

مطالعه تاثیر بازپخت در جو H_2S بر خواص ساختاری و اپتیکی نیم رساناهای تری- اکسید مولیبدن

مصطفی جهان دوست ، مهدی عادلای فرد

دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان

چکیده - لایه‌های نازک تری‌اکسید مولیبدن آلائیده شده با گوگرد ($MoO_3:S$) در دمای $310^\circ C$ بر روی زیر لایه شیشه با استفاده از محلول آبی آمونیوم هپتا مولیبدات و تیوره با نسبت‌های مولی گوگرد به مولیبدن ($S:Mo$) برابر با ۴ و ۱۰ به روش افشانه‌ی تجزیه‌ی حرارتی تهیه شدند. همچنین مشخصه-یابی‌های ساختاری، ریخت‌شناسی و اپتیکی نمونه‌ها با استفاده از آنالیزهای XRD، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و طیف‌های اپتیکی صورت گرفت. نتایج حاکی از شکل‌گیری ساختار بسببوری MoO_3 در فاز ارتورومبیک با سمتگیری ترجیحی (020) و فاز ثانویه هگزاگونال MoS_2 می‌باشد. تصاویر FESEM یک ساختار اسفنجی شکل متشکل از ذرات مکعبی با ابعاد نانومتری را نشان داد. مطالعات اپتیکی نشان داد لایه‌های $MoO_3:S$ از ضریب جذب بالایی در ناحیه مرئی برخوردارند و مقادیر گاف نواری بعد از بازپخت به طور چشمگیری کاهش یافت.

کلید واژه- تری‌اکسید مولیبدن، دی‌سولفید مولیبدن، افشانه‌ی تجزیه‌ی حرارتی، خواص اپتیکی.

Study of annealing effect in H_2S atmosphere on structural and optical properties of molybdenum trioxide semiconductors

Mustafa Jahandoost ; Mehdi adelifard

Department of Physics, University of Damghan

Abstract- sulfur doped molybdenum trioxide ($MoO_3:S$) thin films were deposited on the glass substrate by spray pyrolysis method using an aqueous solutions of ammonium molybdate tetrahydrate and thiourea with sulfur to molybdenum ($S :MO$) molar ratios equal to 4 and 10 at substrate temperature of $310^\circ C$. Also, the structural, morphological and optical characterizations of samples were carried out using XRD, field emission scanning electron microscope (FESEM) images and optical spectrum. These results indicate the formation of a MoO_3 polycrystalline structure at orthorhombic phase with preferred orientation along (020) plane and MoS_2 hexagonal secondary phase. FESEM images showed that a sponge-type structure with cubic particles of nano-metric dimensions. Optical studies showed the $MoO_3:S$ layers have a high absorption coefficient in the visible region, and after annealing the band gap values decreased significantly.

Keywords: Molybdenum Trioxide; Molybdenum diSulfide; Spray pyrolysis; Optical properties.

۱- مقدمه

تری اکسید مولیبدن (MoO_3) از جمله نیم رساناهای اکسیدی فلزات انتقالی با گاف نواری پهن از نوع n محسوب می شود، پهنای گاف نواری این ماده می تواند تحت شرایط مختلف رشد در بازه ۲٫۹۹ تا ۳٫۵۵ eV تغییر کند. از این نیم رسانا، کاربردهای متنوعی در زمینه الکتروکرومیک، فوتوکرومیک، کاتالستی، حسگرهای گازی و سلول های خورشیدی گزارش شده است [۲۱]. تری اکسید مولیبدن دارای سه فاز ارتورومبیک (فاز α)، منو کلینیک (فاز β) و هگزاگونال (فاز h) می باشد [۴]. تاکنون روش های متنوعی برای تهیه نانو ساختارهای مختلف تری اکسید مولیبدن از قبیل: لایه نشانی به روش های کندوپاش [۴]، افشانهی تجزیهی حرارتی [۷، ۵، ۲]، گرمایی [۶]، انباشت به روش تبخیر لیزری [۸]، رسوب دهی بخار شیمیایی [۹] و غیره گزارش شده است. در این تحقیق تاثیر بازپخت در حضور گازهای $\text{Ar}/\text{H}_2\text{S}$ و نیز غلظت سولفور بر خواص ساختاری، ریخت شناسی و اپتیکی لایه های نازک $\text{MoO}_3:\text{S}$ تهیه شده به روش افشانهی تجزیه حرارتی مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- جزئیات مراحل آزمایشگاهی

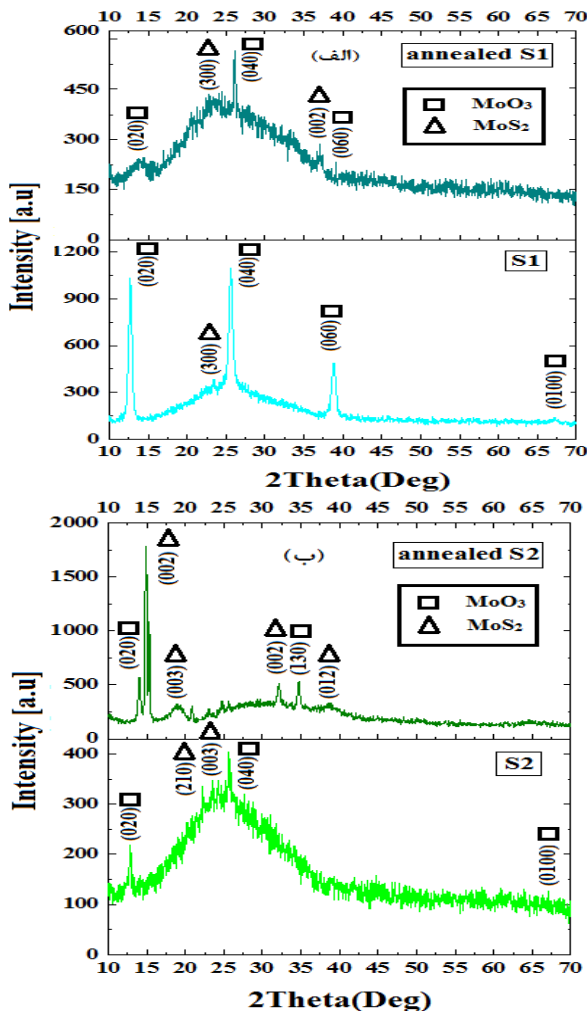
۱-۲- سنتز و بازپخت لایه های نازک $\text{MoO}_3:\text{S}$

لایه های نازک $\text{MoO}_3:\text{S}$ بر روی زیر لایه شیشه ای با استفاده از روش افشانهی حرارتی تهیه شدند. محلول آبی اولیه افشانهی تجزیهی حرارتی شامل آمونیوم هپتا مولیبدات تترا هیدرات ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) با غلظت 0.1M و تیوره ($\text{N}_2\text{H}_4\text{SC}$) با دو نسبت $[\text{S}]:[\text{MO}]:4$ (نمونه S1) و $[\text{S}]:[\text{MO}]:10$ (نمونه S2) می باشد. دمای لایه نشانی، برای افشانهی محلول اولیه بر روی زیر لایه های شیشه ای در دو نمونه 310°C ، آهنگ شارش محلول $7\text{ cc}/\text{min}$ و فشار گاز حامل (هوا) 3 bar تنظیم شد. همچنین به منظور بررسی تاثیر بازپخت بر خواص فیزیکی نمونه های مورد مطالعه، S1 و S2 به مدت ۶۰ دقیقه در حضور گازهای $\text{Ar}/\text{H}_2\text{S}$ بازپخت شدند.

۲-۲- مطالعه خواص ساختاری لایه ها

در شکل های ۱ (الف) و (ب) نتایج حاصل از آنالیز XRD با استفاده از نرم افزار X'Pert HighScore حاکی از تشکیل ساختار فاز ارتورومبیک (MoO_3) بسپلوری، برای نمونه S1 با جهت گیریهای راستای صفحات بلوری (۰۲۰)، (۰۴۰)، (۰۶۰) و (۰۱۰۰) (مطابق با کارت استاندارد JCPDS شماره Card No. 005-0508) و نیز فاز هگزاگونال MoS_2 با جهت گیری (۳۰۰) (مطابق با کارت استاندارد JCPDS شماره Card No. 14-

0072) و برای نمونه S2 نیز علاوه بر یکسانی راستای صفحات بلوری فازهای MoO_3 و MoS_2 با جهت گیریهای بلوری نمونه S1، قله دیگری (۲۱۰) نیز ظاهر شده است. از طرفی، همانطور که ملاحظه می شود، بعد از بازپخت، کاهش در شدت قله های مربوط به راستای صفحات بلوری MoO_3 در این نمونه ایجاد شده و قله هایی مربوط به فاز سولفیدی MoS_2 ظاهر می شود.



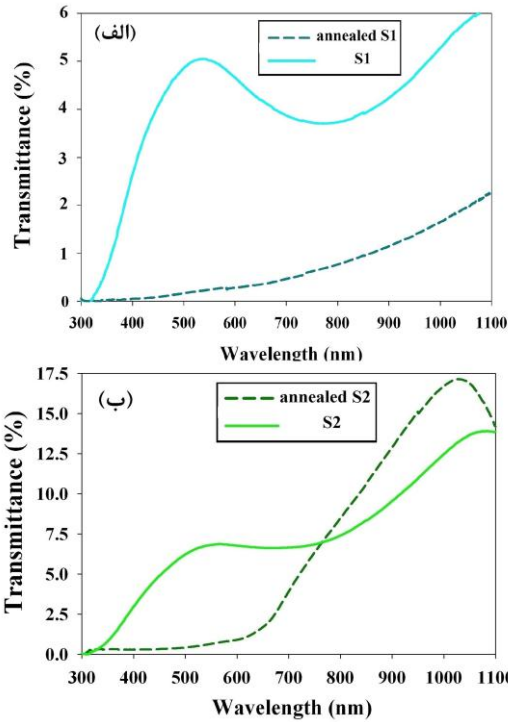
شکل ۱: طیف XRD نمونه ها قبل و بعد از بازپخت (الف) نمونه S1 و (ب) نمونه S2

مقادیر اندازه بلورکها نیز با استناد به مهمترین قله های ترجیحی شکل گرفته در نمونه ها که در طیف XRD مشخص هستند و مقادیر پهنای کل در نصف ارتفاع بیشینه β (FWHM) و نیز زاویه براگ θ مربوط به قله (۰۲۰) با استفاده از فرمول شرر (رابطه ۱) تعیین شدند و در جدول ۱ آورده شده است.

$$D = k\lambda / \beta \theta \quad (1)$$

جدول ۱- مقادیر اندازه بلورک نمونه ها قبل و بعد از بازپخت

نمونه	D (nm) - (hkl)
S1	۲۰٫۳۳ - (۰۲۰)
Annealed S1	۱۲٫۷۰ - (۰۲۰)



شکل ۳: طیف عبوری نمونه‌های مورد مطالعه قبل و بعد از بازپخت (الف) نمونه S1 و (ب) نمونه S2

ضریب جذب نمونه‌ها از رابطه (۲) محاسبه شدند:

$$\alpha = 2.303 A / d \quad (2)$$

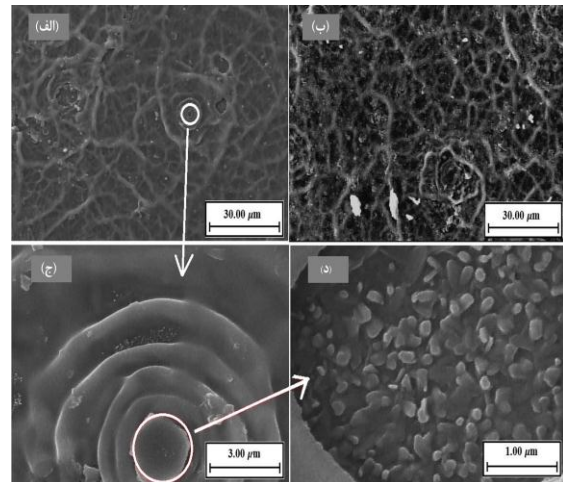
که در این رابطه A عدد جذب و d ضخامت لایه می‌باشد. شکل ۴ (الف) و (ب) مربوط ضریب جذب نمونه‌های S1 و S2 قبل و بعد از بازپخت می‌باشد. افزایشی در ضریب جذب نمونه‌ها در تمامی گستره‌های طول موجی ملاحظه می‌شود.

S2	۳۳,۸۶ - (۰.۲۰)
Annealed S2	۲۲,۴۹ - (۰.۲۰)

همانطور که ملاحظه می‌شود، در اثر بازپخت، مقادیر اندازه بلورک نمونه‌ها روند کاهشی دارند که این امر می‌تواند نشان دهنده افزایش نسبی در میزان تراکم و فشردگی عناصر در ساختار بلوری نمونه‌های مورد مطالعه باشد.

۲-۲- بررسی ریخت‌شناسی سطح

تصاویر FESEM مربوط به نمونه S1 قبل و بعد از بازپخت به ترتیب در شکل ۲ (الف) و (ب) آورده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود، سطح این نمونه‌ها از ساختارهای جزیره‌ای شکل به هم پیوسته‌ای تشکیل شده است. بزرگنمایی بیشتر نمونه S1 (شکل ۲ ج)) نشان می‌دهد که ساختار اسفنجی شکل را می‌توان در این نمونه‌ها ملاحظه نمود به طوری که خود این ساختارهای اسفنجی شکل همانطور که در شکل ۲ (د) دیده می‌شود متشکل از دانه‌های تقریباً مکعب شکلی با ابعاد دانه‌ای کوچکتر از ۵۰ nm می‌باشند.



شکل ۴ (الف) و (ب): تصاویر FESEM لایه نازک نانوساختاری S1 قبل و بعد از بازپخت، (ج) و (د) مربوط به بزرگنمایی بیشتر نمونه S1

۲-۳- مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها

شکل‌های ۳ (الف) و (ب) به ترتیب طیف عبوری نمونه‌های S1 و S2 (قبل و بعد از بازپخت) نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که نمونه‌های S1 و S2 از میزان عبور پایینی در گستره نور مرئی برخوردارند و از طرفی با بازپخت نمونه‌ها کاهشی در میزان عبور این نمونه‌ها متناسب با کاهش در ابعاد بلورک‌ها (جدول ۱) در نتیجه افزایش پراکندگی فوتونها مشاهده می‌شود.

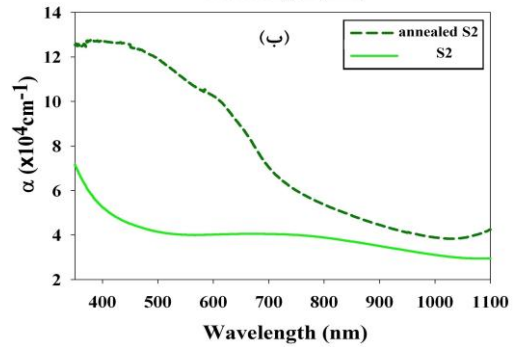
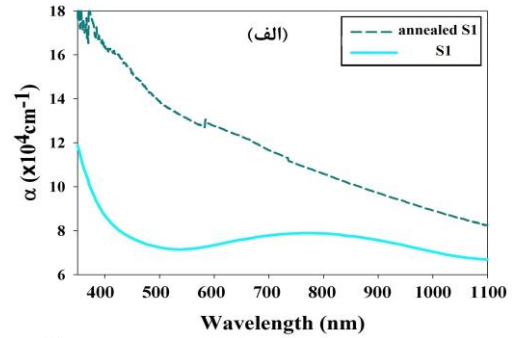
همانطور که مشاهده می‌شود، نمونه‌های S1 و S2 قبل از بازپخت از مقادیر گاف نواری دوگانه مربوط به فازهای MoO_3 و MoS_2 برخوردار هستند، که در نمونه‌های بازپخت شده کاهش چشمگیری در مقدار گاف نواری به دلیل فاز غالب MoS_2 نسبت به MoO_3 ملاحظه می‌شود.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق تاثیر بازپخت در حضور گازهای $\text{Ar}/\text{H}_2\text{S}$ بر خواص ساختاری، ریخت‌شناسی و اپتیکی لایه‌های نازک $\text{MoO}_3:\text{S}$ بررسی شد. نتایج نشان داد که با تاثیر بازپخت و نیز غلظت گوگرد بر روی لایه‌های نازک MoO_3 می‌توان علاوه بر تشکیل ساختارهای دوفازی MoO_3 و MoS_2 ، شاهد تغییرات چشمگیری در خواص اپتیکی آنها باشیم. در این مطالعه ملاحظه شد بعد از عملیات بازپخت مقادیر عبور نمونه‌ها در ناحیه مرئی کاهش و میزان جذب آنها افزایش قابل ملاحظه‌ای دارند. از طرفی مقادیر گاف نواری نمونه‌های مورد مطالعه نیز تحت تاثیر عملیات بازپخت و به دلیل تشکیل فازهای ساختاری دوگانه تغییرات چشمگیری را در پی داشته است.

مراجع

- [1] S. Subbarayudu, V. Madhavi, S. Uthanna, "Post-deposition annealing controlled structural and optical properties of RF magnetron sputtered MoO_3 films" *Advanced materials*, 4(8), 637-642, 2013.
- [2] D.V. Ahire, S.D. Shinde, G. E. Patil, K. K. Thakur, V. B. Gaikwad, V.G. Wagh and G. H. Jain, "Preparation of MoO_3 thin films by spray pyrolysis and its gas sensing performance", *International Journal on Smart Sensing and Intelligent Systems* 5, NO. 3, 2012.
- [3] A. Abinaya, B.G. Jeyaprakash, "Structural, surface and mechanical characterization of spray-deposited" *Materials Science in Semiconductor Processing*, Volume 31, Pages 582-587, March 2015.
- [4] Kaykhosrow Khojier1, Samira Zolghadr, Naser Zare Nano materials, "Structural, Electrical and Optical Properties Thin Films Prepared of Molybdenum Oxide by Post-annealing of Mo Thin Films" *Int. J. Bio-Inorg Hybd. Nanomat.*, Vol. 1, 199-207, No. 3, 2012.
- [5] A. Bouzidi, N. Benramdane, H. Tabet-Derraz, et al, "Effect of substrate temperature on the structural and Optical properties of MoO_3 thin films prepared by spray pyrolysis technique" *Materials Science and Engineering B* 97, 2003.
- [6] C. Villevieille, X.J. Wang, F. Krumeich, R.Nesper, "MoS2 coating on MoO_3 nanobelts: A novel approach for a high specific charge electrode for rechargeable Li-ion batteries" *Journal of Power Sources* 279, 636e644, 2015.
- [7] H.M. Martinez, J. Torres, "The Effect of Substrate Temperature on the Optical Properties of MoO_3 Nanocrystals Prepared Using Spray Pyrolysis" *J Supercond Nov Magn*, 26:2485-2488, 2013.
- [8] S.S. Sunu, E. Prabhu, V. Jayaraman, K.I. Gnanasekar, T. Gnanasekaran, "Gas sensing properties of PLD made MoO_3 films", *Sens. Actuators B*, Vol. 94, 2, pp. 189-196, 2003.
- [9] K.A. Gesheva, T. Ivanova, "A low-temperature pressure CVD process for growing thin films of MoO_3 ", *Chem. Vap Deposit.*, Vol. 12, No. 4, pp. 231-238, 2006.



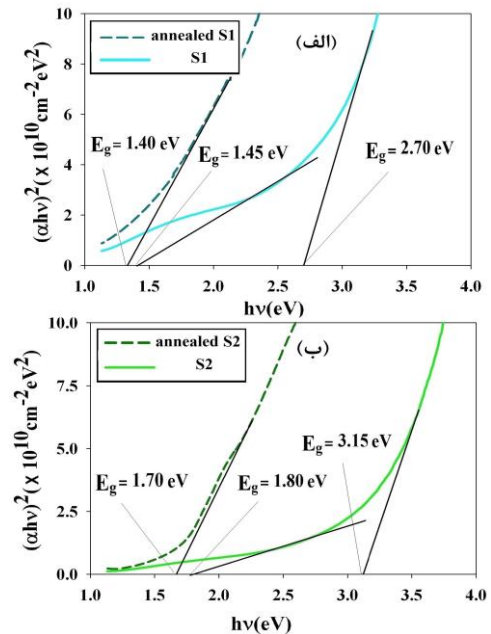
شکل ۴ : طیف ضریب جذب نمونه‌های مورد مطالعه قبل و بعد از بازپخت (الف) نمونه S1 و (ب) نمونه S2

همچنین به منظور تعیین گاف نواری مستقیم لایه‌های نازک از رابطه (۳) استفاده می‌شود:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (3)$$

که در آن $h\nu$ انرژی فوتون فرودی، E_g گاف نواری لایه و A یک ثابت است.

شکل ۵ (الف) و (ب) به ترتیب مربوط به گاف نواری مستقیم نمونه‌های S1 و S2 می‌باشد.



شکل ۵ : گاف نواری مستقیم نمونه‌های مورد مطالعه قبل و بعد از بازپخت (الف) نمونه S1 و (ب) نمونه S2