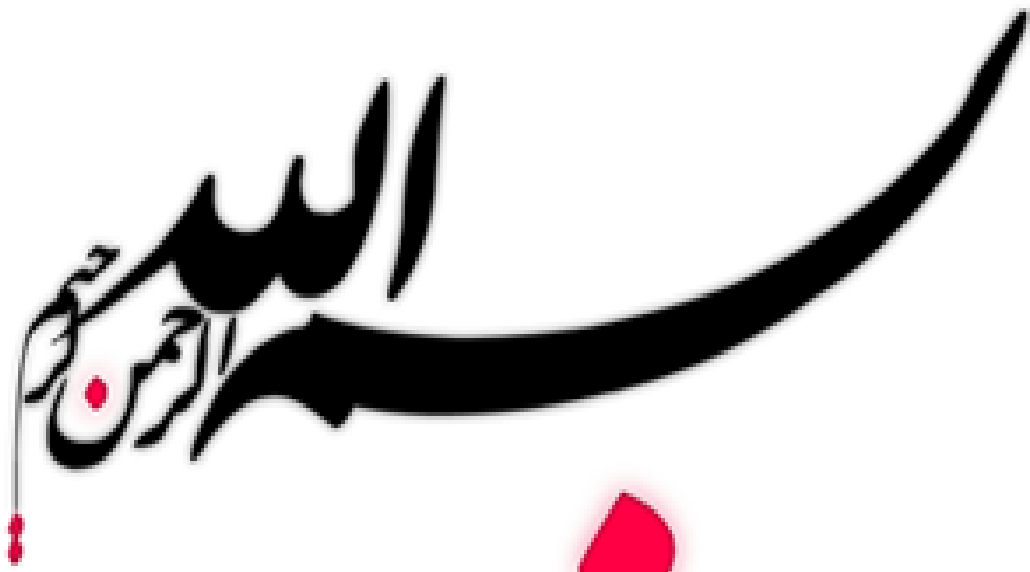






دانشکده فیزیک
گروه حالت جامد

عنوان :

مطالعه خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید تنگستن و کاربردهای آن

دانشجو :

فاطمه رحیمی جعفری

اساتید راهنما :

پروفسور حسین عشقی
دکتر زهره قرآن نویس

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ماه ۱۳۹۳

پاس و ستایش مرخداى راجل و جلالة كه آثار قدرت او بر چهره روز روشن، تلبان است و انوار حكمت او در دل شب
تار، در فشان. آفریدگارى كه خويشتن را به ما شناساند و در هاى علم را برگاشت و دو عمرى و فرصتى عطا فرمود تا بدان، بنده ضعیف
خویش را در طریق علم و معرفت یازماید.

بر خود مى دانم از استاد با کمالات و شایسته، جناب آقای پروفور حسین عثقی که در کمال سه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از
پنج گلی در این عرصه بر من دریغ نمودند و زحمت راهنمایی این رساله را بر عهده گرفتند، صمیمانه سپاسگزار باشم.
همچنین تشکر مى کنم از استاد راهنمای دوم، سرکار خانم دکتر زهره قرآن نویس که بدون مساعدت ایشان، این پروژه به
نتیجه مطلوب نرسید.

اگر شایسته می تقدیم باشد،

تقدیم به پدرم به استواری کوه،

مادرم به زلالی چشمه،

همسرم به صمیمیت باران.

چکیده

در این پایان نامه به مطالعه ی مورفولوژی سطح، خواص ساختاری، اپتیکی، الکتریکی و ترموالکتریکی و همچنین بررسی خاصیت الکتروکرومیک به عنوان کاربرد برای نمونه های اکسید تنگستن به روش اسپری پایرولیز پرداخته شده است. برای مشخصه یابی نمونه ها از دستگاه های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی UV-Vis، مشخصه جریان_ولتاژ (I-V) و آزمایش سیبک استفاده شده است.

در نمونه های رشد یافته از محلول آمونیوم تنگستات $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ ، تهیه شده از پودر اکسید تنگستن خالص (۹۹/۹ درصد) و محلول آمونیاک استفاده شده است. پارامترهای متغیر در این تحقیق عبارت اند از: حجم محلول و بازپخت نمونه ها در محیط هوا، دمای زیر لایه، نوع زیر لایه و آلایش نمونه ها با استفاده از نمک کلرید لیتیم (LiCl).

در این نمونه ها تصاویر FESEM حاکی از شکل گیری نانو ذرات و رشته های درهم تنیده ی اکسید تنگستن بر روی سطح زیرلایه هاست. همچنین طیف XRD نشانگر ساختار های آمورف و بسببوری است. طیف عبوری نمونه ها شفاف بودن لایه ها را در گستره نور مرئی نشان می دهد. مشخصه ی جریان_ولتاژ نمونه ها حاکی از مقاومت بالای آن ها در دمای اتاق است و همچنین آزمایش سیبک نشان دهنده ی آن است که نمونه ها دارای رسانندگی نوع n می باشند.

کلید واژه ها: اکسید تنگستن، اسپری پایرولیز، لایه نازک، نانو ساختار، مورفولوژی، خواص ساختاری، خواص اپتیکی، خواص الکتریکی، خواص ترموالکتریکی

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

(۱) رحیمی جعفری ، فاطمه؛ عشقی، حسین؛ قرآن نویس، زهره، (۱۳۹۳). «تاثیر حجم محلول بر خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه های نازک WO_3 خالص تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز»، کنفرانس سالانه فیزیک ایران، دانشگاه سیستان و بلوچستان، صفحات ۱۰۴۴_۱۰۴۷

2) Rahimi jafari Fatemeh, Eshghi Hosein, Ghorannevis Zohreh, (2014). “An Investigation on the effect of substrate temperature on structural, electrical, thermoelectrical and optical properties of WO_3 thin films prepared by spray pyrolysis method” 5th International Congress on Nanoscience & Nanotechnology (ICNN5) 22-24, Tarbiat Modares University, pages 332-335

فهرست مطالب

عنوان

صفحه

۱- فصل اول: مقدمه ای بر ویژگی های فیزیکی اکسید تنگستن و مروری بر مقالات لایه های نازک این ماده

۱-۱) مقدمه	۲
۲-۱) اکسید تنگستن	۲
۱-۲-۱) ساختار بلوری اکسید تنگستن	۳
۲-۲-۱) تری اکسید تنگستن (WO_3)	۵
۳-۲-۱) دی اکسید تنگستن (WO_2)	۶
۴-۲-۱) لایه های نازک اکسید تنگستن	۷
۵-۲-۱) خواص الکتریکی لایه های نازک اکسید تنگستن	۷
۶-۲-۱) کاربردهای لایه های نازک اکسید تنگستن	۱۰
۳-۱) مروری بر مقالات در زمینه خصوصیات فیزیکی لایه نازک WO_3 تهیه شده به روش اسپری پائریولیز	۱۱
۱-۳-۱) بررسی اثر حجم محلول	۱۱
۲-۳-۱) بررسی اثر دمای زیر لایه	۱۴
۳-۳-۱) بررسی اثر دما و مدت زمان بازپخت بر ترکیبات WO_3	۱۸

۲۲	FTO لایه نشانی بر روی زیر لایه
۲۴	Li بر ترکیبات WO_3 اثر ناخالصی
۲۹	پدیده الکتروکرومیک

۲- فصل دوم: روش های مشخصه یابی لایه های نازک اکسید تنگستن

۳۴	 (۱-۲) مقدمه
۳۴	 (۲-۲) میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)
۳۶	 (۳-۲) طیف پراش پرتو ایکس (XRD)
۳۹	 (۴-۲) طیف نگاری عبوری و بازتاب اپتیکی
۴۰	 (۱-۴-۲) تعیین ضریب جذب
۴۰	 (۲-۴-۲) گاف نواری
۴۴	 (۵-۲) ضخامت سنجی نمونه ها
۴۵	 (۶-۲) طیف سنجی رامان
۴۶	 (۱-۶-۲) تئوری طیف سنجی رامان
۴۸	 (۷-۲) مشخصه یابی الکتریکی
۴۸	 (۱-۷-۲) مقاومت الکتریکی
۵۰	 (۲-۷-۲) اثر سیبک
۵۲	 (۸-۲) پدیده الکتروکرومیک (اکسایش و کاهش)

۳- فصل سوم: مراحل آزمایشگاهی رشد لایه های نازک و نانوساختاری WO_3 به روش اسپری پیرولیز

۱-۳	مقدمه	۵۶
۲-۳	روش های رشد لایه نازک اکسید تنگستن	۵۶
۳-۳	دستگاه اسپری پیرولیز	۵۸
۱-۳-۳	آماده سازی زیر لایه	۶۰
۲-۳-۳	روش تهیه محلول مورد نیاز برای تهیه نمونه ها	۶۰
۳-۳-۳	پارامترهای لایه نشانی	۶۱
۴-۳	روش تهیه محلول برای رشد لایه شفاف و رسانای FTO	۶۲

۴- فصل چهارم: نتایج و بحث و استنتاج درباره ستر لایه نازک اکسید تنگستن تهیه شده به روش اسپری پیرولیز

۱-۴	مقدمه	۶۴
۲-۴	بررسی تاثیر حجم محلول ها بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید تنگستن	۶۴
۳-۴	بررسی تاثیر بازپخت بر روی خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید تنگستن	۷۰
۴-۴	بررسی تاثیر دمای زیر لایه بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید تنگستن	۸۰
۵-۴	بررسی تاثیر نوع زیر لایه بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید تنگستن	۸۷
۶-۴	بررسی تاثیر ناخالصی Li بر خواص فیزیکی لایه نازک اکسید تنگستن	۹۴
	نتیجه گیری	۱۰۱
	مراجع	۱۰۵

فهرست شکل‌ها

عنوان

صفحه

- شکل ۱-۱ : به اشتراک گذاشتن گوشه های هشت وجهی در بلور اکسید تنگستن [۸] ۴
- شکل ۲-۱: چگالی حالت های الکترونی بر حسب انرژی در یک نیمرسانا نوع P (راست)، نیمرسانای نوع n (چپ) [۳۰] ۹
- شکل ۳-۱ : مورفولوژی سطح لایه نازک WO_3 برای نمونه های W10(a), W20(b), W30(c), W40(d), W50(e), W60(f) [۳۲] ۱۲
- شکل ۴-۱: طیف XRD نمونه های W10-W60 در دمای ۴۵۰ [۳۲] ۱۳
- شکل ۵-۱: طیف عبوری برای نمونه های با حجم های متفاوت [۳۲] ۱۳
- شکل ۶-۱: (a) تصاویر SEM لایه نازک اکسید تنگستن در مقیاس $6\ \mu m$: $T_S - 300^\circ C$, (b) $T_S - 350^\circ C$, (c) $T_S - 400^\circ C$, (d) $T_S - 450^\circ C$, (e) $T_S - 500^\circ C$ [۱۱] ۱۴
- شکل ۷-۱ : توپوگرافی سه بعدی سطح نمونه ها با استفاده از تصاویر AFM [۱۱] ۱۵
- شکل ۸-۱ : طیف XRD لایه های رشد داده شده در دماهای مختلف زیر لایه [۱۱] ۱۶
- شکل ۹-۱ : طیف عبور و بازتاب نمونه های تهیه شده به روش اسپری پیرولیز در دماهای زیر لایه ای متفاوت [۱۱] ۱۷

- شکل ۱-۱۰: توپو گرافی سه بعدی نمونه ها قبل از بازپخت شده در دمای 450°C (S_1) و 500°C (S_2) [۱۱] ۱۸
- شکل ۱-۱۱: طیف های XRD در لایه های نازک WO_3 در دمای زیر لایه 400°C (a) (بدون بازپخت)، باز پخت شده در 450°C (b) و 500°C (c) [۱۱] ۲۰
- شکل ۱-۱۲: تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ برحسب $h\nu$ قبل از بازپخت (a)، و بازپخت شده در دماهای 450°C (b) و 500°C (c) [۱۱] ۲۱
- شکل ۱-۱۳: طیف XRD برای لایه نازک WO_3 بازپخت شده در دمای 400°C در مدت زمان های متفاوت [۱۰] ۲۲
- شکل ۱-۱۴: مورفولوژی سطح لایه نازک اکسید تنگستن SEM(a) و AFM(b) [۳۳] ۲۳
- شکل ۱-۱۵: طیف XRD نمونه لایه نازک WO_3 بر روی زیر لایه FTO در دمای زیر لایه ای 450°C و آهنگ اسپری 15 ml/min [۳۳] ۲۳
- شکل ۱-۱۶: طیف عبور نمونه های لایه نازک WO_3 تهیه شده بر روی دمای زیر لایه FTO [۳۳] ... ۲۴
- شکل ۱-۱۷: طیف های XRD لایه های WO_3 خالص و آلایش یافته با Li (۱-۵wt %) [۲۶] ۲۵
- شکل ۱-۱۸: اندازه بلورک های لایه های WO_3 خالص و آلایش یافته با Li (۱-۵wt %) [۲۶] ۲۶
- شکل ۱-۱۹: تصاویر SEM فیلم های WO_3 خالص (الف) و آلایش یافته با Li (۱-۵wt %) (ب) [۲۶] ۲۶
- شکل ۱-۲۰: تصاویر سه بعدی AFM فیلم های WO_3 خالص (الف) و آلایش یافته با Li (۱ wt %) (ب) [۲۶] ۲۷

- شکل ۱-۲۱ : طیف عبور لایه های WO_3 خالص و آرایش یافته با Li (۵wt % - ۱). نمودار ضمیمه میزان عبور نمونه ها را در طول موج ۵۵۰ nm نشان می دهد [۲۶] ۲۸
- شکل ۱-۲۲ : منحنی گاف نواری غیر مستقیم و مستقیم فیلم های نازک WO_3 خالص و آرایش یافته Li [۲۶] ۲۹
- شکل ۱-۲۳ : طیف XRD لایه های نازک V_2O_5 با درصدهای مختلف WO_3 [۲۷] ۳۰
- شکل ۱-۲۴ : عبور اپتیکی لایه های نازک V_2O_5 با درصدهای مختلف WO_3 در دو حالت رنگی و سفید شده [۲۷] ۳۱
- شکل ۲-۱: (a) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی (S-4160FESEM : Hitachi) بکار گرفته شده در دانشگاه تهران. (b) تصویر شماتیک از اجزای داخلی مسیر عبور باریکه تا سطح نمونه [۳۶] ۳۵
- شکل ۲-۲ : بازتاب اشعه ایکس و تعیین فواصل صفحات اتمی (قانون براگ) [۳۴] ۳۷
- شکل ۲-۳ : (a) دستگاه پراش پرتو X مدل Bruker-AXS در دانشگاه دامغان. (b) محل قرار گرفتن دستگاه نمونه ۳۹
- شکل ۲-۴ : دستگاه اسپکتروفتومتر مدل (UV-Vis ، 1800) Shimadzo دانشگاه شاهرود (a). جایگاه های قرارگیری نمونه های مرجع و شاهد برای تعیین ضریب عبوری (b) ۴۰
- شکل ۲-۵ : مقایسه ترازهای انرژی بین دو لبه نواری مواد در مقیاس های کپه ای و نانو ناشی از اثر محدودیت کوانتومی [۳۸] ۴۲
- شکل ۲-۶ : نمایش طرح دنباله نواری در جامدات آمورف [۴۰] ۴۳

- شکل ۷-۲ : دستگاه اندازه گیری ضخامت نمونه ها در دانشگاه شاهرود ۴۴
- شکل ۸-۲ : الف- دستگاه طیف سنج رامان در مرکز پژوهشی علوم و فناوری نانو دانشگاه تهران ب- تصویر شماتیک از اجزای داخلی مسیر عبور باریکه تا سطح نمونه ۴۸
- شکل ۹-۲ : اتصال فلز - نیمرسانا برای اندازه گیری رسانندگی نمونه ها ۴۸
- شکل ۱۰-۲ : تصویر دستگاه مشخصه یابی I-V (مدل + BHP 2063 شرکت به پروژه) به کار گرفته شده در آزمایشگاه دانشگاه شاهرود ۴۹
- شکل ۱۱-۲ : مکانیسم رخ داده در اثر سبک در نیمرساناهای نوع p [۴۱] ۵۰
- شکل ۱۲-۲ : طرح شماتیکی از اثر سبک [۴۱] ۵۱
- شکل ۱۳-۲ : آزمایش اکسایش و کاهش و تغییر رنگ نمونه ۵۲
- شکل ۱-۳ : روش های مختلف و زیر مجموعه های لایه نشانی به منظور تهیه لایه نازک [۳۷] ۵۷
- شکل ۲-۳ : الف) دستگاه اسپری پایرولیز Spray Coating System.S.C.S.86 در دانشگاه شاهرود ب) طرح شماتیک از دستگاه اسپری پایرولیز ۵۸
- شکل ۳-۳ : الف) مرحله حل شدن پودر WO_3 در حلال آمونیاک بر روی هیتر ، ب) محلول تنگستات آمونیوم بدست آمده ۶۱
- شکل ۱-۴ : تصاویر SEM نمونه های تهیه شده با حجم های محلول متفاوت ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ ml ... ۶۵
- شکل ۲-۴ : طیف XRD نمونه های تهیه شده با حجم های محلول متفاوت ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ ml .. ۶۶
- شکل ۳-۴ : طیف عبور (الف) و بازتاب (ب) اپتیکی لایه های نازک اکسید تنگستن تهیه شده با حجم های متفاوت محلول اسپری ۶۷

شکل ۴-۴ : منحنی ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه هایی با حجم های متفاوت

محلول اسپری ۶۸

شکل ۴-۵ : الف- تغییرات $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بر حسب $h\nu$ به منظور تعیین گاف نواری غیر مستقیم نمونه های

تهیه شده با حجم های متفاوت محلول. ب- تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ به منظور تعیین گاف نواری

مستقیم نمونه ها با حجم های متفاوت محلول. ۶۸

شکل ۴-۶ : (الف) تغییرات ولتاژ بر حسب اختلاف دمای دو سر نمونه (ب) مشخصه جریان - ولتاژ در

نمونه های تهیه شده با حجم های محلول متفاوت ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ ml ۷۰

شکل ۴-۷ : تصاویر SEM مربوط به نمونه های باز پخت شده در دمای 400°C ۷۱

شکل ۴-۸ : تصاویر SEM مربوط به نمونه های باز پخت شده در دمای 500°C ۷۲

شکل ۴-۹ : نقش پراش پرتو X نمونه های بازپخت شده در دمای 400°C ۷۳

شکل ۴-۱۰ : نقش پراش پرتو X نمونه های بازپخت شده در دمای 500°C ۷۴

شکل ۴-۱۱ : نمودار عبور (الف) و بازتاب (ب) نمونه های بازپخت شده در دمای 400°C ۷۵

شکل ۴-۱۲ : نمودار عبور (الف) و بازتاب (ب) نمونه های بازپخت شده در دمای 500°C ۷۶

شکل ۴-۱۳ : بررسی ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه های بازپخت شده در دمای

400°C (الف) و 500°C (ب) ۷۶

شکل ۴-۱۴ : الف- تغییرات $(\alpha h\nu)^{1/2}$ برحسب $h\nu$ برای تعیین گاف نواری غیر مستقیم نمونه ها.ب-

تغییرات گاف نواری غیر مستقیم نمونه حاصل از تحلیل داده ها در شکل (الف) برای نمونه های

بازپخت شده در دمای 400°C ۷۷

شکل ۴-۱۵ : الف- تغییرات $(\alpha h\nu)^{1/2}$ برحسب $h\nu$ برای تعیین گاف نواری غیر مستقیم نمونه ها.ب-

تغییرات گاف نواری غیر مستقیم نمونه حاصل از تحلیل داده ها در شکل (الف) برای نمونه های

بازپخت شده در دمای 500°C ۷۷

شکل ۴-۱۶ : نمودار تغییرات ولتاژ بر حسب اختلاف دمای دو سر نمونه برای نمونه های بازپخت شده

در دمای 400°C (الف) و 500°C (ب) ۷۸

شکل ۴-۱۷ : مشخصه جریان - ولتاژ برای نمونه های بازپخت شده در دمای 400°C (الف) و

500°C (ب) ۷۹

شکل ۴-۱۸ : تصاویر FESEM نمونه های سنتز شده با دماهای زیرلایه ای متفاوت 300°C ، 400°C و

500°C ۸۱

شکل ۴-۱۹ : طیف XRD نمونه های سنتز شده با دماهای زیرلایه ای متفاوت 300°C ، 400°C و 500°C

..... ۸۲

شکل ۴-۲۰ : الف- طیف بازتاب (الف) و عبور (ب) اپتیکی لایه های نازک اکسید تنگستن تهیه شده

با دماهای زیرلایه ای متفاوت 300°C ، 400°C و 500°C محلول اسپری ۸۳

شکل ۴-۲۱ : نمودار ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه های تهیه شده با دماهای

زیرلایه ای متفاوت ۸۳

- شکل ۴-۲۲ : الف- نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بر حسب $h\nu$ برای تعیین گاف نواری غیر مستقیم نمونه های تهیه شده با دماهای زیرلایه ای متفاوت ب- تغییرات گاف نواری غیر مستقیم نمونه ها حاصل از تحلیل داده در شکل (الف) ۸۴
- شکل ۴-۲۳ : نمودار تغییرات ولتاژ بر حسب اختلاف دمای دو سر نمونه برای نمونه های تهیه شده با دماهای زیرلایه ای متفاوت ۸۵
- شکل ۴-۲۴ : مشخصه جریان - ولتاژ در نمونه های تهیه شده با دماهای زیرلایه ای متفاوت ۸۵
- شکل ۴-۲۵ : طیف عبور نمونه مورد آزمایش در سه حالت عادی ، رنگی شده و سفید شده ۸۶
- شکل ۴-۲۶ : لایه ها در دو حالت شفاف و رنگی ۸۷
- شکل ۴-۲۷ : (الف) تصاویر FESEM نما از بالا (ب) تصاویر سطح مقطع نمونه ها با زیر لایه شیشه و FTO ۸۸
- شکل ۴-۲۸ : طیف XRD نمونه ها با زیرلایه شیشه و FTO ۸۹
- شکل ۴-۲۹ : طیف رامان (الف) نمونه لایه نشانی شده بر روی زیرلایه FTO (ب) شیشه ۹۰
- شکل ۴-۳۰ : طیف عبور (الف) و بازتاب (ب) اپتیکی لایه های نازک اکسید تنگستن بر روی زیرلایه های شیشه و FTO ۹۱
- شکل ۴-۳۱ : ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج نمونه های لایه نشانی شده بر روی شیشه و FTO ۹۲
- شکل ۴-۳۲ : الف- نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بر حسب $h\nu$ به منظور تعیین گاف نواری نمونه ها. ب- نمودار تغییرات گاف نواری غیر مستقیم در نمونه های رشد داده شده بر روی شیشه و FTO ۹۳

شکل ۴-۳۳: طیف عبور اپتیکی نمونه با زیر لایه FTO در سه حالت عادی، رنگی شده و سفید شده

۹۵.....

شکل ۴-۳۴: تصاویر FESEM نمونه های خالص و آلائش یافته با Li در مقیاس های ۱۰، ۱ μm و

۵۰۰ nm ۹۵

شکل ۴-۳۵: نقش پراش پرتو ایکس نمونه های خالص و آلائش یافته با Li..... ۹۶

شکل ۴-۳۶: طیف عبور (الف) و بازتاب (ب) نمونه های خالص و آلائش یافته با Li ۹۷

شکل ۴-۳۷: (الف) تغییرات $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بر حسب $h\nu$ به منظور تعیین گاف نواری غیر مستقیم،

(ب) نمودار تغییرات گاف نواری غیر مستقیم در نمونه های خالص و آلائش یافته با Li ۹۷

شکل ۴-۳۸: منحنی جریان ولتاژ برای نمونه های خالص و آلائش یافته با Li ۹۸

شکل ۴-۳۹: نمودار آزمایش سیبک برای نمونه های خالص و آلائش یافته با Li..... ۹۹

فهرست جدول ها

صفحه	عنوان
۴	جدول ۱-۱ : خواص تری اکسید تنگستن
۱۶	جدول ۲-۱: میانگین قطر بلورک ها بر حسب دمای زیر لایه [۱۱]
۱۷	جدول ۳-۱ : مقادیر ضریب جذب نمونه های با دمای زیر لایه متفاوت [۱۱]
	جدول ۴-۱ : زبری سطح نمونه ی WO_3 لایه نشانی شده در دمای $400^\circ C$ و باز پخت شده در دماهای
۱۹	$500^\circ C$ و $450^\circ C$ [۱۱]
۲۰	جدول ۵-۱ : تاثیر بازپخت برگاف نواری نمونه های WO_3 [۱۱]
	جدول ۶-۱ : ضخامت و اندازه ی گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم در نمونه های خالص و آلایش
۲۸	شده با Li [۲۶]
۷۴	جدول ۱-۴ : جزئیات تحلیل طیف XRD نمونه ها وابسته به جهت گیری (200) پس از بازپخت ...
	جدول ۲-۴ : نتایج وابسته به تحلیل داده های XRD با در نظر گرفتن جهت ترجیحی (220) برای
۹۰	نمونه F
	جدول ۳-۴ : نتایج وابسته به تحلیل داده های XRD با در نظر گرفتن جهت ترجیحی (200) برای
۹۶	نمونه W10L

فصل اول

مقدمه ای بروشگری های فیزیکی اکسید تنگستن و مروری بر

مقالات لایه های نازک این ماده

۱-۱) مقدمه

یکی از شاخه های مهم و مستقل که در سال های اخیر توسعه یافته، فیزیک لایه های نازک با قدمتی چند هزار ساله است. کاربردهای بیشمار لایه های نازک سبب شده که این لایه ها از نظر علمی و تکنولوژی توجه بسیاری از محققین را به خود جلب و در میان سایر علوم رشد قابل ملاحظه ای داشته باشد. ویژگی هایی از قبیل نازک بودن لایه ها و بزرگی فوق العاده سطح نسبت به حجم و همچنین کاربردهای بیشمار این لایه ها در زمینه های ارتباطات، پردازش اطلاعات، ذخیره سازی، صفحه های نمایش، صنایع تزئینی، قطعات نوری، مواد سخت و عایق ها، سبب شده این لایه ها از نظر علمی و تکنولوژی مورد توجه قرار گیرند [۱].

در این فصل ابتدا مروری بر تاریخچه اکسید تنگستن (WO_3) و خصوصیات ساختاری و اپتیکی لایه نازک این ماده و کاربردهای آن خواهیم داشت و سپس به مرور برخی تحقیقات انجام شده در این مورد به روش اسپری پیرولیز می پردازیم.

۱-۲) اکسید تنگستن

اکسید تنگستن (WO_3) یک ترکیب شیمیایی شامل اکسیژن و تنگستن می باشد عنصر تنگستن را با نماد W و عدد اتمی ۷۴ در سال ۱۷۸۱ به نام ولفرم^۱ شناسایی شد. سنگ های معدنی تنگستن شامل شیلیت^۲ (کلسیم تنگستن $CaWO_4$) و ولف رامیت (تنگستن آهن - منگنز $FeWO_4/MnWO_4$) می باشد [۲].

^۱ Wolfram

^۲ Scheelite

از نام های تری اکسید تنگستن می توان به تنگستن آبی^۱، اکسید تنگستن^۲، تری اکسید ولفرام^۳، اکسید تنگستن^۴ (VI)، اشاره کرد. اکسید تنگستن در آب غیر قابل حل بوده و در آمونیاک داغ و اسیدها قابل حل می باشد. اولین شیوه برای تولید تری اکسید تنگستن و تنگستات سدیم در سال ۱۸۴۱ توسط رابرت اکسلند ارائه شد، که به او لقب بنیانگذار سیستماتیک شیمی تنگستن اعطا شد [۳]. خواص فیزیکی و اپتوالکتریکی خانواده اکسید تنگستن در چند سال اخیر با رشد سریع مورد توجه قرار گرفته است. مطالعات اولیه در مورد خواص ساختاری، اپتیکی و الکتروکرومیکی این ترکیبات در دهه هفتاد انجام شد. اکسید تنگستن به دلیل دارا بودن خواص فوتوکرومیکی، الکتروکرومیکی و ترموکرومیکی به طور گسترده در دهه اخیر مورد مطالعه قرار می گرفته اند.

۱-۲-۱) ساختار بلوری اکسید تنگستن

تنگستن به دلیل داشتن اعداد اکسایش مختلف (۲،۳،۴،۵،۶) تعداد زیادی از ترکیبات آن شناخته شده است. در میان سیستم های مختلف موجود بین تنگستن و سایر مواد، سیستم تنگستن-اکسیژن از اهمیت بیشتری برخوردار است. این سیستم تقریباً پیچیده بوده و علاوه بر اکسیدهای دوتایی با تناسب عنصری (WO_2 ، $WO_{2.72}$ ، $WO_{2.9}$ ، WO_3) محدوده ی وسیعی از ترکیبات بدون تناسب عنصری نیز وجود دارد. اکسید تنگستن از جمله اکسیدهای فلزات واسطه با گاف نواری پهن و غیر مستقیم محسوب می شود [۶،۵،۴،۳] پهنای نواری این ماده می تواند تحت شرایط مختلف رشد، در بازه ی ۲/۴ تا ۳/۶ (eV) تغییر کند [۷،۴]. بلور اکسید تنگستن (WO_3) آرایش اتمی مکعبی شبه پروسکیت^۵ (ABO_3) دارد، که بر اساس به اشتراک گذاشتن گوشه هشت وجهی های منظم (WO_6) با

¹ Tungsten blue

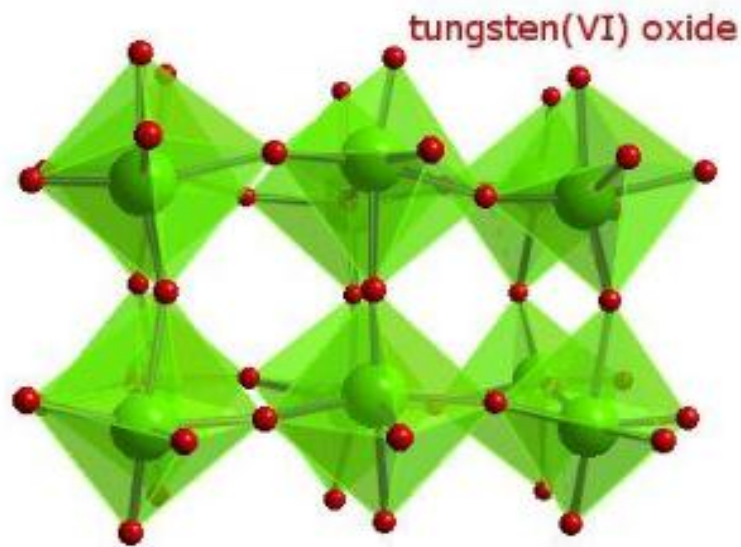
² Tungsten oxide

³ Wolframtioxid

⁴ Tungstan oxide

⁵ Perovskite

اتم های اکسیژن در گوشه ها و اتم های تنگستن در مرکز هشت وجهی شکل می گیرد. این حالت در شکل ۱-۱ دیده می شود. دایره های کوچک اتم تنگستن و دایره های بزرگ اکسیژن می باشند.



شکل ۱-۱ : به اشتراک گذاشتن گوشه های هشت وجهی در بلور اکسید تنگستن [۸].

جدول ۱-۱ : خواص تری اکسید تنگستن

مرجع	ساختر شیمیایی
[۹]	فرمول شیمیایی WO_3
[۴]	گاف نواری (eV) ۲/۴-۳/۶ غیر مستقیم
[۹]	جرم مولکولی ۸۴/۲۳۱
[۹]	چگالی (g/cm^3) ۷/۱۶
[۹]	دمای ذوب ($^{\circ}\text{C}$) ۱۴۷۵-۱۴۷۰
[۹]	دمای جوش ($^{\circ}\text{C}$) ۱۷۰۰
[۹]	دمای تصعید ($^{\circ}\text{C}$) ۱۱۰۰

میزان انحراف از ساختار مکعبی ایده آل شبه پرواکسایت به دما وابسته است. انواع مختلف ساختارهای شکل یافته با کاهش دما از نقطه ی ذوب به ترتیب عبارتند از: چهار گوش (تتراگونال)^۱، راست گوش (اورترومبیک)^۲، تک میلی (مونوکلینیک)^۳، سه میلی (تریکلینیک)^۴. عملاً در نمونه های تری اکسید تنگستن ذاتا کمبود اتم های اکسیژن وجود داشته و در نتیجه شرایط عدم تناسب عنصری وجود دارد به همین دلیل مناسب است که با فرمول WO_{3-x} ($x>0$) نشان داده شود [۷].

با کاهش نسبت اکسیژن به تنگستن، ترکیبات اکسید تنگستن تبدیل به اکسیدهای پایین تر شده و هشت وجهی بسیار پیچیده می شود و ترکیبی از گوشه ، لبه و وجوه را به اشتراک می گذارد. با از دست دادن هر اتم اکسیژن از شبکه اکسید دو الکترون به نوار رسانش اضافه شده که در نتیجه ترکیبات حاصل از احیا ، نیمرسانا یا رسانا می شوند. در کنار هشت وجهی تنگستن – اکسید چهار وجهی WO_4 نیز می تواند در ترکیبات کاملاً اکسید شده تشکیل شود. امروزه انواع اکسید سه تایی و چهار تایی شناخته شده که در این بخش به تعدادی از آنها اشاره گردیده است.

اکسیدهای تنگستن به دو دسته اصلی تقسیم می شوند: (الف) تری اکسید تنگستن (ب) دی اکسید تنگستن.

۱-۲-۲) تری اکسید تنگستن (WO_3)

اکسید تنگستن (WO_3) از جمله اکسیدهای فلزات واسطه است و در مجموعه نیمرساناهای با گاف نواری پهن و غیر مستقیم قرار دارد [۶].

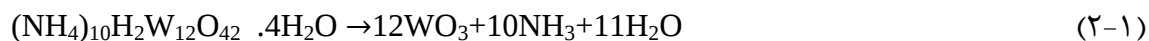
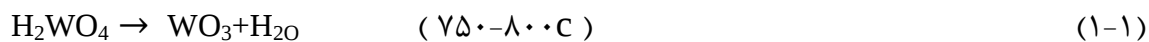
¹Tetragonal

² Orthorhombic

³ Monoclinic

⁴ Triclinic

این اکسید از کلسینه شدن اسید تنگستیک در حضور هوا با اکسیژن به دست می آید:



در اکسیداسیون پودر تنگستن ، فشار جزیی اکسیژن می بایست بالاتر از فشار هوا باشد. نقطه ی ذوب 1427°C ، شروع تصعید آن در دمای بسیار پایینتر از نقطه ی ذوب و بالاتر از 750°C بوده و نقطه ی جوش آن 1837°C می باشد. بخش های فرار آن تنها ملکول های پلیمریک می باشد. WO_3 در اسیدها به جز HF غیر قابل حل بوده اما به راحتی در محلول های قلیایی آبی یا مذاب، هیدروکسیدهای قلیایی یا کربنات ها حل می شود. WO_3 یکی از مهمترین و خالص ترین ترکیبات بین فلزی ها در تولید سایر ترکیبات تنگستنی یا پودر تنگستن می باشد. هم چنین حجم زیادی از این اکسید در طی فرایندی به اکسید آبی رنگ تنگستن تبدیل می شود. WO_3 به علت داشتن رنگ زرد کم رنگ، به عنوان رنگ دانه در رنگ های آبی با روغنی به کار برده می شود. اخیرا از آن در کاتالیست های مختلف به ویژه در کنترل آلودگی هوا و صنایع بهداشتی نیز استفاده می شود.

۱-۲-۳) دی اکسید تنگستن (WO_2)

این اکسید محصول میانی احیا هیدروژنی اکسیدهای بالاتر تنگستن بوده که در دمای 900°C تحت اتمسفر هیدروژن و فشار جزیی بخار آب 0.5 bar به دست می آید . این ترکیب دارای جرم مولی $215/84 \text{ gr/mol}$ ، نقطه ی ذوب 1530°C و رنگ قهوه ای تا بنفش قهوه ای داشته و تک بلورهای آن به رنگ برنزی می باشند و به همین علت درخشندگی و جلای فلزی دارند. این اکسید در اسیدهای معدنی غلیظ و گرم و محلول های قلیایی غلیظ و در حال جوش حل می شود. هم چنین در محلول آب اکسیژنه رقیق و غلیظ به سرعت حل شده و اسید نیتریک نیز منجر به اکسید شدن WO_2 به WO_3 می شود.

۱-۲-۴) لایه های نازک اکسید تنگستن

مکانیسم تشکیل ساختارهای بلوری مختلف در لایه های نازک اکسید تنگستن بسیار پیچیده است و کاملاً به جزئیات روش لایه نشانی، جنس زیر لایه، چگونگی عملیات گرمایی و سایر پارامترهای رشد وابسته می باشد [۱۲، ۱۱]. لایه های نازک این ماده پس از رشد دارای رسانندگی نوع n بوده و این امر مانند سایر نیمرساناهای اکسید فلزی ناشی از عدم تناسب عنصری در ماده بر اثر تهیج‌های اکسیژن به عنوان مراکز شبه بخشنده می باشد [۱۴، ۱۳، ۳].

برای تهیه این لایه ها از روش های مختلف رشد شیمیایی و فیزیکی نظیر اسپری پیرولیز، سل-ژل، کندوپاش و تبخیر استفاده می شود [۱۶، ۱۵، ۱۲]. با استفاده از روش های گوناگون رشد و شرایط مختلف لایه نشانی می توان به ساختارهای متفاوتی از اکسید تنگستن دست یافت.

۱-۲-۵) خواص الکتریکی لایه های نازک اکسید تنگستن

در بررسی خواص لایه های نازک مشخص شده است که خواص ماده در آن شرایط نسبت به حالت کپه ای ماده رفتار متفاوتی از خود نشان می دهد. در بحث خواص الکتریکی لایه های نازک همان طور که می دانیم مقاومت الکتریکی در لایه های نازکتر، مقادیر بزرگتری خواهد داشت. با کاهش ضخامت لایه های نازک، میزان مغناطش آنها نیز کم می شود و در مورد خواص نوری، با کاهش ضخامت لایه، عبور نور در آن افزایش خواهد داشت. همچنین به علت افزایش میزان سطح به حجم در لایه های نازک، تغییر دما و واکنش شیمیایی نسبت به توده ماده با سرعت بیشتری انجام خواهد گرفت. اکسید تنگستن جزء اکسیدهای فلزات واسطه است که در سال های گذشته تحقیقات گسترده ای در مورد خواص فیزیکی آن صورت گرفته است [۹]. در یک تصویر یونی محض، اتم های تنگستن دارای آرایش الکترونی d^6 با توانایی پذیرش ۲ الکترون می باشد بنابراین اکسید تنگستن با

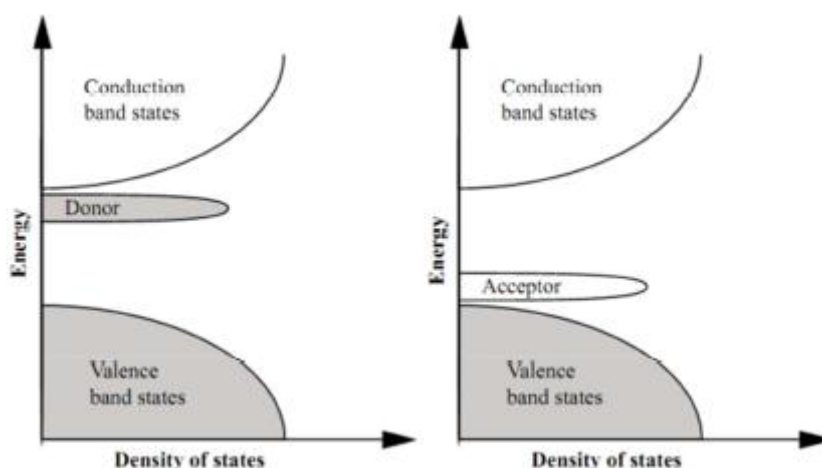
فرمول WO_3 دارای یک یون تنگستن با بار $+6$ و سه یون اکسیژن با مجموع بار -6 می باشد . از آنجایی که نوار d تنگستن کاملاً پر نیست، اکسید تنگستن باید یک رسانا باشد ، این در حالی است که نمونه ی حجمی اکسید تنگستن (WO_3) دارای مقاومت الکتریکی بسیار بالایی بوده و مانند یک عایق رفتار می کند. دو عامل بسیار مهم در تهیه لایه های نیمرسانای شفاف نوع n عبارتند از: عدم تناسب عنصری و اثر ناخالصی.

الف) نقایص شیمیایی و عدم تناسب عنصری

نقایص شیمیایی معمولاً هم شامل تهی جاها و هم شامل عناصر خارجی است. در اکسید تنگستن با تناسب عنصری کامل، تهی جاهای اکسیژن وجود نداشته و از لحاظ الکتریکی عایق است. اما در لایه های نازک اکسید تنگستن فاقد تناسب عنصری ، رسانندگی به دلیل الکترون های ایجاد شده از طریق تهی جاهای اکسیژن یا وجود تنگستن درون شبکه ای در ساختار اکسید تنگستن می تواند به طور قابل توجهی افزایش یابد [۷]، به طوری که مقاومت ویژه این لایه ها به میزان تراکم تهی جاهای آنیون (O) بستگی دارد. مقاومت لایه های اکسید تنگستن با کاهش یون های اکسیژن کاهش می یابد [۹].

ب) اثر آلایش

نیمرسانای فاقد تناسب عنصری به دلیل تراکم حامل کم در صنعت کاربرد محدودی دارد. آلایش یعنی مقداری از اتم های شبکه با اتم های خارجی جایگزین شده، که نتیجه آن تغییر در ساختار نواری ماده است. شکل ۱-۲ نشان می دهد که آلایش می تواند حالت های انرژی جایگزیده ی جدیدی را بین گاف نواری به وجود آورد. اتم های آلایشی به دو دسته ی پذیرنده و دهنده تقسیم می شوند.



شکل ۱-۲: چگالی حالت های الکترونی بر حسب انرژی در یک نیمرسانا نوع P (راست)، نیمرسانای نوع n (چپ) [۳۰].

برای افزایش رسانش نوع n باید عمل جانشینی اتم های دهنده در شبکه نیمرسانای میزبان به خوبی انجام شود. بنابراین دقت در انتخاب نوع ناخالصی دهنده ضروری است. اگر اندازه اتمی ناخالصی دهنده کمتر از اندازه اتمی شبکه میزبان (پایه) باشد، انتظار می رود در شرایط مناسب لایه نشانی، تعداد قابل ملاحظه ای از اتم های دهنده جایگزین اتم های شبکه میزبان شوند و عمل جانشینی به طور کامل انجام شود. در این شرایط با توجه به اختلاف ظرفیت بین اتم های ناخالصی دهنده و اتم های شبکه نیمرسانای پایه ، یک یا چند الکترون به شبکه افزوده می شود. برعکس اگر اندازه اتم های ناخالصی دهنده بزرگتر از اندازه اتمی شبکه میزبان باشد، جانشینی اتم ها با احتمال کمتری رخ داده و بیشتر باعث به هم ریختگی اتم ها و افزایش بی نظمی در شبکه نیمرسانا می شود. سطح تزریق ناخالصی مسئله مهم دیگری است که در این خصوص اهمیت فوق العاده دارد. افزایش بیش از حد ناخالصی می تواند باعث کاهش رسانندگی لایه ها شود. اندازه گیری های رسانندگی الکتریکی و ترموالکتریک نشان می دهد که اکسید تنگستن با تنگستن اضافی که منجر به کمبود فراوانی اتم های اکسیژن در شبکه می گردد و یا تهی جاهای اکسیژن [۲۹،۹] سبب رسانندگی حامل الکترون (در نیمرسانای نوع n) می شود.

۱-۲-۶) کاربردهای لایه های نازک اکسید تنگستن

از جمله کاربردهای اکسید تنگستن می توان به ساخت الکترودهای الکتروفعال^۱ برای ذخیره انرژی و سلول های خورشیدی ، حافظه نوری و قطعات قابل نوشتن، خواندن، پاک کردن و نمایشگرها اشاره کرد [۱۸، ۱۷، ۱۶، ۱۵، ۱۳]. همچنین WO_3 به عنوان ماده کرومیک^۲ شناخته شده است که قابلیت تغییر رنگ را به صورت الکترو، فوتو و ترموکرومیک دارد. از این خاصیت می توان برای تولید سیستم محافظ نور خورشید (که معمولا با نام پنجره های هوشمند شناخته می شود که قابلیت تنظیم تیره و روشن شدن را با اعمال ولتاژ دارد) استفاده کرد [۲۱، ۲۰، ۱۹].

لایه های نازک بلوری این ماده انتخاب مناسبی برای کاربرد در حسگرهای گازی نیز هستند. WO_3 اولین حسگر گازی برای ردیابی H_2 می باشد که توسط شاور کشف شد [۲۲]. وی نشان داد اگر لایه نازک WO_3 در معرض H_2 قرار گیرد تغییر زیادی در رسانندگی لایه نازک ایجاد می کند. ثابت شده است که این نوع لایه ها حتی برای غلظت کم گازهایی از قبیل O_2 ، H_2 ، NH_3 ، H_2S ، NO_x ، CO و O_3 نیز حساسیت بالایی دارند. حسگر گازی تهیه شده از اکسید تنگستن دارای کاربردهای متنوعی می باشد، از قبیل: کنترل گازهای محیط^۳، کنترل کننده آگروز اتومبیل، و اخیرا در عیوب شناسی پزشکی^۴ و ردیابی گازهای سمی برای بیمارانی که از ناراحتی قلبی و ریوی رنج می برند [۲۰، ۱۵]. از خصوصیات این حسگرهای گازی می توان به وزن کم، مستحکم بودن، داشتن طول عمر طولانی، حساسیت بالا و پاسخگویی سریع و همچنین ارزان تر بودن در مقایسه با دیگر قطعات، اشاره کرد [۲۴، ۲۳، ۲۲].

¹ Electroactive

² Chromic material

³ Environmental monitoring

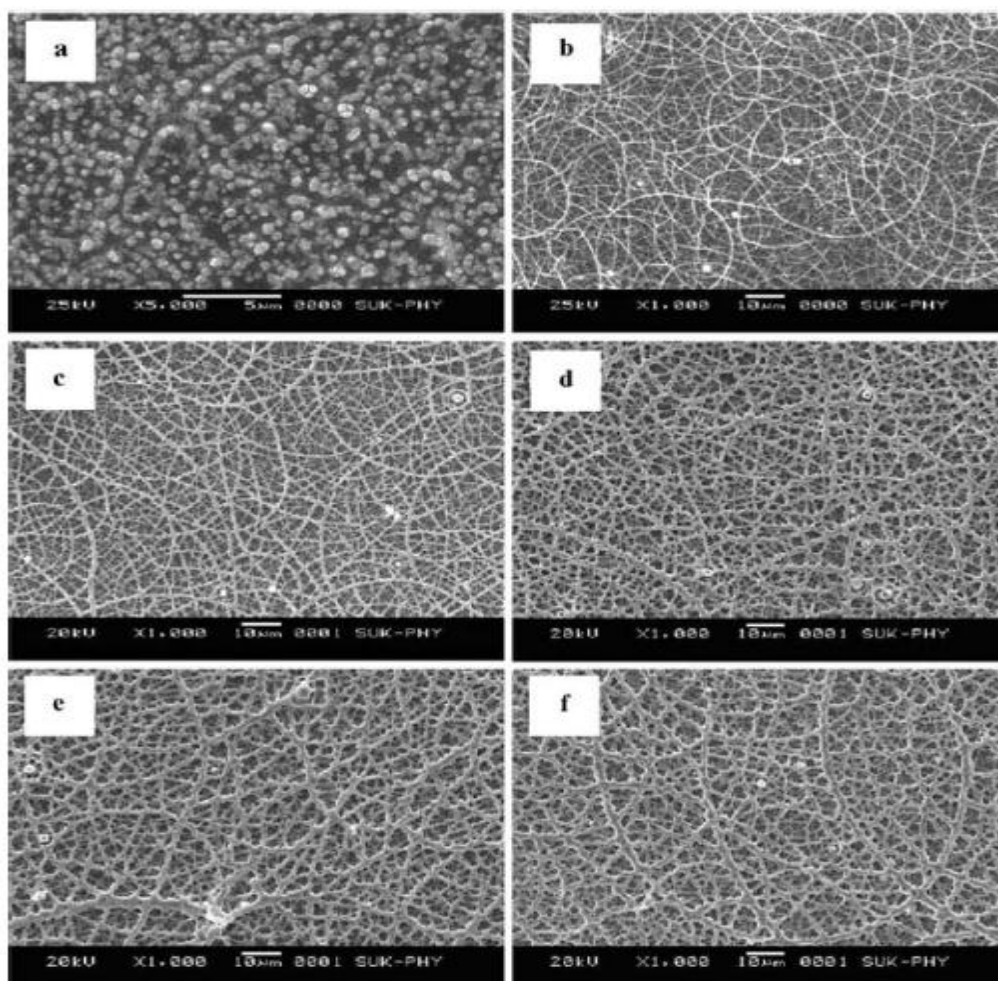
⁴ Medical Diagnostics

۳-۱) مروری بر مقالات در زمینه خصوصیات فیزیکی لایه نازک WO_3 تهیه شده به روش

اسپری پیرولیز

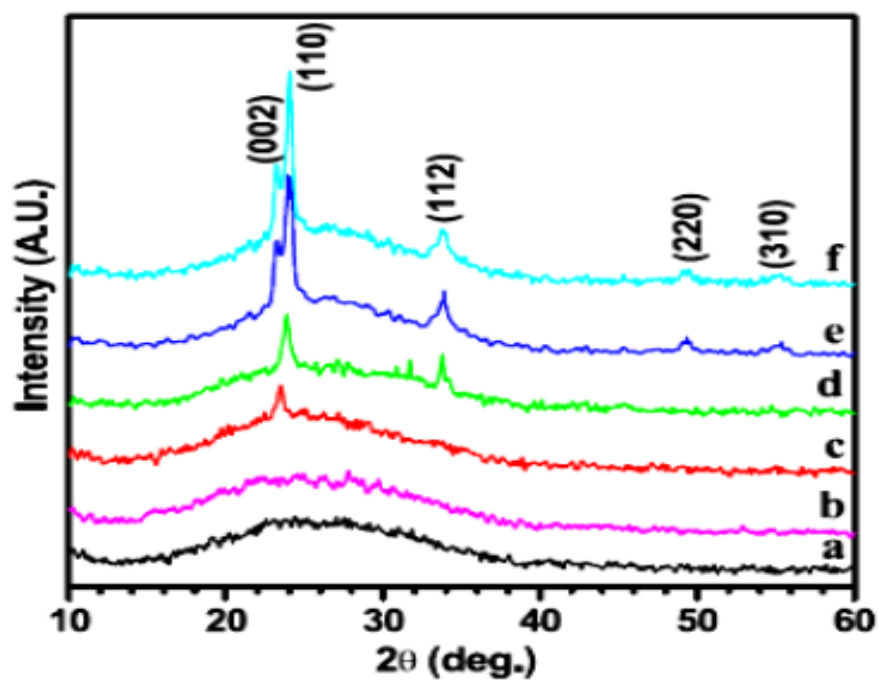
۱-۳-۱) بررسی اثر حجم محلول

کادام و همکاران [۳۲]، تاثیر حجم محلول را بر مورفولوژی سطح و خواص ساختاری لایه های نازک اکسید تنگستن مورد بررسی قرار داده اند. لایه ها از محلول تنگستات آمونیم در دمای $450^{\circ}C$ تهیه شدند. شکل ۳-۱ تصاویر SEM مربوط به این نمونه ها را که بر روی زیرلایه شیشه پوشیده از اکسید ایندیوم آلائیده با قلع (ITO) در حجم ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰ میلی لیتر تهیه شدند و به ترتیب با نماد W60-W10 مشخص گردید، نشان می دهد. با توجه به تصویر (a) برای نمونه W10 لایه متشکل از دانه هایی به ابعاد ۰/۱ تا ۰/۳ μm در سطح می باشد. در نمونه W20 (تصویر b) دانه ها به میکروسیم با ضخامت ۰/۲۵ μm تبدیل شده اند. با افزایش حجم محلول از ۳۰-۶۰ میلی لیتر (تصویرهای c، d، e، f) رشته های مشبک شکل گرفته اند. نتایج بیانگر آن است که افزایش حجم محلول موجب: (۱) افزایش در عرض رشته ها از ۰/۵ تا ۳ μm (۲) تشکیل شاخه های مشبک و (۳) رشته های منظم طویل شده است. طبق گزارش این محققین نمونه های W10 و W20 آمورف بوده و نمونه های W60-W30 ساختاری بسپلوری با فاز تک میلی در راستای ترجیحی (۱۱۰) از خود نشان می دهند. طیف XRD نمونه ها در شکل ۴-۱ نشان داده شده است.

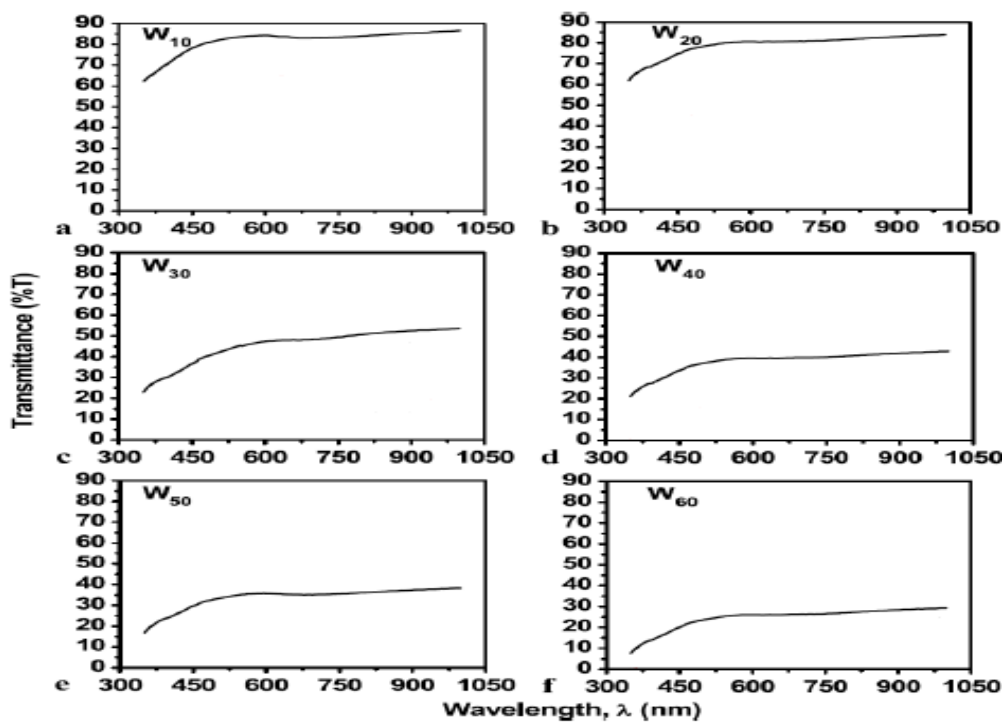


شکل ۱-۳: مورفولوژی سطح لایه نازک WO_3 برای نمونه های (a) W10، (b) W20، (c) W30، (d) W40، (e) W50، (f) W60 [۳۲].

همانطور که در شکل ۱-۵ مشاهده می شود طیف عبور اپتیکی نیز با افزایش حجم کاهش یافته است.



شکل ۴-۱: طیف XRD نمونه های W10-W60 در دمای ۴۵۰ °C [۳۲]

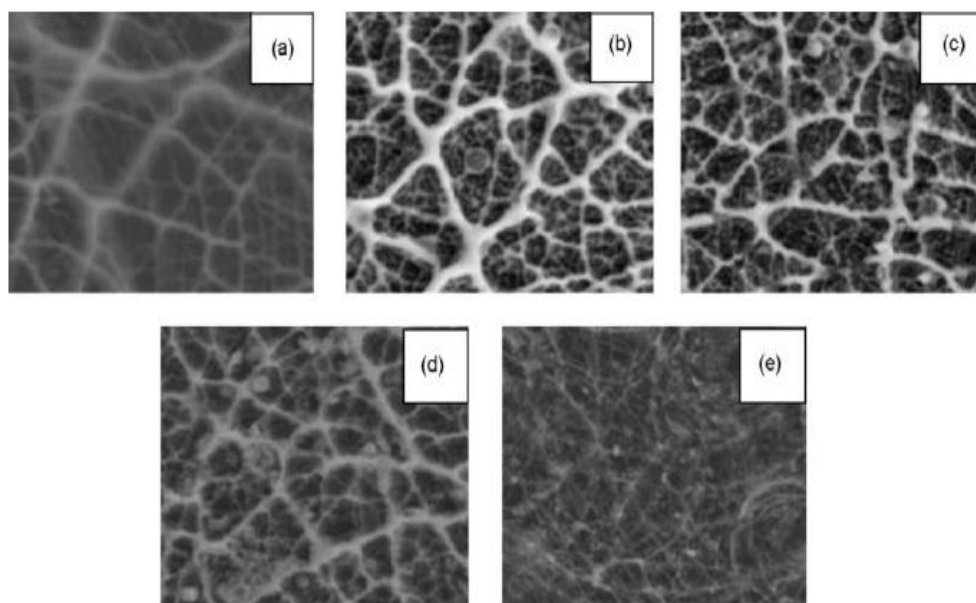


شکل ۵-۱: طیف عبوری برای نمونه های با حجم های متفاوت [۳۲]

۱-۳-۲) بررسی اثر دمای زیرلایه

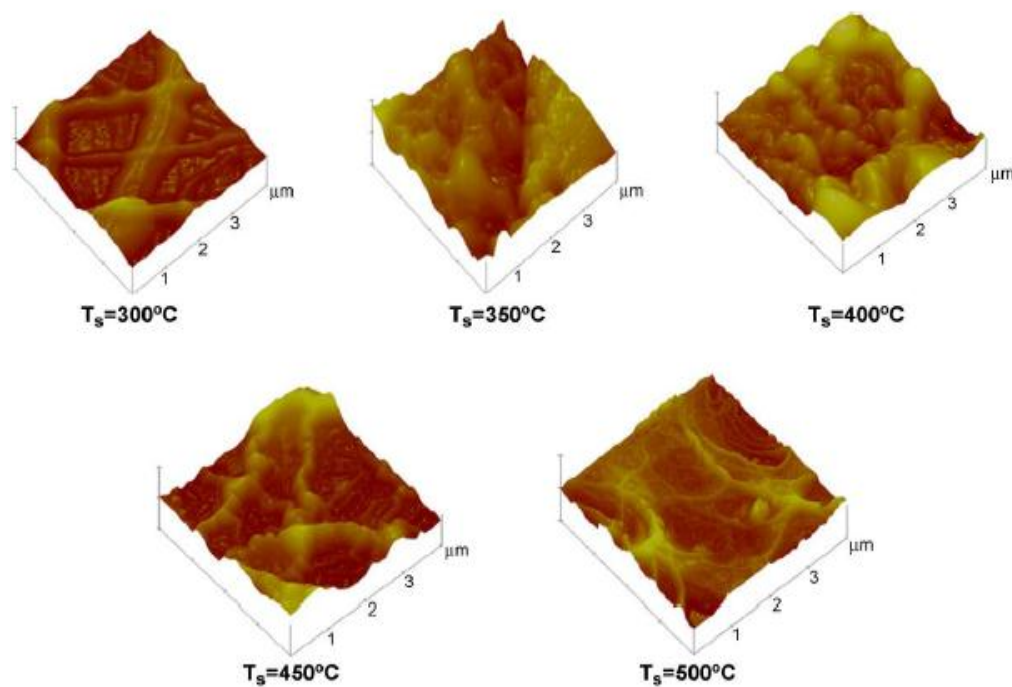
لایه های نازک اکسید تنگستن به روش اسپری پایرولیز توسط گروههای مختلف و با پارامترهای متفاوت مورد ساخت و بررسی قرار گرفته است. تصاویر SEM (شکل ۱-۶) مربوط به لایه های نازک اکسید تنگستن که توسط داباس و همکاران [۱۱] از محلول آبی تنگستات آمونیم با غلظت 0.01 M و حجم 50 ml ، آهنگ اسپری 4 ml/min و به ازای دمای زیرلایه های 300°C - 500°C بر روی زیر لایه شیشه لایه نشانی شده است، بیانگر حساسیت زیاد مورفولوژی و ابعاد ساختارهای تشکیل شده به دمای زیر لایه است. این تصاویر حاکی از حضور رشته های مشبک تنگستن با خوشه های دوار می باشند.

تصاویر AFM سه بعدی از لایه های نازک اکسید تنگستن در شکل ۱-۷ نشانگر رشته های شبکه ماندنی است که از مشخصه های اکسید فلزی به روش اسپری پایرولیز می باشند. با توجه به این تصاویر چگالی این رشته ها با افزایش دمای زیر لایه افزایش یافته و از زبری سطح کاسته شده است.



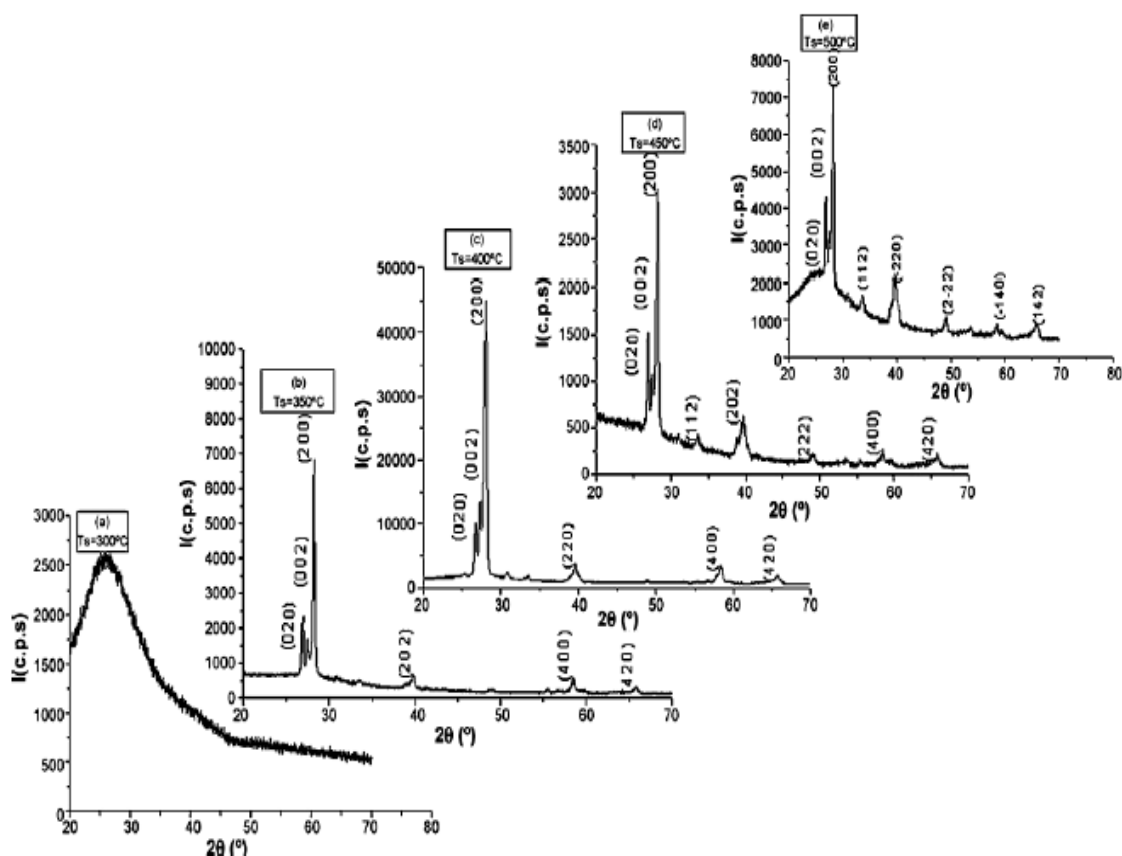
شکل ۱-۶: (a) تصاویر SEM لایه نازک اکسید تنگستن در مقیاس $6\text{ }\mu\text{m}$: $T_S-300^\circ\text{C}$ (b)، $T_S-350^\circ\text{C}$ ،

(c)، $T_S-400^\circ\text{C}$ (d)، $T_S-450^\circ\text{C}$ (e) ، $T_S-500^\circ\text{C}$ [۱۱].



شکل ۷-۱: توپو گرافی سه بعدی سطح نمونه ها با استفاده از تصاویر AFM [۱۱].

شکل ۸-۱ مربوط به طیف XRD این لایه ها را نشان می دهد. تصاویر حاکی از آن است که ساختارهای متفاوت لایه ها به دمای زیر لایه بستگی دارد. تغییرات تدریجی مشاهده شده عبارت است از: در دمای پایین تر از 300°C ساختار آمورف، در 350°C ساختار تک میلی، در 400°C ساختار راست گوش، در 450°C ساختار سه میلی و در 500°C سه میلی. این تصاویر همچنین گویای بسطوری بودن لایه ها با جهت ترجیحی (200) می باشد. در جدول ۱-۲ اندازه بلورک های محاسبه شده توسط فرمول شرر (۱-۲) آورده شده است.



شکل ۸-۱: طیف XRD لایه های رشد داده شده در دماهای مختلف زیر لایه [۱۱].

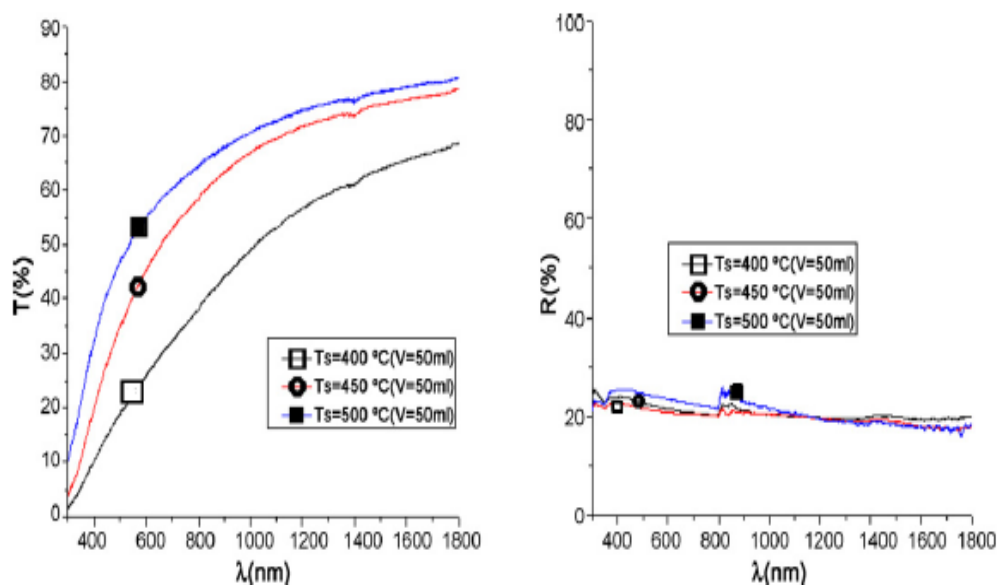
جدول ۲-۱: میانگین قطر بلورک ها بر حسب دمای زیر لایه [۱۱].

$T_s (^{\circ}\text{C})$	350	400	450	500
$D(\text{nm})$	46.66	42.50	55.26	50.24

همچنین مطالعات تناسب عنصری مربوط به لایه های رشد داده شده نشان می دهند در دمای

زیر لایه 350°C و 400°C از بالاترین حالت تناسب عنصری ($3 : 1$) $([\text{W}]:[\text{O}])$ برخوردار می باشند.

طیف عبور و بازتاب مربوط به این لایه ها در شکل ۹-۱ نشان داده شده اند. اگر چه طیف بازتاب نمونه ها مشابه یکدیگر و در تمامی ناحیه طول موجی در حدود ۲۵٪ است لکن میزان طیف عبوری لایه ها با افزایش دما افزایش یافته است. نمونه لایه نشانی شده در 500°C هم در ناحیه مرئی (۶۵٪) و هم در ناحیه فروسرخ (۸۰٪) شفاف می باشند. برای نمونه $T_s=400^{\circ}\text{C}$ عبور ضعیفی (۲۵٪) در طول موج 600 nm می رسد. این نتایج تأکیدی بر شفاف بودن لایه های اکسید تنگستن بوده و می تواند برای قطعات اپتوالکتریکی مناسب باشد.



شکل ۹-۱: طیف عبور و بازتاب نمونه های تهیه شده به روش اسپری پیرولیز در دماهای زیر لایه ای متفاوت. [۱۱].

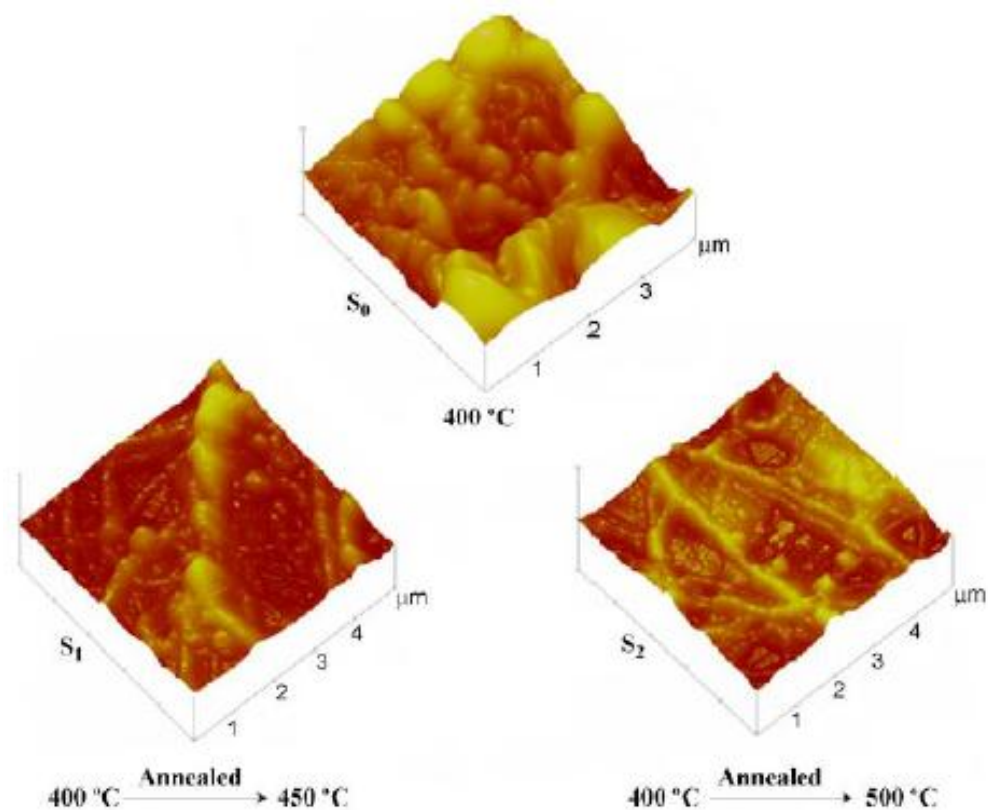
مقادیر ضریب جذب برای نمونه های با دمای زیر لایه متفاوت در طول موج $\lambda=1/790.3\text{ }\mu\text{m}$ در جدول ۳-۱ آورده شده است.

جدول ۳-۱: مقادیر ضریب جذب نمونه های با دمای زیر لایه متفاوت [۱۱].

$T_s (^{\circ}\text{C})$	300	350	400
$\hat{\alpha} (\text{m}^{-1})$	4.51×10^6	3.98×10^6	3.54×10^6

۳-۳-۱) بررسی اثر دما و مدت زمان باز پخت بر ترکیبات WO_3

بنا بر گزارش داباس و همکاران [۱۱] لایه نازک اکسید تنگستن لایه نشانی شده به روش اسپری پایرولیز با استفاده از محلول تنگستات آمونیم با زیرلایه شیشه در دمای 400°C (نمونه S_0) تحت عملیات بازپخت در دماهای 450°C و 500°C به مدت ۲ ساعت قرار گرفت. نمونه ها به ترتیب S_1 و S_2 نامگذاری شدند. تصاویر AFM سه بعدی از لایه های نازک اکسید تنگستن در شکل ۱۰-۱ نشانگر رشته های شبکه ماندی بعد از بازپخت می باشد.



شکل ۱۰-۱ : توپو گرافی سه بعدی نمونه ها قبل از بازپخت شده در دمای 450°C (S_1) و 500°C (S_2) [۱۱].

همانطور که گفته شد این تصاویر نشانگر رشته های شبکه ماندی بعد از بازپخت می باشد و همچنین از زبری سطح کاسته شده و سطح نمونه پس از بازپخت یکنواخت تر شده است. زبری سطح

نمونه ها با استفاده از نرم افزار (PGI-IMIX PTS) محاسبه شده است. جدول ۴-۱ نتایج به دست آمده را نشان می دهد.

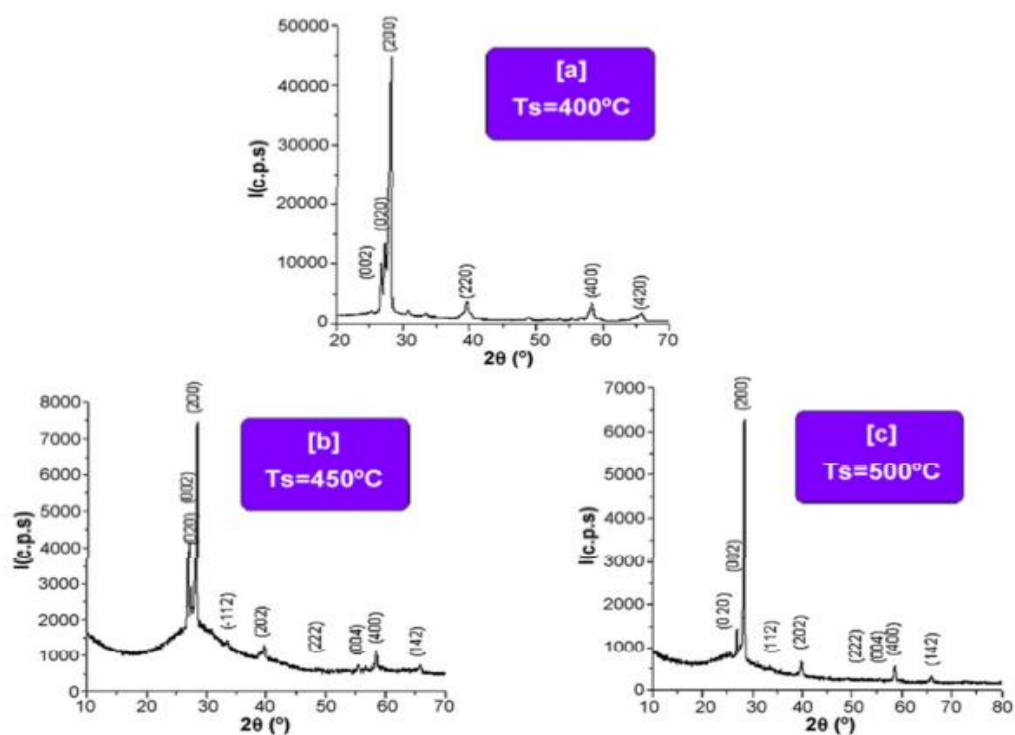
جدول ۴-۱ : زبری سطح نمونه ی WO_3 لایه نشانی شده در دمای $400^\circ C$ و باز پخت شده در دماهای $500^\circ C$ و $450^\circ C$ [۱۱].

$T_a (^\circ C)$	400	450	500
Roughness ($\approx nm$)	407	128.05	75.862

نتایج الگوهای پراش پرتو ایکس (شکل ۱-۱۲) در این نمونه ها نشانگر تغییر تدریجی ساختار لایه ها می باشد. به طوری که نمونه بدون بازپخت دارای ساختار راست گوش، نمونه بازپخت شده در دمای $450^\circ C$ و $500^\circ C$ به ترتیب دارای ساختار تک میلی و سه میلی می باشند.

اندازه گیری های اپتیکی این لایه ها بیانگر این است که طیف اپتیکی نمونه های S_0 ، S_1 و S_2 تقریباً روی هم قرار می گیرند به طوری که نمونه b کمی افزایش در ناحیه فروسرخ (0.71%) داشته است. طبق گزارش این محققین در ۲ ساعت بازپخت تغییر محسوسی در طیف عبور اپتیکی مشاهده نشده است. میزان طیف بازتاب در ناحیه مرئی و فروسرخ حدود (0.25%) می باشد، تحلیل داده ها در نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و برونمایی مقادیر بدست آمده در ناحیه انرژی بالا با محور افقی بزرگی گاف نواری مستقیم را تعیین می کند (شکل ۱-۱۲).

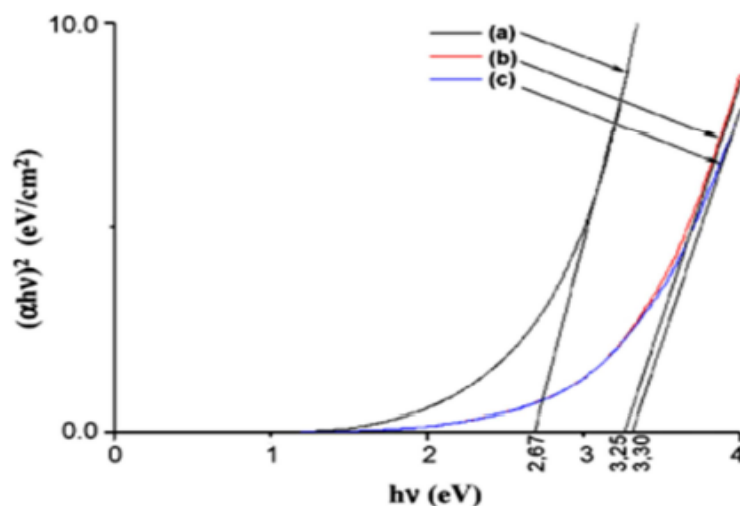
با توجه به اندازه گیری های بدست آمده گاف نواری با افزایش دمای بازپخت از $2/67\text{ eV}$ در شرایط قبل از بازپخت به $3/25\text{ eV}$ و $3/30\text{ eV}$ به ترتیب در نمونه های بازپخت شده افزایش یافته است (۴-۱). نتایج این محاسبات در شکل (۱-۱۲) قابل مشاهده است.



شکل ۱-۱۱ : طیف های XRD در لایه های نازک WO_3 در دمای زیر لایه 400°C (a) (بدون بازپخت)، باز پخت شده در 450°C (b) و 500°C (c) [۱۱].

جدول ۱-۵ : تاثیر بازپخت برگاف نواری نمونه های WO_3 [۱۱].

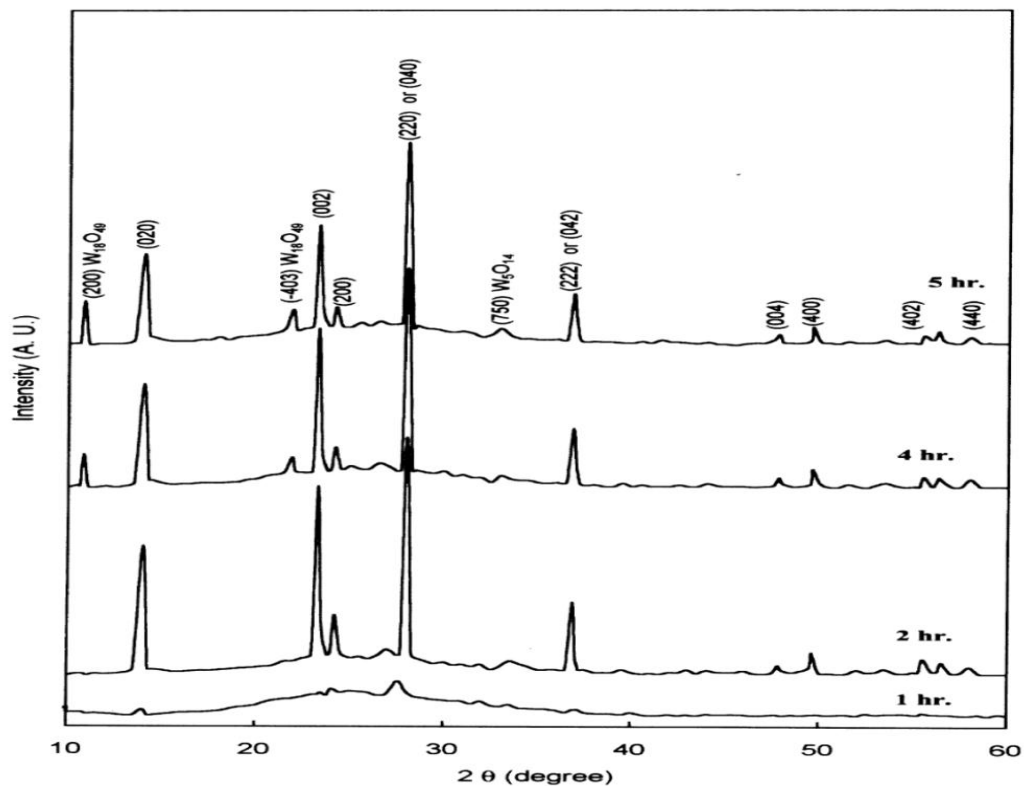
T_a ($^\circ\text{C}$)	400	450	500
E_g (eV)	2.67	3.25	3.30



شکل ۱-۱۲: تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ برحسب $h\nu$ قبل از بازپخت (a)، و بازپخت شده در دماهای ۴۵۰ (b) و ۵۰۰°C (c) [۱۱].

پاتیل و همکاران [۱۰] نیز اثر مدت زمان بازپخت را بر روی نمونه ها مورد بررسی قرار داده اند. آنها لایه های نازک اکسید تنگستن را با استفاده از محلول آبی تنگستات آمونیم با غلظت 0.02 M مولار و حجم 10 ml ، آهنگ اسپری 1 ml/min و به ازای دمای زیرلایه های 250°C بر روی زیر لایه شیشه، لایه نشانی کرده اند. بعد از لایه نشانی نمونه ها در دمای 400°C در هوا به مدت ۱، ۲، ۴، ۵ ساعت بازپخت شدند. شکل ۱-۱۳ تصاویر XRD نمونه ها را نشان می دهد. این نتایج حاکی از آن است که لایه ای که به مدت یک ساعت تحت عملیات بازپخت قرار گرفته، قله هایی وابسته به ساختار WO_3 وابسته به صفحات بلوری ضعیف (020)، (220) و (222) با ساختار راست گوش شکل گرفتند. با افزایش مدت زمان باز پخت قله ها شدت بیشتری پیدا کردند. در بازپخت به مدت زمان ۴ و ۵ ساعت قله های جدیدی ظاهر شده اند. طبق گزارش این محققین با افزایش مدت زمان عملیات بازپخت اکسیژن موجود در لایه نازک کاهش می یابد. انتقال ناچیز در موقعیت زاویه ای صفحه (020)

در زاویه حدود ۱۴ درجه می تواند به دلیل تنش گرمایی در لایه نازک باشد. در این تحقیق دانه ها در اندازه ۱۰ تا ۲۰ nm رشد پیدا کرده اند.

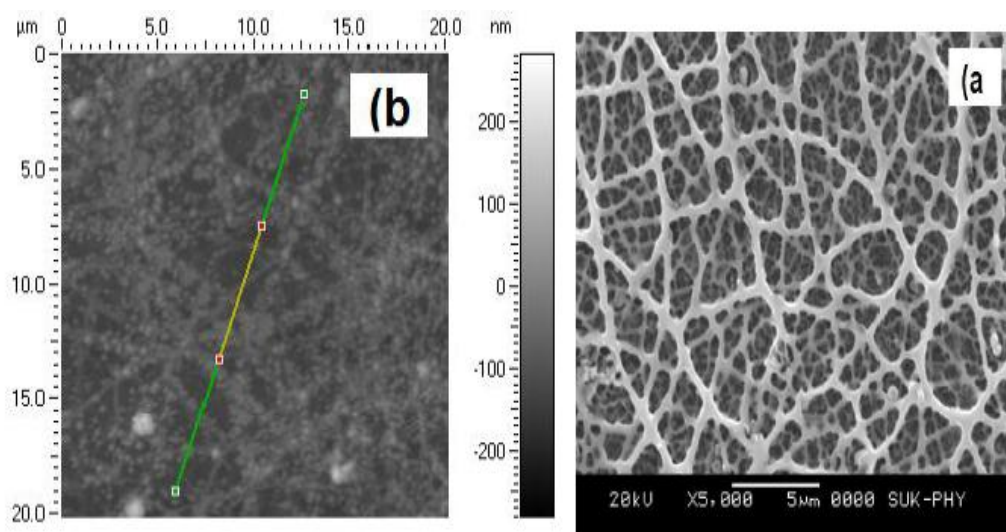


شکل ۱-۱۳: طیف XRD برای لایه نازک WO₃ بازپخت شده در دمای ۴۰۰°C در مدت زمان های متفاوت. [۱۰]

۱-۳-۴) لایه نشانی بر روی زیر لایه FTO

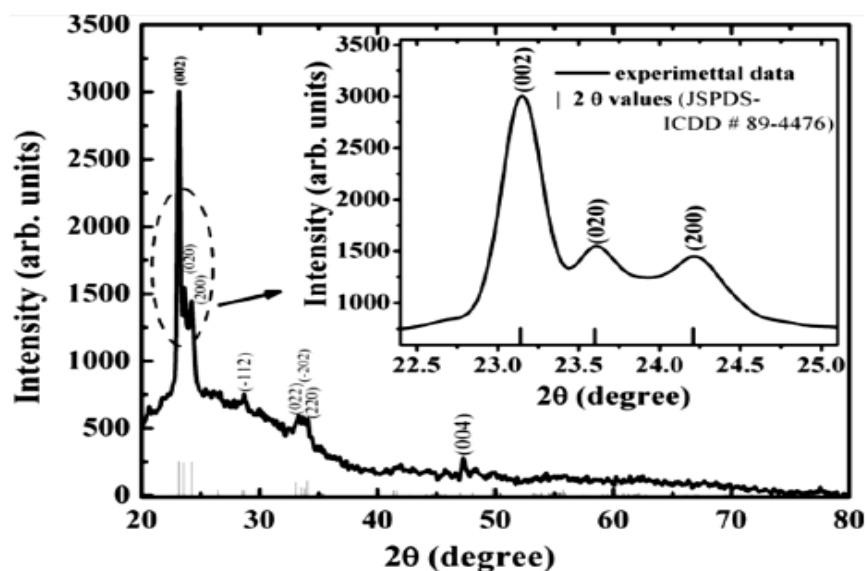
سوارنا و همکاران [۳۳] با استفاده از محلول اولیه تنگستات آمونیم با آهنگ اسپری ml/min ۱۵ بر روی زیر لایه FTO با دمای ۴۵۰°C لایه نازک اکسید تنگستن را تهیه کردند. این لایه شفاف با چسبندگی خوب و ضخامت ۲۰۰nm بوده است. تصویر SEM در ۱-۱۴ (a) بیانگر تشکیل میکرو رشته های مشبک می باشد و تصویر AFM در شکل ۱-۱۴ (b) تشکیل نانوساختارها را با نانوذرات در اندازه ۵۰ nm نشان می دهند.

¹ SnO₂:F



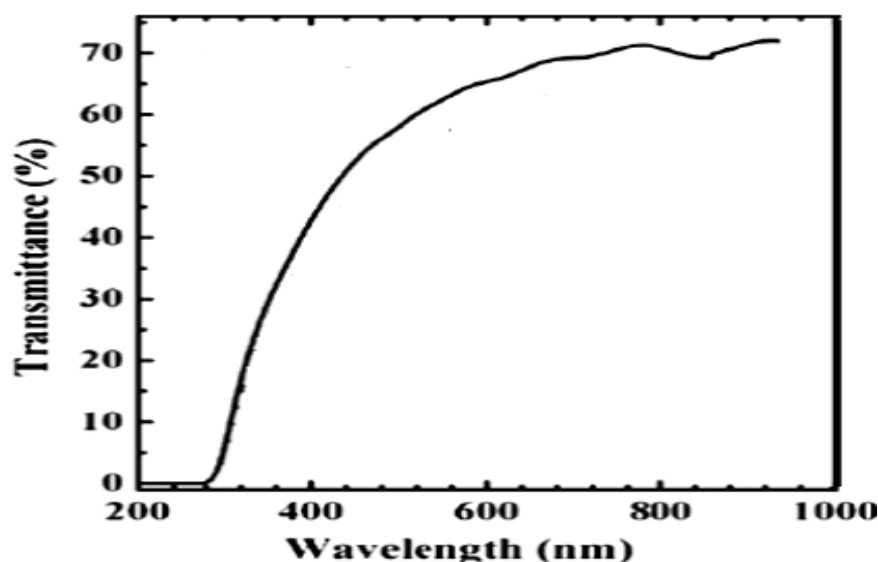
شکل ۱-۱۴: مورفولوژی سطح لایه نازک اکسید تنگستن (a) SEM و (b) AFM [۳۳].

شکل ۱-۱۵ طیف XRD مربوط به این لایه نازک را نشان می دهد. این تصویر گویای بسبب بودن نمونه با جهت گیری ترجیحی (۰۰۲) و ساختار تک میلی می باشد. اندازه دانه ها طبق فرمول شرر برابر ۴۰ تا ۶۰ nm تخمین زده شده است.



شکل ۱-۱۵: طیف XRD نمونه لایه نازک WO_3 بر روی زیر لایه FTO در دمای زیر لایه ای $450^\circ C$ و آهنگ اسپری ۱۵ ml/min [۳۳].

طیف عبور مربوط به این لایه در شکل ۱-۱۶ نشان داده شده است. بیشترین میزان عبور به مقدار ۷۰ در صد در طول موج ۹۳۰ nm می باشد.



شکل ۱-۱۶: طیف عبور نمونه های لایه نازک WO₃ تهیه شده بر روی دمای زیر لایه FTO [۳۳].

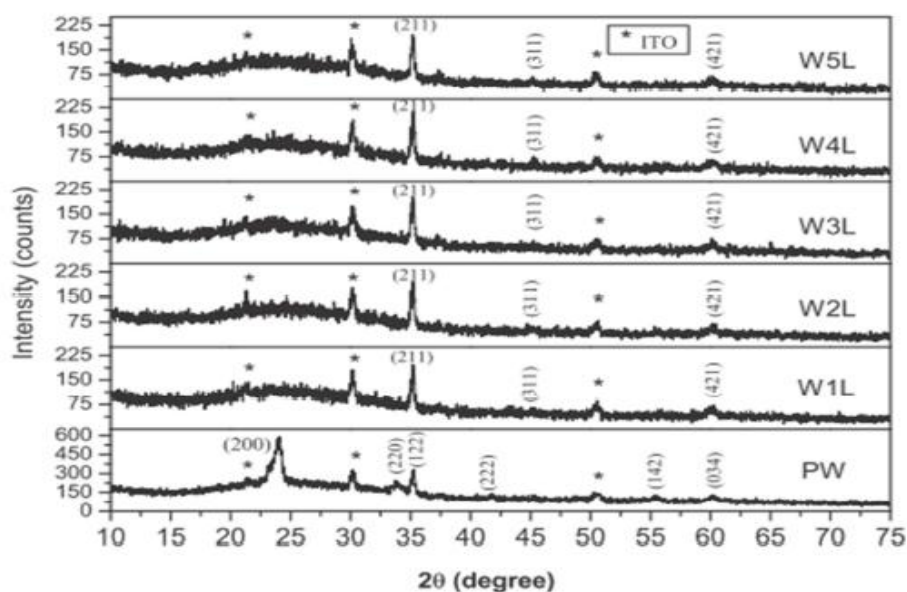
۱-۳-۵) بررسی اثر ناخالصی Li بر ترکیبات WO₃

کوندهان و همکاران [۲۶] لایه های نازک WO₃ خالص (PW)^۱ و آلایش یافته با لیتیم را بر روی زیر لایه ITO به روش پالس اسپری پیرولیز لایه نشانی کردند. آنها ویژگی های ساختاری و اپتیکی این ترکیبات آلایش یافته و تاثیر آلایش Li را با درصدهای وزنی (۵-۱ wt%) روی ویژگی های لایه های نازک WO₃ مورد بررسی قرار داده اند. این نمونه ها با استفاده از محلولی مرکب از پودر WCl₆ و LiCl (۵-۱%) که در مخلوطی از ۳۰۰ ml آب مقطر و ۱۰۰ ml محلول NH₃ و حدودا ۱۰ ml HCl تهیه شده است. دمای زیر لایه ۴۰۰ °C و افشانه به صورت ثابت و در فاصله ی ۳۵cm تا زیرلایه نگه داشته شده است.

¹ Pure-WO₃

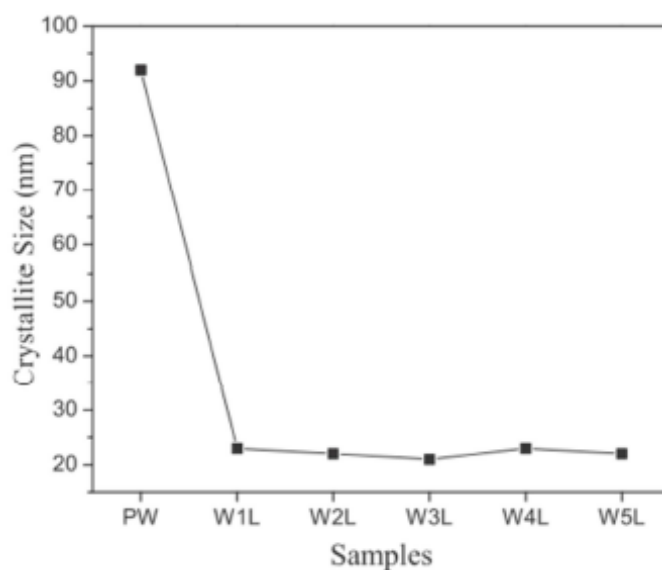
طیف های XRD لایه های WO_3 خالص و آلایش یافته با Li (۵-۱٪) در شکل ۱-۱۷ نشان داده شده است. نمونه ی خالص دارای فاز اورتورومبیک با جهتگیری ترجیحی (۲۰۰) و ثابت های شبکه ای $a = 7/41 \text{ \AA}$ ، $b = 7/57 \text{ \AA}$ و $c = 7/76 \text{ \AA}$ می باشد.

با توجه به نتایج طیف های XRD به وضوح مشاهده می شود که قله ی ترجیحی در راستای صفحه ی (۲۰۰) که در WO_3 خالص وجود دارد در نمونه های آلایش یافته با Li کاملاً ناپدید شده و دو قله ی دیگر در راستای صفحات (۳۱۱) و (۴۲۱) در زوایای $60/22^\circ$ ، $45/06^\circ$ ظاهر شده اند . قله ترجیحی برای نمونه های آلایش یافته در راستای صفحه ی براگ (۲۱۱) مشاهده شده است.



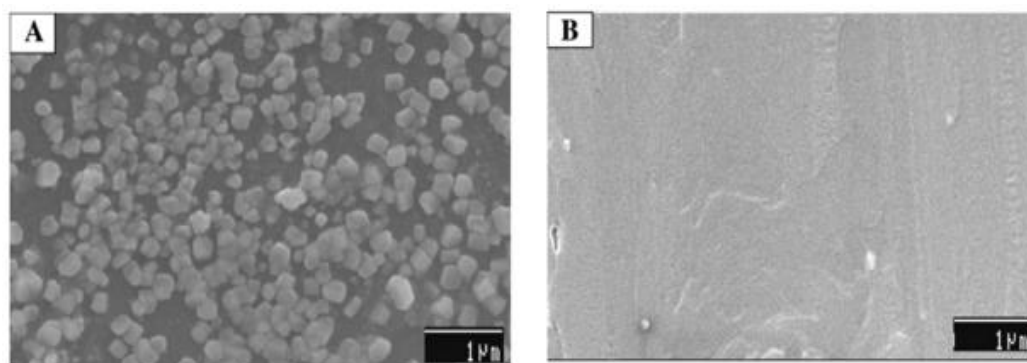
شکل ۱-۱۷ : طیف های XRD لایه های WO_3 خالص و آلایش یافته با Li (۵wt. %) [۲۶].

شکل ۱-۱۸ تغییرات برزگی اندازه بلورک ها برای نمونه های خالص و آلایش یافته را که از فرمول شرر محاسبه شده نسبت به قله ترجیحی (۲۱۱) نشان می دهد. اندازه ی بلورک ها برای نمونه ی حدود ۹۲ nm است و با افزایش تراکم آلایش ، کوچکتر شده و برای نمونه های آلایش یافته در حدود ۲۱ تا ۲۳nm متغیر است [۲۶].



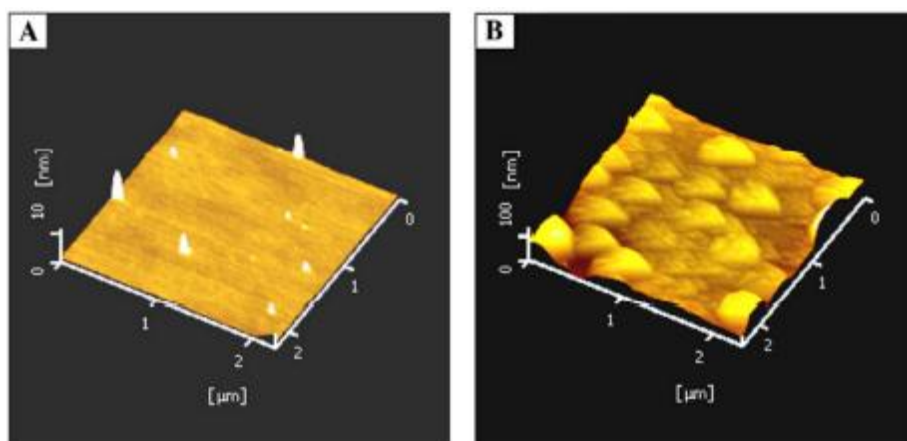
شکل ۱-۱۸ : اندازه بلورک های لایه های WO_3 خالص و آلائش یافته با Li (۵wt %)-[۲۶].

شکل ۱-۱۹ تصاویر SEM نمونه های WO_3 خالص و آلائش یافته با Li را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود سطح نمونه خالص WO_3 شامل ذرات مکعبی شکل در سطح لایه است که با تصاویر قبلی که بر روی زیرلایه شیشه رشد یافته و به صورت رشته های شبکه ای و خوشه های دوار گزارش شده اند متفاوت است [۱۹، ۲۶، ۳۶]. تصویر نمونه ی آلائش یافته با Li به وضوح نشان دهنده ی آن است که سطح کاملاً یکنواخت، هموار و عاری از خلل و فرج است.



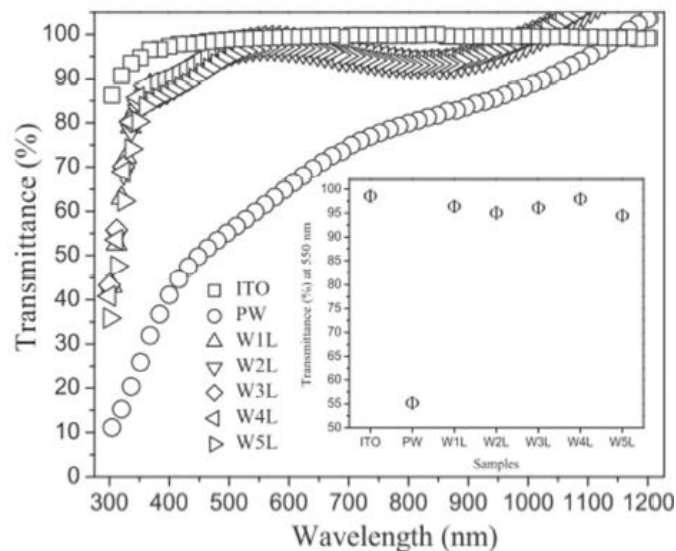
شکل ۱-۱۹ : تصاویر SEM فیلم های WO_3 خالص (الف) و آلائش یافته با Li (۵wt %)- (ب) [۲۶]

شکل ۱-۲۰ نشان دهنده ی تصاویر سه بعدی AFM از نمونه های WO_3 خالص (A) و آرایش یافته با Li (۱ wt %) (B) است. این تصاویر به خوبی پستی و بلندی های کوچکی را در ناحیه ی مورد مطالعه نشان می دهد.



شکل ۱-۲۰: تصاویر سه بعدی AFM فیلم های WO_3 خالص (الف) و آرایش یافته با Li (۱ wt %) (ب) [۲۶]

طیف عبور فیلم های نازک WO_3 خالص و آرایش یافته با Li در شکل ۱-۲۱ نشان داده شده است [۲۶]. مشاهده می شود که طیف عبور فیلم WO_3 خالص ۴۰٪ تا ۷۰٪ در ناحیه ی مرئی و ۸۰٪ در ناحیه ی فرو سرخ متغیر است. ضریب عبور پایین در این نمونه به پراکندگی نور در بین سطح ذرات و حضور ذرات مکعبی شکل نسبت داده شده است. شکل ضمیمه نشان دهنده ی تغییرات میزان عبور لایه ها در شرایط بدون آرایش و پس از آرایش را در طول موج ۵۵۰ nm است. نتایج بدست آمده بیانگر آن است که با اضافه شدن آرایش به ماده شفافیت لایه ها به مقدار قابل توجهی افزایش می یابد. این افزایش تا حدی زیادی مستقل از میزان آرایش بوده و همگی با قدری افت و خیز در حدود ۹۵٪ می باشد. این یافته ها با نتایج دیگر محققین [۳۷، ۳۹] در توافق می باشد. افزایش عبور اپتیکی با وارد کردن آرایش ناشی از کاهش ضخامت لایه ها گزارش شده است [۳۸، ۴۰، ۵۱].

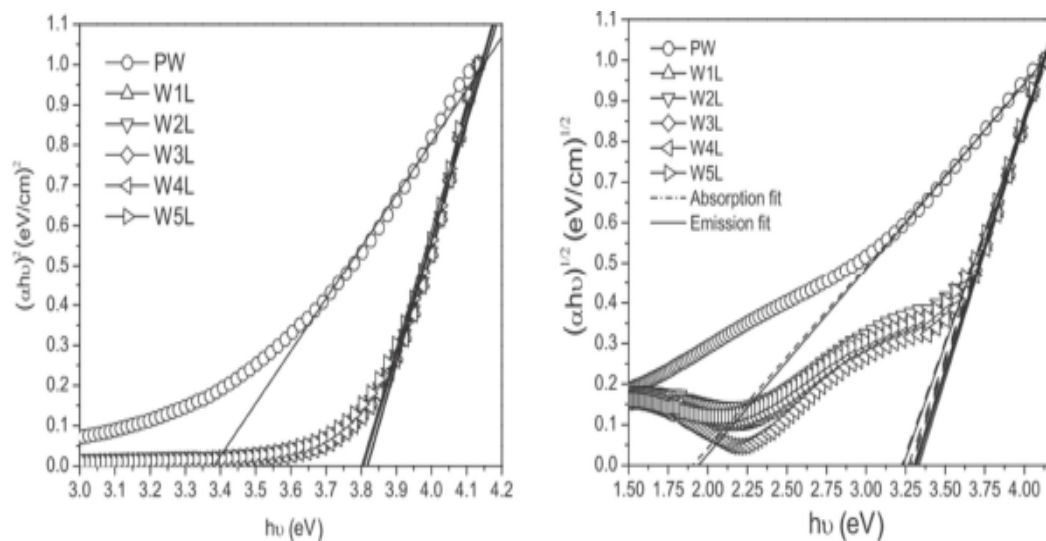


شکل ۱-۲۱: طیف عبور لایه های WO_3 خالص و آلايش يافته با Li (۵wt % - ۱). نمودار ضميمه ميزان عبور نمونه ها را در طول موج ۵۵۰ nm نشان مي دهد [۲۶].

جدول ۱-۶: ضخامت و اندازه ی گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم در نمونه های خالص و آلايش شده با Li [۲۶].

Sample ID	Composition	Film thickness (t) (nm)	Direct Band gap, E_g (eV)	Indirect band gap, E_{gind} (eV)
PW	Undoped WO_3	89	3.35	1.91
W1L	WO_3 : Li (1%)	89	3.81	3.27
W2L	WO_3 : Li (2%)	14	3.80	3.27
W3L	WO_3 : Li (3%)	55	3.80	3.27
W4L	WO_3 : Li (4%)	10	3.82	3.28
W5L	WO_3 : Li (5%)	15	3.80	3.21

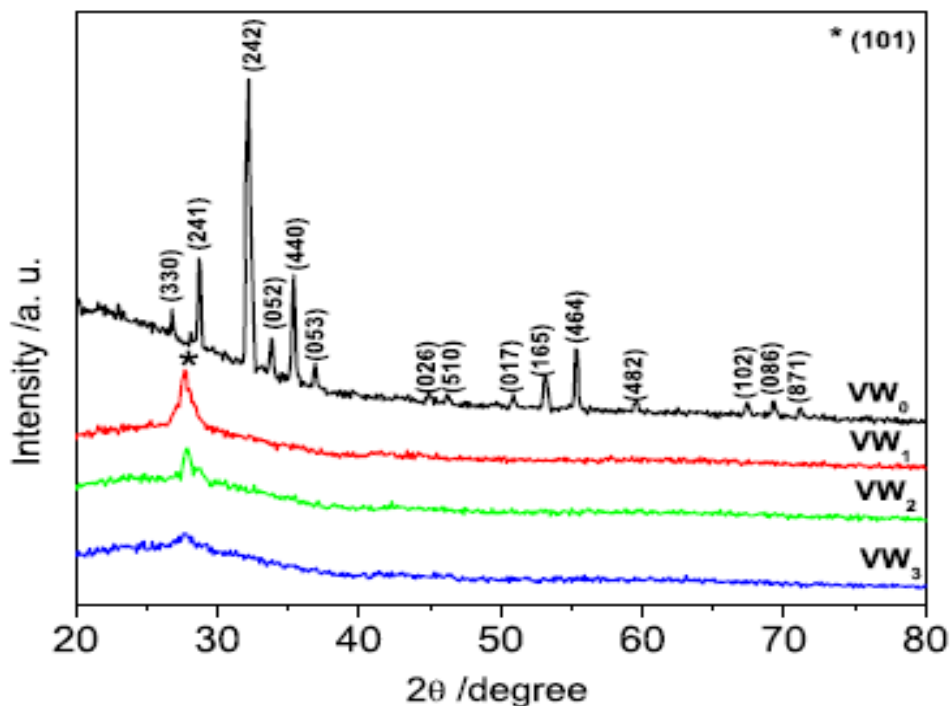
اندازه گیری ضخامت لایه ها نشانگر آن است که مقدار آن با استفاده از ۸۹ تا ۱۰ nm تغییر پیدا کرده است. همچنین گاف نواری (مستقیم و غیر مستقیم) این نمونه ها که با استفاده از طیف عبور آنها محاسبه شده است (شکل ۱-۲۲). همان طور که مشاهده می شود گاف نواری با وارد کردن ناخالصی افزایش یافته است. این تغییرات به کاهش ابعاد بلورک ها و در نتیجه وقوع پدیده ی محدودیت کوانتومی نسبت داده شده است [۲۶].



شکل ۱-۲۲: منحنی گاف نواری غیر مستقیم و مستقیم فیلم های نازک WO_3 خالص و آلیش یافته Li [۲۶].

۱-۳-۶) پدیده ی الکتروکرومیک

پاتیل و همکاران مخلوط وانادیوم پنتوکساید (V_2O_5) و اکسید تنگستن (WO_3) را با درصدهای مختلف ۵، ۱۰، ۱۵٪ از اکسید تنگستن به روی زیر لایه ی شیشه و FTO به روش پالس اسپری پیرولیز در دمای 400°C لایه نشانی کردند [۲۷]. آنها خواص ساختاری و همچنین کاربرد پدیده الکتروکرومیکی این نمونه ها را مورد بررسی قرار دادند. طیف XRD نمونه ها در شکل (۱-۲۳) نشان داده شده است. طبق این نمودار با افزایش درصد WO_3 فاز تتراگونال V_2O_5 جای خود را به فاز راست گوش با جهت صفحه ی ترجیحی (۱۰۱) در زاویه 27° درجه می دهد. [۲۷].

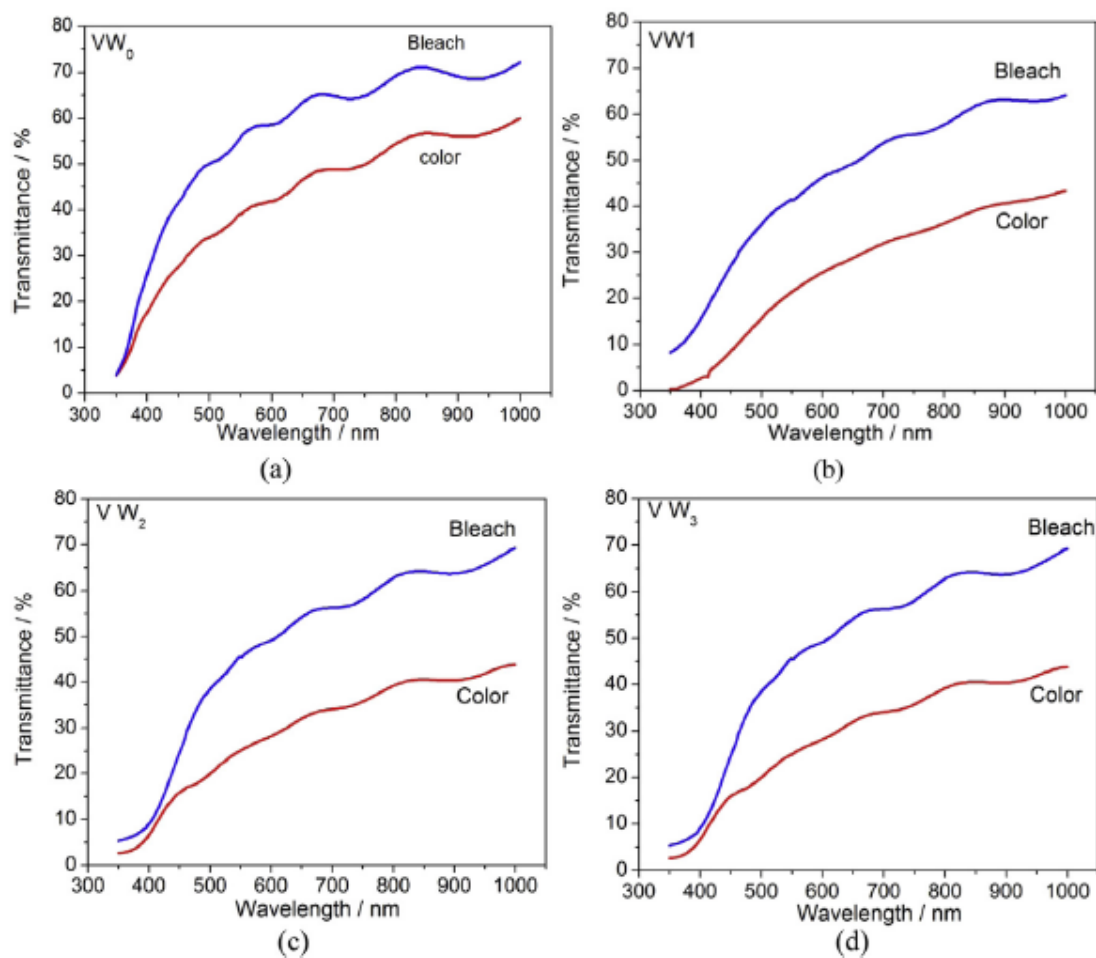


شکل ۱-۲۳: طیف XRD لایه های نازک V_2O_5 با درصدهای مختلف WO_3 [۲۷].

برای بررسی پدیده الکتروکرومیک از محلول 0.5 M لیتیم پرکلرات $LiClO_4$ در پروپیلن کربنات $C_4H_6O_3$ به عنوان محلول الکترولیت استفاده شده است که نتایج حاصل از آن نمودارهای طیف عبور اپتیکی نمونه ها است که در شکل ۱-۲۴ نشان داده شده است.

همان طور که در نمودارها مشخص است با افزایش درصد WO_3 تفاوت طیف عبور نمونه ها در دو حالت رنگی (color) و سفید شده (bleach)، افزایش می یابد و اختلاف آنها بیشتر می شود، در نتیجه خاصیت الکتروکرومیکی نمونه با درصد بالاتر WO_3 بهتر بوده است، چنان که این پدیده توسط چگالی اپتیکی (ΔOD) سنجیده می شود [۲۷].

$$(\Delta OD) = \ln\left(\frac{T_b}{T_c}\right)$$



شکل ۱-۲۴: عبور اپتیکی لایه های نازک V_2O_5 با درصدهای مختلف WO_3 در دو حالت رنگی و سفید شده [۲۷].

فصل دوم

روش های مشخصه یابی لایه های نازک اکسید نیکستن

در واقع مشخصه یابی لایه های نازک تکنیکی برای مشخصات متنوع نانوساختار ها و لایه های نازک اعم از اندازه ذرات ، شکل ذرات ، توزیع ، خواص نوری، الکتریکی، سطحی و غیره می باشد. برای تعیین هر یک از این خصوصیات از ابزار و تکنیک هایی استفاده می شود که اطلاعات دقیق و مفیدی از خواص فیزیکی ماده بدست می دهد.

در این فصل به معرفی برخی از این روش های مشخصه یابی نظیر میکروسکوپ الکترونی روش اثر میدانی^۱، پراش پرتو ایکس^۲، طیف نگاری نوری^۳، مشخصه یابی الکتریکی (I-V)^۴ و اثر سیبک^۵ می پردازیم.

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

در میکروسکوپ های الکترونی روبشی اثر میدان الکتریکی قوی برای تولید پرتو الکترونی مبتنی بر پدیده ی تونل زنی استفاده می شود در حالی که در میکروسکوپ های الکترونی که منبع باریکه آن الکترون های گسیلی (تفنگ الکترونی) بر اثر گرمایونی در فیلامان یا رشته تنگستنی حاصل می شود. شکل ۱-۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی استفاده شده در این تحقیق را به همراه طرح شماتیکی از آن نشان می دهد. اعمال یک میدان الکتریکی قوی بر سطح فلز سبب کاهش ارتفاع سد پتانسیل الکترون شده و احتمال تونل زنی از سطح فلز افزایش می یابد. بدین ترتیب شار بزرگی از الکترون ها فراهم می گردد. در این فرآیند مقدار بار گسیل شده به بزرگی میدان الکتریکی اعمال شده بستگی دارد. معمولاً برای بدست آوردن بهره هر چه بیشتر برای تولید جریان الکتریکی

¹ Field Effect Scanning Electron Microscope (FESEM)

² X-ray Diffraction (XRD)

³ Optical Spectrophotometry

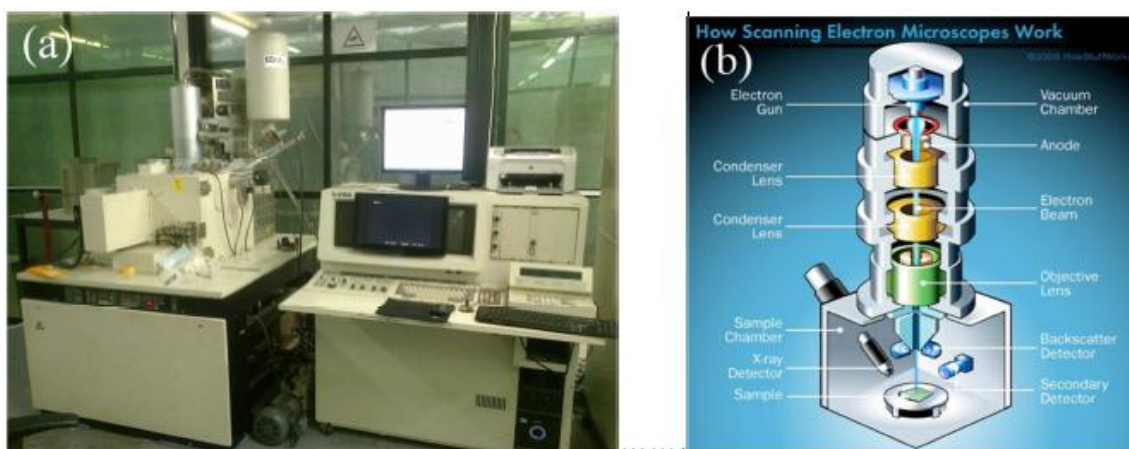
⁴ Electrical Characterization

⁵ Seebeck Effect

لازم است از فلزی با نوک تیز استفاده کرد و برای جلوگیری از اکسید شدن نوک فلز به خلا بسیار بالا نیاز است.

الکترون های ایجاد شده را می توان به کمک میدان های مغناطیسی (موسوم به لنز مغناطیسی) کانونی کرده و باریکه الکترونی مناسبی تولید کرد. بر اثر برخورد باریکه با ماده الکترون های ثانویه تولید می شوند. علاوه بر الکترون های ثانویه الکترون های پس پراکنده شده (بازگشتی) نیز وجود دارند. پرتو الکترون های ثانویه که از نزدیکی سطح گسیل می شوند، حاوی اطلاعاتی از مشخصات سطحی یا توپوگرافی سطح نمونه هستند، در صورتی که پرتو الکترون های پس پراکنده شده حاوی اطلاعاتی در رابطه با ترکیب شیمیایی ماده می باشند [۳۵].

در آماده سازی مواد نارسانا معمولا سطح نمونه را با لایه نازکی از کربن، طلا یا آلیاژ طلا پوشش می دهند. علت این امر آن است که باید بین نمونه و پایه، اتصال الکتریکی برقرار شود. در مورد نمونه هایی پودری باید ابتدا آنها بر روی یک لایه نازک رسانا پخش شده و کاملا خشک شوند. نمونه ها باید عاری از مایعاتی با فشار بخار بالا نظیر آب، محلول های پاک کننده آلی و لایه های روغنی باقی مانده باشند.



شکل ۲-۱: (a) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی (FESEM : Hitachi S-4160) بکار گرفته شده در دانشگاه تهران. (b) تصویر شماتیک از اجزای داخلی مسیر عبور باریکه تا سطح نمونه. [۳۶]

۳-۲) طیف پراش پرتو ایکس (XRD)

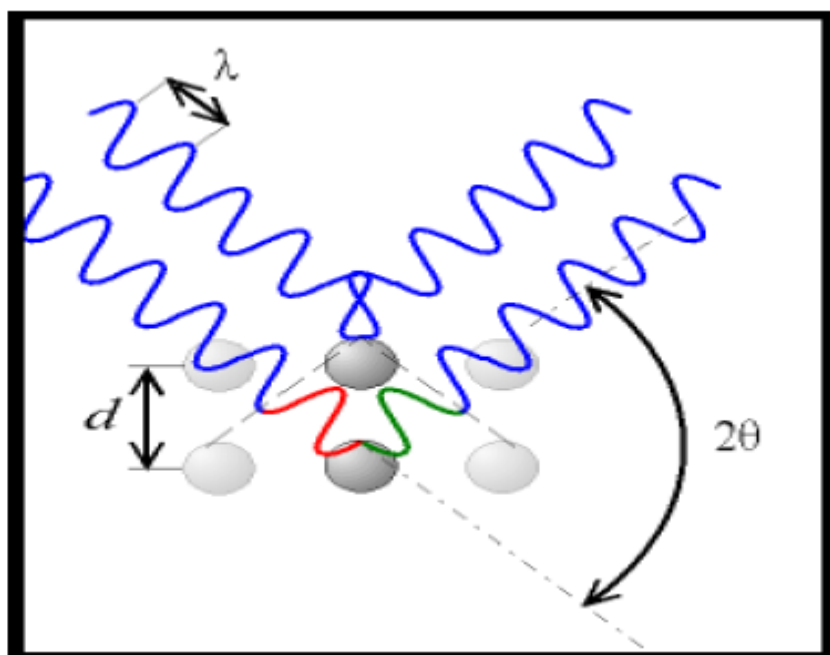
پراش پرتو X روشی برای مطالعه ساختار بلوری است که در سال ۱۹۱۳ توسط ویلیام هنری (پدر) و ویلیام لورنس براگ (پسر) برای بررسی بلورها به کار گرفته شد. این روش برپایه خواص طول موجی اشعه ایکس استوار است. هسته اتم ها در یک شبکه بلوری به فاصله کمی (در فاصله چند آنگستروم) از یکدیگر قرار گرفته اند. بازتابش اشعه ایکس از این صفحات متوالی منجر به تداخل سازنده یا ویرانگر امواج می شود. در حالت تداخل سازنده ، با استفاده از فرمول براگ می توان فاصله صفحات بلوری را بدست آورد [۳۴].

$$2d_{hkl}\sin(\theta_{hkl})=n\lambda \quad (۱-۲)$$

در این رابطه d_{hkl} فاصله بین صفحات مجاور در راستای hkl (شکل ۲-۲) ، θ زاویه برخورد پرتو تابشی با صفحات اتمی ، n مرتبه پراش و λ طول موج پرتو x است. اکنون با معلوم شدن d و با استفاده از رابطه های زیر که برای ساختارهای شش گوشه (۲-۲) و مکعبی (۳-۲) تعریف می شود می توان ثابت شبکه را یافت [۳۴].

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + kh + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (۲-۲)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[\frac{h^2 + k^2 + k^2}{a^2} \right] \quad (۳-۲)$$



شکل ۲-۲: بازتاب اشعه ایکس و تعیین فواصل صفحات اتمی (قانون براگ) [۳۴].

در فیزیک لایه های نازک از طیف پراش پرتو ایکس برای اندازه گیری دقیق پارامترهای وابسته به شبکه بلوری استفاده می شود. برای تعیین فازهای بلوری، جهت گیری صفحات بلوری، ثابت های شبکه ای، اندازه بلورک ها (در نمونه های بسبلوری) و همچنین شناسایی مواد مختلف می توان از بانک های اطلاعاتی موجود نظیر کارت های JCDPS^۱ استفاده کرد. نمونه ای از این دستگاه پراش به کار رفته در این تحقیق در شکل ۲-۳ نشان داده شده است.

در این دستگاه لایه های مورد بررسی در محل معینی قرار گرفته و پرتوی با خط تابش Cu Kα برابر با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم به آنها گسیل می شود. قابل چرخش بودن نگهدارنده لایه این مکان را فراهم می کند تا پرتوی فرودی در محدوده زاویه ای $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$ سطح لایه نازک را جاروب کند.

¹ Joint Committee of Powder Diffraction Society

اندازه بلورک ها در لایه های بسبوری را می توان از فرمول شرر طبق رابطه زیر از پهنای خط های پراش به دست آورد [۱۲]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (۴-۲)$$

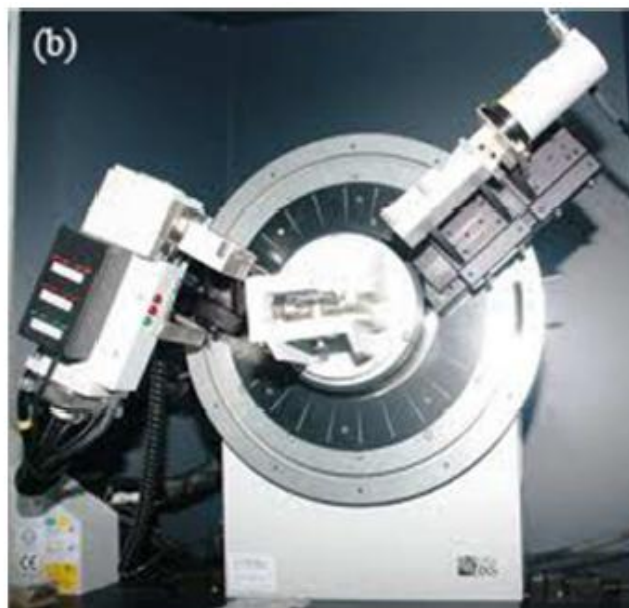
که در آن β پهنای زاویه ای خط پراش در نصف ماکزیمم شدت ، λ طول موج پرتو به کار رفته ، و θ زاویه پراش براگ است.

از نتایج مربوط به آنالیز ساختاری نمونه ها ، می توان کمیت های دیگری مانند کرنش (ϵ) و چگالی در رفتگی (δ) را محاسبه کرد. کمیت کرنش (ϵ) که از بزرگی تمام پهنای در نیمه بیشینه قله های متعلق به طیف XRD نمونه ها بدست می آید بارابطه ۲-۵ بیان می شود .

$$\epsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (۵-۲)$$

همچنین چگالی در رفتگی ها (δ) که به عنوان طول خطوط در رفتگی ها بر واحد حجم بلور تعریف می شود از رابطه ی (۲-۶) بدست می آید که در آن D ، ابعاد بلورک نمونه است.

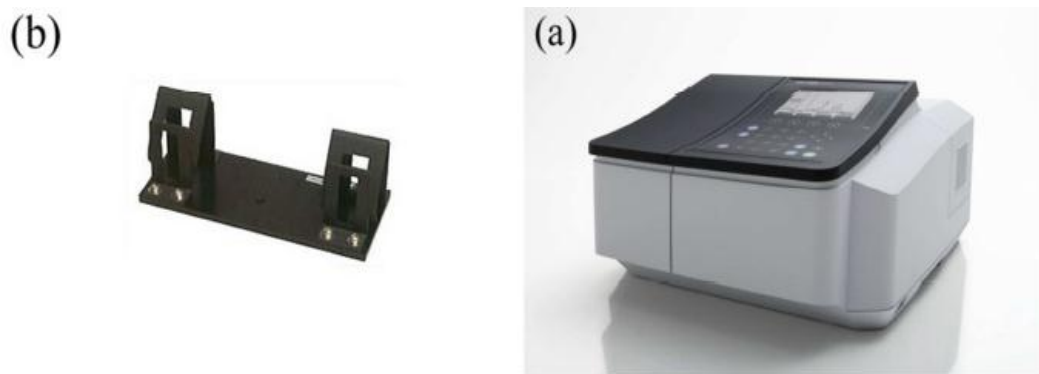
$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (۶-۲)$$



شکل ۲-۳: (a) دستگاه پراش پرتو X مدل Bruker-AXS در دانشگاه دامغان. (b) محل قرار گرفتن دستگاه نمونه.

۲-۴) طیف نگاری عبوری و بازتاب اپتیکی

از جمله مشخصات اپتیکی لایه های نازک، طیف عبور و بازتاب اپتیکی آنها می باشد. با استفاده از داده های طیف عبور اپتیکی می توان پارامترهای گوناگون از جمله ضخامت لایه ها، ضریب جذب، ضریب شکست، ضریب خاموشی و گاف نواری را محاسبه کرد. دستگاه طیف نگار که ما در اندازه گیری نمونه های خود مورد استفاده قرار داده ایم در شکل ۲-۴ نشان داده شده است. این دستگاه شامل دو جایگاه، یکی برای نمونه لایه نشانی شده (مرجع) و دیگری برای زیرلایه (شاهد) می باشد. دستگاه پس از پردازش داده ها ضریب عبور اپتیکی مرجع را نسبت به نمونه شاهد بر حسب طول موج محاسبه می کند. گستره طول موج نگاری در این دستگاه ۳۰۰-۱۱۰۰ nm با گام های ۱ نانومتری می باشد.



شکل ۲-۴ : دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل Shimadzu (UV-Vis ، 1800) دانشگاه شاهرود (a). جایگاه های قرارگیری نمونه های مرجع و شاهد برای تعیین ضریب عبوری (b).

۲-۴-۱) تعیین ضریب جذب

هنگامی که پرتو الکترومغناطیسی به جسم برخورد می کند، بخشی از پرتو از جسم عبور می کند، بخشی بازتاب شده و بقیه جذب ماده می شود. برای تعیین ضریب جذب (α) در یک لایه نازک می توان از رابطه لامبرت استفاده کرد [۱۱].

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{(1-R)^2}{T} \right) \quad (2-4-7)$$

که در آن d ضخامت لایه، T و R به ترتیب ضرایب عبور و بازتاب نمونه را نشان می دهد.

۲-۴-۲) گاف نواری

هر گاه فوتونی که با انرژی $h\nu$ بر ماده ای فرود می آید از انرژی ای برابر یا بیشتر از گاف نواری برخوردار باشد، فوتون ها جذب شده و انرژی آن بصورت برانگیختگی الکترون از نوار انرژی ظرفیت به نوار رسانش ظاهر می شود. این فرآیند به نوع گاف نواری ماده (مستقیم یا غیر مستقیم بودن نمونه ها) بستگی دارد.

گاف نواری نمونه ها را می توان با رسم شیب نمودار $(\alpha h\nu)^m$ بر حسب $h\nu$ و تقاطع آن با محور افقی مطابق فرمول زیر به دست آورد [۱۱،۳۷]:

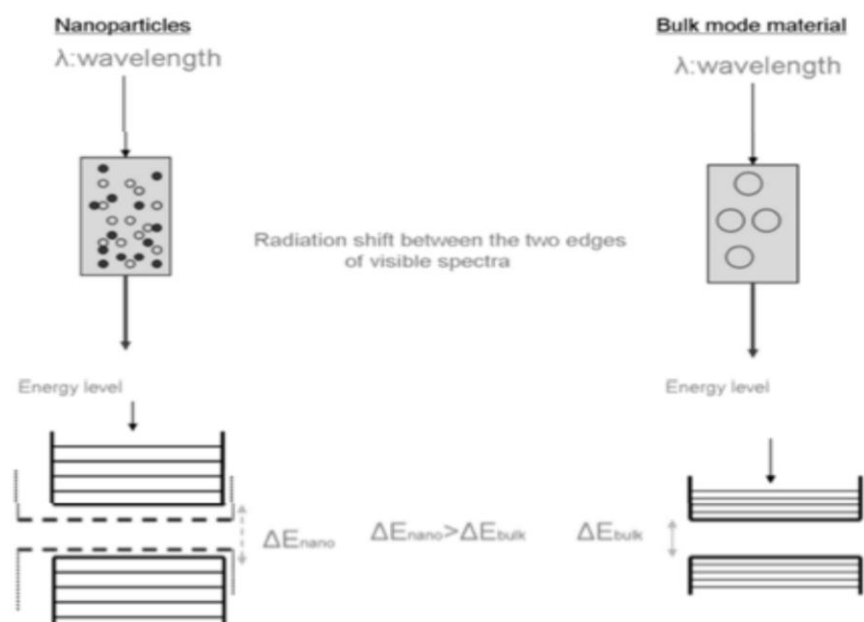
$$(\alpha h\nu)^m = A(h\nu - E_g) \quad (۸-۲)$$

که در آن E_g انرژی گاف نواری بین بالاترین قسمت نوار ظرفیت و انتهای پایینی نوار رسانش، $h\nu$ انرژی فوتون، α ضریب جذب و $m = ۲$ مربوط به گاف نواری مستقیم و $m = ۰/۵$ مربوط به گاف نواری غیر مستقیم می باشد.

عوامل گوناگونی می تواند بر گاف نواری ماده نیمرسانا تاثیر بگذارد از جمله می توان به پدیده های محدودیت کوانتومی و دنباله نواری ناشی از ناخالصیها و ناراستیهای بلوری اشاره کرد. در ادامه به اختصار به معرفی این پدیده ها می پردازیم.

الف - محدودیت کوانتومی

اثر محدودیت کوانتومی در مواد هنگامی قابل مشاهده است که ابعاد ذرات تشکیل دهنده با اندازه طول موج دوبروی وابسته به الکترون ها قابل مقایسه باشد. هنگامی که مواد در این ابعاد کوچک هستند ، خواص اپتیکی و الکتریکی آنها تفاوت اساسی نسبت به مواد کپه ای دارند [۳۸]. با کاهش ابعاد، نوعا در مقیاس کوچکتر از ۵۰ نانومتر ، طیف انرژی پیوسته تبدیل به ترازهای گسسته انرژی شده و در نتیجه گاف نواری این حالت نسبت به گاف نواری ماده کپه ای افزایش می یابد (شکل ۲-۵). بدین ترتیب کاهش ابعاد ذرات منجر به تغییر طول موج جذبی (و گسیلی) به سوی طول موج های کوتاهتر (انتقال به سوی آبی) می گردد.



شکل ۲-۵: مقایسه ترازهای انرژی بین دو لبه نواری مواد در مقیاس های کپه ای و نانو ناشی از اثر محدودیت کوانتومی [۳۸].

ب- ترازهای دهنده و گیرنده تشکیل دهنده لبه های نواری

در یک بلور واقعی ناکاملی هایی وجود دارد که ممکن است به صورت نواقص ذاتی (تهی جاها، نواقص پاد- نقطه ای^۱ و) بوده و یا ناکاملی های غیر ذاتی (ناخالصی شیمیایی^۲) در ساختار بلوری وارد شوند. وجود ناخالصی ها سبب ایجاد ترازهای انرژی در گاف نواری ماده می گردد. این ترازها می توانند نقش ترازهای دهنده یا گیرنده الکترونی را به عهده داشته باشند.

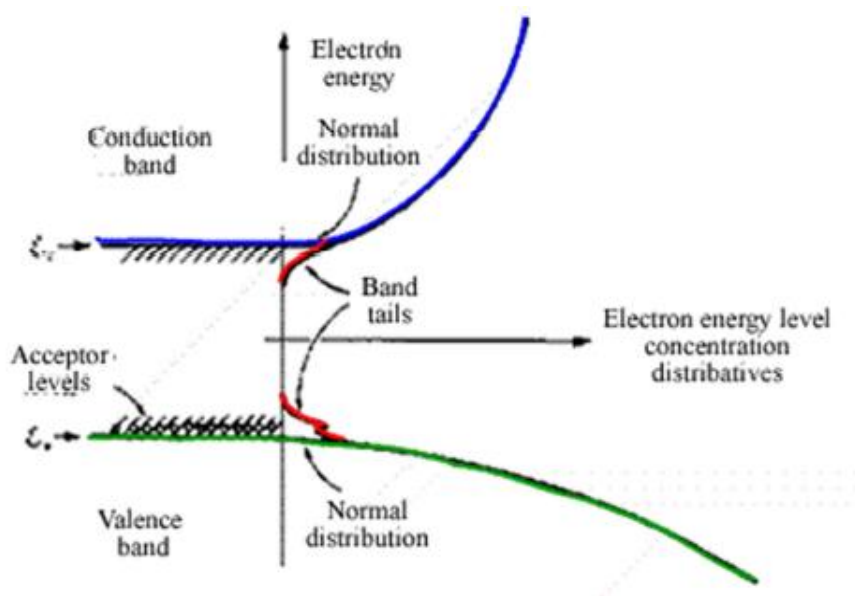
ترازهای انرژی E_a (انرژی یونش پذیرنده) از لبه نوار ظرفیت (E_v) و تراز انرژی E_d ، انرژی یونش بخشنده، از لبه نوار E_c اندازه گیری می شود [۳۹]. وجود چنین ترازهایی در حد تراکم های بالا می تواند منجر به شکل گیری دنباله نواری و در نتیجه کاهش گاف نواری در نیمرسانا شود.

¹ Anti-site Defects

² Chemical impurities

ج- دنباله نواری^۱ در نیمرساناهای آمورف

برای یک شبکه کاملاً متناوب توابع موج الکترونی در سراسر ماده پیوسته اند و انرژی های مجاز آنها در نوارهای انرژی معینی که با گاف های انرژی ممنوع از یکدیگر جدا می شوند قرار دارند. اگر پتانسیل با تناوب کاتوره ای ، مانند مواد آمورف ، برقرار باشد تصویر نواری هنوز به قوت خود باقی می ماند، زیرا تاثیر عمده بر الکترون از نظم کوتاه برد حاصل می شود و این نظم در مواد آمورف همچنان وجود دارد. این تناوب موضعی است. این تناوب موضعی باز هم نوارهای انرژی مجاز و ممنوع ایجاد می کند. ولی غیبت نظم بلند برد، این اثر را دارد که لبه های نوارها را پهن می کند و به صورت دنباله در می آورد (شکل ۶-۲) [۴۰].



شکل ۶-۲ : نمایش طرح دنباله نواری در جامدات آمورف [۴۰].

¹ Band tail

۵-۲) ضخامت سنجی نمونه ها

برای اندازه گیری ضخامت نمونه ها از دستگاه زبری سنج سورترونیک استفاده شد. برای استفاده از این دستگاه لازم است سطح نمونه شامل قسمت لایه نشانی شده و زیرلایه با یک پله تیز در سطح باشد. با قرار دادن پروب دستگاه بر روی زیرلایه، نوک پروب به طور تماسی از سطح زیرلایه شروع به حرکت کرده و در پله تیز (سطح مشترک لایه و زیرلایه) اختلاف ارتفاع را اندازه گیری می کند. داده های حاصل از اندازه گیری، با استفاده از نرم افزار دستگاه آنالیز و با استفاده از پروفایل نمودار مربوطه، می توان ضخامت لایه را با دقت 20 nm تعیین نمود. شکل ۷-۲ دستگاه مورد نظر را نشان می دهد.



شکل ۷-۲ : دستگاه اندازه گیری ضخامت نمونه ها در دانشگاه شاهرود

۲-۶) طیف سنجی رامان

طیف سنجی (بیناب نمایی) رامان مطالعه نوعی از برهمکنش بین نور و ماده است که در آن نور دچار پراکندگی غیرالاستیک می‌شود. در آزمایش های طیف سنجی رامان، فوتونهای تک طول موج بر روی نمونه متمرکز می‌شود. معمولاً برای این منظور از لیزر به عنوان چشمه تکفام شدت بالا استفاده می‌شود. فوتونها با مولکولها برهمکنش می‌کنند و بازتابیده، جذب یا پراکنده می‌شوند. طیف سنجی رامان فوتونهای پراکنده شده را مطالعه می‌کند. غالباً فوتونهایی که با مولکولها برهمکنش می‌کنند، به طور الاستیک پراکنده می‌شوند. به این نوع پراکندگی، پراکندگی ریلی گفته می‌شود و فوتونهای پراکنده شده همان طول موج نور فرودی را دارند. اما تقریباً از هر یک میلیون فوتون، یک فوتون به طور غیرالاستیک پراکنده می‌شود. در پراکندگی رامان، فوتون فرودی با ماده برهمکنش می‌کند و طول موج آن به سمت طول موجهای بیشتر یا کمتر شیفت می‌یابد. شیفت به طول موجهای بیشتر غالب است و این پراکندگی را رامان استوکس می‌گویند. اتفاقی که در اینجا می‌افتد آن است که فوتون با ابر الکترونی پیوندهای گروههای عاملی برهمکنش می‌کند و الکترون را به یک حالت مجازی برانگیخته می‌کند. سپس الکترون از حالت مجازی به یک حالت ارتعاشی یا چرخشی برانگیخته واهلش می‌یابد. این باعث می‌شود که فوتون مقداری از انرژی خود را از دست بدهد و به صورت پراکندگی رامان استوکس آشکارسازی شود. انرژی از دست داده شده ارتباط مستقیمی با گروه عاملی، ساختار مولکولی متصل به آن، نوع اتمهای مولکول و محیط آن دارد. طیفهای رامان هر مولکول، منحصر به فرد است. از این رو می‌توان از آن مانند "اثر انگشت" در تشخیص ترکیبات مولکولی روی یک سطح، درون یک مایع یا در هوا استفاده کرد. [۲۵]

۲-۶-۱) تئوری طیف سنجی رامان

یکی از روش‌های متداول طیف نگاری، طیف سنجی رامان است که مدهای چرخشی، ارتعاشی، و دیگر مدهای فرکانسی کوتاه در یک سیستم را مطالعه می‌کند. در جریان این طیف سنجی نور تکفام دچار پراکندگی غیرالاستیک یا همان پراکندگی رامان می‌شود و غالباً از لیزرهای مرئی، فروسرخ و فرابنفش برای تحریک استفاده می‌شود. نور لیزر با جنبش‌های مولکولی، فونون‌ها و دیگر تحریک پذیرها برهمکنش کرده و در اثر این برهمکنش فوتون‌های بازتابیده دارای تغییر فرکانس به طول موج‌های بالاتر و پایین‌تر هستند. البته باید توجه داشت کسر قابل توجهی از فوتون‌ها بدون تغییر طول موج از سطح نمونه بازتابیده می‌شوند. تغییر فرکانس در این پدیده حاوی اطلاعات بسیار مهمی از جنبش‌های مولکولی در سیستم است. لازم به ذکر است که در طیف سنجی رامان، شدت و طول موج نور پراکنده شده نور لیزری که با یک نمونه در وضعیت گاز، مایع، جامد و یا پلاسما برهم کنش می‌کند اندازه گیری می‌شود. به بیانی دیگر سیگنال رامان از برهم کنش نور (فوتون‌ها) با نوسانات فونون‌ها در یک نمونه مورد مطالعه، سرچشمه می‌گیرند. بررسی و تحلیل اطلاعات بدست آمده در طیف سنجی رامان منجر به تعیین ساختار، اندازه گیری کیفی و در مواردی کمی و همچنین مطالعه اثرات بسیاری از پارامترهای مختلف فیزیکی از قبیل دما، فشار، تنش، کرنش و ... بر نوسانات بین اتمی و بین مولکولی (فونون‌ها) می‌گردد. برای مثال طیف‌های رامان بلورها شامل نوارهای طیفی می‌باشد که مرتبط به ارتعاشات داخل یاخته واحد (مدهای داخلی) و ارتعاشات شبکه (مدهای شبکه) می‌باشد. ممکن است تعداد معینی اتم زمانیکه کنار یکدیگر قرار می‌گیرند منجر به یک ساختار خاص گردند که دارای تقارن معینی می‌باشند. همان مجموعه اتمی می‌توانند در شرایط مختلف فیزیکی دارای تقارن متفاوتی باشند. در دو وضعیت فوق، بلور منجر به طیف‌های رامان متفاوت می‌گردد. لذا هر گونه تغییری در فاصله بین اتمی و یا بین مولکولی و همچنین محیط بین آنها از قبیل تغییر و جایگزینی اتمها منجر به جابجایی در فرکانس‌های رامان می‌گردد. غالباً نور لیزر به نمونه برخورد می‌کند و نور بازتابیده از

سطح نمونه بوسیله یک لنز جمع شده و بوسیله فیبری به آشکارساز مربوطه منتقل می‌شود. طول موج‌های نزدیک به طول موج لیزر که ناشی از برهمکنش الاستیک (پراکندگی ریلی) از سطح نمونه هستند بوسیله یک فیلتر جذب می‌شوند و پرتوهای بازتابیده شده‌ای که دارای تغییر فرکانسی هستند، عبور می‌کنند و به آشکارساز می‌رسند. طول موج‌هایی که دارای تغییر فرکانسی (طول موجی) هستند برای ما حائز اهمیت هستند که همان سیگنال‌های رامان محسوب می‌شوند. سطح مقطع پراکندگی رامان بسیار کوچک است و دشوارترین مرحله در این روش جدا کردن پرتوهای الاستیک ریلی از پرتوهای تغییر یافته فرکانسی رامان است. در گذشته از توری‌های هولوگرافیک برای جدا کردن این دو سیگنال استفاده می‌شد اما امروزه تکثیر کننده های فوتونی (فوتومولتی پلایرها) بعد از نسل توری‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. همچنین CCD ها و طیف سنج های زرنی- ترنر^۱ نیز به همراه یک فیلتر متناسب ترکیب مناسبی برای چیدمان رامان هستند [۲۵]. شکل ۲-۸ دستگاه طیف سنج دستگاه طیف سنج BRVKER مدل SENTERRA(2009) به همراه طرح شماتیکی از آن را نشان می‌دهد. این دستگاه دارای مشخصات زیر می‌باشد:

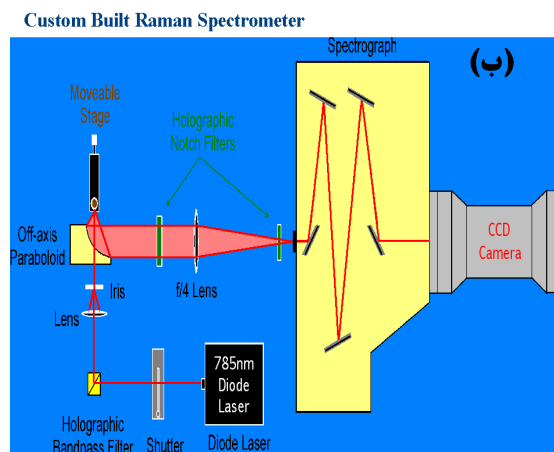
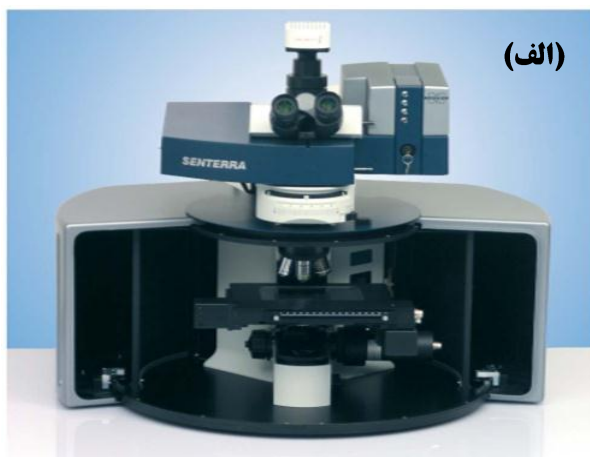
- آشکارساز CCD

- لیزر با طول موج ۷۸۵ nm

- گستره طیف سنجی : $200-3500 \text{ cm}^{-1}$

- دقت طیف سنجی : $< 3 \text{ cm}^{-1}$

¹ Czerny_Turner

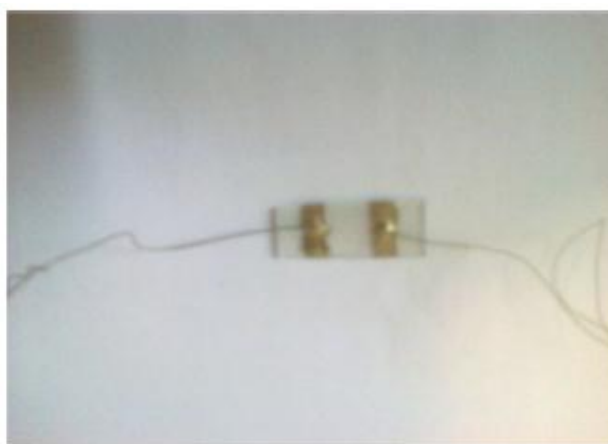


شکل ۲-۸: الف- دستگاه طیف سنج رامان در مرکز پژوهشی علوم و فناوری نانو دانشگاه تهران ب- تصویر شماتیک از اجزای داخلی مسیر عبور باریکه تا سطح نمونه

۲-۷) مشخصه یابی الکتریکی

۲-۷-۱) مقاومت الکتریکی

با پوشاندن دو طرف نمونه با چسب نقره به طوری که سطحی از لایه به ابعاد $1 \times 1 \text{ cm}^2$ خالی بماند و سپس اتصال دو سیم نازک مسی مطابق شکل ۲-۹ می توان یک اتصال فلز- نیمرسانا ساخته و به وسیله ی آن با استفاده از دستگاه مشخصه یابی I-V (شکل ۲-۱۰) رسانندگی نمونه را مورد بررسی قرار داد.



شکل ۲-۹: اتصال فلز - نیمرسانا برای اندازه گیری رسانندگی نمونه ها



شکل ۲-۱۰ : تصویر دستگاه مشخصه یابی I-V (مدل + BHP 2063 شرکت به پروژه) به کار گرفته شده در

آزمایشگاه دانشگاه شاهرود

این دستگاه شامل مدهای مختلفی از جمله مد CV، CPC، CHC و... می باشد ما در کار خود از مد CV استفاده کرده ایم. تنظیمات دستگاه به این صورت است که ابتدا محدوده ای از پتانسیل E_1 تا E_2 را مشخص کرده و تعداد گام های این روبش و دفعات تکرار این چرخه ی پتانسیل را تعیین می کنیم. در ادامه با متصل کردن اتصالات الکتریکی دستگاه به پایانه های خروجی قطعه با اعمال ولتاژ در یک بازه ی مشخص، میزان جریان عبوری از نمونه ی خود را اندازه گیری می کنیم. می توان از تغییرات I بر حسب V به رفتار اهمی و یا یکسو شوندگی قطعه پی برد. با استفاده از این داده ها می توان مقاومت ورقه ای لایه را از رابطه ۲-۹ و مقاومت ویژه ورقه ای آن را از رابطه ۲-۱۰ را به ازای هر ولتاژ بدست آورد.

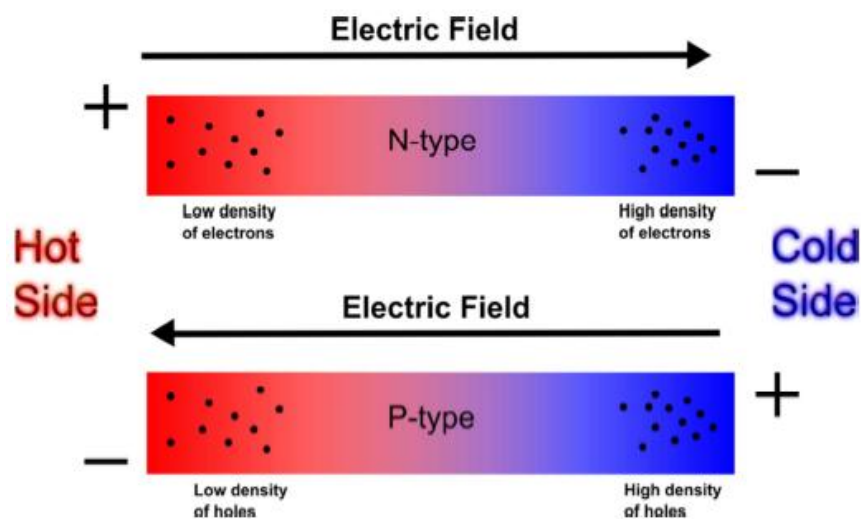
$$R_{Sh} = \frac{V}{I} \quad (۲-۹)$$

$$\rho = R_{Sh} t \quad (۲-۱۰)$$

۲-۷-۲) اثر سیبک

اکسید تنگستن به دلیل داشتن مقامت سطحی بسیار بالا تقریباً مانند یک عایق رفتار می کند به همین دلیل از لحاظ الکتریکی و ترموالکتریک کمتر مورد مطالعه قرار گرفته است. در این بخش به بررسی یکی از ویژگی های ترموالکتریک اکسید تنگستن یعنی اثر سیبک که در تحقیقات امروزی کمتر بدان پرداخته شده است می پردازیم.

اثر سیبک یا اثر ترموالکتریک (رابطه مستقیم تغییر ولتاژ نسبت به اختلاف دما) در سال ۱۸۲۱ توسط توماس جان سیبک کشف شد. وی دریافت که اگر یک گرادیان دمایی در دو انتهای یک فلز یا نیمرسانا که در یک مدار بسته قرار گرفته است ایجاد کنیم آنگاه یک میدان الکتریکی در دو سر قطعه ایجاد می شود. شکل ۱۱-۲ نحوه تشکیل این میدان و به دنبال آن اختلاف پتانسیل الکتریکی ایجاد شده را در دو نیمرسانای نوع n و نوع p نشان می دهد.

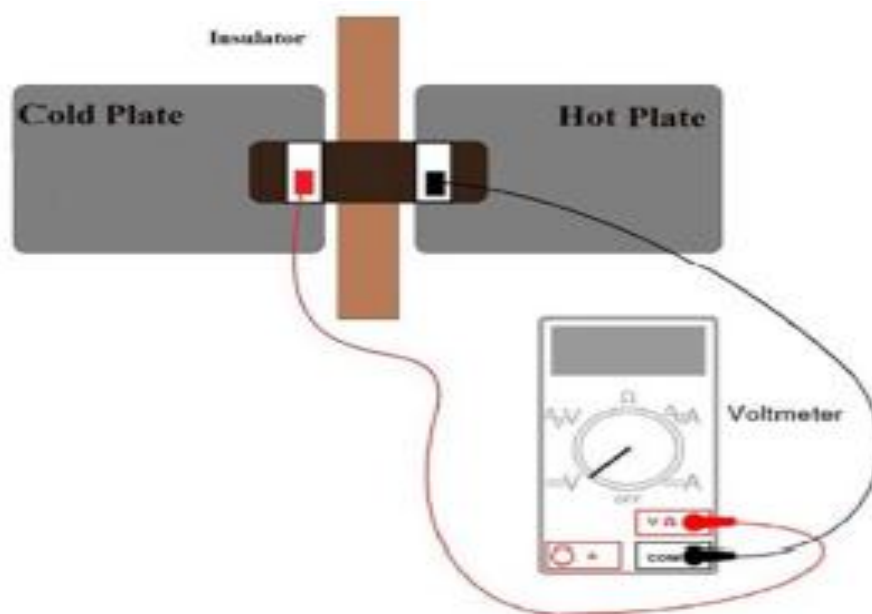


شکل ۱۱-۲ : مکانیسم رخ داده در اثر سیبک در نیمرساناهای نوع n و p [۴۱].

بزرگی این میدان (E) و گرادیان دمایی حاضر در دو سر نمونه (∇T) توسط رابطه (۱۱-۲) [۴۰] :

$$E = S \nabla T \quad (11-2)$$

به هم مربوط می شوند که در آن S به ضریب سیبک موسوم است. اساساً از اثر سیبک می توان برای تعیین نوع حامل های اکثریت در یک قطعه سود جست. شکل ۱۲-۲ طرح شماتیکی از نحوه اتصالات نمونه به یک ولت سنج را در آزمایشگاه نشان می دهد [۴۱، ۴۲].



شکل ۱۲-۲ : طرح شماتیکی از اثر سیبک [۴۱].

۸-۲) پدیده الکتروکرومیک (اکسایش و کاهش)

به منظور بررسی کاربرد الکتروکرومیک نمونه ها از دستگاه الکترواناباست و محلول الکتrolیت استفاده شد. محلول الکتrolیت استفاده شده از انحلال پودر لیتیم پرکلرات (LiClO_4) در محلول پورپیلن کربنات ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$) با غلظت ۱ مولار بدست آمد. در طی آزمایش نمونه را به پورت Working دستگاه و الکتrod گرافیت را به پورت counter و همچنین الکتrod مرجع دستگاه را به پورت Reference دستگاه متصل کرده و هر سه را در محلول الکتrolیت قرار می دهیم و ولتاژ را اعمال می کنیم. در این فرآیند طبق فرمول شیمیایی زیر [۲۸]



واکنش های اکسایش و کاهش اتفاق افتاده و نمونه تغییر رنگ می دهد. تصویر زیر انجام این آزمایش را نشان می دهد.



شکل ۲-۱۳: آزمایش اکسایش و کاهش و تغییر رنگ نمونه

به این صورت که در هنگام رنگی شدن واکنش کاهش رخ می دهد و در طی آن بارهای داخل محلول الکترولیت به لایه وارد می شوند و باعث تیره شدن رنگ لایه می شوند. و هنگامی که ولتاژ معکوس وارد می کنیم همان بارها از لایه خارج می شوند و رنگ لایه دوباره شفاف می شوند. در این هنگام واکنش اکسایش اتفاق افتاده است [۲۸].

جذب اپتیکی توسط لایه های نازک با کمیت بدون بعد (at) توصیف و چگالی اپتیکی نامیده می شود، که از طریق رابطه ی زیر می توان آن ها را محاسبه نمود. [۲۸]

$$\Delta OD = \ln\left(\frac{T_b}{T_c}\right)_{\lambda=630\text{ nm}} \quad (۱۳-۲)$$

که در آن T_c و T_b به ترتیب درصد عبور نور برای نمونه ها در حالت رنگی (color) و شفاف شده بعد از رنگی شدن (bleach) به ازای طول موج $\lambda = 630\text{ nm}$ می باشند. همان طور که از روابط واضح است، در حالت حدی هر چقدر مقدار اختلاف T_b به T_c بیشتر باشد ($T_b > T_c$) چگالی اپتیکی بزرگتر بوده و به این معناست که خاصیت الکتروکرومیکی نمونه، بهتر است [۲۸].

فصل سوم

مراحل آزمایشگاهی رشد لایه های نازک و نانوساختاری

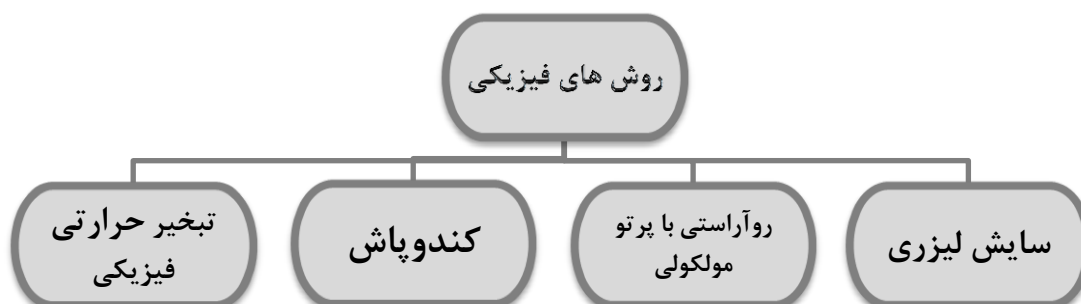
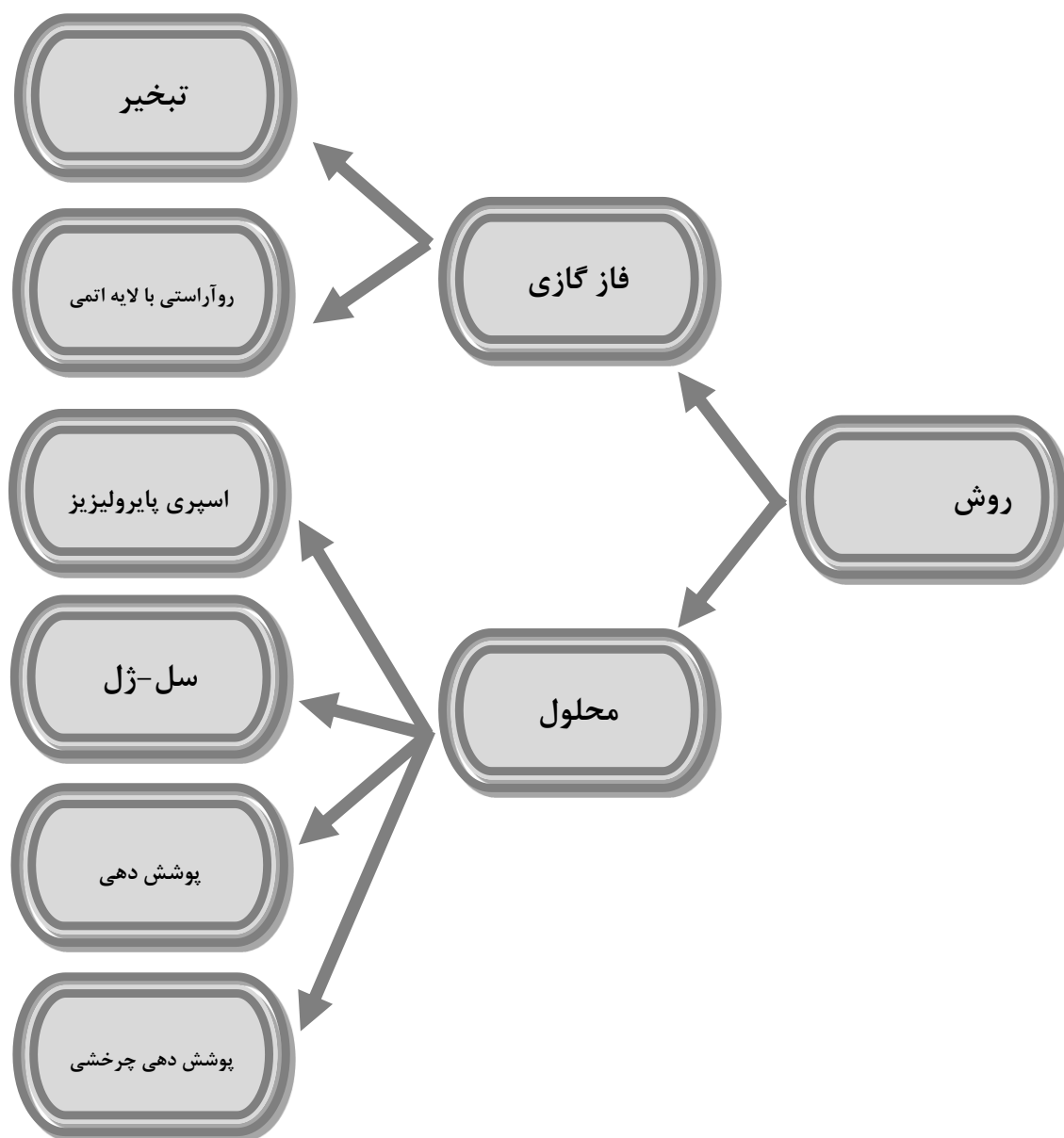
WO_3 به روش اسپری مایروولنیر

۳-۱) مقدمه

روش های رشد لایه های نازک و نانوساختارها از جمله عوامل مهم و موثر بر خواص آنها از جمله مورفولوژی سطح، خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی را تحت تاثیر قرار می دهد. همچنین در صورت استفاده از روش لایه نشانی یکسان می توان با ایجاد تغییرات بسیار جزئی در پارامترهای لایه نشانی لایه هایی با خواص متفاوت تولید کرد. در این فصل پس از معرفی انواع روش های لایه نشانی به بررسی روش اسپری پایرولیز برای تهیه لایه نازک و نانوساختارهای اکسید تنگستن می پردازیم.

۳-۲) روش های رشد لایه نازک اکسید تنگستن

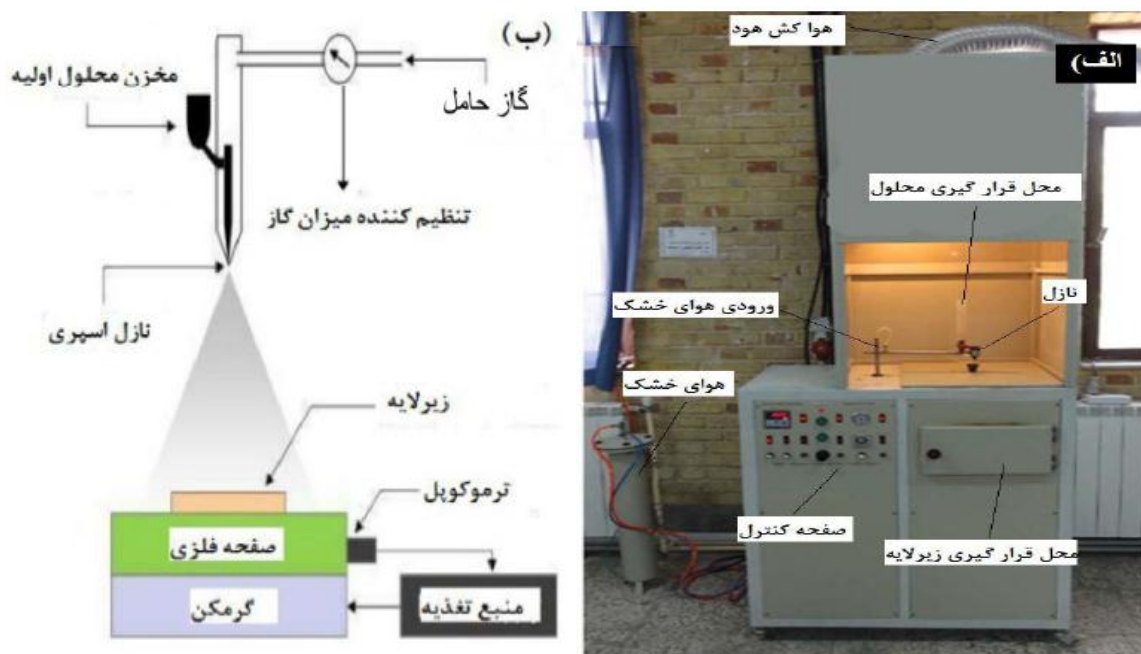
به طور کلی روش های رشد و تهیه لایه های نازک را می توان به دو گروه شیمیایی و فیزیکی تقسیم کرد (شکل ۳-۱). در هر یک از این روش ها لایه هایی با خواص و کیفیت متفاوت تولید می شود که بسته به نوع کاربرد و خواص مورد نظر هر لایه می توان روش مناسب را انتخاب کرد. برخی از این روش ها به دلیل سهولت در انجام کار، هزینه کم و ایجاد سطوح وسیع تر نسبت به دیگر روش ها بسیار مورد توجه قرار می گیرند از جمله این روش ها می توان از اسپری، هیدروترمال، الکتروانباش و همچنین برخی از روش های فیزیکی نام برد. به طور مثال روش های تبخیر حرارتی تا حد زیادی تکرار پذیر با آهنگ رشد بالا می باشد. ولی روش اسپری با هزینه کمتر و امکان لایه نشانی در سطح وسیع تر از جمله روش های ساده و اقتصادی بوده اما کنترل مناسب بر پارامترهای لایه نشانی در آن دشوار است.



شکل ۳-۱: روش های مختلف و زیر مجموعه های لایه نشانی به منظور تهیه لایه نازک [۳۷].

۳-۳) دستگاه اسپری پايرولیز

این دستگاه برای ساخت و تهیه لایه های نازک و نانوساختارها در دمای بالا ساخته شده است که پایداری و استحکام لایه نشانی آن نسبت به روش های فیزیکی در خلاء بیشتر می باشد لازم به ذکر است این دستگاه با توجه به تکنولوژی ساده تر نسبت به روش های فیزیکی لایه نشانی در خلاء بسیار ارزان قیمت بوده و امکان لایه نشانی در سطوح بزرگتر را نیز دارد. این روش در کارهای تحقیقاتی و صنعتی روز دنیا به طور گسترده ای مورد استفاده قرار گرفته است. در این روش برای تهیه لایه نازک از محلول شیمیایی استفاده می شود، که تحت فشار یک گاز حامل بر روی سطح زیر لایه اسپری می شود. قسمت های مختلف دستگاه لایه نشانی اسپری پايرولیز استفاده شده در این تحقیق در شکل ۳-۲ نشان داده شده است.



شکل ۳-۲ : الف) دستگاه اسپری پايرولیز Spray Coating System.S.C.S.86 در دانشگاه شاهرود ب) طرح شماتیک از دستگاه اسپری پايرولیز.

بخش های مهم این دستگاه عبارتند از :

الف) صفحه فلزی داغ :

این صفحه که زیر لایه روی آن قرار می گیرد با داغ شدن خود دمای زیر لایه را تعیین می کند. دمای این صفحه از طریق مقدار جریان الکتریکی عبوری از المنت های تعبیر شده در قسمت زیرین این صفحه تنظیم می گردد. علاوه بر این، صفحه مورد نظر قابل چرخش با سرعت زاویه ای دلخواه می باشد.

ب) مخزن محلول :

مخزنی است که محلول اسپری درون آن قرار می گیرد.

ج) افشانه (نازل) اسپری :

افشانه اسپری بالای صفحه فلزی و زیر مخزن محلول قرار دارد و محلول تحت فشار را بصورت پودر به روی زیر لایه اسپری می کند. در افشانه قابلیت تغییر آهنگ اسپری محلول وجود دارد.

د) تنظیم کننده فشار گاز حامل :

وسیله ای است که توسط آن فشار گاز حامل را می توان تنظیم کرد. برای جلوگیری از تاثیر ذرات مربوط به آزمایشات قبلی بر روی لایه قبل از شروع هر بار اسپری کردن باید افشانه و مخزن استوانه ای کاملاً توسط آب مقطر و اتانول نشسته شوند همچنین بهتر است پس از تمام اسپری، افشانه و مخزن را خوب شسته و تمیز کرد تا مواد درون آن رسوب نکنند.

۳-۳-۱) آماده سازی زیر لایه

در تهیه لایه های نازک زیر لایه نقش نگهدارنده ی مکانیکی لایه را دارد، بنابراین باید مقاومت مکانیکی کافی و لازم داشته باشد و همچنین سطح زیرلایه باید کاملاً تمیز و عادی از هر گونه ناخالصی و آلودگی باشد زیرا به عنوان سطح مشترک لایه و زیرلایه محسوب می شود.

زیرلایه ای که در این تحقیق استفاده کردیم شیشه به ابعاد $75 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$ می باشد که برای تمیز کردن آن ابتدا شیشه ها را با مایع ظرفشویی شسته و در محلول آب و مایع ظرفشویی قرار دادیم و جوشاندیم و بعد از تمیزسازی در آب مقطر جوشان توسط گاز بی اثر نیتروژن خشک کردیم.

۳-۳-۲) روش تهیه محلول مورد نیاز برای تهیه نمونه ها

برای تهیه لایه های نازک اکسید تنگستن، از پودر اکسید تنگستن (WO_3) - شرکت مرک^۱ آلمان با خلوص (۹۹/۹ درصد) - و همچنین محلول آمونیاک ۲۵٪ استفاده شد. ابتدا با استفاده از هیتر و دستگاه رفلکس آمونیاک را به دمای جوش رسانده و پودر اکسید تنگستن خالص و ۱۵ میلی لیتر آب سه بار تقطیر را به آن اضافه کرده و دما را کم کم به 90°C رساندیم تا پودر به طور کامل در آمونیاک حل شود و محلول آمونیوم تنگستات ($(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$) بدست آید. محلول حاصل را با اضافه کردن آب مقطر به حجم ۷۵ ml رساندیم. معادلات زیر چگونگی تولید لایه نازک اکسید تنگستن بر روی زیر لایه ی داغ را در نتیجه ی افشانه ی محلول آمونیوم تنگستات نشان می دهند [۳۰].



¹ Merck

شکل ۳-۳ مراحل چگونگی تهیه محلول آمونیوم تنگستات را نشان می دهد. محلول نهایی و آماده برای اسپری محلولی کاملاً شفاف و بی رنگ می باشد.



شکل ۳-۳: (الف) مرحله حل شدن پودر WO_3 در حلال آمونیاک بر روی هیتر ، (ب) محلول تنگستات آمونیوم بدست آمده.

۳-۳-۳ پارامترهای لایه نشانی

ما در این تحقیق به بررسی عوامل گوناگون برخواص فیزیکی لایه ها پرداختیم. پارامترهای مورد بررسی در این تحقیق عبارتند از :

(الف) حجم محلول: ۵۰، ۷۵، ۱۰۰ ml (بررسی شده در بخش ۴-۲)

(ب) دمای بازپخت : ۴۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت (بررسی شده در بخش ۴-۳)

(ج) دمای زیرلایه : ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰ درجه سانتی گراد (بررسی شده در بخش ۴-۴)

(د) نوع زیرلایه : شیشه و FTO (بررسی شده در بخش ۴-۵)

(ه) آلایش لیتیوم (Li): نسبت وزنی $[Li]/[W]:10\%$ (بررسی شده در بخش ۴-۶)

۳-۴) روش تهیه محلول برای رشد لایه شفاف و رسانای FTO

برای آماده سازی این محلول ابتدا ۲/۲۵۶ gr پودر $SnCl_2$ (۹۹/۹٪) را در ۲۰ ml اتانول در دمای اتاق حل می کنیم. پس از حل شدن کامل پودر $SnCl_2$ ، مقدار ۰/۱۱۳ gr از پودر NH_4F را به محلول اضافه می کنیم. این پودر را به تدریج اضافه کرده تا به طور کامل در محلول حل شود. برای رشد لایه شفاف و رسانای FTO در این فاصله به مقدار خیلی کم (۱ ml) آب مقطر به آن اضافه می کنیم، پس از آن محلول را روی هیتر تا دمای $40^\circ C$ حرارت داده و برای شفاف کردن آن از چند قطره اسید کلریدریک (HCl) استفاده می کنیم و محلول شفاف و بی رنگ آماده اسپری کردن با تنظیمات زیر بدست می آید:

دمای زیرلایه : $500^\circ C$

آهنگ لایه نشانی: ۵ ml/min

فاصله بین افشانه و زیرلایه : ۳۵ cm

فشار گاز حامل (هوا) : ۲/۵ bar

سرعت صفحه داغ : ۲/۵ cm/s

پس از لایه نشانی زیرلایه ها را در دستگاه حمام آلتراسونیک به مدت ۱۶ دقیقه در محلول آب و اتانول قرار می دهیم و در هوای اتاق خشک می کنیم.

فصل چہارم

نتیجہ و بحث وابستہ سنٹر لایہ نازک اکسید ٹنگسٹن تہیہ شدہ بہ

روش اسپری مایرو لیزر

۴-۱) مقدمه

تعیین مشخصات و خواص اپتیکی، ساختاری، مورفولوژی، الکتریکی و ترموالکتریکی لایه های نازک اکسید تنگستن (WO_3) از اهمیت بالایی برخوردار است. در این پروژه به بررسی اثر پارامترهای مختلف بر روی لایه های نازک اکسید تنگستن پرداخته شده است و آنالیزهای مورد استفاده در این تحقیق شامل بررسی مورفولوژی سطح نمونه ها (FESEM)، بررسی خواص ساختاری آنها از طریق طیف پراش پرتو ایکس (XRD)، بررسی خواص ساختاری آنها از طریق طیف نگاری های عبوری و بازتابی و خواص الکتریکی و ترموالکتریکی نمونه ها می باشند.

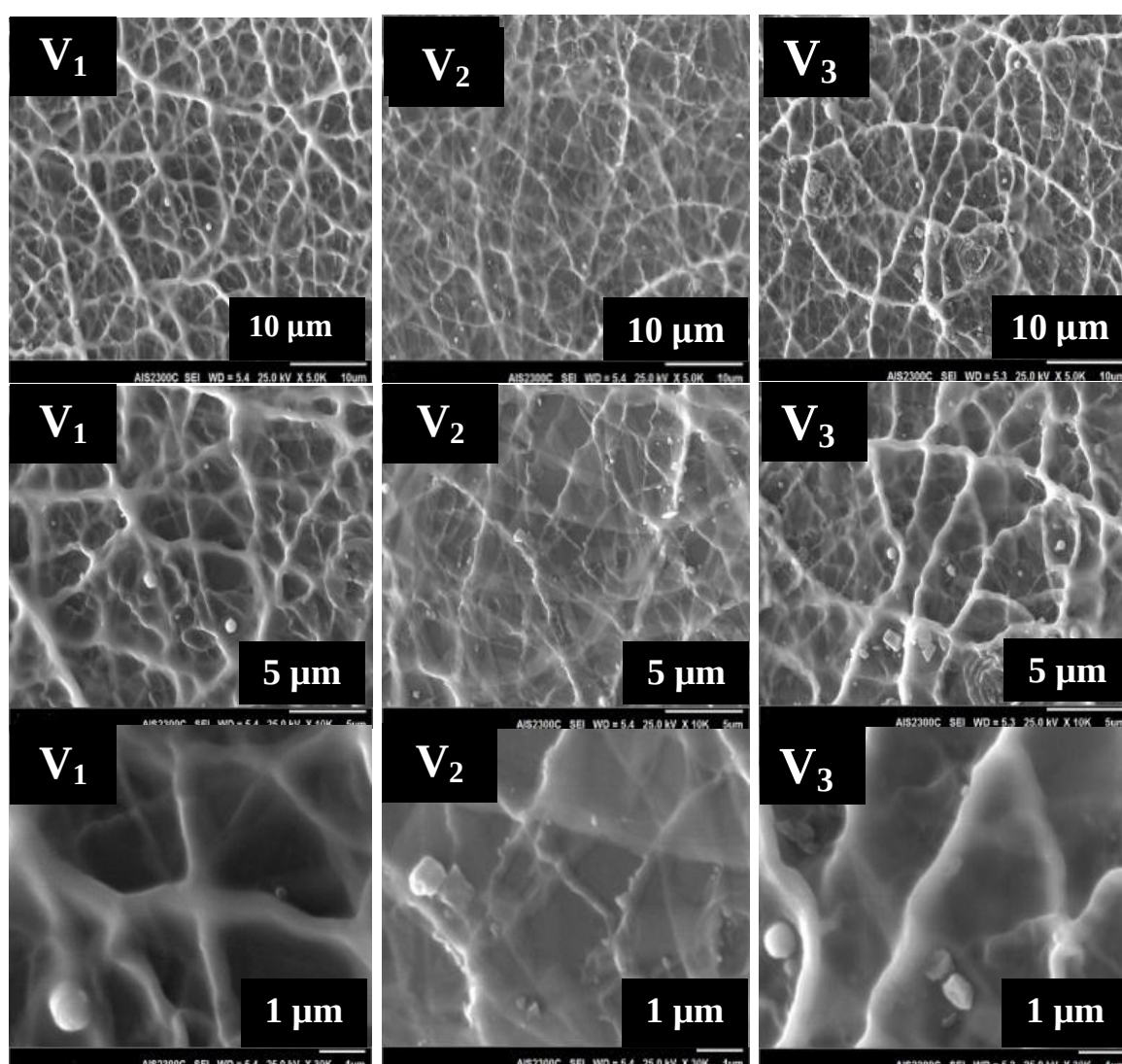
پارامترهای بررسی شده در این فصل به ترتیب عبارتند از: بررسی اثر حجم محلول (بخش ۴-۲)، بازپخت لایه های نازک (بخش ۴-۳)، دمای زیر لایه (بخش ۴-۴)، نوع زیرلایه (بخش ۴-۵)، بررسی اثر ناخالصی Li به WO_3 (بخش ۴-۶).

۴-۲) بررسی تاثیر حجم محلول ها بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید تنگستن

در این تحقیق لایه های نازک اکسید تنگستن خالص (WO_3) با حجم های متفاوت ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ ml محلول بر روی زیرلایه شیشه با دمای $300^{\circ}C$ ، لایه نشانی شدند. غلظت محلول و آهنگ لایه نشانی در این نمونه ها یکسان بوده و به ترتیب برابر $1 \times 10^{-4} M$ و $5 \frac{ml}{min}$ در نظر گرفته شدند. نمونه ها با حجم های ۵۰، ۷۵، ۱۰۰ ml به ترتیب با نام های V_1, V_2, V_3 نام گذاری شده اند. در ادامه به بررسی خواص فیزیکی نمونه های تهیه شده با شرایط فوق می پردازیم.

الف) مطالعه مورفولوژی سطح

برای این منظور از تصاویر SEM استفاده شده است. تصاویر مربوط به هر یک از نمونه ها با ضخامت نزدیک به یکدیگر ($190 \pm 20 \text{ nm}$) که توسط دستگاه زبری سنج اندازه گیری شده است را در سه مقیاس ۱۰، ۵ و $1 \mu\text{m}$ نشان می دهد:

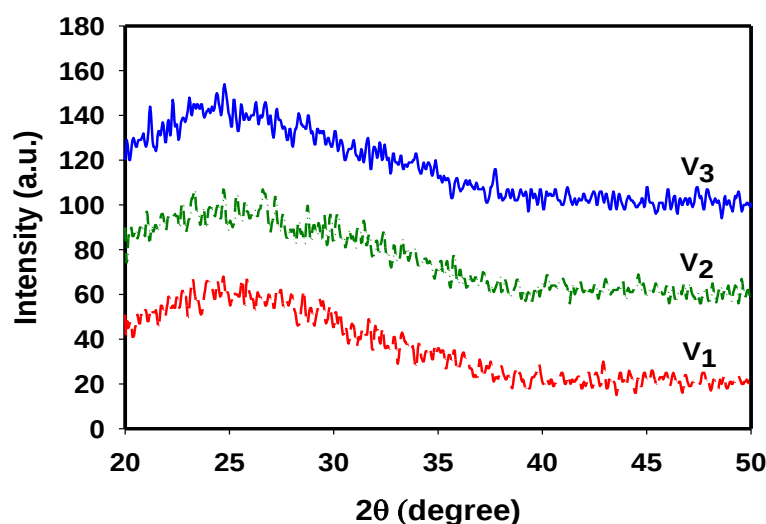


شکل ۴-۱: تصاویر SEM نمونه های تهیه شده با حجم های محلول متفاوت ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ ml با مقیاس های مختلف.

همان طور که در تصاویر مشخص است رشته های مشبک و در هم تنیده اکسید تنگستن شکل گرفته اند و همچنان که حجم محلول افزایش پیدا می کند در هم تنیدگی این رشته ها بیشتر شده است.

ب) مطالعه خواص ساختاری

به منظور بررسی ویژگی های ساختاری نمونه ها از نقش پراش پرتو X استفاده کرده ایم. شکل ۲-۴ نشانگر آن است که نمونه های تحت مطالعه هر سه از فاز بلورین مشخصی برخوردار نبوده و به صورت آمورف رشد پیدا کرده اند.

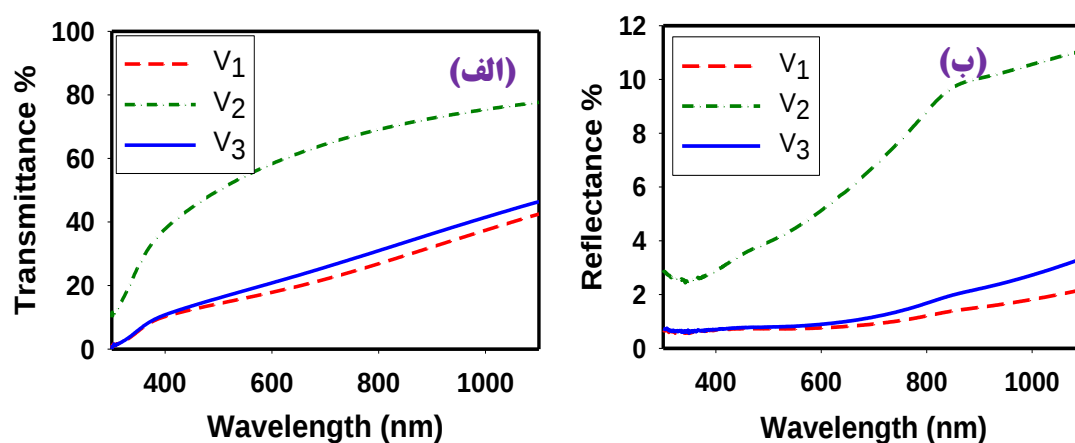


شکل ۲-۴ : طیف XRD نمونه های تهیه شده با حجم های محلول متفاوت ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ ml.

ج) مطالعه خواص اپتیکی

شکل ۳-۴ طیف عبوری و بازتاب را برای این نمونه ها در بازه ی ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ nm نشان می دهد. چنان چه پیداست نمونه V_1 دارای کمترین عبور اپتیکی بوده و در ناحیه مرئی این مقدار در حدود ۱۵٪ است. با افزایش حجم محلول از ۵۰ به ۷۵ ml میزان عبور به طور قابل ملاحظه ای زیاد شده (در حدود ۵۰٪) و سپس با افزایش بیشتر حجم محلول تا ۱۰۰ ml مقدار عبور لایه دوباره کاهش

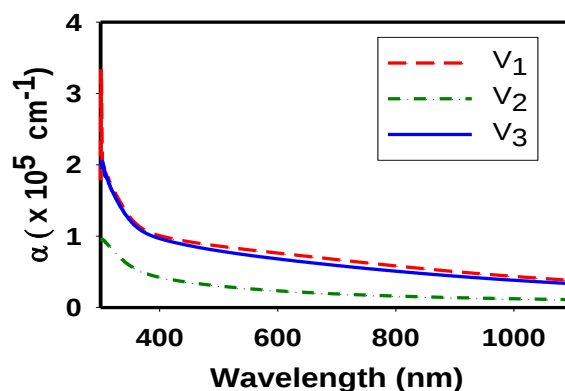
یافته و با کمی تفاوت نزدیک به نمونه V_1 قرار گرفته است. این تغییرات میزان عبور در این نمونه های با ضخامت نسبتاً یکسان می تواند ناشی از میزان جذب حامل های آزاد وابسته به رسانندگی الکتریکی لایه ها (بخش د) با توجه به تفاوت آنها در شرایط لایه نشانی باشد.



شکل ۳-۴: طیف عبور (الف) و بازتاب (ب) اپتیکی لایه های نازک اکسید تنگستن تهیه شده با حجم های متفاوت محلول اسپری.

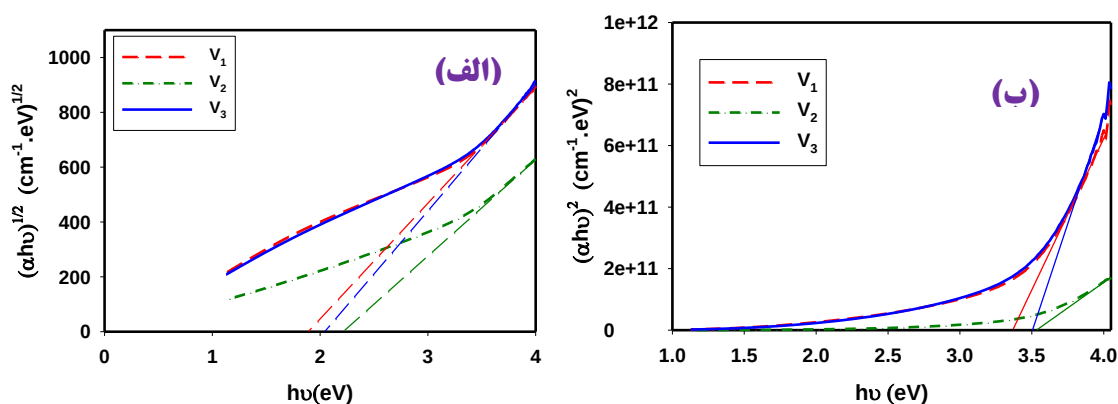
اکنون به کمک داده های وابسته به طیف عبور و بازتاب لایه ها و ضخامت آنها می توان ضریب جذب (α) نمونه ها را با استفاده از قانون لامبرت (معادله ۲-۷) محاسبه کرد.

در طول موج های کوتاه با انرژی بالاتر بر اثر گذار الکترون ها از نوار ظرفیت به نوار رسانش ضریب جذب بالاست اما در طول موج های بلند و در نتیجه با انرژی کمتر ضریب جذب کاهش پیدا می کند. این تغییر نشانگر این است که در نواحی طول موج های بلند انرژی فوتون های فرودی کوچکتر از گاف نواری ماده بوده و در نتیجه جذب چندانی رخ نمی دهد.



شکل ۴-۴: منحنی ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه هایی با حجم های متفاوت محلول اسپری

برای تعیین گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم لایه ها از معادله ی (۲-۸) و برون یابی بخش خطی نمودار در انرژی های بالا با محور افقی استفاده شده است [۱۱،۳۱،۳۷،۴۵،۴۷]. نمودار مربوط به این محاسبات و نتایج حاصل از آن در شکل ۴-۵ نشان داده شده است. مقادیر بدست آمده برای پهنای گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم در این نمونه ها (V_3, V_2, V_1) به ترتیب عبارتند از: مستقیم (۳/۳۷، ۳/۵۴، ۳/۵۰ eV) و غیر مستقیم (۱/۹۰، ۲/۲۳، ۲/۰۵ eV). با مقایسه این نتایج و کوچکتر بودن گاف نواری غیر مستقیم از گاف مستقیم می توان دریافت این ماده دارای گاف نواری غیر مستقیم است.



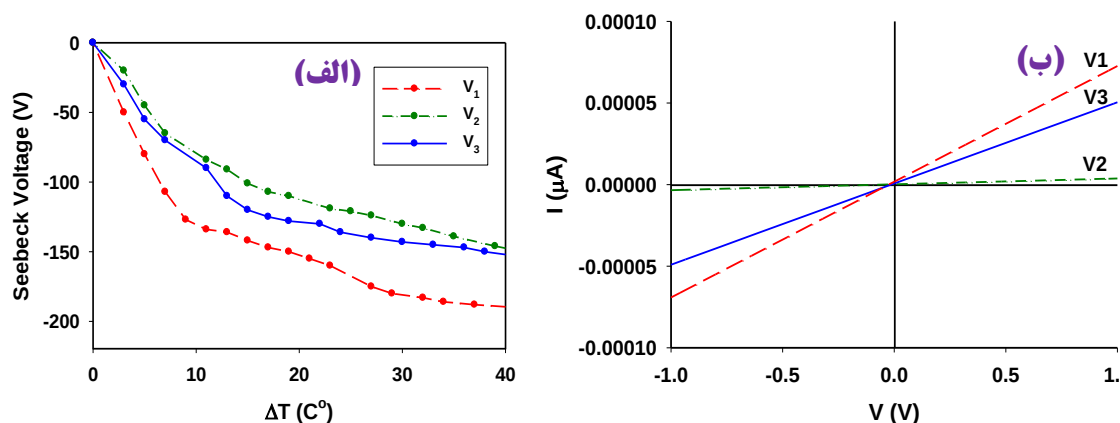
شکل ۴-۵: الف- تغییرات $(\alpha hv)^{1/2}$ بر حسب hv به منظور تعیین گاف نواری غیرمستقیم نمونه های تهیه شده باحجم های متفاوت محلول. ب- تغییرات $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv به منظور تعیین گاف نواری مستقیم نمونه ها باحجم های متفاوت محلول

بر این اساس نمونه V_2 دارای بیشترین مقدار گاف نواری و نمونه V_1 از کمترین مقدار برخوردار است. این تغییرات با توجه به حضور ناراستی های بلوری در این لایه ها (عمدتاً کمبود اتم های اکسیژن در شبکه بلوری ماده) [۴۴] و شکل گیری دنباله نواری در داخل گاف نواری نمونه ها سازگار است. این موضوع که مستقیماً بر خواص الکتریکی لایه ها تاثیر گذار است در بخش (د) مورد بررسی قرار گرفته است.

(د) مطالعه خواص الکتریکی و ترموالکتریکی

به منظور تعیین نوع حامل های اکثریت در این نمونه ها از آزمایش اثر سیبک استفاده کرده ایم. شکل ۴-۶ (الف) داده های حاصل از این آزمایش را نشان می دهد. این نتایج حاکی از رسانندگی نوع n در هر سه نمونه می باشد. در حقیقت تراکم الکترونی موجود در این لایه ها متأثر از ناکاملی در تناسب عنصری در این ترکیب بوده و غالباً به صورت WO_{3-x} می باشد که نشانگر وجود تهیجای اکسیژن در شبکه بلوری ماده است. این ناراستی بلوری منشأ شکل گیری ترازهای انرژی در نقش ترازهای شبه-بخشنده در نزدیکی لبه نوار رسانش به صورت دنباله نواری می گردد. [۴۴] تغییر تراکم این ترازها می تواند بر بزرگی رسانندگی الکتریکی در نمونه موثر باشد.

شکل ۴-۶ (ب) مشخصه جریان – ولتاژ نمونه های رشد داده شده را نشان می دهد. با توجه به این داده ها می توان مقاومت ورقه ای نمونه ها را با استفاده از رابطه (۲-۹) محاسبه کرد. این محاسبات مقادیر مقاومت ورقه ای را برای V_1 ، V_2 ، V_3 به ترتیب ۱۴، ۲۷۰، ۲۰ $G\Omega$ نشان می دهند.



شکل ۴-۶: (الف) تغییرات ولتاژ بر حسب اختلاف دمای دو سر نمونه (ب) مشخصه جریان - ولتاژ در نمونه های تهیه شده با حجم های محلول متفاوت ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ ml.

این نتایج نشان دهنده رفتار اهمی اتصالات و همچنین میزان رسانندگی الکتریکی در این نمونه ها می باشد. از مقایسه نتایج بدست آمده ملاحظه می شود که نمونه V_1 از بیشترین رسانندگی الکتریکی و نمونه V_2 از کمترین میزان رسانندگی برخوردار است. این تغییرات می تواند بیانگر بالا بودن خصلت فلز-گونی در نمونه V_1 در مقایسه با نمونه V_2 باشد که خود می تواند دلیلی بر کمینه بودن میزان طیف عبور در نمونه V_1 در مقایسه با دیگر لایه ها باشد که در شکل ۳-۴ نشان داده شده است. علاوه بر این می توان دریافت که نمونه V_1 از بزرگترین پهنای دنباله نواری و نمونه V_2 از کوچکترین مقدار بهره مند هستند که با تغییرات گاف نواری اپتیکی نمونه ها کاملاً سازگار می باشد. بدیهی است نمونه V_3 در حد واسطه بین این دو نمونه قرار می گیرد.

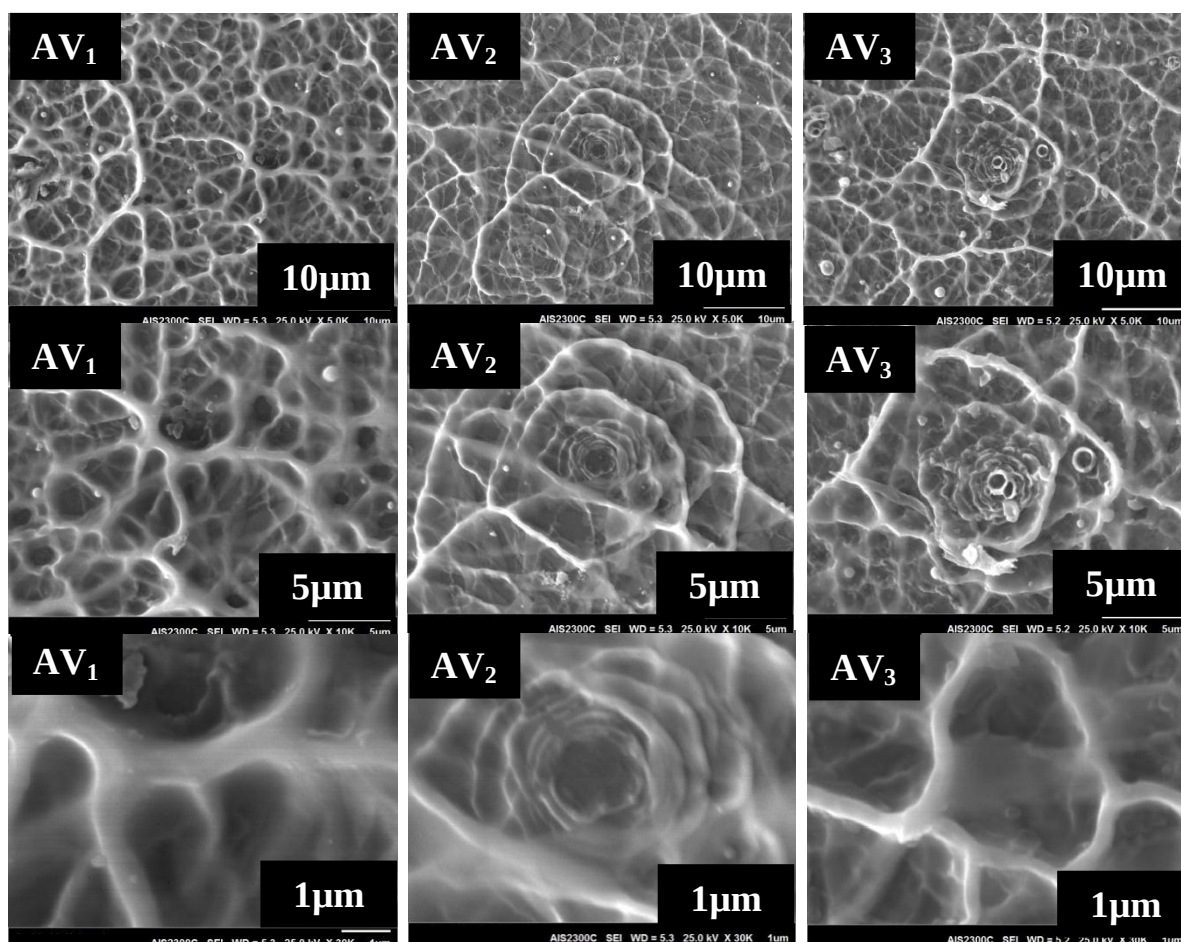
۳-۴ بررسی تاثیر بازپخت بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید تنگستن

طبق گزارشات منتشر شده، باز پخت بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید تنگستن تاثیر گذار است [۳۵،۳۴،۲۶،۱۱،۹]. بر این اساس در این تحقیق نمونه های بررسی شده در بخش ۲-۴ (V_3, V_2, V_1) را در دو دمای ۴۰۰ و ۵۰۰ °C در شرایط هوا به مدت دو ساعت باز پخت کردیم که به

ترتیب AV_3, AV_2, AV_1 در $400^\circ C$ و BV_3, BV_2, BV_1 در $500^\circ C$ نامگذاری شدند. در ادامه به بررسی نتایج مربوط به خواص فیزیکی آنها می پردازیم.

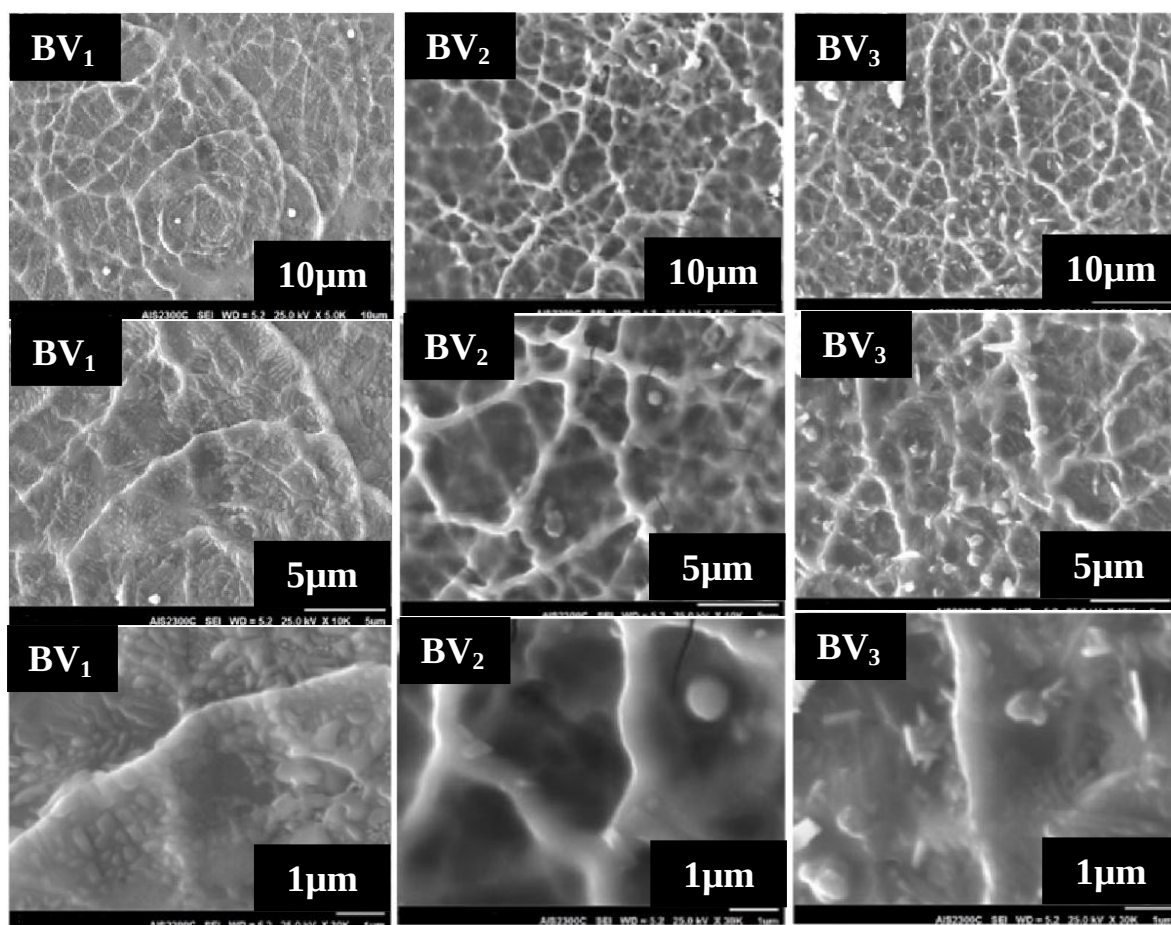
الف) مطالعه مورفولوژی سطح

شکل ۴-۷ تصاویر SEM مربوط به نمونه های باز پخت شده در دمای $400^\circ C$ را نشان می دهد. طبق این تصاویر پس از بازپخت تارهای درهم تنیده ی سطح شکل دوار و منظم تری پیدا کرده اند که این تغییرات در نمونه AV_2 و AV_3 بیشتر و مشخص تر است.



شکل ۴-۷: تصاویر SEM مربوط به نمونه های باز پخت شده در دمای $400^\circ C$

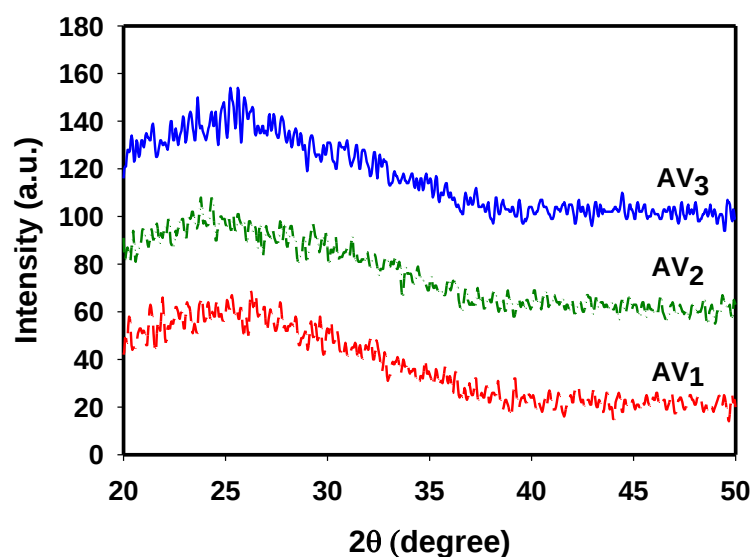
شکل ۴-۸ تصاویر SEM مربوط به نمونه های باز پخت شده در دمای 500°C را نشان می دهد. همان طور که از تصاویر پیداست، در سه نمونه شاهد ظاهر شدن دانه هایی بر روی بافت مشبک درهم تنیده ی اکسید تنگستن هستیم که میزان رشد این دانه ها در نمونه BV_1 از دو نمونه ی دیگر بیشتر بوده و در نمونه BV_2 کمترین رشد دانه را شاهدیم.



شکل ۴-۸: تصاویر SEM مربوط به نمونه های باز پخت شده در دمای 500°C

ب) مطالعه خواص ساختاری

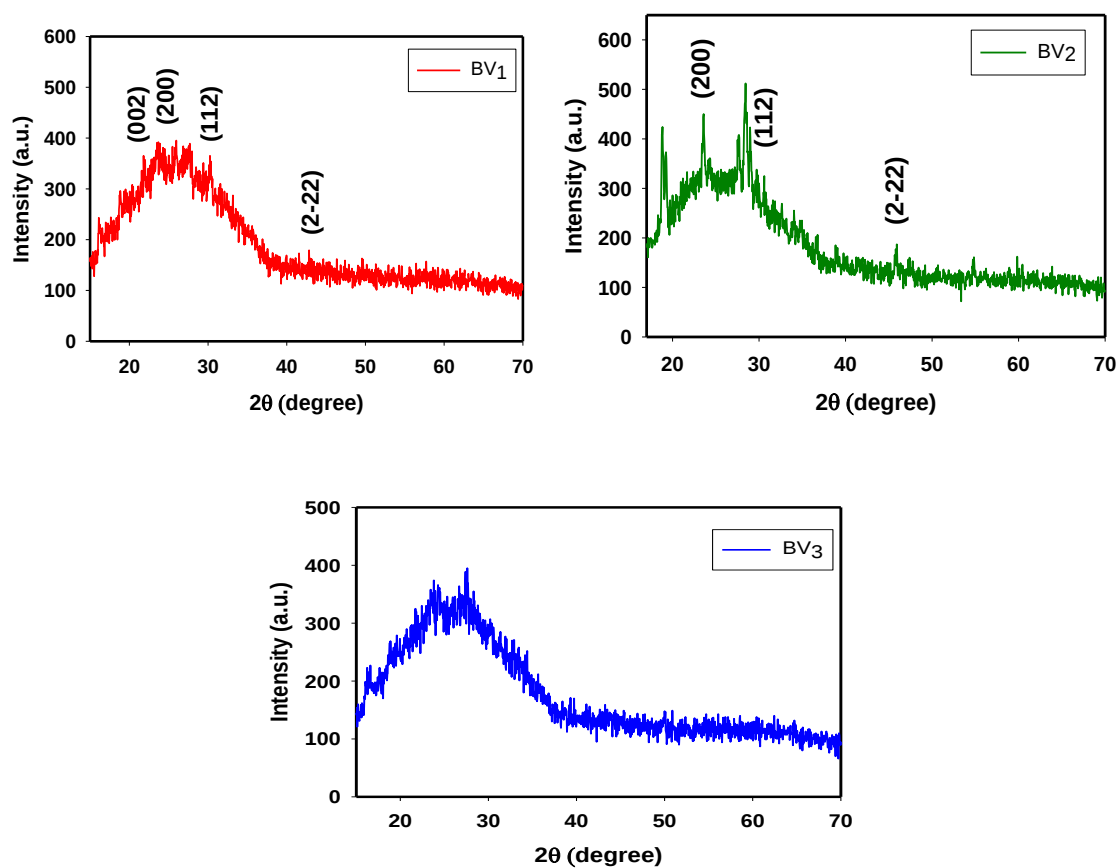
نقش پراش پرتو X نمونه های بازپخت شده در دمای 400°C در شکل ۴-۹ و نمونه های بازپخت شده در دمای 500°C در شکل ۴-۱۰ نشان داده شده است. ساختار نمونه های AV_3, AV_2, AV_1 پس از بازپخت تغییر نکرده و به صورت آمورف باقی مانده است. اما پس از بازپخت در دمای 500°C نمونه BV_1 و BV_2 در فاز سه میل و در جهت ترجیحی (200) رشد پیدا کرده است. ولی ساختار نمونه BV_3 تغییری نداشته و همچنان آمورف باقی مانده است. با استفاده از نظریه های وابسته به ساختار بلوری لایه ها می توان به اطلاعات دقیق تری شامل فاصله ی بین صفحات بلوری (معادله ۲-۱)، ابعاد بلورک ها (معادله ۲-۴)، میزان کرنش (معادله ۲-۵) و همچنین چگالی دررفتگی ها (معادله ۲-۶) دست یافت که نتایج حاصل از این محاسبات در جدول ۴-۱ آمده است. که این نتایج با گزارشات دیگر محققان مطابقت دارد. [۴۵]



شکل ۴-۹ : نقش پراش پرتو X نمونه های بازپخت شده در دمای 400°C

جدول ۴-۱: جزئیات تحلیل طیف XRD نمونه ها وابسته به جهت گیری (۲۰۰) پس از بازپخت در دمای ۵۰۰ °C.

نمونه	D(nm)	$d_{(hkl)}$ (nm)	$\varepsilon(x10^{-3})$	$\delta(x10^{-3})(nm)^{-2}$
BV ₂	۲۸/۹۱	۰/۰۱۶	۱/۲۰	۱/۲



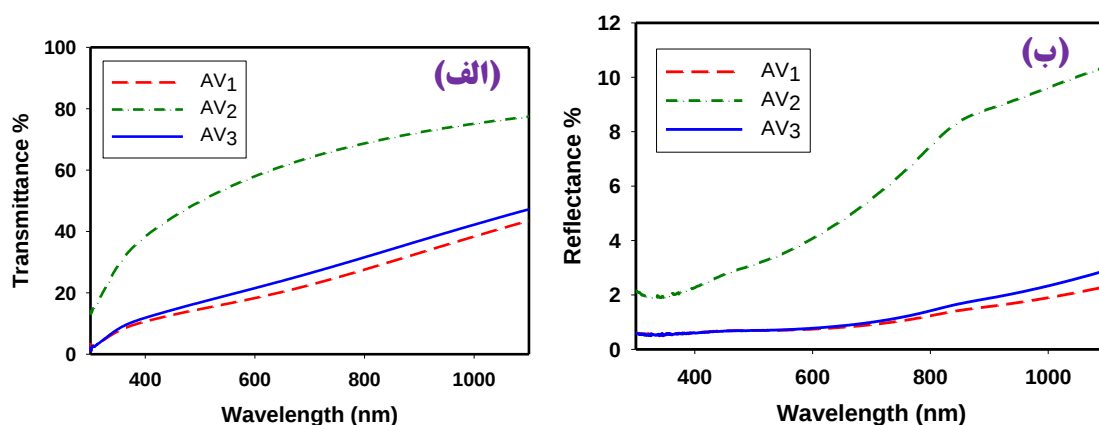
شکل ۴-۱۰: نقش پراش پرتو X نمونه های بازپخت شده در دمای ۵۰۰ °C

ج) مطالعه خواص اپتیکی

نمودارهای عبور بازتاب اپتیکی نمونه های باز پخت شده در دمای ۴۰۰ و ۵۰۰ °C به ترتیب در

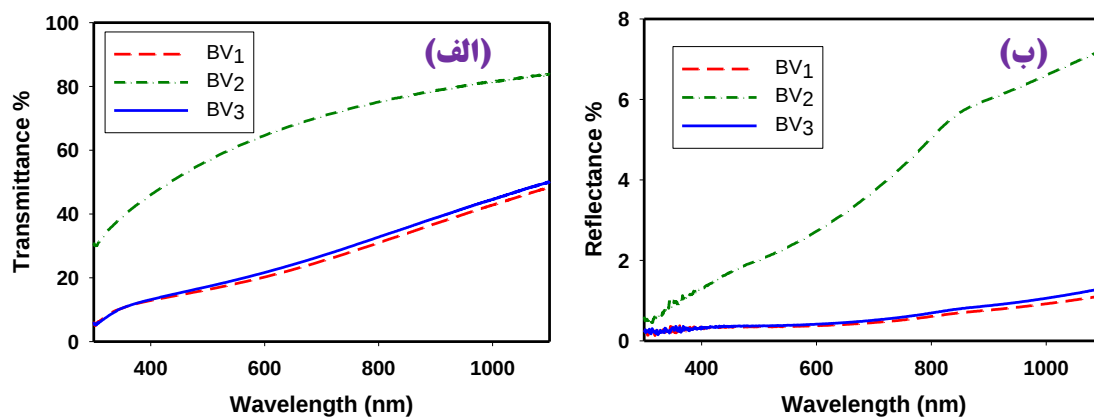
شکل های ۴-۱۱ و ۴-۱۲ نشان داده شده است همان طور که مشاهده می شود انجام عملیات بازپخت

تاثیر چندانی بر این طیف ها به ویژه در ناحیه طول موج های بلند نداشته لکن در مقدار گاف نواری لایه ها تاثیر گذار بوده است.



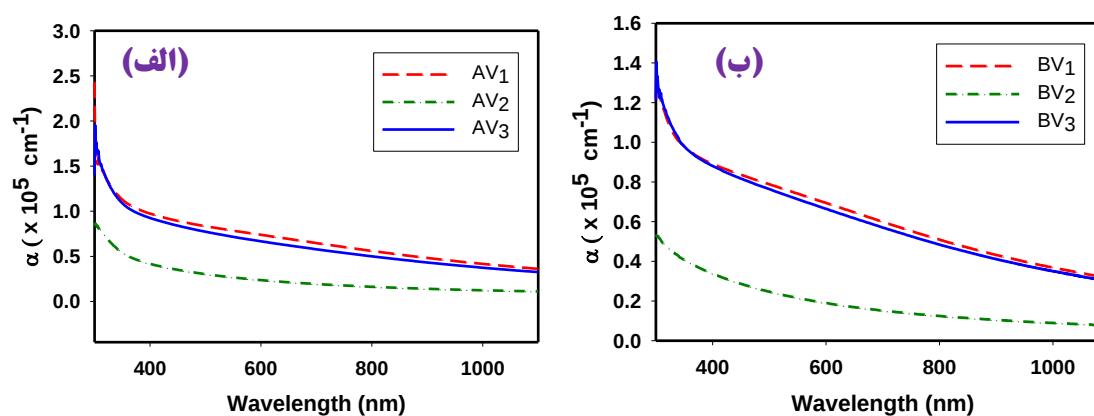
شکل ۴-۱۱: نمودار عبور (الف) و بازتاب (ب) نمونه های بازپخت شده در دمای 400°C

برای این منظور با استفاده از قانون لامبرت (۲-۷) ضریب جذب لایه ها را محاسبه کرده (شکل ۴-۱۳) و با استفاده از معادله ی (۲-۸) و برون یابی بخش خطی نمودار در انرژی های بالا با محور افقی، به بررسی مقدار گاف نواری برای هر دو دمای بازپخت پرداخته ایم. این نتایج در شکل ۴-۱۴ و ۴-۱۵ نشان داده شده است.



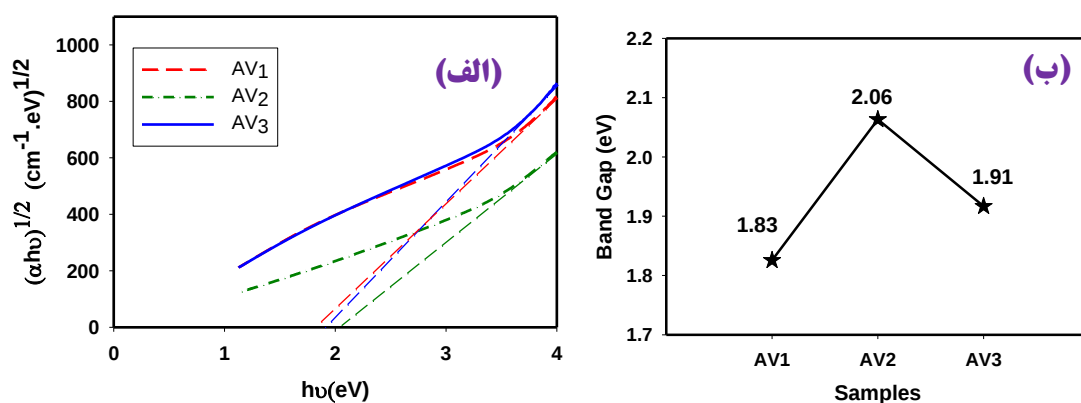
شکل ۴-۱۲: نمودار عبور (الف) و بازتاب (ب) نمونه های بازپخت شده در دمای ۵۰۰ °C

کاهش گاف نواری پس از بازپخت میتواند به علت تغییر فاز نمونه باشد [۴۶] که در این تحقیق از فاز آمورف به فاز سه میل تغییر یافته است. همچنین کاهش مقاومت الکتریکی که در بخش (د) مورد بررسی قرار گرفته است، نشان دهنده ی کوچک تر شدن گاف نواری و در نتیجه گذار بهتر الکترون ها از نوار ظرفیت به رسانش می باشد.

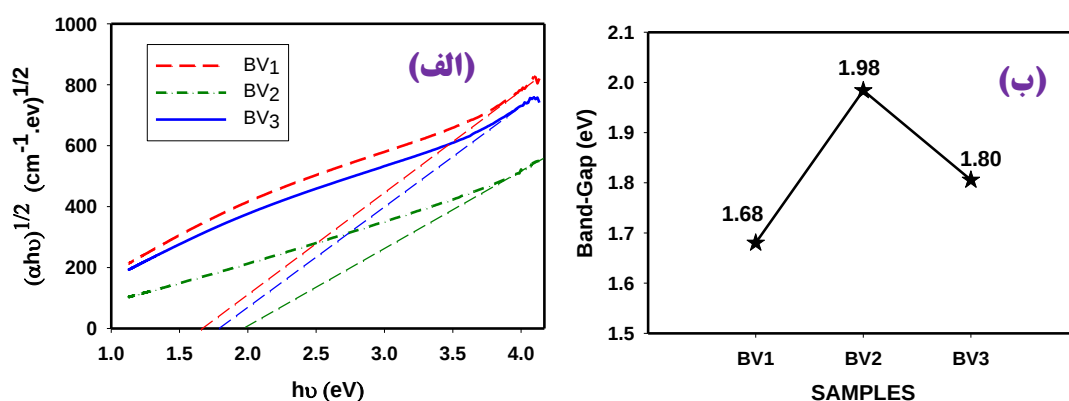


شکل ۴-۱۳: بررسی ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه های بازپخت شده در دمای الف) ۴۰۰ °C و ب) ۵۰۰ °C

مقایسه ی نمودار گاف نواری مربوط به بازپخت در دمای ۴۰۰ °C و ۵۰۰ °C نشان می دهد که با توجه به تفاوت میزان کاهش در طیف عبوری، کاهش در پهنای گاف نواری نیز به همان نسبت در نمونه های بازپخت شده در دمای ۵۰۰°C بیشتر است.



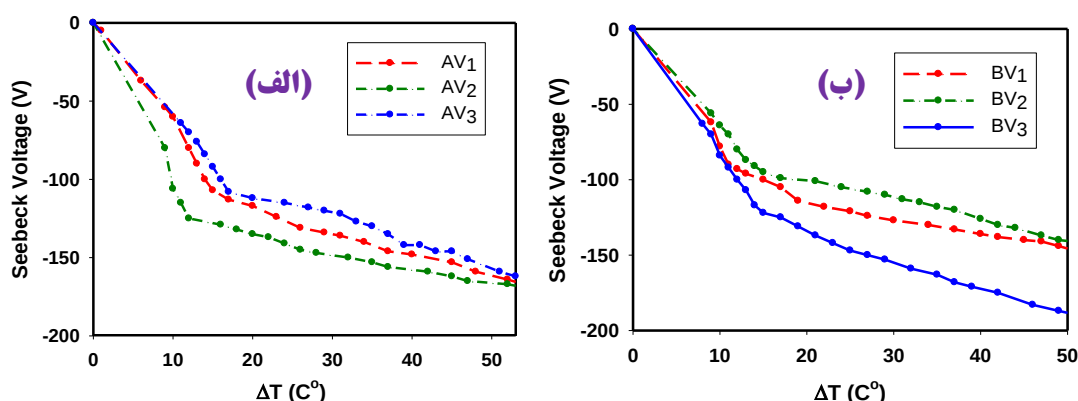
شکل ۴-۱۴: (الف) - تغییرات $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بر حسب $h\nu$ برای تعیین گاف نواری غیر مستقیم نمونه ها. (ب) - تغییرات گاف نواری غیر مستقیم نمونه حاصل از تحلیل داده ها در شکل (الف) برای نمونه های بازپخت شده در دمای ۴۰۰ °C



شکل ۴-۱۵: (الف) - تغییرات $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بر حسب $h\nu$ برای تعیین گاف نواری غیر مستقیم نمونه ها. (ب) - تغییرات گاف نواری غیر مستقیم نمونه حاصل از تحلیل داده ها در شکل (الف) برای نمونه های بازپخت شده در دمای ۵۰۰ °C

د) خواص الکتريکی و ترمو الکتريکی نمونه ها

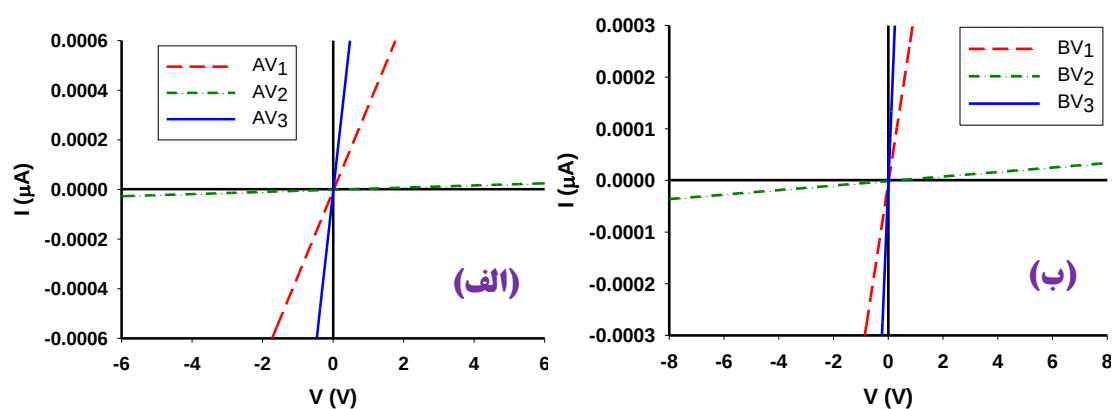
در این نمونه ها به منظور تعیین نوع حامل های اکثریت از آزمایش اثر سيبک استفاده کرده ایم. شکل ۴-۱۶ و ۴-۱۷ داده های حاصل از این آزمایش را نشان می دهد. این نتایج حاکی از رسانندگی حامل های الکترونی (رسانندگی نوع n) در تمامی نمونه ها می باشد. در حقیقت تراکم الکترونی موجود در این لایه ها متأثر از ناکاملی در تناسب عنصری در این ترکیب بوده و غالباً به صورت WO_{3-x} می باشد که نشانگر وجود تهیج‌های اکسیژن در شبکه بلوری ماده است. این ناراستی بلوری منشاء شکل گیری ترازهای انرژی در نقش ترازهای شبه-بخشنده در نزدیکی لبه نواری رسانش به صورت دنباله نواری می گردد. [۴۴] تغییر تراکم این ترازها می تواند بر رسانندگی الکتريکی در نمونه ها موثر باشد.



شکل ۴-۱۶ : الف) نمودار تغییرات ولتاژ بر حسب اختلاف دمای دو سر نمونه برای نمونه های بازپخت شده در دمای ۴۰۰ °C و ب) ۵۰۰ °C

شکل ۴-۱۷ مشخصه جریان - ولتاژ نمونه های رشد داده شده را نشان می دهد. این نتایج نشان دهنده رفتار اهمی اتصالات و همچنین میزان رسانندگی الکتريکی در این نمونه ها می باشد. که محاسبات انجام شده توسط رابطه ۲-۹ مقادیر ۱۵، ۱۰۰ و $9\text{ G}\Omega$ را برای مقاومت ورقه ای نمونه های AV_3, AV_2, AV_1 و مقادیر $3\text{ G}\Omega$ ، $44\text{ G}\Omega$ و $826\text{ M}\Omega$ را به ترتیب برای نمونه های BV_3, BV_2, BV_1

بدست داده است. از مقایسه نتایج بدست آمده ملاحظه می شود که نمونه BV_3 از بیشترین رسانندگی الکتریکی و نمونه AV_2 از کمترین میزان رسانندگی برخوردار است. این نتایج همچنین نشانگر آن است که تمامی نمونه ها در مقایسه با نمونه های قبل از بازپخت رسانندگی بالاتری را دارند. این تغییرات در رسانندگی در نمونه های BV_1 ، BV_2 ، BV_3 می تواند بیانگر بالا بودن خصلت فلز_گونی نسبی در نمونه های بازپخت شده در دمای 500°C باشد.



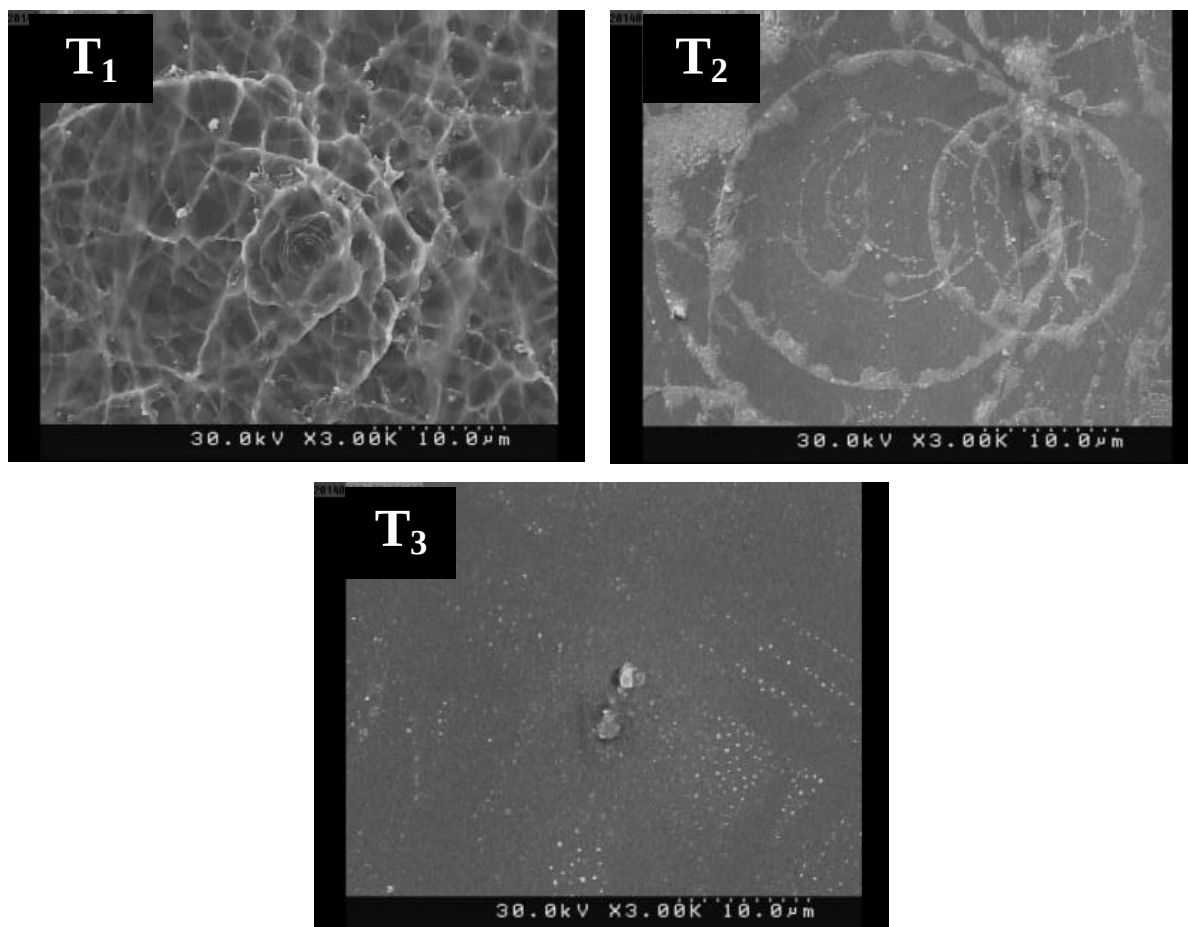
شکل ۴-۱۷: الف) مشخصه جریان - ولتاژ برای نمونه های بازپخت شده در دمای 400°C و ب) 500°C

۴-۴) بررسی تاثیر دمای زیرلایه بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید تنگستن

در این تحقیق لایه های نازک اکسید تنگستن بر روی زیرلایه شیشه، در دماهای ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ °C لایه نشانی و به ترتیب T_1 ، T_2 ، T_3 نامگذاری شدند، غلظت محلول، آهنگ لایه نشانی و حجم محلول در هر سه نمونه یکسان و به ترتیب برابر با 0.01 M ، $5\frac{\text{ml}}{\text{min}}$ و 75 ml در نظر گرفته شدند.

الف) مطالعه مورفولوژی سطح

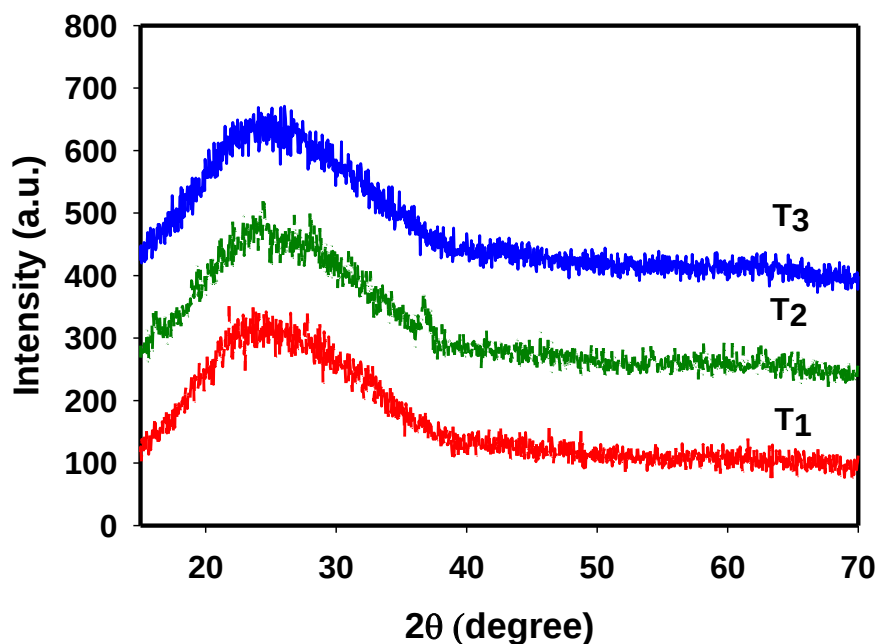
شکل ۴-۱۸ تصاویر FESEM این نمونه ها را در مقیاس $10\text{ }\mu\text{m}$ نشان می دهد. این تصاویر نشان دهنده ی این است که با افزایش دمای رشد از ۳۰۰ به ۴۰۰ و سپس به ۵۰۰ °C مورفولوژی سطح نمونه ها از یک سطح متخلخل و پوشیده از رشته های دوار به سطحی نسبتاً تخت تغییر کرده است. به طوری که نمونه T_1 سطحی کاملاً متخلخل و پوشیده از حلقه هایی دوار دارد و با افزایش دمای زیرلایه برای نمونه T_2 از شدت این تخلخل کاسته شده و سطحی یکنواخت تر از نمونه T_1 داریم و همچنان با افزایش بیشتر دما به ۵۰۰ °C با کاهش چشم گیر این حلقه ها و تشکیل سطحی تقریباً یکنواخت و تخت رو به رو هستیم.



شکل ۴-۱۸: تصاویر FESEM نمونه های سنتز شده با دماهای زیرلایه ای متفاوت ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ °C

(ب) مطالعه خواص ساختار

به منظور بررسی ویژگی های ساختاری نمونه ها از نقش پراش پرتو X استفاده کرده ایم. شکل ۴-۱۹ نشانگر آن است که نمونه های تحت مطالعه برخلاف نتایج گزارش شده توسط داباس و همکاران [۱۱] از فاز بلورین مشخصی برخوردار نبوده و به صورت آمورف رشد پیدا کرده اند. این امر می تواند ناشی از تفاوت مقدار حجم محلول به کار گرفته شده باشد.



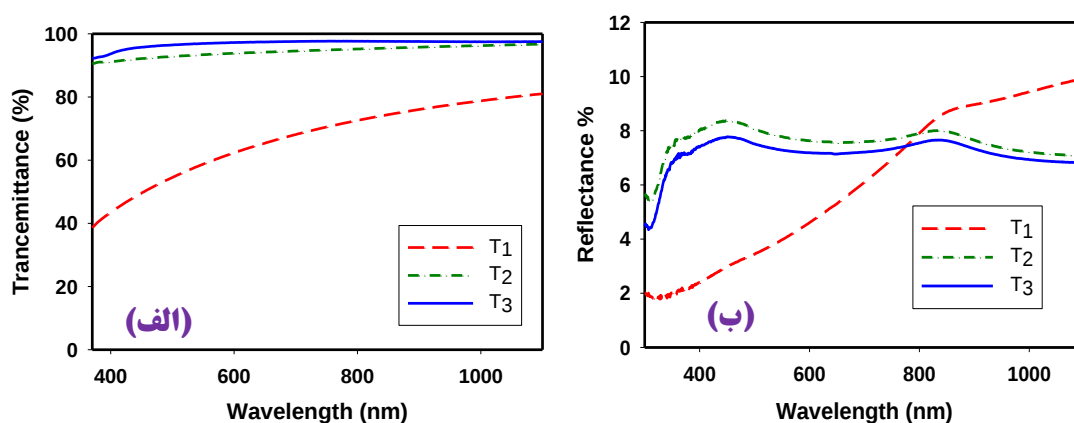
شکل ۴-۱۹: طیف XRD نمونه های سنتز شده با دماهای زیرلایه ای متفاوت ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ °C

ج) مطالعه خواص اپتیکی

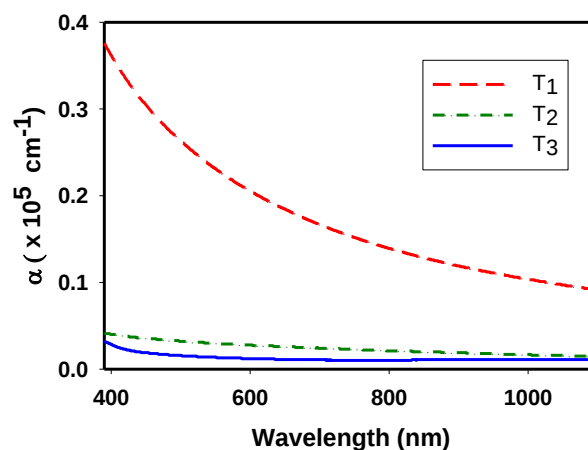
طیف عبوری و بازتابی این نمونه ها در شکل ۴-۲۰ نشان داده شده اند. چنانچه پیداست نمونه T_1 دارای کمترین عبور اپتیکی بوده و با افزایش دمای زیر لایه میزان عبور به مقدار قابل ملاحظه‌ای زیاد شده است. این تغییرات می تواند ناشی از میزان فلز-گونی لایه ها (بخش د) با توجه به تفاوت آنها در شرایط لایه نشانی باشد.

با استفاده از طیف های عبور (T) و ضخامت (t) لایه ها می توان ضریب جذب (α) نمونه ها را به کمک معادله لامبرت (۲-۷) محاسبه کرد. نتیجه این تحلیل در شکل ۴-۲۱ نشان داده شده است. به کمک این کمیت و با استفاده از معادله (۲-۸) می توان مقادیر گاف نواری غیر مستقیم لایه ها را تعیین نمود. نتیجه این محاسبات در شکل ۴-۲۲ ارائه گردیده است. بر این اساس نمونه T_3 دارای بیشترین مقدار گاف نواری و نمونه T_1 از کمترین مقدار برخوردار است. این تغییرات با توجه به حضور ناراستی های بلوری در این لایه ها (عمدتا کمبود اتم های اکسیژن در شبکه بلوری ماده) [۴۴] و

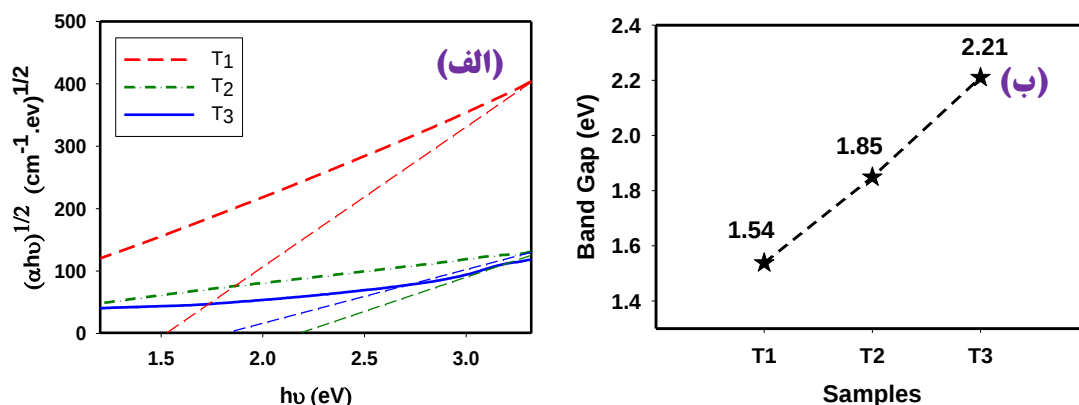
شکل گیری دنباله نواری در داخل گاف نواری نمونه ها سازگار است. این موضوع که مستقیماً بر خواص الکتریکی لایه ها تاثیر گذار است در بخش (د) مورد بررسی قرار گرفته است.



شکل ۴-۲۰: الف- طیف عبور (الف) و بازتاب (ب) اپتیکی لایه های نازک اکسید تنگستن تهیه شده با دماهای زیرلایه ای متفاوت ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ °C.



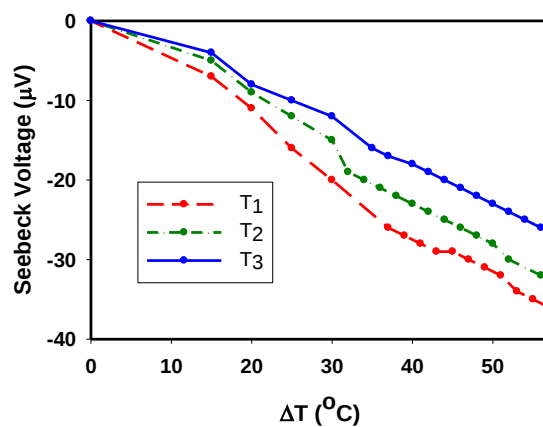
شکل ۴-۲۱: نمودار ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه های تهیه شده با دماهای زیرلایه ای متفاوت



شکل ۴-۲۲: (الف) - تغییرات $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بر حسب $h\nu$ برای تعیین گاف نواری غیر مستقیم نمونه های تهیه شده با دماهای زیرلایه ای متفاوت. (ب) - تغییرات گاف نواری غیر مستقیم نمونه حاصل از تحلیل داده ها در شکل (الف)

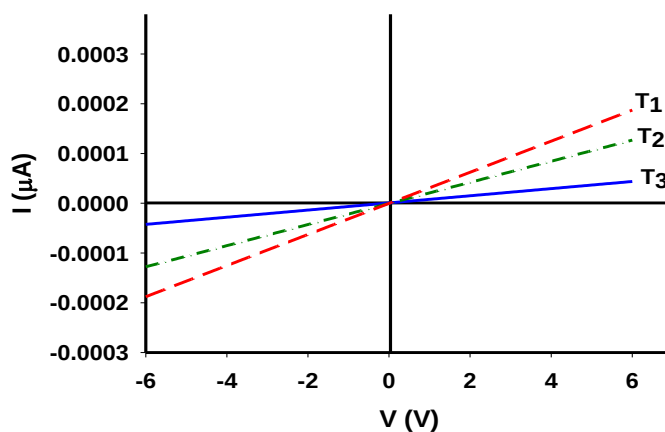
د) خواص الکتریکی و ترمو الکتریکی

به منظور تعیین نوع حامل های اکثریت در این نمونه ها از آزمایش اثر سیبک استفاده کرده ایم. شکل ۴-۲۳ داده های حاصل از این آزمایش را نشان می دهد. این نتایج حاکی از رسانندگی حامل های الکترونی (رسانندگی نوع n) در هر سه نمونه می باشد. در حقیقت تراکم الکترونی موجود در این لایه ها متأثر از ناکاملی در تناسب عنصری در این ترکیب بوده و غالباً به صورت WO_{3-x} میباشد که نشانگر وجود تهیجهای اکسیژن در شبکه بلوری ماده است. این ناراستی بلوری منشاء تشکیل ترازهای انرژی در نقش ترازهای شبه-بخشنده در نزدیکی لبه نوار رسانش به صورت دنباله نواری می گردد [۴۴]. تغییر تراکم این ترازها می تواند بر مقدار رسانندگی الکتریکی در نمونه موثر باشد.



شکل ۴-۲۳: تغییرات ولتاژ بر حسب اختلاف دمای دو سر نمونه برای نمونه های تهیه شده با دماهای زیرلایه ای متفاوت

شکل ۴-۲۴ مشخصه جریان - ولتاژ نمونه های رشد داده شده را نشان می دهد. این نتایج نشان دهنده رفتار اهمی اتصالات و همچنین میزان رسانندگی الکتریکی در این نمونه ها می باشد. از مقایسه نتایج بدست آمده ملاحظه می شود که نمونه T_1 از بیشترین رسانندگی الکتریکی و نمونه T_3 از کمترین میزان رسانندگی برخوردار است. مقادیر محاسبه شده به کمک رابطه (۲-۹) برای رسانندگی الکتریکی این سه نمونه به ترتیب $T_1 = 28 \text{ G}\Omega$ ، $T_2 = 35 \text{ G}\Omega$ و $T_3 = 139 \text{ G}\Omega$

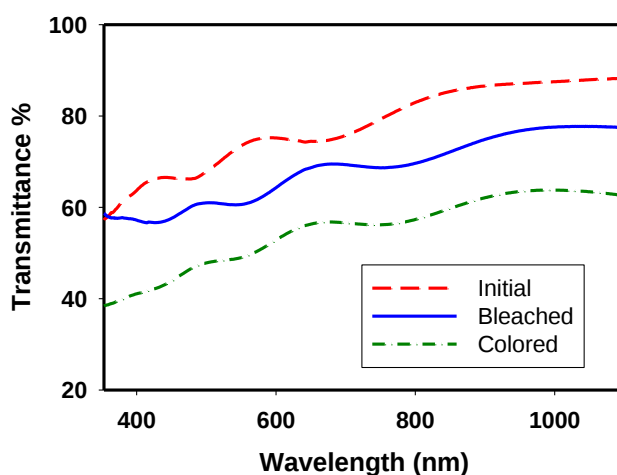


شکل ۴-۲۴: مشخصه جریان - ولتاژ در نمونه های تهیه شده با دماهای زیرلایه ای متفاوت

این تغییرات می تواند بیانگر بالا بودن خصلت فلز-گونی در نمونه T_1 در مقایسه با نمونه T_3 باشد که خود می تواند دلیلی بر کمینه بودن میزان طیف عبور در نمونه T_1 در مقایسه با دیگر لایه ها باشد که در شکل ۴-۲۰ نشان داده شده است. علاوه بر این می توان دریافت که نمونه T_3 از بزرگترین پهنای دنباله نواری و نمونه T_1 از کوچکترین مقدار بهره مند هستند که با تغییرات گاف نواری اپتیکی نمونه ها کاملاً سازگار می باشد. بدیهی است نمونه T_2 در حد واسطه بین این دو نمونه قرار می گیرد.

ه) مطالعه و بررسی کاربرد الکتروکرومیک لایه ی نازک اکسید تنگستن

به منظور بررسی کاربرد لایه ها به بررسی کاربردی نمونه های خود در زمینه الکتروکرومیک پرداخته ایم. بدین منظور از نمونه T_1 استفاده کرده ایم به طوری که با همان شرایط و بطور همزمان بر روی زیرلایه ی FTO نیز لایه نشانی شده است. این نمونه با استفاده از محلول الکترولیت و دستگاه الکترواناباشت طبق بخش ۲-۶-۳ مورد بررسی قرار گرفت. طیف عبور این نمونه در سه حالت رنگی شده، سفید شده و اولیه در شکل ۴-۲۵ نشان داده شده است. این تغییر رنگ به دلیل واکنش های اکسایش و کاهش اتفاق می افتد [۲۸].



شکل ۴-۲۵: طیف عبور نمونه مورد آزمایش در سه حالت عادی، رنگی شده و سفید شده

تصویر زیر عکس لایه ها را در دو حالت شفاف و رنگی شده نشان می دهد.



شکل ۴-۲۶: لایه ها در دو حالت شفاف و رنگی

چگالی اپتیکی محاسبه شده برای این نمونه طبق معادله ی (۲-۱۳) در طول موج 630 nm ، 0.1967 می باشد. در حالت حدی هر چه این عدد بزرگتر شود، خاصیت الکتروکرومیکی ماده بیشتر است.

۴-۵) بررسی تاثیر نوع زیرلایه بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید تنگستن

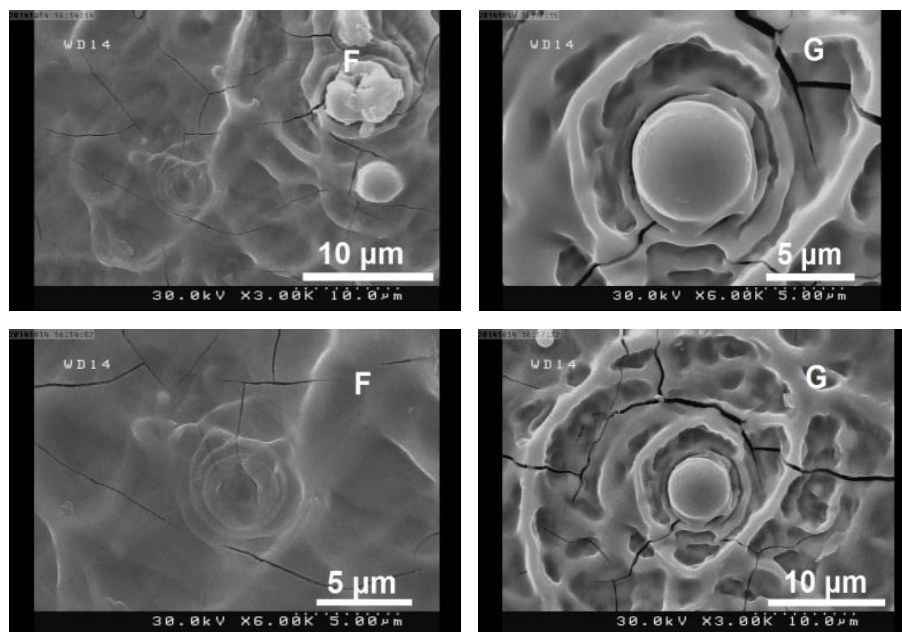
در این تحقیق لایه های نازک اکسید تنگستن بر روی دو نوع زیر لایه شیشه و FTO به طور همزمان و با شرایط کاملاً یکسان لایه نشانی شدند و به ترتیب با نام های G و F نامگذاری شدند. در این لایه نشانی حجم محلول، دمای زیر لایه، غلظت و آهنگ لایه نشانی به ترتیب 75 ml ، 250°C ، 0.1 M و $15\frac{\text{ml}}{\text{min}}$ در نظر گرفته شد . در ادامه به بررسی و مطالعه ی خواص فیزیکی آنها می پردازیم.

الف) مطالعه مورفولوژی سطح

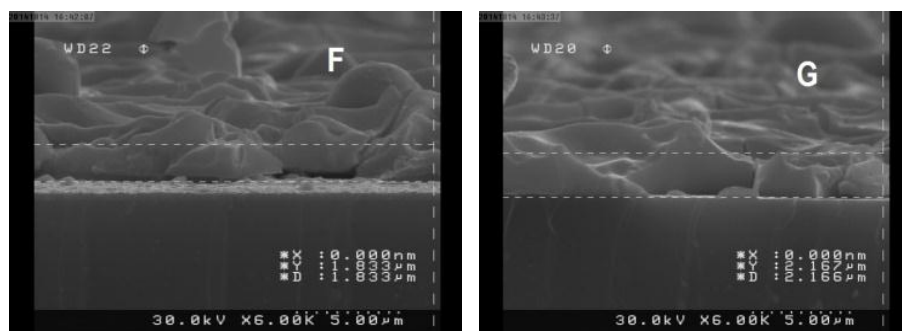
شکل ۴-۲۷ تصاویر FESEM نمونه های F و G را در دو بزرگنمایی $5\text{ }\mu\text{m}$ و $10\text{ }\mu\text{m}$ به همراه تصاویر سطح مقطع آنها (به ترتیب با ضخامت های $1/833$ و $2/167\text{ }\mu\text{m}$) نشان می دهد. این تصاویر

نشان دهنده‌ی شکل‌گیری سطحی متخلخل با رشته‌های برجسته و مشبک WO_3 با دیواره‌هایی به قطر حدود ۱ میکرون بر روی شیشه می‌باشد که با تغییر زیرلایه برجستگی این رشته‌ها قدری کاسته شده و تشکیل سطحی یکنواخت‌تر با ضخامتی کمتر را داده است.

(الف)



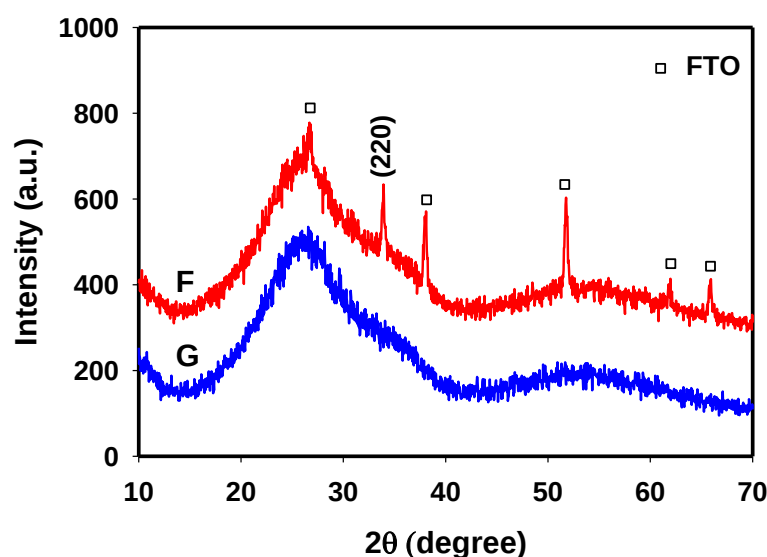
(ب)



شکل ۴-۲۷: تصاویر FESEM (الف) نما از بالا (ب) تصاویر سطح مقطع نمونه‌ها با زیر لایه شیشه و FTO

ب) خواص ساختاری

به منظور بررسی ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها از نقش پراش پرتو X استفاده کرده ایم. شکل ۴-۲۸ نشانگر آن است که نمونه G از فاز بلورین مشخصی برخوردار نبوده و به صورت آمورف رشد پیدا کرده است ولی نمونه F به صورت بسبلوری و در فاز مکعبی عمدتاً در جهت (۲۲۰) با موقعیت زاویه ای $33/89^\circ$ درجه رشد یافته است. در این شکل قله های وابسته به لایه FTO با مربع های سفید نشان داده شده اند.



شکل ۴-۲۸ : طیف XRD نمونه ها با زیر لایه شیشه و FTO.

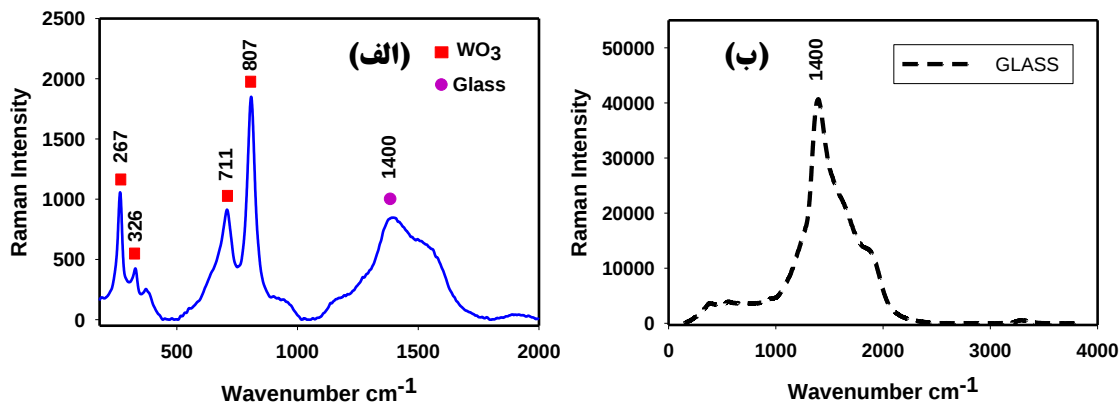
با استفاده از نظریه های وابسته به ساختار بلوری لایه ها می توان به اطلاعات مهمی از جمله ابعاد بلورک ها، فاصله بین صفحات بلوری، میزان کرنش و نیز چگالی دررفتگی ها در لایه WO_3 رشد یافته بر روی FTO بترتیب به کمک معادلات (۱-۲)، (۴-۲)، (۵-۲)، (۶-۲) پی برد که نتایج بدست آمده از این تحلیل در جدول ۴-۲ ارائه گردیده است.

جدول ۴-۲: نتایج وابسته به تحلیل داده های XRD با در نظر گرفتن جهت ترجیحی (۲۲۰) برای نمونه F.

نمونه	D(nm)	$d_{(hkl)}(nm)$	$\varepsilon (x10^{-3})$	$\delta(x10^{-3})(nm)^{-2}$
F	۲۸/۲۸۵	۰/۲۶۳	۱/۲۲	۱/۲۵

ج) بررسی طیف رامان

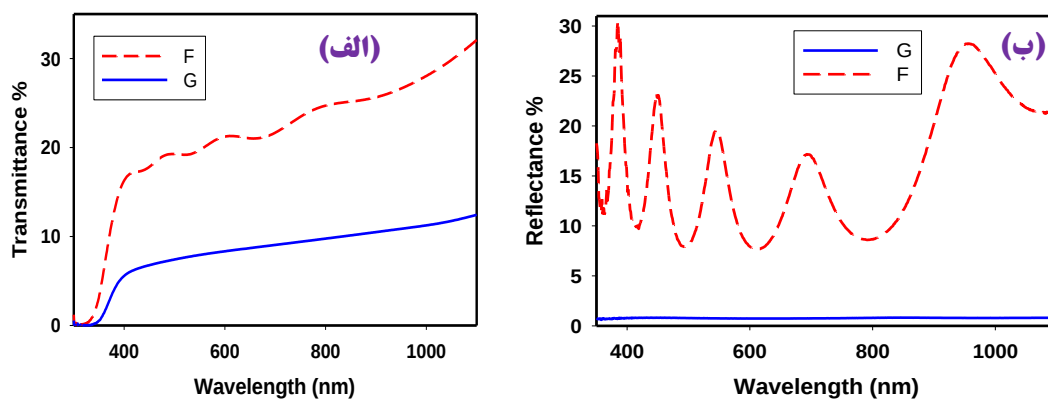
شکل ۴-۲۹ طیف رامان مربوط به نمونه رشد یافته بر روی زیر لایه FTO را نشان می دهد. قله های مربوط به WO_3 در 711 cm^{-1} ، 807 cm^{-1} و 1400 cm^{-1} و قله ضعیف تری 326 cm^{-1} ظاهر شده اند، که تمامی این قله ها منطبق با گزارشات منتشر شده می باشد [۴۸]. طیف رامان شیشه به عنوان مرجع، ضمیمه شده است.



شکل ۴-۲۹: طیف رامان (الف) نمونه لایه نشانی شده بر روی زیر لایه FTO (ب) شیشه

د) مطالعه خواص اپتیکی

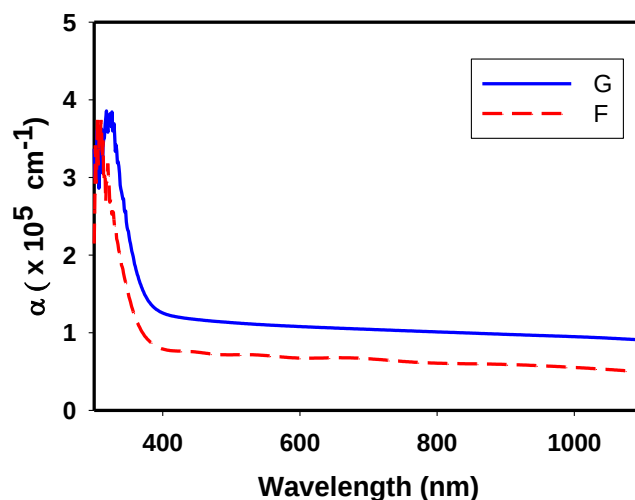
شکل ۴-۳ ویژگی های اپتیکی لایه های اکسید تنگستن رشد یافته را به تنهایی (با حذف وجود زیرلایه مربوطه با قرار دادن زیرلایه مشابه به عنوان مرجع در دستگاه طیف سنج) نشان می دهد. چنانچه پیداست لایه تشکیل شده بر روی زیرلایه FTO علاوه بر برخورداری از شفافیت اپتیکی نسبی بیشتر، در مقایسه با لایه سنتز شده بر روی زیرلایه شیشه، از لبه جذب نوری تیزتری در گستره نور فرابنفش برخوردار می باشد.



شکل ۴-۳: طیف عبور (الف) و بازتاب (ب) اپتیکی لایه های نازک اکسید تنگستن بر روی زیرلایه های شیشه و FTO.

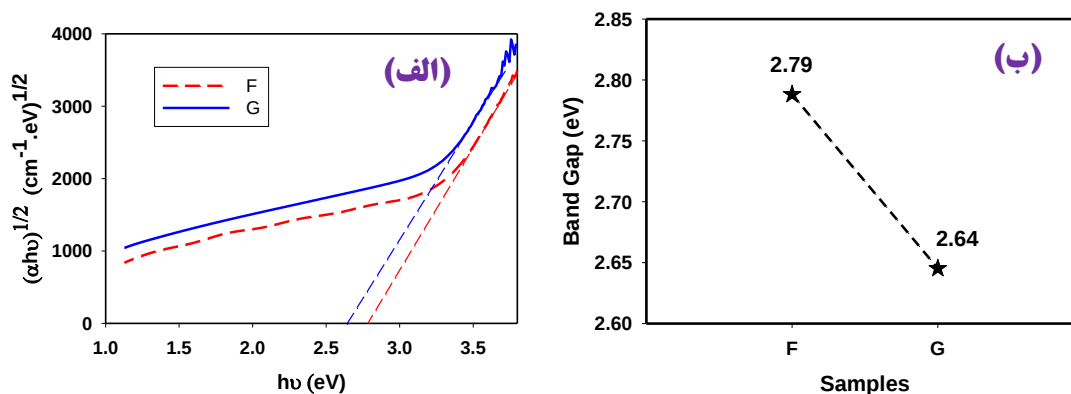
با استفاده از طیف های عبور (T) و ضخامت (t) لایه ها می توان ضریب جذب (α) نمونه ها را به

کمک معادله لامبرت (۲-۷) بدست آورد، شکل ۴-۳۱.



شکل ۴-۳۱: ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج نمونه های لایه نشانی شده بر روی زیرلایه های شیشه و FTO

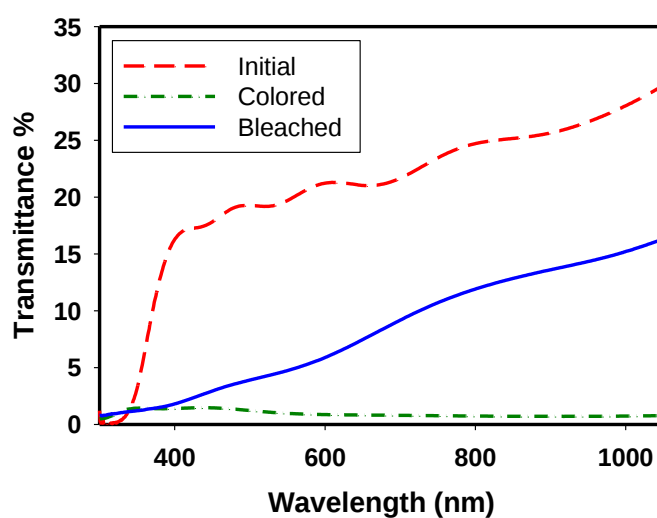
به کمک اطلاعات مربوط به ضریب جذب و با استفاده از رابطه (۲-۸) می توان گاف نواری غیر مستقیم را محاسبه کرد، شکل ۴-۳۲. این نتایج حاکی از آن است که لایه G دارای گاف نواری eV ۲/۶۴ و لایه F از گاف نواری eV ۲/۷۹ برخوردار می باشد. کوچکتر شدن گاف نواری در لایه تشکیل شده بر روی شیشه می تواند ناشی از وجود ناراستی های بلوری بیشتر به علت شکل گیری فاز آمورف در این نمونه در مقایسه با نمونه بسبب بلوری سنتز شده بر روی زیرلایه FTO باشد. چنانچه انتظار می رود هرچه پهنای دنباله نواری در یک نیمرسانا بیشتر باشد از پهنای گاف نواری ماده کاسته می شود.



شکل ۴-۳۲: الف- نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بر حسب $h\nu$ به منظور تعیین گاف نواری نمونه ها. ب- نمودار تغییرات گاف نواری غیر مستقیم در نمونه های رشد داده شده بر روی شیشه و FTO.

ه) مطالعه کاربرد الکتروکرومیکی

نمونه F با زیرلایه FTO به منظور بررسی کاربرد الکتروکرومیک در محلول الکترولیت قرار گرفته و ولتاژ ۳- تا ۳+ به آن اعمال شد. طیف عبور اپتیکی این نمونه در شکل ۴-۳۳ نشان داده شده است.



شکل ۴-۳۳: طیف عبور اپتیکی نمونه با زیر لایه FTO در سه حالت عادی، رنگی شده و سفید شده

چگالی اپتیکی این نمونه طبق معادله (۲-۱۳) به صورت زیر محاسبه شده است.

$$\Delta OD = 2/0.922$$

از مقایسه این مقدار با چگالی اپتیکی محاسبه شده در بخش ۴-۴ واضح است که در این نمونه با افزایش مقدار ΔOD خاصیت الکتروکرومیکی ماده بهتر از نمونه قبلی شده است.

۴-۶) بررسی تاثیر ناخالصی Li بر خواص فیزیکی لایه نازک اکسید تنگستن

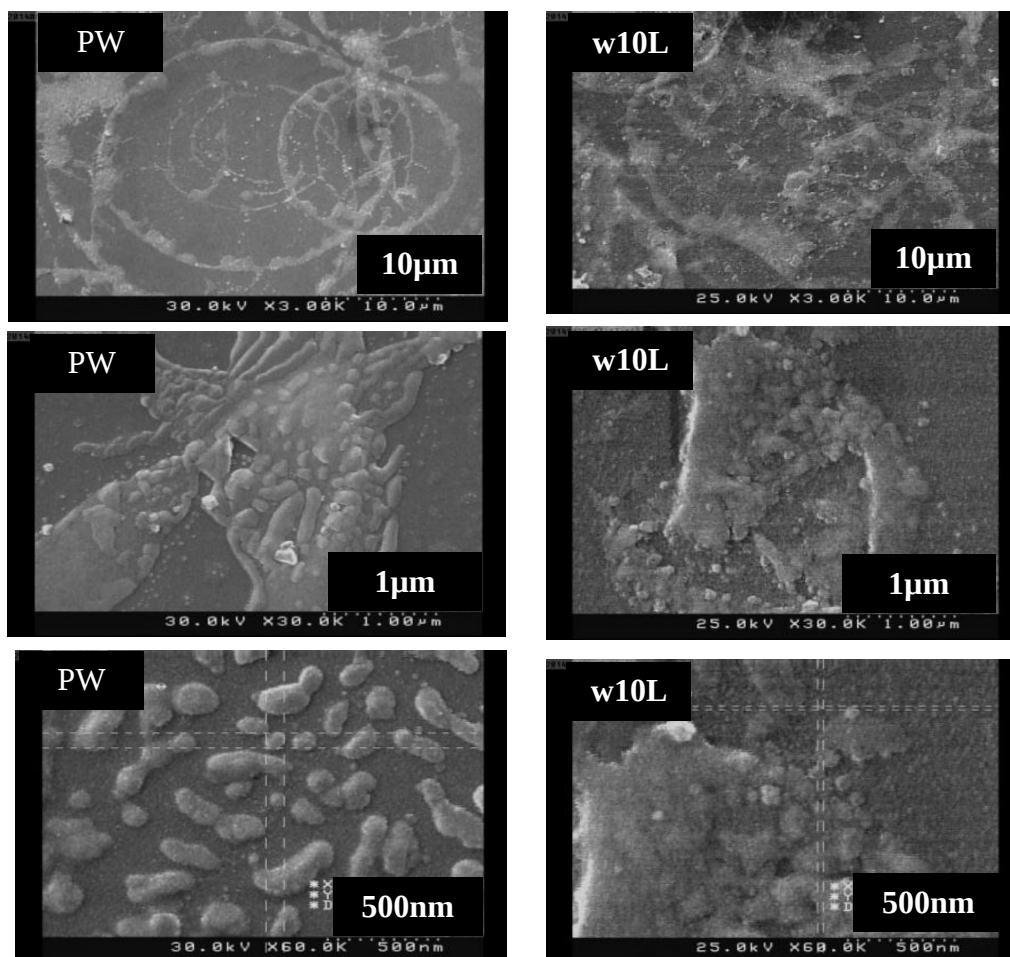
در این بخش به مطالعه ی تاثیر آلایش لیتیم (Li) بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید تنگستن می پردازیم. در این تحقیق به منظور آلایش از پودر کلرید لیتیم (LiCl) به نسبت وزنی ۱۰ درصد (۱۰ wt%) که در آب دوبار یونیزه حل شده است، برای لایه نشانی با آهنگ $5 \frac{ml}{min}$ و حجم محلول ۷۵ ml بر روی شیشه در دمای $400^{\circ}C$ استفاده کرده ایم. در این بررسی نمونه ی خالص و نمونه ی آلایش شده به ترتیب PW و W10L نامیده شده اند.

الف) مطالعه مورفولوژی سطح

شکل ۴-۳۴ تصاویر FESEM نمونه ها را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود سطح نمونه ی خالص (PW) دارای حلقه هایی دوار و درهم تنیده میباشد در حالی که در نمونه ی آلایش یافته (W10L) این حلقه ها از بین رفته و اندازه ی دانه ها در نمونه ی آلایش یافته نسبت به خالص کاهش پیدا کرده است (از حدود ۱۰۰ nm به حدود ۳۰ nm رسیده است). این تغییر نشان دهنده ی این است که آلایش Li باعث کاهش اندازه ی دانه در نمونه ها شده است. به علاوه ضخامت لایه ی نمونه ی خالص حدود ۲۰۰ nm و نمونه ی آلایش یافته در حدود ۱۵۰ nm بوده است که در توافق با گزارشات چاپ شده از دیگر محققین می باشد [۴۹،۵۰]. این تغییرات می تواند بر خواص اپتیکی و گاف نواری نمونه ها تاثیرگذار باشد.

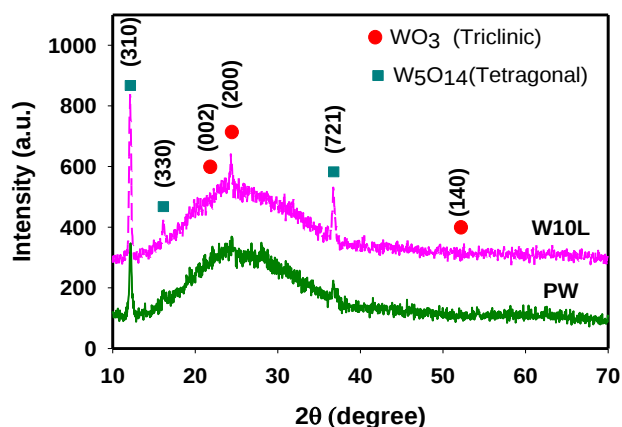
ب) مطالعه ی خواص ساختاری

طیف XRD نمونه ها در شکل ۴-۳۵ نشان داده شده است. با توجه به نمودارها نمونه ی خالص ساختاری آمورف دارد اما در نمونه ی آلاینش یافته شاهد رشد دو فاز از اکسید تنگستن هستیم که WO_3 در فاز سه میل و W_5O_{14} در فاز چهار گوشه رشد یافته اند.



شکل ۴-۳۴: تصاویر FESEM نمونه های خالص و آلاینش یافته با Li در مقیاس های ۱۰ μm و ۵۰۰ nm

فاز سه میل WO_3 در جهت ترجیحی صفحه ی (۲۰۰) در موقعیت زاویه ای ۲۴ درجه است که با استفاده از روابط (۲-۲) و (۲-۴) اندازه ی بلورک ها ، فاصله ی بین صفحات بلوری ، میزان کرنش و چگالی در رفتگی ها محاسبه شده اند که نتایج حاصل در جدول ۳-۴ نشان داده شده اند.



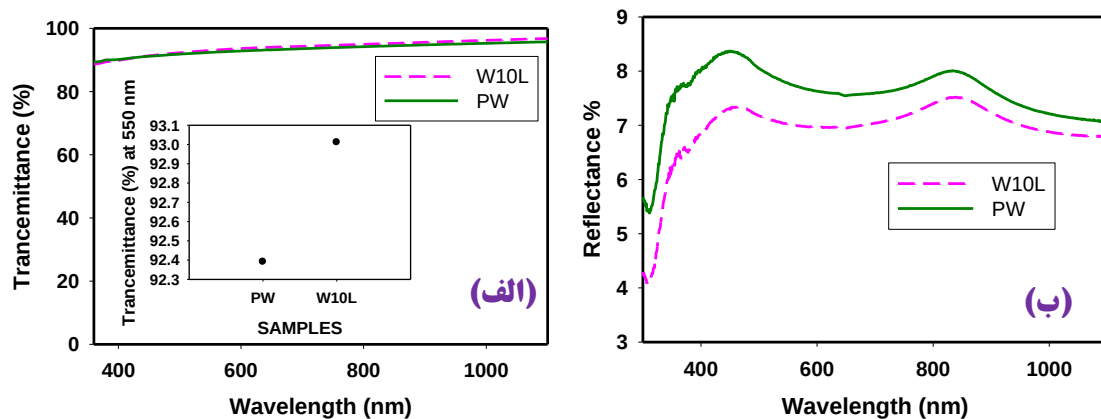
شکل ۳-۴: نقش پراش پرتو ایکس نمونه های خالص و آلاینش یافته با Li

جدول ۳-۴: نتایج وابسته به تحلیل داده های XRD با در نظر گرفتن جهت ترجیحی (۲۰۰) برای نمونه W10L

نمونه	D(nm)	$d_{(hkl)}(nm)$	$\epsilon(x10^{-3})$	$\delta(x10^{-3})(nm)^{-2}$
W10L	۲۶/۳۷	۰/۰۱۶	۱/۴۳۸	۱/۳۱۳

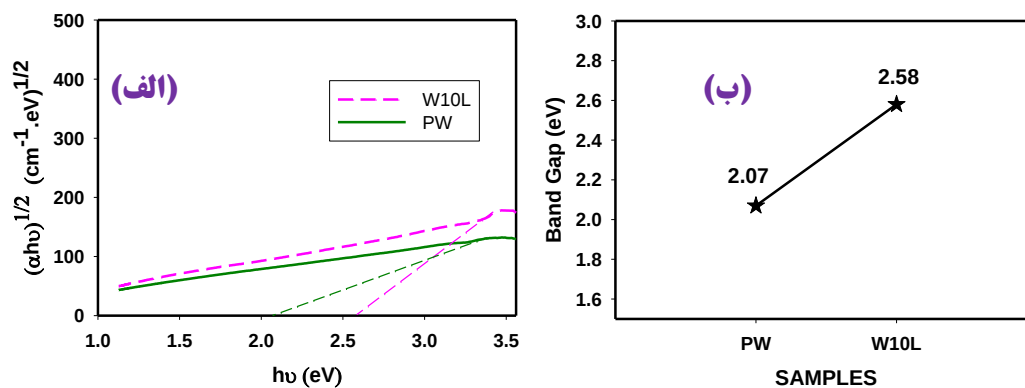
ج) مطالعه خواص اپتیکی

شکل ۳-۴ طیف عبور و بازتاب نمونه ها را در بازه طول موجی ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ نشان می دهد. برای وضوح بیشتر تغییرات میزان عبور برای این دو نمونه در شکل ضمیمه در طول موج میانگین نور مرئی (۵۵۰nm) رسم شده است. این نتایج نشان می دهد که آلاینش لایه به میزان ۱۰wt% باعث افزایش کمی در طیف عبور لایه شده است [۲۶].



شکل ۴-۳۶: طیف عبور (الف) و بازتاب (ب) نمونه های خالص و آرایش یافته با Li

در ادامه با استفاده از قانون لامبرت (۲-۷) ضریب جذب را محاسبه کرده و همچنین توسط معادله ی (۲-۸) و برون یابی بخش خطی نمودار در انرژی های بالا با محور افقی به بررسی مقدار گاف نواری می پردازیم. نتایج حاصل از این بررسی در شکل ۴-۳۷ نشان داده شده است.



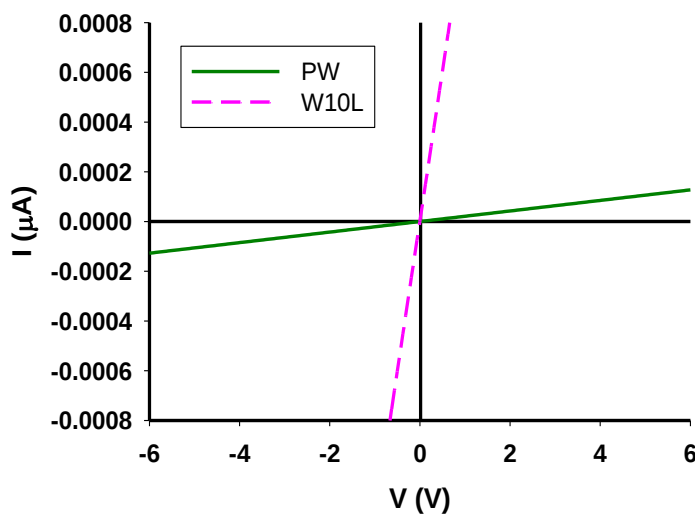
شکل ۴-۳۷: الف) تغییرات $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بر حسب $h\nu$ به منظور تعیین گاف نواری غیر مستقیم؛ ب) نمودار تغییرات گاف

نواری غیر مستقیم در نمونه های خالص و آرایش یافته با Li

همان طور که مشخص است گاف نواری نمونه ی آلایش یافته مقداری افزایش یافته است که این افزایش می تواند متأثر از مقدار پهنای دنباله نواری در نزدیکی لبه نوار رسانش باشد [۴۰].

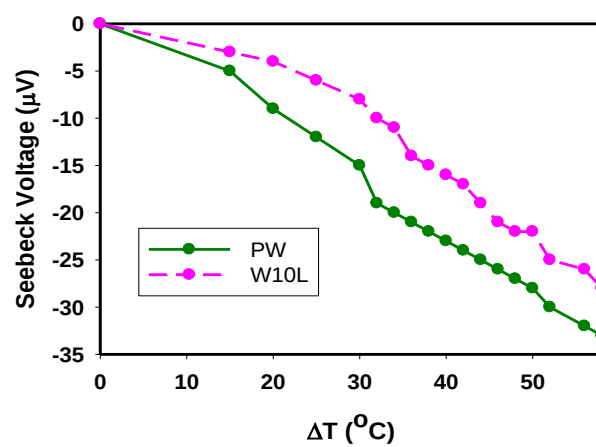
د) مطالعه خواص الکتریکی و ترموالکتریکی

شکل ۴-۳۸ منحنی جریان ولتاژ را برای نمونه ی خالص (PW) و نمونه آلایش یافته (W10L) نشان می دهد. همان طور که پیداست هر دو نمونه رفتار اهمی دارند و با افزودن ناخالصی رسانندگی نمونه افزایش پیدا کرده است. با استفاده از رابطه ی (۲-۹) مقادیر مقاومت ورقه ای برای نمونه های خالص و آلایش یافته به ترتیب $35\text{G}\Omega$ و $625\text{M}\Omega$ بدست آمده است. این افزایش رسانندگی می تواند ناشی از جایگزینی اتم ها Li در جایگاه های شبکه ای و ایفای نقش اتم های بخشنده در ماده باشد [۲۹،۹].



شکل ۴-۳۸: منحنی جریان ولتاژ برای نمونه های خالص و آلایش یافته با Li

به منظور بررسی صحت نقش اتم ها آلایش Li به عنوان اتم های بخشنده به انجام آزمایش اثر سیبک پرداختیم (شکل ۴-۳۹). نتایج حاصل از این نمودار حاکی از آن است که حامل های اکثریت در این نمونه ها الکترون ها بوده و در نتیجه این نمونه ها دارای رسانندگی نوع n می باشد، که این نتایج با گزارشات منتشر شده در توافق می باشد [۲۹].



شکل ۴-۳۹ : نمودار آزمایش سیبک برای نمونه های خالص و آلایش یافته با Li

نیکو کی

نتیجه گیری

ما در این پایان نامه به مطالعه مورفولوژی، خواص ساختاری، اپتیکی، الکتریکی و همچنین بررسی کاربرد لایه های نازک در زمینه الکتروکرومیک نمونه های اکسید تنگستن تهیه شده به روش اسپری پیرولیز پرداخته ایم. در این تحقیق تاثیر کمیت های مختلف شامل اثر تغییر حجم محلول، بازپخت، دمای زیرلایه، نوع زیرلایه و آلایش لایه ها (لیتیوم) را مورد بررسی قرار دادیم. نتایج حاصل از هر یک از این موارد به شرح زیر می باشد.

بخش ۴-۲: بررسی اثر حجم محلول

در بررسی اثر حجم، نمونه ها با حجم های محلول ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ ml در دمای 300°C با آهنگ ۵ml/min لایه نشانی شدند. تصاویر SEM نشان دهنده شکل گیری رشته های مشبک بوده که با افزایش حجم محلول درهم تنیدگی آنها افزایش یافته است. طیف XRD نمونه ها نشانگر تشکیل فاز آمورف در آنهاست. تغییرات طیف عبوری لایه ها و همچنین بزرگی گاف نواری نمونه ها بخوبی با خواص الکتریکی نمونه ها سازگار بوده و در این بین نمونه V_2 از تناسب عنصری بالاتری در مقایسه با دیگر نمونه ها برخوردار می باشد. این نمونه دارای شفافیت بالاتر و همچنین گاف نواری بزرگتری نسبت به دو نمونه ی دیگر می باشد.

بخش ۴-۳: بررسی اثر بازپخت

نمونه های تهیه شده در بخش ۴-۲ را در دو دمای 400°C و 500°C در شرایط هوا به مدت ۲ ساعت بازپخت کردیم. تصاویر SEM این نمونه ها نشان می دهند که پس از بازپخت در دمای 400°C رشته ها و تارهای در هم تنیده ی سطح شکل دوار و منظم تری پیدا کرده اند. این در حالی است که برای نمونه های بازپخت شده در دمای 500°C شاهد رشد دانه هایی بر روی بافت مشبک درهم تنیده ی اکسید تنگستن هستیم. بررسی طیف XRD این نمونه ها حاکی از آن است که بازپخت 400°C بر ساختار لایه ها تاثیری نداشته و نمونه ها در فاز آمورف باقی مانده اند ولی پس از بازپخت در دمای 500°C دو نمونه ی BV_1 و BV_2 به صورت بسلوری در فاز سه میل رشد یافته اند. طیف عبور اپتیکی نمونه ها پس از بازپخت تغییر چندانی نداشته است و به میزان کمی در هر دو دمای بازپخت کاهش یافته است که این کاهش در دمای 500°C بیشتر بوده است، این امر موجب کاهش در پهنای

گاف نواری شده است. این کاهش مستقیماً بر خواص الکتریکی نمونه ها تاثیر گذاشته و باعث افزایش رسانندگی نمونه ها پس از بازپخت شده است.

بخش ۴-۴: بررسی تاثیر دمای زیرلایه

در این بخش لایه های نازک اکسید تنگستن بر روی زیرلایه ی شیشه در دماهای ۳۰۰، ۴۰۰ و °C ۵۰۰ لایه نشانی شدند. حجم محلول، غلظت و آهنگ لایه نشانی در هر سه نمونه ثابت و به ترتیب برابر ۷۵ ml، ۰/۰۱ M و ۵ ml/min بوده اند. تصاویر FESEM نشان می دهد که با افزایش دمای رشد از ۳۰۰ به ۴۰۰ و سپس به °C ۵۰۰ مورفولوژی سطح نمونه ها از یک سطح متخلخل و پوشیده از رشته های دوار به سطحی نسبتاً تخت تغییر کرده است. طیف XRD نمونه ها حاکی از آن است که هر سه آن ها از فاز بلورین مشخصی برخوردار نبوده و به صورت آمورف رشد پیدا کرده اند. بررسی طیف عبوری این لایه ها نشان دهنده ی آن است که نمونه T₁ از کمترین میزان عبور و T₃ از بیشترین میزان برخوردارند بدیهی است طیف عبور نمونه T₂ مابین دو نمونه ی دیگر قرار دارد. این میزان افزایش در طیف عبوری باعث افزایش در پهنای گاف نواری و در نتیجه کاهش رسانندگی الکتریکی نمونه ها شده است به طوری که نمونه T₁ از بیشترین و T₃ از کمترین مقدار رسانندگی برخوردارند. همچنین با بررسی کاربرد این لایه ها در زمینه الکتروکرومیک میزان چگالی اپتیکی آن ها مشخص شد.

بخش ۴-۵: بررسی تاثیر زیرلایه

در این تحقیق لایه های نازک اکسید تنگستن بر روی دو نوع زیرلایه شیشه و FTO به طور همزمان و با شرایط کاملاً یکسان لایه نشانی شدند. در این لایه نشانی حجم محلول، دمای زیرلایه، غلظت و آهنگ لایه نشانی به ترتیب ۷۵ ml، °C ۲۵۰، ۰/۱ M و ۱۵ ml/min در نظر گرفته شد. تصاویر FESEM نشان دهنده آن است که نمونه اسپری شده بر روی شیشه متشکل از حلقه های مشبک و برجسته اکسید تنگستن بوده و نمونه اسپری شده بر روی لایه FTO شاهد حلقه های متناظر لکن با ارتفاع کمتر و بمرور یکنواخت شدن سطح لایه هستیم. طیف XRD نمونه ها نشان دهنده تشکیل فاز آمورف در نمونه G و بسپلوری در نمونه F می باشد. تغییرات طیف عبور اپتیکی نمونه ها حاکی از آن است

که لایه ی نشانده شده بر روی FTO از شفافیت بیشتری برخوردار است که می تواند متاثر از بهبود خاصیت بلورینگی در آن باشد. همین امر می تواند دلیلی بر بزرگی مقدار گاف نواری در این لایه در مقایسه با نمونه سنتز شده بر روی FTO باشد. پس از بررسی کاربرد این لایه ها در زمینه الکتروکرومیک و مشخص کردن میزان چگالی اپتیکی آن ها و مقایسه مقدار آن با نمونه بررسی شده در بخش ۴-۴ می توان گفت که خاصیت الکتروکرومیکی در این نمونه بهتر شده است.

بخش ۴-۶: بررسی تاثیر ناخالصی لیتیوم (Li)

در این بخش به منظور آرایش به ازای مقدار جرمی از پودر کلرید لیتیوم (LiCl) به نسبت وزنی ۱۰ درصد (۱۰wt%) که در آب دو بار یونیزه حل شده است، برای لایه نشانی با آهنگ ۵ ml/min و حجم محلول ۷۵ml بر روی شیشه در دمای ۴۰۰ °C استفاده کرده ایم. تصاویر FESEM نمونه ها نشان می دهد که سطح نمونه ی خالص (PW) دارای حلقه هایی دوار و درهم تنیده میباشد در حالی که در نمونه ی آرایش یافته (W10L) این حلقه ها از بین رفته و در سطح شکل بی نظمی پیدا کرده است. همچنین در مقیاس کوچکتر اندازه ی دانه ها در نمونه ی آرایش یافته نسبت به خالص کاهش پیدا کرده است و از حدود ۱۰۰ nm به حدود ۳۰ nm رسیده است. نمودار طیف XRD نمونه ها بیانگر این است که نمونه ی خالص ساختاری آمورف دارد اما در نمونه ی آرایش یافته شاهد رشد دو فاز از اکسید تنگستن هستیم که WO_3 در فاز سه میل و W_5O_{14} در فاز چهار گوشه رشد یافته اند. بررسی طیف عبوری این لایه ها نشان می دهد که آرایش Li باعث افزایش کمی در طیف عبور این نمونه داشته است که همین امر موجب افزایش پهنای گاف نواری شده است. از طرفی با افزودن ناخالصی از مقدار مقاومت ورقه ای نمونه کاسته شده است که این افزایش رسانندگی می تواند ناشی از جایگزینی اتم های Li در جایگاه های شبکه ای و ایفای نقش اتم های بخشنده در ماده باشد.

مراجعة

References :

- [۱] لودمیلا اکر توا ، ۱۳۸۵ "فیزیک لایه نازک" ویراست دوم، ترجمه دکتر هادی سوالونی، چاپ اول
- [2] Patnaik p. (2003) "Handbook of inorganic chemical compounds" McGraw Hill.
- [3] Lassner E. and Wolf D.S. (1999) " Tungsten: Properties , Technology of the Element , Alloys , and chemical Compounds" Springer , 256.
- [4] Hsieh Y.T. and Huang M. W and chang Ch. And Chen U.S. and shih H.C. (2010) "Growth and optical properties of uniform tungsten oxide nanowire bundles via a two-step heating process by thermal evaporation" *Thin Solid Films* , 519,1668-1672.
- [5] H. M. A. Soliman, A. B. Kashyout, S. El. Nouby, A. M. Abosehly. (2010) "Preparation and characterizations of tungsten oxide electrochromicnanomaterials" *J Mater Sci: Mater Electron*, 21, 1313–1321.
- [6] Charlene N. and Changhui Y. and Yun Hau N. and Rose A. (2010) "Flower-Shaped Tungsten Oxide with Inorganic Fullerene-like Structure: Synthesis and Characterization" *Crystal Growth & Design*, 10, 3794-3801.
- [7] C. G. Granqvist ; (2002) "Hand book of Inorganic Electrochromic Materials", 2ndedition, Elsevier 633.
- [8] A. Airdy. M. C. Domeneghettiz. F. Mazziz. V. Tazzoliz. E. K. H. Salje. (1998) "Sheet superconductivity in WO_3-x : crystal structure of the tetragonal matrix", *J. Phys. Condens. Matter*, 10, 569–574.
- [9] L.M. Bertus, A. Enesca, A. Duta . (2012) "Influence of spray pyrolysis deposition parameters on the optoelectronic properties of WO_3 thin films", *Thin Solid Films* 520 4282-4290.
- [10] Patila P.S. and Patilb P. .and E.A. Ennaouic (2000) "Characterization of ultrasonic spray pyrolyzed tungsten oxide thin films" *Thin Solid Films*, 370, 38-44.
- [11] DabbousS.andNasrallah T. and Ouerfelli J. and Boubaker K. and Amlouk M. and Belgacem S. (2009) "Study of structural and optical properties of sprayed WO_3 thin films using enhanced characterization techniques along with the Boubaker Polynomials Expansion Scheme (BPES)" *Journal of Alloys and Compounds*, 487, 286–292.
- [12] Suvarna R. and Patil P. S. (2007) , "Influence of Nb doping on the electrochromic properties of WO_3 films", *J. Phys. D: Appl. Phys*, 40, 7423–743.

- [13] Patel K.J. and Panchal C.J. and Kheraj V.A. and Desai M.S. **(2009)** “Growth, structural, electrical and optical properties of the thermally evaporated tungsten trioxide (WO₃) thin films” *Materials Chemistry and Physics*, 114, 475–478.
- [14] Miyauchi M. and Shibuya M. and Zhao Z. G. and Zhifu L. **(2009)** “Surface Wetting Behavior of a WO₃ Electrode under Light-Irradiated or Potential-Controlled Conditions”, *J. Phys. Chem. C*, 113, 10642–10646.
- [15] Lethy K. J. and Beena D. and Pillai V. P and Ganesan V. **(2008)** “Bandgap renormalization in titania modified nanostructured tungsten oxide thin films prepared by pulsed laser deposition technique for solar cell applications”, *Applide physics*, 104, 033515.
- [16] Suvama R and P.S. Patil **(2008)** “Titanium doping effects in electrochromic pulsed spray pyrolysed WO₃ thin films” *Solid State Ionics*, 179, 314–323.
- [17] Bathe S.R. and Patil P.S. **(2007)** “Electrochromic characteristics of fibrous reticulated WO₃ thin films prepared by pulsed spray pyrolysis technique”; *Solar Energy Materials & Solar Cells*; 91, 1097–1101.
- [18] Heieh Y. T. and Huang M. W. **(2010)** “Growth and Optical Properties of Uniform Tungsten Oxide Nanowires Bundles via a Two-Step Heating Process by Thermal Evaporation”; *Thin solid films*, 519, 1668-1672.
- [19] Avendan E. and Berggren L. and Niklasson G.A. and Granqvist C.G. and Azens A. **(2006)** “Electrochromic materials and devices: Brief survey and new data on optical absorption in tungsten oxide and nickel oxide films”, *Thin Solid Films*, 496, 30 – 36.
- [20] Rao M. C. **(2011)** “Effect of substrate temperature on the structural and electrical conduction behaviour of vacuum evaporated WO₃ thin films”, *Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials*, 3, 45 – 50.
- [21] Y.D. Wang and Z. X. Chen and L. Y. Feng and Z. L. Zhou and X. H. Wu **(2001)** “electrical and gas-sensing properties of wo₃ semiconductor material”, *Solid-state Electronics*, 45, 639-644.
- [22] George F. Fine, Leon M. Cavanagh, Ayo Afonja and Russell Binions **(2010)** “Metal Oxide Semi-Conductor Gas Sensors in Environmental Monitoring”, *Sensors*, 10, 5469 5502.

- [23] Patil P.S. and Patil P.R. **(1994)** “Photoelectrochemical characterization of sprayed tungsten oxide thin films”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 33, 293-300.
- [24] Ruben B. and Bjorn P.J. and Gustavsen A. **(2010)** , “Properties, requirements and possibilities of smart windows for dynamic daylight and solar energy control in buildings: A state-of-the-art review”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94, 87-105.
- [25] http://en.wikipedia.org/wiki/Raman_spectroscopy
- [26] M. Kovendhan, D. Paul Joseph, E. Senthil Kumar, A. Sendilkumar, P. Manimuthu, S. Sambasivam, C. Venkateswaran, R. Mohan. **(2011)** “Structural transition and blue emission in textured and highly transparent spray deposited Li doped WO₃ thin films”. *Applied Surface Science* 257, 8127-8133.
- [27] C.E. Patil, N.L. Tarwal, P.R. Jadhav, P.S. Shinde, H.P. Deshmukh, M.M. Karanjkar, A.V. Moholkar, M.G. Gang, J.H. Kim, P.S. Patil **(2014)** “Electrochromic performance of the mixed V₂O₅/WO₃ thin films synthesized by pulsed spray pyrolysis technique” *Current Applied Physics* 14 389-395
- [28] C.G. Granqvist **(1995)** “Handbook of Inorganic Electrochromic Materials” Elsevier Science
- [29] M. Regragui, M. Addou, A. Outzourhit, Elb. El Idrissi, A. Kachouane, A. Bougrine. **(2003)** “Electrochromic effect in WO₃ thin films prepared by spray pyrolysis”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 77, 341–350.
- [30] S. Green, **(2012)** , PhD thesis, “Electrochromic Nickel-Tungsten Oxides”.
- [31] S.R. Bathe and P.S. Patil ; **(2007)** “Electrochromic characteristics of fibrous reticulated WO₃ thin films prepared by pulsed spray pyrolysis technique”; *Solar Energy Materials & Solar Cells*; 91 1097–1101.
- [32] Kadam P.M. and Tarwal N.L. and Shinde P.S. and Patil R.S. and Deshmukh H.P. and Patil P.S. **(2009)** “From beads-to-wires-to-fibers of tungsten oxide: electrochromic response”, *Appl Phys A*, 97, 323–330.
- [33] Suvana. B. R. and Patil P. S. **(2009)** “Electrochromic characteristics of pulsed spray pyrolyzed polycrystalline WO₃ thin films”, *Smart Mater. Struct.*, 18, 025004, pp 7.
- [34] B. Gates, B. Mayers, B. Cattle, Y. Xia, **(2002)** *Adv. Funct. Mater.*, 12, 219.
- [35] Z. A. Hu, T. Xu, R. J. Liu, H. L. Li. **(2004)** *Mater Sci. Eng. A*, 371, 236.

[37] Ravindra N.M. and Ganapathy P. Choi J. **(2007)** “Energy gap–refractive index relations in semiconductors” *Infrared Physics & Technology*, 50, 21–29.

[38] I. Puspitasari, T. P. Gujar, Matt. **(2007)** “Simple chemical preparation of CuS nanowhiskers” *Materials Science and Engineering* B140 199-202.

[39] S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, John Wiley and Sons, NewYork, (1981).

[۴۰] اچ . ام . روزنبرگ ، ۱۳۷۶ ، فیزیک حالت جامد ، حسین عشقی ، حسن عزیزی ، چاپ اول ، مرکز نشر دانشگاهی ، تهران ۳۰۸-۳۱۰.

[41] [http://Www.MMR-TECH.com_Variable Temperature Seebeck Measurement Systems](http://Www.MMR-TECH.com_Variable_Temperature_Seebeck_Measurement_Systems) 45

[42] P. Jood, G. Peleckis, X. Wang, & S. Dou, Xue. **(2012)** “Effect of gallium doping and ball milling process on the thermoelectric performance of n-type ZnO”. *Journal of Materials Research*, 27 (17), 2278-2285. 46

[43] A. Mathias Lunde & K. Flensberg. **(2005)**. “On the Mott formula for the thermopower of non-interacting electrons in quantum point contacts”. *J. Phys.: Condens. Matter* 17. 3879–3884.

[44] S.Zh. Karazhanov, Yong Zhang, A. Mascarenhas, S. Deb, L.-W. Wang, **(2003)** “Oxygen vacancy in cubic WO₃ studied by first-principles pseudopotential calculation”; *Solid State Ionics*; 165 43– 49.

[45] V.V. Ganbavle , S.V. Mohite , J.H. Kim , K.Y. Rajpure, **(2014)** “Effect of solution concentration on physicochemical and gas sensing properties of sprayed WO₃ thin films” *Current Applied Physics* doi: 10.1016/j.cap.2014.11.004.

[46] Quanpeng Chen , Jinhua Li , Baoxue Zhou , Mingche Long, Hongchong Chen, YanbiaoLiu, WeiminCai, WenfengShangguan, **(2012)** “Preparation of well-aligned WO₃ nanoflake arrays vertically grown on tungsten substrate as photoanode for photoelectrochemical water splitting” *Electrochemistry Communications* 20 153–156

[47] J. Gaury , E.M. Kelder, E. Bychkov, G. Biskos, **(2013)** “Characterization of Nb-doped WO₃ thin films produced by Electrostatic Spray Deposition” *Thin Solid Films* 534 32–39

- [48] s.B. Upadhyay, R.K. Mishra,, P.P. Sahay, **(2015)** "Enhanced acetone response in co-precipitated WO₃ nanostructures upon indium doping" *Sensors and Actuators B* 209 368–376
- [49] S. Chacko, M.J. Bushiri, V.K. Vaidyan, **(2006)**. *J. Phys, D: Appl. Phys.* 39 4540–4550.
- [50] H. Kamal, E.K. Elmaghraby, S.A. Ali, K. Abdel-Haddy, **(2004)** "Characterization Of Nickel Oxide Films Deposited at Different Substrate Temperatures Using Spray Pyrolysis" *Journal of Crystal Growth* 262 424–434
- [51] L.M. Bertus, A. Duta, **(2012)** "Synthesis of WO₃ thin films by surfactant mediated spray pyrolysis" *Ceramics International* 38 2873–2882

Abstract

In this research work we have studied the morphological, structural, optical, electrical and thermo-electrical properties and also electrochromic application of tungsten oxide (WO_3) layers grown on glass substrate by spray pyrolysis method. We then characterized our samples using field effect scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD), UV-Vis-NIR spectroscopy, current-voltage (I-V) measurement and Seebeck effect experiment. In the grown samples we have used ammonium tungstate $((\text{NH}_4)_2\text{WO}_4)$ solutions, using tungstate oxide powder (WO_3) (99.9 %), and ammonia solution (NH_3).

In fabrication of WO_3 layers various parameters were investigated. These are including: volume of the solution, annealing the samples in the air atmosphere, substrate temperature, substrate type and finally the doping effect with Li (WO_3 : Li) atoms, using lithium chloride salt (LiCl).

In these samples the FESEM images indicate the formation of compact strings and nano particles on the surface. Also the X-ray diffraction spectra show the formation of samples in amorphous and polycrystalline phase structures. Transmission spectra of the layers indicate the transparency of the samples in the visible region. I-V characteristic of the films show all layers have high resistance at room temperature. Finally the Seebeck effect proves that all samples have n-type conductivity.

Keywords: WO_3 , spray pyrolysis, thin film, nano-structures, morphology, structural properties, optical properties, electrical properties, thermo-electrical properties.



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics

Study on the physical properties of WO_3 thin films and its application

Fatemeh Rahimi Jafari

Supervisors:

Prof. Hosein Eshghi

Dr. Zohreh Ghorannevis

February 2015