

رسالة محمد بن عبد الله



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای
پایان نامه کارشناسی ارشد فیزیک حالت جامد

رشد و مشخصه یابی لایه های نازک اکسید مولیبدن (MoO_3)

نگارنده: مریم جلال

استاد راهنما:

دکتر حسین عشقی

تیر ۱۳۹۷

شماره:
تاریخ:

باسمه تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم مریم جلال با شماره دانشجویی ۹۴۳۷۵۶۴ رشته فیزیک گرایش حالت جامد تحت عنوان رشد و مشخصه یابی لایه های نازک اکسید مولیبدن (MoO₃) که در تاریخ ۱۳۹۷/۴/۱۹ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

<input type="checkbox"/> مردود <input checked="" type="checkbox"/> قبول (با درجه: عالی)			
نوع تحقیق: <input type="checkbox"/> نظری <input checked="" type="checkbox"/> عملی			
عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر حسین عشقی	استاد	
۲- استاد راهنمای دوم			
۳- استاد مشاور			
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر مهدی انصاری راد	استادیار	
۵- استاد ممتحن اول	دکتر محمد مهدی باقری	دانشیار	
۶- استاد ممتحن دوم	دکتر محمد ابراهیم قاضی	دانشیار	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده:

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:



تبصره: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

تقدیم بہ

ہمہ کسانوں کے دوستان دارم

شکر و قدردانی

حد و سپاس پروردگار متعال را که بار دیگر بر بنده حقیر عنایت فرموده و در به سرانجام رسانیدن این پایان نامه، همچون تمامی مراحل زندگی یاری گرم بود. بی شک اگر لطف و کرم او نبود، این پایان نامه به سرانجام نمی رسید. اما در مسیر انجام این کار، بعد از یاری پروردگار، از کمک و راهنمایی عزیزان زیادی بهره بردم که در اینجا بر خود واجب می دانم فرصت را معتمن شمرده و با شایدترین احترامات تقدیر و امتنان خالصانه و خاضعانه خویش را نسبت به این بزرگواران ابراز نمایم.

از استاد راهنمای محترم خود، جناب آقای دکتر حسین عثقی که در محارث این پایان نامه از لطف و حمایت شان بهره مند بودم کمال شکر را دارم. همچنین از زحمات جناب آقای مهندس عسکری، کارشناس محترم آزمایشگاه تحقیقاتی فنزیک دانشگاه شاهرود که در طول دوران تحصیل برای اینجانب مشاوره امین و دلسوز بوده کمال شکر و سپاسگزاری را دارم.

تعهد نامه

اینجانب مریم جلال دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک حالت جامد دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه رشد و مشخصه یابی لایه های نازک اکسید مولیبدن (MoO_3) تحت راهنمایی دکتر حسین عشقی متعهد می شوم .

- 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 صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا

« Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .

- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا 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 افزارها و تجهيزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .

* این صفحه نیز باید در ابتدای نسخه های تکثیر شده پایان نامه وجود داشته باشد .

چکیده

در این تحقیق به سنتز و بررسی مورفولوژی سطح، خواص ساختاری، الکتریکی و نوری لایه‌های نازک اکسید مولیبدن (MoO_3) تهیه شده به روش اسپری پایرولیز بر روی زیرلایه شیشه پرداختیم. به منظور مشخصه یابی فیزیکی نمونه‌ها از دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی نوری (UV-Vis) و اندازه گیری جریان-ولتاژ (I-V) استفاده شد.

در مرحله نخست لایه های اکسید مولیبدن در آهنگ های لایه نشانی مختلف ۱/۵، ۲/۵ و ۵ ml/min فراهم شدند. معلوم شد که در مقایسه با دیگر نمونه ها، نمونه رشد یافته با آهنگ لایه نشانی ۵ ml/min از بلورینگی بهتری برخوردار است. به منظور بهبود این مشخصه به بررسی تاثیر دیگر شرایط رسوب گذاری شامل: اصلاح در روش اسپری (بخش ۴-۲-۱)، غلظت محلول (بخش ۴-۳) و سرانجام دمای زیرلایه (بخش ۴-۴) پرداختیم.

در این تحقیق دریافتیم تغییر در دمای زیرلایه به شرایط بهینه، از لحاظ بلورینگی، لایه اکسید مولیبدن منجر می‌شود.

کلمات کلیدی: اکسید مولیبدن (MoO_3)، اسپری پایرولیز، لایه نازک، نانو ساختار، مورفولوژی، خواص ساختاری، خواص نوری، خواص الکتریکی.

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه :

جلال، مریم، عشقی، حسین (۱۳۹۶)، "بررسی تاثیر آهنگ لایه نشانی بر مورفولوژی، خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک نانوساختار اکسید مولیبدن (MoO_3) تهیه شده به روش اسپری پایرولیز"، بیست و چهارمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران، ۴۱۳-۴۱۶، دانشگاه شهرکرد.

فهرست

فصل اول: مقدمه ای بر لایه‌های نازک اکسید مولیبدن و مروری بر مقالات	۱
۱-۱ مقدمه ای بر نانو ساختار ها	۲
۱-۱-۱ اهمیت نانو ساختار ها	۲
۱-۱-۲ معرفی نانو ساختارها	۲
۲-۱ لایه‌های نازک اکسید مولیبدن	۵
۳-۱ مروری بر مقالات در زمینه لایه‌های نازک اکسید مولیبدن تهیه شده به روش اسپری پایرولیز	۶
۱-۳-۱ بررسی اثر دمای زیر لایه بر خواص فیزیکی مولیبدن تری اکسید به روش اسپری پایرولیز ..	۷
۱-۳-۲ بررسی اثر غلظت بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید مولیبدن	۱۷
۱-۳-۳ بررسی اثر آرایش بر خواص فیزیکی لایه نازک اکسید مولیبدن	۱۹
فصل دوم: معرفی روش های مشخصه یابی لایه های نازک اکسید مولیبدن	۲۵
۱-۲ مقدمه	۲۶
۲-۲ میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)	۲۶
۳-۲ پراش پرتو ایکس (XRD)	۲۷
۴-۲ طیف نگاری عبوری-جذبی	۳۰
الف (طیف عبوری)	۳۰
ب (طیف جذبی)	۳۱
ج) گاف نواری	۳۱
۵-۲ طیف سنجی رامان	۳۲
۶-۲ مشخصه یابی الکتریکی	۳۳
فصل سوم: جزئیات مراحل آزمایشگاهی رشد و سنتز لایه های نازک اکسید مولیبدن	۳۵
۱-۳ مقدمه	۳۶
۲-۳ روش اسپری پایرولیز	۳۶
۳-۳ رشد و سنتز لایه‌های نازک اکسید مولیبدن	۳۷
۱-۳-۳ آماده سازی زیر لایه	۳۷

۳۸ تهیه محلول اولیه	۲-۳-۳
۳۸ پارامترهای لایه نشانی	۴-۳
۳۹ فصل چهارم: نتایج و بحث وابسته به سنتز لایه های نازک اکسید مولیبدن	
۴۰ مقدمه	۱-۴
۴۰ بررسی تغییرات آهنگ لایه نشانی بر خواص فیزیکی لایه نازک اکسید مولیبدن	۲-۴
۴۷ بررسی تاثیر نحوه ی متفاوت اسپری بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید مولیبدن	۱-۲-۴
۵۵ بررسی تاثیر غلظت محلول بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید مولیبدن	۳-۴
۶۳ بررسی تاثیر دمای زیر لایه بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید مولیبدن	۴-۴
۷۱ نتیجه گیری کلی	
۷۲ پیشنهادات	
۷۳ فهرست منابع	

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱: نمایش شکل های یک بعدی: a- نانومیله، b- انوسیم، c- نانولوله ۳
- شکل ۱-۲: طرح شماتیک لایه های نازک در بالا و تصویر میکروسکوپ الکترونی از چند لایه نازک در پایین. ۳
- شکل ۱-۳: نانو صفحات و نانو ورق. ۴
- شکل ۱-۴: ساختار بلوری MoO_3 ، فاز $h\nu\beta\alpha$ ۵
- شکل ۱-۵: تصویر پودر آمونیوم مولیبدات تترا هیدرات ۶
- شکل ۱-۶: طیف رامان لایه های نازک اکسید مولیبدن در دماهای متفاوت زیر لایه. ۷
- شکل ۱-۷: الگوهای پراش پرتو X لایه های نازک اکسید مولیبدن در دماهای متفاوت زیر لایه. ۸
- شکل ۱-۸: نمودار تغییرات اندازه بلورک و ضخامت لایه های اکسید مولیبدن در دماهای متفاوت زیر لایه ۹
- شکل ۱-۹: تصاویر SEM لایه های نازک اکسید مولیبدن در دماهای مختلف. ۱۰
- شکل ۱-۱۰: تصاویر SEM لایه های نازک اکسید مولیبدن در دماهای مختلف ۱۱
- شکل ۱-۱۱: طیف عبور اپتیکی لایه های نازک اکسید مولیبدن در دماهای زیر لایه متفاوت. ۱۱
- شکل ۱-۱۲: تغییرات α بر حسب طول موج لایه های نازک اکسید مولیبدن در دماهای زیر لایه متفاوت ۱۲
- شکل ۱-۱۳: تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ لایه های نازک اکسید مولیبدن در دماهای زیر لایه متفاوت. ۱۳
- شکل ۱-۱۴: تغییرات رسانش الکتریکی بر حسب عکس دما برای لایه های نازک اکسید مولیبدن در دماهای زیر لایه متفاوت ۱۴
- شکل ۱-۱۵: الگوی پراش پرتو XRD لایه های نازک اکسید مولیبدن در دماهای متفاوت زیر لایه. ۱۵
- شکل ۱-۱۶: تصاویر SEM لایه های نازک اکسید مولیبدن در دماهای مختلف زیر لایه. ۱۶
- شکل ۱-۱۷: الگوهای پراش پرتو X لایه های اکسید مولیبدن در غلظت های مختلف محلول. ۱۸
- شکل ۱-۱۸: تصاویر AFM لایه های اکسید مولیبدن در غلظت های مختلف محلول ۱۹
- شکل ۱-۱۹: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه های مورد بررسی ۲۰
- شکل ۱-۲۰: طیف رامان نمونه خالص مورد بررسی ۲۱

- شکل ۱-۲۱: نمودار طیف سنجی فوتوالکترونی اشعه ایکس (XPS) ۲۲
- شکل ۱-۲۲: تصویر SEM لایه نازک اکسید مولیبدن ۲۲
- شکل ۱-۲۳: (الف) طیف عبور و (ب) طیف بازتاب نمونه‌های مورد بررسی ۲۳
- شکل ۱-۲۴: تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه‌های مورد بررسی ۲۳
- شکل ۲-۱: (الف) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی. (ب) طرح‌های از اجزاء اصلی یک میکروسکوپ الکترونی روبشی ۲۷
- شکل ۲-۲: یک طرحواره از نحوه پراش پرتو x از صفحات بلوری ۲۸
- شکل ۲-۳: تصویری از دستگاه پراش پرتو X ۲۸
- شکل ۲-۴: (الف) نمایی از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل Shimadzu UV1800 مستقر در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود ۳۱
- شکل ۲-۵: دستگاه طیف سنجی رامان موجود در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود ۳۳
- شکل ۲-۶: دستگاه آنالیز الکتروشیمیایی مدل PGS2065 در دانشگاه شاهرود جهت تعیین مشخصه I-V نمونه‌ها ۳۳
- شکل ۳-۱: (الف) دستگاه اسپری پایرولیز (Spray Coating System.S.C.S.86) موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود، (ب) طرح واره ای از دستگاه اسپری پایرولیز ۳۷
- شکل ۴-۱: تصاویر FE-SEM نمونه‌های مورد بررسی تهیه شده در آهنگ های اسپری مختلف از بالا و مقطع عرضی ۴۱
- شکل ۴-۲: طیف XRD نمونه‌های R1، R2 و R3 ۴۲
- شکل ۴-۳: تصویر رامان نمونه های R1، R2 و R3 ۴۴
- شکل ۴-۴: (الف) عبور و (ب) جذب اپتیکی در نمونه های R1، R2 و R3 ۴۵
- شکل ۴-۵: (a,b,c) تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ها در لایه های رشد داده شده به ازای آهنگ های اسپری مختلف. و (d) تغییرات گاف نواری و اندازه بلورک بر حسب نرخ رشد در نمونه‌های مورد بررسی ۴۶
- شکل ۴-۶: تصاویر FE-SEM نمونه‌های مورد بررسی با تغییر در شیوه اسپری R3 و R'3 ۴۸
- شکل ۴-۷: طیف XRD نمونه‌های مورد بررسی با تغییر در شیوه اسپری R3 و R'3 ۴۹
- شکل ۴-۸: تصویر رامان در نمونه های مورد بررسی با تغییر در شیوه اسپری R3 و R'3 ۵۱

- شکل ۴-۹: نمودار I-V نمونه‌های مورد بررسی با تغییر در شیوه اسپری R3 و R'3 ۵۲
- شکل ۴-۱۰: طیف‌های (الف) عبور و (ب) جذب اپتیکی در لایه‌های مورد بررسی با تغییر در شیوه اسپری R3 و R'3 ۵۳
- شکل ۴-۱۱: تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب انرژی فوتون‌ها در نمونه‌های مورد بررسی با تغییر در شیوه اسپری R3 و R'3 ۵۳
- شکل ۴-۱۲: تصاویر FE-SEM نمونه‌های M1، M2 و M3 ۵۶
- شکل ۴-۱۳: طیف XRD نمونه‌های M1، M2 و M3 ۵۷
- شکل ۴-۱۴: تصویر رامان نمونه‌های M1، M2 و M3 ۵۹
- شکل ۴-۱۵: نمودار I-V نمونه‌های مورد بررسی. (ب) نمودار تغییرات مقاومت الکتریکی بر حسب تغییرات غلظت محلول اسپری. ۶۰
- شکل ۴-۱۶: طیف‌های (الف) عبور و (ب) جذب اپتیکی در لایه‌های مورد بررسی. ۶۱
- شکل ۴-۱۷: (الف) تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب انرژی فوتون‌ها در نمونه‌های مورد بررسی. (ب) تغییرات گاف نواری و مقاومت الکتریکی بر حسب غلظت محلول. ۶۲
- شکل ۴-۱۸: تصاویر FE-SEM نمونه‌های مورد بررسی در نمونه‌های T1، T2 و T3 ۶۳
- شکل ۴-۱۹: طیف XRD نمونه‌های مورد بررسی در نمونه‌های T1، T2 و T3 ۶۴
- شکل ۴-۲۰: تصویر رامان در نمونه‌های مورد بررسی در نمونه‌های T1، T2 و T3 ۶۷
- شکل ۴-۲۱: (الف) مشخصه I-V نمونه‌های مورد بررسی در نمونه‌های T1، T2 و T3 (ب) نمودار تغییرات مقاومت الکتریکی بر حسب تغییرات دمای زیر لایه. ۶۸
- شکل ۴-۲۲: طیف‌های (الف) عبور و (ب) جذب اپتیکی در نمونه‌های T1، T2 و T3 ۶۹
- شکل ۴-۲۳: تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب انرژی فوتون‌ها در نمونه‌های T1، T2 و T3 ۷۰

فهرست جداول

- جدول ۱-۱: برخی ویژگیهای اکسید مولیبدن ۶
- جدول ۱-۲: تغییرات حجم یاخته، ثابت‌های شبکه و ضریب بافت بر حسب تغییرات دمای زیرلایه. ۹
- جدول ۱-۳: اندازه بلورک، میکروکرنش و چگالی دررفتگی نمونه‌های مورد بررسی. ۲۰
- جدول ۱-۴: گاف نواری نمونه‌های مورد بررسی. ۲۴
- جدول ۴-۱: اندازه بلورک‌ها، تراکم دررفتگی‌ها و میکروکرنش‌های بلوری برای قله ترجیحی (۰۲۰). ۴۲
- جدول ۴-۲: اندازه بلورک‌ها، تراکم دررفتگی‌ها و میکروکرنش‌های بلوری برای قله (۰۴۰). ۴۳
- جدول ۴-۳: اندازه بلورک‌ها، تراکم دررفتگی‌ها و میکروکرنش‌های بلوری برای قله (۰۶۰). ۴۳
- جدول ۴-۴: ضریب بافت برای قله‌های اصلی (۰۲۰)، (۰۴۰) و (۰۶۰). ۴۳
- جدول ۴-۵: اندازه بلورک‌ها، تراکم دررفتگی‌ها و میکروکرنش‌های بلوری برای قله ترجیحی (۰۲۰). ۴۹
- جدول ۴-۶: اندازه بلورک‌ها، تراکم دررفتگی‌ها و میکروکرنش‌های بلوری برای قله (۰۴۰). ۵۰
- جدول ۴-۷: اندازه بلورک‌ها، تراکم دررفتگی‌ها و میکروکرنش‌های بلوری برای قله (۰۶۰). ۵۰
- جدول ۴-۸: ضریب بافت برای قله‌های (۰۲۰)، (۰۴۰) و (۰۶۰). ۵۰
- جدول ۴-۹: اندازه بلورک‌ها، تراکم دررفتگی‌ها و میکروکرنش‌های بلوری برای قله ترجیحی (۰۲۰). ۵۷
- جدول ۴-۱۰: اندازه بلورک‌ها، تراکم دررفتگی‌ها و میکروکرنش‌های بلوری برای قله (۰۴۰). ۵۸
- جدول ۴-۱۱: اندازه بلورک‌ها، تراکم دررفتگی‌ها و میکروکرنش‌های بلوری برای قله (۰۶۰). ۵۸
- جدول ۴-۱۲: ضریب بافت برای قله‌های پراش (۰۲۰)، (۰۴۰) و (۰۶۰). ۵۸
- جدول ۴-۱۳: اندازه بلورک‌ها، تراکم دررفتگی‌ها و میکروکرنش‌های بلوری برای قله ترجیحی (۰۲۰). ۶۵
- جدول ۴-۱۴: اندازه بلورک‌ها، تراکم دررفتگی‌ها و میکروکرنش‌های بلوری برای قله (۰۴۰). ۶۵
- جدول ۴-۱۵: اندازه بلورک‌ها، تراکم دررفتگی‌ها و میکروکرنش‌های بلوری برای قله (۰۶۰). ۶۵
- جدول ۴-۱۶: ضریب بافت برای سه قله اصلی (۰۲۰)، (۰۴۰) و (۰۶۰). ۶۶

فصل اول

مقدمه ای بر لایه‌های نازک اکسید

مولیبدن

و مروری بر مقالات

۱-۱-۱ مقدمه ای بر نانو ساختارها

۱-۱-۱ اهمیت نانو ساختارها

دیدگاه‌های ریچارد فاینمن، فیزیکدان برنده جایزه نوبل سال ۱۹۶۵، نقش به‌سزایی در پی‌ریزی علوم نانو داشته است به طوری که امروزه نام نانو بسیار شنیده می‌شود و دلایل بسیاری برای اهمیت علم و فناوری نانو وجود دارد. از جمله مهمترین آنها تغییر خواص مواد مانند هدایت الکتریکی، رنگ، استحکام مکانیکی و حتی وزن در مقیاس نانو نسبت به حالت بزرگ مقیاس آن است، به عنوان مثال خاصیت رسانایی فلزات کاملاً شناخته شده است. با این حال فلزات می‌توانند در مقیاس نانو نیم رسانا و یا حتی عایق شوند [۱].

با این تعاریف نانو نه تنها به معنای هزار برابر کوچک‌تر از میکرو و در امتداد فناوری میکرو به یک مقیاس کوچک‌تر بوده بلکه فناوری نانو یک الگوی کاملاً جدید است که فرصت‌های بسیاری را برای علم و فناوری مهیا می‌کند. [۱].

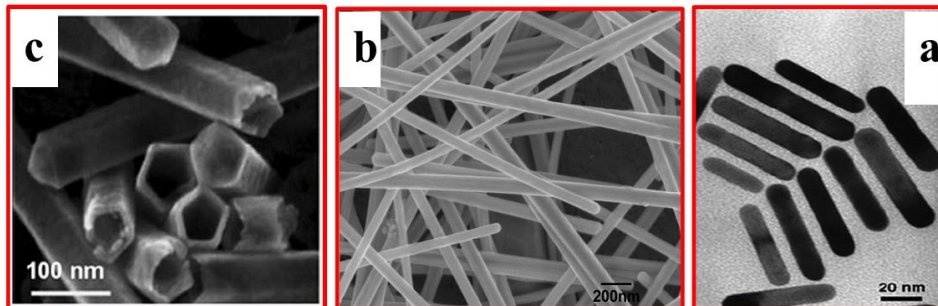
۱-۱-۲ معرفی نانو ساختارها

پایه اصلی نانو تکنولوژی بر استفاده از مواد است. هر ماده ای در فضا دارای سه بعد طول، عرض و ارتفاع است. اگر در ماده ای حداقل یکی از این سه بعد در محدوده 100nm یا کوچکتر باشد به آن ماده نانو ساختار گویند. بر این اساس مواد به چهار دسته تقسیم می‌شوند [۲].

الف) نانو مواد صفر بعدی : نانو مواد صفر بعدی شامل نانو ذرات می‌شوند که تجمعی از واحدهای سازنده (اتم و یا مولکول) با اندازه‌ای بین 1 تا 100nm می‌شود [۳].

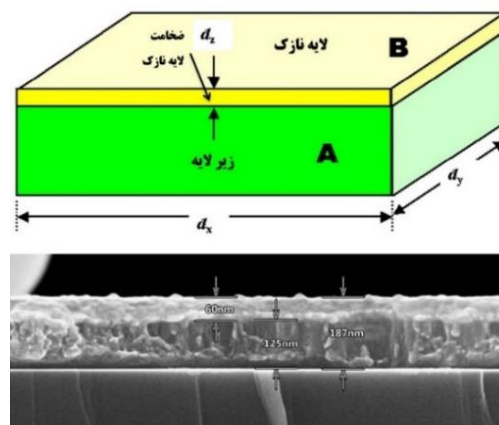
ب) نانو مواد یک بعدی: نانومواد تک بعدی دارای دو بعد در مقیاس نانو و یک بعد آزاد می‌باشند. نانو ساختارهای یک بعدی بسته پارامترهایی مثل شکل سطح مقطع و نسبت ابعادی به سه دسته تقسیم

می‌شوند اگر همانند شکل ۱-۱، نسبت ابعادی کوچک باشد به آن نانومیله^۱ گویند و اگر این نسبت ابعادی بزرگ باشد به آن نانوسیم^۲ و در آخر اگر ساختار توخالی باشد به آن نانولوله^۳ گویند [۴-۶].



شکل ۱-۱: نمایش شکل های یک بعدی: a- نانومیله، b- نانوسیم، c- نانولوله [۴-۶]

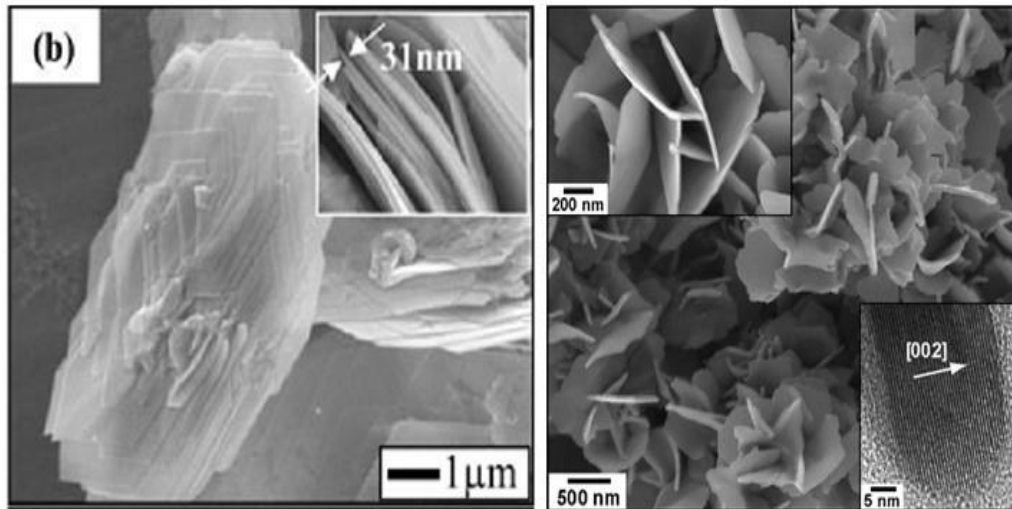
پ) **نانو مواد دو بعدی**: این مواد دارای دو بعد آزاد و یک بعد در مقیاس نانو می‌باشند حالت معروف‌تر این دسته، لایه‌های نازک^۴ است. طرح شماتیک و تصویر میکروسکوپ الکترونی (تصویر از مقطع لایه های نازک) در شکل ۱-۲ نشان داده شده است. لایه نازک بر روی سطح یک ماده دیگر به نام زیرلایه^۵ به شکل یک لایه قرار می‌گیرد. لایه‌های نازک کاربردهای فراوانی در حوزه‌های مختلف دارند. برای مثال در ساخت ادوات الکترونیکی و اپتیکی به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴-۶].



شکل ۱-۲: طرح شماتیک لایه های نازک در بالا و تصویر میکروسکوپ الکترونی از چند لایه نازک در پایین. [۴-۶]

1 Nanorod
2 Nanowire
3 Nanotube
4 Thin-film
5 Substrate

دسته دیگر مواد دو بعدی که در مقایسه با لایه‌های نازک اهمیت کمتری دارند آن‌هایی هستند که مستقل از یک زیرلایه اند. شکل ۱-۳ دو نمونه تصاویر آن‌ها را نشان می‌دهد. از این گروه می‌توانیم نانو صفحه‌ها^۱ و نانو ورق‌ها^۲ را نام برد. نانوصفحه‌ها غالباً از نانو ورق‌ها ضخامت بیشتری دارند [۴-۶].



شکل ۱-۳: نانو صفحات و نانو ورق. [۴-۶].

ت) **نانوساختارهای سه بعدی:** در این دسته هر سه بعد آن‌ها در مقیاس آزاد است. همان‌طور که مشاهده می‌کنید این تعریف با تعریف مواد نانوساختار در تناقض است زیرا هیچ یک از سه بعد آن در مقیاس نانو نیست اما برای توضیح بیشتر به معرفی ماده کپه-ای (منظور از کپه ای ماده توده ای یعنی ابعاد میکرون و بزرگ تر می‌باشد) قابل دیدن است ولی ساختارش به نوعی با نانو مرتبط است و این تفاوت آن با مواد کپه‌ای غیر نانویی است ما این موارد جدید را مواد نانوساختار کپه‌ای، مواد سه بعدی نانوساختار می‌نامیم. به طور مثال در مواد مزومتخلخل ابعاد ماده غالباً خیلی بزرگ تر از نانو است ولی دارای تخلخل‌های در محدوده نانو است [۴-۶].

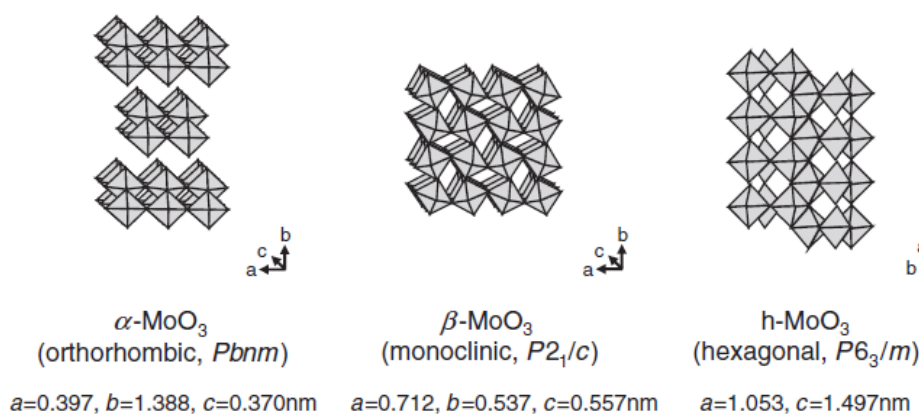
¹ Nanoplate
² Nanosheet

۲-۱ لایه‌های نازک اکسید مولیبدن

MoO_3 یک نیمرسانا از اکسید فلزات واسطه است [۷]. این ترکیب به روش‌های مختلف از جمله روش اسپری پایرولیز [۷-۹]، کندوپاش [۱۰]، رسوب گذاری لیزر پالسی [۱۱]، سل-ژل [۱۲]، و رسوب گذاری بخار شیمیایی تهیه می‌شود [۱۳].

در برخی از این مقالات که به نوع رسانندگی الکتریکی لایه‌ها اشاره گردیده این ماده در شرایط خالص عمدتاً به دلیل وجود تهی‌جاها اکسیژن در شبکه بلوری از رسانندگی الکتریکی نوع n برخوردار است [۷]. گاف نواری مستقیم در لایه‌های نازک این ماده در گستره $3/44$ تا $3/92\text{eV}$ گزارش شده است [۸].

MoO_3 بلوری سه فاز چند ریختی^۱ دارد شکل (۱-۴): فاز پایدار ترمودینامیکی راست‌گوشه^۲ (-) $\alpha\text{-MoO}_3$ و دوفازشبه پایدار تک میلی^۳ ($\beta\text{-MoO}_3$) و شش‌گوشی^۴ ($h\text{-MoO}_3$). 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 است. [۱۴]



شکل ۱-۴: ساختار بلوری MoO_3 فاز h, β, α [۱۴].

¹ Polymorphism

² Orthorhombic

³ Monoclinic

⁴ Hexagonal

اکسید مولیبدن قابلیت‌های زیادی در کاربردهای صنعتی دارد که می‌توان به مواردی از جمله:

حسگرهای گازی [۸] و پنجره‌های هوشمند [۱۵] اشاره کرد.

در جدول ۱-۱ به برخی ویژگی‌های اکسید مولیبدن اشاره شده است.

جدول ۱-۱: برخی ویژگی‌های اکسید مولیبدن. [۱۶]

مقدار	خاصیت
MoO_3	فرمول مولکولی
$143/94 \text{ g mol}^{-1}$	جرم مولی
جامد به رنگ زرد یا آبی روشن	شکل و حالت فیزیکی
$4/69 \text{ g/cm}^3$	چگالی
795°C	دمای ذوب
1155°C	نقطه جوش
راست‌گوش	ساختار بلوری
نوع n	نوع رسانندگی



شکل ۱-۵: تصویر پودر آمونیوم مولیبدات تترا هیدرات

۱-۳ مروری بر مقالات در زمینه لایه‌های نازک اکسید مولیبدن تهیه شده به روش

اسپری پایرولیز

لایه‌های نازک اکسید مولیبدن با پارامترهای متفاوت به روش اسپری پایرولیز تهیه شده و مورد

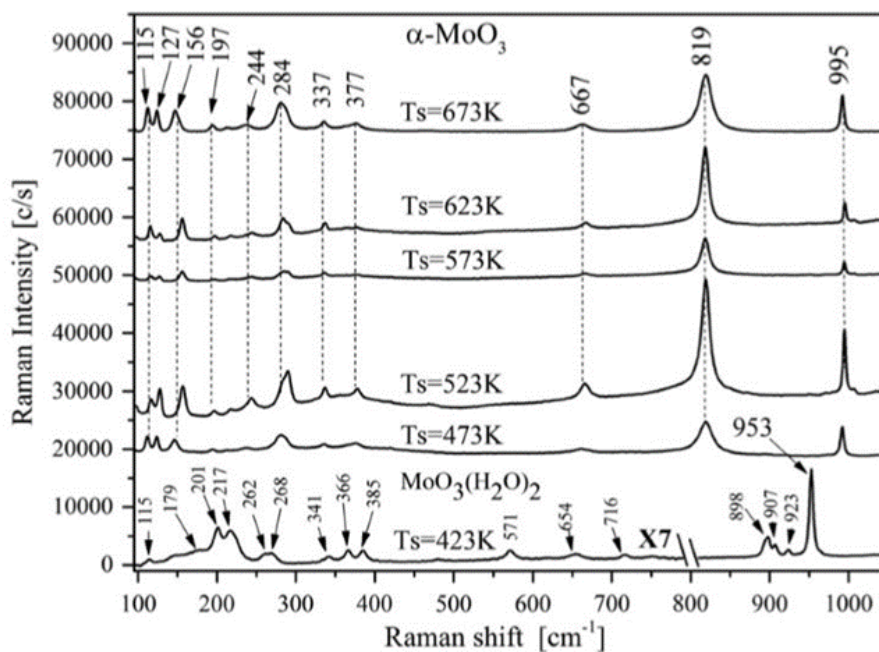
بررسی گرفته‌اند. در ادامه به بیان نتایج برخی تحقیقات صورت گرفته توسط محققین خواهیم پرداخت.

۱-۳-۱ بررسی اثر دماهای زیر لایه بر خواص فیزیکی مولیبدن تری اکسید با روش اسپری

پایرولیز

الف) مارتینز^۱ و همکاران [۱۷] لایه‌های نازک اکسید مولیبدن که به روش اسپری پایرولیز تهیه شده‌اند را مورد بررسی قرار دادند. محلول مورد استفاده شامل پودر آمونیوم مولیبدات تترا هیدرات ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) محلول در آب مقطر ۰/۱ M می‌باشد که با فشار هوای $4/9 \times 10^4$ Pa بر روی زیرلایه شیشه با فاصله افشانه ۳۰cm لایه نشانی شدند. در این تحقیق نمونه‌ها در دماهای زیرلایه متفاوت در بازه ۴۲۳-۶۷۳K فراهم شدند و از ویژگی‌های زیر برخوردار هستند:

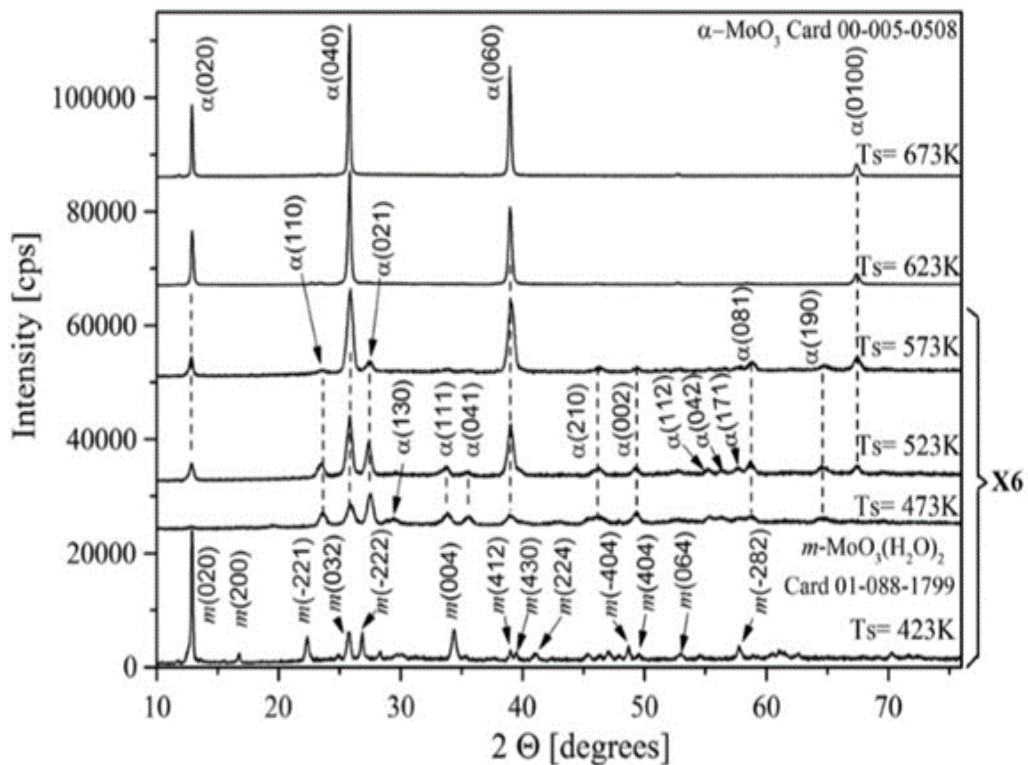
شکل ۱-۶ طیف رامان نمونه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد. در این طیف قله‌های واقع در موقعیت‌های ۶۶۷، ۸۱۹ و 995cm^{-1} و سایر قله‌ها مربوط مربوط به فاز $\alpha\text{-MoO}_3$ (فاز راست‌گوشه) هستند [۱۷-۱۹].



شکل ۱-۶: طیف رامان لایه‌های نازک اکسید مولیبدن در دماهای متفاوت زیرلایه. [۱۷]

¹ H.Martines et al

شکل ۱-۷، الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD) نمونه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد. در تمام الگوهای پراش ساختار بسپلوری مشاهده می‌شود. صفحات (۰۲۰)، (۰۴۰) و (۰۶۰) مربوط به ساختار راست‌گوشه در تمامی نمونه‌ها دیده می‌شود. در الگوی پراش پرتو X در دماهای ۴۷۳، ۵۲۳ و ۵۷۳K تعدادی قله وجود دارد که با افزایش دما تا دمای ۶۷۳-۶۲۳K از تعداد قله‌ها کاسته و بر شدت آنها افزوده می‌شود. بطور کلی با افزایش دما تعداد قله‌ها کاهش و شدت آنها افزایش یافته و ساختار بلوری آنها بهبود پیدا کرده است [۱۷].



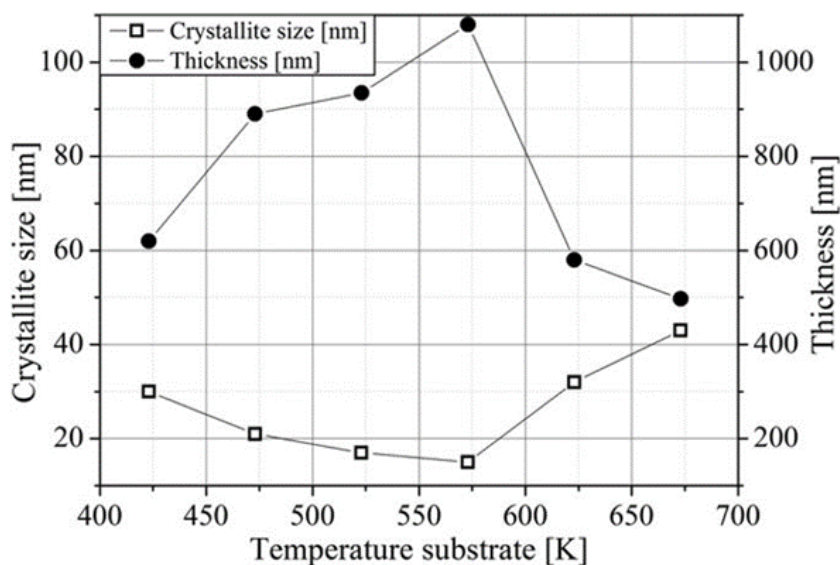
شکل ۱-۷: الگوهای پراش پرتو X لایه‌های نازک اکسید مولیبدن در دماهای متفاوت زیر لایه. [۱۷]

همانطور که در جدول ۱-۲ مشاهده می‌شود با افزایش دمای زیر لایه، حجم سلول کاهش یافته که نشان دهنده بهبود ساختار بلوری لایه است.

جدول ۱-۲: تغییرات حجم یاخته، ثابت‌های شبکه و ضریب بافت بر حسب تغییرات دمای زیرلایه [۱۷].

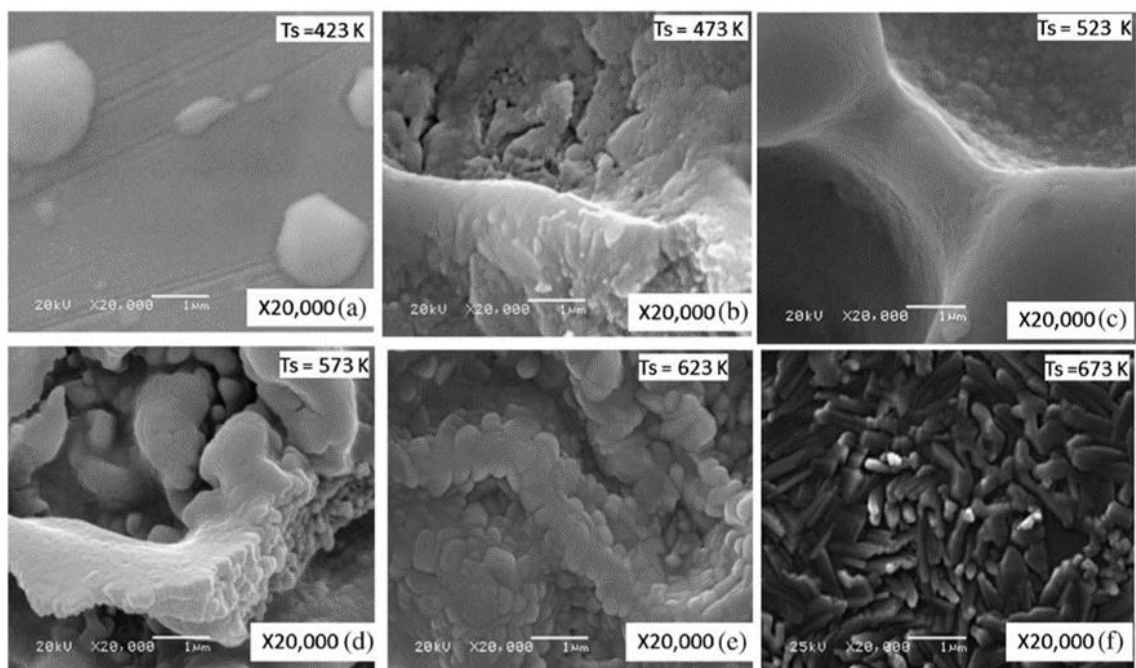
Ts (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)	Tc (nm)
473	3.922	13.811	3.878	210.06	17.03
523	3.944	13.778	3.782	205.52	18.28
573	3.945	13.812	3.783	205.37	17.08
623	3.959	13.724	3.738	203.37	31.08
673	3.984	13.778	3.667	201.28	43.81
	3.962	13.858	3.697	202.99	Card no. 00-005-0508
573	3.973	13.902	3.692	203.92	Bouzidi [3]

شکل ۱-۸ نمودار تغییر اندازه بلورک و ضخامت بر حسب تغییرات دمای زیرلایه برای نمونه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد. اندازه بلورک‌ها از دمای ۴۲۳K تا ۵۷۳K در حدود ۱۸nm ثابت می‌ماند و از دمای ۵۷۳K تا ۶۷۳K به ۴۰nm می‌رسد. ضخامت نمونه‌ها از ۴۲۳K تا ۵۷۳K افزایش یافته و از دمای ۵۷۳K تا ۶۷۳K کاهش می‌یابد. این تغییرات می‌تواند ناشی از این باشد که در دماهای بالا مقدار ماده ای که به زیرلایه می‌رسد مجدداً تبخیر شده و لایه ای نازک‌تر را ایجاد می‌کند. از طرفی افزایش اندازه بلورک و کاهش ضخامت نشان می‌دهد که اندازه بلورک‌ها می‌تواند نشانگر این باشد که با افزایش دما اندازه بلورک‌ها به صورت افقی در سطح در حال رشد بوده اند [۱۷].



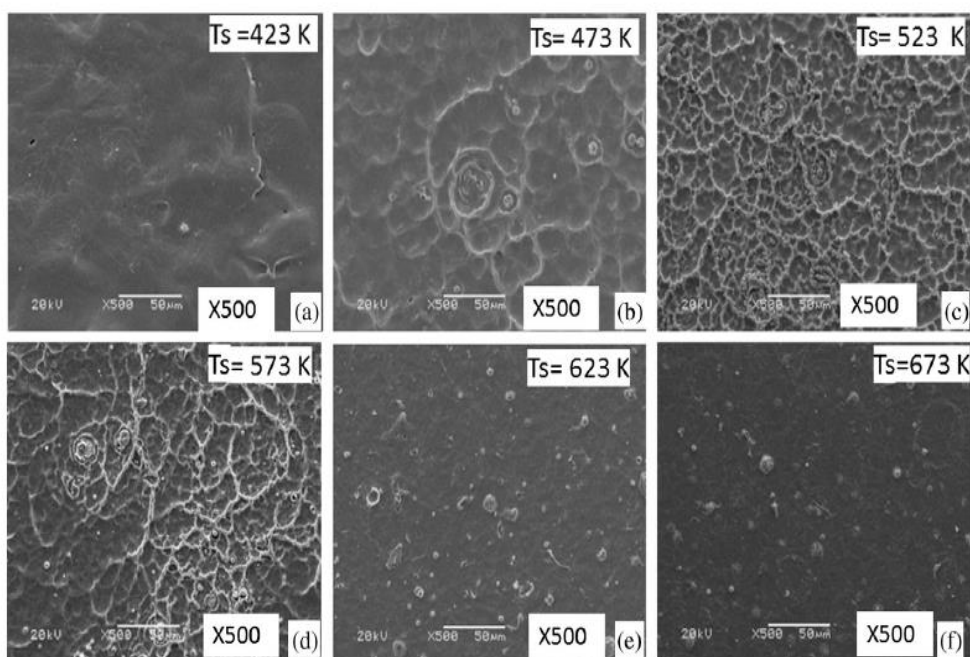
شکل ۱-۸: نمودار تغییرات اندازه بلورک و ضخامت لایه های اکسید مولیبدن در دماهای متفاوت زیرلایه. [۱۷]

شکل ۹-۱ و ۱۰-۱، تصاویر SEM نمونه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهند. بر اساس تصاویر در دماهای پایین زیرلایه سطوح صاف و منظم و ساختار لایه‌ای در نمونه‌ها را می‌بینیم. بر اساس تصاویر در دمای پایین‌تر از 423 K دانه‌هایی با قطر بسیار کوچک دیده می‌شود به طوری که هیچ مرز مشخصی بین آنها دیده نمی‌شود. در دمای بین 473 K - 623 K اندازه بلورک‌ها ثابت و دارای مرز مشترک هستند. در دمای 673 K دانه‌ها دارای اشکال مختلف هستند و مرز مشترکی ندارند [۱۷].



شکل ۹-۱: تصاویر SEM لایه های نازک اکسید مولیبدن در دماهای مختلف. [۱۷]

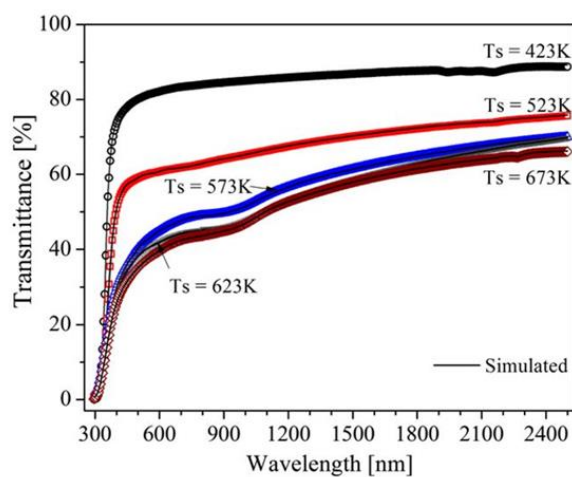
نمونه تهیه شده در دمای 423 K نشان دهنده تشکیل زنجیره هایی بر روی سطح ماده است که به صورت حلقه‌های متصل به هم با عرض $0.5\ \mu\text{m}$ می‌باشد که با افزایش دما تراکم زنجیره‌ها افزایش یافته و شکل دایره ای خود را از دست می‌دهند و در دماهای بالا شروع به ناپدید شدن می‌کنند. علت تشکیل زنجیره‌ها به جوش رسیدن آمونیوم مولیبدات در حین رسیدن به سطح زیرلایه می‌باشد. در دماهای بالا به دلیل سریع بودن فرآیند تبخیر جا به جایی قطره‌ها کمتر شده و زنجیره‌ها شروع به ناپدید شدن می‌کنند [۱۷].



شکل ۱-۱۰: تصاویر SEM لایه های نازک اکسید مولیبدن در دماهای مختلف. [۱۷]

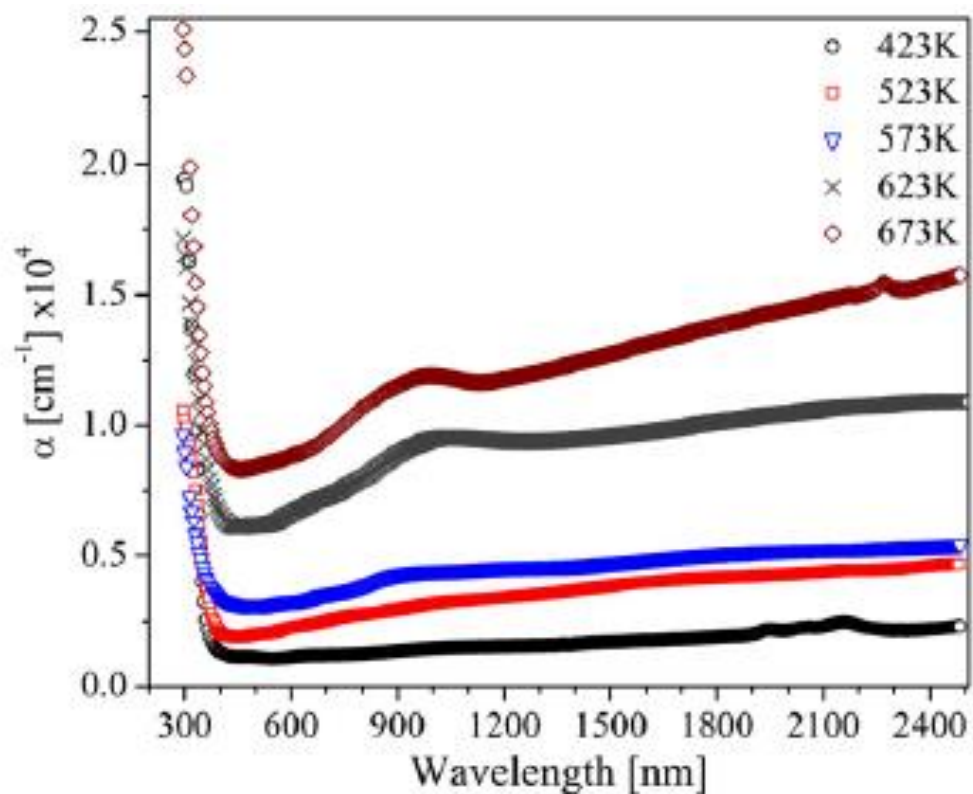
شکل ۱-۱۱ طیف عبور اپتیکی نمونه های مورد بررسی را نشان می دهد. همان طور که مشاهده

می شود با افزایش دما از ۴۲۳K به ۶۷۳K میزان عبور کاهش می یابد [۱۷].



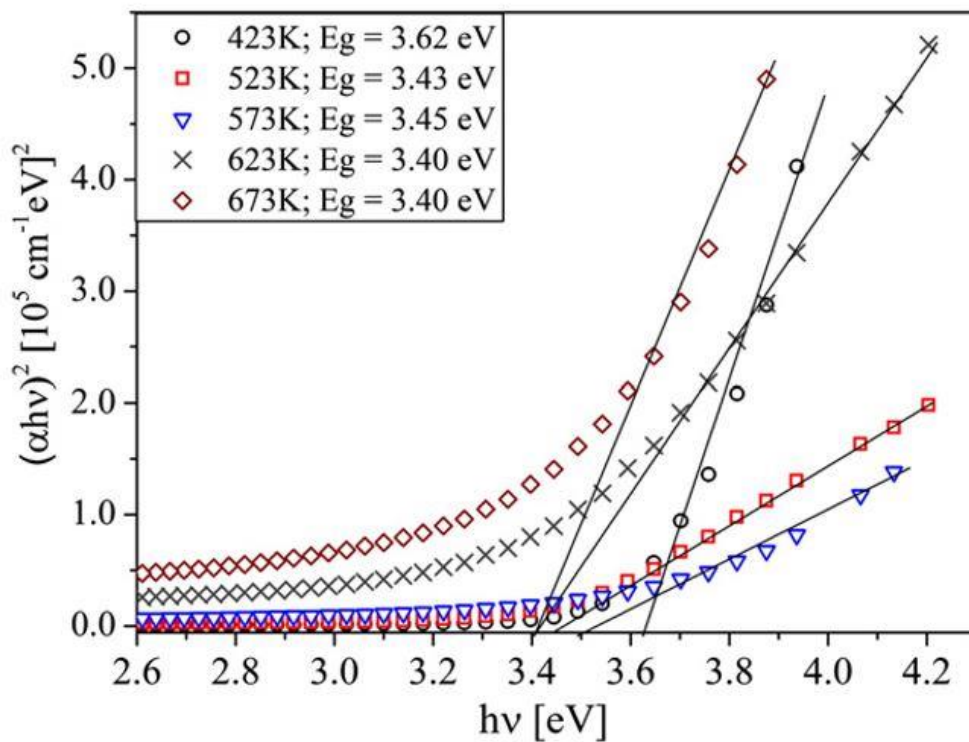
شکل ۱-۱۱: طیف عبور اپتیکی لایه های نازک اکسید مولیبدن در دماهای زیرلایه متفاوت. [۱۷]

شکل ۱-۱۲ طیف ضریب جذب نمونه های مورد بررسی را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود در مناطق جذب بالا مقدار 10^4 cm^{-1} به دست می آید که مربوط به انتقال نوار به نوار در ماده است. مناطق جذب پایین در نمونه ها در طول موج های بزرگتر از 400 nm دیده می شود که می تواند مربوط به تهی جاهای اکسیژن در ماده باشد [۱۷].



شکل ۱-۱۲: تغییرات α بر حسب طول موج لایه های نازک اکسید مولیبدن در دماهای زیر لایه متفاوت [۱۷]

شکل (۱-۱۳) طیف تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب طول موج در دماهای زیر لایه متفاوت را نشان می دهد. با افزایش دما از 423 K تا 673 K میزان گاف نواری کاهش می یابد [۱۷].

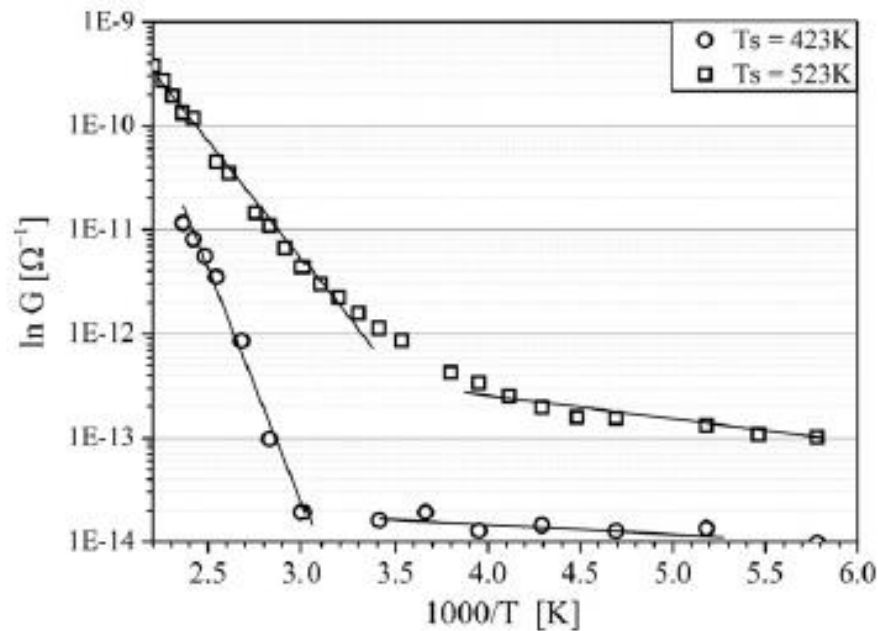


شکل ۱-۱۳: تغییرات $(\alpha hv)^2$ بر حسب $h\nu$ لایه‌های نازک اکسید مولیبدن در دماهای زیرلایه متفاوت. [۱۷]

در اندازه‌گیری‌های انجام شده برای مقدار رسانندگی الکتریکی DC نمونه‌ها در محدوده ولتاژ $-1.0V$ تا $+1.0V$ رفتار اهمی مشاهده شده است. نمونه تهیه شده در دمای $473K$ مقدار رسانشی در حدود $10^{-14} \Omega^{-1}$ را دارا است اما در نمونه تهیه شده در دمای $573K$ مقدار رسانش در حدود دو مرتبه بزرگی افزایش پیدا کرده است [۱۷].

شکل ۱-۱۴ تغییرات رسانش الکتریکی بر حسب تغییرات دما را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که رسانش با افزایش دمای زیرلایه افزایش یافته است. این تغییرات نشان می‌دهد که رسانش ناشی از گذار نوار به نوار یا رسانش ذاتی در

دماهای بالا و جهش^۱ در دماهای پایین وابسته به ترازهای منتسب به تهی جاهای اکسیژن باشد [۱۷].



شکل ۱-۱۴: تغییرات رسانش الکتریکی بر حسب عکس دما برای لایه‌های نازک اکسید مولیبدن در دماهای زیرلایه متفاوت. [۱۷]

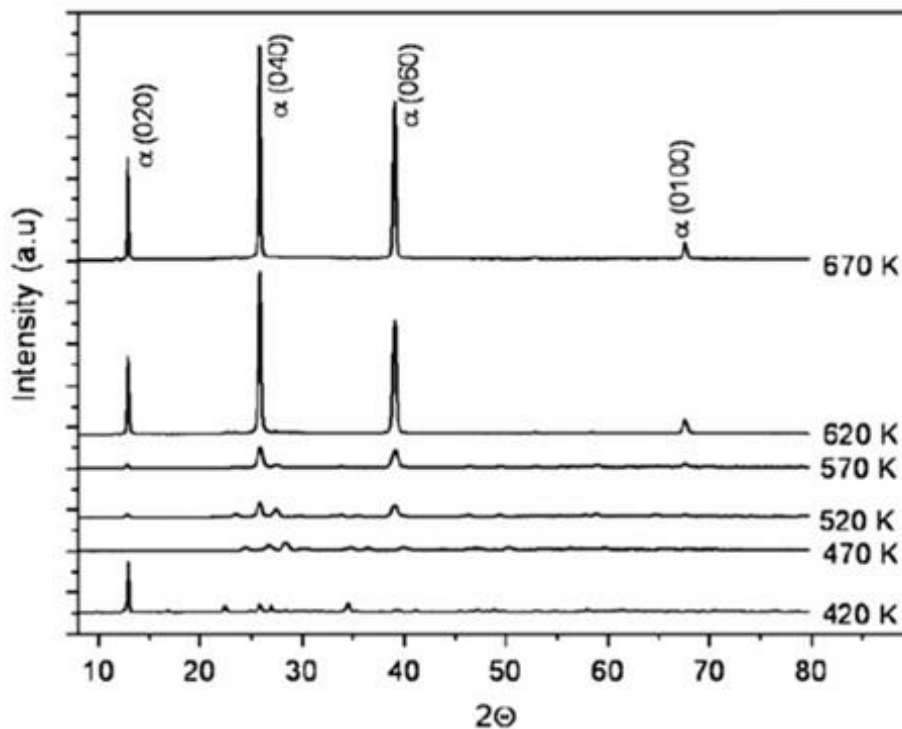
به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که لایه‌های نازک اکسید مولیبدن با کیفیت خوبی با استفاده از ماده آمونیوم هپتا مولیبدات تترا هیدرات با روش اسپری از دمای ۴۲۳K تا ۶۷۳K تهیه شدند. نمونه تهیه شده در دمای ۶۷۳K دارای بهترین بلورینگی بوده است. با افزایش دمای زیرلایه مقدار گاف نواری از ۳/۶۲eV به مقدار ۳/۴۰eV کاهش یافته است. این تغییرات در مقدار گاف نواری را می‌توان به افزایش تعداد تهی جاهای اکسیژن نسبت داد [۱۷].

ب) مارتینز و همکاران [۲۰] لایه‌های نازک اکسید مولیبدن را که به روش اسپری پایرولیز که در دماهای زیرلایه متفاوت تهیه شده اند، مورد بررسی قرار داده اند. محلول مورد استفاده برای تهیه لایه‌های نازک اکسید مولیبدن $\alpha\text{-MoO}_3$ آمونیوم مولیبدات تترا هیدرات $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}4\text{H}_2\text{O}$

¹ Hopping

محلول در آب مقطر (0/1M) می‌باشد لایه نشانی شدند. در این تحقیق دمای رشد نمونه‌ها در بازه ۴۲۳-۶۷۳K فراهم شدند و از ویژگی‌های زیر برخوردار هستند:

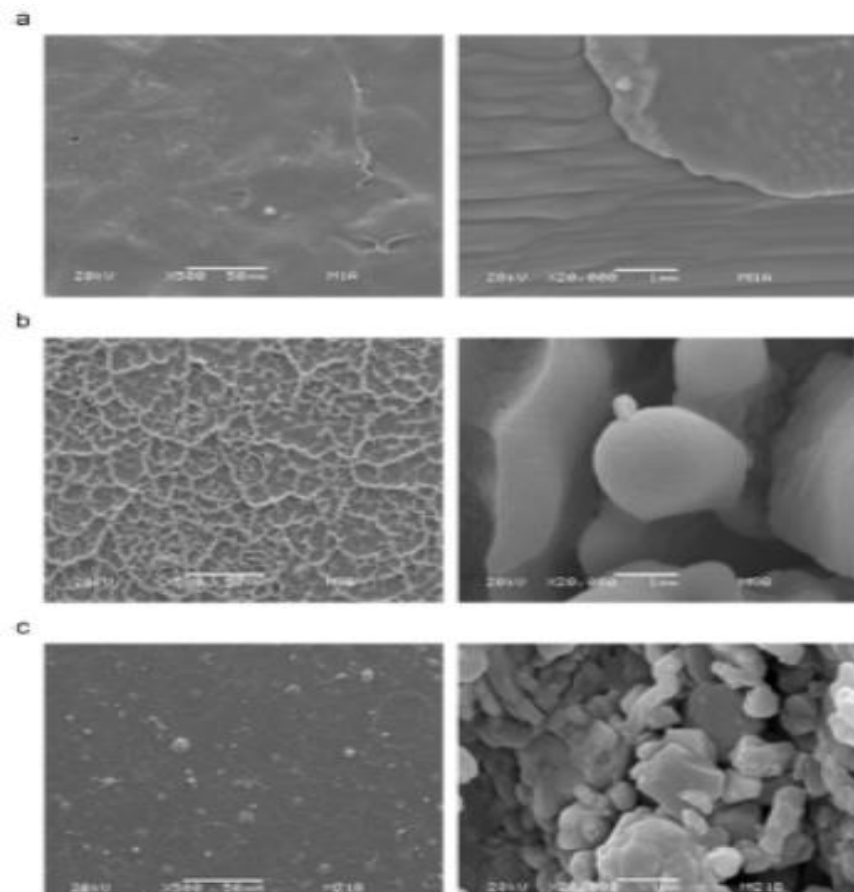
شکل ۱-۱۵، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد. در این نمونه‌ها حضور دو فاز بلورین متفاوت مشاهده شده است: α -MoO₃ (فاز راست گوشه) و β -MoO₃ (فاز تک‌میلی). با توجه به موقعیت قله‌ها در تمام لایه‌ها هر دو فاز مشاهده می‌شوند. اندازه ذرات از ۱۵nm در دمای ۴۲۰K به ۱۱۰nm در دمای ۶۷۳K می‌رسد که این مقادیر وابسته به پهنای نیمه بیشینه در طیف پراش پرتو ایکس می‌باشد [۲۰].



شکل ۱-۱۵: الگوی پراش پرتو ایکس XRD لایه‌های نازک اکسید مولیبدن در دماهای متفاوت زیر لایه [۲۰]

شکل ۱-۱۶، تصاویر SEM نمونه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد. در تصاویر بافت اسفنجی شکلی دیده می‌شود که ظاهراً با منافذ عمیق رشد کرده‌اند. قطر مقطع عرضی آن‌ها بین ۱۰۰nm تا ۱۰۰μm تخمین زده می‌شود. با افزایش

دما بین ۴۷۳K تا ۶۲۳K حفره‌های عمیقی روی سطح لایه شکل می‌گیرند که ۷۰٪ میانگین قطر آنها بین ۱۰۰-۴۰ μm است. با افزایش دما بین ۴۷۰ K تا ۵۷۰K اندازه این حفره‌ها بزرگتر می‌شود. همچنین وجود ساختارهایی با ابعاد ۵۰-۱۰۰nm درون این حفره‌های عمیق دیده می‌شود [۲۰].



شکل ۱-۱۶: تصاویر SEM لایه های نازک اکسید مولیبدن در دماهای مختلف زیرلایه. [۲۰]

بدین ترتیب مشاهده شده که در این نمونه‌ها طیف پراش پرتو ایکس وجود فازهای α و β این لایه را تایید می‌کند و ترکیب نسبی فازهای بلوری وابسته به تغییرات دمای زیرلایه است. نمونه تهیه شده در دمای زیرلایه ۶۷۰K دارای ساختار راست‌گوشه است در حالی که نمونه تهیه شده در دمای ۴۲۰K دارای فاز

تکمیلی می‌باشد. تصاویر SEM ساختار اسفنجی متخلخل و تشکیل ساختار های در ابعاد نانو را نشان می‌دهند [۲۰].

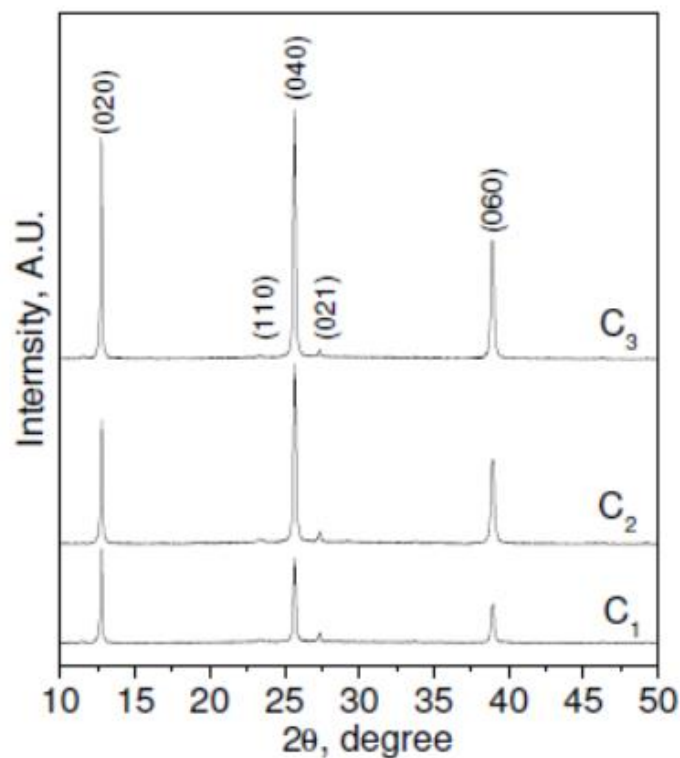
۱-۳-۲ بررسی اثر غلظت بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید

مولیبدن

ماهاجان^۱ و همکاران [۲۱] لایه‌های نازک اکسید مولیبدن را به روش اسپری پایرولیز تهیه و مورد بررسی قرار داده اند. محلول مورد استفاده برای تهیه لایه‌های نازک اکسید مولیبدن، پودر MoO_3 محلول در آمونیاک می‌باشد که در سه غلظت ۱۰،۵ و ۱۵ mM تهیه شده اند. این محلول‌ها بر روی زیرلایه شیشه به منظور بررسی خواص ساختاری و اپتیکی و بر روی FTO به منظور بررسی خواص الکتروکرومیک نمونه‌ها لایه‌نشانی شدند. در این تحقیق نمونه‌ها در غلظت‌های مختلف محلول ۱۵ mM و ۱۰،۵ (بترتیب نمونه‌های C1، C2 و C3) فراهم شدند.

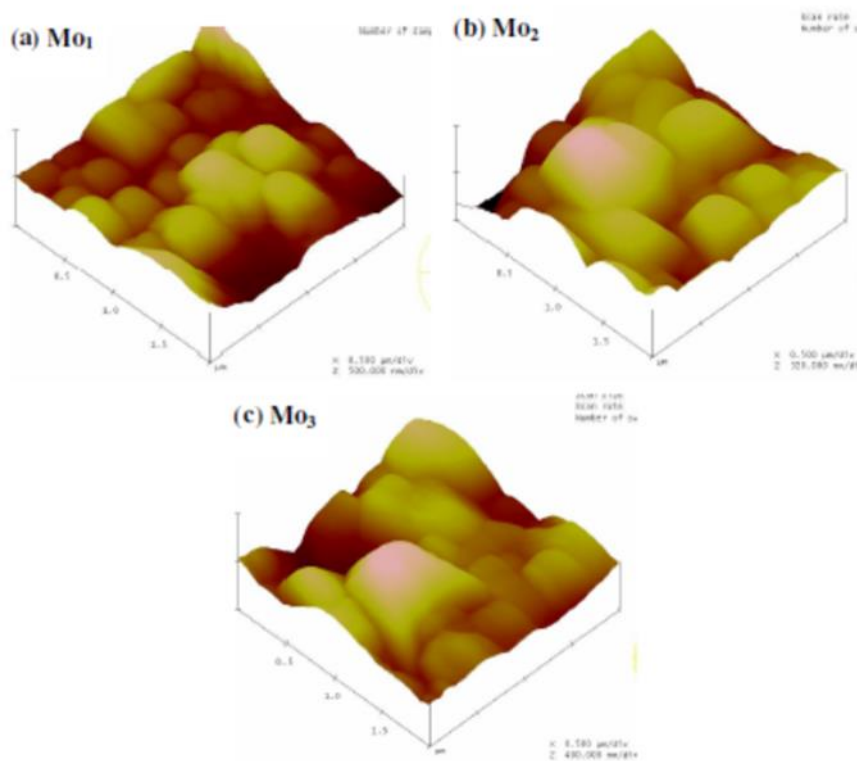
شکل ۱-۱۷ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد. در الگوی پراش پرتو X در تمامی لایه‌ها صفحات بلوری (۰۲۰)، (۰۴۰)، (۰۶۰) و (۰۲۱) دیده شده‌اند. اندازه بلورک‌ها با توجه به معادله شرر به ترتیب برای نمونه‌های C1، C2 و C3: ۴۵، ۴۷ و ۴۵nm بدست آمده اند. دیده می‌شود که بلورینگی لایه‌ها با افزایش غلظت به دلیل افزایش در اندازه بلورک افزایش می‌یابد [۲۱].

¹ S.Mahajan et al



شکل ۱-۱۷: الگوهای پراش پرتو X لایه های اکسید مولیبدن در غلظت‌های مختلف محلول. [۲۱]

شکل ۱-۱۸، تصاویر AFM نمونه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت اندازه دانه افزایش می‌یابد. متوسط اندازه دانه‌ها برای نمونه‌های C_1 ، C_2 و C_3 به ترتیب $300-450\text{ nm}$ ، $450-650\text{ nm}$ و $600-750\text{ nm}$ است. یکنواختی لایه در نمونه C_3 دیده می‌شود. در نمونه C_3 دانه‌های مسطح مستطیلی بصورت ردیف در بلور، در جهت‌گیری $(1\ 2k\ 0)$ لایه-های اکسید مولیبدن قرار گرفتند [۲۱].



شکل ۱-۱۸: تصاویر AFM لایه های اکسید مولیبدن در غلظت های مختلف محلول. [۲۱]

بدین ترتیب لایه های نازک اکسید مولیبدن در غلظت های ۵، ۱۰ و ۱۵ Mm با اندازه بلورک های

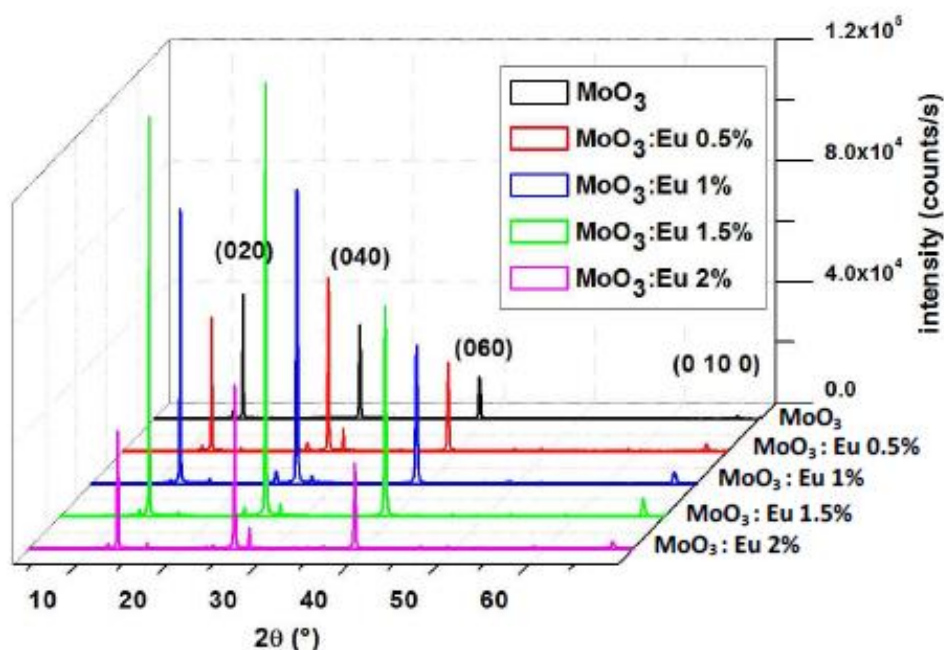
۴۵، ۴۷ و ۴۵nm تهیه شدند. خود تجمعی با مورفولوژی AFM تایید شد [۲۱].

۱-۳-۳ بررسی اثر آرایش بر خواص فیزیکی لایه نازک اکسید مولیبدن

کامون^۱ و همکاران [۲۴] لایه های نازک اکسید مولیبدن خالص و آلییده با یوروپیم (Eu) را به روش اسپری پاپرولیز تهیه و مورد بررسی قرار داده اند. محلول مورد استفاده برای تهیه لایه های نازک اکسید مولیبدن آمونیوم مولیبدات تترا هیدرات ((NH₄)₆Mo₇O₂₄H₂O) محلول در آب مقطر (M ۰/۰۱) بوده که نمونه ها بر روی زیر لایه شیشه تهیه شدند. یوروپیم اکساید (EuO₃) در محیط اسیدی حل شده و به عنوان منبع یوروپیم (Eu) به محلول آمونیوم مولیبدات تترا هیدرات اضافه شده است. نسبت مولی Eu به Mo برای تهیه نمونه های آلییده ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲٪ می باشد.

¹ O Kamoun et al

شکل ۱-۱۹، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد. الگوی پراش در نمونه بدون آلاینش قله‌های (۰۲۰)، (۰۴۰) و (۰۶۰) مربوط به ساختار راست گوشه مطابق با کارت (JCPDS n:76-1003) را نشان می‌دهد.



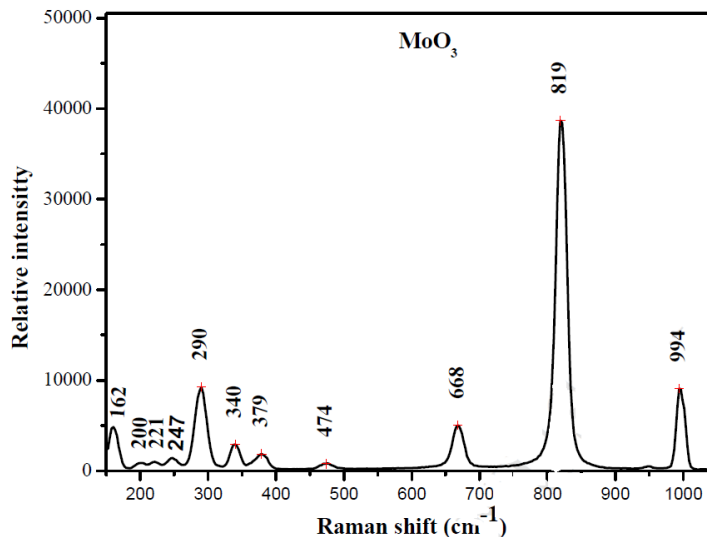
شکل ۱-۱۹: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های مورد بررسی [۲۴].

اندازه بلورک‌ها، چگالی دررفتگی‌ها و میکرو کرنش‌های بلوری در جدول ۱-۳ نشان داده شده اند. همانطور که مشاهده می‌شود اندازه بلورک‌ها از ۷۴nm تا ۸۵nm تغییر کرده است. همچنین مقادیر محاسبه شده برای میکرو کرنش‌ها و چگالی دررفتگی‌ها نشان دهنده وابستگی این کمیت‌ها به آلاینش می‌باشد.

جدول ۱-۳: اندازه بلورک، میکرو کرنش و چگالی دررفتگی نمونه‌های مورد بررسی [۲۴].

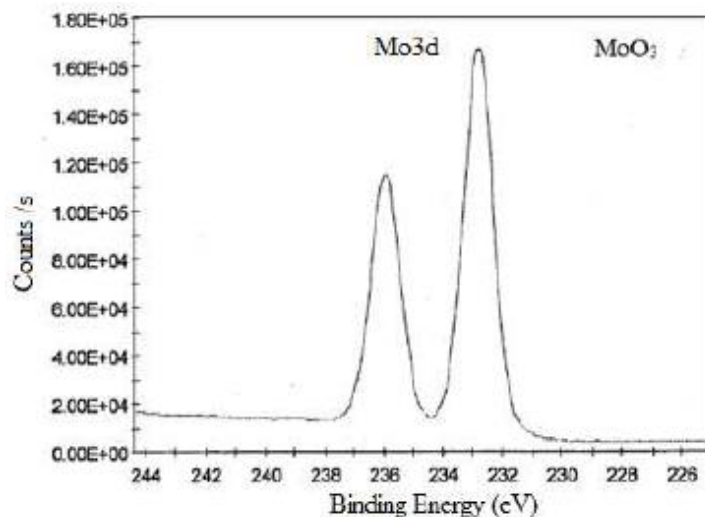
	D (nm)	$\xi(10^{-4})$	$\delta_{dis} (10^{14} \text{ lines/m}^2)$
MoO ₃	84.40	12.9	1.55
MoO ₃ : Eu 0.5%	85.13	11.3	1.76
MoO ₃ : Eu 1%	74.06	13.6	2.36
MoO ₃ : Eu 1.5%	75.11	13.4	2.12
MoO ₃ : Eu 2%	76.91	12.17	1.90

شکل ۱-۲۰، طیف رامان نمونه خالص را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود قله‌های واقع در ۱۶۲، ۲۰۰، ۲۲۱، ۲۴۷، ۲۹۰، ۳۴۰، ۳۷۹، ۴۷۴، ۶۶۸، ۸۱۹ و 994cm^{-1} مربوط به $\alpha\text{-MoO}_3$ (فاز راست گوشه) می‌باشند. نواحی محدود به $200 - 400\text{cm}^{-1}$ و $600 - 900\text{cm}^{-1}$ بترتیب عمدتاً به دلیل مدهای خمشی و کششی Mo-O هستند. قله 994cm^{-1} مربوط به مد کششی $\text{Mo}^{+6}=\text{O}$ در فاز $\alpha\text{-MoO}_3$ و قله 819cm^{-1} به مد کششی پیوند Mo-O-Mo و قله $668/2\text{cm}^{-1}$ به مد کششی $\text{Mo}_3\text{-O}$ مربوط است. قله های کوتاهتر رامان شامل $157/2$ ، $283/4$ و $338/2\text{cm}^{-1}$ مربوط به مدهای خمشی O-Mo-O و O=Mo=O هستند.



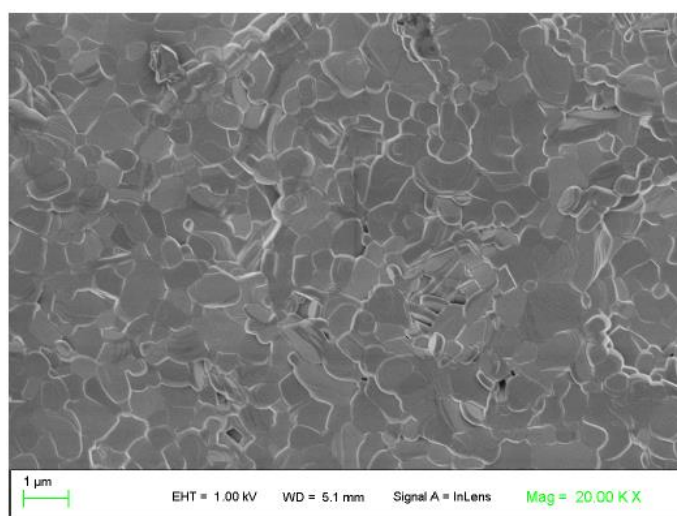
شکل ۱-۲۰: طیف رامان نمونه خالص مورد بررسی [۲۴].

شکل ۱-۲۱ طیف سنجی فوتو الکترونی اشعه ایکس (XPS) را نشان می‌دهد. به منظور مطالعه تکمیلی ساختاری لایه های آلاینده شده با یوروپیم از این روش استفاده شده است. اکسایش عنصر یوروپیم در لایه مربوط به Eu_2O_3 است. شدت قله وابسته به Eu_2O_3 با افزایش آلاینش یوروپیم افزایش می‌یابد. هرچند در طیف پراش پرتو ایکس هیچ گونه اثری از فاز مربوط به Eu_2O_3 مشاهده نمی‌شود در اندازه گیری های XPS حضور Eu_2O_3 مشاهده می‌شود و ثابت می‌کند که مقدار کمی از این عنصر در لایه MoO_3 خالص وجود دارد. این روش همچنین نسبت های مختلف آلاینش یوروپیم در اکسید مولیبدن و ماهیت شیمیایی مواد موجود بر روی سطح و همچنین در داخل لایه را نشان می‌دهد.



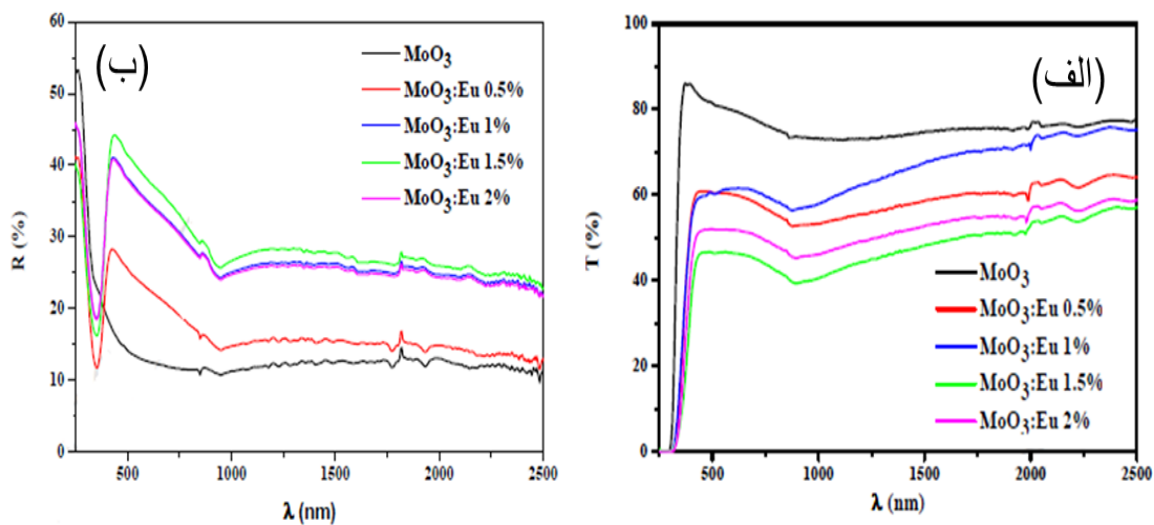
شکل ۱-۲۱: نمودار طیف سنجی فوتوالکترونی اشعه ایکس (XPS) [۲۴].

شکل ۱-۲۲ تصاویر SEM نمونه بدون آرایش را نشان می‌دهد. در این نمونه جزیره‌هایی با اندازه‌های مختلف بر روی سطح ایجاد شده است.



شکل ۱-۲۲: تصویر SEM لایه نازک اکسید مولیبدن [۲۴].

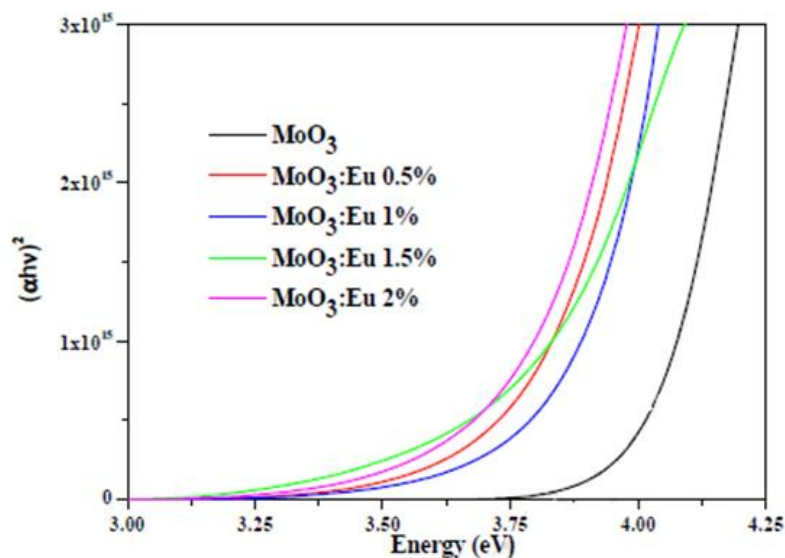
شکل ۱-۲۳ طیف‌های عبور و جذب نمونه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد. مقدار میانگین عبور نمونه‌ها در ناحیه مرئی در حدود ۴۰-۸۵٪ و مقدار بازتاب در حدود ۱۰-۳۰٪ می‌باشد.



شکل ۲۳-۱: الف) طیف عبور و (ب) طیف بازتاب نمونه‌های مورد بررسی [۲۴].

شکل ۲۴-۱ طیف تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی به ازای درصد های مختلف آرایش را نشان

می‌دهد.



شکل ۲۴-۱: تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه‌های مورد بررسی [۲۴].

نتایج این تحلیل همانطور که در جدول ۴-۱ مشاهده می‌شود مقدار گاف

نواری مربوط به نمونه با آرایش ۱/۵٪ از کمترین مقدار برخوردار است.

جدول ۱-۴: گاف نواری نمونه های مورد بررسی [۲۴].

	$E_g(eV)$
MoO_3	4.05
$MoO_3 : Eu 0.5\%$	3.79
$MoO_3 : Eu 1\%$	3.87
$MoO_3 : Eu 1.5\%$	3.76
$MoO_3 : Eu 2\%$	3.85

به طور کلی در این تحقیق لایه های نازک اکسید مولیبدن به صورت خالص و آلاینده با یوروپیم بر روی زیرلایه شیشه به روش اسپری پیرولیز فراهم شدند. طیف سنجی پراش پرتو ایکس و رامان وجود فاز راست گوشه را نشان می دهند. طیف سنجی فوتوالکترونی اشعه ایکس وجود فاز دوم Eu_2O_3 را نشان می دهد. تصاویر SEM وجود ساختار جزیره مانند به خصوص در نمونه های آلاینده با یوروپیم منجر به سطح موثر بزرگی شده است. با توجه به اینکه روش اسپری روشی ساده است ، نتایج بدست آمده می تواند برای حسگرهای گوناگون از جمله حسگرهای زیستی و گازیمورد استفاده قرار گیرد [۲۴].

فصل دوم

معرفی روش‌های مشخصه‌یابی لایه

نازک اکسید مولیبدن

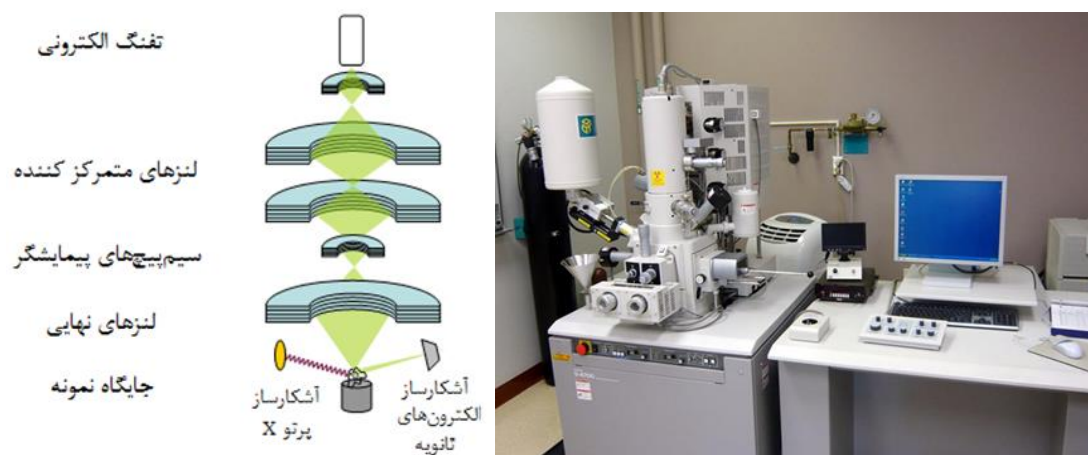
امروزه دستگاه‌ها و روش‌های بسیاری جهت مشخصه‌یابی لایه‌های نازک در دسترس است که برای بدست آوردن خواص فیزیکی و شیمیایی مواد مورد استفاده قرار می‌گیرند. در ادامه به معرفی دستگاه‌ها و روش‌های به کار گرفته شده در این پروژه جهت بررسی لایه نازک اکسید مولیبدن می‌پردازیم.

۲-۲ میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)

برای تشکیل تصویر در میکروسکوپ‌های الکترونی گسیل میدانی، یک منبع تولید الکترون اصطلاحاً تفنگ الکترونی وجود دارد که از نوع گسیل میدانی بوده و وظیفه آن تولید پرتو الکترونی پراورزی است. تفنگ گسیل میدانی به انرژی حرارتی برای غلبه بر سد پتانسیل سطحی نیاز ندارد. روند کار بدین گونه است که با اعمال میدان الکتریکی بسیار بالا به سطح فلز، الکترون‌ها از سطح جدا می‌شوند و اثر تونلی باعث عبور الکترون‌های تراز رسانش از سد پتانسیل می‌شود. هنگام عملیات، الکترون‌ها توسط میدان ولتاژ اعمال شده، به صورت فیزیکی از نوک بسیار تیز بلور تنگستنی (حدود ۱۰۰ nm) جدا می‌شوند.

تفنگ گسیل میدانی پرتو الکترونی با بیشترین شدت را تولید می‌کند بطوریکه ۱۰۰ برابر بزرگ‌تر از تفنگ حرارتی با رشته تنگستنی است که نتیجه آن بهبود قدرت تفکیک می‌باشد. تصاویر FE-SEM اطلاعات عنصری و توپوگرافیکی را در بزرگ‌نمایی ۱۰ تا ۳۰۰۰۰۰ برابر فراهم می‌کند بدین ترتیب تصاویر FE-SEM در مقایسه با میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی (SEM)، تصاویری واضح‌تر با وضوح ۱ تا ۰/۵ nm فراهم می‌کند [۲۲].

¹ Field Emission Emission Scanning Electron Microscope



شکل ۲-۱: (الف) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی. (ب) طرح‌واره‌ای از اجزاء اصلی یک میکروسکوپ الکترونی روبشی.

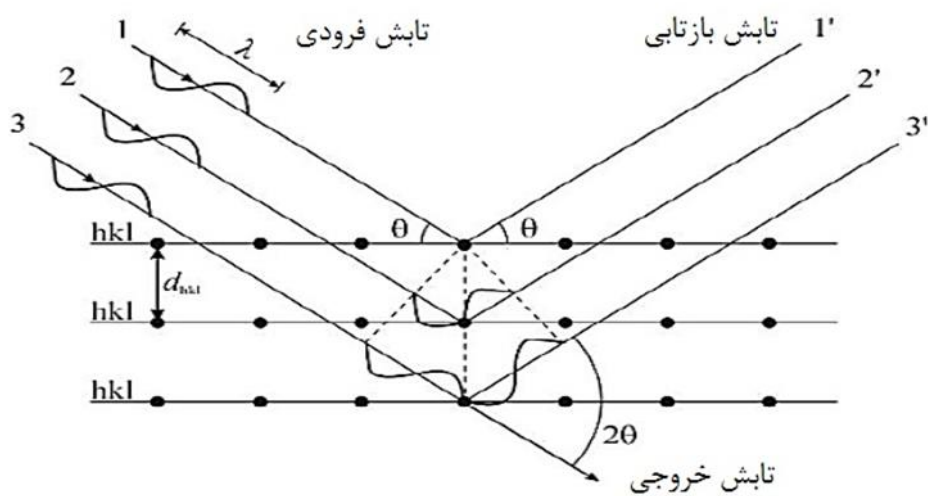
۲-۳ پراش پرتو ایکس^۱ (XRD)

پراش پرتو ایکس، در سال در سال ۱۹۱۲ میلادی توسط لاهه کشف شد. در سال ۱۹۱۳ میلادی توسط ویلیام هنری^۲ و ویلیام لورنتس براگ^۳ جهت بررسی خواص ساختار بلوری مواد مورد استفاده قرار گرفت. XRD برای تعیین کمیت-های ساختار بلوری نظیر تعیین اندازه بلورک، جهت‌گیری تک بلور، ثابت شبکه، تعیین فاز بلور، هندسه شبکه قابل استفاده است. الگوی پراش پرتو X برای هر ماده خالص مانند اثر انگشت است. هنگامی که پرتوهای با طول موج مشخص به جسم بلورین تابانده شوند در اثر برخورد به اتم‌های ماده با تاخیر فازهای متفاوت بازتاب می‌کنند که با این روش می‌توان فاصله صفحات بلوری و زوایای شبکه بلوری را به کمک رابطه براگ (۱-۲) بدست آورد [۲۳].

^۱ X-ray Diffraction(XRD)

^۲ William henry

^۳William Lawrence Bragg



شکل ۲-۲: یک طرح وار از نحوه پراش پرتو X از صفحات بلوری.

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

در این رابطه d_{hkl} فاصله‌ی بین صفحات موازی و متوالی بلوری، (hkl) شاخص‌های میلر، λ طول موج پرتوهای فرودی، n مرتبه‌ی پراش (عدد صحیح) و θ زاویه‌ی براگ است. شکل ۲-۳ یک نمونه از دستگاه XRD را که در این پایان‌نامه برای مشخصه یابی ساختاری نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفته است نشان می‌دهد.



شکل ۲-۳: تصویری از دستگاه پراش پرتو X.

با استفاده از داده های بدست آمده از الگوی XRD نمونه ها، می توان کمیت هایی نظیر متوسط

اندازه بلورک، کرنش (ε)، چگالی در رفتگی (δ) و ضریب بافت^۱ (TC) را محاسبه کرد [۹].

(الف) برای تعیین اندازه بلورکها (D) می توان از فرمول دبای-شرر (۲-۲) استفاده کرد [۹]:

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

در این رابطه λ طول موج پرتو ایکس، β پهنا در نیم بیشینه، θ زاویه ی پراش براگ و k ثابت مقداری (تقریباً برابر ۰/۹) می باشد.

(ب) کرنش (ε) در شبکه بلوری با استفاده از رابطه (۳-۲) قابل محاسبه است [۲۴]:

$$\varepsilon = \frac{\beta_{1/2}}{4} \cos \theta \quad (3-2)$$

(ج) چگالی در رفتگی ها (δ) به معنای تعداد در رفتگی ها در واحد حجم بلور است و از رابطه ی

(۴-۲) بدست می آید [۹]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (4-2)$$

(د) ضریب بافت (TC) از رابطه (۵-۲) قابل محاسبه است. که در آن N تعداد قله ها، $I_{(hkl)}$ شدت

نسبی مربوط به صفحات بلوری (hkl)، $I_{0(hkl)}$ شدت اندازه گیری شده توسط کارت JCPDS-35-

0609 از بلندترین قله در هر نمونه است [۲۴و۹].

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}}{N^{-1} \sum I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}} \quad (5-2)$$

کاهش اندازه ی بلورکها سبب افزایش پهنا ی قله های پراش و کاهش شدت

آن می شود [۲۵]. در اثر جهت گیری ترجیحی بعضی بلورکها در ساختار، شدت

برخی از قله ها افزایش و برخی دیگر کاهش می یابد. از این رو تعیین تابع شدت

¹ Texture Coefficient (TC)

قله‌های پراش و مطالعه تغییرات آنها، اطلاعات مفید و موثری از ساختار مواد به دست می‌دهد. یکی از ایرادهای استفاده از رابطه (۲-۲) برای محاسبه اندازه بلورک‌ها این است که در این رابطه پهن شدگی قله‌ها تنها ناشی از اندازه بلورک‌ها در نظر گرفته می‌شود. در حالی که مطالعات نشان می‌داد پهنای قله علاوه بر اندازه بلورک می‌تواند به کرنش‌های شبکه بلوری هم وابسته باشد. اندازه بلورک‌ها و کرنش‌های درون شبکه‌ای را می‌توان عامل پهن شدگی قله‌های حاصل از پراش پرتو ایکس معرفی کرد. علاوه بر این کرنش‌های شبکه‌ای سبب کاهش و یا افزایش فاصله بین صفحات بلوری می‌شوند. بر اساس قانون براگ با تغییر فاصله بین صفحات بلوری زوایای قله‌های پراش تغییر می‌کند [۲۵].

۲-۴ طیف نگاری عبوری-جذبی

الف) طیف عبوری

با اندازه‌گیری طیف‌های عبور، جذب و بازتاب لایه‌های نازک و روابط فیزیکی وابسته می‌توان برخی از خصوصیات اپتیکی آنها نظیر ضریب شکست، ضریب خاموشی، ضریب جذب، گاف نواری و همچنین ضخامت را به دست آورد. همچنین طیف بازتابی نمونه‌ها می‌تواند اطلاعات مفیدی راجع به ویژگی بازتابی لایه‌ها در ناحیه‌ی طول موج مرئی و فروسرخ ارائه نماید. این کار غالباً توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر انجام می‌گیرد. یک نمونه از دستگاه طیف سنجی دو باریکه‌ای در شکل ۲-۴ نشان داده شده است. این دستگاه شامل دو مسیر یکی برای قرارگیری نمونه مرجع (لایه نازک) و دیگری برای قرارگیری نمونه شاهد (زیرلایه به تنهایی) می‌باشد. پس از پردازش داده‌ها دستگاه ضریب عبوری نمونه‌ی مورد آزمایش را نسبت به نمونه‌ی شاهد به دست می‌دهد.



شکل ۲-۴: الف) نمایی از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل SHimadzu UV1800 مستقر در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود (ب) محل قرارگرفتن نمونه های مرجع و شاهد.

ب) طیف جذبی

هنگامی که پرتو الکترومغناطیسی به جسم برخورد می کند، بخشی از پرتو از جسم عبور می کند، بخشی بازتاب شده و بقیه به نسبت بزرگی ضریب جذب ماده (α) جذب می شود. برای تعیین ضریب

جذب در لایه های نازک می توان از رابطه (۲-۶) استفاده نمود [۲۶]:

که در این رابطه d ضخامت لایه، a میزان جذب از لایه می باشد.

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

ج) گاف نواری

هرگاه انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) از انرژی گاف نواری (E_g) بیشتر یا برابر باشد، الکترون ها از نوار ظرفیت به حالت های خالی در نوار رسانش برانگیخته شده و این فوتون ها جذب می شود، اما چنانچه انرژی فوتون فرودی کمتر از گاف نواری ماده باشد از آن عبور خواهد کرد. فرآیند جذب در نیمرساناها به ساختار نواری آنها و نوع گاف نواری (مستقیم یا غیرمستقیم) ماده بستگی دارد. بین گاف نواری و ضریب جذب (α) رابطه تاک به صورت زیر برقرار است [۲۷]:

$$(\alpha h\nu)^m = A(h\nu - E_g) \quad (۲-۷)$$

در این رابطه $h\nu$ انرژی فوتون فرودی و A یک مقدار ثابت است. در صورتی که گاف نواری لایه مورد نظر مستقیم باشد ضریب m برابر ۲ و در صورت غیرمستقیم بودن آن $m = 0.5$ خواهد بود. با رسم

نمودار^m(ahv) بر حسب انرژی فوتون فرودی (hv) و برون یابی بخش خطی این نمودار با محور افقی می توان گاف نواری نمونه را به دست آورد.

۲-۵ طیف سنجی رامان^۱

طیف سنجی رامان مطالعه بر هم کنش بین نور و ماده است که در آن نور دچار پراکندگی غیر کشسان می شود. در طیف سنجی رامان، فوتون های تک طول موج غالباً چشمه نور لیزر را روی نمونه متمرکز می کنند فوتون ها با مولکول ها بر هم کنش کرده و بازتابیده، جذب یا پراکنده می شوند. طیف سنجی رامان فوتون های پراکنده شده را مطالعه می کند. غالباً فوتون هایی که با مولکول ها بر هم کنش می کنند، به طور کشسان پراکنده می شوند. به این نوع پراکندگی، پراکندگی رایلی^۲ گفته می شود و فوتون های پراکنده شده همان طول موج نور فرودی را دارند. اما تقریباً از هر یک میلیون فوتون، یک فوتون به طور غیر کشسان پراکنده می شود. در پراکندگی رامان، فوتون فرودی با ماده برهمکنش کرده و طول موج آن به سمت طول موج های بلندتر یا کوتاهتر جا به جا می شود. جا به جایی به طول موج های بیشتر غالب است و این پراکندگی را رامان استوکس^۳ می گویند. طیف های رامان هر مولکول، منحصر به فرد است. از این رو می توان از آن مانند اثر انگشت در تشخیص ترکیبات مولکولی روی سطح، درون یک مایع یا در هوا استفاده کرد. شکل ۲-۵ تصویری از دستگاه طیف سنجی رامان موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود را نشان می دهد [۲۸-۳۰].

¹ Raman spectrometer

² Rayleigh scattering

³ Stokes-Raman spectroscopy



شکل ۲-۵: دستگاه طیف سنجی رامان موجود در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود

۶-۲ مشخصه یابی الکتریکی

بررسی مشخصه جریان _ ولتاژ (I-V) نمونه‌های بدست آمده را در ابعاد $1 \times 1 \text{ cm}^2$ برش می‌دهیم و سیم مسی را با چسب نقره به دوسر لایه متصل می‌کنیم. سپس اتصالات دستگاه جریان_ولتاژ را به سیم های مسی وصل کرده و سپس در بازه مشخصی از ولتاژ میزان جریان خروجی را اندازه‌گیری می‌کنیم. به کمک تغییرات جریان بر حسب ولتاژ می‌توان به نوع اتصال فلز نیم‌رسانا پی برد. هرگاه این تغییرات خطی باشد اتصال اهمی بوده و چنانچه غیر خطی باشد اتصال یکسو کننده است. در اتصال اهمی می‌توان مقدار مقاومت الکتریکی نمونه‌های بدست آمده را با استفاده از قانون اهم (۲-۸) بدست آورد.

$$R = \frac{V}{I} \quad (۲-۸)$$

شکل (۲-۶) تصویر دستگاه اندازه‌گیری مشخصه الکتریکی مورد استفاده در دانشگاه شاهرود را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۶: دستگاه آنالیز الکتروشیمیایی مدل PGS2065 در دانشگاه شاهرود جهت تعیین مشخصه I-V نمونه‌ها.

فصل سوم

جزئیات مراحل آزمایشگاهی رشد و

سنتز لایه های نازک اکسید مولیبدن

۳-۱ مقدمه

مطالعه لایه های نازک با پیدایش نانو فناوری بیشترین تغییر و تحول را همراه داشته است. خواص لایه های نازک وابسته به ساختار و مورفولوژی آنها طی فرآیند آماده سازی می باشد. از پارامترهای وابسته به رشد می توان به دمای زیرلایه، آهنگ لایه نشانی، غلظت محلول و... اشاره کرد. در این بخش به معرفی روش های لایه نشانی می پردازیم و سپس روش اسپری پایرولیز، که در این تحقیق برای رشد لایه ها از آن استفاده کرده ایم، و جزئیات مراحل آزمایشگاهی را معرفی می کنیم.

روش لایه نشانی از عوامل موثر بر خواص و کیفیت لایه های نازک است. روش های لایه نشانی به دو دسته فیزیکی و شیمیایی تقسیم می شوند. از روش های فیزیکی می توان روش کندوپاش^۱ رسوب-گذاری بخار فیزیکی (PVD)^۲، تبخیر حرارتی^۳، روآراستی پرتو مولکولی (MBE)^۴ و... اشاره کرد. از روش های شیمیایی اسپری پایرولیز^۵، رسوب گذاری بخار شیمیایی (CVD)^۵ و رسوب گذاری حمام شیمیایی (CBD)^۶ را نام برد. در ادامه به معرفی روش اسپری پایرولیز که از آن برای تهیه لایه های نازک اکسید مولیبدن استفاده شده است می پردازیم.

۳-۲ روش اسپری پایرولیز

این دستگاه به منظور تهیه لایه های نازک و نانو ساختارهای گوناگون ساخته شده است. در این دستگاه از محلول شیمیایی استفاده شده و با ایجاد حرارت بالا بر روی یک صفحه داغ که زیرلایه ها بر روی آن قرار می گیرند شرایط را برای تجزیه شیمیایی محلول اسپری شده فراهم می سازد شکل (۳-۱). از مزیت های این دستگاه در مقایسه با سایر روش ها تکنولوژی ساده، ارزان، عدم نیاز به خلا و امکان لایه نشانی در سطوح بزرگ است [۱۷]. روش کار در این دستگاه بدین گونه است که محلول شیمیایی در

¹ Sputtering

² Thermal Evaporation

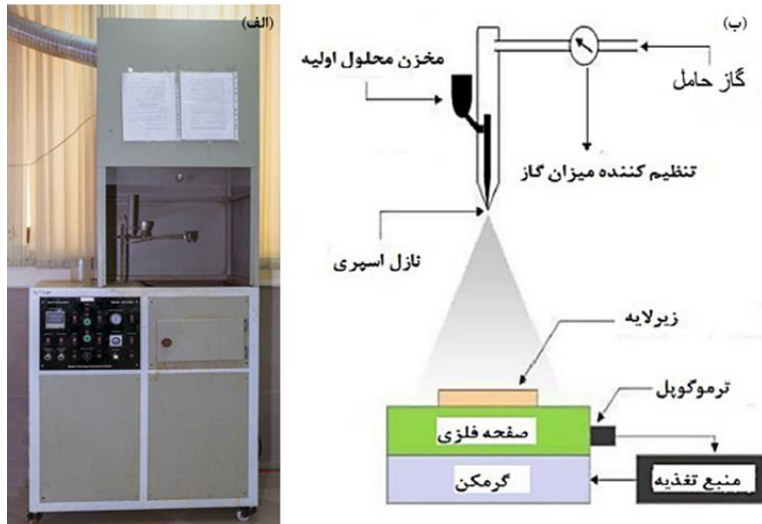
³ Molecular Beam Epitaxy (MBE)

⁴ Spray Pyrolysis

⁵ Chemical vapor deposition

⁶ Chemical bath deposition

مخزن محلول قرار گرفته و توسط تنظیم کننده فشار گاز حامل از طریق نازل اسپری بر روی زیرلایه ها که روی صفحه داغ قرار گرفته اند پاشیده می شود و فرآیند لایه نشانی انجام می شود. دمای این صفحه که همان دمای زیرلایه است از طریق کنترل جریان عبوری از المنت های تعبیه شده در زیر صفحه تنظیم می شود.



شکل ۳-۱: (الف) دستگاه اسپری پاریولیز (Spray Coating System.S.C.S.86) موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود، (ب) طرح واره ای از دستگاه اسپری پاریولیز.

۳-۲ رشد و سنتز لایه های نازک اکسید مولیبدن

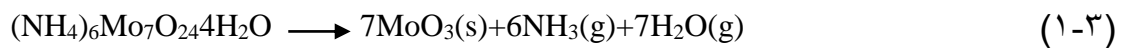
۳-۲-۱ آماده سازی زیر لایه

در روند لایه نشانی نحوه شستشو برای زیر لایه ها امری مهم است در این تحقیق از زیرلایه شیشه استفاده شده است که نحوه شست و شوی آنها به ترتیب زیر می باشد:

- شستشوی زیرلایه ها با آب مقطر و مایع ظرفشویی
- جوشاندن زیرلایه ها با آب مقطر به مدت ۲۰ min
- قرار دادن زیرلایه ها در بشری شامل محلول اتانول و آب مقطر در دستگاه التراسونیک به مدت ۲۰ min
- خشک کردن زیر لایه ها با فشار هوا

۳-۳-۲ تهیه محلول اولیه

برای تهیه لایه‌های نازک اکسید مولیبدن، پودر آمونیوم هپتا مولیبدات تترا هیدرات $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}4\text{H}_2\text{O}$ در ۵۰ ml آب دوبار تقطیر به وسیله همزن مغناطیسی در دمای محیط حل می‌شود. محلول بدست آمده بی رنگ و کاملاً شفاف است. فرآیند کلی واکنش و تشکیل اکسید مولیبدن در فرآیند لایه نشانی با رابطه (۳-۱) داده شده است.



۳-۴ پارامترهای لایه نشانی

در این تحقیق به بررسی عوامل گوناگون موثر بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید مولیبدن پرداخته شده است. که عبارت اند از:

- آهنگ لایه نشانی: ۵ ml/min، ۲/۵، ۱/۵
- نحوه ی اسپری
- غلظت محلول اولیه: ۵، ۱۰، ۱۵ mM
- دمای زیرلایه: ۳۵۰، ۴۰۰، ۴۵۰ °C

فصل چهارم

نتایج و بحث وابسته به سنتز لایه های

نازک اکسید مولیبدن

۴-۱ مقدمه

در این بخش تاثیر پارامترهای گوناگون لایه‌نشانی بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید مولیبدن سنتز شده به روش اسپری پایرولیز، مورد مطالعه و بحث قرار گرفته است. پارامترهای مورد بررسی در این تحقیق آهنگ اسپری، نحوه‌ی اسپری، غلظت محلول و دمای زیرلایه است. مشخصه‌یابی‌های استفاده شده در این تحقیق عبارتند از: الگوی پراش پرتوایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)، طیف نگار نوری (UV-Vis)، طیف سنجی رامان و بررسی خواص الکتریکی لایه‌های نازک اکسید مولیبدن. در ادامه به بحث پیرامون نتایج بدست آمده در این تحقیق می‌پردازیم.

ابتدا به بررسی اثر آهنگ لایه‌نشانی بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید مولیبدن پرداخته‌ایم

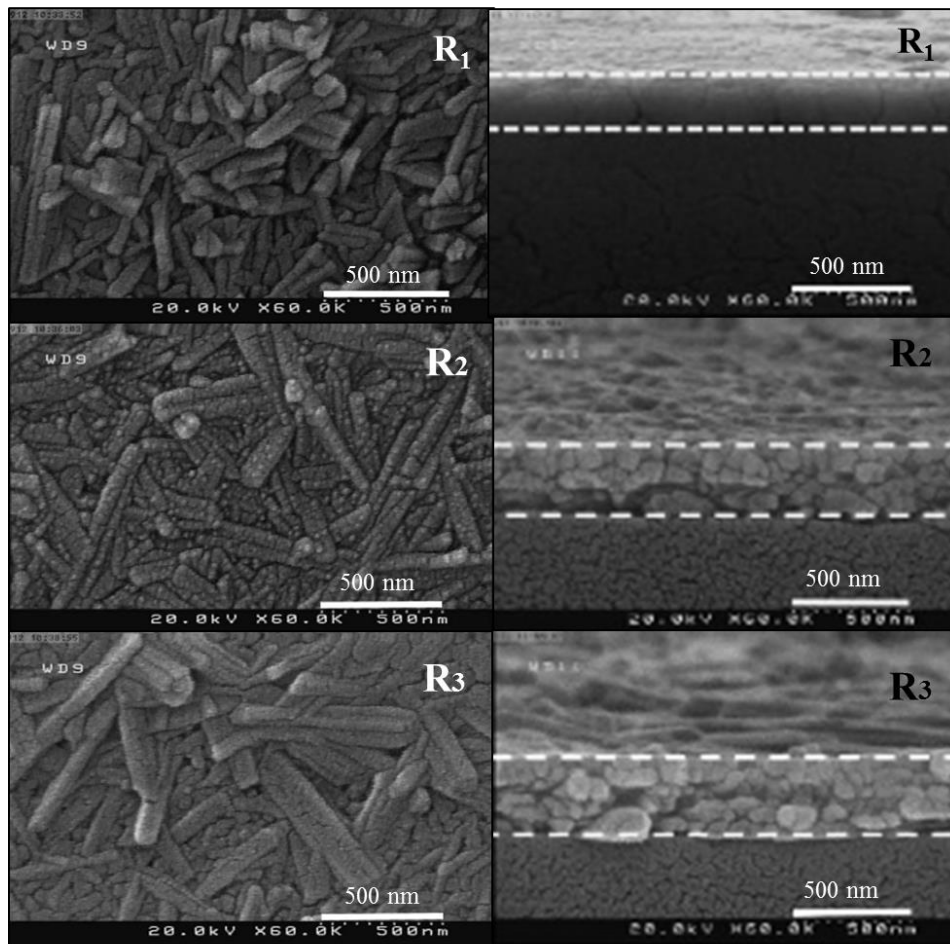
۴-۲ بررسی تغییرات آهنگ لایه‌نشانی بر خواص فیزیکی لایه نازک اکسید مولیبدن

در این بخش به بررسی اثر آهنگ لایه‌نشانی بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید مولیبدن پرداخته‌ایم. بدین منظور لایه‌ها در سه آهنگ لایه‌نشانی ۲/۵، ۱/۵ و ۵ ml/min (به ترتیب نمونه‌های R2، R1 و R3) با غلظت محلول ۰/۰۱ M در دمای ۴۰۰ °C بر روی زیرلایه شیشه و با فاصله افشانه تا زیرلایه به اندازه ۳۷cm فراهم شدند.

مطالعه مورفولوژی سطح

برای بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌ها، تصاویر FE-SEM نمونه‌ها در مقیاس ۵۰۰ nm از بالا و مقطع عرضی تهیه شده است (شکل ۴-۱). این تصاویر نشانگر آن است که هر سه نمونه شامل میله‌های متخلخل در هم تنیده‌ای هستند، به طوری که نمونه‌ی R1 دارای سطحی متخلخل و برجسته متشکل از میله‌هایی با دانه‌هایی بر روی آن‌ها با ابعاد کوچکتر از ۵۰ nm بوده و با افزایش آهنگ اسپری (نمونه‌های R2 و R3) از میزان ناهمواری‌های سطحی لایه‌ها کاسته و همچنین ابعاد دانه‌های تشکیل دهنده میله‌ها بزرگتر شده است. با توجه به تصاویر مقطع عرضی مشاهده می‌شود که با افزایش نرخ رشد

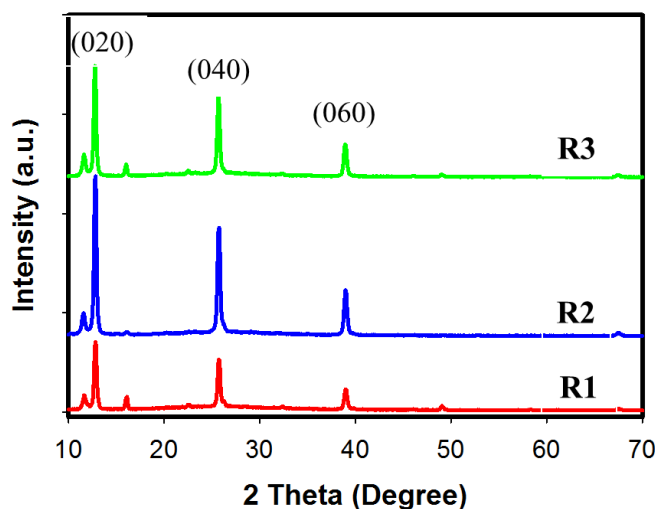
ضخامت میله‌ها افزایش یافته و مقدار آن برای نمونه‌های R1، R2 و R3 بترتیب ۲۶۵، ۳۲۵ و ۳۶۵nm است.



شکل ۴-۱: تصاویر FE-SEM نمونه‌های مورد بررسی تهیه شده در آهنگ‌های اسپری مختلف از بالا و مقطع عرضی.

مطالعه خواص ساختاری

برای بررسی ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها از الگوی پراش پرتو X استفاده شده است (شکل ۴-۲). این داده‌ها ساختار بسببوری اکسید مولیبدن با ساختار راست‌گوشه و صفحات اصلی (۰۲۰)، (۰۴۰) و (۰۶۰) را مطابق با شماره کارت JCPDS 35-0609 نشان می‌دهد [۱۷ و ۲۰].



شکل ۴-۲: طیف XRD نمونه‌های مورد بررسی در آهنگ‌های رشد ۱/۵، ۲/۵ و ۵ ml/min به ترتیب نمونه‌های R1، R2 و R3.

به منظور بررسی بیشتر در خواص ساختاری نمونه‌ها از روابط (۲-۲)، (۲-۳) و (۲-۴) برای تعیین ابعاد بلورک‌ها (D)، میکروکرنش‌های بلوری (ϵ) و تراکم دررفتگی‌ها (δ) برای نمونه‌های سنتز شده استفاده کرده‌ایم. جداول (۱-۴)، (۲-۴) و (۳-۴) ابعاد بلورک‌ها و تراکم دررفتگی‌ها میکروکرنش‌های بلوری را برای قله‌های (۰۲۰)، (۰۴۰) و (۰۶۰) را به صورت جداگانه نشان می‌دهند.

همانطور که مشاهده می‌شود برای قله‌های (۰۲۰) (قله ترجیحی) و (۰۴۰) با افزایش آهنگ اسپری اندازه بلورک‌ها افزایش و میکروکرنش‌های بلوری و تراکم دررفتگی‌ها کاهش یافته‌اند که در مورد قله (۰۶۰) با افزایش آهنگ اسپری اندازه بلورک‌ها کاهش و میزان میکروکرنش‌های بلوری و تراکم دررفتگی‌ها افزایش پیدا کرده‌اند.

جدول ۴-۱: اندازه بلورک‌ها، تراکم دررفتگی‌ها و میکروکرنش‌های بلوری برای قله ترجیحی (۰۲۰).

نمونه	D (nm)	δ (10^{-3} nm^{-2})	ϵ (10^{-3})
R1	۲۵/۲۹	۱/۵۶	۱/۳۶
R2	۲۶/۰۳	۱/۴۷	۱/۳۲
R3	۲۶/۵۴	۱/۴۱	۱/۳۰

جدول ۴-۲: اندازه بلورکها، تراکم دررفتگیها و میکروکرنشهای بلوری برای قله (۰۴۰).

نمونه	D (nm)	$\delta (10^{-3} \text{ nm}^{-2})$	$\varepsilon (10^{-3})$
R ₁	۲۴/۲۰	۱/۷۰	۱/۴۳
R ₂	۲۴/۹۵	۱/۶۰	۱/۳۸
R ₃	۲۵/۶۸	۱/۵۱	۱/۳۴

جدول ۴-۳: اندازه بلورکها، تراکم دررفتگیها و میکروکرنشهای بلوری برای قله (۰۶۰).

نمونه	D (nm)	$\delta (10^{-3} \text{ nm}^{-2})$	$\varepsilon (10^{-3})$
R ₁	۲۷/۱۴	۱/۳۵	۱/۲۷
R ₂	۲۶/۹۸	۱/۳۷	۱/۲۸
R ₃	۲۶/۶۶	۱/۴۰	۱/۳۰

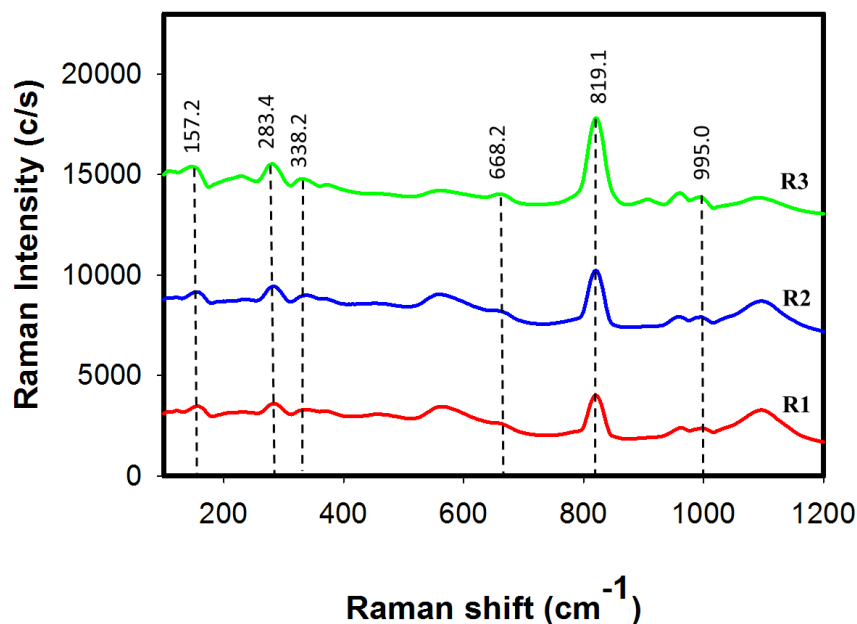
جدول ۴-۴ ضریب بافت (رابطه ۲-۵) را برای قلههای (۰۲۰)، (۰۴۰) و (۰۶۰) نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود مقدار ضریب بافت در هر سه نمونه در راستای (۰۲۰) نسبت به سایر راستاها بیشتر است که نشان دهنده راستای ترجیحی در ساختار بلوری برای هر سه نمونه می‌باشد.

جدول ۴-۴: ضریب بافت برای قلههای اصلی (۰۲۰)، (۰۴۰) و (۰۶۰).

نمونه	TC ₀₂₀	TC ₀₄₀	TC ₀₆₀
R ₁	۱/۴۴	۰/۹۹	۰/۵۵
R ₂	۱/۵۲	۱/۰۳	۰/۴۴
R ₃	۱/۴۹	۱/۰۴	۰/۴۵

شکل ۳-۴ طیف رامان نمونه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش آهنگ اسپری شدت قله‌های رامان افزایش یافته‌اند. قله‌های 157.2 ، 283.4 ، 338.2 ، 668.2 ، 819.1 ، 995.0 و 995.0 cm^{-1} مربوط به $\alpha\text{-MoO}_3$ (فاز راست گوشه) می‌باشند که با گزارش مارتینز و همکاران [۱۷] و همچنین کامونا و همکاران [۲۴] مطابقت دارند.

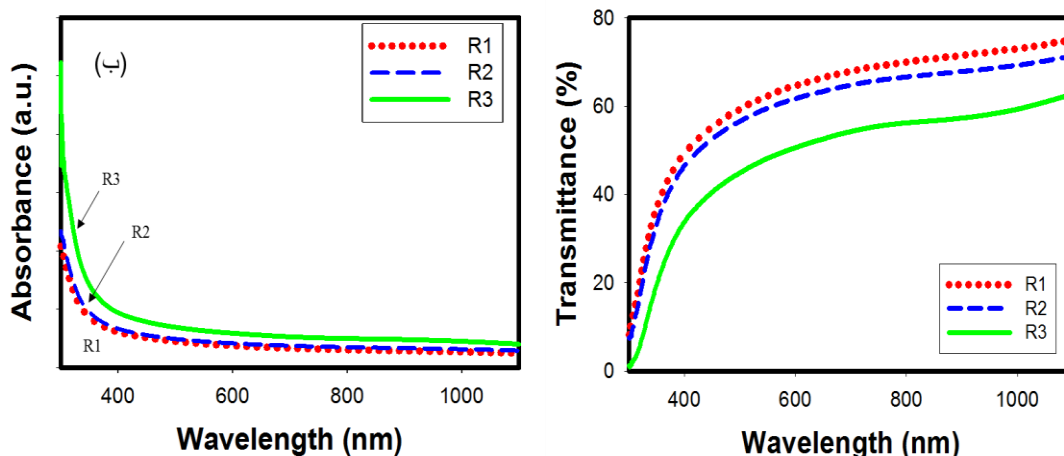
نواحی محدود به $200 - 400 \text{ cm}^{-1}$ و $600 - 900 \text{ cm}^{-1}$ به ترتیب عمدتاً به دلیل مدهای خمشی و کششی Mo-O هستند. قله 995 cm^{-1} مربوط به مد کششی $\text{Mo}^{+6}=\text{O}$ در فاز $\alpha\text{-MoO}_3$ و قله 819.1 cm^{-1} به مد کششی پیوند Mo-O-Mo و قله 668.2 cm^{-1} به مد کششی $\text{Mo}_3\text{-O}$ مربوط است. قله‌های کوتاه‌تر رامان شامل 157.2 ، 283.4 ، 338.2 و 995.0 cm^{-1} مربوط به مدهای خمشی $\text{O}=\text{Mo}=\text{O}$ و O-Mo-O هستند [۲۴].



شکل ۳-۴: تصویر رامان نمونه‌های مورد بررسی در آهنگ‌های رشد $1/5$ ، $2/5$ و 5 ml/min به ترتیب نمونه‌های R1، R2 و R3.

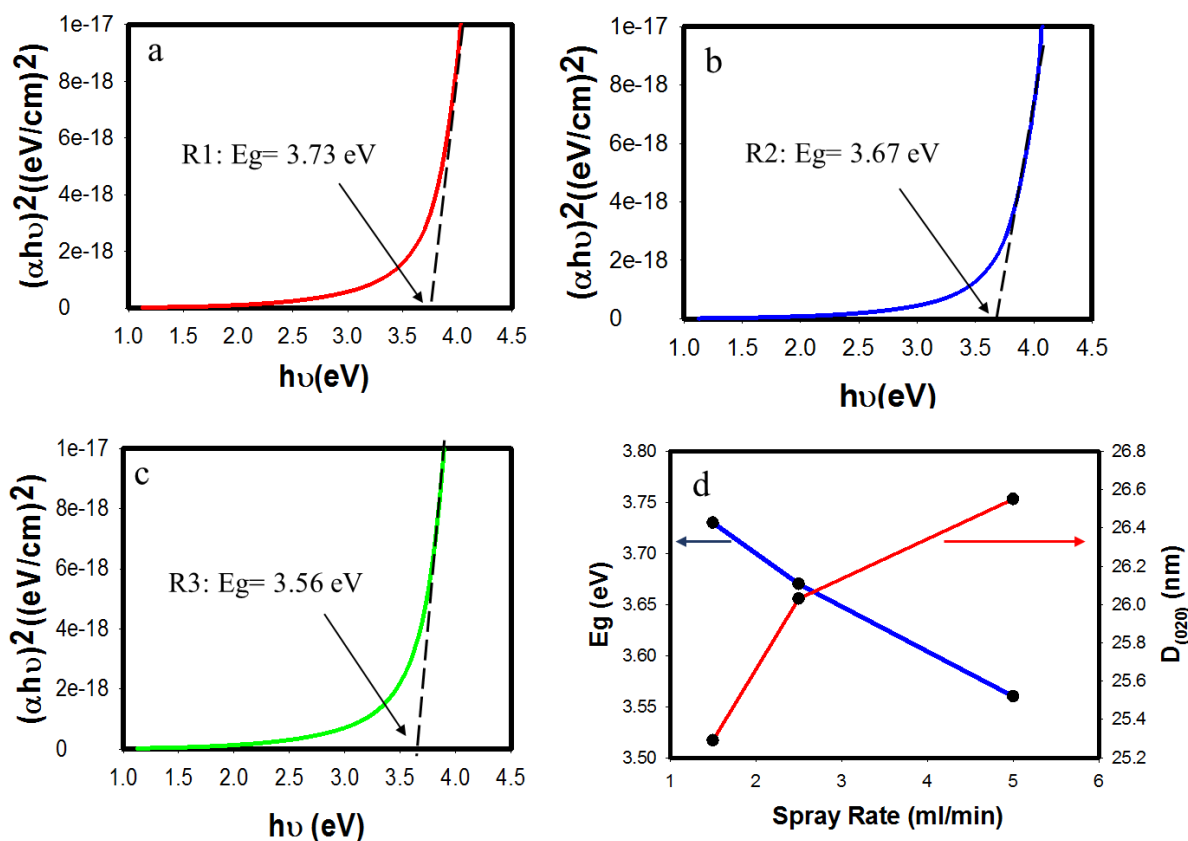
خواص اپتیکی

شکل ۴-۴ (الف) و (ب) به ترتیب طیف‌های عبور و جذب اپتیکی لایه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده نشان دهنده آن است که با افزایش آهنگ لایه‌نشانی میزان عبور به طور نسبی کاهش یافته است. این تغییرات می‌تواند ناشی از افزایش ضخامت لایه‌های تهیه شده باشد.



شکل ۴-۴: طیف‌های (الف) عبور و (ب) جذب اپتیکی در لایه‌های مورد بررسی در آهنگ‌های رشد ۱/۵، ۲/۵ و ۵ ml/min به ترتیب نمونه‌های R1، R2 و R3.

با استفاده از داده‌های طیف جذب (a) می‌توان ضریب جذب نمونه (α) را به کمک رابطه (۲-۶) بدست آورد. با استفاده از رابطه (۲-۷) و با رسم منحنی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و برون‌یابی داده‌ها در گستره خطی با محور افقی به ازای $\alpha = 0$ بزرگی گاف نواری مستقیم (E_g) تعیین می‌شود (شکل ۴-۵). چنانچه پیداست، نمونه با بزرگترین ابعاد بلورکی (R3) وابسته به قله ترجیحی (۰.۲۰)، دارای کوچکترین گاف نواری و نمونه با کوچکترین ابعاد بلورکی (R1) دارای بزرگترین گاف نواری می‌باشد (شکل ۴-۵-d). این تغییرات گویای امکان کنترل گاف نواری توسط ابعاد بلورک‌ها بوده که با وقوع اثر محدودیت کوانتومی سازگار است.



شکل ۴-۵: (a,b,c) تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ها در لایه های رشد داده شده به ازای آهنگ های اسپری مختلف. و (d) تغییرات گاف نواری و اندازه بلورک بر حسب نرخ رشد در نمونه های مورد بررسی

نتیجه گیری

لایه های نازک با فاز خالص اکسید مولیبدن با استفاده از پیش ماده آمونیوم مولیبدات تترا هیدرات در دمای 400°C به روش اسپری پایرولیز با آهنگ های رشد مختلف تهیه شدند. تصاویر FE-SEM نشان دهنده وابستگی مورفولوژی سطح نمونه ها به تغییرات آهنگ اسپری بوده و طیف XRD لایه ها حاکی از رشد بس بلوری در فاز راست گوشه در راستاهای بلوری (۰۲۰) قله ترجیحی، (۰۴۰) و (۰۶۰) می باشد. طیف رامان وجود فاز راست گوشه را تایید می کند. تحلیل داده ها بیانگر بهینگی ابعاد بلورک ها و نیز تراکم نقایص بلوری در نمونه R3 (با آهنگ اسپری ۵ ml/min) می باشد. تحلیل داده های جذب اپتیکی لایه ها نشان داد که نمونه های سنتز شده دارای گاف نواری اپتیکی در بازه $3/56 - 3/73 \text{ eV}$ هستند به طوری که این تغییرات می تواند متاثر از وقوع اثر محدودیت کوانتومی در نانوبلورک های تشکیل

شده باشد.

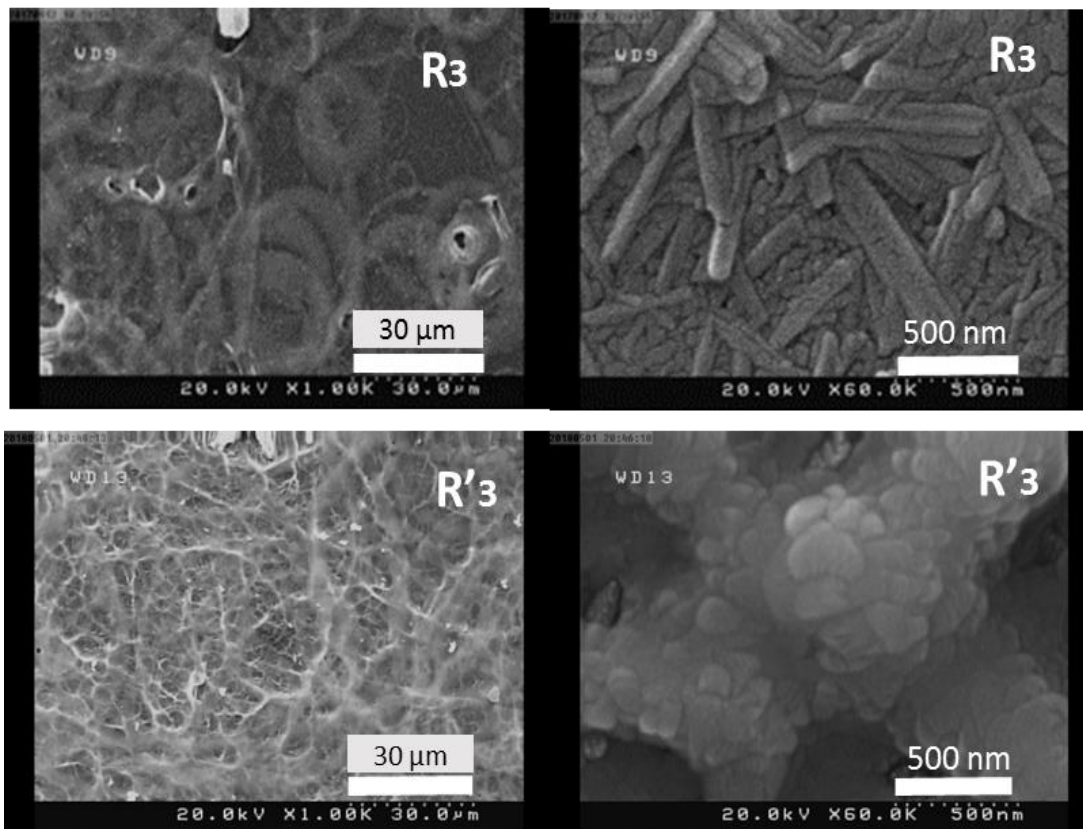
دربخش بعد با توجه به شرایط بلورینگی برتر نمونه R3 در بین نمونه‌های دیگر به بررسی خواص فیزیکی نمونه‌ای مشابه از لحاظ شرایط رشد این لایه لیکن با قدری تفاوت در نحوه اسپری می‌پردازیم.

۴-۲-۱ بررسی تاثیر نحوه ی متفاوت اسپری بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید مولیبدن

در این بخش به بررسی تاثیر نحوه ی متفاوت اسپری بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اسید مولیبدن می‌پردازیم. چنانچه در بخش ۴-۲ آمد در نمونه R3، که در شرایط حجمی ۵۰ ml محلول و با غلظت ۰/۰۱ M / در دمای ۴۰۰°C بر روی زیرلایه شیشه با آهنگ ۵ ml/min اسپری شد از بلورینگی بهتری نسبت به دو نمونه دیگر برخوردار بود. بر آن شدیم تا تاثیر تغییر مختصر در نحوه اسپری بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید مولیبدن بپردازیم. در این نمونه (R'3)، ۲ ml از محلول اولیه با آهنگ ۳ ml/min و باقی مانده حجم اولیه (۴۸ ml) با آهنگ ۵ ml/min با غلظت ۰/۰۱ M در دمای ۴۰۰°C بر روی زیرلایه شیشه اسپری شد. در ادامه به بررسی نتایج مربوط به مورفولوژی سطح، خواص اپتیکی، خواص ساختاری و الکتریکی این لایه پرداخته ایم.

مورفولوژی سطح

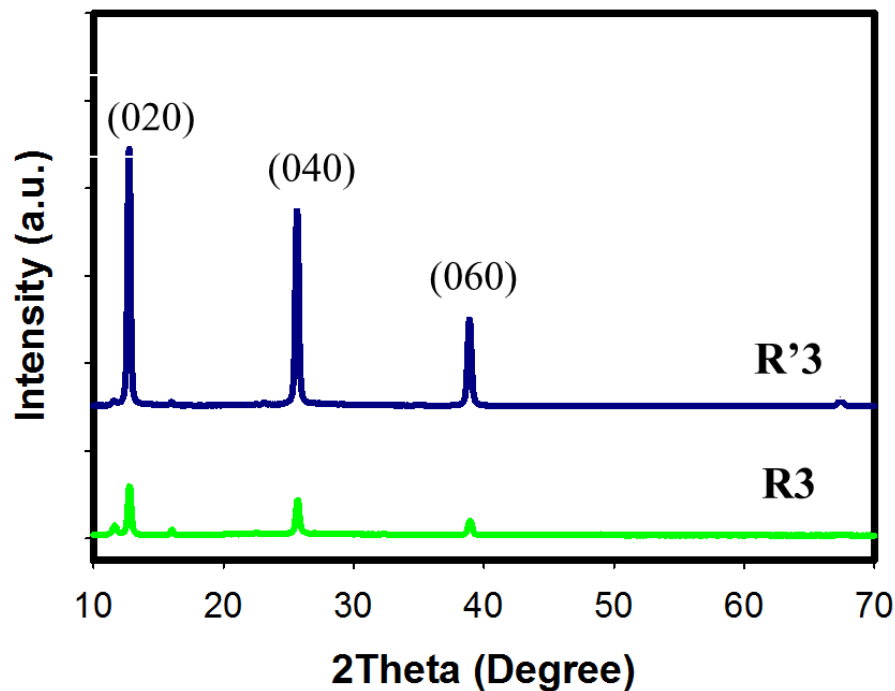
شکل ۴-۶ تصاویر FE-SEM مورفولوژی نمونه‌ها در مقیاس‌های ۵۰۰ nm و ۳۰ μm را نشان می‌دهد. این تصاویر نشانگر آن است که نمونه R3 در مقیاس ۳۰ μm شامل زنجیره‌های متصل به هم می‌باشد که به شکل حلقه و دایره‌هایی متصل به هم هستند. در ابعاد ۵۰۰ nm سطح به صورت متخلخل و برجسته متشکل از میله‌هایی با دانه‌هایی بر روی آن‌ها با ابعاد کوچکتر از ۵۰ nm مشاهده می‌شود. چنانچه پیداست با تغییر در نحوه اسپری تراکم زنجیره‌ها افزایش یافته و از نانومیل به شکل دانه ای درآمده اند.



شکل ۴-۶: تصاویر FE-SEM نمونه‌های مورد بررسی با تغییر در شیوه اسپری R₃ و R'₃.

خواص ساختاری

برای بررسی ویژگی‌های ساختاری نمونه R₃ از الگوی پراش پرتو ایکس استفاده شده است (شکل ۴-۷). این داده‌ها ساختار بسببوری اکسید مولیبدن با ساختار راست‌گوشه و صفحات اصلی (۰۲۰)، (۰۴۰) و (۰۶۰) را مطابق با شماره کارت JCPDS35-0609 نشان می‌دهد که با دیگر گزارشات مطابقت دارند [۲۰ و ۱۷]. چنانچه پیداست شدت قله‌های وابسته به صفحات بلورین یاد شده در نمونه R₃ به طور نسبی مقدار قابل توجهی افزایش پیدا کرده اند.



شکل ۴-۷: طیف XRD نمونه‌های مورد بررسی با تغییر در شیوه اسپری R3 و R'3.

به منظور بررسی بیشتر در خواص ساختاری نمونه‌ها از روابط $(2-2)$ ، $(2-3)$ و $(2-4)$ برای تعیین ابعاد بلورک‌ها (D)، میکروکرنش‌های بلوری (ϵ) و تراکم دررفتگی‌ها (δ) برای نمونه‌های سنتز شده استفاده می‌کنیم. جداول $(4-5)$ ، $(4-6)$ و $(4-7)$ ابعاد بلورک‌ها و تراکم دررفتگی‌ها میکروکرنش‌های بلوری را به ترتیب برای قله‌های (020) (قله ترجیحی)، (040) و (060) نشان می‌دهند. همانطور که مشاهده می‌شود با تغییر در شیوه اسپری اندازه بلورک‌ها برای هر سه قله، افزایش و میکروکرنش‌ها و چگالی دررفتگی‌های بلوری کاهش یافته‌اند.

جدول ۴-۵: اندازه بلورک‌ها، تراکم دررفتگی‌ها و میکروکرنش‌های بلوری برای قله ترجیحی (020) .

نمونه	D (nm)	$\delta (10^{-3} \text{ nm}^{-2})$	$\epsilon (10^{-3})$
R3	۲۶/۵۴	۱/۴۱	۱/۳۰
R'3	۲۹/۳۲	۱/۱۶	۱/۱۸

جدول ۴-۶: اندازه بلورکها، تراکم دررفتگیها و میکرونشهای بلوری برای قله (۰۴۰).

نمونه	D (nm)	δ (10^{-3} nm^{-2})	ξ (10^{-3})
R3	۲۵/۶۸	۱/۵۱	۱/۳۴
R'3	۲۷/۲۰	۱/۳۵	۱/۲۷

جدول ۴-۷: اندازه بلورکها، تراکم دررفتگیها و میکروکرنشهای بلوری برای قله (۰۶۰).

نمونه	D (nm)	δ (10^{-3} nm^{-2})	ξ (10^{-3})
R3	۲۶/۶۶	۱/۴۰	۱/۳۰
R'3	۲۸/۰۲	۱/۲۷	۱/۲۳

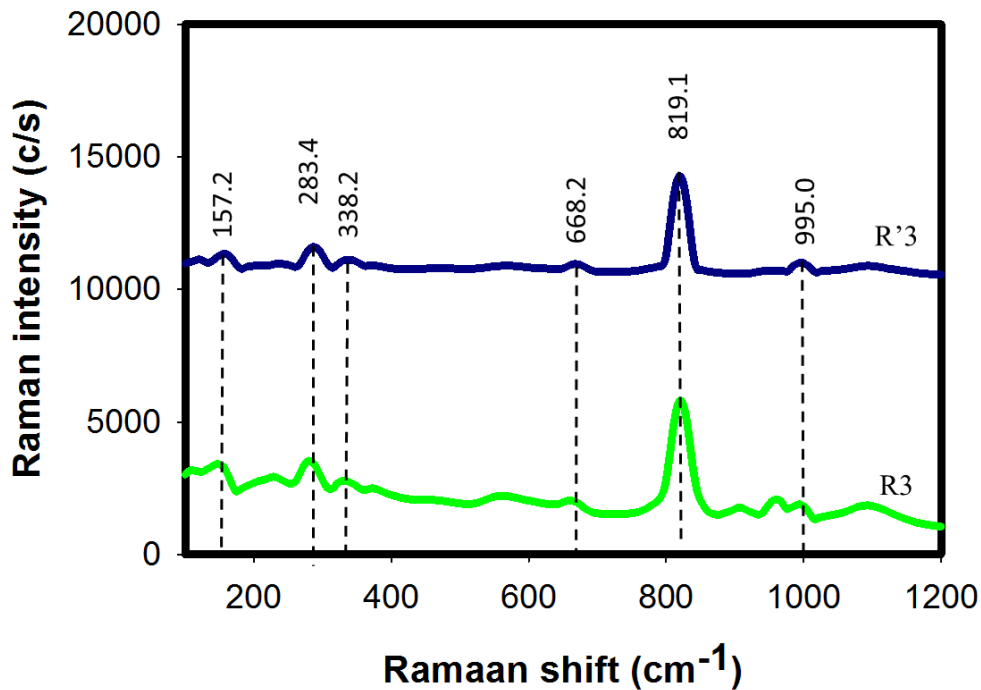
جدول ۴-۸ ضریب بافت (رابطه ۲-۵) را برای سه قلههای پراش (۰۲۰)، (۰۴۰) و (۰۶۰) نشان می‌دهد. مقدار ضریب بافت در هر سه نمونه در راستای (۰۲۰) نسبت به سایر راستاها بیشتر است که نشان دهنده راستای ترجیحی در ساختار بلوری نمونه می‌باشد.

جدول ۴-۸: ضریب بافت برای قلههای (۰۲۰)، (۰۴۰) و (۰۶۰).

نمونه	TC ₀₂₀	TC ₀₄₀	TC ₀₆₀
R3	۱/۴۹	۱/۰۴	۰/۴۵
R'3	۱/۴۱	۱/۰۸	۰/۴۹

شکل ۴-۸ طیف رامان نمونه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد. قله‌های $157/2$ ، $283/4$ ، $338/2$ ، $668/2$ ، $819/1$ و 995 cm^{-1} مربوط به $\alpha\text{-MoO}_3$ (فاز راست گوشه) می‌باشند که با گزارش مارتینز و همکاران [۱۷] و همچنین کامونا و همکاران [۲۴] مطابقت دارند. نواحی محدود به $200 - 400 \text{ cm}^{-1}$ و $600 - 900$ بترتیب عمدتاً به دلیل مدهای خمشی و کششی Mo-O هستند. قله 995 cm^{-1} مربوط به مد کششی $\text{Mo}^{+6}=\text{O}$ در فاز $\alpha\text{-MoO}_3$ و قله $819/1 \text{ cm}^{-1}$ به

مد کششی پیوند Mo-O-Mo و قله $668/2\text{cm}^{-1}$ به مد کششی $\text{Mo}_3\text{-O}$ مربوط است. قله های کوتاهتر رامن شامل $157/2$ ، $283/4$ ، $338/2$ و $338/2\text{cm}^{-1}$ مربوط به مدهای خمشی O=Mo=O و O-Mo-O هستند [24].

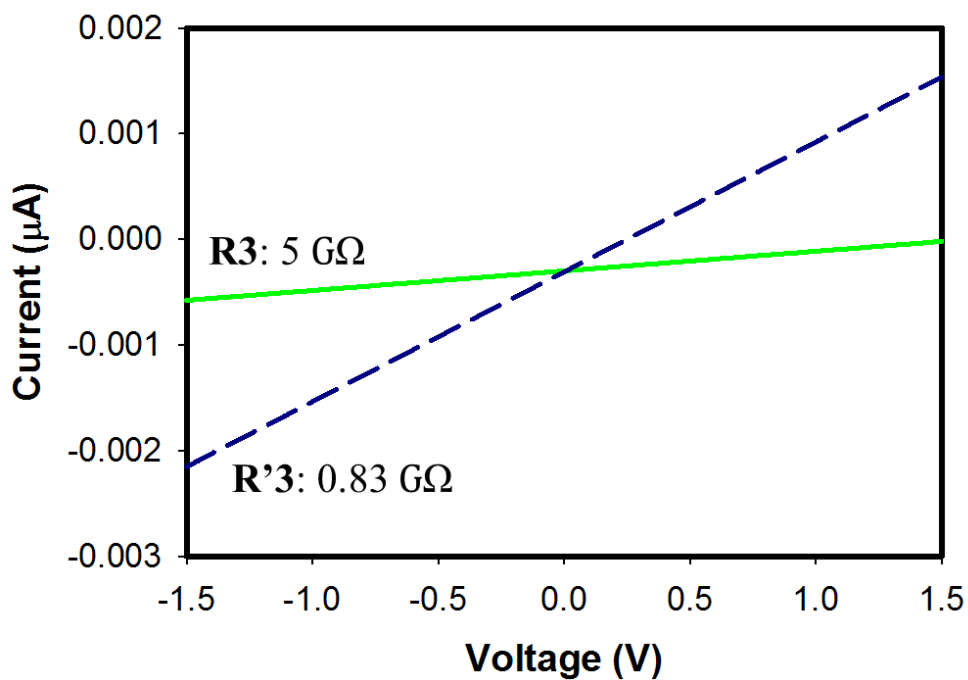


شکل ۴-۸: تصویر رامن در نمونه های مورد بررسی با تغییر در شیوه اسپری R3 و R'3.

خواص الکتریکی

شکل ۴-۹ نمودار جریان-ولتاژ (I-V) نمونه‌ها را در بازه $1/5$ تا $1/5\text{V}$ نشان می‌دهد. این نتایج نشان دهنده رفتار اهمی اتصالات در این نمونه‌ها می‌باشد. مقاومت نمونه R3 و R'3 به ترتیب برابر با 5 و $0.83\text{ G}\Omega$ است. مشاهده می‌شود که با تغییر در شیوه اسپری، مقاومت الکتریکی لایه در حدود 6 برابر کاهش یافته است که می‌تواند ناشی از افزایش تحرک حامل‌ها به علت افزایش اندازه بلورک‌ها و کاهش چگالی دررفتگی‌ها و میکروکرنش‌های بلوری و همچنین افزایش تراکم

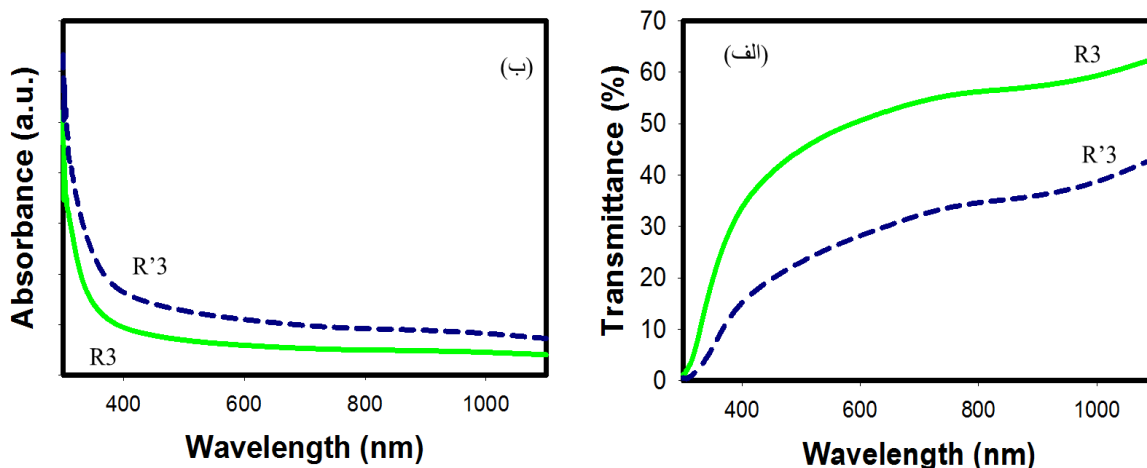
نواقص بلوری وابسته به تهی جاهای اکسیژن در این نمونه باشد [۱۷] به طوری که تراکم وابسته به ترازهای نواقص بلوری می‌تواند منجر به افزایش پهنای دنباله نواری در نزدیکی لبه رسانش گردد. حضور این دنباله نواری چنانچه در بخش اپتیکی پرداخته شده است می‌تواند بر گاف نواری اپتیکی نمونه‌ها تاثیر بگذارد.



شکل ۴-۹: نمودار I-V نمونه‌های مورد بررسی با تغییر در شیوه اسپری R3 و R'3.

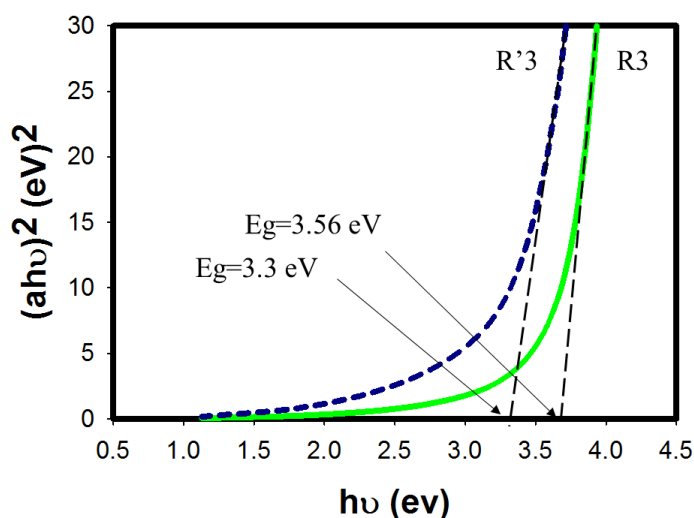
خواص اپتیکی

شکل ۴-۱۰ (الف) و (ب) به ترتیب طیف‌های عبور و جذب اپتیکی لایه-های مورد بررسی را نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده نشان دهنده آن است که با تغییر روش اسپری میزان عبور به طور نسبی کاهش و جذب افزایش یافته است. این تغییرات می‌تواند ناشی از افزایش خاصیت فلزگونی نسبی R'3 (در مقایسه با R3) که منجر به افزایش بازتاب نور در این لایه می‌گردد باشد.



شکل ۴-۱۰: طیف‌های (الف) عبور و (ب) جذب اپتیکی در لایه‌های مورد بررسی با تغییر در شیوه اسپری R3 و R'3.

با استفاده از داده‌های طیف جذب (a) و با استفاده از رابطه (۲-۷) و با رسم منحنی $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و برون یابی داده‌ها در گستره خطی با محور افقی به ازای $a=0$ بزرگی گاف نواری مستقیم (E_g) تعیین شد (شکل ۴-۱۱). نتایج این تحلیل نشان می‌دهد که نمونه R'3 از گاف نواری 3.3 eV برخوردار است که در مقایسه با نمونه R3 به میزان 0.26 eV کوچکتر است. تقلیل گاف نواری در نمونه R'3 می‌تواند با توجه به خواص الکتریکی لایه‌ها متأثر از شکل‌گیری دنباله نواری پهن‌تر در این نمونه نسبت به نمونه R3 باشد.



شکل ۴-۱۱: تغییرات $(ah\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون‌ها در نمونه‌های مورد بررسی با تغییر در شیوه اسپری R3 و R'3.

نتیجه گیری

لایه‌های نازک با فاز خالص اکسید مولیبدن با استفاده از پیش ماده آمونیوم مولیبدات تترا هیدرات در دمای 400°C به روش اسپری پیرولیز با غلظت 10 mM تهیه شدند. در نمونه (R3) 50 ml از حجم محلول اولیه بر روی زیرلایه شیشه با آهنگ 5 ml/min و در نمونه (R'3)، 2 ml از محلول اولیه با آهنگ 3 ml/min و باقی مانده حجم محلول (48 ml) با آهنگ 5 ml/min اسپری شد. در تصاویر FE-SEM مشاهده می‌شود با تغییر در نحوه اسپری تراکم زنجیره‌ها افزایش یافته و از نانومیل به شکل دانه‌ای درآمده اند. طیف XRD لایه‌ها حاکی از رشد بسببوری در فاز راست گوشه در راستاهای بلوری (020) ، (040) و (060) می‌باشد به طوری که با نمونه R3 از کیفیت بلوری بالاتری برخوردار است. طیف رامان وجود فاز راست گوشه را تایید می‌کند. تحلیل داده‌های اپتیکی نمونه‌های سنتز شده نشان داد که با تغییر در شیوه اسپری مقاومت الکتریکی لایه افزایش یافته و در مقابل میزان عبور کاهش و جذب آن افزایش یافته است. همچنین گاف نواری اپتیکی با تغییر در روش اسپری از $3/56\text{ eV}$ به $3/3\text{ eV}$ کاهش یافته است. این تغییرات می‌تواند متاثر از افزایش میزان پراکندگی نور بر اثر افزایش تراکم حامل‌های بار آزاد و نیز کنترل گاف نواری توسط تغییرات پهنای دنباله نواری باشد.

در بخش بعد به تاثیر تغییرات غلظت محلول بر خواص فیزیکی نمونه R3 پرداخته

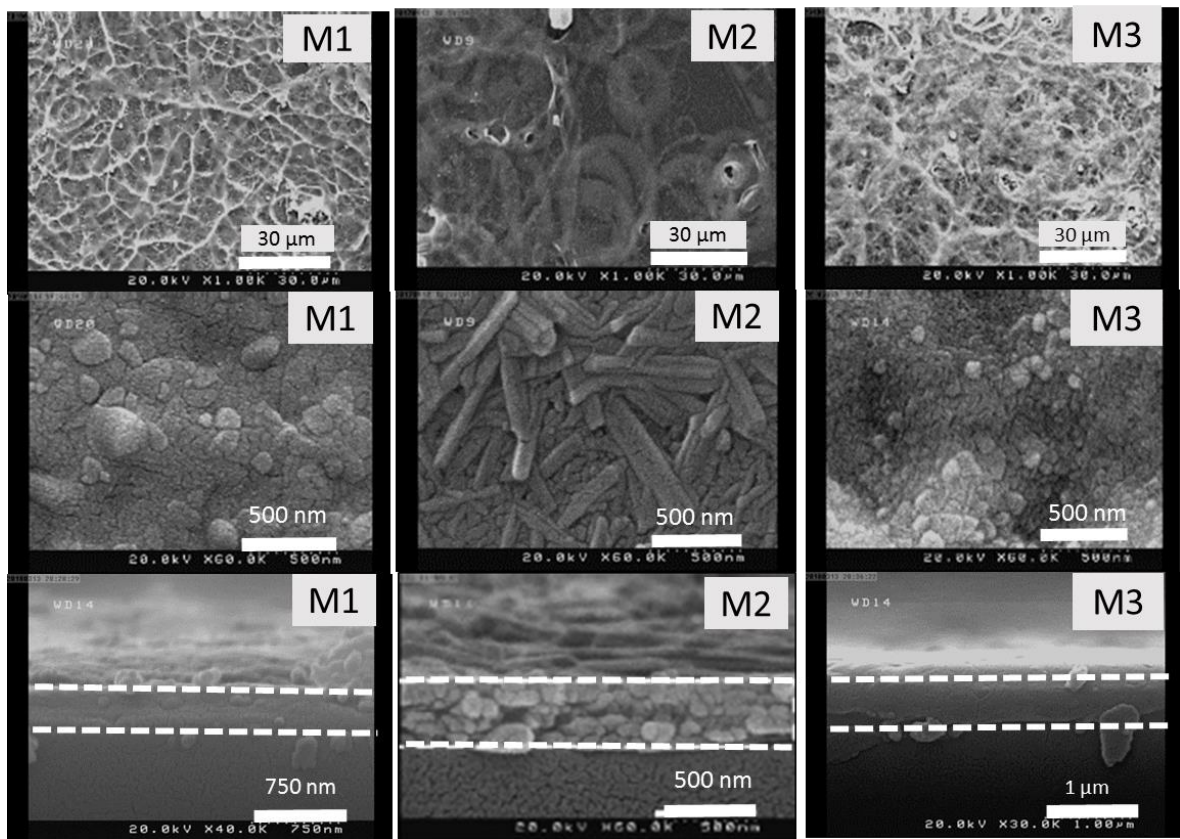
ایم.

۳-۴ بررسی تاثیر غلظت محلول بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید مولیبدن

در این بخش به بررسی تاثیر غلظت محلول بر خواص فیزیکی لایه های نازک اسید مولیبدن پرداخته ایم. در این بخش نمونه ها در غلظت های محلول ۰/۰۰۵، ۰/۰۱۰، (همان نمونه R3 در بخش ۲-۴) و ۰/۰۱۵M (به ترتیب M1، M2 و M3) با آهنگ ۵ml/min در دمای ۴۰۰⁰C بر روی زیرلایه شیشه اسپری شدند.

مورفولوژی سطح

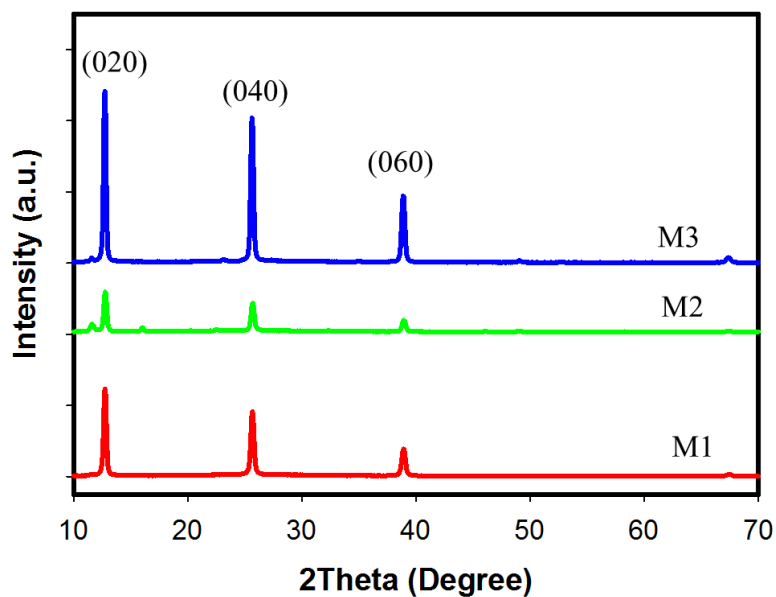
شکل ۴-۱۲ تصاویر FE-SEM نمونه های مورد بررسی را در مقیاس های ۵۰۰nm و ۳۰ μm نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود نمونه M1 شامل سطحی ریشه مانند با دانه هایی با ابعاد کمتر از ۲۰۰nm می باشد. در نمونه M2 سطحی متخلخل و برجسته متشکل از میله هایی است که خود با دانه هایی بر روی آنها با ابعاد کوچکتر از ۵۰nm پوشیده شده اند. در نمونه M3، سطحی ریشه مانند با دانه هایی با ابعاد کوچکتر از ۱۰۰nm مشاهده شده که تراکم ریشه ها در آن نسبت به M1 بیشتر شده است. ضخامت نمونه ها در نمونه های M1، M2 و M3 رو به افزایش گذارده و به ترتیب برابر با ۲۹۵، ۳۶۵ و ۵۶۲nm است.



شکل ۴-۱۲: تصاویر FE-SEM نمونه‌های مورد بررسی با غلظت‌های ۵، ۱۰ و ۱۵Mm به ترتیب نمونه‌های M1، M2 و M3.

خواص ساختاری

برای بررسی ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها از الگوی پراش پرتو ایکس مطابق با شماره کارت JCPDS35-0609 استفاده شده است (شکل ۴-۱۳). این داده‌ها حاکی از شکل‌گیری ساختار بسپلوری اکسید مولیبدن با ساختار راست-گوشه و صفحات اصلی (۰۲۰) (قله ترجیحی)، (۰۴۰) و (۰۶۰) می‌باشد با دیگر گزارشات مطابقت دارند [۱۷ و ۲۰].



شکل ۴-۱۳: طیف XRD نمونه‌های مورد بررسی با غلظت‌های ۵، ۱۰ و ۱۵ Mm به ترتیب نمونه‌های M1، M2 و M3.

به منظور بررسی بیشتر در خواص ساختاری نمونه‌ها از روابط (۲-۲)، (۲-۲) و (۲-۴) برای تعیین ابعاد بلورک‌ها (D)، میکروکرنش‌های بلوری (E) و تراکم دررفتگی‌ها (δ) استفاده شده است. جداول (۴-۹)، (۴-۱۰) و (۴-۱۱) ابعاد بلورک‌ها و تراکم دررفتگی‌ها میکروکرنش‌های بلوری را به ترتیب برای قله‌های (۰۲۰)، (۰۴۰) و (۰۶۰) نشان می‌دهند. چنانچه پیداست نمونه M3 از بالاترین مقدار ابعاد بلورکی در مقایسه با دو نمونه دیگر به ازای هر سه قله اصلی پراش برخوردار است.

جدول ۴-۹: اندازه بلورک‌ها، تراکم دررفتگی‌ها و میکروکرنش‌های بلوری برای قله ترجیحی (۰۲۰).

نمونه	D (nm)	δ (10^{-3} nm^{-2})	E (10^{-3})
M ₁	۲۷/۸۴	۱/۳۶	۱/۲۴
M ₂	۲۶/۵۴	۱/۴۱	۱/۳۰
M ₃	۲۹/۶۴	۱/۱۳	۱/۱۶

جدول ۴-۱۰: اندازه بلورکها، تراکم دررفتگیها و میکرو کرنشهای بلوری برای قله (۰۴۰).

نمونه	D (nm)	δ (10^{-3} nm^{-2})	ε (10^{-3})
M ₁	۲۵/۸۴	۱/۴۹	۱/۳۴۱
M ₂	۲۵/۶۸	۱/۵۱	۱/۳۴۹
M ₃	۲۷/۹۳	۱/۲۸	۱/۲۴

جدول ۴-۱۱: اندازه بلورکها، تراکم دررفتگیها و میکرو کرنشهای بلوری برای قله (۰۶۰).

نمونه	D (nm)	δ (10^{-3} nm^{-2})	ε (10^{-3})
M ₁	۲۶/۵۹	۱/۴۱	۱/۳۰۳
M ₂	۲۶/۶۶	۱/۴۰	۱/۳۰۰
M ₃	۲۸/۸۱	۱/۲۰	۱/۲۰

جدول (۴-۱۲) ضریب بافت (رابطه ۲-۵) را به ازای قلههای پراش (۰۲۰)، (۰۴۰) و (۰۶۰) نشان

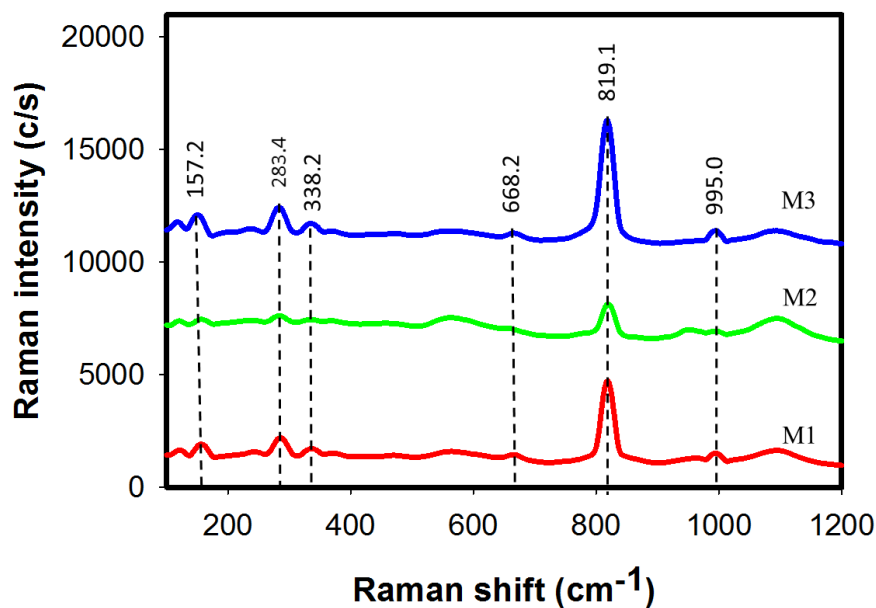
می دهد. مقدار ضریب بافت در هر سه نمونه در راستای (۰۲۰) نسبت به سایر راستاها بیشتر است که

نشان دهنده راستای ترجیحی در ساختار بلوری می باشد.

جدول ۴-۱۲: ضریب بافت برای قلههای پراش (۰۲۰)، (۰۴۰) و (۰۶۰).

نمونه	TC ₀₂₀	TC ₀₄₀	TC ₀₆₀
M ₁	۱/۴۶	۱/۰۶	۰/۴۶
M ₂	۱/۴۱	۱/۰۸	۰/۴۹
M ₃	۱/۳۳	۱/۱۲	۰/۵۳

شکل ۴-۱۴ طیف رامان نمونه‌های مورد بررسی با افزایش غلظت محلول را نشان می‌دهد. قله‌های 157.2 ، 283.4 ، 338.2 ، 668.2 ، 819.1 و 995.0 cm^{-1} مربوط به $\alpha\text{-MoO}_3$ (فاز راست گوشه) می‌باشند که با گزارش مارتینز و همکاران [۱۷] و همچنین کامونا و همکاران [۲۴] مطابقت دارند. نواحی محدود به $200-400$ cm^{-1} و $600-900$ cm^{-1} بترتیب عمدتاً به دلیل مدهای خمشی و کششی Mo-O هستند. قله 995 cm^{-1} مربوط به مد کششی $\text{Mo}^{+6}=\text{O}$ در فاز $\alpha\text{-MoO}_3$ و قله 819 cm^{-1} به مد کششی پیوند Mo-O-Mo و قله 668 cm^{-1} به مد کششی $\text{Mo}_3\text{-O}$ مربوط است. قله‌های کوتاه‌تر رامان شامل 157 ، 283 ، 338 و 995 cm^{-1} مربوط به مدهای خمشی O-Mo-O و O=Mo=O هستند [۲۴].

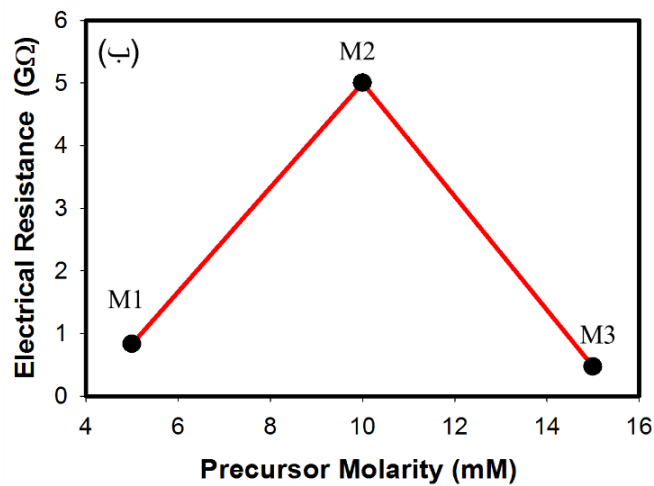
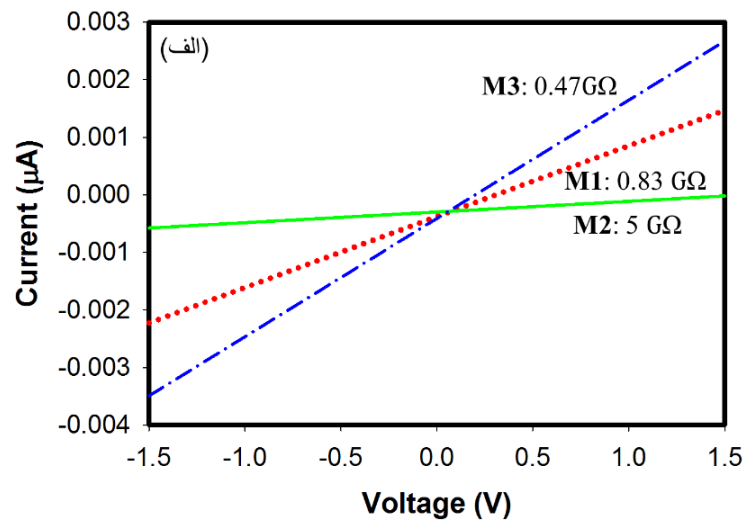


شکل ۴-۱۴: تصویر رامان در نمونه‌های مورد بررسی با غلظت‌های ۵، ۱۰ و ۱۵ mM به ترتیب نمونه‌های M1، M2 و M3.

خواص الکتریکی

شکل ۴-۱۵ نمودار جریان-ولتاژ (I-V) نمونه‌ها را در بازه $1/5$ تا $1/5V$ نشان می‌دهد. نتایج گویای آن است که مقاومت الکتریکی با تغییر غلظت محلول از ۵ به ۱۰ mM از 0.83 به $5G\Omega$ افزایش و با تغییر غلظت محلول از ۱۰ به

۱۵mM از $5\text{G}\Omega$ به $0.47\text{G}\Omega$ کاهش یافته است (شکل ۴-۱۵(ب)). مشاهده می‌شود که M2 از بیشترین مقدار مقاومت و M3 از کمترین مقدار مقاومت برخوردار است که می‌تواند ناشی از تراکم حامل‌های ناشی از تهی‌جای اکسیژن باشد.

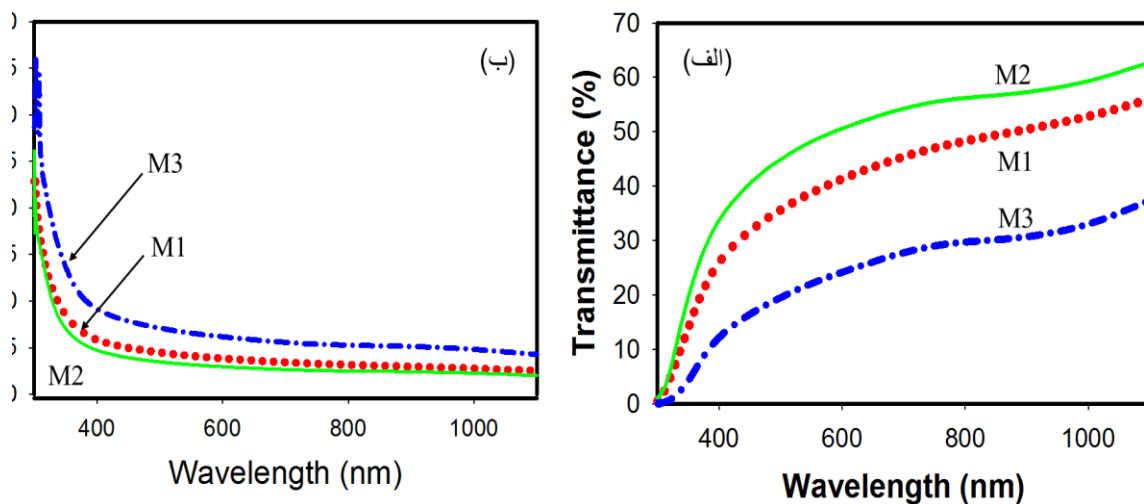


شکل ۴-۱۵: (الف) نمودار I-V نمونه‌های مورد بررسی. (ب) نمودار تغییرات مقاومت الکتریکی بر حسب تغییرات غلظت محلول اسپری.

خواص اپتیکی

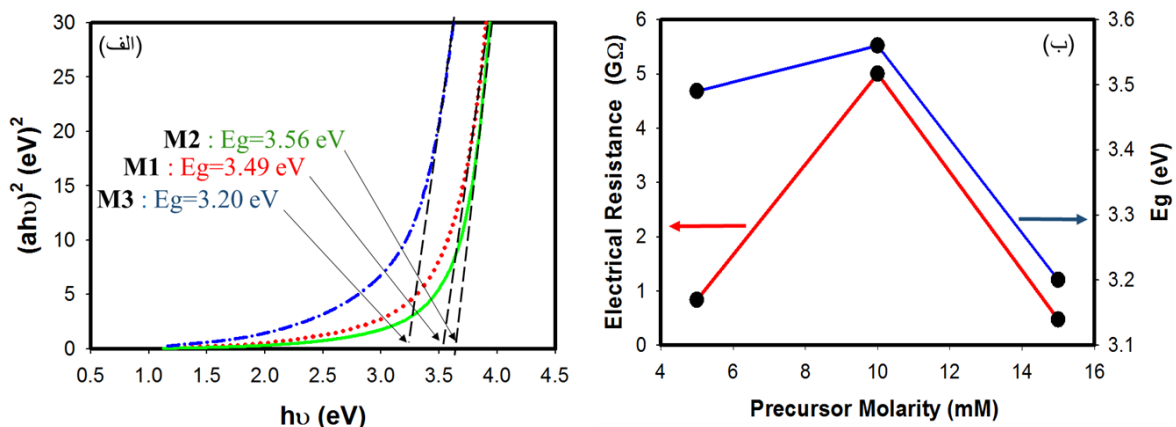
شکل ۴-۱۶ (الف) و (ب) بترتیب طیف‌های عبور و جذب اپتیکی لایه‌های

مورد بررسی را نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده نشان دهنده آن است که نمونه تهیه شده با بیشترین غلظت محلول اسپری دارای پایین‌ترین میزان عبور و بالاترین میزان جذب است. این رفتار می‌تواند ناشی از ضخامت و همچنین تراکم حامل‌های بار آزاد بالاتر در این نمونه باشد.



شکل ۴-۱۶: طیف‌های (الف) عبور و (ب) جذب اپتیکی در لایه‌های مورد بررسی.

با استفاده از داده‌های طیف جذب (a) و با استفاده از رابطه (۲-۸) و با رسم منحنی $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و برون‌یابی داده‌ها در گستره خطی با محور افقی به ازای $a=0$ بزرگی گاف نواری مستقیم (E_g) تعیین می‌شود (شکل ۴-۱۷(الف)). همانطور که مشاهده می‌شود تغییرات گاف نواری متناظر با تغییرات مقاومت الکتریکی نمونه‌ها است که خود تاییدی بر تاثیر تغییرات پهنای دنباله نواری بر کنترل مقدار گاف نواری در نمونه‌ها می‌باشد (شکل ۴-۱۷(ب)).



شکل ۴-۱۷: (الف) تغییرات $(ah\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ها در نمونه‌های مورد بررسی. (ب) تغییرات گاف نواری و مقاومت الکتریکی بر حسب غلظت محلول.

نتیجه گیری

لایه‌های نازک با فاز خالص اکسید مولیبدن با استفاده از پیش ماده آمونیوم مولیبدات تترا هیدرات به روش اسپری پایرولیز در دمای 400°C در حجم محلول 50 ml با غلظت محلول‌های 5، 10، 15 mM مختلف تهیه شدند. تصاویر FE-SEM نشان دهنده وابستگی مورفولوژی سطح نمونه‌ها به تغییرات غلظت محلول بوده و الگوی پراش XRD لایه‌ها حاکی از رشد بسببوری در فاز راست گوشه در راستاهای بلوری (020) ، (040) و (060) می‌باشد. طیف رامان وجود فاز راست گوشه را تایید می‌کند. تحلیل داده‌های جذب اپتیکی لایه‌ها نشان داد که نمونه ای با بیشترین غلظت محلول دارای کمترین عبور و بیشترین رسانندگی و کمترین مقدار گاف نواری می‌باشد. نمونه‌های سنتز شده دارای گاف نواری اپتیکی در بازه $3/20 - 3/56 \text{ eV}$ هستند. تغییرات موجود می‌تواند ناشی کنترل گاف نواری توسط تغییرات پهنای دنباله نواری باشد.

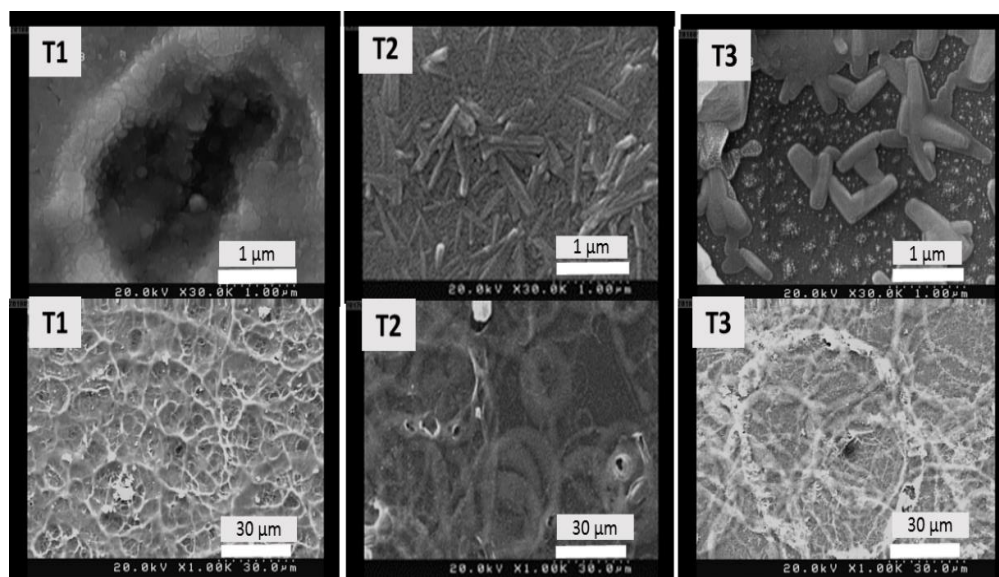
در بخش بعد به تاثیر تغییرات دمای زیر لایه بر خواص فیزیکی نمونه R3 پرداختیم.

۴-۴ بررسی تاثیر دمای زیر لایه بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید مولیبدن

در این بخش به بررسی تاثیر دمای زیر لایه بر خواص فیزیکی لایه های نازک اسید مولیبدن پرداختیم. محلول اسپری با غلظت ۰/۰۱ M و آهنگ ۵ ml/min بر روی زیر لایه شیشه در دماهای مختلف ۴۰۰، ۳۵۰ و ۴۵۰ °C به ترتیب T1، T2، (همان نمونه R3) و T3 انجام شد. در ادامه به بررسی نتایج مربوط به مورفولوژی سطح، خواص اپتیکی، خواص ساختاری و الکتریکی این لایه می پردازیم.

مورفولوژی سطح

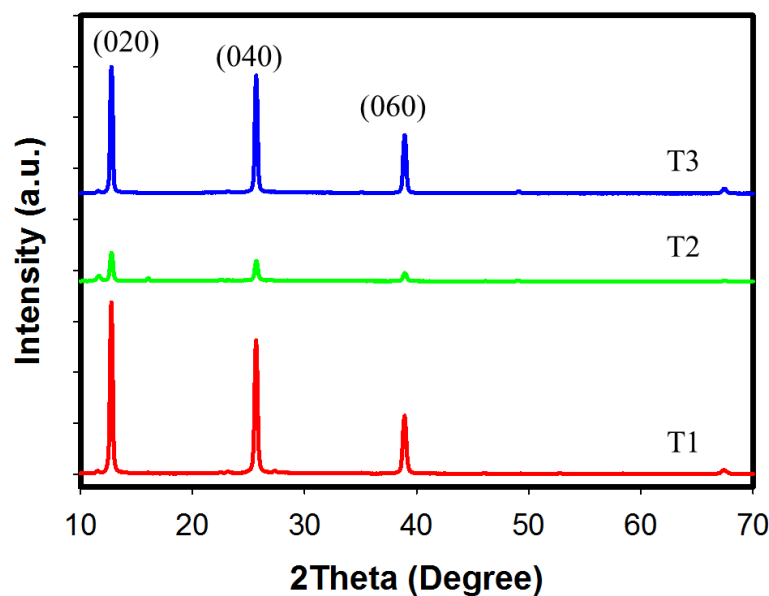
برای بررسی مورفولوژی سطح نمونه ها، تصاویر FE-SEM لایه ها در مقیاس های ۱ μm و ۳۰ μm تهیه شدند (شکل ۴-۱۸). همان طور که مشاهده می شود نمونه T1 شامل سطحی ریشه مانند با دانه هایی با ابعاد کوچکتر از ۱۵۰ nm می باشد. در نمونه T2 سطحی متخلخل و برجسته متشکل از میله هایی با دانه هایی بر روی آن ها با ابعاد کوچکتر از ۵۰ nm و در T3 نانو سیم هایی متخلخل می بینیم. همان طور که مشاهده می شود تراکم حلقه ها در نمونه T3 نسبت به نمونه T2، با افزایش دما، افزایش یافته است.



شکل ۴-۱۸: تصاویر FE-SEM نمونه های مورد بررسی در دماهای زیر لایه ۴۰۰، ۳۵۰ و ۴۵۰ °C به ترتیب نمونه های T1، T2 و T3.

خواص ساختاری

برای بررسی ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شده است (شکل ۴-۱۹). این داده‌ها ساختار بسببوری اکسید مولیبدن با ساختار راست گوشه با صفحات اصلی (۰۲۰)، (۰۴۰) و (۰۶۰) را مطابق با شماره کارت JCPDS 35-0609 نشان می‌دهد که با دیگر گزارشات مطابقت دارند [۲۰ و ۱۷].



شکل ۴-۱۹: طیف XRD نمونه‌های مورد بررسی در دماهای زیرلایه ۳۵۰، ۴۰۰ و 450°C به ترتیب نمونه‌های T1، T2 و T3.

به منظور بررسی بیشتر در خواص ساختاری نمونه‌ها روابط (۲-۲)، (۲-۳) و (۴-۲) برای تعیین ابعاد بلورک‌ها (D)، میکروکرنش‌های بلوری (ε) و تراکم دررفتگی‌ها (δ) برای نمونه‌های سنتز شده استفاده کرده ایم. جداول (۴-۱۳)، (۴-۱۴) و (۴-۱۵) نتایج بدست آمده از این تحلیل را برای قله‌های (۰۲۰)، (۰۴) و

(۰۶۰) نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود در قله‌های وابسته به جهت-گیری‌های (۰۲۰) و (۰۴۰) اندازه بلورک در مقایسه با نمونه T2 افزایش یافته و میکرو کرنش‌ها و چگالی دررفتگی‌ها کاهش یافته‌اند.

جدول ۴-۱۳: اندازه بلورک‌ها، تراکم دررفتگی‌ها و میکروکرنش‌های بلوری برای قله ترجیحی (۰۲۰).

نمونه	D (nm)	$\delta (10^{-3} \text{ nm}^{-2})$	$\varepsilon (10^{-3})$
T ₁	۲۹/۱۷	۱/۱۷	۱/۱۸
T ₂	۲۶/۵۴	۱/۴۱	۱/۳۰
T ₃	۲۹/۹۲	۱/۱۱	۱/۱۵

جدول ۴-۱۴: اندازه بلورک‌ها، تراکم دررفتگی‌ها و میکروکرنش‌های بلوری برای قله (۰۴۰).

نمونه	D (nm)	$\delta (10^{-3} \text{ nm}^{-2})$	$\varepsilon (10^{-3})$
T ₁	۲۶/۷۶	۱/۲۹	۱/۲۹
T ₂	۲۵/۶۸	۱/۵۱	۱/۳۴
T ₃	۲۸/۶۵	۱/۲۱	۱/۲۰

جدول ۴-۱۵: اندازه بلورک‌ها، تراکم دررفتگی‌ها و میکروکرنش‌های بلوری برای قله (۰۶۰).

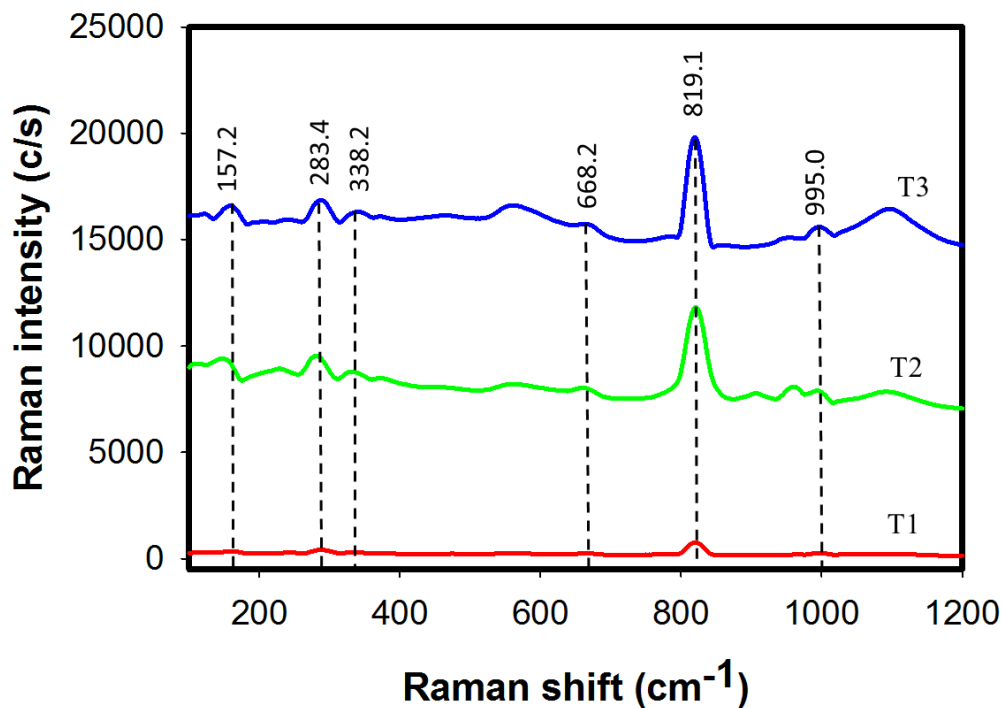
نمونه	D (nm)	$\delta (10^{-3} \text{ nm}^{-2})$	$\varepsilon (10^{-3})$
T ₁	۲۷/۱۹	۱/۳۵	۱/۲۷
T ₂	۲۶/۶۶	۱/۴۰	۱/۳۰
T ₃	۲۹/۹۲	۱/۱۱	۱/۱۵

جدول (۴-۱۶) ضریب بافت (رابطه ۲-۵) را برای سه قله اصلی (۰۲۰)، (۰۴۰) و (۰۶۰) نشان می‌دهد. مقدار ضریب بافت در هر سه نمونه در در راستای (۰۲۰) نسبت به سایر راستاها بیشتر است که نشان دهنده راستای ترجیحی در ساختار بلوری لایه‌ها می‌باشد.

جدول ۴-۱۶ : ضریب بافت برای سه قله اصلی (۰۲۰)، (۰۴۰) و (۰۶۰).

نمونه	TC ₀₂₀	TC ₀₄₀	TC ₀₆₀
T1	۱/۴۱	۱/۱۱	۰/۴۸
T2	۱/۴۱	۱/۰۸	۰/۴۹
T3	۱/۲۳	۱/۱۷	۰/۵۹

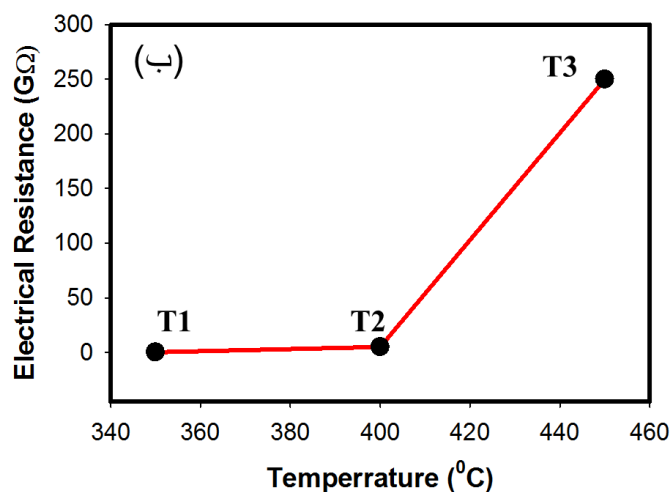
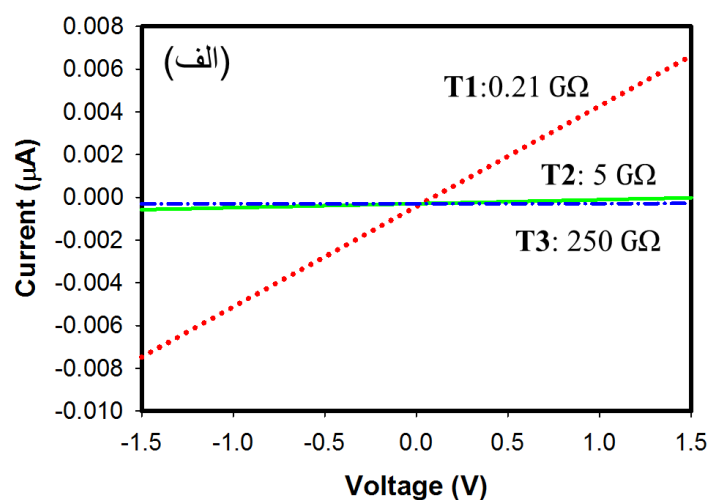
شکل ۴-۲۰ طیف رامان نمونه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش دمای زیرلایه شدت قله‌های رامان افزایش یافته‌اند. قله‌های $157/2$ ، $283/4$ ، $338/2$ ، $668/2$ ، $819/1$ و 995cm^{-1} مربوط به $\alpha\text{-MoO}_3$ (فاز راست گوشه) می‌باشند که با گزارش مارتینز و همکاران [۱۷] و همچنین کامونا و همکاران [۲۴] مطابقت دارند. نواحی محدود به 400cm^{-1} - 200 و $600-900\text{cm}^{-1}$ به ترتیب عمدتاً به دلیل مدهای خمشی و کششی Mo-O هستند. قله 995cm^{-1} مربوط به مد کششی $\text{Mo}^{+6}=\text{O}$ در فاز $\alpha\text{-MoO}_3$ و قله $819/1\text{cm}^{-1}$ به مد کششی پیوند Mo-O-Mo و قله $668/2\text{cm}^{-1}$ به مد کششی $\text{Mo}_3\text{-O}$ مربوط است. قله‌های کوتاه‌تر رامان شامل $157/2$ ، $283/4$ و $338/2\text{cm}^{-1}$ مربوط به مدهای خمشی $\text{O}=\text{Mo}=\text{O}$ و O-Mo-O هستند [۲۴].



شکل ۴-۲۰: تصویر رامان در نمونه‌های مورد بررسی در دماهای زیرلایه ۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰°C به ترتیب نمونه های T1، T2 و T3.

خواص الکتریکی

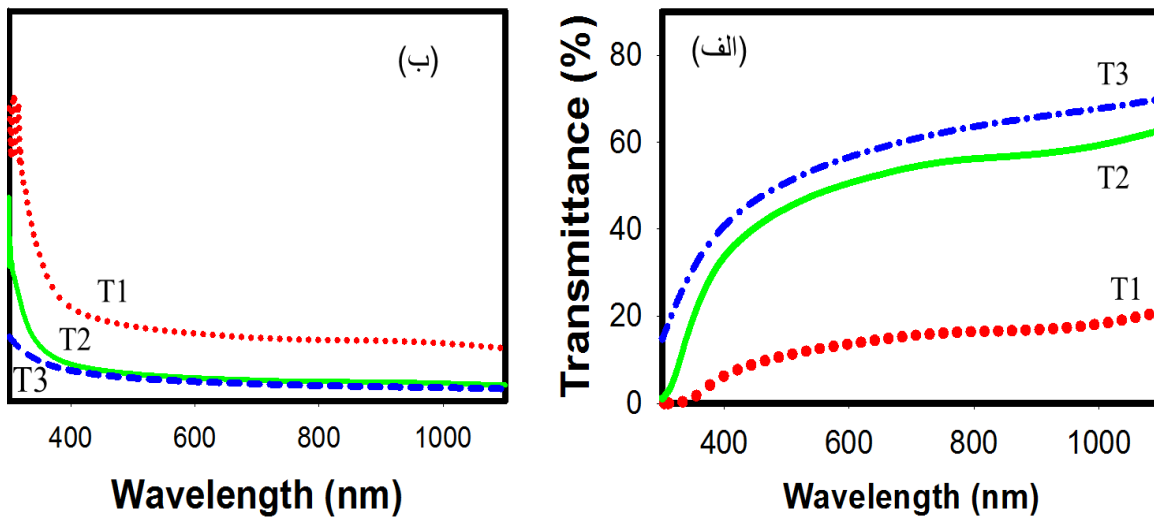
شکل ۴-۲۱ نمودار جریان-ولتاژ (I-V) نمونه‌ها را در بازه ۱/۵ تا ۱/۵V- نشان می‌دهد. این نتایج نشان دهنده رفتار اهمی اتصالات در این نمونه‌ها می‌باشد. مقاومت الکتریکی نمونه‌ها به ترتیب برابر مقادیر ۰/۲۱، ۵ و ۲۵۰GΩ است. مشاهده می‌شود که با افزایش دمای زیرلایه مقاومت نمونه‌ها به طور قابل توجهی افزایش یافته است (شکل ۴-۲۱-ب). این تغییرات می‌تواند منجر به کاهش ترازهای وابسته به تهی‌جای اکسیژن و در نتیجه کاهش پهنای دنباله نواری با افزایش دمای زیرلایه باشد.



شکل ۴-۲۱: (الف) مشخصه I-V نمونه‌های مورد بررسی در دماهای زیرلایه ۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰°C به ترتیب نمونه‌های T1، T2 و T3 (ب) نمودار تغییرات مقاومت الکتریکی بر حسب تغییرات دمای زیر لایه.

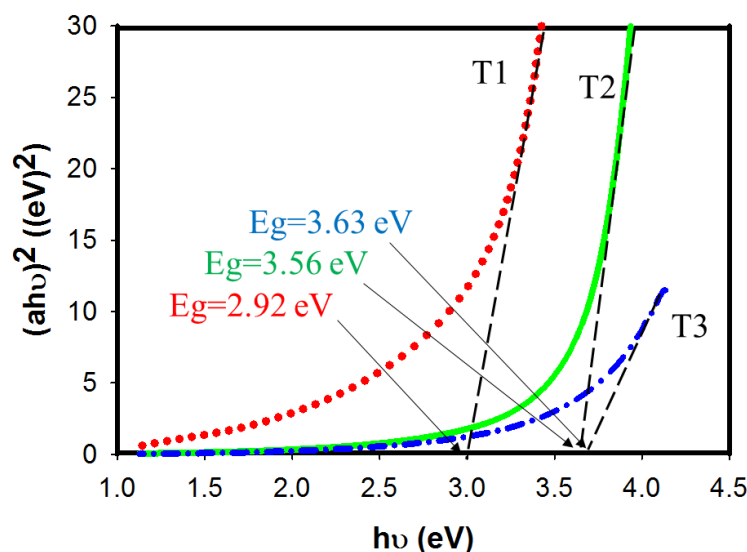
خواص اپتیکی

شکل ۴-۲۲ (الف) و (ب) بترتیب طیف عبور و جذب اپتیکی لایه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده نشان دهنده آن است که نمونه‌ای که در دمای زیرلایه بالاتر تهیه شده دارای عبور بیشتر و جذب پایین‌تر و نمونه‌ای که در پایین‌ترین دمای زیرلایه فراهم شده کمترین میزان عبور و بالاترین میزان جذب را دارد. این تغییرات می‌تواند ناشی از افزایش خاصیت فلزگونی نسبی در این نمونه‌ها که منجر به افزایش بازتاب نور در این لایه‌ها می‌گردد باشد.



شکل ۴-۲۲: طیف‌های عبور و جذب اپتیکی در لایه‌های مورد بررسی در دماهای زیرلایه ۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰°C به ترتیب نمونه‌های T1، T2 و T3.

با استفاده از داده‌های طیف جذب (a) و رابطه (۷-۲) و با رسم منحنی $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و برون‌یابی داده‌ها در گستره خطی با محور افقی به ازای $a=0$ بزرگی گاف نواری مستقیم (E_g) تعیین می‌شود (شکل ۴-۲۳). نتایج این تحلیل نشان می‌دهد که با افزایش دمای زیرلایه تغییرات E_g سیری صعودی دارد (به ترتیب ۲/۹۲، ۳/۵۶ و ۳/۶۳ eV). این تغییرات می‌تواند متأثر از تغییرات پهنای دنباله نواری باشد.



شکل ۴-۲۳: تغییرات $(ah\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون‌ها در نمونه‌های مورد بررسی در دماهای زیرلایه ۳۵۰، ۴۰۰ و 450°C به ترتیب نمونه‌های T1، T2 و T3.

نتیجه گیری

لایه‌های نازک با فاز خالص اکسید مولیبدن با استفاده از پیش ماده آمونیوم مولیبدات تترا هیدرات به روش اسپری پایرولیز با غلظت 0.1 M در حجم 50 ml بر روی زیرلایه شیشه با آهنگ 5 ml/min در دماهای ۳۵۰، ۴۰۰ و 450°C تهیه شدند. تصاویر FE-SEM وابستگی مورفولوژی سطح به دمای زیر لایه را نشان می‌دهند به طوری که با افزایش دمای زیرلایه شاهد تشکیل دانه، نانو میله و نانو سیم هستیم. طیف XRD لایه‌ها حاکی از رشد بسببوری در فاز راست گوشه در راستاهای بلوری (020) ، (040) و (060) می‌باشد. طیف رامان وجود فاز راست گوشه را تایید می‌کند. تحلیل داده‌های الکتریکی نشان داد که افزایش دمای زیرلایه افزایش قابل توجهی بر مقاومت الکتریکی نمونه دارد. تحلیل داده‌های اپتیکی لایه‌ها نشان داد که نمونه‌های تهیه شده دارای گاف نواری اپتیکی در بازه 2.92 eV - 3.63 eV هستند. نمونه‌ای که در بالاترین دمای زیرلایه فراهم شده است دارای بزرگترین گاف نواری و کمترین مقدار رسانش و نمونه تهیه شده در پایین‌ترین دمای زیرلایه دارای کوچکترین گاف نواری و بیشترین مقدار رسانش است که خود تاییدی بر تاثیر تغییرات پهنای دنباله نواری بر مقدار گاف نواری در نمونه‌ها است.

نتیجه گیری کلی

در این پایان نامه به سنتز و بررسی مورفولوژی، خواص ساختاری، الکتریکی و نوری لایه‌های نازک اکسید مولیبدن به روش اسپری پایرولیز پرداخته شده است. لایه‌ها بر روی زیرلایه شیشه با پیش ماده آمونیوم مولیبدات تترا هیدرات در حجم 50 ml فراهم شدند. نمونه‌های اکسید مولیبدن در سه آهنگ لایه نشانی $1/5$ ، $2/5$ و 5 ml/min فراهم شدند. سپس نمونه فراهم شده در آهنگ 5 ml/min به عنوان نمونه ای که بلورینگی برتر داشت انتخاب شده و سایر نمونه‌ها بر اساس این نمونه با متغیرهای روش اسپری شامل شیوه اسپری، غلظت محلول و دمای زیرلایه مورد بررسی قرار گرفتند.

در این تحقیق با تغییرات مختلف در شرایط لایه نشانی به این نتیجه رسیدیم که تغییر در شیوه اسپری به رشد بهترین لایه اکسید مولیبدن از لحاظ بلورینگی منجر می‌شود.

پیشنهادات

- مطالعه تاثیر سایر زیر لایه‌ها (نظیر Si، کوارتز و...) و همچنین تغییرات حجم محلول بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید مولیبدن تهیه شده به روش اسپری پایرولیز
- مطالعه اثر ناخالصی بر لایه‌های نازک اکسید مولیبدن
- بررسی روش‌های مختلف (کندوپاش، سل-ژل،...) بر خواص فیزیک لایه‌های نازک اکسید مولیبدن
- بررسی خواص حسگرگازی و نوری، الکتروکرومیک و همچنین بررسی به کارگیری این لایه‌ها در سلول‌های خورشیدی

فهرست منابع

- [1] <http://edu.nano.ir/paper/595>
- [2] Bréchnignac C, Houdy P, and Lahmani M ,(2008),” *Nanomaterials and nanochemistry*”, **Springer Science & Business Media**.
- [3] فرزاد حسینی نسب، محسن افسری ولایتی، سید معصومه قاسمی نژاد لیچانی،(۱۳۹۲)، "آشنایی با علوم و فناوری نانو"، جلد اول، انتشارات کوچک آموز، تهران.
- [4] Edelstein .A. S and Cammaratra .R, *Nanomaterials*, (1998),” synthesis, properties and applications”, **CRC press**.
- [5] Owens F. J and Poole Jr C. P, (2008),”The physics and chemistry of nanosolids”, **John Wiley & Sons**.
- [6] Ohno K, Tanaka M, Takeda,J and Kawazoe Y, (2008),” Nano-and micromaterials” **Springer,9**.
- [7] Mahajan S, Mujawar S, Shinde P, Inamdar A, and Patil P ,(2008), "Structural, optical and electrochromic properties of Nb-doped MoO₃ thin films," **Applied Surface Science**, **254**, pp. **58595 -5895**.
- [8] Mane A, Suryawanshi M, Kim J, and Moholkar A,(2016), "Highly selective and sensitive response of 30.5% of sprayed molybdenum trioxide (MoO₃) nanobelts for nitrogen dioxide (NO₂) gas detection", **Journal of colloid and interface science**,**483** ,pp. **220-231**.
- [9] Boukhachem A, Mokhtari M, Benameur N, Ziouche A, Martínez M, Petkova P, ,(2017),"Structural optical magnetic properties of Co doped α -MoO₃ sprayed thin films," **Sensors and Actuators A: Physical**, **253**, pp. **198-209**.
- [10] Uthanna S, Nirupama V, and Pierson J,(2010), "Substrate temperature influenced structural, electrical and optical properties of dc magnetron spttered MoO₃ films," **Applied Surface Science**, **256**, pp. **3133-3137**.
- [11] Aoki T, Matsushita T, Mishiro K, Suzuki A, and Okuda M,(2008) "Optical recording characteristics of molybdenum oxide films prepared by pulsed laser deposition method," **Thin Solid Films**, **517**, pp. **1482-1486**.
- [12] Zhang Y, Yuan J, Cao Y, Song L, and Hu X ,(2008), "Photochromic behavior of Li-stabilized MoO₃ sol–gels", **Journal of Non-crystalline solids**, **354**, pp. **1276-1280**.

- [13] Ivanova T, Gesheva K, and Szekeres A, (2002), "Structure and optical properties of CVD molybdenum oxide films for electrochromic application," **Journal of Solid State Electrochemistry**, **7**, pp. **21-24**.
- [14] Chithambararaj A, Rajeswari Yogamalar N, and Bose A.C , (2016), "Hydrothermally synthesized h-MoO₃ and α-MoO₃ nanocrystals: new findings on crystal-structure-dependent charge transport," **Crystal Growth & Design**, **16**, pp. **1984-1995**.
- [15] Lee S.H, Seong M.J , Tracy C.E , Mascarenhas A, Pitts J.R ,Deb S.K,(2002), " Raman spectroscopic studies of electrochromic α-MoO₃ thin films", **Solid State**, **147**, pp. **129-133**.
- [16] https://en.wikipedia.org/wiki/Molybdenum_trioxide
- [17] Martínez H, Torres J, Carreño L.L , and Rodríguez-García M,(2013), "Effect of the substrate temperature on the physical properties of molybdenum tri-oxide thin films obtained through the spray pyrolysis technique," **Materials Characterization**, **75**, pp. **184-193**.
- [18] Seguin L, Figlarz M, Cavagnat R, and Lassègues J. C ,(1995), "Infrared and Raman spectra of MoO₃ molybdenum trioxides and MoO₃· xH₂O molybdenum trioxide hydrates," **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, **51**, pp. **1323-1344**.
- [19] Haro-Poniatowski E, Jouanne M, Morhange J, Julien C, Diamant R, Fernandez-Guasti M ,(1998), "Micro-Raman characterization of WO₃ and MoO₃ thin films obtained by pulsed laser irradiation," **Applied surface science**, **127**, pp. **674-678**.
- [20] Martínez H, Torres j, Rodríguez-García M, and Carreño L. L ,(2012), "Gas sensing properties of nanostructured MoO₃ thin films prepared by spray pyrolysis," **Physica B : Condensed Matter**, **407**, pp. **3199-3202**.
- [21] Mahajan S, Mujawar S, Shinde P, Inamdar A, and Patil P,(2008), "Concentration dependent structural, optical and electrochromic properties of MoO₃ thin films," **Int. J. Electrochem. Sci**, **3**, pp. **953**.
- [22] <https://tamadkala.com>
- [23] M. Gopal, W. M. Chan, and L. De Jonghe,(1997), "Room temperature synthesis of crystalline metal oxides", **Journal of Materials Science**, **32**, pp. **6001-6008**.
- [24] Kamouna O, Boukhachema A, Amlouka M and Ammarb S ,(2016), "Physical study of Eu doped MoO₃ thin films", **Journal of Alloys and Compounds**, **687**, pp. **595-603**.

- [25] Sawaby A, Selim M. S , Marzouk S.Y, Mostafa M.A, and Hosny A ,(2010), "Structure, optical and electrochromic properties of NiO thin films," **Physica B: Condensed Matter**, **405**, pp. **412-3420**.
- [26] Alver U, Kılınç T, Bacaksız E, Küçükömeroğlu T, Nezir S, Mutlu İ.H , Aslan F, (2007) "Synthesis and characterization of spray pyrolysis Zinc Oxide microrods", **Thin Solid Films**. **515** ,pp **3448-3451**.
- [27] Prasada Rao T, Santhoshkumar M.C, (2009), "Effect of thickness on structural, optical and electrical properties of nanostructured ZnO thin films by spray pyrolysis",**Applied Surface Science**. **255**, **4579–4584**.
- [28] Holler, F.J., Skoog D.A, and Crouch S.R ,(2007), "Principles of instrumental analysis". **Belmont: Thomson**.
- [29] Dragnea B,(2004)," Near-Field Scanning Optical Microscopy",**Chemical Imaging, in Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Taylor & Francis**. pp. **2703-2712**.
- [30] Ohno, T., Suzuki D, and Ida T,(2004), "Size effect for barium titanate nano-particles", **KONA Powder and Particle Journal**,**22**, pp**195-2**

Abstract

In this research we synthesized and studied the surface morphology, structural, electrical and optical properties of molybdenum oxide MoO₃ thin films prepared by spray pyrolysis method on glass substrate. For physical characterization of the samples we used field emission scanning electron microscope (FESEM), X-ray diffraction (XRD), optical spectroscopy (UV-Vis.) and current-voltage (I-V) measurement.

In the first step molybdenum oxide thin films were deposited with different spray rates of 1.5, 2.5 and 5 ml/min. It is found that compared to other samples, the one with the deposition rate of 5 ml/min has a better crystallinity. In order to improve this characteristic we investigated the effect of other deposition conditions including: modification in the spray route (section 4-2-1), concentration of the precursor (section 4-3), and finally the substrate temperature (Section 4-4).

In this study, we found that changing in substrate temperature lead to the optimum condition, from crystallinity point of view, for the MoO₃ layer.

Keywords: Molybdenum oxide (MoO₃), Spray pyrolysis, Thin film, Nanostructure, Morphology, Structural properties, Optical properties, Electrical properties



Shahrood University of Technology
Faculty of Physics and Nuclear Engineering
M.Sc. Thesis in Solid State Physics

**Title of thesis: growth and characterization of
molybdenum oxide (MoO_3) thin film**

By: MaryaamJalal

Supervisor:

Dr Hosein Eshghi

July 2018