



دانشکده فیزیک و مهندسی هستهای

پایاننامه کارشناسی ارشد نانو فیزیک

سنتز و بررسی خواص فیزیکی نانوساختارهای شامل ترکیبات تنگستن

نگارنده : قاسم جملی

استاد راهنما :

دكتر محمدباقر رحمانى

شهريور ۱۳۹۶

| | شمارہ: تاریخ: | | باسمەتعالى | (PD | |
|----|------------------|--|------------|---|--|
| BO | | | | ، گېنىنى ئېرىن مديريت تحصيلات تكميلى | |

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

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم / آقای قاسم جملی با شماره دانشجویی ۹۳۰۵۵۱۴ رشته فیزیک گرایش نانو فیزیک تحت عنوان سنتز و بررسی خواص فیزیکی نانو ساختارهای شامل ترکیبات تنگستن که در تاریخ ۹۶/۰۶/۱۵ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

| | ود 🗌 | مردو | فبول (با امتياز |
|-------|------------|-------------------|---------------------------|
| 17 M | | Ì. | نوع تحقيق: نظرى 🗌 عملے |
| امضاء | مرتبة علمي | نام ونام خانوادگی | عضو هيأت داوران |
| 1 | استادیار | محمد باقر رحمانی | ۱_استادراهنمای اول |
| | | | ۲ – استادراهنمای دوم |
| | | | ۳-استاد مشاور |
| | استاديار | مرتضى رفيعي | ۴– نماینده تحصیلات تکمیلی |
| X | استادیار | محمد ابراهيم قاضى | ۵- استاد ممتحن اول |
| inte | استاديار | علی خرسند زاک | ۶ استاد ممتحن دوم |

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: تاریخ و امضاء و مهر دانشکده: تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

تبصره: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

٣

این پژوهش را اگر شایسته تقدیم باشد به پدر و مادر عزیزم به پاس کلیه زحماتشان تقدیم میکنم که شمع وجود و دعای خیرشان راهنما و پشتیبان من در تمام مراحل زندگی بوده است. هم اکنون که به لطف و توفیق الهی، نگارش این تحقیق را به پایان رسانیدم بـر خـود لازم میدانم از زحمات و تلاشهای تمامی کسانی که در انجام ایـن پـژوهش مـرا یـاری نمودنـد سپاسگزاری نمایم.

ابتدا از استاد بزرگوار و ارجمندم جناب آقای دکتر محمدباقر رحمانی کـه در تمـامی مراحـل کار با صبر و حوصله زمینه انجام تحقیق اینجانب را فراهم نمودند تشکر میکنم.

تعهد نامه

اینجانب قاسم جملی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته نانوفیزیک دانشکده فیزیک دانشگاه شاهرود نویسنده پایان نامه سنتز و بررسی خواص فیزیکی نانوساختارهای شامل ترکیبات تنگستن

تحت راهنمائي دكتر محمدباقر رحماني متعهد مي 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 نتایح اصلی پایان نامه تأثیر گذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه
 رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول
 اخلاقی رعایت شده است .

در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده اسـت اصـل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تا*ر*يخ:

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 شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .

در این تحقیق، لایههای نازک اکسید تنگستن آلاییده با روی (WO₃ : Zn) و اکسید تنگستن آلاییده با آنتیموان (WO₃ : Sb) به روش اسپری پایرولیزیز بر روی زیرلایههای شیشهای تهیه شده است. تاثیر آلایش روی و آنتیموان بر روی خواص ساختاری، اپتیکی و ولتامتری این لایهها بررسی شد. برای تهیه لایههای نازک WO3 آلایش یافته با Zn نسبتهای اتمی متفاوت روی (۰، ۲، ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد اتمی) به محلول اضافه شد. در مورد لایههای WO₃ آلایش یافته با Sb نسبتهای اتمی مختلف آنتیموان (۰، ۱، ۲، ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد اتمی) در محلول اولیه تغییر داده شد. نتایج آنالیز XRD تشکیل فاز تک میلی WO₃ را در نمونه بدون آلایش نشان داد. شدت قلههای مربوط به فاز WO₃ با افزایش سطح آلایش Zn تا % at کاهش یافت. افزایش بیشتر سطح آلایش روی تا ۱۰ و ۲۰ درصد اتمی باعث ظهور فاز ZnWO4 شد. مقادیر گاف نواری نمونهها در گستره ۳٫۴ تا ۴ الکترون ولت به-دست آمد. بررسی خواص الکتروکرومیک نشان داد که نمونه WO₃ آلاییده با ۱۰ درصد اتمی Zn بیشترین تغییر رنگ را دارد. در نمونه (% Sb doped WO₃ (2 at مشاهده شد. همچنین ایشترین تغییر رنگ را دارد. در نمونه در نمونههای با درصد آنتیموان بالاتر از %at. ۵ فاز Sb_{0.15}WO ظاهر شد. تصاویر FESEM لایهها نشان داد که دانهها بهصورت میکروکرهها رشد کردهاند. همچنین در این پایان نامه بررسیهایی در مورد رشد لایه نازک WS_2 با استفاده از سولفوری کردن WO_3 در کوره در دمای S_2 انجام گردید.

كلمات كليدى: اكسيد تنگستن؛ آلايش؛ روى؛ آنتيموان؛ الكتروكروميك

| فصل اول مقدمهای بر اکسید و سولفید تنگستن |
|--|
| ۱–۱ مقدمه |
| ۲-۱ اکسید تنگستن |
| ۱-۲-۱ کاربردهای اکسید تنگستن |
| ۶-۱-۲-۱ کاربرد الکتروکرومیک |
| ۱-۲-۱ حسگرهای گازی۷ |
| ۱–۲–۱–۳ کاتالیزور نوری۸ |
| ۹ ــــــــــــــــــــــــــــــــــــ |
| ۱-۳ سولفید تنگستن |
| ۲-۱ جمع بندی |
| فصل دوم: مروری بر مقالات |
| ۲–۱ مقدمه |
| ۲-۲ بررسی خواص لایههای نازک اکسید تنگستن تهیه شده به روشهای مختلف۱۴ |
| ۲-۲-۱ خواص لایههای نازک اکسیدتنگستن تهیه شده به روش غوطه وری۱۴ |
| ۲-۲-۲ خواص لایههای نازک اکسید تنگستن تهیه شده به روش CVD |
| ۲-۲-۳ بررسی اثر افزودن آلایش روی بر ویژگیهای لایههای نازک اکسید تنگستن |
| ۲-۲-۴ بررسی ویژگی الکتروکرومیک لایههای اکسید تنگستن آلاییده با Ti |
| ۲–۲–۵ بررسی اثر افزودن آلایش آنتیموان بر ویژگیهای لایههای نازک اکسید تنگستن ۲۸ |
| ۲-۲-۶ سنتز نانو سیمهای WS ₂ با روش گوگردی کردن۳۰ |
| فصل سوم : معرفی روش های سنتز و دستگاههای مشخصهیابی۳۱ |
| ۳۴ ۱–۳ |

| 34 | ۲-۳ روشهای تهیه لایههای اکسید تنگستن |
|----------------|---|
| ۳۵ | ۱–۲–۳ روش افشانه پایرولیزیز |
| 38 | ۲-۲-۳ روش لایه نشانی بخار شیمیایی |
| 4. | ۳-۲-۳ روش غوطه وری |
| 41 | ۴-۲-۴ رونشانی چرخشی |
| 41 | ۳-۳ معرفی دستگاههای مشخصهیابی |
| 41 | ۳–۳–۱ میکروسکوپ الکترونی روبشی |
| 4٣ | ۳-۳-۲ تعیین نوع ساختار بلوری |
| 49 | ۳–۳–۳ اندازه گیری نوری |
| ۴۸ | ۴-۳-۳ چرخەي ولتامترى |
| 49 | ۴–۳ جمع بندی |
| ۵١ | فصل چهارم : روش تهیه نمونهها، بحث و ننتیجه گیری |
| ۵٢ | ۱–۴ مقدمه |
| ^ه و | ۴-۲ سنتز و مشخصهیابی لایههای نازک WO ₃ با روش افشانه پایرولیزیز بر روی زیرلایـه شیشـ |
| ۵٢ | بررسی تاثیر آلایش Zn |
| ۵٢ | ۲–۲–۴ سنتز لایههای نازک WO ₃ با آلایش Zn |
| ۵۳ | ۲-۲-۴ مشخصهیابی لایههای نازک WO ₃ با آلایش Zn |
| ۵۳ | ۱-۲-۲-۴ بررسی الگوی پراش پرتو X |
| ۵۷ | ۲-۲-۲ ریخت شناسی سطح نمونهها |
| ۵۷ | ۳-۲-۲-۴ بررسی خواص نوری نمونهها |
| ۶١ | ۴-۲-۲-۴ بررسی خاصیت الکتروکرومیک |

| ۴–۳ سنتز و مشخصهیابی لایههای نازک WO ₃ با روش افشانه پایرولیزیز پالسـی بـر روی زیرلایـه |
|---|
| شیشه و بررسی تاثیر آلایش S |
| ۴-۳-۱ سنتز لایههای نازک WO ₃ با آلایش Sb |
| ۴-۳-۲ مشخصهیابی لایههای نازک WO ₃ با آلایش Sb |
| ۲-۲-۲-۴ بررسی الگوی پراش پرتو x نمونهها |
| ۲-۲-۳-۴ بررسی ریخت شناسی سطحی نمونهها |
| ۳-۲-۳-۴ بررسی خواص نوری نمونههای آلایش شده با Sb ۶۹ |
| ۴-۴ سنتز و مشخصهیابی لایه نازک WS ₂ با روش گوگردی کردن لایه نازک WO ₃ به وسیله کوره |
| تيوبى٧٠ |
| ۵-۴ نتیجه گیری نهایی و پیشنهادات |
| مراجع |

فهرست اشكال

| ٨ | شکل ۱-۱ : مثالی از نمودار یک حسگر گازی در حین عملیات حسگری |
|----------------------------|--|
| ٨ | شکل ۱-۲ : طرحوارهای از تجزیه آب با استفاده از خاصیت فوتوکاتالیستی |
| ۹ | شکل ۱-۳ : محدوده ای از کاربرد های فوتوکاتالیست ها |
| ۱۱ | شکل ۱-۴: نمای: الف) عرضی، ب) از بالا و ج) منطقه بریلوئن ترکیب WS ₂ |
| ن بیانگر اتم گوگرد | شکل ۱–۵: ساختار لایهای WS ₂ : کرههای تیره بیانگر اتم تنگستن و کرههای روشر |
| 11 | هستند. |
| ه FTO و (b) لايه | شکل ۲-۱: الگوی XRD لایههای حرارت داده شده در دمای ۵°۳۵۰ (a) زیر لای |
| ۱۵ | WO ₃ لايەنشانى شدە بر روى زير لايە FTO |
| ۱۶ | شکل ۲-۲- تصویر SEM لایههای WO ₃ سیسیسیسیسیسی |
| ۱۶ | شكل ۲-۳: چرخەى ولتامترى لايەھاى WO ₃ |
| ۱۷ | شکل ۲-۴: طیف عبوری برای تک لایه WO ₃ |
| ۱۸ | شکل ۲-۵ : طیف عبوری برای سه لایه WO ₃ |
| ۱۹ | شکل ۲-۶: نمودار گاف انرژی لایههای WO ₃ برای حالتهای مختلف |
| ۲۰ | شکل ۲-۲ : الگوی XRD لایهی نازک WO ₃ در دمای ۲۰۰° |
| c) °c 400 و ((d | شکل۲–۸: طیفهای رامان لایههای تهیه شده در دمای c 700 °c (a)، (b) °c (b)، (b)، ا |
| ۲۰ | °c 300 |
| ۲۱ | شکل ۲-۹: تصویر AFM لایهی WO ₃ ، تهیه شده در دمای ۳۰۰°۳ |
| در دمای ⁰ C ۴۰۰ | شکل ۲-۱۰: الگوی XRD مربوط به نمونه های(a) بدون بازپخت، (b) بازپخت شده |
| ۲۲ | به مدت ۲ ساعت و (c) بازپخت شده در دمای C° ۵۰۰ به مدت ۲ ساعت |
| در دمای ⁰ C ۴۰۰ | شکل ۲-۱۱: تصاویر SEM مربوط به نمونه های(a) بدون بازپخت، (b) بازپخت شده |
| ۲۳ | به مدت ۲ ساعت و (c) بازپخت شده در دمای C ^۰ ۵۰۰ به مدت ۲ ساعت |

| ۲، %at و %at | شکل ۲-۱۲: الگوی XRD لایههای نازک WO ₃ بدون آلایش و آلایش شده با %at |
|--------------------------|---|
| ۲۴ | رشد داده شده بر روی زیرلایه شیشه در دمای ۴۵۰ ۴۵۰ Ti ۱۰ رشد داده شده بر روی زیرلایه شیشه در دمای ${ m Ti}$ |
| لایش %at ۶ و | شکل ۲–۱۳: تصاویر SEM نمونههای (الف) بدون آلایش (ب)،آلایش %۲ at ، (ج)آ |
| ۲۴ | (د)آلایش %۱۰ at لایههای نازک WO ₃ با تیتانیوم |
| ۲۷ | شکل ۲-۱۴: طیف عبور نمونه های آلایش شده با TiTi طیف عبور نمونه های آلایش شده با |
| ۲۷ | شكل ۲-۱۵: چرخه ولتامتريک نمونههای Ti doped WO ₃ |
| ۵/۳ و wt% ۵٪ | شکل ۲–۱۶: الگوی پراش پرتو X نمونههای آلایش شده با درصدهای وزنی ۰ ، |
| ۲۹ | آنتيموان |
| ل (ب) بزرگنمایی | شکل ۲-۱۷: (الف) تصویر FESEM میکروکرههای ناهمگون اکسید تنگستن خالص |
| ، تنگستن آلاییده | تصویر FESEM میکروکرههای ناهمگون اکسید تنگستن (ج) تصویر FESEM اکسید |
| ننگستن ۳۰ | شده با ٪Sb ۳/۵ (د) طرحوارهای برای نحوه تشکیل میکرو کرههای ناهمگون اکسید ت |
| ای WO ₃ (ب−ه) | شکل ۲–۱۸: تغییر ساختار WO ₃ در گوگردیکردن (الف) تصویر SEM نانوسیمه |
| ۷۰ وC °۰۰۰ (و) | تصاویر SEM محصولات بعد از سولفوریزاسیون به ترتیب در دماهای ۵۰۰، ۶۰۰، ۰ |
| ۳۱ | الگوی XRD مربوط به نمونهها |
| ۳۶ | شکل ۳-۱: طرحی از دستگاه افشانه پایرولیزیز |
| ۳۷ | شکل ۳-۲ : طرحوارهای از دستگاه CVD |
| ۴ | شکل ۳-۳ : روشهای تبخیر پیش ماده مایع به بخار |
| گاه میکروسکوپ | شکل ۳–۴ : (الف) طرحوارهای از میکروسکوپ الکترونی روبشی، (ب) یک دست |
| ۴۳ | الكترونى روبشى اثر ميدانى |
| ۴۵ | شکل۳-۵ : طرحواره پدیده پراش پرتو ایکس از صفحات اتمی با فاصلهd |
| D8 Advanced | شکل۳-۶ : (الف) طرحواره کلی دستگاه XRD و (ب) دستگاه XRD مدل Bruker |
| ۴۵ | موجود در دانشگاه دامغان که در این پایان نامه از آن استفاده شده است |

| رد استفاده در این پایان نامه، | شکل۳-۷ : (الف) دستگاه طیف نگار نوری (shimadzu – 1800) مو |
|-------------------------------|---|
| 49 | (ب)محل قرار گرفتن مرجع و شاهد |
| ه روش افشانه پايروليزيز ۵۴ | شکل۴-۱: الگوی XRD لایه نازک اکسید تنگستن خالص سنتز شده ب |
| ۲٪ اتمی Zn سنتز شده به | شکل۴-۲: الگوی XRD لایه نازک اکسید تنگستن آلایش شده با |
| ۵۴ | روش افشانه پايروليزيز |
| ۵٪ اتمی Zn سنتز شده به | شکل۴-۳: الگوی XRD لایه نازک اکسید تنگستن آلایش شده با |
| ۵۵ | روش افشانه پایرولیزیز |
| ۱۰٪ اتمی Zn سنتز شده به | شکل۴-۴: الگوی XRD لایه نازک اکسید تنگستن آلایش شده با |
| ۵۵ | روش افشانه پایرولیزیز |
| ۲۰٪ اتمی Zn سنتز شده به | شکل۴-۵: الگوی XRD لایه نازک اکسید تنگستن آلایش شده با |
| ۵۶ | روش افشانه پایرولیزیز |
| ل آلایش و آلایش شده با ۲ ، ۵ | شکل۴-۶: الگوی XRD مقایسهای لایههای نازک اکسید تنگستن بدون |
| ۵۶ | ، ۱۰ و ۲۰ درصد اتمی Zn سنتز شده به روش افشانه پایرولیزیز |
| (الف) و (ب) بدون آلایش، (پ) | شکل۴–γ: تصاویر FESEM با مقیاسهای μm ۱۰ و μm ۵ نمونههای |
| ۵۸ | و (ت) ۲٪ ، (ث) و (ج) ۵٪، (چ) و (ح) ۱۰٪ و (خ) و (د) ۲۰٪ اتمی Zn |
| اكسيد تنگستن بدون آلايش و | شکل ۴–۸ : نمودار درصد عبوردهی بر حسب طول موج لایههای نازک |
| انه پايروليزيز | آلایش شده با ۲ ، ۵ ، ۱۰ و ۲۰ درصد اتمی Zn سنتز شده به روش افش |
| تنگستن بدون آلایش و آلایش | شکل ۴-۹ : نمودار جذب بر حسب طول موج لایههای نازک اکسید |
| وليزيز | شده با ۲ ، ۵ ، ۱۰ و ۲۰ درصد اتمی Zn سنتز شده به روش افشانه پایر |
| لایش و آلایش شده با ۲ ، ۵ ، | شکل۴–۱۰: نمودار گاف نواری لایههای نازک اکسید تنگستن بدون آا |
| ۶۱ | ۱۰ و ۲۰ درصد اتمی Zn سنتز شده به روش افشانه پایرولیزیز |

| شکل ۴–۱۱: چرخه ولتامتری لایههای نازک اکسید تنگستن بدون آلایش و آلایش شده با ۲ ، ۵ ، ۱۰ |
|--|
| درصد اتمی Zn سنتز شده به روش افشانه پایرولیزیز |
| شکل ۴–۱۲: الگوی XRD لایه نازک اکسید تنگستن آلایش شده با ۱٪ اتمی Sb سنتز شده به روش |
| افشانه پايروليزيز |
| شکل ۴–۱۳: الگوی XRD لایه نازک اکسید تنگستن آلایش شده با ۲٪ اتمی Sb سنتز شده به روش |
| افشانه پايروليزيز |
| شکل ۴–۱۴: الگوی XRD لایه نازک اکسید تنگستن آلایش شده با ۵٪ اتمی Sb سنتز شده به روش |
| افشانه پايروليزيز |
| شکل ۴–۱۵: الگوی XRD لایه نازک اکسید تنگستن آلایش شده با ۱۰٪ اتمی Sb سنتز شده به روش |
| افشانه پايروليزيز |
| شکل ۴-۱۶: الگوی XRD لایه نازک اکسید تنگستن آلایش شده با ۱۰٪ اتمی Sb سنتز شده به روش |
| افشانه پایرولیزیز |
| شکل ۴-۱۷: الگوی XRD مقایسهای لایههای نازک اکسید تنگستن آلایش شده با ۲، ۲، ۵، ۱۰ و |
| ۲۰ درصد اتمی Sb سنتز شده به روش افشانه پایرولیزیز |
| شکل ۴–۱۸: تصاویر FESEM لایههای نازک اکسید تنگستن (الف) و (ب) بدون آلایش، (ج) و (د) |
| ۱٪ ، (ه) و (و) ۲٪، (ز) و (ح) ۵٪ ، (ط) و (ی) ۱۰٪ و (ک) و (ل) ۲۰٪ درصد اتمی Sb |
| شکل ۴-۱۹: طیف جذب لایههای نازک اکسید تنگستن بدون آلایش و آلایش شده با ۱، ۲ ، ۵، ۱۰ |
| و ۲۰٪ اتمی Sb |
| شکل ۴-۲۰: طیف عبور لایههای نازک اکسید تنگستن بدون آلایش و آلایش شده با ۱٪ اتمی ۶۹. Sb |
| شکل ۴-۲۱: طیف عبوری لایه های نازک اکسید تنگستن آلایش شده با ۲ ، ۵ ، ۱۰ و ۲۰٪ اتمی Sb |
| ٧٠ |

| دى | گوگر | روش | ه به | ِ شد | سنتز | تنگستن | سولفيد | تنگستن- | اکسید | نازک | X لايه | RD | ': الگوی | 17-4 | شكل |
|----|-------|-----|------|------|------|--------|--------|---------|-------|------|--------|----|----------|------|------|
| ۷١ | ••••• | | | | | | | | | | | | | | كردن |

فهرست جداول

| وری لایهها در گسترهی۳۰۰ تا ۸۰۰nm | جدول ۲-۱: متوسط طيف عب |
|---|---------------------------|
| رنش و چگالی دررفتگی برای نمونههای بدون آلایش و آلایش شده با | جدول ۴-۱: اندازه بلورک، ک |
| ۵۷ | درصدهای اتمی مختلف Zn . |
| رنش و چگالی دررفتگی برای نمونههای بدون آلایش و آلایش شده با | جدول ۴-۲: اندازه بلورک، ک |
| ۶۷ | درصدهای اتمی مختلف Zn . |

فصل اول



۱–۱مقدمه

واژهی نانو و به بیانی دقیق تر نانو فناوری امروزه در دنیا شهرت بسیاری کسب کرده و مزایای آن سبب رشد روز افزون طرفداران و محققان کوشا در این زمینه شده است. همانند هر تکنولوژی دیگری که بنیانی قوی در علوم دارد، نانو تکنولوژی نیز از این قضیه مستثنی نبوده و ارتباط مستقیم خود را با فیزیک لایههای نازک و نانو ساختارها حفظ نموده است. در فیزیک لایههای نازک پارامتری به نام ضخامت لایه بسیار مهم است تا جایی که نامش نیز از آن گرفته شده و تعیین کنندهی بسیاری از نتایج فیزیکی است. منظور دقیق از ضخامت را می توان در یک بعد از جسمی سه بعدی تشریح نمود. این امر منجر به مشاهدهی برخی ویژگیهای فیزیکی منحصر به فرد میشود که کاملا با مادهی کپهای متفاوت است. ویژگیهای لازک وابسته به ساختار و ریختشناسی آنها یک فرآیند رشد و جوانهزنی است.

اگر لایهها دارای ویژگیهایی نظیر پایداری شیمیایی در محیط مورد استفاده، چسبندگی خوب لایه به زیرلایه، ضخامت یکنواخت و چگالی ناکاملیهای بلور پایین باشند، برای کاربردهای مختلف مفید خواهند بود هر چند نداشتن برخی از ویژگیهای یاد شده میتواند خاصیت جدید و متفاوتی در مواد به وجود آورد که بتوان از آنها در کاربردهای مختلف استفاده کرد [۱].

مواد مورد بررسی در این پژوهش ترکیبات تنگستن است که در ادامه پس از معرفی عنصر تنگستن به بررسی خواص ترکیب آن با اکسیژن و گوگرد پرداخته می شود. سپس با نگاهی اجمالی به کاربردهای آن اهمیت قرار گرفتن آن به عنوان مادهی اصلی در تحقیق مشخص خواهد شد. تنگستن عنصری فلزی با عدد اتمی ۷۴ می باشد. این عنصر بسیار سخت و سنگین و به رنگ خاکستری مایل به آبی تا سفید است که در سنگهای معدنی بسیاری از جمله ولفرامیت^۱ و شیلیت^۲ یافت میشود. این فلز در دمای بالای C^o ۳۴۲۲ بالاترین نقطه ی ذوب، پایین ترین فشار بخار و بیشترین مقاومت کششی را در بین تمامی فلزات داراست. تنگستن با عناصر مختلفی مانند گوگرد و اکسیژن میتواند ترکیب شود، که هر یک از ترکیبات مانند 2SW ویژگیهای منحصر به فردی از خود نشان میدهند [۲].

۲-۱ اکسید تنگستن

اکسید تنگستن یک نیمرسانای زرد رنگ نوع n با گاف تقریبی V ۲/۸ eV است که در محدوده طیف نور مرئی قرار دارد که موجب می شود برای کاربرد های مختلفی از قبیل قطعات الکتروکرومیک، سلول های خورشیدی، قطعات اپتوالکترونیکی، حسگری گازی و فوتوکاتالیزوری مناسب باشد. نوع ساختار بلوری WO3 با دما متغیر است. در دمای بالای °°۲۰ ساختار شش گوشی، در بازهی °°۲۰۳۳ تا °°۲۰ راست محوری، در بازه °۵ V تا C °°۲۰۳۳ تا °°۲۰ کار است محوری، در بازه °۵ کار تا °°۲۰ تک میلی و در بازه °°۵۰ تا C °°۲۰ ساختار ساف (۳۵ مانه راست محوری، در بازه °۵ کار تا °°۲۰ تک میلی و در بازه °°۵۰ تا 2 ۲۰ ساف میلی است [۳]. اکسیدهای تنگستن از ترکیبات مهم تنگستنی هستند. به دلیل داشتن اعداد اکسایش مختلف، تعداد ترکیبات زیادی از تنگستن شناخته شده است اما در میان سیستمهای مختلف موجود بین تنگستن و سایر مواد، سیستم تنگستن – اکسیژن از اهمیت بیشتری برخوردار است زیرا بسیاری از این ترکیبات حین فرایند هیدرومتالورژی تولید پودر تنگستن، تشکیل می شود. این سیستم تقریبا پیچیده بوده و علاوه بر اکسیدهای دوتایی استوکیومتری , WO_{2.72} , WO_{2.72} , سیستم این در بر میگیرد. در حالت این سیستم تقریبا پیچیده بوده و علاوه بر اکسیدهای دوتایی استوکیومتری , سر میگیرد. در حالت این سیستم ترای است (۳⁴⁰)، مکانهای اکتاهدرال غالب بوده که در آن اتمهای تنگستن در مرکز اکتاهدرال اکسایش کامل (⁴⁰⁴)، مکانهای اکتاهدرال غالب بوده که در آن اتمهای تنگستن در مرکز اکتاهدرال قرار داشته و با ۶ اتم اکسیژن احاطه شده است (WO₂) و تا زمانی که یونهای تنگستن ۶ ظرفیتی

¹ Wolframite

² Scheelite

باشد، تنها گوشه های اکتاهدرال به اشتراک گذاشته می شود. با کاهش نسبت اکسیژن به تنگستن، که در طی احیا رخ می دهد (تبدیل به اکسیدهای پایین تر)، هشت وجهی بسیار پیچیده شده و ترکیبی از گوشه، لبه و وجوه را به اشتراک می گذارد. با از دست دادن هر اتم اکسیژن از شبکه اکسید، دو الکترون به باند هدایت اضافه شده که در نتیجه ترکیبات حاصل از احیا، نیمرسانا یا رسانا می شوند. در کنار هشت وجهی تنگستن – اکسید، چهاروجهی WO_4 نیز می تواند در ترکیبات کاملا اکسید شده و ترکیبی و تشکیل ای رسانا می شوند. ترکنار هشت وجهی تنگستن – اکسیده می هم و دو تای می تواند در ترکیبات می تواند در ترکیبات کاملا اکسید شده و تشکیل شود [۴]. اکسیدهای دوتایی تنگستن به دو دسته اصلی تقسیم می شوند: دی اکسید تنگستن و تری اکسید تنگستن و تری اکسید تنگستن و تری اکسید تنگستن و تری اکسید ترکیبات کاملا اکسید کنار تنگستن و تری اکسید می شوند.

الف) α–اکسید تنگستن (WO₃)

این اکسید از کلسیناسیون اسید تنگستیک یا APT در حضور هوا یا اکسیژن بهدست میآید:

 $H_2WO_4 \rightarrow WO_3 + H_2O$ (750-800 °C) (NH4) $_{10}H_2W_{12}O_{42} \cdot 4H_2O \rightarrow 12WO_3 + 10NH_3 + 11H_2O$ در اکسیداسیون پودر تنگستن (برای ترکیب استوکیومتری WO₃)، فشار جزیی اکسیژن می بایست بالاتر از هوا باشد. چگالی ۲/۲۰–۲/۲۱ گرم بر سانتی متر مکعب، نقطه ذوب ۱۴۲۷ درجه سانتی گراد، شروع تصعید آن در دمای بسیار پایین تر از نقطه ذوب و بالاتر از ۲۵۰ درجه سانتی گراد بوده و نقطه جوش آن ۱۸۳۷ درجه سانتی گراد می باشد.

نکته قابل ذکر این است که WO₃ تجاری عموما به طور کامل شامل WO₃ وWO-γ میباشد. علت این تبدیلها از ساختار سرچشمه می گیرد. در یک ساختار ایده آل این اکسید، مکان های اکتاهدرال به شکل چهارگوش دیده می شود، البته ساختار واقعی واپیچیده می باشد. این بدان معنی است که اتم -های نسبتا کوچک تنگستن تمایل به جابجایی از مرکز اکتاهدرال دارند و این انتقال به دما وابسته می باشد. نکته قابل ذکر دیگر آن است که از بین رفتن این تقارن به وجود ناخالصی ها نیز بستگی دارد. WO₃ در اسیدها به جز HF غیرقابل حل بوده اما به راحتی در محلول های هیدروکسیدی قلیایی آبی یا مذاب هیدروکسیدهای قلیایی یا کربناتها حل می شود. WO3 یکی از مهم ترین و خالص ترین بین فلزی ها در تولید سایر ترکیبات تنگستنی یا پودر تنگستن می باشد. هم چنین حجم زیادی از این اکسید در طی فرآیندی به اکسید آبی رنگ تنگستن تبدیل می شود. WO3 به علت داشتن رنگ زرد کمرنگ، به عنوان رنگ دانه در رنگ های آبی یا روغنی به کار برده می شود. اخیراً از آن در کاتالیستهای مختلفی به ویژه در کنترل آلودگی هوا و صنایع بهداشتی نیز استفاده می شود. ب) β- اکسید تنگستن ((WO_{2.9}(W₂₀O₅₈))

این اکسید در طی فرآیند احیاء WO₃ به W بدست می آید. حالت خلوص بالای آن می تواند در دمای ۵۰۰ تا ۵۵۰^oC و فشار جزیی بخار آب bar /۶ بهدست آید. چگالی ۷/۱۶ گرم بر سانتی متر مکعب، رنگ آبی یا آبی تیره و ساختار تک میلی داشته و اغلب به شکل سوزنی بلوری می شود. در حالت خالص به عنوان کاتالیست مهم صنعتی سنتز شیمیایی به کار می رود.

ج) γ- اکسید تنگستن (WO_{2.72}(W₁₈O₄₉))

این اکسید نیز در طی احیا WO₃ به W حاصل می شود. نوع خلوص بالای آن می تواند در دمای ⁰۰۰⁰C و فشار جزیی بخار آب 0.8 bar بهدست آید. چگالی ۷/۴۲۷ – ۷/۹۸۹ گرم بر سانتی متر مکعب، رنگ بنفش مایل به قرمز و ساختار تک میلی داشته و مشابه اکسید β ، سوزن های محور b آن موازی محور سوزن می باشد. این اکسید در دماهای بالا تجزیه شده و در محلولهای قلیایی قابل حل می باشد.

دی اکسید تنگستن

دی اکسید تنگستن (WO₂) محصول میانی احیاء هیدروژنی اکسیدهای بالاتر تنگستن بوده که در دمای ۹۰۰^oC تحت اتمسفر هیدروژن و فشار جزیی بخار آب at 0.5 بدست می آید، علاوه بر این در طی احیا WO₃ به W نیز حاصل می شود. نکته دیگر آن است که اکسیداسیون مستقیم تنگستن با اکسیژن، روش مناسبی جهت سنتز آن نمی باشد زیرا که در این بین اکسیدهای بالاتر نیز تشکیل میشود. چگالی 10/82-11/05 گرم بر سانتی متر مکعب، نقطه ذوب ۱۵۳۰^oC و رنگ قهوه ای تا بنفش قهوه ای داشته که تک کریستال های آن به رنگ برنزی می باشد و به همین علت درخشندگی و جلای فلزی دارند. این اکسید در اسیدهای معدنی غلیظ و گرم و محلولهای هیدروکسیدی قلیایی غلیظ و در حال جوش حل می شود. هم چنین در محلول آب اکسیژنه رقیق و غلیظ به سرعت حل شده و اسیدنیتریک نیز منجر به اکسید شدن 200 به WO3 می شود [۵].

۱-۲-۱ کاربردهای اکسید تنگستن

لایههای نازک اکسید تنگستن به دلیل خواص خوب اپتیکی و الکتریکی که از خودش نشان میدهد کاربرد های فراوانی دارد که در زیر به چند مورد از آنها اشاره می شود.

1-1-1-1 کاربرد الکتروکرومیک

از وقتی که اثر الکتروکرومیک کشف شد، تحقیقات و پژوهش های زیادی در زمینه تکنولوژی اکسیدهای فلزی واسطه انجام گرفته است. این مواد با اعمال میدان الکتریکی میتوانند خواص اپتیکی خود را تغییر دهند که منحصر به تغییر رنگ موقتی و برگشت پذیر میشود. در اینجا منظور از تغییر رنگ همان تغییر در ضریب شکست و ضریب جذب و همچنین میزان عبور و بازتاب طول موجهای مرئی و نامرئی میباشد. WO3 به عنوان یک ماده الکتروکرومیک بهطور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است که خواص الکتروکرومیک بهتری را نسبت به بعضی دیگر از مواد از خود نشان میدهد. از این رو از این ماده برای ساخت پنجرههای هوشمند، امروزه مورد استفاده قرار می گیرد.

از اکسید تنگستن میتوان به عنوان ماده فتوکرومیک^۱ نیز نام برد. مواد فتوکرومیک در مقابل انرژی تابشی از خود تغییر رنگی را بروز میدهند که با قطع تابش به حالت اولیه بر میگردند. از این مواد در ساختن شیشه های عینک و برخی از پنجره ها نیز استفاده میشود.از دیگر خواص WO₃ میتوان به

^{&#}x27; Photochromic

خاصیت ترموکرومیک^۱ (تغییر رنگ در اثر تغییر دما) خاصیت هالوکرومیک^۲ (تغییر رنگ دراثر تغییر PH) و… را نام برد. هنگامی که ماده الکتروکرومیک در معرض اختلاف پتانسیل قرار می گیرد در اثر گرفتن یا از دست دادن الکترون (احیا ویا اکسید شدن) تغییر رنگ می دهد و مجدداًبا حذف ولتاژ به حالت اولیه بر می گردد. مواد الکتروکرومیک را می توان درسه گروه دسته بندی کرد: ۱- مواد انحلال پذیر که در حین استفاده محلول باقی می مانند. ۲- مواد یک در حالت طبیعی انحلال پذیر هستند ولی با انتقال الکترون در الکترودها جامد می شوند. ۳- مواد الکتروکرومیک جامد که در حین استفاده حالت جامد خود را نیز حفظ می کنند. از این مواد

۱–۲–۱–۲ حسگرهای گازی

عملکرد حسگرهای اکسید فلزی بر مبنای تغییر مقاومت الکتریکی در حین بر همکنش بین سطح حسگر و گاز هدف است. تغییر در مقاومت حسگر که به سطح مربوط است به معیارهای زیادی بستگی دارد از قبیل واکنش پذیری خاص مواد، ساختار ریز، غلظت الکترون های آزاد، حساسیت مورفولوژی لایه. در میان همه حسگرهای گازی حالت جامد، حسگرهای گازی نیمرسانای اکسید فلزی به خاطر پتانسیل خوبی که برای حس کردن پیوسته گازها دارند مورد توجه زیادی قرار گرفتند. از برتریهای این حسگرهای گازی می توان به قیمت کم، ساخت راحت، اندازه کوچک، پاسخ کوتاه و بازیابی سریع اشاره کرد. اکسید تنگستن به دلیل کاربردهای اپتیکی و الکتریکی برای آشکارسازی گازهای 2O2 آمونیاک، بنزن و هیدروژن مورد استفاده قرار می گیرد. روش آشکار سازی به این صورت است که هنگامی که گاز در مجاورت لایه حساس به آن قرار می گیرد با آن واکنش داده و یک جریان الکتریکی و تغییرمقاومت سطحی را موجب می شود که به وسیله حسگرهایی این تغییرات اندازه گیری

¹Thermochromic

²Halochromic



شکل ۱-۱ : مثالی از نمودار یک حسگر گازی در حین عملیات حسگری [۱۰]

1-۲-۱ کاتالیزور نوری

مادهی فوتوکالیزور مادهای است که در معرض تابش نور موجب بروز یک واکنش شیمیایی می شود، ولی خود ماده تغییری نمی کند. فوتوکاتالیزورها نیمرسانا هستند و نیمرساناها در ساختار انرژی خود دارای نوار ظرفیت و رسانش هستند. هنگامی که نیمرسانا در معرض تابش نور قرار می گیرد یک زوج الکترون-حفره تولید می شود که این زوج الکترون-حفره می توانند در واکنش شیمیایی شرکت کنند [11]. به عنوان مثال در شکل۲-۱ استفاده از ویژگی فوتوکاتالیزوری در تجزیه آب نشان داده شده است [1۲].



شکل ۱-۲: طرحوارهای از تجزیه آب با استفاده از خاصیت فوتوکاتالیزوری [۱۲]

$$2h\nu \rightarrow 2e^- + 2h^+$$
 جذب فوتون: $\gamma = 2h\nu \rightarrow 2e^-$

$$H_2O+2h^+ \rightarrow 1/2O_2+2H^+$$
 [i.e. (1-7)]

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$
 : کاتد (۱-۳)

$$H_2O + 2hv \rightarrow H_2 + 1/2O_2 :$$
حالت کلی (۱-۴)

تعدادی از مواد که به عنوان فوتوکاتالیست به کار میروند عبارتند از اکسید تنگستن، اکسید روی، اکسید آهن و دی اکسید تیتانیوم [۱۳ و ۱۴]. از کاربردهای اثر فوتوکاتالیستی می شود به خود تمیز شوندگی، آنتی باکتریال، تصفیه آب و هوا، مه زدایی و غیره اشاره کرد [۱۵].



شکل ۱-۳: محدوده ای از کاربردهای فوتوکاتالیست ها [۱۵]

از بین موارد مذکور که به شرح آن در بالا پرداخته شد؛ اکسید تنگستن در کاربرد الکتروکرومیک که هدف تحقیق بر آن پایه گذاری شده است به دلیل بازده رنگی بالا، پایداری الکتروکرومیکی بالا و قیمت کم به عنوان یکی از ارزشمندترین مواد الکتروکرومیک به شمار میرود.

1-1-1-۴ ابررسانایی

موادی که ابررسانا می شوند خاصیت دیا مغناطیسی کامل در آنها ایجاد می شود و مقاومت ویژه الکتریکی آنها نیز صفر می شود. بنابراین میدان مغناطیسی در داخل آنها بی تاثیر است. تک بلور Na_xWO₃ به ازای۲.۰≤X رفتار فلزی دارد و وقتی در دمای هلیوم مایع برود ابر رسانا می شود. این خاصیت در دمای ۲۰ K به وسیله ایرد کشف شد. در حال حاضر مشخص شده است که تک بلورWO₃ با ناخالصی Na در غلظت ۲٪یک فاز ابر رسانای سطحی در دمای بحرانی NIAرا از خود نشان میدهد. اگر فلزات قلیایی به عنوان ناخالصی به WO₃ افزوده شوند میتوانند نیمرساناها و یا دیالکتریکها را به رسانا تغییر دهند. به همین دلیل است که ابر رسانای سطحی در این مواد دیده میشود [۱۶].

۳–۱ سولفید تنگستن

در دهمهای اخیر مطالعات زیادی بر روی فلزات واسطه دی- کلکوژنی 'TMD ها صورت گرفته است. TMD ها موادی با ساختار لایهای هستند که این لایـهها با نیـروی وانـدروالس ضـعیف یکدیگر را نگه میدارند و با فرمول شـیمیایی MX2 (Mo,W,Nb,Re) الا2 (K=S,Se JM=Mo,W,Nb,Re) نشـان داده می-شوند. در بین مواد TMD ، 2W2 و MoS به دلیل کاربردهای زیادی که در صنعت دارند مـورد توجـه بیشتری قرار گرفتهاند [۱۷]. سولفید تنگستن (WS2) یک نیمرسانا متشـکل از دو عنصر تنگسـتن و گوگرد میباشد که به شکل جامد مشکی -خاکستری -نقرهای میباشد. چگالی و جـرم مولکولی ایـن ترکیب به ترتیب برابر Y۵۰۰ kg/m و Y۵۰۰ است. این ترکیب یک مادهی بیاثر و غیـر-سمی و غیرمغناطیسی است و نقطهی ذوب آن برابر ^O ۱۲۵۰ میباشد. ترکیب یک هادهی بیاثر و غیـر-استفاده از آن در باتریهای قابل شارژ لیتیومی، LED ها، حسگرهای گازی، سلولهای خورشـیدی و آشکارسازهای تابشی اشاره کرد. همچنین بهدلیل اهمیت موضوع، تحقیقاتی نیز بـر حالـت تـکلایـه و نانوی این ترکیب انجام شده است [۱۸].

سولفید تنگستن دارای ساختار شش گوشی با گروه فضایی P6₃/mmc میباشد. ثابتهای شدی ثابتهای میباشد. ثابتهای شبکه این ترکیب که به صورت تجربی به دست آمده اند برابر با a=۳/۱۵۴ و a=۳/۱۵۴ می- می- شبکه این ترکیب که به صورت باشد. مختصات مربوط به هریک از اتمهای تنگستن و گوگرد در این ساختار به ترتیب به صورت

¹ Trasition Metal Dichalogeniides

$$a_1 = (a, 0, 0)$$
 است. بردارهای بسیط در این ساختار به صورت $\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}\right) = \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}\right)$
 $\frac{\sqrt{3}}{2}a^{2}c}$ میباشد. حجم سلول بسیط در ساختار شـش گوشـی برابـر $a_3 = (0, 0, c)$ $a_2 = \left(-\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}a, 0\right)$

است. در شکل ۱-۴ ساختار بلوری و منطقه بریلوئن این ترکیب نشان داده شده است [۱۹].



شکل۱-۴: نمای: الف) عرضی، ب) از بالا و ج) منطقه بریلوئن ترکیب WS2 [۱۹]

این ترکیب از صفحات S-W-S تشکیل شده که بر روی هم قرار گرفتهاند و صفحات مجاور با نیروی ضعیف واندروالس با هم اندرکنش میکنند. این صفحات به گونهای هستند که هر صفحه شامل سه لایه میباشد، به این صورت که یک لایه W بین دو لایه S قرار گرفته است. در شکل ۱-۵ لایههای انباشته شده بر روی هم S2 نشان داده شده است [۲۰].



شکل۱-۵: ساختار لایهای WS₂: کرههای تیره بیان گر اتم تنگستن و کرههای روشن بیان گر اتم گوگرد هستند [۲۰]

لایههای انباشته شده بر روی هم در این ساختار به گونهای هستند که اتمهای تنگستن در امتداد محور انباشتگی، با یک دوره تناوب بعد از اتمهای گوگرد قرار گرفتهاند، که این موجب می شود لایه به طور کامل از حالت مسطح خارج شود و شکلی زیگزاکی به خود بگیرد.

دادههای مربوط به پراش الکترون نشان میدهد که اتمهای فلز در این ساختار با فاصله کوتاه W-W برابر [] ۲/۷۴ قرار گرفتهاند. محاسبات بر پایه اصول اولیه نیز نشان میدهد لبههای زیگزاکی غنی از گوگرد هستند و پاسخ نوری ایجاد میکنند. این منابع نوری در مقیاس نانو میتواند کاربردهای متنوعی با خاصیت شفاف بودن و انرژی پایین در دستگاههای الکترونی داشته باشد. در کاربردهای مختلف به رفتارهای متفاوتی از این مواد نیاز است به همین دلیل تکلیه، چندلایه و نانولولههای این ترکیب ساخته شدهاند [۲۱].

۴-۱ جمع بندی

در این فصل به مطالعه ویژگیهای تنگستن، اکسیدهای تنگستن و سولفید تنگستن پرداخته شد و برخی از کاربردهای آنها مورد بررسی قرار گرفت. در فصل بعد تاریخچهای از تحقیقات انجام شده بر روی این ترکیبات آورده شده است.

فصل دوم

مرورى بر مقالا**ت**

در این فصل با استفاده از مقالات و مراجع مختلف، مروری بر خواص لایههای نازک اکسید تنگستن تهیه شده به روشهای مختلف و همچنین لایههای نازک اکسید تنگستن با آلایشهای متفاوت خواهیم داشت.

۲-۲ بررسی خواص لایههای نازک اکسید تنگستن تهیه شده به روشهای مختلف

۲-۲-۱ خواص لایههای نازک اکسیدتنگستن تهیه شده به روش غوطه وری

در این گزارش، هایتو^۱ و همکاران وی [۲۲] لایهی اکسید تنگستن را به روش غوطهوری لایهنشانی کردهاند. لایهها به مدت ۲ ساعت در دمای ۲۵۰۰ گرمادهی شده است، که فاز مکعبی و اورتورومبیک برای لایهها مشاهده شد. در این مقاله ابتدا در دمای اتاق، پلی اتیلن گلیکول^۲، تنگستات آمونیاک و آب دو بار یونیزه شده^۲، با نسبت جرمی ۲۳:۵۰ به ترتیب، با هم ترکیب شدند و برای ۴ ساعت محلول بهم زده شده است. محلول اولیه را در دمای۲۰۵ به مدت ۴ساعت نگه داشته شد. زیر لایهی و در به ترتیب در محلول استن، ایزوپروپانول^۴ و آب دوبار یونیزه شده به صورت اولتراسونیک^۵ تمیز و در دمای ۲۰۰۷خشک شد. لایهها به روش غوطهوری و با سرعت بیرون آوردن ۴mm/s تهیه شدهاند. نمونهها در دمای اتاق به مدت نیم ساعت نگه داشته شد. در دمای ۲۵۰۰ یایرولیز شدند.

خواص ساختاری

شکل ۲-۱ ساختار کریستالی لایههای حرارت داده شده در دمای۲°۳۵۰ به مدت ۲ ساعت را نشان میدهد. قسمت a مربوط به XRD خود زیر لایهی FTO و قسمت b مربوط به XRD لایه با زیر لایهی FTO است.

⁴isopropanol

¹Haitao

²polyethylene glycol

³deionized water

⁵ultrasonic



شکل ۲-۱: الگوی XRD لایههای حرارت داده شده در دمای °۵ ۳۵۰ (a) زیر لایه FTO و (b) لایه WO3 لایهنشانی شده بر روی زیر لایه FTO [۲۲]

WO₃ در دمای اتاق تا دمای C^o ۳۵۰ به صورت فاز تک میلی است [۲۲]. اما این الگو بیشتر برای حالت حجیم آن میباشد. در این بررسی دادههای XRD نشان داد که، در لایههای اکسید تنگستن، به صورت همزمان ساختار مکعبی و اورتورمبیک وجود دارد. که فاز مکعبی پایدار نیست و به راحتی به اورتورومبیک تبدیل می گردد. در ضمن با توجه به طیف XRD مشاهده میشود که قلههای شدت پراشی خیلی قوی نیستند و چندین WO₃ آمورف در نمونه وجود دارد. شکل ۲-۲ تصویر SEM نمونه-ها را نشان می دهد. اندازه دانهها در این نمونهها از mµl بیشترنیست، و سطح صاف، و با توزیع تقریبا همسان خلل و فرج است. ساختاری که دارای سطح صاف است، میتواند خاصیت الکتر کرومیک خوبی به لایه بدهد. با توجه به الگوی XRD در داخل لایهها، WO₃ آمورف وجود دارد، که این منجر به واکنش سریع تغییر رنگ در نمونهها می شود. ضخامت لایهها تقریباً ۵۰۰ گزارش شده است.



شکل۲-۲- تصویر SEM لایههای WO₃ [۲۲]

خواص الكتروكروميك

شکل ۲-۳ نتایج چرخهی ولتامتری از ۱٬۸۷- تا ۱٬۰۷ است. یک قلهی آنودی خوب برای هر نمونه وجود دارد. ساختار آمورف، اندازه دانههای کوچک و وجود تخلخل، فاکتورهای اصلی در بدست آوردن جواب خوب است.



شكل ۲-۳: چرخهى ولتامترى لايههاى WO₃ [۲۲]

ویژگیهای نوری

در شکلهای ۲–۴ و ۲–۵ طیف عبوری برای لایههای حرارت داده شده در دمای C°۳۵ در سه مرحلهی اولیه، تغییر رنگ داده و شفاف شده را نشان داده است. شکل ۲–۴ طیف عبوری تک لایه WO₃ و شکل ۲–۵ طیف عبوری برای سه لایه WO₃ را نشان داده است. در مرحلهی آغازین، هر دو نوع لایه، تقریباً همهی نور فرابنفش با طول موج کمتر از m۵۰۳را جذب کردند، و آنها طیف عبوری بالایی برای نور مرئی داشتند. تفاوت بین طیف عبوری دو نوع لایه بسیار ناچیز بود. در مرحلهی تغییر رنگ، بیشترین مقدار طیف عبوری یک لایه به ۲۵٪ کاهش یافت، و این مقدار برای سه لایه ۵٪ بود. در ناحیه نور مرئی با طول موج بالای شده ۲۵٪ کاهش یافت، و این مقدار برای سه لایه ۵٪ بود. در ناحیه نور مرئی با طول موج بالای شده ۲۵٪ کاهش یافت، و این مقدار برای سه لایه ۵٪ است، در ناحیه نور مرئی با طول موج بالای شده ۱۳۰ میشود. بعد از سفید شدن، هر دو لایه به حالت طیف مخصوصاً برای سه لایه که نور تقریباً جذب میشود. بعد از سفید شدن، هر دو لایه به حالت طیف عبوری بالا بازگشتند و فقط مقدار کمی از حالت اولیه کاهش یافته بودند که این روند در مطابقت با قابلیت الکتروکرومیک لایهها بود. جدول ۲–۱ متوسط طیف عبوری فیلمها را برای دو حالت تغییر رنگ و شفاف شده، بیان کرده است.



شکل ۲-۴: طیف عبوری برای تک لایه WO₃ [۲۲]



شکل۲-۵: طیف عبوری برای سه لایه WO₃ [۲۲]

| [77] | ۲ تا ۸۰۰nm | گسترەي۳۰۰ | لايەھا در † | طيف عبورى | متوسط | جدول ۲-۱ |
|------|------------|-----------|-------------|-----------|-------|----------|
|------|------------|-----------|-------------|-----------|-------|----------|

| نمونهها | متوسط طیف عبوری (برای حالت تغییر رنگ داده شده) | متوسط طیف عبوری (برای حالت تغییرشفاف شدن) |
|---------|--|--|
| یک لایه | ۲,۲۴ | ۶۹, <i>۶</i> ۶ |
| سه لايه | ١٫٨٧ | ۶۳٫۷۱ |

گاف انرژی و ضریب جذب محاسبه شده و در شکل ۲-۶ نشان داده شده است. برونیابی قسمت خطی نمودارها، گاف انرژی اپتیکی را برای سه حالت آغازین، تغییر رنگ داده شده و سفید شده، بترتیب ۳٫۲۹، ۳٫۲۹ و ۲٫۶۲۷ نشان میدهد. گاف انرژی برای حالت رنگی از همه کمتر است. گاف انرژی پودر اکسید تنگستن در حدود۳٫۲۵۷ گزارش شده است [۲۳]. دیپا^۱ و همکاران وی نیز لایهی WO₃ رنگی را با گاف ۲٫۶eV گزارش کردهاند [۲۴].

¹Deepa



شکل ۲-۶: نمودار گاف انرژی لایههای WO₃ برای حالتهای مختلف [۲۲]

CVD خواص لایههای نازک اکسید تنگستن تهیه شده به روش CVD

در این تحقیق، تاگستروم^۱و همکاران وی [۲۳] لایههای نازک اکسید تنگستن را با روش CVD از ترکیبِ H₂O با O₂D در گسترهی دمای C⁰C تا C⁰C بدست آوردند. H₂O به صورت توسط گاز حامل Ar به سمت سیستم منتقل میشود. فشار H₂O در طی فرآیند با جریان Ar کنترل شد. WF₆ در داخل یک لوله از جنس کوارتز، به فاصلهی ۴cm از مرکز سیستم قرار داده شد، و گاز از داخل این لوله عبور داده شد. بین WF₆ و O₂D واکنش شدیدی اتفاق افتاد که حاصل آن WO₃ و WF بود. HF

خواص ساختاری لایههای نازک WO₃

الگوی XRD نشان میدهد که فاز تک میلی WO_3 در فشار پایین H₂O صورت می گیرد. در حقیقت، تک فاز تک میلی لایههای WO_3 زمانی صورت می گیرد که WF_6/WO_3 به نسبت ۲ باشد. اگر این نسبت کاهش پیدا کند، نتایج نشان میدهد که لایهها بصورت چند فازی تشکیل می شوند. فازهای تشکیل شده شامل فاز تک میلی و فازهای ناپایداری که در آن کمبود اکسیژن است x-WO. شکل ۲-۷ نتایج XRD را برای لایهی نازک WO_3 که در دمای Ω° ۷۰۰ لایهنشانی شده است را نشان میدهد.

¹Taegtstroem



شکل ۲-۷: الگوی XRD لایه
ی ناز ک WO_3 در دمای XRD الگوی Y

طیف سنجی رامان^۱ ابزار خیلی قوی برای آنالیز فاز اکسید تنگستن است [۲۴ و ۲۵]. با این تکنیک، نه تنها فازهای مختلف اکسید را نشان میدهد، بلکه وجود H₂O را نیز نشان میدهد. شکل ۲-۸ یک سری از طیفهای رامان را برای لایههایی که بین دمای C°۲۰۰-۳۰۰ لایه نشانی شدهاند را نشان میدهد. میتوان مشاهده کرد، که این طیفها فازِ تک میلی WO3 با قلههایی در منطقهی ۱۰۰ تا ¹-۴۰۰cm و ۸۰۰ تا ¹-۸۱۰cm را نشان میدهد. اختلاف شدت بین طیفها در شکل بخاطر تفاوت در ضخامت لایهها است.



(d) ه ۲۰۰ °C (c) ،۵۰۰ °C (b) ،۲۰۰ °C (a) شکل ۲–۸ : طیفهای رامان لایههای تهیه شده در دمای (a) °C (c) ،۵۰۰ °C (b) شکل ۲–۸ : طیفهای رامان لایههای تهیه شده در دمای (c) °C (c) ،۵۰۰ °C (c) و (b)

¹Raman spectroscopy
شکل ۲-۹ تصویر AFM از لایه با ضخامت ۵۹۳ که در دمای $^{\circ}$ ۳۰۰ لایه نشانی شده است، را نشان می دهد. می توان مشاهده کرد، که دانه های تکی نسبتاً کوچکند و سطح صاف دارند، و با احتساب ناهمواری (R_A) کمتر از ۱۵ nm هستند. در مقابل، یک بررسی از AFM لایه با ضخامت ۲۲۰۰۳ بود.



شکل ۲-۹: تصویر AFM لایهی WO₃، تهیه شده در دمای C°۳۰[۲۳]

۳-۲-۲ بررسی اثر افزودن آلایش روی بر ویژگیهای لایههای ناز ک اکسید تنگستن در سال ۲۰۱۶ دیلیپ کومار^۱ و همکاران وی، از روی (Zn) به عنوان آلایش در ساختار اکسید تنگستن (WO3) استفاده کردند [۲۴]. در روشی که این گروه برای سنتز نمونهها استفاده کردند در ابتدا m ۰.۱ محلول استات روی دو آبه (C4H6O4Zn.2H2O) در محلول پلی اتیلن گلیکول با PH بین ابتدا m ۰.۱ محلول استات روی دو آبه (Na2WO4.2H2O) در محلول پلی اتیلن گلیکول با PH بین مراجع تا ۵/۵ حل میشود. سپس ۱۳۱ محلول سدیم تنگستات دو آبه (Na2WO4.2H2O) به محلول قبل در ظرف همزن اضافه میشود و پس از آن یک رسوب بدست میآید. رسوب بدست آمده چندین بار برای جدا کردن ناخالصی ها با آب مقطر شستشو داده میشود و در آخر نمونه در معرض تابش مایکروویو با توان ۲۰۶۷ به مدت ۱۰min قرار میگیرد. درنتیجه پودری به رنگ زرد مایل به سبز حاصل میگردد. این نمونهها به سه قسمت تقسیم شدند به صورتی که نمونه a بدون باز پخت، نمونه

¹ Dhilip Kumar

b بازپخت شده در دمای ^oC ۲۰۰[°] به مدت ۲ ساعت و نمونه c بازپخت شده در دمای ^oC ۵۰۰[°] ۲ به مـدت ۲ ساعت میباشد.



شکل ۲–۱۰: الگوی XRD مربوط به نمونه های(a) بدون بازپخت، (b) بازپخت شده در دمای XRD شکل ۲–۱۰: الگوی مدت ۲ ساعت و (c) بازپخت شده در دمای $^{\circ}$ ۵۰۰ به مدت ۲ ساعت [۲۴]

الگوی پراش پرتو ایکس(XRD) که در شکل ۲-۱۰ آورده شده، قلههایی را در $(7,7^{\circ})^{\circ}$ و $(7,7)^{\circ}$ و $(7,7)^{\circ}$ و $(7,7)^{\circ}$ در نمونه a نشان میدهد که مطابق با قلههای حاصله از صفحات بلوری (۲۰۰) و $(7,7)^{\circ}$ و $(7,7)^{\circ}$ راستلوزی اکسید تنگستن میباشد. در نمونه a هیچ قلهای از تشکیل بلور Zn مشاهده نشد. در نمونه های d و c که به ترتیب در دماهای $^{\circ}$ ۴۰۰ و $^{\circ}$ ۵۰۰ بازپخت شدند قلههای TRD در زاویه های های d و c که به ترتیب در دماهای $^{\circ}$ مطابق با صفحات بلوری (۱۱۱) و $(7,7)^{\circ}$ و $^{\circ}$ ۲۰٫۳ و $^{\circ}$



شکل ۲–۱۱: تصاویر SEM مربوط به نمونه های(a) بدون بازپخت، (b) بازپخت شده در دمای SEM شکل ۲–۱۱: تصاویر ماعت و (c) بازپخت شده در دمای $^{\circ}$ ۵۰۰ به مدت ۲ ساعت [۲۴]

شکل ۲–۱۱ تصاویر SEM نمونه ما را نشان می دهد. در نمونه a به وضوح نانو ذره مای کروی شکل مشخص هستند. در نمونه ی b نانو ذرات کروی بسیار کوچک ظاهر شدند. در این نمونه فاز تغییر کرده ولی تغییر شکل رخ نداده است، اما درنمونه c شکل نمونه از کره به صفحاتی که روی هم انباشته شده اند تغییر کرده است [۲۴].

Ti بررسی ویژگی الکتروکرومیک لایههای اکسید تنگستن آلاییده با

در سال ۲۰۰۸ پاتیل^۱ و همکاران وی، تاثیر آلایش تیتانیوم بر ویژگی الکتروکرومیک لایههای نازک اکسید تنگستن را مورد بررسی قرار داد [۲۵]. در این تحقیق لایههای اکسید تنگستن بدون آلایش و با آلایش تیتانیوم بر روی زیرلایههای شیشه و FTO به روش افشانه پایرولیزیز رشد داده شد. از حل کردن پودر خالص WO_۳ در آمونیاک و آب مقطر در دمای ^O^o ۹۰ محلول آمونیوم تنگستات بدست آمد. برای آلایش تیتانیوم از تیتانیوم کلراید به عنوان تامین کنندهی تیتانیوم استفاده شد. درصدهای اتمی مختلفی از تیتانیوم کلراید (%at ۲ ، %at ۶ و %۱۰ at) برای آلایش لایههای نازک اکسید تنگستن استفاده شد. در هنگام لایهنشانی دمای زیرلایه در C⁰ ۴۵۰ و شار هوا بر بروی اکسید آمد. الگوی پراش پرتو ایکس برای لایههای نازک اکسید تنگستن بدون آلایش و آلایش شده با تنظیم شد. الگوی پراش پرتو ایکس برای لایههای نازک اکسید تنگستن بدون آلایش و آلایش شده با



شکل ۲-۱۲: الگوی XRD لایههای نازک WO₃ بدون آلایش و آلایش شده با %۸ ۲ at ۶ و «۱۰ at ۲ رشد داده شده بر روی زیرلایه شیشه در دمای ۴۵۰ ^oC [۲۵]

الگوی پراش پرتو ایکس نشان دهندهی ساختار تکشیب برای نمونه بدون آلایش است. این الگو به وضوح قلههای سه گانه را در ۲۳/۵[°] تا ۲۴/۵[°] در مقیاس θ۲ نشان میدهد. اندازه بلورک تمام قلهها با استفاده از رابطهی شرر^۱:

¹ Scherrer's formula

$$t = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta_{\rm B}} \tag{(Y-1)}$$

که در آن β همان FWHM ^۱یک قله در $\theta \tau_{\beta}$ است. اندازه بلورک برای تمامی قلهها محاسبه شد که بین ۴۰nm تا Fvnm بودند. برای نمونههای آلایش شده با تیتانیوم با درصد های اتمی %rat شد که بین ۴۰nm تا ۴۰nm بودند. برای نمونههای آلایش شده با تیتانیوم با درصد های اتمی %rat و %rat با تعانیوم با درصد های اتمی %rat و %rat مراد که بین ۴۰nm تا با تعام بودند. برای نمونههای آلایش شده با تیتانیوم با درصد های اتمی %rat و %rat مراد که بین ۴۰nm تا با تعانیوم با درصد های اتمی %rat و %rat با تعانیوم با درصد های اتمی %rat نوا با تعانیوم با درصد های اتمی %rat نوا شد که بین ۴۰nm تا با تعام با تعام با درصد های اتمی %rat و %rat با تعانیوم با درصد های اتمی %rat نمی هم با تعانیوم با درصد های اتمی %rat و %rat با و %rat با تعانیوم الگوی پراش پرتو ایکس دو فاز مخلوط wor و wo و مراد نمونه الایش شده با %wo و مراد تعانیوم الگوی پراش پرتو ایکس دو فاز مخلوط wor و wo و با تعانیوم الگوی پراش پرتو ایکس دو فاز مخلوط wo و wo و با تعانیوم الگوی پراش پرتو ایکس دو فاز مخلوط wo و wo و با تعانیوم الگوی پراش پرتو ایکس دو فاز مخلوط wo. و wo و با تعانیوم الگوی پراش پرتو ایکس دو فاز مخلوط wo. و wo و با تا تا تعانیوم الگوی پراش پرتو ایک می دو فاز مخلوط wo. و wo و با در از در ال و با تا در ال و wo. و مرد ترکیب w_{1-x} تا با تا تا در الگوی پراش و با در از در در ال و با تا در ال و با تا در ال و با تا در در ال و با در ال و با تا در با در با تا در ال و با تا در ال و با تا در با تا در ال و با تا در با تا در

ماختار و ریخت شناسی برای نمونه های بدون آلایش و با آلایش Ti توسط SEM و SEM بررمی شدند. شکل۲-۱۳ (الف) تصویر SEM مربوط به لایهی نازک WO_۳ رشد داده شده بر روی شیشه در دمای C^o ۴۵۰ را نشان میدهد که به وضوح تشکیل میکرو الیاف در همتنیده درآن دیده می شیشه در دمای C^o ۴۵۰ را نشان میدهد که به وضوح تشکیل میکرو الیاف در همتنیده درآن دیده می شود. شکل۲-۱۳ (ب-ج) تصاویر SEM مربوط به لایههای اکسید تنگستن با آلایش درصدهای میشود. شکل۲-۱۳ (ب-ج) تصاویر SEM مربوط به میمان میکرو الیاف در همتنیده درآن دیده می شیشه در دمای C میده می از ک ۳۵۰ را نشان میدهد که به وضوح تشکیل میکرو الیاف در همتنیده درآن دیده می شود. شکل۲-۱۳ (ب-ج) تصاویر SEM مربوط به لایههای اکسید تنگستن با آلایش درصدهای مختلف تیتانیوم (۲ و %ath ۶) را نشان میدهد که آن هم متشکل از الیاف در همتنیده می باشد. اگرچه مختلف تیتانیوم (۲ و شاه ۶ کام در انهان میدهد که آن هم متشکل از الیاف در همتنیده می باشد. اگرچه تراکم این الیاف با افزایش غلظت Ti کاهش می یابد. در نمونه آلایش شده با ath ۲. ۱۳ تیتانیوم ساختار دانهای در لایه مشاهده می شود.

در شکل ۲–۱۴ طیف عبور در بازهی nm ۲۰۰ تا ۹۰۰nm برای تمام نمونهها نشان میدهد. بیشترین مقدار عبور تقریبا برابر با ۷۰٪ میباشد که مربوط به طول موج ۹۰۰ nm و نمونه بدون آلایش است. با افزایش غلظت Ti میزان عبور در نمونهها به علت افزایش چگالی ذرات کم می شود.

بازده رنگی (η) عبارت است از چگالی تغییر رنگ (Δ OD_y) در ازای شارژ الکتریکی (Q) وارد شده به ماده الکتروکرومیک (رابطه ۲-۲). منظور از چگالی تغییر رنگ، لگاریتم درصد انتقال در حالت بیرنگ (T_b) به است به درصد انتقال در حالت رنگی (T_c) در بیشینه طول موج است به عبارت دیگر

¹ Full width at half maximum

میزان سطح تغییر رنگ داده شده در یک لایه از ماده الکتروکرومیک (A)، در اثر اعمال یک واحد بار الكتريكي (q). واحد بازده رنگي، سانتيمتر مربع بر كولن است. چرخه ولتامتريك (CV) براي تمام نمونهها بین پتانسیل ۵۰۰ mV– تا ۱۴۰۰+ با آهنگ ۵۰ mV/s ثبت شد که در شکل ۲–۱۵ نشان داده شده است.

(7-7)



شکل۲-۱۳: تصاویر SEM نمونه های (الف) بدون آلایش (ب)، آلایش %۲ at ، (ج) آلایش %at و (د)آلایش %NO لایههای نازک 3WO با تیتانیوم [۲۵]

شکل ۲-۱۵: چرخه ولتامتریک نمونههای Ti doped WO₃ [۲۵]

۵-۲-۲ بررسی اثر افزودن آلایش آنتیموان بر ویژگیهای لایههای نازک اکسید تنگستن

در سال ۲۰۱۶ جیان هوا سان^۱ و همکاران وی، به منظور بهبود ویژگیهای حسگری اکسید تنگستن تاثیر آلایش Sb را مورد مطالعه قرار دادند [۲۶]. آنها از روش هیدروترمال برای سنتز پودر اکسید تنگستن استفاده کردند. در ابتدا سدیم تنگستات دو آبه (Na₂WO₄.2H₂O) (۱ گرم) و اسید سیتریک (۱/۲ گرم) در ۲۰ mL آب مقطر حل شد و مقدار مناسبی کلرید آنتیموان (Sb/WO₃ به مقدار ۲، ۵/۳ و ۵ درصد وزنی) به محلول مذکور اضافه گردید. سپس بهصورت مداوم هم زده شد. پس از ۳ دقیقه التراسونیک و ۳۰ دقیقه هم زدن، مقدار L M ۸، mL بهصورت قطره قطره به محلول بالا اضافه گردید. این محلول به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد و سپس به یک محفظه تفلون با ظرفیت از ۳ دقیقه التراسونیک و ۳۰ دقیقه هم زدن، مقدار L M ۸، mL بهصورت قطره قطره به محلول بالا اضافه گردید. این محلول به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد و سپس به یک محفظه تفلون با ظرفیت رواکنش، با انجام سانتریفیوژ، محصولی به رنگ زرد کمرنگ تولید شد و توسط آب دی یونیزه به طور کامل شسته شده است. در مرحله آخر، محصول بدست آمده طی یک شب در دمای ۸۰[°] خشک شده و به ترتیب در دماهای ۴۰۶، ۶۰۰ و ۲۰ ملی ۴ ماعت در هوا بازیخت گردید. نتایج مربوط به الگوی پراش پرتو X و ریخت شناسی سطحی در ادامه آورده شده است.

بررسی الگوی پراش پر تو X

قلههای پراش در شکل ۲–۱۶ حاکی از آن است که اکسید تنگستن خالص در فاز تکشیب با بلورینگی زیاد تشکیل شده که مطابق با کارت JCPDS#43-1035 است. هنگامی که درصد آلایش از ۵/۳ درصد وزنی بیشتر شود علاوه بر قلههای پراشِ اکسید تنگستن خالص در زاویه ۳۰ درجه یک قله کوچک پدیدار می گردد. این قله در جهت ترجیحی (۲۲۲) رشد پیدا کرده است مربوط به ترکیب Sb₆O₁₃ است که مطابق با کارت JCPDS#33-0111 است.

¹ Jianhua Sun

شکل ۲–۱۶: الگوی پراش پرتو X نمونههای آلایش شده با درصدهای وزنی ۰ ، ۳/۵ و %wt ۵٪ آنتیموان [۲۶]

بررسی ریختشناسی سطحی

ریختشناسی سطحی نمونهها با دستگاه FE-SEM بررسی شد. شکل ۲–۱۷ (الف) و ۲–۱۷ (ب) تصاویر FESEM از اکسید تنگستن خالص را به ترتیب تحت بزرگنمایی کم و زیاد نشان میدهد. بررسیها نشان میدهد که میکروکرههایی با قطرهای حدود ۲ تا ۳ میکرومتر از طریق جمع شدن نانو ذرات صفر بعدی و تشکیل صفحات دوبعدی و سپس جمع شدن صفحات دوبعدی و تشکیل یک کرهی ناهمگون سهبعدی ایجاد شدهاند [۲۶].

شکل ۲-۱۷ (الف) تصویر FESEM میکروکرههای ناهمگون اکسید تنگستن خالص (ب) بزرگنمایی تصویر میکروکرههای ناهمگون اکسید تنگستن (ج) تصویر FESEM اکسید تنگستن آلاییده شده با ٪/۵/ Sb (د) طرحوارهای برای نحوه تشکیل میکرو کرههای ناهمگون اکسید تنگستن [۲۶]

۲-۶-۲ سنتز نانو سیمهای WS₂ با روش گوگردی کردن

در سال ۲۰۱۶ آسرس^۱ و همکاران وی، برای سنتز WS₂ ،در ابتدا نانو سیمهای اکسید تنگستن را با روش هیدروترمال بدست آوردند سپس با بازپخت آن در گاز گوگرد پودر WS₂ حاصل شد [۲۷].

در آزمایشی که آنها انجام دادند g ۱۸/۷۴ پودر سدیم تنگستات (Na₂WO₄.2H₂O) و NA₂WO ای M (HCl) سدیم سولفات (Na₂SO₄) در NA ۰۶ آب مقطر حل شد و سپس با اضافه کردن اسید کلریدریک (HCl) M ۳ محلول روی ۱/۵ تنظیم شد. بعد از ۱۰ دقیقه همزدن، محلول به داخل اتو کلاو منتقل شد و در دمای ^OC محلول روی ۱۵/۰ تنظیم شد. بعد از ۱۰ مقیقه همزدن، محلول به داخل اتو کلاو منتقل شد و در دمای ^OC به مدت ۴۸ ساعت قرار گرفت. رسوب حاصله از سانتریفیوژ محلول با آب مقطر و اتانول شستشو داده ودر دمای ^OC به مدت ۲۴ ساعت خشک سازی شد. برای گوگردی کردن نانو سیمهای ۱۹ مروک مجزا از جنس آلومینا قرار گرفتند و سپس داخل کورهی تیوبی قرار داده شدند. نمونهها در مدت زمان ۱۰ دقیقه و در دماهای ۵۰۰، ۶۰۰ و ^OC میه شدند.

¹ Georgies Alene Asres

شکل ۲–۱۸: تغییر ساختار WO₃ در گوگردی کردن (الف) تصویر SEM نانوسیمهای WO₃ (ب-۰۰) تصاویر محصولات بعد از سولفوریزاسیون به ترتیب در دماهای ۵۰۰، ۶۰۰ ، ۷۰۰وC ۸۰۰[°] (و) الگوی XRD مربوط به نمونهها [۲۷]

شکل ۲–۱۸ (الف) نشان میدهد قطر نانوسیمها بین ۲۷۰nm تا ۳۹۰nm است، درحالی که طول آنها بین ۱ تا ۳ میکرومتر است. بازپخت نانو سیمها در گاز گوگرد به غیر از نمونه های مربوط به دمای ۲۰۰°C و ۲۰۰° که نانو تکههایی بر روی نانوسیمها ظاهر میشوند (ب-ه)، در بقیه نمونهها تغییر قابل ملاحظهای در ریختشناسی محصولات ایجاد نمیکند.

الگوی پراش پرتو X نشان میدهد نانوسیمهای اکسید تنگستن سنتز شده به روش هیدروترمال در فاز بلوری شش گوشی هستند. در طی فرایند گوگردی کردن الگوی پراش با افزایش دما به صورت جزیی از WO_3 به S_2 تغییر میکند به طوری که تا دمای O° ۵۰۰ فاز WO_3 نابود میشود و از دمای O° ۲۰۰ فاز شش گوشی S_2 ظاهر می شود [۲۷].

فصل سوم

مهرفي روش پي سنترو

د سکابهای مشرضه یابی

مهمترین هدف محققان در تهیه لایههای نازک، بهدست آوردن لایههایی با بهترین کیفیت، بالاترین رسانایی، بیشترین شفافیت اپتیکی و پایدارترین حالت شیمیایی و مکانیکی است. دستیابی به این اهداف از طریق بهینه سازی مناسب عوامل موثر در فرایند تهیه لایه امکان پذیر است. تکنیکهای رشد، نقش مهمی را در خواص فیزیکی و شیمیایی لایههای نازک بازی میکنند. با روشهای لایه-نشانی مختلف برای یک ترکیب، میتوان خصوصیات الکتریکی، اپتیکی و ساختاری لایههای تهیه شده را بهینه ساخت. بنابراین با انتخاب پارامترهای مناسب برای روشهای مختلف لایهنانی، می توان خواص لایههای نازک را بهینه ساخت. لذا بررسی روشهای تهیهی لایههای نازک، شناخت عوامل موثر در حین لایه نشانی و عملیات پس از آن بسیار با اهمیت میباشد [۸۲].

علم لایههای نازک بدون مشخصهیابی و شناخت روشهای بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی کامل نیست و این شناخت بیشتر روشهای مشخصهیابی را ایجاب میکند. در ریز ساختارها یا ساختارهای میکروسکوپی مواد، باید نوع فازها، شکل، اندازه و توزیع آنها بررسی شود. به این ترتیب باید نمونههای بدست آمده از نظر مشخصهیابیهای ساختاری، الکتریکی، اپتیکی و غیره به منظور به-کارگیری آنها در قطعات گوناگون مثل حسگرهای گازی، حسگرهای نوری، قطعات الکتروکرومیک، سلولهای خورشیدی مورد بررسی قرار گیرند. بر این اساس، در این فصل ابتدا به معرفی روشهای سنتز و لایهنشانی لایههای نازک و سپس روشها و دستگاههای مشخصهیابی پرداخته میشود.

۲-۳ روش های تهیه لایههای اکسید تنگستن

روش های تهیه لایه های نازک به طور کلی به دو دسته ی روش های فیزیکی و شیمیایی تقسیم می شوند [۲۹]. در چند سال اخیر، روش های گوناگونی را برای تهیه این لایه ها انجام داده اند از قبیل روش سل – ژل [۳۰]، اسپری پایرولیزیز، اسپین کوتینگ [۳۱]، غوط هور کردن، کندوپاش [۳۳] و روش بخار شیمیایی [۳۳]. در ادامه به معرفی برخی از این روش ها می پردازیم.

1-۲-۳ روش افشانه پایرولیزیز

از کاربردهای روش افشانه پایرولیزیز می توان به لایه نشانی بـرروی سـطوح مختلـف جامـد از انواع فلزی و غیر فلز (شامل سرامیک، شیشه) نام برد که در مراکز تحقیقاتی و صنعتی کـاربرد فراوانـی دارد. بهطور مثال، در ساخت فیلترهای نوری، سلول های خورشـیدی، حسـگرها، آشـکار سـازها، تهیـه لایههای سخت و پوششهای مغناطیسی، تهیه لایه نازک دی الکتریـک و غیـره کـاربرد دارد. دسـتگاه اسپری پایرولیزیز برای ساخت و تهیه لایههای نازک ونانوساختارها در دمای لایـهنشـانی بـالا اسـتفاده میشود و پایداری و استحکام لایه محصول نسبت به روشهای فیزیکی بیشتر می باشد [۳۴]. لازم بـه میشود و پایداری و استحکام لایه محصول نسبت به روشهای فیزیکی بیشتر می باشد [۳۴]. لازم بـه زکر است این دستگاه با توجه به تکنولوژی سادهتر نسبت به روشهای فیزیکی بیشتر می باشد (بازان قیمت بوده وامکان لایهنشانی درسطوح بزرگتر را نیز دارد و برای لایهنشانی سطوح در ضخامتهای کم (نانومتر) مورد استفاده قرار میگیرد. این روش زیر مجموعه روشهای لایهنشانی شیمیایی محسوب میشود. در این روش مادهی مورد نظر به صورت محلول درآمده و توسط یک گاز حامل که معمولا هوا

دستگاه اسپری شامل قسمت های زیر است:

- ۱- سیستم اسپری همراه با نازل با حرکت روبشی روی سطح
 - ۲- صفحه ی داغ با حرکت دورانی
 - ۳- سیستم بالابر و تنظیم فاصله نازل تا صفحه داغ

۴- قسمت های کنترلی دستگاه که شامل کنترل دمای صفحه داغ، آهنگ اسپری و فشار گاز حامل. محلول در یک مخزن که به نازل متصل است ریخته می شود. نازل دارای قطری در حدود دهم میلیمتر است که برای ریز کردن ذرات روی زیر لایه است. برای حمل محلول به درون نازل و پاشیدن آن به صورت دانه های ریز از یک گاز حامل استفاده می شود. دمای زیرلایه باید دمایی باشد که واکنش شیمیایی محلول انجام گیرد. وقتی محلول از نازل با فشار بر روی زیر لایه پاشیده می شود بلافاصله آب و دیگر مواد اضافی آن تبخیر می شود و ماده ی مورد نظر باقی می ماند و لایه تشکیل می شود. بعد از تشکیل لایه برای جلوگیری از وارد شدن شوک حرارتی باید اجازه داده شود لایه به آرامی سرد شود. خواص لایه تشکیل شده به پارامترهای مختلفی از قبیل آهنگ اسپری، دمای زیرلایه، نوع گاز حامل، فشار گاز حامل، غلظت محلول، مقدار محلول و فاصله نازل تا زیرلایه بستگی دارد. طرح سادهای از روش افشانه پایرولیزیز در شکل ۳-۱ نشان داده شده است [۳۴].

شکل ۳-۱: طرحی از دستگاه افشانه پایرولیزیز [۳۴]

۲-۲-۳ روش لایه نشانی بخار شیمیایی

لایه نشانی بخار شیمیایی (CVD) از ابتدا به عنوان یک راه موثر برای ساخت گستره وسیعی از قطعات و محصولات به عنوان روشی جدید در بخشهای صنعتی شامل صنعت نیمرسانا، صنعت سرامیک و غیره توسعه داده شده است. روش فوق به دلیل تلاش زیاد محققان دانشگاهی و صنعتی در واحدهای تحقیق و توسعه از گستره اولیه خود در صنایع نیمرسانا و میکروالکترونیک بسیار فراتر رفته است. از دلایل توسعه روش CVD میتوان به توانایی تولید لایههایی با تنوع زیاد، پوشش فلزات، نیمرساناها و ساخت لایههایی با ترکیب آلی و غیر آلی اشاره کرد. لایههای ایجاد شده معمولا در شکل بلوری یا آمورف و با کنترل ویژگیهای مطلوب بدست میآیند.

دستگاه CVD در سادهترین صورت آن، CVD شامل جریان گاز یا گازهای پیش ماده در یک محفظه است. در محفظه فوق یک یا چند سطح گرم که قرار است پوشش دهی شوند، وجود دارد. در این روش واکنشهای شیمیایی بر روی (و یا در نزدیکی) سطوح داغ رخ میدهد. نتیجه رسوب به صورت یک لایه نازک بر روی سطح به وجود می آید. این فر آیند منجر به تولید مواد شیمیایی می شود. همچنین مواد زائد و محصولات جانبی نیز همراه با گازهای پیش ماده که واکنش نداده اند از محفظه خارج می شود. برخلاف رسوب دهی فیزیکی فاز بخار (PVD) که فر آیندهایی مانند تبخیر، تصعید و پراکنش را شامل می شود، روش CVD شامل تغییرات واکنش های شیمیایی در پیش ماده یا پیش ماده ها نیز می باشد [۳۵]. شکل (۲-۳) طرح واره ای از سیستم CVD را نشان می دهد. گازهای واکنش دهنده، که به طور معمول گازهای پیش ماده گفته می شوند در دمای مناسب وارد محفظه واکنش می شوند. همانطور که گازها از راکتور می گذرند در تماس با زیرلایه داغ قرار می گیرند، سپس واکنش می دهند و یک لایه جامد بر روی زیرلایه رسوب می کند. معمولا از یک گاز خنثی مانند آرگون (Ar) برای تنظیم غلظت گازها استفاده می شود. دما و فشار رسوب دهی دو عامل محدود کننده می باشند. در انتهای واکنش گازهای خروجی به دام انداخته می شود و قبل از خروج به اتمسفر توسط N2 متراکم در انتهای واکنش گازهای خروجی به دام انداخته می شود و قبل از خروج به اتمسفر توسط N2 متراکم

شکل۳-۲ : طرحوارهای از دستگاه CVD [۳۵]

بنابراین CVD یک نام عمومی برای گروهی از فرآیندهاست که شامل ساخت لایه نازک توسط واکنش شیمیایی و رسوب دهی لایه جامد بر روی زیرلایه می شود. به طور کلی در حین فرآیند CVD مراحل زیر اتفاق می افتد:

- انتقال جرم گونههای گازی واکنش دهنده به مجاورت زیرلایه
- ۲. انتشار گونههای واکنش دهنده از طریق لایه مرزی به سطح زیرلایه و یا واکنشهای شیمیایی همگن برای تشکیل گونههای میانی
 - ۳. جذب گونههای واکنش دهنده یا میانی بر روی سطح زیرلایه
- ۴. مهاجرت سطحی، واکنش ناهمگن، ورود اتم (پوشش دهی) به سطح در حال رشد، و تشکیل محصولهای جانبی
 - دفع محصول های جانبی در واکنش سطحی
 - برداشته شدن محصول های جانبی توسط گاز
 - ۲. انتقال محصول های جانبی به خارج از محیط واکنش

مزاياي CVD :

- د. لایههای تشکیل شده با روش CVD به طور معمول منسجم میباشد بدین معنی که ضخامت لایه در تمامی نقطهها قابل مقایسه و یکنواخت میباشد.
 - ۲. توانایی لایه نشانی گسترهی وسیعی از مواد.
 - ۳. رسوب دهی مواد با درجه خلوص بسیار بالا.
 - ۴. سرعت رسوب دهی نسبتا بالا .
 - ۵. نیاز نداشتن به شکست خلا برای رسوب لایههای مختلف.
 - ۶. قابلیت کنترل ساختار بلوری، مورفولوژی سطح، تناسب عنصری و جهت دهی لایهنشانی

معايب CVD :

۱. این روش ایمنی کمی دارد و پیش ماده ها گاه آلاینده یا انفجار پذیر هستند.
۲. هیدراتها و کربونیلها سمی هستند (برای تولید ترکیبات فرار).
۳. مواد آلی فلزی در تماس با هوا آتش گیر هستند.

۴. تولید لایههایی با خلوص بالا، نیازمند هزینه بالایی است.

لایهنشانی شیمیایی بخار به طور وسیع در تولید نیمرساناها (به عنوان یک بخش از فرآیند تولید نانوساختارهای نیمرسانا) و برای رسوب فیلمهای گوناگون نظیر سیلیکونهای بس بلور، آمورف، ژرمانیوم، تنگستن، سیلیکون نیترید، سیلیکون اکسی نیترید و تیتانیم نیترید استفاده میشود. فرآیند CVD برای تولید الماس مصنوعی نیز کاربرد دارد. این فرآیند برای پوشش دهی قطعات مختلف و رسیدن به خواص نوری، الکتریکی، گرمایی، مکانیکی و مقاومت خوردگی ماده به کار می رود [۳۳].

سه نوع پیش ماده جامد، مایع و گاز در CVD مورد استفاده قرار میگیرد. پیش مادههای گازی بیشتر مورد توجه هستند و ترجیح داده میشوند زیرا به آسانی میتوان پارامترهای گازی را کنترل کرد. برای فرآیندهای CVD، از مواد مایع و جامد نیز به عنوان پیش ماده استفاده میشود. برخی از مواد، گرم شده به دمای مورد نیاز برسند، سپس توسط یک گاز حامل به محفظهی واکنش انتقال داده میشوند. منظور از پیش مادهی گازی منابعی میباشد که در دمای محیط به صورت گاز وجود دارند. کنترل انتقال پیش مادههای گازی با استفاده از کنترل کنندههای فشار، پمپها و جریان سنچها بسیار راحت میباشد. به هر حال، برخی از پیش مادههای گازی پیروفوبیک^۱ ، گران قیمت و اطمینان حاصل شود که هیچ واکنش شیمیایی بین مادههای گازی و همه اجزای جریان سنچ، سوپاپها، گیچ و لوله برای به حداقل رساندن خوردگی نباشد. از نشت کردن نیز باید در سیستم ورود گاز اجتناب شود.

بسیاری از پیش مادههای CVD در دمای اتاق در حالت مایع هستند. پیش ماده جهت تبخیر و انتقال توسط یک گاز حامل به محفظه واکنش بایستی تا دمای مناسبی حرارت داده شود. همانطور که در شکل (۳-۳) مشخص است. به طور کلی به سه طریق میتوان پیش ماده مایع را تبخیر و به محفظه واکنش انتقال داد: تبخیر مستقیم که در آن بخار به طور مستقیم و بدون نیاز به گاز حامل

¹ pyrophobic

انتقال داده می شود (شکل ۳–۳ الف)، انتقال با گاز حامل که از روی مایع عبور داده می شود (شکل ۳– ۳ ب)، و حباب سازی درون مایع که گاز حامل از پایین مایع آزاد می شود و به سمت بالا و محفظه واکنش می آید (شکل ۳–۳ ج). از بین روش های گفته شده روش حباب سازی ارجحیت بیشتری دارد زیرا این روش آسان تر است و سریع تر مخلوطی از گاز یکنواخت بدست می آید.

شکل ۳-۳ : روشهای تبخیر پیش ماده مایع به بخار [۳۳]

استفاده از پیش مادههای حالت جامد دارای مشکلاتی هستند زیرا باید تا دمای تبخیر حرارت داده شوند که در برخی موارد دمای بسیار بالایی نیاز میباشد. سنتز در محل اغلب برای تولید پیش مادههای جامد استفاده میشوند و با یکدیگر ترکیب شده و ماده مورد نظر را بهوجود میآورند که در همین حین بر روی سطح زیرلایه نیز نشانده میشود [۳۳].

۳-۲-۳ روش غوطه وری ا

در این روش پس از تهیهی محلولها، با وارد کردن زیر لایه در داخل محلول و با کشیدن زیر لایه از محلول با آهنگ مشخص و در زاویه خاص و سپس خشک کردن و کلسینه کردن، یک لایه نازک با ضخامت معین بدست میآید. برای افزایش ضخامت لایه تا چند میکرومتر میتوان این عمل را برای بارهای مختلف تکرار کرد. در این روش سرعت کشیدن از محلول، زاویه تماس و دمای پخت از پارامترهای مهم می باشد. برای چسبندگی بیشتر مایع به زیر لایه، معمولاً افزودنیهای آلی به محلول اضافه میشود [۳۶].

¹ Dip- Coating

۴-۲-۴ رونشانی چرخشی

در این روش از یک صفحه در حال دوران (که زیر لایه در روی آن قرار دارد) و چکاندن قطرات مایع بر روی سطح زیر لایه وسپس خشک کردن و کلسینه کردن لایه تا تشکیل یک لایه نازک از ماده مورد نظر استفاده میشود. بر اثر عمل چرخش صفحه (گریز از مرکز) مایع بر روی تمام سطح زیر لایه پخش و بشکل تخت در میآید و پس از خشک کردن لایه و تکرار مراحل فوق تا رسیدن به ضخامت مورد نظر و در ادامه پس از عملیات حرارتی و پخت بعدی لایه نازک تشکیل میشود. از مزایای بسیار جالب این روش میتوان به تهیه لایههای مواد آلی و جایگذاری پلیمرها اشاره کرد. همچنین لایههای نازک 30 نیز با این روش سنتز شدهاند [۳۷].

۳-۳ معرفی دستگاههای مشخصهیابی

۳-۳-۱ میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نوعی میکروسکوپ الکترونی است که قابلیت تصویربرداری از سطوح با بزرگنمایی ۱۰ تا بیش از ۲۰۰ هزار برابر با قدرت تفکیکی در حد ۳ تـا nm ۱۰۰ (بسـته بـه نوع نمونه) را دارد. نخستین تلاشها در توسعهی میکروسکوپ الکترونی روبشی به سال ۱۹۳۵ باز می-گردد که نول^۲ و همکاران وی در آلمان پژوهشهایی در زمینهی پدیدههای الکترونیک نـوری انجـام دادند [۸۳ و ۳۹]. استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) برای نمونههای ضـخیم اولـین بـار توسط زورکین^۳ و همکارانش در سـال۱۹۴۲در ایـالات متحـده گـزارش شـده است. قـدرت تفکیـک میکروسکوپهای اولیه در حدود ۵۰ نانومتر بود. میکروسکوپ الکترونی روبشی براسـاس نحـوه تولیـد

² Knoll

¹ Scanning electron microscope

³ Zworykin

⁴ Field Emission

⁵ Thermoionic Emission

FESEM دارای بزرگنمایی و حد تفکیک بالاتری بوده و تصاویری با بزرگنمایی ۲۰۰هـزار برابـر بـا آن میتوان بهدست آورد [۳۸ و ۳۹].

همانگونه که در شکل ۳–۵ (الف) نشان داده شده است اعمال یک میدان الکتریکی قوی بر سطح فلز هدف در تفنگ الکترونی سبب کاهش ارتفاع سد پتانسیل و افزایش احتمال تونلزنی از سطح آن میشود. بدین ترتیب شار بزرگی از الکترونها فراهم می گردد. در این فرآیند مقدار بار گسیل شده به بزرگی میدان الکتریکی اعمال شده بستگی دارد. میکروسکوپهای الکترونی دارای یک محفظه (بخش لولهای شکل)خلاً تحت فشار کم نانوپاسکال هستند که بهعنوان یک منبع الکترونی عمل میکند و کار ساخت و تمركز الكترونها در آن صورت مي گيرد. ميكروسكوپ الكتروني روبشي اطلاعاتي از قبيل توپوگرافی نمونه (خصوصیات سطح)، ریخت شناسی (اندازه، شکل، نحوهی قرارگیری ذرات در سطح جسم) و ترکیب (اجزایی که نمونه را میسازد) را در مورد نمونه در اختیار قرار میدهد. برای کار با میکروسکوپ الکترونی محیط خلاً نیاز است. پس از حاصل شدن خلاً مناسب، پرتو الکترونی تولید شده و توسط میدان های مغناطیسی (موسوم به لنز مغناطیسی) کانونی می شوند و باریکه ی الکترونی مناسبی تولید می شود در نهایت پرتو الکترونی با نمونه برخورد کرده و یکسری پرتوهای خروجی تولید میشوند که الکترونهای ثانویه و پسپراکنده از جملهآنها میباشند. پرتو الکترونهای پسپراکنده حاوی اطلاعاتی در رابطه با ترکیب شیمیایی ماده میباشند و الکترون های ثانویه نیز اطلاعاتی در مورد ریخت شناسی سطح نمونه میدهند. برای قرار گیری نمونه داخل دستگاه باید یک سری مراحل آماده-سازی انجام شود. در مورد نمونههای پودری باید ابتدا آنها برروی یک لایه نازک رسانا پخش شده و کاملا خشک شوند و نمونه باید عاری از مایعاتی با فشار بخار بالا، محلول های پاک کننده آلی و غیره باشد. نمونههایی که نارسانا هستند را با لایهی نازکی از کربن، طلا، نقره و کروم پوشش میدهند، تا در یک ناحیه تجمع نکنند. تجمع الکترونها روی سطح باعث شکسته شدن پرتوهای الکترونی و تغییر مسير الكترونها مي شوند كه باعث سفيد شدن قسمتهايي از تصوير مي شود كه در اين صورت امكان

مشاهده جزئیات در منطقه سفید وجود ندارد. در این تحقیق دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مدل Hitachi S41600 واقع در دانشگاه تهران مورد استفاده قرار گرفته است.

شکل ۳-۴ : (الف) طرحوارهای از میکروسکوپ الکترونی روبشی، (ب) یک دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی [۳۹]

۳-۳-۲ تعیین نوع ساختار بلوری

روش پراش پرتو ایکس (XRD) از آن جهت که روش مستقیمی برای تعیین نوع فازها و ساختار بلورین مواد است، بسیار حائز اهمیت است. در فیزیک لایههای نازک از پراش پرتو ایکس برای انـدازه-گیری دقیق پارامترهای وابسته به شبکه استفاده میشود. با این روش میتوان اطلاعاتی در خصوص ساختار، جنس ماده، فازهای بلوری اپتیکی، جهت گیری صفحات بلوری و ثابتهای شـبکهای تشکیل شده بدست آورد. پراش پرتو ایکس اولین بار در سال ۱۹۱۲ توسط لاوه کشف و درسال ۱۹۱۳توسط ویلیام هنری و ویلیام لورنتس براگ برای بررسی بلورها به کار گرفته شد [۴۰]. در دستگاه پـراش پرتـو X از یک تیوب، پرتو برروی نمونه مجهول میتابد و شدت پرتو خروجی در زاویههای گوناگون انـدازه-پراش در آنها صورت میگیرد. مغزهای یونی اتمها در یک بلور در فاصـله کمی (چنـد آنگسـتروم) از پراش در آنها صورت میگیرد. مغزهای یونی اتمها در یک بلور در فاصـله کمی (چنـد آنگسـتروم) از یکدیگر قرار گرفتهاند که نقش همین صفحات متوالی را ایجاد کند (شکل ۳–۵). بازتابش پرتـو ایکس

 β ،nm که در آن D اندازه بلورک بر حسب ،nm م طول موج پرتو ایکس برحسب $D = \frac{S\lambda}{\beta \cos\theta}$ بزرگی تمام پهنا در نیم بیشینه بر حسب arad و زاویه پراش براگ و S فاکتور ریخت که به شکل و ساختار ماده بستگی دارد و تقریبا برابر با ۰/۹ است [۴۲]. همچنین با توجه به دادههای مربوط به آنالیز ساختاری میتوان کمیتهای دیگری مانند کرنش β و چگالی در رفتگی δ برحسب (nm⁻²) را محاسبه کرد. کمیت کرنش که از بزرگی تمام پهنا در نیم بیشینه قلههای متعلق به الگوهای پراش نمونهها به دست میآید، با رابطهی زیر بیان میشود:

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos\theta}{4} \tag{(7-7)}$$

همچنین چگالی دررفتگی که به عنوان طول خطوط دررفتگی در واحد حجم بلور تعریف میشود از رابطهی زیر که در آن D اندازه بلورک نمونه میباشد، محاسبه میشود [۴۲]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \tag{(-f)}$$

شکل۳-۵ : طرحواره پدیده پراش پرتو ایکس از صفحات اتمی با فاصله d [۴۱]

شکل۳-۶ طرح کلی یک دستگاه پراش پرتو ایکس را نشان میدهد. این دستگاه از بخشهای مختلفی شامل منبع پرتو ایکس، آشکارساز، فیلترهای اپتیکی پرتو ایکس و نمونه تشکیل میشود. مطابق این شکل، نمونه مجهول در مرکز دایره و برروی یک سکوی قابل چرخش قرار میگیرد، این سکو میتواند نمونه را به دو محور عمود بر صفحهی کاغذ در برابر پرتو بچرخاند بنابراین نمونه مجهول زاویههای گوناگونی نسبت به پرتو اختیار میکند.

شکل۳-۶: (الف) طرحواره کلی دستگاه XRD و (ب) دستگاه XRD مدل D8 Advanced Bruker موجود در دانشگاه دامغان که در این پایان نامه از آن استفاده شده است [۴۲]

۳–۳–۳ اندازهگیری نوری

طیف نگار نوری دستگاه نسبتا سادهای جهت اندازه گیری طیف عبور، جذب و بازتاب یک نمونه است. به منظور بررسی رفتار جذبی و عبوری نمونهها در بازه طول موجی ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ با گامهای ۱۱ ۸ دستگاه طیف سنجی فرابنفش –مرئی (UV-Vis) استفاده شد. این یکی از روشهای مورد استفاده برای شناسایی مواد مبتنی بر برهم کنش نور و ماده میباشد [۴۳]. با استفاده از دادههای طیف عبور اپتیکی میتوان پارامترهای گوناگون از جمله ضخامت لایهها، ضریب شکست، گاف نواری نمونهها را بدست آورد. شکل ۳–۷ تصویری از دستگاه طیفنگار مدل 1800 – shimadzu که برای مشخصهیابی نمونهها در این پایان نامه مورد استفاده قرار گرفته است، نشان داده شده است.

شکل۳-۷ : (الف) دستگاه طیف نگار نوری (Shimadzu – 1800) مورد استفاده در این پایان نامه و (ب) محل قرار گرفتن نمونههای مرجع و شاهد

طیف نگار نوری از قسمتهای مختلفی شامل شکاف عبور متمرکز کننده نور، منبع نور، تک رنگساز، سلول یا محل قرار گرفتن نمونه، صفحه نمایشگر و آشکارساز تشکیل شده است. آشکارساز انرژی نورانی (عبور کرده از ماده را)به انرژی الکتریکی تبدیل و آن را تقویت میکند. آشکارسازها معمولا به سه گروه فتوالکتریکی، فتوشیمیایی و حرارتی تقسیم میشوند. در اسپکتروفتومتر از آشکارسازهای فتوالکتریکی استفاده میشود. با استفاده از دادههای طیف عبور و بازتاب نمونهها می-توان برخی خصوصیات فیزیکی ماده از قبیل ضریب جذب و گاف نواری ماده را محاسبه کرد [۴۴]. هنگامی که پرتو الکترومغناطیسی به جسم برخورد میکند، بخشی از پرتو از جسم عبور میکند، بخشی بازتاب شده و بقیه جذب ماده می شود. برای تعیین ضریب جذب (α) در یک لایه نازک می-توان از رابطه زیر استفاده کرد [۴۴]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{T} \right]$$
 (Δ-٣)

که در آن d ضخامت لایه (cm) و T و R به ترتیب ضرایب عبور و بازتاب نمونه میباشند. به گستره-ی انرژی ممنوع بین لبهی نوار ظرفیت و لبهی نوار رسانش، گاف نواری (گاف انرژی)گفته میشود. هرگاه فوتونی که با انرژی h بر مادهای فرود میآید از انرژی برابر یا بیشتر از گاف انرژی برخوردار باشد، فوتون جذب شده و انرژی آن صرف برانگیختگی الکترون از نوار انرژی ظرفیت به نوار رسانش میگردد، اما اگر انرژی فوتونها کمتر از گاف نواری باشد از ماده عبور میکند. فرآیند جذب به مستقیم یا غیرمستقیم بودن گاف نواری نمونهها بستگی دارد. برای ساختار نواری سهمی شکل، رابطه ضریب جذب (α) با گاف نواری ماده طبق رابطه زیر بیان میشود:

$$(ah\upsilon)^{1/m} = A(h\upsilon - E_g) \tag{9-7}$$

که در آن h انرژی فوتون فرودی، E_s گاف نواری ماده و A یک ثابت است. در صورت مستقیم بودن گاف نواری h انرژی فوتون فرودی، E_s گاف نواری ماده عواهد بود. طبق رابطه فوق با رسم منحنی $^{1/m}$ (ahu) و برونیابی ناحیه خطی و قطع دادن آن با محور افقی (0 = 0ه)، میتوان گاف نواری ماده را تخمین زد. عوامل گوناگونی از قبیل حضور دنباله نواری و همچنین پدیده محدودیت کوانتومی بر گاف نواری ماده نواری ماده نواری ماده وایری ماده از تخمین زد. عوامل گوناگونی از قبیل حضور دنباله نواری و همچنین پدیده محدودیت کوانتومی بر اتخمین زد. عوامل گوناگونی از قبیل حضور دنباله نواری و همچنین پدیده محدودیت کوانتومی بر گاف نواری ماده نواری ماده نیمرسانا تاثیر گذار هستند. ساختارهای انرژی (تراز و یا نوار) مواد در راستای هر کدام از ابعاد طول، عرض و ارتفاع وجود دارد. به عبارت دیگر هر جسم سهبعدی دارای سه ساختار انرژی مجزا در راستای سه بعد خود است که برآیند آنها ساختار انرژی کل ماده را بیان می کند. ابعادی از مواد نانوساختار که در مقیاس نانو هستند، اصطلاحا محدودیت کوانتومی از دانوساختار که در مقیاس نانو هستند، اصطلاحا محدودیت کوانتومی از که در یک به این می کند. این می کند. ایم مانتری که در یک بعد دارای سه بعد خود است که برآیند آنها ساختار انرژی که در یک ماده دارد. برای می کند. ایم ماده را بیان می کند. ایم می کند. ایم می کند. ایم مواد نانوساختار که در مقیاس نانو هستند، اصطلاحا محدودیت کوانتومی دارند. برای مثال لایههای مواد نانوساختار که در مقیاس نانو هستند، اصطلاحا محدودیت کوانتومی دارند. برای مثال لایه ای نازک که در یک بعد دارای ترازهای انرژی گسته می باشند. محدودیت کوانتومی به این معنی است

¹ Quantum Confinement

که به دلیل محدودیت ابعاد در مقیاس نانو، نوارهای انرژی به صورت گسسته در میآید و هر چه محدودیت بیشتر باشد (ابعاد کوچکتر باشد)، فاصله ترازهای انرژی از هم بیشتر می شود. بنابراین یکی از تفاوتهای اصلی انواع مختلف مواد نانوساختار در تعداد نوارهای انرژی پیوسته و ترازهای انرژی گسسته در سه بعد است که منجر به تغییرات زیادی در خلوص آنها می شود [۴۴].

۴-۳-۳ چرخەي ولتامترى

روش ولتامتری چرخهای ⁽(CV) ، اولین بار در سال ۱۹۳۸ گزارش شد و تئوری آن در سال ۱۹۴۸ توسط رندلس^۲ و سویک^۳ بیان شد. ولتامتری چرخهای یکی از پرکاربردترین روشهای تجزیهای است که برای واکنشهای الکتروشیمی به کار میرود. اساس کار در ولتامتری به این صورت است که یک پتانسیلی به وسیله پتانسیواستات بین الکترود کار و الکترود مرجع اعمال می شود و جریان اندازه گیری می شود، و در پایان منحنی جریان برحسب پتانسیل توسط ثبات رسم می شود. در اندازه گیری می شود، و در اندازه گیری می شود، و در پایان منحنی جریان برحسب پتانسیل توسط ثبات رسم می شود. در اندازه گیری می شود، و در پایان منحنی جریان برحسب پتانسیل توسط ثبات رسم می شود. در اندازه گیری ولتامتری در این پایان نامه از روش ولتامتری با روش روبش خطی پتانسیل استفاده شده است. می شاور در محلول ساکن اعمال می کنند و تغییرات جریان را نسبت به پتانسیل الکترود ثبت می نماید شکل منحنی به دست آمده ولتاموگرام نامیده می شود. در این روش که جزء روش های پتانسیوستایی شکل منحنی به دست آمده ولتاموگرام نامیده می شود. در این روش که جزء روش های پتانسیوستایی است از سه الکترود کار، کمکی و مرجع استفاده می شود و بسته به چهت روبش پتانسیو شدای فرایند است است استفاده شده است. شکل منحنی به دست آمده ولتاموگرام نامیده می شود. در این روش که جزء روش های پتانسیوستایی است از سه الکترود کار، کمکی و مرجع استفاده می شود و بسته به جهت روبش پتانسیان فرایند است از سه الکترود کار، کمکی و مرجع استفاده می شود و بسته به جهت روبش پتانسیان فرایند و ایند از سی پتانسیان می ایند. در این روش که جزء روش های پتانسیوستایی الکترودی و جریان وابسته به آن ممکن است ماهیت آندی یا کاتدی داشته باشد (۴۹ و ۴۶]. در واقع است از سه الکترود کار، کمکی و مرجع استفاده می شود و بسته به جهت روبش پتانسیان می باز در واقع الکترودی یک واکنش اکست این رو این می کاهش. و پتانسیل نسبت به پتانسیان می می شود.

¹ Cyclic Voltammetry

² Randless

³ sevick

۴-۳ جمع بندی

در این فصل روشهای افشانه پایرولیزیز، لایه نشانی بخار شیمیایی و هیدروترمال مورد مطالعه قرار گرفت. در ابتدا مقدمه ای بر روشهای لایه نشانی بیان شد و سپس مروری بر برخی روشهای مشخصهیابی و دستگاههای مورد استفاده در این پایان نامه انجام شد. در این فصل توضیح مختصری درباره تصاویر FE-SEM ، الگوی پراش پرتو ایکس، مشخصه یابی نوری نمونهها و نحوه بدست آوردن برخی کمیتهای مهم از جمله اندازه بلورک و گاف نواری داده شده است.

فصل جہارم چ

روش تهیه نمونه کا، بحث و متحه کسری

در این فصل به بررسی کارهای تجربی انجام شده در ارتباط با این پایان نامه پرداخته میشود. ابتدا نحوه آماده سازی زیرلایهها و نحوه سنتز لایههای نازک توضیح داده میشود. سپس به آنالیز اختاری، اپتیکی و ریخت شناسی سطح لایههای نازک و بررسی خاصیت الکتروکرومیک لایههای نازک اکسید تنگستن پرداخته میشود. کارهای انجام شده در این پایاننامه عبارتند از:

۱- ســنتز و مشخصــهیـابی لایــههـای نـازک WO₃ بـا روش افشـانه پـایرولیزیز بـر روی زیرلایه شیشه و بررسی تاثیر آلایش Zn

۲-سنتز و مشخصهیایی لایههای نازک WO₃ با روش افشانه پایرولیزیز پالسی بر روی زیرلایه شیشه و بررسی تاثیر آلایش Sb

۳-سنتز لایے نازک WS₂ با روش گوگردی کردن لایے نازک WO₃ بے وسیله کررہ تیوبی

۴-۲ سنتز و مشخصهیابی لایههای نازک WO₃ با روش افشانه پایرولیزیز بر روی زیرلایه شیشه و بررسی تاثیر آلایش Zn

۲-۱-۴ سنتز لایههای نازک WO₃ با آلایش Zn

یکی از مهمترین عوامل برای آماده سازی زیرلایهها عدم حضور آلودگی بر روی آنهاست. در این تحقیق از زیرلایههای شیشه و اکسید قلع آلاییده با فلوئور (FTO) استفاده شد. برای شستشوی تمام زیر لایهها ابتدا تمام آنها با آب و صابون شسته و سپس با محلولی از استون و اتانول به مدت ۱۵ دقیقه داخل دستگاه التراسونیک قرار داده و سپس خشک شدند .

برای تهیه لایههای نازک اکسید تنگستن از محلول تنگستات آمونیوم NH₄)₂WO₄) استفاده شد. برای تهیه محلول با غلظت ۴/۶۳۶ g،۰/۲M پودر اکسید تنگستن (WO₃، سیگما آلدریچ، خلوص ۹۹/۹) را به ۱۰۰ml آمونیاک در حال جوش در دمای ۹۰[°]C اضافه شد و زمان لازم داده شد تا محلول شفاف حاصل شود. در تمامی مراحل چون آمونیاک بسیار فرار است باید ظرف محلول به رفلاکس متصل باشد. وقتی محلول شفاف شد رفلاکس را از دستگاه جدا میگردد و اجازه داده میشود تا حجم محلول به ۵۰ml کاهش یابد. سپس محلول حاصل با اضافه کردن محلول ناخالصی به حجم ۱۰۰ml رسانده میشود و در نهایت در محفظهی دستگاه افشانه ریخته و روی زیرلایهها به صورت غیر پالسی افشانده میشود. در این تحقیق از نمک 2nCl به عنوان پیش ماده آلایش استفاده شد. با این روش لایههای نازک اکسید تنگستن آلاییده شده با Zn با درصدهای ناخالصی ۰، ۲، ۵، شد. با این روش لایههای نازک اکسید تنگستن آلاییده شده با Zn با درصدهای ناخالصی ۰، ۲، ۵ شد. با این روش لایههای نازک اکسید تنگستن آلایده شده با Zn با درصدهای ناخالصی ۰، ۲، ۵ مورت غیر پالسی افشانده میشود. در این تحقیق از نمک 2n به عنوان پیش ماده آلایش استفاده شد. با این روش لایههای نازک اکسید تنگستن آلاییده شده با Zn با درصدهای ناخالصی ۰، ۲، ۵ مرد برای و ۲۰ درصد ناخالصی سنتز شدند و به ترتیب ws 20 به عنوان پیش ماده آلایش استفاده مرد یدند. برای لایهنشانی فاصله بین نازل و زیرلایه بر روی mb ۳۵، فشار گاز حامل بر روی ۳۵ ۲۸ سرعت دوران صفحه محل قرار گرفتن زیرلایهها بر روی ۲۵ ۲۵ ۲۸ سرعت دوران صفحه محل قرار گرفتن زیرلایه از روی ۳۵ ۵۲ ۲۵ تنظیم گردید و زیرلایهها تا دمای ²⁰ ۴۵۰ حرارت دهی شدند.

Zn مشخصه یابی لایه های نازک WO₃ با آلایش

X ا-۲-۲-۴ بررسی الگوی پراش پر تو

برای مطالعه و تحلیل ویژگیهای ساختاری نمونهها الگوی پراش پرتو x آنها ثبت گردید. الگوی XRD نمونهها به صورت جداگانه در شکل های ۴–۱ تا ۴–۵ و به صورت مقایسهای در شکل ۴–۶ نشان داده شده است. قلههای مشاهده شده نشان دهنده تشکیل بلورهای اکسید تنگستن بدون آلایش در دو فاز شده است. قلههای مشاهده شده نشان دهنده تشکیل بلورهای اکسید تنگستن بدون آلایش در دو فاز تک میل با ثابتهای شبکهی Å ۹–۷۲۹۷ مُ ۶–۷۵۳۹ مُ ۵۰۲۹ مُ ۶–۱۵۹۲ رو قار JCPDS Card No.43 و گاههای و شش گوشی با ثابتهای شبکهی Å ۹–۷۲۹۹ مُ ۵۰۲۹۹ و گاههای مایستان دهنده تمان دهنده تشکیل بلورهای اکسید تنگستن بدون آلایش در دو فاز JCPDS Card No.43 و گاههای و شش گوشی با ثابتهای شبکه Å ه=۷/۲۹۸ مُ ۹–۷۲۹۸ و گاههای و ۳/۸۹۹ و JCPDS Card No.43 و تا ۲۸۹۹ و ایمان دی میل JCPDS Card No.43 و قاد این تابتهای شبکه گاههای میلو ما و قانی توضی با ثابتهای شبکه گاههای موار مه و موار و ماه ایمان در ایمان در ایمان در می ایمان در ایمان

مییابند و در عوض قلههای مربوط به ساختار تک میل ZnWO4 که دارای ثابت شبکه Å a=۴/۶۹۱ Å و b=۵/۷۲ Å، b=۵/۷۲ Å و b=6/۹۲۵ Å است افزایش مییابند. اندازه بلورک متوسط نمونهها با رابطه دبای-شرر و همچنین کرنش و چگالی دررفتگی محاسبه(روابط ۳-۳ و ۳-۴) و در جدول ۴-۱ گزارش شده است.

شکل ۴-۳: الگوی XRD لایه نازک اکسید تنگستن آلایش شده با ۵٪ اتمی Zn سنتز شده به روش افشانه پایرولیزیز

شکل ۴-۴: الگوی XRD لایه نازک اکسید تنگستن آلایش شده با ۱۰٪ اتمی Zn سنتز شده به روش افشانه پایرولیزیز

شكل ۴-۵: الكوى XRD لايه نازك اكسيد تنگستن آلايش شده با ۲۰٪ اتمى Zn سنتز شده به روش افشانه پايروليزيز

شکل ۴-۶: الگوی XRD مقایسهای لایههای نازک اکسید تنگستن بدون آلایش و آلایش شده با ۲ ، ۵ ، ۱۰ و ۲۰ درصد اتمی Zn سنتز شده به روش افشانه پایرولیزیز
| نمونهها | D(nm) | ε(^۴ - ۱۰) | $\delta(^{-1}\cdot)(nm^{-2})$ |
|---------|-------|-----------------------|-------------------------------|
| Sw | ۲۳/۸۳ | 14/20 | ۱۲/۶ |
| Swz2 | 78/84 | ١٣/١٧ | 14/41 |
| Swz5 | آمورف | آمورف | آمورف |
| Swz10 | TD/TV | 13/75 | 10/80 |
| Swz20 | 18/81 | ۲۰/۸۸ | 86/24 |

جدول ۴–۱: اندازه بلورک، کرنش و چگالی دررفتگی برای نمونههای بدون آلایش و آلایش شده با درصدهای اتمی مختلف Zn

۲-۲-۲-۴ ریخت شناسی سطح نمونهها

به منظور مطالعه ریختشناسی سطح نمونهها از تصاویر FESEM استفاده گردید. شکل ۴–۷ تصاویر بدست آمده از نمونههای مختلف را در دو مقیاس μm ۱۰ و μm ۵ نشان میدهد. ملاحظه میشود کـه ساختار سطح برای نمونه خالص و بدون آلایش به صورت میکرو کره هـا رشـد کـرده اسـت. در نمونـه دارای ۲٪ Zn چگالی میکرو کرهها افزایش یافتـه اسـت. در نمونـههـای دارای ۱۰٪ و ۲۰٪ Zn میکـرو کرهها شروع به ادغام در یکدیگر کردند که نشان دهندهی چسبندگی ذرات میباشد.

۲-۲-۲-۴ بررسی خواص نوری نمونهها

طیف عبوری نمونهها حاصل از طیف سنج نوری در بازه ی طول موجی ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ در شکل (۸–۴) نشان داده شده است. نتایج بدست آمده بیانگر این است که درصد عبور با افزایش آلایش افزایش پیدا می کند. درصد عبوردهی نمونه swz ، swz ، swz ، و swz ، و swz ، در طول موج مرئی ۵۵۰ nm مرئی مونهها و در نتیجه تغییر در خواص نوری آنها باشد.



شکل ۴-۲ : تصاویر FESEM با مقیاسهای ۱۰ μm و μm ۵ نمونههای (الف) و (ب) بدون آلایش، (پ) و (ت) ۲٪ ، (ث) و (ج) ۵٪، (چ) و (ح) ۱۰٪ و (خ) و (د) ۲۰٪ اتمی Zn

در شکل (۹-۴) طیف جذب نمونهها بر حسب طول موج نشان داده شده است که بیانگر این است که با افزایش آلایش لبه جذب به سمت طول موجهای کمتر جابهجا می شود و جذب در طول موجهای بالاتر کاهش می یابد. شکل (۱۰–۴) نمودار مربوط به محاسبه گاف نواری را نشان می دهد که با افزایش آلایش نیز افزایش مییابد. کمترین گاف نواری مربوط به نمونه swz2 با مقدار (eV) ۳/۴۲ و بیشترین گاف نواری مربوط به نمونه swz20 با مقدار ۳/۸۷ میباشد. با توجه به کاهش لبه جذب و افزایش گاف نواری در اثر افزایش آلایش میتوان این موضوع را به اثر برشتین-موس که در بارهی اثر آلایش بر نوارهای انرژی نیمرساناها است، نسبت داد. اثر بریشتین ماوس پدیده ای است که در آن گاف نواری نیمرسانا افزایش می یابد که در نیمرساناهای تبهگن اتفاق میافتد. در یک نیمرسانای آلاییده سطح فرمی بین نوار رسانش و نوار ظرفیت قرار دارد. برای مثال در یک نیمرسانای نوع-n افزایش سطح آلایش، سطح فرمی را به انرژیهای بالاتر سوق میدهد و سطح فرمی درون نوار رسانش قرار می گیرد. گاف نواری یک نمیرسانا را می توان با استفاده از طیفسنجی اپتیکی محاسبه کرد. در مورد نيمرساناهاي تبهگن، يک الكترون از بالاي نوار ظرفيت تنها مي تواند به به داخل نوار رسانش و بالای سطح فرمی (که داخل نوار رسانش قرار دارد) برانگیخته شود چراکه تمام حالتهای زیر تراز فرمی اشغال شده است. بنابراین یک افزایشی را در گاف نواری اندازه گیری شده، مشاهده می کنیم.

Measured band gap= $E_g+\Delta E$

که E_g گاف نواری واقعی ماده و ΔE شیفت برشتین-ماوس میباشد. تغییر در اندازه بلورک نمونهها و اثر محدودیت کوانتومی نیز باعث باعث افزایش گاف نواری می شود و کاهش اندازه بلورک در بخش پیشین در توافق با این موضوع میباشد.



شکل ۴-۸ : نمودارهای درصد عبور بر حسب طول موج لایههای نازک اکسید تنگستن بدون آلایش و آلایش شده با ۲ ، ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد اتمی Zn سنتز شده به روش افشانه پایرولیزیز



شکل ۴–۹: نمودار جذب بر حسب طول موج لایههای نازک اکسید تنگستن بدون آلایش و آلایش شده با ۲ ، ۵ ، ۱۰ و ۲۰ درصد اتمی Zn سنتز شده به روش افشانه پایرولیزیز



شکل ۴–۱۰: نمودار گاف نواری لایههای نازک اکسید تنگستن بدون آلایش و آلایش شده با ۲، ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد اتمی Zn سنتز شده به روش افشانه پایرولیزیز

۲-۲-۲ بررسی خاصیت الکتروکرومیک

چرخه ولتامتری برای نمونههای آلایش شده با درصدهای اتمی ۰٪، ۲٪ ، ۵٪ و ۱۰٪ Zn اندازه گیری شد. قطعه الکتروکرومیک به ترتیب زیر در محلول الکترولیت که در اینجا از محلول ۱۸۵۸- نمک NaCl استفاده شده است، قرار گرفت:

$FTO/WO_3/\cdot/\cdot \Delta M NaCl/C$

نتایج آزمایش در شکل ۴–۱۱ آمده است. پتانسیل بین ۳۷– و۳۷ اعمال شد. در این شکلها واکنشهای اکسایش و کاهش صورت گرفته است. آهنگ روبشی پتانسیل برابر با ۵۰ mV/s در نظر گرفته شد. باتوجه به نمودارهای شکل ۴–۱۱ میتوان نتیجه گرفت تغییر رنگ نمونه ها به میزان بلورینگی نمونهها بستگی دارد. در پتانسیلهای اعمال شده تمامی نمونه ها به جز نمونه 5xz5 به آبی تیره تغییر رنگ دادند و دوباره به حالت اولیه خود بازگشتند که عدم تغییر رنگ نمونه آلایش شده با ۱۰٪ میتوان به آمورف بودن ساختار آن نسبت داد. بیشترین تغییر رنگ مربوط به نمونه آلایش شده با ۱۰٪ اتمی Zn بود زیرا مساحت زیر منحنی چرخه ولتامتری که نشان دهنده میزان بار جابهجا شده بین دو الکترود است در این نمونه بیشتر بیشتر از بقیه نمونههاست.



شکل ۴–۱۱: چرخه ولتامتری لایههای نازک اکسید تنگستن بدون آلایش و آلایش شده با ۲ ، ۵ ، ۱۰ درصد اتمی Zn سنتز شده به روش افشانه پایرولیزیز

۴-۳ سنتز و مشخصهیابی لایههای نازک WO₃ با روش افشانه پایرولیزیز پالسی بر روی زیرلایه شیشه و بررسی تاثیر آلایش Sb

Sb سنتز لایههای نازک 30 WO با آلایش

در اینجا نیز به مانند آزمایش قبل برای تهیه محلول آمونیوم تنگستات با غلظت g، ۰/۲ M ۴/۶۳۶ پودر اکسید تنگستن (WO₃، سیگما آلدریچ، خلوص ۹۹/۹) به n۰۰ آمونیاک در حال جوش در دمای C^o ۹۰ اضافه شد. هنگامی که محلول شفاف شد ظرف حاوی محلول از رفلاکس جدا شده و اجازه داده می شود حجم آن به ۵۰ ml کاهش یابد. در این تحقیق برای تهیه محلول آلایش از نمک تری کلرید آنتیموان (SbCl₃) و تارتاریک اسید (برای حذف رسوب سفید رنگ SbOl حاصل از واکنش تری کلرید آنتیموان با آب) با نسبت مولی ۴:۱ حل شده در ml ۵۰ آب مقطر استفاده شد. برای لایهنشانی فاصله بین نازل و زیرلایه بر روی ۳۵ ۳۵، فشار گاز حامل بر روی ۲/۵ mbar سرعت دوران صفحه ی محل قرار گرفتن زیرلایه ها بر روی rev/min ۲۵ تنظیم گردید و زیرلایه ها تا دمای دوران مفحه ی محل قرار گرفتن زیرلایه ها بر روی ۴۵۰ ما تعایم از کا تنظیم کردید و زیرلایه ما تا دمای دوران مفحه ی محل قرار گرفتن زیرلایه ایر روی ۳۵ ۵۳ ما تعایم از کا ۲۰ تنظیم کردید و زیرلایه ها تا دمای دوران مفحه ی محل قرار گرفتن زیرلایه ایر روی ۳۵ ۳۵ ما تعایم ما تعایم محل قرار گاز ما ۲/۵ ما تعایم ۲۵ ما ۲۰ ما تعایم محل قرار گرفتن زیرلایه این روی در ۲۰ ما تعایم محل قرار گرفتن زیرلایه ایر روی ۳۵ ۲۰ ما ۲۰ مای ۴۵۰ ما ما تعایم محل قرار گرفتن زیرلایه این روی تا تعایم ما تعایم ما تعایم ما تعایم ما تعایم ۲۰۵ ما تعایم محل قرار گرفتن زیرلایه ما تعایم ما ت

Sb مشخصهیابی لایههای نازک WO₃ با آلایش Sb

۲-۲-۲ بررسی الگوی پراش پر تو x نمونهها

الگوی XRD نمونه به صورت جداگانه در شکل های ۴-۲۲ تا ۴–۱۶ و به صورت مقایسه ای در شکل ۲۰ ۲۰ نشان داده شده است. نتایج بدست آمده از این نمودارها نشان می دهد نمونه swsb1 در فاز تک میل با ثابتهای شـبکه ی Å ۹-۷/۲۹۷ Å، a=۷/۲۹۷ مول ۲۰۵۵ یا ۲۰۵۵ (JCPDS Card No.43-1035) c=۷/۶۸۸ میل با ثابتهای شـبکه ی Å a=۷/۲۹۷ Å، a=۷/۲۹۷ مول و گر ۷۶۸۸ c= (زادی مشاهده می شود می میل با ثابتهای شـبکه ی مشاهده ایی مشابه قله های نمونه بدون آلایش مشاهده می شود می میل با ثابتهای شـبکه ی میل با ثابتهای می در نمونه JCPDS Card No.43-1035) c=۷/۶۸۸ میل با ثابتهای شـبکه ی گر swsb1 مول و گر ۶۰۸ مال ایس مشاهده می شود Swsb2 که در آن هیچ قله شاخصی مبنی بر وجود ترکیب دارای آنتیموان مشاهده نمی شود. در نمونه 2005 Card No.01-071 که در آن هیچ قله شاخصی مبنی بر وجود ترکیب دارای آنتیموان مشاهده نمی شود. در نمونه 2005 (Sub Scard No.01-071) می علاوه بر قله های اکسید تنگستن قله های ساختار Swsb2 ظاهر می شود (-۵۰۱۰ ۲۵۰۱۰ ۲۵۰۰ ۲۵۰۰ ۲۵۹ Scard Scard No.01-071) که در فاز مکعبی رشد پیدا کردهاند. در نمونه های آلایش شده با درصدهای بالاتر از ۵٪ اتمی 304 قله های شاخص مربوط به اکسید تنگستن و اکسید آنتیموان به شدت کاهش می یابند و در عوض Sba قلههای جدیدی مربوط به ترکیب Sb0.15 که طاهر می شوند که با افزایش آلایش شدت ایـن قلـه ها قلههای جدیدی مربوط به ترکیب Sb0.15 که می بایز از ۵٪ اتمی قلههای جدیدی مربوط به ترکیب Sb0.15 که می بایز ای می شوند که با افزایش آلایش شدت ایـن قلـه ها قله های می یابند. اندازه بلورک متوسط نمونه ها با رابطه دبای-شرر و همچنـین کـرنش و چگـالی افزایش پیدا می کنند. اندازه بلورک متوسط نمونه ها با رابطه دبای-شرر و همچنـین کـرنش و چگـالی در در فتری محاسبه و در جدول ۴-۲ گزارش شده است.



شکل ۴–۱۲: الگوی XRD لایه نازک اکسید تنگستن آلایش شده با ۱٪ اتمی Sb سنتز شده به روش افشانه پایرولیزیز



شکل ۴–۱۳: الگوی XRD لایه نازک اکسید تنگستن آلایش شده با ۲٪ اتمی Sb سنتز شده به روش افشانه پایرولیزیز



شکل ۴–۱۴: الگوی XRD لایه نازک اکسید تنگستن آلایش شده با ۵٪ اتمی Sb سنتز شده به روش افشانه پایرولیزیز



شکل ۴–۱۵: الگوی XRD لایه نازک اکسید تنگستن آلایش شده با ۱۰٪ اتمی Sb سنتز شده به روش افشانه پایرولیزیز



شکل ۴-۱۶: الگوی XRD لایه نازک اکسید تنگستن آلایش شده با ۲۰٪ اتمی Sb سنتز شده به روش افشانه پایرولیزیز



شکل ۴–۱۷: الگوی XRD مقایسهای لایههای نازک اکسید تنگستن آلایش شده با ۱، ۲، ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد اتمی Sb سنتز شده به روش افشانه پایرولیزیز

| نمونهها | D(nm) | (10 ⁻⁴)ε | $(10^{-4})(nm^{-2})\delta$ |
|---------|-------|----------------------|----------------------------|
| Swsb1 | 17/87 | 31/20 | ۶۵/۸۲ |
| Swsb2 | ۳۶/۸۷ | 1./44 | ۲/۳۵ |
| Swsb5 | آمورف | آمورف | آمورف |
| Swsb10 | آمورف | آمورف | آمورف |
| Swsb20 | آمورف | آمورف | آمورف |

جدول ۴-۲: اندازه بلورک، کرنش و چگالی دررفتگی برای نمونههای بدون آلایش و آلایش شده با درصدهای اتمی مختلف Sb

۲-۲-۳ بررسی ریخت شناسی سطحی نمونهها

به منظور مطالعه ریختشناسی سطح نمونهها از تصاویر FESEM استفاده گردید. شکل ۴–۱۸ تصاویر بدست آمده از نمونههای مختلف را در دو مقیاس μm ۱۰ و μm ۲ را نشان میدهد. ملاحظه می شود که ساختار سطح برای نمونه خالص و بدون آلایش به صورت میکرو کره هایی به همراه الیاف در هم تنیده رشد کرده است. با افزایش آلایش تا ۵٪ ساختار الیافی نمونه ها کمتر شده و عمدتا ساختارهای دانهای و اسفنجی مشاهده می شوند. در نمونههای swsb10 و swsb20 و دانهها و میکرو کرهها نانو سیم هایی با بیشینه طول ۳۰۰ nm پدیدار شدند.



شکل ۴–۱۸: تصاویر FESEM لایههای نازک اکسید تنگستن (الف) و (ب) بدون آلایش، (ج) و (د) ۱٪ ، (ه) و (و) ۲٪، (ز) و (ح) ۵٪ ، (ط) و (ی) ۱۰٪ و (ک) و (ل) ۲۰٪ درصد اتمی Sb

Sb بررسی خواص نوری نمونه های آلایش شده با

طیف جذبی و عبوری نمونه ها حاصل از طیف سنج نوری در بازهی طول موجی ۲۰۰۰–۳۰۰ به ترتیب در شکل های ۴–۱۹ تا ۴–۲۱ نشان داده شده است.



شکل۴-۱۹: طیف جذب لایه های نازک اکسید تنگستن بدون آلایش و آلایش شده با ۱، ۲ ، ۵، ۱۰ و ۲۰٪ اتمی Sb



شکل ۴-۲۰: طیف عبور لایه های نازک اکسید تنگستن بدون آلایش و آلایش شده با ۱٪ اتمی Sb



شکل ۴-۲۱ طیف عبوری لایههای نازک اکسید تنگستن آلایش شده با ۲ ، ۵ ، ۱۰ و ۲۰٪ اتمی Sb ۴-۴ سنتز و مشخصهیابی لایه نازک WS₂ با روش گوگردی کردن لایه نازک WO₃ به وسیله کوره تیوبی

در این آزمایش از لایه نازک بدون آلایش WO₃ سنتز شده در دو آزمایش قبل جهت گوگردی کردن و سنتز WS₂ استفاده شد. در ابتدا لایه مورد نظر به همراه g ۲ گوگرد (۶، مرک، ۹۹/۹٪ خلوص) در میانه کوره تیوبی قرار گرفت و سپس برای اینکه تا حد ممکن میزان اتمهای اکسیژن محیط کم شود محفظه کوره تا mbar ۲۰/۰۳ mbar سازی شد. در نهایت لایه مورد نظر به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲⁶ ۴۵۰⁰ حرارت دید. شکل (۲۲–۴) الگوی پراش پرتو X لایهی گوگردی شدهی اکسید تنگستن را نشان میدهد. قلههای مشاهده شده در الگوی MRZ لایه تهیده شده، مربوط به دو فاز اکسید تنگستن و سولفید تنگستن میباشد.



شکل ۴-۲۲: الگوی XRD لایه نازک اکسید تنگستن-سولفید تنگستن سنتز شده به روش گوگردی کردن

۵-۴ نتیجه گیری نهایی و پیشنهادات

در این پایانامه نتایج مطالعاتی و تجربی در سه بخش اصلی، سنتز و مشخصه-یابی لایه های نازک WO₃ با روش افشانه پایرولیزیز بر روی زیرلایه شیشه و بررسی تاثیر آلایش Zn ، سنتز و مشخصهیابی لایههای نازک WO₃ با روش افشانه پایرولیزیز پالسی بر روی زیرلایه شیشه و بررسی تاثیر آلایش Sb و سنتز لایه نازک 2S2 با روش گوگردی کردن لایه نازک WO₃ به وسیله کوره تیوبی، در این فصل و فصلهای گذشته ارائه شد.

در بخش مطالعاتی، در فصل اول به مطالعه ویژگیهای تنگستن، اکسیدهای تنگستن و سولفید تنگستن پرداخته شد و برخی از کاربردهای آنها مورد بررسی قرار گرفت. همچنین در فصل دوم، با استفاده از مقالات و مراجع مختلف، مروری بر خواص لایههای نازک اکسید تنگستن تهیه شده به روشهای مختلف و همچنین لایههای نازک اکسید تنگستن با آلایشهای متفاوت صورت گرفت. در بخش کارهای آزمایشگاهی، در فصل سوم ابتدا به معرفی روشهای سنتز و لایهنشانی لایههای نازک و سپس روشها و دستگاههای مشخصهیابی مورد استفاده در این پایاننامه پرداخته شد. باتوجه به موارد فوق، یک جمعبندی کلی از کارهای تجربی انجام شده ارائه می شود.

در مورد لایههای نازک اکسید تنگستن آلایش شده با Zn ، با توجه به مطالعات ساختاری توسط دستگاه XRD در نمونه بدون آلایش دو فاز تک میل (JCPDS Card No.43-1035) و شش گوشی (JCPDS Card No.33-1387) اکسید تنگستن مشاهده شد. در نمونه با ۲٪ اتمی Zn شدت قله ساختار تک میل اکسید تنگستن به دلیل جایگزینی اتمهای روی در تهی جاهای بلور اکسید تنگستن افزایش یافت. نمونه ۵٪ اتمی Zn ساختار آمورف را نشان داد. در نمونههای با آلایش ۱۰٪ اتمی Zn و ۲۰٪ اتمی Zn با کاهش شدت قلههای اکسید تنگستن، قلههایی مربوط به ساختار تک میل ۹ مشاهده شد. تصاویر میکروسکوپی نشان دهنده رشد سطح نمونهها به صورت میکرو کرهها بود که با افزایش آلایش آلایش ZnWO4 این میکرو کرهها افزایش یافت. مطالعه خواص نوری نمونهها هم نشان داد که با افزایش آلایش آلایش ۲۰، لبه جذب به سمت طول موجهای کمتر جابهجا میشود. مقادیر گاف نواری هم با افزایش آلایش آلایش، روندی افزایشی را نشان داد. . بررسی خواص الکتروکرومیک هم نشان داد تمامی نمونه ها به جز نمونه Swz به آبی تیره تغییر رنگ دادند و دوباره به حالت اولیه خود بازگشتند. هم-چنین بیشترین تغییر رنگ مربوط به نمونه آلایش شده با ۱۰٪ اتمی Zn

در مورد لایههای نازک اکسید تنگستن آلایش شده با Sb ، نتایج XRD نشان داد نمونه با ۱٪ اتمی آنتیموان علاوه بر اتمی آنتیموان دارای فاز تک میل اکسید تنگستن میباشد. در نمونه با ۲٪ اتمی آنتیموان علاوه بر قلههای اکسید تنگستن میباشد. در نمونه با ۲٪ اتمی آنتیموان علاوه بر قلههای اکسید تنگستن قلههای اکسید تنگستن میباشد. در نمونه با ۲٪ اتمی آنتیموان علاوه بر قلههای اکسید تنگستن قلههای ساختار مکعبی Sb₂O₃ (Sb²O³-071-0365) نیز ظاهر شد. همچنین افزایش آلایش آنتیموان بیشتر از ۵٪ اتمی، موجب کاهش شدت قلههای اکسید تنگستن و اکسید آنتیموان و ظاهر شدن قلههای جدیدی مربوط به ترکیب Sb_{0.15}WO شد که با افزایش آلایش شدت این قلههای بیدا کرد. مطالعه سطح نمونهها با میکروسکوپ الکترونی روبشی، نشان داد که ساختار سطح برای نمونه بدون آلایش به صورت میکرو کرهها رشد کرده است

که با افزایش آلایش تا ۵٪ اتمی آنتیموان، ساختارهای دانهای و اسفنجی نیز مشاهده شدند. همچنین در آلایشهای ۱۰ و ۲۰٪ اتمی آنتیموان، نانو سیمهایی بر روی دانهها و میکروکرهها ظاهر شدند. مطالعه خواص نوری این نمونهها نیز نشان داد که با افزایش آلایش آنتیموان لبه جذب بهطور نسبی به سمت طول موجهای بیشتر جابهجا میشود. در مورد لایه نازک سنتز شده به روش گوگردی کردن الگوی XRD نمونه، نشان داد که قلههای مشاهده شده مربوط به دو فاز اکسید تنگستن و سولفید تنگستن میباشد. در این پایاننامه با توجه به کار انجام شده در بخش لایه نازک سنتز شده به روش گوگردی کردن، پیشنهاد میشود برای تکمیل مطالعات و دستیابی به تک فاز سولفید تنگستن در الگوی XRD ، ضمن بهینهسازی شرایط سنتز نمونه، عملیات احیای شیمیایی نیز جهت کاهش شدت قلههای مربوط به اکسید تنگستن انجام شود.

- Alivisatos, A. P., (1996). "Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots" Science., Vol. 271, No. 5251, pp.933-937.
- [2] Patnaik, P. (2003). Handbook of Inorganic Chemical Compounds. New York: McGraw-Hill.
- [3] T. Hirose, (1980). "Structural Phase Transitions and Semiconductor-Metal Transition in WO₃" Journal ofPhysics Society of japan, Vol. 49, pp. 562-568.
- [4] Lassner. E, Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds, Springer, 1999
- [5] Scott.M, Tungsten and selected Tungsten compounds, National Institute of Environmental Health Sciences, 2003
- [6] Granqvist, C.G. (1995). Handbook of Inorganic Electrochromic Materials. Amsterdam: Elsevier.
- [7] P.M.S. Monk, R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky, Electrochromism: Fundamentals and Applications, VCH, Weinheim, 1995.
- [8] Bange, K. (1999). "Colouration of tungsten oxide films: A model for optically active coatings." Solar Energy Materials Solar Cells, Vol. pp. 1-131.
- [9] Hauptmann, P. (1993). Sensors Principles and Applications. New Jersey: Prentice Hall.
- [10] Sze, S. M. (19940. Semiconductor Sensors. New York: John Willey Sons.
- [11] Appliction of photocatalysis. (Feb2011). Observatory nano, Briefing No.10 Chemisrty Materials.
- [12] http://www.chemicool.com/elements/tungsten.html.
- [13] Kaneko, M. Okura, I. (2002). Photocatalysis: Science and Technology. Tokyo: Kodansha.
- [14] Mori, K. (2005). "Photo-Functionalized Materials Using Nanoparticles: Photocatalysis: KONA: No.23 (2005).
- [15] http://www.msm.cam.ac.uk/ascg/materials/photocatalysts.php.
- [16] V.L. Ginzburg, D.A. Kirzhnits,(1964)"On Superconductivity and Superfluidity", Soviet Physics. Vol. 19,pp. 269.
- [17] Akif Shikhan Aliyev, Mahmoud Elrouby, Samira Fikret Cafarova, " Electrochemical synthesis of molybdenum sulfide semiconductor", Materials scence in semiconductor processing 32(2015) 31-39.
- [18] Shang, Yazhuo, Xia, Junbao. Xu, Zhude. Chen, Weixiang. (2005). "Hydrothermal Synthesis and Characterization ofQuasi- 1- D Tungsten Disulfide Nanocrystal." Journal of Dispersion Science and Technology, VOL.26, PP.635–639.
- [19] Albe, Karsten. Klein, Andreas. (2002). "Density-functional-theory calculations of electronic band structure of single-crystal and single-layer WS₂." Physical Review B, VOL.66, PP.1-3.

- [20] WILSON, J. A. YOFFE, A. D. (1969). "The Transition Metal Dichalcogenides Discussion and Interpretation of the Observed Optical, Electrical and Structural Properties." Advances in Physics, VOL.18, PP.193-335.
- [21] Zhao, Weijie. Ghorannevis, Zohreh. Chu, Leiqiang. Toh, Minglin. Kloc, Christian. Tan, Ping-Heng. Eda, Goki. (2013). "Evolution of Electronic Structure in Atomically Thin Sheets of WS₂ and WSe₂." ACS Nano, VOL.7, pp.791–797.
- [22] Haitao Y. Fuliang S., Ling G. Haitao H., (2007) "Structure, electrochromic and optical properties of WO₃ film prepared by dip coating-pyrolysis", Applied Surface Science, Vol. 253, pp. 5553–5557.
- [23] P. Taegtstroem, U. Jansson (1999) "Chemical vapour deposition of epitaxial WO₃ films", Thin Solid Films, Vol. 352, 107-113.
- [24] R. DhilipKumar, Y.Andou, S.Karuppuchamy, "Microwave-assisted synthesis of Zn–WO₃ and ZnWO₄ for pseudocapacitor applications" Journal of Physics and Chemistry of Solids Vol. 92, 94-99.
- [25] P.S.Patil, S.H.Mujawar, A.I.Inamdar, S.B.Sadale Applied Surface Science Vol. 250, (2005) 117-123.
- [26] J. Sun, J. Guo, J. Ye, B. Song, K. Zhang, S. Bai, R. Luo, D. Li, A. Chen, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 692, (2017) 876-884.
- [27] Georgies Alene Asres, Aron Dombovari, Teemu Sipola, Robert uskás, Akos Kukovecz, Zoltán Kónya, Alexey Popov, Jhih-Fong Lin, Gabriela S. Lorite, Melinda Mohl, Geza Toth, Anita Lloyd Spetz, Krisztian Kordas, Scientific Reports, 79 (2016) 185-193.
- [28] Sahu, D. R. Huang, J. L. (2006). "Design of ZnO/Ag/ZnO multilayer transparent conductive films." Materials Science and Engineering B, Vol. 130, pp. 295-299.
- [29] Ludmila, E. (1990). Physics of Thin Films. Amesterdam: Plenum.Press.
- [30] Chi, K. Lu, Y. (2001). "MOCVD of silver thin films from the (1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedionato)silver[bis(trimethylsilyl)acetylene]complex." Chemical Vapor Deposition, Vol. 7, pp. 117-120.
- [31] S.Hamaguchi, (1999). "Modeling and simulation methods for plasma Processing." IBMJournal of research and development, Vol. 43, pp. 199-216.
- [32] Wu, J. Yang, Y.T. (2008), "Structural and Electronics Properties of Small Zinc Nanoclusters" J. Comp. Theor. Nanosci, Vol.5, pp.1743–1745.
- [33] Li, B.S. Liu, Y.C. Zhi, Z.Z. Shen, D.Z. Luo, (2003)." Optical properties and electrical characterization of p-typeZnO thin films" ,journal Materials Research Society, Vol.18, pp.8–13.
- [34] A. Bouzidi, N. Benramdane, A. Nakrela, C. Mathieu, B. Khelifa, R. Desfeux, A. Da Costa. (2002),"Structural and Electronics Properties ofvanadium pentoxide Thin films", Materials Science and Engineering. Vol. 95, pp.141-147.
- [35] Li, B.S. Liu, Y.C. Zhi, Z.Z. Shen, D.Z. Luo, (2003)." Optical properties and
- electrical characterization of p-type ZnO thin films" ,journal Materials Research Society, Vol.18, pp.8–13.

- [36] Haitao Y. Fuliang S. ,Ling G. Haitao H., (2007) "Structure, electrochromic and optical properties of WO₃ film prepared by dip coating-pyrolysis",Applied Surface Science, Vol. 253, pp. 5553–5557.
- [37] M. Raja, J. Chandrasekaran, M. Balaji, Silicon (2017) 9:201–210.
- [38] http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope.

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

- [40] Leonid V.A Azarof, "Elements of X-Ray Crystallography", McGraw-Hill Book Companies,(1986).
- [41] C. ,Suryanarayana, M. Grant Norton. "X-Ray Diffraction: A Practical Approach", New york, Plenum press,(1998).
- [42] Dr. A. K. Singh."Advanced X-Ray Techniques in Research and Industry", IOS Press, (2005).
- [43] Skoog, D. A., Holler, F. J., Crontch, S. R. "Principles of Instrumental Analysis", 6th edition, Canada:David Harris, (2007).
- [44] Ingle, J. D., Crouch, S. "Spectrochemical Analysis", USA:Prentice-Hall, Inc., (1988).
- [45] Bard, Allen J.; Larry R. Faulkner (2000-12-18). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (2 ed.). Wiley. ISBN 0-471-04372-9.
- [46] Heinze, Jurgen (1984). "Cyclic Voltammetry-"Electrochemical Spectroscopy". New Analytical Methods (25)". *Angewandte Chemie International Edition in English* 23.

Abstract

In this research, Zn-doped (WO_3 : Zn) and antimony-doped (WO_3 : Sb) tungsten oxide thin films were deposited on glass substrates using the spray pyrolysis technique. The effect of Zn and Sb doping was studied on the structural, optical and voltammetry properties of these films. For the preparation of Zn doped WO₃ thin films different atomic percentages of Zn (0, 2, 5, 10 and 20 at.%) was added to the precursor solution. In the case of Sb doped WO₃ thin films different atomic ratios of Sb were changed(0,1,2,5,10 and 20at %). The XRD analysis result indicated the formation of monoclinic phase of WO₃ in undoped WO₃ films. The peaks intensity of WO₃ phase decreased with increasing the amounts of Zn doping level up to 5 at %. Further increasing of Zn doping up to 10 and 20 at.% caused the appearing of ZnWO₄ phase. The band gap values were calculated to be in the range of 3.4 - 4 eV. Investigation of electrochromic properties showed that WO₃ 10 at % Zn has the most variation in color. Sb₂O₃ phase was observed in Sb doped WO₃ (2 at.%) film. Also, Sb_{0.15}WO₃ phase appeared in the films with Sb doping level more than 5 at %. FESEM images of films showed that grains have been grown in microsphere shape. Also, in this thesis some investigations were started on the growth of WS₂ thin films using sulfurization of WO₃ furnounce at 600°c.

Keywords: electrochromic, antimony, zinc, doping, tungsten oxide



Faculty of Physics and Nuclear Engineering M.Sc. Thesis in Nano Physics

Synthesis and Investigating Physical Properties of Nanostructures Containing Tungsten Compounds

By: Ghasem Jamali

Supervisor: Dr. Mohammad Bagher Rahmani

September 2017