

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد در رشته فیزیک حالت جامد

رشد و مشخصه‌یابی لایه‌های نازک نانوساختار اکسید و انادیموم

استاد راهنما:

دکتر حسین عشقی

نگارنده:

نیره دررودی

بهمن ۱۳۹۶



باسمه تعالی

شماره:

تاریخ:

مدیریت تحصیلات تکمیلی

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

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم نیره درودی با شماره دانشجویی ۹۴۰۷۲۵۴ رشته فیزیک گرایش حالت جامد تحت عنوان رشد و مشخصه‌یابی لایه‌های نازک نانو ساختار اکسید وانادیوم که در تاریخ ۱۳۹۶/۱۱/۸ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می‌گردد:

قبول (با درجه:): مردود

نوع تحقیق: نظری عملی

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر حسین عشقی	استاد	
۲- استاد راهنمای دوم			
۳- استاد مشاور			
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر مهدی انصار راد	استادیار	
۵- استاد ممتحن اول	دکتر محمد مهدی باقری محقق	دانشیار	
۶- استاد ممتحن دوم	دکتر محمد باقر رحمانی	استادیار	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر مهدی مومنی



تاریخ و امضاء و مهر دانشکده

تصوه: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می‌تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع

مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

تقدیم بہ:

خدائی کہ آفرید

جهان را، انسان را، عقل را، علم را، معرفت را، عشق را

و تقدیم بہ کسانی کہ سرآغاز تولد من، مستند پدر و مادر عزیزم کہ از آغاز تا ہمیشہ ایام، جرمہ نوش جام مہربانی، ایثار و

حیات ہامی بی دریغشان بودہ ام.

و

تقدیم بہ استاد کرامتدرم جناب آقای دکتر حسین عثمی کہ در این عرصہ از بیچ کلمی دین نمودند.

تقدیر و شکر

"سپاس خدایی را که اول است بدون آنکه پیش از او اولی باشد و آخر است بدون آنکه پس از او آخری باشد. خدایی که دیده‌های بینندگان از دیدنش فرومانده، و اندیشه‌های توصیف‌کنندگان از وصفش عاجز شده‌اند. آفریدگان را به قدرت خود پدید آورده و ایشان را برفق خواست خود اختراع فرموده است. پس در طریق اراده خود روان ساخته و در پی محبت خود برانگیخته است. در حالی که از حدی که برایشان تعیین نموده قدمی پیش و پس نتوانند نهاد."

پس از حمد و شمای پروردگار دو عالم بر خود واجب می‌دانم که ابتدا از پدر و مادر خود شکر و قدر دانی کنم که در مسیر زندگانی و کسب علم مرا همواره پشتیبانی کرده‌اند که اگر وجود پر برکت این عزیزان و ایثار و فداکاریشان در زندگانی من نبود قطعاً موفق به کسب توفیقات نمی‌شدم.

پس از آن با تمام وجود از استاد راهنمای خود، جناب آقای دکتر حسین عشتی شکر و قدر دانی می‌کنم که مرا مانند فرزند خود در راه کسب علم و دانش پرورش داد. آداب علم آموزی و دانشجویی تعلیم کرد و مسیر درست و بهاری در پیش پای من گذاشت. لذا تمامی دست آورده‌های این پایان نامه بدون راهنمایی‌های استاد که تقدیرم دست یاقینی بود.

سپاس و تشکر بیکران، بر بهدلی، بهرامی و بهکامی دوست عزیزم خانم نادره نادری که در تمامی سختی‌ها، رفیق راه من بود و مراد این راه یاری

نمودند.

تعهد نامه

اینجانب نیره دررودی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک حالت جامد دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه: رشد و مشخصه‌یابی لایه‌های نازک نانو ساختار اکسید وانادیوم تحت راهنمایی

دکتر حسین عشقی متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت‌های آن‌ها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در رساله بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

در این تحقیق به بررسی مورفولوژی سطح، خواص ساختاری، اپتیکی، الکتریکی و ترموالکتریکی نمونه‌های اکسید وانادیوم تهیه شده به روش اسپری پیرولیز پرداخته‌ایم. به منظور مشخصه‌یابی نمونه‌ها از دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، طیف سنجی پاشندگی انرژی پرتو ایکس (EDX)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی رامان (Raman)، طیف سنجی اپتیکی فرابنفش-مرئی (UV-Vis)، مشخصه جریان-ولتاژ (I-V) و دستگاه اثر سیبک استفاده کرده‌ایم.

نمونه‌ها به روش اسپری پیرولیز بر روی زیرلایه شیشه لایه نشانی شدند. در این تحقیق برای تهیه محلول اسپری از ترکیب تری کلرید وانادیوم (VCl_3) با خلوص ۹۹/۹٪ استفاده شده است. پارامترهای متغیر در این تحقیق عبارتند از: غلظت محلول (بخش ۴-۲)، آهنگ اسپری (بخش ۴-۳)، ارتفاع افشانه تا زیرلایه (بخش ۴-۴)، بازپخت نمونه‌ها در آتمسفرهای مختلف (بخش ۴-۵) و دمای زیرلایه (بخش ۴-۶).

تصاویر FESEM نمونه‌های سنتز شده نشانگر شکل‌گیری نانو دانه‌هایی با ابعاد کمتر از ۱۰۰ nm می‌باشد. بر طبق نتایج طیف EDX کلیه نمونه‌های سنتز شده از کمبود اتم‌های اکسیژن در شبکه بلوری خود برخوردارند. نتایج الگو پراش پرتو X لایه‌ها حاکی از آن است که در بیشتر موارد لایه‌های سنتز شده دارای ساختار اورتورومبیک در فاز V_2O_5 با جهت‌گیری ترجیحی (۰۰۱) بوده و در برخی موارد با فاز بلوری اضافی V_3O_7 همراه است. قله‌های طیف رامان نمونه‌ها نیز موید تشکیل فاز V_2O_5 می‌باشد. مشخصه جریان-ولتاژ نمونه‌های تهیه شده نشان داد که مقاومت سطحی نمونه‌ها نسبتاً بالا و در حدود $100\text{ k}\Omega$ است. سرانجام آزمایش اثر سیبک تایید کرد که کلیه نمونه‌های سنتز شده دارای رسانندگی نوع n هستند.

کلید واژه‌ها: اکسید وانادیوم (V_2O_5)، اسپری پیرولیز، لایه نازک، نانو ساختار.

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

- ۱- دررودی نیره، عشقی حسین، (۱۳۹۶)، "مطالعه اثر غلظت محلول بر خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه‌های نازک V_2O_5 تهیه شده به روش اسپری پایرولیز"، کنفرانس فیزیک ایران ۹۶، ص ۱۲۱۴، یزد.
- ۲- دررودی نیره، عشقی حسین، (۱۳۹۶)، "مطالعه اثر آهنگ اسپری بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک نانو ساختار V_2O_5 تهیه شده به روش اسپری پایرولیز"، کنفرانس فیزیک ایران ۹۶، ص ۱۲۲۲، یزد.
- ۳- دررودی نیره، عشقی حسین، (۱۳۹۶)، "مطالعه تاثیر فاصله افشانه تا زیرلایه بر مورفولوژی، خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه‌های نازک بلور V_2O_5 تهیه شده به روش اسپری پایرولیز"، بیست و پنجمین همایش بلورشناسی و کانی شناسی ایران، ۴ و ۵ بهمن ماه، یزد.
- ۴- دررودی نیره، عشقی حسین، (۱۳۹۶)، "تاثیر دمای زیرلایه بر خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه‌های نازک نانو ساختار V_2O_5 تهیه شده به روش اسپری پایرولیز"، بیست و چهارمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و دهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران، ۱۰ تا ۱۲ بهمن ماه، شهرکرد.

فهرست مطالب

۱- فصل اول: مقدمه‌ای بر ویژگی‌های اکسید وانادیوم و مروری بر مقالات

- ۱-۱ وانادیوم ۲
- ۲-۱ اکسیدهای وانادیوم ۲
- ۱-۲-۱ VO ۳
- ۲-۲-۱ V₂O₃ ۴
- ۳-۲-۱ VO₂ ۵
- ۴-۲-۱ V₂O₅ ۶
- ۵-۲-۱ V₃O₇ ۷
- ۳-۱ مروری بر مقالات در زمینه‌ی خصوصیات فیزیکی لایه‌های نازک و نانو ساختار اکسید وانادیوم تهیه شده به روش اسپری پایرولیز ۸
- ۱-۳-۱ مطالعه تأثیر دمای زیرلایه بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک V₂O₅ اسپری شده ۸
- ۲-۳-۱ مطالعه اثر غلظت محلول، آهنگ اسپری و دمای زیرلایه بر مشخصه یابی نانو میله‌های V₂O₅ رشد داده شده توسط اسپری پایرولیز ۱۲
- ۳-۳-۱ تأثیر مدت زمان بازپخت بر روی خواص فیزیکی نانومیله‌های V₂O₅ تهیه شده به روش اسپری پایرولیز ۱۹

۲- فصل دوم: معرفی روش‌های مشخصه‌یابی لایه‌های نازک اکسید وانادیوم

- ۱-۲ مقدمه ۲۴
- ۲-۲ مشخصه‌یابی ساختاری توسط پراش اشعه ایکس (XRD) ۲۴

- ۲۴..... ۱-۲-۲ برهمکنش پرتو ایکس و اتم‌ها
- ۲۵..... ۲-۲-۲ قانون براگ
- ۲۷..... ۳-۲-۲ عملکرد کلی دستگاه
- ۲۸..... ۴-۲-۲ مزایا و معایب XRD
- ۲۸..... ۳-۲ طیف سنجی رامان
- ۲۸..... ۱-۳-۲ اثر پدیده رامان
- ۲۹..... ۲-۳-۲ عملکرد کلی دستگاه
- ۳۰..... ۴-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)
- ۳۰..... ۱-۴-۲ عملکرد کلی دستگاه
- ۳۱..... ۲-۴-۲ مزایا
- ۳۱..... ۳-۴-۲ محدودیت‌ها
- ۳۱..... ۵-۲ طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)
- ۳۲..... ۱-۵-۲ عملکرد کلی دستگاه
- ۳۳..... ۲-۵-۲ مزایای دستگاه EDX
- ۳۳..... ۳-۵-۲ محدودیت دستگاه EDX
- ۳۳..... ۶-۲ دستگاه طیف سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis)
- ۳۳..... ۱-۶-۲ معرفی مختصر دستگاه
- ۳۴..... ۲-۶-۲ ثابت‌های اپتیکی
- ۳۵..... ۳-۶-۲ ضریب جذب
- ۳۵..... ۴-۶-۲ گاف نواری اپتیکی
- ۳۶..... ۵-۶-۲ دنباله نواری
- ۳۶..... ۶-۶-۲ اثر محدودیت کوانتومی

- ۷-۲ دستگاه ترموالکتریک (TE) ۳۶
- ۱-۷-۲ اثر سبیک ۳۶
- ۲-۷-۲ عملکرد کلی دستگاه ۳۷
- ۸-۲ مشخصه یابی الکتریکی ۳۸

۳- فصل سوم: جزئیات مراحل آزمایشگاهی سنتز لایه های نازک اکسید وانادیوم

- ۱-۳ مقدمه ۴۲
- ۲-۳ روش های رشد لایه های نازک ۴۲
- ۳-۳ معرفی روش اسپری پایرولیز و دستگاه های مورد استفاده ۴۴
- ۱-۳-۳ روش اسپری پایرولیز ۴۴
- ۲-۳-۳ دستگاه اسپری پایرولیز ۴۴
- ۳-۳-۳ کوره تیوبی ۴۶
- ۴-۳ مراحل آزمایشگاهی تهیه لایه های نازک V_2O_5 ۴۶
- ۱-۴-۳ آماده سازی زیر لایه ۴۶
- ۲-۴-۳ آماده سازی دستگاه لایه نشانی اسپری پایرولیز ۴۶
- ۳-۴-۳ روش تهیه محلول مورد نیاز جهت تهیه نمونه ۴۷
- ۴-۴-۳ پارامترهای لایه نشانی ۴۸

۴- فصل چهارم: نتایج و بحث

- ۱-۴ مقدمه ۵۰
- ۲-۴ مطالعه اثر غلظت محلول بر خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه های نازک V_2O_5 تهیه شده به روش اسپری پایرولیز ۵۰

- ۵۰..... مورفولوژی و تناسب عنصری ۱-۲-۴
- ۵۲..... خواص الکتریکی و ترموالکتریکی ۲-۲-۴
- ۵۳..... خواص ساختاری ۳-۲-۴
- ۵۵..... طیف رامان ۴-۲-۴
- ۵۶..... خواص اپتیکی ۵-۲-۴
- ۵۹..... نتیجه گیری ۶-۲-۴
- ۳-۴ مطالعه اثر آهنگ اسپری بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک ساختار V_2O_5
تهیه شده به روش اسپری پایرولیز ۶۰
- ۶۱..... مورفولوژی سطح ۱-۳-۴
- ۶۲..... خواص ساختاری ۲-۳-۴
- ۶۴..... طیف رامان ۳-۳-۴
- ۶۴..... خواص اپتیکی ۴-۳-۴
- ۶۸..... نتیجه گیری ۵-۳-۴
- ۴-۴ مطالعه تأثیر فاصله افشانه تا زیرلایه بر مورفولوژی، خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی
لایه‌های نازک V_2O_5 تهیه شده به روش اسپری پایرولیز ۶۹
- ۶۹..... مورفولوژی سطح و تناسب عنصری ۱-۴-۴
- ۷۱..... خواص الکتریکی ۲-۴-۴
- ۷۲..... خواص ساختاری ۳-۴-۴
- ۷۳..... طیف رامان ۴-۴-۴
- ۷۴..... خواص اپتیکی ۵-۴-۴
- ۷۷..... نتیجه گیری ۶-۴-۴
- ۵-۴ مطالعه تأثیر بازپخت بر روی خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه‌های نازک
 V_2O_5 تهیه شده به روش اسپری پایرولیز ۷۷

۷۸.....	۱-۵-۴ مورفولوژی سطح و تناسب عنصری
۷۹.....	۲-۵-۴ خواص ساختاری
۸۰.....	۳-۵-۴ طیف رامان
۸۱.....	۴-۵-۴ خواص اپتیکی
۸۳.....	۵-۵-۴ نتیجه گیری
۶-۴	مطالعه اثر دمای زیرلایه بر خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی لایه‌های نازک V_2O_5
۸۴.....	تهیه شده به روش اسپری پایرولیز
۸۴.....	۱-۶-۴ مورفولوژی سطح
۸۶.....	۲-۶-۴ خواص الکتریکی
۸۶.....	۳-۶-۴ خواص ساختاری
۸۸.....	۴-۶-۴ طیف رامان
۸۹.....	۵-۶-۴ خواص اپتیکی
۹۱.....	۶-۶-۴ نتیجه گیری
۹۲.....	پیشنهادات و کارهای آینده
۹۳.....	منابع

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: ساختار مونوکسید وانادیوم ۴
- شکل ۱-۲: ساختار V_2O_3 ۵
- شکل ۱-۳: ساختار مونوکلینیک VO_2 ۶
- شکل ۱-۴: ساختار کریستالی دولایه‌ای V_2O_5 ۷
- شکل ۱-۵: ساختار مونوکلینیک V_3O_7 ۸
- شکل ۱-۶: الگوهای پراش پرتو X لایه‌های نازک V_2O_5 لایه‌نشانی شده در دماهای مختلف زیرلایه: $(a)T_{350}$ ، $(b)T_{400}$ ، $(c)T_{450}$ و $(d)T_{500}$ ۹
- شکل ۱-۷: تصاویر SEM لایه‌های نازک V_2O_5 لایه نشانی شده در دماهای مختلف زیرلایه: $(a)T_{350}$ ، $(b)T_{400}$ ، $(c)T_{450}$ و $(d)T_{500}$ ۱۰
- شکل ۱-۸: طیف عبور اپتیکی لایه‌های نازک V_2O_5 تهیه شده در دماهای مختلف زیرلایه: $(a)T_{350}$ ، $(b)T_{400}$ ، $(c)T_{450}$ و $(d)T_{500}$ ۱۱
- شکل ۱-۹: نمودار T_{auc} ، $(ahv)^2$ برحسب انرژی فوتون (hv) ، لایه‌های نازک V_2O_5 تهیه شده در دماهای مختلف زیرلایه: $(a)T_{350}$ ، $(b)T_{400}$ ، $(c)T_{450}$ و $(d)T_{500}$ ۱۱
- شکل ۱-۱۰: الگوهای XRD لایه‌های نازک V_2O_5 تهیه شده در غلظت‌های مختلف ۰/۱، ۰/۰۵ و ۰/۲M ۱۳
- شکل ۱-۱۱: تصاویر FESEM لایه‌های نازک V_2O_5 با غلظت‌های مختلف محلول: (a) ۰/۰۵، (b) ۰/۱ و (c) ۰/۲M ۱۴
- شکل ۱-۱۲: الگوهای XRD نمونه‌های تهیه شده در آهنگ اسپری مختلف ۵، ۷ و ۱۰ ml/min ۱۵
- شکل ۱-۱۳: تصاویر FESEM لایه‌های نازک با آهنگ اسپری مختلف: (a) ۵، (b) ۷، (c) ۱۰ ml/min ۱۶
- شکل ۱-۱۴: الگوهای XRD لایه‌های نازک تهیه شده در دماهای مختلف زیرلایه ۲۵۰، ۳۰۰ و ۳۵۰°C ۱۶

- شکل ۱-۱۵: تصاویر FESEM لایه‌های نازک V_2O_5 در دماهای مختلف زیرلایه: (a) ۲۵۰، (b) ۳۰۰، (c) ۳۵۰°C ۱۷
- شکل ۱-۱۶: عبور لایه‌های نازک V_2O_5 لایه نشانی شده در دماهای مختلف زیرلایه ۲۵۰، ۳۰۰ و ۳۵۰°C ۱۸
- شکل ۱-۱۷: $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای لایه‌های نازک V_2O_5 در دماهای مختلف زیرلایه ۲۵۰، ۳۰۰ و ۳۵۰°C ۱۹
- شکل ۱-۱۸: (a) نتایج XRD لایه‌های نازک V_2O_5 تابعی از مدت زمان بازپخت، (b) تغییرات در شدت و FWHM قله پراش (۰۰۱) بر حسب تابعی از مدت زمان بازپخت ۲۰
- شکل ۱-۱۹: (c) تغییرات اندازه بلورک‌ها در امتداد صفحه (۰۰۱) بر حسب مدت زمان بازپخت، (d) تغییرات میکروکرنش و چگالی دررفتگی‌ها در امتداد صفحه (۰۰۱) بر حسب مدت زمان بازپخت ۲۰
- شکل ۱-۲۰: تصاویر FESEM نمونه‌های V_2O_5 (a) قبل و بعد از بازپخت در دمای ۵۰۰°C در مدت (b) ۴۰، (c) ۶۰، (d) ۱۲۰ دقیقه ۲۱
- شکل ۱-۲۱: طیف رامان نانو میله‌های V_2O_5 تازه رشد یافته و بازپخت شده ۴۰ و ۱۲۰ min ۲۲
- شکل ۲-۱: نمایی شماتیک از پراش پرتو ایکس توسط آرایه منظم از اتم‌ها ۲۵
- شکل ۲-۲: دستگاه پراش پرتو X مورد استفاده جهت بررسی ساختاری لایه‌ها واقع در دانشگاه دامغان ۲۷
- شکل ۲-۳: دستگاه طیف سنجی رامان جهت بررسی ساختاری لایه‌ها واقع در دانشگاه شاهرود ۲۹
- شکل ۲-۴: میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی دانشگاه تهران ۳۱
- شکل ۲-۵: دستگاه SEM مدل VEGA\TESCAN-XMU مجهز به سیستم EDX ۳۲
- شکل ۲-۶: دستگاه طیف سنجی مرئی-فرابنفش واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود ۳۴
- شکل ۲-۷: دستگاه اندازه‌گیری ولتاژ-دما واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود و نمایی شماتیک از آن ۳۸

- شکل ۲-۸: دستگاه الکتروشیمیایی مورد استفاده ما در آنالیز نمونه‌ها ۳۹
- شکل ۳-۱: نموداری از روش‌های مختلف لایه‌نشانی به منظور ساخت لایه‌های نازک و نانو ساختار ۴۳
- شکل ۳-۲: الف) نمای شماتیک از اجزای دستگاه اسپری پیرولیز ۴۴
- شکل ۳-۲: ب) دستگاه اسپری پیرولیز Spray Coating System .S.C.S.86 واقع در دانشگاه شاهرود ۴۵
- شکل ۳-۳: کوره تیوپی با مدل (YTF 1250-30X8) واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود ۴۶
- شکل ۳-۴: پودر وانادیوم تری کلراید ۴۸
- شکل ۴-۱: تصاویر SEM لایه‌های نازک V_2O_5 تهیه شده در غلظت‌های متفاوت ۰/۱ و ۰/۲M ۵۱
- شکل ۴-۲: آنالیز EDX (شدت بر حسب انرژی بستگی) نمونه‌های تهیه شده در غلظت‌های متفاوت ۵۲
- شکل ۴-۳: مشخصه جریان - ولتاژ در شرایط تاریکی نمونه‌های تهیه شده در غلظت‌های متفاوت ۰/۱ و ۰/۲M ۵۲
- شکل ۴-۴: ضریب سیبک نمونه‌های تهیه شده در غلظت‌های متفاوت ۰/۱ و ۰/۲M ۵۳
- شکل ۴-۵: طیف XRD لایه‌های V_2O_5 تهیه شده در غلظت‌های متفاوت ۰/۱ و ۰/۲M ۵۴
- شکل ۴-۶: طیف رامان لایه‌های V_2O_5 تهیه شده در غلظت‌های متفاوت ۰/۱ و ۰/۲M ۵۵
- شکل ۴-۷: a) طیف عبور اپتیکی لایه‌های نازک اکسید وانادیوم (b) طیف بازتاب اپتیکی لایه‌های نازک اکسید وانادیوم (c) طیف جذب اپتیکی لایه‌های نازک اکسید وانادیوم ۵۶
- شکل ۴-۸: نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$. تصویر ضمیمه تغییرات گاف نواری نمونه‌ها را نشان می‌دهد ۵۷
- شکل ۴-۹: نمودار ضریب خاموشی نمونه‌های تهیه شده در غلظت‌های متفاوت ۰/۱ و ۰/۲M ۵۸
- شکل ۴-۱۰: نمودار ضریب شکست نمونه‌های تهیه شده در غلظت‌های متفاوت ۰/۱ و ۰/۲M ۵۸

شکل ۴-۱۱: (a) نمودار ضریب دی‌الکتریک حقیقی نمونه‌های مورد بررسی. (b) نمودار ضریب دی‌الکتریک موهومی نمونه‌های مورد بررسی ۵۹

شکل ۴-۱۲: تصاویر FESEM نمونه‌های تهیه شده در آهنگ اسپری مختلف ۵، ۷ و ۱۰ ml/min ۶۱

شکل ۴-۱۳: طیف XRD نمونه‌های تهیه شده در آهنگ اسپری مختلف ۵، ۷ و ۱۰ ml/min ۶۲

شکل ۴-۱۴: (a) تغییرات اندازه بلورک‌ها در امتداد صفحه بازتابی (۰۰۱) با آهنگ اسپری متفاوت. (b) تغییرات مقدار کرنش‌های بلوری و چگالی دررفتگی‌ها با آهنگ اسپری ۶۳

شکل ۴-۱۵: طیف رامان نمونه‌های تهیه شده در آهنگ اسپری مختلف ۵، ۷ و ۱۰ ml/min ۶۴

شکل ۴-۱۶: (a) طیف عبور اپتیکی، (b) طیف بازتاب اپتیکی (c) طیف جذب نمونه‌های مورد بررسی ۶۵

شکل ۴-۱۷: نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه‌های تهیه شده در آهنگ اسپری مختلف ۶۶

شکل ۴-۱۸: نمودار تغییرات گاف نواری نمونه‌های تهیه شده در آهنگ اسپری مختلف ۵، ۷ و ۱۰ ml/min ۶۶

شکل ۴-۱۹: (a) ضریب شکست، (b) ضریب خاموشی نمونه‌های تهیه شده در آهنگ اسپری مختلف ۵، ۷ و ۱۰ ml/min ۶۷

شکل ۴-۲۰: (a) ضریب دی‌الکتریک حقیقی، (b) ضریب دی‌الکتریک موهومی نمونه‌های تهیه شده در آهنگ اسپری مختلف ۵، ۷ و ۱۰ ml/min ۶۸

شکل ۴-۲۱: تصاویر FESEM نمونه‌های تهیه شده با فواصل متفاوت افشانه تا زیرلایه ۳۵، ۴۰ و ۴۵cm ۶۹

شکل ۴-۲۲: آنالیز EDX (شدت بر حسب انرژی بستگی) نمونه‌های تهیه شده با فواصل متفاوت افشانه تا زیرلایه ۳۵، ۴۰ و ۴۵cm ۷۰

شکل ۴-۲۳: (a) شکل ۴-۲۱: مشخصه جریان - ولتاژ تاریکی نمونه‌های تهیه شده با فواصل متفاوت افشانه تا زیرلایه ۳۵، ۴۰ و ۴۵cm (b) مقاومت سطحی نمونه‌ها ۷۱

- شکل ۴-۲۴: طیف XRD نمونه‌های تهیه شده با فواصل متفاوت افشانه تا زیرلایه ۳۵، ۴۰ و ۴۵cm ۷۲
- شکل ۴-۲۵: طیف رامان نمونه‌های تهیه شده با فواصل متفاوت افشانه تا زیرلایه ۳۵، ۴۰ و ۴۵cm ۷۳
- شکل ۴-۲۶: (a) طیف عبور اپتیکی، (b) جذب نمونه‌های تهیه شده با فواصل متفاوت افشانه تا زیرلایه ۳۵، ۴۰ و ۴۵cm ۷۴
- شکل ۴-۲۷: (a) نمودار تغییرات $(\alpha hv)^2$ برحسب $h\nu$ ، (b) مقایسه بین تغییرات گاف نواری و مقاومت نمونه‌های مورد بررسی ۷۵
- شکل ۴-۲۸: (a) ضریب شکست (b) ضریب خاموشی نمونه‌های مورد بررسی ۷۶
- شکل ۴-۲۹: (a) ضریب دی‌الکتریک حقیقی، (b) ضریب دی‌الکتریک موهومی نمونه‌های مورد بررسی ۷۶
- شکل ۴-۳۰: تصاویر FESEM نمونه تازه رشد یافته و بازپخت شده در شرایط اتمسفری گوناگون ۷۸
- شکل ۴-۳۱: طیف XRD نمونه تازه رشد یافته و بازپخت شده در شرایط اتمسفری گوناگون ۷۹
- شکل ۴-۳۲: طیف رامان نمونه تازه رشد یافته و بازپخت شده در شرایط اتمسفری گوناگون ۸۰
- شکل ۴-۳۳: (a) طیف عبور اپتیکی، (b) جذب نمونه تازه رشد یافته و بازپخت شده ۸۱
- شکل ۴-۳۴: نمودار تغییرات $(\alpha hv)^2$ برحسب $h\nu$ نمونه تازه رشد یافته و بازپخت شده ۸۲
- شکل ۴-۳۵: مقایسه بین تغییرات گاف نواری و ابعاد بلورکی نمونه‌های باز پخت شده ۸۲
- شکل ۴-۳۶: طیف FESEM نمونه‌های تهیه شده در دمای زیرلایه مختلف ۳۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰°C ۸۴
- شکل ۴-۳۷: آنالیز EDX (شدت بر حسب انرژی بستگی) نمونه‌ها ۸۵
- شکل ۴-۳۸: نمودار جریان - ولتاژ تاریکی لایه‌های نازک اکسید وانادیوم تهیه شده در دمای زیرلایه مختلف ۳۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰°C ۸۶

شکل ۴-۳۹: طیف XRD لایه‌های نازک اکسید وانادیوم تهیه شده در دمای زیرلایه مختلف ۳۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰°C ۸۷

شکل ۴-۴۰: طیف رامان نمونه‌های تهیه شده در دمای زیرلایه مختلف ۳۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰°C ۸۸

شکل ۴-۴۱: طیف عبور اپتیکی نمونه‌های تهیه شده در دماهای مختلف زیرلایه ۳۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰°C ۸۸

شکل ۴-۴۲: طیف جذب اپتیکی لایه‌های نازک اکسید وانادیوم تهیه شده در دماهای مختلف زیرلایه ۳۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰°C ۸۹

شکل ۴-۴۳: نمودار تغییرات $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv لایه‌های نازک اکسید وانادیوم تهیه شده در دماهای مختلف زیرلایه ۳۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰°C ۹۰

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۱: خلاصه پارامترهای XRD و متوسط اندازه دانه‌ها برای همه نمونه‌ها در قله (۱۱۰) ۱۳
- جدول ۱-۴: مشخصات ساختاری محاسبه شده به ازای قله‌ی ترجیحی (۰۰۱) ۵۵
- جدول ۲-۴: شرایط لایه نشانی لایه‌های نازک اکسید وانادیوم ۶۱
- جدول ۳-۴: مشخصات ساختاری محاسبه شده متعلق به فاز بلوری اورتورومبیک وابسته به ترکیب V_2O_5 در نمونه‌های مورد مطالعه ۶۳
- جدول ۴-۴: درصد اتمی عناصر وانادیوم و اکسیژن در نمونه‌های مورد بررسی ۷۱
- جدول ۵-۴: مشخصات ساختاری محاسبه شده به ازای قله‌ی ترجیحی (۰۰۱) ۷۳
- جدول ۶-۴: شرایط بازپخت لایه‌های نازک اکسید وانادیوم ۷۸
- جدول ۷-۴: مشخصات ساختاری محاسبه شده به ازای قله‌ی ترجیحی (۲۰۰) ۸۰

فصل اول

مقدمه ای برویژگی های اکسید وانادیوم و مروری بر مقالات

۱-۱ وانادیوم

وانادیوم یک عنصر طبیعی، در گروه پنجم جدول تناوبی قرار دارد. عنصر وانادیوم یک فلز خاکستری روشن با سیستم بلوری مکعبی مرکز حجمی شناخته شده است [۱]. هنگامی که بسیار خالص است، یک فلز سفید و نرم و رسانا است. حالت‌های اکسایش این ماده از +۲ تا +۵ متغیر است. وانادیوم حدوداً در ۶۵ مواد معدنی مختلف یافت می‌شود.

۱-۲ اکسیدهای وانادیوم

اکسید فلزات واسطه (اکسیدهای فلزی گذار^۱) یکی از جالب‌ترین گروه جامدات است. در این ترکیبات اکسیدی ماهیت پیوندی اکسیژن-فلز می‌تواند از تقریباً یونی تا بسیار کووالانسی یا فلزی تغییر کند [۲]. خواص خارق‌العاده این مواد ناشی از ماهیت منحصر به فرد الکترون‌های اوربیتال نا کامل d است [۳]. از انواع اکسیدهای فلزی گذار می‌توان به عنصرهای تیتانیوم، تنگستن، مس، مولیبدیم، منگنز، کبالت و وانادیوم اشاره کرد [۴]. از آن‌جا که کار ما در این تحقیق بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید وانادیوم است، در ادامه به توضیح این ترکیب می‌پردازیم.

در سال‌های اخیر، لایه‌های نازک اکسید وانادیوم به عنوان یک نیم‌رساناهای نوع n، به علت ویژگی‌های متنوع و جالب و گستره وسیع کاربردهایشان توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است. یکی از ویژگی‌های جالب اکسیدهای وانادیوم، حالت‌های اکسید متنوع آن‌ها است، که می‌تواند به صورت تک ظرفیتی یا چند ظرفیتی باشند [۵]. اکسیدهای وانادیوم تک ظرفیتی شامل VO، VO₂، V₂O₃ و V₂O₅ با حالت‌های ظرفیت وانادیوم از V⁺² تا V⁺⁵ می‌باشد، که می‌توانند توسط ساختار کریستالی، روش رشد، نقص‌ها و انتقال الکترونی تحت تأثیر قرار بگیرند [۶]. علاوه بر ترکیبات تک ظرفیتی، ترکیبات چند ظرفیتی بین V₂O₃ و VO₂ به صورت فرمول V_nO_{2n-1} با $3 \leq n \leq 9$ که

^۱ Transition metal oxide

به فاز مگنلی^۱ معروفاند، وجود دارند و دارای ظرفیت‌های ترکیبی V^{+4} و V^{+3} هستند. ترکیبات چند ظرفیتی دیگر بین VO_2 و V_2O_5 به صورت فرمول V_nO_{2n+1} با $3 \leq n \leq 6$ که به فازهای واتسلی^۲ معروفاند و دارای ظرفیت ترکیبی V^{+4} و V^{+5} هستند، نیز وجود دارند [۷،۸]. یکی دیگر از خواص اکسیدهای وانادیوم تغییر فاز در دمای گذار^۳ می‌باشد [۹،۱۰]. این گذار موجب تغییرات برگشت پذیر در ساختار بلوری اکسیدها می‌گردد که تأثیر مستقیم بر روی خواص اپتیکی، مغناطیسی و الکتریکی آن‌ها دارد. بنابراین اکسید وانادیوم می‌تواند گستره وسیعی از خواص الکترونیکی اعم از عایق به نیم‌رسانا و رسانا را نشان دهد. از این رو خواص الکترونیکی آن را می‌توان با تغییر مورفولوژی، ناخالصی وارد کردن و تناسب عنصری مهندسی کرد. از کاربردهای اکسید وانادیوم در صنعت الکترونیک، اپتوالکترونیک و الکتروشیمیایی می‌توان، پنجره‌های هوشمند [۱۱،۱۲،۱۳]، حسگرهای گازی [۱۴،۱۵،۱۶]، قطعات الکتروکرومیک [۱۷،۱۸]، باتری‌های شیمیایی لیتیومی [۱۹،۲۰]، ابر خازن‌های الکتروشیمیایی [۲۱]، آشکار سازها [۲۲، ۲۳]، قطعات سوئیچینگ اپتیکی [۲۴] و ... را نام برد. در ادامه بعضی از انواع اکسیدهای وانادیوم را توضیح می‌دهیم:

VO_{۱-۲-۱}

مونوکسید وانادیوم^۴ (شکل ۱-۱)، بلوری با ساختار مکعبی NaCl و پارامتر شبکه‌ای $a=4/1\text{\AA}$ و در یک محدوده تناسب عنصری $0/8 < x < 1/3$ است [۲۵،۲۶]. این محدوده نشان می‌دهد که شبکه VO در ترکیبات تناسب عنصری بسیار ضعیف است. در مورد رسانایی الکتریکی مونوکسید وانادیوم، داده‌های تجربی گزارش شده توسط مورین^۵ [۳] نشان می‌دهد که مقاومت الکتریکی آیت ترکیب تحت یک گذار ناگهانی فلز-عایق با دمای گذار $T_M=126\text{K}$ ، حدود 10^6 مرتبه در طول گذار فاز تغییر خواهد

^۱ Magneli

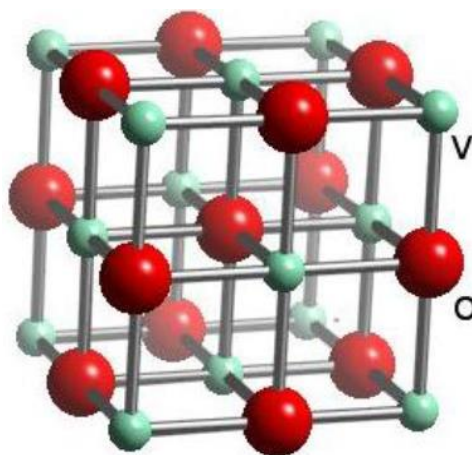
^۲ Wadsley

^۳ Transition temperature

^۴ Vanadium monoxide

^۵ Morin

کرد.



شکل ۱-۱: ساختار مونوکسید وانادیوم [۲۶].

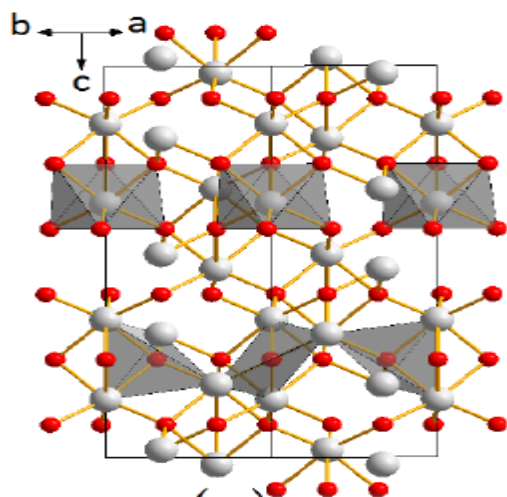
V₂O₃ ۲-۲-۱

تری اکسید وانادیوم^۱ (شکل ۱-۲)، یکی از انواع اکسید فلزهای واسطه است که با سابقه طولانی مورد مطالعه قرار گرفته است. این ترکیب در دمای اتاق دارای ساختار تری‌گونا^۲ با پارامتر شبکه‌ای $a=4/951 \text{ \AA}$ است [۲۷]. V_2O_3 در دمای ۱۶۰-۱۵۰ K دستخوش گذار فاز از فلز پارامغناطیس به عایق آنتی‌فرومغناطیس می‌شود [۲۸]. بنابراین تغییر قابل توجهی در مقاومت الکتریکی آن (بیش از هفت مرتبه) در طول گذار فاز اتفاق می‌افتد. این گذار با تغییر ساختاری از تری‌گونا^۲ (دمای بالاتر از دمای گذار) به ساختار مونوکلینیک^۳ با پارامترهای شبکه‌ای $a=7/255 \text{ \AA}$ ، $b=5/002 \text{ \AA}$ و $c=14/007 \text{ \AA}$ (دمای پایین‌تر از دمای گذار) همراه است [۲۹]. تاکنون تلاش‌های زیادی در اصلاح دمای گذار به وسیله‌ی اعمال فشار یا آلایش آن با عناصری مانند Cr و Ti انجام شده است [۳۰].

^۱ Vanadium trioxide

^۲ Trigonal

^۳ Monoclinic



شکل ۱-۲: ساختار V_2O_3 [۲۷].

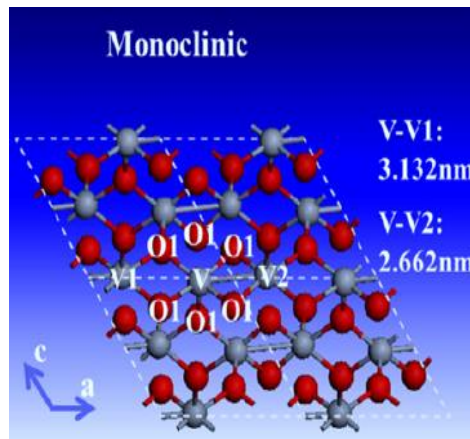
VO₂ ۳-۲-۱

دی اکسید وانادیوم^۱ (شکل ۱-۳)، در دمای اتاق دارای ساختار مونوکلینیک می‌باشد. پارامترهای شبکه‌ای سلول واحد مونوکلینیک برابر با $a=5/75\text{\AA}$ ، $b=4/52\text{\AA}$ و $c=15/38\text{\AA}$ است [۳۱]. این اکسید در زیر دمای گذار (68°C) دارای ساختار مونوکلینیک و بالای دمای گذار دارای ساختار روتایل^۲ با پارامترهای شبکه‌ای $a=4/5546\text{\AA}$ و $c=2/8514\text{\AA}$ می‌باشد [۳۲]. VO_2 در دمای 68°C دستخوش گذار ساختاری برگشت‌پذیر از حالت نیم‌رسانا غیرمغناطیس و نسبتاً شفاف به امواج فروسرخ به حالت فلزی پارامغناطیس و بازتاب دهنده‌ی امواج فروسرخ می‌گردد [۳۳]. گذار نیم‌رسانا به فلز همراه با تغییرات سریع در خواص نوری و الکتریکی همراه می‌باشد. در واقع این تغییرات در خواص وانادیوم دی‌اکسید، آن را ماده‌ای مناسب برای کاربردهای بسیاری نظیر ترانزیستورها، حسگرهای گازی و شیشه‌های هوشمند قرار داده است. هنگامی که این اکسید شناخته شد تلاش‌های زیادی در جهت بهبود خواص آن از جمله کاهش دمای گذار انجام شد. موثرترین ماده افزودنی جهت کاهش دمای

^۱ Vanadium dioxide

^۲ Rutile

گذار، تنگستن (W) می‌باشد [۳۴]. بعد از تنگستن نایوبیم (Nb) و مولیبدن (Mo) به عنوان موثرترین کاهنده‌ی دمای گذار شناخته شد [۳۵،۳۶]. یکی دیگر از تنش‌های محققان، پیدا کردن علتی برای انجام گذار نیمرسانا به فلز است که تاکنون دو مدل به نام مدل پیرلس^۱ و مات-هابارد^۲ به توضیح انجام این گذار پرداخته است.



شکل ۱-۳: ساختار مونوکلینیک VO₂ [۱۱].

۴-۲-۱ V₂O₅

وانادیوم پنتاکسید^۳ (شکل ۱-۴)، در سال‌های اخیر توجه زیادی از محققان را به خود جلب کرده است، زیرا خواص و کاربردهای قابل توجهی در صنعت الکترونیک و اپتوالکترونیک دارد. V₂O₅ در دمای اتاق دارای ساختار اورتورومبیک^۴ پایدار می‌باشد. پارامترهای شبکه‌ای سلول واحد اورتورومبیک پایدار برابر با $a=11/51 \text{ \AA}$ ، $b=3/559 \text{ \AA}$ و $c=4/371 \text{ \AA}$ است [۳۷]. V₂O₅ در دمای ۲۵۷°C متحمل گذار ساختاری از حالت نیمرسانا به رسانا می‌گردد [۳۸]. وانادیوم پنتاکسید یک نیمرسانای نوع n است که گاف نواری آن در ناحیه نور مرئی از ۲/۲ تا ۲/۷eV قرار می‌گیرد [۳۹]. همچنین این ترکیب

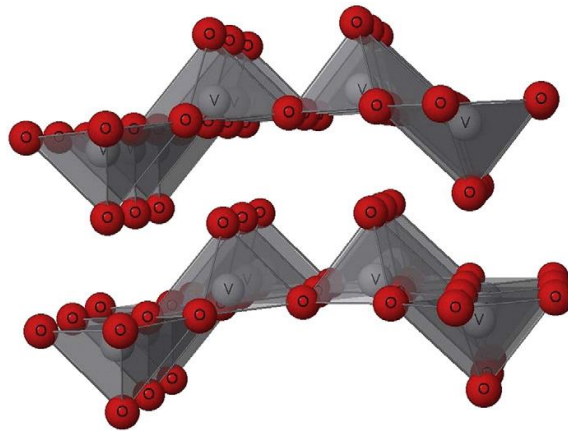
^۱ Peierles

^۲ Mott-hubbard

^۳ Vanadium pentoxide

^۴ Orthorhombic

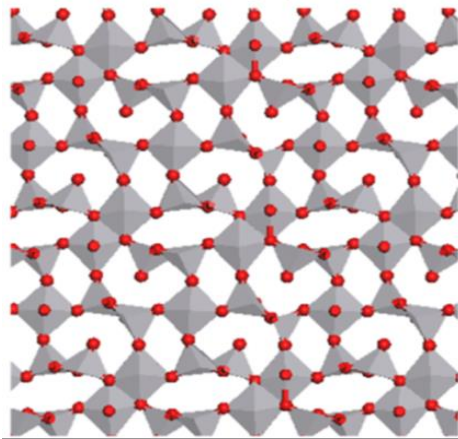
پایدارترین حالت اکسیداسیون را در بین سایر اکسیدهای وانادیوم دارا می‌باشد [۴۰]. این اکسید به دلیل خواص جذابی مانند گاف نواری گسترده، ساختار لایه‌ای، خواص الکتروکرومیکی عالی، پایداری حرارتی و شیمیایی خوب، یک ماده مناسب برای صنعت الکترونیک و اپتو الکترونیک می‌باشد [۴۱]. لایه‌های نازک V_2O_5 به عنوان کاتالیست در باتری‌های شیمیایی، ماده‌ای با قابلیت تغییر رنگ در پنجره‌های هوشمند، همچنین در حسگرهای گازی، سویچ‌های نوری، آشکار سازهای نوری و قطعات الکترونیک مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴۲].



شکل ۱-۴: ساختار بلوری دولایه‌ای V_2O_5 [۸].

۱-۲-۵ V_3O_7

V_3O_7 (شکل ۱-۵) یکی از ترکیب‌های اکسید وانادیوم چند ظرفیتی است، که از ظرفیت مختلط با نسبت $\frac{V^{+4}}{V^{+5}} = \frac{1}{2}$ بدست می‌آید [۴۳]. ترکیب V_3O_7 یکی از فازهای واتسلی با فرمول شیمیایی V_nO_{2n+1} است که بین اکسیدهای VO_2 و V_2O_5 قرار دارد. این اکسید در دمای اتاق ($24^\circ C$) دارای ساختار مونوکلینیک با پارامترهای شبکه‌ای $a=21/921 \text{ \AA}$ ، $b=3/679 \text{ \AA}$ و $c=18/341 \text{ \AA}$ است [۴۳، ۴۴]. گزارش شده است که V_3O_7 در دمای $T=5/2 K$ گذار ساختاری انجام می‌دهد [۴۵].



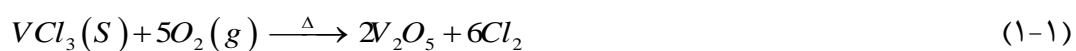
شکل ۱-۵: ساختار مونوکلینیک V_3O_7 [۹].

۳-۱ مروری بر مقالات در زمینه‌ی خصوصیات فیزیکی لایه‌های نازک و نانو

ساختار اکسید وانادیوم تهیه شده به روش اسپری پایرولیز

۱-۳-۱ مطالعه تأثیر دمای زیرلایه بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک V_2O_5 اسپری شده

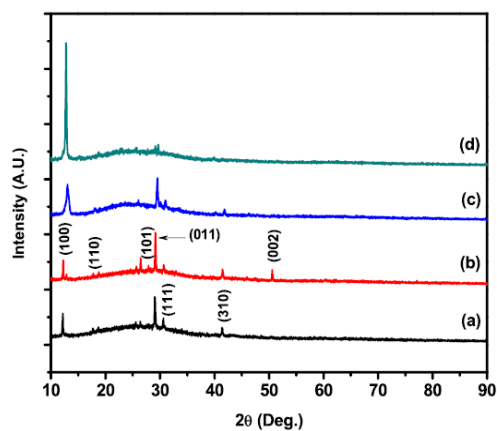
موهولکار و همکاران [۴۶] برای آماده سازی ۲۰mM محلول VCl_3 از حل ۰/۱۵۷mg پودر VCl_3 در آب دوبار تقطیر استفاده کردند. لایه‌های نازک V_2O_5 روی زیرلایه‌ی شیشه‌ای در دماهای گوناگون از ۳۵۰ تا ۵۰۰°C در بازه‌های ۵۰°C با استفاده از روش 1CSPD لایه نشانی شدند و به ترتیب با اسامی T_{350} ، T_{400} ، T_{450} و T_{500} نامگذاری شدند. فاصله‌ی نازل تا زیرلایه‌ی شیشه‌ای ۲۷/۵cm، آهنگ اسپری محلول ۳/۳۳ml/min، حجم محلول ۵۰ml و هوای فشرده به عنوان گازهای حامل با فشار $6N/cm^2$ در طی فرآیند لایه نشانی استفاده شد. واکنش انجام شده در سنتز لایه‌های نازک V_2O_5 با روش 1CSPD به صورت زیر است:



شکل ۱-۶ الگوهای پراش پرتو X لایه‌های نازک V_2O_5 تهیه شده در دماهای گوناگون زیرلایه را

^۱ Chemical spray pyrolysis deposition

نشان می‌دهد. توافق خوب بین داده‌های تجربی و کارت داده‌های JCPDS با شماره ۰۵۳۸-۰۵۳-۰۰، تشکیل ساختار بلوری اورتورومبیک را تأیید می‌کند. برای نمونه با دمای 400°C ، قله‌هایی در طیف پراش در مقدارهای 2θ ، $12/39^{\circ}$ ، $18/76^{\circ}$ ، $27/88^{\circ}$ ، $28/85^{\circ}$ ، 31° ، $41/13^{\circ}$ و $50/95^{\circ}$ ظاهر می‌شود که به ترتیب مربوط به صفحه‌های بازتابی (100) ، (110) ، (101) ، (011) ، (111) ، (011) و (310) می‌باشند، وجود این قله‌ها نشان‌دهنده‌ی ماهیت بس بلوری لایه نازک V_2O_5 است. افزایش دمای زیرلایه تا دمای 400°C ، شدت صفحه (011) را به طور آشکارا افزایش می‌دهد و سپس برای دماهای بالاتر، شدت این صفحه کاهش می‌یابد اما شدت صفحه (100) با افزایش دمای زیرلایه همواره روبه افزایش است. این رخداد نشان‌دهنده‌ی اثر جهت‌گیری مجدد بلوری است. اندازه‌ی بلورک‌ها با استفاده از فرمول شرر تخمین زده شده است. در این نمونه‌ها که اندازه بلورک‌ها از $46/3$ تا $69/5\text{nm}$ با افزایش دمای زیر لایه افزایش پیدا کرده‌اند. این ممکن است به دلیل اثر پخت در طی فرآیند لایه نشانی باشد.

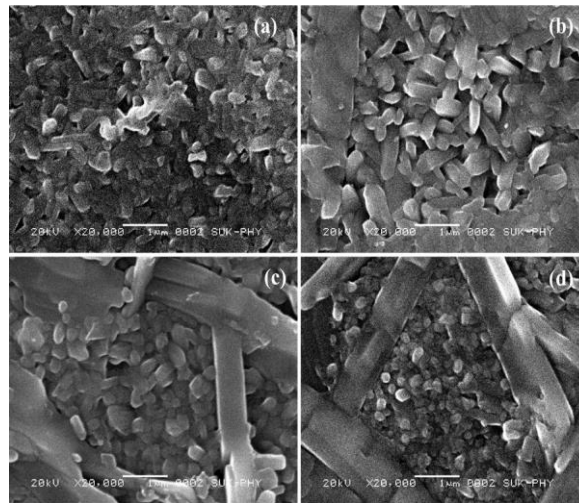


شکل ۱-۶: الگوهای پراش پرتو X لایه‌های نازک V_2O_5 لایه‌نشانی شده در دماهای مختلف زیرلایه:

$(a)T_{350}$ ، $(b)T_{400}$ ، $(c)T_{450}$ و $(d)T_{500}$ [۴۶].

شکل ۱-۷ تصاویر SEM لایه‌های نازک V_2O_5 تهیه شده در دماهای گوناگون زیرلایه را نشان می‌دهد. مشاهده شده است که لایه‌های نازک V_2O_5 شامل مورفولوژی‌های میله مانند با طول‌های متغیر $0/8$ تا $1\mu\text{m}$ و قطرهایی از 230 تا 300nm می‌باشند. طول و قطر میله‌ها با افزایش دمای زیرلایه افزایش یافته و سطح متراکم‌تر شده است. لایه نازک لایه نشانی شده در دمای 400°C شامل

روزنه‌هایی با اندازه‌های گوناگون ناشی از جهت‌گیری کتره‌ای میله‌ها می‌باشد، چنین نوع مورفولوژی، برای کاربرد در حسگرهای گازی مناسب‌ترین است. تشکیل مورفولوژی تقریباً مشابه نانو میله‌های V_2O_5 ، در لایه‌های نازک V_2O_5 لایه نشانی شده با استفاده از روش ALCVD^۱ توسط گرولت و همکاران [۴۷] مشاهده شده است.

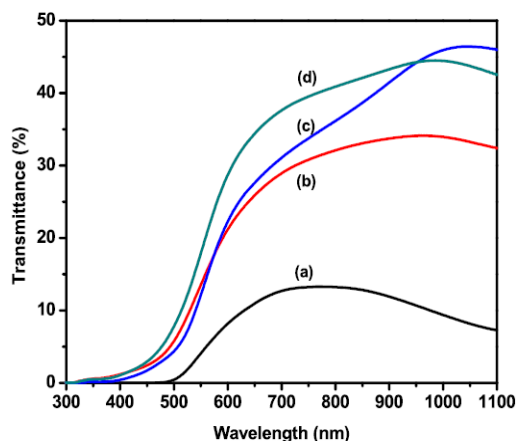


شکل ۱-۷: تصاویر SEM لایه‌های نازک V_2O_5 لایه نشانی شده در دماهای مختلف زیرلایه: (a) T_{350} ،

(b) T_{400} ، (c) T_{450} و (d) T_{500} [۴۶].

شکل ۱-۸ طیف عبور اپتیکی لایه‌های نازک V_2O_5 تهیه شده در دماهای گوناگون زیرلایه را نشان می‌دهد. طیف نشان می‌دهد که با افزایش دمای زیرلایه عبور لایه‌های نازک V_2O_5 افزایش می‌یابد. این ممکن است به علت کاهش ضخامت لایه‌ها و تراکم مرز دانه‌ها باشد. در این مقاله کاهش ضخامت فیلم‌ها با افزایش دمای زیرلایه، به افزایش میزان تبخیر محلول اسپری که به سطح زیرلایه می‌رسد، نسبت داده شده است. این کاهش ضخامت فیلم به افزایش جریان هوای متحرک به سوی بالا در دماهای زیرلایه بیشتر وابسته می‌باشد.

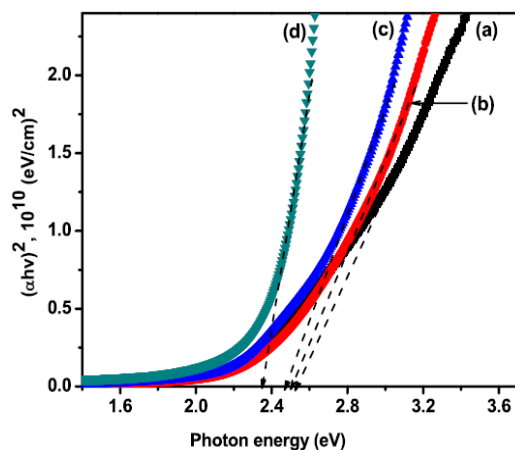
^۱ Atomic layer chemical vapor deposition



شکل ۸-۱: طیف عبور اپتیکی لایه‌های نازک V_2O_5 تهیه شده در دماهای مختلف زیرلایه: $(a)T_{350}$ ،

$(b)T_{400}$ ، $(c)T_{450}$ و $(d)T_{500}$ [۴۶].

شکل ۹-۱ نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ برحسب انرژی فوتون ($h\nu$) لایه‌های نازک V_2O_5 تهیه شده را نشان می‌دهد. انتقال لبه‌ی جذب بالا به سمت طول موج‌های بلندتر، نشان می‌دهد که انرژی گاف نواری با افزایش دمای زیرلایه از $2/53$ تا $2/335 eV$ کاهش می‌یابد. این کاهش گاف نواری ممکن است به علت کمبود اکسیژن با در شبکه V_2O_5 باشد. وجود تهی‌جاها ی اکسیژن سبب ایجاد ترازهای انرژی اضافی در گاف نزدیک لبه نوار رسانش می‌گردد که می‌تواند به عنوان مراکز بخشنده عمل کند.



شکل ۹-۱: نمودار تاک، $(\alpha h\nu)^2$ برحسب انرژی فوتون ($h\nu$)، لایه‌های نازک V_2O_5 تهیه شده در دماهای

مختلف زیرلایه: $(a)T_{350}$ ، $(b)T_{400}$ ، $(c)T_{450}$ و $(d)T_{500}$ [۴۶].

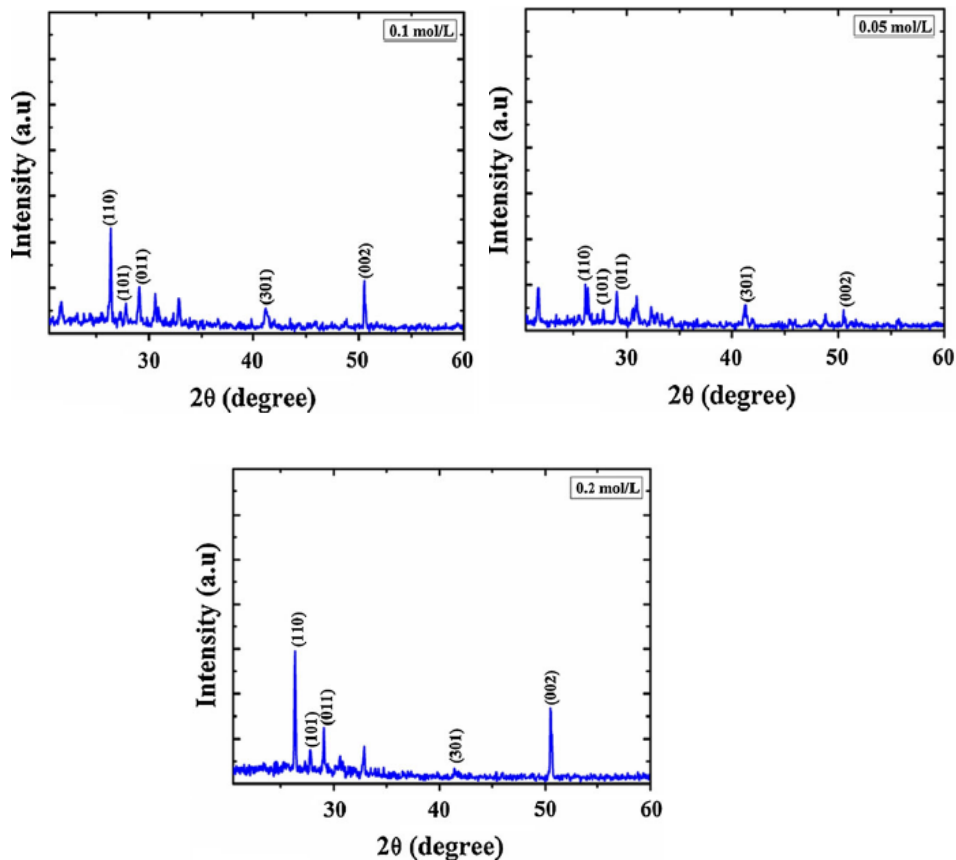
۱-۳-۲ مطالعه اثر غلظت محلول، آهنگ اسپری و دمای زیرلایه بر مشخصه یابی نانو

میله‌های V_2O_5 رشد داده شده توسط اسپری پیرولیز

عبدالغفور و همکاران [۴۸] لایه‌های نازک V_2O_5 را با استفاده از روش اسپری پیرولیز بر روی زیرلایه شیشه لایه نشانی کردند. قبل از تهیه نمونه‌ها، زیرلایه‌ها با مواد شوینده‌ی مرسوم، اتانول و آب یون‌زدایی شده تمیز شدند. فاصله افشانه اسپری روبشی تا زیرلایه 35cm ، آهنگ اسپری 5ml/min و هوای فشرده با فشار 6N/cm^2 به عنوان گاز حامل استفاده شد. محلول اسپری شامل مقدار مشخصی از پودر VCl_3 در 50ml آب یون‌زدایی شده حل شد. گروه اول نمونه‌ها با غلظت‌های گوناگون ($0/05$ ، $0/1$ و $0/2\text{M}$) در دمای زیرلایه ثابت $T_s=350^\circ\text{C}$ و آهنگ اسپری 10ml/min آماده شدند. گروه دوم نمونه‌ها با آهنگ اسپری متفاوت از 5 تا 10ml/min در غلظت ثابت $0/2\text{M}$ و $T=350^\circ\text{C}$ فراهم شدند. سرانجام در گروه سوم نمونه‌ها در دماهای مختلف زیرلایه (250 ، 300 و 350°C) با غلظت محلول و آهنگ اسپری به ترتیب با مقادیر ثابت $0/2\text{M}$ و 10ml/min تهیه شدند.

(الف) تأثیر غلظت محلول

شکل ۱-۱۰ الگوهای پراش XRD لایه‌های نازک V_2O_5 تهیه شده در غلظت‌های مختلف محلول را نشان می‌دهد. قله‌های مشاهده شده در $26/24^\circ$ ، $27/83^\circ$ ، $29/05^\circ$ و $41/22^\circ$ به ترتیب متناظر با صفحه‌های بازتابی (110) ، (101) ، (011) ، (301) و (002) هستند. این الگوها شکل‌گیری لایه‌های نازک V_2O_5 با فاز اورتورومبیک را تأیید می‌کنند. مشاهده شده است که افزایش غلظت محلول، بلورینگی لایه‌های نازک را افزایش می‌دهد. افزایش شدت قله‌ها به علت رشد دانه‌ها می‌باشد (جدول ۱-۱). با افزایش غلظت محلول، جهت ترجیحی در امتداد صفحه بازتابی (110) رشد پیدا کرده‌اند. تفاوت شدت صفحه‌ی (002) و (110) به عنوان تابعی از غلظت محلول در شکل ۱-۱۰ آشکار شده است. این تفاوت در شدت قله‌های پراش برای غلظت $0/2\text{mol/L}$ کاملاً مشهود است.



شکل ۱-۱۰: الگوهای XRD لایه‌های نازک V_2O_5 تهیه شده در غلظت‌های مختلف ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۲M [۴۸].

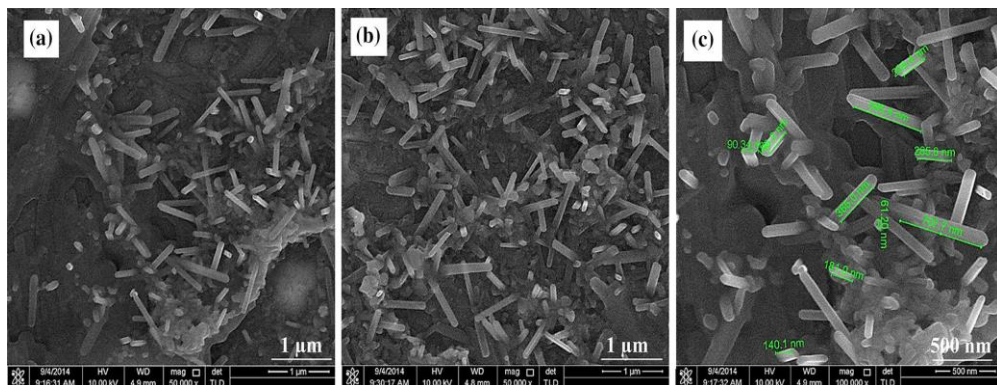
میانگین اندازه بلورک‌های نمونه‌ها مبتنی بر رابطه شرر به همراه جزئیات حاصل از پراش XRD

در جدول (۱-۱) خلاصه شده‌اند.

جدول ۱-۱: خلاصه پارامترهای XRD و متوسط اندازه دانه‌ها برای همه نمونه‌ها در قله (۱۱۰).

	Sample	$2\theta(^{\circ})$	d-spacing	FWHM($^{\circ}$)	Mean grain size
The effect of different substrate temperature (T_{sb})	250 $^{\circ}C$	25.26	0.352	0.59	13.796
	300 $^{\circ}C$	25.5	0.349	0.59	13.797
	350 $^{\circ}C$	25.52	0.348	0.59	13.8
The effect of various solution concentration	0.05 mol/L	26.35	0.338	0.59	13.826
	0.1 mol/L	26.37	0.337	0.59	13.827
	0.2 mol/L	26.24	0.339	0.49	16.148
The effect of deposition spray rate	5 ml/min	26.23	0.339	0.59	13.8233
	7 ml/min	26.35	0.338	0.59	13.8268
	10 ml/min	26.38	0.337	0.59	13.8275

شکل ۱-۱ تصاویر FESEM، مربوطه به رشد نانو میله‌های V_2O_5 در غلظت‌های مختلف محلول را نشان می‌دهد. تغییر غلظت محلول تأثیر بزرگی بر روی مورفولوژی و هم‌ترازی نانومیله‌های V_2O_5 دارد. همان‌طور که در شکل ۱-۱(a) نشان داده شده است، افزایش غلظت محلول از ۰/۰۵ تا ۰/۲M باعث می‌شود بلورهایی به شکل نانو میله‌های هم‌ردیف که عمود بر زیرلایه است، شکل بگیرند. با توجه به این تصاویر ملاحظه می‌شود که لایه‌های نازک متشکل از نانو میله‌های است که با افزایش غلظت محلول متراکم‌تر شده‌اند. قطر و طول میله‌ها برای محلول ۰/۲M در مقایسه با غلظت محلول ۰/۱M افزایش یافته است. قطر میله‌ها برای محلول ۰/۲M حدود ۶۰-۹۰nm و طول میله‌ها حدود ۲۰۰-۶۰۰nm می‌باشد. علاوه بر این تعداد میله‌های رشد یافته با افزایش غلظت محلول افزایش می‌یابند. این نتایج با آن‌هایی که با استفاده از XRD بدست آمده‌اند در توافق هستند



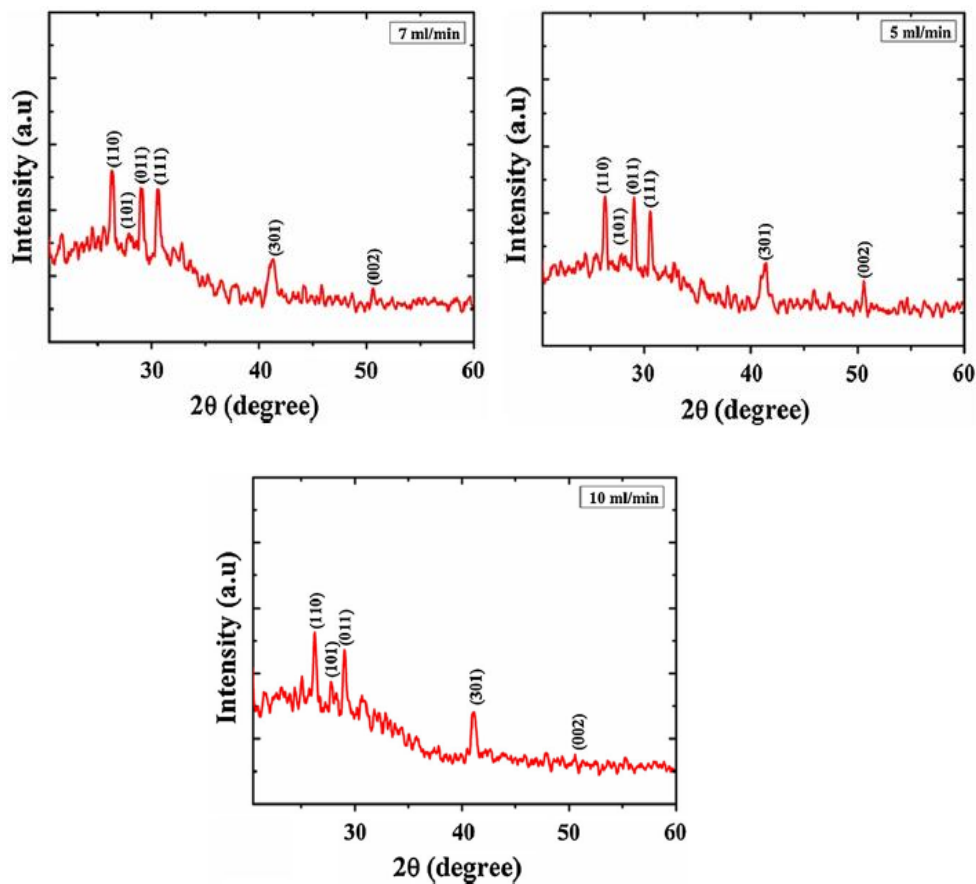
شکل ۱-۱: تصاویر FESEM لایه‌های نازک V_2O_5 با غلظت‌های مختلف محلول: (a) ۰/۰۵، (b) ۰/۱،

(c) ۰/۲M [۴۸].

(ب) تأثیر آهنگ اسپری

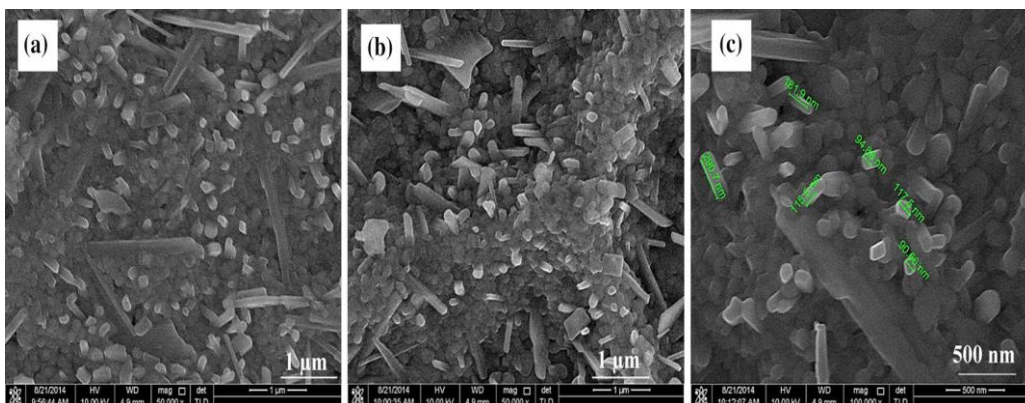
شکل ۱-۱۲ الگوهای پراش XRD لایه‌های نازک V_2O_5 تهیه شده با آهنگ‌های اسپری مختلف را نشان می‌دهد. همه‌ی نمونه‌ها، دارای فاز بس بلوری V_2O_5 می‌باشند و با افزایش آهنگ اسپری، شدت ترجیحی در امتداد (۱۱۰)، (۰۱۱)، (۳۰۱) و (۱۱۱) افزایش، اما شدت قله (۰۰۲) کاهش یافت است. همچنین مشاهده شده است که شدت قله پراش (۳۰۱) برای آهنگ اسپری ۱۰ml/min افزایش

یافته که به افزایش بلورینگی در نمونه نسبت داده شده است.



شکل ۱-۱۲: الگوهای XRD نمونه‌های تهیه شده در آهنگ اسپری مختلف ۵، ۷ و ۱۰ ml/min [۴۸].

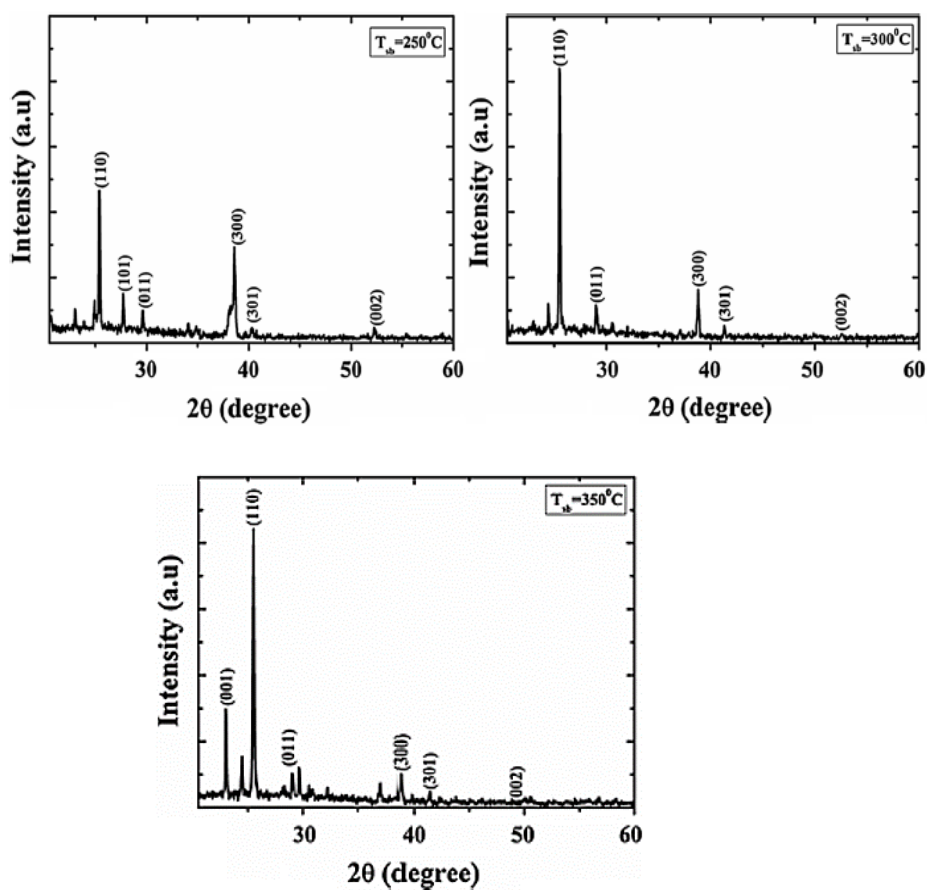
شکل ۱-۱۳ تصاویر FESEM لایه‌های نازک V_2O_5 سنتز شده در آهنگ‌های مختلف اسپری را نشان می‌دهد. تصاویر FESEM نشان می‌دهد که آهنگ اسپری به طور قابل توجهی شکل‌گیری نانو میله‌ها را تحت تأثیر قرار داده است. این تصاویر جهت‌گیری و ساختار نسبتاً یکنواختی را نمایش می‌دهند. شکل ۱-۱۳(a) سطح نسبتاً یکنواخت و همواری را نشان می‌دهد، که می‌تواند به علت اندازه‌ی کوچک بلورک‌ها و انتشار سطحی در دمای لایه نشانی بالاتر باشد. آنالیز FESEM لایه‌های نازک V_2O_5 برای ۷ ml/min (شکل ۱-۱۳(b))، رشد یکنواخت نانو میله‌های عمود بر زیر لایه را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۱-۱۳(c) نشان داده شده است، نانو میله‌ها حدود ۳۰۰ nm طول و حدود ۸۰-۹۰ nm قطر دارند.



شکل ۱-۱۳: تصاویر FESEM لایه‌های نازک V_2O_5 با آهنگ اسپری مختلف: (a) ۵، (b) ۷،

(c) 10 ml/min [۴۸].

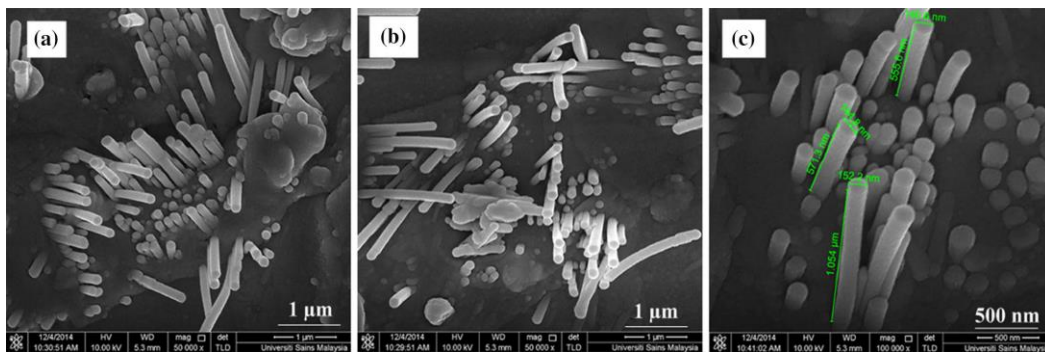
(ج) تأثیر دمای زیرلایه



شکل ۱-۱۴: الگوهای XRD لایه‌های نازک تهیه شده در دماهای مختلف زیرلایه ۲۵۰، ۳۰۰ و 350°C [۴۸].

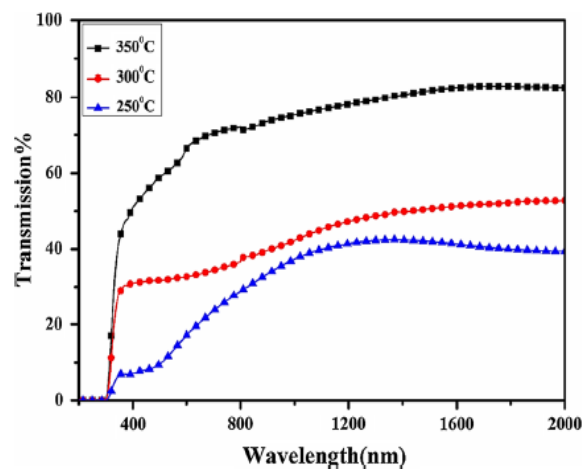
شکل ۱-۱۴ الگوهای پراش XRD نمونه‌های تهیه شده در دماهای مختلف زیرلایه (۲۵۰، ۳۰۰ و ۳۵۰°C) با غلظت محلول ۰/۲ mol/l و آهنگ اسپری ۱۰ ml/min را نشان می‌دهد. افزایش دمای زیرلایه تا دمای ۳۰۰ °C شدت قله (۳۰۰) را افزایش می‌دهد و سپس برای دماهای بالاتر زیرلایه شدت آن کاهش اما شدت قله (۱۱۰) با افزایش دمای زیرلایه افزایش یافته است، که می‌تواند ناشی از اثر جهت‌گیری مجدد بلوری باشد.

در شکل ۱-۱۵ تصاویر FESEM لایه‌های نازک V_2O_5 تهیه شده در دماهای گوناگون زیرلایه نشان داده شده است. در دمای زیرلایه ۲۵۰°C، در شکل ۱-۱۵(a) مورفولوژی‌های میله مانند نمایش داده شده است. شکل نشان می‌دهد که نمونه متشکل از نانو میله‌های V_2O_5 و بسیاری از آن‌ها به مورفولوژی‌های شاخه‌ای و خارپشت مانند دسته بندی شده‌اند. این نانومیله‌ها طول ۵۰۰ nm و قطر ۸۰-۱۰۰ nm دارند. وقتی که دمای زیرلایه تا ۳۰۰ °C افزایش یافت قطر نانو میله‌های نشان داده شده در شکل ۱-۱۵(b) بیشتر در رنج طولی ۱-۲ μm آشکار شدند. در دما زیرلایه ۳۵۰°C نشان داده شده در شکل ۱-۱۵(c)، نانو میله‌ها دارای قطر ۱۵۰-۱۰۰ nm و طول ۳ μm می‌باشند. همان‌طور که در شکل ۱-۱۵(a-c) نشان داده شده است، وقتی که فرایند سنتز در دمای پایین‌تر انجام شد، نانومیله‌های ضخیم V_2O_5 و میله‌های شاخه‌ای ضخیم بدست آمدند. پس، دمای راکتور نقش زیادی در شکل‌گیری میکرو و نانو میله‌ها ایفا کرده است.



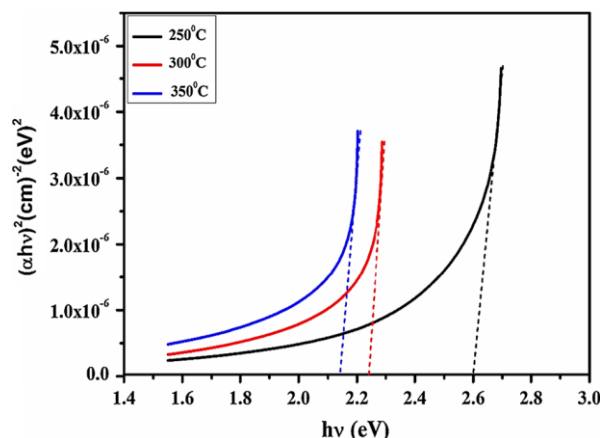
شکل ۱-۱۵: تصاویر FESEM لایه‌های نازک V_2O_5 در دماهای مختلف زیرلایه: (a) ۲۵۰، (b) ۳۰۰، (c) ۳۵۰°C [۴۸].

شکل ۱-۱۶ طیف عبور اپتیکی لایه‌های نازک را نشان می‌دهد. با توجه به این نتایج مشاهده می‌شود وقتی دمای زیرلایه تا 350°C افزایش یافته است، عبور در محدوده‌ی طول موج $300\text{nm}-800\text{nm}$ از 30% تا 80% افزایش می‌یابد. این افزایش متناظر با بهبود فاز بلوری با افزایش دمای زیرلایه است. همان طور که در شکل ۱-۱۶ نشان داده شده است با بالا بردن دمای زیرلایه میکرو ساختار لایه‌های نازک از نظر کیفیت بهبود یافته و در نتیجه عبور افزایش یافته است.



شکل ۱-۱۶: عبور لایه‌های نازک V_2O_5 لایه نشانی شده در دماهای مختلف زیرلایه 250°C ، 300°C و 350°C [۴۸].

لبه‌ی جذب بنیادی نیمرساناها در طول موج‌هایی اتفاق می‌افتد که انرژی یک فوتون جذب شده متناظر با یک انتقال الکترونیکی باشد. همان طور که در شکل ۱-۱۷ نشان داده شده است برون‌یابی بخش خطی منحنی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ ، با محور انرژی متناظر با مقدار E_g است. مقادیر بدست آمده‌ی گاف نواری مستقیم لایه‌های نازک بس بلوری V_2O_5 نشان می‌دهد که با افزایش دمای زیرلایه مقدار گاف نواری به ترتیب $2/6$ ، $2/23$ و $2/13\text{eV}$ روبه کاهش یافته، که متناظر با نتایج ارانا و همکاران [۴۹] است.



شکل ۱۷-۱: $(\alpha hv)^2$ بر حسب $h\nu$ برای لایه‌های نازک V_2O_5 در دماهای مختلف زیر لایه ۲۵۰، ۳۰۰ و

$350^\circ C$ [۴۸].

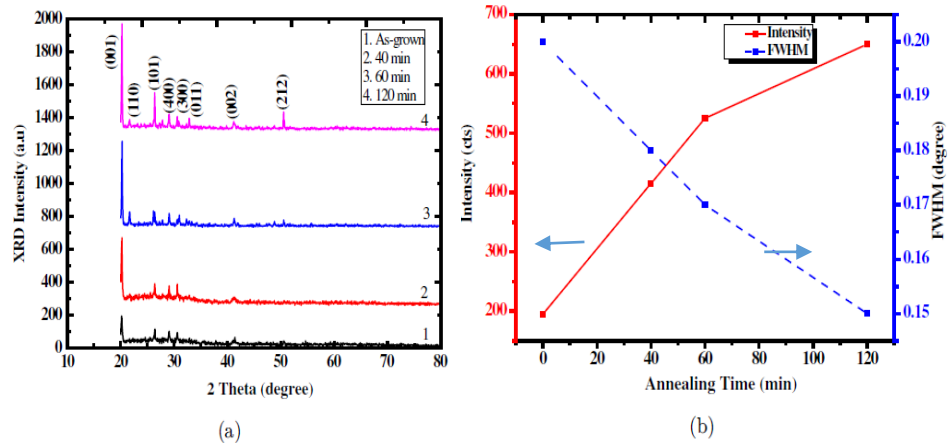
۳-۳-۱ تأثیر مدت زمان بازپخت بر روی خواص فیزیکی نانومیله‌های V_2O_5 تهیه شده به

روش اسپری پایرولیز

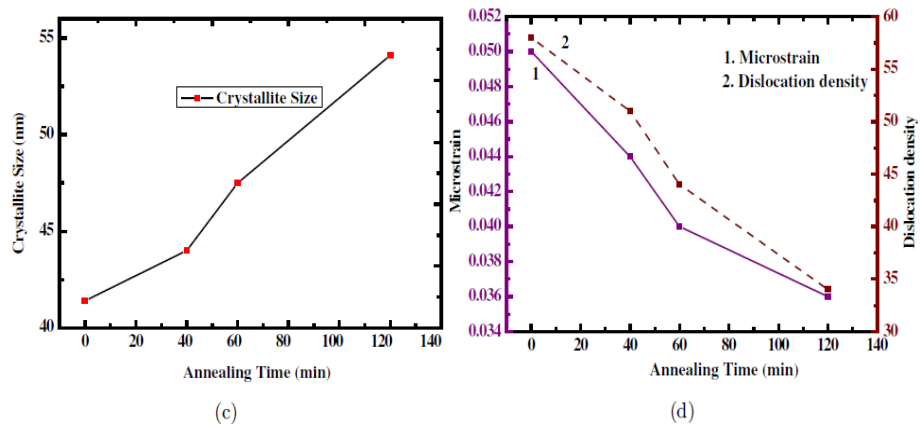
عبدالغفور و همکاران [۳۹] نانو میله‌های V_2O_5 را به وسیله‌ی روش اسپری پایرولیز شیمیایی بر روی زیر لایه شیشه‌ای از قبل حرارت داده شده، سنتز کردند. محلول اولیه اسپری از حل مقدار مشخصی از پودر VCl_3 در ۵۰ ml محلول آب یون‌زدایی شده بدست آمده است. لایه‌ها در شرایط بهینه لایه نشانی، غلظت ۵M ۰/۰ فشار هوا $6N/cm^2$ ، آهنگ اسپری ۵ml/min، دمای زیر لایه $350^\circ C$ و فاصله نازل تا زیر لایه ۳۵cm رشد داده شده‌اند. نانو میله‌های V_2O_5 لایه نشانی شده، در کوره‌ی کوارتز در دمای $500^\circ C$ ، به ترتیب در مدت زمان‌های ۶۰، ۴۰ و ۱۲۰ min بازپخت شده‌اند. آهنگ شار اکسیژن در داخل کوره ۲l/min در نظر گرفته شده است.

شکل ۱۸(a)-۱ پراش XRD نانو میله‌های V_2O_5 را قبل و بعد از بازپخت در مدت زمان‌های گوناگون نشان می‌دهد. طیف XRD نانو میله‌های لایه نشانی شده شامل قله‌های پراش در امتداد صفحه‌های (۰۰۱)، (۱۱۰)، (۱۰۱)، (۴۰۰)، (۰۰۲) و (۲۱۲) می‌باشد. جهت ترجیحی نانو میله‌های V_2O_5 در امتداد محور C، صفحه‌ی (۰۰۱)، در $2\theta = 20/2^\circ$ مشاهده شده است. ۱۸(b)-۱ تغییرات

FWHM و شدت قله پراش (۰۰۱) برحسب مدت زمان بازپخت را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش مدت زمان بازپخت، شدت قله پراش محور C افزایش یافته در حالی که FWHM آن کاهش یافته است. این روند نشان می‌دهد که عملیات بازپخت، بلورینگی نانو میله‌ها را در امتداد صفحه‌ی C افزایش می‌دهد.



شکل ۱۸-۱: (a) نتایج XRD لایه‌های نازک V_2O_5 تابعی از مدت زمان بازپخت، (b) تغییرات در شدت و FWHM قله پراش (۰۰۱) برحسب تابعی از مدت زمان بازپخت [۳۹].

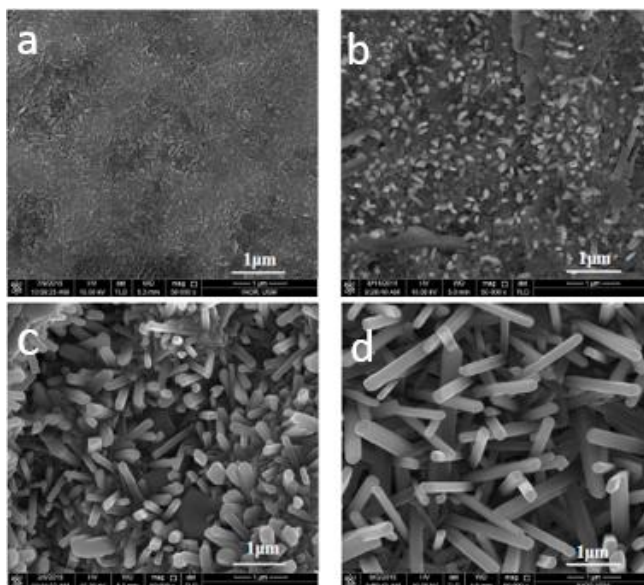


شکل ۱۹-۱: (c) تغییرات اندازه بلورک‌ها در امتداد صفحه (۰۰۱) برحسب مدت زمان بازپخت، (d) تغییرات میکرو کرنش و چگالی دررفتگی‌ها در امتداد صفحه (۰۰۱) برحسب مدت زمان بازپخت [۳۹].

شکل ۱۹(c)-۱ و ۱۹(d)-۱ نحوه تغییرات اندازه بلورک‌ها، چگالی دررفتگی و میکروکرنش فیلم‌ها برحسب مدت زمان بازپخت را نشان می‌دهد. این نتایج حاکی از آن است که اندازه‌ی بلورک‌ها

روند افزایشی داشته درحالی که چگالی دررفتگی‌ها و میکروکرنش‌ها با افزایش زمان بازپخت کاهش پیدا کرده‌اند. از داده‌های XRD می‌توان دریافت که عملیات بازپخت، به طور قابل توجهی خواص ساختاری آن‌ها را بهبود بخشیده است.

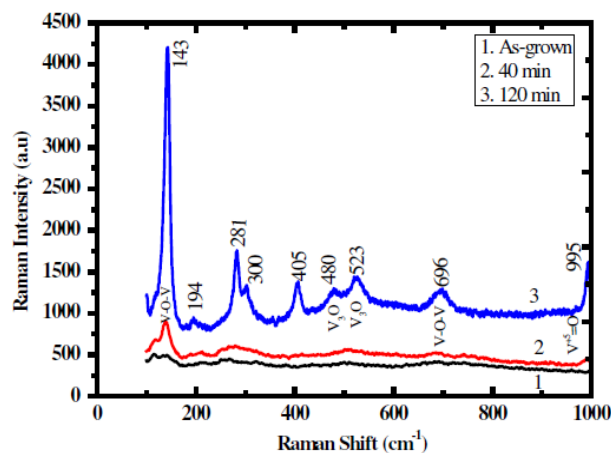
شکل ۱-۲۰ تصاویر FESEM نانومیله‌های V_2O_5 سنتز شده بر روی زیرلایه شیشه را قبل و بعد از بازپخت نشان می‌دهد. شکل ۱-۲۰(a)، شکل‌گیری غیریکنواخت لایه‌های نازک V_2O_5 قبل از بازپخت را نشان می‌دهد. با توجه به این تصاویر، عملیات بازپخت در دمای $500^\circ C$ در محیط O_2 منجر به تبدیل این لایه‌های نازک به نانو میله‌های V_2O_5 شده است. با افزایش زمان بازپخت شکل‌گیری نانو میله‌های V_2O_5 برجسته‌تر شده و طول نانو میله‌ها از ۲۰۰ تا ۶۰۰ nm و قطر آن‌ها از ۸۰ تا ۱۰۰ nm بعد از ۴۰ دقیقه بازپخت رشد پیدا کرده‌اند. وقتی زمان بازپخت تا ۶۰ دقیقه افزایش یافته است، قطر نانو میله‌ها تا ۲۰۰ nm افزایش یافته و تقریباً به طور عمودی بر روی زیرلایه مرتب شده‌اند. با افزایش بیشتر زمان بازپخت تا ۱۲۰ min مورفولوژی‌های میله-مانند در مقایسه با نمونه‌هایی که برای مدت زمان‌های پایین‌تر بازپخت شدند متراکم‌تر و برجسته‌تر شده‌اند.



شکل ۱-۲۰: تصاویر FESEM نمونه‌های V_2O_5 (a) قبل و بعد از بازپخت در دمای $500^\circ C$ در مدت (b)

۴۰، (c) ۶۰، (d) ۱۲۰ دقیقه [۳۹].

شکل ۱-۲۱ طیف رامان لایه‌های V_2O_5 قبل و بعد از بازپخت در مدت زمان‌های ۴۰ و ۱۲۰ min را نشان می‌دهد. طیف نمونه تازه رشد یافته با مدهای رامان برای فاز V_2O_5 هماهنگی دارد [۵۰]. قله تیز در موقعیت 143cm^{-1} مربوط به ارتعاشات زنجیره‌ای V-O-V است، وجود آن مؤید ساختار اورتورومبیک لایه V_2O_5 است. قله واقع در 995cm^{-1} متناظر با مد کششی اکسیژن ($V^{+5} = O$) است، که به کیفیت ساختاری لایه‌های نازک بستگی دارد. در نانو میله‌های لایه نشانی شده یک مد فونون V_3O در 523cm^{-1} همراه با مد V-O-V در 696cm^{-1} مشاهده شده است. عملیات بازپخت نانو میله‌های V_2O_5 برای ۴۰ min، شدت مد V-O-V در 143cm^{-1} را افزایش داده است. وقتی عملیات بازپخت تا ۱۲۰ min افزایش یافت، مدهای V-O-V و $V^{+5} = O$ به ترتیب در 143cm^{-1} و 995cm^{-1} با شدت بیشتری مشاهده شده است. نتایج بدست آمده از طریق XRD و طیف رامان نشان می‌دهد که عملیات بازپخت نانو میله‌های V_2O_5 برای ۱۲۰ min به طور قابل توجهی ساختار و خواص اپتیکی را بهبود می‌بخشند.



شکل ۱-۲۱: طیف رامان نانو میله‌های V_2O_5 تازه رشد یافته و بازپخت شده ۴۰ و ۱۲۰ min [۳۹].

فصل دوم

معرفی روش‌های مشخصه‌یابی لایه‌های نازک اکسید و انادیوم

۱-۲ مقدمه

مشخصه‌یابی لایه‌های نازک و نانوساختار در واقع، تعیین مشخصات متنوع نانوساختارها از قبیل خواص ساختاری، خواص نوری، خواص الکتریکی و غیره می‌باشد. برای تعیین هر یک از خصوصیات ذکر شده از ابزار و روش‌هایی استفاده می‌شود که اطلاعات دقیق و مفیدی را به ما ارائه می‌دهند. بنابراین با توجه به اهمیت دستگاه‌ها و روش‌های اندازه‌گیری در این فصل به معرفی اجمالی دستگاه‌های مورد استفاده جهت مشخصه‌یابی لایه‌ها می‌پردازیم.

۲-۲ مشخصه‌یابی ساختاری توسط پراش اشعه ایکس^۱ (XRD)

یکی از روش‌های ارزان قیمت در آنالیز و بررسی خواص ریزساختاری مواد، روش پراش پرتو ایکس یا XRD می‌باشد. XRD برای تعیین برخی از کمیات ساختار بلوری از قبیل ثابت شبکه، هندسه شبکه، تعیین کیفی مواد ناشناس، تعیین فاز بلورها، تعیین اندازه بلورک‌ها، جهت‌گیری بلور (بلورک‌ها)، تنش، دررفتگی‌ها و غیره، قابل استفاده می‌باشد [۵۱، ۵۲، ۵۳]. اساس کار دستگاه XRD براساس پدیده پراکندگی رایلی از صفحات بلوری می‌باشد [۵۴].

۱-۲-۲ برهمکنش پرتو ایکس و اتم‌ها

از دیدگاه کلاسیک هنگامی که پرتو ایکس به یک اتم یا مولکول برخورد می‌کند باعث تحریک و نوسان الکترون‌های اتم یا مولکول می‌شود. این نوسانات خود باعث تابش امواج جدیدی خواهند شد. اگر فرکانس این امواج بازتابیده با فرکانس نور اولیه یکی باشد، پدیده پراکندگی رایلی اتفاق می‌افتد. اساس کار XRD، پراکندگی رایلی از صفحات بلوری می‌باشد. بنابراین زمانی که پرتوهای ایکس تولید شده توسط محیط منظمی در داخل بلور پراکنده می‌شوند بین این پرتوهای پراکنده شده تداخل (سازنده یا مخرب) بوجود می‌آید [۵۵، ۵۶]. در ادامه نحوه‌ی پراش پرتو ایکس ثانویه از صفحات با

^۱ X-Ray Diffraction

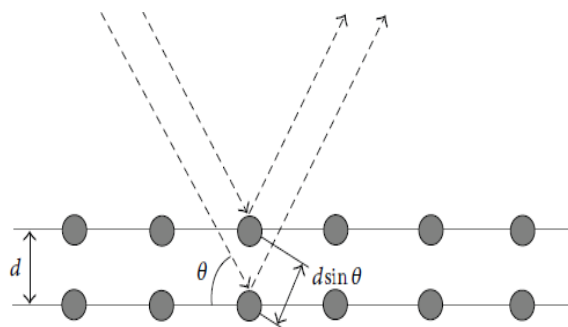
استفاده از یک فیزیک ساده یعنی قانون براگ^۱ توضیح داده می‌شود.

۲-۲-۲ قانون براگ

شکل ۱-۲ نمایی شماتیک از پراش پرتو X نفوذ کرده در یک بلور را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود پرتو ایکس به صفحات بلور برخورد کرده و بازتاب می‌شود. پرتوهایی که از لایه اول عبور کرده و از لایه دوم بازتاب می‌شوند مسافتی بیشتر از پرتوهای بازتاب شده از لایه اول طی می‌کنند، که این اختلاف راه به زاویه تابش و فاصله دو صفحه وابسته است. اگر این اختلاف راه طبق رابطه (۱-۲) باشد، تداخل این دو پرتو سازنده خواهد بود [۵۷،۵۸،۵۹].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (۱-۲)$$

این رابطه بیان ریاضی (علمی) دوره‌ای بودن نظم ساختار بلور است که قانون براگ نامیده می‌شود. در این رابطه n عددی صحیح و مثبت است که نشانگر مرتبه قله پراش می‌باشد. با توجه به قانون براگ تداخل‌های سازنده پرتوهای بازتاب شده از بلور به هیچ وجه به نوع و نظم اتم‌های سلول پایه وابسته نیستند و تنها با نظم صفحات بلوری وابسته است.



شکل ۱-۲: نمایی شماتیک از پراش پرتو ایکس توسط آرایه منظم از اتم‌ها [۵۶].

می‌توان گفت مهمترین بخش از آشنایی با XRD، تحلیل کمی و کیفی داده‌هایی است که از

^۱ Bragg

طریق این روش به دست می‌آیند. اطلاعات بدست آمده از پراش یک بلور شامل ثابت شبکه، موقعیت زاویه‌ای قله‌ی پراش، شدت نسبی بیشینه‌ها و همچنین پهنای هر قله می‌باشد. با مطالعه زاویه‌هایی که قله‌های XRD در آن تشکیل می‌شوند و شدت نسبی هر قله، می‌توان نوع مواد و فاز آن‌ها را به صورت کیفی شناسایی کرد. همچنین با استفاده از ثابت شبکه، فاصله بین صفحات بلوری (d) و با بهره‌گیری از بزرگی تمام پهنای در نیمه شدت بیشینه^۱ (FWHM)، می‌توان اندازه بلورک‌ها (D)^۲، کرنش‌های بلوری^۳ (ε) و چگالی دررفتگی‌ها^۴ (δ) را بدست آورد. در این میان اندازه بلورک‌ها با استفاده از فرمول شرر و کرنش‌های بلوری، چگالی دررفتگی‌ها و فاصله بین صفحات بلوری از رابطه‌های زیر محاسبه می‌شوند [۶۰،۶۱،۶۲،۶۳]:

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

$$\varepsilon = \left(\frac{\lambda}{D \sin \theta} \right) - \left(\frac{\beta}{\tan \theta} \right) \quad (۳-۲)$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (۴-۲)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}} \quad (۵-۲)$$

در این روابط β تمام پهنای در نیمه شدت بیشینه، θ زاویه پراش، a، b و c ثابت شبکه، (hkl) شاخص میلر صفحه بازتابی و λ طول موج پرتو X مورد استفاده را نشان می‌دهد.

^۱ Full width at half maximum (FWHM)

^۲ Crystallite Size

^۳ Strain

^۴ Dislocation density

۳-۲-۲ عملکرد کلی دستگاه

شکل ۲-۲ پراش سنج پرتو X (XRD; Bruker AXS) با گسیل خط طیفی $\text{CuK}\alpha$ ($1/5406\text{\AA}$) را برای نمونه‌های مورد بررسی نشان می‌دهد. دستگاه XRD دارای یک دایره فلزی می‌باشد که منبع پرتو X و آشکارساز روی جداره داخلی آن و نمونه در مرکز آن قرار می‌گیرد. عملکرد دستگاه XRD به این صورت است که پرتو X در زوایای مختلف (θ) به بلور تابیده می‌شود. در اثر این تابش و برخورد پرتو به اتم‌ها، پرتو X ثانویه بازتابیده می‌شود و یا اصطلاحاً پراش می‌یابد. هنگامیکه پرتو پراش یافته از نمونه بلوری توسط آشکارساز دریافت گردد به سیگنال تبدیل شده و در نهایت به صورت یک نمودار گزارش داده می‌شود. نمودار خروجی فرآیند، الگوی پراش نامیده می‌شود و به صورت شدت پرتو بازتابیده بر حسب زاویه $2\theta^\circ$ نمایش داده می‌شود [۶۴،۶۵].



شکل ۲-۲: دستگاه پراش پرتو X مورد استفاده جهت بررسی ساختاری لایه‌ها واقع در دانشگاه دامغان.

۴-۲-۲ مزایا و معایب XRD

XRD تکنیکی کم هزینه و پرکاربرد می باشد. علت این امر اصول فیزیکی ساده‌ی این شیوه می باشد. از جمله محاسن XRD عدم نیاز به خلاء می باشد که باعث کاهش هزینه ساخت می شود. همچنین XRD تکنیکی غیر تماسی و غیر مخرب می باشد و نیاز به آماده سازی سخت و مشکل ندارد. از معایب XRD می توان به دقت و تفکیک پایین و شدت کم پرتو پراشیده شده نسبت به پراش الکترونی نام برد. شدت پرتو پراشیده شده در XRD وابسته به عدد اتمی می باشد. برای عناصر سبک تر این شدت کمتر بوده و کار را برای XRD مشکل می کند.

۳-۲ طیف سنجی رامان^۱

یکی از روش های متداول بیناب نگاری، طیف سنجی رامان است که مدهای چرخشی، ارتعاشی، و دیگر مدهای فرکانسی کوتاه در یک سیستم را مطالعه می کند. بررسی و تجزیه و تحلیل اطلاعات بدست آمده در طیف سنجی رامان منجر به تعیین ساختار، همچنین مطالعه اثرات بسیاری از پارامترهای مختلف فیزیکی از قبیل دما، فشار، تنش، کرنش و ... بر نوسانات بین اتمی و بین مولکولی (فونون ها) می گردد [۶۶،۶۷،۶۸،۶۹]. طیف سنجی رامان بر اساس پدیده پراکندگی ناکشسان نور هنگام برخورد با ماده عمل می کند.

۱۱-۳-۲ اثر پدیده رامان

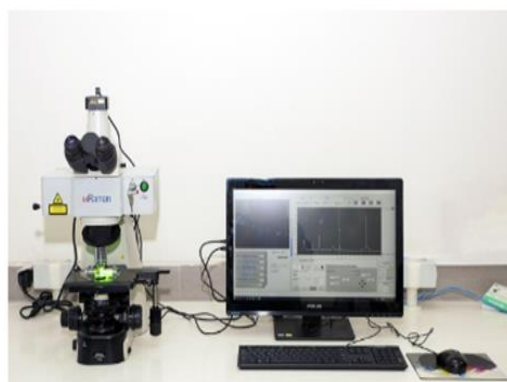
هنگامیکه نور با ماده واکنش می دهد، می تواند جذب یا پراکنده شود. در پدیده پراکندگی ناکشسان، نور فرودی با جنبش های مولکولی، فونون ها و دیگر تحریک پذیرها برهمکنش کرده و در اثر این برهمکنش فرکانس فوتون های بازتابیده به طول موج های بالاتر و پایین تر تغییر می یابند. در این برهمکنش اگر انرژی نور برخوردی به اندازه ی کافی بزرگ نباشد تا مولکول ها را از حالت پایه به

^۱ Raman spectroscopy

پایین‌ترین حالت الکترونی برانگیخته منتقل کند مولکول‌ها به یک تراز شبه رفته، لکن اتم‌ها برای مدت زمان زیادی باقی نمانده و به حالت پایه بر می‌گردند. چنانچه اتم به حالت ارتعاشی متفاوت دیگری برگردد، در این صورت دیگر فرکانس نور گسیل شده با نور نشر فرودی یکسان نخواهد بود. این پدیده به پراکندگی رامان موسوم است. در این پراکندگی اگر انرژی گسیل شده کوچکتر از انرژی نور برخوردی باشد پراکنش استوکس رامان و فرایند مخالف آن آنتی استوکس رامان گفته می‌شود [۷۰].

۲-۳-۲ عملکرد کلی دستگاه

شکل ۲-۳ دستگاه طیف سنجی رامان مدل uRaman-532-Ci را جهت بررسی ساختاری لایه‌ها نشان می‌دهد. در دستگاه طیف سنجی رامان نور لیزر با طول موج ۵۳۲nm به نمونه برخورد می‌کند و طول موج‌های نزدیک به طول موج لیزر که ناشی از برهمکنش کشسان از سطح نمونه هستند توسط یک فیلتر جذب می‌شوند و پرتوهای بازتابیده شده‌ای که دارای تغییر فرکانسی هستند، عبور می‌کنند و توسط یک لنز جمع می‌شوند و به وسیله فیبری به آشکارساز مربوطه منتقل می‌شوند. از آن‌جا که این پراکندگی شدت ضعیفی دارد لذا از یک تقویت کننده الکتریکی استفاده می‌شود. در نهایت به کمک ثبات تغییرات شدت بر حسب فرکانس ثبت می‌گردد. بهتر است بدانیم که شدت قله رامان به شدت نور لیزر بستگی دارد اما جابه‌جایی فرکانس رامان مستقل از طول موج منبع است.



شکل ۲-۳: دستگاه طیف سنجی رامان جهت بررسی ساختاری لایه‌ها واقع در دانشگاه شاهرود.

برخی از کاربردهای مهم طیف سنجی رامان در فناوری نانو عبارت است از: ۱- شناسایی و

جداسازی برخی از ترکیبات آلی و معدنی ۲- تعیین ساختار شیمیائی برخی ترکیبات و غیره [۷۰،۷۱،۷۲،۷۳].

۴-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۱ (FESEM)

امروزه روش‌های مختلفی جهت شناسایی و آنالیز مواد وجود دارد که یکی از معروف‌ترین آن‌ها، روش‌های میکروسکوپی می‌باشد. در این روش‌ها می‌توان تصاویر بزرگنمایی شده از نمونه را با وضوح و قدرت تفکیک بالا به طور مستقیم تهیه کرد. میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) که از گروه میکروسکوپ‌های الکترونی است، از معروف‌ترین روش‌های میکروسکوپی به شمار می‌رود. مبنای عملکرد این میکروسکوپ، برهمکنش پرتو الکترونی با ماده است.

۴-۲-۱ عملکرد کلی دستگاه

شکل ۴-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی با مدل (FESEM Hitachi S.4160) واقع در دانشگاه تهران را نشان می‌دهد. در این میکروسکوپ ابتدا باید یک ستون الکترون ایجاد شود که برای این کار از تفنگ‌های الکترونی استفاده می‌شود. پس از تولید این ستون از الکترون‌ها، با ایجاد یک میدان الکتریکی به آن‌ها شتاب داده می‌شود و به کمک چندین لنز الکترومغناطیسی شعاع آن را تا حد مطلوب کوچک می‌کنند. پس از اینکه الکترون‌ها به سرعت مورد نظر دست یافتند و شعاع ستون نیز تنظیم شد، این ستون از الکترون‌ها تحت کنترل کامل به نقطه خاصی از جسم برخورد می‌کند و نتیجه اندرکنش آن‌ها با نمونه توسط آشکارساز ثبت می‌شود. تصویری بدست آمده خصوصیات مورفولوژی نمونه را در لایه‌های سطحی نشان می‌دهد.

^۱ Field emission scanning electron microscope



شکل ۲-۴: میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی دانشگاه تهران.

۲-۴-۲ مزایا :

امکان بررسی تقریباً تمامی انواع نمونه‌ها رسانا یا نیمرسانا؛ امکان تصویربرداری در سه بعد [۷۴]؛ سریع بودن کار با دستگاه؛ نیاز به آماده سازی اولیه کم برای اغلب نمونه‌ها.

۲-۴-۳ محدودیت‌ها :

هزینه بالا؛ بزرگ و نیاز به محیطی عاری از تداخل‌های الکتریکی، مغناطیسی و ارتعاشی؛ وضوح پایین، معمولاً در بیشتر از چند ده نانومتر؛ سیاه-سفید بودن تصاویر؛ نیاز به خلأ بالا در سیستم.

تصاویر FESEM کاربردهای بسیاری در شکست نگاری، مهندسی سطح، فناوری نانو و ... دارد. از جمله کاربردهای آن در فناوری نانو می‌توان اندازه‌گیری محدوده‌ی اندازه‌ی نانوذرات و بررسی مورفولوژی آن‌ها، بررسی ساختار نانوکامپوزیت‌ها، ساختار نانولوله‌ها، تغییرات نانوساختارها در عملیات مختلف، نانوالیاف، پوشش‌های نانوساختار، و نانوفیلترها را نام برد [۷۵،۷۶،۷۷،۷۸].

۲-۵ طیف سنجی پاشندگی انرژی پرتو ایکس^۱ (EDX)

میکروسکوپ‌های الکترونی با قابلیت‌های خود، تحولی عظیم در زمینه میکروسکوپی ایجاد

^۱ Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy

کردند. امروزه یکی از بزرگترین مزیت آن‌ها مجهز بودن به سیستم EDX است. طیف سنجی پاشندگی انرژی پرتو X یا EDX یک روش کمی جهت تعیین درصد عناصر موجود در نمونه می‌باشد. در واقع EDX امکان شناخت عناصر موجود در نمونه را به ما می‌دهد [۷۹].

در این روش هنگامیکه پرتو الکترونی به نمونه برخورد می‌کند خطوط پرتو X تولید می‌شوند. این وضعیت وقتی رخ می‌دهد که جای خالی الکترون جدا شده از اتم با به وسیله‌ی الکترون دیگر از لایه‌های بالا جایگزین شود. میزان انرژی از دست داده پرتوی الکترونی ورودی در برخورد ناکشسان با الکترون‌های اتم می‌تواند برابر با انرژی پیوند الکترون‌های لایه‌های K، L و M باشد و منجر به خروج الکترون لایه‌های مذکور و تابش پرتو X شود که مشخصه عنصرهای موجود در نمونه است [۸۱، ۸۰].

۲-۵-۱ عملکرد کلی دستگاه

طیف سنجی پراکندگی انرژی، در واقع بخشی از دستگاه SEM می‌باشد. در این سیستم منبع الکترونی با شرایطی که در معرفی FESEM بیان کردیم با نمونه برخورد کرده و تولید پرتوهای X مشخصه ماده تحت تابش می‌شود. آشکارساز انرژی پرتو X به پردازنده پالس فرستاده شده و سیگنال‌های اندازه‌گیری شده برای تحلیل و نمایش داده‌ها به تحلیل‌گر انتقال می‌یابد. شکل ۲-۵ دستگاه SEM مدل VEGA\\TESCAN-XMU مجهز به سیستم EDX واقع در آزمایشگاه متالوژی رازی را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۵: دستگاه SEM مدل VEGA\\TESCAN-XMU مجهز به سیستم EDX.

۲-۵-۲ مزایای دستگاه EDX:

الف- سرعت بالای آنالیز، به این معنی که به محض اینکه محفظه خلأ شود و آماده تصویر برداری باشد در همان لحظه می‌توان آنالیز نمونه را هم انجام داد. ب- می‌توان این آنالیز را برای عناصر یک ماده با مقدار کم و ضخامت بسیار کم انجام داد. ج- با این دستگاه می‌توان عنصر بور به بعد در جدول تناوبی را به روش کمی آنالیز کرد [۸۲].

۲-۵-۳ محدودیت دستگاه EDX:

این دستگاه دقت خیلی بالایی ندارند، به این معنی که عناصری که زیر نیم درصد وزنی باشند را نمی‌توان اندازه‌گیری کرد.

۲-۶-۲ دستگاه طیف سنجی مرئی-فرابنفش^۱ (UV-Vis)

مطالعه طیف برهمکنش تابش امواج الکترومغناطیسی با ماده طیف سنجی اسپکتروسکوپی نامیده می‌شود. هنگامی نور به لایه نازک تابیده می‌شود قسمتی از نور به دلیل اختلاف ضریب شکست بازتاب شده و قسمتی دیگر در حین انتشار در طول ماده، به دلیل پدیده شکست، جذب و پراکندگی هدرمی‌رود. در نهایت مقدار نور باقی‌مانده، از ماده عبور می‌کند. بنابراین می‌توان گفت طیف سنجی نوری روشی کمی جهت تعیین میزان عبور، جذب و بازتاب ماده بر حسب طول موج است.

۲-۶-۱ معرفی مختصر دستگاه

شکل ۲-۶-۱ دستگاه طیف سنجی مرئی-فرابنفش مدل Shimadzu UV-Vis. 1800 را جهت بررسی طیف عبور، جذب و بازتاب برای نمونه‌های مورد بررسی نشان می‌دهد. در این دستگاه منبع تابش که می‌تواند لامپ تنگستن یا دوتریوم باشد، منبعی پیوسته از تابش را فراهم می‌کند. این منبع تابش توسط تکفام ساز تفکیک می‌شود و پهنه‌ی باریکی از طول موج توسط ابزارهای نوری به نمونه

^۱ UV-visible spectroscopy

می‌رسد. سپس نور گذری توسط آینه متمرکز می‌شود و سرانجام در آشکارساز اندازه‌گیری می‌شود.



شکل ۶-۲: دستگاه طیف سنجی مرئی - فرابنفش واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود.

با استفاده از طیف‌های تهیه شده می‌توان گاف نواری و دیگر خواص اپتیکی نمونه‌ها را تعیین

کرد، که در ادامه به شرح آن‌ها می‌پردازیم:

۲-۶-۲ ثابت‌های اپتیکی^۱

ضریب شکست (n)، ضریب خاموشی (K) و ثابت دی‌الکتریک (ϵ) ثابت‌های اپتیکی هستند که

به ترتیب با فرمول‌های زیر محاسبه می‌شوند [۸۳، ۸۴، ۸۵، ۸۶، ۸۷، ۸۸، ۸۹]:

$$R = \left(\frac{(n-1)^2 + K^2}{(n+1)^2 + K^2} \right) \quad (6-2)$$

$$K = -\ln \left(\frac{T}{(1-R)^2} \right) \left(\frac{\lambda}{4\pi t} \right) \quad (7-2)$$

$$\epsilon_1 = n^2 - K^2 \quad (8-2)$$

$$\epsilon_2 = 2nK \quad (9-2)$$

^۱ Optical Constants

در این روابط R ضریب بازتاب، T عبور اپتیکی، t ضخامت لایه، ϵ_2 قسمت موهومی ضریب دی‌الکتریک و ϵ_1 قسمت حقیقی ضریب دی‌الکتریک است.

۲-۶-۳ ضریب جذب^۱

برای تعیین مقدار ضریب جذب در نواحی جذب بالا از معادلات زیر استفاده می‌شود [۹۰، ۹۱، ۹۲]:

$$\alpha = (-1/t) \ln(T/(1-R)^2) \quad (10-2)$$

$$\alpha = 2.033 \frac{A}{t} \quad (11-2)$$

در این عبارت T عبور اپتیکی، A جذب اپتیکی و R ضریب بازتاب می‌باشد.

۲-۶-۴ گاف نواری اپتیکی^۲

به کمترین فاصله انرژی بین بیشینه قله نوار ظرفیت و کمینه دره نوار رسانش گاف نواری (E_g)

گفته می‌شود. مقدار و نوع گاف نواری از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (12-2)$$

که در این رابطه A مقداری ثابت، $h\nu$ انرژی فوتون و n بسته به نوع احتمال گذار مقدارهای مقادیر ۲

و ۰/۵ را بخود می‌گیرد، که به ترتیب مربوط به گذارهای مستقیم و غیرمستقیم می‌باشد. برای محاسبه

گاف نواری مستقیم مواد، می‌توان نمودار $(\alpha h\nu)^n$ بر حسب $h\nu$ رسم کرد سپس با برون‌یابی بخش

خطی نمودار در انرژی‌های بالا با محور افقی ($\alpha=0$)، آن را تعیین کرد [۹۳، ۹۴، ۹۵]. از عوامل مؤثر بر

بزرگی گاف نواری می‌توان به پهنای دنباله نواری و یا اثر محدودیت کوانتومی اشاره کرد:

^۱ Absorption coefficient

^۲ Optical band gap

۲-۶-۵ دنباله نواری^۱

دنباله نواری، ترازهای جایگزیده در داخل گاف نواری هستند که به علت نواقص بلوری ذاتی یا غیر ذاتی مانند تهی‌جاها، ناخالصی‌های شیمیایی و ... ایجاد می‌شوند. دنباله نواری ممکن است در نزدیکی نوار رسانش یا نوار ظرفیت قرار بگیرد که باعث باریک شدن گاف نواری می‌شود [۴۶].

۲-۶-۶ اثر محدودیت کوانتومی^۲

یکی از عواملی که بر لبه جذب تأثیر می‌گذارد ابعاد بلورک‌ها در نمونه‌های سنتز شده است. این پدیده در مواد هنگامی قابل مشاهده است که ابعاد ذرات تشکیل دهنده لایه با اندازه طول موج دوبروی وابسته به الکترون‌ها قابل مقایسه باشد. با کاهش ابعاد، نوعاً در مقیاس کوچکتر از ۵۰ نانومتر، طیف انرژی پیوسته تبدیل به ترازهای گسسته انرژی شده و در نتیجه گاف نواری ذره نسبت به حالت کپه‌ای افزایش می‌یابد. اثر اندازه ذره بر گاف نواری وانادیوم پنتاکسید توسط رامانا و همکاران [۹۶،۹۷] در ابعاد کمتر از ۱۰۰ nm گزارش شده است.

۲-۷-۲ دستگاه ترموالکتریک^۳ (TE)

دستگاه ترموالکتریک دستگاهی است که می‌توان از آن، جهت اندازه‌گیری توان ترموالکتریک ماده و مشخص کردن نوع حامل‌ها در یک ماده نیمرسانا یا رسانا استفاده کرد. اساس کار آن براساس پدیده سبیک است.

۲-۷-۱۱ اثر سبیک^۴

تغییرات دمایی بین دو نقطه از یک رسانا و یا نیمرسانا باعث ایجاد تغییرات ولتاژ بین این دو

^۱ Band tail

^۲ Effect of quantum confinement

^۳ Thermoelectric

^۴ Seebeck

نقطه می‌شود. این تغییرات ولتاژ و گرادیان دمایی به ایجاد میدان الکتریکی منجر می‌شود. بنابراین ولتاژ ترموالکتریکی به ازای تغییرات واحد دمایی در یک رسانا یا نیمرسانا اثر سیبک نامیده می‌شود. وقتی که دو انتهای یک میله رسانا در تماس با دو منبع دمایی گرم و سرد قرار گرفته باشد، انرژی و سرعت الکترون‌ها در نواحی گرم‌تر بیشتر است. بنابراین اثر پخشی الکترون‌ها از انتهای گرم به طرف انتهای سرد رخ داده و تا زمانی که میدان ایجاد شده مانع حرکت الکترون‌ها شود، این وضعیت ادامه دارد. بدین نحو ولتاژی در دو سر میله برقرار می‌شود. جهت تعیین بزرگی این اثر، ضریب ویژه‌ای برای تغییرات پتانسیل ایجاد شده در گستره تغییرات دمایی واحد تعریف می‌کنند [۹۸،۹۹]:

$$S = \frac{dV}{dT} \quad (۱۳-۲)$$

در این فرمول S ضریب سیبک، V ولتاژ و T دما است. ضریب سیبک با مقاومت نمونه‌ها رابطه دارد که فرمول زیر بیانگر این امر است [۱۰۰]:

$$S = \frac{mk}{q} \ln\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right) \quad (۱۴-۲)$$

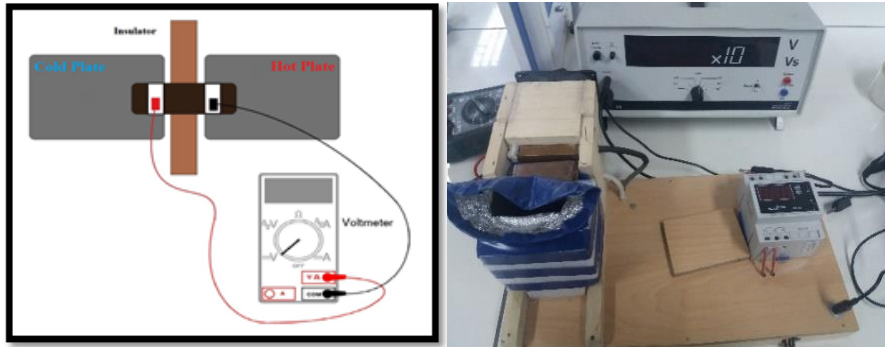
در این رابطه m مقدار ثابت، k ثابت بولتزمن^۱ q بار حامل، ρ مقاومت ویژه و ρ₀ مقداری ثابت است.

۲-۷-۲ عملکرد کلی دستگاه

شکل ۲-۷ تصویر دستگاه اندازه‌گیری ولتاژ-دما واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود و نمایی شماتیک از آن را نشان می‌دهد. معمولاً این دستگاه از دو محفظه استوانه‌ای یکی به عنوان منبع سرد و دیگری به عنوان منبع گرم ساخته شده است. منبع گرم با استفاده از یک هیتر ایجاد گردیده و دمای آن به وسیله حسگر دیجیتالی اندازه‌گیری و توسط نمایشگر نشان داده می‌شود. در صورت تجاوز دما از محدوده مورد نظر میکروکنترلر فرمان توقف عملیات را صادر می‌کند و باعث خاموش شدن هیتر

^۱ Concept Boltzman

می‌شود. منبع سرد با استفاده از یخ همیشه در دمای صفر درجه باقی می‌ماند و توسط یک دماسنج دمای آن کنترل می‌شود. نمونه قرار گرفته در مدار الکتریکی اختلاف پتانسیلی که در آن ایجاد شده است را توسط ولتمتر نشان می‌دهد.



شکل ۲-۷: دستگاه اندازه‌گیری ولتاژ-دما واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود و نمایی شماتیک از آن.

۲-۸ مشخصه‌یابی الکتریکی

پتانسیواستات/گالوانواستات یک دستگاه کنترل و اندازه‌گیری است که جهت تعیین مقاومت الکتریکی ماده نیز استفاده می‌شود.

شکل ۲-۸ دستگاه آنالیز الکتروشیمیایی مدل PGS 2065 واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود را جهت مشخصه‌یابی جریان-ولتاژ نمونه‌ها نشان می‌دهد. برای تعیین مقاومت سطحی نمونه‌ها ابتدا دو الکتروود روی سطح آن ایجاد نموده و سپس دو سیم مسی را با استفاده از چسب نقره به الکتروودها متصل کردیم. در مرحله بعد سیم‌های مسی نمونه را به پایه‌های دستگاه وصل کردیم. سپس با اعمال ولتاژ در یک بازه معین و با سرعت روبش قابل تنظیم، جریان عبوری از نمونه‌ها اندازه‌گیری شد.



شکل ۲-۸: دستگاه الکتروشیمیایی مورد استفاده ما در آنالیز نمونه‌ها.

فصل سوم

جزئیات مراحل آزمایشگاهی سنتز لایه های نازک اکسید وانادیوم

۱-۳ مقدمه

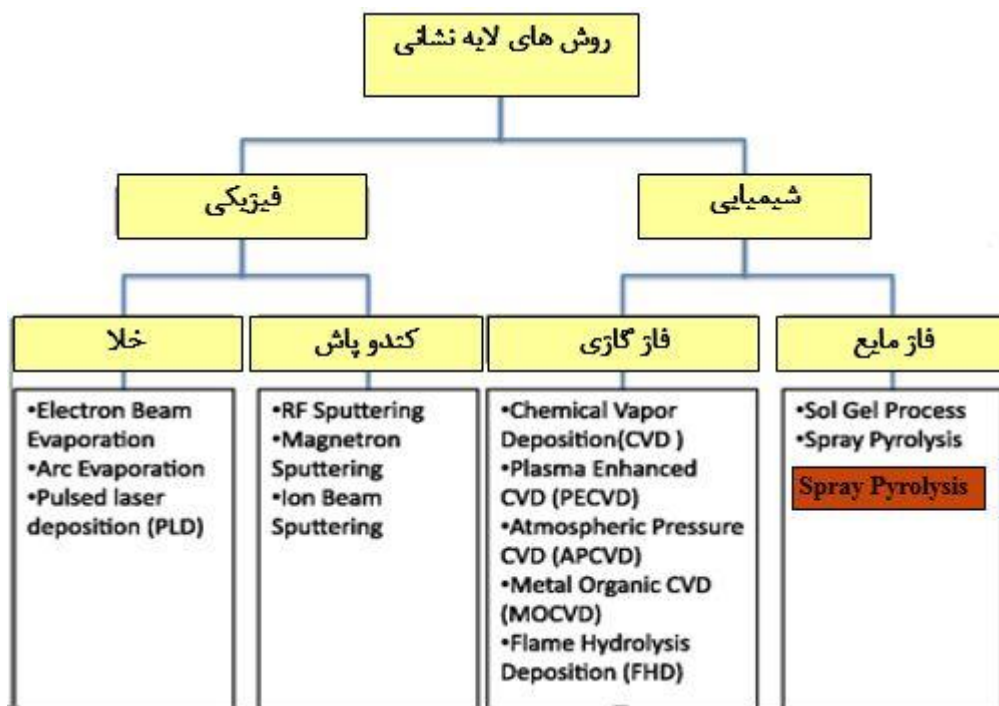
در عموم روش‌های لایه نشانی، هنگامی که ماده از حالت توده‌ای به صورت اتم‌ها، ملکول‌ها یا یون‌های مجزا درآیند و روی سطح زیرلایه نشینند، پوششی ایجاد می‌شود که آن را لایه می‌نامند. چگالش ذرات اتمی، ملکولی یا یونی برای تشکیل لایه بر روی زیرلایه توسط فرایندهای فیزیکی و شیمیایی مختلفی صورت می‌گیرد. با در نظر گرفتن پارامترهای ترمودینامیکی انباشت و سطح زیرلایه، هسته بندی اولیه و مراحل انباشت، معمولاً سه نوع برهمکنش اصلی بین اتم‌های زیرلایه و اتم‌های انباشتی به صورت رشد لایه‌ای، رشد جزیره‌ای و رشد لایه-جزیره انجام می‌شود [۱۰۱].

در این فصل پس از توضیح مختصری در مورد روش‌های رشد، به بررسی روش اسپری پایرولیز^۱ جهت تهیه لایه‌های نازک و نانو ساختار اکسید وانادیوم می‌پردازیم.

۲-۳ روش‌های رشد لایه‌های نازک

مهم‌ترین هدف محققان در تهیه لایه‌های نازک بدست آوردن لایه‌هایی با بهترین کیفیت جهت استفاده در قطعات کاربردی می‌باشد. دستیابی به این هدف از طریق بهینه سازی مناسب عوامل مؤثر در فرایند تهیه لایه نازک امکان پذیر است. روش‌های رشد نقش اساسی در جزئیات توپوگرافی، میکروساختاری، خواص اپتیکی، خواص الکتریکی یک لایه نازک دارند. بنابراین در هر روش کیفیت و شرایط لایه نازک متفاوت است که بسته به نوع کاربرد لایه نازک و شرایط مورد نظر، تکنیک‌های مختلف استفاده می‌شود. این تکنیک‌ها به دو دسته روش‌های فیزیکی و شیمیایی تقسیم بندی می‌شوند [۱۰۲] (شکل ۱-۳). همان‌طور که از شکل ۱-۳ مشاهده می‌کنید در تهیه لایه‌های نازک از یک ماده می‌توان از فاز بخار اتم‌ها، ملکول و یون‌های ماده یا از فاز مایع آن‌ها استفاده کرد.

^۱ Spray Pyrolysis



شکل ۳-۱: نموداری از روش های مختلف لایه نشانی به منظور ساخت لایه های نازک و نانو ساختار [۱۰۲].

یکی از موارد قابل توجه در روش های لایه نشانی مزایای و معایب آن ها می باشد. همگی روش ها دارای یک سری برتری ها و محدودیت ها هستند، برای مثال برخی از این روش ها پرهزینه و پیچیده می باشند اما لایه ای با کیفیت بالا تولید می کنند، بعضی دیگر این تکنیک های رشد آسان و کم هزینه هستند ولی امکان کنترل دقیق پارامترهای لایه نشانی در آن ها وجود ندارد.

لایه های نازک اکسید و انادیوم به روش های گوناگون از جمله لایه نشانی به روش لیزر پالسی^۱ [۱۰۳، ۱۰۴]، تبخیر باریکه الکترونی^۲ [۱۰۵]، سل-ژل^۳ [۱۰۶]، کندوپاش جریان مستقیم و فرکانس رادیویی^۴ [۱۰۷]، رسوب بخار شیمیایی^۵ [۱۰۸] و اسپری پایرولیز [۱۰۹، ۱۱۰] قابل تهیه است. در ادامه با توجه به علاقه مندی ما در این پایان نامه به تهیه لایه های نازک V_2O_5 به روش اسپری پایرولیز،

^۱ Pulsed Laser

^۲ Electron Beam Evaporation

^۳ Sol-Gel

^۴ Radio Frequency Sputtering

^۵ Chemical Vapor Deposition

به توضیح مختصر این تکنیک می‌پردازیم.

۳-۳ معرفی روش اسپری پایرولیز و دستگاه‌های مورد استفاده

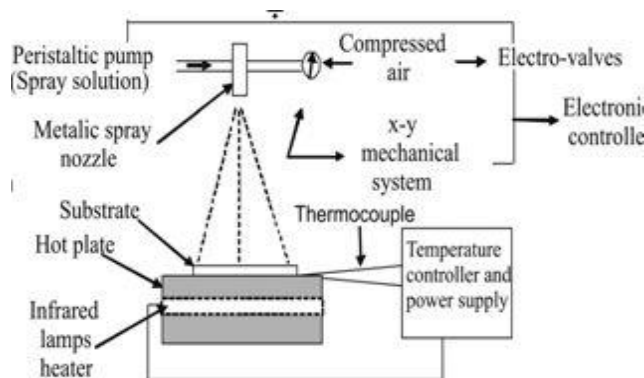
۱-۳-۳ روش اسپری پایرولیز

اسپری پایرولیز فرآیندی است که در آن رسوب یک لایه نازک با تجزیه محلول اولیه در بستر داغ انجام می‌گیرد. در روش اسپری پایرولیز امکان تهیه لایه‌های نازک و ضخیم اکسیدها و برخی از ترکیبات دوتایی و سه‌تایی نیمرسانا، عایق‌ها، مواد مغناطیسی و ابررساناها وجود دارد.

مهم‌ترین مزایای تکنیک اسپری پایرولیز، دستگاه ساده و ارزان نسبت به روش‌های فیزیکی و شیمیایی، امکان لایه نشانی روی سطوح مختلف جامد، فرایند ساده و کوتاه لایه نشانی، استحکام و چسپندگی زیاد لایه به بستر و تهیه لایه‌ها در مقیاس بزرگ و صنعتی می‌باشد، از معایب این روش می‌توان به دشوار بودن کنترل عوامل لایه نشانی، گازهای واکنشی و تکرار پذیری لایه‌ها برای بعضی از مواد فرار اشاره کرد.

۲-۳-۳ دستگاه اسپری پایرولیز

از دستگاه اسپری پایرولیز برای تهیه لایه‌های نازک از محلول شیمیایی در مقیاس نانو استفاده می‌شود. شکل ۲-۳ دستگاه اسپری پایرولیز و قسمت‌های مختلف آن را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۳: الف) شماتیک از اجزای دستگاه اسپری پایرولیز [۱۱۱]



شکل ۳-۲: ب) دستگاه اسپری پاپرولیز S.C.S.86 Spray Coating System واقع در دانشگاه شاهرود.

قابلیت‌های اساسی این دستگاه امکانات ویژه‌ای است که برای کنترل هر چه بیشتر پارامترهای لایه نشانی در نظر گرفته شده است:

۱- سامانه قابل تنظیم میزان چرخش صفحه داغ بر حسب دور بر دقیقه.

۲- سامانه قابل تنظیم حرکت روبشی نازل روی صفحه داغ جهت توزیع شار یکنواخت بر روی زیرلایه.

۳- سیستم قابل تنظیم فاصله نازل تا سطح زیرلایه.

۴- سیستم قابل تنظیم اسپری محلول (کنترل فشار گاز حامل و شار محلول).

۵- قابلیت تنظیم دمای صفحه داغ.

در این دستگاه عملیات انجام لایه نشانی به صورتی است که محلول اسپری که در مخزن استوانه‌ای شکل قرار دارد توسط کمپرسور هوای خشک با فشار تنظیم شده، خارج شده و به صورت پودر بر روی سطح زیرلایه قرار گرفته شده روی صفحه داغ، اسپری می‌شود و سرانجام پس از اسپری

محلول به علت دمای بالای زیرلایه تجزیه حرارتی رخ می‌دهد و لایه مورد نظر بر روی زیرلایه رسوب می‌کند.

۳-۳-۳ کوره تیوپی

کوره تیوپی یکی از وسایل شناخته شده آزمایشگاهی جهت رشد لایه‌های نازک و بازپخت آن‌ها است. در این دستگاه نمونه داخل لوله کوارتز قرار گرفته و با بستن دو سر تیوب به وسیله فلنج‌های مخصوص، امکان ایجاد خلأ، دمش گاز و کنترل اتمسفر فراهم می‌گردد. ما با استفاده از این دستگاه نمونه‌ها را تحت بازپخت قرار دادیم. جهت انجام عملیات بازپخت، آهنگ بالا رفتن دمای کوره را $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تنظیم کردیم. وقتی کوره به دمای 400°C رسید، نمونه‌ها به مدت ۲h در این دما قرار گرفتند. شکل ۳-۳ کوره تیوپی با مدل (YTF 1250-30X8) واقع در دانشگاه شاهرود را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۳: کوره تیوپی با مدل (YTF 1250-30X8) واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود.

۴-۳ مراحل آزمایشگاهی تهیه لایه‌های نازک V_2O_5

۴-۳-۱ آماده سازی زیرلایه

زیرلایه تأثیر بسزایی در کیفیت لایه‌های نازک دارد. در مورد فصل مشترک لایه و زیرلایه، بایستی مرز مشترک آن عاری از هر گونه ناخالصی باشد و ناصافی آن به حداقل ممکن خود برسد تا اتصال در سطح مشترک به خوبی صورت بگیرد. بنابراین قبل از انجام اسپری باید سطح زیرلایه از انواع

آلودگی‌ها پاک شود برای این منظور زیرلایه شیشه‌ای با مراحل زیر به ترتیب پاک‌سازی می‌شود:

۱- شست و شوی زیرلایه با آب و صابون.

۲- شست و شوی زیرلایه شیشه‌ای با استون و اتانول به طور التراسونیک به مدت ۲۰ دقیقه.

۳- شست و شوی زیرلایه با آب یون‌زادایی شده.

۴- خشک کردن زیرلایه شیشه‌ای با استفاده از کمپرسور هوا.

۳-۴-۲ آماده‌سازی دستگاه لایه‌نشانی اسپری پایرولیز

قبل از انجام عملیات اسپری برای جلوگیری از ورود ناخالصی به لایه رشد و همچنین آماده

سازی شرایط رشد باید مراحل زیر را انجام داد:

۱- تمیزکاری صفحه داغ و بدنه دستگاه با آب و اتانول.

۲- تمیزکاری سیستم اسپری شامل تمیزکاری مسیر حرکت محلول از مخزن محلول تا نوک

نازل اسپری با آب و اتانول

۳- تنظیم قسمت‌های کنترلی دستگاه، متناسب با نیاز.

۳-۴-۳ روش تهیه محلول مورد نیاز جهت تهیه نمونه

برای تهیه لایه نازک اکسید وانادیوم خالص از پودر وانادیوم تری کلراید (VCl_3) خریداری شده

از سیگما الدریج با خلوص ۹۹/۹٪ استفاده شد. شکل ۳-۴ پودر وانادیوم تری کلراید (جرم مولی

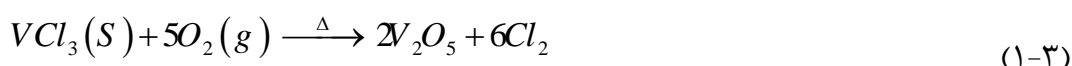
$157/30 \text{ g/mol}$) را نشان می‌دهد. برای تهیه محلول این پودر از آب یون‌زادایی شده به عنوان حلال به

کار گرفته شد. جهت تهیه ۵۰ ml وانادیوم تری کلراید با غلظت مشخص، ابتدا با استفاده از محاسبات

مقدار پودر مورد نیاز را بدست می‌آوریم ($0/79 \text{ g}$) برای غلظت ۰/۱ مولار و $1/57 \text{ g}$ برای غلظت ۰/۲

مولار، توسط ترازو آن را وزن می‌کنیم. سپس به وسیله پیپت مقداری آب دوبار تقطیر به آن اضافه

می‌کنیم تا به حجم ۵۰ ml برسد. سرانجام برای همگن شدن محلول از مگنت و دستگاہ همزن مغناطیسی استفاده می‌کنیم. با استفاده از همزن مغناطیسی سرعت چرخش مگنت را ۲۵۰ دور بر ثانیه تنظیم کردیم و محلول دو ساعت توسط آن همزده شد. محلول حاصل جهت تهیه اکسید وانادیوم بر روی زیر لایه داغ اسپری شد و انتظار می‌رود واکنش شیمیایی انجام شده بر روی زیر لایه داغ در سنتز لایه‌های نازک وانادیوم پنتااکسید به صورت زیر باشد [۴۶]:



شکل ۳-۴: پودر وانادیوم تری کلراید.

۳-۴-۴ پارامترهای لایه نشانی

ما در این تحقیق به بررسی تأثیر پارامترهای لایه نشانی گوناگون (شامل: غلظت محلول، آهنگ اسپری، فاصله افشانه تا زیر لایه، بازپخت و دمای زیر لایه) بر خواص فیزیکی لایه‌های سنتز شده پرداخته‌ایم. پارامترهای لایه نشانی ثابت در تمام مراحل آزمایش به شرح زیر تنظیم شده است:

۱- سرعت دوران صفحه داغ: ۲ دور بر دقیقه

۲- سرعت دوران نازل روبشی: ۲ دور بر دقیقه

۳- فشار گاز حامل: ۲ bar

فصل چہارم

نتیجہ و بحث

۱-۴ مقدمه

در این فصل تأثیر پارامترهای متغیر لایه نشانی را بر روی خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه‌های نازک و نانو ساختار اکسید وانادیوم بررسی می‌کنیم. در بخش ۴-۲ به مطالعه اثر غلظت محلول پرداخته و در بخش ۴-۳ و ۴-۴ به ترتیب اثر آهنگ اسپری و تأثیر فاصله افشانه تا زیرلایه را بررسی کرده‌ایم و تأثیر بازپخت را بر یکی از نمونه‌های سنتز شده مورد بررسی قرار دادیم. سرانجام در بخش ۴-۵ اثر دمای زیرلایه را مورد مطالعه قرار می‌دهیم.

۲-۴ مطالعه اثر غلظت محلول بر خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه‌های

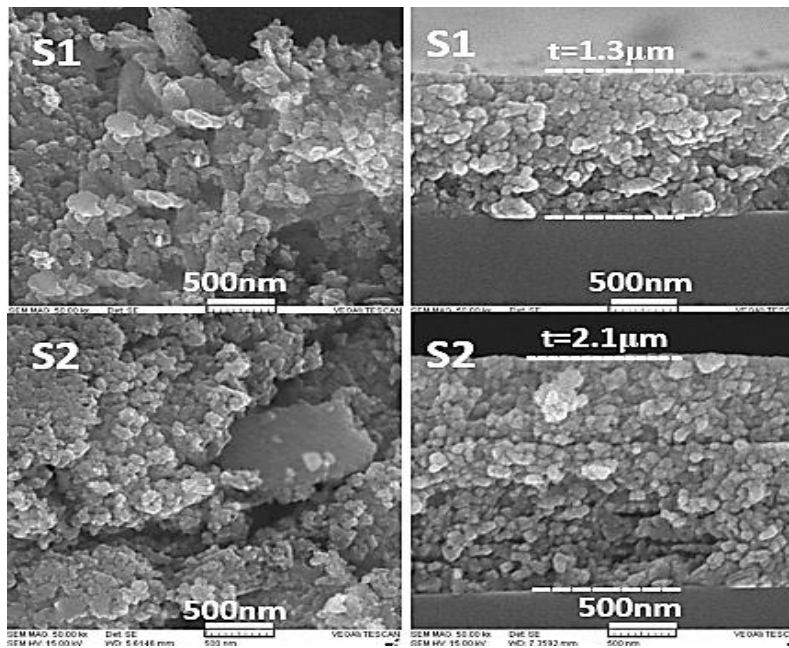
نازک V_2O_5 تهیه شده به روش اسپری پایرولیز

لایه‌های نازک V_2O_5 به وسیله روش اسپری پایرولیز بر روی زیرلایه شیشه تهیه شدند. پیش ماده اسپری شامل مقدار مشخصی (صفحه ۴۷) از تری کلرید وانادیوم (VCl_3) با خلوص ۹۹/۹٪ در ۵۰ ml آب یون زدایی شده حل شد. در این تحقیق غلظت محلول به عنوان پارامتر متغیر به ازای مقادیر ۰/۱۰ و ۰/۲۰ M در نظر گرفته شده است و نمونه‌های مورد نظر به ترتیب با اسامی S1 و S2 نامگذاری شدند. سایر پارامترهای لایه نشانی مانند فاصله افشانه تا زیرلایه، دمای زیرلایه و آهنگ اسپری به ترتیب برابر با مقادیر ۳۵ cm، ۳۵۰°C و ۱۰ ml/min می‌باشند.

۱-۲-۴ مورفولوژی و تناسب عنصری

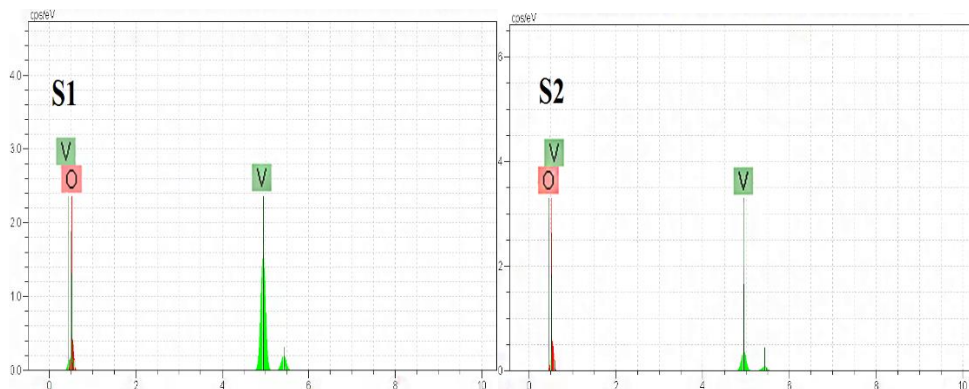
شکل ۴-۱ مورفولوژی سطح (تصاویر ستون سمت چپ) و نیز سطح مقطع عرضی (تصاویر ستون سمت راست) نمونه‌ها وابسته به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) را نشان می‌دهد. دیده می‌شود که با افزایش غلظت محلول اسپری، ضمن افزایش تراکم بلورک‌ها، میانگین اندازه آن‌ها رو به افزایش گذارده است به طوری که این ابعاد در نمونه S1 و S2 به ترتیب در حدود ۷۵ و ۱۰۰ nm است. همچنین از تصاویر مقطع عرضی نمونه‌ها ملاحظه می‌شود ضخامت لایه‌ها با افزایش غلظت

افزایش یافته و از حدود $1/3 \mu\text{m}$ در نمونه S1 به حدود $2/1 \mu\text{m}$ در نمونه S2 رسیده است.



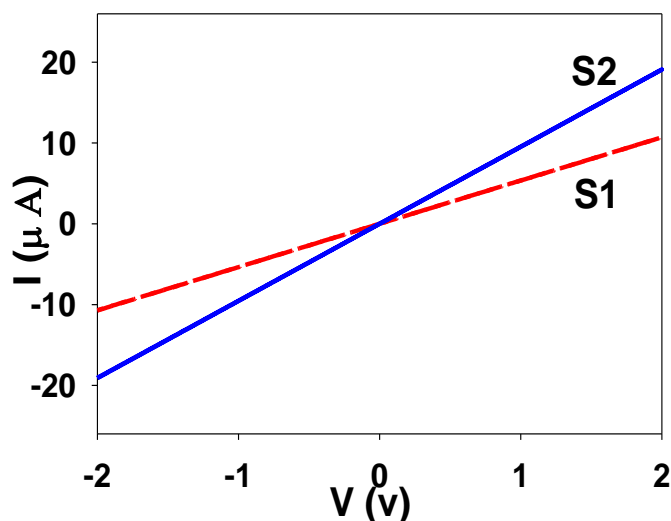
شکل ۴-۱: تصاویر SEM لایه‌های نازک V_2O_5 تهیه شده در غلظت‌های متفاوت ۰/۱ و ۰/۲M.

شکل ۴-۲ نتایج مربوط به طیف EDX این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. این نتایج نشانگر حضور اتم‌های اکسیژن و وانادیوم در نمونه‌ها می‌باشد. نتایج بدست آمده‌ی مربوط به این عناصر در ترکیب لایه‌ها بیانگر آن است که در S1 نسبت اکسیژن به وانادیوم متناظر با نسبت ۱/۸۱ به ۲ و در S2 این نسبت متناظر با ۱/۵۶ به ۲ می‌باشد. بدین ترتیب بر پایه این ارزیابی می‌توان دریافت که میزان کمبود اکسیژن در نمونه S2 بیشتر از نمونه S1 است. ناکاملی در تناسب عنصری در این ترکیب غالباً به صورت V_2O_{5-x} می‌باشد که نشانگر حضور تهی‌جا‌های اکسیژن در شبکه‌ی بلوری این ماده است. وجود این جایگاه‌ها در شبکه بلوری ماده همانند دیگر لایه‌های نازک اکسیدهای فلزی مانند اکسید روی، اکسید قلع و ... می‌تواند منشأ تشکیل ترازهای انرژی شبه‌بخشنده در گاف نواری در نزدیکی لبه نوار رسانش باشد که به صورت دنباله نواری در ساختار نواری ماده عمل می‌کند. تشکیل این ترازها می‌تواند منجر به رسانندگی نوع n در این ماده شود و بسته به میزان پهنای دنباله نواری ایجاد شده بر مقدار گاف نواری اپتیکی نمونه تأثیر می‌گذارد، که در بخش "خواص اپتیکی" بدان پرداخته‌ایم.



شکل ۴-۲: آنالیز EDX (شدت بر حسب انرژی بستگی) نمونه‌های تهیه شده در غلظت‌های متفاوت.

۴-۲-۲ خواص الکتریکی و ترموالکتریکی

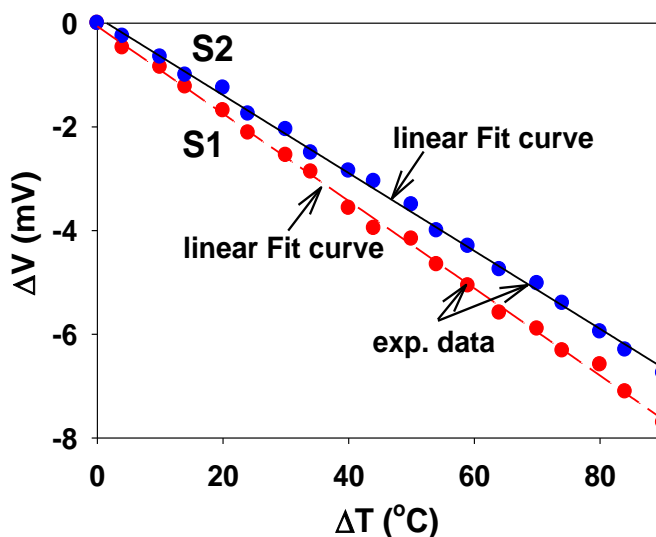


شکل ۴-۳: مشخصه جریان - ولتاژ در شرایط تاریکی نمونه‌های تهیه شده در غلظت‌های متفاوت ۰/۱ و ۰/۲M.

شکل ۴-۳ نمودار جریان - ولتاژ این نمونه‌ها را در بازه +۲ تا -۲V نشان می‌دهد. چنانچه ملاحظه می‌شود نمونه S2 از مقاومت الکتریکی کوچکتری در مقایسه با نمونه S1 برخوردار می‌باشد. این نتایج با نتایج طیف EDX لایه‌ها در توافق است به طوری که نمونه S2 با بیشترین کمبود اتم‌های اکسیژن در مقایسه با نمونه S1، از بیشترین تراکم الکترونی برخوردار بوده و به همین دلیل از رسانندگی الکتریکی نسبی بیشتری بهره‌مند می‌باشد. همچنین نتایج شکل حاکی از آن است نمونه S1 و S2 به ترتیب دارای مقاومت سطحی $187 \text{ K}\Omega/\square$ و $104/8 \text{ K}\Omega/\square$ می‌باشند، که قابل مقایسه با

نتایج دیگر محققین [۱۱۲] است.

شکل ۴-۴ اثر سیبک نمونه‌ها را نشان می‌دهد. شیب این نمودار مقدار ضریب سیبک را می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌کنید ضریب سیبک (معادله ۲-۱۳) هر دو نمونه مقداری منفی است که نشان‌دهنده رسانندگی نوع n بودن در این نمونه‌هاست. همچنین نتایج حاکی از آن است که نمونه S1 قدر مطلق ضریب سیبک بیشتری نسبت به نمونه S2 دارد (بترتیب $0/084$ و $0/075 \text{ mV}/^\circ\text{C}$). این افزایش می‌تواند ناشی از مقاومت بیشتر نمونه S1 نسبت به S2 باشد (رابطه ۲-۱۴) که با بخش خواص الکتریکی نمونه‌ها مطابقت دارد.



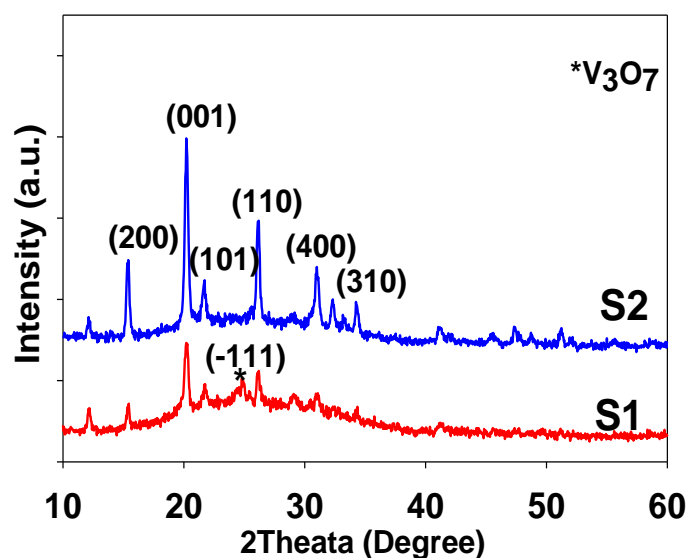
شکل ۴-۴: ضریب سیبک نمونه‌های تهیه شده در غلظت‌های متفاوت $0/1$ و $0/2 \text{ M}$ ، به همراه منحنی‌های

برازشی خطی.

۳-۲-۴ خواص ساختاری

شکل ۴-۵ الگوهای پراش پرتو X (XRD) نمونه‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد. این نتایج گویای آن است که هر دو نمونه در شرایط بس بلوری با ساختار اورتورومبیک رشد پیدا کرده‌اند. همچنین با توجه به نتایج بدست آمده نمونه S1 علاوه بر فاز بس بلوری V_2O_5 شامل فاز بس بلوری

دیگر یعنی V_3O_7 نیز می‌باشد، لکن نمونه S2 به صورت تک فاز رشد پیدا کرده و تنها شامل فاز V_2O_5 می‌باشد. در هر دو نمونه جهت ترجیحی صفحه‌ی بازتابی (۰۰۱) بوده که متعلق به فاز V_2O_5 است. این جهت ترجیحی توسط سایر محققین نیز گزارش شده است [۳۷،۳۹،۱۱۳]. همچنین چنانچه پیداست با افزایش غلظت محلول اسپری، علاوه بر تشکیل قله‌های بلوری متعدد دیگر وابسته به فاز پنتاکسید وانادیوم، شدت قله‌ی (۰۰۱) نیز رو به افزایش گذارده است که می‌تواند حاکی از بهبود بلورینگی لایه تهیه شده با غلظت بالاتر در نمونه S2 باشد. این نتیجه در توافق با گزارش عبدالغفور و همکاران [۴۸] می‌باشد.



شکل ۴-۵: طیف XRD لایه‌های V_2O_5 تهیه شده در غلظت‌های متفاوت ۰/۱ و ۰/۲M.

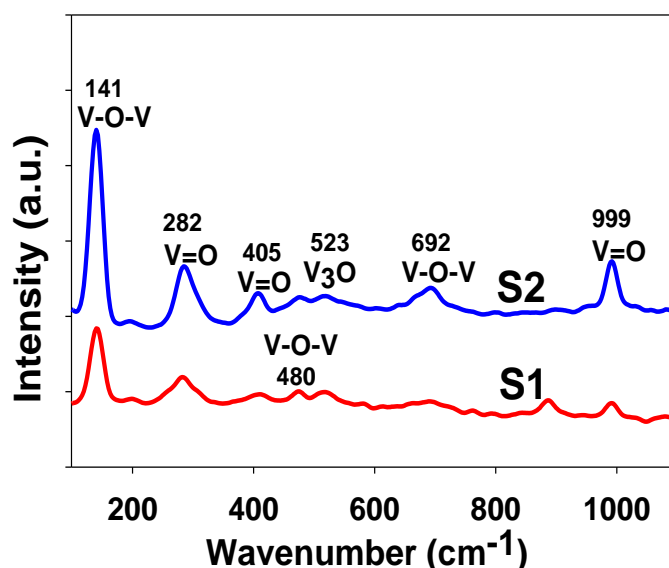
برای بررسی دقیق‌تر خواص ساختاری به محاسبه‌ی اندازه بلورک‌ها (D)، کرنش‌های بلوری (E) و چگالی دررفتگی‌ها (δ) با استفاده از روابط (۲-۲)، (۲-۳) و (۲-۴) پرداخته‌ایم. نتایج حاصل از این محاسبات در جدول (۴-۱) ارائه شده‌اند. این نتایج گویای آن است که با افزایش غلظت محلول به کار رفته ابعاد بلورک‌های تشکیل شده افزایش یافته و در مقابل میزان دررفتگی‌ها و کرنش‌های بلوری رو به کاهش گذاشته‌اند. این نتایج می‌تواند با میزان تحرک پذیری حامل‌ها مرتبط باشد، به طوری که

نمونه با بیشترین ابعاد بلورکی و کمترین دررفتگی‌ها و کرنش‌های بلوری (S2) از تحرک حاملی بیشتری در مقایسه با نمونه دیگر (S1) برخوردار می‌باشد.

جدول ۴-۱: مشخصات ساختاری محاسبه شده به ازای قله‌ی ترجیحی (۰۰۱).

نمونه	D(nm)	$\delta(\times 10^{-2} \text{ nm}^{-2})$	$\varepsilon(\times 10^{-3})$
S1	۲۱/۶۰	۰/۲۱۴	۴/۰۷
S2	۲۳/۴۷	۰/۱۸۱	۳/۷۴

۴-۲-۴ طیف رامان

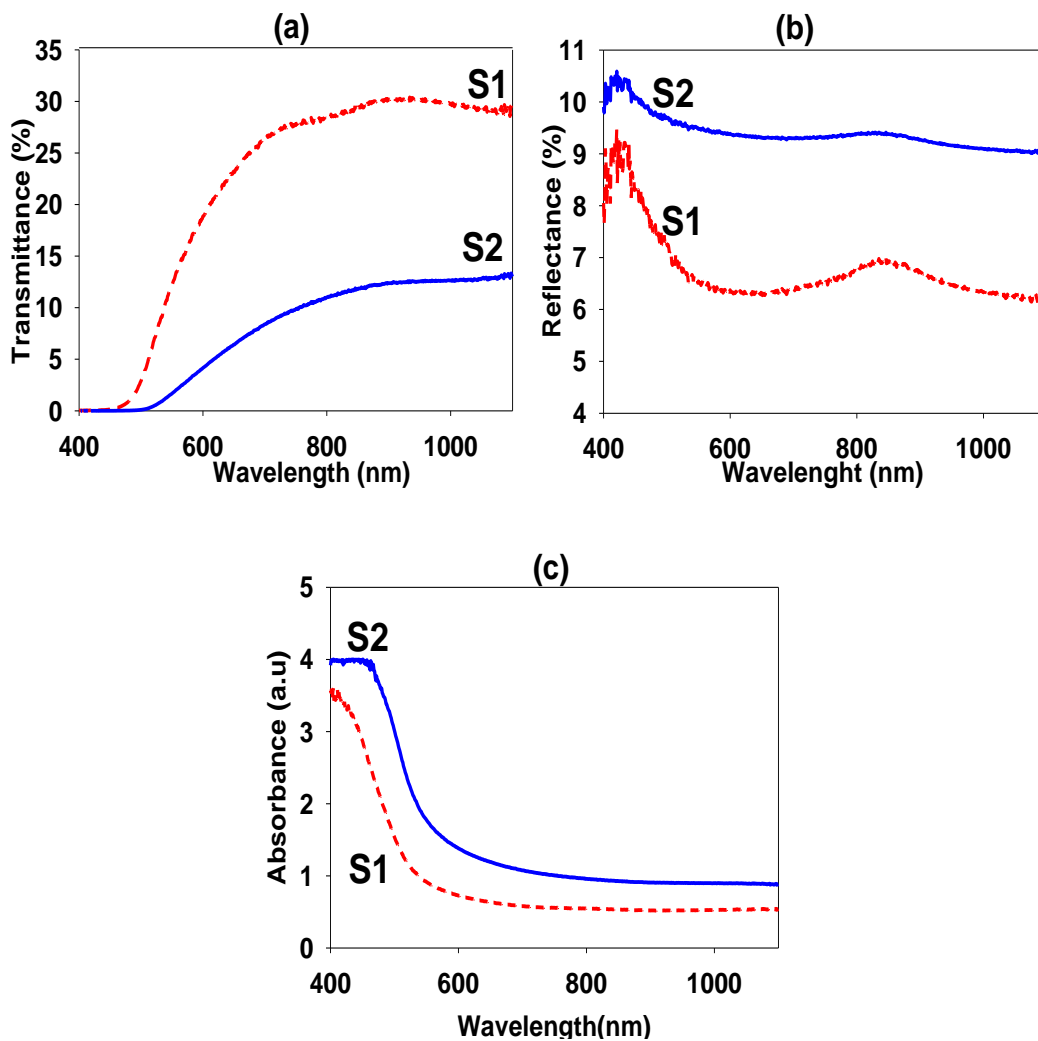


شکل ۴-۶: طیف رامان لایه‌های V_2O_5 تهیه شده در غلظت‌های متفاوت ۰/۱ و ۰/۲M.

شکل ۴-۶ طیف رامان نمونه‌های سنتز شده را در محدوده $100-1100 \text{ cm}^{-1}$ نشان می‌دهد. قله‌های موجود در طیف رامان حاکی از بلورینگی نمونه‌های سنتز شده است. همان‌طور که از شکل مشاهده می‌شود با افزایش غلظت، شدت قله‌ها افزایش یافته است. قله‌های واقع در 141 cm^{-1} ، 692 cm^{-1} وابسته به مد ارتعاش کششی V-O-V، قله‌های واقع در 282 cm^{-1} ، 405 cm^{-1} وابسته به مد ارتعاش خمشی

$V=O$ و سایر قله‌های واقع در طیف رامان ۵۲۳ ، ۴۸۰ و ۹۹۹cm^{-1} به ترتیب وابسته به مدهای ارتعاش خمشی $V-O-V$ ، ارتعاش کششی V_3-O و ارتعاش کششی $V=O$ می‌باشند.

۴-۲-۵ خواص اپتیکی

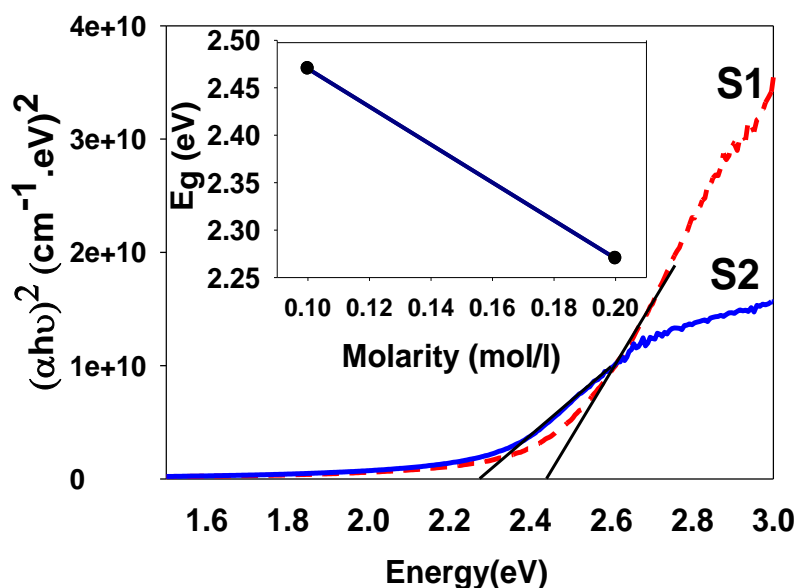


شکل ۴-۷: (a) طیف عبور اپتیکی لایه‌های نازک اکسید وانادیوم (b) طیف بازتاب اپتیکی لایه‌های نازک اکسید وانادیوم (c) طیف جذب اپتیکی لایه‌های نازک اکسید وانادیوم.

شکل ۴-۷ طیف عبور (T)، بازتاب اپتیکی (R) و جذب (A) لایه‌های نازک مورد مطالعه را نشان می‌دهد. این نتایج نشانگر آن است که با افزایش غلظت محلول عبور اپتیکی لایه کاهش و جذب اپتیکی لایه افزایش یافته است، که می‌تواند ناشی از تفاوت در ضخامت لایه‌ها باشد. همچنین ملاحظه

می‌شود با افزایش غلظت محلول بازتاب اپتیکی نمونه‌ها افزایش یافته است. این نتایج می‌تواند به دلیل افزایش رسانندگی الکتریکی نمونه‌ها بر اثر افزایش غلظت باشد.

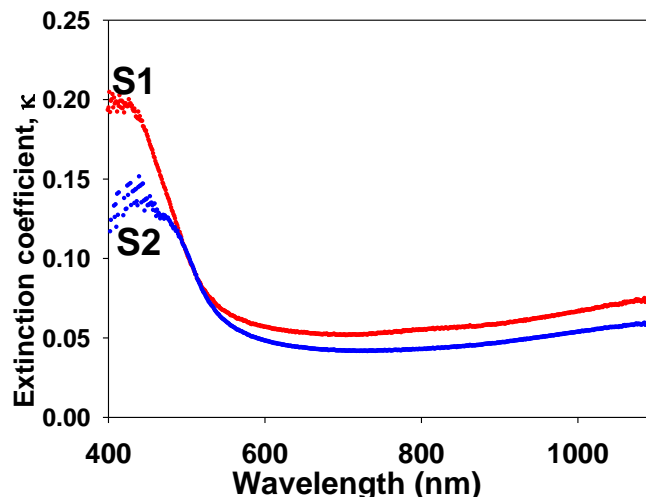
با استفاده از طیف‌های عبور (T) و ضخامت (t) نمونه‌ها و به کمک معادله لامبرت (رابطه ۲-۱۰) ضریب جذب را محاسبه و سپس گاف نواری مستقیم را می‌توان از معادله (۲-۱۲) و برونیابی بخش خطی نمودار در انرژی‌های بالا با محور افقی ($\alpha=0$) محاسبه کرد (شکل ۴-۸). همان‌طور که در تصویر ضمیمه این شکل نشان داده شده است گاف نواری نمونه‌ها با افزایش غلظت از ۲/۴۷ به ۲/۲۷ eV کاهش یافته است. علت این کاهش می‌تواند علاوه بر اثر اندازه بلورک‌ها (پدیده محدودیت کوانتومی) ناشی از پهنای دنباله نواری بیشتر در نمونه S2 در مقایسه با نمونه S1 که در بخش "۱-۴-۱ - مربوط به تحلیل طیف EDX" بدان اشاره شد، باشد.



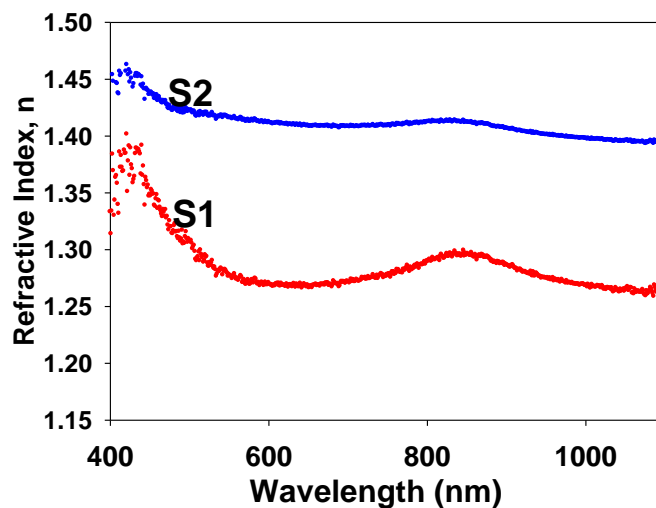
شکل ۴-۸: نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ برحسب $h\nu$. تصویر ضمیمه تغییرات گاف نواری نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

با استفاده از داده‌های بازتاب و عبور اپتیکی می‌توان ضریب شکست و خاموشی را با توجه به روابط (۲-۶) و (۲-۷) بدست آورد. با توجه به نتایج شکل ۴-۹ مشاهده می‌شود با افزایش طول موج،

ضریب خاموشی کاهش یافته است. ضریب خاموشی در لبه جذب که برهمکنش الکترون و فوتون زیاد است، افزایش چشمگیری را نشان می‌دهد. با افزایش غلظت، ضریب خاموشی نمونه S1 به مقدار ناچیزی نسبت به S2 مقدار بالاتری دارد که می‌تواند به سبب افزایش چگالی دررفتگی‌ها و کرنش‌های بلوری این نمونه باشد [۱۱۴].



شکل ۴-۹: نمودار ضریب خاموشی نمونه‌های تهیه شده در غلظت‌های متفاوت ۰/۱ و ۰/۲M.

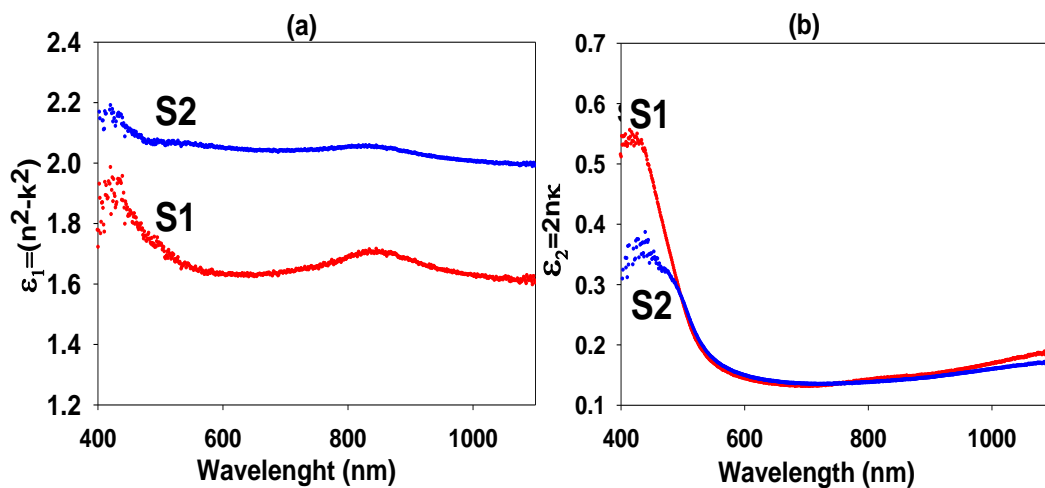


شکل ۴-۱۰: نمودار ضریب شکست نمونه‌های تهیه شده در غلظت‌های متفاوت ۰/۱ و ۰/۲M.

ضریب شکست یکی از خواص بنیادی برای یک ماده اپتیکی است. ضریب شکست به چگالی

لایه، فازهای بلوری، و عیوب بلوری بستگی دارد. شکل ۴-۱۰ ضریب شکست را بر حسب طول موج نشان می‌دهد. از شکل آشکار است که ضریب شکست در هر دو نمونه در مجموع روند کاهشی را طی می‌کنند. همچنین ضریب شکست نمونه S2 بیشتر از نمونه S1 می‌باشد. این روند می‌تواند به علت رسانندگی بیشتر نمونه S2 نسبت به S1 باشد [۱۱۵].

قسمت حقیقی و موهومی ثابت دی‌الکتریک با کمک ثابت‌های اپتیکی n و k به ترتیب با روابط (۲-۸) و (۲-۹) محاسبه می‌شود. شکل ۴-۱۱ نمودارهای ثابت دی‌الکتریک حقیقی و موهومی را بر حسب طول موج نشان می‌دهد. با توجه به این نتایج واضح است که در هر دو نمونه مقدار قسمت حقیقی ضریب دی‌الکتریک بیشتر از قسمت موهومی است. همچنین مشاهده می‌شود که ثابت دی‌الکتریک موهومی در نمونه S1 بیشتر از S2 است. این امر می‌تواند به علت اندازه دانه باشد [۱۱۶]. زیرا با افزایش دانه، مرزدانه‌ها کاهش می‌یابند در نتیجه تراکم حامل‌های در مرزدانه‌ها کاهش می‌یابد و نور فرودی انرژی کمتری صرف آزاد سازی آن‌ها می‌کند [۴۶].



شکل ۴-۱۱: (a) نمودار ضریب دی‌الکتریک حقیقی نمونه‌های مورد بررسی. (b) نمودار ضریب دی‌الکتریک موهومی نمونه‌های مورد بررسی.

۴-۲-۶ نتیجه گیری

لایه‌های نازک اکسید وانادیوم به روش اسپری پایرولیز با غلظت‌های مختلف محلول اسپری

(۰/۱ و ۰/۲ M)، بر روی زیرلایه شیشه لایه نشانی شدند. تصاویر SEM نشان دهنده‌ی وابستگی مورفولوژی سطح و ضخامت نمونه‌ها به تغییرات غلظت محلول بوده، همچنین بنا بر نتایج طیف EDX نمونه با غلظت بالاتر از کمبود اتم‌های اکسیژن بیشتری برخوردار است که منشاء تفاوت رسانندگی الکتریکی در این نمونه‌هاست. طیف XRD لایه‌ها حاکی از رشد بس بلوری در راستای ترجیحی (۰۰۱) با ساختار اورتورومبیک بوده به طوری که نمونه با افزایش غلظت محلول بلورینگی و ابعاد بلورک‌ها افزایش یافته است. تحلیل داده‌های طیف عبور اپتیکی لایه‌ها نشان داد که نمونه با غلظت محلول بیشتر از گاف نواری مستقیم کوچکتری برخوردار است که با تغییرات پهنای دنباله نواری در این نمونه‌ها به خوبی سازگار است. با محاسبه ثابت‌های اپتیکی دریافتیم با افزایش غلظت ضریب خاموشی کاهش و ضریب شکست افزایش می‌یابد که می‌تواند به علت کاهش چگالی درفتگی‌ها و کرنش‌های بلوری و بلورینگی بهتر نمونه‌ها باشد.

در بخش بعد، باتوجه به شرایط بلورینگی نمونه S2، تأثیر آهنگ اسپری بر خواص فیزیکی این لایه را مورد بررسی قرار داده‌ایم.

۳-۴ مطالعه اثر آهنگ اسپری بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک نانو

ساختار V_2O_5 تهیه شده به روش اسپری پایرولیز

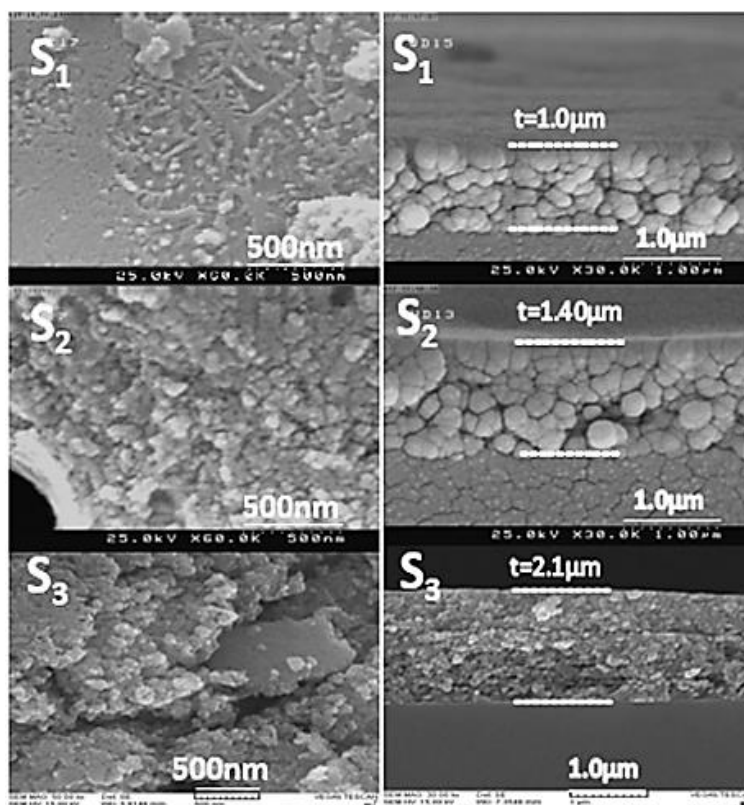
لایه‌های نازک V_2O_5 به وسیله روش اسپری پایرولیز بر روی زیرلایه شیشه لایه نشانی شدند. در این تحقیق پیش ماده اسپری، شامل مقدار $1/57\text{gr}$ از تری کلرید وانادیوم (VCl_3) با خلوص $99/9\%$ بود که در 50ml آب یون زدایی شده، حل شد. واکنش شیمیایی انجام شده بر روی زیرلایه داغ در سنتز لایه‌های نازک وانادیوم پنتاکسید از معادله شیمیایی ۱-۱ پیروی می‌کند. در این مطالعه آهنگ اسپری به عنوان پارامتر متغیر به ازای مقادیر ۵، ۷ و 10ml/min در نظر گرفته شده است و نمونه‌های مورد نظر به ترتیب با اسامی S_1 ، S_2 و S_3 نامیده شده‌اند. سایر پارامترهای لایه نشانی در جدول ۴-۲ ارائه

شده‌اند. لایه‌های نازک تهیه شده به رنگ زرد مایل به قهوه‌ای به طور یکنواخت و با چسبندگی کافی به زیر لایه شیشه‌ای ساخته شدند.

جدول ۴-۲: شرایط لایه نشانی لایه‌های نازک اکسید وانادیوم.

پارامتر لایه نشانی	مقدار
دمای زیر لایه	۳۵۰ °C
فاصله نازل تا زیر لایه	۳۵ cm
غلظت محلول	۰/۲ M

۴-۳-۱ مورفولوژی سطح

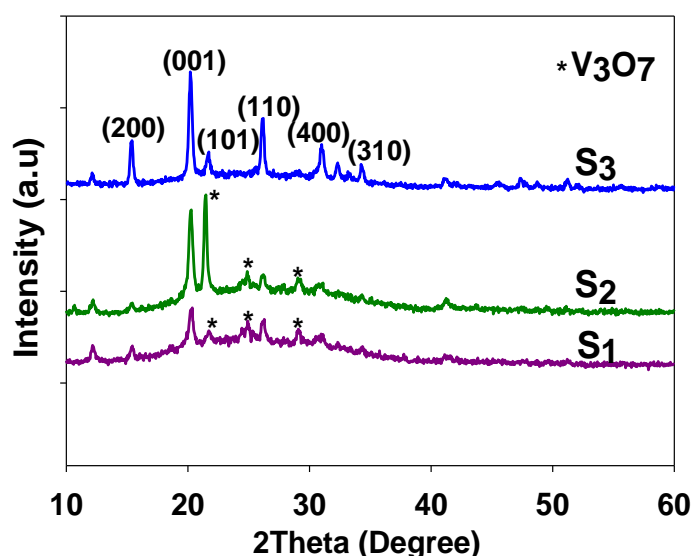


شکل ۴-۱۲: تصاویر FESEM نمونه‌های تهیه شده در آهنگ اسپری مختلف ۵، ۷ و ۱۰ ml/min.

شکل ۴-۱۲ تصاویر مربوط به مورفولوژی سطح (ستون سمت چپ) و نیز سطح مقطع عرضی (ستون سمت راست) نمونه‌ها را در مقیاس‌های ۵۰۰ nm و ۱ μm نشان می‌دهد. چنانچه پیداست هر سه نمونه به صورت کلوخه‌ای و دانه بندی شده‌اند به طوری که اندازه دانه‌ها با افزایش آهنگ اسپری

رو به افزایش گذارده است. این ابعاد در نمونه‌های S_1 ، S_2 و S_3 به ترتیب در حدود ۷۰، ۴۰ و ۱۰۰ nm است. همچنین از تصاویر مقطع عرضی نمونه‌ها ملاحظه می‌شود با افزایش نرخ اسپری ضخامت لایه‌ها به مرور رو به افزایش گذارده و از $1/0 \mu\text{m}$ در نمونه S_1 به $1/4 \mu\text{m}$ در نمونه S_2 و $2/1 \mu\text{m}$ در نمونه S_3 رسیده است.

۲-۳-۴ خواص ساختاری



شکل ۴-۱۳: طیف XRD نمونه‌های تهیه شده در آهنگ اسپری مختلف ۵، ۷ و ۱۰ ml/min.

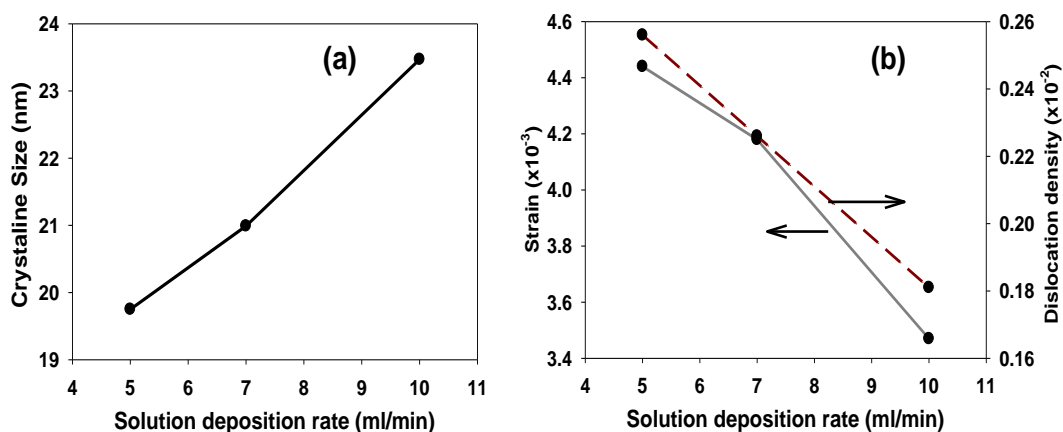
شکل ۴-۱۳ الگوهای پراش پرتو X (XRD) را برای نمونه‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود نمونه S_3 عمدتاً به صورت بس بلوری با ساختار اورتورومبیک (با پارامترهای شبکه‌ای: $a=11/516$ ، $b=3/565$ و $c=4/372 \text{ \AA}$) در راستای ترجیحی (۰۰۱) بوده، اما در نمونه‌های رشد یافته با آهنگ اسپری کمتر (S_1 ، S_2) علاوه بر فاز بلورین V_2O_5 ، فاز دیگری از این ترکیب به صورت V_3O_7 (با ساختار مونوکلینیک و پارامترهای شبکه‌ای $a=21/93$ ، $b=3/68$ و $c=18/51 \text{ \AA}$) نیز تشکیل شده است که در گزارشات دیگر محققین نیز سابقه دارد [۶۱، ۹۲]. نکته قابل ذکر آنکه در زاویه پراش $2\theta=21/75$ دو قله پراش یکی مربوط به جهت گیری (۳۰۴) مربوط به فاز

V_3O_7 و دیگری مربوط به جهت گیری (۱۰۱) متعلق به فاز V_2O_5 حضور دارد.

برای بررسی دقیق تر خواص ساختاری به محاسبه‌ی اندازه بلورک‌ها، کرنش‌های بلوری، چگالی دررفتگی‌ها و فاصله صفحات بلوری در امتداد قله ترجیحی (۰۰۱) متعلق به فاز V_2O_5 با استفاده از روابط (۲-۲)، (۲-۳)، (۲-۴) و (۲-۵) پرداخته‌ایم. جدول ۳-۴ نتیجه این محاسبات و شکل ۴-۱۴ نحوه تغییرات این کمیت‌ها را نشان می‌دهند. این نتایج گویای آن است که با افزایش آهنگ اسپری محلول، ابعاد بلورک‌های تشکیل شده افزایش یافته و در مقابل میزان دررفتگی‌ها و کرنش‌های بلوری رو به کاهش گذاشته‌اند. افزایش اندازه متوسط بلورک‌ها با افزایش آهنگ اسپری توسط عبدالغفور و همکاران نیز گزارش شده است [۴۸].

جدول ۳-۴: مشخصات ساختاری محاسبه شده متعلق به فاز بلوری اورتورومبیک وابسته به ترکیب V_2O_5 در نمونه‌های مورد مطالعه.

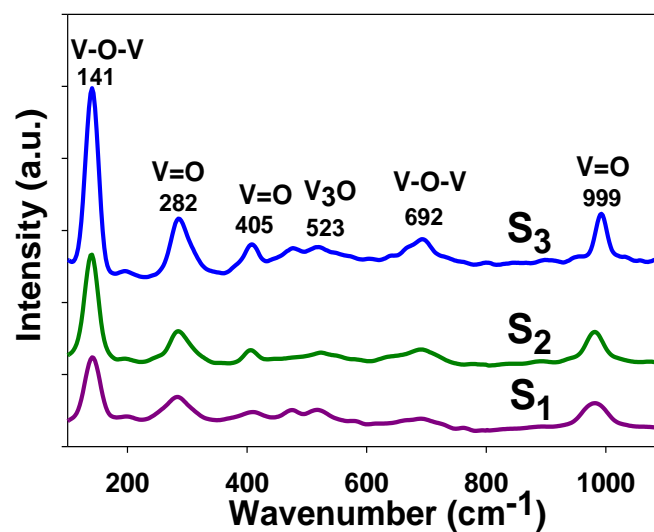
نمونه	جهت گیری	D(nm)	$\delta(\times 10^{-2} \text{ nm}^{-2})$	$\epsilon(\times 10^{-3})$	$d_{hkl}(\text{\AA})$
S ₁	(۰۰۱)	۱۹/۷۵	۰/۲۵۶	۴/۴۴	۴/۳۷۲
S ₂	(۰۰۱)	۲۰/۹۹	۰/۲۲۶	۴/۱۸	۴/۳۷۲
S ₃	(۰۰۱)	۲۳/۴۷	۰/۱۸۱	۳/۷۴	۴/۳۷۲



شکل ۴-۱۴: (a) تغییرات اندازه بلورک‌ها در امتداد صفحه بازتابی (۰۰۱) با آهنگ اسپری متفاوت. (b) تغییرات مقدار کرنش‌های بلوری و چگالی دررفتگی‌ها با آهنگ اسپری.

۳-۳-۴ طیف رامان

شکل ۴-۱۵ طیف رامان نمونه‌های سنتز شده در آهنگ اسپری مختلف را نشان می‌دهد. قله‌های موجود در طیف رامان تشکیل ساختار V_2O_5 هر سه نمونه را تأیید می‌کنند. پایین‌ترین فرکانس طیف رامان 141cm^{-1} مد ارتعاشی کششی V-O-V و بالاترین فرکانس طیف رامان 999cm^{-1} مد ارتعاشی کششی V=O را نشان می‌دهد که قله واقع در 141cm^{-1} بیانگر ساختار لایه‌ای نمونه‌های سنتز شده می‌باشد. قله‌های واقع در 282 و 405cm^{-1} وابسته به مد ارتعاش خمشی V=O و سایر قله‌های واقع در 480 و 523cm^{-1} به ترتیب وابسته به مدهای ارتعاش خمشی V-O-V و ارتعاش کششی V_3-O می‌باشند.

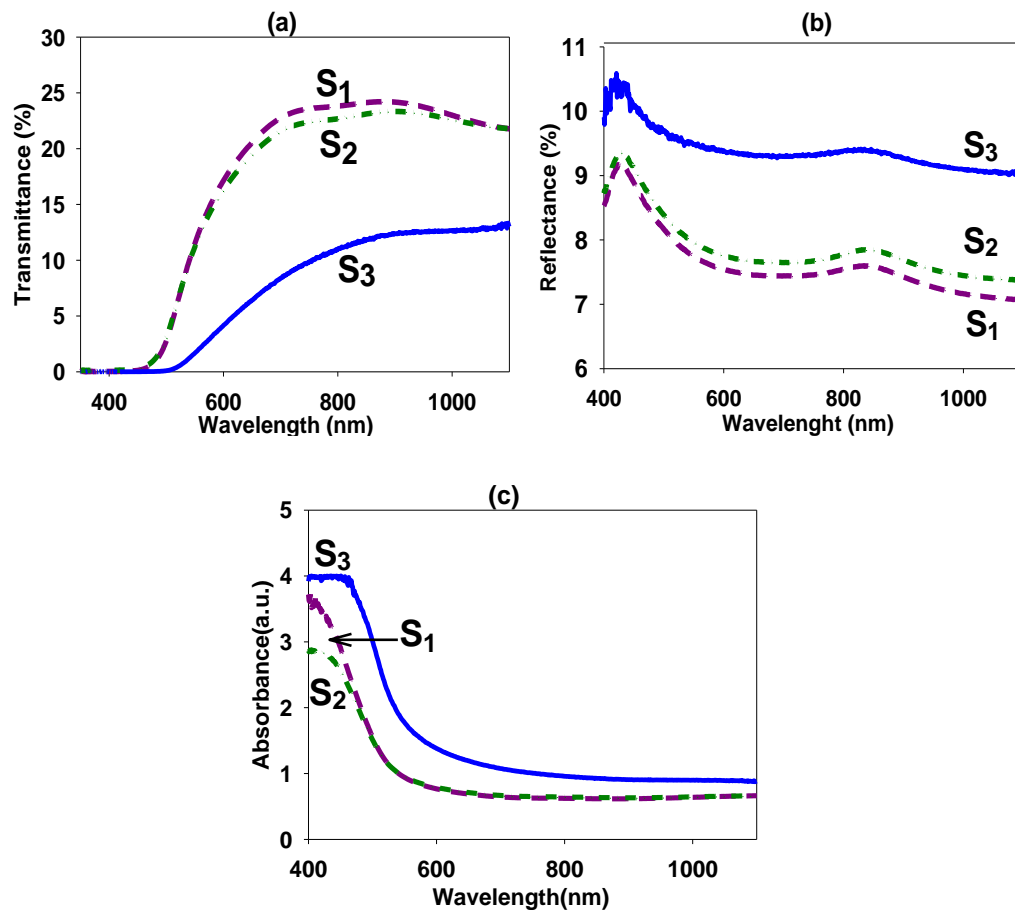


شکل ۴-۱۵: طیف رامان نمونه‌های تهیه شده در آهنگ اسپری مختلف ۵، ۷ و 10ml/min .

۴-۳-۴ خواص اپتیکی

شکل ۴-۱۶ طیف عبور، بازتاب و جذب اپتیکی لایه‌های نازک مورد مطالعه را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۴-۱۶(a) ملاحظه می‌شود که در ناحیه مرئی ($400\text{--}700\text{nm}$) نمونه S_3 از کمترین عبور و نمونه S_1 از بیشترین عبور نوری برخوردار می‌باشد. این تغییرات می‌تواند عمدتاً ناشی از افزایش

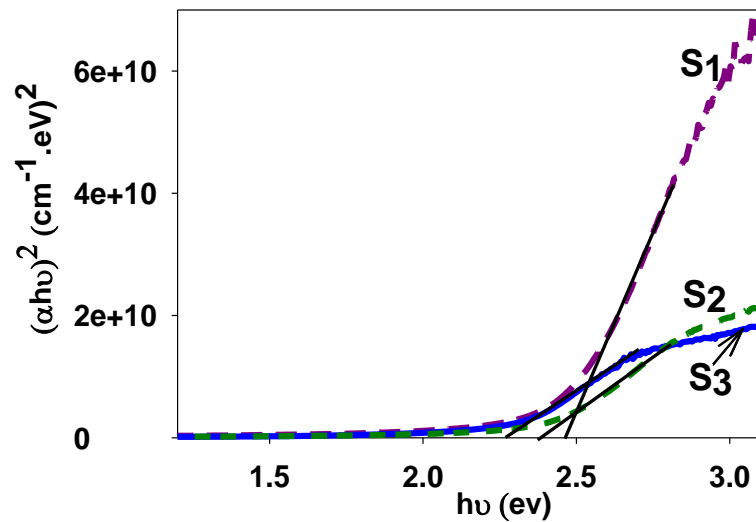
ضخامت لایه‌های رشد یافته با تغییر آهنگ اسپری باشد. همچنین از شکل ۴-۱۶(b) مشاهده می‌شود که با افزایش آهنگ اسپری بازتاب اپتیکی نمونه‌ها افزایش یافته است.



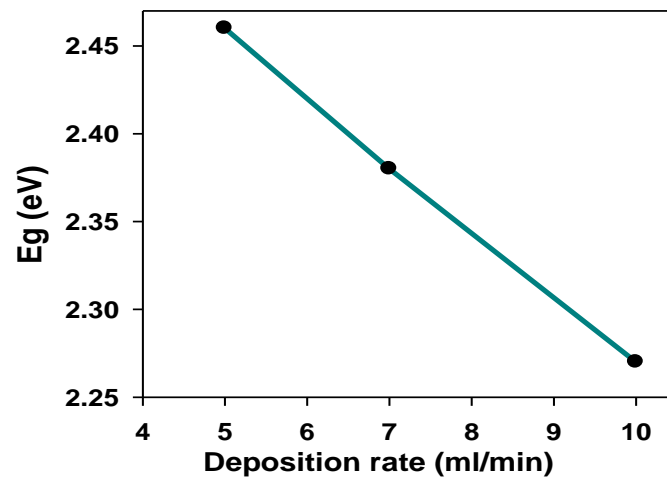
شکل ۴-۱۶: (a) طیف عبور اپتیکی، (b) طیف بازتاب اپتیکی (c) طیف جذب نمونه‌های مورد بررسی.

شکل ۴-۱۶(c) طیف جذب اپتیکی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. این شکل گویای آن است که در طول موج‌های کوتاه جذب اپتیکی نمونه‌ها بیشترین مقدار را دارد. با استفاده از داده‌های جذب (A) و ضخامت (t) نمونه‌ها می‌توان طبق رابطه (۲-۱۱) ضریب جذب را محاسبه کرد و سپس با معلوم شدن ضریب جذب می‌توان انرژی گاف نواری را بدست آورد. از آنجا که لایه‌های نازک V_2O_5 نیمرسانایی با گذارهای مستقیم بین نواری است جهت تعیین گاف نواری اپتیکی نمونه‌ها می‌توان با توجه به معادله (۲-۱۲) با رسم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و برونیابی داده‌ها در گستره خطی در ناحیه انرژی بالا با

محور افقی به ازای $\alpha=0$ ، بزرگی گاف نواری اپتیکی نمونه را بدست آورد. این تحلیل در شکل ۴-۱۷ نشان داده شده است.



شکل ۴-۱۷: نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه‌های تهیه شده در آهنگ اسپری مختلف.

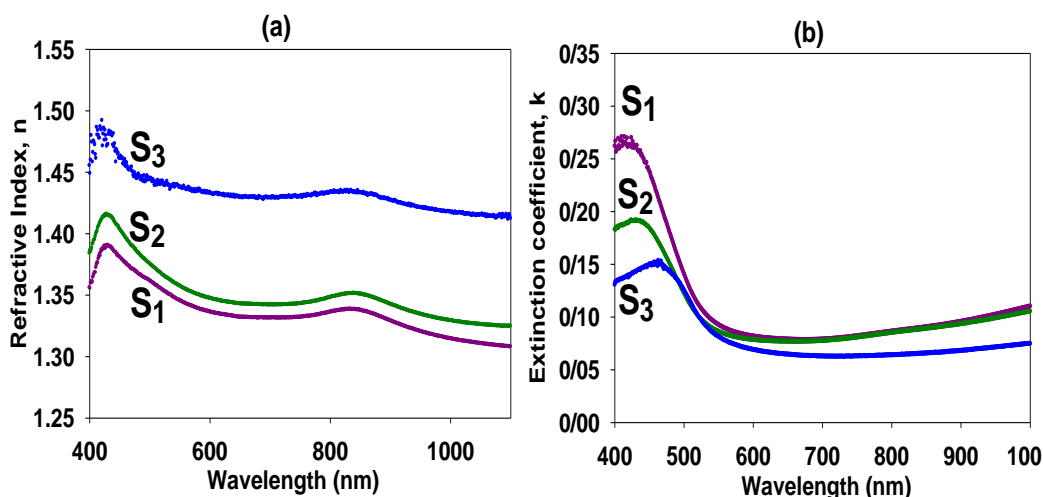


شکل ۴-۱۸: نمودار تغییرات گاف نواری نمونه‌های تهیه شده در آهنگ اسپری مختلف ۵، ۷ و 10 ml/min .

نتایج شکل ۴-۱۸ حاکی از آن است که گاف نواری مستقیم نمونه‌ها با افزایش آهنگ اسپری به مرور از $2/46$ به $2/37$ و سرانجام به $2/27 \text{ eV}$ کاهش یافته، که قابل مقایسه با گستره مقادیر گاف نواری

گزارش شده توسط دیگر محققین است [۴۶،۴۸]. با توجه به تغییرات ابعاد بلورک‌های تشکیل شده در این نمونه‌ها (جدول ۳-۴) انتظار می‌رود این تغییرات در گاف نواری متأثر از ترکیب تاثیرات ابعادی (size effect) و همچنین حضور فازهای مرکب در نمونه‌ها باشد [۱۱۷].

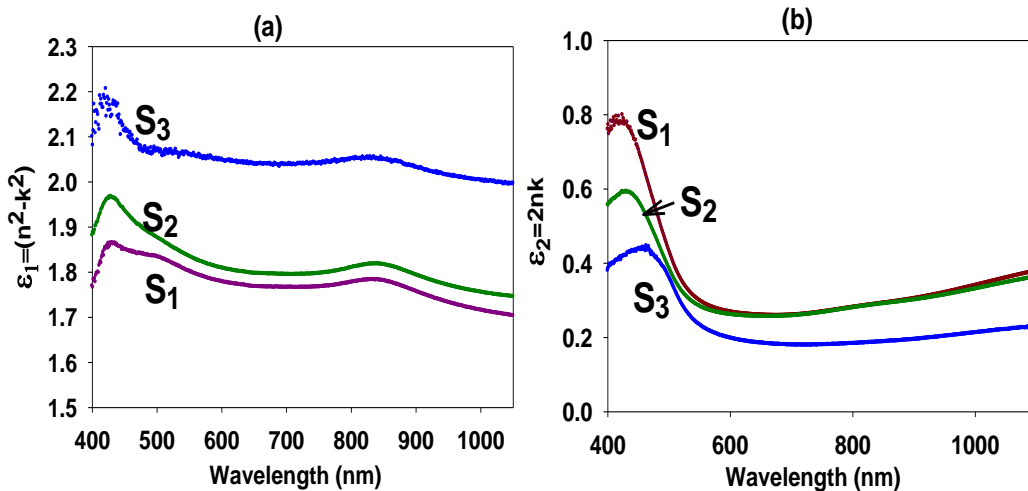
شکل ۴-۱۹ نمودار ضریب شکست و ضریب خاموشی نمونه‌های تهیه شده در آهنگ اسپری مختلف ۵، ۷ و ۱۰ ml/min را نشان می‌دهد. نتایج شکل ۴-۱۹(b) حاکی از آن است که با افزایش آهنگ اسپری ضریب خاموشی نمونه‌ها کاهش یافته است. این نتایج می‌تواند به علت افزایش بلورینگی نمونه‌ها با افزایش آهنگ اسپری باشد. نتایج مربوط به شکل ۴-۱۹(c) نشان می‌دهد که نمونه S_3 از بیشترین ضریب شکست و نمونه S_1 از کمترین مقدار برخوردار است.



شکل ۴-۱۹: (a) ضریب شکست، (b) ضریب خاموشی نمونه‌های تهیه شده در آهنگ اسپری مختلف ۵، ۷ و

۱۰ ml/min.

شکل ۴-۲۰ بخش موهومی و حقیقی ضریب دی‌الکتریک نمونه‌های تهیه شده در آهنگ اسپری مختلف ۵، ۷ و ۱۰ ml/min را نشان می‌دهد. از نتایج شکل آشکار است که نمونه S_3 کمترین ضریب دی‌الکتریک موهومی و بیشترین ضریب دی‌الکتریک حقیقی برخوردار است.



شکل ۴-۲۰: (a) ضریب دی‌الکتریک حقیقی، (b) ضریب دی‌الکتریک موهومی نمونه‌های تهیه شده در آهنگ اسپری مختلف ۵، ۷ و ۱۰ ml/min.

۴-۳-۵ نتیجه گیری

لایه‌های نازک نانو ساختار اکسید وانادیوم به روش اسپری پایرولیز با آهنگ‌های اسپری مختلف بر روی زیرلایه شیشه لایه نشانی شدند. تصاویر FESEM نشان دهنده‌ی وابستگی مورفولوژی سطح و ضخامت نمونه‌ها به تغییرات آهنگ اسپری است. طیف XRD لایه‌ها حاکی از رشد بس بلوری با ساختار اورتورومبیک عمدتاً در راستای ترجیحی (۰۰۱) می‌باشد به طوری که با کاهش آهنگ لایه نشانی از ۱۰ ml/min فاز ثانوی دیگر مرتبط با این ترکیب، یعنی V_3O_7 با ساختار مونوکلینیک، نیز ظاهر می‌گردد. تحلیل این داده‌ها نشانگر آن است که نمونه با افزایش آهنگ اندازه‌ی بلورک‌ها رو به افزایش گذارده است در حالیکه کرنش‌های بلوری کاهش یافته‌اند. تحلیل داده‌های طیف عبور اپتیکی نشان داد لایه‌ها در ناحیه مرئی از عبور اپتیکی پایینی برخوردار بوده و دارای گاف نواری اپتیکی مستقیم در بازه‌ی ۲/۴۶ تا ۲/۲۷ eV هستند به طوری که نمونه تک فاز S₃ دارای کوچکترین گاف نواری نسبت به سایر نمونه‌هاست. نتایج بدست آمده حاکی از آن است که تغییرات گاف نواری در این نمونه‌ها می‌تواند متأثر از ابعاد بلورک‌ها و نیز حضور فاز اضافی در نمونه‌ها باشد.

در بخش بعد، باتوجه به شرایط نمونه S₃، تأثیر فاصله افشانه تا زیرلایه را بر خواص فیزیکی این

لایه مورد بررسی قرار می‌دهیم.

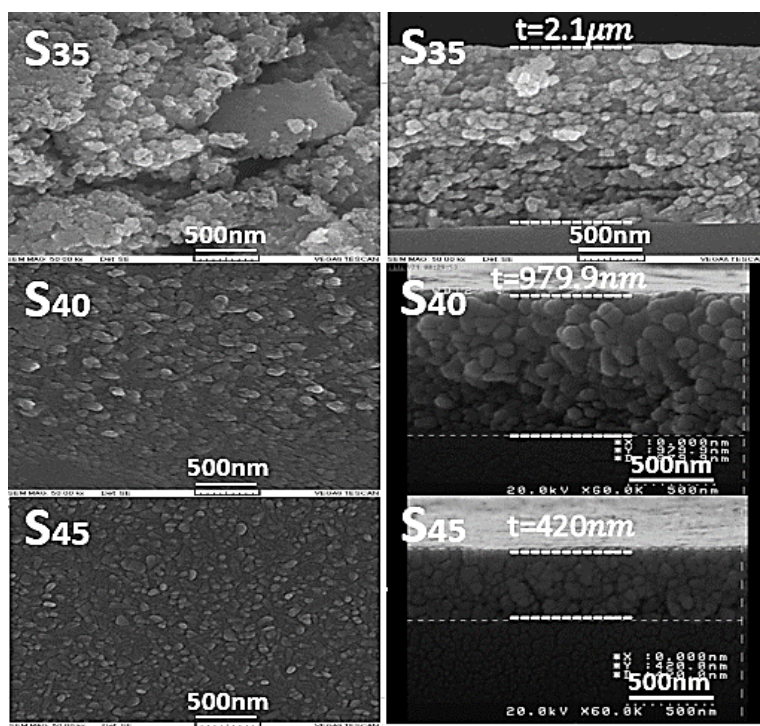
۴-۴ مطالعه تأثیر فاصله افشانه تا زیرلایه بر مورفولوژی، خواص ساختاری،

اپتیکی و الکتریکی لایه‌های نازک V_2O_5 تهیه شده به روش اسپری

پایرولیز

در این بخش از تحقیق، لایه‌های نازک اکسید وانادیوم (V_2O_5) با فواصل متفاوت افشانه تا زیرلایه ۳۵، ۴۰ و ۴۵cm بر روی زیر لایه شیشه با دمای $350^\circ C$ لایه نشانی شدند. غلظت محلول، آهنگ اسپری لایه‌نشانی و حجم محلول در هر سه نمونه یکسان و به ترتیب برابر با مقادیر ۰/۲M، ۱۰ ml/min و ۵۰ ml در نظر گرفته شدند. در این تحقیق نمونه‌ها با فواصل متفاوت افشانه از زیرلایه (۳۵ و ۴۰ و ۴۵cm) به ترتیب با نام‌های S_{35} ، S_{40} و S_{45} نامگذاری شدند.

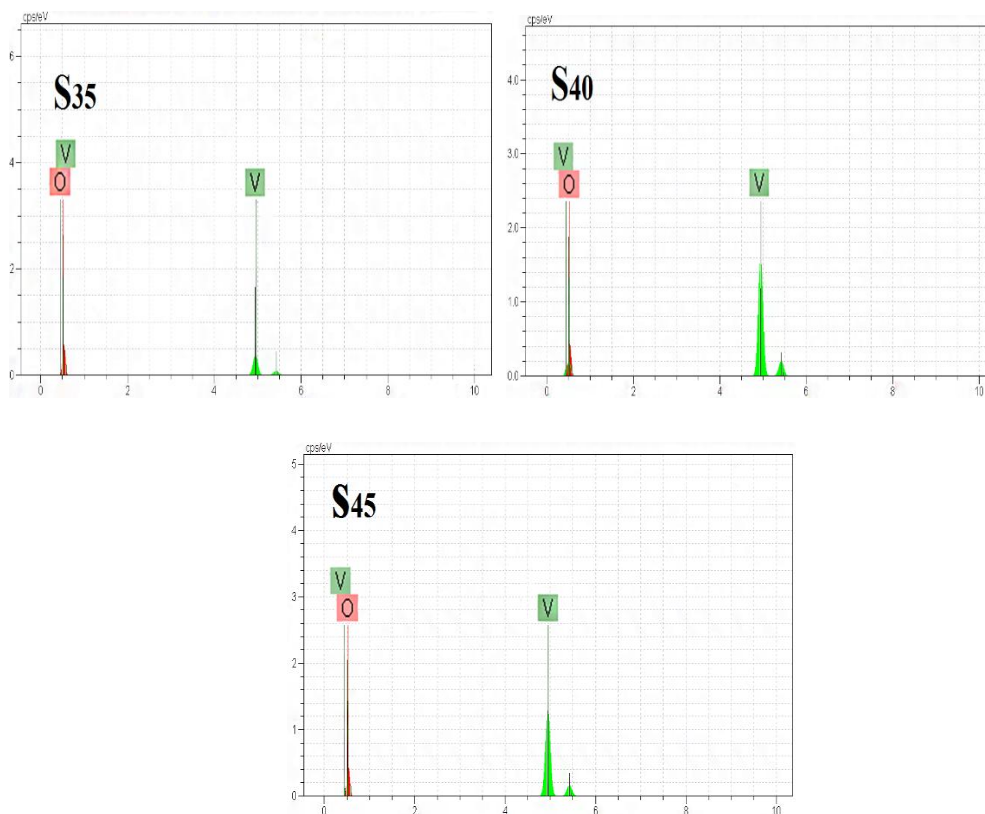
۴-۴-۱ مورفولوژی سطح و تناسب عنصری



شکل ۴-۲۱: تصاویر FESEM نمونه‌های تهیه شده با فواصل متفاوت افشانه تا زیرلایه ۳۵، ۴۰ و ۴۵cm.

شکل ۴-۲۱ مورفولوژی سطح (تصاویر سمت چپ) و نیز سطح مقطع عرضی (تصاویر سمت راست) نمونه‌ها وابسته به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) را نشان می‌دهد. از تصاویر مشاهده می‌شود که نمونه‌ها دارای مورفولوژی دانه‌ای هستند. چنانچه پیداست میانگین اندازه دانه‌ها در نمونه S₃₅، S₄₀ و S₄₅ روندی کاهشی و به ترتیب برابر ۱۰۰، ۴۰ و ۲۰ nm می‌باشند. همچنین از تصاویر مقطع عرضی نمونه‌ها ملاحظه می‌شود با افزایش ارتفاع افشانه تا زیرلایه، ضخامت لایه‌ها کاهش یافته و به ترتیب دارای ضخامت‌های ۲/۱ μm، ۹۸۰ nm و ۴۲۰ nm هستند.

شکل ۴-۲۲ نتایج مربوط به الگوی پراش انرژی پرتو X (EDX) نمونه‌ها را نشان می‌دهد. این نتایج حضور عناصر اصلی تشکیل دهنده اکسید وانادیوم (O و V) را تأیید می‌کند.



شکل ۴-۲۲: آنالیز EDX (شدت بر حسب انرژی بستگی) نمونه‌های تهیه شده با فواصل متفاوت افشانه تا

زیرلایه ۳۵، ۴۰ و ۴۵ cm.

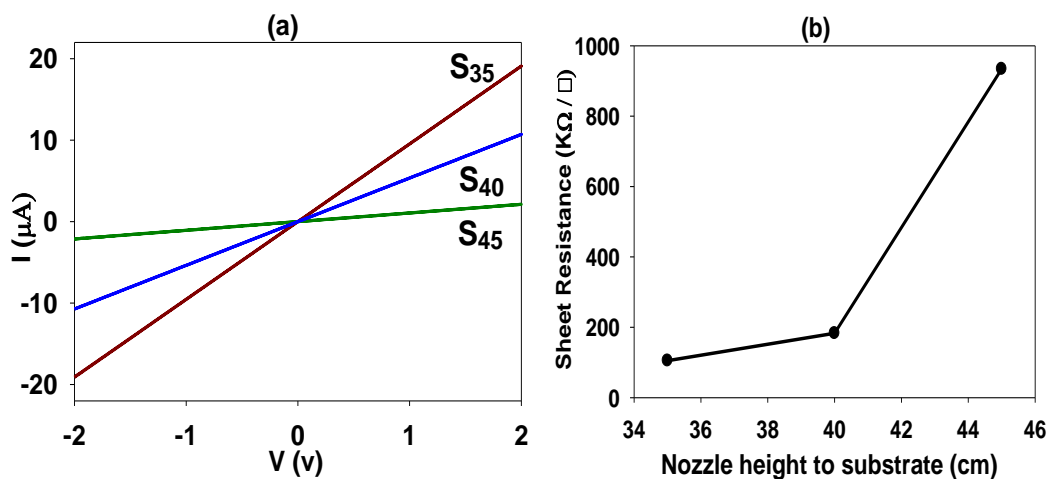
نتایج بدست آمده‌ی مربوط به این عناصر در ترکیب لایه‌ها در جدول ۴-۴ نشان داده شده است.

بر پایه این ارزیابی می‌توان دریافت که نمونه‌ی S₃₅ از بیشترین تهی‌جای اکسیژن و نمونه‌ی S₄₅ از کمترین تهی‌جای اکسیژن برخوردار است. وجود تهی‌جای اکسیژن در شبکه بلوری باعث تشکیل ترازهای انرژی شبه‌بخشنده در گاف نواری در نزدیکی لبه نوار رسانش شده که به صورت دنباله نواری در ساختار نواری ماده عمل می‌کند. این امر بر مقدار گاف نواری اپتیکی نمونه‌ها که در بخش "خواص اپتیکی" بدان پرداخته‌ایم تأثیر می‌گذارد.

جدول ۴-۴: درصد اتمی عناصر وانادیوم و اکسیژن در نمونه‌های مورد بررسی.

نمونه EDX (at%)	S ₃₅	S ₄₀	S ₄₅
[V:O] at%	۲۳/۸۳ : ۵۲/۷۴	۲۳/۵۸ : ۵۵/۶۷	۲۱/۰۵ : ۴۵/۷۰
[V:O] at%	۲ : ۱/۵۶	۲ : ۱/۶۷	۲ : ۱/۹۳

۲-۴-۴ خواص الکتریکی



شکل ۴-۲۳: (a) مشخصه جریان - ولتاژ تاریکی نمونه‌های تهیه شده با فواصل متفاوت افشانه تا زیرلایه ۳۵، ۴۰

و ۴۵cm (b) مقاومت سطحی نمونه‌ها.

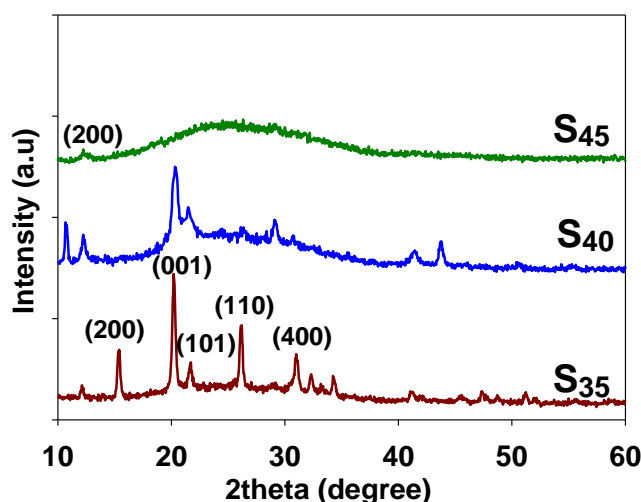
شکل ۴-۲۳ نمودار جریان - ولتاژ (I-V) نمونه‌ها در بازه +۲ تا -۲ V و نیز مقاومت سطحی

آنها را نشان می‌دهد. این نتایج نشان دهنده رفتار اهمی اتصالات در این نمونه‌ها می‌باشد. چنانچه

پیداست با افزایش ارتفاع افشانه تا زیرلایه، رسانندگی الکتریکی نمونه‌ها با توجه به منشاء حامل‌های آزاد که در این ماده ناشی از تهی‌جای اکسیژن می‌باشد (مطابق با نتایج طیف EDX) کاهش یافته و چنانچه انتظار می‌رود نمونه S₃₅ از بزرگترین پهنای دنباله نواری و نمونه S₄₅ از کوچک‌ترین مقدار بهره‌مند می‌باشند.

۳-۴-۴ خواص ساختاری

شکل ۲۴-۴ الگوهای پراش پرتو X (XRD) نمونه‌های رشد یافته را نشان می‌دهد. این نتایج گویای آن است که نمونه S₃₅ و S₄₀ در شرایط بس بلوری با ساختار اورتورومبیک با جهت ترجیحی در امتداد صفحه بازتابی (۰۰۱) متعلق به فاز V₂O₅ رشد پیدا کرده‌اند، که در توافق با داده‌های شماره کارت استاندارد JCPDS: ۴۱-۱۴۲۶ است. اما نمونه S₄₅ با ساختار تتراگونال وابسته به فاز V₂O₅ با قله (۲۰۰) واقع در زاویه پراش $2\theta = 12/10^\circ$ رشد یافته است. همچنین چنانچه پیداست نمونه S₃₅ علاوه بر قله ترجیحی (۰۰۱)، از قله‌های بلوری متعدد دیگر وابسته به فاز پنتاکسید وانادیوم تشکیل شده است که می‌تواند حاکی از بلورینگی بالای نمونه S₃₅ نسبت به نمونه‌های S₄₀ و S₄₅ باشد. بنابراین با افزایش ارتفاع افشانه تا زیرلایه کیفیت بلوری لایه‌ها رو به کاهش گذارده است.



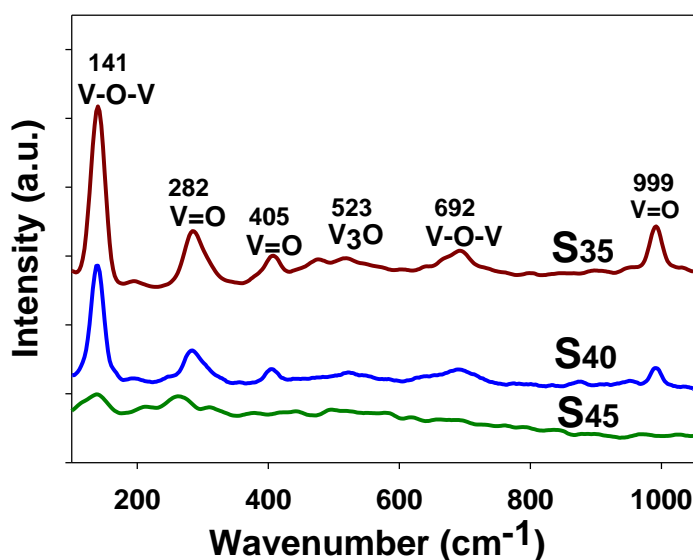
شکل ۲۴-۴: طیف XRD نمونه‌های تهیه شده با فواصل متفاوت افشانه تا زیرلایه ۳۵، ۴۰ و ۴۵cm.

با استفاده از اطلاعات حاصل از XRD می‌توان به اطلاعات دقیق‌تری از خواص ساختاری شامل اندازه بلورک‌ها، چگالی دررفتگی‌ها و کرنش‌های بلوری با توجه به روابط (۲-۲)، (۲-۳) و (۲-۴) دست یافت. نتایج حاصل از این محاسبات در جدول ۴-۵ ارائه شده‌اند. این نتایج گویای آن است که با افزایش ارتفاع افشانه تا زیرلایه ابعاد بلورک‌های تشکیل شده کاهش یافته و در مقابل میزان دررفتگی‌ها و کرنش‌های بلوری رو به افزایش گذاشته‌اند.

جدول ۴-۵: مشخصات ساختاری محاسبه شده به ازای قله‌ی ترجیحی (۰۰۱).

نمونه	D(nm)	$\delta(\times 10^{-2} \text{ nm}^{-2})$	$\epsilon(\times 10^{-3})$
S ₃₅	۲۳/۴۷	۰/۱۸۱	۳/۷۴
S ₄₀	۱۷/۹۹	۰/۳۰۴	۴/۸۵

۴-۴-۴ طیف رامان

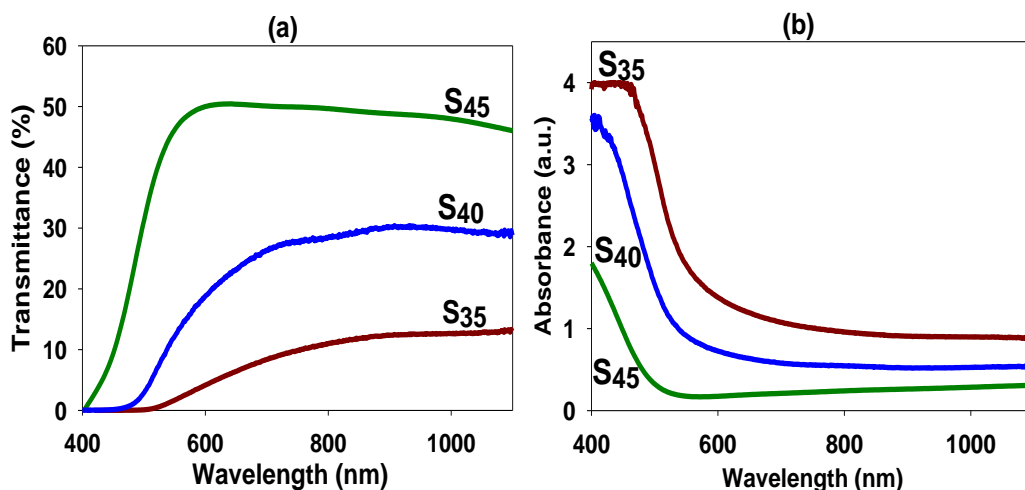


شکل ۴-۲۵: طیف رامان نمونه‌های تهیه شده با فواصل متفاوت افشانه تا زیرلایه ۳۵، ۴۰ و ۴۵cm.

شکل ۴-۲۵: طیف رامان نمونه‌ها را نشان می‌دهد. این نتایج گویای آن است که با افزایش فاصله

افشانه تا زیرلایه شدت قله‌های رامان کاهش یافته‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود قله تیزی در 141cm^{-1} مربوط به ارتعاشات زنجیره V-O-V است، که وجود آن ساختار اورتورومبیک لایه نازک V_2O_5 را نشان می‌دهد. این قله فقط وقتی نظم ساختاری بلند برد وجود داشته باشد ظاهر می‌شود [۱۰۱]. بر این اساس می‌توان دریافت که نمونه S_{35} نسبت به S_{40} و S_{45} از نظم ساختاری بلند برد بیشتری برخوردار است که این امر با نتایج XRD نمونه‌ها مطابقت دارد. دیگر قله‌های مربوط به V_2O_5 واقع در 999cm^{-1} متناظر با مد کششی $\text{V}^{+5}=\text{O}$ و در 523cm^{-1} مربوط به مد فونون V_3O می‌باشد [۳۹].

۴-۴-۵ خواص اپتیکی

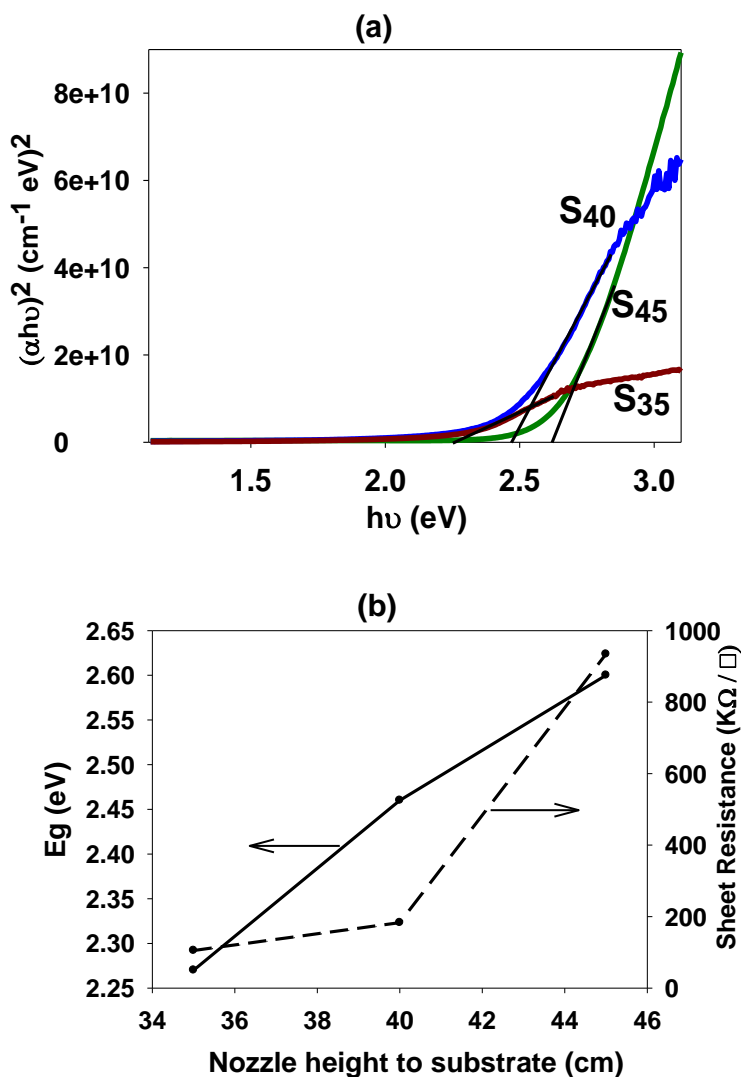


شکل ۴-۲۶: (a) طیف عبور اپتیکی، (b) جذب نمونه‌های تهیه شده با فواصل متفاوت افشانه تا زیرلایه ۳۵.

شکل ۴-۲۶ طیف عبور و جذب اپتیکی لایه‌های نازک مورد مطالعه را در محدود $400\text{nm}-1100\text{nm}$ نشان می‌دهد. این نتایج نشانگر آن است که بالاترین عبور اپتیکی و کمترین جذب مربوط به لایه S_{45} و کمترین عبور و بالاترین جذب اپتیکی مربوط به لایه S_{35} می‌باشد. این تغییرات می‌تواند عمدتاً ناشی از تفاوت در ضخامت لایه‌ها باشد.

شکل ۴-۲۷ (a) نمودار تغییرات تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ برحسب $h\nu$ جهت تعیین گاف نواری نمونه‌ها

با استفاده از رابطه (۲-۱۲) را نشان می‌دهد. نتایج شکل حاکی از آن است که مقدار گاف نواری مستقیم نمونه‌های S₃₅، S₄₀ و S₄₅ به ترتیب برابر ۲/۲۷، ۲/۴۶ و ۲/۶۰ eV می‌باشند. همچنین با توجه به نتایج ترسیم شده در شکل ۴-۲۷(b) ملاحظه می‌شود نمونه S₄₅ با بزرگترین گاف نواری دارای کمترین رسانندگی و نمونه S₃₅ با کوچکترین گاف نواری دارای بیشترین رسانندگی می‌باشند که خود تاییدی بر تأثیر عمده تغییرات پهنای دنباله نواری بر کنترل مقدار گاف نواری در نمونه‌هاست.

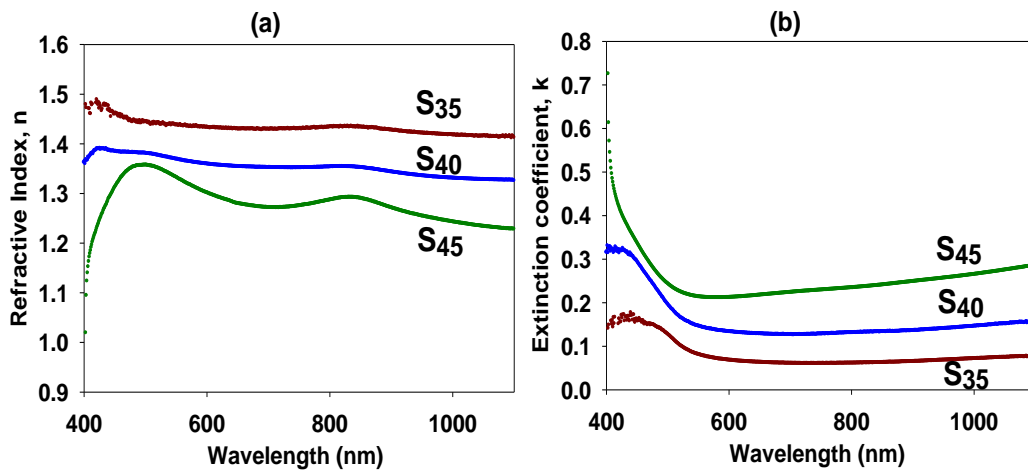


شکل ۴-۲۷: (a) نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ ، (b) مقایسه بین تغییرات گاف نواری و مقاومت نمونه‌های

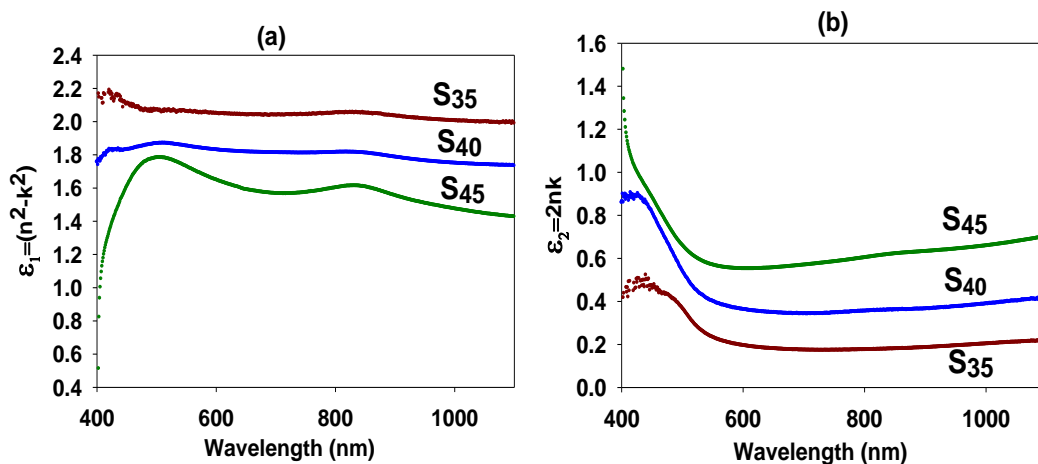
مورد بررسی.

شکل ۴-۲۸ ضریب شکست و ضریب خاموشی نمونه‌های تازه رشد یافته را نشان می‌دهد که به

ترتیب از روابط (۶-۲) و (۷-۲) بدست آمده‌اند. نتایج شکل ۴(b)-۲۸ نشانگر از آن است که با افزایش فاصله افشانه تا نازل ضریب خاموشی نمونه‌ها افزایش یافته است. این نتایج می‌تواند به علت افزایش چگالی دررفتگی‌ها و کرنش‌های بلوری باشد (مطابق با داده‌های جدول ۴-۵). نتایج مربوط به شکل ۴(b)-۲۸ نشان می‌دهد که نمونه S₃₅ از بیشترین ضریب شکست و نمونه S₄₅ از کمترین مقدار برخوردار است. این روند می‌تواند به سبب رسانندگی بیشتر نمونه S₃₅ نسبت به نمونه S₄₅ باشد.



شکل ۴-۲۸: (a) ضریب شکست (b) ضریب خاموشی نمونه‌های مورد بررسی.



شکل ۴-۲۹: (a) ضریب دی‌الکتریک حقیقی، (b) ضریب دی‌الکتریک موهومی نمونه‌های مورد بررسی.

شکل ۴-۲۹ بخش موهومی و حقیقی ضریب دی‌الکتریک نمونه‌های تهیه شده با فواصل متفاوت افشانه تا زیرلایه ۳۵، ۴۰ و ۴۵cm را نشان می‌دهد. نتایج شکل بیانگر آن است که با افزایش ارتفاع افشانه تا زیرلایه، ضریب دی‌الکتریک موهومی افزایش و ضریب دی‌الکتریک حقیقی کاهش یافته است.

۴-۴-۶ نتیجه گیری

لایه‌های نازک وانادیوم اکسید با فواصل مختلف افشانه تا زیرلایه (۳۵، ۴۰ و ۴۵ cm) بر روی زیرلایه شیشه به روش اسپری پیرولیز لایه نشانی شدند. تصاویر FESEM نشان می‌دهد که با افزایش ارتفاع افشانه تا زیرلایه، اندازه نانو دانه‌ها بمرور از حدود ۱۰۰nm به ۲۰nm کاهش یافته‌اند. الگوی پراش نمونه‌ها حاکی از آن است که شدت قله جهت‌گیری ترجیحی (۰۰۱) متعلق به فاز V_2O_5 با افزایش ارتفاع افشانه کاهش یافته است که نشانگر کاهش کیفیت بلوری لایه‌هاست. قله‌های طیف رامان نمونه‌ها موید تشکیل فاز V_2O_5 بوده و تحلیل داده‌های اپتیکی نمونه‌ها نشان می‌دهد که عبور اپتیکی نمونه‌ها با افزایش ارتفاع افشانه بخاطر کاهش ضخامت لایه‌ها افزایش یافته است. همچنین گاف نواری مستقیم نمونه‌ها با افزایش ارتفاع افشانه تا زیرلایه افزایش پیدا کرده است. این تغییرات با توجه به کاهش پهنای دنباله نواری وابسته به تهی جاهای اکسیژن در شبکه بلوری نمونه‌ها حاصل از تحلیل طیف EDX و نیز مشخصه I-V نمونه‌ها کاملاً مطابقت دارد.

۴-۵ مطالعه تأثیر بازپخت بر روی خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی

لایه‌های نازک V_2O_5 تهیه شده به روش اسپری پیرولیز

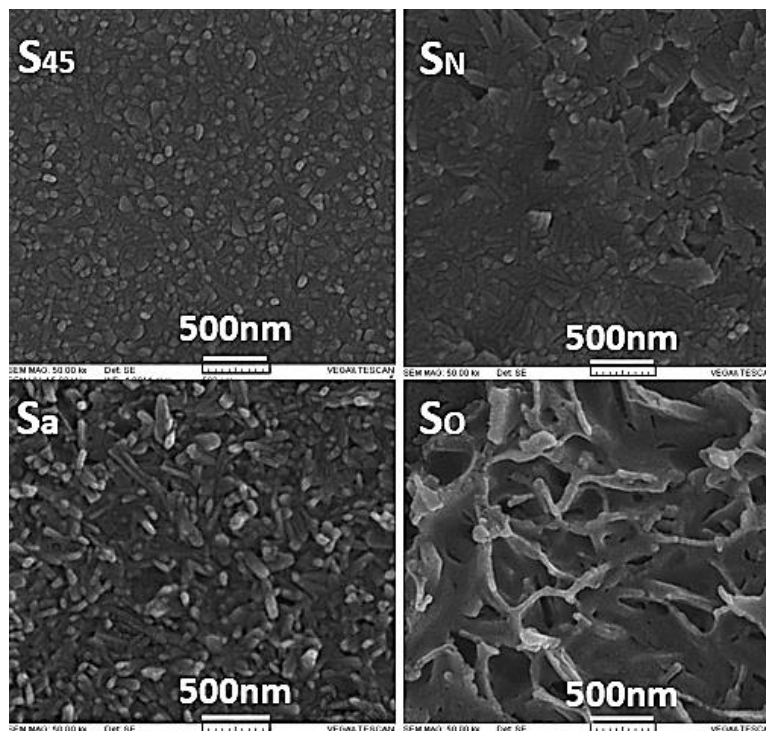
طبق گزارشات منتشر شده توسط محققین، بازپخت بر خواص فیزیکی و ساختاری لایه‌های نازک اکسید وانادیوم بسیار تأثیر گذار است [۳۹، ۱۱۹]. بنابراین در این بخش از تحقیق، نمونه S_{45} بررسی شده در بخش ۴-۳ با ضخامت ۴۲۰nm را در دمای $400^\circ C$ در شرایط اتمسفری نیتروژن، هوا و اکسیژن بازپخت کردیم که به ترتیب با اسامی S_N ، S_a و S_O نامگذاری شدند. سایر شرایط پارامترهای

بازپخت برای سه نمونه در جدول ۴-۶ ارائه شدند.

جدول ۴-۶: شرایط بازپخت لایه‌های نازک اکسید وانادیوم .

نمونه	اتمسفر	آهنگ جریان (sccm)	مدت زمان بازپخت (h)
S _N	نیتروژن	۲۰	۲
S _a	هوا	۲۰	۲
S _o	اکسیژن	۲۰	۲

۴-۵-۱ مورفولوژی سطح و تناسب عنصری



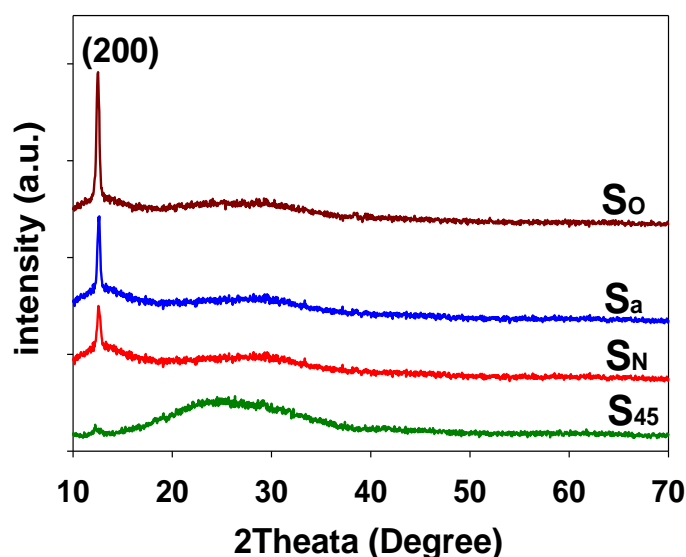
شکل ۴-۳۰: تصاویر FESEM نمونه تازه رشد یافته و بازپخت شده در شرایط اتمسفری گوناگون.

شکل ۴-۳۰ تصاویر FESEM مربوط به نمونه تازه رشد یافته و بازپخت شده در شرایط اتمسفری گوناگون را در مقیاس ۵۰۰nm نشان می‌دهد. طبق این تصاویر تفاوت آشکاری در مورفولوژی سطحی نمونه‌های بازپخت شده در اتمسفرهای گوناگون قابل مشاهده است، طوری که

مورفولوژی نمونه بازپخت نشده به صورت دانه‌ای اما نمونه‌های بازپخت شده میله مانند هستند. از شکل دیده می‌شود نمونه‌ای که در شرایط اتمسفری اکسیژن بازپخت شده از تخلخل سطحی بیشتری برخوردار است.

۴-۵-۲ خواص ساختاری

شکل ۴-۳۱ الگوهای پراش پرتو X (XRD) نمونه‌های بازپخت شده در اتمسفرهای گوناگون را نشان می‌دهد. این نتایج گویای آن است نمونه‌های بازپخت شده در شرایط اتمسفری گوناگون، در فاز تتراگونال V_2O_5 در جهت ترجیحی صفحه بازتابی (۲۰۰) رشد پیدا کرده‌اند، که در توافق با داده‌های شماره کارت ۱۰۷۴-۴۵ است. بنابراین اثر پخت بر روی کیفیت بلوری لایه‌ها تأثیر گذار است که در توافق با گزارش دیگر محققان است [۳۹، ۸۷]. با توجه به این نتایج، با تغییر اتمسفر پخت شدت قله (۲۰۰) نمونه S_0 (در حضور اکسیژن) نسبت به نمونه‌های S_N و S_a افزایش یافته است.



شکل ۴-۳۱: طیف XRD نمونه تازه رشد یافته و بازپخت شده در شرایط اتمسفری گوناگون.

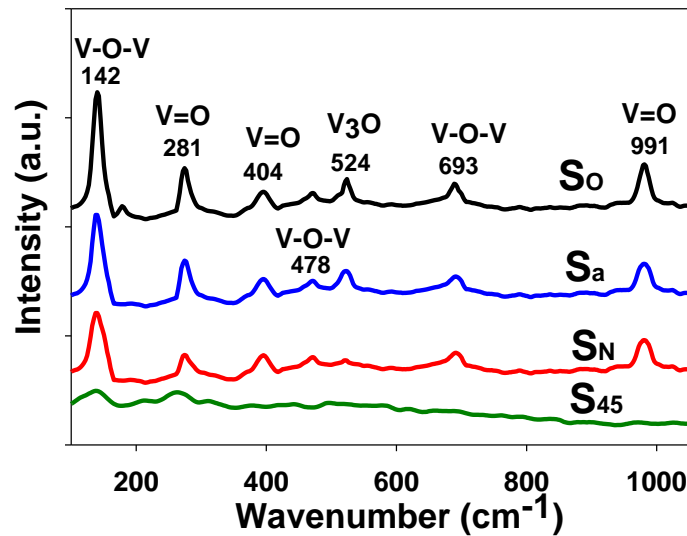
با استفاده از نظریه‌های وابسته به ساختار بلوری لایه‌ها می‌توان اطلاعات دقیق‌تری شامل اندازه بلورک‌ها (معادله ۲-۲)، چگالی دررفتگی‌ها (معادله ۴-۲) و کرنش‌های بلوری (معادله ۳-۲) دست

یافت. نتایج حاصل از این محاسبات در جدول ۴-۷ ارائه شده‌اند. این نتایج گویای آن است که نمونه بازپخت شده در شرایط اتمسفری اکسیژن (S_O) با بزرگترین ابعاد بلورک، از کمترین میزان دررفتگی‌ها و کرنش‌های بلوری در مقایسه با دو نمونه دیگر (S_N , S_a) برخوردار است.

جدول ۴-۷: مشخصات ساختاری محاسبه شده به ازای قله‌ی ترجیحی (۲۰۰).

نمونه	D(nm)	$\delta(\times 10^{-2} \text{ nm}^{-2})$	$\varepsilon(\times 10^{-3})$
S_N	۲۳/۷۰	۰/۱۸	۶/۶۹
S_a	۲۴/۹۸	۰/۱۶	۵/۵۷
S_O	۲۷/۱۰	۰/۱۳	۴/۸۹

۴-۵-۳ طیف رامان



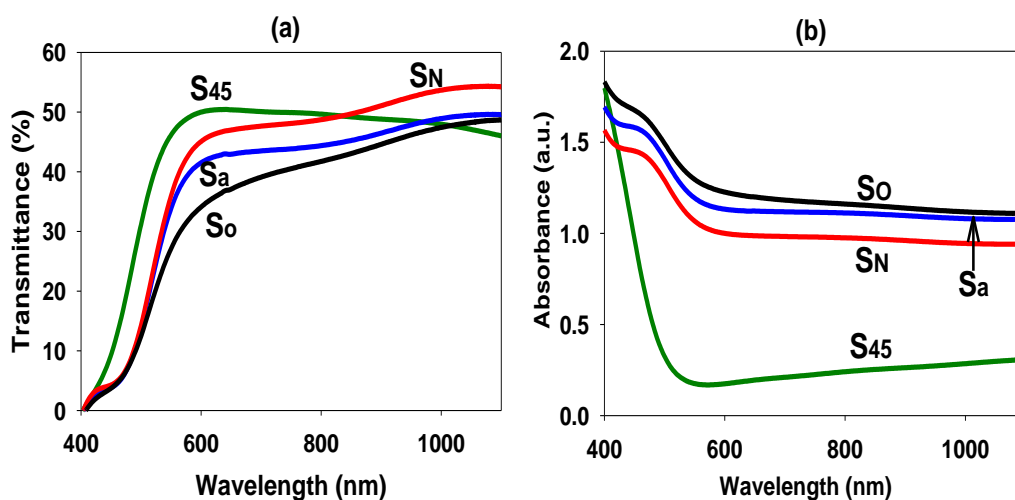
شکل ۴-۳: طیف رامان نمونه تازه رشد یافته و بازپخت شده در شرایط اتمسفری گوناگون.

شکل ۴-۳ طیف رامان نمونه تازه رشد یافته و نمونه‌های بازپخت شده در شرایط اتمسفری مختلف را نشان می‌دهد. شکل حاکی از آن است که نمونه‌های بازپخت شده از قله‌های تیزی برخوردار هستند. بنابراین اثر بازپخت شدت قله‌ها را افزایش می‌دهد که در توافق با نظر عبدالغفور و همکاران می‌باشد. چنانچه ملاحظه می‌شود نمونه بازپخت شده در اتمسفر اکسیژن از قله‌های تیزتری در مقایسه

با نمونه دیگر برخوردار است که نشانگر بلورینگی بالاتر این نمونه نسبت به S_a و S_N می‌باشد. این نتایج با XRD نمونه‌ها در بخش ۴-۷-۲ مطابقت دارد. با توجه به این نتایج، قله تیزی در 142cm^{-1} مربوط به ارتعاشات زنجیره V-O-V است، که وجود آن ساختار اورتورومبیک لایه نازک V_2O_5 را نشان می‌دهد. دیگر قله‌های مربوط به V_2O_5 واقع در 991cm^{-1} متناظر با مد کششی $V^{5+}=O$ و در 524cm^{-1} و 478cm^{-1} مربوط به مد فونون V_3O و مد ارتعاش خمشی V-O-V می‌باشند.

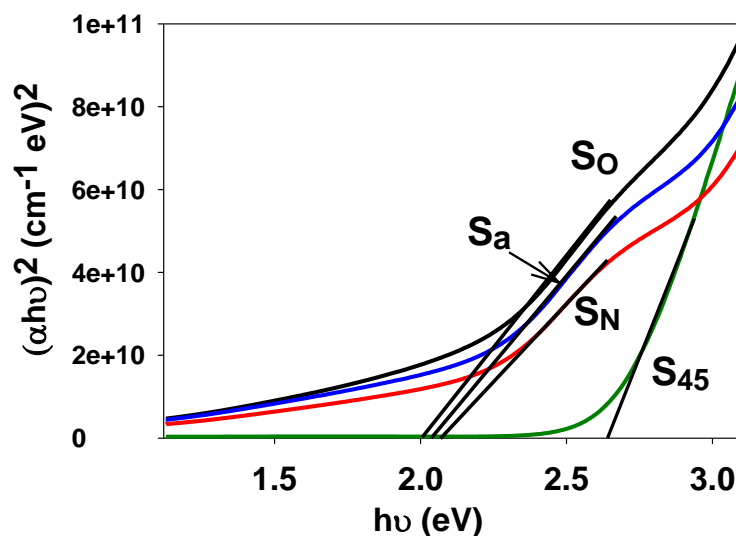
۴-۵-۴ خواص اپتیکی

شکل ۴-۳۳: طیف عبور و جذب اپتیکی نمونه‌های سنتز شده در شرایط اتمسفری مختلف و نمونه بازپخت نشده را در محدوده $400\text{nm}-1100\text{nm}$ نشان می‌دهد. این نتایج نشانگر آن است نمونه تازه رشد یافته در ناحیه مرئی از عبور اپتیکی بالاتر و جذب کمتر نسبت به نمونه‌های بازپخت شده برخوردار می‌باشد. با توجه به نتایج، در بین نمونه‌های بازپخت شده، بالاترین عبور (و کمترین جذب) مربوط به لایه S_N و کمترین عبور (و بالاترین جذب) اپتیکی مربوط به لایه S_0 می‌باشد. این تغییرات با توجه به مورفولوژی سطح نمونه‌ها با توجه به تخلخل بیشتر نمونه بازپخت شده در حضور اکسیژن مطابقت دارد.

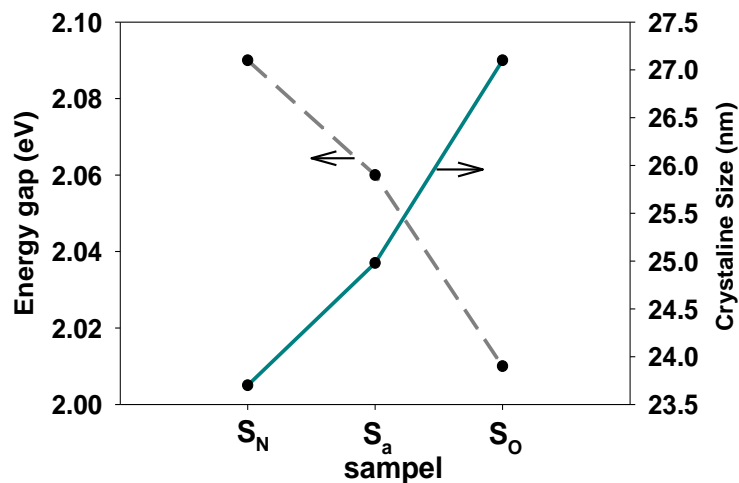


شکل ۴-۳۳: (a) طیف عبور اپتیکی، (b) جذب نمونه تازه رشد یافته و بازپخت شده در اتمسفر گوناگون.

شکل ۴-۳۴ نمودار حاصل از تحلیل داده‌های جذب (شکل ۴-۳۴(b)) بر مبنای ترسیم $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و برون‌یابی داده‌ها در گستره خطی در ناحیه انرژی بالا با محور افقی به ازای $\alpha=0$ جهت تعیین گاف نواری نمونه‌ها را نشان می‌دهد. نتایج شکل حاکی از آن است که نمونه‌های بازپخت شده از گاف نواری کوچکتری نسبت به نمونه تازه رشد یافته برخوردارند. این روند کاهش گاف نواری با عملیات بازپخت توسط سایر محققین نیز گزارش شده است [۳۹].



شکل ۴-۳۴: نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه تازه رشد یافته و بازپخت شده در اتمسفر گوناگون.



شکل ۴-۳۵: مقایسه بین تغییرات گاف نواری و ابعاد بلورکی نمونه‌های بازپخت شده در اتمسفر گوناگون.

شکل ۴-۳۵ مقایسه بین تغییرات گاف نواری و ابعاد بلورکی نمونه‌های باز پخت شده در شرایط اتمسفری مختلف را نشان می‌دهد. نتایج شکل حاکی از آن است که نمونه پخت شده در اتمسفر اکسیژن با بزرگترین ابعاد بلورکی دارای کمترین گاف نواری و نمونه پخت شده در اتمسفر نیتروژن با کوچکترین ابعاد بلورکی دارای بزرگترین گاف نواری می‌باشد. این تغییرات می‌تواند ناشی از وقوع محدودیت کوانتومی باشد.

۴-۵-۵ نتیجه گیری

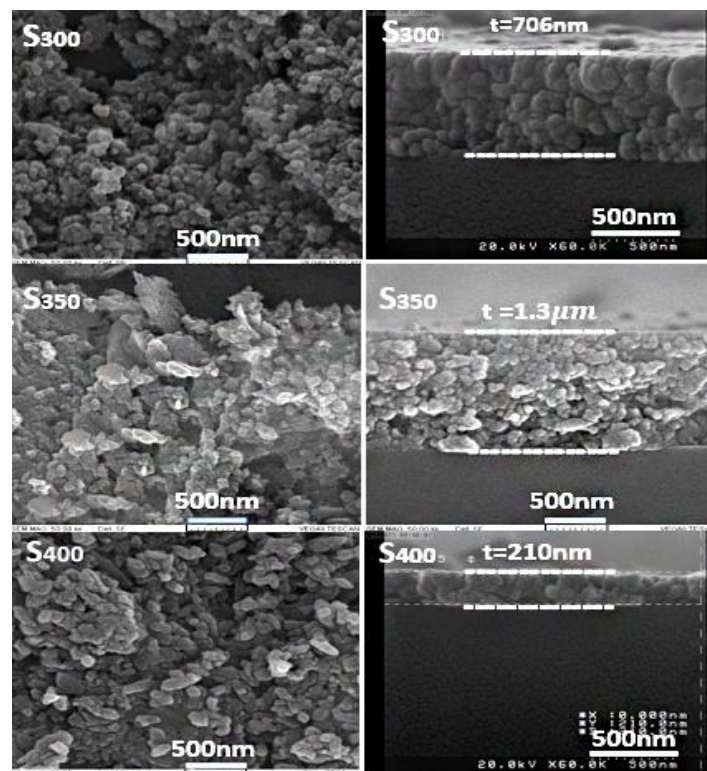
لایه نازک وانادیوم اکسید در شرایط اتمسفری گوناگون در دمای 400°C بازپخت شد. تصاویر FESEM نشان می‌دهد مورفولوژی سطحی نمونه‌ها تحت تأثیر عمل بازپخت و شرایط اتمسفری می‌باشد. نتایج XRD گویای آن است که نمونه‌های بازپخت شده در شرایط اتمسفری گوناگون، در فاز تتراگونال V_2O_5 در جهت ترجیحی صفحه بازتابی (۲۰۰) رشد پیدا کرده‌اند و شدت این قله در نمونه پخت شده در اتمسفر اکسیژن بیشترین مقدار می‌باشد. قله‌های طیف رامان نمونه‌ها تشکیل فاز V_2O_5 را در شرایط اتمسفری مختلف تأیید کردند. طیف تحلیل داده‌های اپتیکی نمونه‌ها نشان داد عبور اپتیکی لایه‌ها بازپخت شده در شرایط اتمسفری گوناگون کاهش یافته است این امر می‌تواند به علت تخلخل سطحی بیشتر این نمونه‌ها باشد. مقدار گاف نواری مستقیم نمونه‌های بازپخت شده نسبت به نمونه تازه رشد یافته کوچکتر شده و نمونه پخت شده در اتمسفر اکسیژن با بزرگترین ابعاد بلورکی دارای کوچکترین گاف نواری است. این تغییرات می‌تواند ناشی از وقوع محدودیت کوانتومی باشد.

۴-۶ مطالعه اثر دمای زیرلایه بر خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی لایه‌های

نازک V_2O_5 تهیه شده به روش اسپری پیرولیز

در این بخش از پژوهش لایه‌های نازک V_2O_5 با روش اسپری پیرولیز بر روی زیر لایه شیشه تهیه شدند. با استفاده از پودر VCl_3 محلول ۰/۱M در موقیعت نازل اسپری روبشی تا زیرلایه ۳۵cm، آهنگ اسپری ۱۰ ml/min و حجم محلول ۵۰ ml در نظر گرفته شد. سایر پارامترهای لایه نشانی، به جز دمای زیرلایه ($300^{\circ}C$ ، $350^{\circ}C$ و $400^{\circ}C$) ثابت نگه داشته شدند و نمونه‌های مورد نظر به ترتیب با اسامی S_{300} ، S_{350} و S_{400} نامگذاری شدند.

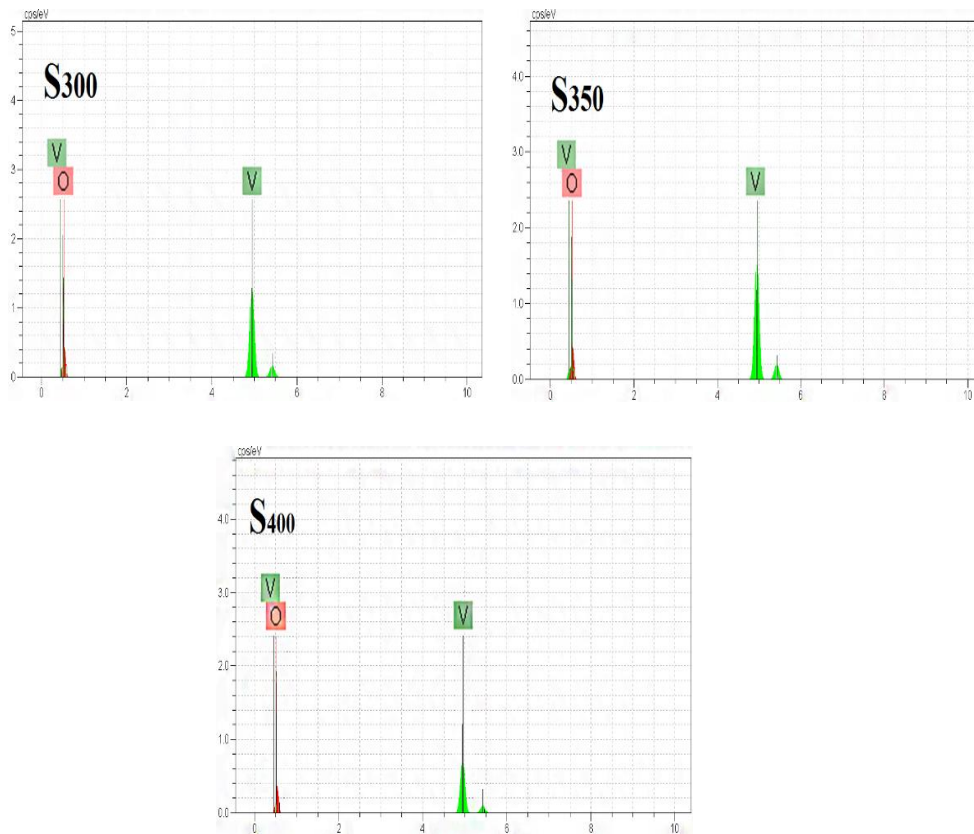
۴-۶-۱ مورفولوژی سطح



شکل ۴-۳۶: طیف FESEM نمونه‌های تهیه شده در دمای زیرلایه مختلف $300^{\circ}C$ ، $350^{\circ}C$ و $400^{\circ}C$.

شکل ۴-۳۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان نمونه‌های تهیه شده در دمای زیرلایه مختلف $300^{\circ}C$ ، $350^{\circ}C$ و $400^{\circ}C$ را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل (تصاویر ستون سمت

چپ) مشاهده می‌شود با افزایش دما مورفولوژی نانو دانه‌ها تقریباً ثابت باقی می‌ماند، فقط تراکم و اندازه نانو دانه‌ها تغییر می‌کند. با افزایش دمای زیرلایه، نانو دانه‌ها متراکم‌تر و اندازه آن‌ها رو به افزایش گذارده است که در توافق با گزارش دیگر محققین است [۴۶،۴۸]. همچنین از تصاویر مقطع عرضی نمونه‌ها (تصاویر ستون سمت چپ) ملاحظه می‌شود که ضخامت لایه‌های S₃₀₀، S₃₅₀ و S₄₀₀ به ترتیب برابر ۷۰۶nm، ۱/۳μm و ۲۱۰nm است.



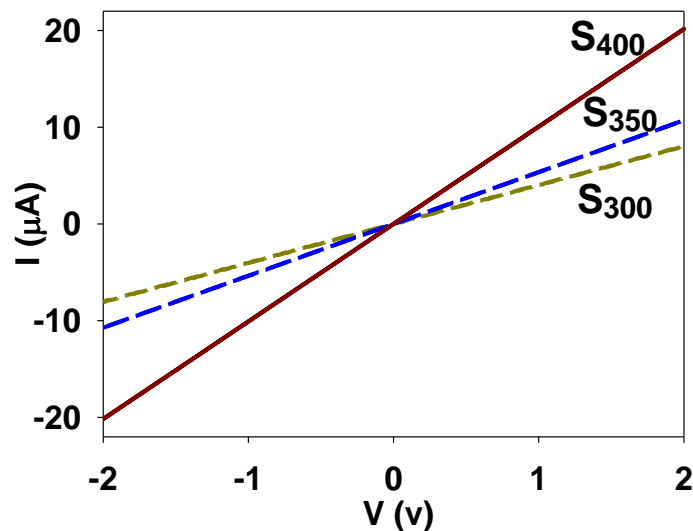
شکل ۴-۳۷: آنالیز EDX (شدت بر حسب انرژی بستگی) نمونه‌ها.

شکل ۴-۳۷ طیف EDX نمونه‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد. این نتایج حضور عناصر اکسیژن و وانادیوم را در لایه‌های سنتز شده تأیید می‌کند. با توجه به این نتایج ملاحظه می‌شود که در نمونه‌ی S₃₀₀ نسبت اکسیژن به وانادیوم متناظر با نسبت ۱/۹۰ به ۲، در نمونه‌ی S₃₅₀ ۱/۸۱ به ۲ و در نمونه‌ی S₄₀₀ ۱/۲ به ۲ است. بنابراین معلوم می‌شود که با افزایش دمای زیرلایه میزان تهی‌جایی اکسیژن، که منشاء تشکیل ترازهای شبه-بخشنده در نزدیکی لبه نوار رسانش می‌باشد، افزوده شده

است. این نتایج با خواص الکتریکی که در "بخش ۴-۵-۲" آمده است مطابقت دارد.

۴-۶-۲ خواص الکتریکی

شکل ۴-۳۸ نمودار جریان - ولتاژ تاریکی نمونه‌ها را در بازه +۲ تا -۲ V نشان می‌دهد. نتایج گویای آن است که مقاومت سطحی نمونه S_{300} ، S_{350} و S_{400} به ترتیب برابر با مقادیر ۲۴۶، ۱۸۷ و $99/3 \text{ K}\Omega/\square$ است. بنابراین می‌توان دریافت که نمونه S_{400} از بزرگترین پهنای دنباله نواری و نمونه S_{300} از کوچک‌ترین مقدار بهره‌مند هستند.

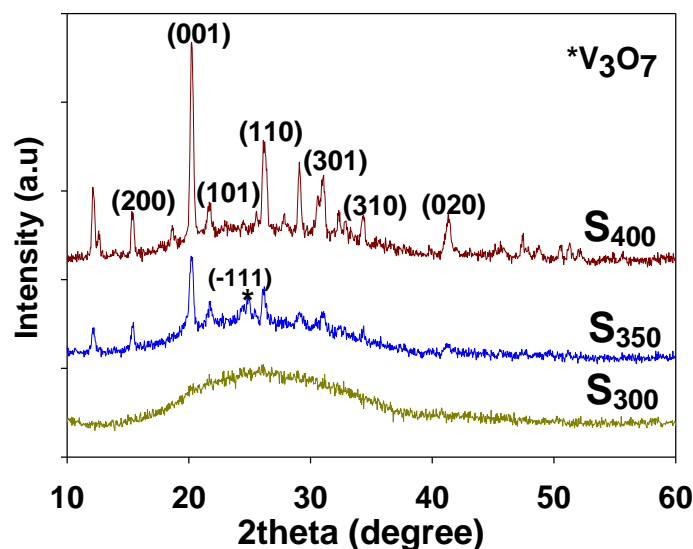


شکل ۴-۳۸: نمودار جریان - ولتاژ تاریکی لایه‌های نازک اکسید وانادیوم تهیه شده در دمای زیرلایه مختلف ۳۰۰، ۳۵۰ و 400°C .

۴-۶-۳ خواص ساختاری

شکل ۴-۳۹ الگوهای پراش پرتو X (XRD) نمونه‌های تهیه شده در دمای زیرلایه مختلف ۳۰۰، ۳۵۰ و 400°C را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج بدست آمده نمونه S_{300} به صورت آمورف، نمونه S_{350} به صورت دو فازی شامل فازهای V_2O_5 و V_3O_7 ، و نمونه S_{400} به صورت تک فاز (V_2O_5) رشد پیدا کرده است. در نمونه‌های S_{350} و S_{400} جهت ترجیحی رشد صفحه بازتابی (۰۰۱) متعلق به فاز

اورتورومبیک V_2O_5 است که با شماره کارت استاندارد JCPDS به شماره ۱۴۲۶-۴۱ مطابقت دارد. با توجه به این الگوها ملاحظه می‌شود که با افزایش دمای زیرلایه، نمونه‌ها از فاز آمورف به فاز بلوری تبدیل شده‌اند و بلورینگی به مرور بهبود یافته است و شدت قله‌ها روبه افزایش گزارده‌اند.

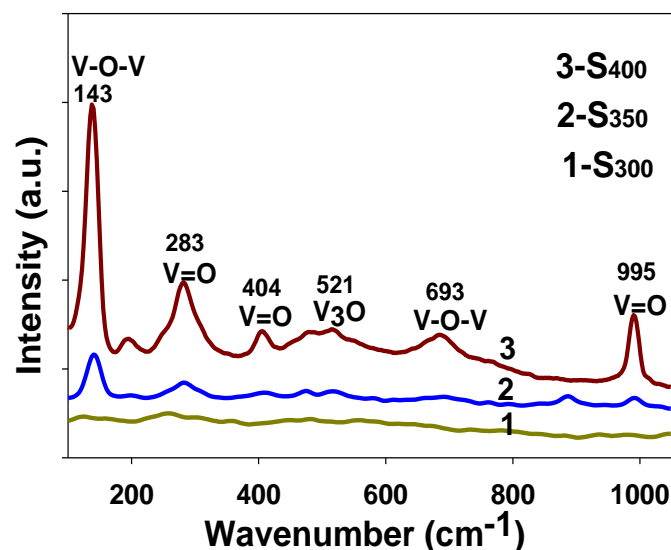


شکل ۴-۳۹: طیف XRD لایه‌های نازک اکسید وانادیوم تهیه شده در دمای زیرلایه مختلف ۳۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰°C.

با توجه به اطلاعات حاصل از XRD، اندازه بلورک‌ها (D)، چگالی دررفتگی‌ها (δ) و کرنش‌های بلوری (E) را برای قله ترجیحی (۰۰۱) نمونه‌های S400 و S350 محاسبه کرده‌یم. مقادیر به دست آمده از محاسبات برای نمونه S400 و S350 به ترتیب، اندازه بلورک‌ها ۲۱/۶۰ و ۲۵/۳۳nm، چگالی دررفتگی ۰/۰۰۲۱ و ۰/۰۰۱۵nm⁻²، کرنش‌های بلوری ۰/۰۰۴۰۷ و ۰/۰۰۳۴۶۵ می‌باشد. این نتایج گویای آن است که با افزایش دمای زیرلایه، ابعاد بلورک‌های تشکیل شده افزایش یافته و در مقابل میزان دررفتگی‌ها و کرنش‌های بلوری رو به کاهش گزارده‌اند. این نتیجه با گزارش عبدالغفور و همکاران در توافق می‌باشد [۴۸].

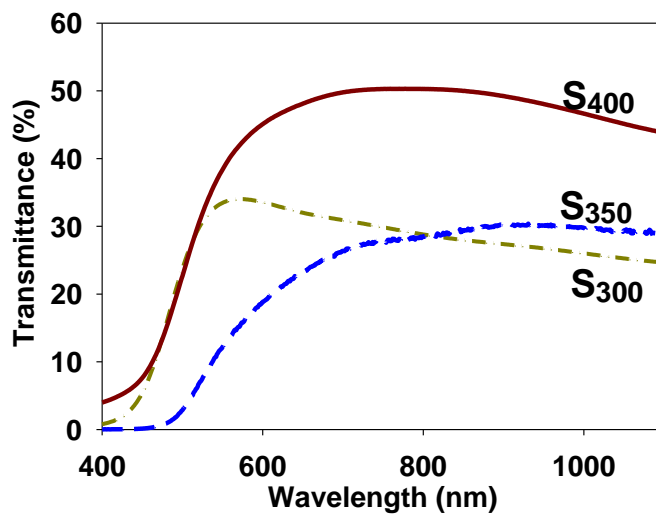
۴-۶-۴ طیف رامان

شکل ۴-۴ طیف رامان نمونه‌های تهیه شده در دمای زیرلایه مختلف ۳۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰°C را نشان می‌دهد. چنانچه پیداست، نمونه S₃₀₀ دارای طیف رامان پهن است. لکن طیف رامان نمونه‌های S₃₅₀ و S₄₀₀ دارای قله‌های تیزی هستند که نماینگر ماهیت بس بلوری این دو نمونه می‌باشد. در این نتایج قله تیز واقع در 143cm^{-1} مربوط به ارتعاشات زنجیره V-O-V است، که وجود آن ساختار اورتورومبیک لایه‌ای لایه نازک V₂O₅ را نشان می‌دهد [۵۰]، که فقط وقتی نظم ساختاری بلند برد وجود داشته باشد ظاهر می‌شود. بر این اساس نمونه S₄₀₀ نسبت به S₃₅₀ از نظم ساختاری بیشتری برخوردار است که با نتایج XRD نمونه‌ها مطابقت دارد. قله واقع در 995cm^{-1} متناظر با مد کششی اکسیژن ($\text{V}^{5+}=\text{O}$) می‌باشد. همچنین با توجه به شکل، مد فونونی V₃O در موقعیت 521cm^{-1} در این نمونه‌ها مشاهده شد.



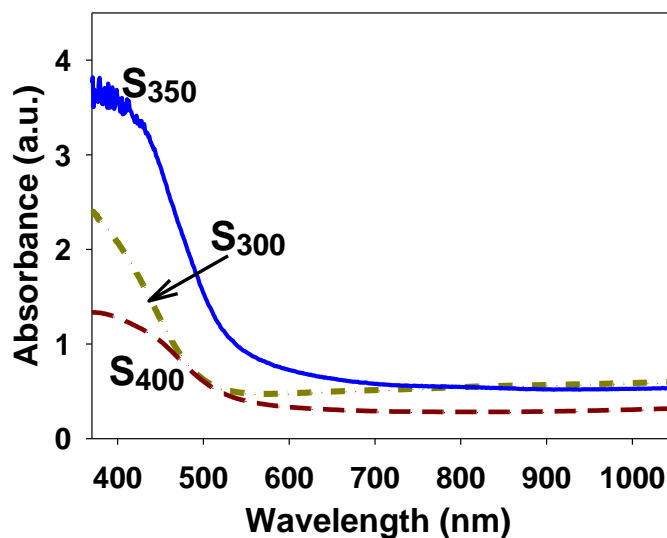
شکل ۴-۴: طیف رامان نمونه‌های تهیه شده در دمای زیرلایه مختلف ۳۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰°C.

۴-۶-۵ خواص اپتیکی



شکل ۴-۴: طیف عبور اپتیکی نمونه‌های تهیه شده در دماهای مختلف زیرلایه ۳۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰°C.

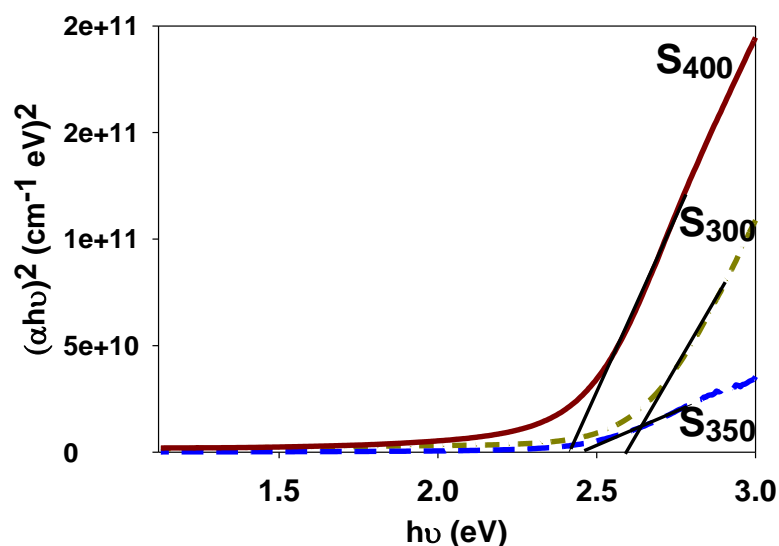
شکل ۴-۴: طیف عبور اپتیکی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. این نتایج نشان می‌دهد که بیشینه طیف عبوری نمونه‌ها در ناحیه مرئی از ۳۰٪ تا ۵۰٪ متغیر است. در این نمونه‌ها بالاترین عبور اپتیکی مربوط به S400 و کمترین مربوط به S350 می‌باشد. این تغییرات می‌تواند ناشی از تفاوت در ضخامت لایه‌ها و اثرات پراگندگی نور به هنگام عبور در لایه باشد.



شکل ۴-۴: طیف جذب اپتیکی لایه‌های نازک اکسید وانادیوم تهیه شده در دماهای مختلف زیرلایه.

شکل ۴-۴ طیف جذب اپتیکی نمونه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد. این شکل گویای آن است که جذب اپتیکی نمونه‌ها در طول موج‌های کوتاه متناسب با ضخامت لایه‌ها بوده به طوری که نمونه‌ی S₃₅₀ با بیشترین ضخامت از بیشترین جذب و نمونه‌ی S₄₀₀ با کمترین ضخامت از کمترین جذب اپتیکی برخوردار می‌باشد.

شکل ۴-۴ نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ را برای سه نمونه نشان می‌دهد. با رسم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و برون‌یابی داده‌ها در گستره خطی در ناحیه انرژی بالا با محور افقی به ازای $\alpha=0$ ، بزرگی گاف نواری اپتیکی مستقیم نمونه را بدست آوردیم. بر این اساس نمونه S₃₀₀ دارای بیشترین مقدار گاف نواری (۲/۵۹eV) و نمونه S₄₀₀ از کمترین مقدار (۲/۴۱eV) برخوردار است. این تغییرات با توجه به حضور ناراستی‌های بلوری در این لایه‌ها (عمدتاً ناشی از کمبود اتم‌های اکسیژن در ماده) و شکل‌گیری دنباله نواری در داخل گاف نواری نمونه‌ها سازگار است، که با طیف EDX و بخش خواص الکتریکی هماهنگی دارد. این نحوه تغییرات و علت مربوط به آن با گزارش موهلکار و همکاران [۴۶] مطابقت دارد.



شکل ۴-۴: نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ لایه‌های نازک اکسید وانادیوم تهیه شده در دماهای مختلف

زیرلایه ۳۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰°C.

۴-۶-۶ نتیجه گیری

در این کار لایه‌های نازک وانادیوم اکسید با دماهای مختلف زیرلایه ۳۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰°C بر روی زیرلایه شیشه به روش اسپری پایرولیز لایه نشانی شدند. تصاویر FESEM نشان می‌دهد که با افزایش دمای رشد، نانو دانه‌ها متراکم‌تر و اندازه آنها بمرور از حدود ۵۰nm به ۱۰۰nm افزایش یافته‌اند. الگوی پراش XRD نمونه‌ها بیانگر این است نمونه S₃₀₀ به صورت آمورف بوده و با افزایش دمای زیرلایه کیفیت بلوری فیلم‌ها در فاز اورتورومبیک با جهت‌گیری ترجیحی (۰۰۱) افزایش یافته است که این می‌تواند گویای تغییرات رسانندگی الکتریکی و همچنین گاف نواری مستقیم اپتیکی نمونه‌ها باشد. نتایج طیف رامان حاکی از آن است که با افزایش دمای زیرلایه بلورینگی فیلم‌ها افزایش می‌یابد، که نتایج XRD را مورد تأیید قرار می‌دهد. بررسی‌های اپتیکی نمونه‌ها نشان داد با افزایش دمای زیرلایه گاف نواری مستقیم نمونه‌ها کاهش یافته است. این تغییرات می‌تواند به علت تغییرات پهنای دنباله نواری در این نمونه‌ها باشد.

پیشهادات

- ❖ مطالعه اثر زیرلایه و حجم محلول بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید وانادیوم تهیه شده به روش اسپری پیرولیز
- ❖ مطالعه اثر گازهای حامل گوناگون بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید وانادیوم تهیه شده به روش اسپری پیرولیز
- ❖ بررسی اثر دما و مدت زمان بازپخت بر روی خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید وانادیوم تهیه شده به روش اسپری پیرولیز
- ❖ ساخت چند لایه‌ای، لایه‌های نازک اکسید وانادیوم جهت دسترسی به مورفولوژی بهتر
- ❖ مطالعه اثر ناخالصی بر لایه‌های نازک اکسید وانادیوم جهت کاهش دمای گذار این لایه‌ها
- ❖ مطالعه اثر ماده اولیه بر لایه‌های نازک اکسید وانادیوم با فازهای دیگر (VO_2 و غیره)
- ❖ بررسی روش‌های مختلف رشد (کند و پاش، سل-ژل و غیره) بر روی خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید وانادیوم
- ❖ بررسی خواص حسگری گازی، الکتروکرومیک و فوتورسانایی لایه‌های نازک اکسید وانادیوم

- [1] A. S. Tracey, G. R. Willsky, E. S. Takeuchi, (2007) "Vanadium Chemistry Biochemistry Pharmacology and Practical Applications", **CRC Press**, pp 107-111.
- [2] C. N. Rao, (1989) "Transition metal oxides", **Annual Review of Physical Chemistry**, **40**, pp 291-326.
- [3] A. D. Rata , T. Hibma, (2005) "Strain-induced properties of epitaxial VO_x thin films", **The European Physical Journal B**, **43**, pp 195-200.
- [4] S Walia, S Balendhran, H Nili, S Zhuiykov, S. Zhuiykov, G. Rosengarten Q. H. Wang. M. Bhaskaran, S. Sriram, M. S. Strano, (2013) " Transition metal oxides - thermoelectric properties", **Progress in Materials Science**, **58**, pp 1443-1489.
- [5] S. Yamazaki, C. Li, K. Ohoyama, M. Nishi, Y. Ueda, (2010) " Synthesis, structure and magnetic properties of V₄O₉—A missing link in binary vanadium oxides", **Solid State Chemistry**, **183**, pp 1496-1503.
- [6] R. B. Darling, S. Iwanaga, (2009) " Structure, properties, and MEMS and microelectronic applications of vanadium oxides", **Sadhana**, **34**, pp 531-542.
- [7] J. Cui, D. Da, W. Jiang, (1998) " Structure characterization of vanadium oxide thin films prepared by magnetron sputtering methods", **Applied Surface Science**, **133**, pp 225-229.
- [8] S. Beke, (2011) " A review of the growth of V₂O₅ films from 1885 to 2010", **Thin Solid Films**, **519**, pp 1761-1771.
- [9] N. Bahlawane, D. Lenoble, (2014) " Vanadium oxide compounds: structure, properties, and growth from the gas phase", **Chem. Vap. Deposition**, **20**, pp 299-311.
- [10] M. I. Kang, I. K. Kim, E.J. Oh, S. W. Kim, (2012) " Dependence of optical properties of vanadium oxide films on crystallization and temperature", **Thin Solid Films**, **520**, pp 2368-2371.
- [11] Y. Gao, H. Luo, Z. Zhang, L. Kang, Z. Chen, (2012) " Nanoceramic VO₂ thermochromic smart glass: A review on progress in solution processing", **Nano Energy**, **1**, pp 221-246.
- [12] D. Louloudakis, D. Vernardou¹, E. Spanakis³, (2016) " Atmospheric pressure chemical vapor deposition of amorphous tungsten doped vanadium dioxide for smart window applications", **Advanced Materials Letters**, **7**, pp 192-196.
- [13] D. Vernardou, D. Louloudakis, E. Spanakis, N. Katsarakis and E. Koudoumas, (2015) "Amorphous thermochromic VO₂ coatings grown by APCVD at low temperatures", **Advanced Materials Letters**, **6**, pp 660-663.
- [14] S. D. Han, H. G. Moon, M. S. Noh, J. J. Pyeon, Y. S. Shim, S. Nahm, J. S. Kim, K. S. Yoo and C. Y. Kang, (2017) "Self-doped nanocolumnar vanadium oxides thin films for highly selective NO₂ gas sensing at low temperature", **Sensors and Actuators B: Chemical**, **241**, pp 40-47.
- [15] J. Huotari, R. Bjorklund, J. Lappalainen and A. L. Spetz, (2015) "Pulsed laser deposited nanostructured vanadium oxide thin films characterized as ammonia sensors", **Sensors and Actuators B: Chemical**, **217**, pp 22-29.
- [16] J. Huotari, R. Bjorklund, J. Lappalainen and A. L. Spetz, (2014) "Nanostructured Mixed Phase Vanadium Oxide Thin Films as Highly Sensitive Ammonia Sensor Material", **Procedia Engineering**, **87**, pp 1035-1038.
- [17] Zh. Tong, N. Li, H. Lv, Y. Li, (2016) "Annealing synthesis of coralline V₂O₅ nanorod architecture for multicolor energy-efficient electrochromic device", **Solar Energy Materials & Solar Cells**, **146**, pp 135–143.

- [18] Y. Wei, J. Zhou, J. Zheng, Ch. Xu, (2015) "Improved stability of electrochromic devices using Ti-doped V_2O_5 film", **166**, pp 277-284.
- [19] H. Wua, M. Qina, X. Lia, Zh. Caoa, (2016) "One step synthesis of vanadium pentoxide sheets as cathodes for lithium ion batteries", **Electrochimica Acta**, **206**, pp 301–306.
- [20] A. K. Ramasami, M.V. Reddy, P. Nithyadharseni, B.V.R. Chowdari, (2017) "Gel-combustion synthesized vanadium pentoxide nanowire clusters for rechargeable lithium batteries", **Alloys and Compounds**, **695**, pp 850-858.
- [21] .. Y. Zhang, J. Zheng, Y. Zhao, T. Hu, Z. Gao and C. Meng, (2016) "Fabrication of V_2O_5 with various morphologies for high-performance electrochemical capacitor", **Applied Surface Science**, **377**, pp 385-393.
- [22] B. Guo, D. Wan, A. Ishaq, H. Luo and Y. Gao, (2017) "Direct synthesis of high-performance thermal sensitive VO_2 (B) thin film by chemical vapor deposition for using in uncooled infrared detectors", **Journal of Alloys and Compounds**, **715**, pp 129-136.
- [23] H. S. Kim, K. R. Chauhan, J. Kim and E. H. Choi, (2017) "Flexible vanadium oxide film for broadband transparent photodetector", **Applied Physics Letters**, **110**, pp 101907.
- [24] W. Yao, W. Zhiming, L. Zhenfei, W. Tao and J. Yadong, (2011) "Effects of Oxygen Flow on the Infrared Switching Properties of Vanadium Oxide Thin Films", **Energy Procedia**, **12**, pp 632-637.
- [25] K. Elk, (1974) "Metal-insulator transition in a two-band Hubbard model with application to VO", **J. Phys. C: Solid State Phys.**, **7**, pp 2291-2303.
- [26] W. W. Warren, A. C. Gossard, M. D. Banus, (1970) "Onset of Magnetism in Vanadium Oxides: 51V NMR Studies of VO", **Journal of Applied Physics**, **7**, pp 881-882.
- [27] Q. Luo, Q Guo, and E. G. Wang, (2004) "Thickness-dependent metal–insulator transition in V_2O_3 ultrathin films", **Applied Physics Letters**, **84**, pp 2337-2339.
- [28] F. Pfuner, J. Schoiswohl, M. Sock, S. Surnev, M. G. Ramsey and F. P. Netzer, (2005) "The metal–insulator transition in $V_2O_3(0001)$ thin films: surface termination effects", **J. Phys.: Condens. Matter**, **17**, pp 4035–4047.
- [29] M. M. Qazilbash, A. A. Schafgans, K. S. Burch, S. J. Yun, B. G. Chae, (2008) "Electrodynamics of the vanadium oxides VO_2 and V_2O_3 ", **Phys. Rev. B**, **77**, pp 1-11.
- [30] Sh. Yonezawa, Y. Muraoka, Y. Ueda, Z. Hiroi, (2004) "Epitaxial strain effects on the metal–insulator transition in V_2O_3 thin films", **Solid State Communications**, **129**, pp 245–248.
- [31] M. E. A. Warwickab and R. Binions, (2013) "Advances in thermochromic vanadium dioxide films", **Journal of Materials Chemistry A**, **2**, pp 3275-3292.
- [32] M. Kamalisarvestani, R. Saidur, S. Mekhilef, F. S. Javadi, (2013) "Performance, materials and coating technologies of thermochromic thin films on smart windows", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, **26**, pp 353–364.
- [33] M. Panagopoulou, E. Gagaoudakis, N. Boukos, E. Aperath, G. Kiriakidis, (2016) "Thermochromic performance of Mg-doped VO_2 thin films on functional substrates for glazing applications", **Solar Energy Materials & Solar Cells**, **157**, pp 1004-1010.
- [34] N. Shen, B. Dong, Y. Gao, (2016) "Lowered phase transition temperature and excellent solar heat shielding properties of well-crystallized VO_2 by W doping", **Phys. Chem. Chem. Phys.**, **18**, pp 28010-28017.
- [35] Y. Li, Y. Liu, J. Liu, L. Ren, (2016) "The effects of niobium on the structure and properties of VO_2 films", **Materials Science: Materials in Electronics**, **27**, pp 4981–4987.
- [36] G.R. Khan, K. Asokan, B. Ahmad, (2017) "Room temperature tunability of Mo-doped VO_2 nanofilms across semiconductor to metal phase transition", **Thin Solid Films**, **625**, pp 155–162.
- [37] S. Beke, (2011) "A review of the growth of V_2O_5 films from 1885 to 2010", **Thin Solid Films**, **519**, pp 1761–1771.

- [38] Q. Ya, Ch. Jie, L. Yuan, Y. Xing, (2014) "Fabrication of low phase transition temperature vanadium oxide films by direct current reactive magnetron sputtering and oxidation post-anneal method", **Infrared Physics & Technology**, **67**, pp 126–130.
- [39] N. Abd-Alghafour, N. Ahmed, Z. Hassan, (2016) "Influence Of Annealing Duration On The Growth Of V_2O_5 Nanorods Synthesized By Spray Pyrolysis Technique", **Surface Review and Letters**, **23**, pp 1–9.
- [40] Y. Yan, B. Li, W. Guo, H. Pang, (2016) "Vanadium based materials as electrode materials for high performance supercapacitors", **Power Sources**, **329**, pp 148–169.
- [41] M. Abyazisani, M. M. Bagheri-Mohagheghi, M. R. Benam, (2015) "Study of structural and optical properties of nanostructured V_2O_5 thin films doped with fluorine", **Materials Science in Semiconductor Processing**, **31**, pp 693–699.
- [42] R. Irani, S.M. Rozati, S. Beke, (2013) "Structural and optical properties of nanostructural V_2O_5 thin films deposited by spray pyrolysis technique: Effect of the substrate temperature", **Materials Chemistry and Physics**, **139**, pp 489-493.
- [43] J. Xu1, Ch. Hu1, H. Han1, M. He, (2011) "Synthesis and Photoelectric Properties of $V_3O_7 \cdot H_2O$ and V_3O_7 Nanobelts", **Nanoscience and Nanotechnology**, **11**, pp 10829–10833.
- [44] P. Wen, T. Liu, F. Wei, L. Ai and F. Yao, (2016) "Soft chemical topotactic synthesis and crystal structure evolution from two-dimension KV_3O_8 plates to one-dimension V_3O_7 nanobelts", **CrystEng Comm**, **18**, pp 8880-8886.
- [45] C. Li, M. Isobe, H. Ueda, Y. Matsushita, Y. Ueda, (2009) "Crystal growth and anisotropic magnetic properties of V_3O_7 ", **Solid State Chemistry**, **182**, pp 3222–3225.
- [46] A.A. Mane, V.V. Ganbavle, M.A. Gaikwad, S.S. Nikam, K.Y. Rajpure, A.V. Moholkar, (2015) " Physicochemical properties of sprayed V_2O_5 thin films: Effect of substrate temperature", **Analytical and Applied Pyrolysis**, **115**, pp 57-65.
- [47] H. Groult, E. Balnois, A. Mantoux, K. Le Van and D. Lincot, (2006) "Two-dimensional recrystallisation processes of nanometric vanadium oxide thin films grown by atomic layer chemical vapor deposition (ALCVD) evidenced by AFM", **Applied surface science**, **252**, pp 5917-5925.
- [48] N. M. Abd-Alghafour, N. M. Ahmed, Z. Hassan, S. M. Mohammad, M. Bououdina, (2016) " Characterization of V_2O_5 nanorods grown by spray pyrolysis technique", **Materials Science: Materials in Electronics**, **27**, pp 4613–4621.
- [49] G. Eranna, B. Joshi, D. Runthala and R. Gupta, (2004) "Oxide materials for development of integrated gas sensors—a comprehensive review", **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, **29**, pp 111-188.
- [50] M. Kang, E. Oh, I. Kim, S. W. Kim, J.-W. Ryu and Y.-G. Kim, (2012) "Optical characteristics of amorphous V_2O_5 thin films colored by an excimer laser", **Current Applied Physics**, **12**, pp 489-493.
- [51] T. Ungar, (2004) "Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening", **Scripta Materialia**, **51**, pp 777–781.
- [52] C. Weidenthaler, (2011) " Pitfalls in the characterization of nanoporous and nanosized materials", **The Royal Society of Chemistry**, **3**, pp 792-810.
- [53] M. E. Fitzpatrick, A. T. Fry, P. Holdway, F. A. Kandil, J. Shackleton and L. Suominen, (2005) " Determination of residual stresses by X-ray diffractions", **National Physical Laboratory**, Teddington, UK, PP 2123.
- [54] Y. Waseda, E. Matsubara and K. Shinoda, (2011) " X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems", **Springer Science & Business Media**, PP 1574.
- [55] B. Fultz and J. M. Howe, (2012) "Transmission electron microscopy and diffractometry of materials", **Springer Science & Business Media**, PP 867.
- [56] F. V. B. de Nazaré, M. M. Werneck, R. P. de Oliveira, D. M. Santos, R. C. Allil, and B. A. Ribeiro, (2013) "Development of an Optical Sensor Head for Current and Temperature Measurements in Power Systems", **Journal of Sensors**, **56**, pp 1-12.
- [57] Ch. G. Pope, (1997) "X-Ray Diffraction and the Bragg Equation", **Chemical Education**, **74**, pp 1-3.

- [58] Y. Tian, M. Qiu, Zh. Liu, Z. Tian, Y. Huang, (2014) "Discharge cutting technology for specific crystallographic planes of monocrystalline silicon", **Materials Science in Semiconductor Processing**, **27**, pp 546–552.
- [59] P. Ewald, (1962) "The principles of X-ray diffraction", in **Fifty years of X-ray diffraction**, pp 82-101.
- [60] B. Usmani a, V. Vijay b, R. Chhibber c, Ambesh Dixit, (2017) "Optimization of sputtered zirconium thin films as an infrared reflector for use in spectrally-selective solar absorbers", **Thin Solid Films**, **627**, pp 17–25.
- [61] M. M. Margoni, S. Mathuri, K. Ramamurthi, R. R. Babu and K. Sethuraman, (2016) "Investigation on the pure and fluorine doped vanadium oxide thin films deposited by spray pyrolysis method", **Thin Solid Films**, **606**, pp 51-56.
- [62] M. M. Margoni, S. Mathuri, K. Ramamurthi, R. R. Babu and K. Sethuraman, (2016) "Investigation on vanadium oxide thin films deposited by spray pyrolysis technique", **AIP Conference Proceedings**, **1728**, pp 020272-1–020272-4.
- [63] B. Etemadi, J. Mazloom and F. Ghodsi, (2017) "Phase transition and surface morphology effects on optical, electrical and lithiation/delithiation behavior of nanostructured Ce-doped V₂O₅ thin films", **Materials Science in Semiconductor Processing**, **61**, pp 99-106.
- [64] M. siegbahn, (1962) "X-ray Spectroscopy", **Fifty Years of X-Ray Diffraction**, pp 265-276.
- [65] S. A. Speakman, (1962) "Basics of X-Ray Powder Diffraction", **Massachusetts institute of technology**, **617**, pp 253-6887.
- [66] P. Meszmer, R. D. Rodriguez, E. Sheremet, D. R. Zahn and B. Wunderle, (2017) "Stress imaging in structural challenging MEMS with high sensitivity using micro-Raman spectroscopy", **Microelectronics Reliability**, **79**, pp 104-110.
- [67] W. Qiu, C. L. Cheng, R. R. Liang, C. W. Zhao, Z. K. Lei, Y. C. Zhao, L. L. Ma, J. Xu, H. J. Fang and Y. L. Kang, (2016) "Measurement of residual stress in a multi-layer semiconductor heterostructure by micro-Raman spectroscopy", **Acta Mechanica Sinica**, **32**, pp 805-812.
- [68] T. Batten and O. Milikofu, (2015) "Characterising Strain/Stress and Defects in SiC Wafers Using Raman Imaging", **Materials Science Forum**, **821**, pp 229-232.
- [69] T. Sasaki, K. Kondo, Y. Akahama, S. Nakano and T. Taniguchi, (2017) "Raman spectroscopy of two-dimensional material under high pressure: Black phosphorus ultrathin film, phosphorene", **Japanese Journal of Applied Physics**, **56**, pp 1-7.
- [70] A. C. Ferrari and D. M. Basko, (2013) "Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene", **Nature nanotechnology**, **8**, pp 235-246.
- [71] P. Mukherjee, S. J. Lim, T. P. Wrobel, R. Bhargava and A. M. Smith, (2016) "Measuring and Predicting the Internal Structure of Semiconductor Nanocrystals through Raman Spectroscopy", **J. Am. Chem. Soc.**, **138**, pp 10887-10896.
- [72] A. Jorio, M. Kasperczyk, N. Clark, E. Neu, P. Maletinsky, A. Vijayaraghavan and L. Novotny, (2015) "Stokes and anti-Stokes Raman spectra of the high-energy C–C stretching modes in graphene and diamond", **physica status solidi (b)**, **252**, pp 2380-2384.
- [73] C. Smit, R. Van Swaaij, H. Donker, A. Petit, W. Kessels and M. Van de Sanden, (2003) "Determining the material structure of microcrystalline silicon from Raman spectra", **Journal of applied physics**, **94**, pp 3582-3588.
- [74] C. S. López, M. Williams and C. Bouchet-Marquis, (2017) "Advantages of Using a Variable Pressure Serial Block Face Scanning Electron Microscope for 3D Volume Analyses", **Microscopy and Microanalysis**, **23**, pp 1162-1163.
- [75] I. Perevyazko, A. Vollrath, S. Hornig, G. M. Pavlov and U. S. Schubert, (2010) "Characterization of poly (methyl methacrylate) nanoparticles prepared by nanoprecipitation using analytical ultracentrifugation, dynamic light scattering, and scanning electron microscopy", **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, **48**, pp 3924-3931.

- [76] P. W. Trimby, Y. Cao, Z. Chen, S. Han, K. J. Hemker, J. Lian, X. Liao, P. Rottmann, S. Samudrala and J. Sun, (2014) "Characterizing deformed ultrafine-grained and nanocrystalline materials using transmission Kikuchi diffraction in a scanning electron microscope", **Acta Materialia**, **62**, pp 69-80.
- [77] M. Havrdova, K. Polakova, J. Skopalik, M. Vujtek, A. Mokdad, M. Homolkova, J. Tucek, J. Nebesarova and R. Zboril, (2014) "Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) as an approach for nanoparticle detection inside cells", **Micron**, **67**, pp 149-154.

[۷۸] م. کرباسی، (۱۳۸۸) "میکروسکوپ الکترونی روبشی و کاربردهای آن در علوم مختلف و فناوری نانو"، چاپ اول، اصفهان، جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان.

- [79] M. Abd Mutalib, M.A. Rahman, M.H.D. Othman, A.F. Ismail, J. Jaafar, (2017) "Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy", **Membrane Characterization**, pp 161-179.
- [80] A.V. Giraio G. Caputo and M.C. Ferro, (2017) "Application of Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS)", **Comprehensive Analytical Chemistry**, **75**, pp 153-168.
- [81] M. D. A. Pereira-da-Silva, F. A. Ferri, (2017) "Scanning Electron Microscopy", **Nano Characterization Techniques**, pp 1-35.
- [82] R. K. Mishra, A. K. Zachariah and S. Thomas, (2017) "Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy Techniques for Nanomaterial, in Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization", **Elsevier**, pp 383-405.
- [83] E. Koushki, S. Mousavi, S. J. Mohammadi, M. M. Ara and P. de Oliveira, (2015) "Optical properties of aluminum oxide thin films and colloidal nanostructures", **Thin Solid Films**, **592**, pp 81-87.
- [84] F. Yakuphanoglu, A. Cukurovali and I. Yilmaz, (2004) "Determination and analysis of the dispersive optical constants of some organic thin films", **Physica B: Condensed Matter**, **351**, pp 53-58.
- [85] A. Samavati, Z. Samavati, A. Ismail, M. Othman, M. A. Rahman, A. Zulkhairun and I. Amiri, (2017) "Structural, optical and electrical evolution of Al and Ga co-doped ZnO/SiO₂/glass thin film: role of laser power density", **RSC Advances**, **7**, pp 35858-35868.
- [86] K. Sharma, A. S. Al-Kabbi, G. Saini and S. Tripathi, (2012) "Determination of dispersive optical constants of nanocrystalline CdSe (nc-CdSe) thin films", **Materials Research Bulletin**, **47**, pp 1400-1406.
- [87] A. A. Akl, (2010) "Thermal annealing effect on the crystallization and optical dispersion of sprayed V₂O₅ thin films", **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, **71**, pp 223-229.
- [88] R. Suresh, V. Ponnuswamy and R. Mariappan, (2015) "Influence of mole concentration on the optical properties of nebulized spray coated CeO₂ thin films", **Journal of Optics**, **44**, pp 203-209.
- [89] A. A. Akl, (2006) "Effect of solution molarity on the characteristics of vanadium pentoxide thin film", **Applied surface science**, **252**, pp 8745-8750.
- [90] M. Najafi and H. Eshghi, (2015) "The effect of Cu-doping on physical properties of nanostructured NiO thin films prepared by spray pyrolysis technique", **Scientia Iranica. Transaction F, Nanotechnology**, **22**, pp 1317-1328.
- [91] M. Adelifard, H. Eshghi and M. M. B. Mohagheghi, (2012) "An investigation on substrate temperature and copper to sulphur molar ratios on optical and electrical properties of nanostructural CuS thin films prepared by spray pyrolysis method", **Applied Surface Science**, **258**, pp 5733-5738.

- [92] Y. Vijayakumar, G. K. Mani, M. R. Reddy and J. B. B. Rayappan, (2015) "Nanostructured flower like V_2O_5 thin films and its room temperature sensing characteristics", **Ceramics International**, **41**, pp 2221-2227.
- [93] A. Bouzidi, N. Benramdane, A. Nakrela, C. Mathieu, B. Khelifa, R. Desfeux and A. Da Costa, (2002) "First synthesis of vanadium oxide thin films by spray pyrolysis technique", **Materials Science and Engineering: B**, **95**, pp 141-147.
- [94] M. Xin, K. Li and H. Wang, (2009) "Synthesis of CuS thin films by microwave assisted chemical bath deposition", **Applied Surface Science**, **256**, pp 1436-1442.
- [95] E. Şenarşlan, B. Güzeldir and M. Sağlam, (2016) "Nanostructures and Properties of Vanadium Oxide Thin Film Prepared by Spray Pyrolysis Method ", **Materials Science Forum**, **890**, pp 287-290.
- [96] C. Ramana, R. Smith and O. Hussain, (2003) "Grain size effects on the optical characteristics of pulsed-laser deposited vanadium oxide thin films", **physica status solidi (a)**, **199**, pp r4-r6.
- [97] C. V. Ramana, R. Smith, O. Hussain, C. C. Chusuei and C. Julien, (2005) "Correlation between growth conditions, microstructure, and optical properties in pulsed-laser-deposited V_2O_5 thin films", **Chemistry of Materials**, **17**, pp 1213-1219.
- [98] G. Khan and B. Ahmad, (2017) "Effect of quantum confinement on thermoelectric properties of vanadium dioxide nanofilms", **Applied Physics A**, **123**, pp 1-13.
- [99] M. Bala, S. Gupta, T. S. Tripathi, S. Varma, S. K. Tripathi, K. Asokan and D. K. Avasthi, (2015) "Enhancement of thermoelectric power of PbTe: Ag nanocomposite thin films", **RSC Advances**, **5**, pp 25887-25895.
- [100] C. Papadopoulos, D. Vlachos and J. Avaritsiotis, (1996) "A new planar device based on Seebeck effect for gas sensing applications", **Sensors and Actuators B: Chemical**, **34**, pp 524-527.
- [101] J. H. Van Der Merwe, (1993) "Theoretical considerations in growing uniform epilayers", **Interface Science**, **1**, pp 77-86.
- [102] G. C. Righini and A. Chiappini, (2014) "Glass optical waveguides: a review of fabrication techniques", **Optical Engineering**, **53**, pp 071819-071819.
- [103] S. Beke, S. Giorgio, L. Körösi, L. Nanai and W. Marine, (2008) "Structural and optical properties of pulsed laser deposited V_2O_5 thin films ", **Thin Solid Films**, **516**, pp 4659-4664.
- [104] Y. Iida, Y. Kaneko and Y. Kanno, (2008) "Fabrication of pulsed-laser deposited V_2O_5 thin films for electrochromic devices", **Journal of materials processing technology**, **197**, pp 261-267.
- [105] S. Thiagarajan, M. Thaiyan and R. Ganesan, (2015) "Physical property exploration of highly oriented V_2O_5 thin films prepared by electron beam evaporation", **New Journal of Chemistry**, **39**, pp 9471-9479.
- [106] A. Jin, W. Chen, Q. Zhu, Y. Yang, V. Volkov and G. Zakharova, (2009) "Structural and electrochromic properties of molybdenum doped vanadium pentoxide thin films by sol-gel and hydrothermal synthesis", **Thin Solid Films**, **517**, pp 2023-2028.
- [107] P. D. Raj, S. Gupta and M. Sridharan, (2015) "Nanostructured V_2O_5 thin films deposited at low sputtering power", **Materials Science in Semiconductor Processing**, **39**, pp 426-432.
- [108] N. K. Nandakumar and E. G. Seebauer, (2011) "Low temperature chemical vapor deposition of nanocrystalline V_2O_5 thin films", **Thin Solid Films**, **519**, pp 3663-3668.
- [109] A. Mrigal, M. Addou, M. El Jouad and S. Khannyra, (2017) "Electrochemical performance of the V_2O_5 and VO_2 thin films synthesized by spray pyrolysis technique", **International Journal of Nanoscience**, **8**, pp 3598-3607.
- [110] A. N. A. Anasthasiya, K. Gowtham, R. Shruthi, R. Pandeewari and B. Jeyaprakash, (2017) "Investigation on V_2O_5 Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Technique", **International Journal of Nanoscience**, **16**, pp 1-6.

- [111] O. Vigil-Galán, D. Jiménez-Olarte, G. Contreras-Puente and M. Courel, (2015) "SnO₂ buffer layer deposition for thin film solar cells with superstrate configuration", **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, **7**, pp **013115**.
- [112] M. Mousavi, A. Kompany, N. Shahtahmasebi and M. Bagheri-Mohagheghi, (2013) "The effect of solution concentration on the physical and electrochemical properties of vanadium oxide films deposited by spray pyrolysis", **Journal of Semiconductors**, **34**, pp **103001**.
- [113] M. M. Margoni, K. Ramamurthi, S. Mathuri, T. Manimozhi, R. Rameshbabu and K. Sethuraman, (2015) "Studies on Pure and Fluorine doped Vanadium Pentoxide Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis Technique", **RSC Advances**, **7**, pp **1072-1082**.
- [114] S. Sugumaran, C. S. Bellan, D. Muthu, S. Raja, D. Bheeman and R. Rajamani, (2015) "Novel hybrid PVA–InZnO transparent thin films and sandwich capacitor structure by dip coating method: preparation and characterizations", **RSC Advances**, **5**, pp **10599-10610**.
- [115] H. Eshghi, A. Biaram and M. Adelifard, (2011) "AN INVESTIGATION ON IMPURITY AND GRAIN BOUNDARY EFFECTS ON STRUCTURAL, OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF SnO₂: F THIN FILMS DEPOSITED BY SPRAY PYROLYSIS", **Modern Physics Letters B**, **25**, pp **1473-1485**.
- [116] C. M. Weng, C. C. Tsai, C. S. Hong, C. C. Lin, C. C. Chen, S. Y. Chu, J. Sheen, Z. Y. Chen and H. H. Su, (2016) "Effects of Non-Stoichiometry on the Microstructure, Oxygen Vacancies, and Electrical Properties of KNN-Based Thin Films", **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, **5**, pp **N49-N56**.
- [117] M. Mousavi, A. Kompany, N. Shahtahmasebi and M. Bagheri-Mohagheghi, (2013) "Study of structural, electrical and optical properties of vanadium oxide condensed films deposited by spray pyrolysis technique", **Advances in Manufacturing**, **1**, pp **320-328**.

Abstract

In this research, surface morphology, structural, optical, electrical and thermoelectrical properties of vanadium oxide samples prepared by spray pyrolysis technique were investigated. In order to characterize the samples, field emission scanning electron microscope (FESEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, UV-Vis optical spectrometry, flow-voltage characteristic and the Seebeck effect device have used.

The specimens were prepared on glass substrates by spray pyrolysis technique. In this research, the spray precursor was vanadium (III) trichloride (99.9%). The variable parameters in this research are as following: precursor concentration (section 4-2), solution deposition rate (section 4-3), nozzle to substrate distance (section 4-4), annealing samples in various atmospheres (section 4-5) and substrate temperatures (section 4-6).

The FESEM images of synthesized samples indicated the formation of nano-grains less than 100 nm in size. According to EDX spectra all samples suffers from oxygen vacancies in their crystalline lattice. The X-ray diffraction patterns indicating that in most cases the synthesized layers have a polycrystalline orthorhombic structure in V_2O_5 phase with preferred direction (001) and in some cases with additional phase of V_3O_7 . The peaks of Raman spectra also confirmed the formation of V_2O_5 phase. I-V characteristic showed that the prepared samples have a relatively high sheet resistance of about 100 $K\Omega$. Finally, the Seebeck effect confirmed that all the synthesized samples have n-type conductivity.

Keywords: Vanadium oxide (V_2O_5), spray pyrolysis, Thin film, Nanostructures.



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics and Nuclear Engineering

M.Sc. Thesis in Solid State Physics

**Growth and characterization of vanadium oxide nanostructured
thin films**

Supervisor:

Dr.Hosein Eshghi

By:

Nayere Darroudi

January 2018