهای (۲۰، ۸۰ و ۱۲۵ °C) قرار داده شد و سه نمونه با دماهای مختلف واکنش (۲۰، ۸۰ و ۱۲۵ °C) آماده گردید که به ترتیب به نام‌های T₁، T₂ و T₃ نامگذاری شد.

در هر سه نمونه پارامترهای زیر ثابت در نظر گرفته شد:

۱. pH محلول ها ۱/۴۶

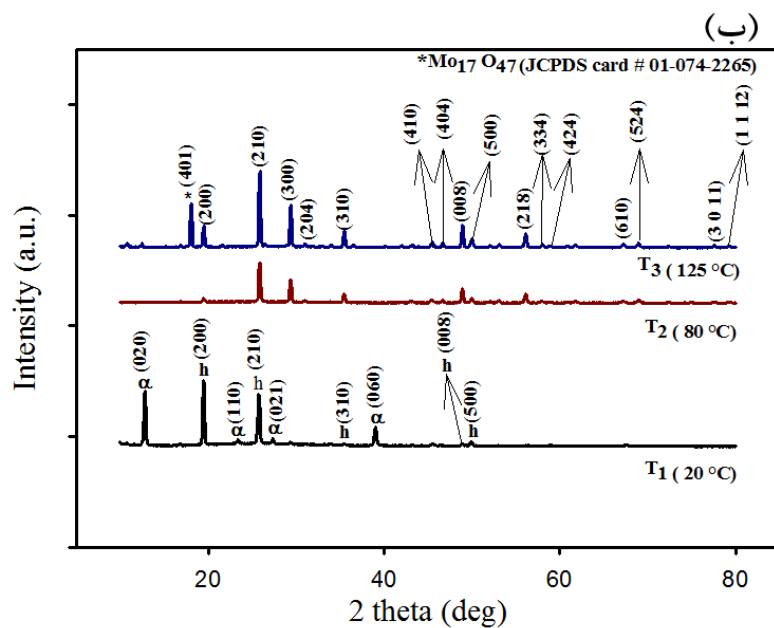
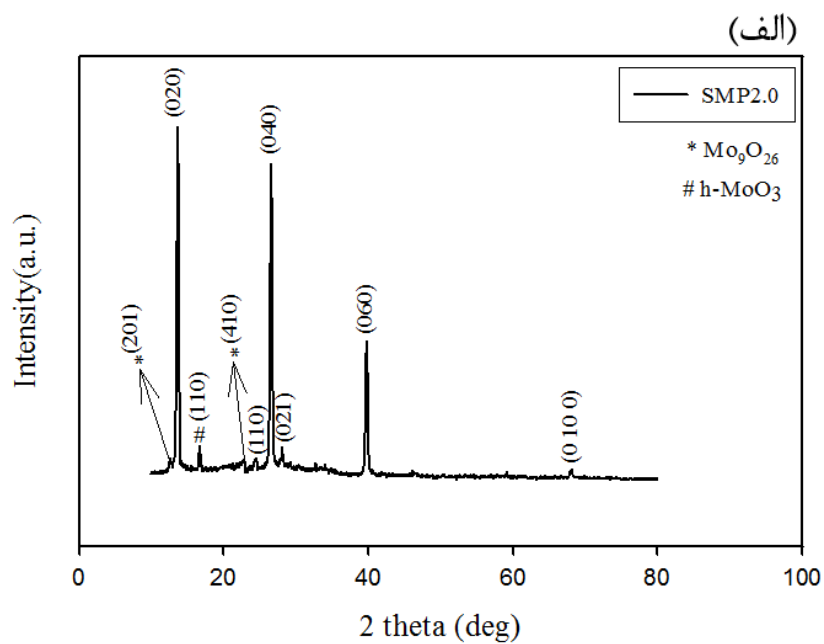
۲. حجم محلول ۲۵ mL

۳. زیر لایه بذری سنتز شده به روش اسپری پیرولیز با فشار گاز حامل ۲ bar (SMP2.0)

۳-۴-۲ بررسی ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها

الگوی پراش پرتو X (XRD) لایه بذری اکسید مولیبدن لایه‌نشانی شده به روش اسپری پیرولیز (نمونه SMP 2.0) در شکل ۳-۱۳ (الف) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود لایه نازک اکسید مولیبدن بذری لایه‌نشانی شده به روش اسپری پیرولیز در فاز ترمودینامیکی $\alpha\text{-MoO}_3$ و در ساختار بلوری راست گوشه رشد یافته اند (JCPDS Card No.005-0508 رشد لایه‌های نازک در راستاهای ترجیحی (۰۲۰)، (۰۴۰) و (۰۶۰) می‌باشد. قله‌های کوچک دیگری در الگوی XRD مشاهده شد که می‌تواند مربوط به وجود نوع دیگری از اکسید مولیبدن (Mo_9O_{26}) (JCPDS Card # 01-077-0046) و فاز شش‌گوشی MoO_3 (h-MoO₃) (JCPDS Card # 00-021-0569) باشد. با این حال همانطور که مشاهده می‌شود شدت قله‌های مربوط به فاز $\alpha\text{-MoO}_3$ قویتر می‌باشد.

الگوی پراش پرتو X (XRD) لایه‌های نازک اکسید مولیبدن لایه‌نشانی شده به روش هیدروترمال در دماهای مختلف واکنش (۲۰، ۸۰ و ۱۲۵ °C) در شکل ۳-۱۳ (ب) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود بلورهای MoO_3 به عنوان تابعی از دمای واکنش هیدروترمال دارای فازهای مختلفی است.



شکل ۳-۱۳: (الف): الگوی پراش پرتو x (XRD) مربوط به لایه نازک بذری اکسید مولیبدن با فشار گاز حامل

(ب): مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن تهیه شده به روش هیدروترمال با 2 bar (SMP2.0) و

دماهای مختلف واکنش ۲۰، ۸۰ و 125°C (T_1 ، T_2 و T_3)

در دمای 20°C محصول شامل فاز شبه پایدار h-MoO_3 (JCPDS Card No.021-0569) و فاز ترمودینامیکی $\alpha\text{-MoO}_3$ (JCPDS Card No.035-0609) می‌باشد. در حالی که در دمای 80°C و 125°C قله‌های مشخص شده مربوط به ساختار بلوری شش گوشه و فاز شبه پایدار h-MoO_3 است (JCPDS Card No.021-0569). با افزایش دما قله‌های پراش h-MoO_3 بیشتری ظاهر شد و قله‌های پراش $\alpha\text{-MoO}_3$ ناپدید شد. قله ارجح بین نمونه‌ها، قله (۲۱۰) می‌باشد که با افزایش دما از 20°C تا 125°C شدت قله افزایش یافته است. قله کوچک دیگری در الگوی XRD نمونه T_3 مشاهده شد که می‌تواند مربوط به وجود نوع دیگری از اکسید مولیبدن ($\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$) (JCPDS Card # 01-074-2265) باشد. با این حال همانطور که مشاهده می‌شود شدت قله‌های مربوط به h-MoO_3 قویتر می‌باشد.

اندازه بلورک، چگالی دررفتگی و کرنش برای نمونه‌ها برای راستای (۲۱۰) محاسبه گردید و در جدول شماره ۳-۴ قرار داده شد. همانطور که در جدول ۳-۴ مشاهده می‌شود افزایش دمای واکنش تا 125°C منجر به افزایش اندازه بلورک و کاهش کرنش شده است. افزایش اندازه بلورک همانگونه که در بخش ۲-۲-۴ توضیح داده شد می‌تواند مربوط به کاهش کرنش باشد [14].

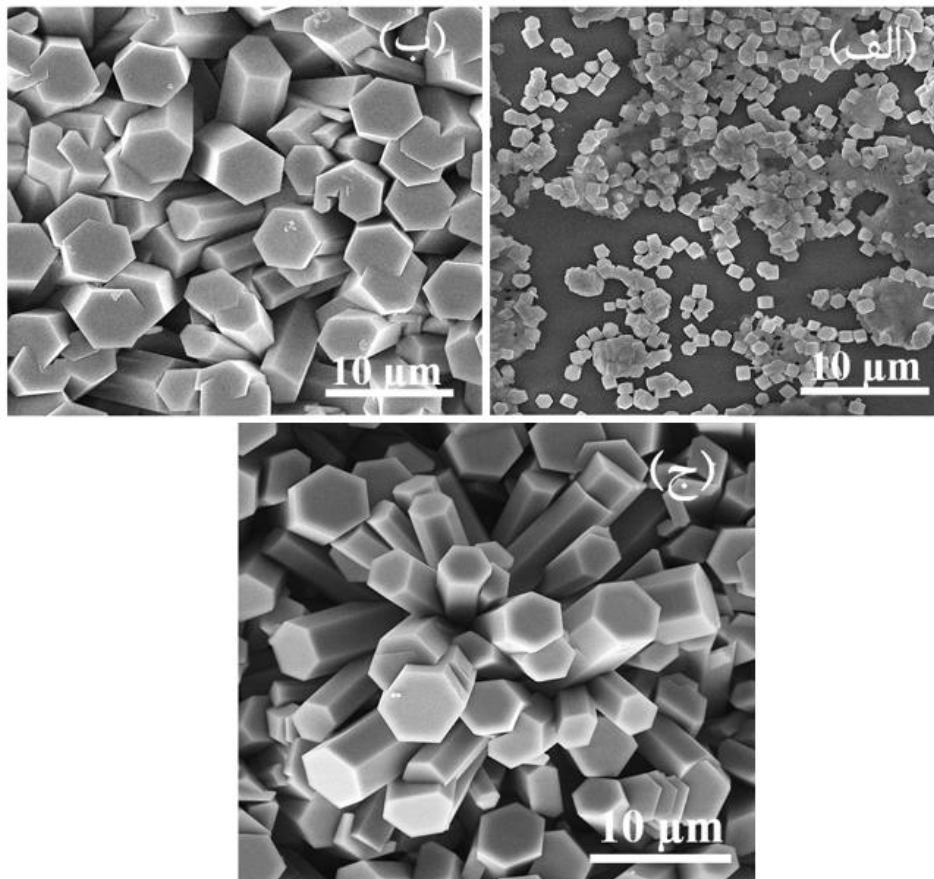
جدول ۳-۴: اندازه بلورک، کرنش و چگالی دررفتگی لایه‌های نازک MoO_3 لایه‌نشانی شده به روش

هیدروترمال در دماهای مختلف واکنش (۲۰، ۸۰ و 125°C)

نمونه	D (nm)	$\varepsilon (10^{-3})$	$\delta(10^{-3}) (\text{nm})^{-2}$
T_1	۲۸/۲۸	۵/۴۹	۱/۲۴
T_2	۳۱/۹۳	۴/۸۴	۰/۹۸
T_3	۳۲/۳۱	۴/۷۹	۰/۹۵

۳-۴-۳ ریخت شناسی سطح

شکل (۳-۱۴) تصویر FESEM از لایه‌های نازک MoO_3 آماده شده در دماهای مختلف واکنش (۲۰، ۸۰ و 125°C) به روش هیدروترمال را نشان می‌دهد. میکرومیله‌های شش‌گوشی در دماهای واکنش $20-125^\circ\text{C}$ تشکیل شده است. همچنین توده‌هایی از میله‌های درشت به شکل گل در دمای 125°C (شکل ۳-۱۴ج) نیز تشکیل شده است. قطر این میکرومیله‌ها برای نمونه‌های T_1 ، T_2 و T_3 به ترتیب ۲، ۵ و $6\ \mu\text{m}$ می‌باشد. در نتیجه با افزایش دمای واکنش قطر این میکرومیله‌ها افزایش یافته است.

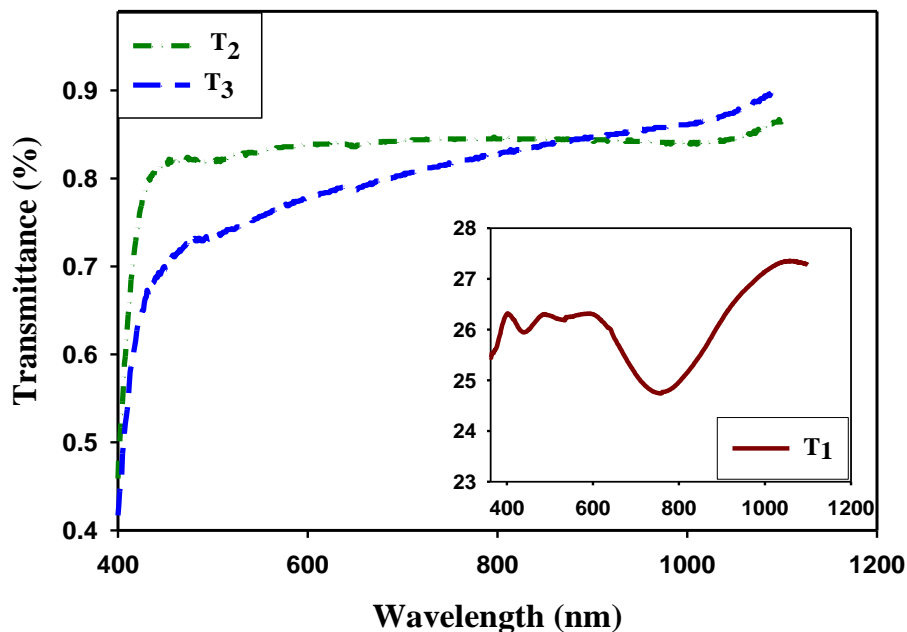


شکل ۳-۱۴: تصاویر FESEM با مقیاس به ترتیب $10\ \mu\text{m}$ نمونه‌های (الف): T_1 (20°C)، (ب) T_2 (80°C).

و (ج) T_3 (125°C)

۴-۴-۳ بررسی ویژگی‌های نوری نمونه‌ها

طیف عبوری بدست آمده از نمونه‌ها حاصل از طیف سنج نوری در بازه طول موجی ۱۱۰۰-۳۰۰ nm برای نمونه‌های سنتز شده در شکل ۳-۱۵ نشان داده شده است.



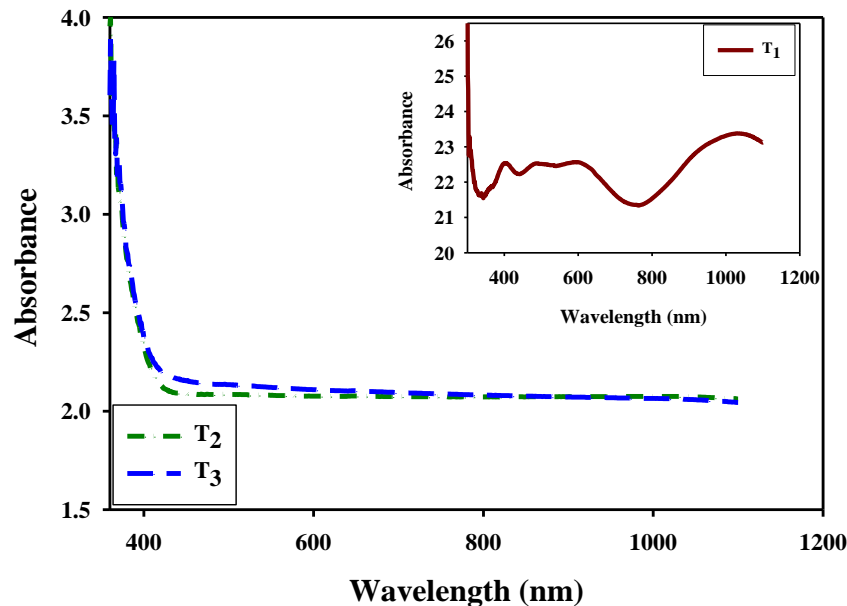
شکل ۳-۱۵: نمودار درصد عبوردهی بر حسب طول موج مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن

با دماهای مختلف واکنش: T_1 (۲۰ °C)، T_2 (۸۰ °C) و T_3 (۱۲۵ °C)

نتایج به دست آمده بیانگر این است که با افزایش دمای واکنش شفافیت نمونه‌ها کمتر شده و درصد عبور نمونه‌های T_1 ، T_2 و T_3 در طول موج ۵۵۰ nm به ترتیب در حدود ۲۶، ۸۳ و ۷۶٪ می‌باشد. این کاهش در عبور اپتیکی ممکن است به دلیل زبری زیاد سطح لایه باشد [۴۳].

شکل ۳-۱۶ منحنی جذب بر حسب طول موج برای نمونه T_1 ، T_2 و T_3 را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود نمونه‌ها از جذب بالایی در ناحیه فرابنفش برخوردارند و جذب نمونه‌ها در طول موج‌های بالاتر کاهش یافته است و با افزایش دمای واکنش از ۲۰ تا ۸۰ °C جذب اپتیکی کاهش

می‌یابد. سپس برای نمونه T_3 افزایش می‌یابد و ماکزیمم میزان جذب متعلق به نمونه T_1 است.



شکل ۳-۱۶: نمودار ضریب جذب بر حسب طول موج مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن

با دماهای مختلف واکنش: T_1 (30°C)، T_2 (80°C) و T_3 (125°C)

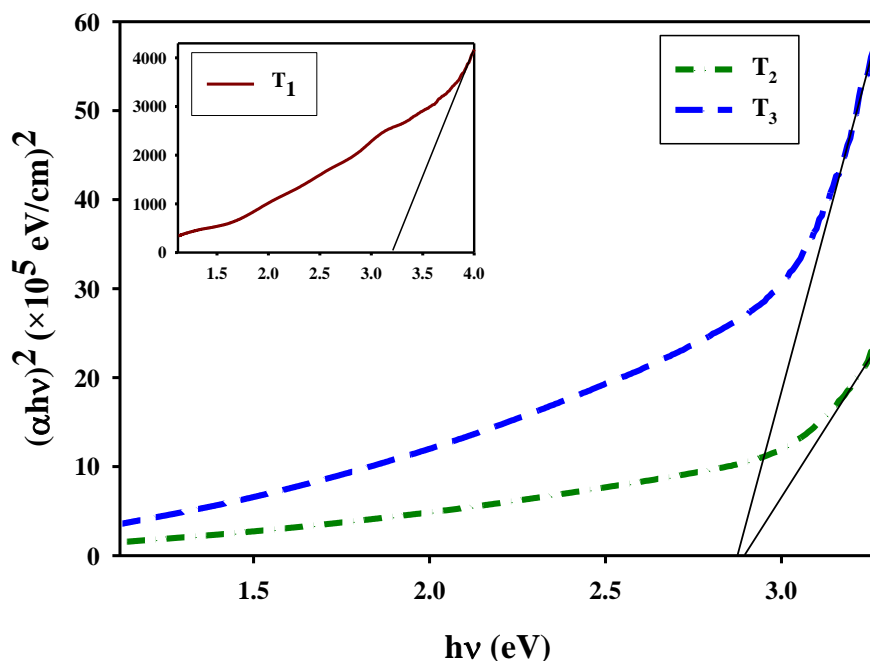
آستانه جذب نمونه T_1 در حدود 360 nm است در حالی که برای نمونه‌های T_2 و T_3 در حدود 430 nm می‌باشد. بنابراین برای نمونه‌های T_2 و T_3 لبه جذب انتقال قرمز پیدا کرده است، که ممکن است به دلیل افزایش اندازه بلورک مربوط به نتایج XRD باشد [۵۰]. همچنین قله‌های مشاهده شده در نمودار جذب نمونه T_1 می‌تواند به دلیل انتقال الکترون از نوار Mo-O در هشت وجهی MoO_6^{6-} باشد [۵۱].

ضخامت نمونه‌های T_1 ، T_2 و T_3 با استفاده از نرم‌افزار پوما به ترتیب در حدود 325 ، 434 و 280 nm بدست آمد. ضریب جذب نمونه‌ها با استفاده از رابطه (۳-۶) محاسبه گردید و سپس با استفاده از

رابطه (۳-۸) نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv برای بدست آوردن گاف نواری نمونه‌ها رسم شد.

در شکل ۳-۱۷ نمودار گاف نواری مستقیم نمونه‌ها گزارش شده است. گاف نواری برای نمونه‌ها

به ترتیب ۲/۸۹، ۳/۲۱ و ۲/۸۷ eV بدست آمد.



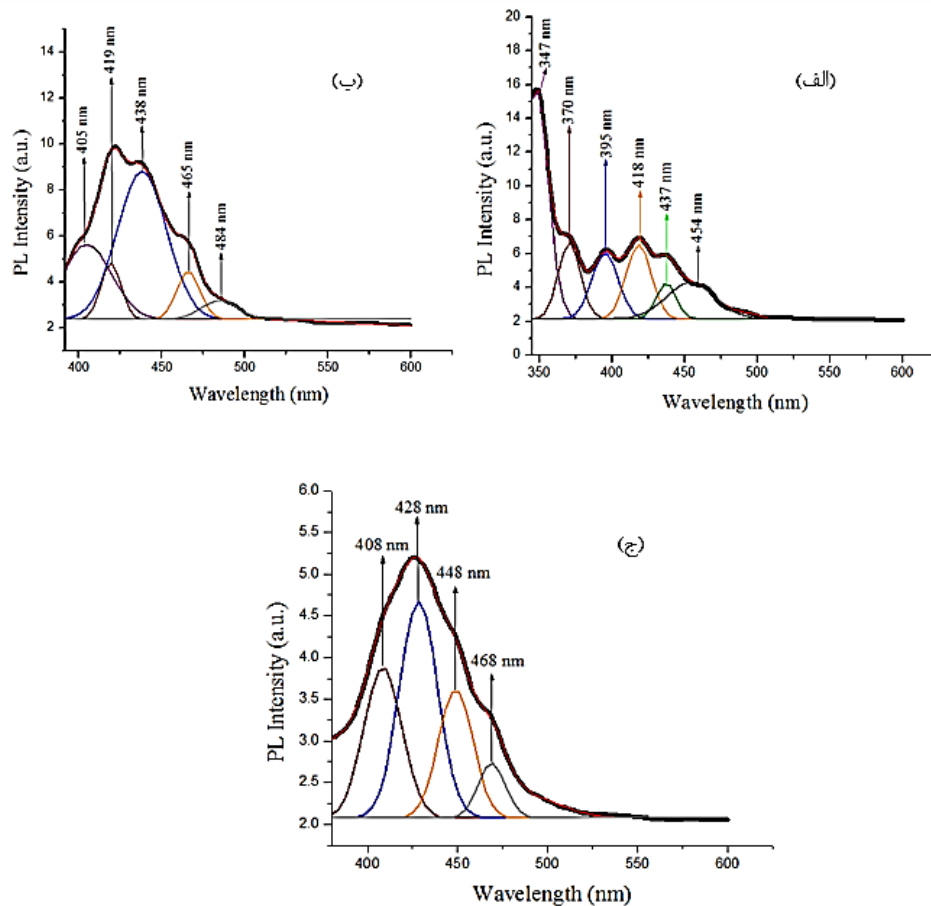
شکل ۳-۱۷: نمودار گاف نواری به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن با دماهای مختلف واکنش:

$$T_3 (125^\circ \text{C}) \text{ و } T_2 (80^\circ \text{C}), T_1 (20^\circ \text{C})$$

با افزایش دما از ۲۰ تا ۱۲۵ °C گاف نواری کاهش یافته است. کاهش گاف انرژی می‌تواند به دلیل تشکیل تهی‌جاها یا اکسیژن در دماهای بالاتر در لایه‌ها باشد، که می‌تواند الکترون بگیرد، در نتیجه تهی‌جاها یا اکسیژن اشغال شده به عنوان مراکز دهنده عمل می‌کنند. این مراکز در گاف ممنوعه هستند و یک نوار دهنده باریک در زیر نوار رسانش تشکیل می‌دهند [۳۴]. همچنین در نمونه‌های ما با افزایش اندازه بلورک گاف انرژی کاهش یافته است. بر طبق تئوری محدودیت کوانتومی انرژی گاف نواری در نیمرسانا با کاهش اندازه ذره افزایش می‌یابد [۴۸]. بنابراین این تغییر در اندازه

گاف نواری می‌تواند به علت افزایش اندازه بلورک و کاهش محدودیت کوانتومی باشد.

طیف PL همراه برازش گوسی در دمای اتاق از لایه‌های نازک MoO_3 سنتز شده در سه دمای واکنش ۲۰، ۸۰ و 125°C در شکل ۳-۱۸ نشان داده شده است. قله‌های مشاهده شده در طیف PL در دو ناحیه UV و مرئی قرار دارند. همانطور که در بخش ۴-۲-۴ در قسمت PL گفته شد، قله‌ها در ناحیه UV را می‌توان به گسیل لبه نواری و قله‌ها در ناحیه مرئی را می‌توان به گذارها از مراکز اپتیکی برانگیخته در ترازهای عمقی نسبت داد.



شکل ۳-۱۸: طیف PL همراه با برازش گوسی مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن تهیه شده به روش هیدروترمال

با دماهای مختلف واکنش (الف): $T_1 (20^\circ\text{C})$ ، (ب): $T_2 (80^\circ\text{C})$ و (ج): $T_3 (125^\circ\text{C})$

۳-۵ بررسی اثر pH لایه‌های نازک MoO_3 به روش هیدروترمال (با استفاده

از زیرلایه SMP2.0)

۳-۵-۱ تهیه محلول اولیه

برای تهیه لایه‌های نازک اکسید مولیبدن، از پودر آمونیوم هپتامولیبیدات تتراهیدرات $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ به عنوان ماده اولیه و از آب سه بار تقطیر و اسید نیتریک ۲ مولار (HNO_3) به عنوان حلال استفاده شد. روش سنتز اجرا شده بر مبنای پژوهش پی جیتاپورن و همکاران می‌باشد [۲۳]. سپس محلول تهیه شده به محفظه شیشه‌ای و سربسته منتقل شده و زیرلایه توسط نگهدارنده تفلونی داخل آن قرار داده شد. در نهایت محفظه در کوره با دمای 125°C قرار داده شد و دو نمونه با pHهای مختلف محلول اولیه (۲/۱۳ و ۱/۴۶) آماده گردید که به ترتیب به نام‌های H_1 و H_2 نامگذاری شد.

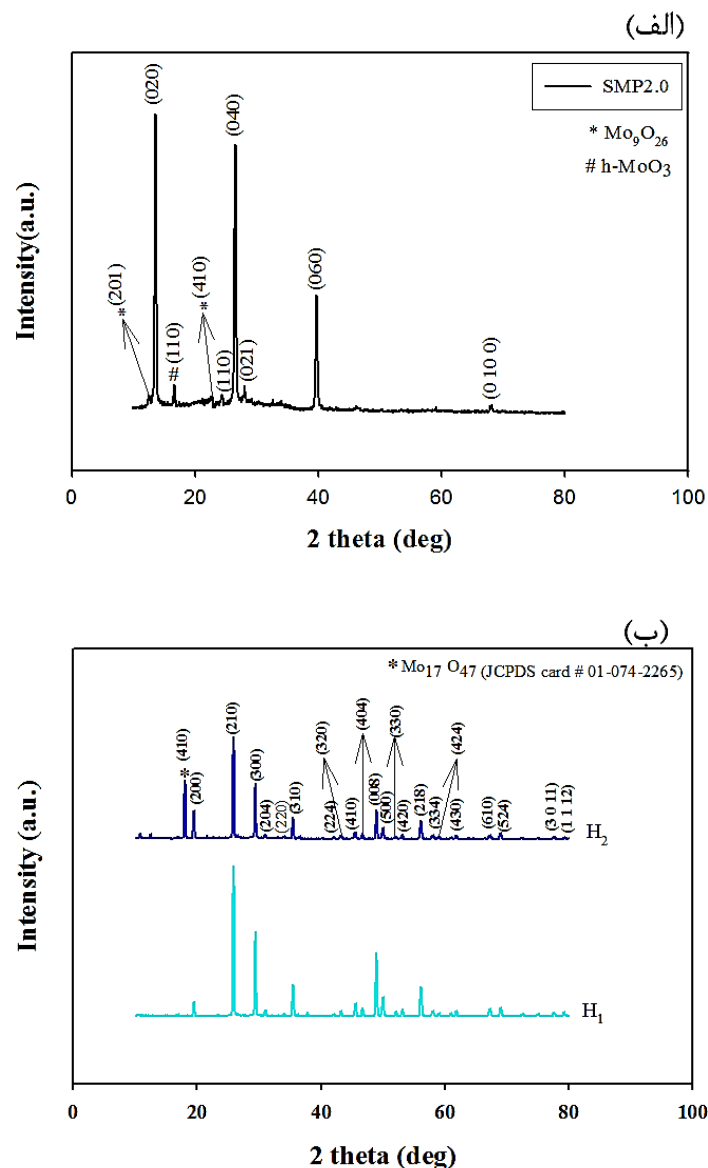
در هر دو نمونه پارامترهای زیر ثابت در نظر گرفته شد:

۱. دمای محلول 125°C
۲. حجم محلول ۲۵ mL
۳. زیر لایه استفاده شده: نمونه تهیه شده به روش اسپری پارولیزیز با فشار گاز حامل ۲ bar

۳-۵-۲ بررسی ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها

الگوی پراش پرتو X (XRD) لایه بذری اکسید مولیبدن لایه‌نشانی شده به روش اسپری پایرولیزیز (نمونه SMP 2.0) در شکل ۳-۱۹ (الف) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود لایه نازک اکسید مولیبدن بذری لایه‌نشانی شده به روش اسپری پایرولیزیز در فاز ترمودینامیکی $\alpha\text{-MoO}_3$ و در ساختار بلوری راست گوشه رشد یافته اند (JCPDS Card).

No.005-0508 رشد لایه‌های نازک در راستاهای ترجیحی (۰۲۰)، (۰۴۰) و (۰۶۰) می‌باشد. قله‌های کوچک دیگری در الگوی XRD مشاهده شد که می‌تواند مربوط به وجود نوع دیگری از اکسید مولیبدن (Mo_9O_{26}) (JCPDS Card # 01-077-0046) و فاز شش‌گوشی MoO_3 (h-MoO_3) (JCPDS Card # 00-021-0569) باشد. با این حال همانطور که مشاهده می‌شود شدت قله‌های مربوط به $\alpha\text{-MoO}_3$ قویتر می‌باشد.



شکل ۳-۱۹: (الف): الگوی پراش پرتو x (XRD) مربوط به لایه نازک بذری اکسید مولیبدن با فشار گاز حامل ۲bar (ب): مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن تهیه شده به روش هیدروترمال در pHهای مختلف محلول اولیه

الگوهای پراش پرتو X (XRD) لایه‌های نازک اکسید مولیبدن لایه‌نشانی شده به روش هیدروترمال در شکل ۳-۱۹ (ب) نشان داده شده است. قله‌های مشخص شده مربوط به ساختار بلوری شش گوشه‌ای و فاز شبه پایدار h-MoO₃ است. ابعاد شبکه $a=10/531$ ، $b=10/531$ و $c=14/876$ آنگستروم و در تطابق با کارت استاندارد (JCPDS Card No. 021-0569) می‌باشد. نمونه‌ها دارای شدت بیشینه در راستاهای (۲۱۰)، (۳۰۰) و (۰۰۸) هستند. قله‌های دیگری در الگوی XRD در نمونه‌ها مشاهده شد که می‌تواند مربوط به وجود نوع دیگری از اکسید مولیبدن (JCPDS (Mo₁₇O₄₇) Card # 01-074-2265) باشد.

اندازه بلورک‌ها در راستای ترجیحی (۲۱۰) با استفاده از رابطه شرر (۲-۳) برای نمونه‌ها با pH مختلف (۲/۱۳ و ۱/۴۶) محاسبه گردید و در جدول ۳-۵ قرار داده شد.

جدول ۳-۵: اندازه بلورک، کرنش و چگالی دررفتگی لایه‌های نازک MoO₃ لایه‌نشانی شده به

روش هیدروترمال در pHهای مختلف محلول اولیه

نمونه	D (nm)	$\epsilon (10^{-3})$	$\delta(10^{-4}) (nm)^{-2}$
H ₁	۴۱/۷۱	۵/۷۴	۳/۷۱
H ₂	۴۰/۶۰	۶/۰۶	۳/۸۱

همانطور که مشاهده می‌شود با کاهش pH محلول اندازک بلورک از ۴۱/۷۱ به ۴۰/۶۰ تغییر کرد. کاهش اندازه بلورک بلورک همانگونه که در بخش ۲-۲-۴ توضیح داده شد می‌تواند مربوط به افزایش کرنش باشد [۴۴]. وجود کرنش داخلی می‌تواند باعث تشکیل مراکز نقص شود [۳۱].

فاصله بین صفحات داخلی با استفاده از معادله براگ (۲-۱) برای نمونه‌های سنتز شده برای

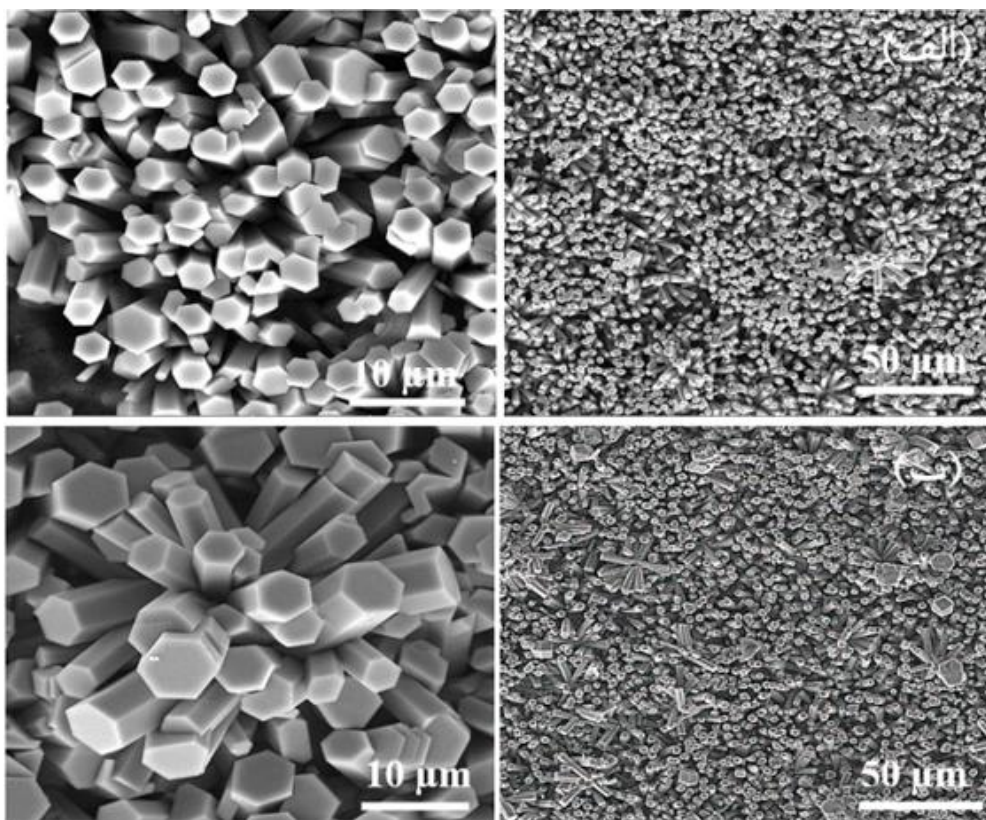
قله‌های (۳۰۰) و (۰۰۸) محاسبه گردید و سپس ثابت‌های شبکه با استفاده از رابطه (۲-۲) برای فاز شش‌گوشی محاسبه گردید و در جدول (۳-۶) قرار داده شد. ثابت‌های شبکه بدست آمده در توافق با کارت استاندارد (JCPDS Card No. 021-0569) می‌باشند.

جدول ۳-۶: پارامترهای شبکه a و c برای نمونه H₁ و H₂

ثابت‌های شبکه	a (Å)	c (Å)
H ₁	۱۰/۵۲	۱۴/۸۸
H ₂	۱۰/۵۲	۱۴/۸۷

۳-۵-۳ ریخت شناسی سطح

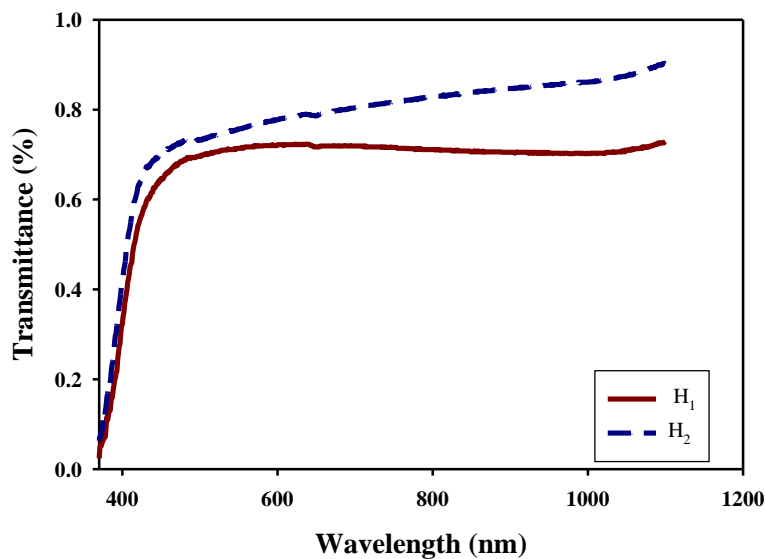
شکل ۳-۲۰ تصویر FESEM از لایه‌های نازک MoO₃ آماده شده در pHهای مختلف محلول (۲/۱۳ و ۱/۴۶) به روش هیدروترمال را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، میکرومیله‌های شش‌گوشی در نمونه‌ها تشکیل شده است. همچنین توده‌هایی از میله‌های درشت به شکل گل نیز در نمونه‌ها مشاهده می‌شود. برای نمونه H₁ قطر میکرومیله‌ها ۳ μm می‌باشند و برای نمونه H₂ نیز قطر میکرومیله‌ها ۶ μm می‌باشد. در نتیجه طول میکرومیله‌ها افزایش یافته است. تشکیل میکرومیله‌های شش‌گوشی و توده‌های به شکل گل اکسید مولیبدن توسط دیگران نیز گزارش شده است [۲۳].



شکل ۳-۲: تصاویر FESEM با مقیاس ۵۰ و ۱۰ μm نمونه‌های (الف): H₁ (pH=۲ / ۱۳) ، (ب): H₂ (pH=۱ / ۴۶)

۳-۵-۴ بررسی ویژگی‌های نوری نمونه‌ها

طیف عبوری نمونه‌ها حاصل از طیف سنج نوری در بازه طول موجی ۱۱۰۰-۳۰۰ nm در شکل ۳-۲۱ نشان داده شده است. نتایج به دست آمده بیانگر این است که با کاهش pH محلول از ۲/۱۳ به ۱/۴۶، در ناحیه مرئی میزان عبور افزایش یافته و نمونه‌ها شفاف‌تر شده‌اند. درصد عبوردهی نمونه H₁ و H₂ در طول موج ۵۵۰ nm به ترتیب حدود ۰/۷۱ و ۰/۷۶ می‌باشد. این افزایش در عبور اپتیکی ممکن است به دلیل بودن زبری سطح نمونه H₂ باشد [۴۳].



شکل ۳-۲۱: نمودار درصد عبوردهی بر حسب طول موج مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن تهیه شده

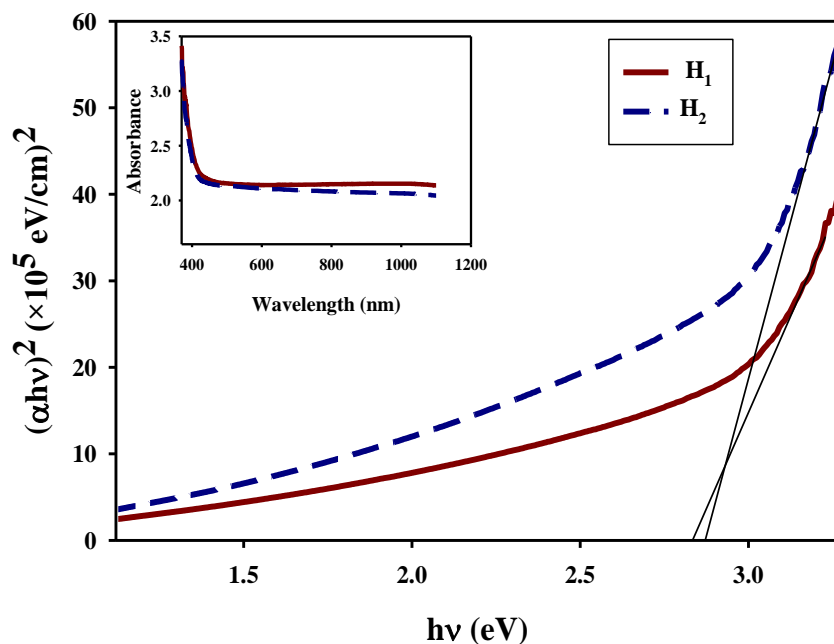
به روش هیدروترمال در pHهای مختلف محلول اولیه: H_1 (pH=۲/۱۳) و H_2 (pH=۱/۴۶)

نمودار جذب بر حسب طول موج نیز برای نمونه‌ها در تصویر داخلی ضمیمه در شکل ۳-۲۲ رسم شده است. همانطور که مشاهده می‌شود نمونه‌ها از جذب بالایی در ناحیه فرابنفش برخوردارند و جذب نمونه‌ها در طول موج‌های بالاتر کاهش می‌یابد و میزان جذب با کاهش pH کاهش یافته است.

ضخامت نمونه‌های H_1 و H_2 با استفاده از نرم‌افزار پوما به ترتیب در حدود ۳۵۳ و ۲۸۰ nm بدست آمد. ضریب جذب نمونه‌ها با استفاده از رابطه (۲-۶) محاسبه گردید و سپس با استفاده از رابطه (۲-۸) نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای بدست آوردن گاف نواری نمونه‌ها رسم شد.

شکل ۳-۲۲ گاف نواری را نشان می‌دهد. گاف نواری برای نمونه های H_1 (pH=۲/۱۳) و

H_2 (pH=۱/۴۶) به ترتیب ۲/۸۳ و ۲/۸۷ eV بدست آمد.

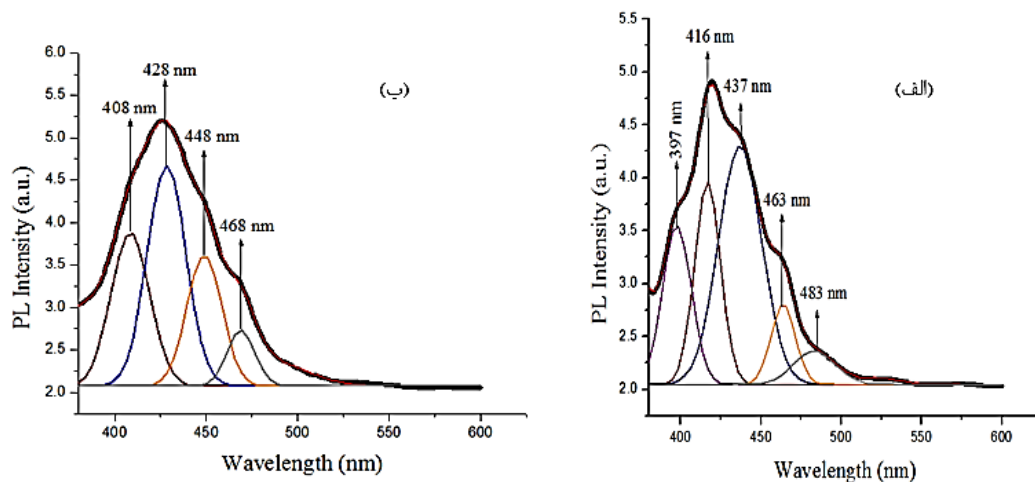


شکل ۳-۲۲: نمودار نمودار ضریب جذب (تصویر ضمیمه شده) و گاف نواری مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن تهیه شده به روش هیدروترمال در pHهای مختلف محلول اولیه: H₁ (pH=۲ / ۱۳) ، H₂ (pH=۱ / ۴۶) (ب).

همانطور که مشاهده می‌شود با کاهش pH محلول گاف انرژی افزایش یافته است. افزایش گاف نواری می‌تواند به دلیل تغییر تراکم تهی‌جاها یا اکسیژن باشد [۳۴]. همچنین در نمونه‌های ما با کاهش اندازه بلورک گاف انرژی افزایش یافته است. بر طبق تئوری محدودیت کوانتومی انرژی گاف نواری در نیمرسانا با کاهش اندازه ذره افزایش می‌یابد [۴۸]. بنابراین این تغییر در اندازه گاف نواری می‌تواند به علت کاهش اندازه بلورک و افزایش محدودیت کوانتومی باشد.

طیف PL همراه برازش گوسی در دمای اتاق از لایه‌های نازک MoO₃ سنتز شده در pHهای مختلف محلول اولیه در شکل ۳-۲۳ نشان داده شده است.

قله‌های مشاهده شده در طیف PL در دو ناحیه UV و مرئی قرار دارند. همانطور که در بخش ۴-۲-۴ در قسمت PL گفته شد، قله‌ها در ناحیه UV را می‌توان به گسیل لبه نواری و قله‌ها در ناحیه مرئی را می‌توان به گذارها از مراکز ایتیکی برانگیخته در ترازهای عمقی نسبت داد.



شکل ۳-۲۳: طیف pL در دمای اتاق موج مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن تهیه شده به روش

هیدروترمال در pH های مختلف محلول اولیه: (الف): H_1 (pH=۲ / ۱۳) ، (ب): H_2 (pH=۱ / ۴۶)

۳-۶ بررسی اثر pH لایه‌های نازک MoO_3 به روش هیدروترمال (با استفاده

از زیرلایه SMP2.5)

۳-۶-۱ تهیه محلول اولیه

برای تهیه لایه‌های نازک اکسید مولیبدن، از پودر آمونیوم هپتامولیبدات تتراهیدرات $((NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O)$ به عنوان ماده اولیه و از آب سه بار تقطیر و اسید نیتریک ۲ مولار (HNO_3) به عنوان حلال استفاده شد. روش سنتز اجرا شده بر مبنای پژوهش پی جیتاپورن و همکاران می‌باشد [۲۳]. سپس محلول تهیه شده به محفظه شیشه‌ای و سربسته منتقل شده و زیرلایه توسط نگهدارنده تفلونی داخل آن قرار داده شد. در نهایت محفظه در کوره با دمای $125^\circ C$ قرار داده شد و دو نمونه با pH های مختلف محلول اولیه (۲/۱۳ و ۱/۴۶) آماده گردید که به ترتیب به نام‌های H_3 و H_4 نامگذاری شد.

در هر دو نمونه پارامترهای زیر ثابت در نظر گرفته شد:

۴. دمای محلول 125°C

۵. حجم محلول ۲۵ mL

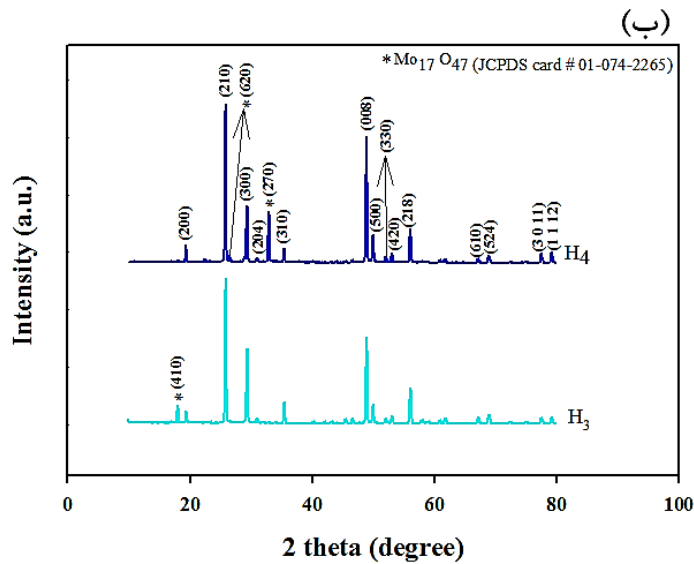
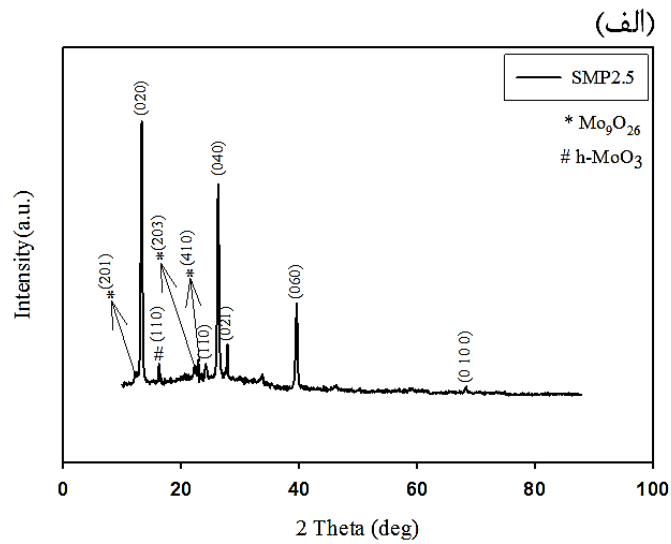
۶. زیر لایه استفاده شده: نمونه تهیه شده به روش اسپری پارولیزیز با فشار گاز حامل ۲/۵ bar

۳-۶-۲ بررسی ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها

الگوی پراش پرتو X (XRD) لایه‌های بذری اکسید مولیبدن لایه‌نشانی شده به روش اسپری پایرولیزیز (نمونه SMP 2.5) در شکل ۳-۲۴ (الف) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود لایه‌های نازک بذری اکسید مولیبدن لایه‌نشانی شده به روش اسپری پایرولیزیز در فاز ترمودینامیکی $\alpha\text{-MoO}_3$ و در ساختار بلوری راست‌گوشه مطابق با کارت استاندارد (JCPDS Card No.005-0508) رشد یافته‌اند. رشد لایه‌های نازک در راستاهای ترجیحی (۰۲۰)، (۰۴۰) و (۰۶۰) می‌باشد. قله‌های کوچک دیگری در الگوی XRD مشاهده شد که می‌تواند مربوط به وجود نوع دیگری از اکسید مولیبدن (Mo_9O_{26}) (JCPDS Card # 01-077-0046) و فاز هگزاگونال MoO_3 (h-MoO_3) (JCPDS Card # 00-021-0569) باشد. با این حال همانطور که مشاهده می‌شود شدت قله‌های مربوط به $\alpha\text{-MoO}_3$ قویتر می‌باشد.

الگوهای پراش پرتو X (XRD) لایه‌های نازک اکسید مولیبدن لایه‌نشانی شده به روش هیدروترمال در شکل ۳-۲۴ (ب) نشان داده شده است. قله‌های مشخص شده مربوط به ساختار بلوری شش‌گوشی و فاز شبه پایدار h-MoO_3 است. ابعاد شبکه $a=10/531$ ، $b=10/531$ و $c=14/876$ آنگستروم و در تطابق با کارت استاندارد (JCPDS Card No. 021-0569) می‌باشد. نمونه‌ها دارای شدت بیشینه در راستاهای (۲۱۰)، (۳۰۰) و (۰۰۸) هستند. مشاهده می‌شود با کاهش pH محلول شدت قله‌ها در راستای (۲۱۰) و (۰۰۸) افزایش و در راستای (۳۰۰) کاهش می‌یابد. قله‌های دیگری

در الگوی XRD در نمونه‌ها مشاهده شد که می‌تواند مربوط به وجود نوع دیگری از اکسید مولیبدن ($\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$) (JCPDS Card # 01-074-2265) باشد.



شکل ۳-۲۴: (الف): الگوی پراش پرتو X (XRD) مربوط به لایه نازک بذری اکسید مولیبدن با فشار گاز حامل ۲/۵bar
(ب): مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن تهیه شده به روش هیدروترمال در pHهای مختلف محلول اولیه

اندازه بلورکها در راستای ترجیحی (۲۱۰) با استفاده از رابطه شرر (۲-۳) برای نمونه‌ها با pHهای مختلف (۲/۱۳ و ۱/۴۶) محاسبه گردید و در جدول ۳-۷ قرار داده شد. همانطور که مشاهده می‌شود با کاهش pH محلول اندازک بلورک از ۴۱/۶۹ به ۴۴/۴۷ تغییر کرد. افزایش اندازه بلورک بلورک همانگونه که در بخش ۲-۲-۴ توضیح داده شد می‌تواند مربوط به کاهش کرنش باشد [۴۴]. وجود کرنش داخلی می‌تواند باعث تشکیل مراکز نقص شود [۳۱].

جدول ۳-۷: اندازه بلورک، کرنش و چگالی دررفتگی لایه‌های نازک MoO_3 لایه نشانی شده به

روش هیدروترمال در pHهای مختلف محلول اولیه

نمونه	D(nm)	$\varepsilon (10^{-3})$	$\delta (10^{-4}) (\text{nm})^2$
H ₃	۴۱/۶۹	۲/۵۸	۹/۹۵
H ₄	۴۴/۴۷	۲/۴۵	۸/۹۷

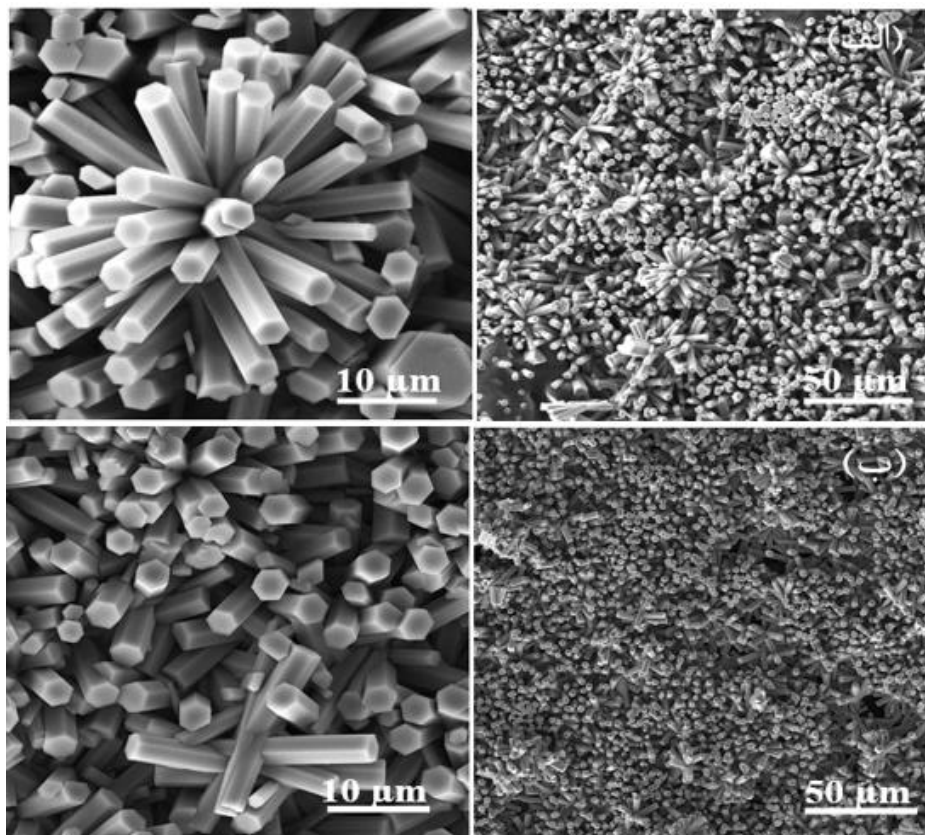
فاصله بین صفحات داخلی با استفاده از معادله براگ (۲-۱) برای نمونه‌های سنتز شده برای قله‌های (۳۰۰) و (۰۰۸) محاسبه گردید و سپس ثابت‌های شبکه با استفاده از رابطه (۲-۲) برای فاز شش‌گوشی محاسبه گردید و در جدول (۳-۸) قرار داده شد. ثابت‌های شبکه بدست آمده در توافق با کارت استاندارد (JCPDS Card No. 021-0569) می‌باشند.

جدول ۳-۸: ثابت‌های شبکه a، b و c برای نمونه H₃ و H₄

ثابت‌های شبکه	a (Å)	c (Å)
H ₃	۱۰/۵۲	۱۴/۸۸
H ₄	۱۰/۵۳	۱۴/۸۸

۳-۶-۳ ریخت شناسی سطح

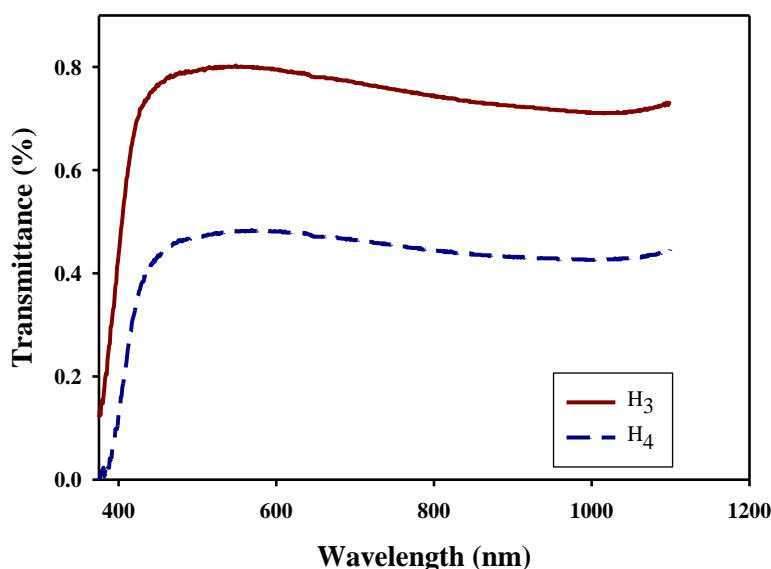
شکل ۳-۲۵ تصویر FESEM از لایه‌های نازک MoO_3 آماده شده در pHهای مختلف محلول ($2/13$ و $1/46$) به روش هیدروترمال را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، میکرومیله‌های شش‌گوشی در نمونه‌ها تشکیل شده است. همچنین توده‌هایی از میله‌های درشت به شکل گل نیز در نمونه‌ها مشاهده می‌شود. برای نمونه H_3 ابعاد این میکرومیله‌ها به ترتیب دارای طول و قطر $12 \mu\text{m}$ و $3 \mu\text{m}$ می‌باشند و برای نمونه H_4 نیز طول و قطر میکرومیله‌ها به ترتیب $8 \mu\text{m}$ و $3 \mu\text{m}$ می‌باشد. در نتیجه طول میکرومیله‌ها کاهش یافته است. تشکیل میکرومیله‌های شش‌گوشی و توده‌های به شکل گل اکسید مولیبدن توسط دیگران نیز گزارش شده است [۲۳].



شکل ۳-۲۵: تصاویر FESEM با مقیاس $50 \mu\text{m}$ و $10 \mu\text{m}$ نمونه‌های (الف): H_3 (pH=2/13) ، (ب): H_4 (pH=1/46)

۳-۶-۴ بررسی ویژگی‌های نوری نمونه‌ها

طیف عبوری نمونه‌ها حاصل از طیف سنج نوری در بازه طول موجی ۳۰۰-۱۱۰۰ nm در شکل ۳-۲۶ نشان داده شده است. نتایج به دست آمده بیانگر این است که با کاهش pH محلول از ۲/۱۳ به ۱/۴۶، در ناحیه مرئی میزان عبور کاهش یافته و درصد عبوردهی نمونه H₃ و H₄ در طول موج ۵۵۰ nm به ترتیب حدود ۰/۸۰ و ۰/۴۸٪ می‌باشد این کاهش در عبور اپتیکی ممکن است به دلیل زبری زیاد سطح لایه باشد [۴۳].



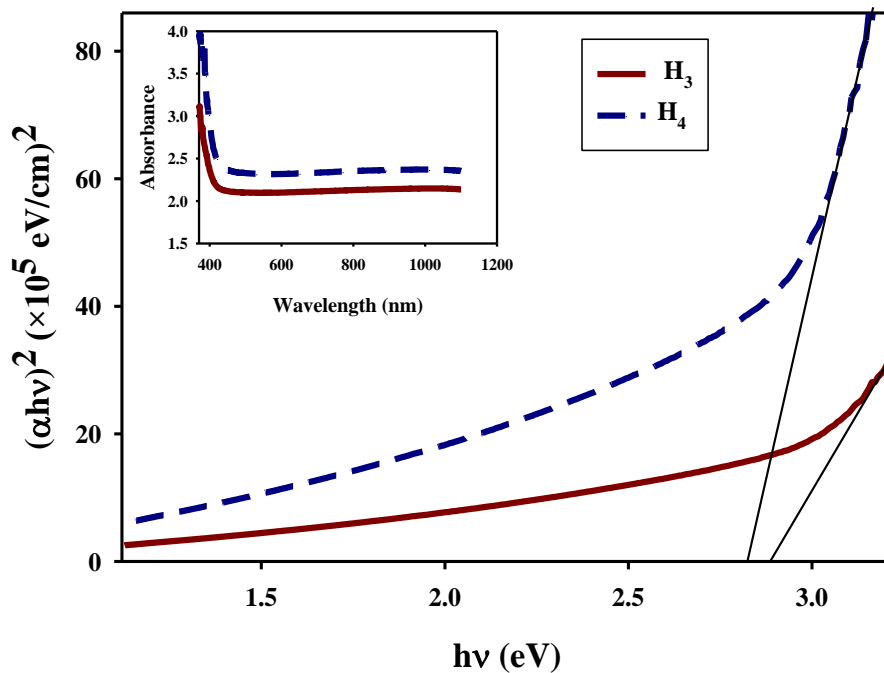
شکل ۳-۲۶: نمودار درصد عبوردهی بر حسب طول موج مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن تهیه شده

به روش هیدروترمال در pHهای مختلف محلول اولیه: H₃ (pH=۲ / ۱۳) و H₄ (pH=۱ / ۴۶)

نمودار جذب بر حسب طول موج نیز برای نمونه‌ها در تصویر داخلی ضمیمه در شکل ۳-۲۷ رسم شده است. همانطور که مشاهده می‌شود نمونه‌ها از جذب بالایی در ناحیه فرابنفش برخوردارند و جذب نمونه‌ها در طول موج‌های بالاتر کاهش می‌یابد و میزان جذب با کاهش pH افزایش یافته است.

ضخامت نمونه‌های H_3 و H_4 با استفاده از نرم‌افزار پوما به ترتیب در حدود ۳۴۹ nm و ۲۵۰ nm بدست آمد. ضریب جذب نمونه‌ها با استفاده از رابطه (۲-۶) محاسبه گردید و سپس با استفاده از رابطه (۲-۸) نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای بدست آوردن گاف نواری نمونه‌ها رسم شد.

شکل ۳-۲۷ گاف نواری را نشان می‌دهد. گاف نواری برای نمونه‌های H_3 (pH=۲/۱۳) و H_4 (pH=۱/۴۶) به ترتیب ۲/۸۸ eV و ۲/۸۲ eV بدست آمد. همانطور که مشاهده می‌شود با کاهش pH محلول گاف انرژی کاهش یافته است.



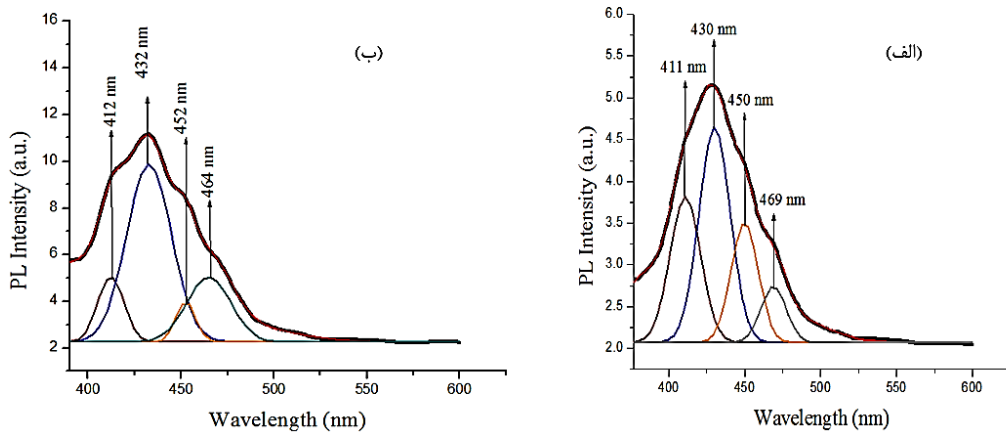
شکل ۳-۲۷: نمودار نمودار ضریب جذب (تصویر ضمیمه شده) و گاف نواری مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن تهیه شده به روش هیدروترمال در pHهای مختلف محلول اولیه: H_3 (pH=۲/۱۳) و H_4 (pH=۱/۴۶)

کاهش گاف انرژی می‌تواند به دلیل تشکیل تهی‌جا‌های اکسیژن باشد، که می‌توانند الکترون بگیرند، در نتیجه تهی‌جا‌های اکسیژن اشغال شده به عنوان مراکز دهنده عمل می‌کنند. این مراکز در

گاف ممنوعه هستند و یک نوار دهنده باریک در زیر نوار رسانش تشکیل می‌دهند [۳۴]. همچنین در نمونه‌های ما با افزایش اندازه بلورک گاف انرژی کاهش یافته است. بر طبق تئوری محدودیت کوانتومی انرژی گاف نواری در نیم‌رسانا با کاهش اندازه ذره افزایش می‌یابد [۴۸]. بنابراین این تغییر در اندازه گاف نواری می‌تواند به علت افزایش اندازه بلورک و کاهش محدودیت کوانتومی باشد.

طیف PL همراه برازش گوسی در دمای اتاق از لایه‌های نازک MoO_3 سنتز شده در pHهای مختلف محلول اولیه در شکل ۳-۲۸ نشان داده شده است.

قله‌های مشاهده شده در طیف PL در ناحیه UV قرار دارند. همانطور که در بخش ۴-۲-۴ در قسمت PL گفته شد، قله‌ها در ناحیه UV را می‌توان به گسیل لبه نواری نسبت داد. انتقال قرمز مشاهده شده در نمونه H_4 می‌تواند به دلیل کاهش گاف انرژی و اثر محدودیت کوانتومی باشد [۴۸].



شکل ۳-۲۸: طیف PL در دمای اتاق موج مربوط به لایه‌های نازک اکسید مولیبدن تهیه شده به روش

هیدروترمال در pHهای مختلف محلول اولیه: (الف): H_3 (pH=۲ / ۱۳) ، (ب): H_4 (pH=۱ / ۴۶)

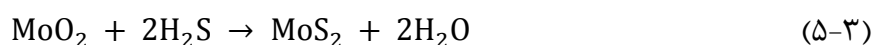
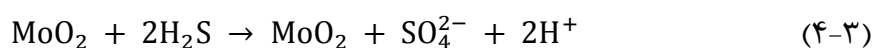
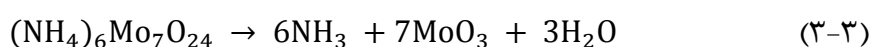
۷-۳ بررسی اثر زمان هیدروترمال در نانوگل های MoS_2 سنتز شده به

روش هیدروترمال

۱-۷-۳ تهیه محلول اولیه

برای تهیه محلول اولیه از پودر آمونیوم هپتتا مولیبدات $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و تیواوره $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})$ به عنوان ماده اولیه و از آب سه بار تقطیر به عنوان حلال استفاده شد. سپس محلول تهیه شده به یک اتوکلاو با ظرفیت ۵۰ mL منتقل شده و در دمای 220°C و برای ۲، ۴، ۸، ۱۲ و ۲۴ ساعت نگهداری شد و پس از آن پودر سیاه حاصل شده توسط سانتریفیوژ جمع‌آوری و چندین بار با آب سه بار تقطیر و اتانول شسته شد و سپس در دمای 60°C و به مدت ۲۴ ساعت در آون خشک شد. روش سنتز شده در این بخش بر مبنای پژوهش ژانگ و همکاران می‌باشد [۵۲]. پنج نمونه با زمان‌های مختلف سنتز (۲، ۴، ۸، ۱۲ و ۲۴ h) آماده گردید که به ترتیب به نام‌های M_1 ، M_2 ، M_3 ، M_4 و M_5 نامگذاری شد.

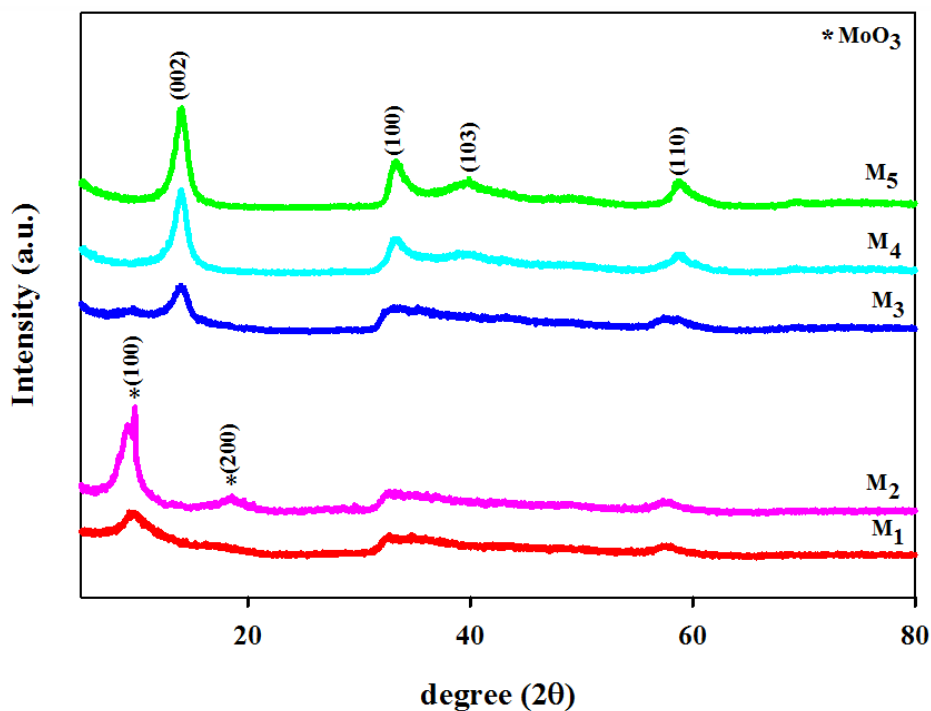
فرآیند کلی واکنش و تشکیل MoS_2 با واکنش‌های زیر داده شده است [۵۲]:



۲-۷-۳ بررسی ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها

الگوهای پراش پرتو X (XRD) نمونه‌های تهیه شده به روش هیدروترمال در شکل ۲۹-۳ نشان

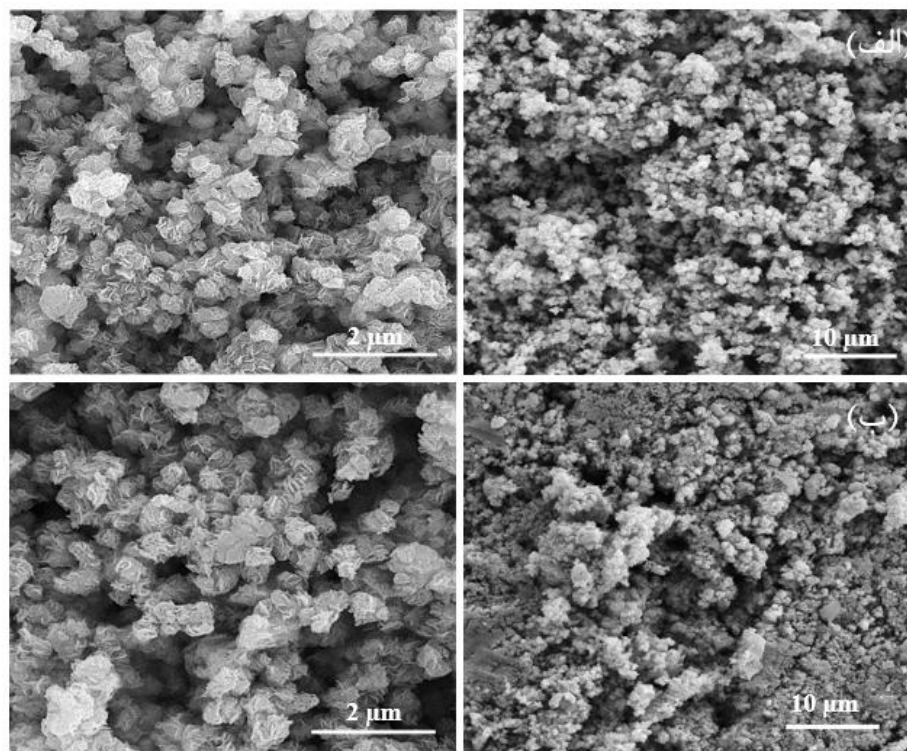
داده شده است. قله‌های مشخص شده مربوط به ساختار بلوری شش گوشه MoS_2 است. ابعاد شبکه $a=3/161$ ، $b=3/161$ و $c=12/298$ آنگستروم و در تطابق با کارت استاندارد (JCPDS Card No.037-1492) می‌باشد. قله‌های دیگری در الگوی XRD نمونه‌های M_1 و M_2 مشاهده شد که مربوط به ساختار بلوری شش گوشه و فاز شبه پایدار $h\text{-MoO}_3$ است. ابعاد شبکه $a=10/531$ ، $b=10/531$ و $c=14/876$ آنگستروم و در تطابق با کارت استاندارد (JCPDS Card No. 021-0569) می‌باشد. با افزایش زمان تبلور قله تیز (002) در الگوهای XRD نمونه‌های M_3 ، M_4 و M_5 ظاهر شد که نشان می‌دهد MoS_2 با تبلور بالا هستند. در نتیجه افزایش زمان تبلور، با افزایش بلورینگی و ناپدید شدن قله‌های مربوط به $h\text{-MoO}_3$ همراه است.



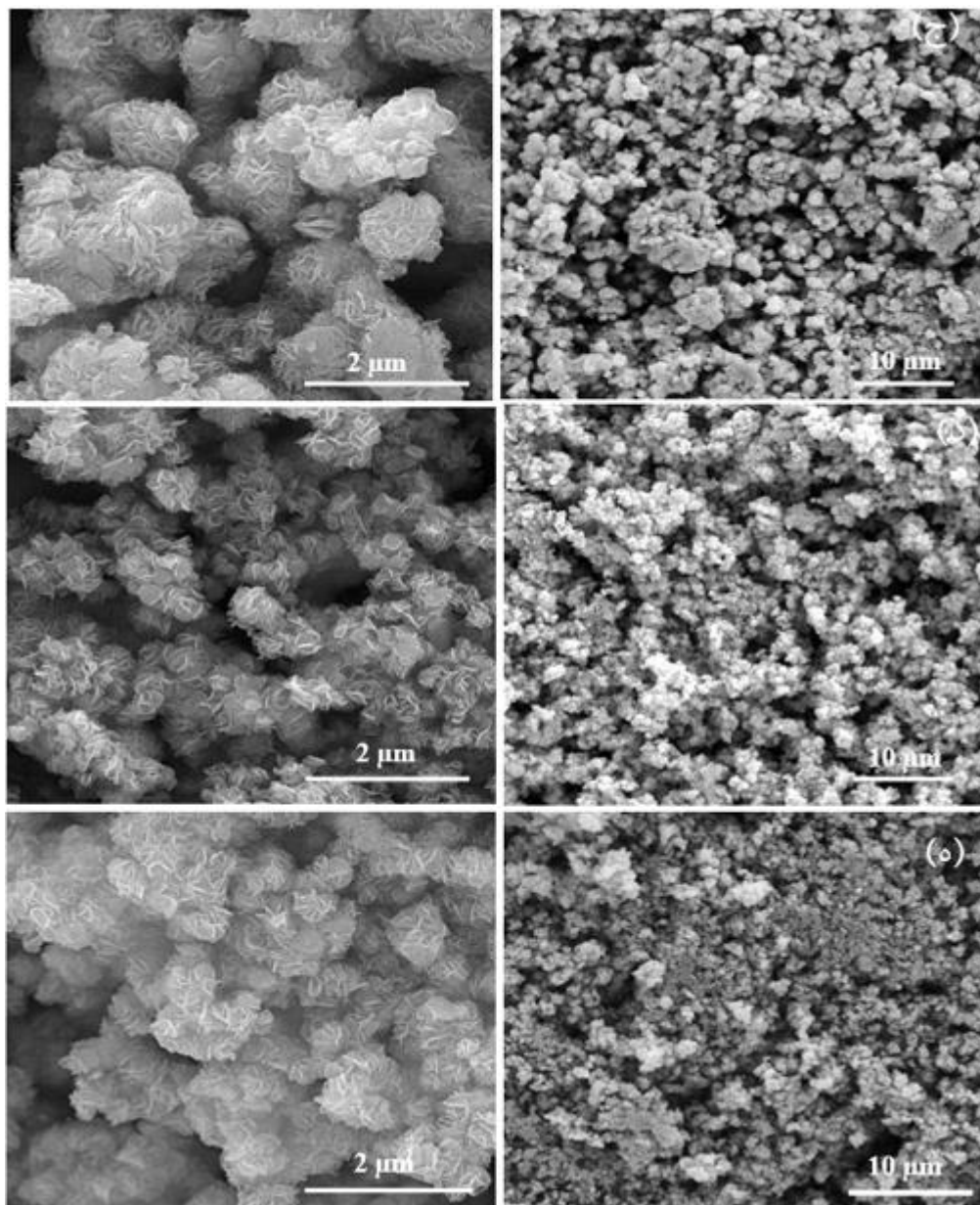
شکل ۳-۲۹: الگوی پراش پرتو X مربوط به نمونه‌های MoS_2 سنتز شده در زمان‌های واکنش مختلف ۲، ۴، ۸، ۱۲ و ۲۴ ساعت به ترتیب با نام‌های M_1 ، M_2 ، M_3 ، M_4 و M_5

۳-۷-۳ ریخت‌شناسی سطح

همانطور که در شکل ۳-۳۰ و ۳-۳۱ مشاهده می‌شود محصولات شامل نانوگل‌هایی هستند که از نانوصفحاتی با ضخامت حدود ۲۰-۴۰ nm تشکیل شده‌اند [۵۲]. با افزایش زمان واکنش اندازه نانو گل‌های MoS₂ افزایش پیدا کرده است و سپس برای زمان‌های ۱۲ و ۲۴ ساعت کاهش می‌یابد.



شکل ۳-۳۰: تصاویر SEM با مقیاس‌های به ترتیب ۱۰ μm و ۵۰۰ nm مربوط به نمونه‌های MoS₂ سنتز شده در زمان‌های واکنش مختلف: (الف): ۲ و (ب) ۴ ساعت و به ترتیب با نام‌های M₁ و M₂

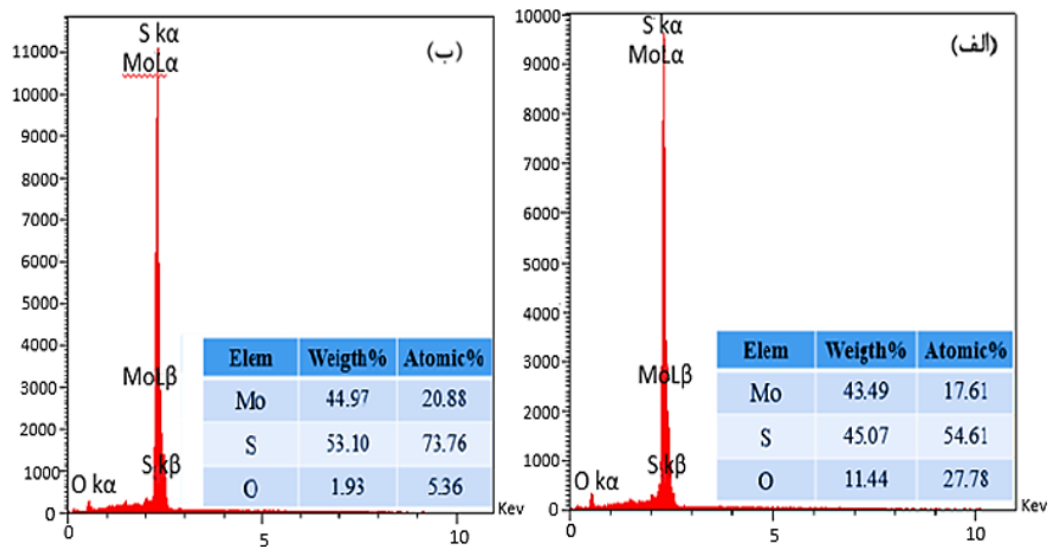


شکل ۳-۳۱: تصاویر SEM با مقیاس‌های به ترتیب $10\ \mu\text{m}$ و $500\ \text{nm}$ مربوط به نمونه‌های MoS_2 سنتز شده در زمان‌های واکنش مختلف: (ج): ۸، (د): ۱۲ و (ه): ۲۴ ساعت و به ترتیب با نام‌های M_3 ، M_4 و M_5

۳-۷-۴ طیف‌سنجی EDX

شکل ۳-۳۲ طیف EDX و درصد اتمی و وزنی مربوط به دو نمونه MoS_2 سنتز شده در زمان واکنش ۲ و ۱۲ h را نشان می‌دهد. حضور عنصر اکسیژن به مولکول‌های آب به دام افتاده و حضور

مقادیر MoO_3 در کره‌های MoS_2 نسبت داده می‌شود [۵۳]. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان واکنش از مقدار اکسیژن کاسته شده است که با نتایج بدست آمده از الگوهای پراش پرتو X مطابقت دارد.

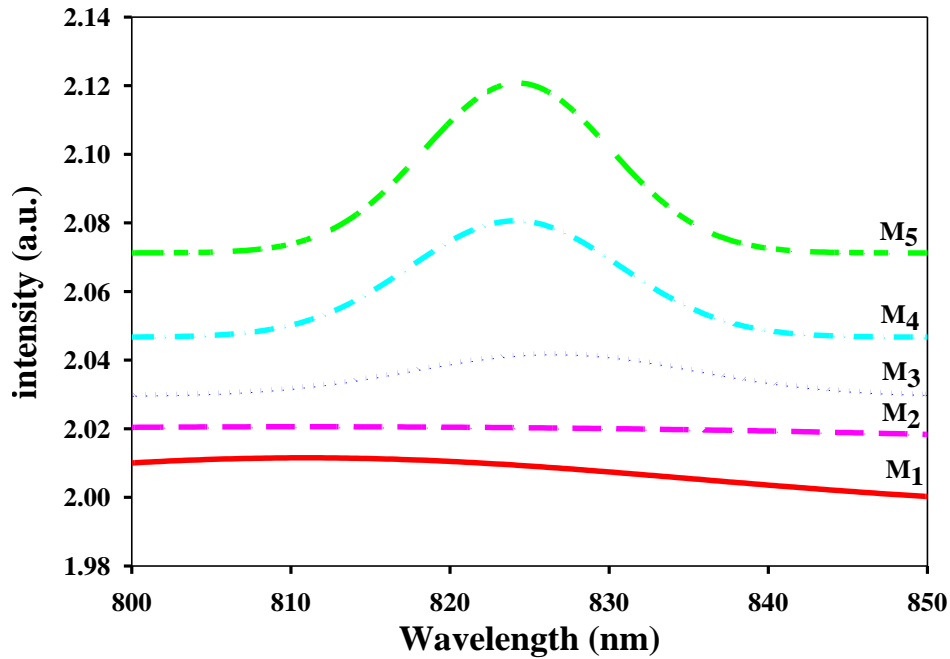


شکل ۳-۳: آنالیز EDX مربوط به نمونه‌های MoS_2 سنتز شده در زمان‌های واکنش الف: M_1 (۲ h) و ب: M_4 (۱۲ h)

۳-۷-۵ بررسی ویژگی‌های نوری نمونه‌ها

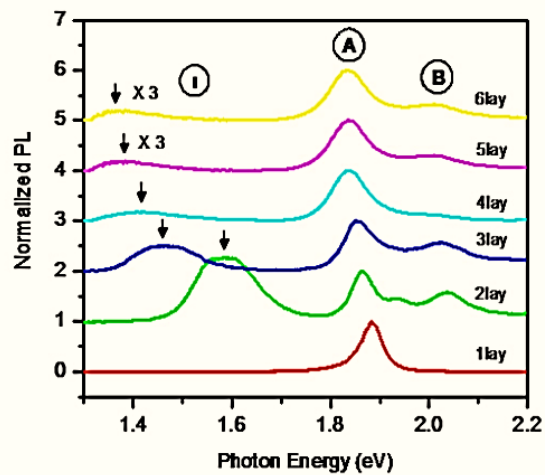
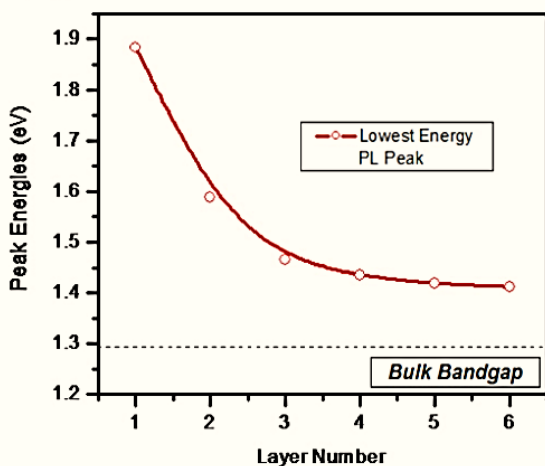
طیف PL (در دمای اتاق) مربوط به نمونه‌های MoS_2 سنتز شده در زمان‌های مختلف واکنش در شکل ۳-۳ نشان داده شده است. ابتدا نمونه‌ها در اتانول مرک دیسپرس شده و سپس از محلول حاصل طیف PL گرفته شد. همانطور که مشاهده می‌شود در دو نمونه M_1 و M_2 هیچ قله گسیلی مشاهده نشد و برای نمونه M_1 یک قله گسیل در انرژی در حدود $1/4 \text{ eV}$ و برای دو نمونه دیگر در حدود $1/5 \text{ eV}$ مشاهده شد. مقایسه این نتیجه با کار میک و همکاران (شکل ۳-۳۴) نشان می‌دهد که دو نمونه اول بالک بوده و نمونه M_1 سه لایه و دو نمونه دیگر را می‌توان گفت MoS_2 دو لایه

می‌باشند [۵۴].



شکل ۳-۳۳: طیف PL در دمای اتاق مربوط به نمونه‌های MoS₂ سنتز شده در زمان‌های واکنش مختلف ۲، ۴، ۸،

۱۲ و ۲۴ ساعت به ترتیب با نام‌های M₁، M₂، M₃، M₄ و M₅



شکل ۳-۳۴: طیف PL بر حسب انرژی فوتون و گاف انرژی بر حسب تعداد لایه‌های MoS₂، I برای N=1 و

قله A برای N=2-6 می‌باشد [۵۴].

۳-۸ بررسی ویژگی‌های حسگری گازی لایه‌های MoO_3 تهیه شده به روش

اسپری پایرولیزیز

در این بخش به بررسی ویژگی‌های حسگری گازی لایه‌های اکسید مولیبدن تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز در فشارهای مختلف گاز حامل (۱/۸، ۲ و ۲/۵ bar) که به ترتیب SMP1.8، SMP2.0 و SMP2.5 نامیده شد، می‌پردازیم. ویژگی‌های حسگری نمونه‌ها، نسبت به غلظت ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ ppm گاز اتانول در سه دمای ۲۰۰، ۲۳۰ و ۲۶۰ °C بررسی خواهد شد. جهت بررسی تکرار پذیری در اندازه‌گیری غلظت ۲۰۰ ppm مجدداً اندازه‌گیری شد. در ادامه به مطالعه تغییر پارامترهای حسگری همچون حساسیت، زمان پاسخ و زمان بازیابی خواهیم پرداخت.

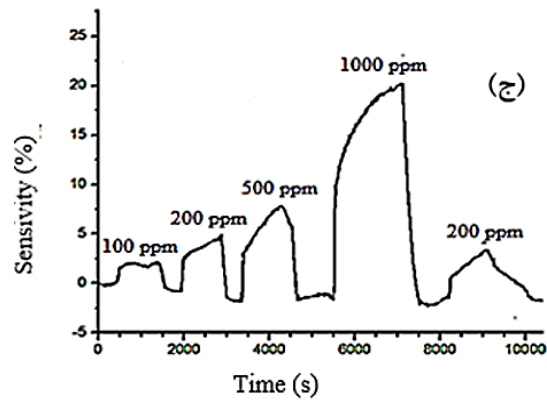
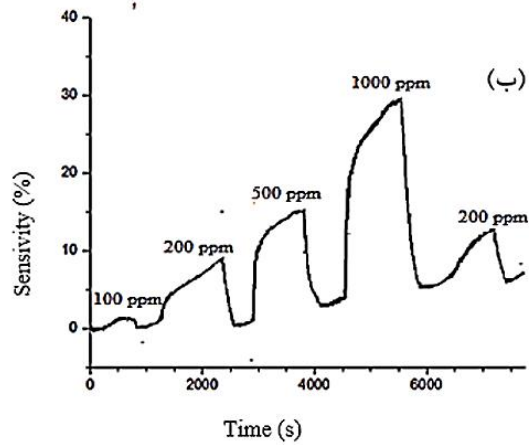
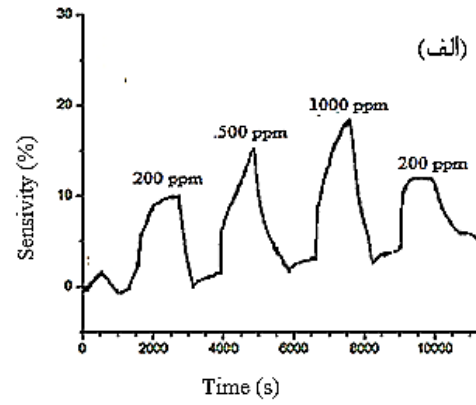
۳-۸-۱ بررسی ویژگی‌های حسگری نمونه SMP1.8 در دماهای حسگری

متفاوت

نمودار حساسیت بر حسب زمان نمونه SMP1.8 برای غلظت‌های ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ ppm در سه دمای حسگری ۲۰۰، ۲۳۰ و ۲۶۰ °C در شکل ۳-۳۵ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود در هر سه دما با افزایش غلظت گاز، حساسیت افزایش می‌یابد.

حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی برای نمونه SMP1.8 در دمای حسگری ۲۰۰، ۲۳۰ و ۲۶۰ °C برای غلظت‌های متفاوت گاز اتانول به ترتیب در جدول (۳-۹)، (۳-۱۰) و (۳-۱۱) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود با در معرض گذاشتن ناحیه سطحی حسگر به گاز اتانول در دمای حسگری °C ۲۰۰، پاسخ گاز به ترتیب از ۱/۸۷٪ به ۲۹/۹۵٪، در دمای حسگری °C ۲۳۰ پاسخ گاز به ترتیب از ۱/۷۸٪ به ۲۳/۷۱٪ و در دمای حسگری °C ۲۶۰ پاسخ گاز به ترتیب از ۲/۴۳٪ به ۲۰/۳۳٪ با

افزایش غلظت گاز از ۱۰۰ ppm تا ۱۰۰۰ ppm افزایش یافته است.



شکل ۳-۳۵: نمودار حساسیت بر حسب زمان برای نمونه SMP1.8 در دماهای حسگری:

(الف) 200°C ، (ب) 230°C و (پ) 260°C

با افزایش غلظت گاز از ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ ppm، به این دلیل که سطح بزرگتری توسط مولکول‌های گاز اتانول جذب شده، پوشش داده می‌شود، واکنش‌های سطحی بر روی سطح لایه افزایش می‌یابد و در نتیجه پاسخ گازی افزایش می‌یابد [۲۴]. زمان پاسخ با افزایش غلظت افزایش می‌یابد و مقدار گاز قابل دسترس بر روی سطح، در فرآیند جذب گاز و زمان پاسخ موثر است. زمان بازیابی بیشتر در غلظت‌های بالا نشان دهنده دفع ضعیف گاز می‌باشد.

جدول ۳-۹: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه SMP1.8 نسبت به غلظت‌های مختلف گاز اتانول در

دمای حسگری °C ۲۰۰

غلظت (ppm)	حساسیت (%)	زمان پاسخ (S)	زمان بازیابی (S)
۱۰۰	۱/۸۷	۲۵۰	۲۹۷
۲۰۰	۹/۱۳	۹۲۳	۴۵۳
۵۰۰	۱۵/۲۷	۲۶۶	۱۰۳۱
۱۰۰۰	۲۹/۹۵	۲۰۵	۷۰۲

جدول ۳-۱۰: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه SMP1.8 نسبت به غلظت‌های مختلف گاز اتانول در

دمای حسگری °C ۲۳۰

غلظت (ppm)	حساسیت (%)	زمان پاسخ (S)	زمان بازیابی (S)
۱۰۰	۱/۷۸	۲۸۹	۱۲۰
۲۰۰	۴/۵۶	۱۴۴	۲۷۷
۵۰۰	۱۱/۳۰	۲۰۴	۳۸۵
۱۰۰۰	۲۳/۷۱	۲۵۳	۴۴۴

جدول ۳-۱۱: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه SMP1.8 نسبت به غلظت‌های مختلف گاز اتانول در

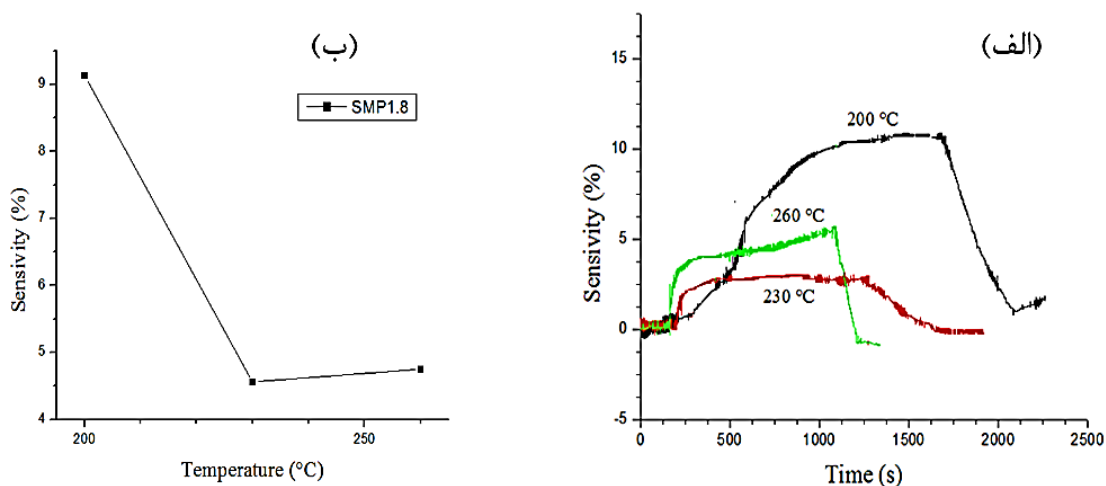
دمای حسگری 260°C

غلظت (ppm)	حساسیت (%)	زمان پاسخ (S)	زمان بازیابی (S)
۱۰۰	۲/۴۳	۲۷۹	۲۳۴
۲۰۰	۴/۷۵	۳۳۹	۲۵۴
۵۰۰	۷/۹۱	۲۱۲	۲۳۵
۱۰۰۰	۲۰/۳۳	۴۰۵	۴۶۹

شکل ۳-۳۶ نمودار حساسیت بر حسب زمان و نمودار حساسیت بر حسب دما نسبت به ppm

200°C اتانول در دماهای مختلف می‌باشد. بیشینه پاسخ حسگر در دمای 200°C رخ می‌دهد. بنابراین

دمای حسگری بهینه برای نمونه SMP1.8، 200°C است.



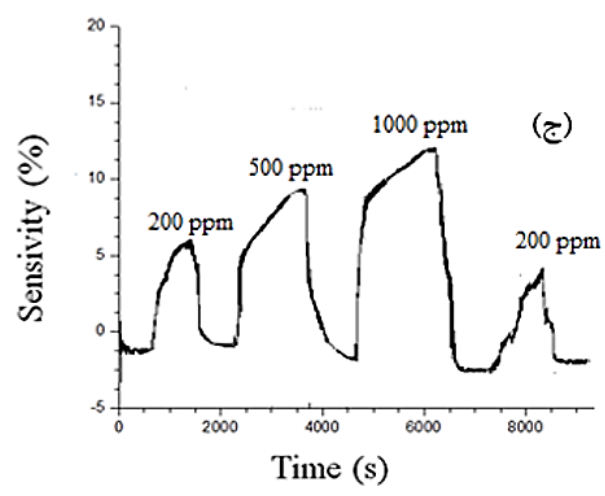
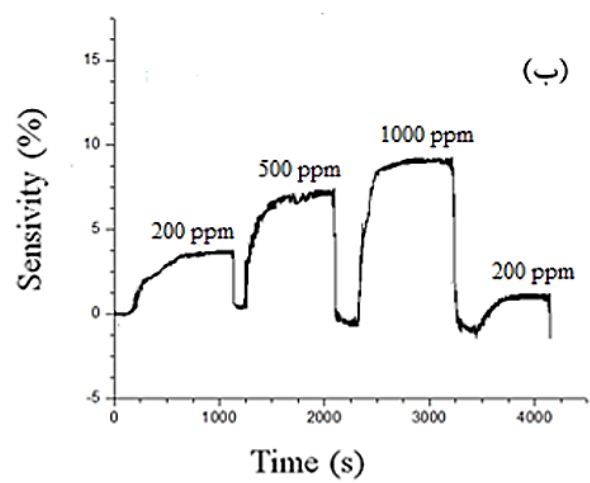
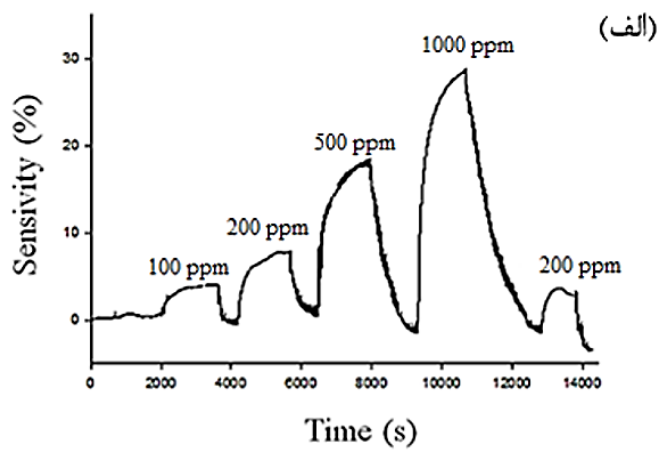
شکل ۳-۳۶: (الف): نمودار حساسیت بر حسب زمان و (ب): نسبت نمودار حساسیت بر حسب دما برای ۲۰۰ ppm اتانول در دماهای مختلف (نمونه SMP1.8)

حساسیت نسبت به گاز اتانول در دمای 230°C نسبت به دمای 200°C کاهش یافته است. در 230°C ، به دلیل اینکه میزان واکنش اکسیژن از پیش جذب شده و گونه‌های گاز جذب شده نسبت به میزان انتشار مولکول‌های گاز بالاتر است، منجر به کاهش پاسخ گاز اتانول و در نتیجه کاهش محل‌های حس‌کننده از حسگر می‌شود، در نتیجه حساسیت نسبت به گاز اتانول کاهش یافته است [۲۴]. همچنین کاهش حساسیت گازی نمونه با افزایش دما تا 230°C می‌تواند به دلیل نزدیک شدن به دمایی باشد که لایه نازک اکسید مولیبدن دچار کاهش در ضخامت لایه می‌شود.

۳-۸-۲ بررسی ویژگی‌های حسگری نمونه SMP2.0 در دماهای حسگری متفاوت

نمودار حساسیت بر حسب زمان نمونه SMP2.0 برای غلظت‌های ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰ و ppm در سه دمای حسگری ۲۰۰، ۲۳۰ و 260°C در شکل ۳-۳۷ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود در هر سه دما با افزایش غلظت گاز، حساسیت افزایش می‌یابد.

حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی برای نمونه SMP2.0 در دمای حسگری ۲۰۰، ۲۳۰ و 260°C برای غلظت‌های متفاوت گاز اتانول به ترتیب در جدول (۳-۱۲)، (۳-۱۳) و (۳-۱۴) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود با در معرض گذاشتن ناحیه سطحی حسگر به گاز اتانول در دمای حسگری 200°C ، پاسخ گاز به ترتیب از ۴/۲۶٪ به ۲۸/۷۶٪ با افزایش غلظت گاز از ۱۰۰ ppm تا ۱۰۰۰ ppm افزایش یافته است. در دمای حسگری 230°C پاسخ گاز به ترتیب از ۴/۲۱٪ به ۹/۲۲٪ و در دمای حسگری 260°C پاسخ گاز به ترتیب از ۶/۶۰٪ به ۱۱/۹۶٪ با افزایش غلظت گاز از ۲۰۰ ppm تا ۱۰۰۰ ppm افزایش یافته است.



شکل ۳-۳۷: نمودار حساسیت بر حسب زمان برای نمونه SMP2.0 در دماهای حسگری:

(الف) 200°C ، (ب) 230°C و (ج) 260°C

جدول ۳-۱۲: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه SMP2.0 نسبت به غلظت‌های مختلف گاز اتانول در

دمای ۲۰۰ °C

غلظت (ppm)	حساسیت (%)	زمان پاسخ (S)	زمان بازیابی (S)
۱۰۰	۴/۲۶	۶۲۳	۳۵۸
۲۰۰	۷/۹۲	۸۴۶	۵۵۷
۵۰۰	۱۹/۳۰	۸۹۲	۱۰۰۵
۱۰۰۰	۲۸/۷۶	۹۵۹	۱۹۶۰

جدول ۳-۱۳: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه SMP2.0 نسبت به غلظت‌های مختلف گاز اتانول در

دمای ۲۳۰ °C

غلظت (ppm)	حساسیت (%)	زمان پاسخ (S)	زمان بازیابی (S)
۲۰۰	۴/۲۱	۵۰۰	۵۱
۵۰۰	۷/۳۶	۳۲۷	۱۱۳
۱۰۰۰	۹/۲۲	۳۳۷	۱۶۴

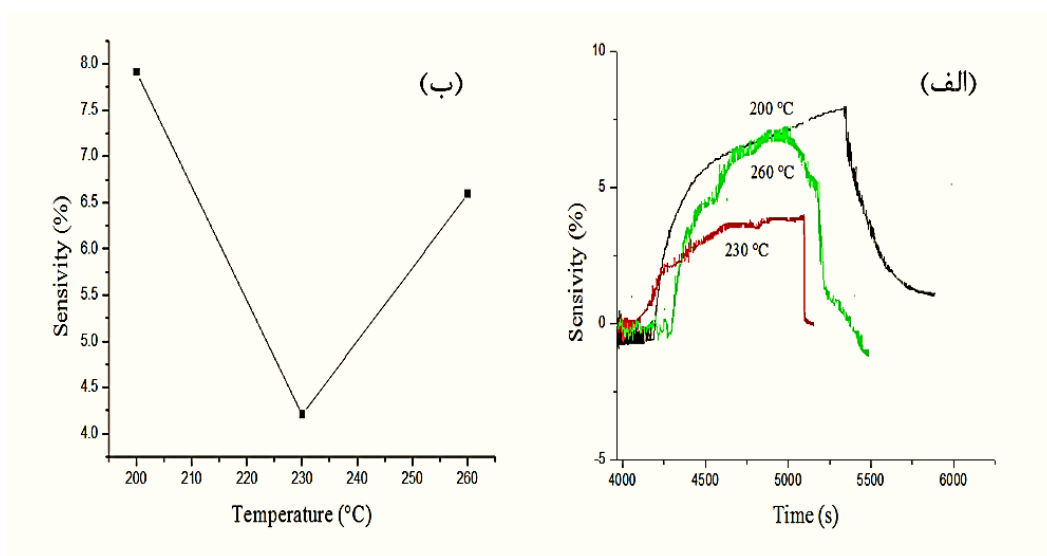
جدول ۳-۱۴: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه SMP2.0 نسبت به غلظت‌های مختلف گاز اتانول در

دمای ۲۶۰ °C

غلظت (ppm)	حساسیت (%)	زمان پاسخ (S)	زمان بازیابی (S)
۲۰۰	۶/۶۰	۵۴۲	۳۷۶
۵۰۰	۹/۵۸	۷۵۰	۷۱۰
۱۰۰۰	۱۱/۹۶	۸۳۴	۷۵۰

با افزایش غلظت گاز، به این دلیل که سطح بزرگتری توسط مولکول‌های گاز اتانول جذب شده، پوشش داده می‌شود، واکنش‌های سطحی بر روی سطح لایه افزایش می‌یابد و در نتیجه پاسخ گازی افزایش می‌یابد [۲۴]. زمان پاسخ با افزایش غلظت افزایش می‌یابد و مقدار گاز قابل دسترس بر روی سطح، در فرآیند جذب گاز و زمان پاسخ موثر است. زمان بازیابی بیشتر در غلظت‌های بالا نشان دهنده دفع ضعیف گاز می‌باشد.

شکل ۳-۳۸ نمودار حساسیت بر حسب زمان نسبت به ۲۰۰ ppm اتانول در دماهای مختلف می‌باشد. بیشینه پاسخ حسگر در دمای 200°C رخ می‌دهد. بنابراین دمای حسگری بهینه برای نمونه SMP2.0، 200°C است.



شکل ۳-۳۸: (الف): نمودار حساسیت بر حسب زمان و (ب): نسبت نمودار حساسیت بر حسب دما برای ۲۰۰ PPM اتانول در دماهای مختلف (نمونه SMP2.0)

حساسیت نسبت به گاز اتانول در دمای 230°C نسبت به دمای 200°C کاهش یافته است. در 230°C ، به دلیل اینکه میزان واکنش اکسیژن از پیش جذب شده و گونه‌های گاز جذب شده نسبت به

میزان انتشار مولکول‌های گاز بالاتر است، منجر به کاهش پاسخ گاز اتانول و در نتیجه کاهش محل‌های حس‌کننده از حسگر می‌شود، در نتیجه حساسیت نسبت به گاز اتانول کاهش یافته است [۲۴].

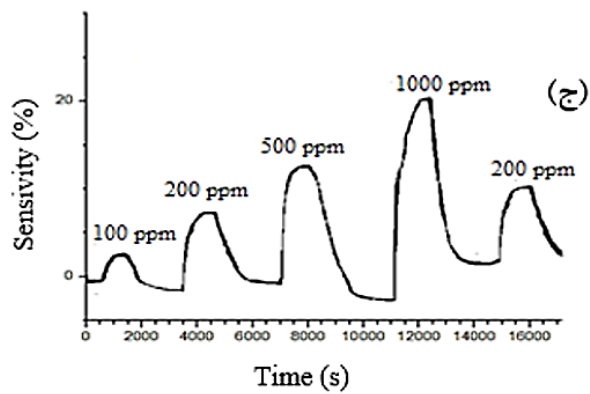
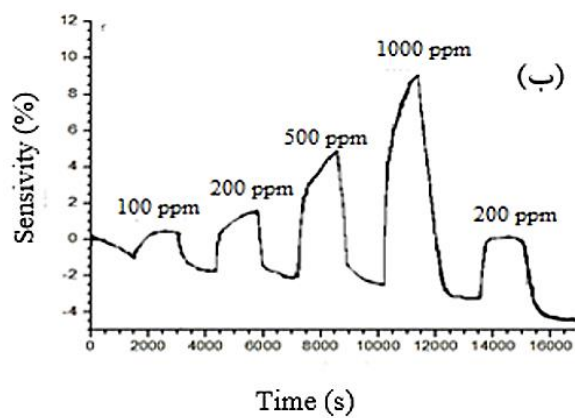
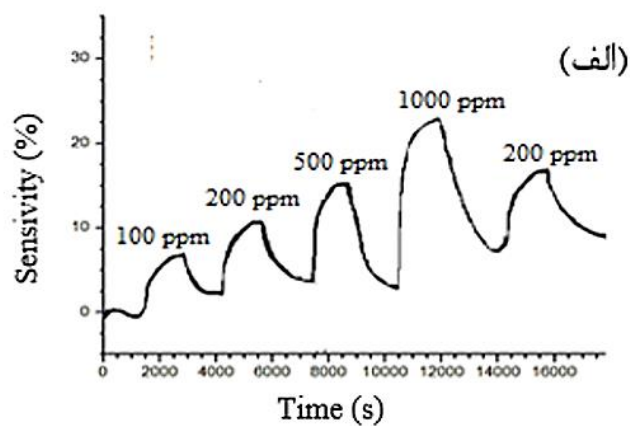
۳-۸-۳ بررسی ویژگی‌های حسگری نمونه SMP2.5 در دماهای حسگری

متفاوت

نمودار حساسیت بر حسب زمان نمونه SMP2.5 برای غلظت‌های ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰ ppm و ۱۰۰۰ در سه دمای حسگری ۲۰۰، ۲۳۰ و ۲۶۰ °C در شکل ۳-۳۹ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود در هر سه دما با افزایش غلظت گاز، حساسیت افزایش می‌یابد.

حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی برای نمونه SMP2.5 در دمای حسگری ۲۰۰، ۲۳۰ و ۲۶۰ °C برای غلظت‌های متفاوت گاز اتانول به ترتیب در جدول (۳-۱۵)، (۳-۱۶) و (۳-۱۷) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود با در معرض گذاشتن ناحیه سطحی حسگر به گاز اتانول در دمای حسگری °C ۲۰۰، پاسخ گاز به ترتیب از ۷/۵۳٪ به ۲۳/۳۵٪، در دمای حسگری °C ۲۳۰ پاسخ گاز به ترتیب از ۰/۹۷٪ به ۹/۳۰٪ و در دمای حسگری °C ۲۶۰ پاسخ گاز به ترتیب از ۳/۴۸٪ به ۲۱/۸۸٪ با افزایش غلظت گاز از ۱۰۰ ppm تا ۱۰۰۰ ppm افزایش یافته است.

با افزایش غلظت گاز، به این دلیل که سطح بزرگتری توسط مولکول‌های گاز اتانول جذب شده، پوشش داده می‌شود، واکنش‌های سطحی بر روی سطح لایه افزایش می‌یابد و در نتیجه پاسخ‌گویی افزایش می‌یابد [۲۴]. زمان پاسخ با افزایش غلظت افزایش می‌یابد و مقدار گاز قابل دسترس بر روی سطح، در فرآیند جذب گاز و زمان پاسخ موثر است. زمان بازیابی بیشتر در غلظت‌های بالا نشان دهنده دفع ضعیف گاز می‌باشد.



شکل ۳-۳۹: نمودار حساسیت بر حسب زمان برای نمونه SMP2.5 در دماهای حسگری:

(الف) 200°C ، (ب) 230°C و (ج) 260°C

جدول ۳-۱۵: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه SMP2.5 نسبت به غلظت‌های مختلف گاز اتانول

در دمای °C ۲۰۰

غلظت (ppm)	حساسیت (%)	زمان پاسخ (S)	زمان بازیابی (S)
۱۰۰	۷/۵۳	۱۰۱۷	۶۰۶
۲۰۰	۱۱/۰۸	۱۰۴۵	۱۰۴۹
۵۰۰	۱۶/۲۵	۵۴۹	۱۹۳۵
۱۰۰۰	۲۳/۳۵	۹۰۶	۱۹۵۵

جدول ۳-۱۶: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه SMP2.5 نسبت به غلظت‌های مختلف گاز اتانول

در دمای °C ۲۳۰

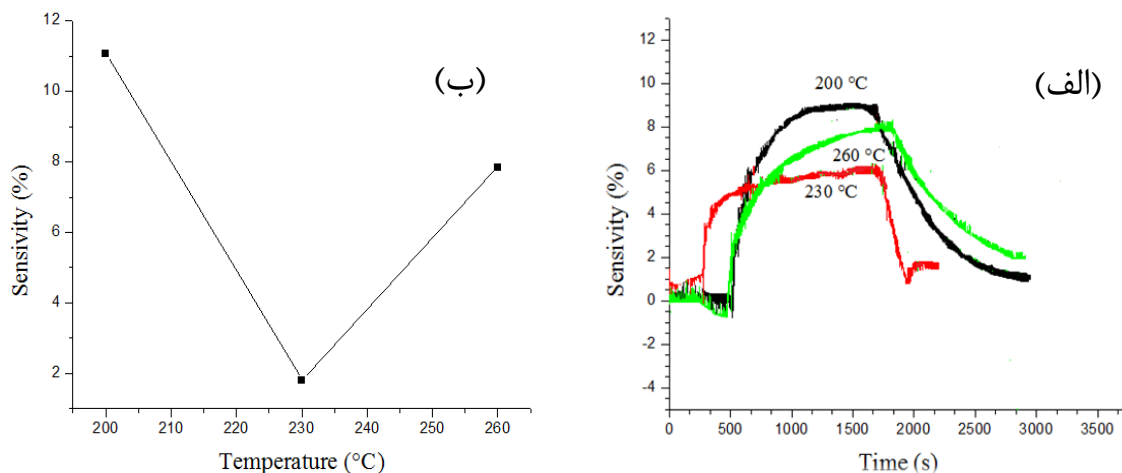
غلظت (ppm)	حساسیت (%)	زمان پاسخ (S)	زمان بازیابی (S)
۱۰۰	۰/۹۷	۶۵۴	۴۶۹
۲۰۰	۱/۸۱	۵۶۳	۵۳۵
۵۰۰	۵/۱۹	۶۳۰	۶۳۱
۱۰۰۰	۹/۳۰	۴۲۱	۱۲۴۰

جدول ۳-۱۷: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه SMP2.5 نسبت به غلظت‌های مختلف گاز اتانول

در دمای °C ۲۶۰

غلظت (ppm)	حساسیت (%)	زمان پاسخ (S)	زمان بازیابی (S)
۱۰۰	۳/۴۸	۵۰۱	۷۳۸
۲۰۰	۷/۸۵	۷۱۳	۱۳۵۹
۵۰۰	۱۲/۷۱	۶۹۰	۱۷۱۵
۱۰۰۰	۲۱/۸۸	۴۷۷	۱۲۱۴

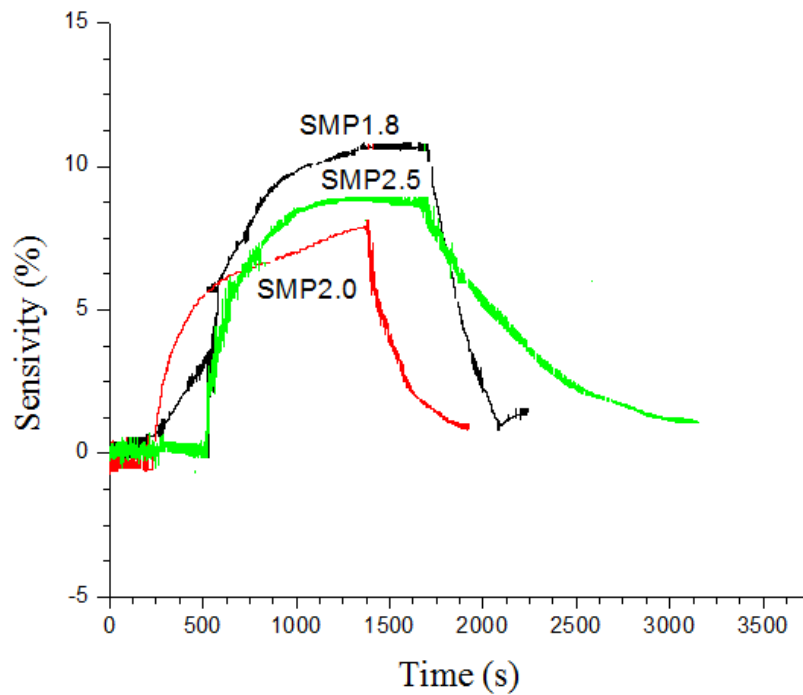
شکل ۳-۴۰ نمودار حساسیت بر حسب زمان نسبت به ۲۰۰ ppm اتانول در دماهای مختلف می‌باشد. بیشینه پاسخ حسگر در دمای 200°C رخ می‌دهد. بنابراین دمای کار بهینه برای نمونه SMP2.5، 200°C است. حساسیت نسبت به گاز اتانول در دمای 230°C نسبت به دمای 200°C کاهش یافته است. در 230°C ، به دلیل اینکه میزان واکنش اکسیژن از پیش جذب شده و گونه‌های گاز جذب شده نسبت به میزان انتشار مولکول‌های گاز بالاتر است، منجر به کاهش پاسخ گاز اتانول در نتیجه کاهش محل‌های حس‌کننده از حسگر می‌شود، در نتیجه حساسیت نسبت به گاز اتانول کاهش یافته است [۲۴].



شکل ۳-۴۰: (الف): نمودار حساسیت بر حسب زمان و (ب): نسبت نمودار حساسیت بر حسب دما برای ۲۰۰ PPM اتانول در دماهای مختلف (نمونه SMP2.5)

شکل ۳-۴۱ نمودار حساسیت بر حسب زمان نسبت به ۲۰۰ ppm اتانول در دمای 200°C برای نمونه‌های SMP1.8، SMP2.0 و SMP2.2 می‌باشد. بیشینه پاسخ حسگر در دمای 200°C متعلق به نمونه SMP1.8 است که می‌تواند به دلیل زبری سطح نسبتاً بالا و در نتیجه ناحیه سطحی بیشتر باشد که جایگاه‌های بیشتری را برای جذب مولکول‌های اتانول فراهم می‌کند. واضح است در ناحیه سطحی

بیشتری از مواد، برهمکنش بین مولکول‌های گاز جذب شده و سطح حسگر قوی‌تر است و در نتیجه پاسخ گازی بیشتر می‌باشد [۵۵].



شکل ۳-۴۱: نمودار حساسیت بر حسب زمان نسبت به ۲۰۰ PPM اتانول در دمای ۲۰۰ °C

نمونه‌های SMP1.8، SMP2.0 و SMP2.2

۳-۹ جمع‌بندی

در این فصل به کارهای انجام شده در این پایان‌نامه و تحلیل و مشخصه‌یابی لایه‌های نازک MoO_3 بدست آمده به روش اسپری پایرولیزیز و هیدروترمال و همچنین نمونه‌های MoS_2 بدست آمده به روش هیدروترمال پرداخته شد. همچنین ویژگی‌های حسگری نمونه‌های MoO_3 بدست آمده به روش اسپری پایرولیزیز در دماها و غلظت‌های مختلف گاز اتانول مورد بررسی قرار گرفت. ملاحظه

شد در نمونه‌های MoO_3 تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز تمام نمونه‌ها در فاز ترمودینامیکی αMoO_3 و در ساختار بلوری راست گوشه رشد یافته‌اند.

در نمونه‌های MoO_3 تهیه شده به روش هیدروترمال پارامترهای زیرلایه‌های بذری متفاوت، دمای واکنش و pH محلول اولیه مورد بررسی قرار گرفت. در نمونه‌های تهیه شده با زیرلایه‌های بذری، دمای واکنش و pH محلول اولیه متفاوت، آنالیز الگوی پراش پرتو X (XRD) فاز شبه پایدار h-MoO₃ با ساختار بلوری شش گوشه را نشان داد. همچنین در نمونه‌های تهیه شده با دماهای مختلف واکنش با افزایش دما شاهد تغییر فاز نمونه‌ها از فاز راست گوشه به شش گوشه هستیم. تصاویر FESEM از نمونه‌ها تشکیل میکرومیله‌های شش گوشه را نشان داد. همچنین توده‌هایی از میله‌های درشت به شکل گل نیز در نمونه‌ها مشاهده می‌شود. در نمونه‌های دی سولفید مولیبدن تهیه شده به روش هیدروترمال تاثیر زمان واکنش مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز الگوی پراش پرتو X (XRD) تشکیل ساختار بلوری شش گوشه MoS_2 را نشان داد. نتایج SEM نشان دادند که نانوذرات MoS_2 بدست آمده متشکل از نانوصفحات خیلی نازک با ضخامتی در حدود ۲۰-۴۰ nm هستند. در پایان ویژگی‌های حسگری نمونه‌های تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز نسبت به گاز اتانول در دماهای مختلف و تغییرات پارامترهای حسگری با افزایش فشار گاز حامل مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد دمای کار بهینه برای تمامی نمونه‌ها 200°C می‌باشد و بیشینه پاسخ حسگر در دمای 200°C متعلق به نمونه SMP1.8 است.

فصل چهارم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات

۴-۱ مقدمه

در این پایان‌نامه به مطالعه خواص ساختاری، ریخت‌شناسی و نوری نمونه‌های اکسید مولیبدن مولیبدن تهیه شده به روش اسپری پایرولیز و هیدروترمال، همچنین نمونه‌های دی سولفید مولیبدن سنتز شده به روش هیدروترمال پرداخته شده است ویژگی‌های حسگری گازی نمونه‌های اکسید مولیبدن سنتز شده با روش اسپری پایرولیز بررسی مورد مطالعه قرار گرفته است. در این فصل به جمع‌بندی و نتیجه‌گیری داده‌ها و مشخصات لایه‌های نازک و خواص حسگری نمونه‌ها پرداخته شده است.

۴-۲ برر سی اثر فشار گاز حامل بر ویژگی‌های فیزیکی و اپتیکی نمونه‌های

تهیه شده به روش اسپری پایرولیز

لایه‌های اکسید مولیبدن بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای به روش اسپری پایرولیز با فشارهای مختلف گاز حامل (۱/۸، ۲/۰، ۲/۲ و ۲/۵ bar) آماده گردید.

نتایج به دست آمده از الگوی پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد تمام نمونه‌ها در فاز ترمودینامیکی $\alpha\text{-MoO}_3$ و در ساختار بلوری راست گوشه رشد یافته‌اند. مشاهده می‌شود شدت قله‌ها در نمونه با فشار ۲ bar قویتر است، که نشان دهنده بلورینگی بهتر در این نمونه می‌باشد. در تمامی نمونه‌ها رشد غالب در راستای (۰۲۰) می‌باشد. ویژگی‌های نوری نمونه‌ها توسط سه پارامتر جذب، عبور، بازتاب و فوتولومینسانس بررسی شد و نتایج به دست آمده بیانگر این است که با افزایش فشار گاز حامل، گاف نواری نمونه‌ها کاهش می‌یابد از ۳/۵۰ به ۳/۱۶ eV را نشان داد که می‌تواند به دلیل تغییر تراکم تهی‌جاها اکسیژن باشد.

قله‌های مشاهده شده در طیف PL در دو ناحیه UV و مرئی قرار دارند. قله‌ها در ناحیه UV را

می‌توان به گسیل لبه نواری، به دلیل بازترکیبی اکسیتون آزاد و قله‌ها در ناحیه مرئی را می‌توان به گذارها از مراکز اپتیکی برانگیخته در ترازهای عمقی نسبت داد. گسیل ترازهای عمقی معمولاً به دلیل حضور ناخالصی‌ها، اتم‌های Mo بین جایگاهی، و همچنین نواقص سطح می‌باشد و شدت آن ارتباط مستقیمی با تراکم نواقص دارد. نمونه سنتز شده در فشار گاز حامل 1/8 bar (SMP1.8) شدت PL بیشتری نسبت به سایر نمونه‌ها از خود نشان می‌دهد.

۳-۴ بررسی اثر زیرلایه در سنتز لایه‌های نازک MoO_3 به روش هیدروترمال

در این قسمت نمونه‌های اکسید مولیبدن بر روی زیرلایه بذری با PH محلول 1/46 تهیه شدند. و دو نمونه با زیر لایه‌های بذری با فشارهای مختلف (SMP2.0, SMP2.5) آماده گردید.

الگوهای پراش پرتو X (XRD) لایه‌های نازک اکسید مولیبدن لایه‌نشانی شده به روش هیدروترمال نشان می‌دهند که قله‌های مشخص شده مربوط به ساختار بلوری شش‌گوشی و فاز شبه پایدار h-MoO_3 است. شدت قله‌ها در نمونه با زیر لایه بذری تهیه شده به روش اسپری پایرولیز با فشار گاز حامل بیشتر (2/5 bar) قوی‌تر می‌باشد. تصاویر FESEM از لایه‌های نازک MoO_3 آماده شده به روش هیدروترمال با دو زیرلایه بذری، میکرومیله‌های شش‌گوشی و همچنین توده‌هایی از میله‌های درشت به شکل گل نیز در آن نشان می‌دهد. ویژگی‌های اپتیکی نمونه‌ها بررسی شد. نتایج به دست آمده بیانگر این است که در طوج موج مرئی میزان عبور برای نمونه سنتز شده با زیرلایه بذری آماده شده به روش اسپری پایرولیز با فشار گاز حامل 2/5 bar کمتر بوده است و شفافیت نمونه کمتر می‌باشد. گاف نواری از 2/87 به 2/82 eV کاهش یافت. کاهش گاف انرژی می‌تواند به دلیل تشکیل تهی‌جای‌های اکسیژن و اثر محدودیت کوانتومی باشد.

۴-۴ بررسی اثر دما در سنتز لایه‌های نازک MoO_3 به روش هیدروترمال

نمونه‌های اکسید مولیبدن بر روی زیرلایه بذری (نمونه سنتز شده به روش اسپری پیرولیز با فشار گاز حامل ۲ bar (SMP2.0)) تهیه شدند. و سه نمونه با دماهای مختلف واکنش (۲۰، ۸۰ و 125°C) آماده گردید.

الگوی پراش پرتو X نشان می‌دهد بلورهای MoO_3 به عنوان تابعی از دمای واکنش هیدروترمال دارای فازهای مختلفی است. در دمای 20°C محصول شامل فازهای شش‌گوشی و راست‌گوشه می‌باشد. در حالی که در دما ۸۰ و 125°C قله‌های مشخص شده مربوط به ساختار بلوری شش‌گوشی و فاز شبه‌پایدار $h\text{-MoO}_3$ است. با افزایش دما قله‌های پراش $h\text{-MoO}_3$ بیشتری ظاهر شد و قله‌های پراش $\alpha\text{-MoO}_3$ ناپدید شد. تصاویر FESEM از لایه‌های نازک MoO_3 آماده شده در دماهای مختلف واکنش (۲۰، ۸۰ و 125°C) به روش هیدروترمال میکرومیله‌های شش‌گوشی و همچنین توده‌هایی از میله‌های درشت به شکل گل در دمای 125°C نیز تشکیل شده است. ویژگی‌های اپتیکی نمونه‌ها بررسی شد. نتایج به دست آمده بیانگر این است که با افزایش دمای واکنش نمونه‌ها شفاف‌تر شده‌اند. با افزایش دما از ۲۰ تا 125°C ، گاف نواری نمونه‌ها از ۳/۲۱ به $2/87\text{eV}$ کاهش یافت که می‌تواند به دلیل تغییر تراکم تهی‌جایی اکسیژن و یا به علت افزایش اندازه بلورک و کاهش محدودیت کوانتومی باشد.

۴-۵ بررسی اثر pH لایه‌های نازک MoO_3 به روش هیدروترمال (با استفاده

از زیرلایه SMP2.0)

نمونه‌های اکسید مولیبدن بر روی زیرلایه بذری تهیه شده به روش اسپری پیرولیز با فشار گاز حامل ۲ bar سنتز شدند. و دو نمونه با pHهای مختلف محلول اولیه (۲/۱۳ و ۱/۴۶) آماده

گردید.

الگوهای پراش پرتو X (XRD) لایه‌های نازک اکسید مولیبدن لایه‌نشانی شده به روش هیدروترمال نشان می‌دهند که قله‌های مشخص شده مربوط به ساختار بلوری شش گوشه و فاز شبه پایدار $h\text{-MoO}_3$ است. تصاویر FESEM از لایه‌های نازک MoO_3 آماده شده در pHهای مختلف محلول (۲/۱۳ و ۱/۴۶) به روش هیدروترمال میکرومیله‌های شش گوشه و همچنین توده‌هایی از میله‌های درشت به شکل گل نیز در را نشان می‌دهد. ویژگی‌های اپتیکی نمونه‌ها بررسی شد. نتایج به دست آمده بیانگر این است که با کاهش PH محلول از ۲/۱۳ به ۱/۴۶، در طوج موج مرئی میزان عبور افزایش یافته است. با کاهش pH محلول گاف انرژی افزایش یافته است. گاف نواری از ۲/۸۳ به ۲/۸۷eV افزایش یافت که می‌تواند به دلیل تغییر تراکم تهی‌جایی اکسیژن و یا به علت افزایش اندازه بلورک و کاهش محدودیت کوانتومی باشد. قله‌های مشاهده شده در طیف pL در دو ناحیه UV و مرئی قرار دارند قله‌ها در ناحیه UV را می‌توان به گسیل لبه نواری و قله‌ها در ناحیه مرئی را می‌توان به گذارها از مراکز اپتیکی برانگیخته در ترازهای عمقی نسبت داد

۴-۶ بررسی اثر pH لایه‌های نازک MoO_3 به روش هیدروترمال (با استفاده

از زیر لایه SMP2.5)

نمونه‌های اکسید مولیبدن بر روی زیر لایه بذری بذری تهیه شده به روش اسپری پایرولیز با فشار گاز حامل ۲/۵ bar سنتز شدند. و دو نمونه با pHهای مختلف محلول اولیه (۲/۱۳ و ۱/۴۶) آماده گردید.

الگوهای پراش پرتو X (XRD) لایه‌های نازک اکسید مولیبدن لایه‌نشانی شده به روش

هیدروترمال نشان می‌دهند که قله‌های مشخص شده مربوط به ساختار بلوری شش گوشه و فاز شبه پایدار $h\text{-MoO}_3$ است. تصاویر FESEM از لایه‌های نازک MoO_3 آماده شده در pHهای مختلف محلول (۲/۱۳ و ۱/۴۶) به روش هیدروترمال میکرومیله‌های شش گوشه و همچنین توده‌هایی از میله‌های درشت به شکل گل نیز در را نشان می‌دهد. ویژگی‌های اپتیکی نمونه‌ها بررسی شد. نتایج به دست آمده بیانگر این است که با کاهش PH محلول از ۲/۱۳ به ۱/۴۶، در ناحیه مرئی میزان عبور کاهش یافته است و با کاهش pH محلول گاف انرژی افزایش یافته است. گاف نواری از ۲/۸۸ به ۲/۸۲ eV کاهش یافت که می‌تواند به دلیل تغییر تراکم تهی‌جایی اکسیژن و اثر محدودیت کوانتومی باشد. قله‌های مشاهده شده در طیف PL در ناحیه UV قرار دارند. همانطور که در بخش ۴-۲-۴ در قسمت PL گفته شد، قله‌ها در ناحیه UV را می‌توان به گسیل لبه نواری نسبت داد.

۴-۷ بررسی اثر زمان هیدروترمال در نانوگل های MoS_2 سنتز شده به

روش هیدروترمال

نمونه‌های دی سولفید مولیبدن به صورت پودری به روش هیدروترمال تهیه شدند. و ۵ نمونه با زمان‌های مختلف سنتز (۲، ۴، ۸، ۱۲ و ۲۴ ساعت) آماده گردید.

الگوهای پراش پرتو X (XRD) نمونه‌های MoS_2 سنتز شده به روش هیدروترمال نشان می‌دهند قله‌های مشخص شده مربوط به ساختار بلوری شش گوشه MoS_2 است. همچنین در الگوی XRD نمونه‌های M_1 و M_2 پیک‌های دیگری مشاهده شد که مربوط به ساختار بلوری شش گوشه و فاز شبه پایدار $h\text{-MoO}_3$ است. در نتیجه افزایش زمان تبلور، با افزایش بلورینگی و ناپدید شدن قله‌های مربوط به $h\text{-MoO}_3$ همراه است. همچنین تصاویر SEM نشان می‌دهد محصولات شامل نانوگل‌هایی هستند که از نانو صفحاتی با ضخامت حدود ۲۰-۴۰ nm تشکیل شده‌اند. طیف PL نمونه‌ها نشان داد که دو نمونه اول بالک بوده و نمونه M_1 سه لایه و دو نمونه دیگر را می‌توان گفت MoS_2 دو لایه می‌باشند.

۴-۸ برر سی ویژگی‌های > سگری گازی لایه‌های MoO₃ تهیه شده به

روش اسپری پایرولیزیز

در این بخش ویژگی‌های > سگری گازی لایه‌های اکسید مولیبدن تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز در فشارهای مختلف گاز حامل (۱/۸، ۲ و ۲/۵ bar) که به ترتیب SMP1.8، SMP2.0 و SMP2.5 نامیده شد، پرداخته شد. ویژگی‌های حسگری نمونه‌ها، نسبت به غلظت ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ ppm گاز اتانول در سه دمای ۲۰۰، ۲۳۰ و ۲۶۰ °C مورد برر سی قرار گرفت. نتیاج نشان داد در تمامی نمونه‌ها در هر سه دما با افزایش غلظت گاز، حساسیت افزایش می‌یابد. و دمای کار بهینه برای هر سه نمونه ۲۰۰ °C بدست آمد و نمونه SMP1.8 بیشترین میزان حساسیت را به گاز اتانول نشان داد.

چشم‌اندازه آینده

با توجه به مطالعات و کارهای آزمایشگاهی انجام شده در این پایان‌نامه، جهت ادامه تحقیقات و مطالعات تکمیلی، کارهایی که در این پایان‌نامه میسر نشد در این بخش به عنوان پیشنهادات ارائه می‌شود.

- ✓ بررسی ویژگی‌های حسگری گازی نمونه‌های MoO_3 تهیه شده به روش هیدروترمال
- ✓ بررسی ویژگی‌های حسگری گازی نمونه‌ها برای گازهای دیگر مانند استون و آمونیاک
- ✓ بررسی ویژگی‌های الکتروکرومیک، فوتوکرومیک، ترموکرومیک و فوتوکاتالیزوری نمونه‌ها

مراجع

- [1] M. Egleson, (1994), concise encyclopedia chemistry, **Walter de gruyter**, 660-663.
- [2] L. Cai, P.M. Rao, X. Zheng, (2011) "Morphology-Controlled Flame Synthesis of Single, Branched, and Flower-like α -MoO₃ Nanobelt Arrays", **Nano Letters**, vol. 11, pp. 872-877.
- [3] K. Koike, R. Wada, S. Yagi, Y. Harada, S. Sasa, M. Yano, (2014) "Characteristics of MoO₃ films grown by molecular beam epitaxy", **Japanese Journal of Applied Physics**, vol. 53, pp. 05FJ02.
- [4] A. Chithambararaj, N. Rajeswari Yogamalar, A.C. Bose, (2016) "Hydrothermally Synthesized h-MoO₃ and α -MoO₃ Nanocrystals: New Findings on Crystal-Structure-Dependent Charge Transport", **Crystal Growth & Design**, vol. 16, pp. 1984-1995.
- [5] S. Mahajan, S. Mujawar, P. Shinde, A. Inamdar, P. Patil, (2008) "optical and electrochromic properties of Nb-doped MoO₃ thin films", **Applied Surface Science**, vol. 254, pp. 5895-5898.
- [6] A. Chithambararaj, A.C. Bose, (2011) "Hydrothermal synthesis of hexagonal and orthorhombic MoO₃ nanoparticles", **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 509, pp. 8105-8110.
- [7] V.S. Saji, C.W. Lee, (2012) "Molybdenum, molybdenum oxides, and their electrochemistry", **ChemSusChem**, vol. 5, pp. 1146-1161.
- [8] S. Choi, Z. Shaolin, W. Yang, (2014) "Layer-number-dependent work function of MoS₂ nanoflakes", **Journal of the Korean Physical Society**, vol. 64, pp. 1550-1555.
- [9] N. Bandaru, R.S. Kumar, D. Sneed, O. Tschauner, J. Baker, D. Antonio, S.-N. Luo, T. Hartmann, Y. Zhao, R. Venkat, (2014) "Effect of pressure and temperature on structural stability of MoS₂", **The Journal of Physical Chemistry C**, vol. 118, pp. 3230-3235.
- [10] R. Ganatra, Q. Zhang, (2014) "Few-layer MoS₂: a promising layered semiconductor", **ACS nano**, vol. 8, pp. 4074-4099.
- [11] V. Kaushik, D. Varandani, B.R. Mehta, (2015) "Nanoscale Mapping of Layer-Dependent Surface Potential and Junction Properties of CVD-Grown MoS₂ Domains", **The Journal of Physical Chemistry C**, vol. 119, pp. 20136-20142.
- [12] W. Zhang, P. Zhang, Z. Su, G. Wei, (2015) "Synthesis and sensor applications of MoS₂-based nanocomposites", **Nanoscale**, vol. 7, pp. 18364-18378.
- [13] J. Xiao, D. Choi, L. Cosimbescu, P. Koech, J. Liu, J.P. Lemmon, (2010) "Exfoliated MoS₂ nanocomposite as an anode material for lithium ion batteries", **Chemistry of**

Materials, vol. 22, pp. 4522-4524.

[14] J.-M. Yun, Y.-J. Noh, J.-S. Yeo, Y.-J. Go, S.-I. Na, H.-G. Jeong, J. Kim, S. Lee, S.-S. Kim, H.Y. Koo, (2013) "Efficient work-function engineering of solution-processed MoS₂ thin-films for novel hole and electron transport layers leading to high-performance polymer solar cells", **Journal of Materials Chemistry C**, vol. 1, pp. 3777-3783.

[15] Q. He, Z. Zeng, Z. Yin, H. Li, S. Wu, X. Huang, H. Zhang, (2012) "Fabrication of Flexible MoS₂ Thin-Film Transistor Arrays for Practical Gas-Sensing Applications", **Small**, vol. 8, pp. 2994-2999.

[16] V. Buck, (1983) "Morphological properties of sputtered MoS₂ films", **Wear**, vol. 91, pp. 281-288.

[17] M. Donley, P. Murray, S. Barber, T. Haas, (1988) "Deposition and properties of MoS₂ thin films grown by pulsed laser evaporation", **Surface and Coatings Technology**, vol. 36, pp. 329-340.

[18] A.S. George, Z. Mutlu, R. Ionescu, R.J. Wu, J.S. Jeong, H.H. Bay, Y. Chai, K.A. Mkhoyan, M. Ozkan, C.S. Ozkan, (2014) "Wafer scale synthesis and high resolution structural characterization of atomically thin MoS₂ layers", **Advanced Functional Materials**, vol. 24, pp. 7461-7466.

[19] Y.H. Lee, X.Q. Zhang, W. Zhang, M.T. Chang, C.T. Lin, K.D. Chang, Y.C. Yu, J.T.W. Wang, C.S. Chang, L.J. Li, (2012) "Synthesis of Large-Area MoS₂ Atomic Layers with Chemical Vapor Deposition", **Advanced Materials**, vol. 24, pp. 2320-2325.

[20] E. Ponomarev, M. Neumann-Spallart, G. Hodes, C. Levy-Clement, (1996) "Electrochemical deposition of MoS₂ thin films by reduction of tetrathiomolybdate", **Thin Solid Films**, vol. 280, pp. 86-89.

[21] A. Ramadoss, T. Kim, G.-S. Kim, S.J. Kim, (2014) "Enhanced activity of a hydrothermally synthesized mesoporous MoS₂ nanostructure for high performance supercapacitor applications", **New Journal of Chemistry**, vol. 38, pp. 2379-2385.

[22] G. Tontini, G. Tontini, G.D.L. Semione, G.D.L. Semione, C. Bernardi, C. Bernardi, R. Binder, R. Binder, J.D.B. de Mello, J.D.B. de Mello, (2016) "Synthesis of nanostructured flower-like MoS₂ and its friction properties as additive in lubricating oils", **Industrial Lubrication and Tribology**, vol. 68, pp. 658-664.

[23] P. Jittiarporn, L. Sikong, K. Kooptarnond, W. Taweepreda, (2014) "Effects of precipitation temperature on the photochromic properties of h-MoO₃", **Ceramics International**, vol. 40, pp. 13487-13495.

[24] A.A. Mane, A.V. Moholkar, (2017) "Orthorhombic MoO₃ nanobelts based NO₂ gas sensor", **Applied Surface Science**, vol. 405, pp. 427-440.

[25] G. Tang, J. Sun, C. Wei, K. Wu, X. Ji, S. Liu, H. Tang, C. Li, (2012) "Synthesis and characterization of flowerlike MoS₂ nanostructures through CTAB-assisted hydrothermal

process”, **Materials Letters**, vol. 86, pp. 9-12.

[26] D. Perednis, L.J. Gauckler, (2005) “Thin film deposition using spray pyrolysis”, **Journal of electroceramics**, vol. 14, pp. 103-111.

[27] L. Filipovic, S. Selberherr, G.C. Mutinati, E. Brunet, S. Steinhauer, A. Köck, J. Teva, J. Kraft, J. Siegert, F. Schrank, (2014) “Methods of simulating thin film deposition using spray pyrolysis techniques”, **Microelectronic Engineering**, vol. 117, pp. 57-66.

[28] D.J. Late, Y.-K. Huang, B. Liu, J. Acharya, S.N. Shirodkar, J. Luo, A. Yan, D. Charles, U.V. Waghmare, V.P. Dravid, C.N.R. Rao, (2013) “ensing Behavior of Atomically Thin-Layered MoS₂ Transistors”, **ACS Nano**, vol. 7, pp. 4879-4891.

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

[30] پ. مرعشی، س. کاویانی، ح. سرپولکی، ع. ذوالفقاری، (۱۳۸۹) "اصول و کاربرد میکروسکوپ-های الکترونی و روش-های نوین آنالیز - ابزار شناسایی دنیای نانو" ویرایش دوم، چاپ دوم، دانشگاه علم و صنعت ایران...

[31] S. Khalate, R. Kate, H. Pathan, R. Deokate, (2017) “Structural and electrochemical properties of spray deposited molybdenum trioxide (α -MoO₃) thin films”, **Journal of Solid State Electrochemistry**, pp. 1-10.

[32] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, (2017) “Principles of instrumental analysis”, Cengage learning.

[33] S. Pourteimoor, M.E. Azim-Araghi, (2014) “Optical studies of TiO₂-lead phthalocyanine nanocomposite thin films prepared by electron beam evaporation”, **Materials Science in Semiconductor Processing**, vol. 18, pp. 97-104.

[34] A. Bouzidi, N. Benramdane, H. Tabet-Derraz, C. Mathieu, B. Khelifa, R. Desfeux, (2003) “Effect of substrate temperature on the structural and optical properties of MoO₃ thin films prepared by spray pyrolysis technique”, **Materials Science and Engineering: B**, vol. 97, pp. 5-8.

[35] J J. Singh, (2007) “Electronic and optoelectronic properties of semiconductor structures”, Cambridge University Press.

[36] T.H. Gfroerer, (2000) “Photoluminescence in analysis of surfaces and interfaces”, Encyclopedia of Analytical Chemistry.

[37] M.U. Qadri, (2014) “Tungsten oxide nanostructures and thin films for optical gas sensors ”, Universitat Rovira i Virgili.

[38] N. Barsan, U. Weimar, (2001) “Conduction model of metal oxide gas sensors”, **Journal of electroceramics**, vol. 7, pp. 143-167.

[39] L.-L. Sui, X.-F. Zhang, X. Cheng, P. Wang, Y.-M. Xu, S. Gao, H. Zhao, L.-H. Huo,

(2017) "Au-loaded hierarchical MoO₃ hollow spheres with enhanced gas sensing performance for the detection of BTX (benzene, toluene and xylene) and the sensing mechanism", **ACS Applied Materials & Interfaces**.

[40] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, R. Gao, (2010) "Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors", **Sensors**, vol. 10, pp. 2088-2106.

[41] Y. Liu, S. Yang, Y. Lu, N.y.V. Podval'naya, W. Chen, G.S. Zakharova, (2015) "Hydrothermal synthesis of h-MoO₃ microrods and their gas sensing properties to ethanol", **Applied Surface Science**, vol. 359, pp. 114-119.

[42] S. Sunu, E. Prabhu, V. Jayaraman, K. Gnanasekar, T. Seshagiri, T. Gnanasekaran, (2004) "Electrical conductivity and gas sensing properties of MoO₃", **Sensors and Actuators B: Chemical**, vol. 101, pp. 161-174.

[43] B. Kannan, R. Pandeewari, B.G. Jeyaprakash, (2014) "Influence of precursor solution volume on the properties of spray deposited α -MoO₃ thin films", **Ceramics International**, vol. 40, pp. 5817-5823.

[44] A. Hojabri, F. Hajakbari, A.E. Meibodi, (2015) "Structural and optical properties of nanocrystalline α -MoO₃ thin films prepared at different annealing temperatures", **Journal of Theoretical and Applied Physics**, vol. 9, pp. 67-73.

[۴۵] اچ. ام. روزنبرگ، (۱۹۸۸) "فیزیک حالت جامد" حسین. عشقی. حسن. عزیزى ، چاپ اول، مرکز نشر دانشگاهی، تهران

[46] H.M. Martínez, J. Torres, L.D. López-Carreño, M.E. Rodríguez-García, (2012) "The Effect of Substrate Temperature on the Optical Properties of MoO₃ Nano-crystals Prepared Using Spray Pyrolysis", **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, vol. 26, pp. 2485-2488.

[47] N. Illyaskutty, S. Sreedhar, G.S. Kumar, H. Kohler, M. Schwotzer, C. Natzeck, V.M. Pillai, (2014) "Alteration of architecture of MoO₃ nanostructures on arbitrary substrates: growth kinetics, spectroscopic and gas sensing properties", **Nanoscale**, vol. 6, pp. 13882-13894.

[48] I. Navas, R. Vinodkumar, V.M. Pillai, (2011) "Self-assembly and photoluminescence of molybdenum oxide nanoparticles", **Applied Physics A**, vol. 103, pp. 373-380.

[49] K. Inzani, M. Nematollahi, S.M. Selbach, T. Grande, F. Vullum-Bruer, (2017) "Progression of reduction of MoO₃ observed in powders and solution-processed films", **Thin Solid Films**, vol. 626, pp. 94-103.

[50] Y. Shen, F. Hu, Y. Yang, Y. Xiao, P. Yan, Z. Li, (2014) "Effect of formaldehyde on the photochromic properties of ordered molybdenum oxide thin films produced by hydrothermal process", **Surface and Coatings Technology**, vol. 240, pp. 393-398.

- [51] Y. Ma, X. Zhang, M. Yang, Y. Qi, (2014) “Controlled growth of MoO₃ nanorods on transparent conducting substrates”, **Materials Letters**, vol. 136, pp. 146-149.
- [52] X. Zhang, X. Huang, M. Xue, X. Ye, W. Lei, H. Tang, C. Li, (2015) “Hydrothermal synthesis and characterization of 3D flower-like MoS₂ microspheres”, **Materials Letters**, vol. 148, pp. 67-70.
- [53] S. Kumari, R. Gusain, N. Kumar, O.P. Khatri, (2016) “PEG-mediated hydrothermal synthesis of hierarchical microspheres of MoS₂ nanosheets and their potential for lubrication application”, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, vol. 42, pp. 87-94.
- [54] K.F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T.F. Heinz, (2010) “Atomically thin MoS₂: a new direct-gap semiconductor”, **Physical Review Letters**, vol. 105, pp. 136805.
- [55] R. Bulakhe, C. Lokhande, (2014) “Chemically deposited cubic structured CdO thin films: Use in liquefied petroleum gas sensor”, **Sensors and Actuators B: Chemical**, vol. 200, pp. 245-250.

Abstract

In this thesis the morphological, structural and optical properties of molybdenum trioxide (MoO_3) thin films synthesized using spray pyrolysis and hydrothermal methods and molybdenum disulfide (MoS_2) samples prepared using hydrothermal methods were studied. Then, the gas sensing application of MoO_3 thin films prepared by pyrolysis spray was investigated. XRD pattern analysis of MoO_3 thin films synthesized by pyrolysis spray method with various carrier gas pressures showed the formation of thermodynamically α - MoO_3 phase with orthorhombic crystalline structure. The band gap decreased with increasing the carrier gas pressure. In order to growth of MoO_3 thin films, the effects of substrate type, reaction temperature and pH of precursor solution were studied. All samples synthesized by hydrothermal method showed the formation of metastable h - MoO_3 phase with hexagonal crystalline structure. In the investigating the effect of temperature on the growth of thin films, a phase change from orthorhombic to hexagonal was observed as the reaction temperature was increased. Also, band gap decreased with increasing the reaction temperature. For samples prepared using different seed layers, the band gap was decreased and it was increased for samples prepared by different pH of precursor solutions. FESEM images of samples showed the formation of well shaped hexagonal microrods. For MoS_2 samples prepared by hydrothermal method, the effect of reaction time was investigated. XRD pattern analysis showed the formation of hexagonal phase of MoS_2 . SEM results showed that the obtained MoS_2 nanoflowers are comprised of very thin nanosheets with the thickness of about 20-40 nm. Finally, the sensing properties of samples prepared by spray pyrolysis toward ethanol at different temperatures were studied. Results showed that the optimum operating temperature was 200°C and sample prepared under the carrier gas pressure of 1.8 bar shows the maximum sensing response.

Keywords: molybdenum trioxide, molybdenum disulfide, spray pyrolysis, hydrothermal, thin films, surface morphology, structural and optical properties, photoluminescence, gas sensing



Shahrood University of Technology

Department of Physics

**Synthesis and investigating gas sensing properties of
nanostructures containing molybdenum compounds**

Elahe Ghaleghafi

Supervisor:

Dr. Mohammad Bagher Rahmani

August 2017