

الحمد لله



دانشگاه شاهرود
دانشکده: فیزیک
گروه: حالت جامد

سنتز و بررسی خواص فیزیکی نانو ساختارهای اکسید مولیبدن با

ناخالصی‌های مختلف

امین افتخاری

استاد راهنما:

دکتر محمد باقر رحمانی

استاد مشاور:

دکتر فاطمه مصدرا لامور

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ۹۳

دانشگاه شاهرود

دانشکده: فیزیک

گروه: حالت جامد

پایان نامه کارشناسی ارشد آقای امین افتخاری

تحت عنوان:

سنتز و بررسی خواص فیزیکی نانو ساختارهای اکسید مولیبدن با ناخالصی های مختلف

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: دکتر فاطمه مصدراامور		نام و نام خانوادگی: دکتر محمد باقر رحمانی
	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:

تقدیم بہ

دستان زحمکش پدرم

محبت بی کران مادرم

و ہمسر عزیزم

کہ خطات ناب باور بودن، خطہ غرور دانستن، جسارت خواستن و تمام تجربہ ہای زیبای زندگی ام مدیون حضور آن ہاست۔

تقدیر و تشکر:

سپاس بیکران پروردگار را که هستی‌مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمون‌مان شد و به همنشینی رهروان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزی‌مان ساخت. اکنون که با یاری خدای متعال موفق به اتمام این مقطع تحصیلی شده‌ام، بر خود لازم می‌دانم از زحمات اساتید بزرگوار این پروژه جناب آقای دکتر محمد باقر رحمانی که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمت راهنمایی این پایان نامه را بر عهده گرفتند و همچنین از دیگر استاد صبور و فرهیخته‌ام، سرکار خانم دکتر مصدرا لامور که بدون مساعدت ایشان، این پروژه به نتیجه مطلوب نمی‌رسید، کمال تشکر و قدردانی را داشته باشم. و از تمام دوستان عزیزم آقایان علی اصغر رادکانی، علی اخوان، رضا سریزن، محسن مهدی‌زاده به خاطر کمک‌ها و حمایت‌هایشان سپاسگزارم و از خداوند منان توفیق روزافزون آنان را خواستارم. و در کلام آخر این مجموعه را به یکایک اعضای خانواده ام به پاس عاطفه سرشار و گرمای امید بخش وجودشان که بهترین پشتیبان زندگانی من است تقدیم می‌کنم.

تعهد نامه

اینجانب امین افتخاری دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک حالت جامد دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه سنتز و بررسی خواص فیزیکی نانوساختارهای اکسید مولیبدن با ناخالصی‌های مختلف تحت راهنمائی دکتر محمد باقر رحمانی متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج 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 افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

در این پایان نامه به مطالعه ریخت شناسی، خواص ساختاری و اپتیکی نمونه های اکسید مولیبدن (MoO_3) تهیه شده به روش های اسپری پایرولیز و هیدروترمال پرداخته شده است. همچنین اثر آلودگی قلع بر روی نمونه های اکسید مولیبدن که با روش اسپری پایرولیز تهیه شدند، بررسی شد. برای مشخصه یابی نمونه ها از دستگاه های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)، پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف سنجی UV-Vis استفاده گردید. پارامترهای رشد مورد مطالعه به وسیله ی دستگاه اسپری پایرولیز عبارتند از: دمای زیرلایه (در بازه ی $^{\circ}\text{C}$ ۲۵۰-۴۵۰)، غلظت محلول اولیه (در محدوده ی M ۰/۱-۰/۱۰)، حجم محلول اولیه (در گستره mL ۲۵-۷۵)، آهنگ لایه نشانی (در محدوده ی mL/min ۵-۲۰) و افزودن آلودگی قلع به نمونه ها با نسبت های مولی مختلف Sn/Mo (در بازه ی ۰/۵-۰/۵۰). الگوی XRD نمونه های بدون ناخالصی فاز پایدار ترمودینامیکی $\alpha\text{-MoO}_3$ با ساختار بلوری راست گوشه را نشان می دهد. قله هایی در راستاهای $\{0k0\}$ ($k=2, 4, 6$) در الگوهای پراش دیده می شود که نشان دهنده ساختار لایه ای نمونه ها است. تصاویر FESEM نمونه ها وجود کره هایی با ابعاد میکرو را نشان می دهد که پوسته کره ها ساختار لایه ای شکل دارند. همچنین با استفاده از طیف عبوری و بازتاب لایه ها درصد عبور نور، ضریب جذب و گاف نواری مستقیم نمونه ها به دست آمد و تحلیل شد. در روش هیدروترمال از زیرلایه هایی که قبلاً به روش اسپری پایرولیز رشد یافته بودند به عنوان لایه بذری، استفاده شد. در این بخش تاثیر زیرلایه ی شیشه ای و لایه های بذری با شرایط رشد مختلف و همچنین مدت زمان فرایند هیدروترمال، بررسی شد. الگوی پراش پرتو X نمونه ها فاز پایدار ترمودینامیکی $\alpha\text{-MoO}_3$ با ساختار بلوری راست گوشه را نشان می دهد، همچنین تصاویر FESEM نمونه ها رشد ترجیحی بر روی لایه بذری را نشان می دهد.

کلمات کلیدی: اکسید مولیبدن، اسپری پایرولیز، هیدروترمال، لایه نازک، نانوساختارها، ریخت شناسی سطح، خواص ساختاری و نوری.

مقالات مستخرج از این پایان نامه

- ✓ افتخاری. امین، رحمانی. محمدباقر، مصدرا لامور. فاطمه " اثر دمای زیر لایه بر روی خواص ساختاری و نوری لایه نازک MoO_3 "، کنفرانس فیزیک ایران، ۱۷ تا ۲۰ شهریورماه ۱۳۹۳، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان.
- ✓ افتخاری. امین، رحمانی. محمدباقر، مصدرا لامور. فاطمه " بررسی اثر غلظت محلول اولیه بر روی خواص ساختاری و نوری لایه‌های نازک MoO_3 "، کنفرانس ماده چگال، ۸ و ۹ بهمن ماه ۱۳۹۳، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان.

فهرست مطالب

چکیده	ح
فصل اول کلیات و مروری بر مقالات.....	۱
۱-۱ مقدمه.....	۲
۲-۱ تعریف لایه نازک.....	۲
۳-۱ مولیبدن و اکسید مولیبدن.....	۲
۴-۱ معرفی اکسید مولیبدن.....	۳
۵-۱ کاربردهای اکسید مولیبدن.....	۴
۶-۱ مرور مقالات در مورد لایه‌های نازک MoO_3 تهیه شده به روش اسپری پیرولیز.....	۵
۱-۶-۱ بررسی اثر دمای زیر لایه.....	۵
۱-۶-۲ بررسی اثر حجم محلول	۶
۱-۶-۳ بررسی دمای بازپخت	۱۲
۷-۱ تهیه پودر MoO_3 به روش هیدروترمال.....	۱۵
۸-۱ بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نازک MoO_3 آرایش یافته با مواد مختلف.....	۲۰
۱-۸-۱ تهیه و بررسی خواص لایه نازک MoO_3 با آرایش Nb	۲۰
۲-۸-۱ تهیه و بررسی خواص لایه نازک MoO_3 با آرایش لیتیوم (Li).....	۲۳
۳-۸-۱ تهیه و مشخصه‌یابی ترکیب نانوکمرندهای MoO_3 و نانوذرات Ag	۲۵
۹-۱ جمع بندی.....	۲۸

فصل دوم روش تهیه و مشخصه‌یابی نمونه‌ها ۲۹

۱-۲ مقدمه ۳۰

۲-۲ روش‌های رشد لایه‌های نازک ۳۰

۳-۲ دستگاه اسپری پیرولیز ۳۱

۱-۳-۲ آماده سازی زیرلایه ۳۲

۲-۳-۲ تهیه محلول اولیه ۳۳

۳-۳-۲ پارامترهای لایه نشانی ۳۳

۴-۲ روش هیدروترمال بهبودیافته ۳۴

۱-۴-۲ تهیه محلول اولیه ۳۶

۲-۴-۲ پارامترهای لایه نشانی شده ۳۷

۵-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) ۳۷

۶-۲ مطالعه پراش پرتو ایکس (XRD) ۳۸

۷-۲ مشخصه یابی نوری ۴۱

۱-۷-۲ طیف سنج UV-Vis ۴۱

۲-۷-۲ ضریب جذب ۴۱

۳-۷-۲ تعیین انرژی گاف نواری ۴۲

۸-۲ ضخامت سنجی نمونه‌ها ۴۳

۹-۲ جمع بندی ۴۴

فصل سوم نتایج کارهای انجام شده و بحث در مورد رشد لایه‌های نازک اکسید

مولیبدن..... ۴۵

۱-۳ مقدمه..... ۴۶

۲-۳ اثر پارامترهای مختلف در رشد لایه‌های نازک MoO_3 به روش اسپری پیرولیز..... ۴۶

۱-۲-۳ بررسی اثر دمای زیرلایه بر روی خواص فیزیکی MoO_3 ۴۶

۱-۱-۲-۳ بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها..... ۴۶

۲-۱-۲-۳ بررسی ریخت شناسی سطح نمونه‌ها..... ۴۸

۳-۱-۲-۳ بررسی خواص نوری نمونه‌ها..... ۵۰

۲-۲-۳ بررسی اثر غلظت محلول اولیه بر روی خواص فیزیکی MoO_3 ۵۱

۱-۲-۲-۳ بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها..... ۵۲

۲-۲-۲-۳ بررسی ریخت شناسی سطح نمونه‌ها..... ۵۴

۳-۲-۲-۳ بررسی خواص نوری نمونه‌ها..... ۵۴

۳-۲-۳ بررسی اثر آهنگ لایه نشانی بر روی خواص فیزیکی MoO_3 ۵۶

۱-۳-۲-۳ بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها..... ۵۸

۲-۳-۲-۳ بررسی ریخت شناسی سطح نمونه‌ها..... ۵۹

۳-۳-۲-۳ بررسی خواص نوری نمونه‌ها..... ۵۹

۴-۲-۳ بررسی اثر حجم محلول اولیه بر روی خواص فیزیکی MoO_3 ۶۱

۱-۴-۲-۳ بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها..... ۶۲

- ۶۴.....۲-۴-۲-۳ بررسی ریخت شناسی سطح نمونه‌ها.
- ۶۴.....۳-۴-۲-۳ بررسی خواص نوری نمونه‌ها.
- ۶۷.....۵-۲-۳ بررسی اثر آلیش Sn با درصدهای مختلف بر روی خواص فیزیکی MoO_3 .
- ۶۷.....۱-۵-۲-۳ بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها.
- ۶۸.....۲-۵-۲-۳ بررسی ریخت شناسی سطح نمونه‌ها.
- ۷۰.....۳-۵-۲-۳ بررسی خواص نوری نمونه‌ها.
- ۷۲.....۳-۳ اثر پارامترهای مختلف رشد لایه نازک MoO_3 به روش هیدروترمال.
- ۷۳.....۱-۳-۳ بررسی اثر مدت زمان فرآیند هیدروترمال.
- ۷۳.....۱-۱-۳-۳ بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها.
- ۷۴.....۲-۱-۳-۳ بررسی ریخت شناسی سطح نمونه‌ها.
- ۷۶.....۲-۳-۳ بررسی اثر افزودن پایدار کننده.
- ۷۶.....۱-۲-۳-۳ بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها.
- ۷۸.....۲-۲-۳-۳ بررسی ریخت شناسی سطح نمونه‌ها.
- ۷۹.....۳-۳-۳ بررسی اثر زیرلایه با غلظت‌های مختلف.
- ۷۹.....۱-۳-۳-۳ بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها.
- ۸۱.....۲-۳-۳-۳ بررسی ریخت شناسی سطح نمونه‌ها.
- ۸۲.....۴-۳-۳ بررسی اثر زیرلایه با حجم‌های مختلف.

۸۳	۱-۴-۳-۳ بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها.....
۸۳	۲-۴-۳-۳ بررسی ریخت شناسی سطح نمونه‌ها.....
۸۶	۴-۳ جمع بندی.....
۸۷	فصل چهارم نتیجه گیری و پیشنهادات.....
۸۸	۱-۴ مقدمه.....
۸۸	۲-۴ بررسی اثر دمای زیرلایه در روش اسپری پایرولیزیز.....
۸۹	۳-۴ بررسی اثر غلظت محلول اولیه در روش اسپری پایرولیزیز.....
۸۹	۴-۴ بررسی اثر آهنگ لایه نشانی در روش اسپری پایرولیزیز.....
۹۰	۵-۴ بررسی اثر حجم محلول اولیه در روش اسپری پایرولیزیز.....
۹۱	۶-۴ بررسی اثر آلایش Sn با استفاده از روش اسپری پایرولیزیز.....
۹۲	۷-۴ بررسی اثر مدت زمان در روش هیدروترمال.....
۹۳	۸-۴ بررسی اثر افزودن پایدارکننده SDS در روش هیدروترمال.....
۹۳	۹-۴ بررسی اثر زیرلایه با غلظت‌های متفاوت در روش هیدروترمال.....
۹۴	۱۰-۴ بررسی اثر زیرلایه با حجم محلول متفاوت در روش هیدروترمال.....
۹۵	۱۱-۴. پیشنهادات برای کارهای آتی.....
۹۷	مراجع.....

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: نمایش ساختار بلوری: (A) و (B) راست گوشه $\alpha\text{-MoO}_3$ و (C) و (D) شش گوشه h-MoO_3 ۴
- شکل ۲-۱: الگوهای XRD لایه‌های نازک MoO_3 در دماهای زیرلایه متفاوت ۶
- شکل ۳-۱: تصاویر SEM نمونه‌ها تهیه شده در دمای زیرلایه (a) ۴۲۰ K، (b) ۵۲۰ K و (c) K ۶۷۰
- شکل ۴-۱: تغییرات ضخامت نمونه‌ها بر حسب حجم محلول ۸
- شکل ۵-۱: الگوهای XRD نمونه‌های MoO_3 برای حجم‌های مختلف ۸
- شکل ۶-۱: مقادیر اندازه بلورک و نیم‌پهنا قله در راستای صفحه (۰۲۰) ۹
- شکل ۷-۱: تصاویر SEM برای لایه‌ها با حجم محلول اولیه (a) ۱۰ mL، (b) ۲۰ mL و (c) mL ۱۰
- شکل ۸-۱: طیف‌های (a) جذبی (b) عبوری نوری برای لایه‌های نازک اکسید مولیبدن ۱۱
- شکل ۹-۱: منحنی مقاومت الکتریکی نمونه‌ها بر حسب تابعی از دما ۱۲
- شکل ۱۰-۱: الگو XRD لایه نازک اکسید مولیبدن تهیه شده به روش اسپری ۱۳
- شکل ۱۱-۱: تصاویر SEM لایه نازک اکسید مولیبدن ۱۳
- شکل ۱۲-۱: طیف جذبی لایه نازک اکسید مولیبدن ۱۴
- شکل ۱۳-۱: نمودار I-V نمونه ۱۴
- شکل ۱۴-۱: نمودار تغییرات رسانندگی بر حسب دما ۱۵
- شکل ۱۵-۱: الگو XRD نانو نوارهای MoO_3 به روش هیدروترمال ۱۶
- شکل ۱۶-۱: تصاویر (a) FESEM، (b,c) TEM و (d) HRTEM نانونوارهای MoO_3 تهیه شده به روش هیدروترمال ۱۷

- شکل ۱-۱۷: الگوی XRD نانومیله‌های MoO_3 ۱۸
- شکل ۱-۱۸: تصاویر SEM مربوط به نانومیله‌های اکسید مولیبدن (a) نمونه ۱ و (b) نمونه ۱۹.۲ ۱۹
- شکل ۱-۱۹: (a) تصویر HRTEM و (b) الگوی SAED نانومیله‌های $\alpha\text{-MoO}_3$ ۱۹
- شکل ۱-۲۰: الگوی پراش پرتو X نمونه‌های MoO_3 با درصدهای آلیش مختلف ۲۱
- شکل ۱-۲۱: تصاویر SEM نمونه‌های MoO_3 با درصد آلیش مختلف Nb ۲۲
- شکل ۱-۲۲: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ($h\nu$) برای نمونه‌های مختلف ۲۲
- شکل ۱-۲۳: الگوی پراش پرتو X برای نمونه MoO_3 بدون آلیش و با درصد آلیش مختلف Li ۲۳
- ۲۴
- شکل ۱-۲۴: تصاویر SEM نمونه‌های MoO_3 با آلیش (a) ۰ wt%، (b) ۲ wt%، (c) ۴ wt% ۲۴
- لیتیوم ۲۴
- شکل ۱-۲۵: (a) نمودار درصد عبوری نور بر حسب طول موج و (b) نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون برای نمونه‌های MoO_3 با درصدهای مختلف آلیش لیتیوم ۲۵
- شکل ۱-۲۶: الگوی پراش پرتو X برای نمونه نانو ترکیب Ag/MoO_3 با درصدهای مختلف نقره ۲۶
- (a) ۰ wt%، (b) ۱ wt%، (c) ۵ wt%، (d) ۱۰ wt% ۲۷
- شکل ۱-۲۷: تصاویر SEM نانوکمربندهای MoO_3 با درصدهای وزنی مختلف نانوذرات Ag (a) ۰٪، (b) ۱٪، (c) ۵٪، (d) ۱۰٪ ۲۷
- شکل ۱-۲۸: (a) تصویر SEM، طرح EDS به ترتیب برای عناصر (b) مولیبدن، (c) اکسیژن و (d) نقره مربوط به نانوترکیب Ag/MoO_3 با درصد وزنی ۱۰٪ Ag ۲۸
- شکل ۲-۱: (الف) دستگاه اسپری پایرولیزیز مدل (Spray Coating System.S.C.S.86) ۲۹
- استفاده شده در این تحقیق موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود (ب) طرح شماتیک از دستگاه اسپری پایرولیزیز ۳۰
- ۳۲
- شکل ۲-۲: محلول اولیه آمونیوم مولیبدات تتراهیدرات تهیه شده برای لایه نشانی به روش

- اسپری پایرولیزیز..... ۳۳
- شکل ۳-۲: کاربردهای صنعتی مهم روش هیدروترمال در قرن بیست و یک ۳۵
- شکل ۴-۲: تفاوت تشکیل ذرات در روش هیدروترمال و سایر روشهای مرسوم دیگر..... ۳۵
- شکل ۵-۲: محلول اولیه و نحوه قرار گرفتن زیرلایه در محلول..... ۳۶
- شکل ۶-۲: الف) دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل Hitachi S-41600 مورد استفاده در این پایان نامه ، (ب) تصویر طرحوار از اجزای داخلی دستگاه..... ۳۸
- شکل ۷-۲: طرح الگووار از صفحات بلوری و صفحات بازتاب شده از صفحات متوالی ۳۹
- شکل ۸-۲: الف) تصویری از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل (Unisance S300) موجود در دانشگاه شاهرود که در این پایان نامه از آن استفاده شده است، (ب) محل قرار گرفتن نمونه‌ها..... ۴۰
- شکل ۹-۲: الف) دستگاه طیف سنجی مدل (Shimadzo UV-Vis 1800) موجود در دانشگاه شاهرود که در این پایان نامه از آن استفاده شده است، جایگاه قرار گیری نمونه‌های مرجع و شاهد برای تعیین (ب) درصد عبور (ج) درصد بازتاب..... ۴۲
- شکل ۱۰-۲: دستگاه اندازه گیری ضخامت سطحی لایه‌ها..... ۴۳
- شکل ۱-۳: الگوی پراش پرتو X برای نمونه‌ها با دماهای زیرلایه ۲۵۰، ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰ °C ۴۵۰
- شکل ۲-۳: تصاویر FESEM با مقیاس‌های به ترتیب ۵۰ μm و ۱ μm نمونه‌های (الف) و (ب) ST۲۵۰، (پ) و (ت) ST۳۰۰، (ث) و (ج) ST۳۵۰، (چ) و (ح) ST۴۰۰ و (د) و (ذ) ST۴۵۰..... ۴۹
- شکل ۳-۳: الف) طیف عبوری و (ب) بازتابی نمونه‌های اکسید مولیبدن با دمای زیرلایه ۲۵۰، ۳۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰ °C ۵۰
- شکل ۴-۳: نمودار ضریب جذب نوری بر حسب طول موج برای نمونه‌ها با دمای زیرلایه ۲۵۰، ۳۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰ °C ۵۱
- شکل ۵-۳: نمودار تغییرات گاف نواری برای نمونه‌های (الف) ST۲۵۰، (ب) ST۳۰۰، (ج)

ST۳۵۰، (د) ST۴۰۰ و (ه) ST۴۵۰..... ۵۲

شکل ۳-۶: الگوی پراش پرتو X برای نمونه‌ها با غلظت‌های ۰/۰۱، ۰/۰۲، ۰/۰۵ و ۰/۱ M..... ۵۳

شکل ۳-۷: تصاویر FESEM با مقیاس‌های به ترتیب ۵۰ μm و ۱ μm نمونه‌های (الف) و (ب)

SM۱، (پ) و (ت) SM۳، (ج) و (چ) SM۴..... ۵۵

شکل ۳-۸: طیف عبوری و (ب) بازتابی نمونه‌های اکسید مولیبدن با غلظت‌های ۰/۰۱،

۰/۰۲، ۰/۰۵ و ۰/۱ M..... ۵۶

شکل ۳-۹: نمودار ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه‌ها با غلظت‌های ۰/۰۱،

۰/۰۲، ۰/۰۵ و ۰/۱ M..... ۵۷

شکل ۳-۱۰: نمودار تغییرات گاف نواری برای نمونه‌های (الف) SM۱، (ب) SM۲، (ج) SM۳ و

SM۴ (د)..... ۵۷

شکل ۳-۱۱: الگوی پراش پرتو X برای نمونه‌ها با آهنگ لایه‌نشانی ۵ و ۲۰ mL/min..... ۵۸

شکل ۳-۱۲: تصاویر FESEM با مقیاس‌های به ترتیب ۵۰ μm و ۱ μm نمونه‌های (الف) و (ب)

SR۵، (ج) و (د) SR۲۰..... ۶۰

شکل ۳-۱۳: طیف (الف) عبوری و (ب) بازتاب نمونه‌ها با آهنگ‌های لایه‌نشانی ۵، ۱۰،

۲۰ mL/min..... ۶۰

شکل ۳-۱۴: نمودار ضریب جذب نمونه‌های اکسید مولیبدن با آهنگ‌های لایه‌نشانی ۵، ۱۰،

۲۰ mL/min..... ۶۱

شکل ۳-۱۵: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه‌های (الف) SR۵، (ب) SR۱۰ و (ج)

SR۲۰..... ۶۲

شکل ۳-۱۶: الگوی پراش پرتو X برای نمونه‌ها با حجم محلول ۲۵، ۵۰ و ۷۵ mL..... ۶۳

شکل ۳-۱۷: تصاویر FESEM با مقیاس‌های به ترتیب ۵۰ μm و ۱ μm برای نمونه‌های با

حجم‌های (الف) و (ب) ۲۵ mL، (پ) و (ت) ۵۰ mL و (ج) و (چ) ۷۵ mL..... ۶۵

- شکل ۳-۱۸: (الف) طیف عبوری و (ب) بازتابی نمونه‌های اکسید مولیبدن با حجم محلول ۲۵، ۵۰ و ۷۵ mL ۶۵
- شکل ۳-۱۹: نمودار ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه‌ها با حجم محلول ۲۵، ۵۰ و ۷۵ mL ۶۶
- شکل ۳-۲۰: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه‌های (الف) SV۲۵ و SV۵۰ (ب) SV۷۵ ۶۶
- شکل ۳-۲۱: الگوی پراش پرتو X برای نمونه‌های MoO₃ با درصد آلاینش مختلف Sn ۶۸
- شکل ۳-۲۲: تصاویر FESEM با مقیاس‌های به ترتیب ۵۰ μm و ۱ μm نمونه‌های (الف) و (ب) SnM۰، (پ) و (ت) SnM۵، (ج) و (چ) SnM۱۰ و (د) و (ذ) SnM۱۵ ۶۹
- شکل ۳-۲۳: تصاویر FESEM با مقیاس‌های به ترتیب ۵۰ μm و ۱ μm نمونه‌های (الف) و (ب) SnM۲۵، (ج) و (د) SnM۵۰ ۷۰
- شکل ۳-۲۴: طیف‌های (الف) عبوری و (ب) بازتابی برای نمونه‌های اکسید مولیبدن با آلاینش قلع ۷۱
- شکل ۳-۲۵: نمودار ضریب جذب نمونه‌های اکسید مولیبدن با درصد آلاینش متفاوت قلع ۷۱
- شکل ۳-۲۶: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه‌های اکسید مولیبدن با آلاینش قلع با نسبت‌های مولی [Sn]/[Mo] (الف) ۰ و ۰/۵، (ب) ۰/۱۰ و ۰/۱۵ و (ج) ۰/۲۵ و ۰/۵۰ ۷۲
- شکل ۳-۲۷: الگوی پراش پرتو X برای نمونه‌ها MoO₃ تهیه شده به روش هیدروترمال با طی زمان‌های ۱۲، ۱۸ و ۲۴ ساعت ۷۴
- شکل ۳-۲۸: تصاویر FESEM مربوط به (الف) لایه بذری و (ب)، (ج) و (د) نمونه‌های تهیه شده به روش هیدروترمال با مدت زمان‌های به ترتیب ۱۲، ۱۸ و ۲۴ ساعت ۷۵
- شکل ۳-۲۹: الگوی پراش اشعه X برای نمونه‌ها MoO₃ تهیه شده به روش هیدروترمال با SDS (نمونه HS) و بدون SDS (نمونه HNS) ۷۷

شکل ۳-۳۰: تصاویر FESEM مربوط به (الف) لایه بذری، (ب) و (ج) نمونه‌های MoO_3 تهیه شده به روش هیدروترمال به ترتیب با پایدارکننده SDS و بدون پایدارکننده SDS. ۷۸

شکل ۳-۳۱: الگوی پراش پرتو X برای نمونه‌های با غلظت‌های مختلف لایه بذری تهیه شده به روش هیدروترمال. ۸۰

شکل ۳-۳۲: تصاویر FESEM مربوط به نمونه‌های MoO_3 تهیه شده به روش اسپری با غلظت-های (الف) 0.05M و (ب) 0.1M استفاده شده به عنوان لایه بذری در روش هیدروترمال. ۸۱

شکل ۳-۳۳: تصاویر FESEM مربوط به نمونه‌های MoO_3 تهیه شده به روش هیدروترمال بر روی لایه‌های بذری با غلظت‌های (الف) * (شیشه) (نمونه $\text{HM}0$)، (ب) 0.05M (نمونه $\text{HM}5$) و (ج) 0.1M (نمونه $\text{HM}10$). ۸۲

شکل ۳-۳۴: الگوی پراش پرتو X برای نمونه‌ها با حجم‌های محلول مختلف لایه بذری تهیه شده به روش هیدروترمال. ۸۴

شکل ۳-۳۵: تصاویر FESEM (الف) و (ب) مربوط به لایه‌های بذری با حجم محلول به ترتیب 50 mL و 75 mL (ج) و (د) نمونه‌های MoO_3 تهیه شده به روش هیدروترمال بر روی لایه بذری به ترتیب با حجم محلول 50 mL (نمونه $\text{HV}50$) و 75 mL (نمونه $\text{HV}75$). ۸۵

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۱: مقادیر گاف نواری و درصد عبور نور لایه‌های نازک MoO_3 ۱۱
- جدول ۱-۳: اندازه بلورک، کرنش، چگالی در رفتگی به دست آمده برای نمونه‌ها با دمای زیرلایه ۲۵۰، ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰ °C ۴۸
- جدول ۲-۳: اندازه بلورک، کرنش و چگالی در رفتگی به دست آمده برای نمونه‌ها با غلظت‌های ۰/۰۱، ۰/۰۲، ۰/۰۵ و ۰/۱ M ۵۴
- جدول ۳-۳: اندازه بلورک، کرنش، چگالی در رفتگی به دست آمده برای نمونه‌ها آهنگ لایه‌نشانی ۵ و ۲۰ mL/min ۵۹
- جدول ۴-۳: اندازه بلورک، کرنش، چگالی در رفتگی به دست آمده برای نمونه‌ها با حجم محلول محلول ۲۵، ۵۰ و ۷۵ mL ۶۳
- جدول ۵-۳: اندازه بلورک، کرنش و چگالی در رفتگی به دست آمده برای نمونه‌ها با درصد آرایش متفاوت Sn ۶۸
- جدول ۶-۳: اندازه بلورک، کرنش، چگالی در رفتگی به دست آمده برای نمونه‌های HT۱۲، HT۱۸ و HT۲۴ ۷۴
- جدول ۷-۳: اندازه بلورک، کرنش، چگالی در رفتگی به دست آمده برای نمونه‌های با SDS (نمونه HS) و بدون SDS (نمونه HNS) ۷۷
- جدول ۸-۳: اندازه بلورک، کرنش و چگالی در رفتگی به دست آمده برای نمونه‌ها با غلظت‌های مختلف لایه بذری ۸۰
- جدول ۹-۳: اندازه بلورک، کرنش و چگالی در رفتگی به دست آمده برای نمونه‌ها با حجم محلول‌های مختلف لایه بذری ۸۴

فصل اول:

کلیات و مروری بر مقالات

۱-۱ مقدمه

علم لایه‌های نازک یکی از قدیمی‌ترین هنرها و در عین حال یکی از جدیدترین علوم پایه می‌باشد. تاریخچه استفاده از لایه نازک به عهد باستان برمی‌گردد. طلاکاری و اکلیل زدن نمونه‌های بارزی از این هنرهاست. اولین لایه‌های نازک امروزی در حدود سال ۱۸۳۸ میلادی به روش الکترولیز به‌دست آمده است. امروزه تکنولوژی ساخت لایه‌های نازک بسیار گسترده شده و در حال حاضر ساخت لایه‌های نازک با فناوری نانو هم‌سو شده است.

۲-۱ تعریف لایه نازک

لایه نازک به پوششی از ماده بر روی یک سطح یا ماده دیگر گفته می‌شود که می‌تواند سبب ایجاد خواص مکانیکی، الکتریکی و نوری جدیدی شود و در حالت کلی نه خصوصیات ماده تشکیل دهنده لایه را دارد و نه خصوصیات سطحی که لایه بر روی آن انباشت شده است و ضخامتی کمتر از میکرومتر دارد.

اگر لایه‌ها دارای خواصی نظیر پایداری شیمیایی در محیط مورد استفاده، چسبندگی خوب لایه به زیرلایه، ضخامت یکنواخت و چگالی ناکاملی‌های بلوری پایین باشند برای کاربردهای مختلف مفید خواهند بود [۱].

۳-۱ مولیبدن و اکسید مولیبدن

مولیبدن عنصری با عدد اتمی ۴۲ و نماد Mo در گروه VIB و دوره پنجم جدول تناوبی قرار دارد و دارای جرم اتمی 95.94g و ظرفیت‌های ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ و هفت ایزوتوپ پایدار است. مولیبدن فلزی خاکستری یا گرد سیاه است که به صورت آزاد در طبیعت یافت نمی‌شود. کانی‌های آن به

صورت مولیبدنیت (MoS_2) در طبیعت یافت می‌شود. مولیبدن در آب نامحلول است و نقطه ذوب و جوش آن به ترتیب 2610°C و 5560°C است. از کاربردهای مولیبدن می‌توان به عامل آلیاژ کننده در فولاد و چدن برای افزایش استحکام و مقاومت آن‌ها، رنگ‌ها و سرامیک‌ها، کاتالیزور، قسمت‌هایی از موشک و هواپیما، راکتورها، پره‌های توربین و باتری‌های لیتیومی نام برد. اکسید مولیبدن دارای نماد MoO_3 است و شکل ظاهری این ترکیب، جامد زرد یا آبی روشن است [۲].

۴-۱ معرفی اکسید مولیبدن

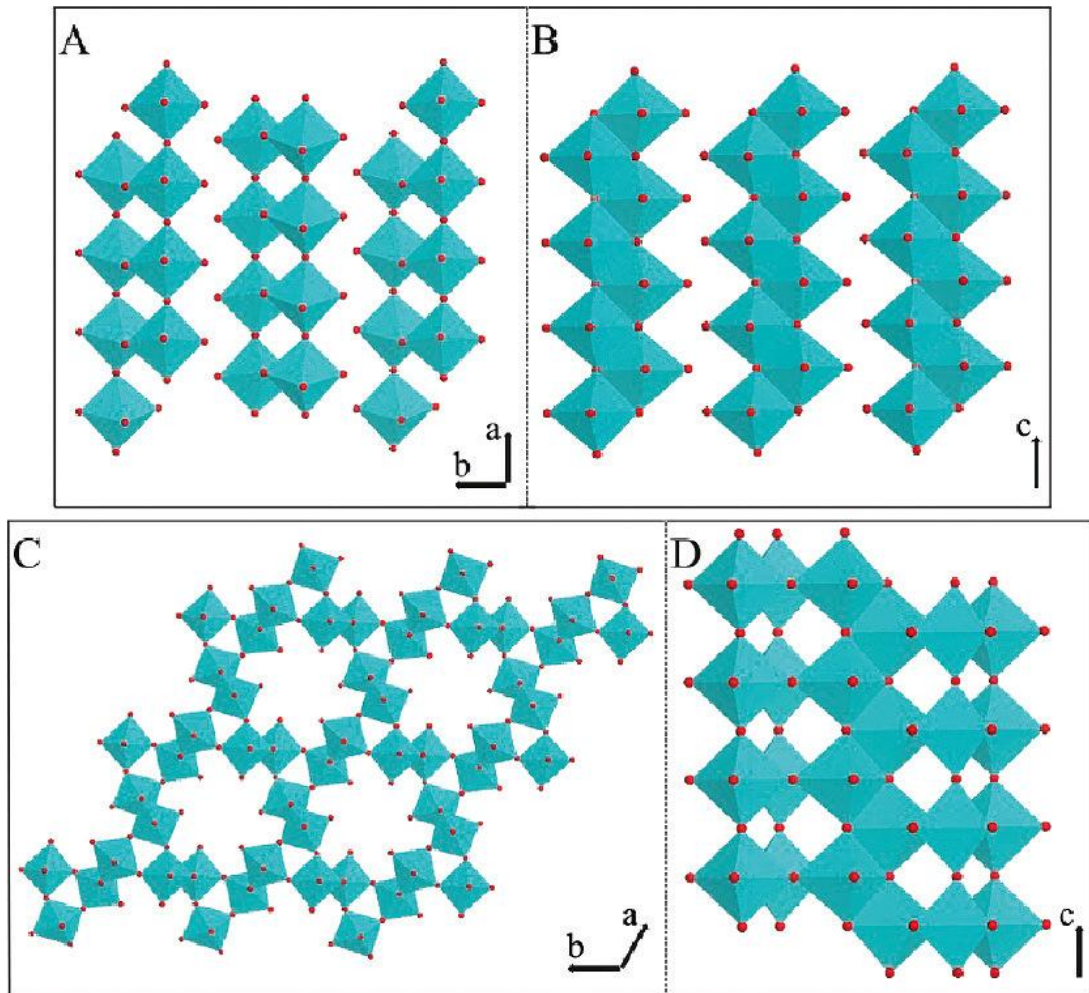
اکسید مولیبدن (MoO_3) در دو فاز مختلف می‌تواند تشکیل شود: فاز آلفا ($\alpha\text{-MoO}_3$) که دارای ساختار راست گوشه^۱ است و فاز بتا ($\beta\text{-MoO}_3$) که دارای ساختار تک میلی^۲ است. این دو فاز دارای تفاوت‌های فیزیکی و شیمیایی بسیاری از جمله ضریب شکست، گاف نواری و سختی مکانیکی هستند. به‌تازگی نشان داده شده است که فاز ($\alpha\text{-MoO}_3$) از سه لایه بزرگ (در حد چند میکرومتر) تشکیل شده است که این لایه‌ها از لایه‌های ثانویه‌ای با ضخامتی در حدود چند ده نانومتر بوجود آمده‌اند. همچنین این لایه‌های ثانویه از چندین لایه دوگانه (با ضخامت تقریبی هر لایه $1/4\text{ nm}$) متصل به هم تشکیل شده‌اند و سبب تغییر شکل هشت ضلعی MoO_6 در ساختار راست گوشه می‌شوند. شکل ۱-۱ (A) و (B) هر یک از لایه‌های دوگانه، از اشتراک یال‌های زیگزاگی در ردیف‌هایی در راستای صفحه [۰۰۱] و اشتراک نقاط گوشه در ردیف‌هایی در راستای صفحه [۱۰۰] تشکیل می‌شود، را نشان می‌دهد. لایه‌های همسایه در راستای [۰۱۰] به وسیله نیروی‌های ضعیف واندروالس^۳ برای تشکیل ساختار لایه‌ای به هم وصل می‌شوند. در هشت ضلعی MoO_6 که ساختار $\beta\text{-MoO}_3$ را شکل می‌دهد ردیف‌های زیگزاگی در راستای [۰۰۱] وجود ندارد و لایه‌های دوگانه‌ای مانند فاز $\alpha\text{-MoO}_3$ شکل نمی‌گیرد (شکل ۱-۱ (C) و (D)). نیروی واندروالسی وجود ندارد زیرا هشت ضلعی‌های

1 orthorhombic

2 monoclinic

3 van der waals

MoO_6 گوشه‌ها را در سه بعد برای تشکیل ساختار تک میلی به اشتراک می‌گذارند. علاوه بر این دو ساختار متداول، ساختار ممکن دیگری برای MoO_3 در فاز شش گوشه $h\text{-MoO}_3$ ^۱ وجود دارد [۴۳].



شکل ۱-۱: نمایش ساختار بلوری: (A) و (B) راست گوشه $\alpha\text{-MoO}_3$ و (C) و (D) شش گوشه $h\text{-MoO}_3$ [۳].

۵-۱ کاربردهای اکسید مولیبدن

لایه‌های نازک را بیشتر بر اساس خواصی که دارند دسته‌بندی می‌کنند. این لایه‌ها خواص مکانیکی، الکتریکی، مغناطیسی و نوری مختلفی از خود نشان می‌دهند. در سال‌های اخیر اکسیدهای

فلزی به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی توجه اکثر محققان را به خود جلب کرده‌اند. خواص ساختاری و الکتریکی قابل توجه این مواد سبب کاربردهای متنوع آن‌ها در تکنولوژی‌های گوناگون شده است. در بین اکسیدهای فلزی، اکسید مولیبدن (MoO_3) نیز به خاطر خواص ساختاری، شیمیایی، الکتریکی و نوری جالب مورد توجه قرار دارد. این ماده دارای ویژگی‌های برجسته‌ای مانند فعالیت الکتروشیمیایی بالا، پایداری بالا و چگالی انرژی بالا می‌باشد که سبب می‌شود گزینه خوبی برای کاربردهای حسگری گاز، کاتالیزوری، الکتروکرومیک و سلول‌های خورشیدی باشد [۵-۸].

در ادامه به مروری بر مقالات معتبر مرتبط با خواص مختلف اکسید مولیبدن تهیه شده به روش‌های مختلف مخصوصاً اسپری پایرولیز و هیدروترمال پرداخته شده است.

۶-۱ مرور مقالات در مورد لایه‌های نازک MoO_3 تهیه شده به روش اسپری پایرولیز

۱-۶-۱ بررسی اثر دمای زیر لایه

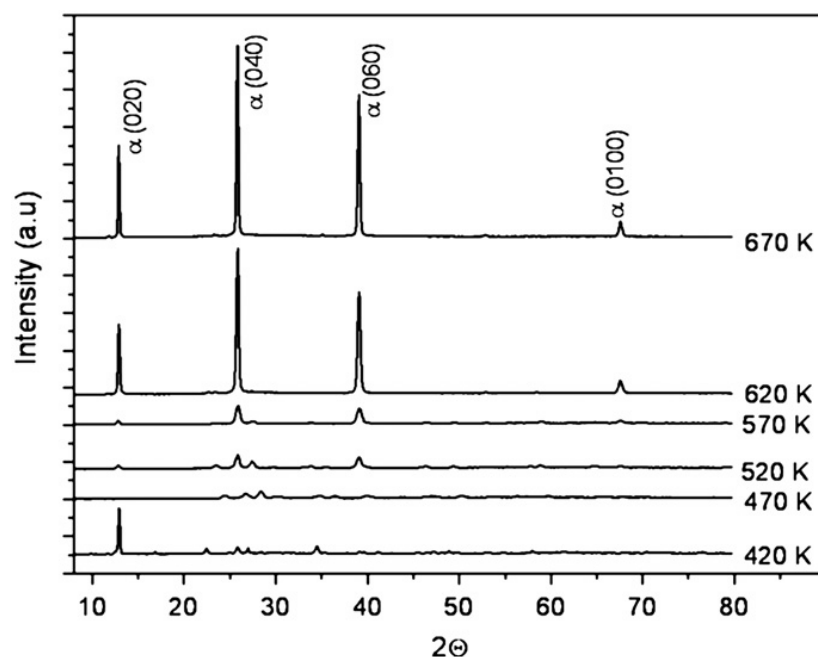
لایه‌های نازک اکسید مولیبدن توسط گروه مارتینز^۱ و همکاران به روش اسپری پایرولیز در دماهای زیرلایه بین ۴۲۰-۶۷۰ K تهیه شدند [۹]. این لایه‌ها با استفاده از محلول ۰/۱ M آمونیوم هپتا مولیبدات تتراهیدرات ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) به عنوان محلول اولیه جهت اسپری آماده شدند، و سپس خواص مختلف آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

شکل ۱-۲ الگوهای پراش پرتو X را برای نمونه‌های مختلف نشان می‌دهد. در این شکل MoO_3 دارای دو شکل بلوری متفاوت است. فاز پایدار $\alpha\text{-MoO}_3$ دارای ساختار راست گوشه است و فاز شبه پایدار $\beta\text{-MoO}_3$ دارای ساختار تک میلی است. نمودار XRD وجود هر دو فاز در نمونه‌ها را نشان می‌دهد و همچنین با افزایش دمای زیرلایه از ۴۲۰-۶۷۰ K درصد فاز پایدار $\alpha\text{-MoO}_3$ افزایش می‌یابد.

1 Martinez

همچنین نتایج نشان می‌دهد که اندازه بلورک با افزایش دما از ۴۲۰ K تا ۶۷۰ K از ۱۵ nm تا ۱۱۰ nm افزایش می‌یابد.

شکل ۳-۱ تصاویر SEM نمونه‌ها را نشان می‌دهد. با مشاهده تصاویر ملاحظه می‌شود که نمونه با دمای زیرلایه ۵۷۰ K به صورت اسفنجی رشد پیدا کرده‌اند، و سایر نمونه‌ها دارای تخلخل‌هایی با قطر سطح مقطع بین ۱۰۰ nm تا ۱۰۰ μm هستند. همچنین وجود ساختارهایی در حد ۵۰-۱۰۰ nm در داخل حفره‌ها مشاهده می‌شود.



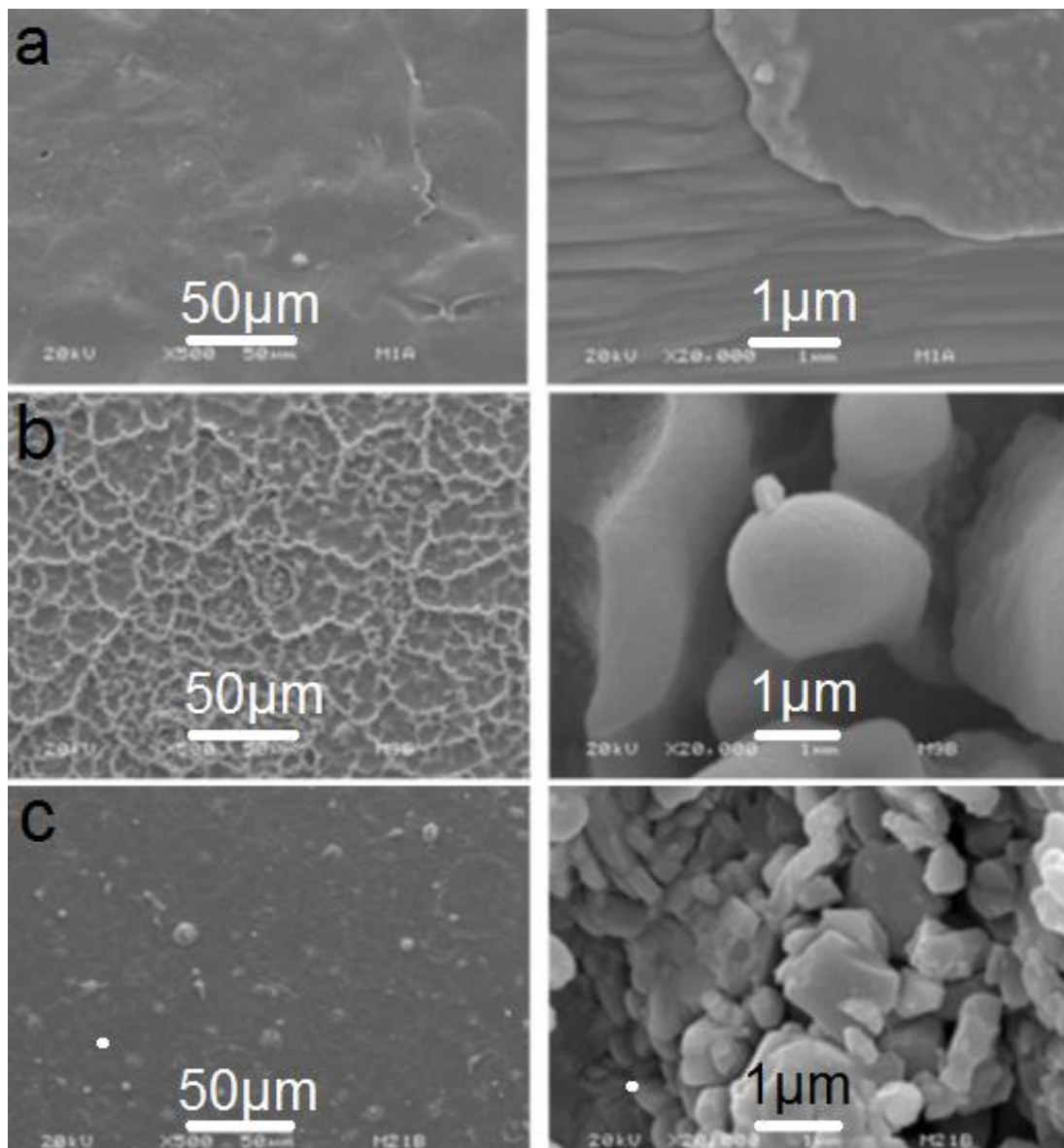
شکل ۳-۱: الگوهای XRD لایه‌های نازک MoO_3 در دماهای زیرلایه متفاوت [۹].

۲-۶-۱ بررسی اثر حجم محلول

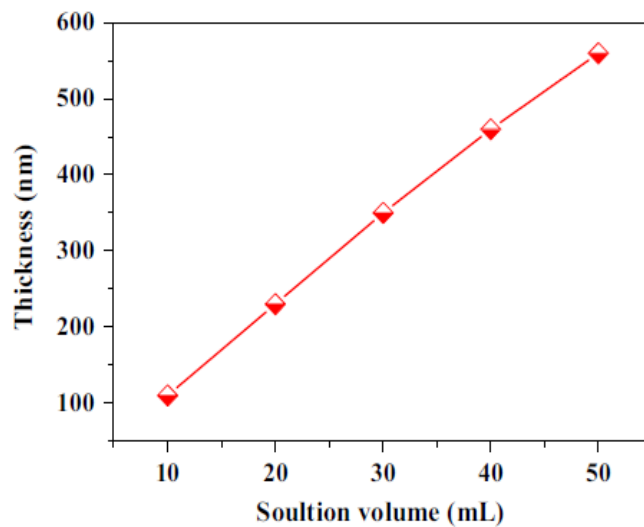
لایه‌های نازک اکسید مولیبدن توسط گروه کنان^۱ و همکاران به روش اسپری پایرولیز تهیه شد [۱۰]. در این پروژه لایه‌های نازک اکسید مولیبدن از محلول ۰/۰۱ M از $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ به عنوان محلول اولیه بر روی زیرلایه‌های شیشه در دمای زیرلایه 250°C تهیه و مورد مشخصه‌یابی

¹ Kannan

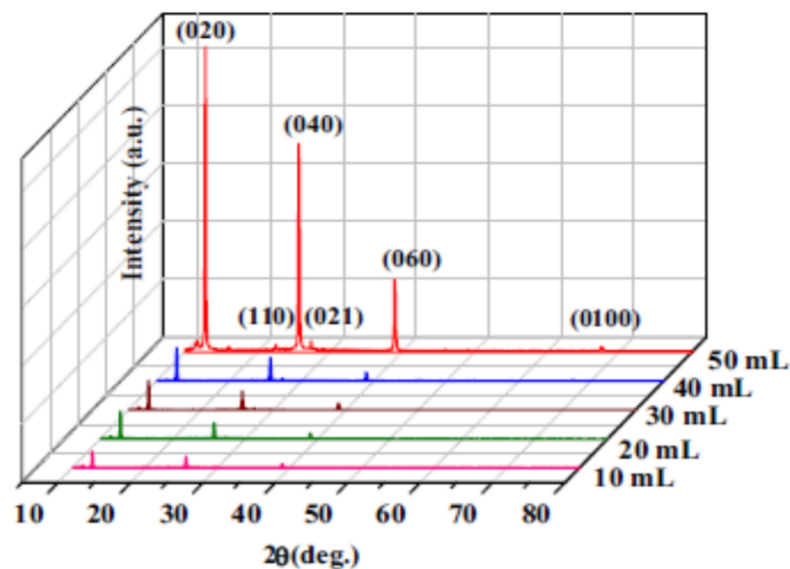
قرار گرفت. لایه‌ها در حجم محلول اولیه بین ۵۰-۱۰ mL سنتز شده‌اند که در ادامه به بررسی خواص فیزیکی آن‌ها پرداخته شده است. ضخامت لایه‌ها با افزایش حجم محلول از ۱۰ mL تا ۵۰ mL از ۱۲۴ nm تا ۵۸۰ nm افزایش می‌یابد. شکل ۱-۴ نمودار ضخامت لایه‌ها بر حسب حجم محلول اولیه را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۳: تصاویر SEM نمونه‌ها تهیه شده در دمای زیر لایه (a) ۴۲۰ K، (b) ۵۲۰ K و (c) ۶۷۰ K [۹].



شکل ۱-۴: تغییرات ضخامت نمونه‌ها بر حسب حجم محلول [۱۰].



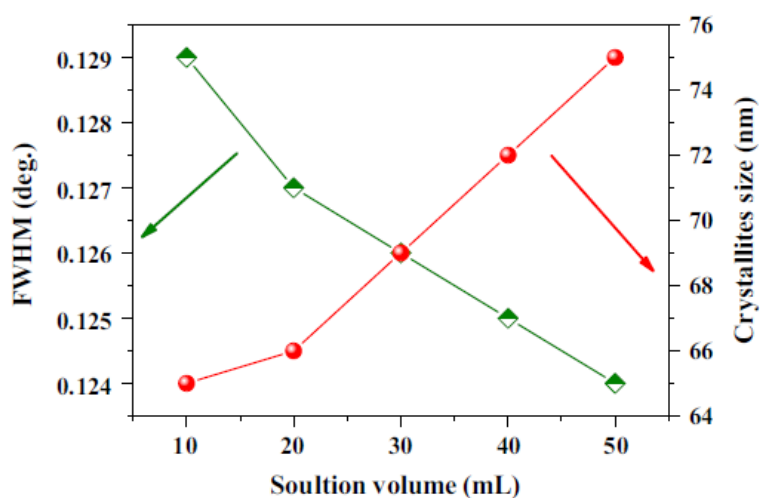
شکل ۱-۵: الگوهای XRD نمونه‌های MoO_3 برای حجم‌های مختلف [۱۰].

شکل ۱-۵ الگوهای پراش پرتو X را برای نمونه‌های مختلف نشان می‌دهد. قله‌های بازتابی قوی در راستای صفحه $(0k0)$ ($k=2,4,6$) است که نشان‌دهنده یک ساختار لایه‌ای است. تمام نمونه‌ها دارای ساختار راست گوشه هستند و هیچ قله ناشی از آرایش یا ساختارهای دیگر مشاهده نمی‌شود. با افزایش حجم محلول یک جابه‌جایی کوچک در قله‌های قوی مشاهده می‌شود ولی در جهت‌گیری بلوری تأثیرگذار نیست. به وضوح دیده می‌شود که حجم محلول اولیه مستقل از جهت‌گیری بلور است.

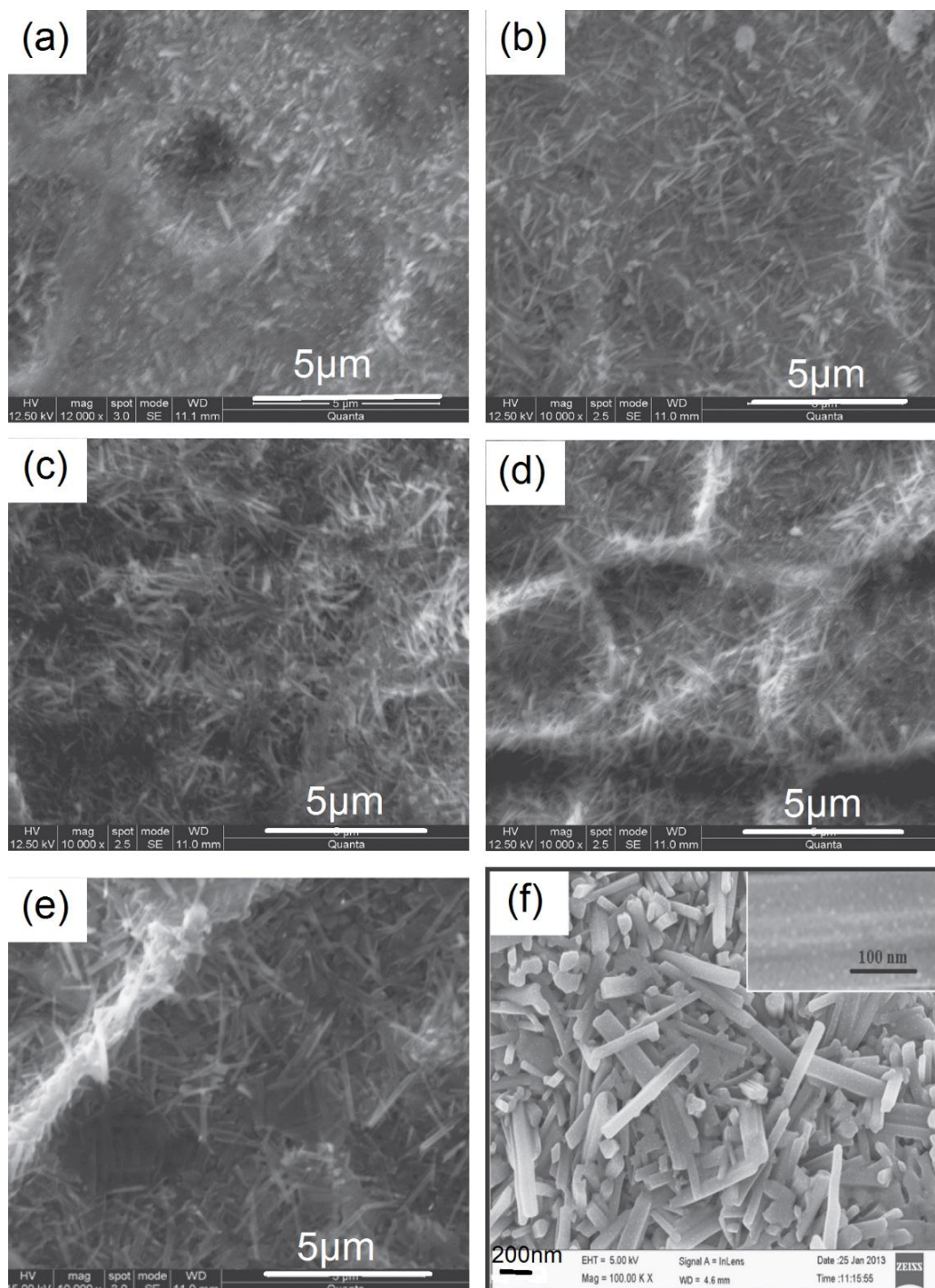
همچنین اندازه بلورک در راستای قله (۰۲۰) محاسبه شده است. مشاهده می‌شود با افزایش حجم محلول اندازه بلورک‌ها افزایش می‌یابد زیرا با افزایش حجم محلول مقدار ماده حل‌شده بیشتری روی فیلم می‌نشیند. مقادیر اندازه بلورک و نیم‌پهنای قله (FWHM) بر حسب حجم محلول در شکل ۶-۱ نشان داده شده است.

تصاویر SEM نمونه‌ها در شکل ۷-۱ (a-e) نشان داده شده است. تصاویر نشان می‌دهد نانوبلورهای مستطیلی شکلی به سمت سطح نمونه رشد کرده‌اند و همچنین شکل ۷-۱ (f) تصویر FESEM برای نمونه با حجم محلول اولیه ۵۰ mL را نشان می‌دهد که می‌توان ساختار لایه با لایه نمونه‌ها را از آن نتیجه گرفت.

رنگ ظاهری MoO_3 لایه نشانی شده به روش اسپری متمایل به آبی دیده شد. خواص نوری نمونه‌ها در بازه طول موج ۳۰۰-۱۱۰۰ nm اندازه‌گیری شد. طیف عبوری و جذبی نمونه‌ها در شکل ۸-۱ نشان داده شده است. با توجه به شکل ملاحظه می‌شود هر چه ضخامت لایه نازک افزایش می‌یابد میزان جذب نوری افزایش می‌یابد. با توجه به طیف عبوری مشاهده می‌شود با افزایش حجم محلول شفافیت از ۴۱٪ درصد به ۹٪ کاهش می‌یابد، که می‌توان این کاهش را به ماهیت بس‌بلوری و افزایش ناهمواری‌های سطح نسبت داد.



شکل ۶-۱: مقادیر اندازه بلورک‌ها و نیم‌پهنای قله در راستای صفحه (۰۲۰) [۱۰].

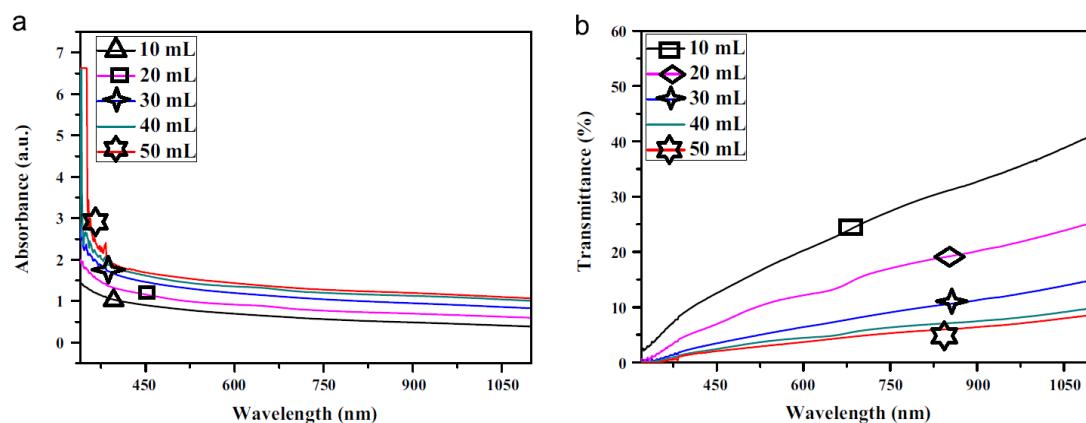


شکل ۱-۷: تصاویر SEM برای لایه‌ها با حجم محلول اولیه (a) ۱۰ mL، (b) ۲۰ mL، (c) ۳۰ mL، (d) ۴۰ mL، (e) ۵۰ mL و (f) تصویر FESEM برای نمونه با حجم محلول ۵۰ mL [۱۰].

گاف نواری اپتیکی نمونه‌ها با برون‌یابی ناحیه خطی در نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی به‌دست می‌آید. گاف نواری نمونه‌ها با افزایش حجم محلول از ۱۰ mL تا ۵۰ mL کاهش

می‌یابد که در جدول ۱-۱ آورده شده است. کاهش گاف نواری ناشی از افزایش اندازه بلورک‌ها می‌باشد.

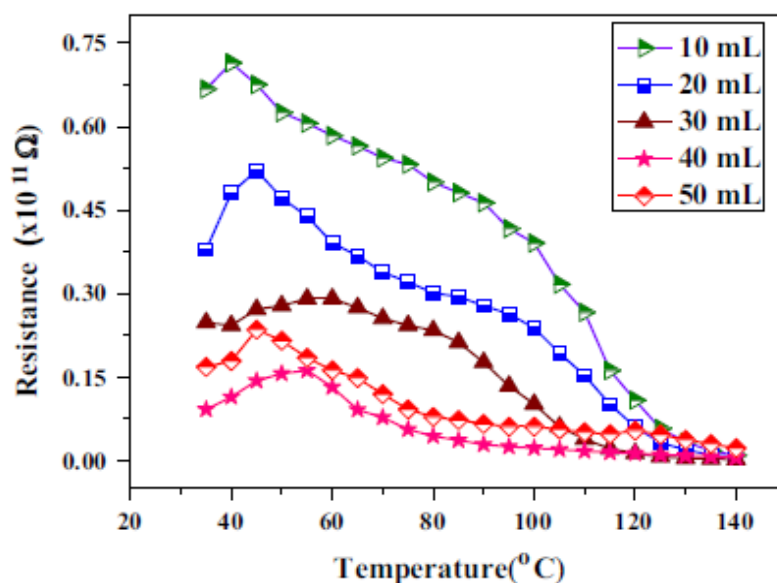
مقاومت الکتریکی سطح لایه‌های نازک در بازه دمایی 140°C - 35°C با روش اندازه‌گیری کاوه چهارسوزنی مورد مطالعه قرار گرفت، و نتایج در شکل ۹-۱ نشان داده شده است. با توجه به شکل افزایش مقاومت الکتریکی برای همه‌ی نمونه‌ها تا حدود دمایی 50°C مشاهده می‌شود که ناشی از پراکندگی حامل‌های بار موجود در لایه‌های نازک است. هرچند برانگیختگی گرمایی حامل‌ها بالاتر از دمایی 50°C اتفاق می‌افتد و منجر به کاهش مقاومت الکتریکی لایه‌ها می‌شود. همچنین این نشان می‌دهد که نانوساختارهای MoO_3 یک گذار از رسانا به ماهیت نیمرسانایی با گاف نواری پهن و مقاومت الکتریکی از مرتبه $10^{11} \Omega$ انجام می‌دهند.



شکل ۸-۱: طیف‌های (a) جذبی (b) عبوری نوری برای لایه‌های نازک اکسید مولیبدن [۱۰].

جدول ۱-۱: مقادیر گاف نواری و درصد عبور نور لایه‌های نازک MoO_3 [۱۰].

حجم محلول	درصد عبور نور (%)	گاف نواری (eV)
۱۰	۴۱	۳/۳۸
۲۰	۲۵	۳/۳۵
۳۰	۱۵	۳/۲۳
۴۰	۱۰	۳/۱۱
۵۰	۹	۳/۰۳



شکل ۹-۱: منحنی مقاومت الکتریکی نمونه‌ها بر حسب تابعی از دما [۱۰].

۳-۶-۱ بررسی دمای بازپخت

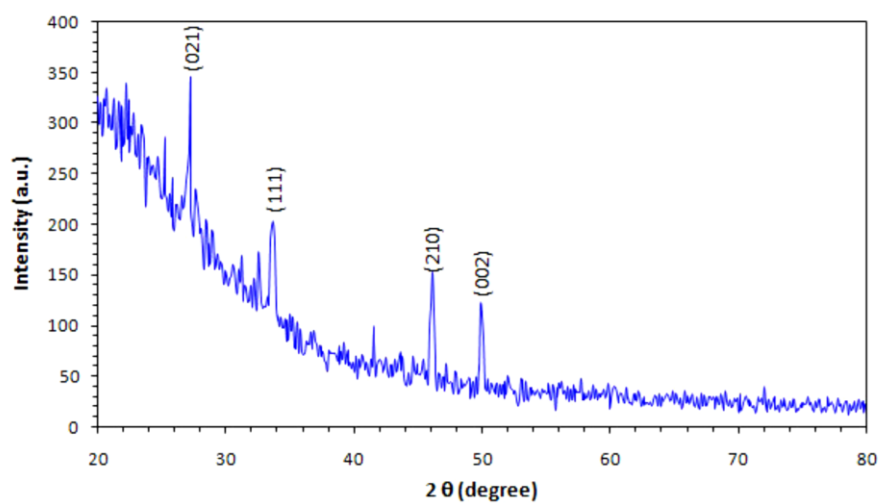
آهایر^۱ و همکاران لایه نازک اکسید مولیبدن را به روش اسپری پایرولیز لایه نشانی کردند [۱۱]. برای تهیه محلول اولیه آن‌ها ابتدا پودر اکسید مولیبدن را در محلول آمونیاک به طور جداگانه حل کردند تا آمونیوم مولیبدات تشکیل شود. سپس این محلول روی زیر لایه شیشه در دمای ۳۵۰°C لایه نشانی شد. و در آخر، لایه‌ها در دما ۵۵۰°C به مدت ۳۰ min در هوا مورد باز پخت و مشخصه یابی قرار گرفتند.

شکل ۱۰-۱ الگوی پراش پرتو X نمونه را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود الگوی پراش نمونه با کارتهای استاندارد مطابقت دارد. همچنین اندازه بلورک‌ها برای قله‌های اصلی با استفاده از رابطه شرر محاسبه شد و مقدار ۱۲۴ nm به دست آمد.

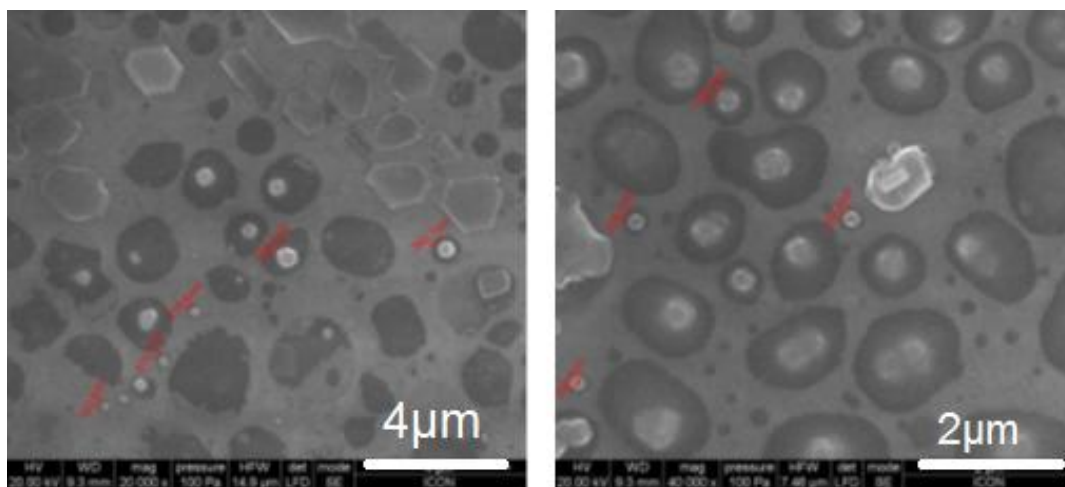
ریخت شناسی سطح نمونه‌ها توسط تصاویر SEM مشخص شده در شکل ۱۱-۱، مورد ارزیابی قرار گرفت، با توجه به شکل مشاهده می‌شود زیرلایه به خوبی توسط ذرات شش‌گوشی و کروی

پوشیده شده است. همچنین مشاهده شد در برخی نقاط رسوبی از محلول اولیه بر روی زیرلایه قرار گرفته است که می‌تواند به خاطر عدم بهینه‌سازی آهنگ اسپری باشد.

طیف جذبی نور نمونه در دمای اتاق و بازه طول موج ۱۱۰۰-۲۹۰ nm ثبت شده است (شکل ۱۲-۱). لبه تیز طیف نشان‌دهنده وجود یک فاز در شکل‌گیری ساختار است. مقدار گاف نواری نمونه ۳/۵۹ eV با استفاده از طیف جذبی محاسبه شد که کافی پهن محسوب می‌شود.

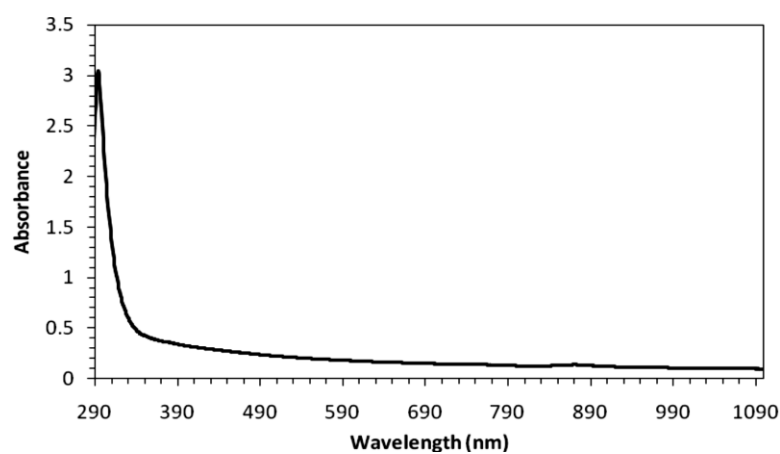


شکل ۱-۱۰: الگو XRD لایه نازک اکسید مولیبدن تهیه شده به روش اسپری [۱۱].

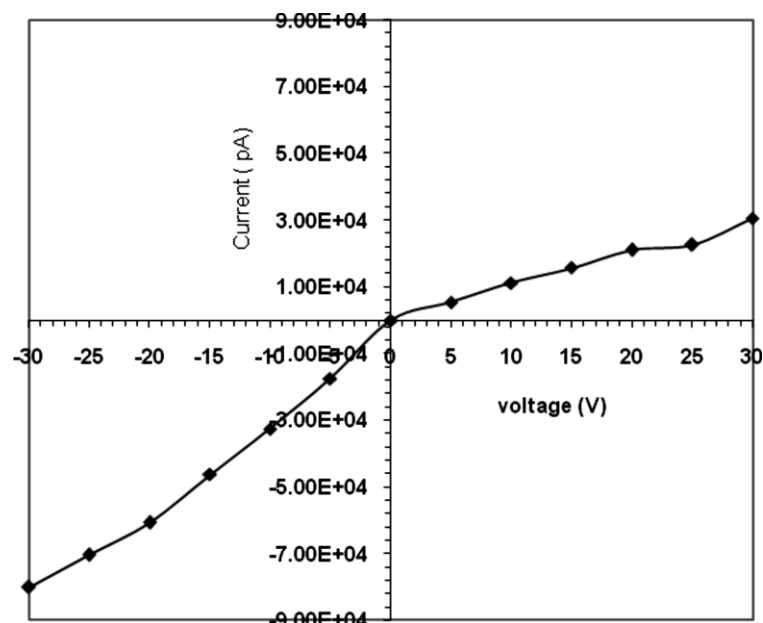


شکل ۱-۱۱: تصاویر SEM لایه نازک اکسید مولیبدن [۱۱].

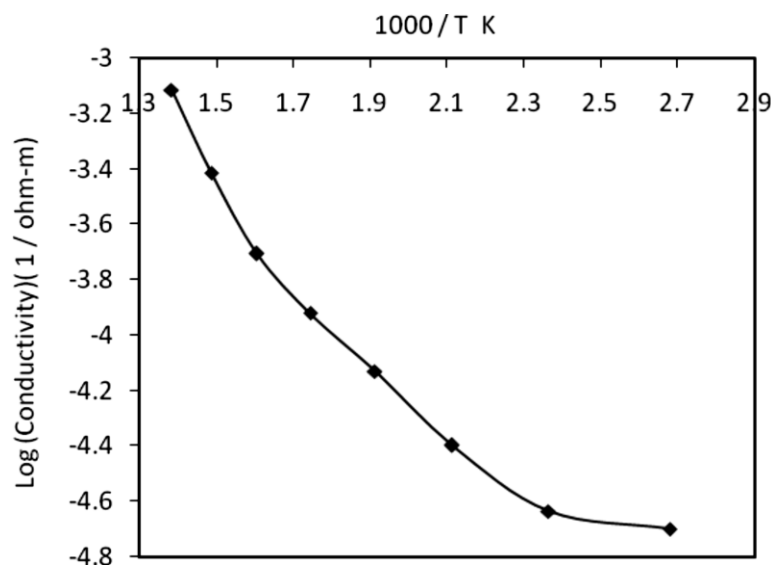
شکل ۱-۱۳ نمودار I-V نمونه اکسید مولیبدن اندازه‌گیری شده در دمای اتاق را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، ماهیت تقارنی نمودار نشان‌دهنده رفتار اهمی اتصال‌ها است. همچنین شکل ۱-۱۴ نمودار تغییرات رسانندگی برحسب دما را نشان می‌دهد، ملاحظه می‌شود با افزایش دما رسانندگی نیز افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده ضریب گرمایی مقاومت، منفی است. این رفتار ماهیت نیم‌رسانایی را نمایش می‌دهد.



شکل ۱-۱۲: طیف جذبی لایه نازک اکسید مولیبدن [۱۱].



شکل ۱-۱۳: نمودار I-V نمونه [۱۱].



شکل ۱-۱۴: نمودار تغییرات رسانندگی بر حسب دما [۱۱].

۷-۱ تهیه پودر MoO_3 به روش هیدروترمال

ژیانژونگ زنگ^۱ و همکاران نانونوارهای MoO_3 را به روش هیدروترمال تهیه کردند [۱۲]. آنها برای تهیه نانونوارها از مواد اولیه مولیبدیک اسید ($\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) و اگزالییک اسید ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) به عنوان حلال و مقدار کمی HNO_3 استفاده کردند. آنها ابتدا ۵۰ mmol از اگزالییک اسید را در ۵۰ mL آب دیونیزه حل کردند و سپس ۲۵ mmol مولیبدیک اسید به آن اضافه کردند تا سوسپانسیونی سفید رنگ تشکیل شود. سوسپانسیون را در دمای اتاق و به مدت یک شبانه روز روی همزن قرار دادند. محلول به دست آمده را تا حجم ۲۵۰ mL رقیق نموده و سپس ۶۰ mL از این محلول را با ۳ mL نیتریک اسید ۴ M حل کردند. محلول به دست آمده را داخل اتوکلاو با شرایط دمایی 180°C به مدت ۲۴ h قرار دادند. پودر سفید به دست آمده را به وسیله سانتریفیوژ جمع‌آوری کرده و در دمای 80°C به مدت ۱۲h تحت خلأ خشک کردند.

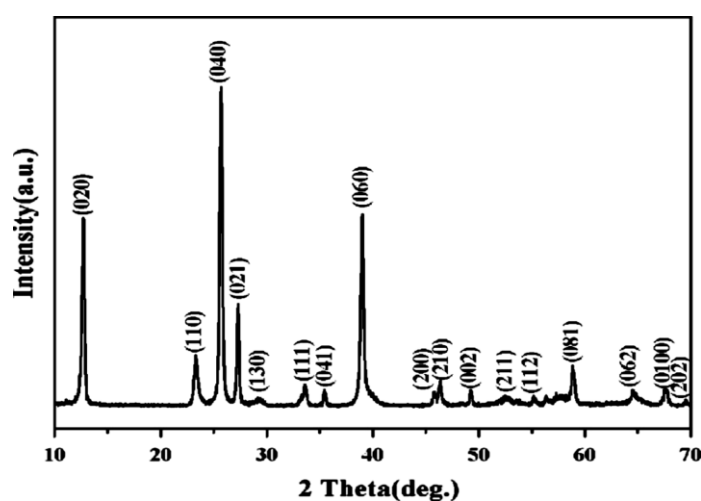
الگوی پراش پرتو X نمونه‌ها در شکل ۱-۱۵ نشان داده شده است. تمام قله‌های بازتاب شده

¹ Xianzhong Zeng

نشان‌دهنده فاز $\alpha\text{-MoO}_3$ با ساختار راست گوشه است. نبودن قله مربوط به سایر ساختارها وجود یک ساختار با خلوص بالا را نمایان می‌سازد. علاوه بر این شدت قله‌های قوی در راستاهای (020) ، (040) و (060) به تشکیل نانونوارهای MoO_3 به صورت ناهمسانگرد اشاره دارد.

ریخت شناسی و ساختار سطحی نمونه‌ها در شکل ۱-۱۶ نشان داده شده است. تصویر FESEM نمونه (شکل ۱-۱۶a) بیانگر این است که نمونه به طور کامل از نانونوارها تشکیل شده است و ناحیه وسیعی از نانونوارها به صورت تصادفی دارای اتصال عرضی و اشتراک هستند. تصاویر TEM (شکل ۱-۱۶b,c) یک نمای کلی از نانونوارها نشان می‌دهد، مشاهده می‌شود نانونوارها دارای عرضی در حدود ۱۰۰-۳۰۰ nm و طولی در حد میکرومتر هستند. تصویر HRTEM^1 (شکل ۱-۱۶d) یک نانونوار MoO_3 نشان می‌دهد که دو لبه موازی با فاصله‌های ۰/۳۸ nm و ۰/۳۵ nm که به ترتیب مربوط به صفحات (100) و (001) هستند.

یان وانگ^۲ و همکاران با هدف بررسی اثر بازپخت، نانو میله‌های $\alpha\text{-MoO}_3$ را با روش هیدروترمال تهیه کرده‌اند [۱۳]. در مقاله آن‌ها نانو میله‌ها با استفاده از مواد اولیه سدیم مولیبدات $(\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ و HCl تهیه شدند. بدین ترتیب ابتدا ۱۰ mmol سدیم مولیبدات را در ۴۳ mL

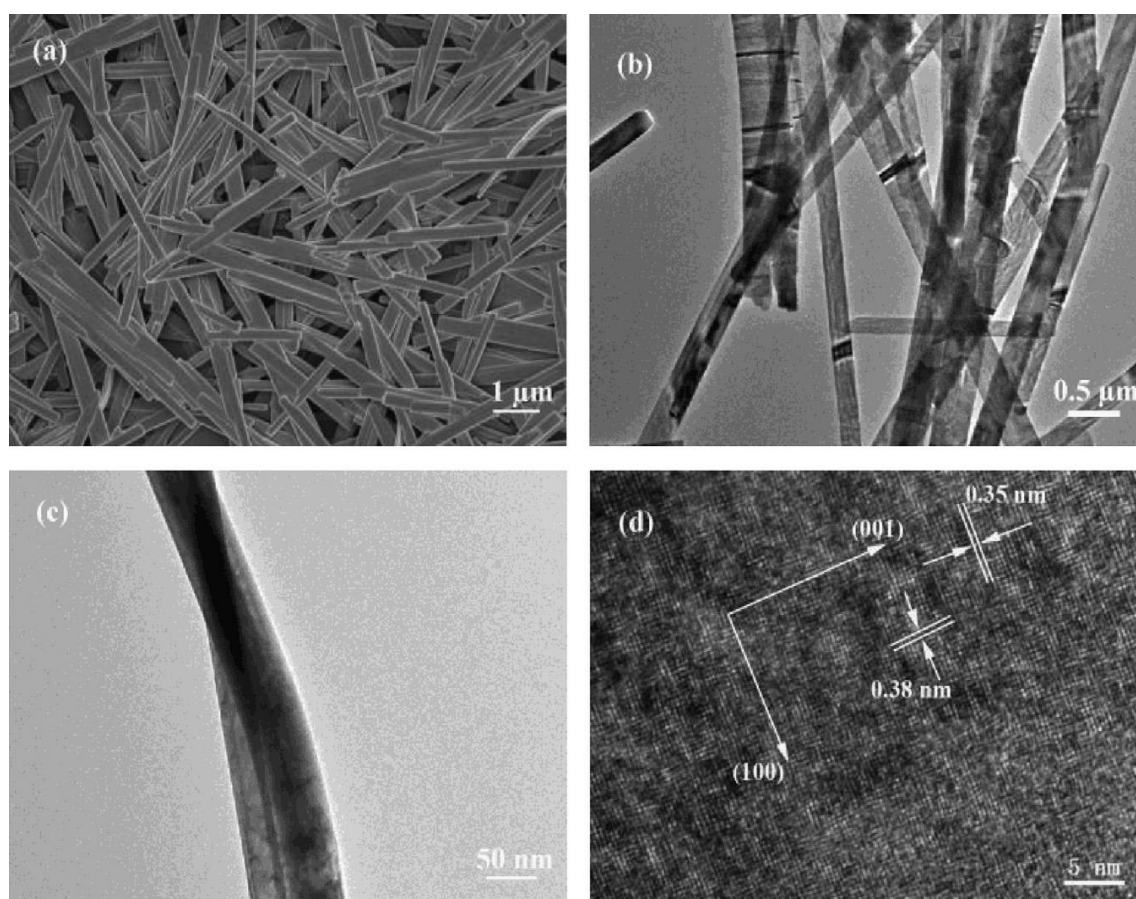


شکل ۱-۱۵: الگو XRD نانو نوارهای MoO_3 به روش هیدروترمال [۱۲].

1 High Resolution Transmission Electron Microscopy
2 Yan Wang

آب مقطر حل کرده و سپس ۲ mL هیدروکلریک اسید به صورت آهسته و قطره قطره به محلول قبلی اضافه شده و پیوسته محلول هم زده می‌شود، هنگامی که محلول زرد کم رنگی پدیدار شد آن را به حجم ۶۰ mL می‌رسانند. محلول به دست آمده در اتوکلاو در دمای 120°C و به مدت ۱۸ h قرار داده می‌شود. محصول به دست آمده از صافی عبور داده شده و با آب دیونیزه و اتانول شستشو داده می‌شود و در نهایت در دمای 60°C خشک می‌شود (نمونه ۱). بعد از خشک کردن در دمای 500°C به مدت ۲h تحت باز پخت قرار می‌گیرد (نمونه ۲).

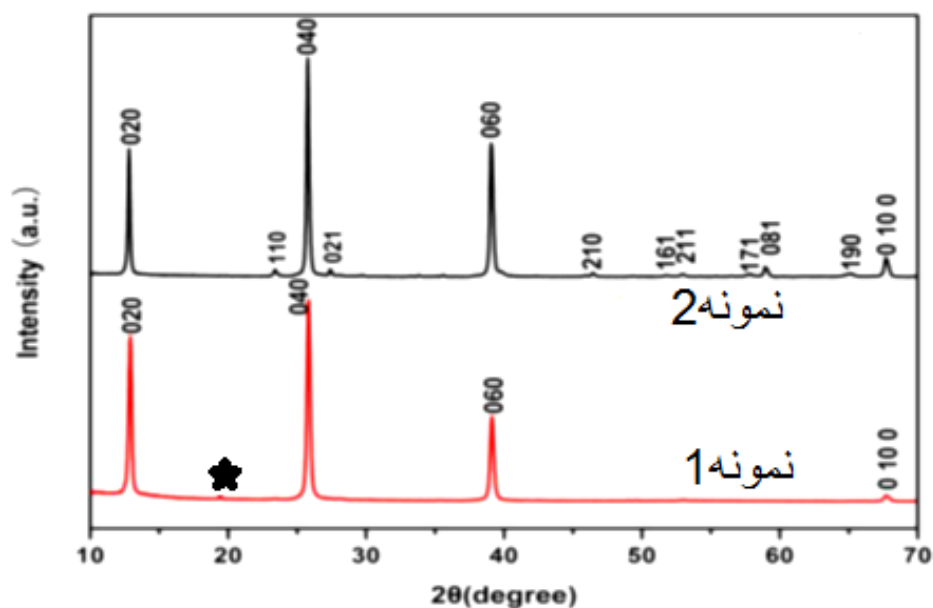
الگوی پراش پرتو X نمونه‌ها در شکل ۱-۱۷ نشان داده شده است. الگوی پایینی مربوط به نمونه قبل از بازپخت و الگوی بالایی در شکل مربوط به نمونه بعد از بازپخت است.



شکل ۱-۱۶ تصاویر (a) FESEM، (b,c) TEM و (d) HRTEM نانونوارهای MoO_3 تهیه شده به روش هیدروترمال [۱۲].

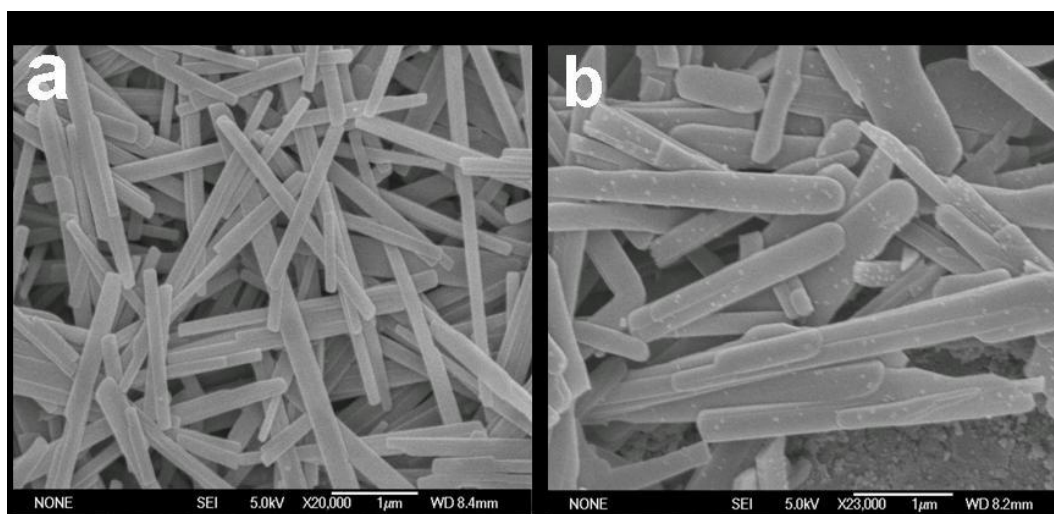
دو الگو تشکیل فاز $\alpha\text{-MoO}_3$ با ساختار بلوری راست گوشه را نشان می‌دهند. جهت گیری ارجح در جهت صفحه (۰۱۰) بیانگر این است که محصول به‌دست آمده دارای ساختار یک بعدی است. شدت قله‌های بازتابی در الگوی پراش نمونه قبل از بازپخت بیشتر اوج گرفته‌اند که نشان می‌دهد نانومیله‌های $\alpha\text{-MoO}_3$ پس از بازپخت کوچکتر می‌شوند. همچنین قبل از بازپخت یک قله ناخالصی در الگوی پراش (که با * مشخص شده است) مشاهده می‌شود، این قله مربوط به ساختار H6Mo5.35O19.35 است (JCPDSCard No. 47-0872). این قله بعد از بازپخت از بین رفته است. ممکن است این قله به دلیل پیوندهای Mo-OH یا Mo-(OH₂) باشد که در حین بازپخت شکسته شده‌اند.

تصاویر SEM نمونه قبل از بازپخت (شکل ۱-۱۸a) نانومیله‌هایی با شعاع تقریبی ۲۰۰ nm و طول ۳ μm را نشان می‌دهد. همچنین پس از بازپخت (شکل ۱-۱۸b) نانومیله‌هایی با شعاع ۵۰۰ nm و طول ۱~۲ μm مشاهده می‌شود، که اندازه آن‌ها نسبت به قبل از بازپخت به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش یافته است.

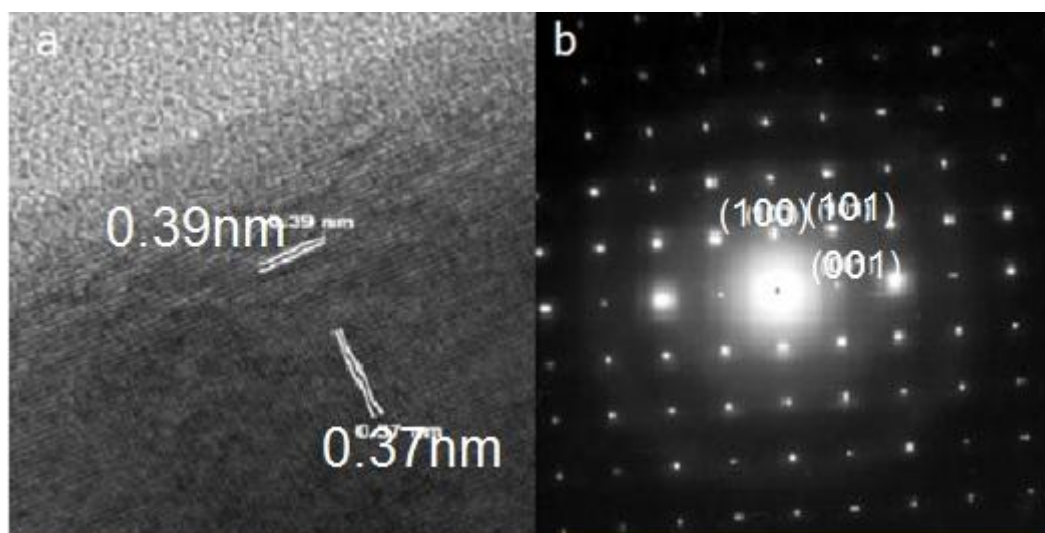


شکل ۱-۱۷: الگوی XRD نانومیله‌های MoO₃ [۱۳].

تصویر HRTEM و الگوی وابسته^۱ SAED از نانومیله‌ها به ترتیب در شکل ۱۹-۱ (a,b) مشخص شده‌اند. فواصل بین شبکه ۰/۳۹ nm و ۰/۳۷ nm اندازه‌گیری شد که به ترتیب سازگار با فاصله بین صفحات (۱۰۰) و (۰۰۱) در ساختار $\alpha\text{-MoO}_3$ است. الگوی SAED در راستای $\langle 010 \rangle$ تایید کننده وجود یک ساختار بلوری برای نمونه‌ها می‌باشد.



شکل ۱۸-۱: تصاویر SEM مربوط به نانومیله‌های اکسید مولیبدن (a) نمونه ۱ و (b) نمونه ۲ [۱۳].



شکل ۱۹-۱: (a) تصویر HRTEM و (b) الگوی SAED نانومیله‌های $\alpha\text{-MoO}_3$ [۱۳].

1 Selected Area Electron Diffraction

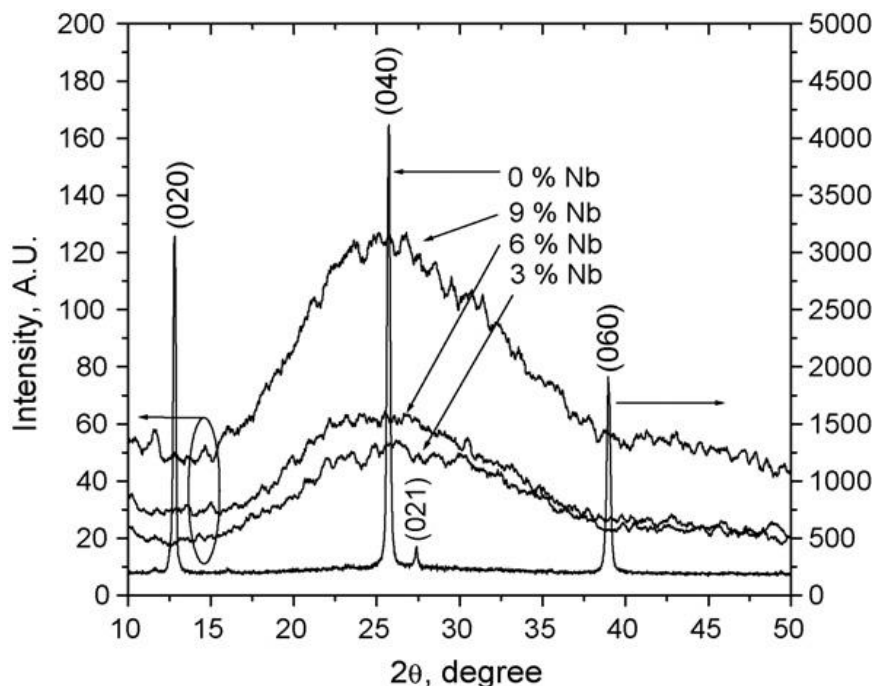
۸-۱ بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نازک MoO_3 آلیش یافته با مواد مختلف

۱-۸-۱ تهیه و بررسی خواص لایه نازک MoO_3 با آلیش Nb

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

محلول (۱): پودر MoO_3 در آمونیاک حل کرده و سپس به وسیله آب دیونیزه رقیق می‌شود.
محلول (۲): پودر نیوبیوم پنتوکساید (Nb_2O_5) با پتاسیم پائرسولفات ($\text{K}_2\text{O}_7\text{S}_2$) ترکیب کرده و در دمای 500°C قرار می‌دهند. محصول به‌دست آمده را با اسید تارتاریک ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) حل می‌کنند. در نهایت برای رسیدن به غلظت ۵ mM به آن اسید تارتاریک به مقدار لازم اضافه می‌شود.
محلول‌های (۱) و (۲) به مقدار لازم برای رسیدن به نسبت‌های مورد نظر با هم ترکیب می‌شوند. ۲۰ mL از محلول به‌دست آمده را در دمای 350°C اسپری می‌کنند. زمان لایه نشانی ۵ min و آهنگ رشد لایه‌ها ۱/۰۴ nm در نظر گرفته شد. نمونه‌ها MoO_3 با آلیش Nb با درصدهای اتمی ۰٪، ۳٪، ۶٪ و ۹٪ به ترتیب با نام‌های MN_0 ، MN_3 ، MN_6 و MN_9 نامگذاری شد، و ضخامت این لایه‌ها به ترتیب ۳۱۲، ۳۴۵، ۳۸۰ و ۴۱۲ nm به‌دست آمد.

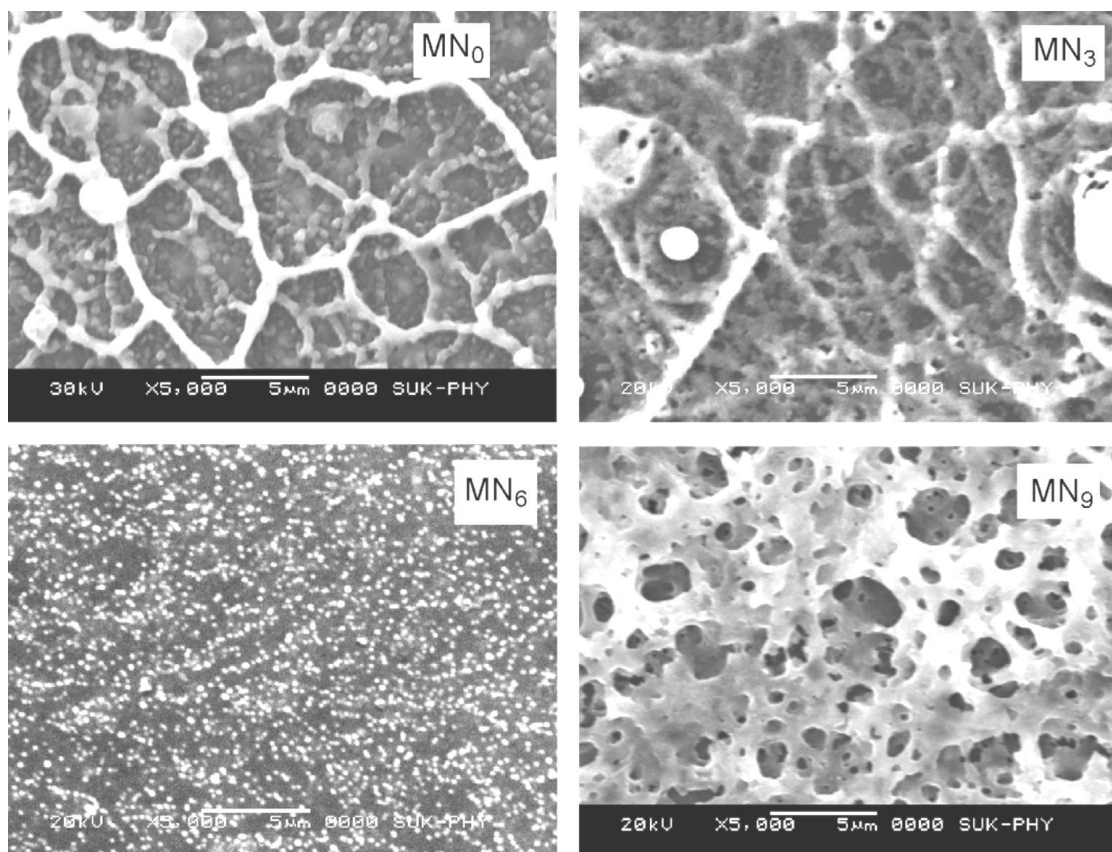
الگوی پراش پرتو X نمونه‌ها در شکل ۱-۲۰ نشان داده شده است. الگوی XRD نمونه MN_0 ماهیت بس‌بلوری نمونه با ساختار راست گوشه را نشان می‌دهد. برای نمونه با ۳٪ آلیش (MN_3) تغییر شدیدی در ساختار بلوری مشاهده می‌شود، که نشان دهنده ماهیت آمورف نمونه‌ها می‌باشد و هیچ قله‌ای مربوط به MoO_3 یا Nb_2O_5 مشاهده نمی‌شود. افزودن Nb سبب حذف ساختار بس‌بلوری MoO_3 و تشکیل ساختار آمورف می‌شود. الگوهای مشابهی نیز برای نمونه‌های MN_6 و MN_9 مشاهده می‌شود.



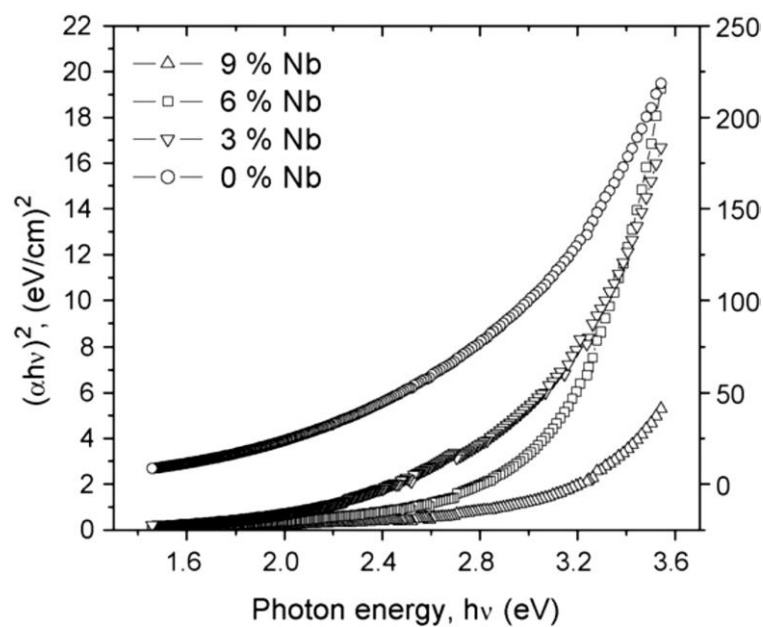
شکل ۱-۲۰: الگوی پراش پرتو X نمونه‌های MoO_3 با درصد‌های آلیش مختلف [۱۴].

شکل ۱-۲۱ تصاویر SEM نمونه‌ها را نشان می‌دهد. تصویر SEM نمونه بدون آلیش (MN_0) نشان می‌دهد که سطح نمونه دارای رگه‌های برجسته‌ای است که یک شکل مشبک را به وجود آورده است. این رگه‌ها از دانه‌هایی به ابعاد $1-2 \mu\text{m}$ تشکیل شده است. برای نمونه‌های MN_3 و MN_6 به وضوح دیده می‌شود که شکل مشبک نمونه خالص شروع به تخریب می‌کند و این میزان تخریب با افزایش درصد آلیش افزایش می‌یابد. برای نمونه MN_9 نیز شکل اسفنجی با تخلخل‌های زیادی قابل مشاهده است.

در شکل ۱-۲۲ نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ($h\nu$) نمونه‌ها نشان داده شده است. رفتار نمودار گاف نواری مستقیم نمونه‌ها را نشان می‌دهد. با برون‌یابی خطی می‌توان گاف نواری مستقیم نمونه‌ها را به طور تقریبی تخمین زد، که با افزایش درصد آلیش Nb مقدار گاف نواری از 3.04 eV تا 3.25 eV افزایش می‌یابد.



شکل ۱-۲۱: تصاویر SEM نمونه‌های MoO_3 با درصد آلیش مختلف Nb [۱۴].



شکل ۱-۲۲: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ($h\nu$) برای نمونه‌های مختلف [۱۴].

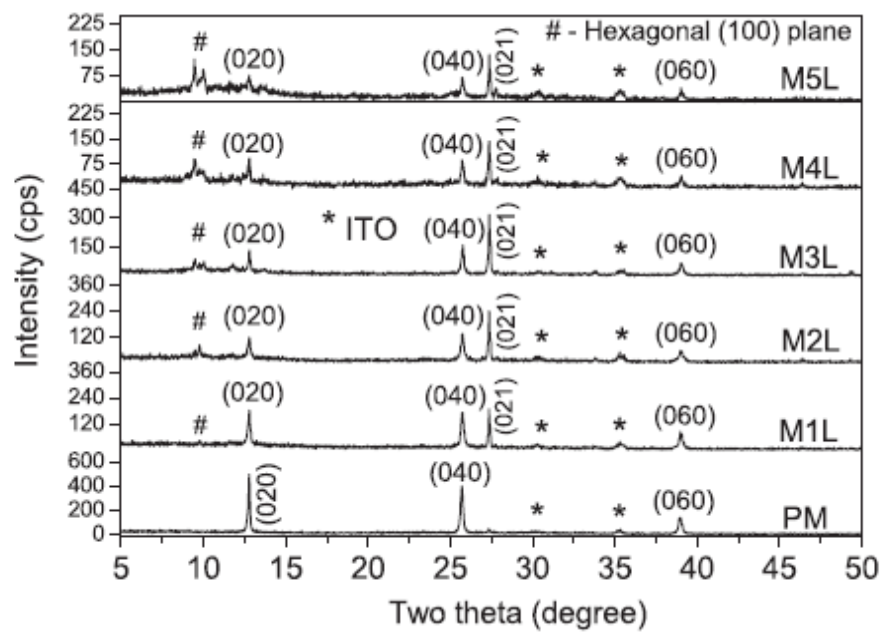
۸-۲-تهیه و بررسی خواص لایه نازک MoO_3 با آلایش لیتیوم (Li)

کاوندهان^۱ و همکاران لایه‌های نازک MoO_3 را با آلایش Li به روش اسپری پیرولیز بر روی زیرلایه‌های ITO در دمای 325°C لایه نشانی کردند [۱۵]. درصدهای آلایش ۱ تا ۵ درصد وزنی در نظر گرفته شد. برای تهیه محلول اولیه جرم‌های مناسب از مولیبدن کلرید (MoCl_5) و لیتیوم کلرید (LiCl) در آب دوبار تقطیر حل شد و برای تهیه محلول مناسب چند قطره HCl به آن اضافه می‌شود. نمونه‌های بدون آلایش MoO_3 و با آلایش‌های ۵-۱ wt% لیتیوم به ترتیب با نام‌های M1L، PM، M2L، M3L، M4L و M5L نامگذاری شد. ضخامت نمونه‌ها به ترتیب با افزایش درصد آلایش ۴۰۵، ۵۰۹، ۴۱۶، ۵۷۷، ۹۲۱ و ۹۱۱ nm به دست آمد.

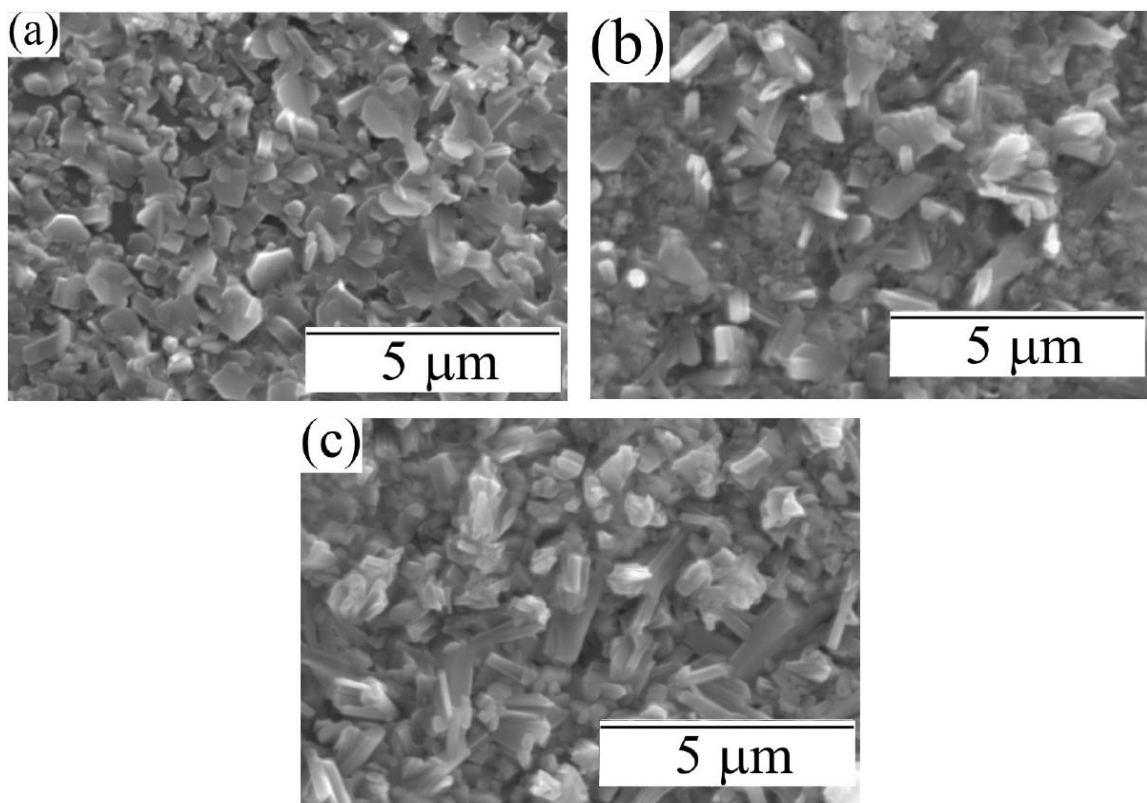
الگوی پراش پرتو X نمونه‌ها در شکل ۱-۲۳ نشان داده شده است. قله‌های بازتاب مربوط به نمونه بدون آلایش در جهت ($0k0$) هستند که حالت ترمودینامیکی پایدار $\alpha\text{-MoO}_3$ را نشان می‌دهد. با وارد کردن آلایش شرایط برای تشکیل صفحه (021) مهیا می‌شود، با افزایش درصد آلایش شدت صفحات (020)، (040) و (060) مربوط به فاز $\alpha\text{-MoO}_3$ کاهش می‌یابد. با توجه به الگوی به دست آمده مشاهده می‌شود که علاوه بر فاز $\alpha\text{-MoO}_3$ یک فاز شش گوشه $h\text{-MoO}_3$ برای نمونه‌های با آلایش ۵-۲ wt% نیز مشاهده می‌شود. اندازه بلورک نمونه‌ها در راستای صفحات مربوط به $\alpha\text{-MoO}_3$ با استفاده از رابطه دبای شرر برای نمونه بدون آلایش ۵۵ nm به دست آمد که با افزایش درصد آلایش تا ۱۳۰ nm افزایش یافت.

ریخت شناسی سطح نمونه‌ها را با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM (شکل ۱-۲۴) می‌توان بررسی کرد. نمونه بدون آلایش (شکل ۱-۲۴ (a)) از صفحات کوچکی که دارای جهت‌گیری‌های تصادفی هستند، تشکیل شده‌اند. تصاویر نمونه‌ها با آلایش ۲ و ۴ درصد وزنی لیتیوم به ترتیب در شکل ۱-۲۴ (b و c) نشان داده شده است. این تصاویر یک ساختار مختلط از صفحات ریز و ذرات هرمی شکل را نشان می‌دهد که ممکن است به خاطر ایجاد فاز شش گوشه باشد.

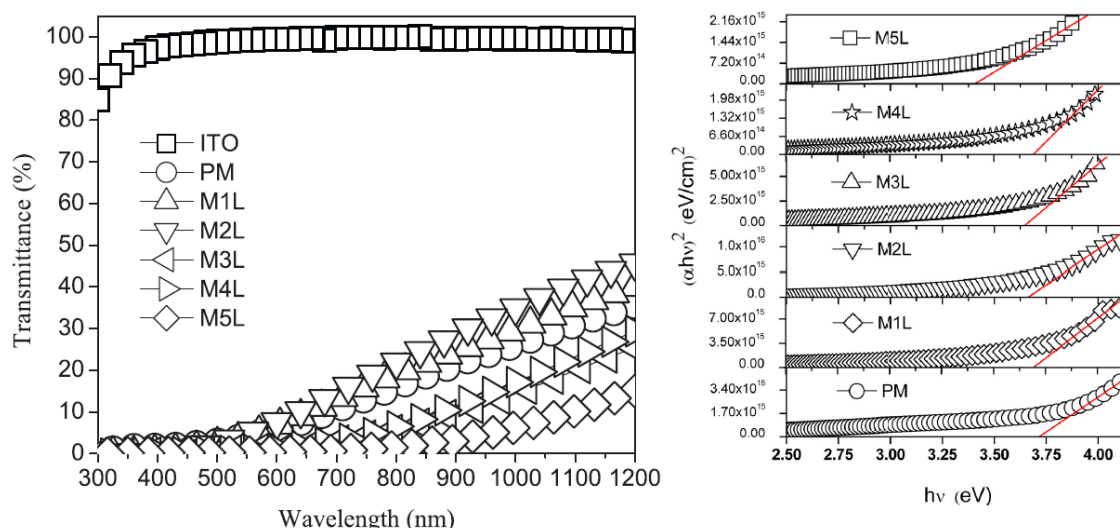
¹ kovendhan



شکل ۱-۲۳: الگوی پراش پرتو X برای نمونه MoO_3 بدون آلیش و با درصد آلیش مختلف $[\text{Li}]$.



شکل ۱-۲۴: تصاویر SEM نمونه‌های MoO_3 با آلیش (a) ۰ wt% (b) ۲ wt% (c) ۴ wt% لیتیوم $[\text{Li}]$.



شکل ۱-۲۵: (a) نمودار درصد عبوری نور بر حسب طول موج و (b) نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون برای نمونه های MoO_3 با درصد های مختلف آلیش لیتیوم [۱۵].

نمودار درصد عبوری نور بر حسب طول موج (شکل ۱-۲۵، a) نشان می دهد که درصد عبور نمونه ها در ناحیه مادون قرمز حدود ۴۰٪ و شفافیت در ناحیه مرئی حدود ۵-۱۰٪ می باشد. همچنین گاف نواری مستقیم نمونه ها با استفاده از برازش خطی و برون یابی نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون به دست می آید (شکل ۱-۲۵، b). گاف مستقیم نوری برای نمونه بدون آلیش ۳/۷۲ eV است و این مقدار با افزایش درصد آلیش تا ۳/۴۱ eV کاهش می یابد که این کاهش گاف نواری را می توان به افزایش اندازه بلورک های نمونه ها نسبت داد.

۱-۸-۳ تهیه و مشخصه یابی ترکیب نانوکمربندهای MoO_3 و نانوذرات Ag

هاتایی سینایم^۱ و همکارانش نانوکمربندهای MoO_3 را با روش هیدروترمال در دمای ۱۸۰ °C به مدت ۲۴ h تهیه کردند، و سپس نانوترکیب Ag/MoO_3 را سنتز کردند [۱۶]. برای تهیه نانوکمربندهای MoO_3 ابتدا ۰/۰۵ مول آمونیوم مولیبدات تتراهیدرات را در ۲۰ mL آب دوبار تقطیر به مدت ۳۰ min با استفاده از همزن مغناطیسی حل کرده و پس از آن ۱۵ mL محلول اسید نیتریک (HNO_3) با غلظت ۲ مولار به محلول شفاف به دست آمده اضافه کردند و به مدت ۳۰ min دیگر هم

¹ Hathai Sinaim

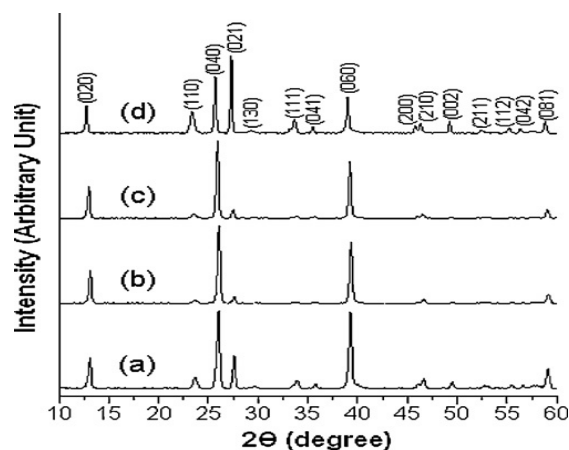
زدند. محلول به دست آمده به اتوکلاو در دمای 180°C به مدت ۲۴ h منتقل شد. در نهایت رسوب آبی روشن تهیه شده و با استفاده از صافی جداسازی شد و به وسیله آب مقطر و اتانول جهت حذف یون‌های اضافه شسته شد، و برای خشک‌سازی محصول نهایی در کوره با دمای 80°C و به مدت ۲۴ h قرار داده شد.

برای تهیه نانو ترکیب Ag/MoO_3 مقادیر مختلف از AgNO_3 و ۱ gr از نانوکمربندهای MoO_3 در ۵۰ mL پروپان‌دیول ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$) به وسیله همزن مغناطیسی حل کردند، محلول بعد از اضافه کردن ۳۰ mL اتانول شروع به ته‌نشین شدن می‌کند. محصول به دست آمده را با آب دوبار تقطیر و اتانول شستشو داده شده، و به مدت ۲۴ h در دمای 80°C خشک می‌شود. و در نهایت محصولات به دست آمده مشخصه‌یابی شدند.

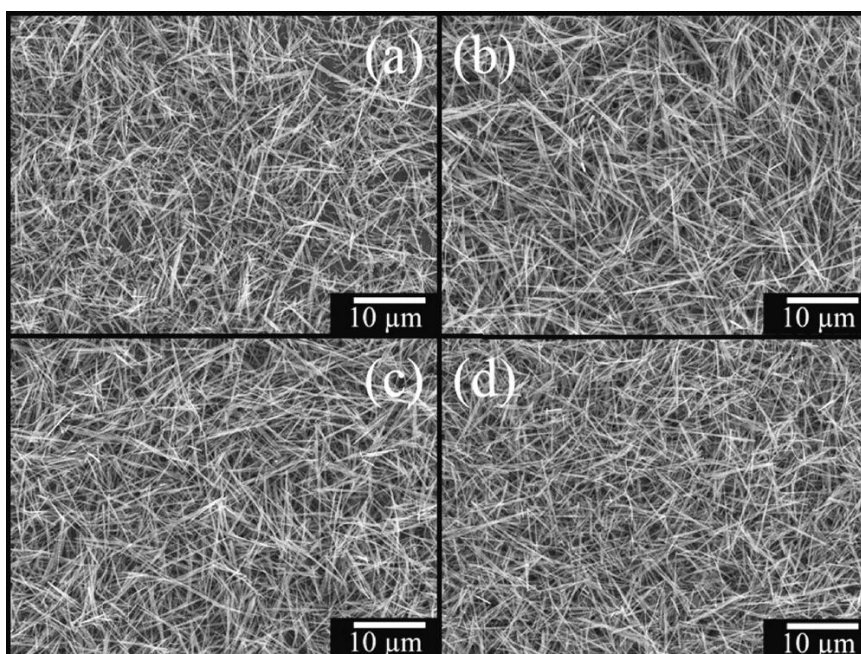
شکل ۱-۲۶ الگوی پراش پرتو X نمونه‌ها با ترکیب‌های مختلف را نشان می‌دهد. تمام قله‌های مشخص شده برای تمام ترکیب‌ها با فاز $\alpha\text{-MoO}_3$ در توافق است (JCPDS No. 05-0508). قله‌های بازتاب مربوط به صفحات $\{0k0\}$ که در آن $k=2, 4, 6$ است بلور با ساختار لایه‌ای را نشان می‌دهد. قله‌های بازتاب مربوط به Ag به طور جزئی وجود دارد که قابل تشخیص نیست. قله بازتاب مربوط به صفحه (۱۱۱) در زاویه $2\theta=38.78^{\circ}$ مربوط به ساختار مکعبی مرکز سطحی Ag است (JCPDS No. 03-0931) که با قله مربوط به صفحه (۰۶۰) از فاز $\alpha\text{-MoO}_3$ تداخل پیدا کرده است. بنابراین تمام قله‌های مشخص شده در نمونه‌های نانوترکیب Ag/MoO_3 در توافق با MoO_3 خالص است که نشان دهنده این است که نانوذرات Ag وارد شبکه بلوری MoO_3 نشده است، بلکه فقط به عنوان نانوذرات Ag روی سطح قرار گرفته‌اند.

ریخت شناسی، اندازه و ساختارهای ریز نمونه‌ها با تصاویر SEM (شکل ۱-۲۷ و شکل ۱-۲۸-a) مورد بررسی قرار گرفته است. شکل ۱-۲۷(a) نانوکمربندهای $\alpha\text{-MoO}_3$ خالص را نشان می‌دهد، که دارای طول $1.0\text{ }\mu\text{m}$ ، عرض 150 nm و ضخامت 20 nm هستند. نانو ذرات Ag که روی سطح قرار گرفته‌اند در شکل ۱-۲۷(b-d) نشان داده شده است. نانوکمربندهای $\alpha\text{-MoO}_3$ با اندازه بدون ناخالصی

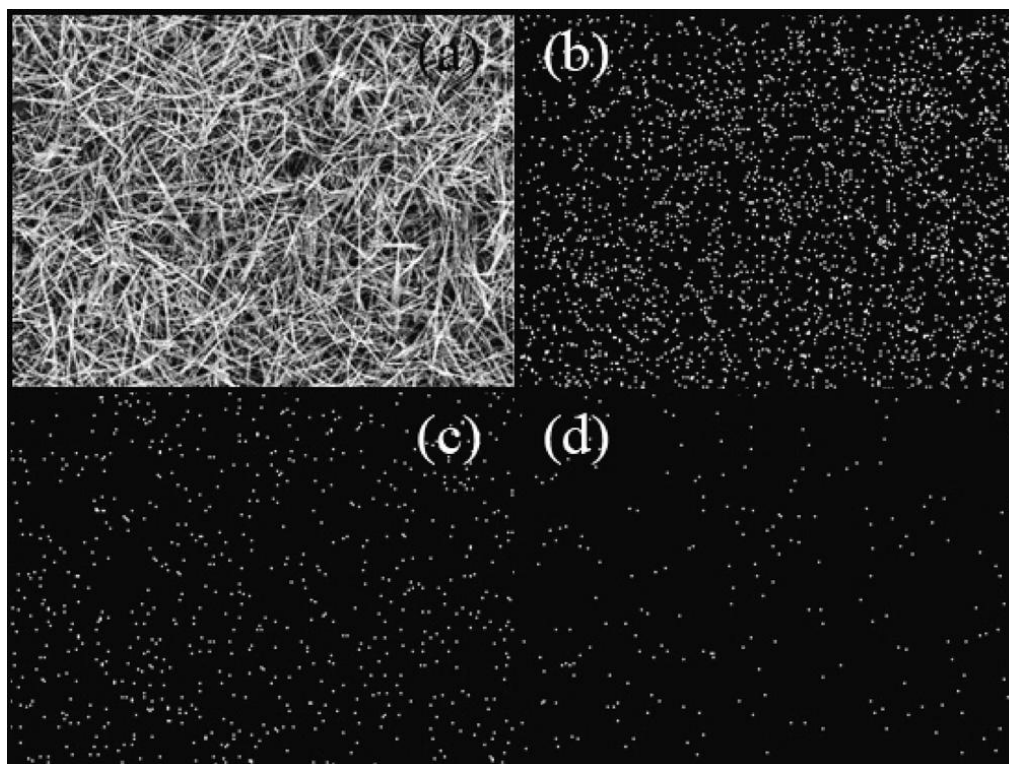
یکی است. اندازه نانوذرات Ag بسیار کوچک هستند و بنابراین قابل تشخیص با تصاویر SEM نیستند، اما با آنالیز EDS مقادیر ترکیب این مواد مشخص می‌شود. الگو EDS (شکل ۲۸-۱) وجود عناصر مولیبدن، اکسیژن و نقره را برای نانوترکیب Ag/MoO_3 با درصد وزنی ۱۰٪ را نشان داده است. عنصر Ag روی سطح به شکل پراکنده قرار گرفته است و بر روی نانوکمربندهای MoO_3 (به عنوان زیرلایه) توزیع شده‌اند.



شکل ۲۶-۱: الگوی پراش پرتو X برای نمونه نانو ترکیب Ag/MoO_3 با درصدهای مختلف نقره (a) ۰ wt%، (b) ۱ wt%، (c) ۵ wt%، (d) ۱۰ wt% [۱۶].



شکل ۲۷-۱: تصاویر SEM نانوکمربندهای MoO_3 با درصدهای وزنی مختلف نانوذرات Ag (a) ۰٪، (b) ۱٪، (c) ۵٪، (d) ۱۰٪ [۱۶].



شکل ۱-۲۸: (a) تصویر SEM، طرح EDS به ترتیب برای عناصر (b) مولیبدن، (c) اکسیژن و (d) نقره مربوط به نانوترکیب Ag/MoO_3 با درصد وزنی ۱۰٪ Ag [۱۶].

۹-۱ جمع بندی

در این فصل ابتدا به معرفی اکسید مولیبدن MoO_3 ، خواص و کاربردهای آن در زمینه‌های مختلف پرداخته شده است. در ادامه چند مقاله در مورد روش تهیه لایه‌های نازک نانوساختارهای MoO_3 و بررسی خواص گوناگون این ماده با استفاده از روش‌های اسپری پایرولیز و هیدروترمال مورد مطالعه قرار گرفت. ملاحظه شد در اکثر موارد اکسید مولیبدن در فاز پایدار راست گوشه رشد پیدا کرده است و دارای یک ساختار لایه‌ای می‌باشد که تصاویر SEM نمونه‌ها نیز این ساختار را تایید می‌کند. در نهایت به بررسی آرایش چند ماده با MoO_3 پرداخته شد و خواص ساختاری، نوری و ریخت شناسی سطح آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

فصل دوم:

روش تهیه و مشخصه‌یابی نمونه‌ها

در سال‌های اخیر روش‌های رشد لایه‌های نازک به طور وسیعی گسترش یافته‌اند، به طوری که از جمله عوامل مؤثر بر کیفیت، ریخت شناسی و خواص فیزیکی لایه‌ها محسوب می‌شود. امروزه روش‌های لایه نشانی در موارد زیادی از قبیل کاربردهای الکتروکرومیک، فوتوکرومیک، کاتالیزور، حسگرهای گازی و غیره نقش مهمی دارد. قابلیت بررسی خواص فیزیکی ماده و ارتباط بین پارامترهای تجربی و خواص به دست آمده از ماده، به تجهیزات و روش‌های مشخصه یابی فیزیکی وابسته است. امروزه بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی مواد با پیشرفت علم لایه‌های نازک بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. در این فصل به مطالعه انواع روش‌های لایه‌نشانی و برخی از روش‌های مشخصه‌یابی از جمله میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۱ (FESEM)، پراش پرتو ایکس^۲ (XRD) و طیف نگاری نوری (UV-VIS) پرداخته می‌شود.

۲-۲ روش‌های رشد لایه‌های نازک

روش لایه‌نشانی از عوامل مؤثر بر خواص فیزیکی و کیفیت لایه‌های نازک است. به طور کلی روش‌های لایه‌نشانی را می‌توان با توجه به فرآیند جدا شدن مولکول‌ها از مواد اولیه و نشستن بر روی زیرلایه به دو دسته تقسیم کرد که عبارتند از: (۱) روش‌های شیمیایی و (۲) روش‌های فیزیکی. از جمله روش‌های لایه نشانی شیمیایی می‌توان به روش‌های اسپری پاپرولیز، هیدروترمال، سل-ژل، پوشش دهی چرخشی و غوطه وری، لایه نشانی بخار شیمیایی و روآراستی با لایه اتمی اشاره کرد. همچنین مهمترین روش‌های لایه نشانی فیزیکی عبارتند از: تبخیر حرارتی فیزیکی، کندوپاش، روآراستی با پرتو مولکولی^۳، سایش لیزری و غیره. با استفاده از روش‌هایی مانند انباشت بخار شیمیایی

1 Field Emission Scanning Electron Microscope

2 X-ray diffraction

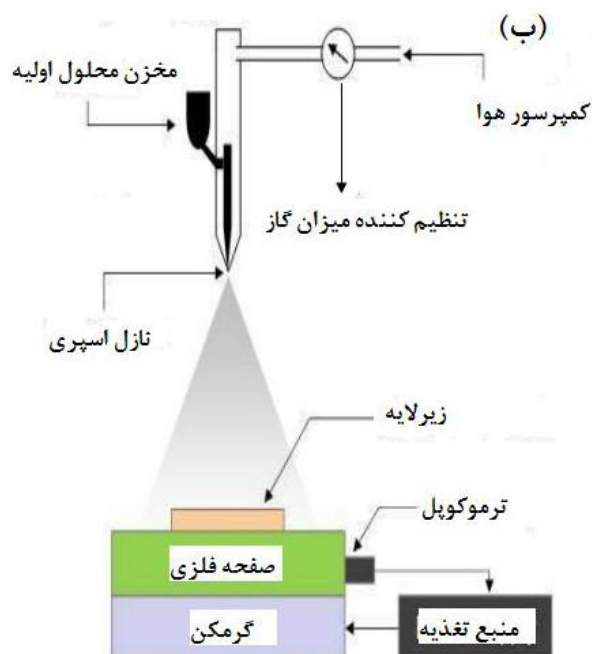
3 Molecular Beam Epitaxy

و روآراستی پرتو مولکولی می‌توان لایه‌هایی با کیفیت بسیار بالا تهیه کرد، اما پیچیدگی دستگاه و پرهزینه بودن مشکل اصلی این روش‌ها می‌باشد. همچنین روش‌هایی مانند سل-ژل، تبخیر حرارتی، اسپری پایرولیز و غیره روش‌هایی ساده و کم هزینه هستند اما عدم امکان کنترل مناسب بر پارامترهای لایه نشانی ایراد اصلی بر این روش‌ها است. در ادامه به معرفی روش اسپری پایرولیز و هیدروترمال و جزئیات این روش‌ها برای تهیه لایه‌های نازک اکسید مولیبدن می‌پردازیم [۱۷].

۳-۲ دستگاه اسپری پایرولیز

شکل ۱-۲ طرح الگووار و دستگاه اسپری پایرولیز مورد استفاده در این پروژه را نشان می‌دهد. در این روش برای تهیه لایه‌های نازک از محلول‌های شیمیایی استفاده می‌شود. امکانات ویژه‌ای در این دستگاه برای کنترل پارامترهای لایه نشانی وجود دارد. تکنولوژی ساده‌تر، عدم نیاز به محیط خلأ، ارزان بودن، زمان لایه نشانی کوتاه، چسبندگی بالا، یکنواخت بودن نسبی لایه‌ها را می‌توان از مهمترین مزیت‌های این روش دانست.

محفظه‌ی اسپری که عایق‌بندی شده است شامل افشانه و گرماده زیرلایه است. در این دستگاه محلول توسط کمپرسور هوای خشک موجود در دستگاه به ازای فشار تنظیم شده از استوانه بالایی نازل خارج و به صورت پودر بر سطح زیرلایه اسپری می‌شود. دمای زیرلایه نیز از طریق تغییر میزان جریان الکتریکی عبوری از المنت‌ها تنظیم می‌شود. به دلیل بالا بودن دمای زیرلایه عمل تجزیه حرارتی پس از اسپری محلول بر اثر دما رخ داده و لایه مورد نظر بر روی زیرلایه تشکیل می‌شود. از جمله پارامترهای قابل تنظیم در این دستگاه عبارتند از: دمای زیرلایه، آهنگ لایه نشانی، فشار گاز حامل، سرعت چرخش گرم‌کن زیرلایه، سرعت چرخش نازل، فاصله‌ی نازل تا زیرلایه می‌باشد. از این روش در کارهای تحقیقاتی و صنعتی از جمله ساخت حسگرها، سلول‌های خورشیدی، آشکارسازها و غیره استفاده می‌شود.



شکل ۱-۲: (الف) دستگاه اسپری پایرولیز مدل (S.C.S.86) استفاده شده در این تحقیق موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود (ب) طرح شماتیک از دستگاه اسپری پایرولیز.

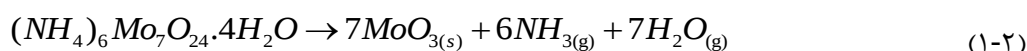
۲-۳-۱ آماده سازی زیر لایه

در تکنولوژی لایه نشانی لایه‌های نازک، تمیز کردن زیر لایه از هر ناخالصی امری مهم می‌باشد. در این پروژه از زیر لایه شیشه استفاده شده است که نحوه تمیز کردن آن به ترتیب زیر می‌باشد:

۱. شستشوی زیر لایه‌ها با آب مقطر و مایع ظرفشویی.
۲. جوشاندن زیر لایه‌ها با آب مقطر.
۳. قرار دادن زیر لایه‌ها در محلول استون، اتانول و آب مقطر در دستگاه التراسونیک به مدت ۴۸۰ ثانیه.
۴. خشک کردن زیر لایه‌ها در معرض هوا.

۲-۳-۲ تهیه محلول اولیه

برای تهیه لایه‌های نازک اکسید مولیبدن، از پودر آمونیوم هپتامولیدات تتراهیدرات $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ که در آب دوبار تقطیر به وسیله همزن مغناطیسی در دمای محیط حل می‌شود، استفاده شده است. فرآیند کلی واکنش و تشکیل اکسید مولیبدن با رابطه (۱-۲) داده شده است [۱۰].



محلول اولیه به دست آمده محلولی بی‌رنگ و کاملاً شفاف است، که جهت اسپری مناسب است. شکل ۲-۲ محلول آمونیوم مولیبدات تتراهیدرات تهیه شده جهت اسپری را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۲: محلول اولیه آمونیوم مولیبدات تتراهیدرات تهیه شده برای لایه نشانی به روش اسپری پیرولیز.

۳-۳-۲ پارامترهای لایه نشانی

در این پروژه به بررسی عوامل گوناگون بر خواص فیزیکی لایه‌ها پرداخته شد، که عبارتند از:

الف) دمای زیر لایه: ۲۵۰، ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰، ۴۵۰ °C.

ب) غلظت محلول اولیه: ۰/۰۱، ۰/۰۲، ۰/۰۵، ۰/۱ M.

ج) آهنگ لایه نشانی: ۵، ۱۰، ۲۰ mL/min.

د) اثر حجم محلول: ۲۵، ۵۰، ۷۵ mL.

ه) آرایش قلع: نسبت مولی [Sn]/[Mo]: ۰، ۰/۰۵، ۰/۱۰، ۰/۱۵، ۰/۲۵، ۰/۵۰.

لازم به ذکر است که در تمام حالت‌های فوق همواره پارامترهای زیر ثابت در نظر گرفته شده‌اند که عبارتند از:

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

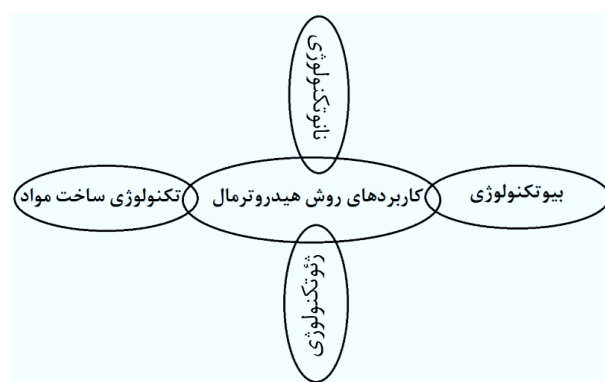
۲. فشار گاز حامل هوای خشک ۲/۵ bar قرار داده شد.

۳. سرعت دوران صفحه داغ برابر با ۲۰ rev/min در نظر گرفته شد.

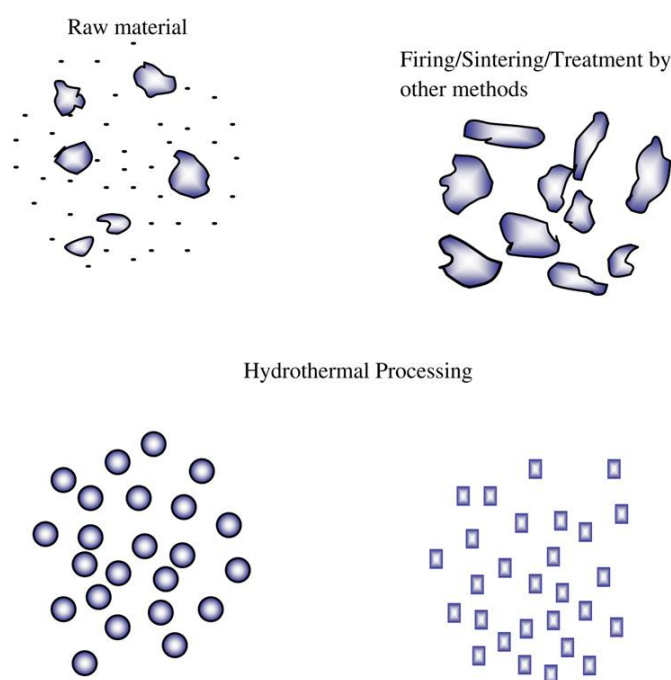
۴-۲ روش هیدروترمال بهبودیافته

هیدروترمال روشی مهم برای تولید نانومواد است، که کاربردهای وسیعی در صنعت از جمله صنایع الکترونیکی، اپتوالکترونیکی، کاتالیزوری، سرامیک‌ها، دستگاه‌های ذخیره‌سازی مغناطیسی اطلاعات، بیوپزشکی و غیره دارد. روش هیدروترمال در اوایل قرن بیستم به دلیل عدم وجود تجهیزات آزمایشگاهی مناسب برای کنترل متغیرهای ترمودینامیکی متوقف شد. اما در قرن اخیر و با ساخت دستگاه اتوکلاو که قابلیت تنظیم فشار و دما را دارد این روش پیشرفت زیادی داشته است. در قرن بیست و یک روش هیدروترمال در صنایع مهم مانند نانوتکنولوژی، بیوتکنولوژی، ژئوتکنولوژی و تکنولوژی ساخت مواد نقش مهمی ایفا می‌کند (شکل ۲-۳) [۱۸]. روش هیدروترمال نه تنها به تهیه نانوترکیب‌ها با یکنواختی بالا و پراکندگی یکسان کمک می‌کند بلکه یک روش سودمند برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها می‌باشد. فرآیند هیدروترمال هر واکنش ناهمگن در حضور محلول آبی یا معدنی تحت شرایط فشار و دمای بحرانی برای تشکیل بلور ماده مدنظر می‌باشد. روش هیدروترمال از دو بخش

تهیه محلول و شرط بحرانی دما تشکیل شده است. فرآیند هیدروترمال برای تهیه مواد دارای تأثیرات مخرب زیست محیطی نمی‌باشد، همچنین برای تولید نانومواد این روش به دلیل کنترل بالای ضریب پخش محلول و قرار دادن محلول در محفظه کاملاً بسته مورد توجه اکثر محققین قرار گرفته است. شکل ۴-۲ تفاوت تشکیل نانومواد با روش هیدروترمال و روش‌های مرسوم دیگر مانند آسیاب‌کاری و غیره را نشان می‌دهد [۱۸ و ۱۹].



شکل ۴-۲: کاربردهای صنعتی مهم روش هیدروترمال در قرن بیست و یک [۱۸].



شکل ۴-۲: تفاوت تشکیل ذرات در روش هیدروترمال و سایر روش‌های مرسوم دیگر [۱۸].

در این تحقیق از روش هیدروترمال بهبود یافته استفاده شده است. در این روش هدف اصلی رشد ترجیحی نانوساختارها بر روی زیرلایه‌ای است که توسط نگهدارنده‌های از جنس تفلون در محلول قرار داده شده است. در این تحقیق زیرلایه‌های مختلف به عنوان لایه بذری و زمان‌های مختلف انجام فرایند هیدروترمال مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۴-۱ تهیه محلول اولیه

برای تهیه محلول اولیه برای روش هیدروترمال از پودر آمونیوم هپتامولیبdat 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 دوبار تقطیر و اسید نیتریک (۶۵٪) به عنوان حلال استفاده می‌شود [۲۰]. سپس محلول تهیه شده به شیشه‌ای سربسته منتقل شده و زیرلایه را توسط نگهدارنده تفلونی داخل آن قرار داده می‌شود و در نهایت شیشه را در کوره با دمای 90°C قرار داده می‌شود. شکل ۲-۵ محلول اولیه و نحوه قرار گرفتن زیرلایه در شیشه را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۵: محلول اولیه و نحوه قرار گرفتن زیرلایه در محلول.

۲-۴-۲ پارامترهای لایه نشانی شده

در این روش پارامترهای گوناگونی جهت رسیدن به یک ساختار مناسب بررسی شد که عبارتند از:

الف) اثر مدت زمان: در این حالت زمان‌های مختلف ۱۲، ۱۸ و ۲۴ ساعت حضور محلول در کوره در دمای 90°C مورد بررسی قرار گرفت.

ب) اثر نوع زیرلایه: در این حالت زیرلایه‌های مختلف از جمله شیشه، لایه اسپری شده با غلظت محلول اولیه ۰/۰۵ و ۰/۱ M و همچنین زیرلایه اسپری شده با حجم محلول اولیه ۲۵، ۵۰ و ۷۵ mL مورد بررسی قرار گرفت.

ج) اثر افزودن پایدارکننده SDS: در این حالت ماده SDS^1 به عنوان پایدار کننده با نسبت ۱ به ۳ نسبت به پودر اولیه به محلول اضافه شد.

۲-۵ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)

در شکل ۲-۶ یک نوع میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) به همراه طرح شماتیکی از آن نشان داده شده است. در میکروسکوپ‌های الکترونی اثر میدانی از اعمال یک میدان الکتریکی قوی برای تولید پرتو الکترون بر اساس پدیده تونل زنی استفاده می‌شود. اعمال میدان الکتریکی قوی بر سطح فلز باعث کاهش سد پتانسیل الکترون شده و احتمال پدیده تونل زنی از سطح فلز افزایش یافته و شار بزرگی از الکترون‌ها ایجاد می‌شود. مقدار بار گسیل شده به بزرگی میدان الکتریکی وابسته است. برای تولید باریکه الکترونی مناسب می‌توان الکترون‌های تولید شده را به کمک میدان‌های مغناطیسی کانونی کرد. در برخورد باریکه الکترونی با سطح نمونه پرتوهای مختلفی گسیل

1 Sodium Dodecyl Sulfate

می‌شود که باعث یونیزه شدن اتم‌های نمونه می‌شود و باعث شکسته شدن پیوند الکترون‌ها و گسیل آن‌ها می‌شود که این الکترون‌ها را الکترون‌های ثانویه می‌گویند. این الکترون‌ها به دلیل انرژی کمی که دارند فقط از چند نانومتری سطح نمونه فرار می‌کنند و حاوی اطلاعات خوب و واضحی از سطح نمونه هستند [۲۱]. به طور معمول سطح نمونه‌هایی که رسانندگی الکتریکی پایینی دارند را با لایه نازکی از Au یا Pt پوشش می‌دهند تا از تجمع الکترون‌ها روی سطح جلوگیری به عمل آمده تصاویر شفاف‌تری از سطح حاصل شود.



شکل ۲-۶: (الف) دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل Hitachi S-41600 مورد استفاده در این پایان نامه ، (ب) تصویر طرح‌وار از اجزای داخلی دستگاه [۲۲].

۲-۶ مطالعه پراش پرتو ایکس (XRD)

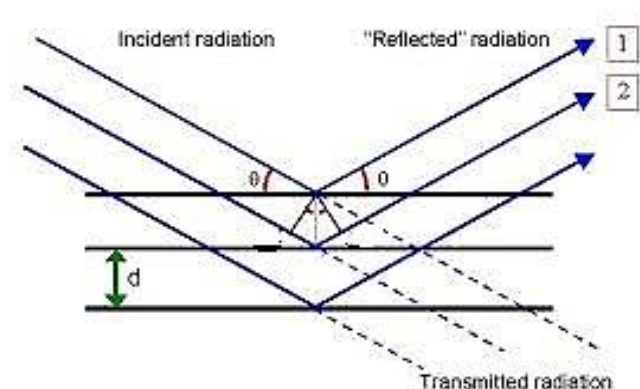
پراش پرتو ایکس روشی بسیار کارآمد برای مطالعه‌ی ساختار بلوری مواد است که اولین بار در سال ۱۹۱۳ به کار گرفته‌شد. در این دستگاه از خواص موجی پرتو ایکس استفاده می‌شود. خواص الکتریکی و اپتیکی لایه‌ها تحت تأثیر طبیعت بلوری لایه‌ها قرار می‌گیرند. شبکه بلوری یک مجموعه از صفحات موازی را تشکیل می‌دهد. هنگامی که امواج پرتو ایکس بر روی شبکه بلوری فرود می‌آید، هر

اتم به عنوان یک منبع پراکننده عمل می‌کند. در صورتی که مسیر متفاوت بین دو موج بازتاب شده از دو صفحه متفاوت مضرب درستی از λ باشد، شدت پرتو بازتابیده در زوایای خاصی بیشینه می‌شود. این شرط به قانون براگ موسوم بوده و توسط رابطه زیر ارائه می‌گردد:

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

که در آن d فاصله بین صفحات موازی متوالی در راستای hkl (شکل ۷-۲)، λ طول موج پرتو ایکس، n مرتبه پراش و θ زاویه براگ است.

در فیزیک لایه‌های نازک از الگو پراش پرتو ایکس اطلاعاتی راجع به ساختار بلوری، جهت ترجیعی، ابعاد بلورک‌ها، فازهای بلوری و همچنین شناسایی مواد مختلف را می‌توان با استفاده از بانک‌های اطلاعاتی موجود نظیر کارت‌های استاندارد^۱ JCPDS به دست آورد. شکل ۸-۲ نمونه‌ای از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل (Uniscence S300) را نشان می‌دهد. لایه‌های مورد نظر در محل مشخص شده قرار می‌گیرند و پرتویی با خط $\text{Cu K}\alpha$ برابر با طول موج $1.54056 \text{ \AA}$ به سطح نمونه فرود می‌آید. از آنجایی که نگهدارنده لایه قابل چرخش است، پرتوی فرودی می‌تواند در محدوده زاویه‌ای ($2\theta = 10^\circ - 70^\circ$) سطح لایه نازک را جاروب کند. متوسط اندازه بلورک‌ها می‌تواند با استفاده از رابطه (۳-۲) موسوم به فرمول دبای شرر محاسبه شود [۲۳]:



شکل ۷-۲: طرح الگووار از صفحات بلوری و صفحات بازتاب شده از صفحات متوالی [۲۴].

1 Joint Committee of Powder Diffraction Society

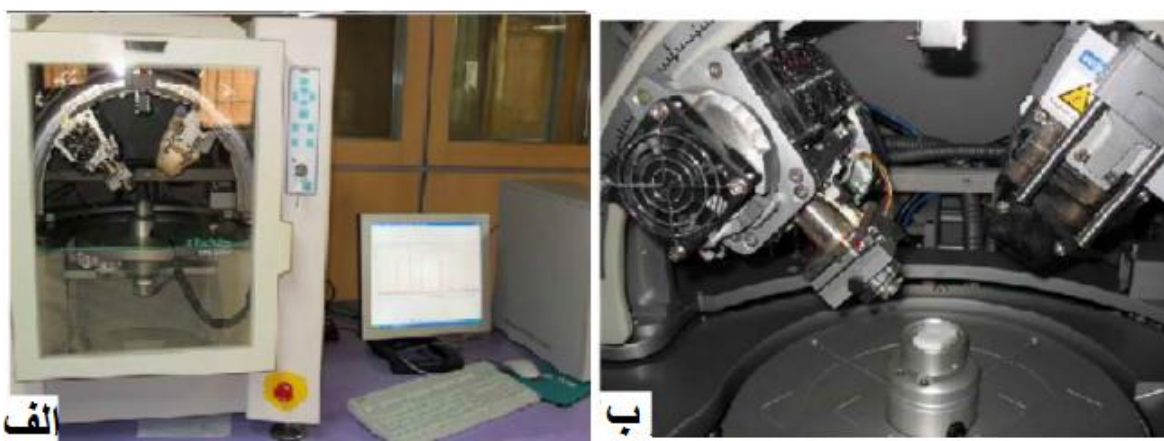
$$D = \frac{S\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3-2)$$

که در آن D اندازه بلورک بر حسب nm، λ طول موج پرتو ایکس بر حسب nm، β بزرگی تمام پهنا در نیم بیشینه بر حسب rad، θ زاویه پراش براگ و S فاکتور ریخت و تقریباً برابر با 0.9 است. همچنین با توجه به داده‌های مربوط به آنالیز ساختاری می‌توان کمیت‌های دیگری مانند کرنش ε و چگالی دررفتگی δ بر حسب $(nm)^{-2}$ را محاسبه کرد. کمیت کرنش (ε) که از بزرگی تمام پهنا در نیم بیشینه قله‌های متعلق به الگوهای پراش نمونه‌ها به دست می‌آید، که با رابطه (۴-۲) بیان می‌شود [۲۵]:

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

همچنین چگالی در رفتگی $\delta (nm)^{-2}$ که به عنوان طول خطوط در رفتگی در واحد حجم بلور تعریف می‌شود از رابطه (۵-۲) به دست می‌آید، که در آن $D(nm)$ اندازه بلورک نمونه می‌باشد [۲۵]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (5-2)$$



شکل ۲-۸: (الف) تصویری از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل (Uniscance S300) موجود در دانشگاه شاهرود که در این پایان نامه از آن استفاده شده است، (ب) محل قرار گرفتن نمونه‌ها.

۷-۲ مشخصه یابی نوری

۱-۷-۲ طیف سنج UV-Vis

دستگاه طیف سنج دستگاهی است که جهت اندازه‌گیری طیف عبوری، جذبی و بازتابی نمونه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. دستگاه طیف سنج که برای مشخصه‌یابی نمونه‌ها در این پایان نامه استفاده شده است در شکل ۹-۲ نشان داده شده است. این دستگاه شامل دو جایگاه است که اولی برای نمونه لایه‌نشانی شده (مرجع) و دیگری زیرلایه به تنهایی (شاهد) می‌باشد. این دستگاه در گستره طول موجی nm ۱۱۰۰-۳۰۰ با گام‌های ۱ نانومتری اندازه‌گیری را انجام می‌دهد. پس از اندازه‌گیری، دستگاه درصد عبور و بازتاب و میزان جذب نمونه مرجع را بر حسب نمونه شاهد نشان می‌دهد. با استفاده از داده‌های مربوط به طیف عبور و بازتاب می‌توان برخی ویژگی‌های ماده از جمله ضریب جذب، ضریب خاموشی، ضریب شکست و گاف نوری نمونه‌ها را به‌دست آورد. همچنین طیف‌های عبوری و بازتابی اطلاعات خوبی در مورد میزان عبور و بازتاب نمونه‌ها در ناحیه‌های مختلف طول موجی را ارائه می‌کنند.

۲-۷-۲ ضریب جذب

هنگامی که پرتو الکترومغناطیسی به جسم برخورد می‌کند، بخشی از پرتو از جسم عبور می‌کند، بخشی بازتاب می‌شود و بقیه به نسبت بزرگی ضریب جذب ماده (α) جذب جسم می‌شود. برای تعیین ضریب جذب لایه‌های نازک از رابطه (۶-۲) می‌توان استفاده کرد [۲۶]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{T} \right] \quad (6-2)$$

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



شکل ۲-۹: (الف) دستگاه طیف سنجی مدل (Shimadzu UV-Vis 1800) موجود در دانشگاه شاهرود که در این پایان نامه از آن استفاده شده است، جایگاه قرار گیری نمونه‌های مرجع و شاهد برای تعیین (ب) درصد عبور (ج) درصد بازتاب.

۳-۷-۲ تعیین انرژی گاف نواری

اگر انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) از انرژی گاف نواری بیشتر یا برابر باشد، فوتون‌ها جذب می‌شوند و الکترون‌ها از نوار ظرفیت به حالت‌های خالی در نوار رسانش برانگیخته می‌شوند، اما اگر انرژی فوتون فرودی کمتر از انرژی گاف نواری باشد، عبور می‌کنند. فرآیند جذب در نیمرساناها به نوع گاف نواری (مستقیم یا غیرمستقیم) ماده بستگی دارد. رابطه ضریب جذب (α) با گاف نواری E_g ماده طبق فرمول (۷-۲) بیان می‌شود.

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^m \quad (7-2)$$

که در این رابطه A عددی ثابت، $m=2$ اگر گاف نواری ماده غیرمستقیم باشد و $m=0.5$ در صورتی که گاف نواری ماده مستقیم باشد. با توجه به معادله فوق می‌توان با رسم منحنی $(\alpha h\nu)^m$ بر حسب $(h\nu)$ و برون‌یابی نمودار در ناحیه خطی و انرژی‌های بالا مقدار گاف نواری برای هر نمونه را به‌دست آورد [۲۷].

۸-۲ ضخامت سنجی نمونه‌ها

برای اندازه‌گیری ضخامت نمونه‌ها از دستگاه اندازه‌گیری سطحی سورترونیک^۱ استفاده شد. برای استفاده از این دستگاه، ابتدا قسمتی از سطح یکی از زیرلایه‌ها توسط شیشه پوشیده می‌شود و سپس برای لایه‌نشانی مورد استفاده قرار می‌گیرد. با برداشتن شیشه بعد از لایه‌نشانی یک پله تیز در سطح مشترک بین قسمت لایه‌نشانی شده و زیرلایه به وجود می‌آید. با قرار دادن پروب دستگاه بر روی زیرلایه، پروب شروع به حرکت کرده و در پله تیز اختلاف ارتفاع را اندازه‌گیری می‌کند. داده‌های حاصل با نرم افزار دستگاه تحلیل می‌شود و با توجه به آن می‌توان ضخامت نمونه‌ها را با دقت ۲۰ nm به دست آورد. شکل ۱۰-۲ دستگاه اندازه‌گیری سطحی سورترونیک در دانشگاه صنعتی شاهرود را نشان می‌دهد.



شکل ۱۰-۲: دستگاه اندازه‌گیری ضخامت سطحی لایه‌ها.

¹ Sorteronic

۹-۲ جمع بندی

در این فصل روش‌های اسپری پایرولیز و هیدروترمال مورد مطالعه قرار گرفت. در ابتدا مقدمه‌ای بر روش‌های لایه نشانی اسپری و هیدروترمال بیان شد و سپس روش تهیه محلول اولیه و کمیت‌های متغیر در این روش‌ها مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت نیز مروری بر برخی روش‌های مشخصه‌یابی و دستگاه‌های مورد استفاده در این پایان نامه انجام شد. در این فصل توضیح مختصری درباره الگوی پراش پرتو X، تصاویر FESEM و مشخصه‌یابی نوری نمونه‌ها و نحوه به‌دست آوردن برخی کمیت‌های مهم از جمله اندازه بلورک و گاف نواری داده شده است.

فصل سوم:

نتایج کارهای انجام شده و بحث در مورد

رشد لایه‌های نازک اکسید مولیبدن

۱-۳ مقدمه

در این فصل به کارهای تجربی انجام شده در ارتباط با این پایان نامه پرداخته می‌شود. تعیین مشخصات ساختاری، اپتیکی و ریخت شناسی سطح لایه‌های نازک از اهمیت زیادی برخوردار است. در این فصل به بررسی و تفسیر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید مولیبدن تهیه شده با روش‌های اسپری پایرولیز و هیدروترمال با پارامترهای مختلف پرداخته شده است.

۲-۳ اثر پارامترهای مختلف در رشد لایه‌های نازک MoO_3 به روش اسپری

پایرولیز

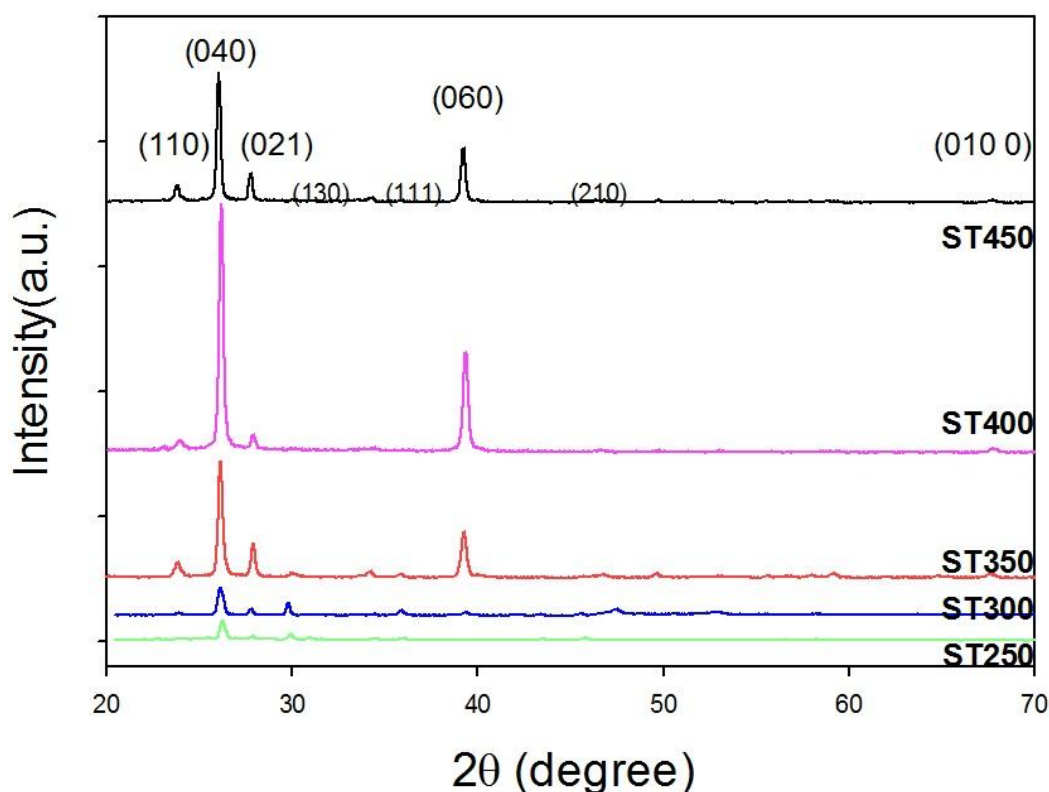
۱-۲-۳ بررسی اثر دمای زیرلایه بر روی خواص فیزیکی MoO_3

در این بخش به مطالعه خواص فیزیکی شامل ریخت شناسی سطح با استفاده از تصاویر FESEM، خواص ساختاری نمونه‌ها با استفاده از الگوی پراش پرتو X و بررسی خواص نوری نمونه‌ها با استفاده از طیف‌های عبوری و بازتاب پرداخته شده است. نمونه‌های اکسید مولیبدن از محلول اولیه آمونیوم هپتامولیبدات تتراهیدرات بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای با دماهای متفاوت اسپری گردید، تهیه شدند. نمونه‌های تهیه شده در دماهای زیرلایه ۲۵۰، ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰ °C را به ترتیب با نام‌های ST_{250} ، ST_{300} ، ST_{350} ، ST_{400} و ST_{450} نام گذاری شده‌اند.

۱-۱-۲-۳ بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها

شکل ۱-۳ الگوی پراش پرتو X (XRD) نمونه‌های مختلف را نشان می‌دهد. نتایج به‌دست آمده از این شکل نشان می‌دهد تمام نمونه‌ها در فاز ترمودینامیکی $\alpha\text{-MoO}_3$ و در ساختار بلوری راست

گوشه رشد یافته‌اند، که دارای ابعاد شبکه $a=3/962 \text{ \AA}$ ، $b=13/898 \text{ \AA}$ و $c=3/697 \text{ \AA}$ است (JCPDS Card No.005-0508) که در کارهای دیگران نیز گزارش شده است [۵، ۹ و ۱۰]. رشد نمونه‌ها در راستاهای ترجیحی (۰۴۰)، (۰۶۰) و (۰۱۰۰) تشکیل یک ساختار لایه‌ای برای نمونه‌ها را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود با افزایش دمای زیرلایه شدت نسبی قله‌های ترجیحی افزایش یافته است. با توجه به رابطه دبای شرر (۳-۲) و رابطه‌های (۴-۲) و (۵-۲) می‌توان به ترتیب اندازه بلورک، کرنش و چگالی دررفتگی نمونه‌ها را در راستای ترجیحی (۰۴۰) محاسبه کرد. نتایج در جدول ۱-۳ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود مقادیر اندازه بلورک از حدود ۶۸ nm برای نمونه ST۲۵۰ به ۷۸ nm برای نمونه ST۴۵۰ رسیده است. همچنین با توجه به نتایج مربوط به کرنش و چگالی دررفتگی مشاهده می‌شود با افزایش دمای زیرلایه مقادیر کرنش و چگالی دررفتگی بلوری کاهش یافته است که نشان دهنده بهبود ساختار بلوری با افزایش دمای زیرلایه می‌باشد.



شکل ۱-۳: الگوی پراش پرتو X برای نمونه‌ها با دماهای زیرلایه ۲۵۰، ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰ °C

جدول ۳-۱: اندازه بلورک، کرنش، چگالی در رفتگی به دست آمده برای نمونه‌ها با دمای زیرلایه ۲۵۰، ۳۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰ °C.

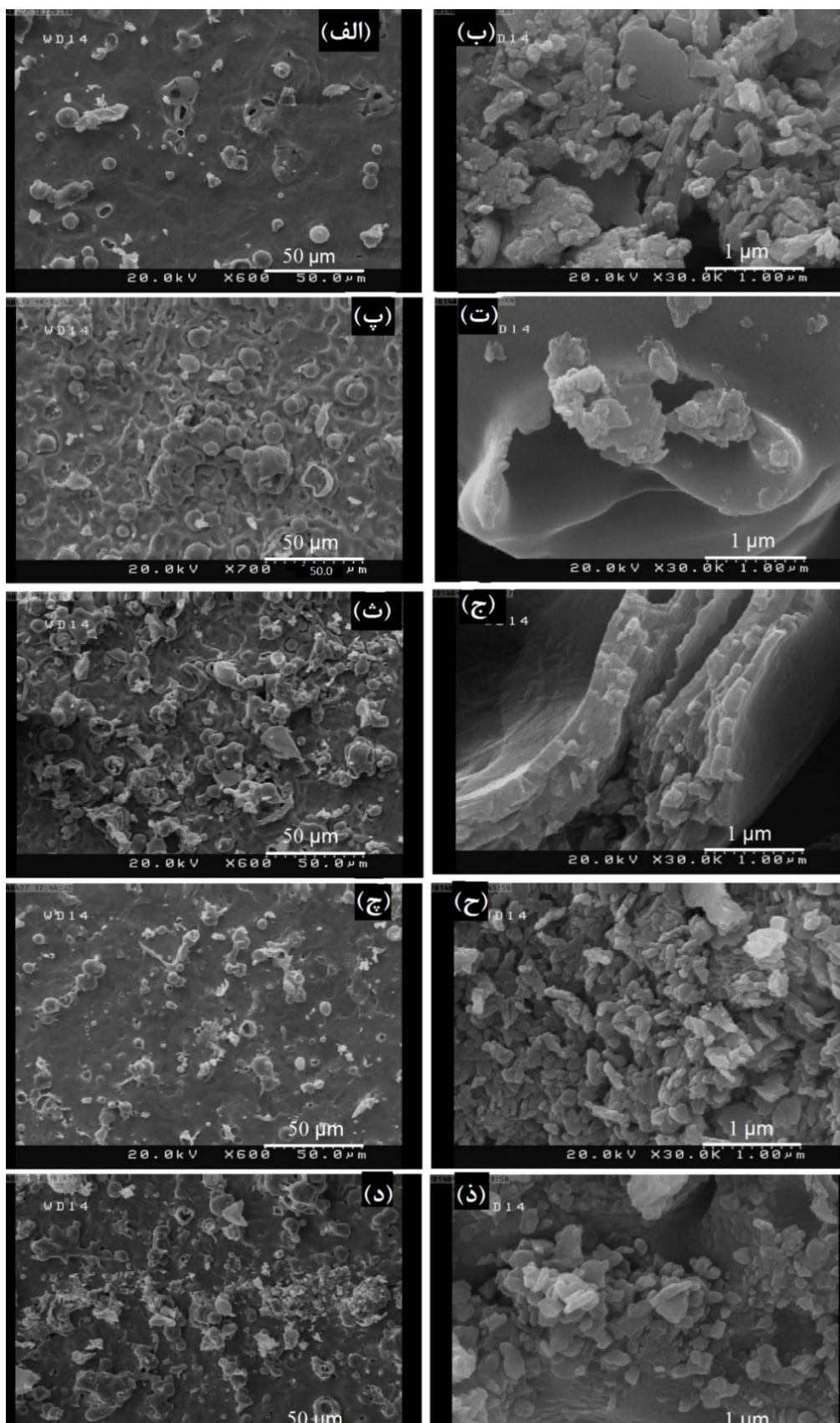
نمونه‌ها	2θ (degree)	FWHM (rad)(10^{-3})	D(nm)	$\varepsilon (10^{-4})$	$\delta (10^{-4})$ (nm) ⁻²
ST۲۵۰	۲۵/۷۹	۲/۰۸	۶۸/۱۰	۵/۰۸	۲/۱۵
ST۳۰۰	۲۵/۷۴	۲/۰۰	۷۰/۱۰	۴/۸۸	۱/۹۸
ST۳۵۰	۲۶/۶۳	۲/۰۱	۷۳/۸۳	۴/۸۹	۱/۹۹
ST۴۰۰	۲۶/۱۸	۱/۹۲	۷۳/۹۱	۴/۶۸	۱/۸۳
ST۴۵۰	۲۶/۰۴	۱/۸۰	۷۸/۸۸	۴/۳۹	۱/۶۰

۳-۱-۲-۳ بررسی ریخت شناسی سطح نمونه‌ها

به منظور مطالعه ریخت شناسی سطح نمونه‌ها از تصاویر FESEM استفاده گردید. شکل ۳-۲ تصاویر به دست آمده از نمونه‌های مختلف را در دو مقیاس ۱ و ۵۰ μm نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که ساختار سطح نمونه‌ها از توزیع تقریباً یکنواختی از کره‌هایی با قطر ۲ μm رشد پیدا می‌کند و دارای تخلخل‌هایی در حد میکرو می‌باشد. رشد چنین ساختارهایی در کارهای دیگران نیز گزارش شده است [۱۰ و ۲۸]. با افزایش دمای زیرلایه این کره‌ها شروع به فروپاشی می‌کنند. همانطور که در تصویر با مقیاس کمتر دیده می‌شود خود کره‌ها به صورت لایه لایه بوده و قطر هر کدام از پوسته‌ها در حدود ۶۰-۳۰ nm می‌باشد. افزایش بیشتر دما تا ۴۵۰ °C از هم پاشیده شدن بیشتر میکرو کره‌ها و تشکیل نانوذراتی به شکل پودر در ابعاد روی سطح را به نمایش می‌کشد. همچنین در تصاویر با مقیاس ۱ μm ذرات راست گوشه را می‌توان دید.

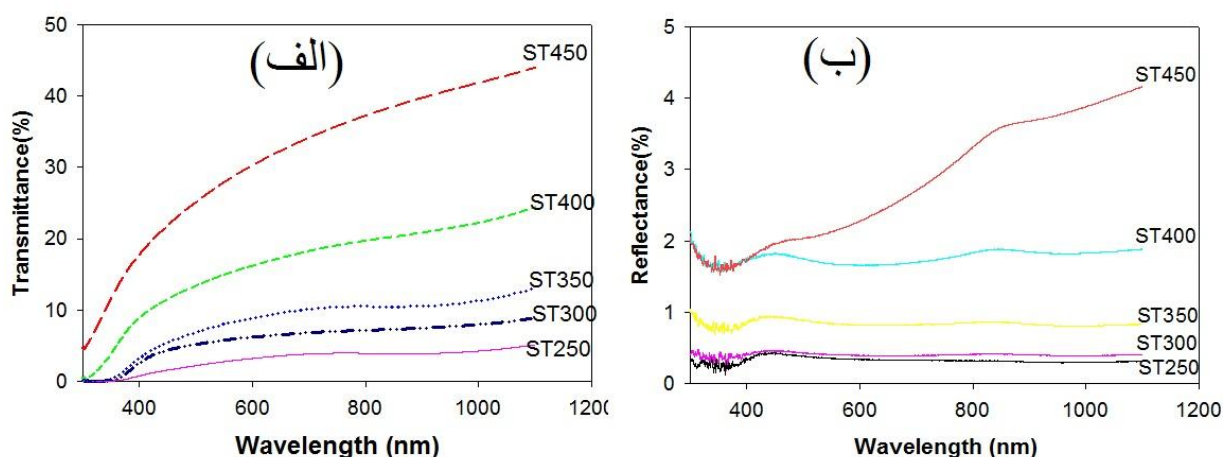
۳-۱-۲-۳ بررسی خواص نوری نمونه‌ها

طیف‌های عبوری و بازتابی نمونه‌ها حاصل از طیف سنج نوری در بازه طول موج ۱۱۰۰ nm-۳۰۰ در شکل ۳-۳ نشان داده شده است. نتایج به دست آمده بیانگر این است که با افزایش دمای زیرلایه نمونه‌ها شفاف‌تر شده اند.



شکل ۳-۲: تصاویر FESEM با مقیاس‌های به ترتیب ۵۰ μm و ۱ μm نمونه‌های (الف) و (ب) ST۲۵۰، (پ) و (ت) ST۳۰۰، (ث) و (ج) ST۳۵۰، (چ) و (ح) ST۴۰۰ و (د) و (ذ) ST۴۵۰.

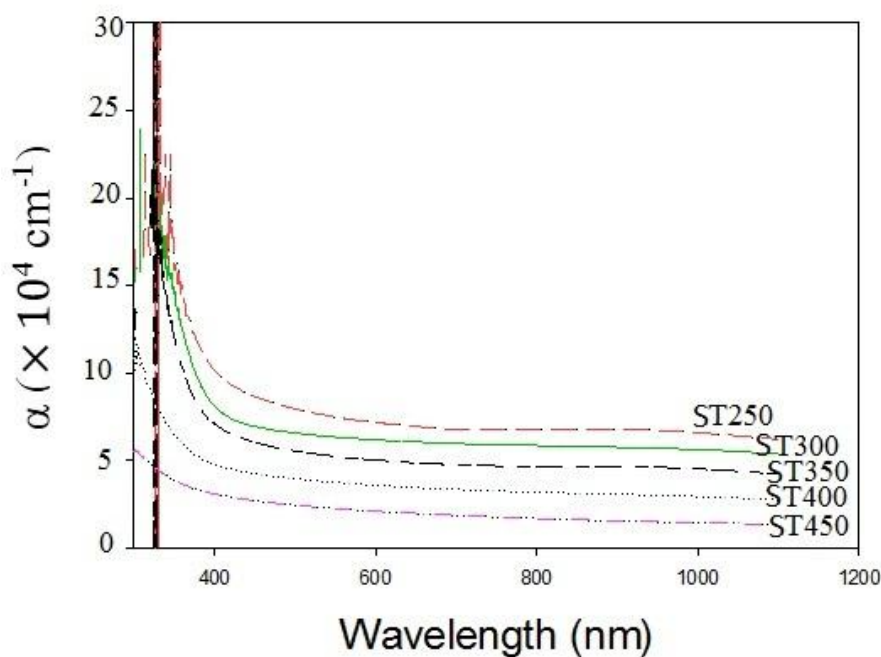
درصد عبور نور در طول موج ۵۵۰ nm (میانه ناحیه مرئی) از ۲/۷ درصد در نمونه ST۲۵۰ به ۲۷/۸ درصد در نمونه ST۴۵۰ افزایش یافته است. درصد عبور به ترتیب در نمونه‌های ST۳۰۰، ST۳۵۰ و ST۴۰۰ برابر ۵/۷۵، ۸/۰، ۱۴/۹ است. همچنین درصد بازتاب نور در این طول موج برای نمونه‌های ST۲۵۰، ST۳۰۰، ST۳۵۰، ST۴۰۰ و ST۴۵۰ به ترتیب در حدود ۰/۳۶، ۰/۴۰، ۰/۸۳، ۱/۶۷ و ۲/۱۲ به دست آمد. افزایش شفافیت نمونه‌ها ناشی از بهبود کیفیت ساختار بلوری است. ضخامت نمونه‌ها با استفاده از دستگاه زبری سنج به دست آمد. ضخامت تمام نمونه‌ها در بازه ۴۵۰ تا ۵۵۰ nm محاسبه شد. با داشتن مقادیر ضخامت و با استفاده از رابطه (۲-۶) می‌توان ضریب جذب نمونه‌ها را بر حسب طول موج در بازه ۱۱۰۰-۳۰۰ nm به دست آورد (شکل ۳-۴). نتایج نشان می‌دهد که نمونه‌ها از جذب بالایی در ناحیه فرابنفش برخوردارند و با افزایش دمای زیرلایه این میزان کاهش می‌یابد.



شکل ۳-۳: (الف) طیف عبوری و (ب) بازتابی نمونه‌های اکسید مولیبدن با دمای زیرلایه ۲۵۰، ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰ °C.

برای تعیین گاف نواری نمونه‌ها بر اساس رابطه (۲-۷)، و با رسم منحنی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و برون‌یابی نمودار در ناحیه خطی و تقاطع آن با محور افقی، مقدار گاف نواری برای هر نمونه به دست می‌آید. شکل ۳-۵ نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه‌های مختلف را نشان می‌دهد. با

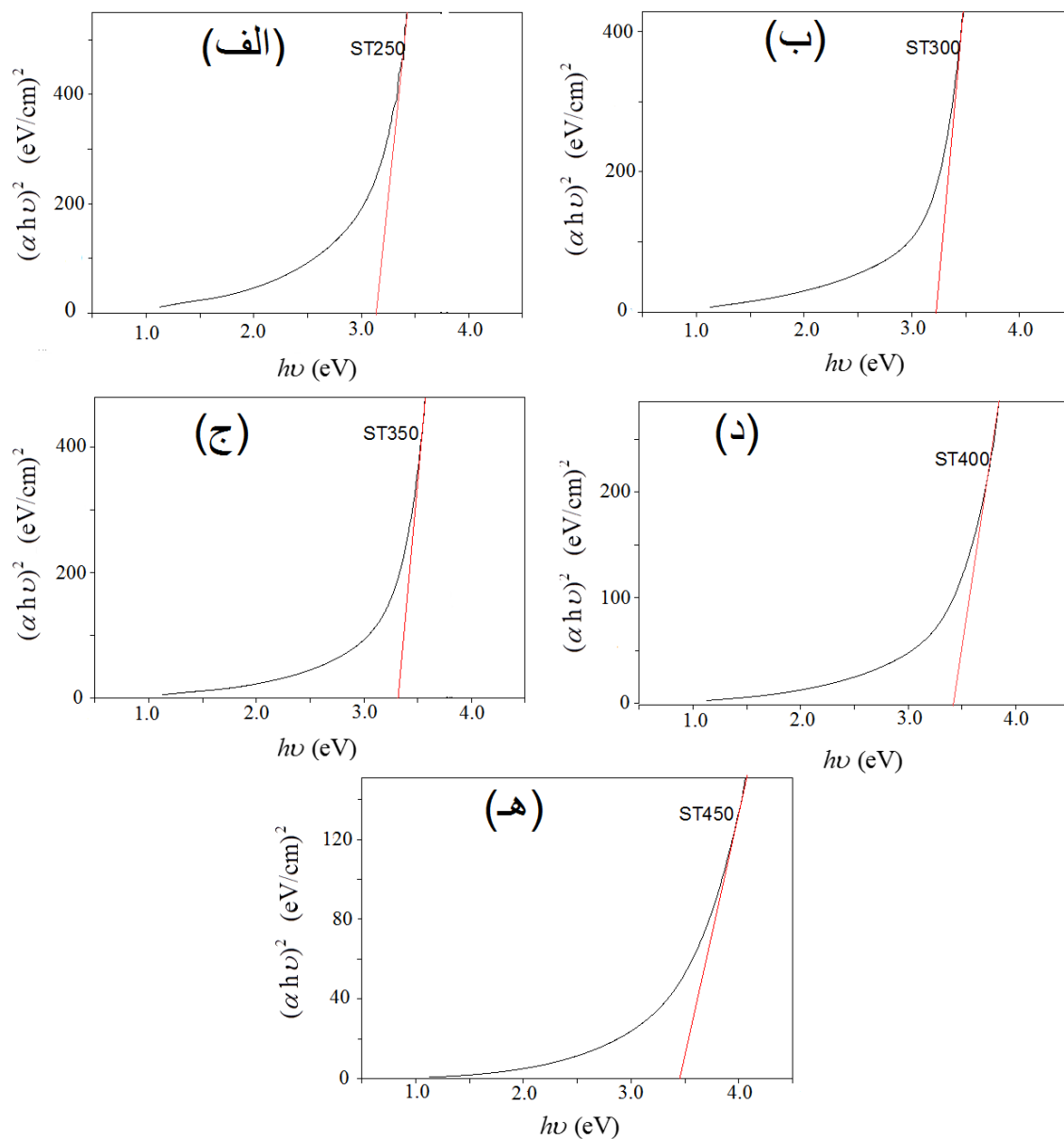
توجه به شکل ملاحظه می‌شود با افزایش دمای زیرلایه مقدار گاف نواری نمونه‌ها افزایش یافته است. گاف نواری برای نمونه‌های ST250، ST300، ST350، ST400 و ST450 به ترتیب ۲/۹۳، ۳/۰۹، ۳/۱۴، ۳/۳۴ و ۳/۴۵ eV به دست آمد. که این افزایش می‌تواند به دلیل شفافیت قابل توجه نمونه‌ها و پرشدگی جزئی تهی جاهای اکسیژن باشد [۲۷].



شکل ۳-۴: نمودار ضریب جذب نوری بر حسب طول موج برای نمونه‌ها با دمای زیرلایه ۲۵۰، ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰ °C.

۲-۲-۳ بررسی اثر غلظت محلول اولیه بر روی خواص فیزیکی MoO_3

برای بررسی اثر غلظت محلول اولیه، محلول آمونیوم مولیبدات تتراهیدرات با غلظت‌های ۰/۰۱، ۰/۰۲، ۰/۰۵ و ۰/۱ M در دمای زیرلایه ۴۵۰ °C بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای لایه‌نشانی شد. نمونه‌ها به ترتیب SM1، SM2، SM3 و SM4 نام‌گذاری شدند.

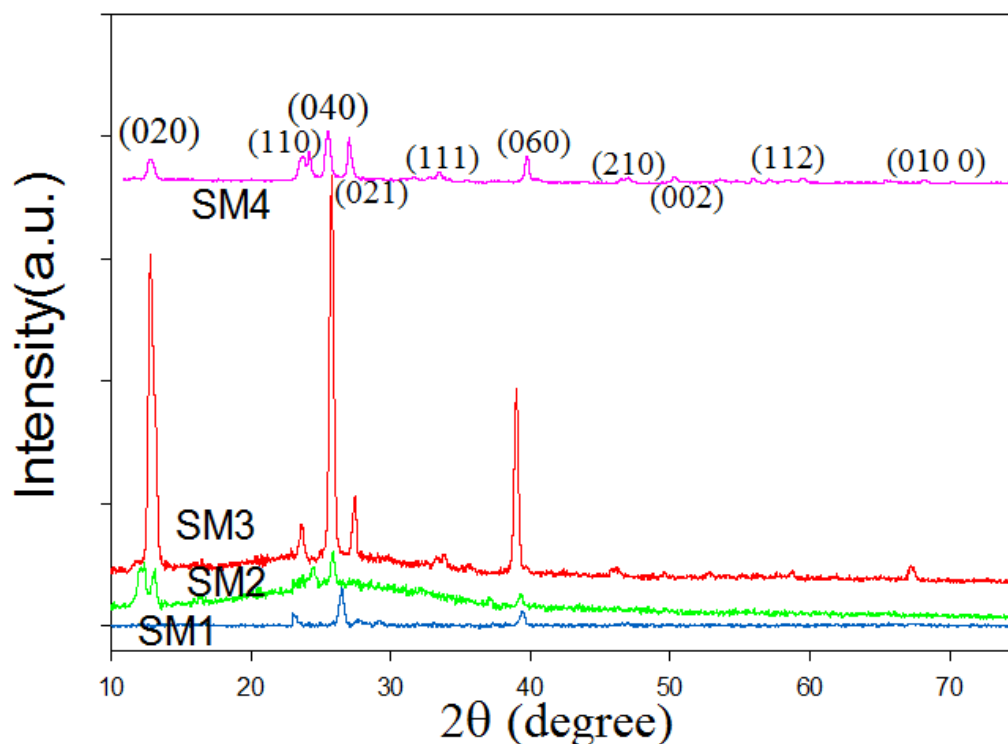


شکل ۳-۵: نمودار تغییرات گاف نواری برای نمونه‌های (الف) ST۲۵۰، (ب) ST۳۰۰، (ج) ST۳۵۰، (د) ST۴۰۰ و (هـ) ST۴۵۰.

۱-۲-۲-۳ بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها

الگوهای پراش پرتو X (XRD) لایه‌های نازک اکسید مولیبدن برای نمونه‌ها با غلظت‌های متفاوت در شکل ۳-۶ نشان داده شده است. قله‌های بازتاب قوی ساختار بلوری راست گوشه و فاز α - MoO_3 را نشان می‌دهند که دارای ابعاد شبکه $a=3/962 \text{ \AA}$ ، $b=13/898 \text{ \AA}$ و $c=3/697 \text{ \AA}$ است.

(JCPDS Card No. 005-0508). ملاحظه می‌شود نمونه SM^۳ با غلظت ۰/۰۵ M دارای شدت بیشتری است و همچنین قله‌های مربوط صفحات {۰k۰} و ۶ و ۴، ۲=k با افزایش غلظت تا ۰/۰۵ M شدت بیشتری دارد که می‌تواند نشان‌دهنده تشکیل ساختار لایه‌ای برای این نمونه باشد [۱۰ و ۹]. همچنین با توجه به رابطه‌های (۲-۳)، (۲-۴) و (۲-۵) می‌توان به ترتیب اندازه بلورک، کرنش و چگالی دررفتگی نمونه‌ها را در راستای ترجیحی (۰۴۰) محاسبه کرد. نتایج به‌دست آمده در جدول ۳-۲ نشان داده شده است، ملاحظه می‌شود با افزایش غلظت اندازه بلورک در راستای صفحه (۰۴۰) افزایش در حدود ۱۰ nm داشته است. افزایش اندازه بلورک می‌تواند به دلیل افزایش غلظت محلول اولیه، باعث انباشت مقدار ماده بیشتری روی زیرلایه شیشه‌ای برای تشکیل لایه نازک شود، بنابراین نیروی الکترواستاتیکی بین ذرات محلول افزایش می‌یابد در نتیجه ذرات بیشتری در کنار هم قرار می‌گیرند و بلورک‌ها بزرگتر می‌شوند [۱۰ و ۲۹].



شکل ۳-۶: الگوی پراش پرتو X برای نمونه‌ها با غلظت‌های ۰/۰۱، ۰/۰۲، ۰/۰۵ و ۰/۱ M.

جدول ۲-۳: اندازه بلورک، کرنش و چگالی در رفتگی به دست آمده برای نمونه‌ها با غلظت‌های ۰/۰۱، ۰/۰۲،

۰/۰۵ M و ۰/۱.

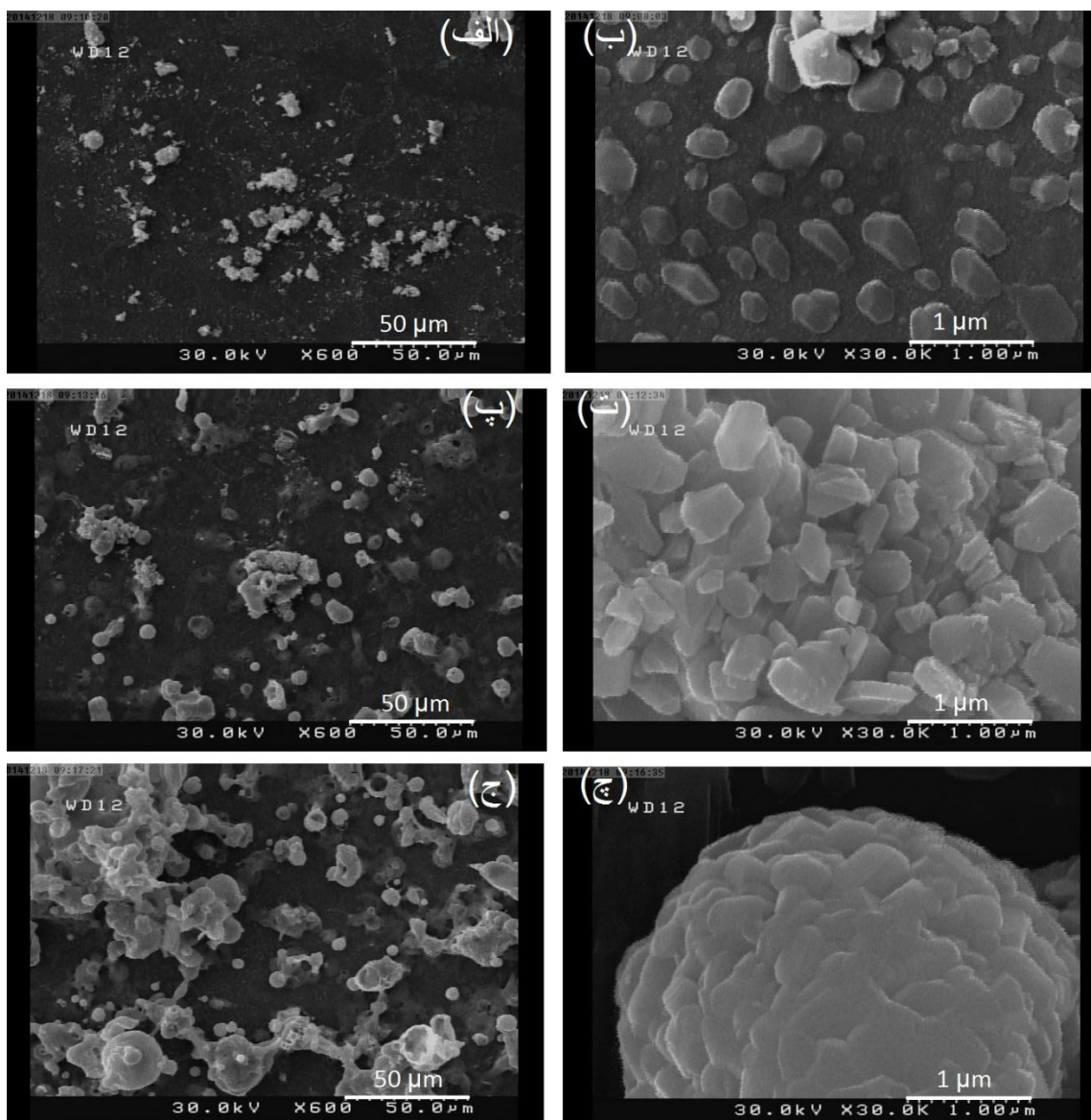
نمونه‌ها	2θ (degree)	FWHM (rad)(10^{-3})	D(nm)	$\varepsilon (10^{-4})$	$\delta (10^{-4})$ (nm) ⁻²
SM۱	۲۵/۸۳	۲/۶۴	۵۳/۶۸	۶/۴۵	۳/۴۷
SM۲	۲۵/۶۵	۲/۶۱	۵۴/۴۱	۶/۳۷	۳/۳۷
SM۳	۲۵/۷۰	۲/۵۴	۵۸/۷۹	۵/۸۹	۲/۸۹
SM۴	۲۵/۹۲	۲/۲۷	۶۲/۶۳	۵/۵۳	۲/۵۴

۲-۲-۲-۳ بررسی ریخت شناسی سطح نمونه‌ها

شکل ۷-۳ تصاویر FESEM به دست آمده از نمونه‌های SM۱، SM۳ و SM۴ را در مقیاس‌های ۱ و ۵۰ μm نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که ساختار سطح نمونه‌ها با توزیع تقریباً یکنواختی از کره‌هایی با قطر ۲ μm رشد پیدا می‌کند [۲۸ و ۱۰]. در تصاویر با مقیاس پایین دیده می‌شود که کره‌ها از ذراتی راست گوشه با ابعادی در حدود ۵۰-۷۰ nm می‌باشد. با افزایش بیشتر غلظت نمونه‌ها میکرو کره‌های بیشتری در سطح نمونه شکل گرفته است. در نمونه SM۱ به دلیل غلظت کم هنوز ساختار لایه‌ای به خوبی تشکیل نشده و همچنین با افزایش غلظت محلول اولیه تا ۰/۱ M در نمونه SM۴ مشاهده می‌شود که تجمع ذرات روی سطح افزایش پیدا می‌کند.

۳-۲-۲-۳ بررسی خواص نوری نمونه‌ها

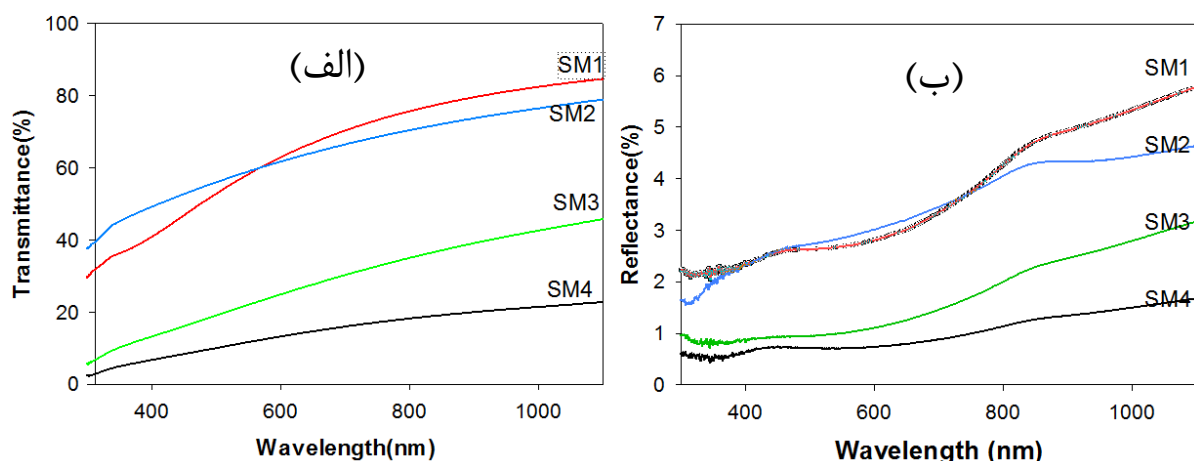
ضخامت نمونه‌ها با استفاده از دستگاه زبری سنج و با ایجاد پله در هنگام اسپری اندازه‌گیری شد. ضخامت برای نمونه‌های SM۱ تا SM۴ به ترتیب ۱۴۰، ۱۶۰، ۴۱۰، ۷۲۰ nm به دست آمد. شکل ۸-۳ طیف عبوری و بازتاب نمونه‌ها را در بازه ۱۱۰۰-۳۰۰ nm نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که میزان شفافیت و درصد عبور نمونه‌ها با افزایش غلظت کاهش می‌یابد که می‌تواند به خاطر افزایش ضخامت و پودری شدن سطح نمونه‌ها باشد.



شکل ۳-۷: تصاویر FESEM با مقیاس‌های به ترتیب $50\ \mu\text{m}$ و $1\ \mu\text{m}$ نمونه‌های (الف) و (ب) SM۱، (پ) و (ت) SM۳، (ج) و (چ) SM۴.

برای نمونه‌های SM۱ تا SM۴ درصد عبور نور در طول موج $550\ \text{nm}$ به ترتیب برابر با $58/17$ ، $58/92$ ، $21/95$ و $11/59$ و درصد بازتاب نیز به ترتیب برابر با $2/67$ ، $2/84$ ، $0/99$ و $0/70$ است. نمودار ضریب جذب نمونه‌ها با توجه به رابطه (۲-۶) به دست می‌آید. شکل ۳-۹ نمودار تغییرات ضریب جذب نمونه‌ها بر حسب طول موج را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود به طور کلی با افزایش غلظت میزان ضریب جذب در بازه طول موجی مرئی کاهش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهد که نمونه‌ها از جذب

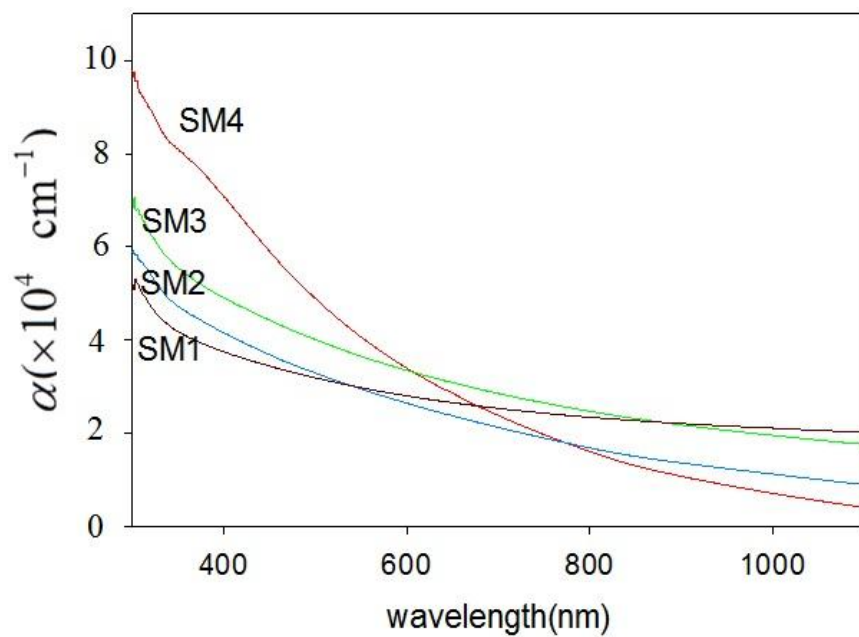
بالایی در ناحیه فرابنفش برخوردارند و با افزایش درصد غلظت محلول اولیه این میزان افزایش می‌یابد. شکل ۳-۱۰ نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه‌های مختلف را نشان می‌دهد. شکل ۳-۱۰ (الف) تا (د) به ترتیب گاف نواری نمونه‌های SM۱، SM۲، SM۳ و SM۴ را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ملاحظه می‌شود با افزایش غلظت از ۰/۰۱ M تا ۰/۱ M گاف نواری نمونه‌ها از ۳/۲۰ eV تا ۳/۰۴ eV کاهش می‌یابد. همچنین گاف نواری دو نمونه SM۲ و SM۳ به ترتیب ۳/۱۷ eV و ۳/۱۰ eV می‌باشد. ملاحظه می‌شود با افزایش غلظت محلول اولیه مقدار گاف نواری نمونه‌ها کاهش می‌یابد که این کاهش را می‌توان به افزایش ضخامت نمونه‌ها و افزایش اندازه بلورک نمونه‌ها نسبت داد [۲۹۱۰].



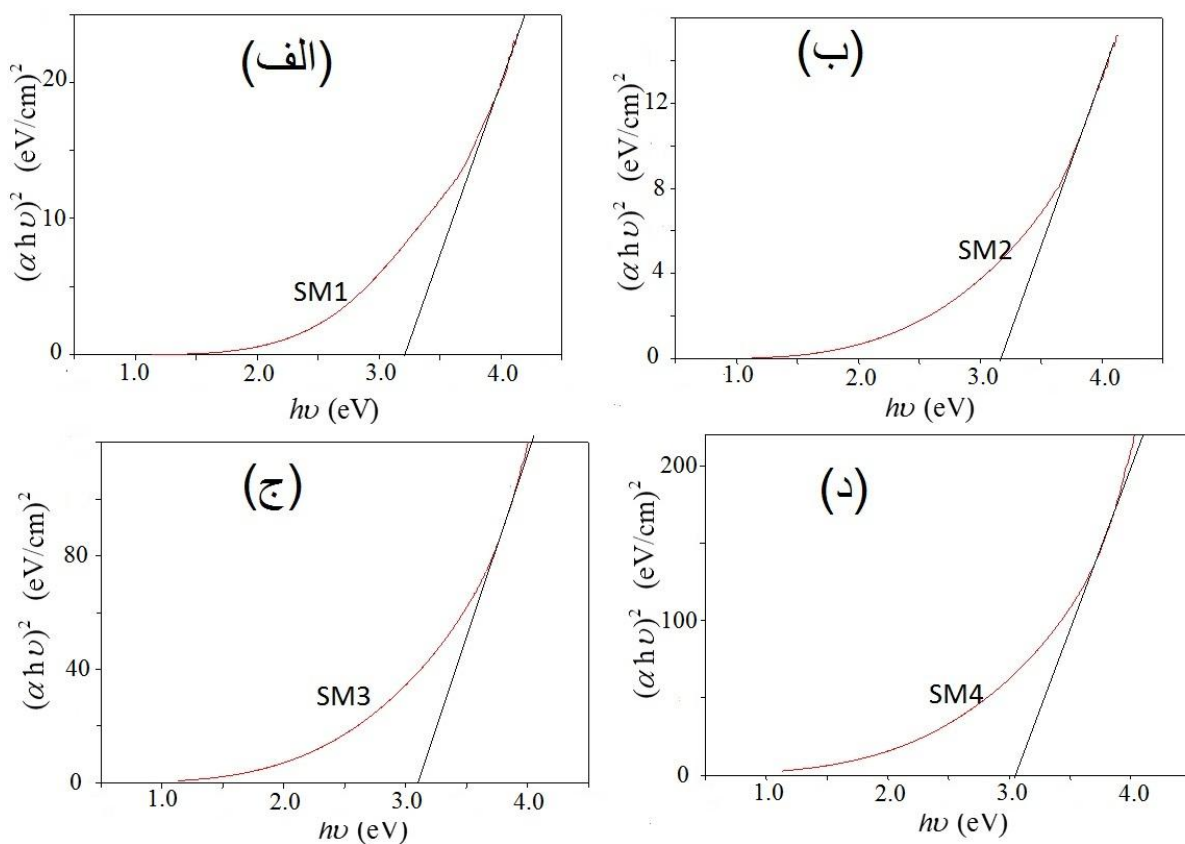
شکل ۳-۸: (الف) طیف عبوری و (ب) بازتابی نمونه‌های اکسید مولیبدن با غلظت‌های ۰/۰۱، ۰/۰۲، ۰/۰۵ و ۰/۱ M.

۳-۲-۳ بررسی اثر آهنگ لایه نشانی بر روی خواص فیزیکی MoO₃

برای بررسی اثر آهنگ لایه نشانی، محلول آمونیوم مولیبدات تتراهدرات با غلظت ۰/۰۵ مولار در دمای زیرلایه ۴۵۰ °C و با آهنگ‌های ۵، ۱۰، ۲۰ mL/min بر روی زیرلایه‌های شیشه لایه‌نشانی شد. نمونه‌ها به ترتیب SR۵، SR۱۰ و SR۲۰ نام‌گذاری شدند.



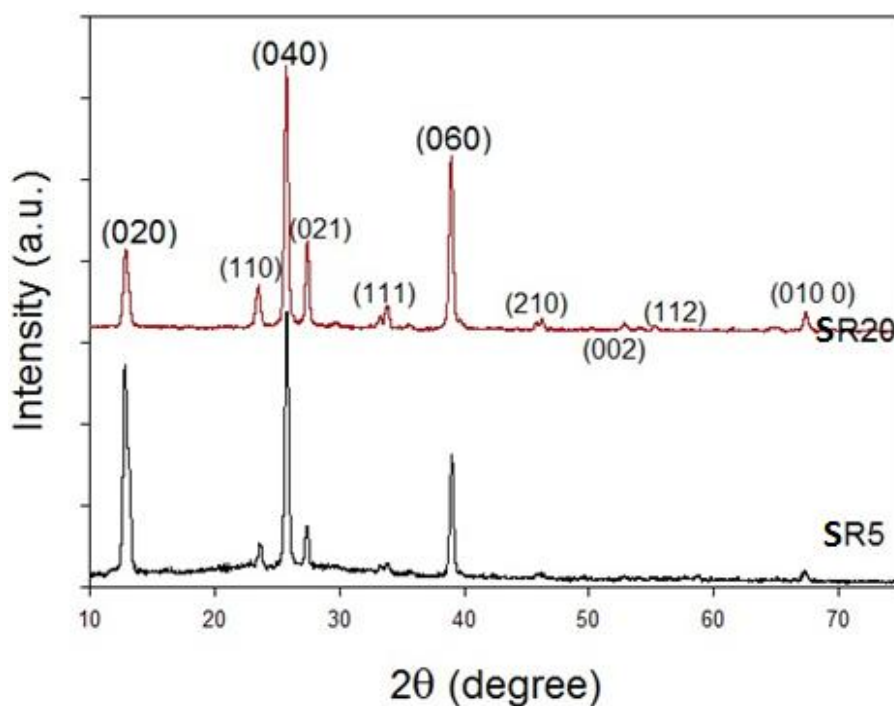
شکل ۳-۹: نمودار ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه‌ها با غلظت‌های ۰/۰۵، ۰/۰۲، ۰/۰۱ و ۰/۱ M.



شکل ۳-۱۰: نمودار تغییرات گاف نوری برای نمونه‌های (الف) SM۱، (ب) SM۲، (ج) SM۳ و (د) SM۴.

۱-۳-۲-۳ بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها

الگوهای پراش پرتو X (XRD) لایه‌های نازک اکسید مولیبدن لایه نشانی شده به روش اسپری پایرولیز با آهنگ‌های لایه نشانی ۵ و ۲۰ mL/min در شکل ۱۱-۳ نشان داده شده است. قله‌های بازتاب نشان دهنده ساختار بلوری راست گوشه و فاز $\alpha\text{-MoO}_3$ است که دارای ابعاد شبکه $a=3/962$ Å، $b=13/898$ Å و $c=3/697$ Å است (JCPDS Card No. 005-0508). ملاحظه می‌شود قله‌های مربوط صفحات $\{0k0\}$ و $k=2, 4, 6$ دارای شدت بیشتری است که می‌تواند نشان‌دهنده تشکیل ساختار لایه‌ای برای این نمونه باشد [۹ و ۱۰]. همچنین با توجه به رابطه دبای شرر (۲-۳) و رابطه‌های (۲-۴) و (۲-۵) می‌توان به ترتیب اندازه بلورک، کرنش و چگالی دررفتگی نمونه‌ها را در راستای ترجیحی (۰۴۰) محاسبه کرد. نتایج به‌دست آمده در جدول ۳-۳ نشان داده شده است، ملاحظه می‌شود با افزایش آهنگ لایه نشانی از ۵ تا ۲۰ mL/min اندازه بلورک در راستای صفحه (۰۴۰) افزایش اندکی داشته است.



شکل ۱۱-۳: الگوی پراش پرتو X برای نمونه‌ها با آهنگ لایه‌نشانی ۵ و ۲۰ mL/min.

جدول ۳-۳: اندازه بلورک، کرنش، چگالی در رفتگی به دست آمده برای نمونه‌ها با آهنگ لایه نشانی ۵ و

۲۰ mL/min.

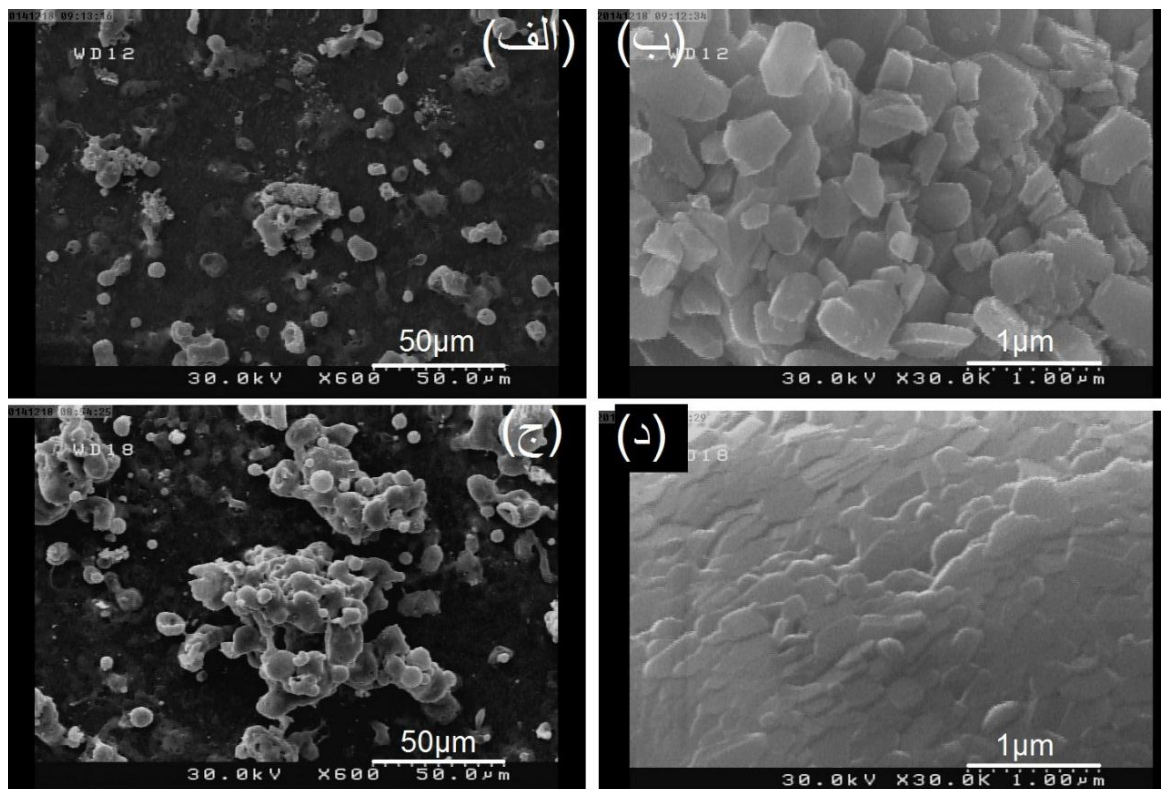
نمونه‌ها	2θ (degree)	FWHM (rad)(10 ⁻³)	D(nm)	ε (10 ⁻⁴)	δ (10 ⁻⁴) (nm) ⁻²
SR۵	۲۵/۷۰	۲/۴۱	۵۸/۷۹	۵/۸۹	۲/۸۹
SR۲۰	۲۵/۸۱	۲/۳۶	۶۰/۲۱	۵/۷۵	۲/۷۵

۲-۳-۲-۳ بررسی ریخت شناسی سطح نمونه‌ها

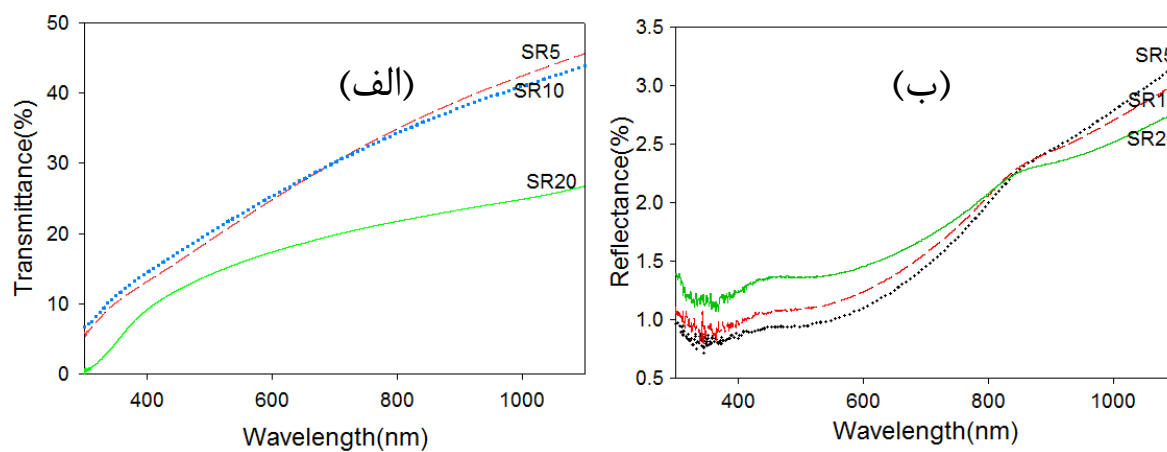
ریخت شناسی سطح نمونه‌ها با استفاده از تصاویر FESEM مورد مطالعه قرار می‌گیرد. شکل ۱۲-۳ تصاویر به دست آمده از نمونه‌های SR۵ و SR۲۰ را در مقیاس‌های ۱ و ۵۰ μm نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که ساختار سطح نمونه‌ها با توزیع تقریباً یکنواختی از میکرو کره‌ها رشد پیدا می‌کند. خود کره‌ها به صورت لایه لایه بوده و قطر هر کدام از پوسته‌ها در حدود ۵۰-۷۰ nm می‌باشد [۹ و ۱۰]. همانطور که در تصاویر دیده می‌شود در نمونه SR۵ توزیع یکنواخت‌تر می‌باشد که می‌تواند به دلیل فرصت کافی رشد برای این نمونه نسبت به دیگر نمونه باشد، با افزایش آهنگ لایه نشانی میکرو کره‌های بیشتری به صورت غیر یکنواخت‌تر در سطح نمونه شکل گرفته است که ناشی از نبود زمان کافی برای لایه نشانی می‌باشد. در تصاویر در مقیاس ۱ μm نیز ذرات راست گوشه مشاهده می‌شود.

۳-۳-۲-۳ بررسی خواص نوری نمونه‌ها

شکل ۱۳-۳ طیف عبوری و بازتاب نمونه‌ها را در بازه ۱۱۰۰-۳۰۰ nm نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که میزان شفافیت و درصد عبور نمونه‌ها با افزایش آهنگ لایه نشانی از نمونه ۵ تا ۲۰ mL/min ۱۰ تغییر چندانی نداشته ولی با افزایش آهنگ لایه نشانی تا ۲۰ mL/min کاهش می‌یابد. برای نمونه‌های SR۵ تا SR۲۰ درصد عبور نور در طول موج ۵۵۰ nm به ترتیب برابر با ۲۱/۹۵، ۲۲/۷۷ و ۱۵/۸۸ و درصد بازتاب نیز برای این نمونه‌ها به ترتیب برابر با ۰/۹۹، ۱/۱۴ و ۱/۳۸ است. کاهش درصد عبور می‌تواند به دلیل افزایش ضخامت لایه‌ها باشد [۳۰].



شکل ۳-۱۲: تصاویر FESEM با مقیاس‌های به ترتیب $50\ \mu\text{m}$ و $1\ \mu\text{m}$ نمونه‌های (الف) و (ب) SR5، (ج) و (د) SR20.

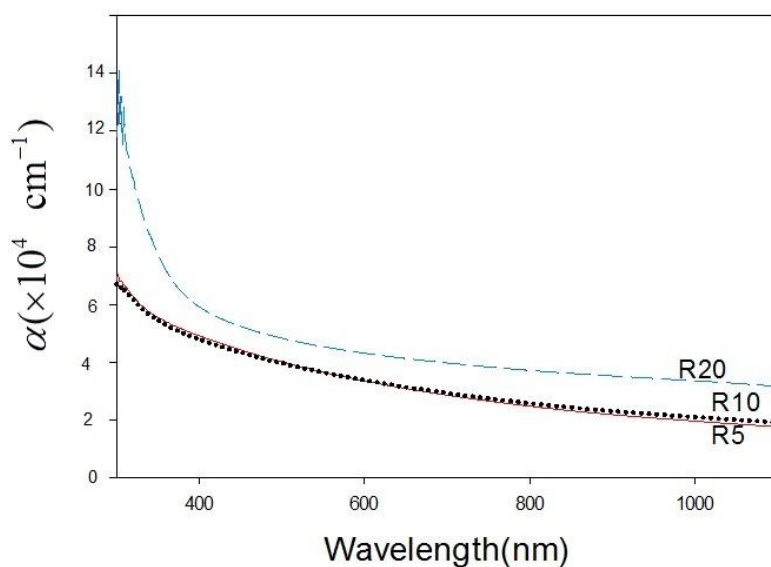


شکل ۳-۱۳: طیف (الف) عبوری و (ب) بازتاب نمونه‌ها با آهنگ‌های لایه‌نشانی ۵، ۱۰، ۲۰ mL/min.

شکل ۳-۱۴: نمودار تغییرات ضریب جذب نمونه‌ها بر حسب طول موج را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود به طور کلی با افزایش آهنگ لایه‌نشانی میزان ضریب جذب در بازه طول موجی

مرئی افزایش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهد که نمونه‌ها و مخصوصاً نمونه SR₂₀ از جذب بالایی در ناحیه فرابنفش برخوردارند [۲۷].

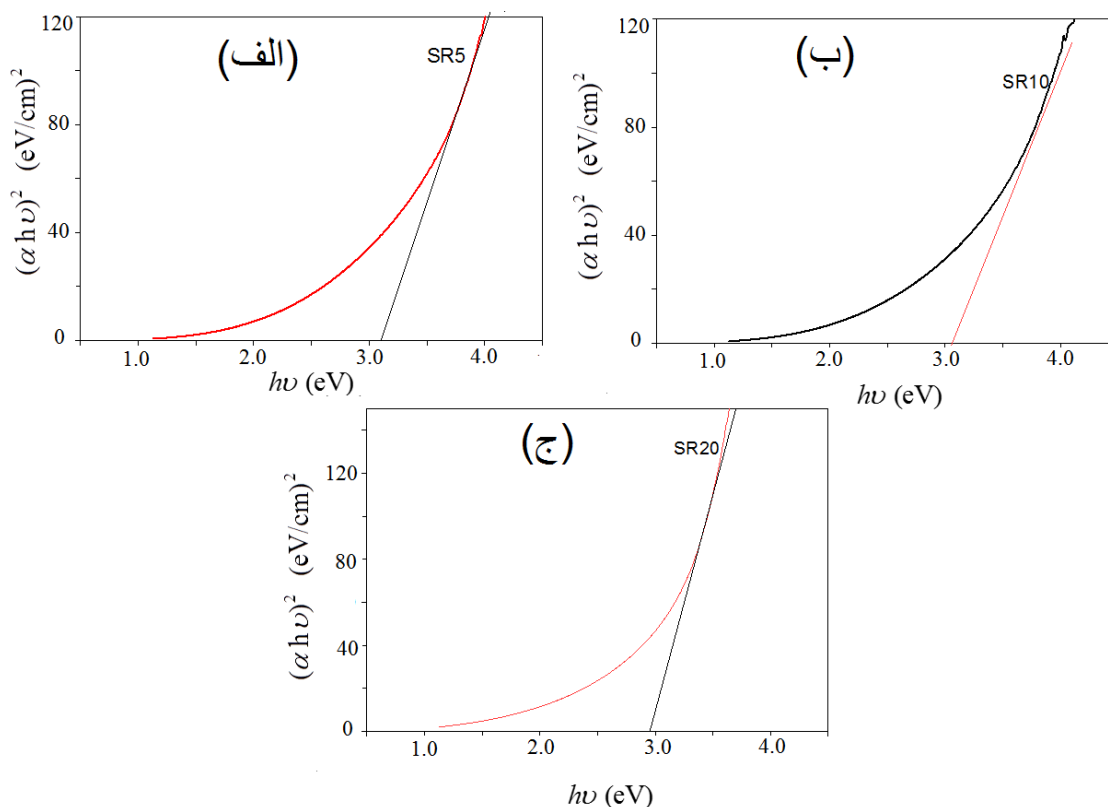
با توجه به رابطه (۷-۲) و با رسم منحنی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ مقدار گاف نواری برای هر نمونه به دست می‌آید. شکل ۳-۱۵ (الف) تا (ج) گاف نواری نمونه‌های SR₅، SR₁₀ و SR₂₀ را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ملاحظه می‌شود مقادیر گاف نواری نمونه‌های SR₅، SR₁₀ و SR₂₀ به ترتیب ۳/۱۰ eV، ۳/۰۶ eV و ۲/۹۶ eV می‌باشد. با افزایش آهنگ لایه نشانی از ۵ mL/min تا ۲۰ mL/min گاف نواری نمونه‌ها کاهش می‌یابد که می‌تواند به دلیل افزایش اندازه بلورک‌ها و افزایش ضخامت نمونه‌ها باشد [۲۸ و ۳۰].



شکل ۳-۱۴: نمودار ضریب جذب نمونه‌های اکسید مولیبدن با آهنگ‌های لایه نشانی ۵، ۱۰، ۲۰ mL/min.

۴-۲-۳ بررسی اثر حجم محلول اولیه بر روی خواص فیزیکی MoO_3

برای بررسی اثر حجم محلول اولیه، محلول آمونیوم مولیبدات تتراهیدرات با حجم‌های ۲۵، ۵۰ و ۷۵ mL با غلظت ۰/۰۵ مولار در دمای زیرلایه 450°C و با آهنگ ۵ mL/min بر روی زیرلایه‌های شیشه لایه‌نشانی شد. نمونه‌ها به ترتیب SV₂₅، SV₅₀ و SV₇₅ نام‌گذاری شدند.

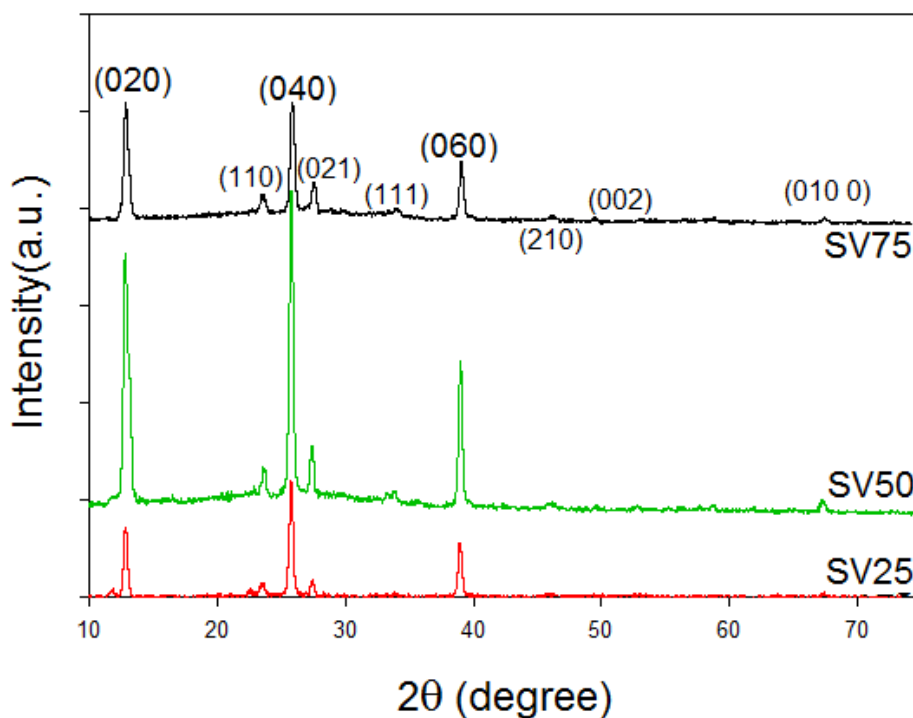


شکل ۳-۱۵: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه‌های (الف) SR۵، (ب) SR۱۰ و (ج) SR۲۰.

۳-۲-۴-۱ بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها

الگوهای پراش پرتو X (XRD) لایه‌های نازک اکسید مولیبدن با حجم محلول اولیه ۲۵، ۵۰ و ۷۵ mL لایه نشانی شده به روش اسپری پایرولیزیز در شکل ۳-۱۶ نشان داده شده است. قله‌های مربوط به ساختار بلوری راست گوشه و فاز $\alpha\text{-MoO}_3$ است که دارای ابعاد شبکه $a=3/962 \text{ \AA}$ ، $b=13/898 \text{ \AA}$ و $c=3/697 \text{ \AA}$ است (JCPDS Card No. 005-0508). قله‌های مربوط به صفحات $\{0k0\}$ $k=2, 4, 6$ دارای شدت بیشتری است که می‌تواند نشان‌دهنده تشکیل ساختار لایه‌ای برای این نمونه باشد، شدت مربوط به این صفحات در نمونه با حجم محلول ۵۰ mL بیشتر است که نشان دهنده تشکیل ساختار لایه‌ای در این نمونه است. همچنین اندازه بلورک، کرنش و چگالی دررفتگی نمونه‌ها را در راستای ترجیحی (۰۴۰) محاسبه و در جدول ۳-۴ نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود با افزایش حجم محلول از ۲۵ mL تا ۷۵ mL مقدار اندازه بلورک در راستای صفحه (۰۴۰)

افزایشی در حدود ۵ nm پیدا کرده است. افزایش اندازه بلورک می‌تواند به دلیل افزایش حجم محلول اولیه مقدار ماده بیشتری روی زیرلایه وجود دارد، بنابراین نیروی الکترواستاتیکی بین ذرات محلول افزایش می‌یابد در نتیجه ذرات بیشتری کنار هم قرار می‌گیرند و بلورک بزرگتری را به وجود می‌آورند [۲۹ و ۱۰].



شکل ۳-۱۶: الگوی پراش پرتو X برای نمونه‌ها با حجم محلول ۲۵، ۵۰ و ۷۵ mL.

جدول ۳-۴: اندازه بلورک، کرنش، چگالی در رفتگی به دست آمده برای نمونه‌ها با حجم محلول ۲۵، ۵۰ و ۷۵ mL.

نمونه‌ها	2θ (degree)	FWHM (rad)(10 ⁻³)	D(nm)	ϵ (10 ⁻⁴)	δ (10 ⁻⁴) (nm) ⁻²
SV۲۵	۲۵/۷۰	۲/۴۵	۵۷/۹۲	۵/۹۸	۲/۹۸
SV۵۰	۲۵/۷۰	۲/۴۱	۵۸/۷۹	۵/۸۹	۲/۸۹
SV۷۵	۲۵/۸۵	۲/۲۶	۶۲/۹۱	۵/۵۰	۲/۵۲

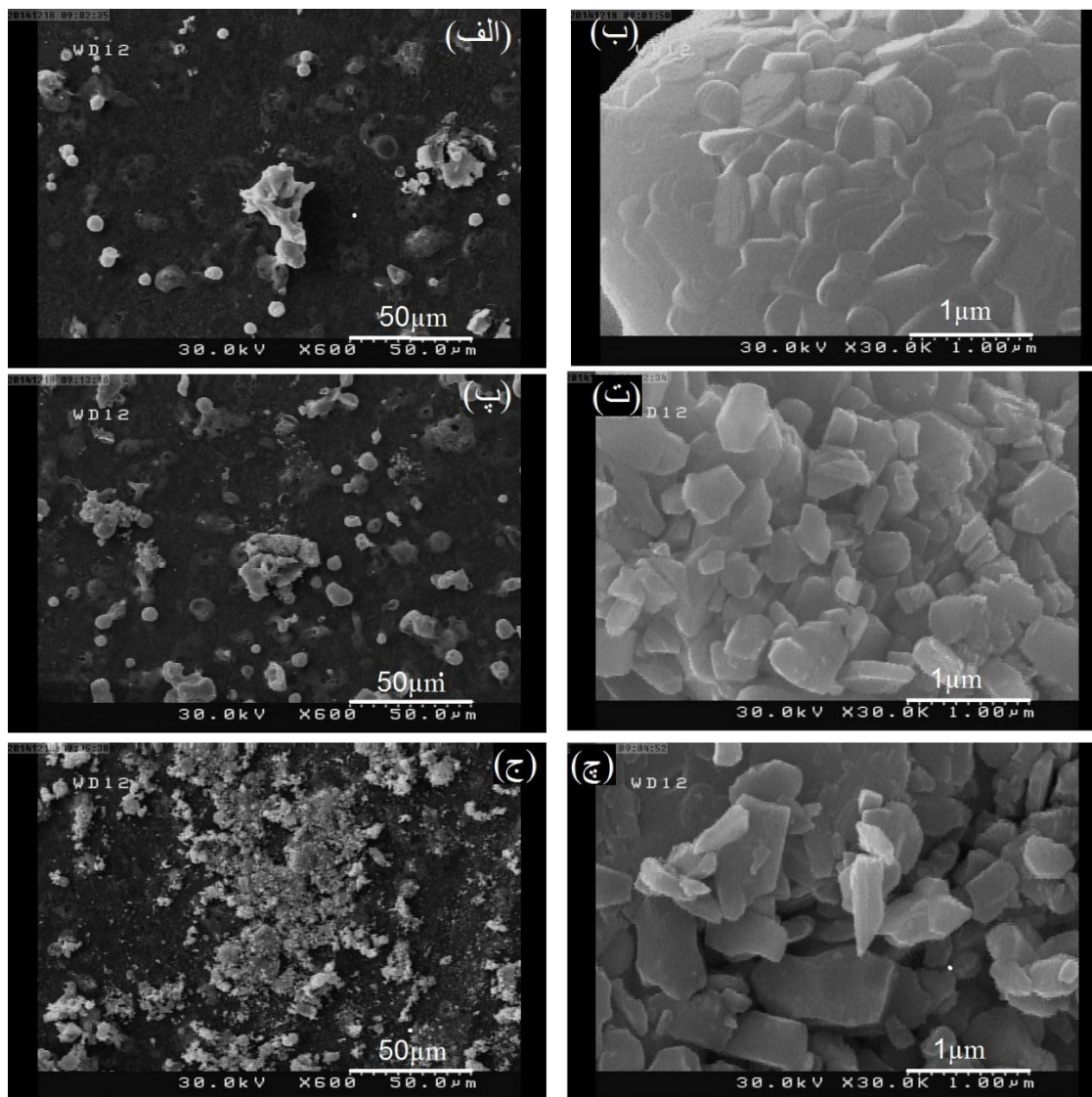
۳-۲-۴-۲ بررسی ریخت شناسی سطح نمونه‌ها

از تصاویر FESEM به منظور مطالعه ریخت شناسی سطح نمونه‌ها استفاده گردید. شکل ۳-۱۷ تصاویر به‌دست آمده از نمونه‌های SV۲۵، SV۵۰ و SV۷۵ را در دو مقیاس ۱ و ۵۰ μm نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که ساختار سطح نمونه‌ها با توزیع تقریباً یکنواختی از کره‌هایی با قطر در حدود ۲ μm رشد پیدا می‌کند [۱۰ و ۹]. خود کره‌ها به صورت لایه لایه بوده و قطر هر کدام از پوسته‌ها در حدود ۷۰-۳۰ nm می‌باشد. همانطور که در تصاویر دیده می‌شود با افزایش حجم محلول مقدار کره‌های بیشتری روی سطح نمونه قرار گرفته‌اند و همچنین تصاویر با مقیاس ۱ μm ذرات راست گوشه نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

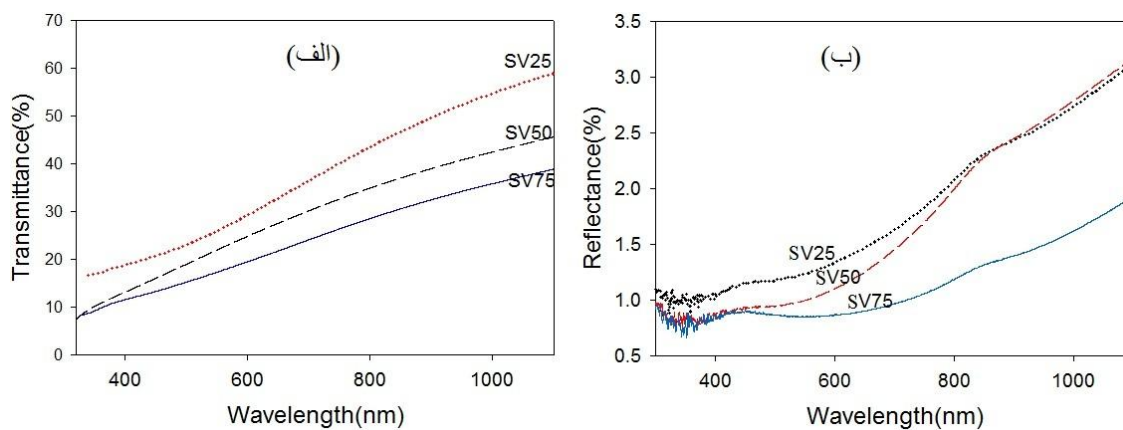
۳-۲-۴-۳ بررسی خواص نوری نمونه‌ها

طیف‌های عبوری و بازتابی نمونه‌ها حاصل از طیف سنج نوری در بازه طول موجی ۱۱۰۰-۳۰۰ nm در شکل ۳-۱۸ نشان داده شده است. نتایج به‌دست آمده بیانگر این است که با افزایش حجم محلول اولیه میزان شفافیت نمونه‌ها کاهش پیدا کرده است، به طوری که درصد عبور نور در طول موج ۵۵۰ nm از ۲۵/۹۴ درصد در نمونه SV۲۵ به ۲۱/۹۵ و ۱۷/۳۱ درصد به ترتیب در نمونه‌های SV۵۰ و SV۷۵ کاهش می‌یابد. همچنین درصد بازتاب در این طول موج برای نمونه‌های SV۲۵، SV۵۰ و SV۷۵ به ترتیب در حدود ۱/۲۳، ۰/۹۹ و ۰/۸۵ به‌دست آمد. کاهش درصد عبور نور با افزایش حجم می‌تواند به دلیل افزایش ماهیت بس بلوری نمونه‌ها و افزایش زبری سطح نمونه‌ها باشد [۱۰].

ضخامت نمونه‌ها با استفاده از دستگاه زبری برای نمونه‌های SV۲۵، SV۵۰ و SV۷۵ به ترتیب ۳۵۰، ۴۱۰ و ۵۹۰ nm به‌دست آمد. با داشتن مقادیر ضخامت و با استفاده از رابطه (۲-۶) می‌توان ضریب جذب نمونه‌ها را بازه طول موجی ۱۱۰۰-۳۰۰ nm به‌دست آورد. شکل ۳-۱۹ نتایج به‌دست آمده برای ضریب جذب را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که نمونه‌ها از جذب بالایی در ناحیه فرابنفش برخوردارند و همچنین با افزایش حجم محلول، ضریب جذب افزایش می‌یابد.

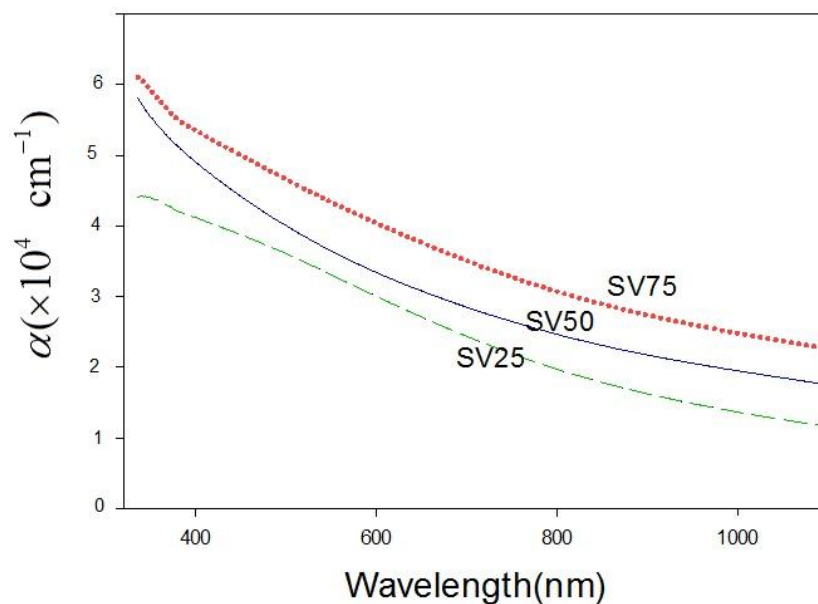


شکل ۳-۱۷: تصاویر FESEM با مقیاس‌های به ترتیب $50\ \mu\text{m}$ و $1\ \mu\text{m}$ برای نمونه‌های با حجم‌های (الف) و (ب) $25\ \text{mL}$ ، (پ) و (ت) $50\ \text{mL}$ و (ج) و (چ) $75\ \text{mL}$.

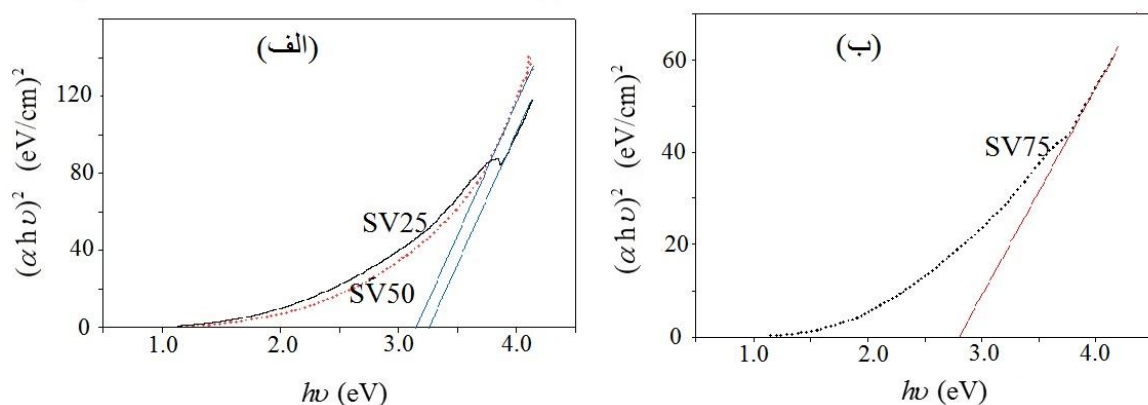


شکل ۳-۱۸: طیف عبوری و (ب) بازتابی نمونه‌های اکسید مولیبدن با حجم محلول 25 ، 50 و $75\ \text{mL}$.

گاف نواری نمونه‌ها بر اساس رابطه (۷-۲) و با رسم منحنی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ به‌دست می‌آید. شکل ۳-۲۰ نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه‌های مختلف را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود با افزایش حجم محلول مقدار گاف نواری نمونه‌ها کاهش یافته است. گاف نواری برای نمونه‌های SV۲۵، SV۵۰ و SV۷۵ به ترتیب ۳/۲۷، ۳/۱۰ و ۲/۸۰ eV به‌دست آمد. مشاهده می‌شود روند نزولی گاف نواری با روند صعودی اندازه بلورک‌ها و افزایش ضخامت نمونه‌ها مطابقت دارد [۲۹ و ۱۰].



شکل ۳-۱۹: نمودار ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه‌ها با حجم محلول ۲۵، ۵۰ و ۷۵ mL.



شکل ۳-۲۰: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه‌های (الف) SV۲۵ و SV۵۰ (ب) SV۷۵.

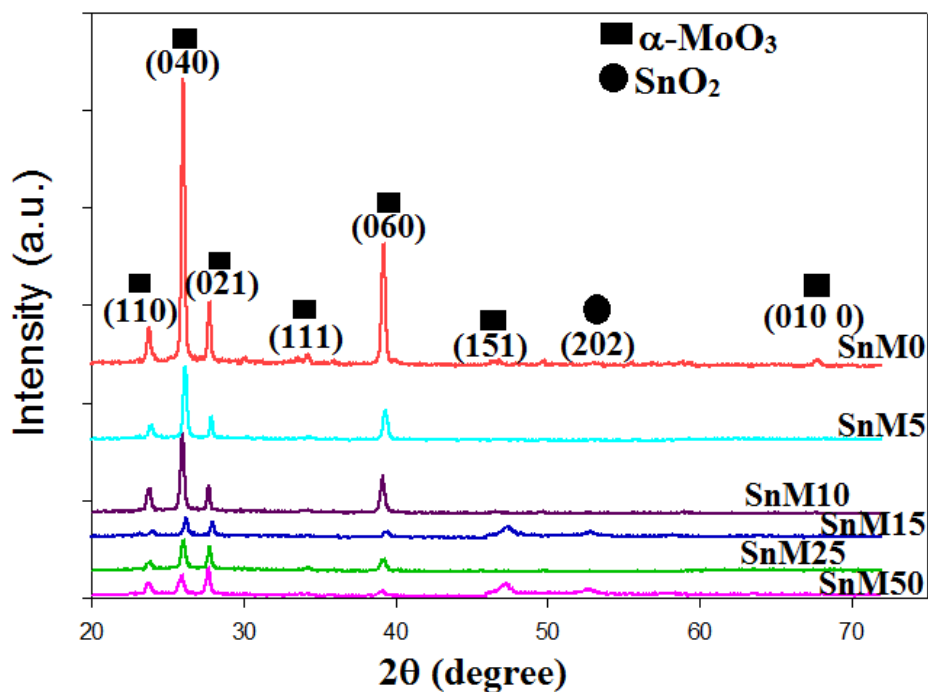
۳-۲-۵ بررسی اثر آرایش Sn با درصدهای مختلف بر روی خواص فیزیکی MoO_3

در این بخش به اثر آرایش قلع بر روی خواص ساختاری، نوری و ریخت شناسی سطح لایه‌های نازک اکسید مولیبدن پرداخته شده است. برای تهیه محلول اولیه از ۵۰ mL محلول آمونیوم مولیبدات تتراهیدرات با غلظت ۰/۰۵ مولار و مقادیر مختلف از کلرید قلع دو آبه ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) استفاده شد. محلول بر روی زیرلایه‌های شیشه و با روش اسپری پایولیز لایه نشانی شد. نمونه بدون آرایش SnM^0 نام‌گذاری شد و نمونه‌ها با آرایش نسبت‌های مولی $[\text{Sn}]/[\text{Mo}]$: ۰/۰۵، ۰/۱۰، ۰/۱۵، ۰/۲۵ و ۰/۵۰ به ترتیب با نام‌های SnM^5 ، SnM^{10} ، SnM^{15} ، SnM^{25} و SnM^{50} نام‌گذاری شدند.

۳-۲-۵-۱ بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها

برای بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها از الگوی پراش پرتو X که در شکل ۳-۲۱ نشان داده شده است، استفاده شده است. الگو مربوط به نمونه خالص دارای فاز پایدار $\alpha\text{-MoO}_3$ با ساختار بلوری راست گوشه است که دارای ابعاد شبکه $a=3/962 \text{ \AA}$ ، $b=13/898 \text{ \AA}$ و $c=3/697 \text{ \AA}$ است (JCPDS Card No. 005-0508). قله‌های مربوط به ساختارهای قلع در اکثر نمونه‌ها دیده نمی‌شود، فقط یک قله ضعیف در زاویه $2\theta=52/74^\circ$ مربوط به فاز SnO_2 با ساختار بلوری راست گوشه در نمونه‌های SnM^{15} و SnM^{50} دیده می‌شود (JCPDS Card No. 029-1484). همچنین با افزایش میزان آرایش شدت قله‌های مربوط به صفحات (۰۴۰) و (۰۶۰) کاهش می‌یابد [۱۶].

با توجه به رابطه‌های (۳-۲)، (۴-۲) و (۵-۲) می‌توان به ترتیب اندازه بلورک، کرنش و چگالی دررفتگی نمونه‌ها را در راستای ترجیحی (۰۴۰) محاسبه کرد. نتایج به‌دست آمده در جدول ۳-۵ نشان داده شده است، ملاحظه می‌شود با افزودن آرایش از نمونه بدون آرایش SnM^0 تا ۵۰٪ در نمونه SnM^{50} اندازه بلورک‌ها در راستای صفحه (۰۴۰) به ترتیب از ۷۸/۸۸ nm به ۲۳/۲۴ nm کاهش می‌یابد، همچنین با افزایش میزان آرایش مقادیر چگالی دررفتگی و کرنش افزایش یافته‌اند که نشان‌دهنده کاهش کیفیت بلوری با افزایش آرایش می‌باشد.



شکل ۳-۲: الگوی پراش پرتو X برای نمونه‌های MoO_3 با درصد آلیش مختلف Sn.

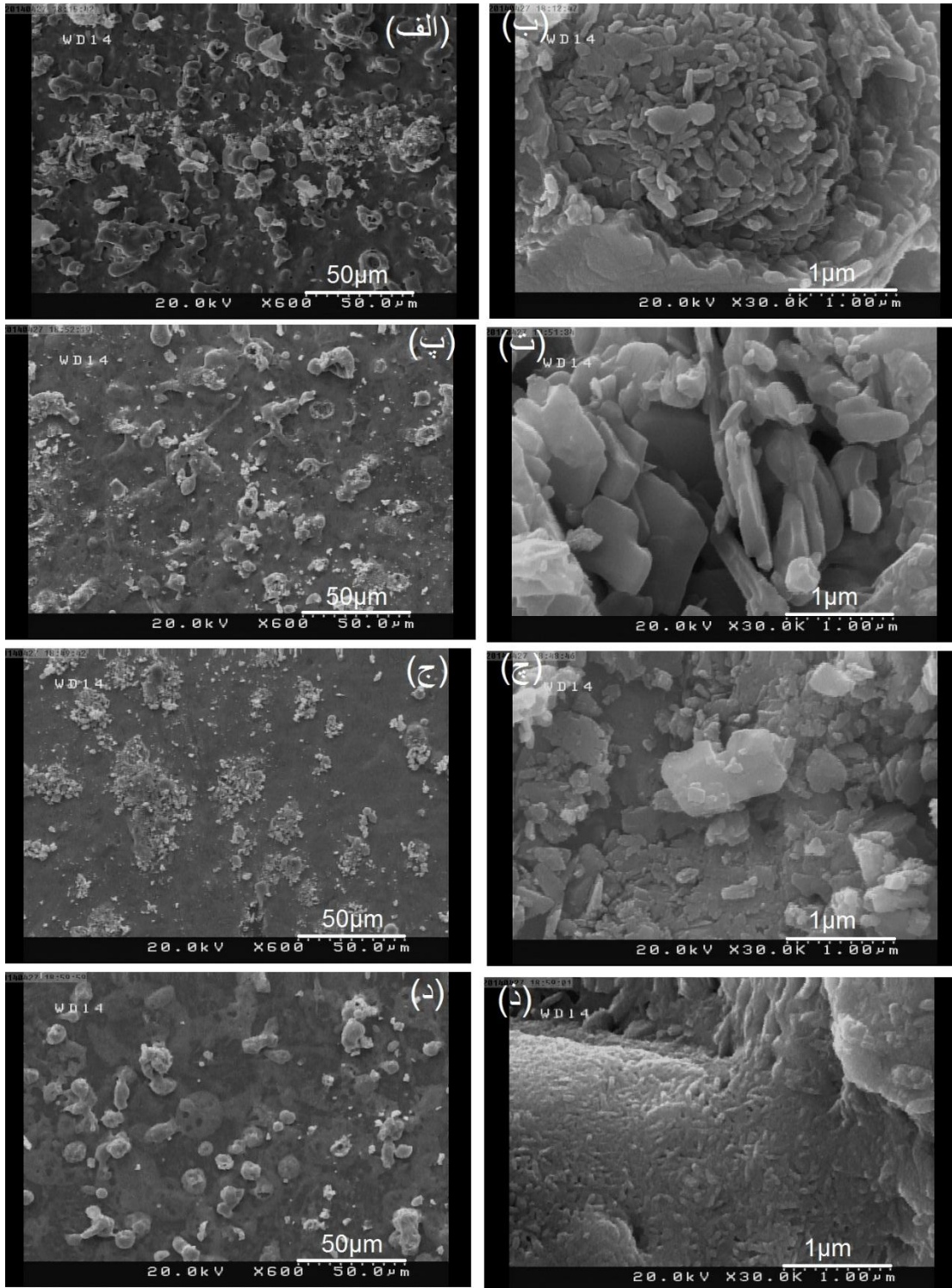
جدول ۳-۵: اندازه بلورک، کرنش و چگالی در رفتگی به دست آمده برای نمونه‌ها با درصد آلیش متفاوت Sn.

نمونه‌ها	2θ (degree)	FWHM (rad)(10^{-3})	D(nm)	$\varepsilon (10^{-3})$	$\delta (10^{-3})$ (nm) $^{-2}$
SnM۰	۲۶/۰۲	۱/۷۸	۷۸/۸۸	۰/۴۳	۰/۱۶
SnM۵	۲۶/۱۶	۱/۹۸	۷۱/۷۱	۰/۴۸	۰/۱۹
SnM۱۰	۲۵/۹۸	۲/۰۹	۶۸/۰۰	۰/۵۰	۰/۲۱
SnM۱۵	۲۶/۲۳	۴/۱۹	۳۳/۹۵	۱/۰۲	۰/۸۶
SnM۲۵	۲۶/۰۴	۴/۶۷	۳۰/۴۱	۱/۱۳	۱/۰۸
SnM۵۰	۲۵/۹۳	۶/۱۲	۲۳/۲۴	۱/۴۹	۱/۸۰

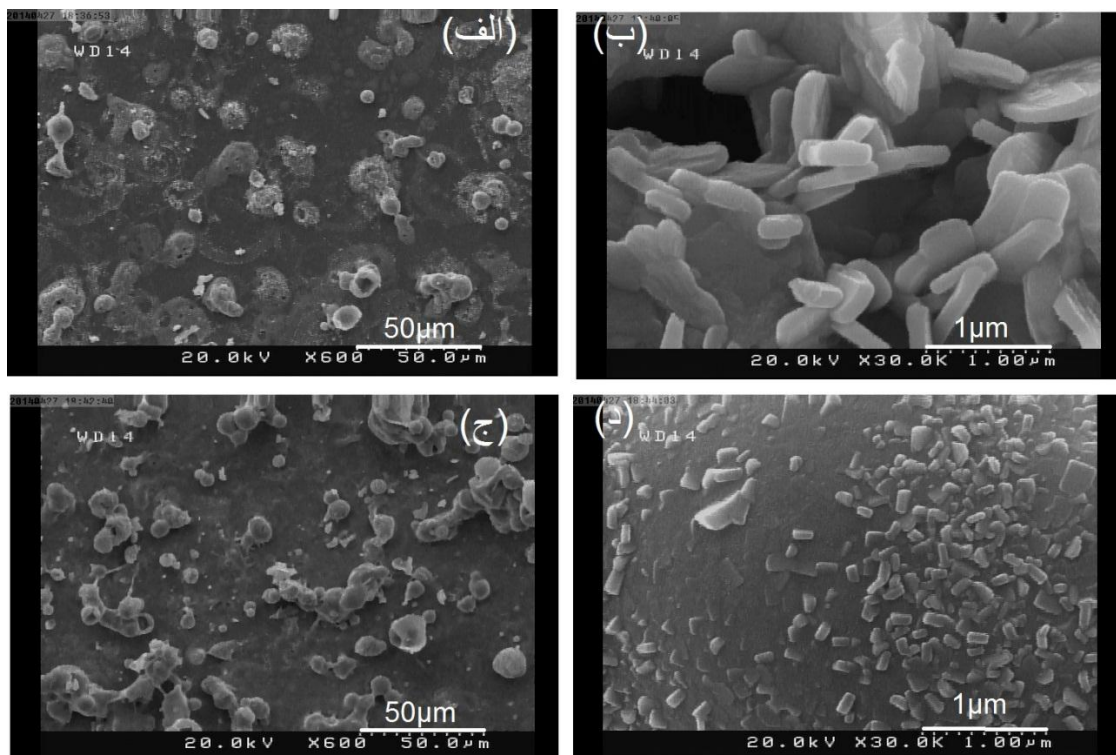
۳-۲-۵-۲ بررسی ریخت شناسی سطح نمونه‌ها

تصاویر FESEM مربوط به نمونه‌های SnM_0 ، SnM_5 ، SnM_{10} و SnM_{15} در شکل ۳-۲۲ و تصاویر FESEM مربوط به نمونه‌های SnM_{25} و SnM_{50} در شکل ۳-۲۳ آورده شده است. تصاویر در دو مقیاس ۱ و $50 \mu\text{m}$ نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود با افزایش میزان ناخالصی نانوذراتی روی کره‌های مربوط به MoO_3 تشکیل می‌شود که می‌توان اثر ناخالصی Sn روی لایه‌های نازک

اکسید مولیبدن باشد. که با افزایش میزان ناخالصی تا ۵۰٪ روی کره مقدار زیادی از ذرات مکعبی شکل قرار گرفته است. این ذرات ابعادی در حدود ۶۰-۱۲۰ nm دارند.



شکل ۳-۲۲: تصاویر FESEM با مقیاس‌های به ترتیب ۵۰ μm و ۱ μm نمونه‌های (الف) و (ب) SnMo₄، (پ) و (ت) SnMo₅، (ج) و (چ) SnMo_{۱۰} و (د) و (ذ) SnMo_{۱۵}.

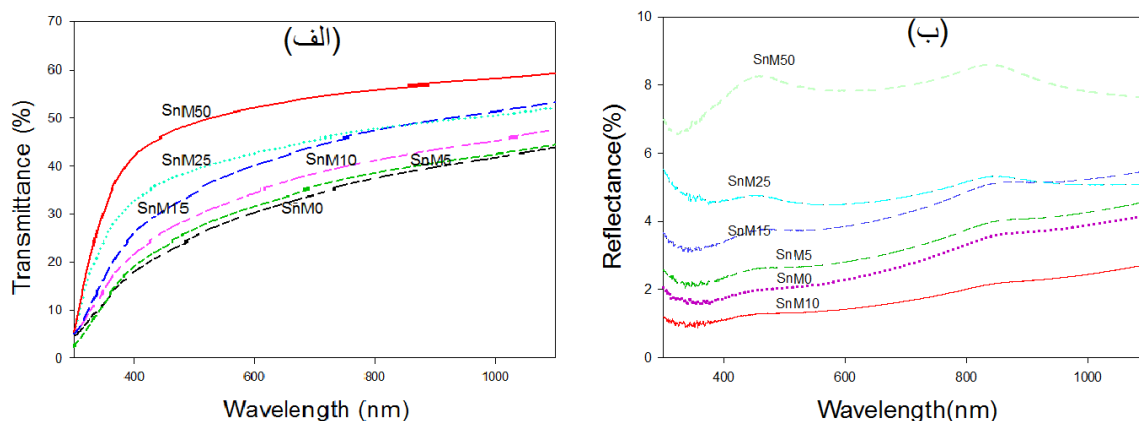


شکل ۳-۲۳: تصاویر FESEM با مقیاس‌های به ترتیب ۵۰ μm و ۱ μm نمونه‌های (الف) و (ب) SnM₂₅، (ج) و (د) SnM₅₀

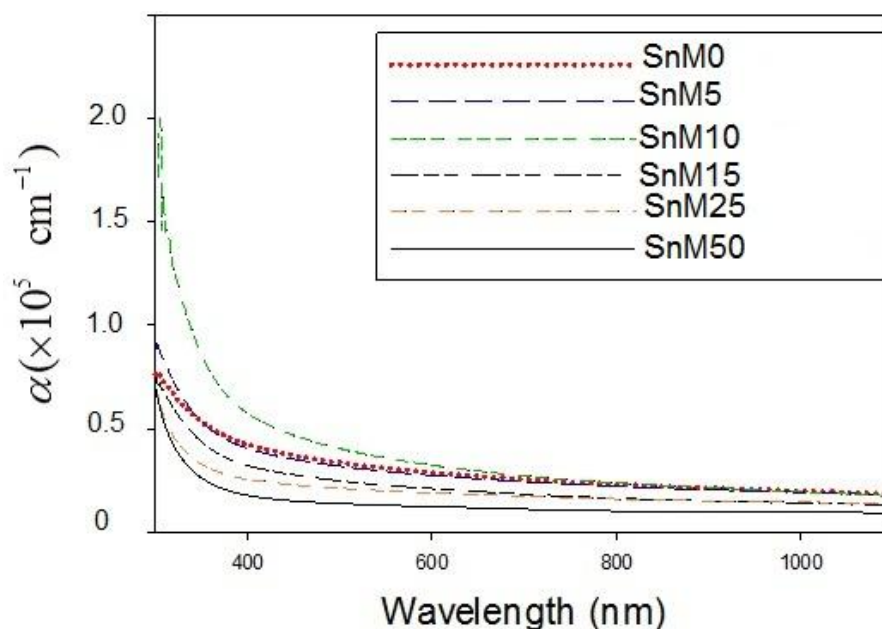
۳-۵-۲-۳ بررسی خواص نوری نمونه‌ها

طیف عبوری و بازتاب نمونه‌ها در بازه طول موجی ۱۱۰۰-۳۰۰ nm در شکل ۳-۲۴ نشان داده شده‌اند. مشاهده می‌شود که میزان شفافیت و درصد عبور نمونه‌ها با افزایش درصد آلیش Sn افزایش می‌یابد. برای نمونه‌های SnM₀، SnM₅، SnM_{۱۰}، SnM_{۱۵}، SnM_{۲۵} و SnM_{۵۰} درصد عبور نور در طول موج ۵۵۰ nm به ترتیب برابر با ۲۷/۸۹، ۲۹/۳۷، ۳۲/۱۴، ۳۷/۵۴، ۴۱/۱۲ و ۵۰/۶۹ درصد بازتاب نیز برای این نمونه‌ها به ترتیب برابر با ۲/۱۲، ۲/۶۸، ۱/۳۴، ۳/۷۴، ۴/۴۸ و ۷/۸۶ است.

شکل ۳-۲۵ نمودار تغییرات ضریب جذب نمونه‌ها بر حسب طول موج را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود به طور کلی با افزایش درصد آلیش میزان ضریب جذب در بازه طول موجی مرئی افزایش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهد که نمونه‌ها از بالاترین جذب در ناحیه فرابنفش برخوردارند.



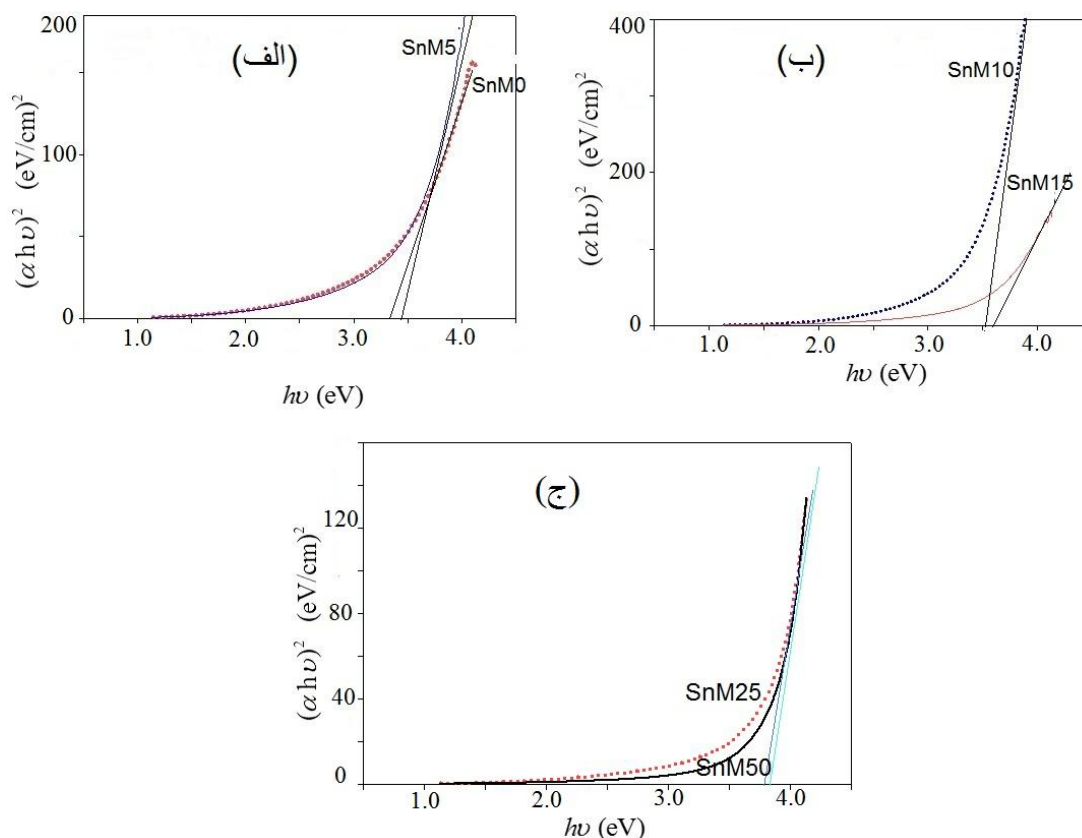
شکل ۳-۲۴: طیف‌های عبوری و بازتابی برای نمونه‌های اکسید مولیبدن با آلیش قلع.



شکل ۳-۲۵: نمودار ضریب جذب نمونه‌های اکسید مولیبدن با درصد آلیش متفاوت قلع.

شکل ۳-۲۶ مقادیر گاف نواری برای نمونه‌های اکسید مولیبدن با درصدهای آلیش Sn را نشان می‌دهد. شکل ۳-۲۶ (الف) گاف نواری نمونه‌های SnM0 و SnM5، شکل ۳-۲۶ (ب) گاف نواری نمونه‌های SnM10 و SnM15 و شکل ۳-۲۶ (ج) گاف نواری نمونه‌های SnM25 و SnM50 را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ملاحظه می‌شود با افزایش میزان آلیش از ۰٪ در نمونه SnM0 تا ۵۰٪ در

نمونه SnM50 گاف نواری نمونه‌ها از ۳/۳۴ eV تا ۳/۸۲ eV افزایش می‌یابد. مقادیر گاف نواری نمونه‌های SnM5، SnM10، SnM15، SnM25 به ترتیب ۳/۴۵ eV، ۳/۵۱ eV، ۳/۶۰ eV و ۳/۷۴ eV می‌باشد که این افزایش گاف نواری با کاهش اندازه بلورک نمونه‌ها قابل توجیه است [۲۹۱۰].



شکل ۳-۲۶: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه‌های اکسید مولیبدن با آرایش قلع با نسبت‌های مولی [Sn]/[Mo] (الف) ۰ و ۰/۰۵ (ب) ۰/۱۰ و ۰/۱۵ (ج) ۰/۲۵ و ۰/۵۰.

۳-۳ اثر پارامترهای مختلف رشد لایه نازک MoO_3 به روش هیدروترمال

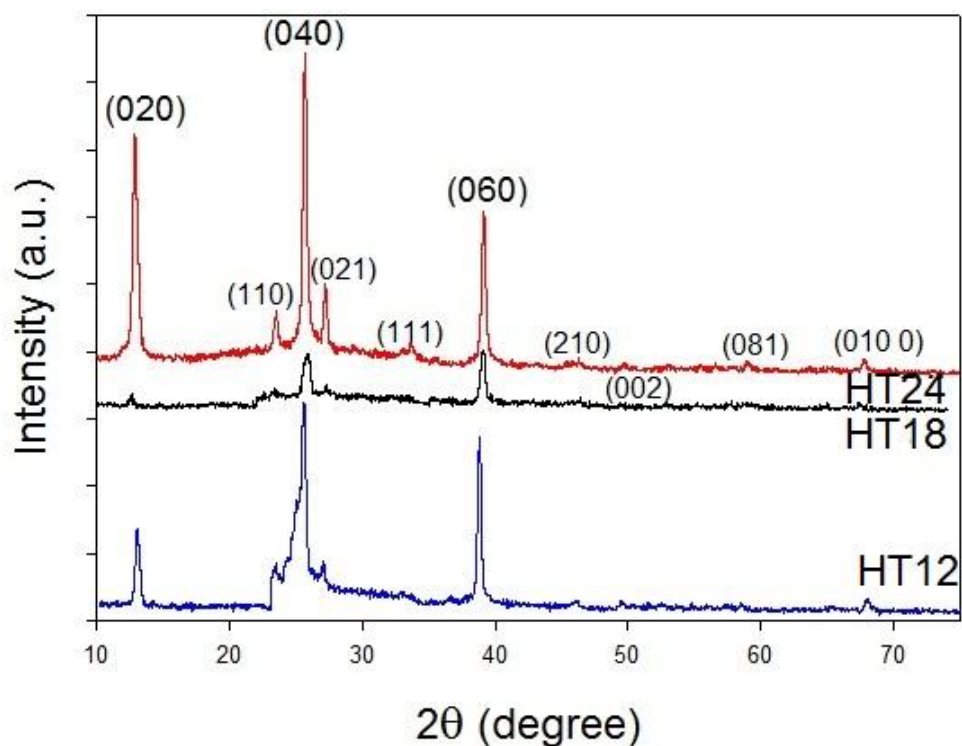
در این بخش خواص ساختاری و ریخت‌شناسی سطح نمونه‌های اکسید مولیبدن تهیه شده به روش هیدروترمال مورد بررسی قرار گرفت. در این روش اثر پارامترهای گوناگونی از جمله زمان فرایند هیدروترمال، نوع لایه بذری و اثر افزودن پایدارکننده SDS مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۱-۳ بررسی اثر مدت زمان فرآیند هیدروترمال

در این بخش اثر مدت زمان قرار گرفتن محلول در کوره در دمای 90°C مورد بررسی قرار گرفت. برای تهیه محلول اولیه از آمونیوم هپتامولیدات تتراهیدرات به عنوان ماده اولیه با غلظت M ۰/۰۱ و آب دوبار دیونیزه و اسید نیتریک (۶۵٪) به عنوان حلال استفاده شد. محلول شفاف به دست آمده به شیشه‌ای سربسته مانند شکل ۲-۵ منتقل شده و داخل کوره با زمان‌های ۱۲، ۱۸ و ۲۴ ساعت قرار داده شد. لایه بذری مورد استفاده از نمونه‌های اسپری شده با شرایط غلظت محلول M ۰/۰۵، حجم محلول 50 mL و دمای زیرلایه 450°C انتخاب شد. نمونه‌ها به ترتیب با نام‌های HT۱۲، HT۱۸ و HT۲۴ نام‌گذاری شدند. در ادامه به بررسی خواص ساختاری و ریخت شناسی سطح این نمونه‌ها پرداخته شده است.

۳-۱-۳-۳ بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها

الگوهای پراش پرتو X (XRD) لایه‌های نازک اکسید مولیبدن لایه نشانی شده به روش هیدروترمال در شکل ۳-۲۷ نشان داده شده است. قله‌های مشخص شده مربوط به ساختار بلوری راست گوشه و فاز $\alpha\text{-MoO}_3$ است که دارای ابعاد شبکه $a=3/962\text{ \AA}$ ، $b=13/898\text{ \AA}$ و $c=3/697\text{ \AA}$ است (JCPDS Card No. 005-0508). ملاحظه می‌شود قله‌های مربوط به صفحات $\{0k0\}$ که $k=2, 4, 6$ دارای شدت بیشتری در نمونه HT۲۴ است که می‌تواند نشان‌دهنده تشکیل ساختار لایه‌ای و مناسب برای این نمونه باشد در این نمونه به نظر می‌رسد فرصت کافی برای رشد اتفاق افتاده است در حالی که برای دو نمونه دیگر شدت کمتر پیک‌ها نشان دهنده کیفیت بلوری پایین‌تر است. همچنین با توجه به رابطه دبای شرر (۳-۲) و رابطه‌های (۴-۲) و (۵-۲) می‌توان به ترتیب اندازه بلورک، کرنش و چگالی دررفتگی نمونه‌ها را در راستای ترجیحی (۰۴۰) محاسبه کرد. نتایج به دست آمده در جدول ۳-۶ نشان داده شده است، ملاحظه می‌شود با افزایش مدت زمان فرایند هیدروترمال اندازه بلورک‌ها در راستای صفحه (۰۴۰) افزایش و چگالی در رفتگی‌ها کاهش یافته‌اند.



شکل ۳-۲۷: الگوی پراش پرتو X برای نمونه‌ها MoO_3 تهیه شده به روش هیدروترمال با طی زمان‌های ۱۲، ۱۸ و ۲۴ ساعت.

جدول ۳-۶: اندازه بلورک، کرنش، چگالی در رفتگی به دست آمده برای نمونه‌های HT۱۲، HT۱۸ و HT۲۴

نمونه‌ها	2θ (degree)	FWHM (rad)(10^{-3})	D(nm)	ε (10^{-3})	δ (10^{-3}) (nm) $^{-2}$
HT۱۲	۲۵/۳۰	۴/۳۷	۳۲/۴۵	۱/۰۶	۰/۹۴
HT۱۸	۲۵/۷۲	۴/۷۹	۲۹/۶۵	۱/۱۶	۱/۱۳
HT۲۴	۲۵/۵۹	۲/۱۷	۶۵/۴۹	۰/۵۲	۰/۲۳

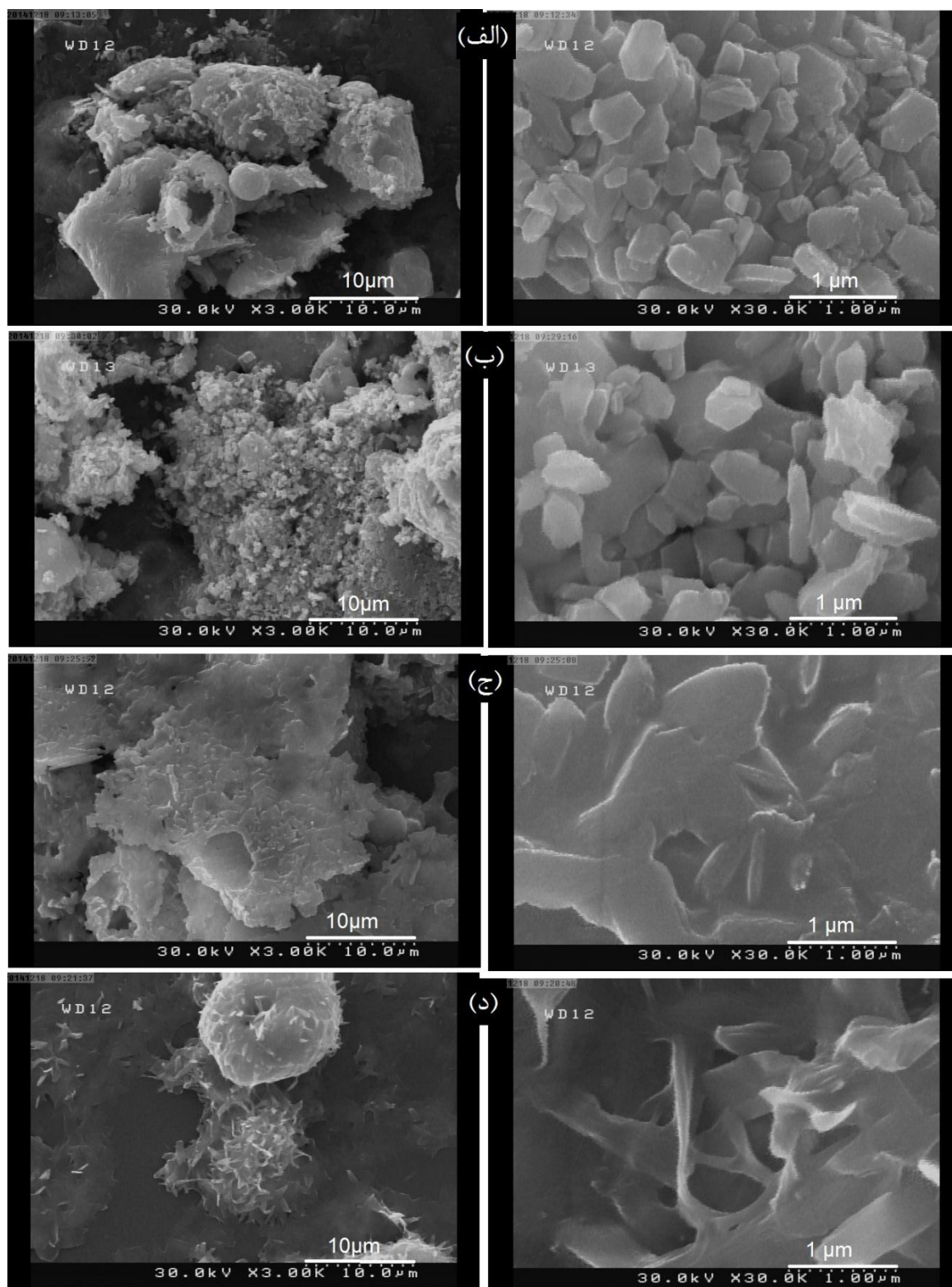
۳-۱-۳-۳ بررسی ریخت شناسی سطح نمونه‌ها

به منظور مطالعه ریخت شناسی سطح نمونه‌ها از تصاویر FESEM آن‌ها استفاده گردید. شکل

۳-۲۸ تصاویر به دست آمده از لایه بذری و نمونه‌های HT۱۲، HT۱۸ و HT۲۴ را در دو مقیاس ۱ و

$10\ \mu\text{m}$ نشان می‌دهد. شکل ۳-۲۸ (الف) تصاویر با مقیاس ۱ و $10\ \mu\text{m}$ لایه بذری و شکل ۳-۲۸،

(ب)، (ج) و (د) نمونه‌های به ترتیب HT۱۲، HT۱۸ و HT۲۴ را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۲۸: تصاویر FESEM مربوط به (الف) لایه بذری و (ب)، (ج) و (د) نمونه‌های تهیه شده به روش هیدروترمال با مدت زمان‌های به ترتیب ۱۲، ۱۸ و ۲۴ ساعت.

ملاحظه می‌شود که زیر ساختار سطح نمونه‌ها مشابه نمونه‌های تهیه شده به روش اسپری پایرولیز می‌باشد. همانطور که در تصاویر دیده می‌شود در نمونه‌های HT۱۲ و HT۱۸ زمان لازم برای رشد نانوصفحات داده نشده است ولی در نمونه با مدت زمان ۲۴ ساعت فرصت لازم برای رشد نانو صفحاتی با ضخامت‌های ۷۰-۸۰ nm بر روی کره‌هایی که به روش اسپری به دست آمده بود فراهم شده است. این می‌تواند نشان دهد که در این روش اتم‌های اکسید مولیبدن فرصت کافی برای قرار گیری در موقعیت‌های شبکه‌ای خود را روی لایه بذری پیدا کرده‌اند. برای نمونه با مدت زمان بالاتر این رشد بهتر اتفاق افتاده است. ولی در نمونه‌های مربوط به ۱۲ و ۱۸ ساعت تصاویر شبیه تصویر لایه بذری را نشان می‌دهد.

۳-۳-۲ بررسی اثر افزودن پایدار کننده

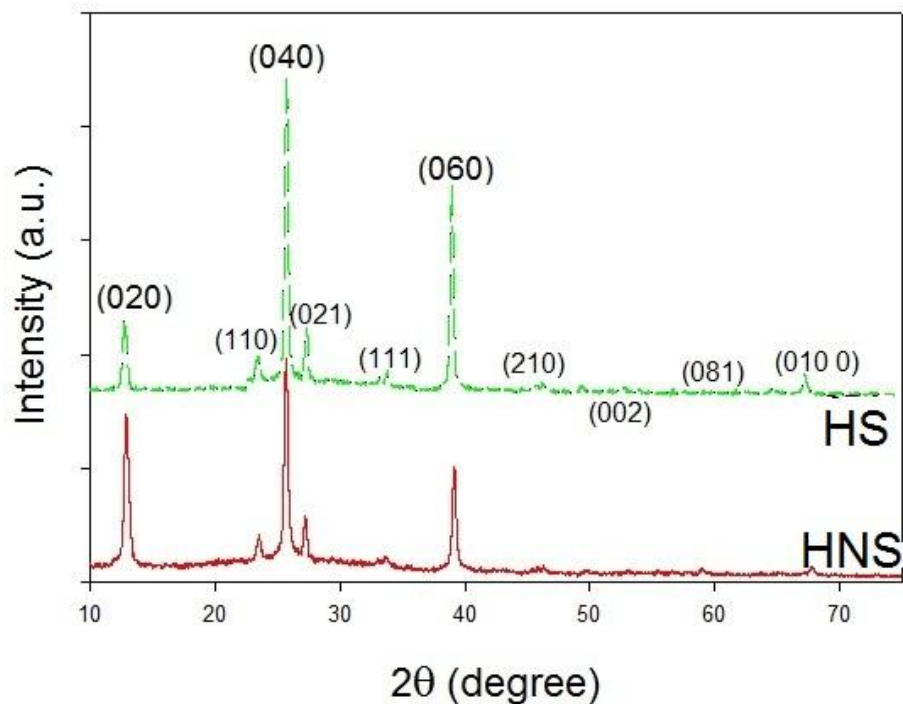
در این بخش اثر افزودن پایدار کننده بر روی خواص ساختاری و ریخت شناسی سطح نمونه مورد مطالعه قرار گرفت. محلول اولیه مشابه روشی که در بخش قبل ذکر شد تهیه گردید با این تفاوت که مقداری سدیم دودسیل سولفات^۱ (SDS) با نسبت جرمی ۱ به ۳ نسبت به ماده آمونیوم هپتامولیبدات تتراهیدرات به محلول اولیه اضافه شد. نمونه با SDS و بدون SDS به ترتیب با نام‌های HS و HNS نام‌گذاری شدند، در ادامه به بررسی خواص فیزیکی این نمونه‌ها پرداخته شده است.

۳-۳-۱-۲ بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها

الگوهای XRD لایه‌های نازک اکسید مولیبدن لایه نشانی شده به روش هیدروترمال در شکل ۳-۲۹ نشان داده شده است. قله‌های بازتاب نشان می‌دهد نمونه‌ها دارای ساختار بلوری راست گوشه و فاز $\alpha\text{-MoO}_3$ است که دارای ابعاد شبکه $a=3/962 \text{ \AA}$ ، $b=13/898 \text{ \AA}$ و $c=3/697 \text{ \AA}$ است (JCPDS Card No. 005-0508). قله‌های مربوط صفحات $\{0k0\}$ و ۴، ۶ و ۲ k دارای شدت بیشتری است که می‌تواند نشان‌دهنده تشکیل ساختار لایه‌ای و مناسب باشد. همچنین اندازه بلورک، کرنش و چگالی

¹ Sodium Dodecyl sulfate

دررفتگی نمونه‌ها را در راستای ترجیحی (۰۴۰) محاسبه شد. نتایج به‌دست آمده در جدول ۷-۳ نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود با افزودن پایدار کننده به نمونه‌ها مقدار اندازه بلورک در راستای صفحه (۰۴۰) کاهش یافته است و کرنش و چگالی در رفتگی نمونه افزایش پیدا کرده است، که نشان-دهنده شکل گیری بهتر ساختار بلوری برای نمونه بدون پایدارکننده می‌باشد.



شکل ۲۹-۳: الگوی پراش اشعه X برای نمونه‌ها MoO_3 تهیه شده به روش هیدروترمال با SDS (نمونه HS) و بدون SDS (نمونه HNS).

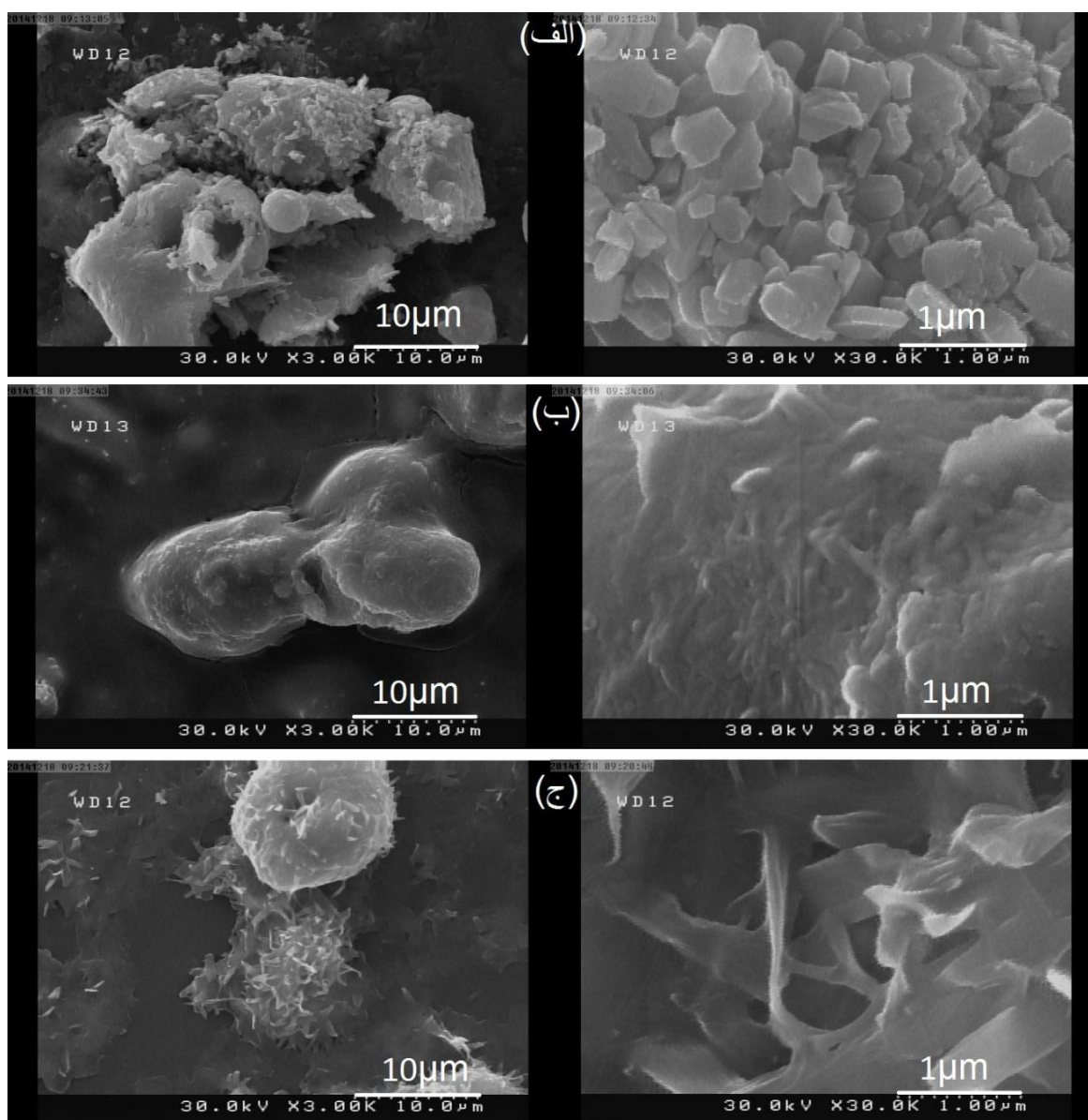
جدول ۷-۳: اندازه بلورک، کرنش، چگالی در رفتگی به دست آمده برای نمونه‌های با SDS (نمونه HS) و بدون SDS (نمونه HNS).

نمونه‌ها	2θ (degree)	FWHM (rad)(10^{-3})	D(nm)	$\varepsilon (10^{-3})$	$\delta (10^{-3})$ (nm) $^{-2}$
HS	۲۵/۷۰	۴/۶۸	۳۰/۳۸	۱/۱۴	۱/۰۸
HNS	۲۵/۵۹	۲/۱۷	۶۵/۴۹	۰/۵۲	۰/۲۳

۲-۲-۳-۳ بررسی ریخت شناسی سطح نمونه‌ها

به منظور مطالعه ریخت شناسی سطح نمونه‌ها از تصاویر FESEM آن‌ها استفاده گردید. شکل

۳-۳۰ (الف) تصاویر با دو مقیاس ۱ و ۱۰ μm مربوط به لایه بذری و شکل ۳-۳۰ (ب) و (ج) تصاویر نمونه‌های به ترتیب HS و HNS را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۳۰: تصاویر FESEM مربوط به (الف) لایه بذری، (ب) و (ج) نمونه‌های MoO_3 تهیه شده به روش هیدروترمال به ترتیب با پایدارکننده SDS و بدون پایدارکننده SDS.

ملاحظه می‌شود که ساختار سطح نمونه‌ها مشابه نمونه‌های اسپری پایرولیز به شکل اسفنجی همراه با میکروکره‌هایی رشد پیدا می‌کند. همانطور که در تصاویر دیده می‌شود در نمونه HS رشد ذراتی بر روی کره‌های مربوط به زیرلایه انجام شده است ولی در نمونه HNS رشد نانو صفحاتی با ضخامت‌های ۷۰-۸۰ nm بر روی کره‌هایی که به روش اسپری به دست آمده بود رشد کرده اند که می‌تواند نشان دهد در این روش اتم‌های اکسید مولیبدن به صورت ترجیحی روی لایه‌ی بذری در موقعیت‌های خود قرار گرفته‌اند. و این نشان‌دهنده این است که در نمونه بدون پایدارکننده صفحات در راستاهای مشخص رشد کرده‌اند ولی در نمونه با پایدارکننده ذراتی بر روی کره‌ها قرار گرفته‌اند و تراکم نانوذرات را بر روی کره‌ها افزایش داده است.

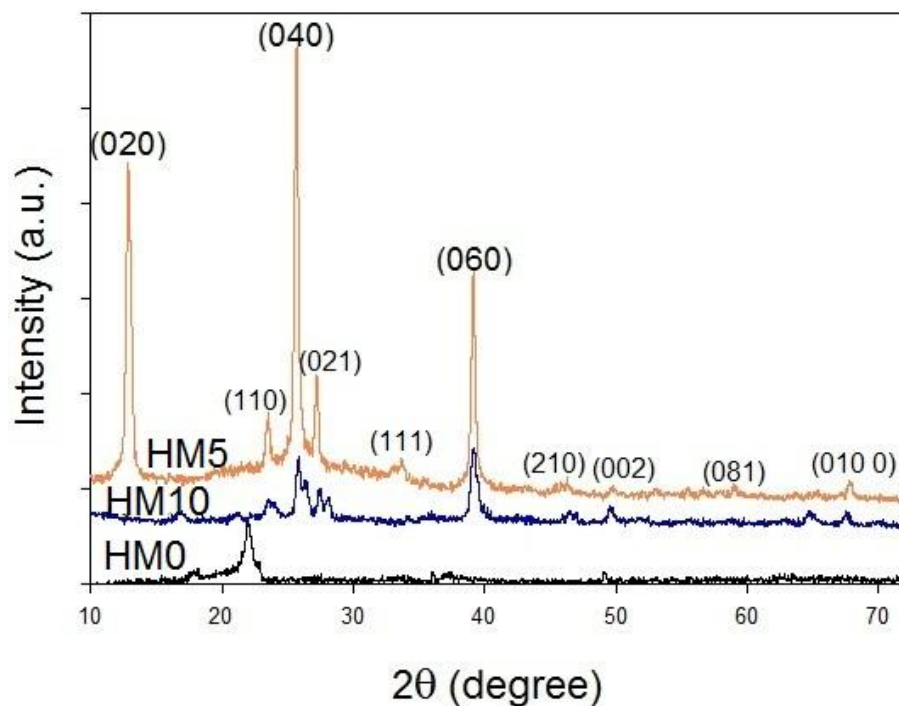
۳-۳-۳ بررسی اثر زیرلایه با غلظت‌های مختلف

در این بخش اثر زیرلایه‌های مختلف که از روش اسپری با غلظت‌های متفاوت محلول آمونیوم هپتا مولیبدات تتراهیدرات به دست آمده است بر روی خواص ساختاری و ریخت شناسی سطح نمونه در روش هیدروترمال مورد مطالعه قرار گرفت. محلول اولیه مشابه روشی که در بخش ۳-۳-۱ ذکر شد تهیه گردید. زیرلایه‌هایی با غلظت‌های ۰ (شیشه)، ۰/۰۵ و ۰/۱ M مانند شکل ۲-۵ مورد استفاده قرار گرفت که به ترتیب با نام‌های HM_0 ، HM_5 و HM_{10} نام‌گذاری شدند. در ادامه به بررسی خواص فیزیکی این نمونه‌ها پرداخته شده است.

۱-۳-۳-۳ بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها

الگوهای پراش پرتو X (XRD) لایه‌های نازک اکسید مولیبدن لایه نشانی شده به روش هیدروترمال در شکل ۳-۳۱ نشان داده شده است. قله‌های مشخص شده در نمونه‌های HM_5 و HM_{10} مربوط به ساختار بلوری راست گوشه و فاز $\alpha-MoO_3$ است که دارای ابعاد شبکه $a=3/962 \text{ \AA}$ ، $b=13/898 \text{ \AA}$ و $c=3/697 \text{ \AA}$ است (JCPDS Card No. 005-0508). ملاحظه می‌شود قله‌های مربوط صفحات $\{0k0\}$ که $k=2, 4, 6$ دارای شدت بیشتری در نمونه HM_5 است که می‌تواند نشان-

دهنده تشکیل ساختار لایه‌ای و مناسب باشد. الگو مربوط به نمونه HM_0 نیز هیچ قله‌ای مربوط به اکسید مولیبدن را نشان نمی‌دهد و بیانگر ساختار آمورف است که مربوط به زیرلایه شیشه می‌باشد. همچنین با توجه به رابطه دبای شرر $(3-2)$ و رابطه‌های $(4-2)$ و $(5-2)$ می‌توان به ترتیب اندازه بلورک، کرنش و چگالی دررفتگی نمونه‌ها را در راستای ترجیحی (040) محاسبه کرد. نتایج به‌دست آمده در جدول ۳-۸ نشان داده شده است، ملاحظه می‌شود که برای دو نمونه HM_5 و HM_{10} اندازه بلورک به ترتیب برابر با $65/49 \text{ nm}$ و $36/90 \text{ nm}$ است. و همچنین مقادیر کرنش و چگالی در رفتگی نیز حاکی از آن است که نمونه HM_5 دارای ساختار بلوری مناسب‌تری می‌باشد.



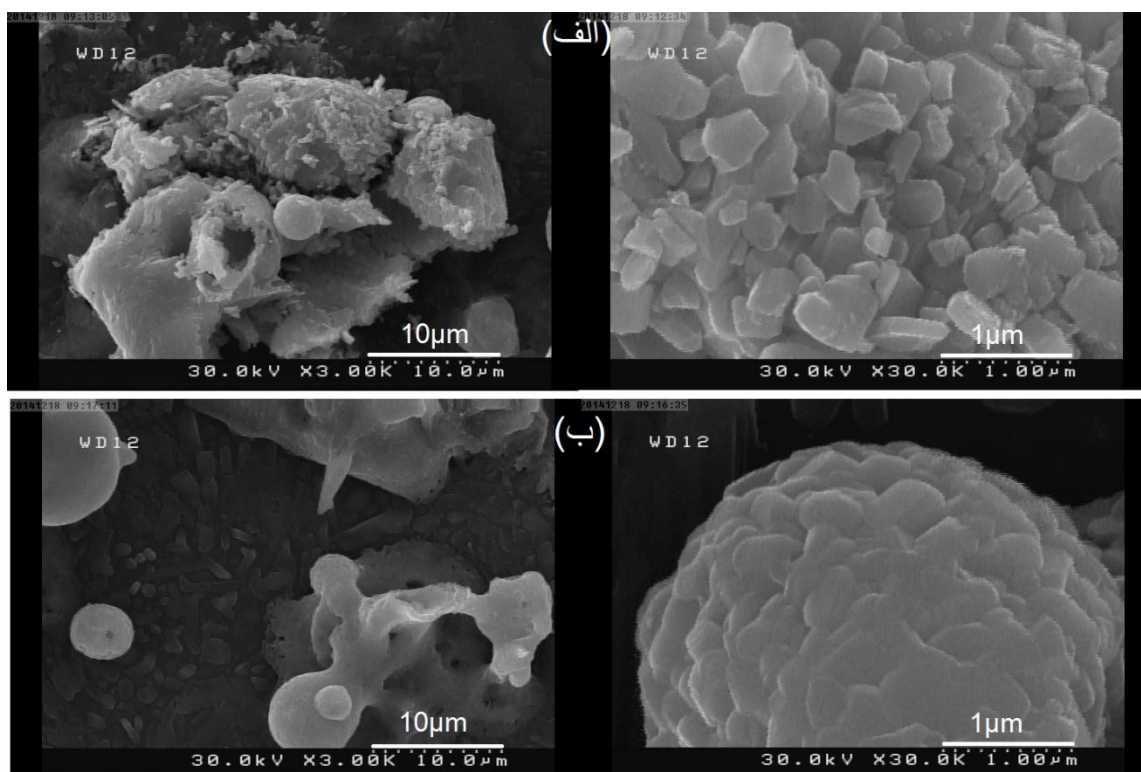
شکل ۳-۳: الگوی پراش پرتو X برای نمونه‌های با غلظت‌های مختلف لایه بذری تهیه شده به روش هیدروترمال.

جدول ۳-۸: اندازه بلورک، کرنش و چگالی در رفتگی به دست آمده برای نمونه‌ها با غلظت‌های مختلف لایه بذری.

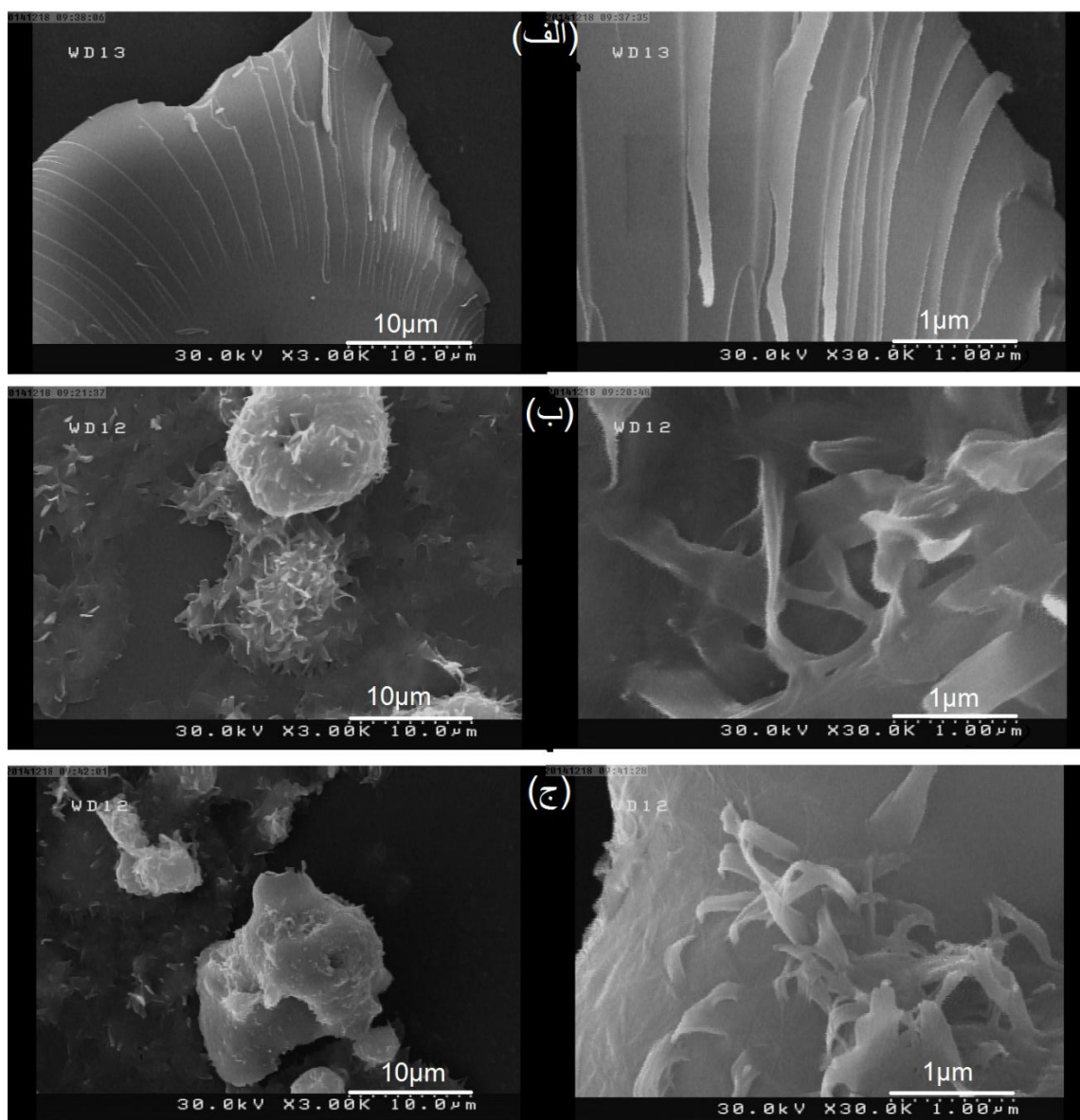
نمونه‌ها	2θ (degree)	FWHM (rad)(10^{-3})	D(nm)	$\varepsilon (10^{-4})$	$\delta (10^{-4})$ (nm) $^{-2}$
HM_0	—	—	—	—	—
HM_5	۲۵/۵۹	۲/۱۷	۶۵/۴۹	۵/۲۹	۲/۳۳
HM_{10}	۲۵/۸۵	۳/۸۶	۳۶/۹۰	۹/۳۹	۷/۳۴

۲-۳-۳-۳ بررسی ریخت شناسی سطح نمونه‌ها

به منظور مطالعه ریخت شناسی سطح نمونه‌ها از تصاویر FESEM آن‌ها استفاده می‌شود. شکل ۳۲-۳ تصاویر لایه بذری مربوط به دو لایه با غلظت‌های ۰/۵ و ۰/۱ M که با استفاده از روش اسپری تهیه شد، را نشان می‌دهد. شکل ۳۳-۳ تصاویر به‌دست آمده از نمونه‌های HM۰، HM۵ و HM۱۰ را در دو مقیاس ۱ و ۱۰ μm نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که ساختار سطح نمونه‌ها مانند نمونه‌های تهیه شده به روش اسپری پایرولیز به شکل اسفنجی همراه با کره‌هایی رشد پیدا می‌کند. همانطور که در تصاویر دیده می‌شود در نمونه‌های HM۵ و HM۱۰ رشد نانو صفحاتی با ضخامت‌های ۸۰nm-۷۰ بر روی کره‌هایی که به روش اسپری به‌دست آمده بود رشد کرده اند که می‌تواند نشان دهد در این روش اتم‌های اکسید مولیبدن در موقعیت‌های شبکه‌ای خود قرار گرفته‌اند. و همچنین بر روی زیرلایه شیشه نیز به صورت خیلی جزئی صفحات اکسید مولیبدن در حال رشد هستند.



شکل ۳۲-۳: تصاویر FESEM مربوط به نمونه‌های MoO_3 تهیه شده به روش اسپری با غلظت‌های (الف) M و (ب) ۰/۵ و ۰/۱ M استفاده شده به عنوان لایه بذری در روش هیدروترمال.



شکل ۳-۳: تصاویر FESEM مربوط به نمونه‌های MoO_3 تهیه شده به روش هیدروترمال بر روی لایه‌های بذری با غلظت‌های (الف) ۰ (شیشه) (نمونه HM_0)، (ب) ۰/۰۵ M (نمونه HM_5) و (ج) ۰/۱ M (نمونه HM_{10}).

۳-۳-۴ بررسی اثر زیرلایه با حجم‌های مختلف

در این بخش از زیرلایه‌هایی که با حجم‌های محلول متفاوت به روش اسپری تهیه شدند به عنوان لایه بذری در روش هیدروترمال استفاده شد و خواص ساختاری و ریخت شناسی سطح نمونه برای نمونه‌های مختلف به دست آمده مطالعه گردید. محلول اولیه مشابه بخش ۳-۳-۱ تهیه شد. نمونه‌های تهیه شده با لایه‌های بذری با حجم‌های ۲۵، ۵۰ و ۷۵ mL به ترتیب با نام‌های HV_{25} ،

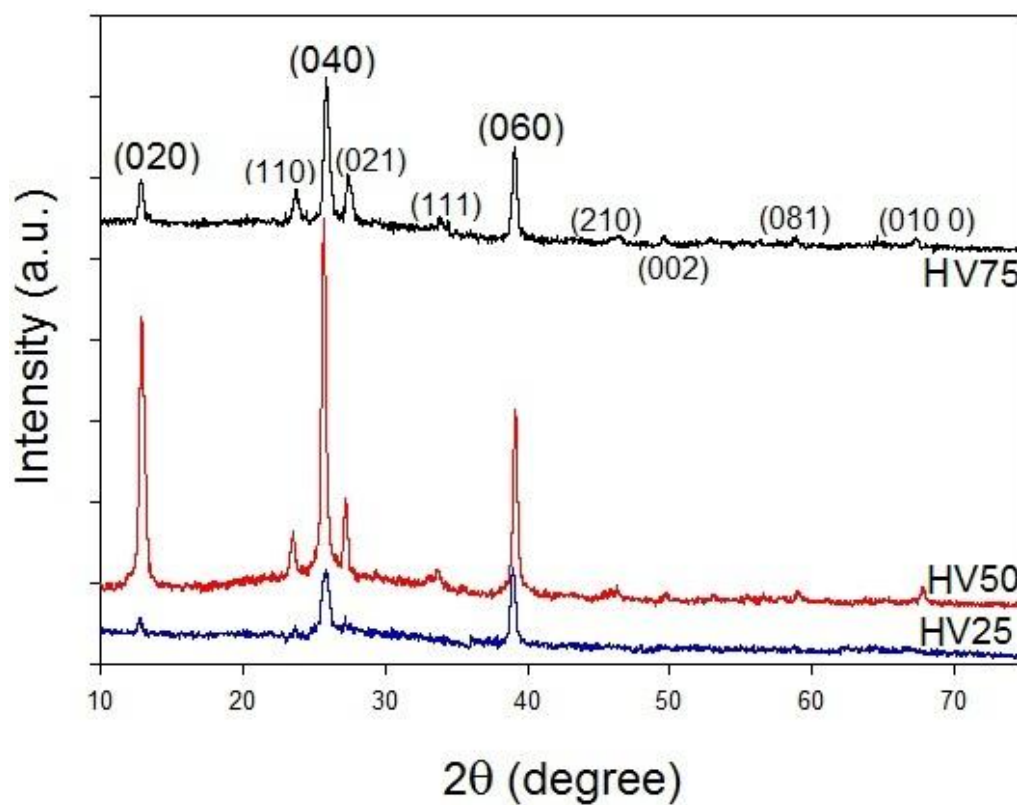
HV γ 5 و HV γ 50 نام‌گذاری شدند. در ادامه به بررسی خواص فیزیکی این نمونه‌ها پرداخته شده است.

۱-۴-۳-۳ بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها

الگوهای XRD لایه‌های نازک اکسید مولیبدن لایه نشانی شده به روش هیدروترمال در شکل ۳۴-۳ نشان داده شده است. قله‌های مشخص شده در نمونه‌ها مربوط به ساختار بلوری راست گوشه و فاز α -MoO $_3$ است که دارای ابعاد شبکه $a=3/962 \text{ \AA}$ ، $b=13/898 \text{ \AA}$ و $c=3/697 \text{ \AA}$ است (JCPDS Card No. 005-0508). ملاحظه می‌شود قله‌های مربوط صفحات $\{0k0\}$ که $k=2, 4, 6$ دارای شدت بیشتری است که نشان‌دهنده تشکیل ساختار لایه‌ای و مناسب باشد. همچنین با توجه به رابطه دبای شرر (۳-۲) و رابطه‌های (۴-۲) و (۵-۲) می‌توان به ترتیب اندازه بلورک، کرنش و چگالی دررفتگی نمونه‌ها را در راستای ترجیحی (۰۴۰) محاسبه کرد. نتایج به‌دست آمده در جدول ۹-۳ نشان داده شده است، ملاحظه می‌شود که برای نمونه‌های HV γ 25، HV γ 50 و HV γ 50 اندازه بلورک به ترتیب برابر با $31/03$ ، $65/49$ و $41/60 \text{ nm}$ است. و همچنین مقادیر کرنش و چگالی در رفتگی نیز حاکی از آن است که نمونه HV γ 50 دارای ساختار بلوری مناسب‌تری می‌باشد.

۲-۴-۳-۳ بررسی ریخت شناسی سطح نمونه‌ها

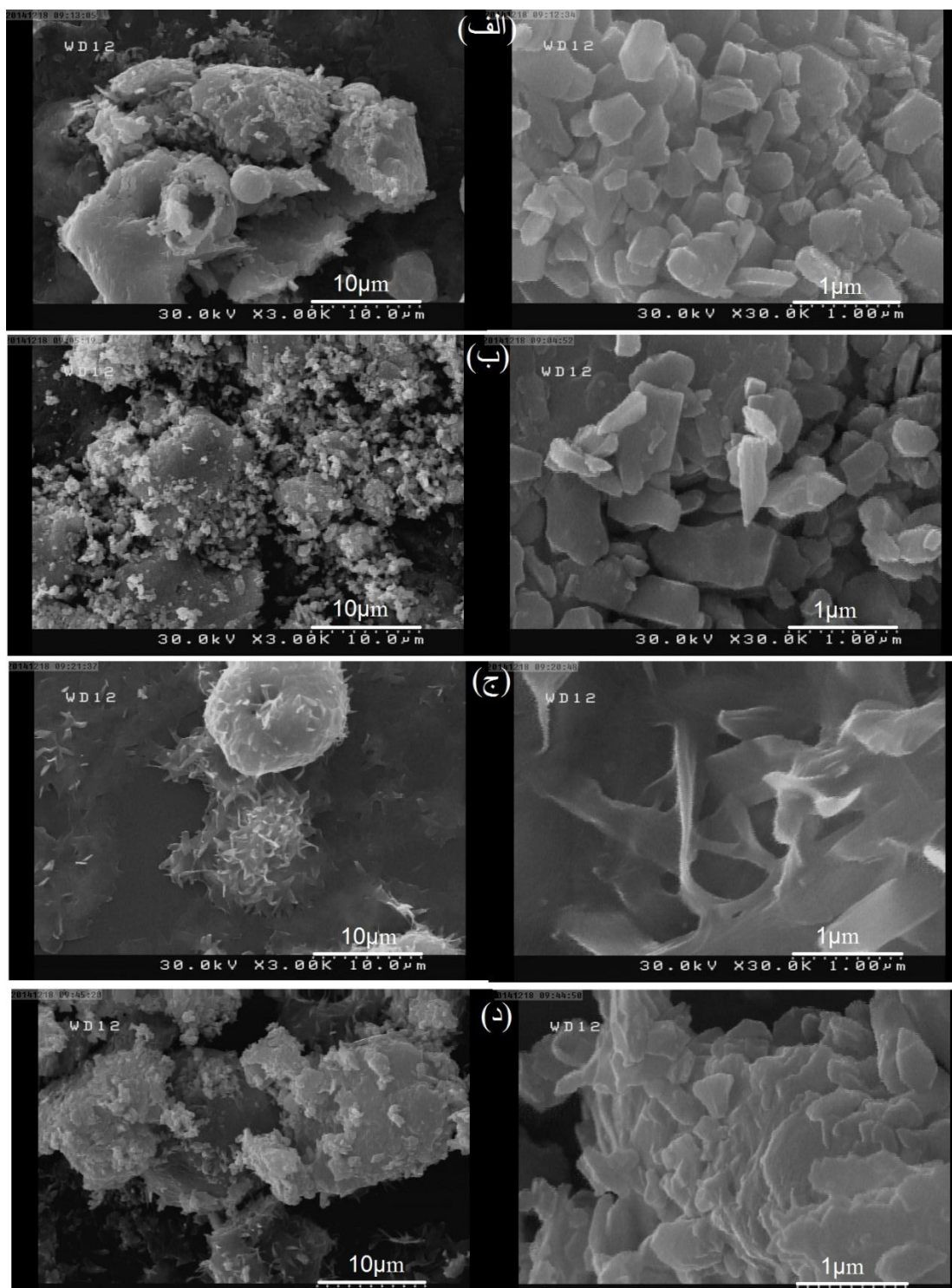
به منظور مطالعه ریخت شناسی سطح نمونه‌ها از تصاویر FESEM آن‌ها استفاده می‌شود. شکل ۳۵-۳ (الف) و (ب) تصاویر مربوط به لایه‌های بذری با حجم محلول به ترتیب ۵۰ و ۷۵ mL و شکل ۳۵-۳ (ج) و (د) تصاویر مربوط به نمونه‌های به ترتیب HV γ 50 و HV γ 50 را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که ساختار سطح نمونه‌ها مانند نمونه‌های تهیه شده به روش اسپری پیرولیز رشد پیدا می‌کند. همانطور که در تصاویر دیده می‌شود در نمونه‌های HV γ 50 و HV γ 50 رشد نانو صفحاتی با ضخامت‌های ۷۰-۸۰ nm بر روی کره‌هایی که به روش اسپری به‌دست آمده بود رشد کرده اند که می‌تواند نشان دهد در این روش اتم‌های اکسید مولیبدن در موقعیت‌های شبکه‌ای قرار گرفته‌اند. همچنین در شکل ۳۵-۳ (د) نیز وجود ساختار لایه‌ای مربوط به الگو XRD را اثبات می‌کند.



شکل ۳-۳: الگوی پراش پرتو X برای نمونه‌ها با حجم‌های محلول مختلف لایه بذری تهیه شده به روش هیدروترمال.

جدول ۳-۹: اندازه بلورک، کرنش و چگالی در رفتگی به دست آمده برای نمونه‌ها با حجم محلول‌های مختلف لایه بذری.

نمونه‌ها	2θ (degree)	FWHM (rad)(10^{-3})	D(nm)	ε (10^{-3})	δ (10^{-3}) (nm) $^{-2}$
HV۲۵	۲۵/۸۰	۴/۵۸	۳۱/۰۳	۱/۱۱	۱/۰۳
HV۵۰	۲۵/۵۹	۲/۱۷	۶۵/۴۹	۰/۵۲	۰/۲۳
HV۷۵	۲۵/۸۸	۳/۴۱	۴۱/۶۰	۰/۸۳	۰/۵۷



شکل ۳-۳۵: تصاویر FESEM مربوط به لایه‌های بذری با حجم محلول (الف) ۵۰ mL و (ب) ۷۵ mL و نمونه‌های MoO_3 تهیه شده به روش هیدروترمال بر روی لایه بذری به ترتیب با حجم محلول (ج) ۵۰ mL (نمونه HV۵۰) و (د) ۷۵ mL (نمونه HV۷۵).

۴-۳ جمع بندی

در این فصل به کارهای انجام شده در این پایان نامه و تحلیل و مشخصه‌یابی لایه‌های نازک به-دست آمده به روش‌های اسپری پایرولیز و هیدروترمال پرداخته شد. ملاحظه شد اکثر نمونه‌ها در فاز ترمودینامیکی پایدار $\alpha\text{-MoO}_3$ با ساختار بلوری راست گوشه رشد پیدا کرده‌اند. تصاویر FESEM نمونه‌ها نیز وجود نانو ذرات و ساختار لایه‌ای نمونه‌ها را نشان می‌دهد. با توجه به طیف‌های عبوری و بازتابی میزان شفافیت نمونه‌ها به دست آمد و با توجه به این داده‌ها گاف نواری نمونه‌ها و ضریب جذب لایه‌ها محاسبه و با هم مقایسه شدند.

فصل چهارم:

نتیجه گیری و پیشنهادات

۴-۱ مقدمه

در این پایان نامه به مطالعه خواص ساختاری، نوری و ریخت شناسی سطح نمونه‌های اکسید مولیبدن و آلایش آن با Sn تهیه شده به روش اسپری پیرولیز و هیدروترمال پرداخته شده است. در این فصل به جمع بندی و نتیجه‌گیری داده‌ها و مشخصات لایه‌های نازک پرداخته شده است.

۴-۲ بررسی اثر دمای زیرلایه در روش اسپری پیرولیز

لایه‌های اکسید مولیبدن بر روی زیرلایه‌های شیشه با دماهای ۲۵۰، ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰ °C به روش اسپری پیرولیز لایه نشانی شدند. الگوی پراش پرتو X این نمونه‌ها حاکی از رشد فاز پایدار $\alpha\text{-MoO}_3$ نمونه‌ها با ساختار راست گوشه است. وجود قله‌های $\{0k0\}$ در این الگو نشان‌دهنده ساختار لایه‌ای نمونه‌ها می‌باشد. با افزایش دمای زیرلایه نمونه‌ها دارای قله‌های قوی‌تری هستند که نشان‌دهنده افزایش خاصیت بلوری نمونه‌هاست. همچنین اندازه بلورک، کرنش و چگالی در رفتگی نمونه‌ها نیز محاسبه شد. مقادیر اندازه بلورک نمونه‌ها با افزایش دمای زیرلایه افزایش یافته است و مقادیر کرنش و چگالی در رفتگی کاهش یافته است که بهبود کیفیت ساختار بلوری با افزایش دمای زیر لایه را نشان می‌دهد. تصاویر FESEM نشان‌دهنده این است که ساختار سطح نمونه‌ها به شکل اسفنجی همراه با توزیع تقریباً یکنواختی از کره‌هایی با قطر $2\mu\text{m}$ رشد پیدا می‌کند و دارای تخلخل‌هایی در حد میکرو می‌باشد با افزایش دمای زیرلایه این کره‌ها شروع به فروپاشی می‌کنند. همانطور که در تصویر با مقیاس کمتر دیده می‌شود کره‌ها به صورت لایه لایه بوده و قطر هر کدام از پوسته‌ها در حدود ۶۰-۳۰ nm می‌باشد. همچنین در تصاویر با مقیاس $1\mu\text{m}$ ذرات راست گوشه را می‌توان دید که وجود ساختار راست گوشه را تایید می‌کند. طیف عبوری و محاسبات مربوط به گاف نواری نشان‌دهنده افزایش درصد عبور نور و گاف نواری نمونه‌ها با افزایش دمای زیرلایه است که می‌تواند به دلیل افزایش شفافیت نمونه‌ها و کاهش پودری بودن سطح نمونه‌ها باشد.

۳-۴ بررسی اثر غلظت محلول اولیه در روش اسپری پائیرولیز

لایه‌های اکسید مولیبدن بر روی زیرلایه‌های شیشه با دمای 450°C به روش اسپری پائیرولیز با غلظت‌های محلول اولیه 0.1 ، 0.2 ، 0.5 و 1 M لایه نشانی شدند. الگوی پراش پرتو X این نمونه‌ها رشد فاز پایدار $\alpha\text{-MoO}_3$ نمونه‌ها با ساختار راست گوشه را نشان می‌دهد. وجود قله‌های $\{0k0\}$ در این الگو نشان‌دهنده ساختار لایه‌ای نمونه‌ها می‌باشد. اندازه بلورک نمونه‌ها با افزایش غلظت محلول اولیه افزایش یافته است و مقادیر کرنش و چگالی در رفتگی کاهش یافته است که بهبود کیفیت ساختار بلوری با افزایش غلظت محلول اولیه را نشان می‌دهد. تصاویر FESEM نشان‌دهنده این است که ساختار سطح نمونه‌ها به شکل اسفنجی همراه با توزیع تقریباً یکنواختی از میکرو کره‌ها رشد پیدا می‌کند، در تصاویر با مقیاس $1\text{ }\mu\text{m}$ دیده می‌شود که کره‌ها از ذراتی راست گوشه با ابعادی در حدود $50\text{--}70\text{ nm}$ می‌باشد. با افزایش بیشتر غلظت نمونه‌ها میکرو کره‌های بیشتری در سطح نمونه شکل گرفته است. در نمونه با غلظت کم هنوز ساختار لایه‌ای به خوبی تشکیل نشده و همچنین با افزایش غلظت محلول اولیه تا 1 M مشاهده می‌شود که ساختار لایه‌ای نمونه‌ها کاهش پیدا کرده است و ذرات راست گوشه به هم چسبیده‌اند. طیف عبوری و محاسبات مربوط به گاف نواری نشان‌دهنده کاهش درصد عبور نور و گاف نواری نمونه‌ها با افزایش غلظت محلول اولیه است که می‌تواند به دلیل افزایش ضخامت و اندازه بلورک نمونه‌ها باشد.

۴-۴ بررسی اثر آهنگ لایه نشانی در روش اسپری پائیرولیز

لایه‌های اکسید مولیبدن بر روی زیرلایه‌های شیشه به روش اسپری پائیرولیز با آهنگ‌های لایه نشانی 5 ، 10 و 20 mL/min لایه نشانی شدند. الگوی پراش پرتو X این نمونه‌ها حاکی از رشد فاز پایدار $\alpha\text{-MoO}_3$ نمونه‌ها با ساختار راست گوشه است. وجود قله‌های $\{0k0\}$ در این الگو نشان‌دهنده ساختار لایه‌ای نمونه‌ها می‌باشد. اندازه بلورک نمونه‌ها با افزایش آهنگ لایه نشانی افزایش

اندکی یافته است. تصاویر FESEM نشان‌دهنده این است که ساختار سطح نمونه‌ها به شکل اسفنجی همراه با توزیع تقریباً یکنواختی از میکرو کره‌ها رشد پیدا می‌کند، همانطور که در تصاویر دیده می‌شود در نمونه با آهنگ لایه نشانی ۵ mL/min توزیع یکنواخت‌تر می‌باشد که می‌تواند به دلیل فرصت کافی برای لایه نشانی این نمونه نسبت به دیگر نمونه باشد، با افزایش آهنگ لایه نشانی میکرو کره‌های بیشتری به صورت غیر یکنواخت‌تر در سطح نمونه شکل گرفته است که ناشی از نبود زمان کافی برای لایه نشانی می‌باشد. در تصاویر در مقیاس $1\ \mu\text{m}$ نیز ذرات راست گوشه مشاهده می‌شود که نتایج مربوط به آنالیز XRD را تایید می‌کند. طیف عبوری و محاسبات مربوط به گاف نواری نشان‌دهنده کاهش درصد عبور نور و گاف نواری نمونه‌ها با افزایش آهنگ لایه نشانی است که می‌تواند به دلیل افزایش ضخامت، اندازه بلورک و پودری شدن سطح نمونه‌ها باشد.

۴-۵ بررسی اثر حجم محلول اولیه در روش اسپری پایرولیز

لایه‌های اکسید مولیبدن بر روی زیرلایه‌های شیشه به روش اسپری پایرولیز با حجم محلول اولیه ۲۵، ۵۰ و ۷۵ mL لایه نشانی شدند. الگوی پراش پرتو X این نمونه‌ها حاکی از رشد فاز پایدار $\alpha\text{-MoO}_3$ نمونه‌ها با ساختار راست گوشه است. وجود قله‌های $\{0k0\}$ در این الگو نشان‌دهنده ساختار لایه‌ای نمونه‌ها می‌باشد. همچنین اندازه بلورک، کرنش و چگالی در رفتگی نمونه‌ها نیز محاسبه شد. مقادیر اندازه بلورک نمونه‌ها با افزایش حجم محلول اولیه افزایشی در حدود ۵ nm داشته است. تصاویر FESEM نشان‌دهنده این است که ساختار سطح نمونه‌ها با توزیع تقریباً یکنواختی از کره‌ها رشد پیدا می‌کند، خود کره‌ها به صورت لایه لایه بوده و قطر هر کدام از پوسته‌ها در حدود ۷۰ nm-۵۰ می‌باشد. همانطور که در تصاویر دیده می‌شود با افزایش حجم محلول مقدار کره‌های بیشتری روی سطح نمونه قرار گرفته‌اند. طیف عبوری و نتایج مربوط به گاف نواری نشان‌دهنده کاهش درصد عبور نور و گاف نواری نمونه‌ها با افزایش حجم محلول اولیه است که می‌تواند به دلیل افزایش ضخامت و

اندازه بلورک نمونه‌ها باشد.

۶-۴ بررسی اثر آرایش Sn با استفاده از روش اسپری پایرولیز

لایه‌های اکسید مولیبدن با آرایش Sn بر روی زیرلایه‌های شیشه به روش اسپری پایرولیز لایه نشانی شدند، مقادیر آرایش با نسبت‌های مولی $[Sn]/[Mo]$: ۰، ۰/۰۵، ۰/۱۰، ۰/۱۵، ۰/۲۵ و ۰/۵۰ در نظر گرفته شد. الگوی پراش پرتو X مربوط به نمونه خالص نشان دهنده فاز پایدار $\alpha-MoO_3$ با ساختار بلوری راست گوشه است. قله‌های مربوط به ساختارهای قلع در اکثر نمونه‌ها دیده نمی‌شود، فقط یک قله ضعیف در زاویه $2\theta = 52/74^\circ$ مربوط به فاز SnO_2 با ساختار بلوری راست گوشه در نمونه‌ها با درصد آرایش ۱۵٪ و ۵۰٪ دیده می‌شود. همچنین با افزایش میزان آرایش شدت قله‌های مربوط به صفحات (۰۴۰) و (۰۶۰) کاهش می‌یابد. با افزایش درصد آرایش از ۰٪ تا ۵۰٪ مقادیر اندازه بلورک از ۷۸/۸۸ nm به ۲۳/۲۴ nm کاهش می‌یابد، همچنین با افزایش میزان آرایش مقادیر چگالی دررفتگی و کرنش افزایش یافته‌اند که نشان‌دهنده کاهش کیفیت بلوری با افزایش ناخالصی می‌باشد. تصاویر FESEM نشان‌دهنده این است که ساختار سطح نمونه‌ها با توزیع تقریباً یکنواختی از کره‌هایی با قطر $2\mu m$ رشد پیدا می‌کند، ملاحظه می‌شود با افزایش میزان ناخالصی نانوذراتی روی کره‌های مربوط به MoO_3 تشکیل می‌شود که می‌تواند اثر ناخالصی Sn روی لایه‌های نازک اکسید مولیبدن باشد. با افزایش میزان ناخالصی تا ۵۰٪ روی کره مقدار زیادی از ذرات مکعبی شکل قرار گرفته است. طیف عبوری و نتایج مربوط به گاف نواری نشان‌دهنده افزایش درصد عبور نور و گاف نواری نمونه‌ها با افزایش درصد آرایش Sn است که می‌تواند با کاهش اندازه بلورک نمونه‌ها توجیه شود.

۷-۴ بررسی اثر مدت زمان در روش هیدروترمال

نانوساختارهای اکسید مولیبدن با استفاده از روش هیدروترمال بر روی لایه‌های بذری که با روش اسپری پایرولیز به دست آمده، در زمان‌های متفاوت ۱۲، ۱۸ و ۲۴ h تهیه شدند. الگوهای پراش پرتو X (XRD) نشان دهنده رشد نمونه‌ها در فاز $\alpha\text{-MoO}_3$ با ساختار بلوری راست گوشه است. ملاحظه می‌شود قله‌های مربوط صفحات $\{0k0\}$ که ۶ و ۴، ۲= k دارای شدت بیشتری در نمونه با زمان ۲۴ h است که می‌تواند نشان‌دهنده تشکیل ساختار لایه‌ای و مناسب‌تر برای این نمونه باشد در این نمونه به نظر می‌رسد فرصت کافی برای رشد اتفاق افتاده است در حالی که برای دو نمونه دیگر با زمان‌های کمتر این اتفاق نیفتاده است. همچنین اندازه بلورک، کرنش و چگالی دررفتگی نمونه‌ها در راستای ترجیحی (۰۴۰) محاسبه شد ملاحظه می‌شود با افزایش مدت زمان حضور نمونه‌ها در کوره مقدار اندازه بلورک در راستای صفحه (۰۴۰) افزایش یافته است و چگالی در رفتگی نمونه با مدت زمان بالا دارای کمترین مقدار است که نشان‌دهنده ساختار بهتر این نمونه می‌باشد. تصاویر FESEM نشان‌دهنده این است که ساختار سطح نمونه‌ها مانند نمونه‌هایی که با روش اسپری پایرولیز تهیه شدند به شکل اسفنجی همراه با توزیع تقریباً یکنواختی از کره‌ها رشد پیدا می‌کند. در نمونه‌ها با زمان‌های ۱۲ و ۱۸ h زمان لازم برای رشد نانوصفحات داده نشده است ولی در نمونه با مدت زمان ۲۴ ساعت این زمان در نظر گرفته شده است. و رشد نانو صفحاتی با ضخامت‌های ۸۰-۷۰ nm بر روی کره‌هایی که به روش اسپری به دست آمده بود رشد کرده اند که می‌تواند نشان دهد در این روش اتم-های اکسید مولیبدن فرصت کافی برای قرارگیری در موقعیت‌های شبکه‌ای خود را روی لایه بذری پیدا کرده‌اند. ولی در نمونه‌های مربوط به ۱۲ و ۱۸ ساعت تصاویر شبیه تصویر زیرلایه با تراکم ماده‌ای بیشتر را نشان می‌دهد.

۸-۴ بررسی اثر افزودن پایدارکننده SDS در روش هیدروترمال

نانوساختارهای اکسید مولیبدن با استفاده از روش هیدروترمال بر روی لایه‌های بذری با مدت زمان ۲۴ h تهیه شدند. اثر بودن و نبودن پایدارکننده SDS بر روی نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. الگوی پراش پرتو X (XRD) حاکی از ساختار بلوری راست‌گوشه و فاز $\alpha\text{-MoO}_3$ است. قله‌های مربوط به صفحات $\{0k0\}$ که $k=2, 4, 6$ دارای شدت بیشتری است که می‌تواند نشان‌دهنده تشکیل ساختار لایه‌ای و مناسب باشد. با افزودن پایدار کننده به نمونه‌ها مقدار اندازه بلورک در راستای صفحه (۰۴۰) کاهش یافته است و کرنش و چگالی در رفتگی نمونه افزایش پیدا کرده است، که نشان‌دهنده ساختار بهتر نمونه بدون پایدارکننده می‌باشد. تصاویر FESEM بیانگر این است که ساختار سطح نمونه‌ها مانند نمونه‌های تهیه شده به روش اسپری پایرولیز با توزیع تقریباً یکنواختی از میکرو کره‌ها رشد پیدا می‌کند. همانطور که در تصاویر دیده می‌شود در نمونه با SDS رشد ذراتی بر روی کره‌های مربوط به زیرلایه انجام شده است ولی در دیگر نمونه رشد نانو صفحاتی با ضخامت‌های ۷۰-۸۰ nm بر روی کره‌هایی که به روش اسپری به دست آمده بود رشد کرده اند که می‌تواند نشان دهد اتم‌های اکسید مولیبدن به صورت اختیاری بر روی لایه بذری قرار گرفته‌اند و این نشان‌دهنده این است که در نمونه بدون پایدارکننده صفحات در راستاهای مشخص رشد کرده‌اند ولی در نمونه با پایدارکننده ذراتی مستطیلی شکل بر روی کره‌ها قرار گرفته‌اند و تراکم نانوذرات را بر روی کره‌ها افزایش داده است.

۹-۴ بررسی اثر زیرلایه با غلظت‌های متفاوت در روش هیدروترمال

نانوساختارهای اکسید مولیبدن با استفاده از روش هیدروترمال بر روی زیرلایه‌هایی که از روش اسپری پایرولیز به دست آمده بود در زمان ۲۴ h تهیه شدند. اثر نوع زیرلایه اولیه شامل زیرلایه با غلظت‌های ۰ (شیشه)، ۰/۰۵ و ۰/۱ M بر روی نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. الگوی پراش پرتو X (XRD) حاکی از ساختار بلوری راست‌گوشه و فاز $\alpha\text{-MoO}_3$ برای نمونه‌ها با غلظت‌های ۰/۰۵ و M

۰/۱ است. الگو مربوط به نمونه با غلظت ۰ (شیشه) نیز هیچ ساختاری مربوط به اکسید مولیبدن را نشان نمی‌دهد و فقط قله مربوط به شیشه را نشان می‌دهد. قله‌های مربوط به صفحات $\{0k0\}$ که ۶ و $k=2, 4$ دارای شدت بیشتری است که می‌تواند نشان‌دهنده تشکیل ساختار لایه‌ای و مناسب باشد. اندازه بلورک، کرنش و چگالی دررفتگی نمونه‌ها را در راستای ترجیحی (۰۴۰) محاسبه شد. نتایج به-دست آمده نشان می‌دهد که برای دو نمونه با غلظت‌های ۰/۰۵ و ۰/۱ M اندازه بلورک به ترتیب برابر با ۶۵/۴۹ nm و ۳۶/۹۰ nm است. تصاویر FESEM نمونه‌ها نشان می‌دهد که ساختار سطح نمونه‌ها مانند نمونه‌های رشد یافته به روش اسپری پائولیزیز با توزیع تقریباً یکنواختی از میکرو کره‌ها رشد پیدا می‌کند. در نمونه‌ها با غلظت‌های ۰/۰۵ و ۰/۱ M رشد نانو صفحاتی با ضخامت‌های ۷۰-۸۰ nm بر روی کره‌هایی که به روش اسپری به‌دست آمده بود رشد کرده اند که می‌تواند نشان دهد در این روش اتم‌های اکسید مولیبدن به‌صورت ترجیحی بر روی لایه‌ای که قبلاً لایه نشانی شده است قرار گرفته‌اند. و همچنین بر روی زیرلایه شیشه نیز به صورت خیلی جزئی صفحات اکسید مولیبدن در حال رشد هستند.

۴-۱۰ بررسی اثر زیرلایه با حجم محلول متفاوت در روش هیدروترمال

نانوساختارهای اکسید مولیبدن با استفاده از روش هیدروترمال بر روی زیرلایه‌هایی که از روش اسپری پائولیزیز به دست آمده بود در زمان ۲۴ h تهیه شدند. اثر نوع زیرلایه اولیه شامل زیرلایه با حجم محلول‌های ۲۵، ۵۰ و ۷۵ mL بر روی نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. الگوی پراش پرتو X (XRD) نمونه‌ها حاکی از رشد ساختار بلوری راست‌گوشه با فاز $\alpha\text{-MoO}_3$ است. قله‌های مربوط به صفحات $\{0k0\}$ که ۶ و $k=2, 4$ دارای شدت بیشتری است که می‌تواند نشان‌دهنده تشکیل ساختار لایه‌ای و مناسب باشد. اندازه بلورک، کرنش و چگالی دررفتگی نمونه‌ها را در راستای ترجیحی (۰۴۰) محاسبه شد. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد برای نمونه‌های زیرلایه با حجم محلول‌های ۲۵، ۵۰ و

۷۵ mL اندازه بلورک به ترتیب برابر با ۳۱/۰۳، ۶۵/۴۹ و ۴۱/۶۰ nm است. و همچنین مقادیر کرنش و چگالی در رفتگی نیز حاکی از آن است که نمونه با حجم محلول ۵۰ mL داری ساختار بلوری مناسب‌تری می‌باشد. تصاویر FESEM نمونه‌ها نشان می‌دهد که ساختار سطح نمونه‌ها مانند نمونه‌های تهیه شده با روش اسپری پیرولیز رشد پیدا می‌کند. در نمونه‌های با حجم محلول‌های ۵۰ و ۷۵ mL رشد نانو صفحاتی با ضخامت‌های ۸۰-۷۰ nm بر روی کره‌هایی که به روش اسپری به‌دست آمده بود رشد کرده‌اند همچنین این تصاویر نیز وجود ساختار لایه‌ای مربوط به الگو XRD را اثبات می‌کند.

در نهایت نمونه تهیه شده با روش هیدروترمال با مدت زمان فرآیند هیدروترمال ۲۴ h و بدون پایدارکننده و بر روی لایه بذری با شرایط دمای زیرلایه ۴۵۰ °C، غلظت محلول اولیه ۰/۰۵ M و حجم محلول اولیه ۵۰ mL با آهنگ لایه نشانی ۵ mL/min را می‌توان نمونه با کیفیت ساختاری و بلوری بالا و دارای تخلخل برای کاربردهای مختلف از جمله حسگری گازی معرفی کرد.

۴-۱۱ پیشنهادات برای کارهای آتی

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

الف) سنتز و مشخصه‌یابی نانوساختارهای اکسید مولیبدن با روش‌های دیگر مانند سل-ژل، تبخیر حرارتی، اسپاترینگ و غیره.

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

ج) بررسی خواص حسگری گازی نمونه‌ها برای گازهای مختلف.

د) بررسی خواص الکتروکرومیک و فوتوکرومیک نمونه‌ها.

هـ) بررسی خواص فیزیکی و مشخصه‌یابی نمونه‌های اکسید مولیبدن آلایش یافته با مواد دیگر

مانند Li, Ti, Zn و غیره.

مراجع

[۱] سوالانی، هادی، ۲۹۳۹، مبانی علم سطح در نانو فناوری، چاپ اول، انتشارات دانشگاه تهران، تهران، ۳۰۰-۳۰۳.

[2] <http://fr.wikipedia.org/wiki/molybden>.

[3] J. Z. Ou, (2012), Phd thesis “**Nanostructured transitional metal oxides: applications in smart windows, optical gas sensors and dye-sensitized solar cells**”.

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

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

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

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

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

[9] H. M. Martinez, J. Torres, M. E. Rodriguez-Garcia, L. D. Lopez-Carreno, (2012), “Gas sensing properties of nanostructured MoO₃ thin films prepared by spray pyrolysis”, **Physica B**, 407, 3199–3202.

[10] B. Kannan, R. Pandeewari, B. G. Jeyaprakash, (2013) “Influence of precursor solution volume on the properties of spray deposited α -MoO₃ thin films, **Ceramics International**, 40, 5817-5823.

[11] D. V. Ahire, S. D. Shinde, G. E. Patil, K. K. Thakur, V. B. Gaikwad, V. G. Wagh and G. H. Jain, (2012) “Preparation of MoO₃ thin films by spray pyrolysis and its gas sensing performance”, **International Journal on Smart Sensing and Intelligent Systems**, 5.

[12] X. Zeng, X. Zhang, M. Yang, Y. Qi, (2013) “A facile hydrothermal method for the fabrication of one-dimensional MoO₃ nanobelts” **Materials Letters**, 112, 87–89.

- [13] Y. Wang, Y. Zhu, Z. Xing, Y. Qian, (2013) “Hydrothermal synthesis of α -MoO₃ and the influence of later heat treatment on its electrochemical properties” **Int. J. Electrochem. Science**, 8, 9851 – 9857.
- [14] S. S. Mahajan, S. H. Mujawar, P. S. Shinde, A. I. Inamdar, P.S. Patil, (2008) “Structural, optical and electrochromic properties of Nb-doped MoO₃ thin films”, **Applied Surface Science**, 254 5895–5898.
- [15] M. Kovendhana, D. P. Joseph, P. Manimuthuc, S. Sambasivamd, S. N. Karthicke, K. Vijayarangamuthuf, A. Sendilkumarg, K. Asokanh, H. J. Kime, B. C. Choid, C. Venkateswaranc, R. Mohan, (2013) “Li doping induced physicochemical property modifications of MoO₃ thin films” **Applied Surface Science**, 284, 624– 633.
- [16] H. Sinaim, A. Phuruangrat, S. Thongtem, T. Thongtem, (2012) “Synthesis and characterization of heteronanostructured Ag nanoparticles MoO₃ nanobelts composites”, **Materials Chemistry and Physics**, 132, 358– 363.
- [17] D. Peredins, L. J. Gauckler, (2005), **Journal of Electroceramics**, 14,103.
- [18] K. Byrappa, T. Adschiri, (2007), “Hydrothermal technology for nanotechnology”, **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, 53, 117-166.
- [19] W. L. Suchanek, R. E. Riman, (2006) “Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders”, **Advances in Science and Technology**, 45, 184-193.
- [20] S. Bai, C. Chena, D. Zhang, R. Luo, D. Li, A. Chen, C. Liu, (2014) “Intrinsic characteristic and mechanism in enhancing H₂S sensing of Cd doped α -MoO₃ nanobelts”, **Sensors and Actuators B**, 204, 754–762.
- [21] W. Zhou, R. P. Apkarian, Z. L. Wang, D. Joy, “**Fundamentals of Scanning Electron Microscopy**”, (2008).
- [22] <http://material.science.uoregon.edu/ttsem/SEM/basicshtm1>.
- [23] A. Chithambararaj, A. C. Bose, (2011) “Hydrothermal synthesis of hexagonal and orthorhombic MoO₃ nanoparticles”, **Journal of Alloys and Compounds**, 509, 8105– 8110.
- [24] X. H. Huang, G. H. Li, X. C. Dou, L. Li, (2009), **J. Appl. Phys**, 105, 084306.
- [25] Y. Zhao, J. Zhang, (2008) “Microstrain and grain-size analysis from diffraction peak width and graphical derivation of highpressure thermomechanics”, **Applied Crystallography**, 41, 1095–1108.
- [26] M. Vempuluri, K. Paruchuri, M. H. Obili, U. Suda, (2013) “Structural, optical and electrochromic properties of pure and Mo-doped WO₃ films by RF magnetron sputtering”, **Hindawi Publishing Corporation Conference Papers in Energy**.
- [27] 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**, 97 5-8
- [28] H. M. Martinez, J. Torres, M. E. Rodriguez-Garcia, L. D. Lopez-Carreno, (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, 184–193.

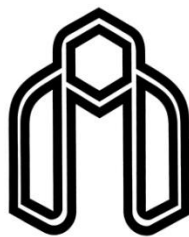
[29] T. Prasada Rao, M. C. Santhoshkumar, (2009), "Effect of thickness on structural, optical and electrical properties of nanostructured ZnO thin films by spray pyrolysis", **Applied Surface Science** 255, 4579–4584

[۳۰] تسبندی، (۱۳۹۱)، پایان نامه کارشناسی ارشد: "رشد و مشخصه یابی لایه‌های نازک اکسید نیکل" دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود.

Abstract

In this experimental research the morphological, structural and optical properties of Molybdenum trioxide (MoO_3) samples prepared using spray pyrolysis and hydrothermal methods were studied. Also the effect of Sn as a dopant on MoO_3 samples prepared by spray pyrolysis method was investigated. Samples were characterized by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), X-ray diffraction (XRD) and UV-Vis spectroscopy. The growth parameters have been studied using spray pyrolysis method are as following: substrate temperature (in the range of 250-450 °C), concentration of precursor solutions (limited to 0.01-0.1 M), volume of precursor solutions (in the range of 25-75 mL), spray rate (limited to 5- 20 mL/min) and the effect of addition of Sn as a dopant on the samples with different molar ratio [Sn/Mo] (in the range of 0.05-0.50). The XRD pattern shows the thermodynamically stable orthorhombic α - MoO_3 for that pure samples. The strong reflection peaks (0k0) with k=2, 4, 6 have seen in patterns proves the existence of the lamellar structure. The FESEM images of samples show the formation of micro-spheres which their shell was shaped in lamellar structure. Transmittance, absorption coefficient and direct band gap of samples obtained and analyzed. In the hydrothermal technique sprayed seed layer was used for growing nanostructured thin films. In this case the effect of different substrates, which have been grown by spray pyrolysis with different conditions, and the effect of time of hydrothermal reaction were studied. The XRD pattern shows the formation of orthorhombic α - MoO_3 structure, and the FESEM image illustrates the preferential grows on the substrate.

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



University of Shahrood

Faculty of physics

**Synthesis and Investigation of Physical Properties of MoO_3
Nanostructures with different dopants**

Amin Eftekhari

Supervisor:

Dr. Mohammad Bagher Rahmani

Adviser:

Dr. Fatemeh Masdarolomoor

February 2015