

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای

رشته نانو فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

# بررسی تجربی و تئوری ویژگی‌های فیزیکی نانو ساختار $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ آلایش یافته

نگارنده: مهسا خلوتی

اساتید راهنما

دکتر محمدباقر رحمانی

دکتر عادلہ مخلص گرامی

بهمن ۱۳۹۹

تقدیم بہ

خدائی کہ آفرید

جہان را، انسان را، عقل را، علم را، معرفت را، عشق را

و بہ کسانی کہ عشقشان را در وجودم دمید؛ پدر و مادر عزیزم

## تشکر و قدردانی

بر خود واجب می دانم از اساتید فرزانه جناب آقای دکتر رحمانی و سرکار خانم دکتر مخلص کرامی که به عنوان اساتید راهنما در مراحل مختلف این پایان نامه همواره با سه صدر کنار من بودند و در طول مدت تحصیل از راهنمایی های اخلاقی و علمی ایشان بهره جسته ام تشکر و قدردانی نمایم.

## تهدنامه

اینجانب مهسا خلوتی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته نانو فیزیک دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان‌نامه تحت عنوان " بررسی تجربی و تئوری ویژگی‌های فیزیکی نانو ساختار  $\alpha\text{-MoO}_3$  آلایش یافته " تحت راهنمایی دکتر محمدباقر رحمانی و دکتر عادلہ مخلص گرامی متعهد می‌شوم.

- تحقیقات در این پایان‌نامه 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 پایان‌نامه 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 هست و مقالات مستخرج بانام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تأثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا چینی‌جاهای آن‌ها ) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، 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 می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود. استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

هدف این پژوهش بررسی تجربی و تئوری تری اکسید مولیبدن در ساختار بلوری راست گوشه ( $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ ) است. در بخش تجربی این پایان نامه، نمونه های اکسید مولیبدن بدون آلاینش و آلاینش یافته با آهن (Fe) به روش آسان و مقرون به صرفه هیدروترمال سنتز شدند. ویژگی های ساختاری، نوری، ترکیب عنصری و ریختار تری اکسید مولیبدن نمونه های سنتز شده مطالعه شد. اثرات افزودن آلاینش آهن درصدهای وزنی متفاوت بر روی ویژگی های  $\text{MoO}_3$  مورد بررسی قرار گرفت. تحلیل الگوی XRD در نمونه های بدون آلاینش و همچنین در همه نمونه های آلاینش شده، نشان دهنده رشد اکسید مولیبدن در ساختار بلوری راست گوشه است و طیف سنجی رامان نمونه ها نیز نتایج XRD را تایید کرد. در نمونه های آلاینش یافته با Fe گاف نواری در مقایسه با نمونه بدون آلاینش کاهش یافت. تصاویر FESEM نمونه ها گواه دیگری بر شکل گیری نانوکمربندهای  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  با ساختار لایه ای است. افزایش آلاینش Fe باعث تغییرات مشهودی در ریختار ماده شد. در بخش نظری این پایان نامه، خواص الکترونی و ساختاری  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  بدون آلاینش و آلاینش یافته با آهن با و بدون تهی جای اکسیژن با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) مطالعه شد. محاسبات با استفاده از نرم افزار WIE2NK بر پایه روش روش امواج تخت بهبود یافته خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW) با تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) انجام شد. نتایج به دست آمده حاکی از گاف نواری غیرمستقیم با مقدار ۲/۲eV برای  $\text{MoO}_3$  بدون آلاینش است که با دیگر گزارش ها در توافق است. همچنین این مقدار نزدیک به گاف محاسبه شده در قسمت تجربی است. غلظت های متفاوت ناخالصی و تهی جای اکسیژن منجر به کاهش چشمگیری در میزان گاف نواری شد. نمودار چگالی های حالت تغییرات خواص مغناطیسی این ماده را در حضور آلاینش نشان می دهند.

**واژه های کلیدی:** تری اکسید مولیبدن؛ هیدروترمال؛ ویژگی های ساختاری و نوری؛ نظریه تابعی چگالی؛ خواص الکترونی؛ چگالی حالت ها.

## مقالات مستخرج از پایان نامه:

✓ خلوتی، مهسا؛ رحمانی محمدباقر؛ مخلص گرامی، عادل " بررسی خواص الکترونی تک لایه شبکه با استفاده از نظریه تابعی چگالی"، کنفرانس فیزیک ایران، ۴ تا ۷ شهریورماه ۱۳۹۸، دانشگاه تبریز.

## فهرست مطالب

### فصل ۱:

۱

### مروری تری اکسید مولیبدن

۱

- ۱-۱- مقدمه..... ۲
- ۲-۱- معرفی مولیبدن..... ۲
- ۳-۱- بررسی ساختار بلوری اکسید مولیبدن..... ۳
- ۴-۱- روش های سنتز..... ۶
- ۵-۱- کاربردهای تری اکسید مولیبدن..... ۶
- ۶-۱- جمع بندی.....

### فصل ۲:

۹

### مروری بر مقالات

۹

- ۱-۲- مقدمه..... ۱۰
- ۲-۲- مروری بر مقالات در زمینه سنتز و مشخصه یابی تری اکسید مولیبدن..... ۱۰
- ۱-۲-۲- سنتز و مشخصه یابی  $\alpha\text{-MoO}_3$  آلائیده شده با Zn..... ۱۰
- ۲-۲-۲- سنتز و مشخصه یابی  $\alpha\text{-MoO}_3$  آلائیده شده با Cd..... ۱۳
- ۳-۲-۲- سنتز و مشخصه یابی  $\alpha\text{-MoO}_3$  آلائیده شده با Fe در زمان های واکنش متفاوت .... ۱۷
- ۲-۲-۴- سنتز نانو ذرات  $\alpha\text{-MoO}_3$  و  $h\text{-MoO}_3$  به روش گرما-آبی..... ۲۰
- ۳-۲- مروری بر مقالات در زمینه بررسی خواص الکترونی ماده  $\alpha\text{-MoO}_3$  با استفاده از نظریه ی تابع چگالی..... ۲۵
- ۱-۳-۲- بررسی تهی جای اکسیژن روی خواص الکترونی  $\alpha\text{-MoO}_3$ ..... ۲۵
- ۲-۳-۲- ویژگی های خاص الکتریکی تری اکسید مولیبدن در تقریب های محاسباتی مختلف..... ۲۹
- ۴-۲- جمع بندی.....

### فصل ۳:

۳۵

### روش سنتز دانه های مشخصه یابی، نظریه تابشی پجالی و

۳۵

|                                                     |    |
|-----------------------------------------------------|----|
| ۳-۱-۱- مقدمه.....                                   | ۳۶ |
| ۳-۲-۲- روش سنتز و دستگاه‌های مشخصه یابی.....        | ۳۶ |
| ۳-۲-۱- روش گرما-آبی.....                            | ۳۶ |
| ۳-۲-۳- پراش پرتو ایکس.....                          | ۳۷ |
| ۳-۲-۳- طیف‌نگاری رامان.....                         | ۳۸ |
| ۳-۲-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی میدانی.....         | ۳۹ |
| ۳-۲-۵- مشخصه یابی نوری.....                         | ۳۹ |
| ۳-۲-۶- فوتولومینسانس.....                           | ۴۰ |
| ۳-۳- نظریه تابع چگالی و نرم‌افزار WIEN2K.....       | ۴۰ |
| ۳-۳-۱- مقدمه‌ای بر نظریه تابع چگالی.....            | ۴۰ |
| ۳-۳-۲- نظریه‌های هوهنبرگ-کوهن.....                  | ۴۳ |
| ۳-۳-۳- معادلات کوهن-شم.....                         | ۴۴ |
| ۳-۳-۳- تقریب شیب تعمیم یافته (GGA).....             | ۴۸ |
| ۳-۳-۵- روش‌های حل معادله کوهن-شم.....               | ۴۹ |
| ۴-۳-۳- آشنایی با نرم‌افزار WEN2K.....               | ۴۹ |
| ۳-۳-۳- تعیین ساختار اولیه (Struct Generation):..... | ۵۰ |
| ۳-۴-۲- مرحله‌ی آماده‌سازی و مقداردهی اولیه:.....    | ۵۰ |
| ۳-۴-۳- حل خود سازگار (scf):.....                    | ۵۲ |

## فصل ۴:

### شش روش مشخصه‌یابی تری اکسید مولیبدن خالص و آلایده شده با آهن

|                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------|----|
| ۴-۱- مقدمه.....                                                           | ۵۴ |
| ۴-۲- بررسی اثر افزودن ناخالصی در سنتز $\text{MoO}_3$ به روش گرما-آبی..... | ۵۴ |
| ۴-۲-۱- تهیه محلول اولیه.....                                              | ۵۴ |
| ۴-۲-۴- بررسی ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها.....                              | ۵۵ |
| ۴-۲-۳- بررسی طیف رامان نمونه‌ها.....                                      | ۶۰ |
| ۴-۲-۴- بررسی ریختار نمونه‌ها.....                                         | ۶۱ |
| ۴-۲-۵- طیف‌سنجی EDX نمونه‌ها.....                                         | ۶۵ |
| ۴-۲-۶- بررسی طیف جذب نوری نمونه‌ها.....                                   | ۶۶ |
| ۴-۲-۷- بررسی طیف فوتولومینسانس نمونه‌ها.....                              | ۷۰ |

۳-۴- نتیجه گیری.....

۷۷

فصل ۵:

۷۷

بررسی تئوری خواص الکترونی تری اکسید مولیبدن

۷۷

خاص و آلاییده بر روش نظریه تابع چگالی

۷۸-۱- مقدمه.....

۷۸-۲- محاسبه‌ی خواص ساختاری و الکترونی تری اکسید مولیبدن در فاز راست گوشه.....

۷۸-۲-۱- پارامترهای ورودی.....

۸۰-۲-۱- بهینه‌سازی پارامتر همگرایی ( $R_{mt} \times K_{max}$ ).....

۸۱-۲-۳- بهینه‌سازی ثابت شبکه.....

۸۲-۲-۴- نیرو و اندروالس.....

۸۳-۲-۵- ساختار نواری ماده  $\alpha\text{-MoO}_3$ .....

۸۴-۲-۶- چگالی حالت‌های کلی و جزئی  $\alpha\text{-MoO}_3$  بدون آرایش.....

۸۶-۲-۷- چگالی ابر الکترونی ماده  $\alpha\text{-MoO}_3$  بدون آرایش.....

۸۷-۲-۸- بررسی خواص الکترونی  $\alpha\text{-MoO}_3$  آرایش یافته با Fe و با اعمال تهی جای اکسیژن ۸۷

۸۹-۲-۹- محاسبه‌ی چگالی‌های حالت  $\alpha\text{-MoO}_3$  آلاییده با Fe با و بدون تهی جای اکسیژن ۸۹

۹۷-۲-۱۰- چگالی ابر الکترونی.....

۳-۵- نتیجه گیری.....

۱۰۲

مراجع

Abstrac

## فهرست اشکال

- شکل (۱-۱) ساختار بلوری تری اکسید مولیبدن در سه فاز [۱۵]..... ۳
- شکل (۲-۱) نمایش گرافیکی از تقارن هشت وجهی هر اتم Mo با اتم O [۹]..... ۴
- شکل (۳-۱) ساختار لایه‌ای شبکه  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> [۹]..... ۵
- شکل (۲-۱) شبکه ابتدایی  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> شامل ۴ واحد MoO<sub>3</sub> [۹]..... ۵
- شکل (۵-۱) نمای پشت و بالای ساختار  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> [۹]..... ۵
- شکل (۶-۱) نمای چپ و راست از ساختار  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> [۹]..... ۵
- شکل (۱-۲) الگوی پراش اشعه X نمونه خالص و آلاییده با Zn [۲۲]..... ۱۱
- شکل (۲-۲) تصاویر FESEM مربوط به نمونه‌های به دست آمده. (a) نمونه‌ی MoO<sub>3</sub> بدون آلیش و نمونه‌های آلاییده با Zn (b) ۳wt% (c) ۵wt% (d) ۱۰wt% (e) ۲۰wt% (f) ۳۰wt% [۲۲]..... ۱۲
- شکل (۳-۲) (a) طیف‌های جذب بر حسب طول موج برای دو نمونه‌ی MoO<sub>3</sub> خالص و نمونه‌ی ZM-3. b: نمودار گاف نواری موج برای دو نمونه‌ی MoO<sub>3</sub> خالص و نمونه‌ی ZM-3 [۲۲]..... ۱۲
- شکل (۴-۲) الگو پراش XRD  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> خالص و آلاییده با Cd درصدهای وزنی مختلف [۲۳]..... ۱۴
- شکل (۵-۲) (a): تصاویر FESEM ماده  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> و (b):  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>-Cd در ۵ درصد وزنی [۲۳]..... ۱۴
- شکل (۶-۲) نمودار طیف EDX مربوط به نمونه  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>-Cd در ۵ درصد وزنی [۲۳]..... ۱۵
- شکل (۷-۲) نمودار جذب نمونه‌های به دست آمده بدون ناخالصی و آلاییده با Cd درصدهای وزنی مختلف و نمودارهای گاف انرژی (a): ۰wt%، (b): ۳wt%، (c): ۵wt%، (a): ۷wt% [۲۳]..... ۱۶
- شکل (۸-۲) طیف PL مربوط به  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> خالص و آلاییده شده با Cd در چندین درصد وزنی متفاوت (a): ۰wt%، (b): ۳wt%، (c): ۵wt%، (a): ۷wt% [۲۳]..... ۱۶
- شکل (۹-۲) الگوهای XRD ماده  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> بدون ناخالصی و آلاییده با آهن (MF1-MF4) [۲۴]..... ۱۸
- شکل (۱۰-۲) طیف EDX نمونه‌های سنتز شده (a) ماده  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> خالص و آلاییده با Fe (b) نمونه MF2 (c) نمونه MF3 (d) نمونه MF4 [۲۴]..... ۱۹
- شکل (۱۱-۲): الگوی XRD نمونه‌های سنتز شده در سه دمای متفاوت ۹۰°C، ۱۵۰°C و ۲۱۰°C [۲۵]..... ۲۱
- شکل (۱۲-۲): الگوی XRD نمونه‌های سنتز شده با بزرگنمایی در محدوده ۲۵ تا ۲۶° در سه دمای متفاوت ۹۰°C، ۱۵۰°C و ۲۱۰°C [۲۵]..... ۲۱

- شکل (۲-۱۳) تصاویر FESEM نمونه‌های به‌دست آمده در سه دمای متفاوت  $90^{\circ}\text{C}$ ،  $150^{\circ}\text{C}$  و  $210^{\circ}\text{C}$  ..... [۲۵] ۲۲
- شکل (۲-۱۴) طیف EDX نمونه‌های سنتز شده در سه دمای متفاوت  $90^{\circ}\text{C}$ ،  $150^{\circ}\text{C}$  و  $210^{\circ}\text{C}$  [۲۵] ۲۳
- شکل (۲-۱۵) طیف بازتاب نمونه‌های سنتز شده در سه دمای متفاوت  $90^{\circ}\text{C}$ ،  $150^{\circ}\text{C}$  و  $210^{\circ}\text{C}$  [۲۵] ۲۴
- شکل (۲-۱۶) (a) ساختار بلوری  $\text{MoO}_3$  در تقریب LDA-GGA و همراه با تهی جای اکسیژن در راستای (۱۰۰). [۲۶] ۲۶
- شکل (۲-۱۷) ساختار نواری  $\alpha\text{-MoO}_3$  در ابر سلول  $(1 \times 2 \times 1)$  (a) بدون تهی اکسیژن (b) تهی جای حالت ۱ (c) تهی جای حالت ۲ (d) تهی جای حالت ۳ (e) تهی جای حالت ۴ (f) تهی جای حالت ۵. [۲۶] ۲۷
- شکل (۲-۱۸) چگالی حالت‌های کلی  $\alpha\text{-MoO}_3$  در ابر سلول  $(1 \times 2 \times 1)$  (a) بدون تهی اکسیژن (b) تهی جای ۱ (c) تهی جای حالت ۲ (d) تهی جای حالت ۳ (e) تهی جای حالت ۴ (f) تهی جای حالت ۵. [۲۶] ۲۸
- شکل (۲-۱۹) ساختار نواری محاسبه شده  $\alpha\text{-MoO}_3$  با استفاده از LDA، GGA، EVGGA و mBJ. [۹] ۳۰
- شکل (۲-۲۰) (a) چگالی حالت کل محاسبه شده با استفاده از LDA، GGA، EVGGA و mBJ. (b) چگالی حالت جزئی Mo-s / p با استفاده از mBJ. (c) چگالی حالت جزئی Mo-d با استفاده از mBJ. (d) چگالی حالت جزئی مربوط به s-(O1,O2,O3) با استفاده از mBJ. (e) چگالی حالت جزئی مربوط به p-(O1,O2,O3) محاسبه شده با استفاده از mBJ. [۹] ۳۱
- شکل (۲-۲۱) توزیع چگالی بار الکترون محاسبه شده در دو صفحه بلتر شناختی (a): (۱۰۰) صفحه بلور شناختی  $\alpha\text{-MoO}_3$ . (b): (۱۰۱) صفحه بلور شناختی  $\alpha\text{-MoO}_3$ . [۹] ۳۲
- شکل (۴-۱) الف: الگوی پراش پرتو X مربوط به نمونه‌های بدون آرایش و آرایش یافته. ب: الگوی پراش پرتو X مربوط به همان نمونه‌ها با بزرگنمایی در محدوده  $22^{\circ}$  تا  $28^{\circ}$ . ۵۶
- شکل (۴-۲) برازش الگو پراش X مربوط به نمونه‌های به‌دست آمده  $\text{MoO}_3$  با درصدهای وزنی متفاوت Fe با نرم افزار MAUD. ۵۷
- شکل (۴-۳) نمودار ویلیامسون-هال برای (الف)  $\text{MoO}_3$  بدون آرایش و آلییده با Fe در مقادیر (ب) ۱ wt% (ج) ۳ wt% (د) ۵ wt% (ه) ۱۰ wt% (و) ۲۰ wt%. ۵۹

- شکل (۴-۴) طیف رامان مربوط به نمونه‌های  $\text{MoO}_3$  بدون آلاینش و آلاینده با Fe در مقادیر، ۱ wt%، ۳ wt% و ۲۰ wt% ..... ۶۱
- شکل (۵-۴) تصاویر FESEM در دو مقیاس  $1\mu\text{m}$  و  $10\mu\text{m}$  برای نمونه M ..... ۶۲
- شکل (۶-۴) تصاویر FESEM در دو مقیاس  $1\mu\text{m}$  و  $10\mu\text{m}$  برای نمونه MF1 ..... ۶۲
- شکل (۷-۴) تصاویر FESEM در دو مقیاس  $1\mu\text{m}$  و  $10\mu\text{m}$  برای نمونه MF3 ..... ۶۳
- شکل (۸-۴) تصاویر FESEM در دو مقیاس  $1\mu\text{m}$  و  $10\mu\text{m}$  برای نمونه MF5 ..... ۶۳
- شکل (۹-۴) تصاویر FESEM در دو مقیاس  $1\mu\text{m}$  و  $10\mu\text{m}$  برای نمونه MF10 ..... ۶۴
- شکل (۱۰-۴) تصاویر FESEM در دو مقیاس  $1\mu\text{m}$  و  $10\mu\text{m}$  برای نمونه MF20 ..... ۶۴
- شکل (۱۱-۴) آنالیز EDX (الف)  $\text{MoO}_3$  بدون آلاینش و آلاینده با Fe در مقادیر (ب) ۱ wt% (ج) ۳ wt% (د) ۵ wt% (ه) ۱۰ wt% (و) ۲۰ wt% ..... ۶۵
- شکل (۱۲-۴) نمودارهای ضریب جذب بر حسب طول موج (الف)  $\text{MoO}_3$  بدون آلاینش و آلاینده با Fe در مقادیر (ب) ۱ wt% (ج) ۳ wt% (د) ۵ wt% (ه) ۱۰ wt% (و) ۲۰ wt% ..... ۶۷
- شکل (۱۳-۴) نمودارهای گاف نواری مستقیم مربوط به نمونه‌های (الف)  $\text{MoO}_3$  بدون آلاینش و آلاینده با Fe در مقادیر (ب) ۱ wt% (ج) ۳ wt% (د) ۵ wt% (ه) ۱۰ wt% (و) ۲۰ wt% ..... ۶۸
- شکل (۱۴-۴) نمودارهای گاف نواری غیرمستقیم مربوط به نمونه‌های (الف)  $\text{MoO}_3$  بدون آلاینش و آلاینده با Fe در مقادیر (ب) ۱ wt% (ج) ۳ wt% (د) ۵ wt% (ه) ۱۰ wt% (و) ۲۰ wt% ..... ۶۹
- شکل (۱۵-۴) نمودار مقایسه گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم نمونه‌های  $\text{MoO}_3$  بدون آلاینش و آلاینده با Fe در مقادیر ۱ wt%، ۳ wt%، ۵ wt%، ۱۰ wt% و ۲۰ wt% ..... ۷۰
- شکل (۱۶-۴) طیف PL مربوط به نمونه‌های  $\text{MoO}_3$  بدون آلاینش و آلاینده با Fe در مقادیر، ۱ wt%، ۳ wt%، ۵ wt% و ۱۰ wt% و ۲۰ wt% ..... ۷۱
- شکل (۱۷-۴) طیف PL به همراه برازش گوسی مربوط به ماده M ..... ۷۲
- شکل (۱۸-۴) طیف PL به همراه برازش گوسی مربوط به ماده MF1 ..... ۷۲
- شکل (۱۹-۴) طیف PL به همراه برازش گوسی مربوط به ماده MF3 ..... ۷۳
- شکل (۲۰-۴) طیف PL به همراه برازش گوسی مربوط به ماده MF5 ..... ۷۳
- شکل (۲۱-۴) طیف PL به همراه برازش گوسی مربوط به ماده MF10 ..... ۷۴
- شکل (۲۲-۴) طیف PL به همراه برازش گوسی مربوط به ماده MF20 ..... ۷۴
- شکل (۱-۵) نمایش گرافیکی از تقارن هشت وجهی هر اتم Mo با اتم O در شبکه بلوری  $\alpha\text{-MoO}_3$  ..... ۷۹

- شکل (۲-۵) نمودار تعیین مقدار بهینه‌ی پارامتر همگرایی از طریق تغییرات مقدار  $R_{mt} \times K_{max}$  بر حسب انرژی ..... ۸۰
- شکل (۳-۵) نمودار بهینه‌سازی حجم بر حسب انرژی محاسبه‌شده از طریق معادله‌ی مورناگان ..... ۸۲
- شکل (۴-۵) نمودار ساختار نواری محاسبه‌شده ماده خالص  $\alpha\text{-MoO}_3$  ..... ۸۴
- شکل (۵-۵) نمودار چگالی حالت کل  $\alpha\text{-MoO}_3$  ..... ۸۵
- شکل (۶-۵) نمودار چگالی حالت جزئی  $\alpha\text{-MoO}_3$  ..... ۸۶
- شکل (۷-۵) تابع توزیع ابر الکترونی  $\alpha\text{-MoO}_3$  بدون آرایش ..... ۸۷
- شکل (۸-۴) ساختارهای شبیه‌سازی شده  $\alpha\text{-MoO}_3$  در ابرسلول  $2 \times 1 \times 2$ . الف: بدون حضور ناخالصی Fe. ب: با ناخالصی Fe ج: در حضور ناخالصی با اعمال تهی جای اکسیژن  $O_1$  ..... ۸۸
- شکل (۹-۵) نمودار چگالی حالت کل  $\alpha\text{-MoO}_3$  برای آرایش ۶/۵٪ آهن ..... ۹۰
- شکل (۱۰-۵) نمودار چگالی حالت کل  $\alpha\text{-MoO}_3$  برای آرایش ۶/۵٪ آهن با اعمال تهی جای اکسیژن ..... ۹۱
- شکل (۱۱-۵) نمودار چگالی حالت کل  $\alpha\text{-MoO}_3$  برای آرایش ۱۲/۵٪ آهن ..... ۹۱
- شکل (۱۲-۵) نمودار چگالی حالت کل  $\alpha\text{-MoO}_3$  برای آرایش ۱۲/۵٪ آهن با اعمال تهی جای اکسیژن ..... ۹۱
- شکل (۱۳-۵) نمودارهای چگالی حالت جزئی مربوط به اوربیتال d اتم‌های Fe و Mo نمونه  $\alpha\text{-MoO}_3$  آلائیده ۶/۵٪ آهن ..... ۹۲
- شکل (۱۴-۵) نمودارهای چگالی حالت جزئی مربوط به اوربیتال d اتم‌های Fe و Mo نمونه  $\alpha\text{-MoO}_3$  آلائیده ۶/۵٪ آهن با اعمال تهی جای اکسیژن ..... ۹۳
- شکل (۱۵-۵) نمودارهای چگالی حالت جزئی مربوط به اوربیتال p اتم‌های  $O_2, O_1$  و  $O_3$  نمونه  $\alpha\text{-MoO}_3$  آلائیده ۶/۵٪ آهن ..... ۹۴
- شکل (۱۶-۵) نمودارهای چگالی حالت جزئی مربوط به اوربیتال p اتم‌های  $O_2$  و  $O_3$  نمونه  $\alpha\text{-MoO}_3$  آلائیده ۶/۵٪ آهن با اعمال تهی جای اکسیژن ..... ۹۴
- شکل (۱۷-۵) نمودارهای چگالی حالت جزئی مربوط به اوربیتال d اتم‌های Fe و Mo نمونه  $\alpha\text{-MoO}_3$  آلائیده ۱۲/۵٪ آهن ..... ۹۵
- شکل (۱۸-۵) نمودارهای چگالی حالت جزئی مربوط به اوربیتال d اتم‌های Fe و Mo نمونه  $\alpha\text{-MoO}_3$  آلائیده ۱۲/۵٪ آهن با اعمال تهی جای اکسیژن ..... ۹۵

- شکل (۵-۱۹) نمودارهای چگالی حالت جزئی مربوط به اوربیتال p اتم‌های  $O_1$ ،  $O_2$  و  $O_3$  نمونه  $\alpha$ - $MoO_3$  آلاینده ۱۲/۵٪ آهن ..... ۹۶
- شکل (۴-۲۰) نمودارهای چگالی حالت جزئی مربوط به اوربیتال p اتم‌های  $O_2$  و  $O_3$  نمونه  $\alpha$ - $MoO_3$  آلاینده ۱۲/۵٪ آهن با اعمال تهی جای اکسیژن ..... ۹۶
- شکل (۵-۲۱) تابع توزیع ابر الکترونی  $\alpha$ - $MoO_3$  در ساختار  $(2 \times 1 \times 2)$  آلاینده شده با آهن ..... ۹۷
- شکل (۵-۲۲) تابع توزیع ابر الکترونی  $\alpha$ - $MoO_3$  در ساختار  $(2 \times 1 \times 2)$  آلاینده شده با آهن اعمال تهی جای اکسیژن ..... ۹۸

## فهرست جداول

|                                                                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| جدول (۱-۲) ثابت های شبکه ماده $\alpha\text{-MoO}_3$ بدون ناخالصی و آلاییده شده با آهن (MF1-)                                                                        | ۱۹ |
| جدول (۲-۲) اندازه بلورک ماده $\alpha\text{-MoO}_3$ بدون ناخالصی و آلاییده شده با آهن [۲۴].....                                                                      | ۱۹ |
| جدول (۳-۲) اندازه بلورک، ثابت های شبکه و گاف نواری نمونه های به دست آمده در سه دمای متفاوت $90^\circ\text{C}$ ، $150^\circ\text{C}$ و $210^\circ\text{C}$ [۲۵]..... | ۲۲ |
| جدول (۱-۴) ثابت های شبکه محاسبه شده نمونه های بدون آلیش و آلیش یافته با Fe درصد های وزنی متفاوت .....                                                               | ۵۸ |
| جدول (۲-۴) اندازه بلورک و کرنش نمونه ها محاسبه شده با دو روش ریتولد و ویلیامسون-هال.....                                                                            | ۶۰ |
| جدول (۱-۵) گاف انرژی محاسبه شده نمونه های خالص و آلاییده شده با و بدون تهی جای اکسیژن                                                                               | ۸۹ |





## فصل ۱:

معرفی تری اکسید مولیبدن

## ۱-۱- مقدمه

دردهای اخیر اکسید فلزات واسطه (TMOs)<sup>۱</sup> به دلیل دارا بودن ویژگی‌های خاص فیزیکی و شیمیایی به‌طور گسترده مورد مطالعه و پژوهش قرار گرفته است. این ویژگی‌های خاص عمدتاً ناشی از اوربیتال‌های پر شده در تراز d این مواد هست، لذا این مواد می‌توانند کاندیدای مناسبی برای بسیاری از قطعات، در زمینه‌های مختلف باشند. برای مثال  $WO_3$  و  $MoO_3$ ،  $V_2O_5$  نمونه‌ای از این اکسیدهای فلزی کاربردی هستند که از میان آن‌ها تری اکسید مولیبدن ( $MoO_3$ ) نسبت به دیگر اکسیدهای فلزی کم‌تر مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است [۱]. در این فصل به بررسی جامع اکسید فلزی تری اکسید مولیبدن، نظیر کاربردهای گسترده آن در صنعت، ساختار و معرفی آن به‌ویژه در پایدارترین فاز خود (تری اکسید مولیبدن در ساختار بلوری راست گوشه) می‌پردازیم.

## ۱-۲- معرفی مولیبدن

مولیبدن با نماد Mo یک عنصر فلزی به رنگ سفید-خاکستری یا نقره‌ای-سفید و بی‌بو است. این عنصر به صورت آزاد در طبیعت یافت نمی‌شود. عدد اتمی مولیبدن ۴۲ هست و جرم اتمی آن ۹۵/۹۴ است. جای این ماده در گروه VIB و دوره پنجم جدول تناوبی هست. مولیبدن دارای سمیت بسیار ضعیفی است و به صورت پودر قابل اشتغال است. نقطه ذوب آن  $2610^{\circ}C$  و نقطه جوش آن  $5560^{\circ}C$  و به صورت شبکه مکعبی مرکز پر متبلور می‌شود. این عنصر ترکیبات مختلفی نظیر تری اکسید مولیبدن ( $MoO_3$ )، کلرید مولیبدن ( $MoCl_5$ )، دی سولفید مولیبدن ( $MoS_2$ )، ( $MoSe_2$ ) و غیره هست [۲، ۳].

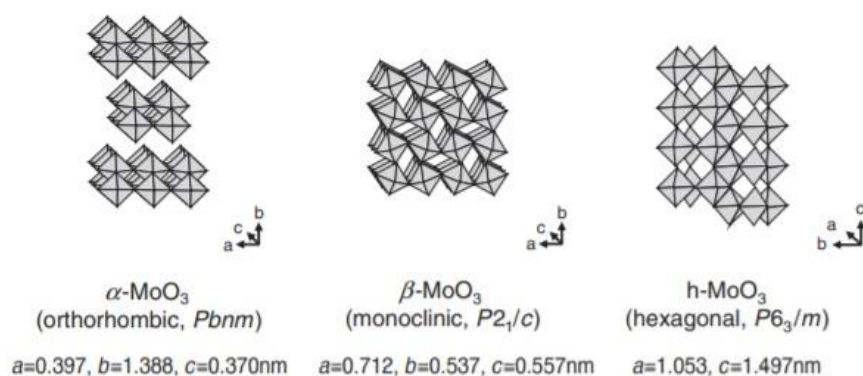
---

<sup>1</sup> Transition metal oxide

### ۳-۱- بررسی ساختار بلوری اکسید مولیبدن

اکسید مولیبدن دارای رسانندگی از نوع  $n$  است با گاف نواری پهن که مقدار آن از  $2/8 \text{ eV}$  تا  $3/1 \text{ eV}$  متغیر است. این ماده در سه فاز مختلف وجود دارد که عبارتند از فاز یا راست گوشه  $^1 (\alpha\text{-MoO}_3)$  با گروه فضایی  $Pnma$ ، فاز تک میلی  $^2 (\beta\text{-MoO}_3)$  با گروه فضایی  $P21/c$  و ساختار شش گوشه  $^3 (\text{h-MoO}_3)$  با گروه فضایی  $P6_3/m$ . از میان آن‌ها فاز راست گوشه  $(\alpha\text{-MoO}_3)$  از نظر ترمودینامیکی پایدارترین فاز را دارد و  $\beta\text{-MoO}_3$  نیمه پایدار هست [۴، ۵].

این سه فاز از نظر فیزیکی و شیمیایی نظیر انرژی نواری، ضریب شکست و سختی مکانیکی تفاوت‌های بسیار زیادی با یکدیگر دارند. شکل (۱-۱) ساختار بلوری تری اکسید مولیبدن در سه فاز مختلف را نشان می‌دهد. تری اکسید مولیبدن در فاز  $\beta$  دارای ساختار تک میلی است که شبیه به ساختار پروسکایت  $^4$  یا ساختار تری اکسید رنیوم ( $\text{ReO}_3$ ) هست. این ساختار دارای پایداری کمی هست و می‌تواند به فاز پایدارتر خود یعنی  $\alpha\text{-MoO}_3$  تبدیل شود [۶]. در ادامه روی پایدارترین فاز این ماده  $(\alpha\text{-MoO}_3)$  تمرکز می‌کنیم و ساختار این فاز اکسید مولیبدن را به‌طور جامع بررسی می‌کنیم.



شکل (۱-۱) ساختار بلوری تری اکسید مولیبدن در سه فاز [۷].

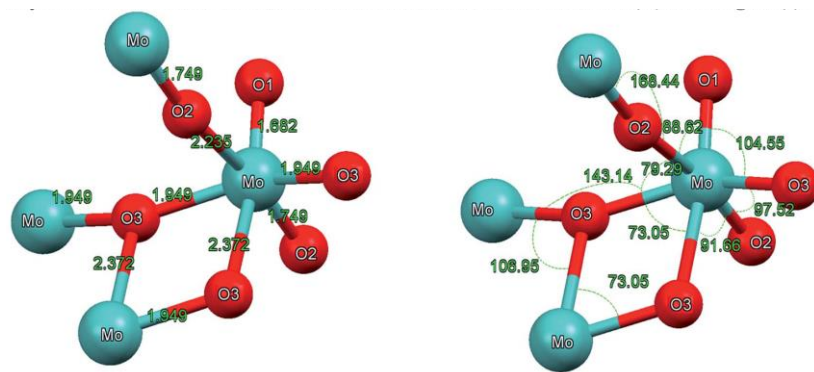
<sup>1</sup> Orthorhombic

<sup>2</sup> Monoclinic

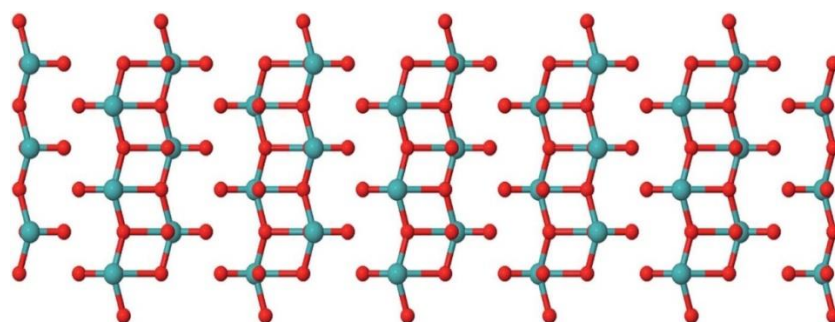
<sup>3</sup> Hexagonal

<sup>4</sup> Perovskite

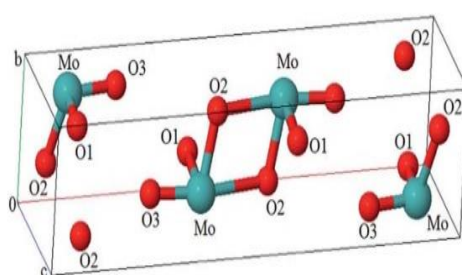
$\text{MoO}_3$  دارای یک ساختار لایه‌ای است که در آن هر اتم مولیبدن توسط شش اتم اکسیژن احاطه شده است که به وسیله پیوند کووالانسی با یکدیگر پیوند برقرار کرده‌اند. علاوه بر پیوند کووالانسی، پیوند واندروالسی بین اتم‌ها در سطوح برقرار است. فواصل بین‌اتمی در ماده  $\alpha\text{-MoO}_3$  بیانگر ماهیت نامتقارن در  $\alpha\text{-MoO}_3$  هست. در ساختار بلوری  $\alpha\text{-MoO}_3$  سه جفت پیوند Mo-O در شبکه موجود است که اندازه آن‌ها در محدوده  $1/68$  تا  $35/2 \text{ \AA}$  متغیر است. در یک تحقیق با استفاده از نظریه تابعی چگالی فاصله‌ی اتم  $\text{O}_1$  با اتم Mo در حدود  $1/68 \text{ \AA}$  به دست آمده که در توافق نسبتاً خوبی با مقدار تجربی  $1/67 \text{ \AA}$  است و اکسیژن‌های نامتقارن  $\text{O}_2$  با فاصله‌های به ترتیب  $1/74 \text{ \AA}$  و  $2/23 \text{ \AA}$  با اتم Mo به‌طور نامتقارن دارای پیوند هستند که در توافق خوبی با مقادیر تجربی است. اتم متقارن  $\text{O}_3$  از یک سو با یک اتم Mo با فاصله‌ی  $1/94 \text{ \AA}$  و از سوی دیگر با یک اتم Mo با فاصله‌ی  $37/2 \text{ \AA}$  دارای پیوند هست که در توافق خوبی با مقادیر به دست آمده تجربی است و در شکل (۱-۲) نشان داده شده است [۸]. در شکل (۱-۳) ساختار لایه‌ای  $\alpha\text{-MoO}_3$  نشان داده شده است و در شبکه (۴-۱) نیز شبکه ابتدایی  $\alpha\text{-MoO}_3$  که شامل ۴ اتم Mo و ۱۲ اتم O است نشان داده شده است. همچنین در شکل‌های (۵-۱) و (۱-۶) به ترتیب نمای پشت و بالای  $\alpha\text{-MoO}_3$  و نمای چپ و راست آن قابل مشاهده است.



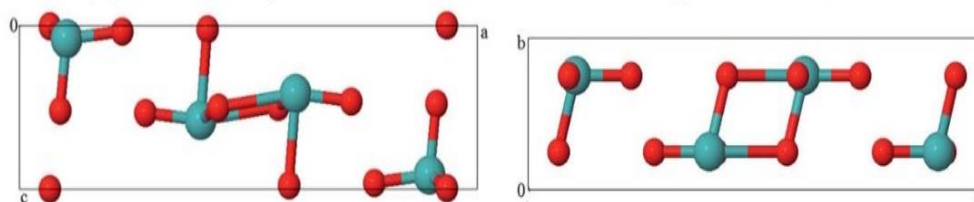
شکل (۱-۲) نمایش گرافیکی از تقارن هشت‌وجهی هر اتم Mo با اتم O [۸].



شکل (۱-۳) ساختار لایه‌ای شبکه  $\alpha\text{-MoO}_3$  [۸].



شکل (۱-۴) شبکه ابتدایی  $\alpha\text{-MoO}_3$  شامل ۴ واحد  $\text{MoO}_3$  [۸].



شکل (۱-۵) نمای پشت و بالای ساختار  $\alpha\text{-MoO}_3$  [۸].



شکل (۱-۶) نمای چپ و راست از ساختار  $\alpha\text{-MoO}_3$  [۸].

#### ۴-۱- روش‌های سنتز

انواع ساختارهای مختلف  $\alpha\text{-MoO}_3$  از قبیل نانوسیم، نانولوله‌ها، نانو کمربندها، نانو ستاره‌ها، نانو میله‌ها، نانو پو سته‌ها و نانو کره‌ها تو سط روش‌های مختلف تهیه می شوند [۹] از این روش‌ها می‌توان به روش تبخیر حرارتی، روش گرما-آبی، روش رسوب بخار فیزیکی (PVD)، سل-ژل، لایه نشانی چرخشی اشاره کرد [۱۰-۱۵]. در میان این روش‌ها روش گرما-آبی برای تهیه مواد جدید با توپولوژی‌های جدید و پیچیدگی روزافزون، روش خوبی هست که مقرون به صرفه نیز است. در فصل سه به طور جامع در مورد روش گرما-آبی بحث خواهد شد.

#### ۵-۱- کاربردهای تری اکسید مولیبدن

تری اکسید مولیبدن (که از این پس برای راحتی آن را کسید مولیبدن می‌نامیم) یکی از کاربردی‌ترین مواد در میان اکسیدهای فلزی است که با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد خود بخصوص شفافیت نوری، پایداری شیمیایی و فتوشیمیایی و سهولت در سنتز، نقطه‌ای ذوب بالا و پایداری در دمای بالا در زمینه‌های مختلف در صنعت استفاده می‌شود. همچنین ماده‌ی  $\text{MoO}_3$  به دلیل کم‌هزینه بودن، فعالیت بالای الکتروشیمیایی و مساعد بودن با محیط زیست در مقایسه با سایر اکسیدهای فلزی واسطه، یکی از امیدوارکننده‌ترین مواد برای کاربرد ابر خازن محسوب می‌شود.  $\text{MoO}_3$  در مورفولوژی‌های مختلف نانو ساختار مانند نانوسیم، نانو میله‌ها، نانو کمربندها، نانو گل‌ها و نانولوله‌ها، پتانسیل بسیار خوبی را در طیف گسترده‌ای از کاربردها از قبیل حسگرهای گازی (نظیر  $\text{H}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{NH}_3$  و تری متیل آمین). باتری‌های لیتیومی، ابر خازن‌ها، کاتالیزورها، روان کننده‌ها، حافظه‌های نوری، دستگاه‌های نمایش الکتروکرومی، تصفیه آب اشاره کرد [۵، ۸، ۹، ۱۶-۲۱].

## ۶-۱- جمع‌بندی

در این فصل به‌ضرورت بررسی و مطالعه اکسید فلزات واسطه پرداخته شد و سپس ساختار و کاربردهای اکسید فلزی‌تری اکسید مولیبدن بررسی شد. تری اکسید مولیبدن در ساختار بلوری راست‌گوشه ( $\alpha\text{-MoO}_3$ ) دارای بیشترین پایداری در مقایسه با دیگر فازهای خود هست. انرژی گاف ۲/۸ تا  $3.10\text{ eV}$  برای  $\text{MoO}_3$  گزارش شده است. درزمینه‌های گسترده‌ای مانند حسگرهای گازی، پنجره‌های هوشمند و باتری‌های لیتیومی دارای کاربرد هست.



## فصل ۲:

### مروری بر مقالات

## ۱-۲- مقدمه

در این فصل به مرور مقالات در دو بخش پرداخته می‌شود. در بخش اول به بیان نتایج چند تحقیق در زمینه سنتز و مشخصه‌یابی ماده  $\text{MoO}_3$  می‌پردازیم. در این مقالات از روش سنتز گرما-آبی برای تهیه پودرهای  $\text{MoO}_3$  استفاده شده است و اثرات دما، زمان‌های مختلف و ناخالصی در سنتز این ماده مورد پژوهش قرار گرفته است. در بخش دوم به بررسی مقالات کار شده روی خواص الکترونی ماده  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  پرداخته می‌شود. در این مقالات تأثیر تهی جای اکسیژن و همچنین اثرات اعمال تقریب‌های مختلف در خواص این ماده مورد پژوهش قرار گرفته است.

## ۲-۲- مروری بر مقالات در زمینه سنتز و مشخصه‌یابی تری اکسید مولیبدن

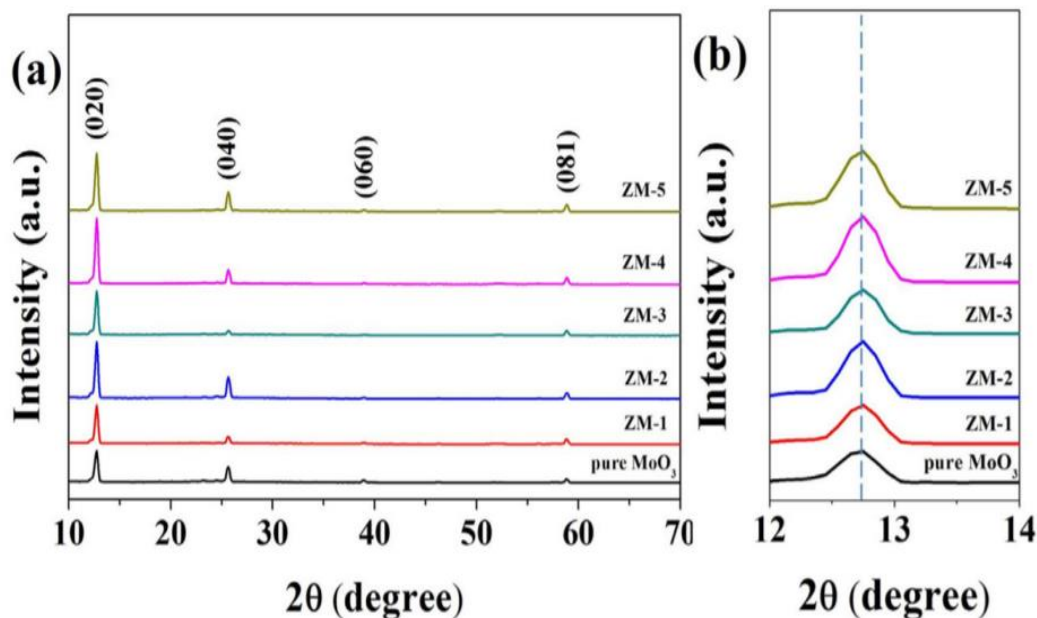
### ۱-۲-۲- سنتز و مشخصه‌یابی $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ آلائیده شده با Zn

شاوونگ یانگ<sup>۱</sup> و همکاران [۲۲] سنتز و مشخصه‌یابی ماده  $\text{MoO}_3$  را آلائیده شده با Zn درصدهای وزنی متفاوت مورد پژوهش قرار دادند. آن‌ها از روش گرما-آبی برای سنتز نانو کمربندهای Zn- $\text{MoO}_3$  استفاده کردند و برای سنتز ابتدا ۱۵ ml اسید نیتریک و ۳۰ ml آب مقطر باهم ترکیب شدند. سپس ۰/۳ gr از ماده‌ی مولیبدن استیل استونات<sup>۲</sup> به محلول اولیه اضافه شد و در محفظه‌ی فراصوت با فرکانس ۷۰ Hz به مدت ۴ ساعت قرار گرفت تا محلول به دست آمده به کاملاً شفاف شد. در مرحله‌ی بعد نیترات روی  $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  در ۵ درصد وزنی متفاوت ۲۰، ۱۰، ۵، ۳۰ و ۳ نسبت به مولیبدن استیل استونات به محلول به دست آمده اضافه شد که آن‌ها را به ترتیب ZM-1، ZM-2، ZM-3، ZM-4 و ZM-5 نام‌گذاری

<sup>۱</sup>ShuangYang

<sup>۲</sup> Molybdenum acetate stone

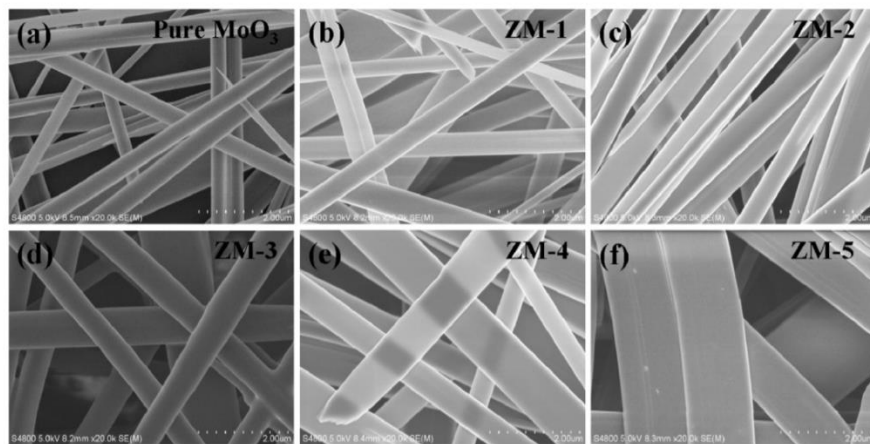
شد. محلول حاصل به یک اتوکلاو استیل مهر و موم شده انتقال یافت و در دمای  $200^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۵ ساعت نگهداری شد. رسوبات به دست آمده توسط سانتریفیوژ از هم جدا شدند، آب مقطر به ترتیب شسته شدند و در نهایت در مدت زمان ۱۲ ساعت در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  خشک شدند.



شکل (۲-۱) الگوی پراش اشعه X نمونه خالص و آلاینده با Zn [۲۲]

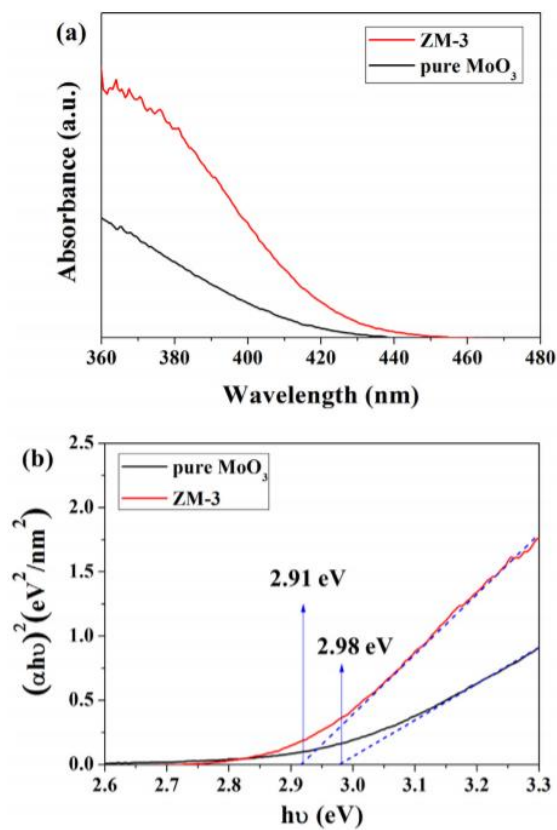
شکل (۲-۱) الگوی پراش اشعه X نمونه‌ها را نشان می‌دهد. مشاهده شده است که تمام قله‌های پراش نانو کربندهای  $\text{MoO}_3$  آلاینده با Zn در ساختار بلوری راست‌گوشه  $\text{MoO}_3$  رشد یافته‌اند که در مطابقت خوبی با کارت استاندارد (JCPDS 00-035-0609) است. همچنین هیچ قله‌ای مربوط به اکسید روی یا روی وجود ندارد. از آنجایی که شعاع یونی اتم‌های  $\text{Mo}^{+6}$  و Zn نزدیک به هم هستند، جابه‌جایی قله‌ها در الگوی پراش نمونه‌ها مشاهده نشد.

شکل (۲-۲) مربوط به تصاویر به دست آمده از FESEM نمونه‌ی بدون آلاینش  $\text{MoO}_3$  و آلاینده با Zn هست. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود با افزایش غلظت مقدار ناخالصی شاهد افزایش پهنای نمونه‌ها هستیم که از ۳۰۰ nm تا  $1/4 \mu\text{m}$  با توجه به افزایش ناخالصی متغیر است.



شکل (۲-۲) تصاویر FESEM مربوط به نمونه‌های به‌دست‌آمده. (a) نمونه‌ی  $\text{MoO}_3$  بدون آلیاژ و نمونه‌های آلیاژ با

Zn (b) ۳wt% (c) ۵wt% (d) ۱۰wt% (e) ۲۰wt% (f) ۳۰wt% [۲۲]



شکل (۲-۳) (a) طیف‌های جذب برحسب طول‌موج برای دو نمونه‌ی  $\text{MoO}_3$  خالص و نمونه‌ی ZM-3. نمودار گاف

نواری موج برای دو نمونه‌ی  $\text{MoO}_3$  خالص و نمونه‌ی ZM-3 [۲۲]

شکل (۳-۲) طیف‌های جذب برحسب طول‌موج برای دو نمونه‌ی  $\text{MoO}_3$  خالص و نمونه‌ی ZM-3 نشان می‌دهد. در نمونه‌ی ZM-3 میزان جذب افزایش یافت و با رسم نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  برحسب  $h\nu$  مقدار گاف نواری محاسبه‌شده برای این دو نمونه از ۲/۹۸ eV به ۲/۹۱ eV کاهش یافته است به عبارت دیگر درواقع آرایش ماده باعث افزایش جذب و کاهش گاف نواری شد.

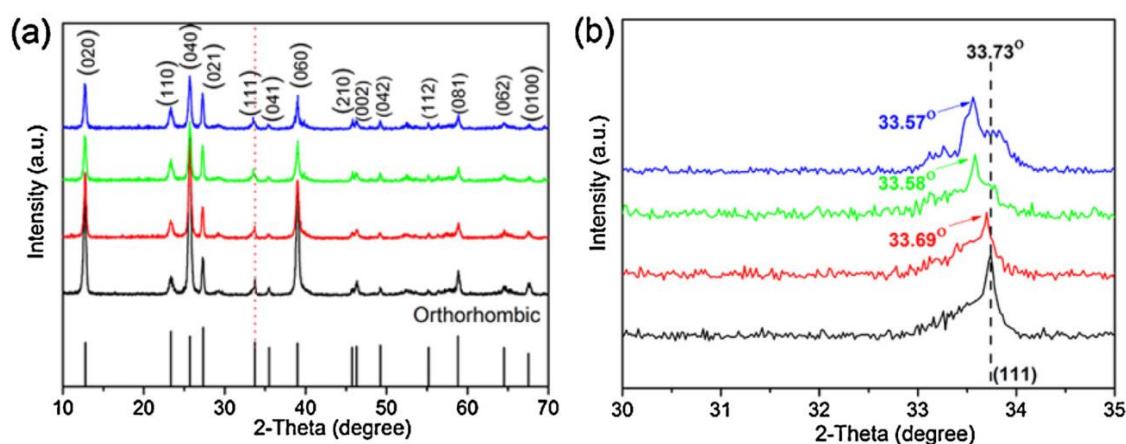
## ۲-۲-۲- سنتز و مشخصه یابی $\alpha\text{-MoO}_3$ آلاینده با Cd

چائو چن<sup>۱</sup> و همکاران [۲۳] به سنتز و مشخصه یابی ماده  $\text{MoO}_3$  به روش گرما-آبی پرداختند و سپس اثرات افزودن ناخالصی (Cd) را در چندین درصد وزنی بررسی کردند. برای سنتز نمونه‌ها ابتدا ۰/۶۱۸ آمونیوم هپتامولیدات  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  در ۲۵ mL آب مقطر حل شد. بعد از ۳۰ دقیقه هم زدن مداوم، ۲/۵ mL اسید نیتریک ۶۷ درصد  $(\text{HNO}_3)$  به آرامی به محلول اضافه شد. بعد از ده دقیقه هم زدن، مقدارهای استوکیومتری از  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  درصدهای وزنی متفاوت (wt) ۵، ۳، ۰٪ و  $\text{Cd}/\text{Mo} = ۷$  به محلول فوق اضافه شد و محلول شفاف B نامیده شد. محلول واکنش B به یک اتوکلاو از جنس استیل با تفلون با ظرفیت ۱۰۰ mL منتقل شد و به مدت ۲۴ ساعت در  $۱۲۰^\circ\text{C}$  نگهداری شد. پس از اتمام واکنش به‌طور طبیعی به دمای اتاق سرد شد. رسوبات سفید در انتهای اتوکلاو تشکیل شده است. رسوبات سفید سانتریفیوژ شدند، چندین بار با آب مقطر و اتانول شسته شدند و در نهایت در دمای  $۶۰^\circ\text{C}$  به مدت یک روز خشک شدند. محصولات سنتز شده در دمای  $۳۰۰^\circ\text{C}$  به مدت ۲ ساعت باز پخت شدند.

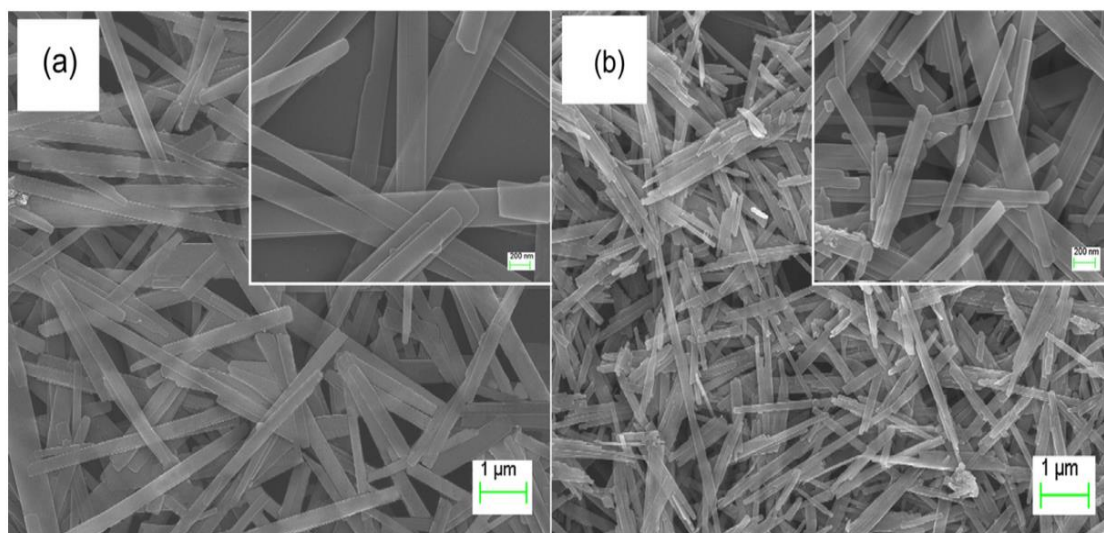
تحلیل الگوی پراش پرتو اشعه X برای بررسی ساختار شبکه‌ای نمونه‌های سنتز شده در ۵، ۳، ۰ و ۷ درصد وزنی نانو ذرات  $\alpha\text{-MoO}_3$  آلاینده با Cd در دمای  $۳۰۰^\circ\text{C}$  انجام شد و به ترتیب در شکل ۲-۵(a) و (b) نشان داده شده است. کلیه قله‌های پراش در شکل (۲-۴(a)) را می‌توان دقیقاً با ساختار

<sup>1</sup> Chao Chen

راست گوشه  $\text{MoO}_3$  با ثابت‌های شبکه  $a=3/962$ ,  $b=13/858$  و  $c=3/697 \text{ \AA}$  که با مقادیر کارت استاندارد شماره JCPDS 05-0508 مطابقت دارد و همچنین هیچ قله مشخصه‌ای از ناخالصی‌های دیگر مشاهده نشد. علاوه بر این با توجه به الگوی XRD، مشخص شد که موقعیت قله (۱۱۱) نمونه‌های ماده  $\alpha\text{-MoO}_3$  آلاینده با Cd (شکل ۲-۴(b)) کمی نسبت به نمونه خالص  $\alpha\text{-MoO}_3$  به زاویه به سمت پایین انتقال می‌یابد.



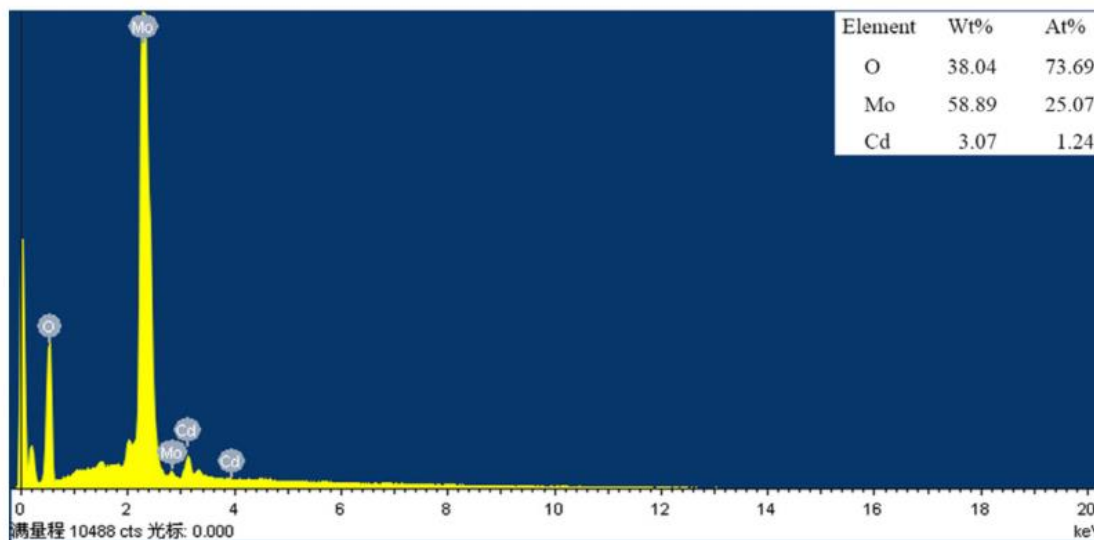
شکل (۲-۴) الگو پراش XRD  $\alpha\text{-MoO}_3$  خالص و آلاینده با Cd درصدهای وزنی مختلف [۲۳]



شکل (۲-۵) تصاویر FESEM ماده  $\alpha\text{-MoO}_3$  و (b)  $\alpha\text{-MoO}_3\text{-Cd}$  در ۵ درصد وزنی [۲۳]

شکل (۲-۵) (a) تصاویر FESEM | ماده خالص  $\text{MoO}_3$  سنتز شده را نشان می‌دهد. از ریختار کلی می‌توان دریافت که این تقریباً تمامی محصولات از نانو کمرندهایی با عرض ۲۰۰ تا ۸۰۰ nm و طول چند میکرومتر تشکیل شده‌اند. شکل (۲-۵) (b) مربوط به مورفولوژی  $\text{MoO}_3$  آلاینده با Cd در مقدار ۵ درصد وزنی هست. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود ریختار نانو ذرات نسبت به نمونه خالص تغییر چندانی نداشته است.

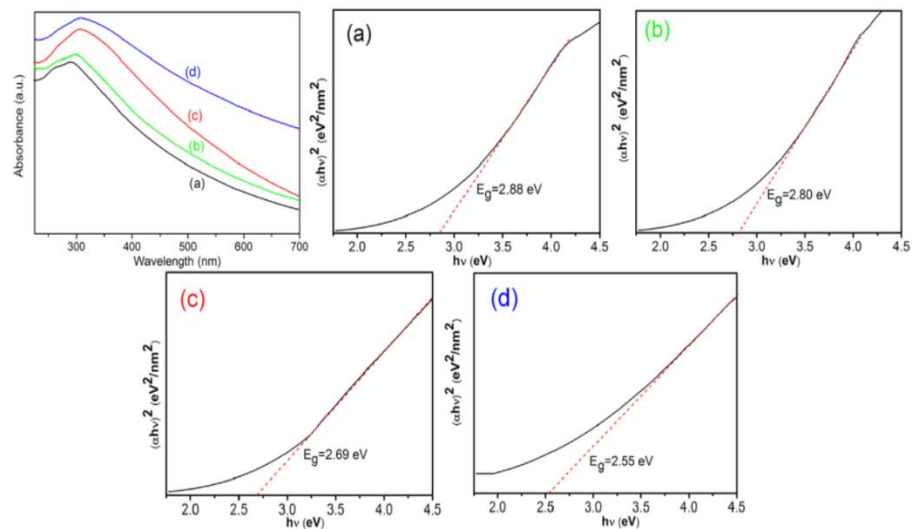
به منظور بررسی حضور آلاینش Cd در نمونه‌های آلاینش یافته، از طیف‌نگاری EDX برای مشاهده ترکیب عناصر نمونه‌ها استفاده شد. قله‌های عناصر Mo، Cd و O در طیف شکل (۲-۶) قابل مشاهده است.



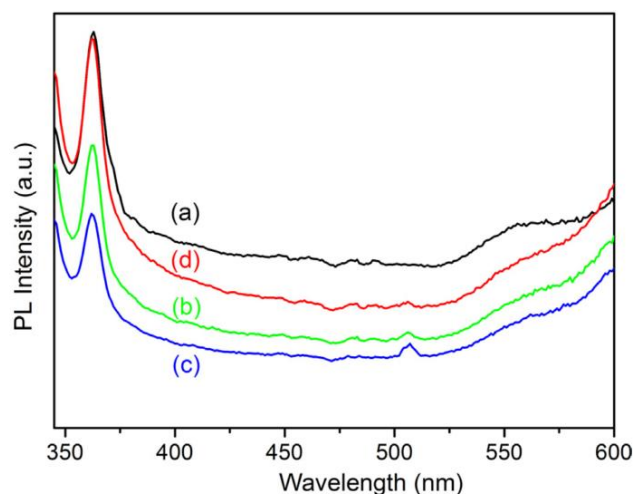
شکل (۲-۶) نمودار طیف EDX مربوط به نمونه  $\alpha\text{-MoO}_3\text{-Cd}$  در ۵ درصد وزنی [۲۳]

شکل (۲-۷) (a) نشان می‌دهد که نمونه‌ها در محدوده طول موج ۳۰۰ nm در ناحیه UV یک جذب قوی دارند. انرژی گاف ماده خالص  $\alpha\text{-MoO}_3$  به‌طور تقریبی برابر با ۲/۸۸ eV است که پایین‌تر از مقدار حجیم است در حالی که مقادیر انرژی گاف برای نمونه‌های آلاینده شده در ۳،۵ و ۷ درصد وزنی به ترتیب برابر ۲/۲،۶۹/۸۰ و ۲/۵۵ eV است که نسبت به  $\alpha\text{-MoO}_3$  خالص کوچک‌تر هستند. ساختار

نواری و چگالی حالات برای ماده خالص  $\alpha\text{-MoO}_3$  و آلییده شده با Cd توسط نظریه تابعی چگالی (DFT) محاسبه شده است. گاف نواری محاسبه شده  $\text{MoO}_3$  خالص و آلییده شده با ۵ درصد وزنی به ترتیب برابر با ۲/۶۲۶ eV و ۱/۳۳۹ eV است که نشان می‌دهد که گاف نواری باریک شده و رسانایی با آلیش Cd افزایش می‌یابد.



شکل (۷-۲) نمودار جذب نمونه‌های به دست آمده بدون ناخالصی و آلییده با Cd درصدهای وزنی مختلف و نمودارهای گاف انرژی (a): ۰ wt%, (b): ۳ wt%, (c): ۵ wt%, (d): ۷ wt% [۲۳].



شکل (۸-۲) طیف PL مربوط به  $\alpha\text{-MoO}_3$  خالص و آلییده شده با Cd در چندین درصد وزنی متفاوت (a): ۰ wt%, (b): ۳ wt%, (c): ۵ wt%, (d): ۷ wt% [۲۳].

شکل (۲-۸) طیف PL نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. PL عمدتاً به نقایصی مانند تپی جای اکسیژن مربوط می‌شود و قله‌ی ۳۶۹nm به گسیل لبه‌نواری به علت بازترکیب اکسیتون آزاد نسبت داده می‌شود و همچنین نمونه‌ی آلائیده با ۵ درصد وزنی بهترین کاربرد را نسبت به نمونه‌های دیگر دارد.

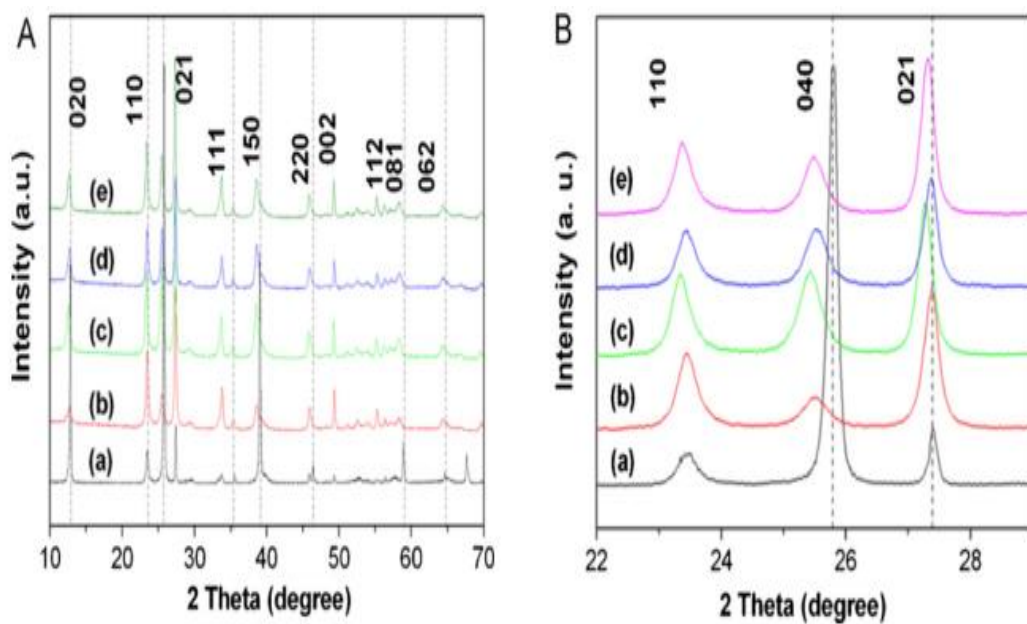
### ۳-۲-۲- سنتز و مشخصه‌یابی $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> آلائیده شده با Fe در زمان‌های واکنش متفاوت

کینگ شان ونگ<sup>۱</sup> [۲۴] به مطالعه‌ی اثر افزودن ناخالصی Fe در ماده‌ی MoO<sub>3</sub> در چندین زمان متفاوت به روش گرما-آبی پرداختند. برای سنتز نمونه‌ها در ابتدا مقدار ۷/۲ g از پودر  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> در ۵۵ mL هیدروژن پر اکسید برای ۶ ساعت تحت همزن مغناطیسی ترکیب شد. سپس ۲۷ mL اسید نیتریک و ۱۷۰ mL آب مقطر به محلول فوق به ترتیب اضافه شد. محلول فوق بانام محلول A نام‌گذاری شد و اجازه داده شد به مدت ۴ روز در دمای اتاق نگهداری شود. سپس ۸/۰ g از Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> به ۶۶ mL آب مقطر اضافه شد و بعد از آن ۲۲ mL هیدروژن پراکسید و ۱۰ mL اسید نیتریک به محلول اضافه شد و محلول B نام‌گذاری شد. در پایان ۲۲ mL از محلول A و ۱۵ mL از محلول B باهم ترکیب شدند و به یک اتوکلاو استیل مهر و موم شده انتقال یافت و در دمای ۱۷۰ °C به مدت ۱۲، ۲۴، ۳۲ و ۴۵ ساعت نگهداری شد. رسوبات به دست آمده توسط سانتریفیوژ از هم جدا شدند سپس با اتانول به ترتیب شسته شدند و در دمای اتاق خشک شدند. بر اساس زمان‌های مختلف واکنش نمونه‌ها به ترتیب MF1، MF2، MF3 و MF4 نام‌گذاری شدند.

بررسی ساختارهای بلوری محصولات با آنالیز XRD مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. شکل (۲-۹) الگوهای XRD ماده  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> بدون آرایش و آلائیده با آهن (MF1-MF4) را نشان می‌دهد. در این

<sup>1</sup> Qing-Shan Wang

الگوها، تمام قله‌های پراش نشان می‌دهند که همه نمونه‌ها در ساختار راست‌گوشه  $\text{MoO}_3$  رشد یافته‌اند، هستند. تنها دو تفاوت کوچک بین ساختار خالص و نمونه‌های آلاینده وجود دارد. اولین تفاوت در میزان  $^1\text{FWHM}$  نمونه‌های آلاینده هست که کمی بیشتر از نمونه‌ی بدون آلاینش است و تفاوت دوم جابه‌جایی اندک مکان قله‌ها هست که ناشی از اختلاف اندک شعاع یونی  $\text{Fe}^{+3}$  و  $\text{Mo}^{+6}$  است. در جدول (۱-۲) اندازه ثابت‌های شبکه برای تمامی نمونه‌ها و در جدول (۲-۲) نیز اندازه‌ی بلورک نمونه‌ها در صفحات متفاوت آورده شده است. ملاحظه می‌شود که اندازه‌ی بلورک نمونه‌های آلاینش یافته کوچک‌تر هست.



شکل (۹-۲) الگوهای XRD ماده  $\alpha\text{-MoO}_3$  بدون ناخالصی و آلاینده با آهن (MF1-MF4) [۲۴]

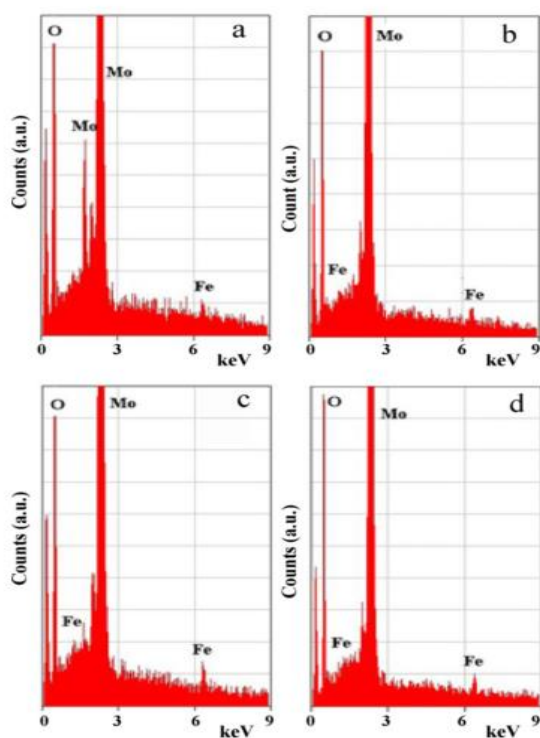
<sup>1</sup> Full width at half maximum

جدول (۲-۱) ثابت های شبکه ماده  $\alpha\text{-MoO}_3$  بدون ناخالصی و آلاینده شده با آهن (MF1-MF4) [۲۴]

|                       | Lattice constants (Å)              | $d_{(101)}$<br>(nm) | $d_{(100)}$<br>(nm) |
|-----------------------|------------------------------------|---------------------|---------------------|
| $\alpha\text{-MoO}_3$ | $a = 3.942, b = 13.815, c = 3.680$ | 0.269               | 0.394               |
| MF1                   | $a = 3.945, b = 14.024, c = 3.688$ | 0.269               | 0.395               |
| MF2                   | $a = 3.977, b = 14.039, c = 3.684$ | 0.270               | 0.398               |
| MF3                   | $a = 3.973, b = 13.961, c = 3.670$ | 0.270               | 0.397               |
| MF4                   | $a = 3.968, b = 13.966, c = 3.693$ | 0.270               | 0.397               |

جدول (۲-۲) اندازه بلورک ماده  $\alpha\text{-MoO}_3$  بدون ناخالصی و آلاینده شده با آهن [۲۴]

|                                | (040) | (110) | (021) |
|--------------------------------|-------|-------|-------|
| $D_{\alpha\text{-MoO}_3}$ (nm) | 48.7  | 25.8  | 59.4  |
| $D_{\text{MF1}}$ (nm)          | 18.0  | 22.9  | 33.3  |
| $D_{\text{MF2}}$ (nm)          | 21.2  | 23.6  | 34.6  |
| $D_{\text{MF3}}$ (nm)          | 20.2  | 25.0  | 34.6  |
| $D_{\text{MF4}}$ (nm)          | 21.8  | 25.8  | 34.6  |



شکل (۲-۱۰) طیف EDX نمونه های سنتز شده (a) ماده  $\alpha\text{-MoO}_3$  خالص و آلاینده با Fe (b) نمونه MF2 (c) نمونه MF3 (d) نمونه MF4 [۲۴]

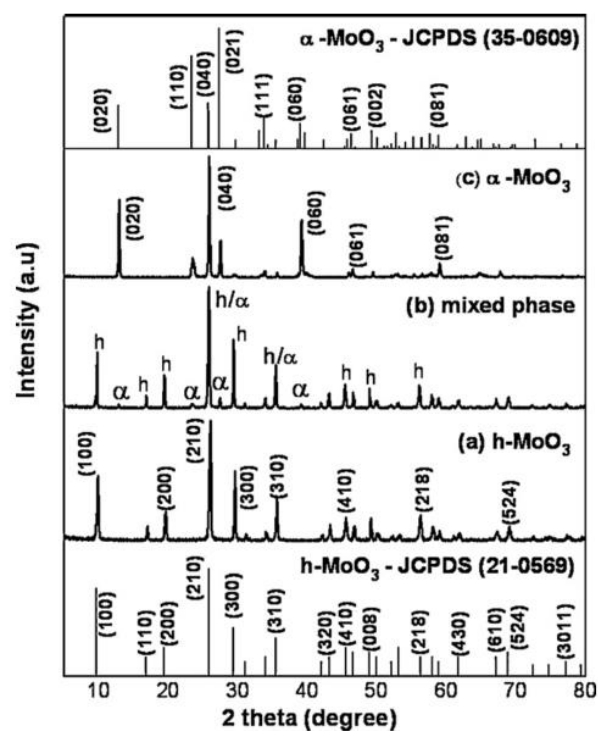
شکل (۲-۱۰) مربوط به طیف EDX نمونه‌ها هست که تأکیدی بر وجود آهن در ساختارهای آلایش یافته هست. همان‌گونه که انتظار می‌رفت با افزایش زمان واکنش، میزان آهن بیشتری در نمونه‌های آلاییده شده دیده شده است. مقدار آهن در نمونه‌های MF1، MF2، MF3 و MF4 به ترتیب برابر با ۰/۹، ۰/۰۷، ۰/۰۶ و ۰/۰۳ درصد وزنی هست.

#### ۴-۲-۲- سنتز نانو ذرات $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> و h-MoO<sub>3</sub> به روش گرما-آبی

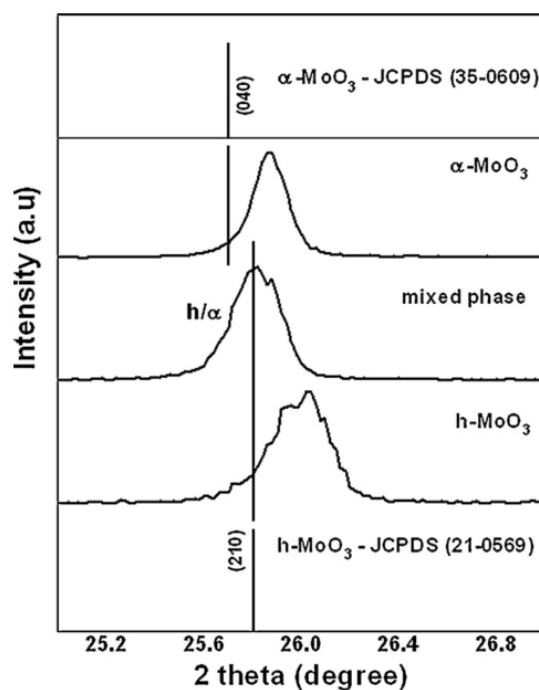
چیتامباراراج<sup>۱</sup> و همکاران [۲۵] به سنتز و مشخصه یابی ماده MoO<sub>3</sub> به روش گرما-آبی در سه دمای مختلف پرداختند. ابتدا ۰/۲ M آمونیوم هپتامولیبدات به ۱۰ mL آب مقطر اضافه شد و به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد. سپس ۵ mL ماده HNO<sub>3</sub> به محلول اضافه شد. محلول حاصل به یک اتوکلاو استیل مهر و موم شده انتقال یافت و برای سه دمای مختلف ۹۰°C، ۱۵۰°C و ۲۱۰°C به مدت ۱۲ ساعت نگهداری شد. رسوبات به دست آمده توسط سانتریفیوژ از هم جدا شدند، با اتانول و آب مقطر به ترتیب شسته شدند و در نهایت در مدت زمان ۱۲ ساعت در خلأ در دمای ۷۰°C خشک شدند.

الگوی XRD مربوط به نمونه‌های به دست آمده در سه دمای مختلف ۹۰°C، ۱۵۰°C و ۲۱۰°C در شکل (۲-۱۱) و (۲-۱۲) نشان دهنده‌ی رشد ماده‌ی MoO<sub>3</sub> در سه فاز متفاوت است. در دمای ۹۰°C این ماده در فاز خالص شش‌گوشی به دست آمده است (شکل ۱-۱۱(a)) و در دمای ۱۵۰°C درجه ترکیبی از فاز شش‌گوشی و راست‌گوشه هست (شکل ۱-۱۱(b)). در دمای ۲۱۰°C نمونه‌ی سنتز شده در فاز راست‌گوشه رشد کرده است (شکل ۱-۱۱(c)) که با کارت استاندارد مطابقت دارد (JCPDS - 35-0569). در شکل (۲-۱۲) یک تغییر قابل توجه در قله به سمت زاویه‌ی بالاتر مشاهده می‌شود. این تغییر حاکی از کاهش پارامتر شبکه هست.

<sup>1</sup> A. Chithambararaj



شکل (۱۱-۲) : الگوی XRD نمونه‌های سنتز شده در سه دمای متفاوت ۹۰°C، ۱۵۰°C و ۲۱۰°C [۲۵]



شکل (۱۲-۲) : الگوی XRD نمونه‌های سنتز شده با بزرگنمایی در محدوده ۲۵ تا ۲۶° در سه دمای متفاوت ۹۰°C، ۱۵۰°C و ۲۱۰°C [۲۵]

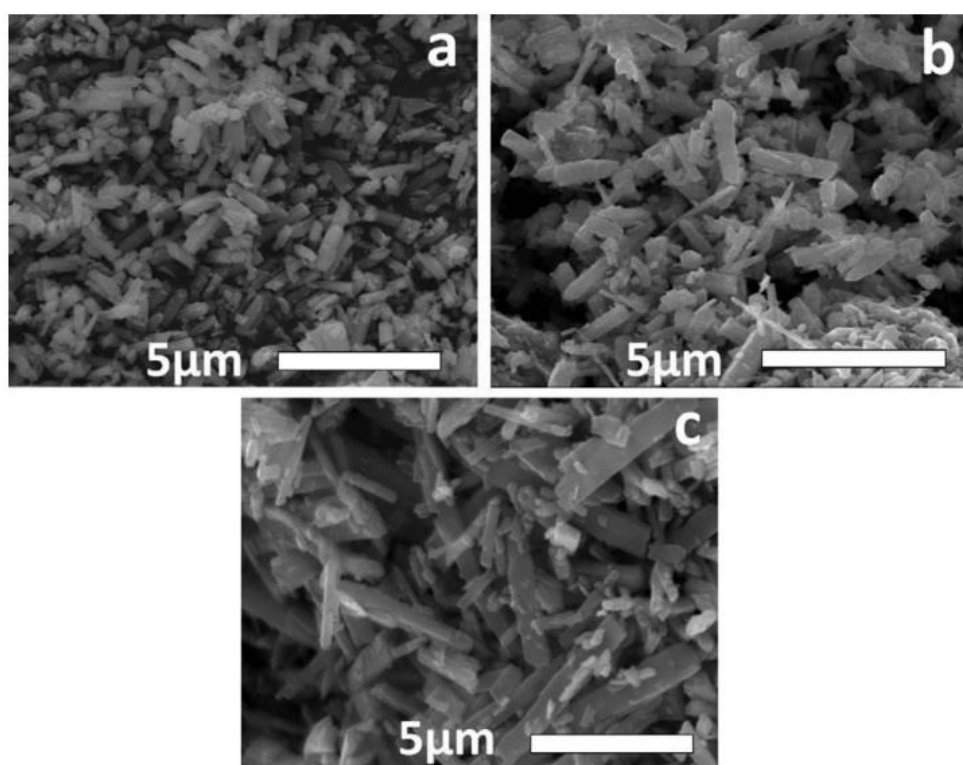
جدول (۲-۳) اندازه بلورک، ثابت های شبکه وگاف نواری نمونه های به دست آمده در سه دمای متفاوت ۹۰ °C، ۱۵۰ °C و ۲۱۰ °C [۲۵]

Structural and optical properties of MoO<sub>3</sub> nanoparticles.

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

<sup>a</sup> Bulk value.

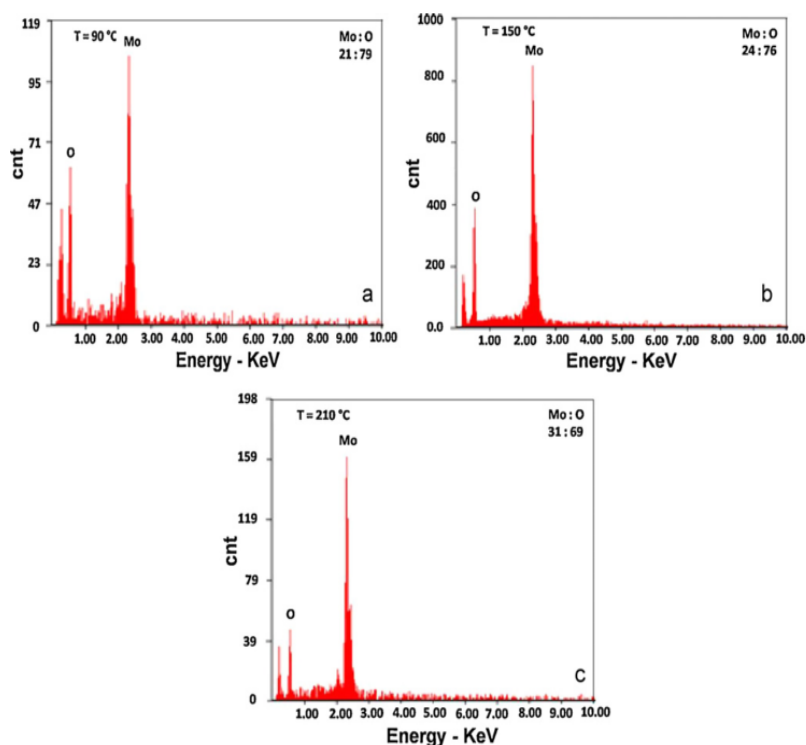
اندازه ی بلورک نمونه های سنتز شده با استفاده از رابطه ی شرر محاسبه و در جدول (۲-۳) آمده است. همان طور که مشاهده می شود که افزایش دما اندازه بلورک را بزرگ تر می کند.



شکل (۲-۱۳) تصاویر FESEM نمونه های به دست آمده در سه دمای متفاوت ۹۰ °C، ۱۵۰ °C و ۲۱۰ °C [۲۵]

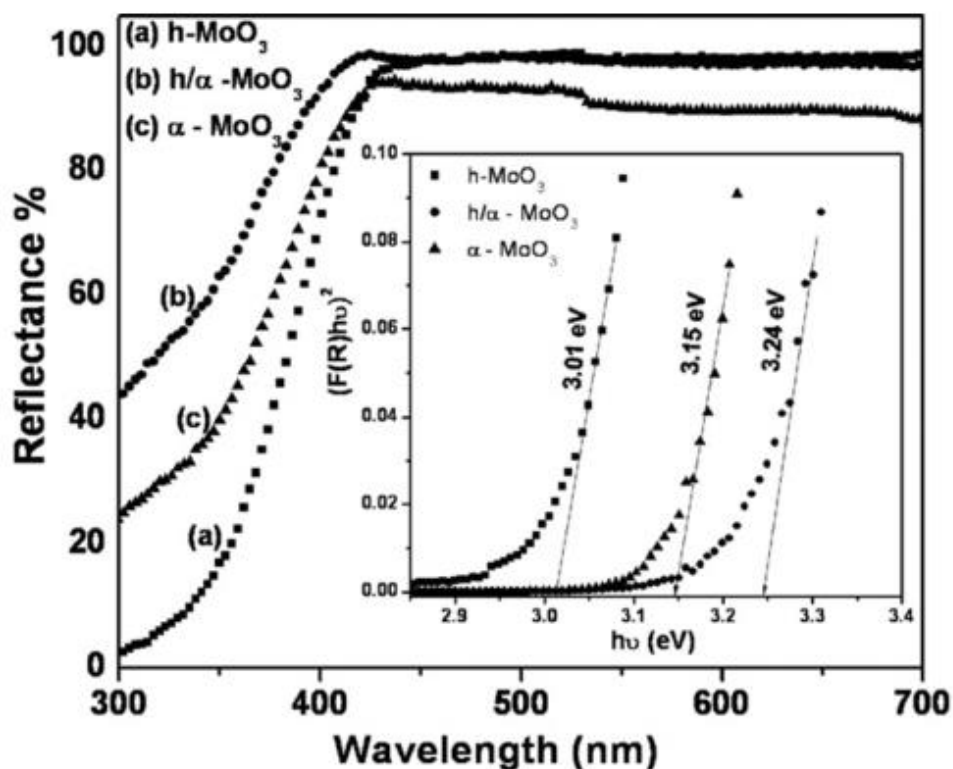
شکل (۲-۱۳) مربوط به تصاویر SEM است که ریختار سطح را در دماهای مختلف واکنش نشان می دهد. نمونه ساخته شده در دمای واکنش پایین (شکل ۱۲-۱۳ (a)) میله های شش ضلعی با قطر

۳۰۰ nm و طول چند میکرومتر را نشان می‌دهد. هنگامی که دمای واکنش به ۱۵۰°C افزایش می‌یابد (شکل ۲-۱۳b) رشد ذرات تحریک می‌شود و بنابراین ذرات کاملاً متراکم می‌شوند. هنگامی که دما ۲۱۰°C است (شکل ۲-۱۳c) تغییر شکل مورفولوژی از میله‌های شش ضلعی به ساختار لایه‌ای ایجاد می‌شود؛ بنابراین میله‌های شش ضلعی تشکیل شده ظاهراً در دمای پایین رشد می‌کنند و در دمای بالاتر به ساختار لایه‌ای یا  $\alpha\text{-MoO}_3$  تبدیل می‌شوند.



شکل (۲-۱۴) طیف EDX نمونه‌های سنتز شده در سه دمای متفاوت ۹۰°C، ۱۵۰°C و ۲۱۰°C [۲۵]

ترکیب عناصر با استفاده از نتایج EDX تجزیه و تحلیل می‌شود و نسبت اتمی (O / Mo) در جدول ۲-۲ گزارش شده است. شکل (۲-۱۴)، تأیید می‌کند که نمونه‌ها فقط از Mo و O تشکیل شده‌اند، هیچ اثری از ناخالصی‌های ثانویه مشاهده نمی‌شود و با افزایش دمای واکنش گرما-آبی، درصد اتمی اکسیژن کاهش می‌یابد.



شکل (۱۵-۲) طیف بازتاب نمونه‌های سنتز شده در سه دمای متفاوت ۹۰°C، ۱۵۰°C و ۲۱۰°C [۲۵]

ویژگی‌های نوری مواد MoO<sub>3</sub> آماده‌شده با اندازه‌گیری DRS<sup>۱</sup> مشخص می‌گردد. شکل (۱۵-۲) طیف بازتاب نمونه سنتز شده در دماهای مختلف واکنش نشان می‌دهد. حداکثر بازتاب ۹۵٪ در محدوده ۴۵۰-۸۰۰ nm به دلیل جذب ضعیف از مواد مشاهده می‌شود. در زیر ۴۵۰ nm، کاهش بازتاب می‌تواند به جذب بنیادی که الکترون را نوار ظرفیت به نوار هدایت انتقال می‌دهد، اختصاص یابد. شدت بازتاب برای نمونه سنتز شده در ۲۱۰ °C کاهش یافته است.

<sup>1</sup> Diffuse Reflectance Spectroscopy

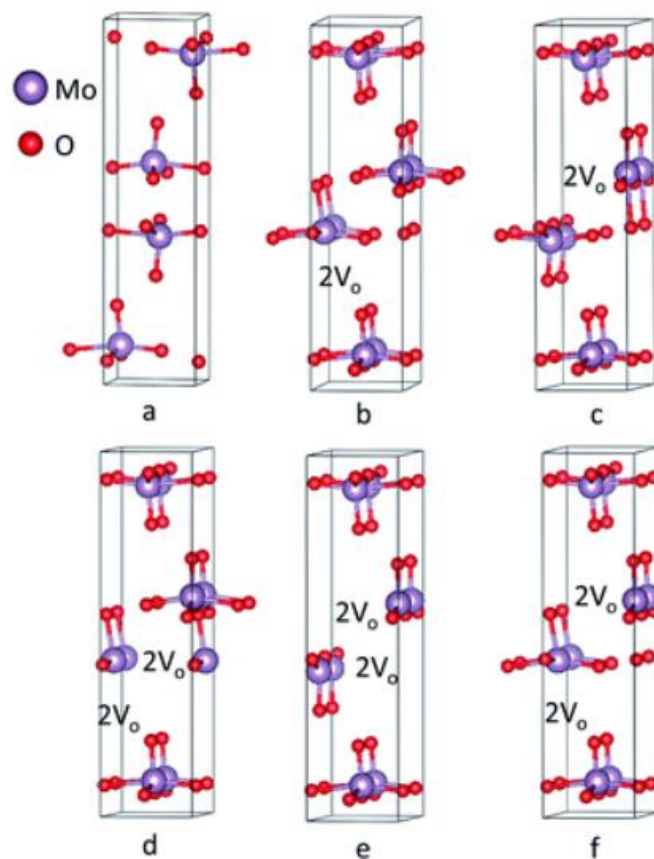
## ۲-۳- مروری بر مقالات در زمینه بررسی خواص الکترونی ماده $\alpha\text{-MoO}_3$ با استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی

### ۲-۳-۱- بررسی تهی جای اکسیژن روی خواص الکترونی $\alpha\text{-MoO}_3$

فاطمیما جمیلا<sup>۱</sup> و همکاران او [۲۶] به بررسی ساختار و خواص الکترونی ماده  $\alpha\text{-MoO}_3$  با استفاده از روش امواج تخت بهبودیافته خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW) در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی<sup>۲</sup> (DFT) از طریق کد محاسباتی WIEN2k پرداخته‌اند. همچنین اثرات چندین مکان تهی جای اکسیژن در صفحه (۱۰۰) در یک ابر سلول (۱×۲×۱) را مورد مطالعه قرار داده‌اند. محاسبات بر پایه تقریب شیب تعمیم‌یافته (GGA) انجام‌شده است و از تابع پردو-بورک-ارنزهوف (PBE) برای حل معادلات تک ذره‌ای کوهن شم استفاده‌شده است. بر اساس گروه فضایی تری اکسید مولیبدن در فاز راست گوشه ( $\alpha\text{-MoO}_3$ )، پارامترهای ورودی سلول واحد آن برحسب مقادیر  $a = 3/72 \text{ \AA}$ ،  $b = 15/38 \text{ \AA}$ ،  $c = 3/89$  در نظر گرفته شده است و در توافق بسیار خوبی با کارهای قبلی است بعد از بهینه‌سازی ساختار اولیه ماده  $\alpha\text{-MoO}_3$ ، تعداد نقاط K برای مش بندی در منطقه‌ی اول بریلیون ۳۰۰ انتخاب شده است و ساختار آن در حالت خالص در شکل (۱۶-۲) (a) نشان داده شده است و شکل (۱۶-۲) (f,e,d,c,b) مربوط به ساختار تهی جای اکسیژن در ۵ حالت است.

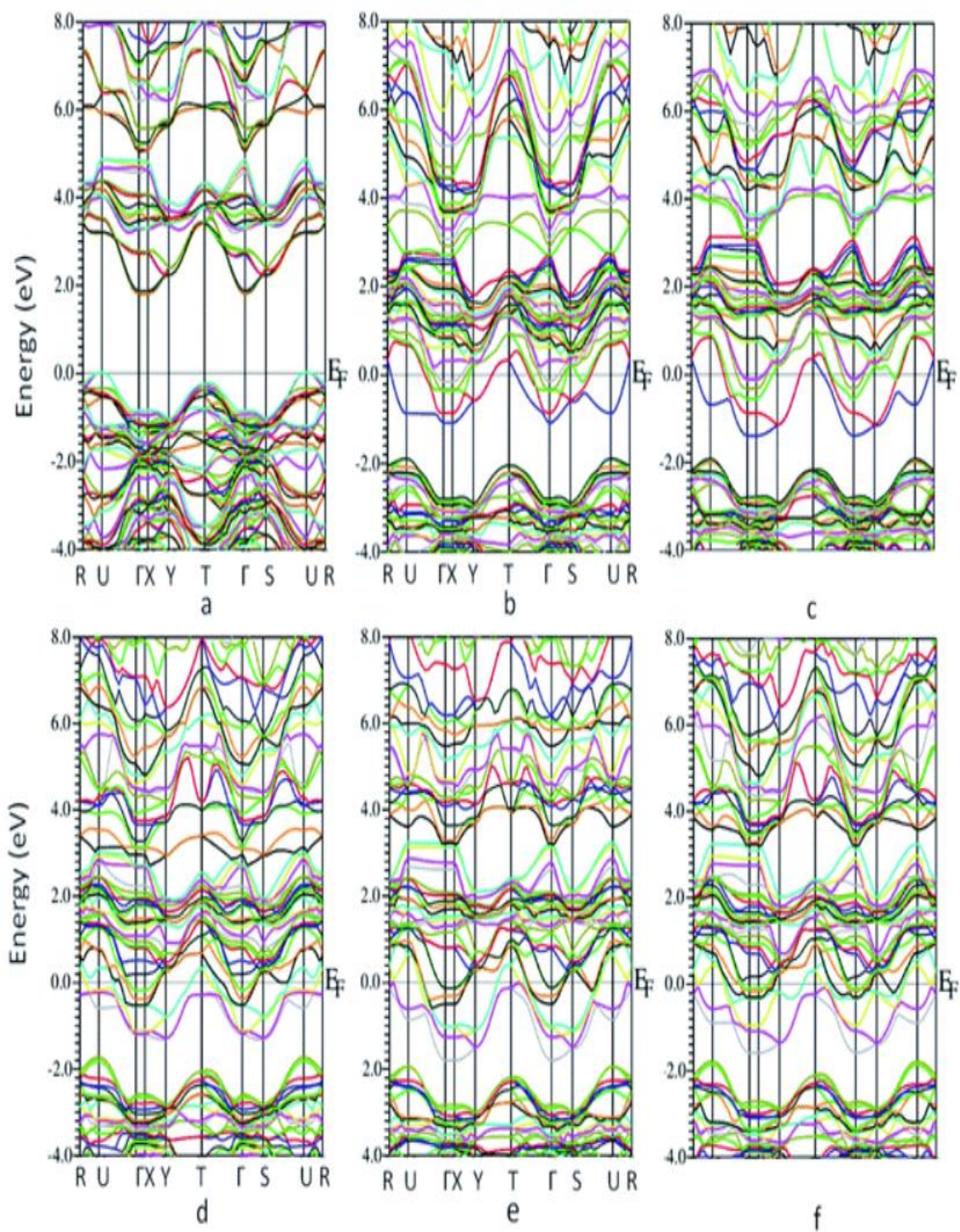
<sup>1</sup> Fatheema, Jameela

<sup>2</sup> Density functional theory

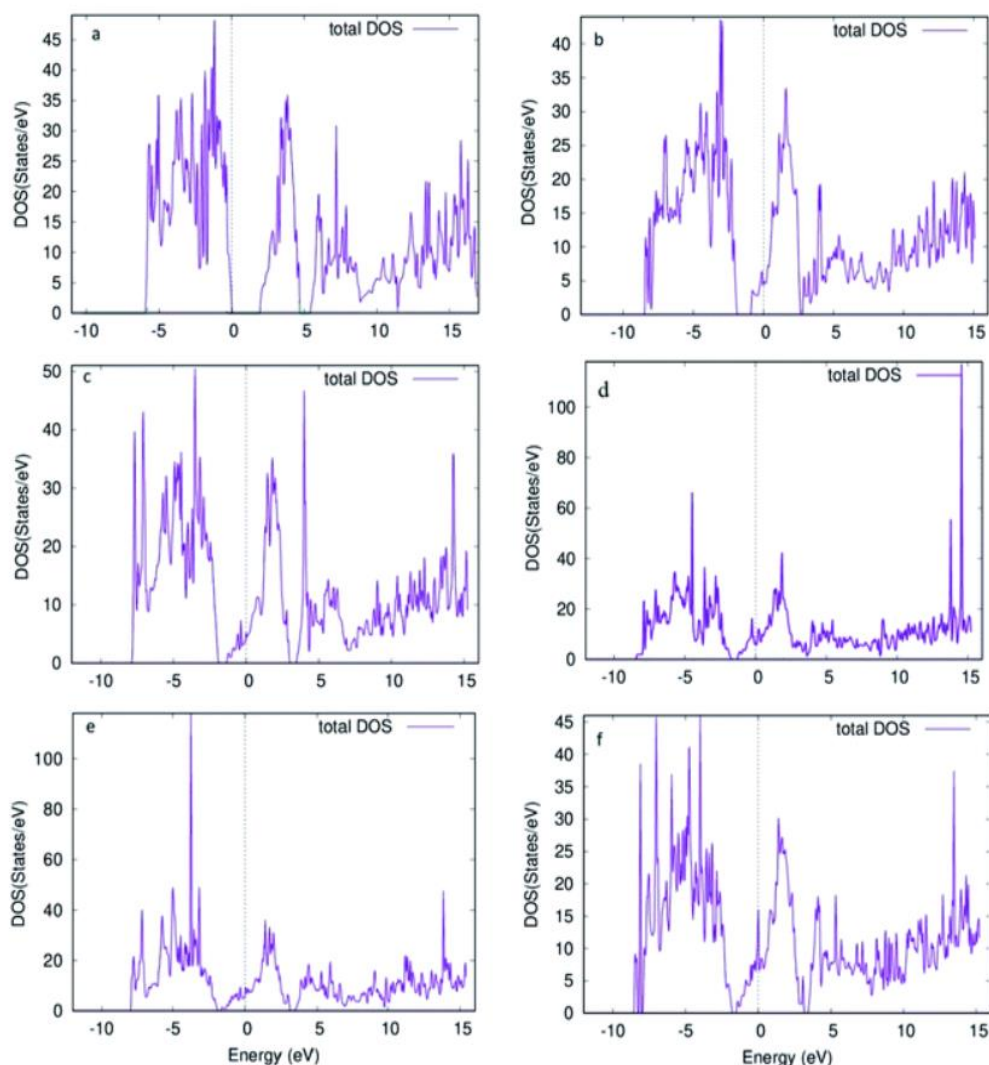


شکل (۱۶-۲) (a) ساختار بلوری  $\text{MoO}_3$  در تقریب LDA-GGA و همراه با تهی جای اکسیژن در راستای (۱۰۰) (b) بدون تهی اکسیژن (c) تهی جای حالت ۱ (d) تهی جای حالت ۲ (e) تهی جای حالت ۳ (f) تهی جای حالت ۴ (g) تهی جای حالت ۵ [۲۶]

در شکل‌های (۱۶-۲) (b,c) دو تهی جای اکسیژن و شکل‌های (۱۶-۲) (d,e) حالت‌هایی را شبیه‌سازی می‌کند که دو اکسیژن از مولیبدن‌های منفرد جدا شده است در نتیجه نشان‌دهنده‌ی ۴ تهی جای اکسیژن هست. ساختار پنجم نیز در شکل (۱۶-۲) (f) چهار تهی جای اکسیژن را نشان می‌دهد با این تفاوت که مانند دو حالت قبل اکسیژن‌های حذف‌شده در مجاور هم نیستند. در ادامه به بررسی ساختار نواری هر یک از این حالت‌ها پرداخته‌اند. شکل (۱۷-۲) ساختار نواری ابر سلول ماده  $\alpha\text{-MoO}_3$  بدون تهی جای اکسیژن و ۵ حالت تهی جای اکسیژن را نشان می‌دهد. شکل (۱۷-۲) (a) نشان می‌دهد که فاصله گاف نواری غیرمستقیم با اندازه  $1/9\text{eV}$  از U تا  $\Gamma$  وجود دارد، درحالی‌که یک شکاف باند مستقیم  $3/1\text{eV}$  در نقطه U در منطقه بریلون وجود دارد.



شکل (۲-۱۷) ساختار نواری  $\alpha\text{-MoO}_3$  در ابر سلول (۱)  $\times$  (۲)  $\times$  (۱) (a) بدون تهی اکسیژن (b) تهی جای حالت ۱ (c) تهی جای حالت ۲ (d) تهی جای حالت ۳ (e) تهی جای حالت ۴ (f) تهی جای حالت ۵ [۲۶]



شکل (۱۸-۲) چگالی حالت‌های کلی  $\alpha\text{-MoO}_3$  در ابر سلول (۱)  $\times$  ۲  $\times$  ۱ (a) بدون تهی اکسیژن (b) تهی جای ۱ (c) تهی جای حالت ۲ (d) تهی جای حالت ۳ (e) تهی جای حالت ۴ (f) تهی جای حالت ۵ [۲۶]

علاوه بر ساختار نواری، چگالی کل حالت‌ها (DOS) برای ۶ ساختار نیز مورد مطالعه قرار گرفت. شکل (۱۸-۲) مربوط به نمودارهای چگالی حالت کل برای ماده  $\alpha\text{-MoO}_3$  در یک حالت بدون تهی جای اکسیژن و پنج حالت در حضور تهی جای اکسیژن است. برای حالتی که تهی جای اکسیژن نداریم (شکل (۱۸-۲) (a))، شکاف کوچکی مطابق با شکاف ساختار نواری مشاهده شده است اما همان‌طور که در تصویر مشاهده می‌شود تهی جای اکسیژن منجر به جابه‌جایی کوچکی می‌شود و برای حالت‌های موجود انتقال از نوار هدایت به لبه فوقانی نوار ظرفیت اتفاق می‌افتد (شکل ۱۸-۲ (b,c)). علاوه بر این،

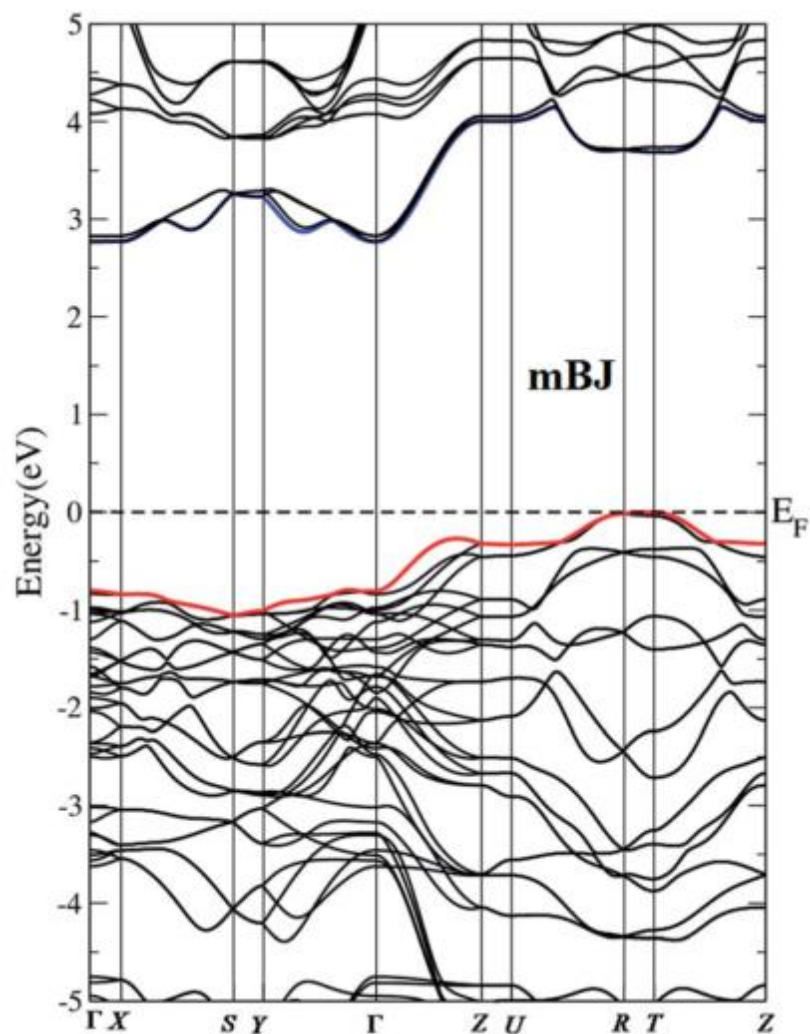
چگالی کل حالت‌ها برای ساختارهای دارای ۴ تهی جای اکسیژن که مجاور هم هستند، نشان‌دهنده قله‌های بالا در هر دو باند هدایت و ظرفیت همراه با تعداد زیادی از حالات موجود در سطح فرمی است (شکل ۲-۱۹ (d,e)). تابع توزیع چگالی برای ساختار شامل ۴ تهی جای اکسیژن که مجاور هم نیستند نیز محاسبه شده است (شکل ۲-۱۸ (f)) و رفتار آن تقریباً شبیه تابع توزیع کلی ساختارهای شامل ۲ تهی جای است.

## ۲-۳-۲- ویژگی‌های خاص الکتریکی تری اکسید مولیبدن در تقریب های

### محاسباتی مختلف

رشاک<sup>۱</sup> [۸] به بررسی خواص الکتریکی تری اکسید مولیبدن در فاز راست گوشه با استفاده از کد محاسباتی WIEN2K پرداخته است و اثرات چندین پتانسیل را روی ویژگی‌های الکتریکی ماده بررسی کرده است. در این کار محاسبات با استفاده از روش امواج تخت بهبودیافته خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW) در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT) از طریق کد محاسباتی WIEN2k، محاسبه شده است. از تقریب شیب تعمیم‌یافته (GGA) با تابعی پردو-بورک-ارنزهوف (PBE) برای حل معادلات تک ذره‌ای کوهن شم استفاده شده است. میزان بهینه  $R_{mt} \times K_{max}$  که مقدار پارامتر همگرایی را مشخص می‌کند برابر با ۸ محاسبه شده است و مقدار  $K_{point}$  برای ساختار الکتریکی، چگالی حالت‌ها توزیع چگالی و بار الکتریکی برابر با  $9 \times 34 \times 31$  محاسبه شده است.

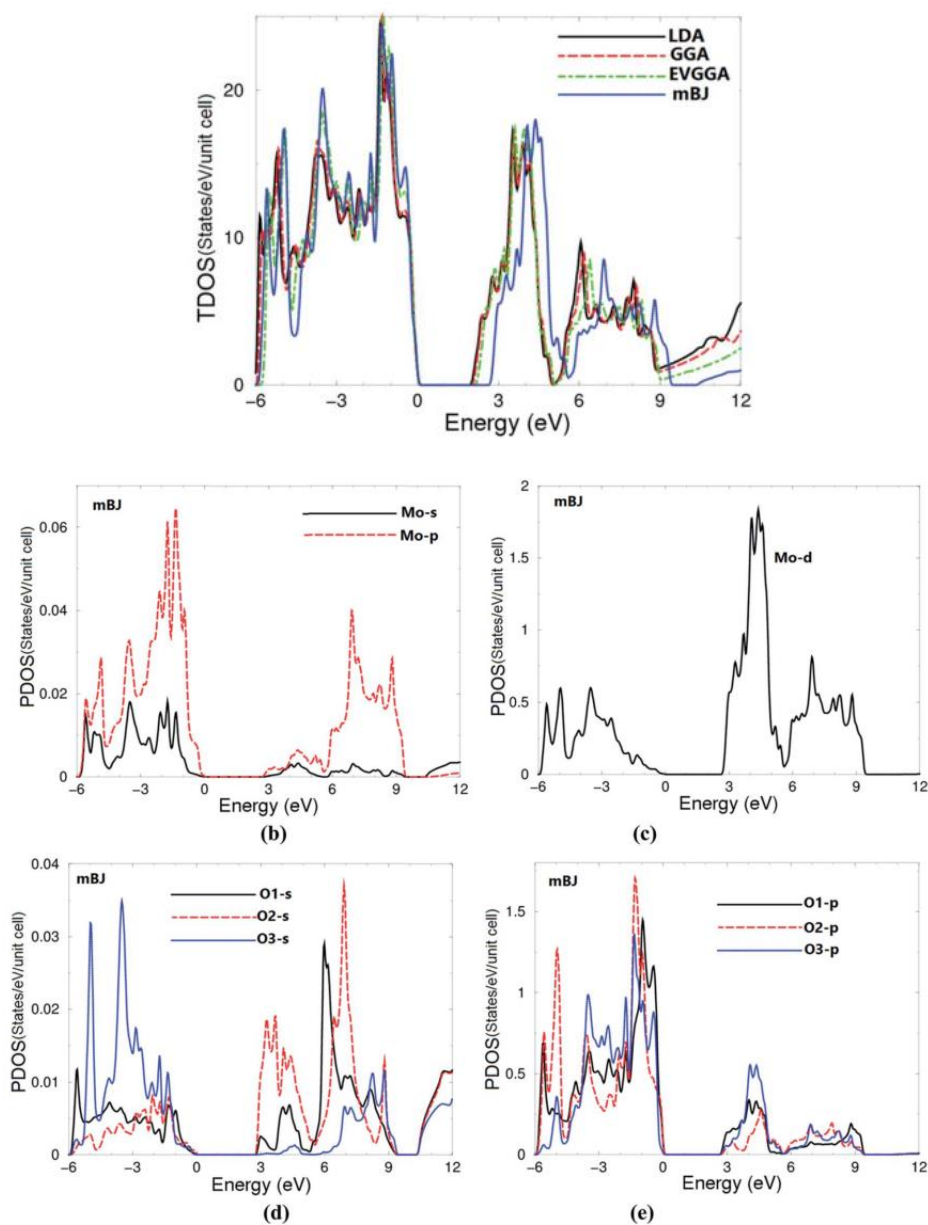
<sup>1</sup> Reshak



شکل (۱۹-۲) ساختار نواری محاسبه شده  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> با استفاده از LDA، GGA، EVGGA و mBJ [۸]

ساختار نواری برای  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> با استفاده از تقریب mBJ<sup>۱</sup> در شکل (۱۹-۲) نشان داده شده است. تغییر پتانسیل همبستگی تأثیر بالایی در محاسبه مقدار شکاف انرژی دارد. سطح فرمی در بالای نوار ظرفیت است و این تأکید دیگری بر پتانسیل mBJ برای به دست دادن انرژی نواری نزدیک تر به تجربی هست. این مقدار انرژی نواری، ماده  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> را تبدیل به کاتالیزور نور مرئی فعال در تولید صنعتی می کند.

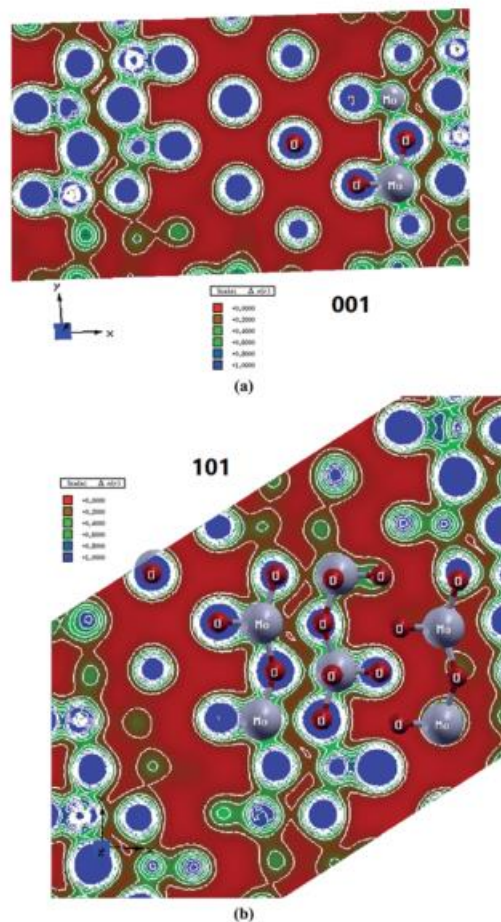
<sup>1</sup> modified Becke–Johnson



شکل (۲۰-۲) (a) چگالی حالت کل محاسبه شده با استفاده از LDA, GGA, EVGGA و mBJ. (b) چگالی حالت جزئی Mo-s / p با استفاده از mBJ. (c) چگالی حالت جزئی Mo-d حالتها با استفاده از mBJ. (d) چگالی حالت جزئی مربوط به (O1,O2,O3)-s با استفاده از mBJ. (e) چگالی حالت جزئی مربوط به (O1,O2,O3)-p محاسبه شده با استفاده از mBJ [۸]

برای درک جامع ساختار الکتریکی، چگالی کل حالات  $\alpha\text{-MoO}_3$  با استفاده از هر چهار تقریب LDA, GGA, EVGGA و mBJ در شکل (۲۰-۲) آمده است. این نمودار یافته‌های قبلی که تقریب پتانسیل mBJ در محاسبه‌ی انرژی گاف نواری، مقداری نزدیک به مقادیر تجربی را به دست می‌دهد بنابراین

چگالی حالات جزئی ماده  $\alpha\text{-MoO}_3$  فقط با پتانسیل mBJ بررسی شد و در شکل (۲-۲۱) (b,c,d,e) نمایش داده شده است. ناحیه انرژی بین نوار هدایت و بالاتر عمدتاً ناشی از Mo-d و O1,2,3-p با سهم اندکی از Mo-s/p و O1,2,3-s هست. نقش اصلی در نوار هدایت را عمدتاً اوربیتال d اتم Mo تشکیل می‌دهد و نقش عمده در نوار ظرفیت توسط اوربیتال p اتم‌های اکسیژن است.



شکل (۲-۲۱) توزیع چگالی بار الکترون محاسبه شده در دو صفحه بلور شناختی (a): (۱۰۰) صفحه بلور شناختی  $\alpha\text{-MoO}_3$ ; (b): (۱۰۱) صفحه بلور شناختی  $\alpha\text{-MoO}_3$

توزیع چگالی بار فضایی  $\alpha\text{-MoO}_3$  در دو صفحه‌ی (۱۰۱) و (۱۰۰) برای بررسی منشأ پیوندهای شیمیایی بین اتم‌ها بررسی شد و در شکل (۲-۲۱) نشان داده شده‌اند. پیوند غالب یونی و حدودی

کووالانسی (به دلیل اختلاف الکترونگاتیوی زیاد بین Mo و O) در شکل مشاهده می شود. از اختلاف الکترونگاتیوی می توان درجه ی کووالانس را مشخص کرد که یک عامل بسیار مهم برای برآورد سختی مواد است.

#### ۴-۲- جمع بندی

در این فصل مروری بر مقالات در زمینه ی رشد و مشخصه یابی نانو ماده ی  $\text{MoO}_3$  و بررسی خواص الکتریکی این ماده در فاز راست گوشه با استفاده از نظریه ی تابعی چگالی انجام گردید. طبق این مقالات ، تغییرات دمای واکنش و افزودن ناخالصی و همچنین زمان واکنش برای سنتز ماده  $\text{MoO}_3$  به روش گرما-آبی، اثرات چشمگیری در ساختار و فاز ماده و ریختار آن دارد. در روش نظریه تابعی چگالی نیز اعمال تهی جای اکسیژن باعث بهبود رفتار فلزی این ماده شد.



## فصل ۳:

روش سنتز دستگاه‌های مشخصه‌یابی، نظریه تابعی چکالی و

نرم افزار WIEN2K

## ۱-۳- مقدمه

دستگاه‌ها و روش‌های مشخصه‌یابی به منظور مطالعه و بررسی ویژگی‌های فیزیکی ماده نقش بسیار مهمی را ایفا می‌کنند. در این فصل به مطالعه‌ی روش سنتز و روش‌های مشخصه‌یابی شامل پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، طیف‌نگاری نوری (UV-Vis) و طیف‌نگاری فوتولومینسانس و رامان که در این پایان‌نامه به کار رفته‌اند، پرداخته می‌شود. همچنین در سال‌های اخیر علاوه بر دستاوردهای تجربی و نظری، شبیه‌سازی رایانه‌ای یک وسیله بسیار ضروری در آزمایشگاه‌ها بوده است. به‌طور کلی مقایسه‌ی نتایج تجربی با نتایج حاصل از شبیه‌سازی رایانه‌ای می‌تواند کمک بسیار مفیدی برای بازبینی و بهبود در روش‌های عملی باشد. با کمک نظریه‌ی تابعی چگالی امکان شبیه‌سازی رایانه‌ای مواد و محاسبه‌ی خواص آن‌ها با مدل‌سازی وجود دارد. برخی از این ویژگی‌ها شامل: خواص نوری، محاسبه‌ی ضریب تراورد الکتریکی و ویژگی‌های مغناطیسی و گاف نواری نیم‌رسانا هست. به همین منظور در بخش پایانی این فصل به بررسی نظریه‌ی تابعی چگالی که محاسبات در این پایان‌نامه مبتنی بر آن انجام شده پرداخته می‌شود.

## ۲-۳- روش سنتز و دستگاه‌های مشخصه‌یابی

### ۱-۲-۳- روش گرما-آبی

در روش گرما-آبی واکنش‌دهنده‌ها در حلال مناسب حل می‌شوند و بعد درون یک اتوکلاو عایق‌بندی شده و در دماهای مناسب حرارت داده می‌شوند و سپس به علت حرارت اعمال شده، فشار درون اتوکلاو بالا می‌رود و شرایط برای واکنش پیش‌ماده‌ها فراهم می‌شود. در واقع این دما و فشارهای بالا، پیش

ماده‌ها را به سمت انجام واکنش سوق می‌دهند. بعد از گذشت زمان معین و کافی، حرارت دهی متوقف شده و محصول نهایی برای خشک شدن حرارت داده می‌شود.

روش گرما-آبی تاکنون پی‌شرفت‌های چشمگیری داشته است و دارای مزایای بسیاری هست. از سری مزایای این روش می‌توان به سازگاری با محیط، مقرون به صرفه بودن، تولید مستقیم و قابلیت انعطاف اشاره کرد. همچنین این روش برای تولید نانو ذرات و نانو پودرها کاربرد گسترده‌ای دارد. یکی از مزیت‌های این روش قابلیت کنترل پذیری آن با متغیرهایی مانند نوع آب، دما، زمان و pH محیط هست. [۲۷]

## ۲-۲-۳- پراش پرتو ایکس

یک روش مفید و پرکاربرد برای بررسی ویژگی‌های بلوری و ساختاری مواد، روش تحلیل پراش پرتوی ایکس (XRD) هست. XRD برای تعیین پارامترهای ساختار بلوری از قبیل ثابت شبکه، هندسه شبکه، تعیین کمی مواد ناشناس، تعیین فاز بلوری، اندازه بلورک‌ها و جهت بلوری و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرد. طبق رابطه‌ی براگ پدیده‌ی بازتابش و پخش تداخل سازنده‌ی امواج به شرح زیر بیان می‌شود:

(۳-۱)

$$n\lambda = 4d \sin \theta$$

که در این رابطه  $\lambda$  طول موج پرتوی ایکس،  $n$  عدد پراش، فاصله‌ی بین صفحات بلوری که شامل اتم، یون و یا مولکول هست و  $\theta$  زاویه‌ی براگ (زاویه‌ی بین محور پرتو و صفحه‌ی بلوری) هست [۲۸].

در این پایان‌نامه الگوی پراش ایکس نمونه‌ها با استفاده از نرم‌افزار MAUD<sup>۱</sup> که یکی از نرم‌افزارهای

<sup>۱</sup>Materials Analysis Using Diffraction

محاسباتی با روش ریتولد<sup>۱</sup> است و همچنین روش ویلیامسون – هال<sup>۲</sup>، مورد تحلیل قرار گرفتند. در نرم افزار MAUD، اطلاعات فازهای اصلی را در فرمت فایل cif به عنوان ورودی داده می شود و سپس الگو پراش اشعه ایکس آن شبیه سازی می شود و در نهایت با طیف نمونه های تجربی به دست آمده مقایسه می شود. در نهایت می توان به اطلاعات دقیق از جمله ثابت های شبکه، درصد فازهای وجودی و میکرو کرنش، نمونه ها پی برد. در روش ویلیامسون – هال نیز که روش اصلاح شده ی شرر هست می توان با استفاده از فرمول زیر اندازه بلورک و کرنش شبکه را محاسبه کرد:

$$\beta \cos(\theta) = \frac{0.9\lambda}{D} + 4\eta \sin(\theta) \quad (2-3)$$

در این رابطه  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس،  $\beta$  بزرگی پهنا در نیمه بیشینه و  $\theta$  زاویه پراش براگ،  $\eta$  کرنش شبکه و  $D$  اندازه بلورک به دست آمده از منحنی  $\beta \cos(\theta)$  بر حسب  $\sin(\theta)$  است [۲۹]. الگوهای XRD در این پایان نامه با استفاده از دستگاه XRD مدل Unisantix XMD300 واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود، برای مشخصه یابی ساختار نمونه ها ثبت شد.

### ۳-۲-۳- طیف نگاری رامان

پراکندگی رامان برهم کنش بین نور و ماده است. از جمله کاربردهای طیف نگاری ساختار مولکولی و تعیین ساختار شیمیایی ترکیبات است. در این پایان نامه از دستگاه طیف سنج رامان مدل (ECLIPSE Ci-L) واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده شده است [۳۰].

<sup>2</sup> Rietveld

<sup>3</sup> Williamson-hall

#### ۴-۲-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی میدانی

از میان معروفترین میکروسکوپهای الکترونی می‌توان به (FESEM) اشاره کرد. این میکروسکوپ یکی از معروفترین میکروسکوپهای الکترونی هست و به‌منظور بررسی و تحلیل ریختار مواد استفاده قرار می‌گیرد. روش کار این میکروسکوپ بمب باران سطح نمونه با پرتو الکترونی هست. به‌طورمعمول الکترون‌های ورودی (با انرژی محدود  $10-30 \text{ keV}$ ) به سمت نمونه پرتاب می‌شوند و سپس توسط دو یا سه عدسی مغناطیسی متمرکز شده و با نمونه برخورد می‌کنند. سپس الکترون‌های گسیلی توسط آشکارساز دریافت می‌شوند که حاوی اطلاعات بسیار زیادی از توپوگرافی سطح نمونه‌ها هستند. در این تحقیق از دستگاه FESEM مدل (Zeiss Sigma 300HV) واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده گردید. [۳۰]

#### ۴-۲-۵- مشخصه یابی نوری

طیف‌نگاری نوری یکی از روش‌های طیف‌سنجی است که مربوط به مطالعه‌ی برهم‌کنش تابش الکترومغناطیسی با نمونه می‌پردازد. در این روش، باریکه‌ای نور به سمت ماده‌ی موردنظر تابانده می‌شود و سپس میدان الکتریکی مربوط به این تابش باعث به وجود آمدن پدیده‌هایی مانند عبور، بازتاب، شکست و جذب در هنگام برهم‌کنش با ماده می‌شود که با مطالعه‌ی نورتابشی، جذبی یا عبوری می‌توان خصوصیات اپتیکی نمونه را بررسی کرد.

در این پایان‌نامه از دستگاه طیف سنج DRS مدل AMERICA, LAMBDA 360 برای مشخصه یابی نمونه‌های پودری استفاده شده است. این دستگاه در گستره‌ی طول‌موج ( $1100-300 \text{ nm}$ ) میزان جذب نمونه را می‌دهد درواقع اگر انرژی فوتون ورودی ( $h\nu$ ) از انرژی گاف نواری ماده بیشتر یا برابر باشد، الکترون‌های نوار ظرفیت به سمت نوار رسانش برانگیخته می‌شوند و فوتون‌ها جذب می‌شوند

[۳۱]. با استفاده از طیف جذبی می‌توان مقدار گاف نواری را محاسبه کرد. رابطه‌ی ضریب جذب ( $\alpha$ ) با گاف نواری  $E_g$  مطابق رابطه‌ی زیر هست:

$$(\alpha h\nu)^m = A(E - E_g) \quad (۳-۲)$$

در این رابطه  $A$  یک ضریب ثابت است و  $m$  نیز ضریب کوچکی است که نوع گذار را مشخص می‌کند. به ازای  $m=۲$  گاف نواری مستقیم و به ازای  $m=۱/۲$  گاف نواری غیرمستقیم خواهد بود. تخمین انرژی گپ از طریق محل تقاطع خط برازش نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  به محور  $h\nu$  به دست می‌آید [۳۲].

### ۳-۲-۶- فوتولومینسانس

یکی از معروف‌ترین انواع لومینسانس، فوتولومینسانس است که برای مشخصه‌یابی نیم‌رساناها کاربرد ویژه‌ای دارد. در فوتولومینسانس تحریک به‌وسیله فوتون‌ها صورت می‌گیرد. درواقع در این فرایند برانگیختگی به سطوح انرژی بالاتر و سپس بازگشت به سطح پایین‌تر با جذب و نشر فوتون همراه است. در این پایان‌نامه از دستگاه طیف سنج فوتولومینسانس مدل ( Shimadzu ) با طول‌موج تحریک  $۲۲۰\text{nm}$  برای مشخصه‌یابی نمونه‌های استفاده‌شده است [۳۳].

### ۳-۳- نظریه تابعی چگالی و نرم‌افزار WIEN2K

#### ۳-۳-۱- مقدمه‌ای بر نظریه تابعی چگالی

از سری اهداف مهم فیزیک ماده چگال بررسی خواص ساختاری و الکترونی مواد است. در مقیاس میکروسکوپی هر ماده‌ای یک دستگاه بس‌ذره‌ای فرض می‌شود که به روش‌های نظری و تجربی

می‌توان مورد مطالعه و پژوهش قرار گیرد. به‌طور کلی برای بررسی نظری هر دستگاه بس‌ذره‌ای روش کلاسیک یا کوانتومی (ابتدابه‌ساکن) وجود دارد. در روش کوانتومی اعتبار و دقت بیشتر است زیرا اساس محاسبات بر اصول کوانتومی استوار است و برخی خواص بلور از جمله ساختار نواری، انرژی پیوند بین اتم‌ها و غیره در این روش قابل محاسبه است. در این روش برهم‌کنش‌های الکترون و هسته‌ها با یکدیگر توسط قوانین الکترومغناطیس مشخص می‌شود و با تقسیم هامیلتونی مستقل از زمان به دو بخش الکترونی و یونی، ویژه توابع و ویژه مقادیر دستگاه محاسبه می‌شود و بعد از آن نتایج مرتبط با آن استخراج می‌شود و از عیب‌های این روش نسبت به روش کلاسیک می‌توان زمان طولانی محاسبات و امکان محاسبات برای سیستم‌های کوچک اشاره کرد.

برای تحلیل رفتار کوانتومی الکترون‌ها در یک بلور، نیاز است تابع موج بس الکترونی را برای این سیستم بس‌ذره‌ای محاسبه کنیم. این تابع موج از معادله‌ی مستقل از زمان شرودینگر به دست می‌آید. با فرض حضور الکترون‌ها با بار  $-e$  در مکان‌های  $\vec{r}_i$  و نیز وجود تعدادی هسته با بار  $+Z_\alpha$  در مکان‌های  $\vec{R}_\alpha$  هامیلتونی کل سیستم را می‌توان به‌صورت زیر نوشت [۳۴]:

$$H = \sum_{i=1}^N \left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right) + \sum_{\alpha=1}^M \left( \frac{-\hbar^2}{2m_\alpha} \nabla_\alpha^2 \right) - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (۳-۴)$$

جمله‌ی اول و دوم به ترتیب مربوط به انرژی جنبشی الکترون‌ها و انرژی جنبشی هسته‌ها هست. جملات سوم و چهارم نیز به ترتیب برای پتانسیل برهم‌کنش الکترون‌ها با هسته‌ها و برهم‌کنش الکترون‌ها است و جمله‌ی پنجم مربوط به برهم‌کنش هسته‌ها هست. بعد از ساده‌نویسی و اعمال عملگر روی تابع موج می‌توان معادله‌ی شرودینگر را به صورت معادله (۳-۶) نوشت که حل این معادله بدون اعمال روش‌های تقریبی امکان‌پذیر نیست.

(۳-۵)

$$H = H_{ke}^e + H_{ke}^N + H^{e-N} + H^{e-e} + H^{N-N}$$

(۳-۶)

$$H\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) = E\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\})$$

برای ساده‌سازی این معادله، نخست از تقریب بورن-اپنهاইمر<sup>۱</sup> استفاده می‌شود. درواقع این تقریب از انرژی جنبشی هسته‌ها صرف‌نظر می‌کند چراکه جرم هسته‌ها در برابر الکترون‌ها بسیار زیاد است پس حرکت آن‌ها بسیار کند است. همچنین در این تقریب اندازه‌ی پتانسیل برهمکنش هسته‌ها به یک مقدار ثابت کاهش پیدا می‌کند. پس با توجه به تقریب بورن اپنهاইمر می‌توان الکترون‌ها به صورت سیالی فرض کرد که در حضور پتانسیل خارجی در حال حرکت هستند. پس معادله‌ی (۳-۶) به معادله زیر تبدیل می‌شود:

(۳-۷)

$$(H_{ke}^e + H^{e-e} + H^{e-N})\psi(\{\vec{r}_i\}) = E_{el}\psi(\{\vec{r}_i\})$$

برای حل معادله‌ی از دو قالب زیر استفاده می‌شود:

الف) روش هارتری<sup>۲</sup> و هارتری-فوک<sup>۳</sup> که تابع موج به عنوان متغیر اصلی در حل معادلات در نظر گرفته می‌شوند.

ب) روش توماس-فرمی<sup>۴</sup> و نظریه تابعی چگالی که در این روش‌ها چگالی الکترونی به صورت متغیر اصلی در نظر گرفته می‌شوند.

در تقریب هارتری تابع موج دستگاه به فرم حاصل ضرب توابع موج تک الکترونی در نظر گرفته

<sup>1</sup> Born–Oppenheimer approximation

<sup>2</sup> Hartree

<sup>3</sup> Hartree -Fock- Slater

<sup>4</sup> Thomas–Fermi

می‌شود. در این تقریب اصل طرد پائولی در نظر گرفته نمی‌شود و برای حل این ضعف از تقریب هارتری-فوک-اسلیتر استفاده می‌شود. این تقریب که در سال ۱۹۳۰ طرح شد، اصل طرد پائولی را در محاسبات نظر می‌گیرد. به‌طور کلی قالب اول شامل دو ضعف اساسی و مهم است. همان‌طور که اشاره شد در این قالب تابع موج به‌عنوان متغیر اصلی در نظر گرفته می‌شود که این یک کمیت قابل‌اندازه‌گیری نیست و دومین ضعف آن در این است که توابع موج در یک دستگاه  $N$  ذره‌ای ابعادی برابر با  $3N$  دارند پس محاسبات برای یک سیستم که دارای الکترون‌های زیادی هست، مشکل است. برای برطرف شدن این نقاط ضعف از نظریه تابع چگالی استفاده می‌کنیم [۳۴، ۳۵].

نظریه تابع چگالی در سال‌های ۱۹۶۴ و ۱۹۶۵ توسعه پیدا کرد و عناصر اصلی آن را معادلات کوهن-شم<sup>۱</sup> تشکیل می‌دهند. نظریه تابع چگالی برای حل دستگاه‌های بس‌ذره‌ای کاربرد دارد. هر دستگاه بس‌ذره‌ای شامل تعداد بالایی از ذرات مشابه و یا غیرم‌شابه هست که با یکدیگر برهمکنش می‌کنند. این نظریه از موفق‌ترین ابزارهای محاسبات کوانتومی نظریه تابعی چگالی هست که برای مطالعه‌ی خواص مواد به کار می‌رود. در نظریه‌ی تابعی چگالی، این چگالی ذره است که به‌عنوان متغیر اصلی در نظر گرفته می‌شود. همچنین به این دلیل که در این روش نیاز به  $3$  متغیر به‌جای  $3N$  متغیر است حجم محاسبات کاهش می‌یابد [۳۶، ۳۷].

## ۲-۳-۳- نظریه‌های هوهنبرگ-کوهن

این نظریه شامل اثبات دو قضیه‌ی مهم توسط هوهنبرگ و کوهن<sup>۲</sup> هست که این دو قضیه بیانگر این هستند که چگالی الکترونی می‌تواند برای تعریفی دقیق خواص حالت زمینه‌ی سیستم استفاده شود. قضیه‌ی اول بیانگر اصل یکتایی است. درواقع می‌توان گفت که چگالی حالت پایه پتانسیل خارجی را

---

<sup>1</sup> Cohen- Shem

<sup>2</sup> Hohenbe-Cohen

به‌طور یکتا مشخص می‌کند به همین جهت با در نظر گرفتن معادله‌ی شرودینگر می‌توان بیان کرد که تابع موج حالت پایه‌ی یک سیستم بس الکترونی نیز یک تابع یکتا از چگالی حالت پایه است و چگالی حالت پایه، خواص الکترونی دیگر دستگاه در حالت پایه را مشخص می‌کند.

بر اساس قضیه دوم برای هر سیستم بس ذره‌ای، یک تابع انرژی جهان شمول برحسب چگالی الکترونی وجود دارد که کمینه‌ی مطلق آن، انرژی حالت پایه‌ی آن سیستم هست. این تابع جهان شمول را به فرم زیر می‌توان نوشت:

$$(۳-۸)$$

$$E[n] = T[n] + \int d^3r V_{ext}(r) n(\vec{r}) + E_{e-e}[n]$$

که در آن جملات اول، دوم و سوم به ترتیب سهم انرژی جنبشی الکترون‌ها، برهمکنش الکترون با میدان خارجی و برهمکنش الکترون-الکترون است.

### ۳-۳-۳- معادلات کوهن-شم:

نظریه هوهنبرگ - کوهن بیانگر آن است که چگالی حالت پایه به‌طور دقیق همه مشاهده پذیرهای حالت پایه را مشخص می‌کند و می‌تواند از تابع انرژی حالت پایه تعیین گردد؛ اما این نظریه، ما را به سمت حل کامل معادله شرودینگر سوق نمی‌دهد، چراکه تعریف دقیق برای تابعی همبستگی تبادلی که دربردارنده تمام اثرات مکانیک کوانتومی باشد، وجود ندارد. این مسئله یک سال بعد در سال ۱۹۶۵ میلادی توسط کوهن و شم مطرح گردید. آن‌ها یک سیستم الکترونی غیر برهمکنشی در نظر گرفتند. در این سیستم چگالی حالت پایه، برابر با چگالی حالت پایه دستگاه ذرات برهمکنش گر هست درحالی‌که تابع موج آن سیستم غیر برهمکنشی بوده است. به دلیل اینکه چگالی حالت‌های پایه یکسان هستند، با حل دستگاه فرضی چگالی حالت پایه‌ی دستگاه اصلی به‌دست آمده و تمامی خواص سیستم قابل دستیابی هست. این سیستم فرضی ذرات تشکیل‌دهنده آن هم جرم الکترون هستند اما از

طریق یک پتانسیل مؤثر باهم برهمکنش می‌کنند [۳۸, ۳۹] انرژی کل سیستم فرضی کوهن و شم به صورت زیر است:

$$(۳-۹) \\ E_{KS} = T_{KS} + E_{ext} + E_{eff}$$

در این رابطه  $E_{eff}$  انرژی مؤثر،  $T_{KS}$  انرژی جنبشی ذرات غیر برهمکنشی سیستم فرضی و  $E_{KS}$  انرژی برهمکنشی ذرات با میدان خارجی است که به صورت زیر داده می‌شوند:

$$(۳-۱۰) \\ T_{KS} = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i,\alpha} \langle \phi_i^\alpha | \nabla^2 | \phi_i^\alpha \rangle$$

$$(۳-۱۱) \\ E_{ext} = \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r})$$

$$(۳-۱۲) \\ n(\vec{r}) = \sum_{i,\alpha} |\phi_i^\alpha|^2$$

از آنجایی که سهم عمده  $E_{eff}$  از انرژی پتانسیل هارتری تشکیل می‌شود می‌توان انرژی مؤثر را به صورت زیر نوشت:

$$(۳-۱۳) \\ E_{eff} = E_H + E_{xc}$$

که در آن  $E_H$  همان انرژی پتانسیل هارتری و  $E_{xc}$  جمله‌ی تصحیحی انرژی تبادلی-همبستگی<sup>۱</sup> نامیده

---

<sup>۱</sup>Exchange-Correlation Energy

می‌شود و بیانگر وجوه کوانتومی الکترون-الکترون است. پس انرژی کل سیستم کوهن و شم به صورت

زیر تعریف می‌شود:

(۳-۱۴)

$$E_{ks} = T_{ks} + E_{ext} + E_H + E_{xc}$$

$$E_{ks} = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i,\alpha} |\nabla \phi_i^\alpha|^2 + \int d^3r V_{ext}(r) n(r) + \frac{1}{2} e^2 \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + E_{xc}[n(r)] \quad (۳-۱۵)$$

با مقایسه روابط (۳-۸) و (۳-۱۴) داریم:

(۳-۱۶)

$$T_{KS} + E_{ext} + E_H + E_{xc} = T + E_{ext} + E_{e-e}$$

(۳-۱۷)

$$E_{xc} = (T - T_{ks}) + (E_{e-e} - E_H) \Rightarrow E_{xc} = E_x + E_c$$

به این صورت می‌توان انرژی تبادلی - همبستگی را تفاضل انرژی جنبشی بین گاز برهمکنش و گاز

غیر برهمکنش و تفاضل انرژی برهمکنش الکترون-الکترون با انرژی هارتری تعریف کرد. اکنون برای به

دست آوردن هامیلتونی کوهن - شم به طریق زیر عمل می‌کنیم:

(۳-۱۸)

$$\frac{\delta}{\delta \phi_i^\alpha} (E_{ks} - \varepsilon \int n(r) d^3r) = 0$$

(۳-۱۹)

$$\frac{\delta T_{ks}}{\delta \phi_i^\alpha} = \frac{\delta}{\delta \phi_i^\alpha} \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{k,\sigma} \langle \phi_i^\alpha | \nabla^2 | \phi_i^\alpha \rangle \right) = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_i^\alpha$$

(۳-۲۰)

$$\frac{\delta}{\delta\phi_i^\alpha} = \frac{\delta\eta}{\delta\phi_i^\alpha} \frac{\delta}{\delta\eta} = \frac{\delta}{\delta\phi_i^\alpha} \left( \sum_{i,\alpha} \phi_i^{\alpha*} \phi_i^\alpha \right) \frac{\delta}{\delta\eta} = \phi_i^\alpha \frac{\delta}{\delta\eta}$$

بنابراین برای انرژی هارتری و پتانسیل خارجی می توان نوشت:

(۳-۲۱)

$$\frac{\delta}{\delta\phi_i^\alpha} (E_{ext} + E_H) = \phi_i^\alpha \frac{\delta}{\delta\eta} (E_{ext} + E_H) = \phi_i^\alpha (r) \left( V_{ext}(r) + e^2 \int \frac{n(r') dr'}{|r-r'|} \right) = \phi_i^\alpha (r) (V_{ext}(r) + V_H(r))$$

و برای انرژی تبادل-همبستگی نیز داریم:

(۳-۲۲)

$$\frac{\delta}{\delta\phi_i^\alpha} (E_{ext} [n(r)]) = \phi_i^\alpha \frac{\delta E_{ext}}{\delta\eta} = \phi_i^\alpha (r) V_{ext}(r)$$

برای محاسبه ی پتانسیل تبادل-همبستگی از وردش تابعی انرژی مربوطه  $V_{ext} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n}$  نسبت به

چگالی الکترونی استفاده می شود. از جایگذاری نتایج به دست آمده از روابط (۳-۱۹)، (۳-۲۱) و (۳-۳)

(۲۲) در رابطه ی (۳-۱۸) معادله ی شرودینگر مستقل از زمان برای سیستم غیر برهمکنشی به صورت زیر خواهد شد:

(۳-۲۳)

$$\left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right) \phi_i^\alpha(r) = \epsilon \phi_i^\alpha(r)$$

این رابطه، به عنوان دسته معادلات تک ذره ای کوهن-شم شناخته می شود و به صورت خودسازگار حل

می شود و به دنبال آن هامیلتونی کوهن-شم به صورت زیر حاصل می شود:

$$H_{KS} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \Rightarrow$$

$$H_{KS} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + e^2 \int \frac{n(r') dr'}{|r - r'|} + V_{xc}(r) \quad (3-24)$$

با استفاده از هامیلتونی کوهن-شم چگالی بار الکترون و معادله‌ی شرودینگر به فرم زیر نوشته می‌شود:

$$n(\vec{r}) = \sum |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (3-25)$$

$$H_{KS} \phi_i^\alpha = \varepsilon_i \phi_i^\alpha \quad (3-26)$$

پتانسیل تبادلی - همبستگی، جمله‌ی ناشناخته هامیلتونی کوهن-شم است که روش‌های مختلفی برای تقریب زدن آن توسعه یافته است. از جمله آن‌ها می‌توان تقریب چگالی موضعی<sup>۱</sup> و تقریب شیب تعمیم‌یافته را نام برد.

### ۳-۳-۴- تقریب شیب تعمیم‌یافته (GGA)

تقریب شیب تعمیم‌یافته به هدف بهبود رفتار سیستم‌هایی با چگالی‌های غیر همگن تعریف شده است. این سیستم‌ها به دستگاه‌های واقعی نزدیک‌تر می‌باشند. GGA به تابع همبستگی تبادلی، اجازه می‌دهد تا علاوه بر وابستگی به چگالی، به اولین شیب مربوط به آن نیز وابسته باشد. به همین دلیل این تقریب برای سیستم‌های محدود مانند اتم‌ها یا مولکول‌ها مناسب هست. انرژی همبستگی تبادلی برای GGA های غیر اسپینی به صورت زیر تعریف می‌شود [۴۰] :

$$E_{XC}^{GGA}[n(r)] = \int dr n(r) f[n(r), |\nabla n(r)|] \quad (3-27)$$

<sup>1</sup> Local-density approximation

در این معادله،  $f[n(r).|n(r)|]$  تابعی از چگالی و شیب چگالی هست.

### ۵-۳-۳- روش‌های حل معادله کوهن-شم

انتخاب پایه مناسب برای حل این معادله دارای اهمیت فراوانی هست. روش‌های حل معادله کوهن-شم به صورت زیر هست:

۱- روش امواج تخت

۲- روش امواج تخت بهبودیافته (APW)

۳- روش امواج تخت بهبودیافته خطی (LAPW)

۴- روش امواج تخت بهبودیافته خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW)

( در این پایان‌نامه به کاربرده شده است که درواقع تعمیم روش‌های قبل هست و FP-LAPW روش )  
( پتانسیل بدون هیچ‌گونه FP-LAPW یکی از دقیق‌ترین روش‌ها برای حل این معادله هست. در روش )  
شکل منحصر فردی در نظر گرفته می‌شود.

### ۶-۳-۳- آشنایی با نرم‌افزار WIEN2K

کدهای کامپیوتری متنوعی به منظور حل معادلات کوهن-شم به صورت خودسازگار، نوشته شده است. یکی از این کدها، WIEN2K هست که برای اولین بار در سال ۱۹۹۰ توسط بلاها و همکارانش منتشر شد. این برنامه در سیستم عامل لینوکس قابل اجرا هست که قادر به محاسبه‌ی چگالی حالت‌ها، چگالی ابر الکترون، بهینه سازی ساختاری، خواص اپتیکی، میدان مغناطیسی نزدیک هسته، نوارهای انرژی و ... هست. در این پایان‌نامه برای تحلیل خواص ساختار الکترونی ماده تری اکسید مولیبدن در فاز

راست گوشه از کد دستوری WIEN2K استفاده شده است که در ادامه به نحوه کار در محیط آن می پردازیم.

## تعیین ساختار اولیه:

در مرحله ی اول اطلاعات مربوط به ساختار بلور را باید وارد کرد و سپس آن ها را ذخیره می کنیم. این اطلاعات شامل ثابت های شبکه، گروه فضایی، موقعیت مکانی اتم ها و شعاع مافین تین هست.

## مرحله ی آماده سازی و مقداردهی اولیه:

برای حل خودسازگار معادلات در مرحله ی دوم با تعیین کمیت هایی نظیر تعداد نقاط و انرژی جدایی حالت ها مغزه از الکترون ظرفیت، بزرگ ترین بردار شبکه ی واروان و ... به ساخت چگالی اولیه پرداخته می شود.

برنامه های اولیه به شرح زیر هست:

X nn: محاسبه ی فاصله ی نزدیک ترین شعاع همسایه ها تا حدود فاصله ی آن ها مشخص می شود که به تعیین شعاع کروی مافین تین کمک می کند.

View optputnn: بررسی امکان هم پوشانی کره ها، هماهنگی اعداد و فاصله های نزدیک ترین همسایه ها در این قسمت انجام می شود.

X sgroup: گروه فضایی ساختار و نقاط به دست آمده را چک می کند.

Viwe Csce outputsgroup: یک ساختار شبیه و متقارن توسط نرم افزار پیشنهاد می شود. می توان ساختار اولیه را نگه داشت و یا این ساختار پیشنهادی را جایگزین آن کرد.

X symmetry: عمل های گروه فضایی را از طریق فایل خام case struct ایجاد می کند.

Instgen\_lapw: کاربرد ویژه‌ای برای مواد مغناطیسی، مخصوصاً مواد آنتی فرو مغناطیس دارد.

Istart x: در این نرم‌افزار پتانسیل‌های اتمی و چگالی‌های اتمی را درون کره‌های مافین تین تولید می‌شود. این چگالی‌ها در مرحله‌ی dstart مورد استفاده قرار گرفته و چگالی اولیه را جهت حل خودسازگار تولید می‌کند. در این بخش باید تقریب مناسب را برای محاسبه‌ی پتانسیلی تبادلی – همبستگی تعیین کرد و همچنین باید مقدار انرژی جداسازی حالت‌های مغزه از ظرفیت را برای سیستم مشخص کرد که در صورتی که سیستم خطای Warning را ندهد مقدار ۶/۰- انتخاب مناسبی است.

Check case.in1\_st: مهم‌ترین پارامتر در ای بخش، مقدار  $RK_{max}$  هست که حاصل ضرب کوچک‌ترین شعاع مافین تین در عدد بیشینه بردار موج در توابع موج در ناحیه‌ی بین جایگاهی برای امواج تخت هست. این پارامتر محدوده‌ی ماتریس همگرایی را مشخص کرده و همچنین سرعت و دقت اجرای برنامه را تعیین می‌کند.

مقدار آن حدود ۵ الی ۹ پیشنهاد می‌شود اما برای انتخاب مقدار مناسب باید کمینه‌ی  $RK_{max}$  را به ازای انرژی‌های به دست آمده از چرخه scf را محاسبه کنیم.

Check case.in2\_st: این بخش مربوط به ساختن بسط LM برای افزایش سرعت و تغییر مقادیر Gmax است.

X kgen: در این مرحله تعداد نقاط K در تمام منطقه‌ی بریلیون انتخاب می‌شود.

dstart x: یک چگالی بار اولیه بلوری با استفاده از مجموع چگالی‌های اتمی برای چرخه‌ی scf تولید می‌شود.

Perform spin-polarized calc: در این مرحله با توجه به نوع بلور محاسبه‌ی قطبش اسپینی را می‌توان درج کرد.

## حل خودسازگار (scf):

تا اینجا به تعیین ساختار و آماده‌سازی اولیه آن پرداختیم تا ابزارهای مناسب را جهت حل خودسازگار ماتریس همپوشانی تهیه کنیم. در این قسمت run SCF را اعمال می‌کنیم و که صفحه‌ی ظاهر می‌شود که در آن عدد همگرایی و حداکثر چرخه‌ها را تعیین کرده است. درواقع با اجرای این بخش سیستم حل خودسازگار را تا رسیدن به همگرایی موردنظر تکرار می‌کند. حل خودسازگار شامل مراحل زیر هست که به‌طور خلاصه توضیح داده شده است:

LAPW0: محاسبه‌ی پتانسیل کامل  $V_{tot}$  (پتانسیل کولنی+پتانسیل تبادل-همبستگی)

LAPW1: ماتریس‌های همپوشانی را قطری می‌کند تا ویژه مقادیر و ویژه‌بردارها را محاسبه کند. این قسمت بیشترین زمان را به خود اختصاص می‌دهد.

LAPW2: محاسبه‌ی انرژی فرمی و بسط‌های چگالی‌های بار الکترونی برای هر حالت با استفاده از ویژه‌بردار محاسبه شد از بخش LAPW1.

LCORE: در این بخش انرژی و چگالی حالت‌های مغزه با توجه به قسمت کروی پتانسیل محاسبه می‌شود. همچنین سهم آن‌ها در نیروهای وارد بر اتم نیز محاسبه می‌شود.

MIXER: چگالی‌های مغزه، نیمه مغزه و ظرفیت جمع می‌شوند تا چگالی بار جدید به دست آید.

فایل به‌دست‌آمده از این مرحله اطلاعات و داده‌های مربوط به خواص ساختاری، الکترونی، اپتیکی و

غیره بلور را به دست می‌دهد. [۴۱].

## فصل ۴:

سنثرو مشخصه‌یابی تری اکسید مولیبدن خالص و

آلایده شده با آهن

## ۱-۴- مقدمه

در این فصل به فعالیت‌های تجربی صورت گرفته شامل سنتز و مشخصه یابی ماده  $\alpha\text{-MoO}_3$  به صورت خالص و آلاینده با Fe درصدهای مختلف پرداخته می‌شود. ویژگی‌های ساختاری، نوری، مورفولوژی ماده  $\alpha\text{-MoO}_3$  و همچنین اثرات وجود ناخالصی در این خواص مطالعه می‌شود.

## ۲-۴- بررسی اثر افزودن ناخالصی در سنتز $\text{MoO}_3$ به روش گرما-آبی

### ۱-۲-۴- تهیه محلول اولیه

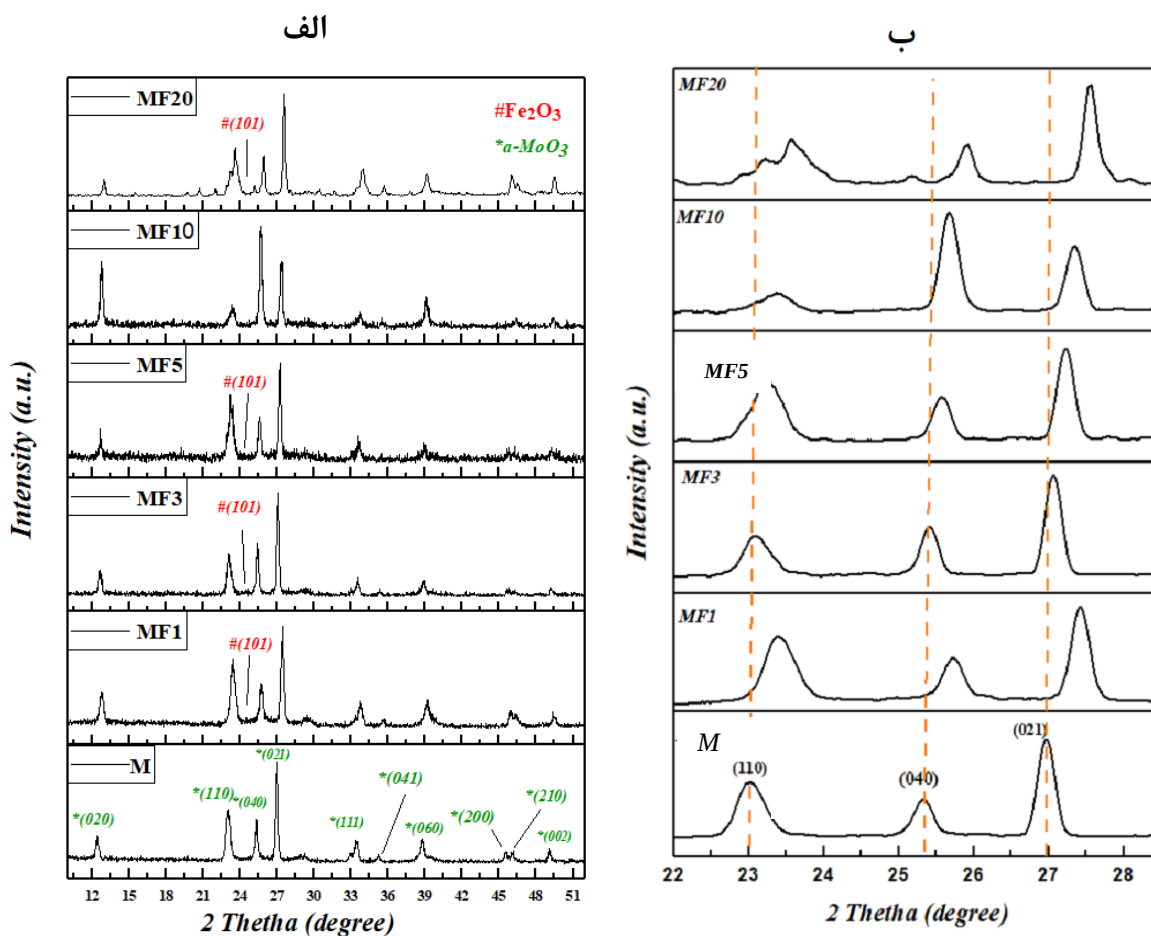
برای تهیه‌ی نانو پودرهای تری اکسید مولیبدن بدون آلاینش و آلاینده با Fe، از پودر آمونیوم هپتامولیبدات تتراهیدرات (AHT)<sup>۱</sup> با فرمول شیمیایی  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ، نیتрат آهن (III)  $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O})$  به عنوان ماده اولیه و آب دیونیزه و نیتریک اسید ۶۵٪  $(\text{HNO}_3)$  به منظور تنظیم pH استفاده شد. ابتدا ۰/۶۱۸ g پودر AHT به ۲۵ mL آب دو بار تقطیر شده اضافه شد و بعدازآن در شش درصد وزنی ۰، ۱، ۳، ۵، ۱۰ و ۲۰ ناخالصی نیترات آهن (III) به ازای ۰/۶۱۸ g پودر AHT به محلول اضافه شد. در همه‌ی درصدهای وزنی رنگ محلول بعد از اضافه کردن Fe به رنگ زرد تبدیل شد اما بعد از ۳۰ دقیقه هم زدن محلول یکنواخت بی‌رنگی به دست آمد. سپس ۲/۵ mL  $\text{HNO}_3$  به محلول یکنواخت حاصل شده اضافه شد و برای ۱۵ دقیقه اجازه داده شد روی هم زن مغناطیسی کاملاً ترکیب شوند و رنگ محلول بی‌رنگ دوباره به رنگ زرد تغییر کرد. سپس هر پنج محلول به صورت جداگانه به محفظه‌ی تفلون ضد رنگ انتقال یافته شد و در اتوکلا به مدت ۳۶ ساعت در دمای  $180^\circ\text{C}$  نگهداری شد. بعدازاین مرحله محلول‌های به دست آمده هر کدام چندین بار با آب مقطر سانتیریفیوژ

<sup>1</sup> Ammonium heptamolybdate tetrahydrate

شدند و پس از آن هر شش محلول جداگانه به کوره منتقل شدند و هر کدام به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه در کوره قرار گرفتند. سپس بعد از خنک شدن هر نمونه در دمای ۵۰۰ °C به مدت ۲ ساعت بازپخت داده شد و پس از آن نانو پودر  $\text{MoO}_3$  و نانو پودرهای  $\text{MoO}_3$  آلائیده شده با Fe در درصد وزنی‌های متفاوت به دست آمدند. نمونه‌ی بدون آرایش را M و نمونه‌های آرایش یافته را به ترتیب غلظت آرایش MF1، MF3، MF5، MF10 و MF20 نام‌گذاری کردیم.

## ۲-۲-۴- بررسی ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها

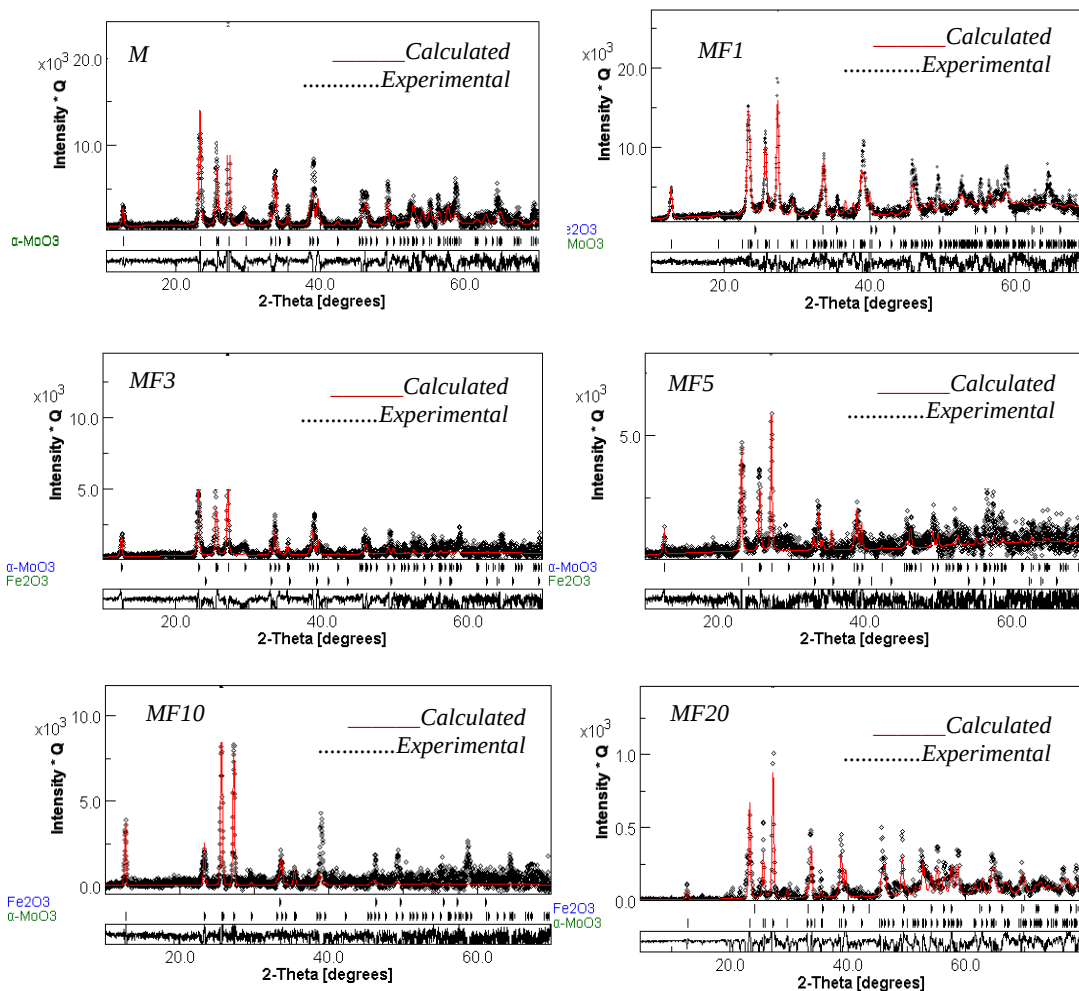
شکل (۴-۱) آنالیز XRD نمونه‌های سنتز شده‌ی ماده خالص  $\text{MoO}_3$  و آلائیده شده با Fe در صدهای وزنی متفاوت را نشان می‌دهد. با توجه ظهور سه قله‌ی مشخصه در راستای (۰۲۰)، (۰۶۰) و (۰۴۰) در تمامی نمونه‌ها، الگوی های پراش نمونه‌ها نشان‌دهنده‌ی فاز راست‌گوشه ماده تری اکسید مولیبدن ( $\alpha\text{-MoO}_3$ ) هست و این مطابق با کارت استاندارد است (JCPDS Card No.21-0569). مقایسه‌ی الگوی پراش نمونه‌ها نشان می‌دهد که شدت نسبی قله‌های پراش در صفحات (۱۱۰) و (۰۲۰) با آرایش یافتن در همه‌ی نمونه‌های آلائیده با Fe به‌جز نمونه آلائیده با ۱۰ درصد وزنی (MF10) کاهش می‌باید. در نمونه‌ی MF10 شاهد قله‌های تیزتر با پهن‌شدگی کمتری در صفحات (۰۲۰)، (۰۶۰) و (۰۴۰) مشاهده می‌شود. می‌توان نتیجه گرفت در نمونه‌های آلائیده شده به‌جز نمونه‌ی MF10 کاهش بلورینگی به تدریج اتفاق افتاده است. در شکل (۴-۱) (ب) الگوی پراش پرتو نمونه‌های به دست آمده در محدوده ۲۲ تا ۲۸° با بزرگنمایی آورده شده است و به‌خوبی انتقال قله‌ها به سمت زوایای بزرگ‌تر بعد از آرایش قابل تشخیص است. دلیل این جابه‌جایی می‌تواند جایگزینی اتم Fe روی Mo در شبکه باشد. [۴۲].



شکل (۴-۱) الف: الگوی پراش پرتو X مربوط به نمونه‌های بدون آلیش و آلیش یافته. ب: الگوی پراش پرتو X مربوط به همان نمونه‌ها با بزرگنمایی در محدوده ۲۲ تا ۲۸°

با توجه به شکل (۴-۱) در تمامی نمونه‌های آلیش یافته شاهد تشکیل فاز ثانویه  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  به میزان بسیار ناچیز هستیم. برای درک بهتر ساختار نمونه‌های آلییده و نمونه‌ی بدون آلیش، الگوهای XRD را با نرم‌افزار MAUD نیز بررسی و برازش کردیم که در تصاویر شکل (۴-۲) نمایش داده شده‌اند. درواقع برازش با MAUD تأکید دیگری بر تشکیل فاز راست‌گوشه‌ی ماده  $\text{MoO}_3$  در تمامی نمونه‌ها هست. با توجه به شکل می‌توان بیان کرد که در نمونه‌های  $\text{MoO}_3$  آلییده با Fe درصد وزنی‌های وزنی ۱، ۳، ۵، ۱۰ و ۲۰، آلیش Fe باعث تغییر واضحی در ساختار نمونه‌ها نشده و ساختار غالب مربوط به  $\alpha\text{-MoO}_3$  هست و تنها شاهد تشکیل میزان بسیار اندکی از  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  در نمونه‌ها هستیم به‌طوری‌که با

استفاده از نرم‌افزار MAUD، حدود ۱ درصد فاز ثانویه  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  برای نمونه‌های MF10، MF3، MF1 و در حدود ۳ درصد فاز ثانویه  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  برای نمونه‌های MF5 و MF20 مشاهده شده است.



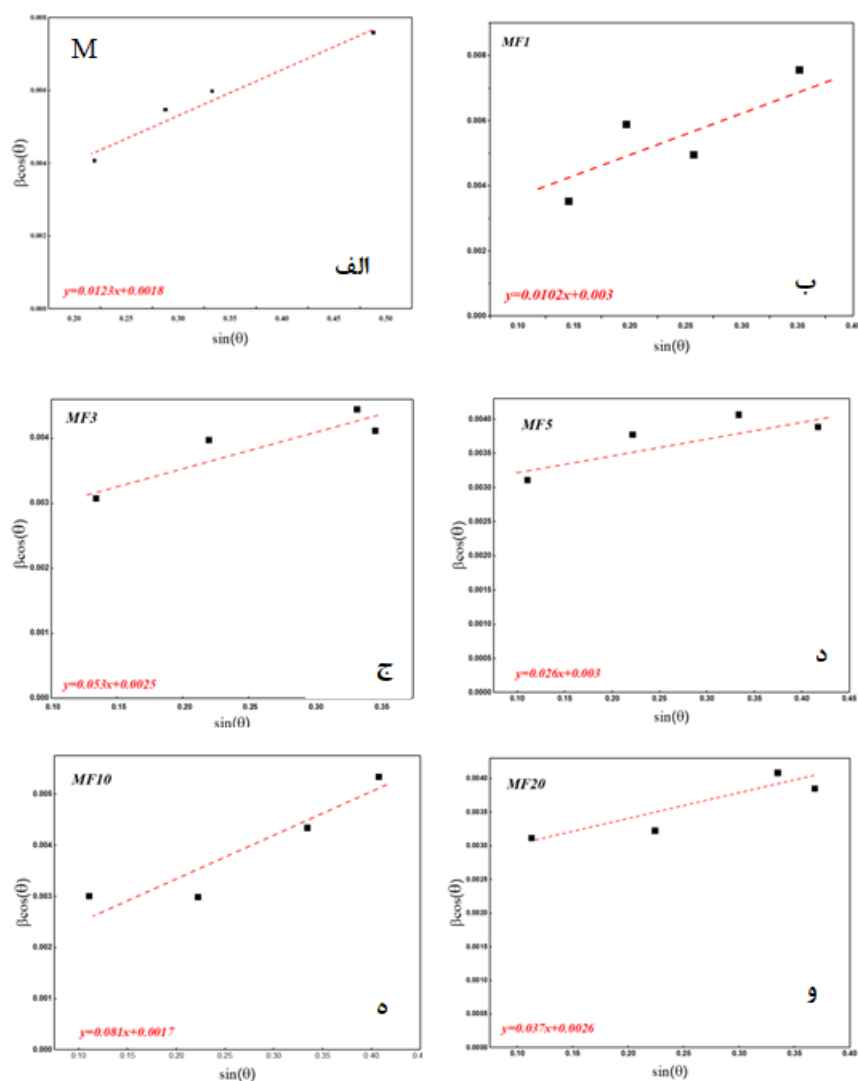
شکل (۴-۲) برازش الگو پراش X مربوط به نمونه‌های به دست آمده  $\text{MoO}_3$  با درصد‌های وزنی متفاوت Fe با نرم‌افزار MAUD

با استفاده از روش ریتولد ثابت های شبکه برای تمامی نمونه‌ها در جدول (۴-۲) آمده است. پارامترهای شبکه در توافق با کارت استاندارد است (JCPDS Card No.21-0569). با افزایش غلظت ناخالصی به طور نسبی شاهد افزایش بسیار کم ثابت های شبکه نیز هستیم که نمونه ی MF20 بیشترین مقادیر ثابت های شبکه را دارا هست. این اتفاق می تواند به دلیل اختلاف شعاع یونی بین دو اتم Fe و Mo باشد.

جدول (۴-۱) ثابت های شبکه محاسبه شده نمونه های بدون آرایش و آرایش یافته با Fe درصدهای وزنی متفاوت

| نمونه | a(Å) | b(Å)  | c(Å) |
|-------|------|-------|------|
| M     | ۳/۹۵ | ۱۳/۸۵ | ۳/۶۹ |
| MF1   | ۳/۹۶ | ۱۳/۸۸ | ۳/۶۹ |
| MF3   | ۳/۹۴ | ۱۳/۸۲ | ۳/۶۸ |
| MF5   | ۳/۹۶ | ۱۳/۸۸ | ۳/۶۹ |
| MF10  | ۳/۹۷ | ۱۳/۸۶ | ۳/۷۰ |
| MF20  | ۳/۹۷ | ۱۳/۹۰ | ۳/۷۰ |

مقادیر اندازه بلورک و کرنش نیز به دو روش ویلیامسون-هال و روش ریتولد با استفاده از نرم افزار MAUD محاسبه شده اند و در جدول (۴-۲) نشان داده شده اند. منحنی های مربوط به محاسبه ی اندازه بلورک به روش ویلیامسون-هال که برای همه ی نمونه ها در شاخص های میلر (۰۲۰)، (۰۴۰)، (۰۰۲) و (۰۶۰) محاسبه شده اند و در شکل (۴-۳) نمایش داده شده اند.



شکل (۳-۴) نمودار ویلیامسون-هال برای (الف)  $\text{MoO}_3$  بدون آلیایش و آلیایده با Fe در مقادیر (ب) ۱ wt% (ج) ۲ wt% (د) ۳ wt% (ه) ۵ wt% (و) ۱۰ wt% (ز) ۲۰ wt%.

همان‌طور که در جدول (۲-۴) مشاهده می‌شود مقادیر محاسبه شده به دو روش در توافق خوبی باهم هستند. نکته‌ی قابل‌توجه دیگر این است که با توجه به افزایش غلظت ناخالصی همان‌طور که انتظار داشتیم در نمونه‌ها به‌جز نمونه‌ی MF10 شاهد کاهش اندازه بلورک‌ها هستیم چراکه قله‌های همه نمونه‌ها به‌دست‌آمده به‌جز نمونه‌ی MF10 دارای پهن‌شدگی بیشتری بودند و بلورینگی در آن‌ها کاهش پیدا کرده است درحالی‌که نمونه‌ی دارای بیشترین مقدار اندازه بلورک هست.

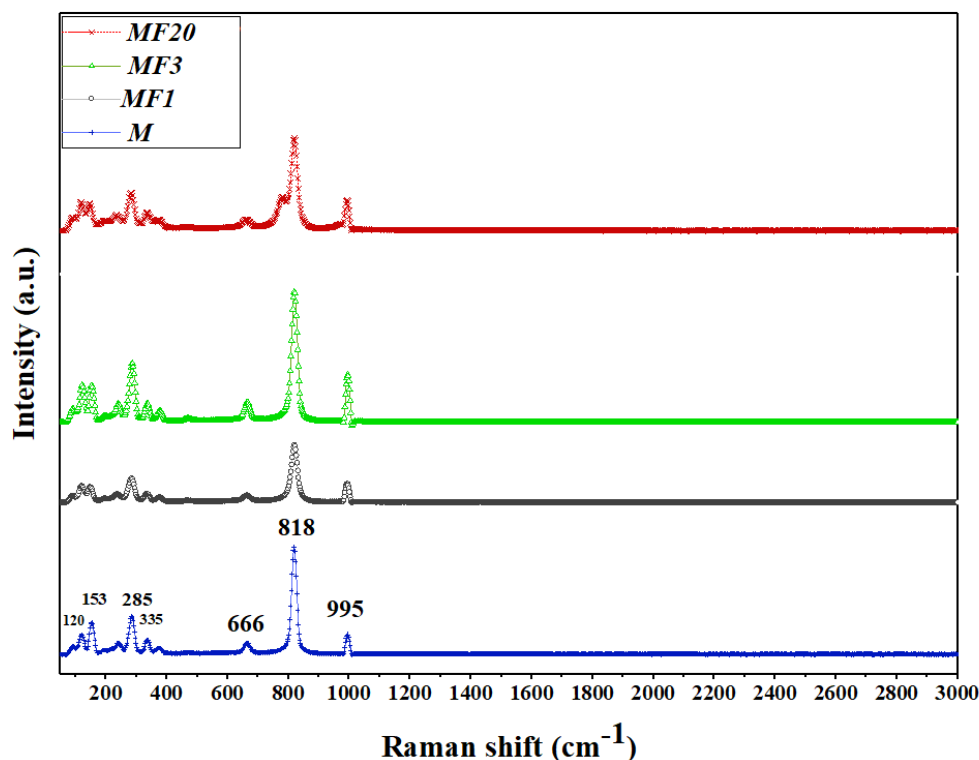
جدول (۲-۴) اندازه بلورک و کرنش نمونه‌ها محاسبه شده با دو روش ریتولد و ویلیامسون-هال

| نمونه | $D_{\text{Rietveld}}$ (nm) | $D_{\text{W-H}}$ (nm) | $\varepsilon_{\text{Rietvel}} \times (10^{-2})$ | $\varepsilon_{\text{W-H}} \times (10^{-2})$ |
|-------|----------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| M     | ۸۸/۶                       | ۸۳/۸                  | ۲/۶                                             | ۱/۲                                         |
| MF1   | ۶۱/۴                       | ۵۰/۳                  | ۲/۶                                             | ۱                                           |
| MF3   | ۶۷/۳                       | ۶۰/۳                  | ۱/۳                                             | ۵/۳                                         |
| MF5   | ۵۳/۱                       | ۵۰                    | ۱/۱                                             | ۲/۶                                         |
| MF10  | ۱۱۷/۱                      | ۸۸/۷                  | ۲/۱                                             | ۸/۱                                         |
| MF20  | ۵۶/۴                       | ۵۸                    | ۲                                               | ۳/۷                                         |

### ۳-۲-۴- بررسی طیف رامان نمونه‌ها

شکل (۴-۴) طیف رامان نمونه بدون آلاینش و نمونه‌های آلاینده با Fe را نشان می‌دهد. در تمامی نمونه‌ها قله‌های ۲۸۵، ۳۳۵، ۶۶۶، ۸۱۸ و  $995 \text{ cm}^{-1}$  که مربوط به فاز راست گوشه  $\text{MoO}_3$  می‌باشند قابل مشاهده است و نتایج بخش XRD را مبنی بر رشد نمونه‌ها در ساختار بلوری راست گوشه را تأیید می‌کند [۴۳]

قله‌ی واقع در  $818 \text{ cm}^{-1}$  بزرگ‌ترین قله در طیف به دست آمده از نمونه‌ها است که مربوط به مُد اصلی  $\text{MoO}_3$  است. این قله مربوط به مُد کششی پیوند Mo-O-Mo است. قله‌های  $995 \text{ cm}^{-1}$  و  $666 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب ناشی از مُد کششی نامتقارن  $\text{O}=\text{Mo}^{+6}$  و  $\text{Mo-O(3)}$  هستند. قله‌های موجود در نواحی  $400 - 100 \text{ cm}^{-1}$  اغلب مربوط به مدهای خمشی  $\text{O}=\text{Mo}=\text{O}$  و  $\text{Mo-O-Mo}$  هستند [۴۴، ۴۵].

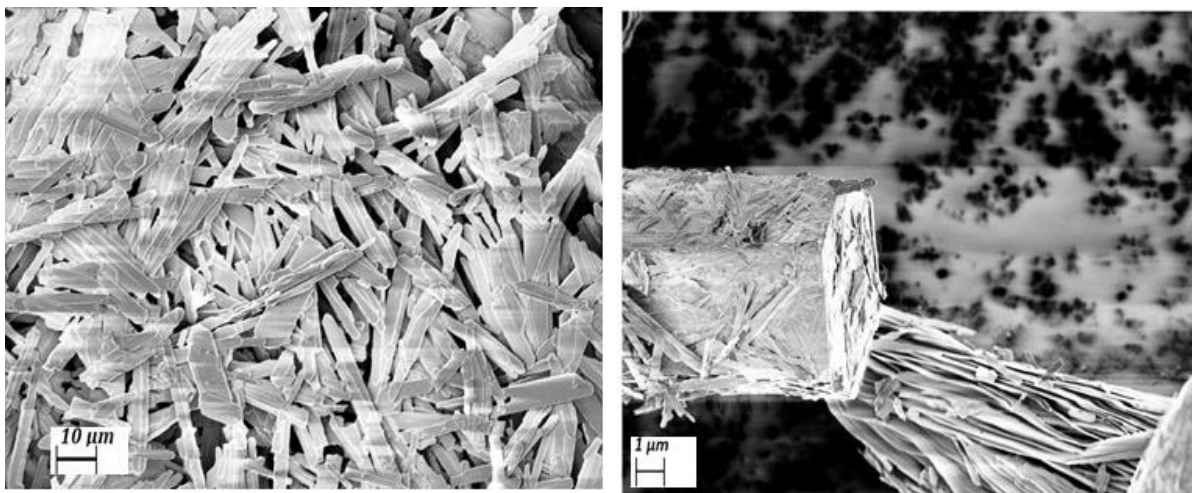


شکل (۴-۴) طیف رامان مربوط به نمونه‌های  $\text{MoO}_3$  بدون آلیش و آلییده با Fe در مقادیر ۱ wt%، ۳ wt% و ۲۰ wt%.

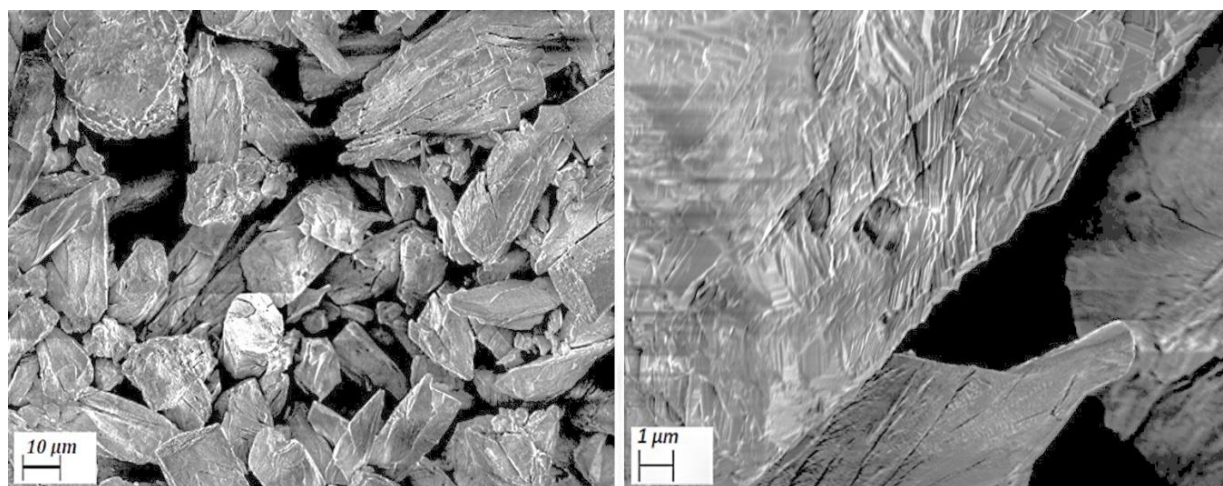
#### ۴-۲-۴- بررسی ریختار نمونه‌ها

شکل‌های (۴-۱۰) تا (۴-۵) تصاویر FESEM نمونه‌های خالص  $\text{MoO}_3$  و آلییده با Fe در صدهای وزنی متفاوت را در سه مقیاس  $1\ \mu\text{m}$ ،  $10\ \mu\text{m}$  نشان می‌دهد. با توجه به تصویر (۴-۴) که مربوط به ماده خالص  $\text{MoO}_3$  است و فروپاشی میکرو لوله‌های شش‌گوشی و شکل‌گیری ساختار لایه‌ای نشان‌دهنده‌ی تشکیل فاز راست‌گوشه ماده  $\text{MoO}_3$  است و با نتایج حاصل از آنالیز XRD در توافق است. همچنین با مقایسه‌ی شکل‌های مربوط به نمونه‌های آلییده شده و نمونه‌ی خالص می‌توان بیان کرد که ناخالصی Fe به‌طور قابل‌توجهی روی ریختار تأثیر می‌گذارد. به‌طوری‌که در نمونه‌ی MF20، تشکیل توده‌هایی از ورقه‌ها به شکل گل قابل‌مشاهده است. همچنین با توجه به مقایسه نمونه‌ی بدون آلیش با نمونه‌های آلییده می‌توان گفت پهنای ورقه‌های  $\text{MoO}_3$ ، در نمونه‌های آلییده با Fe بیشتر شده است. از آنجایی‌که

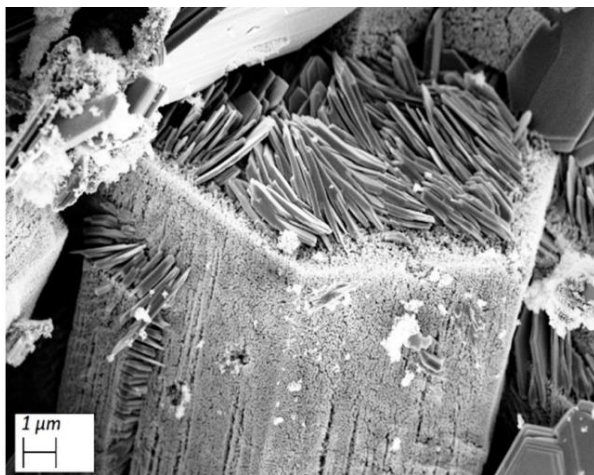
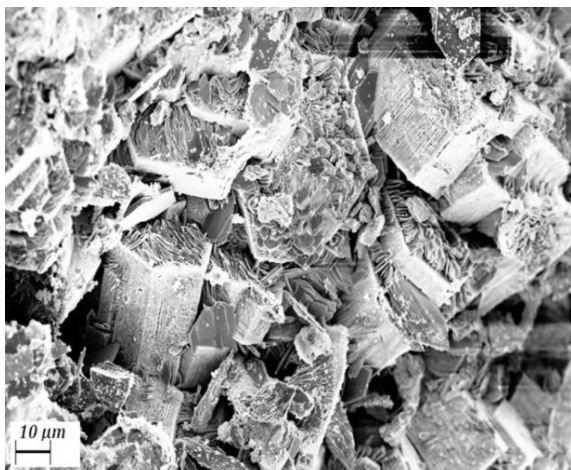
$\alpha\text{-MoO}_3$  دارای ساختاری لایه‌ای است، فضای بین این لایه‌ها می‌توانند به یون‌ها اجازه ورود دهند و این می‌تواند علت افزایش پهنای بعد آرایش Fe باشد [۲۲].



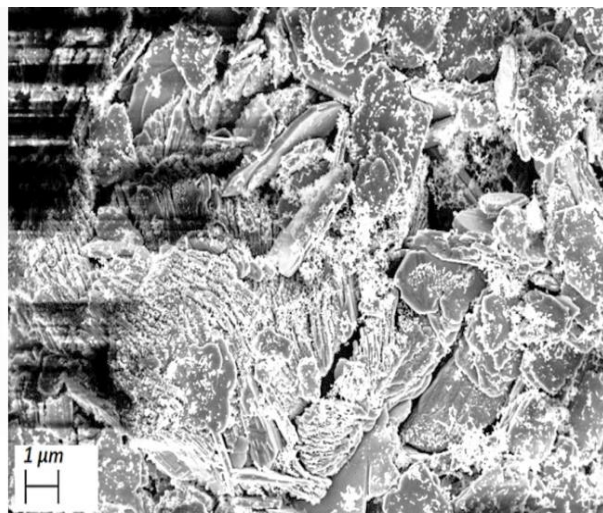
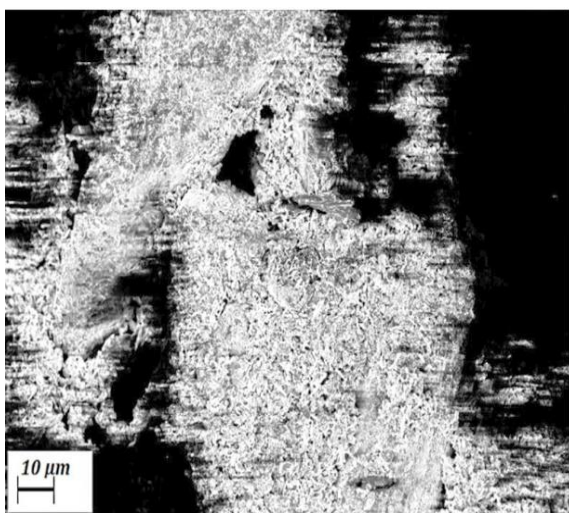
شکل (۴-۵) تصاویر FESEM در دو مقیاس ۱۰ μm و ۱ μm برای نمونه M



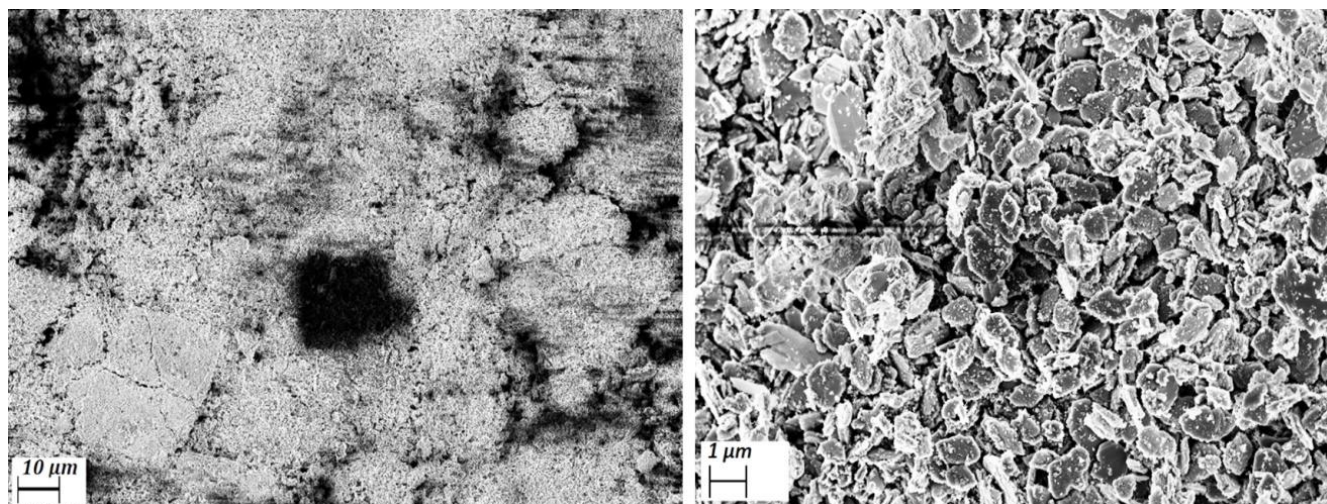
شکل (۴-۶) تصاویر FESEM در دو مقیاس ۱۰ μm و ۱ μm برای نمونه MF1



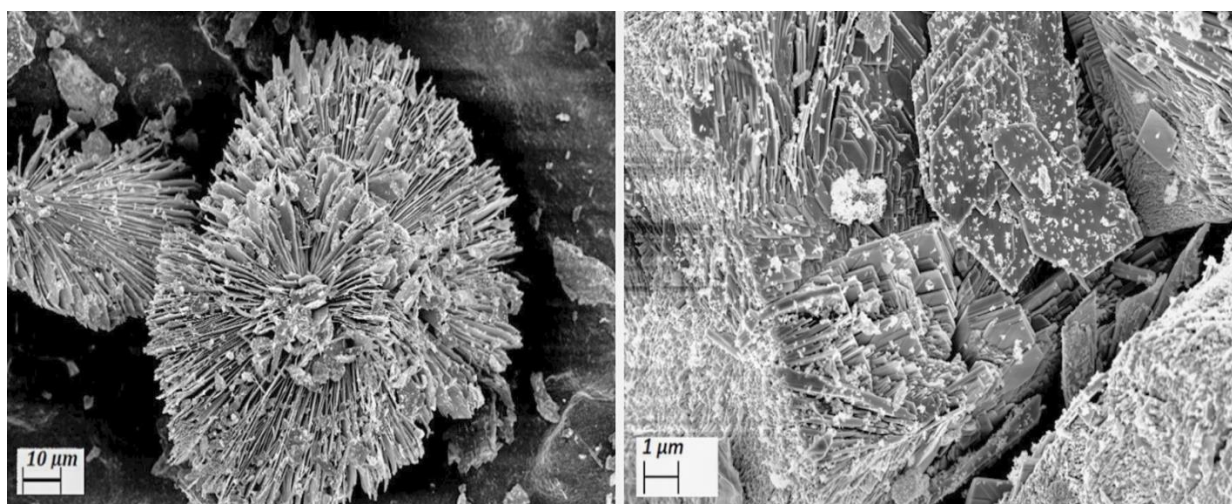
شکل (۴-۷) تصاویر FESEM در دو مقیاس ۱۰ μm و ۱ μm برای نمونه MF3



شکل (۴-۸) تصاویر FESEM در دو مقیاس ۱۰ μm و ۱ μm برای نمونه MF5



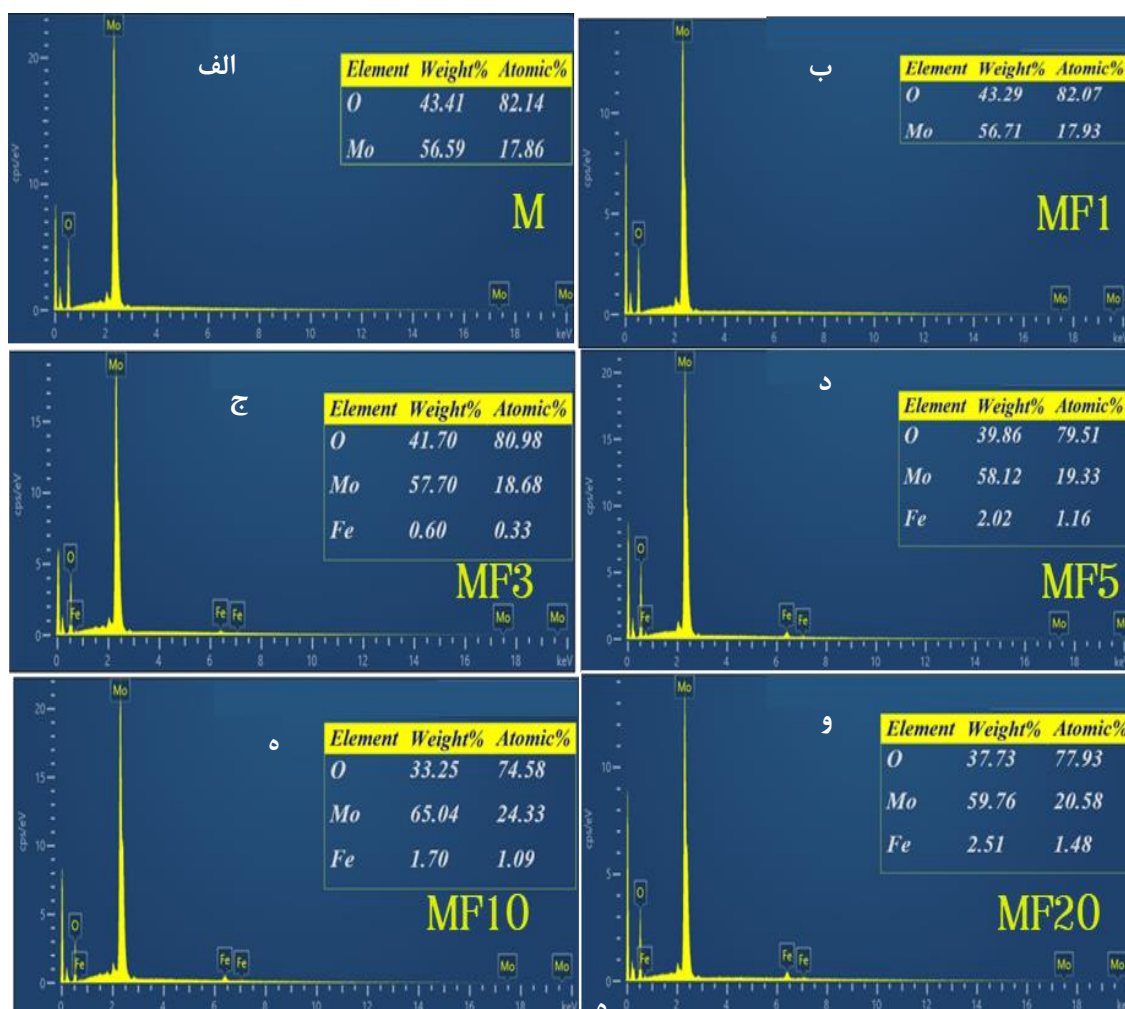
شکل (۴-۹) تصاویر FESEM در دو مقیاس  $10\ \mu\text{m}$  و  $1\ \mu\text{m}$  برای نمونه MF10



شکل (۴-۱۰) تصاویر FESEM در دو مقیاس  $10\ \mu\text{m}$  و  $1\ \mu\text{m}$  برای نمونه MF20

## ۵-۲-۴- طیف‌سنجی EDX نمونه‌ها

به‌منظور بررسی ترکیب عناصر موجود در نمونه‌ها، طیف EDX نمونه‌ها و نسبت اتمی (Fe / O / Mo) ثبت و تحلیل شد. در شکل (۴-۱۱) طیف‌ها تأیید می‌کند که نمونه بدون آلاینش فقط از Mo و O تشکیل شده‌اند، هیچ اثری از ناخالصی در این نمونه مشاهده نمی‌شود. در نمونه‌ی MF1 وجود ناخالصی آهن دیده نشده است این می‌تواند به دلیل میزان غلظت بسیار پایین Fe در این نمونه هست.



شکل (۴-۱۱) آنالیز EDX (الف)  $\text{MoO}_3$  بدون آلاینش و آلاینده با Fe در مقادیر (ب) ۱ wt% (ج) ۳ wt% (د) ۲۰ wt% (ه) ۱۰ wt% (و) ۵ wt%.

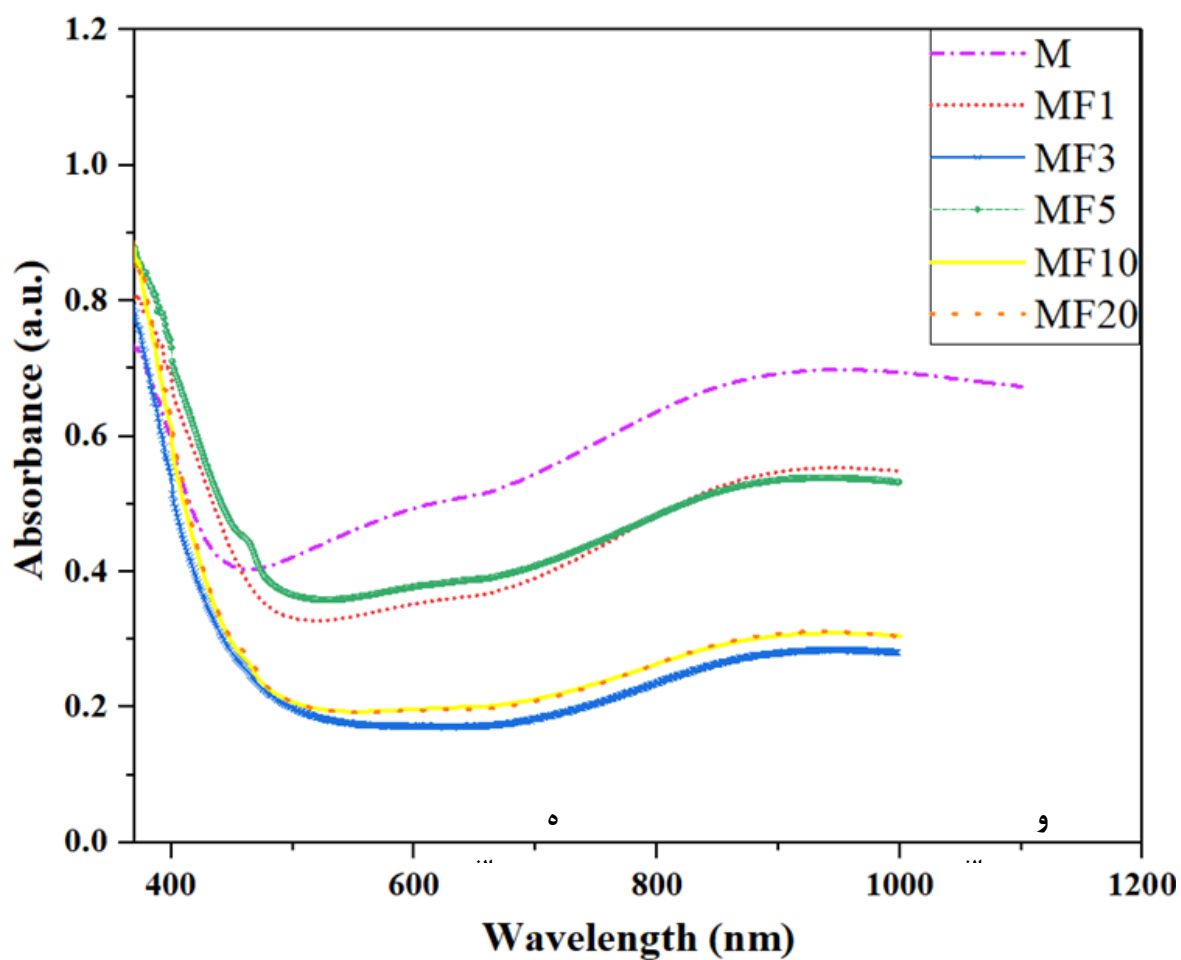
## ۶-۲-۴- بررسی طیف جذب نوری نمونه‌ها

طیف‌های جذب اپتیکی ثبت شده برای تمامی نمونه‌ها در شکل (۴-۱۲) نمایش داده شده‌اند. مشاهده می‌شود که با افزودن ناخالصی به ماده مقدار جذب افزایش پیدا می‌کند. برای تمام نمونه‌ها با افزایش طول موج در دامنه ۷۰۰-۳۷۰ nm از مقدار جذب کاسته می‌شود و پس از آن دوباره شاهد افزایش نسبی جذب با افزایش طول موج هستیم. بیشترین مقدار جذب اپتیکی مربوط به نمونه‌های MF5 و MF20 هست و کمترین مقدار برای نمونه‌ی M است.

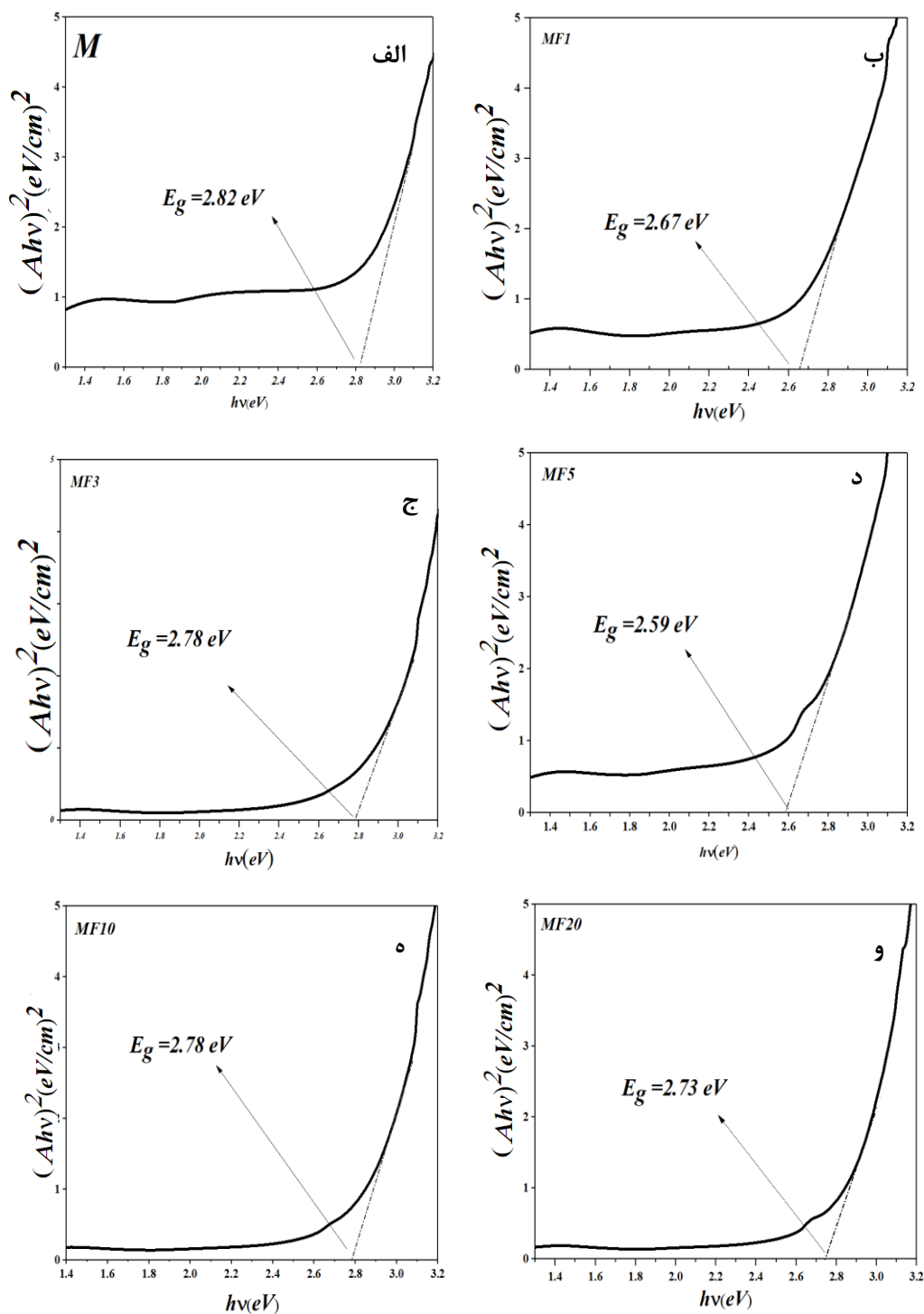
برای تخمین گاف نواری نمونه‌های سنتز شده، نمودار  $(Ahv)^2$  بر حسب  $h\nu$  برای گاف نواری مستقیم و نمودار  $(Ahv)^{1/2}$  بر حسب  $h\nu$  برای گاف نواری غیرمستقیم نمونه‌ها رسم گردید و در شکل‌های (۴-۱۳) و (۴-۱۴) قابل مشاهده است. شکل (۴-۱۵) بیانگر مقایسه تغییرات گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم نمونه‌های سنتز شده است که در نمونه‌ی MF1 این مقدار برای گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم یکی است اما در نمونه‌های دیگر مقادیر محاسبه شده برای گاف نواری غیرمستقیم مقدار کمتری نسبت به گاف نواری مستقیم دارد.

مقدار گاف نواری مستقیم برای نمونه‌ی بدون آلاینش و نمونه‌های آلاینده با Fe در صدهای وزنی با مقادیر ۱ wt%، ۳ wt%، ۵ wt%، ۱۰ wt% و ۲۰ wt% به ترتیب برابر ۲/۸۲، ۲/۲، ۲/۷۸/۶۷، ۲/۲، ۲/۷۸/۵۹ و ۲/۷۳ eV به دست آمد و این مقادیر در گاف نواری غیرمستقیم به ترتیب برابر با ۲/۴۲، ۲/۵۱، ۲/۲، ۲/۴۷/۲، ۳۰/۴۷، ۲/۴۰ eV است که این مقادیر در توافق خوبی با کارهای دیگران هست [۴۶]. بیشترین مقدار گاف نواری مربوط به نمونه M است و کمترین مقدار گاف مربوط به نمونه‌ی MF5 است. به‌طور کلی با اضافه کردن آلاینش آهن مقدار گاف نواری نسبت به حالت بدون آلاینش تخمین زده شد. برای اکسیدهای نیمر سانا با گاف نواری پهن، آلاینش می‌تواند به‌طور قابل توجهی بر عرض شکاف باند آن‌ها تأثیر بگذارد که اغلب منجر به تغییرات قابل توجهی در خواص الکتریکی و نوری آن‌ها می‌شود [۲۲]. شکل (۴-۱۵) مربوط به نمودار مقایسه گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم نمونه‌های

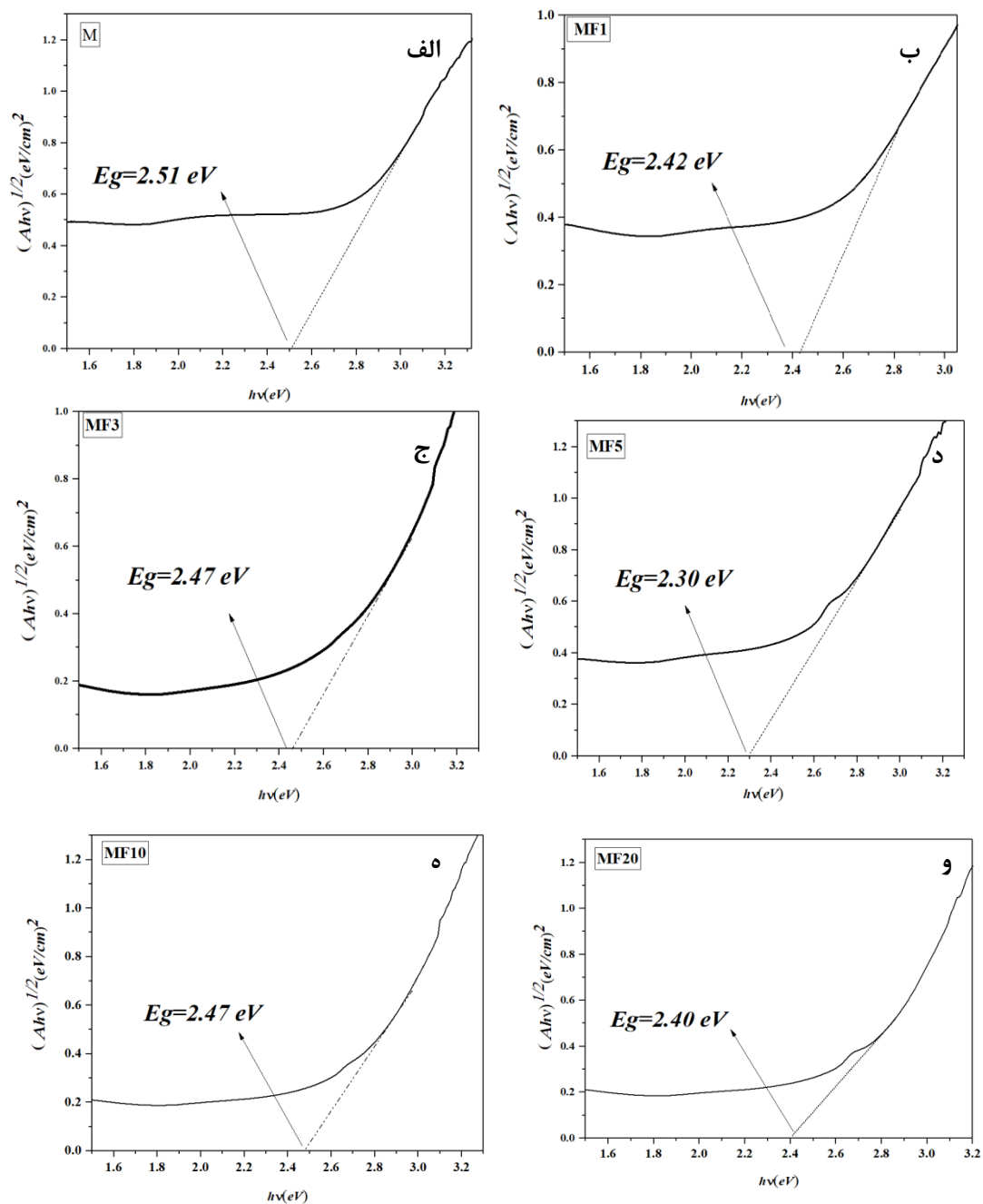
MoO<sub>3</sub> بدون آرایش و آلییده با Fe است که با توجه به این شکل گاف نواری نمونه های سنتز شده غیر مستقیم است.



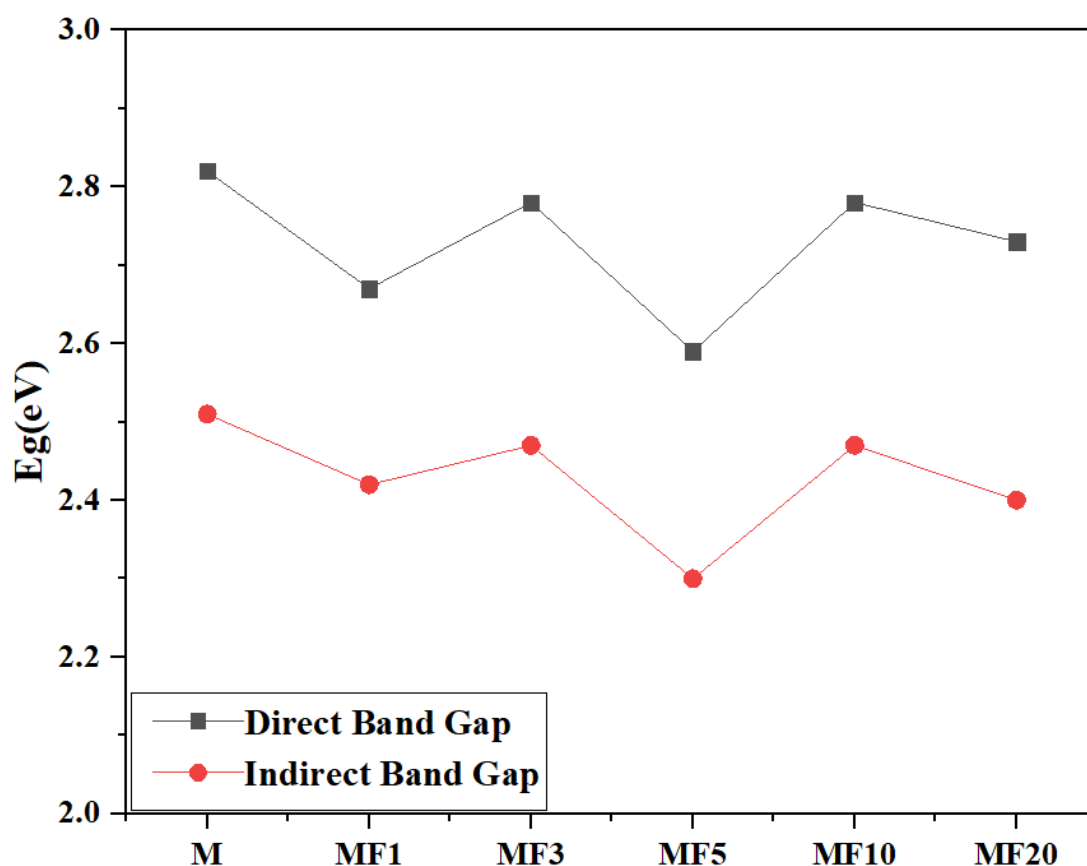
شکل (۴-۱۲) نمودارهای ضریب جذب برحسب طول موج (الف) MoO<sub>3</sub> بدون آرایش و آلییده با Fe در مقادیر (ب) ۱ wt% (ج) ۳ wt% (د) ۵ wt% (ه) ۱۰ wt% (و) ۲۰ wt%.



شکل (۴-۱۳) نمودارهای گاف نواری مستقیم مربوط به نمونه‌های (الف)  $\text{MoO}_3$  بدون آلیش و آلییده با Fe در مقادیر (ب) ۱ wt% (ج) ۳ wt% (د) ۵ wt% (ه) ۱۰ wt% (و) ۲۰ wt%.



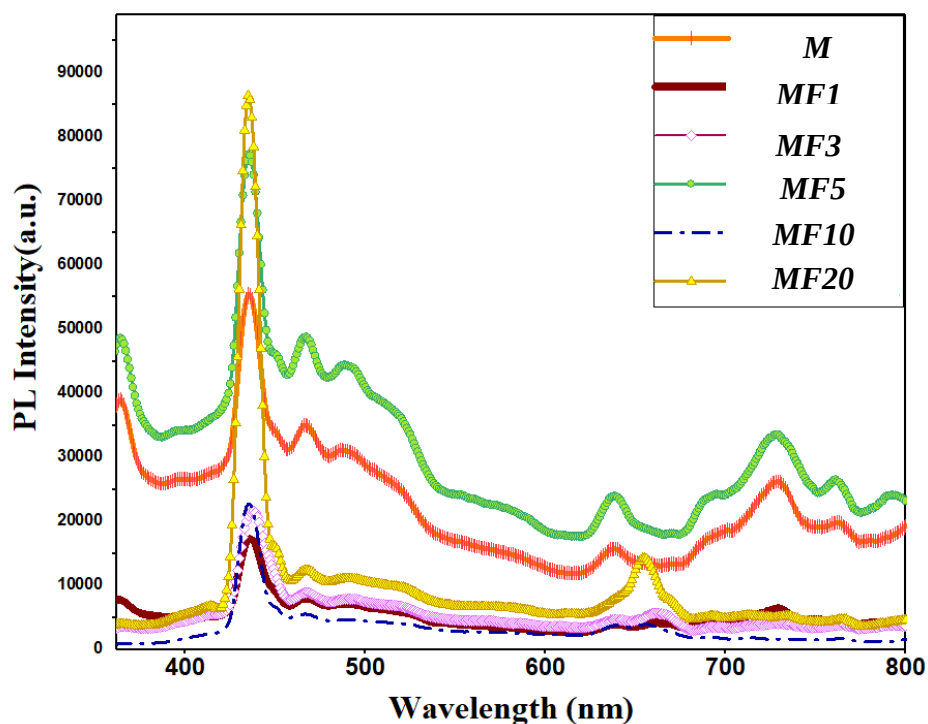
شکل (۱۴-۴) نمودارهای گاف نوری غیرمستقیم مربوط به نمونه‌های (الف)  $\text{MoO}_3$  بدون آلیاژ و (ب) تا (و)  $\text{Fe}$  در مقادیر ۱ wt% (ج) ۳ wt% (د) ۵ wt% (ه) ۱۰ wt% (و) بدون آلیاژ



شکل (۴-۱۵) نمودار مقایسه گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم نمونه‌های  $\text{MoO}_3$  بدون آلیاژ و آلیاژ با Fe در مقادیر ۱ wt%، ۳ wt%، ۵ wt%، ۱۰ wt% و ۲۰ wt%.

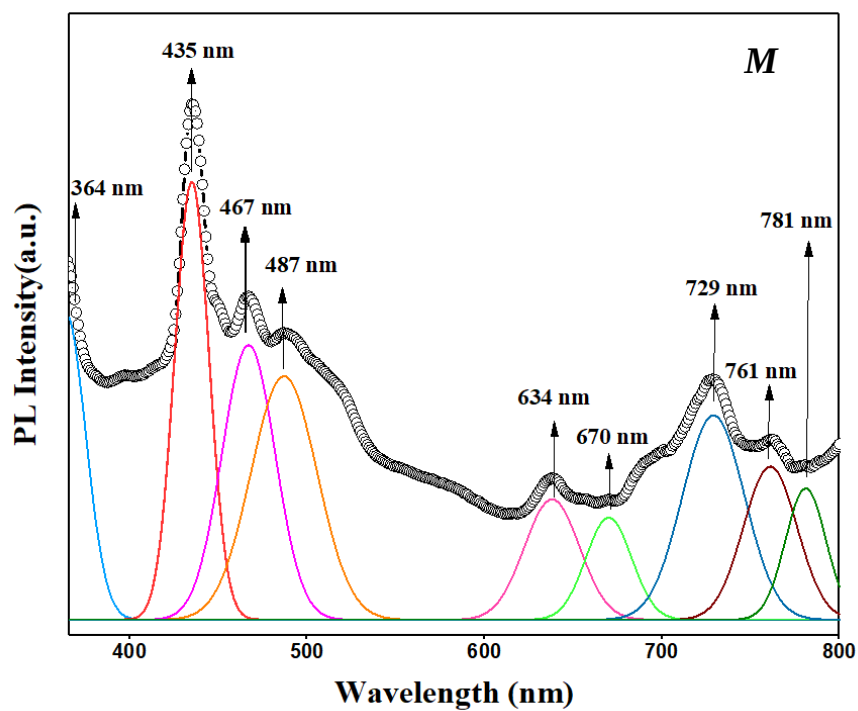
#### ۷-۲-۴- بررسی طیف فوتولیمینسانس نمونه‌ها

شکل (۴-۱۶) طیف PL نمونه‌ی بدون آلیاژ و نمونه‌های آلیاژ را نشان می‌دهد. قله‌های گسیلی در سه ناحیه UV، مرئی و فرو سرخ قابل مشاهده است. قله‌ی اصلی در محدوده‌ی ۴۳۵ nm در ناحیه نور مرئی و که مربوط به نشر آبی است. این قله برای نمونه MF20 دارای بیشترین شدت است [۴۷]. قله‌های مشاهده‌شده در ۳۶۴ nm در محدوده UV قرار دارند که مربوط گسیل لبه‌ی نواری و باز ترکیب اکسیژن‌های آزاد هست [۴۸، ۴۹].

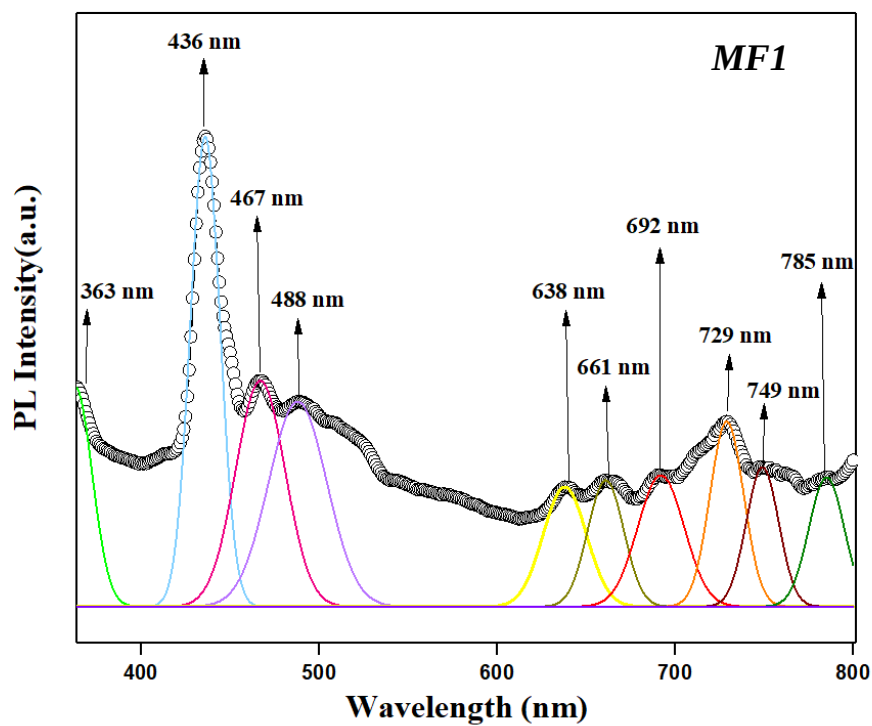


شکل (۴-۱۶) طیف PL مربوط به نمونه‌های  $\text{MoO}_3$  بدون آلاینش و آلاینده با Fe در مقادیر ۱ wt%، ۳ wt%، ۵ wt%، ۱۰ wt% و ۲۰ wt%.

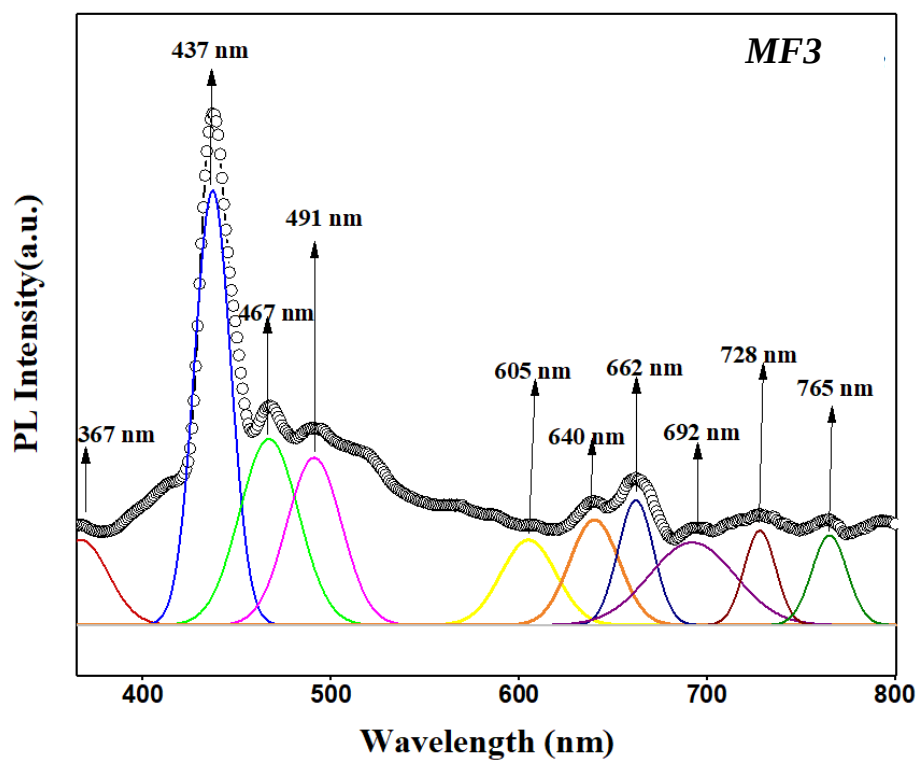
به منظور بررسی دقیق تر قله‌های گسیل مختلف نمونه‌های به دست آمده، منحنی‌های گسیل هر نمونه همراه با برازش گوسی در شکل‌های (۴-۲۰)–(۴-۱۴) رسم شده‌اند. مقایسه‌ی برازش‌های گوسی در طیف‌ها نشان می‌دهد که در نمونه‌های MF10 و MF20 بعد از محدوده‌ی ۶۰۰ nm تقریباً قله‌ای به نسبت نمونه‌های دیگر دیده نمی‌شود. قله هادر ناحیه uv مربوط به گسیل لبه نواری به دلیل بازترکیبی اکسیتون آزاد و قله‌های موجود در ناحیه مرئی به گذارها از مرکزهای اپتیکی برانگخته در ترازهای عمقی هستند. [۴۸، ۴۹].



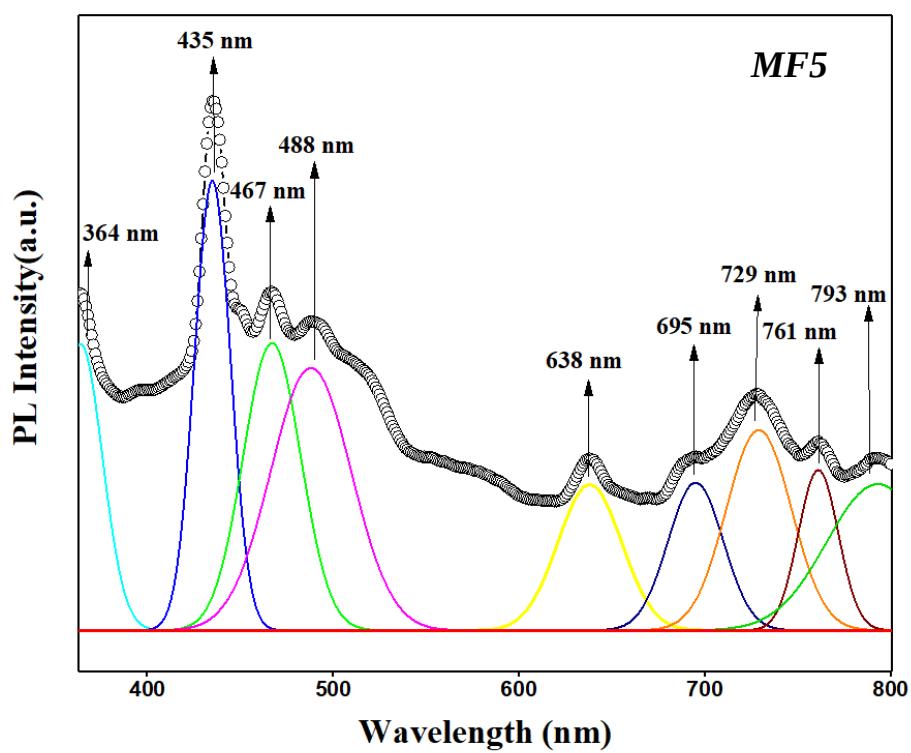
شکل (۴-۱۷) طیف PL به همراه برازش گوسی مربوط به ماده M



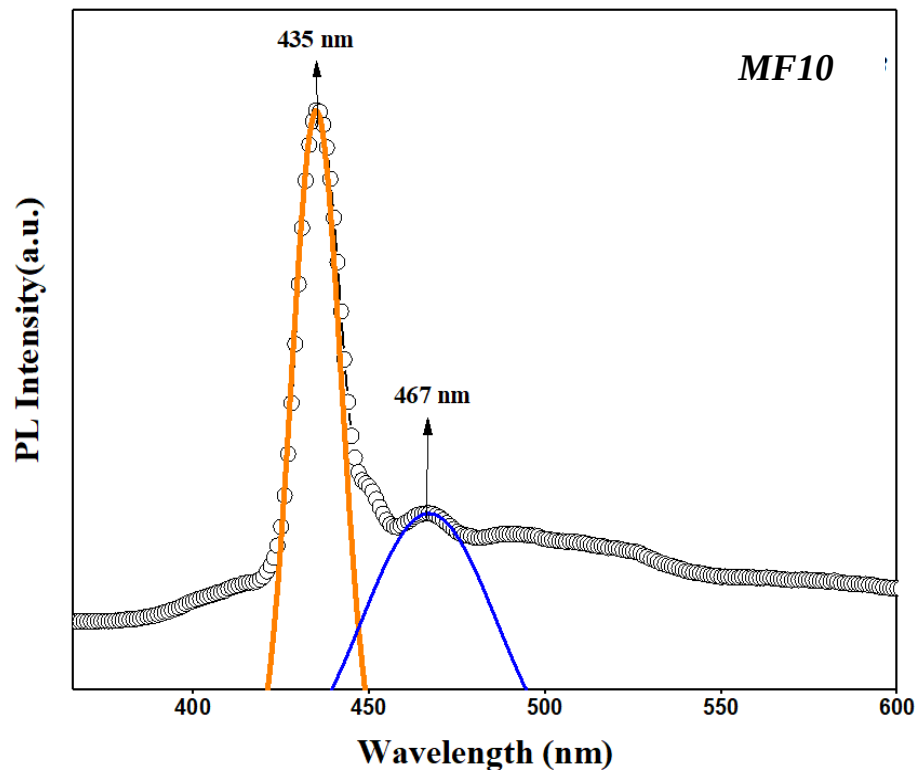
شکل (۴-۱۸) طیف PL به همراه برازش گوسی مربوط به ماده MF1



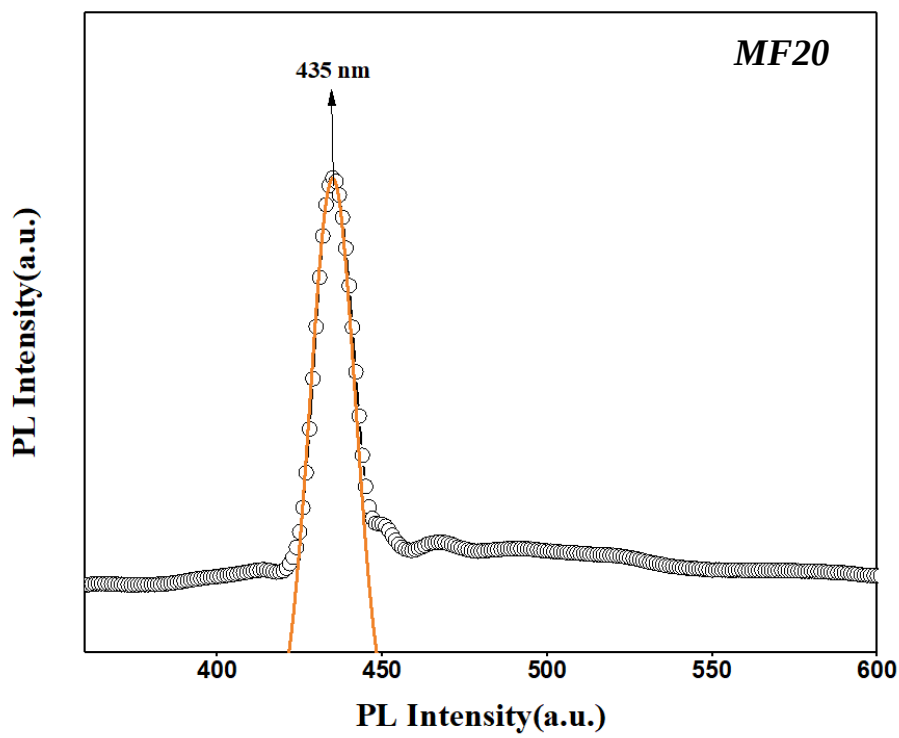
شکل (۴-۱۹) طیف PL به همراه برازش گوسی مربوط به ماده MF3



شکل (۴-۲۰) طیف PL به همراه برازش گوسی مربوط به ماده MF5



شکل (۴-۲۱) طیف PL به همراه برازش گوسی مربوط به ماده MF10



شکل (۴-۲۲) طیف PL به همراه برازش گوسی مربوط به ماده MF20

### ۳-۴- نتیجه گیری

در این فصل تحلیل و مشخصه یابی ماده  $\alpha\text{-MoO}_3$  بدون ناخالصی و آلاینده با عنصر آهن که با روش گرما-آبی سنتز شدند، پرداخته شد. نمونه های  $\text{MoO}_3$  در فاز راست گوشه رشد یافته اند ناخالصی آهن باعث جابه جایی قله ها گردید. بررسی طیف رامان نمونه ها، رشد ماده  $\text{MoO}_3$  در ساختار بلوری راست گوشه را تأیید کرد. تصاویر FESEM نمونه ها، تأییدی دیگری بر تشکیل فاز راست گوشه این ماده بود و در نمونه با آلاینش ۲۰٪ وزنی آهن، نانو لایه های  $\alpha\text{-MoO}_3$  به شکل گل گرفتند. مشاهده شد که ناخالصی آهن تغییرات زیادی در مورفولوژی  $\text{MoO}_3$  ایجاد کرد. مقدار گاف انرژی نیز با آلاینش آهن کاهش پیدا کرد.



## فصل ۵:

بررسی تئوری خواص الکترونی تری اکسید مولیبدن

خالص و آلاییده به روش نظریه تابعی چگالی

## ۱-۵- مقدمه

در این فصل به مطالعه‌ی ویژگی‌های الکترونی ماده  $\alpha\text{-MoO}_3$  در حالت حجیم یک‌بار به‌صورت خالص و بار دیگر آلائیده با Fe در دو درصد اتمی متفاوت و همچنین اعمال تهی جای اکسیژن در این ساختارها پرداخته شده است. محاسباتی که در این بخش انجام شده‌اند شامل: ساختار نواری انرژی، چگالی حالت‌های کلی و جزئی و تابع توزیع ابر الکترونی می‌باشند. کلیه محاسبات با استفاده از روش امواج تخت بهبودیافته خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW) در چارچوب نظری تابعی چگالی (DFT) از طریق نرم‌افزار WIEN2k محاسبه شده است. از تقریب شیب تعمیم‌یافته (GGA) با تابعی پردو-بورک (PBE) برای حل معادلات تک ذره‌ای کوهن-شم استفاده شده است.

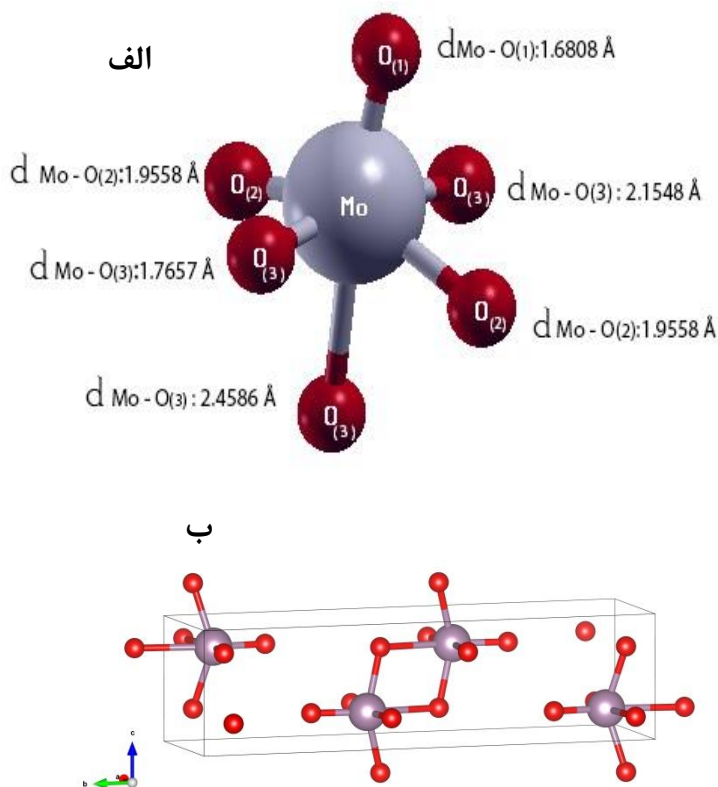
## ۲-۵- محاسبه‌ی خواص ساختاری و الکترونی تری اکسید مولیبدن در فاز راست‌گوشه

### ۱-۲-۵- پارامترهای ورودی

در این کار پارامترهای ورودی سلول واحد تری اکسید مولیبدن در فاز راست‌گوشه ( $\alpha\text{-MoO}_3$ ) برحسب مقادیر  $a=3/97$ ،  $b=13/85$  و  $c=3/71$  Å و متعلق به گروه فضایی p6mm (۶۲) با زوایای فضایی  $90^\circ$  در  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$  نظر گرفته شده است. فاصله بین اتم‌ها از طریق کمینه کردن نیروی بین‌اتمی به‌اندازه کمتر از ۱ mRy/a.u بهینه شده است که مقادیر ثابت‌های شبکه‌ی بهینه شده کاملاً در توافق با نتایج تجربی در بخش (۲-۲-۴) به‌دست آمده است. انرژی جدایی که برای جداسازی حالت‌های ظرفیت از حالت‌های مغزی مبنا قرار داده شده، برابر ۶Ry- انتخاب شده است. تعداد نقطه‌های فضای وارون ( $k_{\text{point}}$ ) در منطقه اول بریلون برای ماده  $\alpha\text{-MoO}_3$  در حالت حجیم برابر ۲۰۰ در نظر گرفته شده

است.

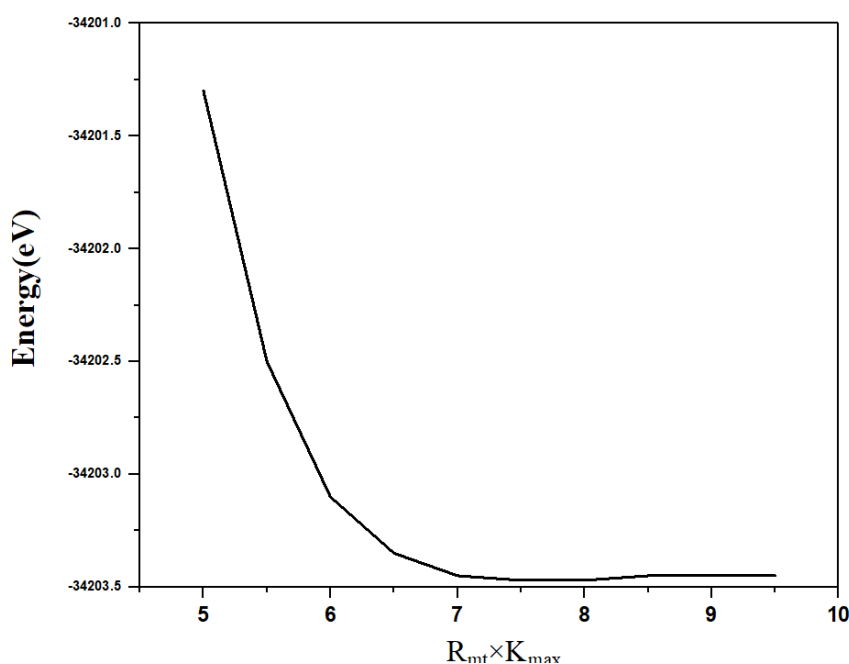
شکل (۵-۱) الف) نمایش گرافیکی از تقارن هشت وجهی هر اتم Mo با اتم O در شبکه بلوری  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  را نشان می‌دهد. آرایش الکترون‌های ظرفیت Mo به فرم  $4d^5$  و آرایش الکترون‌های ظرفیت اتم اکسیژن به فرم  $2s^2 2p^4$  هست. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود ساختار بلوری  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  شامل سه جفت پیوند Mo-O در شبکه موجود است که طول این پیوندها در محدوده‌ی  $1/6$  تا  $2/45 \text{ \AA}$  متغیر است. در شکل (۵-۱) ب) سلول اولیه  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  نمایش داده شده است که دارای ۴ اتم Mo و ۱۲ اتم O است.



شکل (۵-۱) الف) نمایش گرافیکی از تقارن هشت وجهی هر اتم Mo با اتم O در شبکه بلوری  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ . ب) سلول اولیه  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$

## ۲-۲-۵- بهینه‌سازی پارامتر همگرایی ( $R_{mt} \times K_{max}$ )

مقدار پارامتر همگرایی به صورت حاصل ضرب کوچک‌ترین شعاع مافین-تین  $R$  در  $K_{max}$  (بیشینه بردار موج در شبکه وارون) تعریف می‌شود و میزان ماتریس همگرایی را مشخص می‌کند. این پارامتر تعداد پایه‌ها را در محاسبات کنترل می‌کند و عواملی چون ضرایب فوریه، تعداد نقاط  $k$  و اندازه‌ی ناحیه‌ی مورد استفاده به این پارامتر بستگی دارد [۵۰]. برای یافتن مقدار مناسب  $R_{mt} \times K_{max}$ ، تغییرات  $R_{mt} \times K_{max}$  را از مقدار ۵ تا ۹/۵ با فواصل ۰/۵ وارد کرده و هر بار انرژی کل سیستم محاسبه شده است. هنگامی که این انرژی به سمت کمینه شدن میل می‌کند و به حالت اشباع می‌رسد، در آن نقطه مقدار مناسب پارامتر همگرایی حاصل می‌گردد. نمودار انرژی بر حسب  $R_{mt} \times K_{max}$  در شکل (۲-۵) آورده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود مقدار مناسب پارامتر همگرایی برابر با ۷ است.



شکل (۲-۵) نمودار تعیین مقدار بهینه‌ی پارامتر همگرایی از طریق تغییرات مقدار  $R_{mt} \times K_{max}$  بر حسب انرژی

### ۳-۲-۵- بهینه‌سازی ثابت شبکه

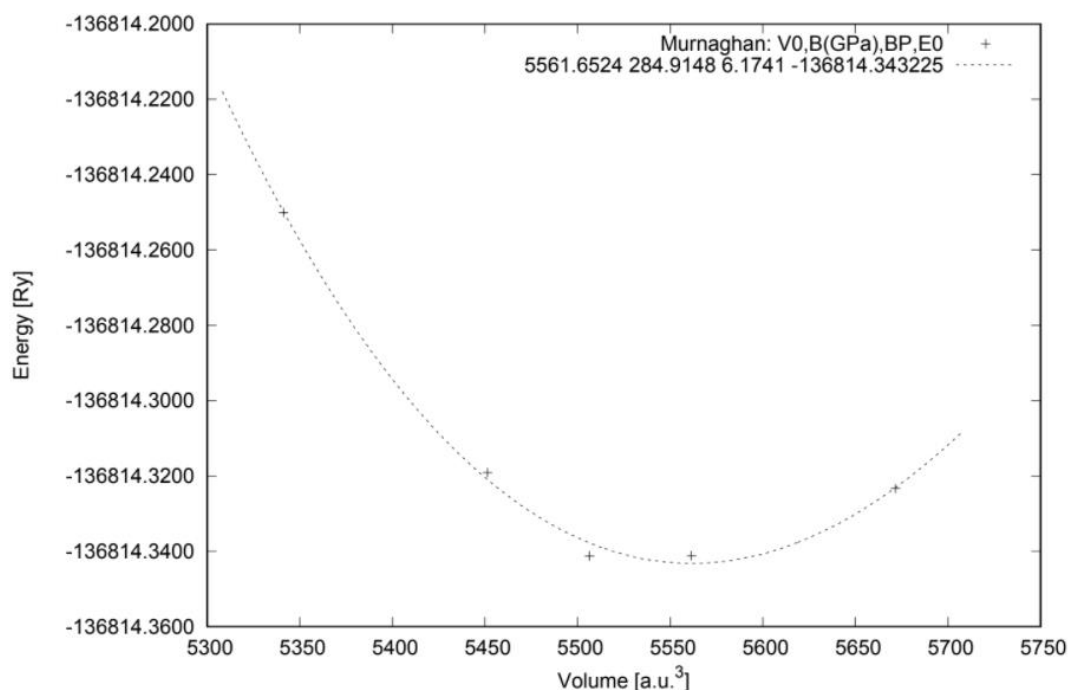
یکی از کمیت‌های مهم ساختاری، ثابت شبکه است که با ترسیم منحنی انرژی بر حسب حجم، ثابت شبکه بهینه به دست می‌آید. در واقع ثابت های شبکه بهینه، ثابت‌هایی هستند که به ازای آنها کمترین انرژی ممکن را دارد. برای رسم این نمودار از معادله‌ی مورناگان<sup>۱</sup> استفاده می‌شود که به صورت زیر است:

(۵-۱)

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V_0}{B'} \left[ \frac{V}{V_0} + \frac{\left(\frac{V}{V_0}\right)^{1-B'} - B'}{B' - 1} \right]$$

که در این رابطه  $B$  معرف مدول حجمی،  $B'$  مشتق آن،  $V_0$  حجم سلول اولیه و  $E_0$  انرژی اولیه در دما و فشار صفر می‌باشد. حجم بهینه ( $V_0$ ) همان حجم مربوط به انرژی کل مینیمم  $E_0$  است یعنی به ازای این حجم بهینه بلور دارای کمترین انرژی هست و در پایدارترین فاز خود است. [۵۱]. از این نمودار ثابت های بهینه شبکه بر اساس حجم بهینه ( $V_0 = 204 \text{ \AA}^3$ ) به دست آمده است در شکل (۵-۳) نمودار بهینه‌سازی حجم نشان داده شده است. بعد از وارد کردن پارامترهای اولیه و بهینه کردن آنها و در نهایت حل معادلات خودسازگار، با در نظر گرفتن اسپین الکترون به بررسی خواص الکترونی ماده  $\alpha\text{-MoO}_3$  پرداخته می‌شود که در ادامه به آن می‌پردازیم.

<sup>1</sup> Murnaghan



شکل (۵-۳) نمودار بهینه‌سازی حجم برحسب انرژی محاسبه‌شده از طریق معادله‌ی مورناگان

#### ۴-۲-۵- نیرو و اندروالس

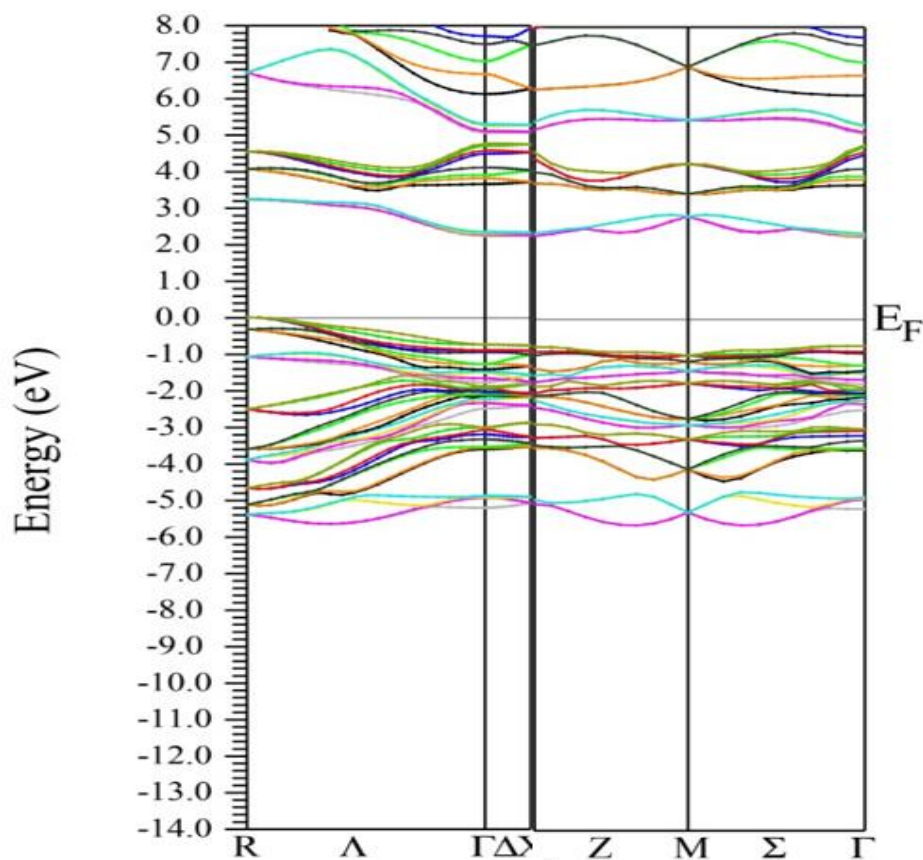
نیروهای واندروالس را می‌توان در سه دسته‌ی برهم‌کنش‌های دوقطبی- دوقطبی، برهم‌کنش‌های دوقطبی القایی و نیروهای پراکنشی (London) تقسیم کرد. در نیروهای واندروالس و برهم‌کنش‌های دوقطبی- دوقطبی دواتم با الکترونگاتیوی متفاوت می‌توانند همدیگر را جذب کنند. حاصل‌ضرب اختلاف باریک دوقطبی در فاصله بارهای آن ممان دوقطبی نامیده می‌شود و مقدار برهم‌کنش دوقطبی- دوقطبی به ممان دوقطبی‌ها فاصله دوقطبی‌ها از هم و دما بستگی دارد. در نیروهای واندروالس و برهم‌کنش‌های دوقطبی القایی این برهم‌کنش‌ها بین یک دوقطبی و یک مولکول غیر قطبی یا خنثی دیده می‌شود. این نیروها نتیجه تبدیل مولکول خنثی به یک دوقطبی القایی بر اثر میدان الکتریکی یک دوقطبی دائمی هستند و این نیروها به ممان دوقطبی‌ها، قطبش‌پذیری آن‌ها و فاصله دوقطبی‌ها از هم بستگی دارد. نیروهای پراکنشی این نیروها به دلیل حرکت چرخشی الکترون‌ها

در اوربیتال‌ها و تشکیل دوقطبی‌های لحظه‌ای ایجاد می‌شوند. این نیروها به قطبش پذیری مولکول‌ها، فرکانس نوسان اتم‌ها و فاصله مولکول از هم‌بستگی دارند.

در ساختار ماده  $\alpha\text{-MoO}_3$  به دلیل وجود برهم‌کنش‌های دوقطبی و نیروهای پراکنشی، نیروی واندروالس وجود دارد به همین سبب در تمام محاسبات تئوری به روش نظریه تابعی چگالی با کد WIEN2K عامل نیروی واندروالس از طریق تابع dft-D3 در نظر گرفته شده است [۵۲].

## ۵-۲-۵- ساختار نواری ماده $\alpha\text{-MoO}_3$

ساختار نواری نشان‌دهنده انرژی حالات الکترونی برحسب بردارهای موج الکترونی مجاز فضای  $k$  در منطقه‌ی اول تریلیون هست و اطلاعات مفیدی در مورد اندازه گاف انرژی ماده، تحلیل رفتار اپتیکی ماده و مستقیم یا غیرمستقیم بودن گاف انرژی (در صورت وجود گاف انرژی) به دست می‌دهد. با داشتن گاف نواری می‌توان به خواص ماده از جمله رسانا، نیم‌رسانا و یا عایق بودن ساختار پی برد. در شکل (۴-۵) نمودار ساختار نواری ماده  $\alpha\text{-MoO}_3$  با در نظر گرفتن اسپین الکترون با استفاده از تقریب GGA آورده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود ماده  $\alpha\text{-MoO}_3$  خالص داری گاف نواری غیرمستقیم و اندازه گاف آن حدود ۲/۲ eV است که این مقدار در توافق خوبی با مقدار تجربی مشاهده‌شده در بخش (۴-۲-۶) هست. اختلاف کوچکی که میان نتایج تجربی و نظری وجود دارد ناشی از ضعف تابعی چگالی در محاسبه‌ی دقیق جمله‌ی تبادل همبستگی است. در نمودار ساختار نواری انرژی فرمی به‌عنوان سطح انرژی صفر و مبدأ مختصات در نظر گرفته می‌شود که در اینجا با توجه به نوع  $n$  بودن این نیم‌رسانا، تراز فرمی به نوار رسانش نزدیک‌تر است. همچنین از این نمودار می‌توان ماهیت ماده را حدس زد که با توجه به مقدار گاف نواری کوچک این ماده شبه‌فلز هست.

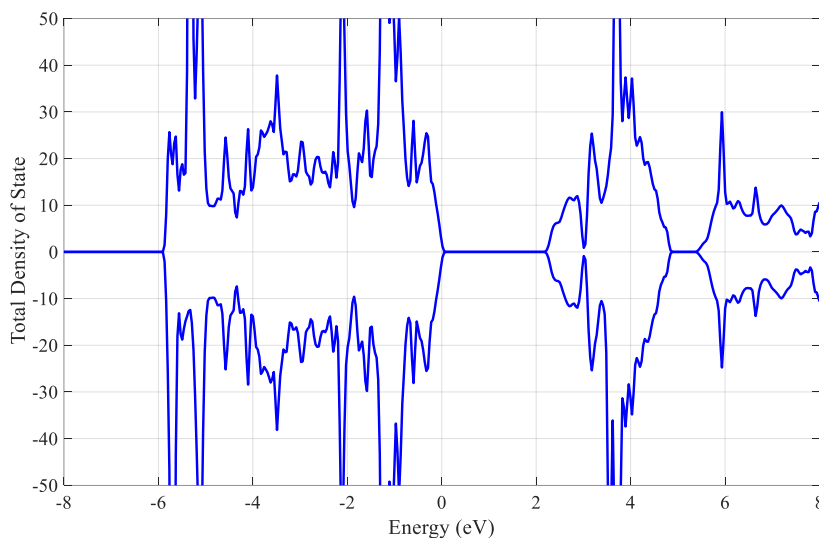


شکل (۴-۵) نمودار ساختار نواری محاسبه شده ماده خالص  $\alpha\text{-MoO}_3$

## ۶-۲-۵- چگالی حالت‌های کلی و جزئی $\alpha\text{-MoO}_3$ بدون آرایش

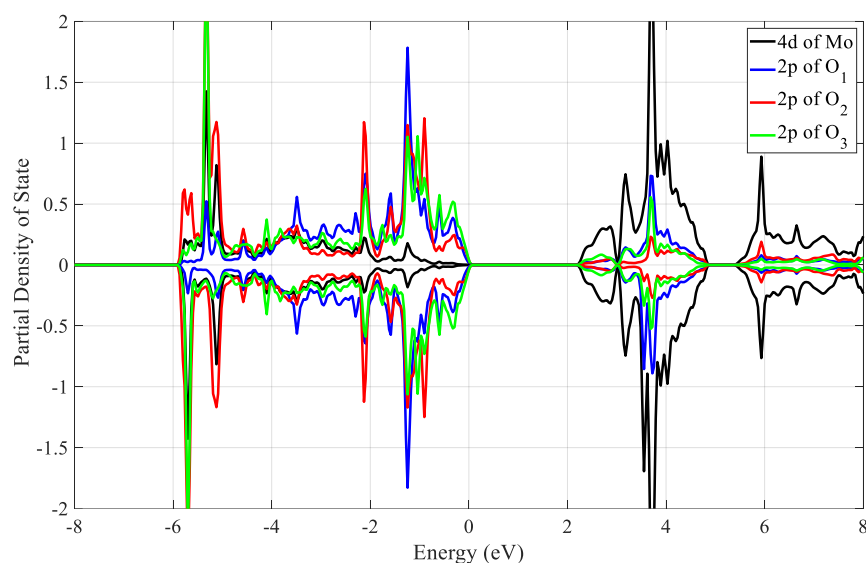
چگالی حالت به معنای تعداد الکترون‌های قابل دسترس در واحد حجم است از این رو وقتی قله چگالی حالت‌ها کوچک یا صفر باشد به معنای پر بودن این اوربیتال‌ها و عدم امکان اشغال شدن آن‌ها است و برعکس. هرچه چگالی حالت‌ها بزرگ باشد، تعداد حالت‌های قابل دسترس برای اشغال بیشتر است و نشان از خالی بودن این اوربیتال‌ها است. از چگالی حالت کلی ساختار می‌توان به اطلاعاتی از مشارکت اتم‌ها و مقدار گاف نواری پی برد. به منظور پی بردن به مشارکت هر یک از اوربیتال‌های اتم در ایجاد توزیع الکترونی چگالی حالت‌های جزئی ماده رسم می‌شود. ترازهای بالای تراز فرمی مربوط به نوار رسانش و ترازهای پایین مربوط به نوار ظرفیت هست.

چگالی حالت کلی ماده تری اکسید مولیبدن با در نظر گرفتن اسپین بالا و پایین در شکل (۵-۵) آورده شده است. به دلیل تقارن کامل و منطبق بودن نمودار در اسپین بالا و پایین می‌توان نتیجه گرفت ماهیت این ماده پارامغناطیس است و در حالت حجیم دارای خواص مغناطیسی نیست. به دلیل تقارن هشت وجهی اطراف اتم مولیدن تراز اوربیتال d آن به دو زیرتراز انرژی  $t_{2g}$  و  $e_g$  شکافته شده است. تراز سه گانه  $t_{2g}$  در موقعیت پایین‌تری از تراز دو گانه  $e_g$  واقع است [۵۳].



شکل (۵-۵) نمودار چگالی حالت کل  $\alpha\text{-MoO}_3$

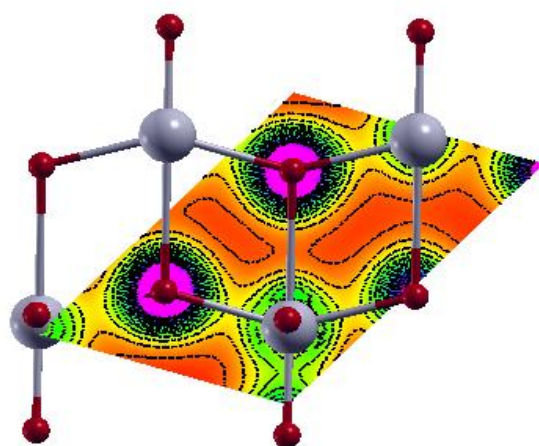
برای بررسی نقش سهم اوربیتال‌های مختلف در نوارهای رسانش و ظرفیت، چگالی حالت‌های جزئی برای اتم‌های Mo و O در اوربیتال‌های ظرفیت در شکل (۵-۶) آورده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، اوربیتال d اتم Mo بیشترین سهم را در نوار رسانش دارد و دارای قله‌های تیز است در حالی که در نوار ظرفیت سهم آن بسیار کمتر است که به معنای خالی بودن این اوربیتال و تمایل برای اشغال شدن است. بیشترین سهم در نوار ظرفیت به اوربیتال p اتم‌های  $O_1$ ،  $O_2$  و  $O_3$  است.



شکل (۵-۶) نمودار چگالی حالت جزئی  $\alpha\text{-MoO}_3$

### ۷-۲-۵- چگالی ابر الکترونی ماده $\alpha\text{-MoO}_3$ بدون آرایش

به طور کلی خصوصیات پیوندی میان اتم‌ها از طریق چگالی ابر الکترونی آن‌ها مشخص می‌گردد. در این بخش به منظور بررسی پیوندهای میان اتم مولیبدن و سه اتم همسایه اول آن  $O_1$ ،  $O_2$  و  $O_3$  از رسم تابع توزیع الکترونی استفاده شده است. در شکل (۷-۵) تابع توزیع ابر الکترونی برای یک لایه از ساختار ماده  $\alpha\text{-MoO}_3$  رسم شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود پیوند میان دواتم Mo و  $O_1$  پیوند واندروالس و پیوند هر اتم Mo با اتم  $O_2$  در هر لایه از نوع پیوند کووالانسی است و پیوند اتم Mo با اتم  $O_3$  از نوع یونی است.



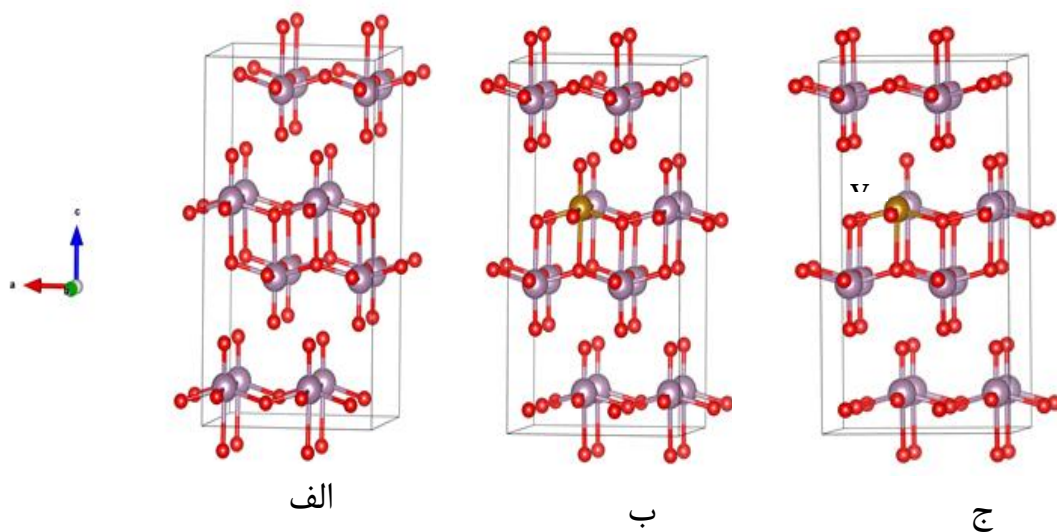
شکل (۵-۷) تابع توزیع ابر الکترونی  $\alpha\text{-MoO}_3$  بدون آرایش

## ۸-۲-۵- بررسی خواص الکترونی $\alpha\text{-MoO}_3$ آرایش یافته با Fe و با اعمال تهی

### جای اکسیژن

به منظور محاسبه خواص الکترونی  $\alpha\text{-MoO}_3$  آراییده با Fe و سپس بررسی اعمال تهی جاهای اکسیژن ابتدا باید ابر سلول مناسب را انتخاب گردد. در این کار ابر سلولهای  $2 \times 1 \times 2$  و  $2 \times 1 \times 1$  در نظر گرفته شده‌اند که در هر ابر سلول یک اتم Fe در جایگاه یک اتم Mo در شبکه جایگزین شده است که به ترتیب منجر به آرایش‌هایی با غلظت  $6/25\%$  و  $12/5\%$  اتمی در این ساختارها شده است. در ادامه برای هر یک از این ساختارهای آراییده، اثرات تهی جای اکسیژن بررسی شد و یک اتم اکسیژن واقع در فاصله‌ی گاف واندروالس، مجاور اتم Fe (اتم  $O_1$ ) برای هر ساختار حذف شده است. آرایش الکترون‌های ظرفیت اتم Fe به صورت  $3d^6$  و آرایش الکترون‌های ظرفیت اتم Mo به صورت  $4d^5$  است که در تعداد الکترون‌های ظرفیت اوربیتال d و شعاع اتمی متفاوت هستند. شکل (۵-۸) مربوط به پیکربندی‌های متفاوت در ابر سلول  $2 \times 1 \times 2$  ساختار  $\alpha\text{-MoO}_3$  است. همان‌طور که مشاهده می‌شود به ترتیب شکل (۵-۸) (الف) مربوط به ساختار  $\alpha\text{-MoO}_3$  بدون اعمال ناخالصی و تهی جاهی اکسیژن

است، (ب) مربوط به ساختار  $\alpha\text{-MoO}_3$  با اعمال ناخالصی آهن در جایگاه مولیبدن بدون اعمال تهی جای اکسیژن است و (ج) مربوط به ساختار  $\alpha\text{-MoO}_3$  با اعمال ناخالصی آهن در جایگاه مولیبدن در حضور اعمال تهی اکسیژن است. یاخته واحد ساختار  $\alpha\text{-MoO}_3$  شامل چهار اتم Mo ۱۲ اتم O هست و به همین دلیل همان طور که در شکل نیز مشاهده می شود ابر سلول ساختار  $2 \times 1 \times 2$  شامل ۱۶ اتم Mo و ۴۸ اتم O هست.



شکل (۵-۸) ساختارهای شبیه سازی شده  $\alpha\text{-MoO}_3$  در ابر سلول  $2 \times 1 \times 2$ . الف: بدون حضور ناخالصی Fe. ب: با ناخالصی Fe. ج: در حضور ناخالصی با اعمال تهی جای اکسیژن O1

به منظور محاسبه ساختار الکترونی و مقایسه آن با نتایج تجربی در این بخش، از مقادیر ثابت شبکه در دمای اتاق ماده استفاده شد به عبارت دیگر از نمونهی MF5 برای ساختار  $2 \times 1 \times 2$  و نمونهی MF10 برای ساختار  $1 \times 1 \times 2$  استفاده شد و فاصله بین اتم ها از طریق کمینه کردن نیروی بین اتمی به اندازه کمتر از ۱ mRy/a.u. بهینه شد. در این بخش انرژی جدایی که برای جداسازی حالت های ظرفیت از حالت های مغزی مبنا قرار داده شده، برابر  $\gamma\text{Ry}$  انتخاب شده و تعداد نقطه های فضای وارون ( $k\text{point}$ ) در منطقه اول بریلیون برابر ۲۰۰ در نظر گرفته شده است. مقدار Rmt برابر با ۱/۶۵ a.u. برای اتم Mo، ۱/۴۵ a.u. برای اتم اکسیژن و ۱/۸۷ a.u. برای اتم Fe در نظر گرفته شده است.

## ۹-۲-۵- محاسبه‌ی چگالی‌های حالت $\alpha\text{-MoO}_3$ آلائیده با Fe با و بدون تهی جای

### اکسیژن

نمودار چگالی حالت‌های کل آلائیده با Fe برای غلظت آلایش ۶/۲۵٪ اتمی با و بدون تهی جای اکسیژن و غلظت آلایش ۱۲/۵٪ اتمی با و بدون تهی جای اکسیژن به ترتیب در شکل‌های (۵-۸)-(۵-۱۲) نشان داده شده است. مقایسه‌ی چگالی حالت‌های کل برای ساختار بدون آلایش با نمونه‌های آلائیده نشان می‌دهد که گاف انرژی در نمونه‌های آلائیده با آهن نسبت به نمونه خالص کاهش یافته است. جدول (۵-۱) مقدار گاف انرژی محاسبه شده نمونه‌ها را در هر پنج حالت بررسی شده را نشان می‌دهد.

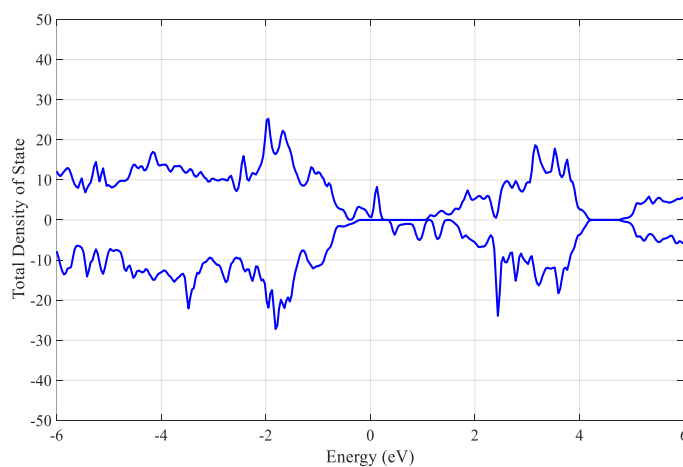
جدول (۵-۱) گاف انرژی محاسبه شده نمونه‌های خالص و آلائیده شده با و بدون تهی جای اکسیژن

| نمونه                                                               | گاف انرژی (eV) |
|---------------------------------------------------------------------|----------------|
| $\alpha\text{-MoO}_3$                                               | ۲/۲            |
| $\alpha\text{-MoO}_3\text{-Fe (6/25\%)}$                            | ۰/۰۸           |
| $\alpha\text{-MoO}_3\text{-Fe (6/25\%)}$<br>با اعمال تهی جای اکسیژن | ۰/۹۰           |
| $\alpha\text{-MoO}_3\text{-Fe (12/5\%)}$                            | ۰/۰۶۶          |
| $\alpha\text{-MoO}_3\text{-Fe (12/5\%)}$<br>با اعمال تهی جای اکسیژن | ۰/۲۹           |

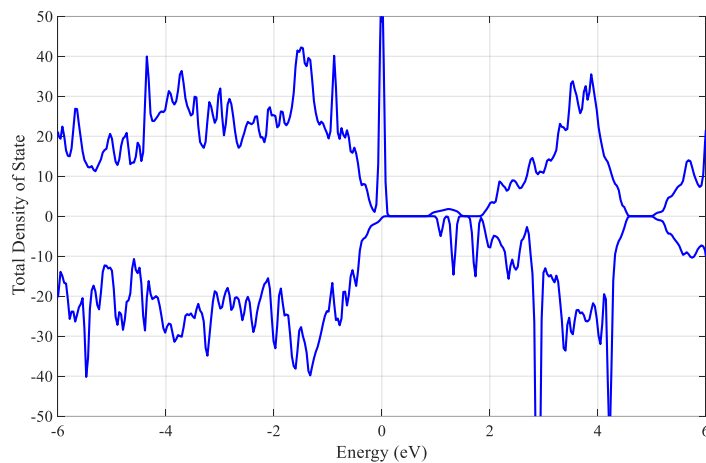
کمترین میزان گاف انرژی متعلق به نمونه‌ی آلائیده با غلظت ۱۲/۵٪ آهن است. مقدار گاف انرژی در این نمونه بسیار ناچیز است و این به دلیل حضور مقدار بالای ناخالصی در این ساختار است. درواقع ماده دارای خاصیت فلزی شده است و رسانندگی آن به شدت افزایش پیدا کرده است. این میزان ناخالصی به قدری غالب بر ساختار است که حتی با اعمال تهی جای اکسیژن تغییر چندانی بر مقدار

گاف انرژی صورت نگرفته است اما با این حال مقدار گاف در حدود  $0.22 \text{ eV}$  افزایش داشته است. در حالی که در نمونهی آلاینده با غلظت  $6/25\%$  اتمی آهن بعد از اعمال تهی جای اکسیژن، افزایش نسبی مقدار گاف انرژی در حدود  $0.82 \text{ eV}$  نسبت به حالت بدون تهی جای اکسیژن مشاهده شد. به دلیل این که در این ساختار غلظت میزان ناخالصی آهن سهم بیشتری نسبت به تهی جای اکسیژن ندارد و ایجاد تهی جای اکسیژن  $O_1$  باعث افزایش مقدار گاف شده است.

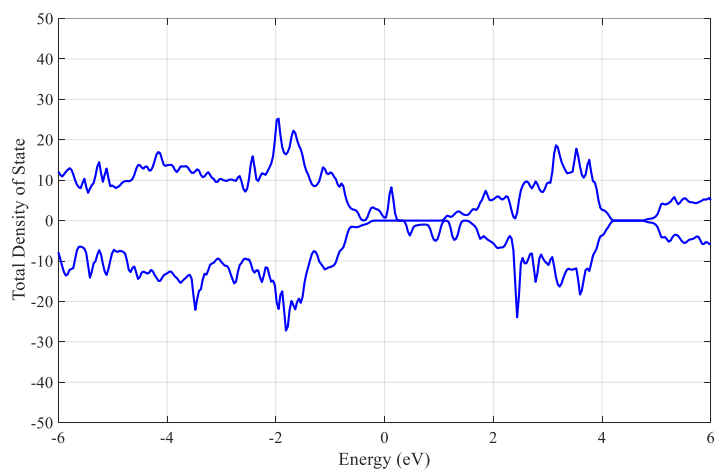
در نمودار چگالی حالت کل نمونهی آلاینده با غلظت  $6/25\%$  اتمی با اتم آهن تقارن اسپین بالا و پایین نسبت به ماده خالص کاهش یافته است. این عدم تقارن در نواحی اطراف انرژی فرمی دیده شده است و می توان گفت این نمونه کاملاً رفتار پارامغناطیس از خود نشان نخواهد داد در حالی که با اعمال تهی جای اکسیژن در این ساختار این عدم تقارن در نواحی اطراف انرژی فرمی نسبت به حالت قبل کاهش یافته است. پس ماده در این حالت بیشتر رفتار پارامغناطیس نشان خواهد داد. در ساختار آلاینده با غلظت  $12/5\%$  اتمی آهن حالت نامتقارن در اطراف انرژی فرمی در شکل دیده می شود همان طور که در غلظت  $6/25\%$  درصد بدون تهی جا دیده شد و با اعمال تهی جای اکسیژن در این ساختار، حالت نامتقارنی بیشتر از حالت آلاینش ساختار با  $6/25\%$  اتمی مشاهده می گردد که می توان نتیجه گرفت که خاصیت فری مغناطیسی در این غلظت به طور کامل از بین نخواهد رفت.



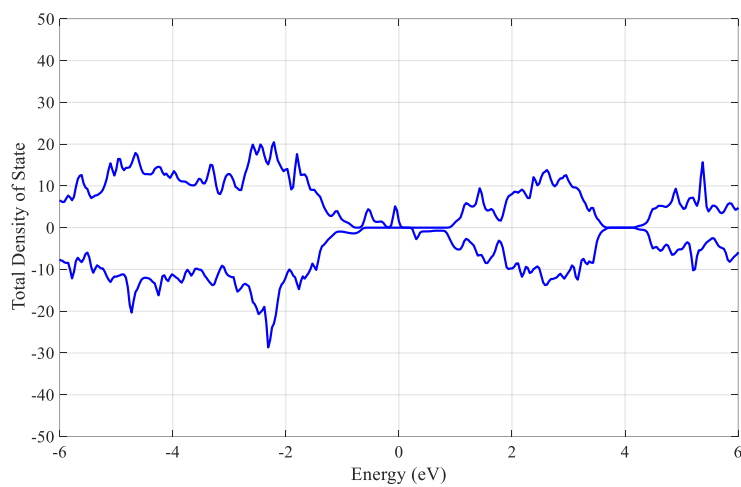
شکل (۵-۹) نمودار چگالی حالت کل  $\alpha\text{-MoO}_3$  برای آلاینش  $6/25\%$  آهن



شکل (۵-۱۰) نمودار چگالی حالت کل  $\alpha\text{-MoO}_3$  برای آلیش ۶/۲۵٪ آهن با اعمال تهی جای اکسیژن

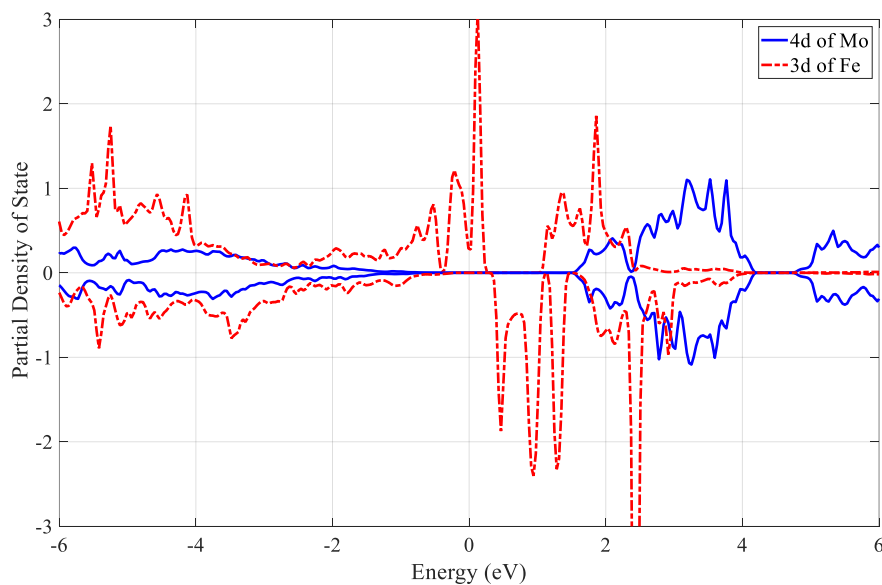


شکل (۵-۱۱) نمودار چگالی حالت کل  $\alpha\text{-MoO}_3$  برای آلیش ۱۲/۵٪ آهن

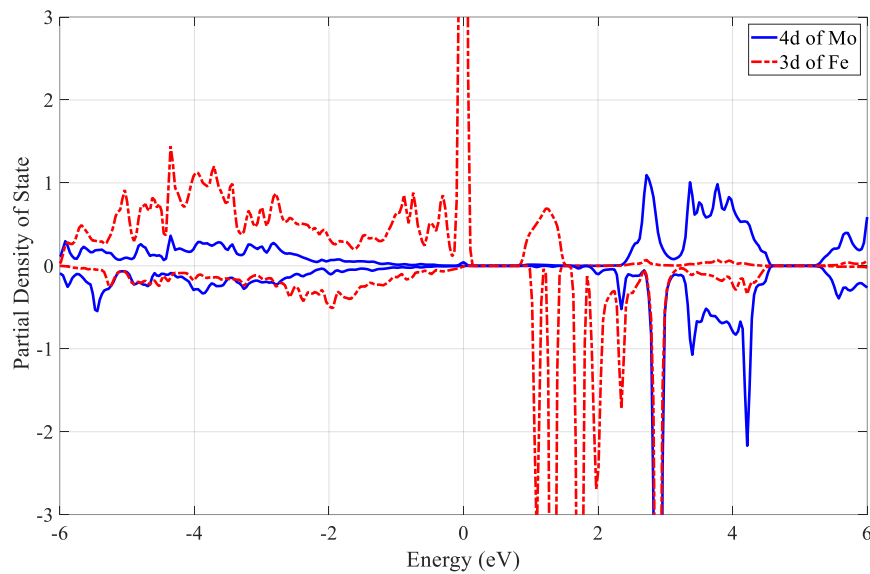


شکل (۵-۱۲) نمودار چگالی حالت کل  $\alpha\text{-MoO}_3$  برای آلیش ۱۲/۵٪ آهن با اعمال تهی جای اکسیژن

برای بررسی نقش هر اوربیتال از اتم‌های تشکیل‌دهنده، چگالی حالت‌های جزئی آن نمونه‌ها محاسبه گردیده است. شکل‌های (۵-۱۳) و (۵-۱۴) به ترتیب مربوط به چگالی حالت‌های جزئی اوربیتال‌های d اتم‌های Fe و Mo نمونه‌های آلائیده با غلظت ۶/۲۵ درصد اتمی و مقایسه نمودارهای شکل (۵-۱۳) نشان می‌دهد که در نوار رسانش (در نزدیک انرژی فرمی) و نوار ظرفیت نقش اصلی را اوربیتال d اتم Fe ایفا کرده است و قله‌های تیزی که ناشی از اوربیتال d این اتم هست مشاهده می‌شود. به‌طور تقریبی در نوار هدایت میان بازه‌ی ۲/۳ تا ۶ eV اوربیتال d اتم Mo نقش بیشتری دارد. با توجه به شکل (۵-۱۴) همچنان نقش اوربیتال d اتم آهن نقش بسزایی نسبت به اتم Mo است و در این ساختار حضور قله‌های تیز اتم Fe نسبت به حالت بدون تهی جای اکسیژن بیشتر شده است. پس با مقایسه‌ی شکل (۵-۱۳) و (۵-۱۴) می‌توان نتیجه گرفت که با اعمال تهی جای اکسیژن در آلیش ۶/۲۵٪ اتمی، نقش اوربیتال d اتم آهن در این ساختار بیشتر شده است.

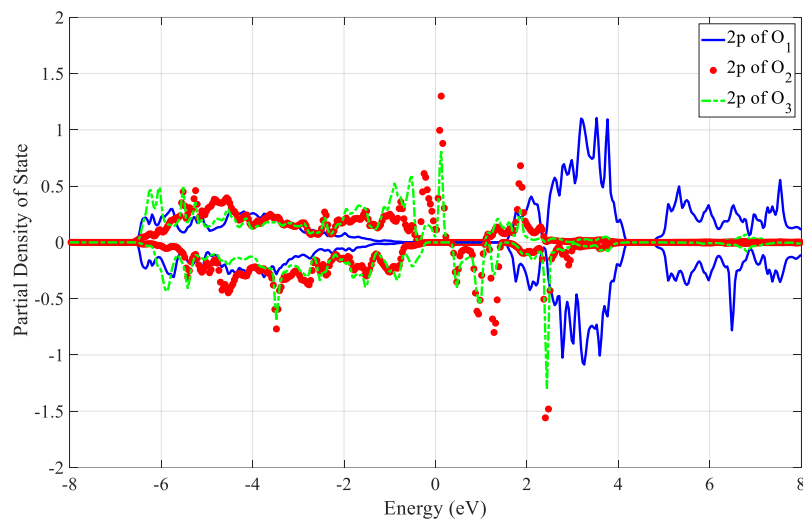


شکل (۵-۱۳) نمودارهای چگالی حالت جزئی مربوط به اوربیتال d اتم‌های Fe و Mo نمونه  $\alpha\text{-MoO}_3$  آلائیده ۶/۲۵٪ آهن

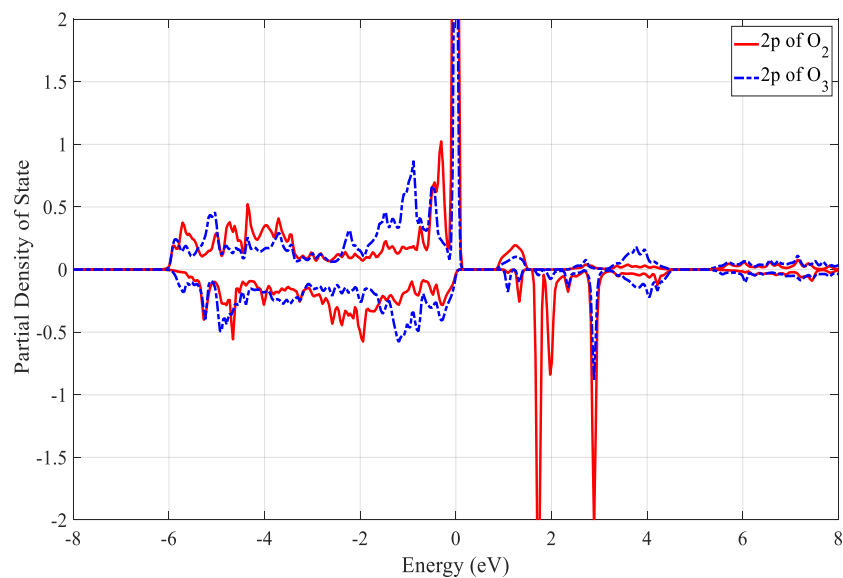


شکل (۱۴-۵) نمودارهای چگالی حالت جزئی مربوط به اوربیتال d اتم‌های Fe و Mo نمونه  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> آلاینده ۶/۲۵٪ آهن با اعمال تهی جای اکسیژن

شکل‌های (۱۵-۵) و (۱۶-۵) چگالی حالت‌های جزئی اوربیتال p اتم O در ساختار آلاینده با غلظت ۶/۵ درصد اتمی با و بدون تهی جای اکسیژن را نشان می‌دهند. با توجه به شکل (۱۵-۵) اوربیتال p در اتم O<sub>1</sub> دارای سهم بیشتری در نوار رسانش است در حالی که اوربیتال‌های p اتم‌های O<sub>2</sub> و O<sub>3</sub> در نوار ظرفیت نقش اصلی را ایفا می‌کنند. با توجه به شکل (۱۶-۵) در ساختارهای آلاینده شده با ۶/۵ درصد اتمی با توجه به حذف اتم O<sub>1</sub>، نقش اصلی اوربیتال p اتم O<sub>2</sub> در نوار ظرفیت و رسانش (در نزدیکی تراز فرمی) دارد.



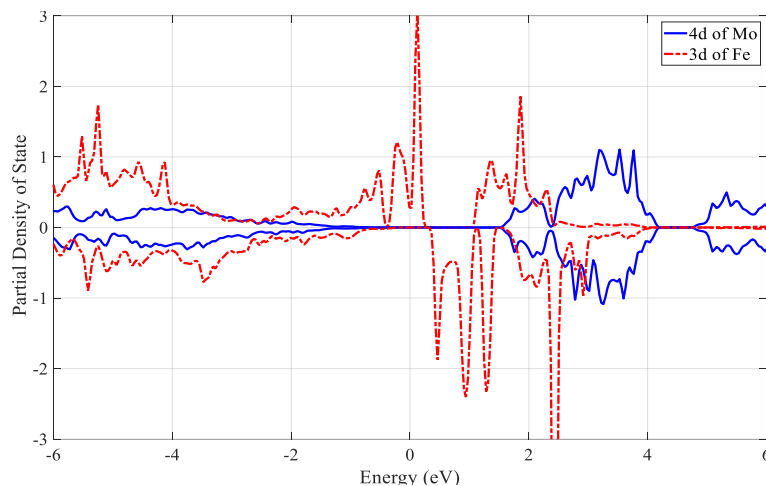
شکل (۵-۱۵) نمودارهای چگالی حالت جزئی مربوط به اوربیتال p اتم‌های  $O_1$ ،  $O_2$  و  $O_3$  نمونه  $\alpha$ - $MoO_3$  آلائیده ۶/۲۵٪ آهن



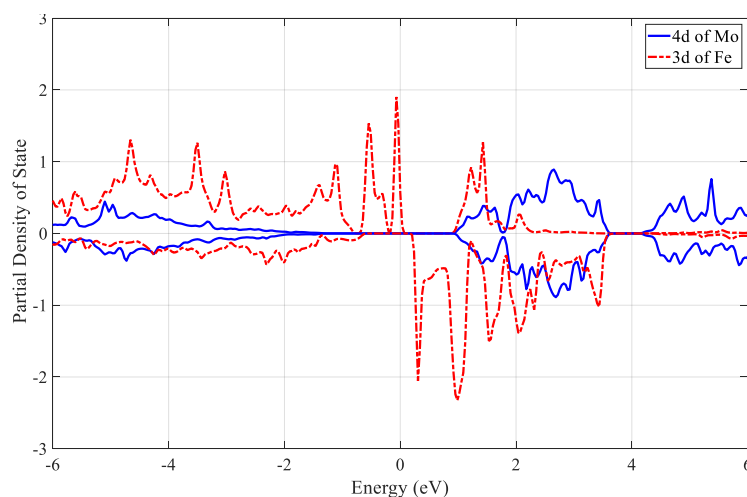
شکل (۵-۱۶) نمودارهای چگالی حالت جزئی مربوط به اوربیتال p اتم‌های  $O_2$  و  $O_3$  نمونه  $\alpha$ - $MoO_3$  آلائیده ۶/۲۵٪ آهن با اعمال تهی جای اکسیژن

شکل‌های (۵-۱۷) و (۵-۱۸) به ترتیب مربوط به چگالی حالت‌های جزئی اوربیتال‌های d اتم Fe و Mo نمونه‌های آلائیده با ۱۲/۵ درصد اتمی و نمونه‌ی آلائیده با ۱۲/۵ درصد اتمی با تهی جای اکسیژن است. با توجه به شکل (۵-۱۷) مشاهده می‌شود که دو قله‌ی تیز در نوار ظرفیت و نوار رسانش متعلق به اوربیتال d اتم Fe است. به‌طور کلی اوربیتال d اتم Fe نقش اصلی در تمامی نوار ظرفیت و همچنین

در نزدیکی تراز فرمی و نقش اصلی در نوار رسانش تا انرژی  $2/3 \text{ eV}$  را ایفا می‌کند. از انرژی  $2/3$  تا  $6 \text{ eV}$  اوربیتال d اتم Mo نقش بیشتری دارد. با توجه به نمودارهای شکل (۵-۱۸) بعد از اعمال تهی جای اکسیژن سهم اوربیتال d اتم آهن تا میزان انرژی  $3/8 \text{ eV}$  افزایش یافته و تغییری در سهم اوربیتال d اتم Mo مشاهده نمی‌شود.



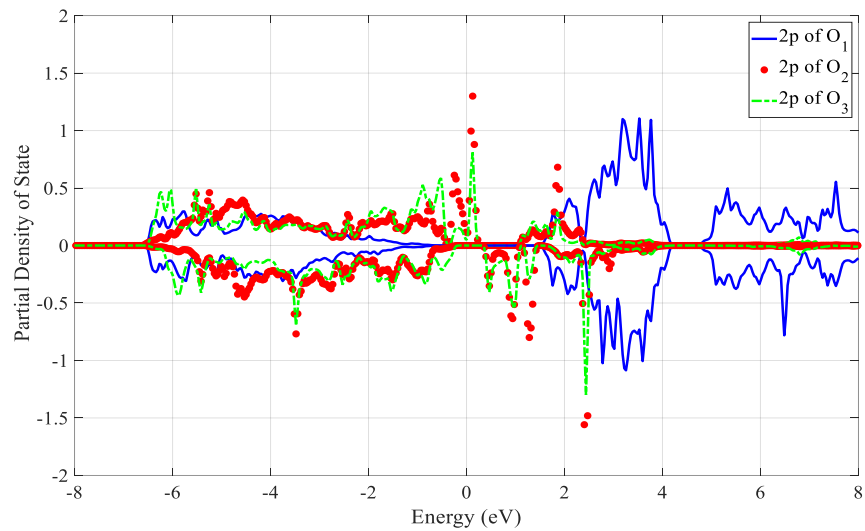
شکل (۵-۱۷) نمودارهای چگالی حالت جزئی مربوط به اوربیتال d اتم‌های Fe و Mo نمونه  $\alpha\text{-MoO}_3$  آلاینده ۱۲/۵٪ آهن



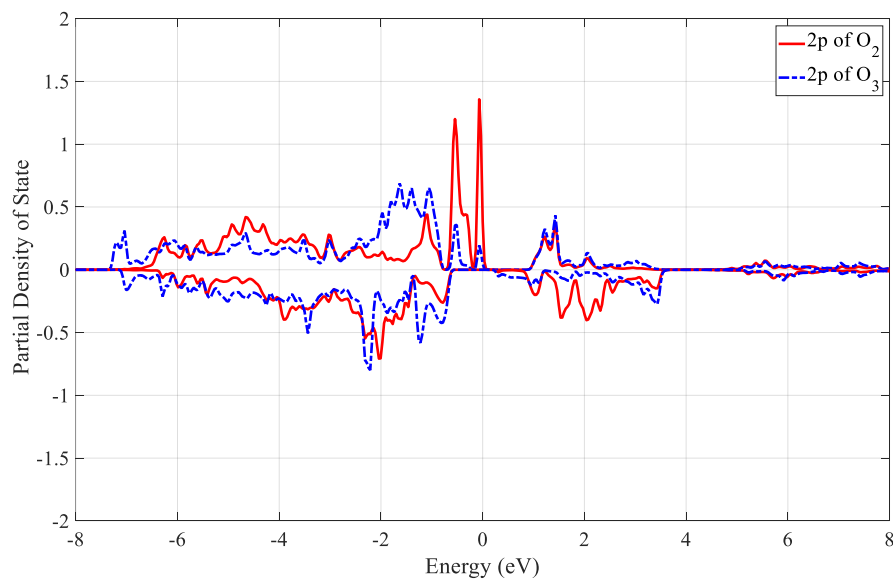
شکل (۵-۱۸) نمودارهای چگالی حالت جزئی مربوط به اوربیتال d اتم‌های Fe و Mo نمونه  $\alpha\text{-MoO}_3$  آلاینده ۱۲/۵٪ آهن با اعمال تهی جای اکسیژن

شکل‌های (۵-۱۹) و (۵-۲۰) مربوط به چگالی حالت‌های جزئی اوربیتال p اتم نمونه‌های آلاینده با

۱۲/۵ در صد اتمی و نمونه‌ی آلاینده با ۱۲/۵ در صد اتمی در حضور تهی جای اکسیژن می‌باشند. با توجه به شکل (۵-۲۰) در حالتی که تهی جای اکسیژن اعمال می‌گردد، سهم اوربیتال‌های p اتم‌های O<sub>2</sub> و O<sub>3</sub> از نوار ظرفیت تا سطح انرژی فرمی و به‌طور پیوسته تا انرژی ۳/۸ eV سهم دارد.



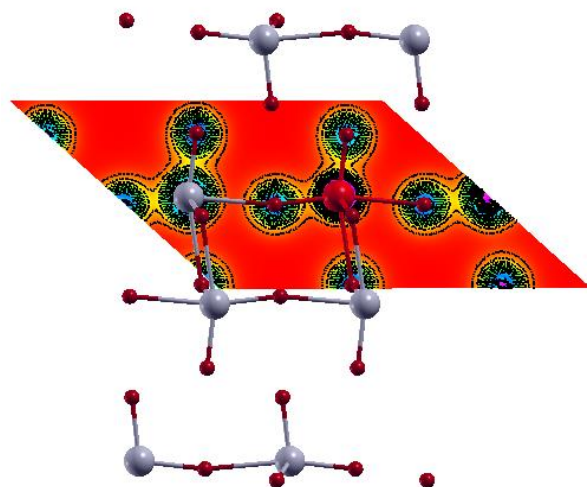
شکل (۵-۱۹) نمودارهای چگالی حالت جزئی مربوط به اوربیتال‌های p اتم‌های O<sub>1</sub>، O<sub>2</sub> و O<sub>3</sub> نمونه  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> آلاینده ۱۲/۵٪ آهن



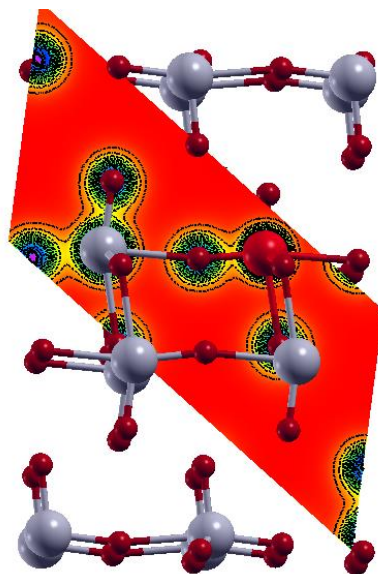
شکل (۵-۲۰) نمودارهای چگالی حالت جزئی مربوط به اوربیتال‌های p اتم‌های O<sub>2</sub> و O<sub>3</sub> نمونه  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> آلاینده ۱۲/۵٪ آهن با اعمال تهی جای اکسیژن

## ۱۰-۲-۵- چگالی ابر الکترونی

به منظور بررسی نوع پیوندها با اعمال ناخالصی و تهی جای اکسیژن، چگالی ابر الکترون در ساختار  $2 \times 1 \times 2$ ، رسم شکل‌های (۵-۲۱) و (۵-۲۲) نشان داده شده است. همان گونه که در بخش‌های قبل برای حالت بدون ناخالصی مشاهده شد، تفاوتی میان پیوندها با قرار دادن اتم آهن بر روی یک اتم Mo ایجاد نشده است. به طور خلاصه پیوند  $\text{Fe-O}_1$  پیوندی از نوع واندروالسی است پیوند  $\text{Fe-O}_2$  پیوند کووالانسی و پیوند  $\text{Fe-O}_3$ ، پیوند یونی است. با اعمال تهی جایی اکسیژن تغییری در ماهیت پیوند  $\text{Fe-O}_2$  و  $\text{Fe-O}_1$  ایجاد نشده است.



شکل (۵-۲۱) تابع توزیع ابر الکترونی  $\alpha\text{-MoO}_3$  در ساختار  $(2 \times 1 \times 2)$  آلائیده شده با آهن



شکل (۵-۲۲) تابع توزیع ابر الکترونی  $\alpha\text{-MoO}_3$  در ساختار  $(2 \times 1 \times 2)$  آلاینده شده با آهن اعمال تهی جای اکسیژن

### ۵-۳- نتیجه گیری

در این بخش به مطالعه‌ی خواص الکترونی ماده  $\alpha\text{-MoO}_3$  خالص و آلاینده شده با آهن پرداخته شد. همچنین اثرات تهی جای اکسیژن همراه با آرایش آهن روی خواص الکترونی ماده بررسی شد. نتیجه گرفته شد که ماده  $\alpha\text{-MoO}_3$  دارای گاف نواری غیرمستقیم با مقدار  $2/2 \text{ eV}$  هست و این ماده شبه‌فلز است و همچنین در حالت بدون آرایش دارای خواص مغناطیسی نیست. با اضافه کردن ناخالصی با درصدهای اتمی متفاوت، مقدار گاف نواری به شدت کاهش یافت و رسانندگی ماده بسیار بالا رفت که با نتایج تجربی ارائه شده در بخش (۴-۲-۴) در توافق نسبی است. همچنین مشاهده شد که با آلاینده شدن  $\text{Fe}$ ، ماده دارای خاصیت مغناطیسی شد و از پارامغناطیس به سمت فرو مغناطیس سوق یافت. بررسی چگالی ابر الکترونی نیز نشان داد که با اعمال ناخالصی و تهی جای اکسیژن تغییری در نوع پیوند اتم‌ها ایجاد نشده است و همچنان ماهیت پیوندها با حالت بدون ناخالصی به‌طور یکسان مشاهده شد.

فصل ۷:

جمع بندی و پیشنهادها

## ۱-۶- مقدمه

همان‌طور که در فصل‌های پیشین بیان شد، هدف از این پژوهش بررسی تجربی و نظری ماده  $\alpha\text{-MoO}_3$  است. در این پژوهش بنابراین بود که اثرات آرایش آهن با  $\alpha\text{-MoO}_3$  در دو بخش تجربی و نظری مورد مطالعه قرار بگیرد و ویژگی‌های این ماده از جمله خواص نوری و ساختاری و ریختار در حالت خالص و آلاینده با آهن بررسی شود. در این فصل نتیجه‌گیری کلی و پیشنهادها ارائه می‌شود.

## ۲-۶- جمع‌بندی

در بخش تجربی ماده  $\alpha\text{-MoO}_3$  به روش گرما-آبی با آرایش Fe درصدهای وزنی متفاوت سنتز شد و تحلیل و مشخصه‌یابی ماده  $\alpha\text{-MoO}_3$  بدون ناخالصی و آلاینده با عنصر آهن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاکی از این است که تمامی نمونه‌های سنتز شده  $\text{MoO}_3$  در فاز راست‌گوشه رشد یافته‌اند. بررسی طیف رامان نمونه‌ها، رشد ماده  $\text{MoO}_3$  در ساختار بلوری راست‌گوشه را تأیید کرد. همچنین تصاویر FESEM نمونه‌ها، تأییدی دیگری بر تشکیل فاز راست‌گوشه این ماده بود و در نمونه با آرایش ۲۰٪ وزنی آهن، نانو لایه‌های  $\alpha\text{-MoO}_3$  به شکل توده و گل گرفتند و ناخالصی آهن باعث تغییرات زیادی در مورفولوژی  $\text{MoO}_3$  دارد. بررسی قله‌های موجود در طیف PL نیز بیانگر وجود تهی‌جاها و اکسیژن در نمونه‌ها بود. مقدار گاف نواری نیز برای دو گذار مستقیم و غیرمستقیم برای نمونه‌ها محاسبه شد و مشاهده شد که آرایش آهن باعث کاهش گاف نواری در هر دو حالت گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم است.

در بخش بررسی تئوری ماده  $\alpha\text{-MoO}_3$  به مطالعه‌ی خواص الکترونی ماده  $\alpha\text{-MoO}_3$  خالص و آلاینده با آهن پرداخته شد و اثرات تهی‌جای اکسیژن همراه با آرایش آهن روی خواص الکترونی ماده بررسی شد. نتیجه گرفته شد که ماده  $\alpha\text{-MoO}_3$  در حالت خالص دارای گاف نواری غیرمستقیم با مقدار  $2/2\text{ eV}$  است و در حالت بدون آرایش دارای خواص مغناطیسی نیست. با آرایش اتم Fe

درصدهای اتمی متفاوت، مقدار گاف نواری به شدت کاهش یافت و که در نتیجه می توان گفت رسانندگی ماده بسیار بالا خواهد رفت. همچنین آلایدن اتم Fe با ماده  $\alpha\text{-MoO}_3$ ، ماده دارای خاصیت مغناطیسی شد و از پارامغناطیس به سمت فرو مغناطیس سوق یافت. بررسی چگالی ابر الکترونی نیز نشان داد که با اعمال ناخالصی و تهی جای اکسیژن تغییری در نوع پیوند اتم ها ایجاد نشده است و همچنان ماهیت پیوندها با حالت بدون ناخالصی به طور یکسان مشاهده شد. بررسی چگالی حالت های جزئی به منظور پی بردن نقش اوربیتال p اتم های اکسیژن و اوربیتال های d اتم های Mo و Fe در تمام ساختار های آلایده با و بدون تهی جای اکسیژن مورد بررسی قرار گرفت و نقش این اوربیتال ها در نوارهای ظرفیت و رسانش تحلیل شد.

### ۳-۶- پیشنهادها

با توجه به مطالعات و کارهای آزمایشگاهی انجام شده در این پایان نامه، جهت ادامه کار تحقیقاتی پیشنهادها زیر ارائه گردیده است.

- بررسی اثر دماهای واکنش مختلف بر ویژگی های فیزیکی تری اکسید مولیبدن
- بررسی خواص حسگری و نوری تری اکسید مولیبدن آلایش یافته
- بررسی به کارگیری تری اکسید مولیبدن در سلول های خورشیدی
- مطالعه خواص اپتیکی ماده  $\alpha\text{-MoO}_3$  آلایش یافته با استفاده از نظریه تابع چگالی با اضافه کردن پتانسیل برهمکنش U
- مطالعه خواص الکتریکی و مغناطیسی ماده  $\alpha\text{-MoO}_3$  بدون آلایش و آلایده با استفاده از تقریب mBj (تابع اصلاح شده بک-جانسون)

- [1] Layegh, M., F. Ghodsi, and H. Hadipour, Improving the electrochemical response of nanostructured MoO<sub>3</sub> electrodes by Co doping: Synthesis and characterization. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2018. 121: p. 375-385.
- [2] Eagleson, M. *Concise encyclopedia chemistry*. 1994: Walter de Gruyter.
- [3] Sarno, M., et al., Synthesis and characterization of Mo<sub>2</sub>C/MoO<sub>3</sub> nanohybrid as electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Chem. Eng*, 2015. 43: p. 943.
- [4] Khademi, A., et al., Growth and field emission study of molybdenum oxide nanostars. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009. 113(44): p. 19298-19304.
- [5] Mai, L.Q., et al., Lithiated MoO<sub>3</sub> nanobelts with greatly improved performance for lithium batteries. *Advanced Materials*, 2007. 19(21): p. 3712-3716.
- [6] CALISKAN, G., *Structural and Electrochemical Characterization of MoO<sub>3</sub> thin films*. 2015.
- [7] Koike, K., et al., Characteristics of MoO<sub>3</sub> films grown by molecular beam epitaxy. *Japanese journal of applied physics*, 2014. 53(5S1): p. 05FJ02.
- [8] Reshak, A., Specific features of electronic structures and optical susceptibilities of molybdenum oxide. *RSC Advances*, 2015. 5(28): p. 22044-22052.
- [9] Yao, D.D., et al., Electrodeposited  $\alpha$ - and  $\beta$ -phase MoO<sub>3</sub> films and investigation of their gasochromic properties. *Crystal growth & design*, 2012. 12(4): p. 1865-1870.
- [10] Ijeh, R.O., et al., Optical, electrical and magnetic properties of copper doped electrodeposited MoO<sub>3</sub> thin films. *Ceramics International*, 2020.
- [11] Kalantar-Zadeh, K., et al., Synthesis of nanometre-thick MoO<sub>3</sub> sheets. *Nanoscale*, 2010. 2(3): p. 429-433.
- [12] Chithambararaj, A. and A.C. Bose, Investigation on structural, thermal, optical and sensing properties of meta-stable hexagonal MoO<sub>3</sub> nanocrystals of one dimensional structure. *Beilstein journal of nanotechnology*, 2011. 2(1): p. 585-592.

- [13] . Ganguly, A. and R. George, Synthesis, characterization and gas sensitivity of MoO<sub>3</sub> nanoparticles. *Bulletin of Materials Science*, 2007. 30(2): p. 183-185.
- [14] Fjellvåg, Ø.S., et al., Crystallization, Phase Stability, and Electrochemical Performance of  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> Thin Films. *Crystal Growth & Design*, 2020. 20(6): p. 3861-3866.
- [15] Simonenko, T., et al., Formation of One-Dimensional Hierarchical MoO<sub>3</sub> Nanostructures under Hydrothermal Conditions. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2020. 65: p. 459-465.
- [16] Huang, P.-R., et al., Impact of lattice distortion and electron doping on  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> electronic structure. *Scientific reports*, 2014. 4: p. 7131.
- [17] Nagarajan, V. and R. Chandiramouli, Interaction of NH<sub>3</sub> gas on  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanostructures - a DFT investigation. *arXiv preprint arXiv:1706.07305*, 2017.
- [18] Mo, Y., et al., Ethanol-sensing properties of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanobelts synthesized by hydrothermal method. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020. 812: p. 152.
- [19] Rao, M., et al., Structural stoichiometry and phase transitions of MoO<sub>3</sub> thin films for solid state microbatteries. *Research Journal of Recent Sciences ISSN*, 2013. 2277: p. 2502.
- [20] Sayede, A., et al., An ab initio LAPW study of the  $\alpha$  and  $\beta$  phases of bulk molybdenum trioxide, MoO<sub>3</sub>. *Chemical physics*, 2005. 316(1-3): p. 72-82.
- [21] Mai, L., et al., Molybdenum oxide nanowires: synthesis & properties. *Materials today*, 2011. 14(7-8): p. 346-353.
- [22] Yang, S., et al., Zn doped MoO<sub>3</sub> nanobelts and the enhanced gas sensing properties to ethanol. *Applied Surface Science*, 2017. 393: p. 377-384.
- [23] Bai, S., et al., Intrinsic characteristic and mechanism in enhancing H<sub>2</sub>S sensing of Cd-doped  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanobelts. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014. 204: p. 75.
- [24] . Ouyang, Q.-Y., et al., Facile synthesis and enhanced H<sub>2</sub>S sensing performances of Fe-doped  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> micro-structures. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012. 169: p. 17-25.
- [25] Chithambararaj, A. and A.C. Bose, Hydrothermal synthesis of hexagonal and orthorhombic MoO<sub>3</sub> nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011. 509(31): p. 8105-8110.

- [26] *Fatheema, J., et al., A comprehensive investigation of MoO<sub>3</sub> based resistive random access memory. RSC Advances, 2020. 10(33): p. 19337-19345.*
- [27] پایان‌نامه کارشناسی ارشد "سنتز و شناسایی نانو ذرات به روش  $LiFePO_4$  فرامرزی ه، (۱۳۹۱)،  
هیدروترمال"، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی
- [28] *Pope, C.G., X-ray diffraction and the Bragg equation. Journal of chemical education, 1997. 74(1): p. 129.*
- [29] *Zak, A.K., et al., X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods. Solid State Sciences, 2011. 13(1): p. 251-256.*
- [30] آشنایی با تجهیزات فناوری نانو، شبکه آزمایشگاهی فناوری نانو، ایران، آبان ماه ۱۳۸۴.
- [31] *Skoog, D.A., F.J. Holler, and S.R. Crouch, Principles of instrumental analysis. 2017: Cengage learning.*
- [32] *Brus, L., Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory. The Journal of Physical Chemistry, 1986. 90(12): p. 2555-2560.*
- [33] رنگینان، الف، (۱۳۹۵)، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، "سنتز نانو ذرات دی اکسید قلع و نانو کامپوزیت اکسید روی دی اکسید قلع به روش هم رسوبی و بررسی خواص فوتوکاتالیستی آن"، دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان، دانشکده ی علوم پایه، گروه فیزیک
- [34] *Levine, I.N., D.H. Busch, and H. Shull, Quantum chemistry. Vol. 6. 2009: Pearson Prentice Hall Upper Saddle River, NJ.*
- [35] *Ashcroft, N.W. and N.D. Mermin, Solid state physics [by] Neil W. Ashcroft [and] N. David Mermin. 1976, New York: Holt, Rinehart and Winston.*
- [36] *Thomas, L.H. The calculation of atomic fields. in Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. 1927. Cambridge University Press.*
- [37] *Hohenberg, P. and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas. Physical review, 1964. 136(3B): p. B864.*
- [38] *Gell-Mann, M. and K.A. Brueckner, Correlation energy of an electron gas at high density. Physical Review, 1957. 106(2): p. 364.*
- [39] *Aharoni, A., Introduction to the Theory of Ferromagnetism. Vol. 109. 2000: Clarendon Press.*
- [40] *Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple. Physical review letters, 1996. 77(18): p. 3865.*

- [41] Blaha, P., et al., wien2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 2001.
- [42] Phuruangrat, A., et al., High visible light photocatalytic activity of Eu-doped MoO<sub>3</sub> nanobelts synthesized by hydrothermal method. *Materials Letters*, 2016. 172: p. 166-170.
- [43] Ghaleghafi, E. and M.B. Rahmani, Facile synthesis, characterization, and photoluminescence of lamellar  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> thin films. *Solid State Sciences*, 2019. 94: p. 85-91.
- [44] Kamoun, O., et al., Physical study of Eu doped MoO<sub>3</sub> thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016. 687: p. 595-603.
- [45] Kovendhan, M., et al., 'Li' doping induced physicochemical property modifications of MoO<sub>3</sub> thin films. *Applied surface science*, 2013. 284: p. 624-633.
- [46] Ramar, V. and K. Balasubramanian, Optical and highly enhanced solar light-driven photocatalytic activity of reduced graphene oxide wrapped  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanoplates. *Solar Energy*, 2019. 194: p. 1-10.
- [47] Navas, I., R. Vinodkumar, and V.M. Pillai, Self-assembly and photoluminescence of molybdenum oxide nanoparticles. *Applied Physics A*, 2011. 103(2): p. 373-380.
- [48] Boukhachem, A., et al., Structural, optical, vibrational and photoluminescence studies of Sn-doped MoO<sub>3</sub> sprayed thin films. *Materials Research Bulletin*, 2015. 72: p. 252-263.
- [49] Bai, S., et al., Facile synthesis of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanorods with high sensitivity to CO and intrinsic sensing performance. *Materials Research Bulletin*, 2015. 64: p. 252-256.
- [50] Blaha, P., et al., WIEN2K, An Augmented Plane Wave+ Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, edited by K. Schwarz, Vienna University of Technology, Austria, 2001.
- [51] Lejaeghere, K., et al., Error estimates for solid-state density-functional theory predictions: an overview by means of the ground-state elemental crystals. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2014. 39(1): p. 1-24.

- [52] *Lifshitz, E.M. and M. Hamermesh, The theory of molecular attractive forces between solids, in Perspectives in Theoretical Physics. 1992, Elsevier. p. 329-349.*
- [53] *Hanson, E.D., et al., Systematic study of oxygen vacancy tunable transport properties of few-layer  $\text{MoO}_3-x$  enabled by vapor-based synthesis. Advanced Functional Materials, 2017. 27 :(\^v)p. 1605380.*

## Abstract

The purpose of this study is a theoretical and experimental study of molybdenum trioxide ( $\text{MoO}_3$ ) in the orthorhombic phase ( $\alpha\text{-MoO}_3$ ). In the experimental part of this thesis, undoped and iron (Fe) doped molybdenum oxide samples were synthesized using the facile and cost-effective technique of hydrothermal. The structural, optical, elemental composition and morphological properties of the synthesized samples were studied. The effects of Fe doping, at different weight percentages, were investigated on the  $\text{MoO}_3$  properties. XRD pattern analysis of the undoped and all Fe-doped samples indicates the growth of molybdenum oxide in the orthorhombic phase and Raman spectroscopy confirmed the XRD results. In the Fe-doped samples bandgap decreased compared to the undoped sample. FESEM images of the samples are another indication of the formation of  $\alpha\text{-MoO}_3$  nanobelts with a layered structure. With Fe dopant increment, obvious changes in the morphology of this material were observed. In the theoretical part of this thesis, the electronic and structural properties of the undoped and Fe-doped  $\alpha\text{-MoO}_3$  with and without oxygen vacancy have been studied using density functional theory (DFT). The calculations were performed using WIEN2k software based on the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method within GGA approximation. The obtained results show an indirect bandgap with a value of 2.24 eV in the undoped  $\text{MoO}_3$  that is in good agreement with other reports. Also, this value is close to the amount of bandgap calculated in the experimental part. Different concentrations of impurity and oxygen vacancy lead to a significant decrease in the amount of bandgap. The plots of the density of states show changes in the magnetic properties of the material in the presence of impurity.

**Keywords:** molybdenum trioxide; hydrothermal; structural and optical properties; density functional theory; electronic properties; density of states.



**Shahrood University of Technology**  
**Faculty of Physics and Nuclear Engineering**

M.Sc. Thesis in physics

**Experimental and theoretical investigation of physical  
properties of doped  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanostructure**

By:

**Mahsa Khalvati**

Supervisor:

**Dr. Mohammad Bagher Rahmani**

**Dr. Adeleh Makhles Gerami**

**Feb 2021**