

بِسْمِ خدا



دانشکده فیزیک

گروه حالت جامد

عنوان:

رشد و مشخصه یابی لایه های نازک و نانوساختار های WO<sub>3</sub> و

ترکیبات آلایش یافته ی آن

دانشجو:

زهرا اصغری

استاد راهنما:

دکتر حسین عشقی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ماه ۱۳۹۲

پیوست شماره ۲

دانشگاه صنعتی شاهرود

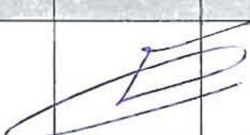
دانشکده: فیزیک

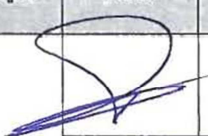
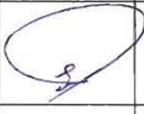
گروه: فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد خانم زهرا اصغری

تحت عنوان: رشد و مشخصه یابی لایه های نازک و نانوساختارهای WO<sub>3</sub> و ترکیبات آلایش یافته ی آن.

در تاریخ ۱۳۹۱/۱۱/۲۹ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد مورد ارزیابی و با درجه .....  
مورد پذیرش قرار گرفت.

| امضاء | اساتید مشاور | امضاء                                                                              | اساتید راهنما                      |
|-------|--------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
|       |              |  | نام و نام خانوادگی: دکتر حسین عشقی |
|       |              |                                                                                    |                                    |

| امضاء                                                                               | نماینده تحصیلات تکمیلی                  | امضاء                                                                               | اساتید داور                                |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
|                                                                                     |                                         |  | نام و نام خانوادگی: دکتر محمد ابراهیم قاضی |
|                                                                                     |                                         |  | نام و نام خانوادگی: دکتر مهدی اردیانیان    |
|  | نام و نام خانوادگی:<br>دکتر سمیه مهربان |                                                                                     | نام و نام خانوادگی:                        |
|                                                                                     |                                         |                                                                                     | نام و نام خانوادگی:                        |

خدایارودی، بستم که نام های تو را زمرمه میکنم و می گذرم، از اینکه جریان پیوسته دارم پاس گذارم.  
خدای من چنانم آفریدی که هیچ گسلی نمی تواند راهم را به سوی تو سد کند پاس گذارم.  
خدای من پاس گذارم.....

راه های پرپیچ و خم را پشت سرمی گذارم، پاس گذارم که از همه راه ها مرا میگذرانی.  
خدایا، خداوند آشایستی زمرمه نام های نورانی ات را از من دریغ مدار.

برای دستانهای زحمکش پدرم

و نگاه مهربان مادرم

و بعد از مدتها، پس از سی‌مردن راه‌های فراوان که با حضور شیرین استاد عزیزم جناب آقای دکتر حسین عشقی، بارها بنیاد و دغدغه‌های فراوانشان و شیفته‌های زیبای آن دوران و تجربه‌ی بیجان انگیز کار در کنار ایشان در آزمایشگاه تحقیقاتی نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود که محبت‌های این راه‌راه امید و روشنی تبدیل کرده، امیدوارم بتوانم قدردان زحمات بی‌دریشان باشم.

پاسکدار کسی، ستم که سپیدی را بر تخته سیاه زندگیم نگاشت

و اکنون باد کز زیبای‌های وجود ایشان

یکی از الگوهای شخصیتی زندگی‌ام را یافته‌ام.

این مجموعه مشتمل برگزیده‌ای از مطالب پیرامون بررسی لایه‌های نازک و نانوساختارهای اکسید نیکلین و ترکیبات آلایش یافته‌ی آن می‌باشد. هدف اصلی این مجموعه، القای درک مفاهیم تازه‌ای پیرامون رشد و مشخصه‌یابی لایه‌های نازک و تشکیل نانوساختارها به خواننده می‌باشد. امیدوارم که استفاده‌کنندگان از این مجموعه با مطالعه‌ی این مطالب مینش و بصیرت لازم درباره‌ی این رشته‌ی بیجان آور، حیرت انگیز و دشوار راه دست آورند.

## تعهد نامه

اینجانب **زهرا اصغری** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک حالت جامد دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه "**رشد و مشخصه یابی لایه های نازک و نانوساختارهای WO<sub>3</sub> و ترکیبات آلایش یافته ی آن**" تحت راهنمایی دکتر حسین عشقی متعهد می شوم.

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

### تاریخ

#### امضای دانشجو

#### مالکیت نتایج و حق نشر

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

در این تحقیق ما به مطالعه مورفولوژی، خواص ساختاری، اپتیکی، الکتریکی و ترمو-الکتریکی لایه های اکسید تنگستن ( $WO_3$ ) خالص و آرایش یافته بر روی زیرلایه شیشه که به روش اسپری پایرولیز رشد داده شده اند، پرداخته ایم. برای مشخصه یابی نمونه ها از دستگاه های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی UV-Vis-NIR، مشخصه جریان - ولتاژ (I-V) و آزمایش اثر سبک استفاده کرده ایم.

در نمونه های رشد یافته از محلول آمونیوم تنگستات  $(NH_4)_2WO_4$ ، تهیه شده از پودر اکسید تنگستن خالص (۹۹/۹ درصد) و محلول آمونیاک استفاده شده است. در این تحقیق پارامتر های متغیر عبارتند از: غلظت محلول، آهنگ اسپری و بازپخت نمونه ها در محیط هوا، و سرانجام اثر آرایش نمونه ها با اتم های مس ( $WO_3:Cu$ ) و لیتیوم ( $WO_3:Li$ ) بترتیب با استفاده از نمک های کلرید لیتیوم ( $LiCl$ ) و استات مس ( $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$ ).

**کلید واژه ها:** اکسید تنگستن، اسپری پایرولیز، لایه نازک، نانو ساختارها، مورفولوژی، خواص ساختاری، خواص اپتیکی، خواص الکتریکی، خواص ترمو-الکتریکی.

## لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

اصغری، زهرا؛ عشقی، حسین، (۱۳۹۲)، «تأثیر مولاریته محلول بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک  $WO_3$  خالص تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز»، کنفرانس سالانه فیزیک ایران، دانشگاه بیرجند، صفحات ۵۶۶-۵۶۹.

2. Zahra Asghari, Hosein Eshghi, (2013) "The influence of deposition rate variations on physical properties of  $WO_3$  thin films using spray pyrolysis method", 16<sup>th</sup> Iranian Physical Chemistry Confrence, University Of Mazandaran-Babolsar, pages 493-495.

3. Zahra Asghari, Hosein Eshghi, (2014) "The effect of Li doping on the structural, electrical and optical properties of Nanostructures  $WO_3$  thin films prepared by spray pyrolysis technique", 5<sup>th</sup> International Conference Of Nanostructures (ICNS<sub>5</sub>). Kish Island , (Accepted).

## فهرست مطالب

صفحه

عنوان

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

|       |                                                                                |    |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------|----|
| ۱-۱   | مقدمه                                                                          | ۲  |
| ۲-۱   | اکسید تنگستن                                                                   | ۲  |
| ۱-۲-۱ | ساختار بلوری اکسید تنگستن                                                      | ۳  |
| ۲-۲-۱ | لایه نازک اکسید تنگستن ( $WO_3$ )                                              | ۶  |
| ۳-۲-۱ | خواص الکتریکی لایه های نازک اکسید تنگستن                                       | ۷  |
| ۴-۲-۱ | کاربردهای لایه نازک اکسید تنگستن                                               | ۱۰ |
| ۳-۱   | مروری بر مقالات در زمینه خصوصیات فیزیکی لایه نازک $WO_3$ تهیه شده به روش اسپری |    |
|       | پایرولیز                                                                       | ۱۱ |
| ۱-۳-۱ | بررسی اثر غلظت محلول (مولاریته)                                                | ۱۱ |
| ۲-۳-۱ | بررسی اثر آهنگ اسپری                                                           | ۱۵ |
| ۳-۳-۱ | بررسی اثر بازپخت بر ترکیبات $WO_3$                                             | ۱۷ |
| ۴-۳-۱ | بررسی اثر ناخالصی Li بر ترکیبات $WO_3$                                         | ۲۰ |
| ۵-۳-۱ | بررسی اثر نانوذرات (CuO) بر خواص فیزیکی لایه های نازک $WO_3$                   | ۲۴ |

## فصل دوم مروری بر برخی روش های مشخصه یابی لایه های نازک اکسید تنگستن

|       |                                                        |    |
|-------|--------------------------------------------------------|----|
| ۲-۱   | مقدمه                                                  | ۲۸ |
| ۲-۲   | میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)           | ۲۸ |
| ۳-۲   | پراش پرتو ایکس (XRD)                                   | ۳۰ |
| ۴-۲   | طیف نگاری عبوری (مشخصه یابی اپتیکی)                    | ۳۳ |
| ۱-۴-۲ | طیف نگاری فرابنفش - مرئی - فروسرخ نزدیک (UV- Vis -NIR) | ۳۳ |
| ۲-۴-۲ | تعیین ضریب جذب                                         | ۳۳ |
| ۳-۴-۲ | گاف نواری                                              | ۳۴ |
| ۵-۲   | ضخامت سنجی نمونه ها                                    | ۳۷ |
| ۶-۲   | مشخصه یابی الکتریکی                                    | ۳۸ |
| ۱-۶-۲ | مقاومت الکتریکی                                        | ۳۸ |
| ۲-۶-۲ | اثر سیبک                                               | ۳۹ |

## فصل سوم: جزئیات مراحل آزمایشگاهی رشد و تهیه ی لایه های نازک و نانو ساختارهای اکسید تنگستن به روش اسپری

### پایرولیز

|       |                                               |    |
|-------|-----------------------------------------------|----|
| ۱-۳   | مقدمه                                         | ۴۲ |
| ۲-۳   | روش های سنتز و رشد لایه های نازک اکسید تنگستن | ۴۲ |
| ۱-۲-۳ | روش های فیزیکی                                | ۴۲ |
| ۲-۲-۳ | روش های شیمیایی                               | ۴۴ |
| ۳-۳   | دستگاه اسپری پایرولیز                         | ۴۴ |

۳-۳-۱ آماده سازی زیر لایه..... ۴۶

۳-۳-۲ تهیه محلول مورد نیاز برای تهیه نمونه ها..... ۴۶

۳-۳-۳ پارامترهای لایه نشانی..... ۴۸

## فصل چهارم: نتایج و بحث وابسته به سنتر سیستماتیک لایه های نازک و نانوساختارهای اکسید تنگستن

۴-۱ مقدمه..... ۵۰

۴-۲ بررسی اثر غلظت (مولاریته) محلول بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید تنگستن..... ۵۰

۴-۳ بررسی اثر آهنگ لایه نشانی محلول بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید تنگستن..... ۵۸

۴-۳-۱ بررسی نمونه های تازه رشد یافته..... ۵۹

۴-۳-۲ تاثیر بازپخت بر خواص فیزیکی نمونه ها..... ۶۶

۴-۴ مطالعه ی اثر آلایش Li بر خواص فیزیکی لایه های نازک و نانوساختارهای  $WO_3$ ..... ۷۳

۴-۵ مطالعه ی اثر آلایش Cu بر خواص فیزیکی لایه های نازک و نانوساختارهای  $WO_3$ ..... ۸۴

نتیجه گیری..... ۹۴

مراجع..... ۹۷

# فهرست شکل؛

عنوان

صفحه

- شکل ۱-۱ : به اشتراک گذاشتن گوشه های هشت وجهی در بلور اکسید تنگستن [۸]..... ۴
- شکل ۲-۱ : چگالی حالت های الکترونی بر حسب انرژی در یک نیمرسانا نوع p (راست)، نیمرسانای نوع n (چپ) [۲۷]..... ۹
- شکل ۳-۱ : طیف XRD نمونه ها پس از بازپخت در دمای  $350^{\circ}\text{C}$  [۹]..... ۱۲
- شکل ۴-۱ : تصاویر AFM نمونه های تهیه شده با غلظت های متفاوت  $d(W_5)$ ,  $e(W_6)$ ,  $f(W_7)$  [۹]..... ۱۳
- شکل ۵-۱ : طیف عبور نمونه های  $W_5, W_6, W_7$  [۹]..... ۱۴
- شکل ۶-۱ : طیف XRD نمونه های تهیه شده در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  با آهنگ اسپری (۱)  $2\text{ ml/min}$ ، (۲)  $4\text{ ml/min}$  و (۳)  $6\text{ ml/min}$ . این نمونه ها در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  بازپخت شده اند [۲۵]..... ۱۵
- شکل ۷-۱ : طیف عبور و بازتاب برای نمونه های تهیه شده با آهنگ اسپری متفاوت [۲۵]..... ۱۶
- شکل ۸-۱ : توپوگرافی سه بعدی نمونه ها قبل از بازپخت ( $S_0$ )، بازپخت شده در دمای  $450^{\circ}\text{C}$  ( $S_1$ ) و  $500^{\circ}\text{C}$  ( $S_2$ ) [۱۱]..... ۱۷
- شکل ۹-۱ : طیف XRD در لایه های نازک  $\text{WO}_3$  در دمای زیر لایه  $400^{\circ}\text{C}$  (a) (بدون بازپخت)، بازپخت شده در  $450^{\circ}\text{C}$  (b) و  $500^{\circ}\text{C}$  (c) [۱۱]..... ۱۸
- شکل ۱۰-۱ : تغییرات  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  قبل از بازپخت (a)، و بازپخت شده در دماهای  $450^{\circ}\text{C}$  (b) و  $500^{\circ}\text{C}$  (c) [۱۱]..... ۱۹
- شکل ۱۱-۱ : طیف XRD لایه های  $\text{WO}_3$  خالص و آرایش یافته با  $\text{Li}$  (۵ wt%) (۱۰)..... ۲۱
- شکل ۱۲-۱ : اندازه بلورک های لایه های  $\text{WO}_3$  خالص و آرایش یافته با  $\text{Li}$  (۵ wt%) (۱۰)..... ۲۱

- شکل ۱-۱۳: تصاویر SEM فیلم های  $WO_3$  خالص (A) و آلایش یافته با Li (۱ wt%) (B) [۱۰]. ۲۲
- شکل ۱-۱۴: تصاویر سه بعدی AFM فیلم های  $WO_3$  خالص (A) و آلایش یافته با Li (۱ wt%) (B) [۱۰]. ۲۲
- شکل ۱-۱۵: طیف عبور لایه های  $WO_3$  خالص و آلایش یافته با Li (۵-۱ wt%). نمودار ضمیمه میزان عبور نمونه ها را در طول موج ۵۵۰ nm نشان می دهد [۱۰]. ۲۳
- شکل ۱-۱۶: منحنی گاف نواری غیر مستقیم و مستقیم فیلم های نازک  $WO_3$  خالص و آلایش یافته با Li [۱۰]. ۲۴
- شکل ۱-۱۷: تصاویر SEM و TEM لایه های  $WO_3$  خالص (تصاویر a و b) و آلایش یافته با CuO (۳۳ wt%) (تصاویر c و d با مقیاس های متفاوت) [۲۱]. ۲۵
- شکل ۱-۱۸: طیف XRD نمونه های تحت بررسی [۲۱]. ۲۶
- شکل ۱-۱۹: طیف جذبی نمونه ی خالص  $WO_3$  و آلایش یافته با ۳۳٪ درصد وزنی اکسید مس [۲۱]. ۲۶
- شکل ۲-۱: (a) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی (FESEM ; Hitachi S-4160) بکار گرفته شده در دانشگاه تهران. (b) تصویر شماتیک از اجزای داخلی مسیر عبور باریکه تا سطح نمونه [۴۲]. ۲۹
- شکل ۲-۲: پراکندگی پرتو X از صفحات بلوری با فاصله ی d [۳۳]. ۳۱
- شکل ۲-۳: (a) تصویری از دستگاه پراش پرتو X مدل Bruker - AXS در دانشگاه دامغان. (b) محل قرار گرفتن نمونه. ۳۲
- شکل ۲-۴: دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل Shimadzo (UV-Vis , 1800) دانشگاه شاهرود (a). جایگاه های قرار گیری نمونه های مرجع و شاهد برای تعیین ضریب عبوری (b). ۳۳
- شکل ۲-۵: مقایسه ترازهای انرژی بین دو لبه نواری مواد در مقیاس های کپه ای و نانو ناشی از اثر محدودیت کوانتومی [۵۶]. ۳۵

- شکل ۶-۲ : نمایش طرح دنباله نواری در جامدات آمورف [۵۸]..... ۳۷
- شکل ۷-۲ : دستگاه اندازه گیری ضخامت نمونه ها در دانشگاه شاهرود..... ۳۷
- شکل ۸-۲ : اتصال فلز – نیمرسانا برای اندازه گیری رسانندگی نمونه ها..... ۳۸
- شکل ۹-۲ : تصویر دستگاه الکتروانباشت ( مدل + BHP 2063 شرکت به پژوه) به کار گرفته شده در آزمایشگاه دانشگاه شاهرود..... ۳۹
- شکل ۱۰-۲ : مکانیسم رخ داده در اثر سبک در نیمرساناهای نوع n و p [۴۶]..... ۴۰
- شکل ۱۱-۲ : طرح شماتیکی از اثر سبک [۴۶]..... ۴۰
- شکل ۱-۳ : روش های رشد شیمیایی و فیزیکی [۲۹]..... ۴۳
- شکل ۲-۳ : (الف) دستگاه اسپری پائریولیز (Spray Coating System.S.C.S.86) در دانشگاه شاهرود، (ب) طرح شماتیک از دستگاه اسپری پائریولیز..... ۴۵
- شکل ۳-۳ : (الف) مرحله ی حل شدن پودر  $WO_3$  در حلال آمونیاک در حال جوش بر روی هیتز، (ب) محلول تنگستات آمونیوم بدست آمده..... ۴۷
- شکل ۱-۴ : تصاویر FESEM نمونه های تهیه شده در غلظت های (۰/۱ M ، ۰/۰۷ ، ۰/۰۵، ۰/۰۱)..... ۵۱
- شکل ۲-۴ : طیف XRD نمونه های تهیه شده در غلظت های (۰/۱ M ، ۰/۰۷ ، ۰/۰۵، ۰/۰۱)..... ۵۲
- شکل ۳-۴ : طیف عبوری (الف) و طیف بازتاب (ب) نمونه های تهیه شده در غلظت های (۰/۰۵، ۰/۰۱) ، (۰/۰۷ M ، ۰/۰۱)..... ۵۴
- شکل ۴-۴ : ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه های تهیه شده در غلظت های (۰/۰۵، ۰/۰۱) ، (۰/۰۷ M ، ۰/۰۱)..... ۵۴
- شکل ۵-۴ : (الف) تغییرات  $(h\nu\alpha)^{1/2}$  بر حسب  $h\nu$  در نمونه های  $WO_3$  تهیه شده در غلظت های (۰/۰۵، ۰/۰۱) ، (۰/۰۷ M ، ۰/۰۱) (ب) تغییرات گاف نواری نمونه ها بر حسب غلظت محلول اسپری..... ۵۵
- شکل ۶-۴ : (الف) منحنی I-V در نمونه های تهیه شده در غلظت های (۰/۰۵، ۰/۰۱) ، (۰/۰۷ M ، ۰/۰۱)..... ۵۷

- شکل ۴-۷: تغییرات ولتاژ بر حسب گرادیان دما. ۵۸
- شکل ۴-۸: تصاویر FESEM نمونه های تهیه شده در آهنگ های لایه نشانی متفاوت ۱، ۳ و ۷ ml/min ۵۹
- شکل ۴-۹: طیف XRD نمونه های تهیه شده در آهنگ های لایه نشانی متفاوت ۱، ۳ و ۷ ml/min ۶۰
- شکل ۴-۱۰: طیف عبوری (الف) و طیف بازتاب (ب) نمونه های تهیه شده در آهنگ های لایه نشانی متفاوت متفاوت ۱، ۳ و ۷ ml/min ۶۲
- شکل ۴-۱۱: منحنی ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه های تهیه شده در آهنگ های لایه نشانی متفاوت ۱، ۳ و ۷ ml/min ۶۳
- شکل ۴-۱۲: (الف) تغییرات  $(h\nu\alpha)^{1/2}$  بر حسب  $h\nu$  در نمونه های  $WO_3$  تهیه شده در آهنگ های لایه نشانی متفاوت ۱، ۳ و ۷ ml/min (ب) تغییرات گاف نواری غیر مستقیم  $WO_3$  بر حسب آهنگ لایه نشانی محلول. ۶۴
- شکل ۴-۱۳: منحنی I-V نمونه های تهیه شده در آهنگ های متفاوت ۱، ۳ و ۷ ml/min ۶۵
- شکل ۴-۱۴: مقاومت ویژه ی نمونه های لایه نشانی شده در آهنگ های متفاوت ۱، ۳ و ۷ ml/min ۶۵
- شکل ۴-۱۵: تغییرات ولتاژ بر حسب تغییر دما. ۶۶
- شکل ۴-۱۶: طیف XRD نمونه های بازپخت شده در دمای ۵۰۰ درجه به مدت ۲ ساعت. ۶۷
- شکل ۴-۱۷: (الف) طیف عبور و (ب) طیف بازتاب نمونه های بازپخت شده در دمای ۵۰۰ °C به مدت ۲ ساعت. ۶۹
- شکل ۴-۱۸: طیف جذبی نمونه های بازپخت شده در دمای ۵۰۰ °C به مدت ۲ ساعت. ۷۰
- شکل ۴-۱۹: (الف) تغییرات  $(h\nu\alpha)^{1/2}$  بر حسب  $h\nu$  (ب) تغییرات گاف نواری با افزایش آهنگ لایه نشانی بازپخت شده در دمای ۵۰۰ °C به مدت ۲ ساعت. ۷۱

- شکل ۴-۲۰: منحنی جریان - ولتاژ نمونه های بازپخت شده در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت..... ۷۲
- شکل ۴-۲۱: مقاومت ویژه بر حسب نمونه های لایه نشانی شده در آهنگ های متفاوت ۱، ۳ و  $7\text{ ml/min}$  و بازپخت شده در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت..... ۷۲
- شکل ۴-۲۲: تغییرات ولتاژ ترموالکتریکی بر حسب تفاوت دما..... ۷۳
- شکل ۴-۲۳: تصاویر FESEM نمونه های  $\text{WO}_3$  خالص و آلیش یافته با Li به نسبت های وزنی صفر، ۱، ۵ و ۱۰ درصد..... ۷۴
- شکل ۴-۲۴: تصاویر FESEM نمونه های  $\text{WO}_3$  خالص و آلیش یافته با Li به نسبت های وزنی صفر، ۵ و ۱۰ درصد در مقیاس های کوچکتر..... ۷۵
- شکل ۴-۲۵: طیف XRD نمونه های خالص و آلیش یافته با Li درصدهای وزنی مختلف ۱، ۵، ۱۰ و ۱۰۰..... ۷۶
- شکل ۴-۲۶: تغییرات ابعاد بلورک ها با افزایش میزان آلیش لیتیم..... ۷۶
- شکل ۴-۲۷: (الف) طیف عبور و (ب) طیف بازتاب نمونه های  $\text{WO}_3$  خالص و آلیش یافته با Li..... ۷۸
- تصاویر ضمیمه تغییرات میزان عبور و بازتاب را در طول موج  $550\text{ nm}$  نشان می دهد..... ۷۸
- شکل ۴-۲۸: منحنی ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه های خالص و آلیش یافته با لیتیم..... ۷۹
- شکل ۴-۲۹: تغییرات  $(h\nu\alpha)^{1/2}$  بر حسب  $h\nu$  برای نمونه های  $\text{WO}_3$  خالص و آلیش یافته با Li به نسبت های وزنی صفر، ۱، ۵ و ۱۰ درصد..... ۸۰
- شکل ۴-۳۰: تغییرات گاف نواری غیر مستقیم نمونه های  $\text{WO}_3$  خالص و آلیش یافته با Li به نسبت های وزنی صفر، ۱، ۵ و ۱۰ درصد..... ۸۱
- شکل ۴-۳۱: منحنی I-V نمونه های  $\text{WO}_3$  خالص و آلیش یافته با Li به نسبت های وزنی صفر، ۱، ۵ و ۱۰ درصد..... ۸۱
- شکل ۴-۳۲: مقاومت ویژه بر حسب میزان آلیش نمونه ها..... ۸۳

- شکل ۴-۳۳ : وابستگی ولتاژ ترموالکتریک به تغییر دما. .... ۸۳
- شکل ۴-۳۴ : تصاویر FESEM مربوط به نمونه های آلایش یافته با مس با درصد های وزنی : صفر، ۰/۲، ۰/۴ و ۰/۶. .... ۸۵
- شکل ۴-۳۵ : طیف XRD نمونه های آلایش یافته با مس با درصد های وزنی : صفر، ۰/۲، ۰/۴ و ۰/۶. .... ۸۶
- شکل ۴-۳۶ : (الف) طیف عبور و (ب) طیف بازتاب نمونه های  $WO_3$  خالص و آلایش یافته با مس با درصد های وزنی : صفر، ۰/۲، ۰/۴ و ۰/۶. تصاویر ضمیمه تغییرات میزان عبور و بازتاب را در طول موج ۵۵۰ nm نشان می دهد. .... ۸۷
- شکل ۴-۳۷ : طیف جذبی نمونه های آلایش یافته با مس با درصد های وزنی : صفر، ۰/۲، ۰/۴ و ۰/۶. .... ۸۸
- شکل ۴-۳۸ : تغییرات گاف نواری غیر مستقیم نمونه های آلایش یافته با مس با درصد های وزنی : صفر، ۰/۲، ۰/۴ و ۰/۶. .... ۸۹
- شکل ۴-۳۹ : تغییرات بزرگی گاف نواری غیر مستقیم نمونه ها به ازای غلظت های متفاوت ناخالصی. .... ۸۹
- شکل ۴-۴۰ : منحنی I-V نمونه های آلایش یافته با مس با درصد های وزنی : صفر، ۰/۲، ۰/۴ و ۰/۶. .... ۹۰
- شکل ۴-۴۱ : مقاومت ویژه بر حسب میزان آلایش نمونه ها. .... ۹۱
- شکل ۴-۴۲ : تغییرات ولتاژ بر حسب اختلاف دما. .... ۹۲

## فهرست جدول‌ها

| عنوان                                                                                                                                                             | صفحه |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| جدول ۱-۱: نمونه های $WO_3$ با غلظت های متغیر، اندازه بلورک ها با توجه به جهتگیری ترجیحی (۲۰۲)، زبری و ضخامت لایه ها [۹].....                                      | ۱۲   |
| جدول ۲-۱: گاف نواری نمونه های تهیه شده در غلظت های متفاوت [۹].....                                                                                                | ۱۵   |
| جدول ۳-۱: زبری سطح نمونه ی $WO_3$ لایه نشانی شده در دمای $400^{\circ}C$ و بازپخت شده در دماهای $450^{\circ}C$ و $500^{\circ}C$ [۱۱].....                          | ۱۸   |
| جدول ۴-۱: تاثیر بازپخت بر گاف نواری نمونه های $WO_3$ [۱۱].....                                                                                                    | ۱۹   |
| جدول ۵-۱: ضخامت و اندازه ی گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم [۱۰].....                                                                                                | ۲۴   |
| جدول ۱-۴: نتایج وابسته به تحلیل داده های XRD نمونه های ( $M_3$ و $M_4$ ) با در نظر گرفتن جهتگیری ترجیحی ( $220$ ) در نمونه $M_3$ و ( $200$ ) در نمونه $M_4$ ..... | ۵۳   |
| جدول ۲-۴: نتایج وابسته به تحلیل داده های XRD نمونه $R_1$ با در نظر گرفتن جهتگیری ترجیحی ( $310$ ).....                                                            | ۶۱   |
| جدول ۳-۴: جزئیات تحلیل طیف XRD نمونه ها وابسته به جهتگیری ( $010$ ) پس از بازپخت.....                                                                             | ۶۸   |
| جدول ۴-۴: نتایج تحلیل داده های XRD نمونه های آلایش یافته برای جهتگیری ترجیحی ( $200$ ).....                                                                       | ۷۷   |
| جدول ۵-۴: مقاومت سطحی ( $R_{sh}$ ) و مقاومت ویژه ( $\rho$ ) نمونه های $WO_3$ خالص و آلایش یافته با Li.....                                                        | ۸۲   |
| جدول ۶-۴: مقاومت سطحی ( $R_{sh}$ ) و مقاومت ویژه ( $\rho$ ) نمونه های $WO_3$ خالص و آلایش یافته با Cu.....                                                        | ۹۱   |

# فصل اول

مروری بر مقالات، مقدمه ای برویژگی های فیزیکی اکسید

تنگستن ولایه نازک این ماده

## ۱-۱ مقدمه

یکی از شاخه های مهم فیزیک، فناوری لایه های نازک است. فناوری لایه های نازک قدمتی چند هزار ساله دارد. در سال های اخیر، علم لایه های نازک در میان سایر علوم رشد قابل ملاحظه ای داشته و حجم وسیعی از تحقیقات را به خود اختصاص داده است. بی شک رشد چشمگیر ارتباطات، پردازش اطلاعات، ذخیره سازی، صفحه های نمایش، صنایع تزئینی، ابزارآلات نوری، مواد سخت و عایق ها نتیجه تولید لایه های نازک براساس فناوری های نوین می باشد. لایه های نازک با ضخامت زیر میکرونی از دو ویژگی اصلی برخوردارند: ۱- نازک بودن لایه ۲- بزرگی فوق العاده سطح نسبت به حجم. همین عوامل باعث شده این ساختارها کاربردهای فراوانی در فناوری های نوین داشته باشند. در این فصل ابتدا مروری کوتاه بر تاریخچه اکسید تنگستن ( $WO_3$ ) و خصوصیات ساختاری و اپتیکی لایه های نازک این ماده، ترکیبات آرایش یافته ی آن و کاربردهای آن خواهیم داشت و سپس به توصیف برخی تحقیقات انجام شده توسط محققین در این مورد به روش اسپری پاپرولیز می پردازیم.

## ۲-۱ اکسید تنگستن

اکسید تنگستن ( $WO_3$ ) یک ترکیب شیمیایی شامل اکسیژن و تنگستن می باشد. تنگستن یک تاریخچه ی غنی دارد که به قرن ۱۸ میلادی باز میگردد. در سال ۱۷۸۱ تنگستن با عدد اتمی ۷۴ به نام ولفرم<sup>۱</sup> شناسایی شد و نماد W برای آن انتخاب گردید. سنگ های معدنی تنگستن شامل شیلیت<sup>۲</sup> (کلسیم تنگستن  $CaWO_4$ ) و ولف رامیت (تنگستن آهن - منگنز  $FeWO_4/MnWO_4$ ) می باشد که توسط پیتر ولف<sup>۳</sup> برای اولین بار در طبیعت شناخته شد و شیمیدان سوئدی کارل ویلهلم شیل<sup>۴</sup> با مطالعه روی سنگ معدن شیلیت به کشف آن کمک کرد. تنگستن بالاترین نقطه ی ذوب و پایین ترین فشار بخار را نسبت به دیگر فلزات داراست و در درجه حرارت بالای  $1650^\circ C$  در هوا

---

<sup>1</sup> Wolfram

<sup>2</sup> Scheelite

<sup>3</sup> Peter Woulfe

<sup>4</sup> Wilhelm Scheele

اکسید می شود. از نام های تری اکسید تنگستن می توان به تنگستن آبی<sup>۱</sup>، اکسید تنگستن<sup>۲</sup>، تری اکسید ولفرام<sup>۳</sup>، اکسید تنگستن (IV)<sup>۴</sup>، اکسید تنگستن (6)<sup>۵</sup> اشاره کرد. اکسید تنگستن در آب غیر قابل حل بوده و در آمونیاک داغ و اسید ها حل می شود [۱، ۲].

اولین شیوه برای تولید تری اکسید تنگستن و تنگستات سدیم در سال ۱۸۴۱ توسط رابرت اکسلند ارایه شد، که به او لقب بنیانگذار سیستماتیک شیمی تنگستن ارایه شد [۳]. خواص فیزیکی و اپتو الکتریکی خانواده اکسید تنگستن در چند سال اخیر با رشد سریع مورد توجه قرار گرفته است. مطالعات اولیه در مورد خواص ساختاری، اپتیکی و الکتروکرومیکی این ترکیبات در دهه هفتاد انجام شد. اکسید تنگستن به دلیل دارا بودن خواص فوتوکرومیکی، الکتروکرومیکی و ترموکرومیکی به طور گسترده در دهه اخیر مورد مطالعه قرار است.

## ۱-۲-۱ ساختار بلوری اکسید تنگستن

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

<sup>1</sup> Tungsten Blue

<sup>2</sup> Tungsten Oxide

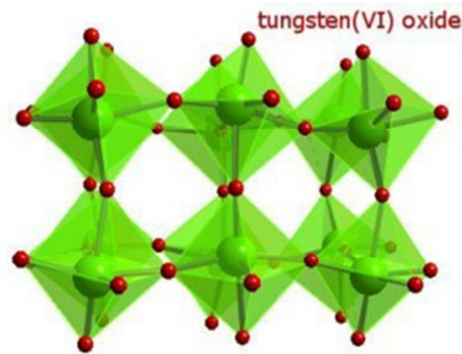
<sup>3</sup> Wolfram Trioxide

<sup>4</sup> Tungsten (VI) Oxide

<sup>5</sup> Tungsten (6) Oxide

<sup>6</sup> Perovskite

منظم ( $WO_6$ ) با اتم های اکسیژن در گوشه ها و اتم های تنگستن در مرکز هشت وجهی شکل می گیرد. این حالت در شکل ۱-۱ دیده می شود. دایره های کوچک اتم تنگستن و دایره های بزرگ اکسیژن می باشند.



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

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

با کاهش نسبت اکسیژن به تنگستن، تبدیل به اکسید های پایین تر شده و هشت وجهی بسیار پیچیده می شود و ترکیبی از گوشه، لبه و وجوه را به اشتراک می گذارد. با از دست دادن هر اتم اکسیژن از شبکه اکسید دو الکترون به نوار رسانش اضافه شده که در نتیجه ترکیبات حاصل از احیا، نیمرسانا یا رسانا می شوند. در کنار هشت وجهی تنگستن - اکسید چهار وجهی  $WO_4$  نیز می تواند

<sup>1</sup> Tetragonal  
<sup>2</sup> Orthorhombic  
<sup>3</sup> Monoclinic  
<sup>4</sup> Triclinic

در ترکیبات کاملاً اکسید شده تشکیل شود. امروزه چندین هزار اکسید سه تایی و چهار تایی شناخته شده است که در این بخش به تعدادی از آنها اشاره شده است.

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

### تری اکسید تنگستن ( $WO_3$ )

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

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



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

## دی اکسید تنگستن ( $WO_2$ )

این اکسید محصول میانی احیا هیدروژنی اکسیدهای بالاتر تنگستن بوده که در دمای  $900^\circ C$  تحت اتمسفر هیدروژن و فشار جزئی بخار آب  $5 \times 10^{-5}$  bar به دست می آید. این ترکیب دارای جرم مولی  $215.84 \text{ gr/mol}$ ، نقطه ذوب  $1530^\circ C$  و رنگ قهوه ای تا بنفش قهوه ای داشته و تک بلورهای آن به رنگ برنزی می باشند و به همین علت درخشندگی و جلای فلزی دارند. این اکسید در اسیدهای معدنی غلیظ و گرم و محلول های قلیایی غلیظ و در حال جوش حل می شود. هم چنین در محلول آب اکسیژنه رقیق و غلیظ به سرعت حل شده و اسید نیتریک نیز منجر به اکسید شدن  $WO_2$  به  $WO_3$  می شود.

### ترکیبات سه تایی تنگستن :

ترکیب های سه تایی تنگستن با اکسیژن عبارتند از :

0 اسید های تنگستیک

0 تنگستات کلسیم ( $CaWO_4$ )

0 آمونیوم پاراتنگستات ( $(NH_4)_{10}H_{12}W_{12}O_{42} \cdot 4H_2O$ )

0 تری اکسید تنگستن هیدراته (یک آبه  $(WO_3 \cdot H_2O(WO_2(OH_2)))$ )

### ۱-۲-۲ لایه نازک اکسید تنگستن ( $WO_3$ )

ساز و کار تشکیل ساختارهای بلوری مختلف در لایه های نازک اکسید تنگستن بسیار پیچیده است. با توجه به نوع کاربرد لایه های نازک اکسید تنگستن می توان کیفیت ساخت آنها را تغییر داد. از عواملی که در کیفیت لایه نازک موثرند می توان به جزییات روش لایه نشانی، سرعت لایه نشانی، دمای زیرلایه، نوع خلاء، ساختار زیرلایه و تطابق آن با لایه اشاره نمود. لایه های نازک این ماده پس

از رشد دارای رسانندگی نوع  $n$  بوده که این امر ناشی از عدم تناسب عنصری در ماده بر اثر تهی جاهای اکسیژن به عنوان مراکز شبه بخشنده می باشند [۱۴,۱۳,۳]. روشهای سنتز لایه های نازک به دو دسته عمده روش های فیزیکی و روش های شیمیایی تقسیم بندی می شوند. این روش ها بسته به فرایند لایه نشانی نامگذاری می شود که از آن جمله می توان به روشهای اسپری پیرولیز، سل ژل، کند و پاش، تبخیر حرارتی و الکتروانباشت اشاره کرد. با استفاده از روش های متفاوت رشد و شرایط مختلف لایه نشانی می توان به ساختارهای متفاوتی از اکسید تنگستن دست یافت [۱۶,۱۵,۱۲].

### ۳-۲-۱ خواص الکتریکی لایه های نازک اکسید تنگستن

در بررسی خواص لایه های نازک مشخص شده است که خواص ماده در آن شرایط نسبت به حالت کپه ای ماده رفتار متفاوتی از خود نشان می دهد. در بحث خواص الکتریکی لایه های نازک همانطور که می دانیم رسانایی الکتریکی لایه با کاهش ضخامت آن، کاهش می یابد و در مقابل میزان مقاومت الکتریکی در لایه های نازکتر، مقادیر بزرگتری خواهد داشت. با کاهش ضخامت لایه های نازک، میزان مغناطش آنها نیز کم می شود و در مورد خواص نوری، با کاهش ضخامت لایه، عبور نور در آن افزایش خواهد داشت. همچنین به علت افزایش میزان سطح به حجم در لایه های نازک، تغییر دما و واکنش شیمیایی نسبت به توده ماده با سرعت بیشتری انجام خواهد گرفت.

اکسید تنگستن جز اکسید های فلزات واسطه است که در سال های گذشته تحقیقات گسترده ای در مورد خواص فیزیکی آن صورت گرفته است [۹]. در یک تصویر یونی محض، اتم های تنگستن دارای آرایش الکترونی  $5d^5$  با توانایی از دست دادن ۶ الکترون ( $+6$ ) و اتم های اکسیژن دارای آرایش الکترونی  $3p^4$  و توانایی پذیرش ۲ الکترون می باشند بنابراین اکسید تنگستن با فرمول  $WO_3$  دارای یک یون تنگستن با بار  $+6$  و سه یون اکسیژن با مجموع بار  $-6$  می باشد. از آنجایی که نوار  $d$  تنگستن کاملاً پر نیست، اکسید تنگستن باید یک رسانا باشد، این در حالی است که نمونه ی حجمی اکسید تنگستن ( $WO_3$ ) دارای مقاومت بسیار بالایی بوده و مانند یک عایق رفتار می کند. دو

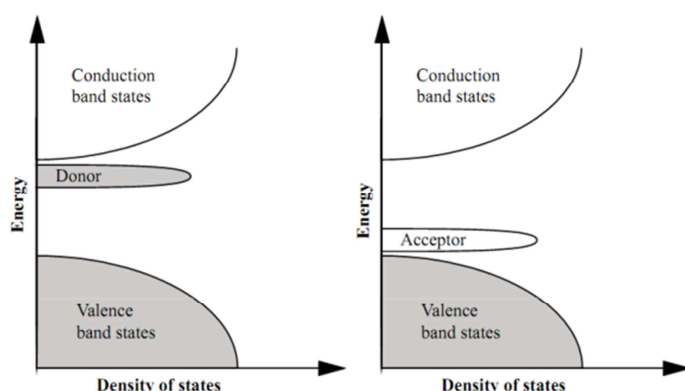
عامل بسیار مهم در تهیه لایه های نیمرسانای شفاف نوع n عبارتند از عدم تناسب عنصری و اثر ناخالصی.

### الف) نقایص شیمیایی و عدم تناسب عنصری

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

### ب) اثر آلایش

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



شکل ۲-۱: چگالی حالت های الکترونی بر حسب انرژی در یک نیم رسانا نوع p (راست)، نیم رسانای نوع n

(چپ) [۲۷].

برای افزایش رسانش نوع n باید عمل جانشینی اتم های دهنده در شبکه نیم رسانای میزبان به خوبی انجام شود. بنابراین دقت در انتخاب نوع ناخالصی دهنده ضروری است. اگر اندازه اتمی ناخالصی دهنده کمتر از اندازه اتمی شبکه میزبان (پایه) باشد، انتظار می رود در شرایط مناسب لایه نشانی، تعداد قابل ملاحظه ای از اتم های دهنده جایگزین اتم های شبکه میزبان شوند و عمل جانشینی به طور کامل انجام شود. در این شرایط با توجه به اختلاف ظرفیت بین اتم های ناخالصی دهنده و اتم های شبکه نیم رسانا ی پایه، یک یا چند الکترون به شبکه افزوده می شود. برعکس اگر اندازه اتم های ناخالصی دهنده (مهمان) بزرگتر از اندازه اتمی شبکه میزبان باشد، جانشینی اتم ها با احتمال کمتری رخ میدهد و بیشتر باعث به هم ریختگی اتم ها و افزایش بی نظمی در شبکه نیم رسانا می شود. سطح تزریق ناخالصی مسئله مهم دیگری است که در این خصوص اهمیت فوق العاده دارد. افزایش بیش از حد ناخالصی می تواند باعث کاهش رسانندگی لایه ها شود. اندازه گیری های رسانندگی الکتریکی و ترموالکتریک نشان می دهد که اکسید تنگستن با تنگستن اضافی که منجر به کمبود فراوانی اتم های اکسیژن در شبکه می گردد و یا تهی جاهای اکسیژن [۹،۲۶] سبب رسانندگی حامل الکترون (در نیم رسانای نوع n) می شود.

## ۱-۲-۴ کاربردهای لایه نازک اکسید تنگستن

استفاده از لایه های نازک در ساخت وسایل پیچیده و مدرن امروزی بسیار متداول شده است، به طوری که هر روز شاید بتوان با کاربردهای جدیدی از لایه های نازک آشنا شد. از مهمترین کاربرد های لایه های نازک، قطعات الکتریکی نیمرسانا، ابزارهای حافظه و پوشش های نوری می باشد. با توجه به عملکرد و خواص لایه های نازک، می توان از آنها جهت بهبود تکنولوژی هایی نظیر سلولهای خورشیدی، سنسورها، کاربردهای نوری، مهندسی الکترونیک و فروالکترونیک نیز استفاده نمود. امروزه کاربرد لایه نشانی در صنایع، موضوع توسعه یافته ای است به گونه ای که بخش بزرگی از پیشرفت های امروزی را مدیون توسعه صنعت لایه نشانی می دانند [۴۳، ۴۴].

از جمله کاربردهای لایه های نازک اکسید تنگستن می توان به استفاده از این ماده در سرامیک ها و رنگ ها به عنوان رنگدانه و استفاده از آنها در ساخت الکتروود های الکتروفعال برای ذخیره ی انرژی در سلول های خورشیدی، حافظه ی نوری، قطعات مورد استفاده برای نوشتن و خواندن و پاک کردن و نمایشگرها اشاره کرد [۲، ۱۳، ۱۵، ۱۶، ۱۷، ۱۸]. اکسید تنگستن به دلیل دارا بودن خواص فوتوکرومیکی، الکتروکرومیکی و ترموکرومیکی در دهه های اخیر به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته اند. مطالعات اولیه در مورد خواص اپتیکی و الکتروکرومیکی این ترکیبات در دهه ی هفتاد انجام شد و از آن در ساخت پنجره های الکتروکرومیک یا پنجره های هوشمند، استفاده می شود. این پنجره ها قابلیت تنظیم تیره و روشن شدن را تحت اعمال ولتاژ الکتریکی دارند و این امکان را برای استفاده کنندگان فراهم میکنند تا بتوانند میزان گرما و نور ورودی به ساختمان ها یا خودروها را کنترل کنند. در نتیجه استفاده از این پنجره ها هم باعث صرفه جویی در مصرف انرژی شده و هم از لحاظ اقتصادی به صرفه است [۲۸].

لایه های نازک بلوری این ماده انتخاب مناسبی برای کاربرد در حسگر های گازی نیز هستند.  $WO_3$  اولین حسگر گازی برای ردیابی  $H_2$  می باشد [۲۲]. اگر لایه نازک  $WO_3$  در معرض هیدروژن

قرار گیرد تغییر زیادی در رسانندگی لایه نازک ایجاد می کند. این لایه ها حتی در معرض غلظت کم گازهایی از قبیل  $\text{CO}$ ،  $\text{O}_3$ ،  $\text{O}_2$ ،  $\text{H}_2$ ،  $\text{NH}_3$ ،  $\text{H}_2\text{S}$ ،  $\text{NO}_x$  نیز حساسیت بالایی دارند. حسگر گازی تهیه شده از اکسید تنگستن دارای کاربرد های متنوعی از قبیل کنترل محیط، کنترل کننده ی آگروز اتومبیل ها و اخیرا در عیوب شناسی پزشکی و ردیابی گازهای سمی برای بیمارانی که از ناراحتی قلبی و ریوی رنج می برند، می باشد [۲۰، ۱۵]. از خصوصیات این حسگرها می توان به وزن کم، استحکام بالا، طول عمر طولانی و پاسخگویی سریع و حساسیت بالا و همچنین ارزان قیمت بودن در مقایسه با دیگر قطعات اشاره کرد [۲۲، ۲۳، ۲۴].

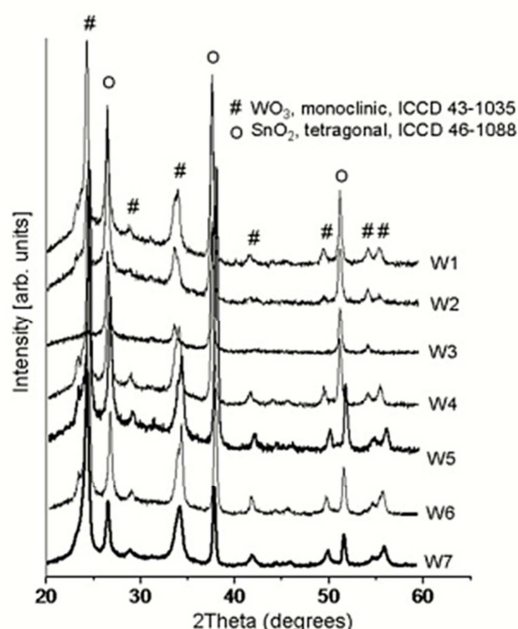
### ۳-۱ مروری بر مقالات در زمینه خصوصیات فیزیکی لایه نازک $\text{WO}_3$ تهیه شده

#### به روش اسپری پایرولیز

#### ۱-۳-۱ بررسی اثر غلظت محلول (مولارینه)

لایه های نازک اکسید تنگستن به روش اسپری پایرولیز توسط گروههای مختلف و با پارامترهای متفاوت مورد ساخت و بررسی قرار گرفته است. در این مقاله برتوس و همکاران [۹] نمونه های  $W_1$  تا  $W_7$  را مورد بررسی قرار داده اند که نمونه های  $W_3$ ،  $W_2$ ،  $W_1$  و  $W_4$  در دماهای متفاوت تهیه شده اند که با موضوع مورد بحث ما ارتباطی ندارند. نمونه های مورد نظر ما ( $W_7$ ،  $W_6$ ،  $W_5$ ) از محلول آبی تنگستن کلراید ( $\text{WCl}_6$ ) به ترتیب با غلظت های متغیر ۰/۱۲، ۰/۱۴، ۰/۱۶ M و با زاویه ی اسپری ۴۵ درجه و فاصله ی نازل ۲۳ cm در دمای  $250^\circ\text{C}$  بر روی زیرلایه FTO لایه نشانی شدند و سپس به مدت ۶ ساعت در دمای  $350^\circ\text{C}$  برای پایداری ساختار بلوری بازپخت شده اند. نمونه های تهیه شده در دمای  $250^\circ\text{C}$  طبیعت آمورف داشتند که پس از باز پخت دارای ساختار بسبلوری و در فاز مونوکلینیک متبلور شدند. نتایج حاصل از طیف XRD این نمونه ها در شکل ۳-۱ نشان می دهد که دو قله متفاوت و اصلی در جهات ترجیحی (۲۰۰) و (۲۰۲) یافت شده است و

زوایای  $34^\circ$ ،  $23/6^\circ$ ،  $2\theta \sim$  ساختار مونوکلینیک را نشان می دهد که با نتایج گزارش شده توسط ریگراگی و همکارانش [۲۵] که محلول  $WCl_6$  را با ۵۰ درصد اتانول و ۵۰ درصد آب مقطر تهیه کرده و روی زیرلایه با دمای  $300^\circ C$  اسپری کرده اند، کاملاً در توافق است. همچنین قله ارجح متناسب با ساختار زیرلایه فاز  $SnO_2$  در فاز تتراگونال یافت می شود. ابعاد بلورک ها که از رابطه ی شرر با توجه به خصوصیات قله های (۲۰۰) و (۲۰۲) محاسبه شده است در جدول ۱-۱ قابل مشاهده است. همان طور که پیداست ابعاد بلورک ها و ضخامت نمونه ها با افزایش غلظت محلول تغییر کرده است.



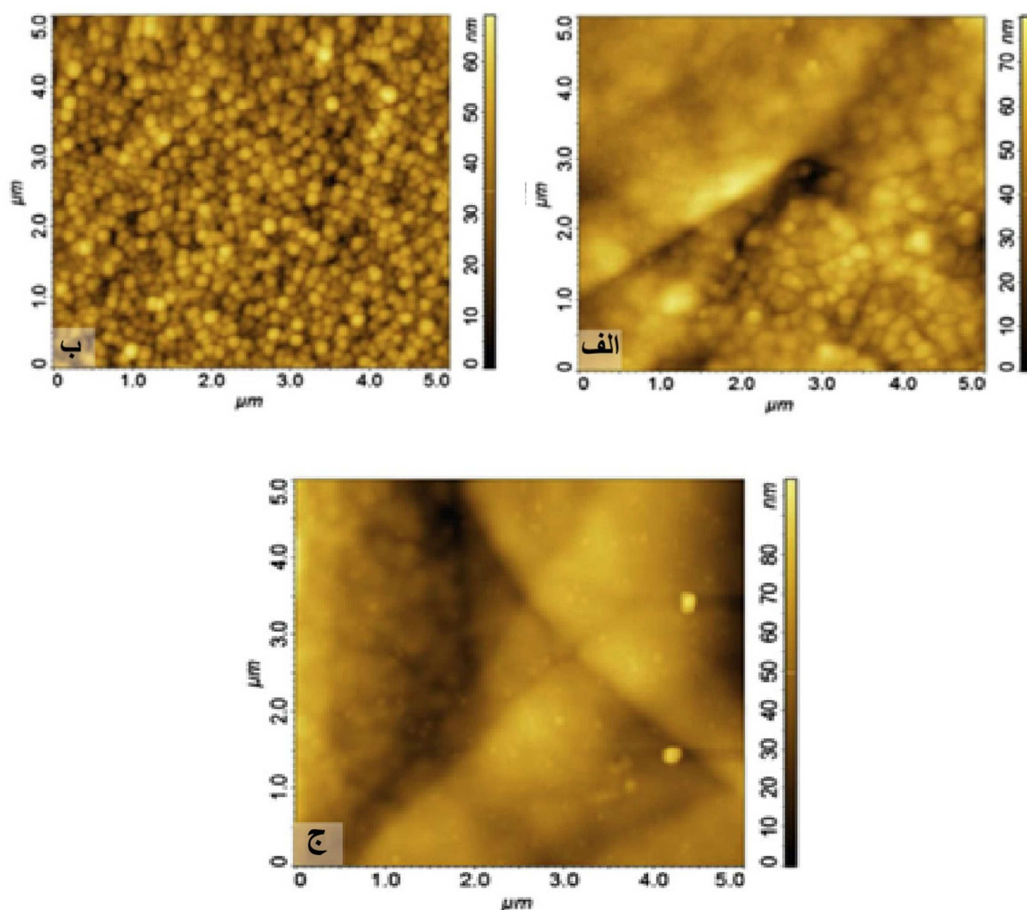
شکل ۱-۳: طیف های XRD نمونه ها پس از بازپخت در دمای  $350^\circ C$  [۹].

جدول ۱-۱: نمونه های  $WO_3$  با غلظت های متغیر، اندازه بلورک ها با توجه به جهتگیری ترجیحی (۲۰۲)،

زبری و ضخامت لایه ها [۹].

| Sample | Solution molarity | Crystallite size (nm) | Average roughness (nm) | Layer thickness (nm) |
|--------|-------------------|-----------------------|------------------------|----------------------|
| W5     | 0.12 M            | 13.85                 | 7.9                    | 169                  |
| W6     | 0.14 M            | 8.13                  | 9.0                    | 180                  |
| W7     | 0.16 M            | 23.05                 | 8.5                    | 188                  |

میانگین زبری سطح نمونه ها در یک محدوده ی  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  با استفاده از دستگاه AFM با خطای  $\pm 0.1\ \text{nm}$  اندازه گیری شده است که نتایج آن را در جدول ۱-۱ مشاهده می کنید. مورفولوژی نمونه ها توسط تصاویر سه بعدی AFM در شکل ۱-۴ نشان داده شده است. این تصاویر نشان دهنده ی این است که در نمونه  $W_5$  مورفولوژی سطح، جزیره های یکنواخت را نشان می دهد که کل سطح نمونه را پوشانده است. نمونه ی  $W_6$  ذرات دانه مانند داشته که دانه ها شکل و اندازه ی تقریباً مساوی در محدوده ی ۱۰ تا ۶۰ nm دارند و به طور یکنواخت روی سطح توزیع شده اند و نمونه  $W_7$  که محلول آن از بیشترین مولاریته برخوردار است سطح پوشیده چگالتی نسبت به سایر نمونه ها دارد و به صورت جزیره های روی هم انباشته قرار گرفته است.

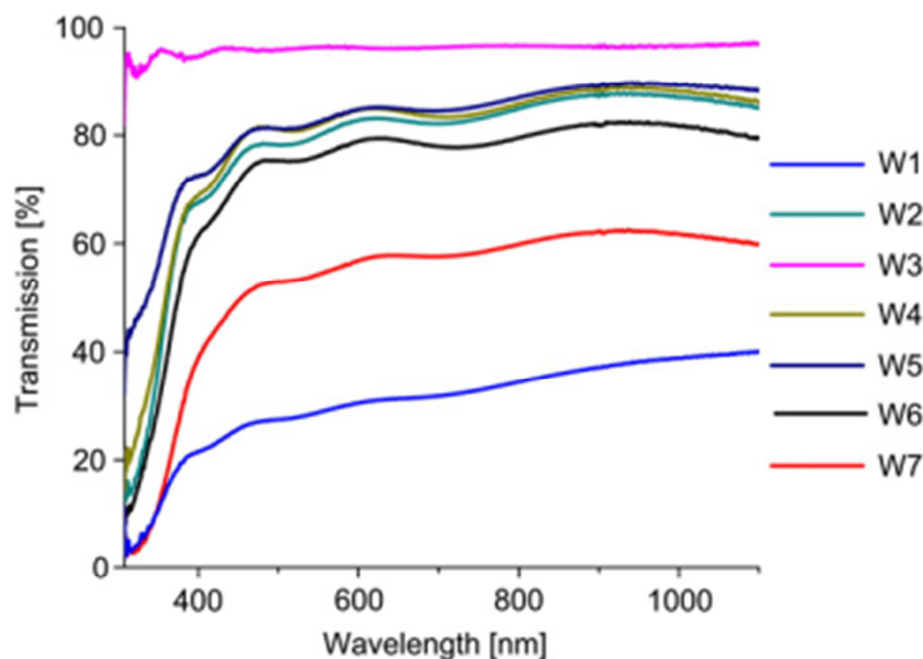


شکل ۱-۴ : تصاویر AFM نمونه های تهیه شده با غلظت های متفاوت الف (W<sub>5</sub>) ، ب (W<sub>6</sub>) ، ج (W<sub>7</sub>) [۹].

طیف عبور این نمونه ها در محدوده ی طول موجی ۳۰۰-۱۱۰۰ nm در شکل ۵-۱ نشان داده شده است. میزان عبور در ناحیه ی طول موجی ۴۰۰-۱۱۰۰ nm در حدوده ۷۰ درصد تعیین شده که حاکی از شفافیت بسیار خوب این لایه هاست که با کاهش غلظت محلول این شفافیت افزایش می یابد. این رفتار به کاهش ضخامت لایه ها (جدول ۱-۱) نسبت داده شده است، ضخامت لایه ها با استفاده از فرمول زیر محاسبه شده است [۹].

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_2 - \lambda_1)(n_1^2 - \sin^2 \alpha)} \quad (3-1)$$

$\lambda_1$  و  $\lambda_2$  دره های با شدت کمینه ی متوالی،  $n$  ضریب شکست لایه های  $WO_3$  و  $\alpha$  زاویه ی تابش نور می باشد.



شکل ۵-۱: طیف های عبور نمونه های  $W_5, W_6, W_7$  [۹].

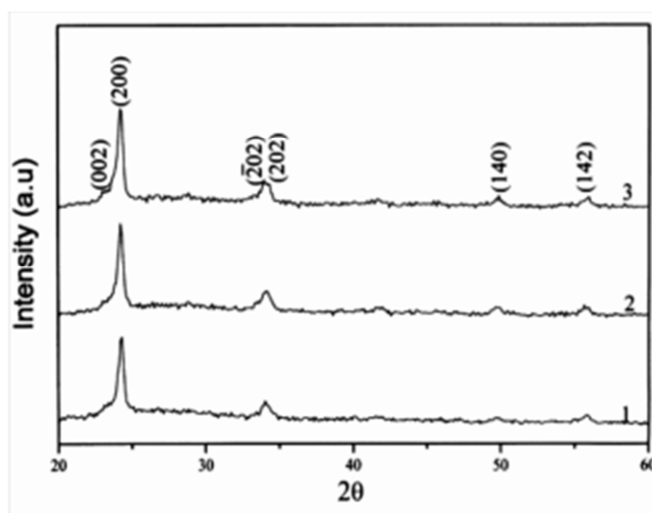
گاف نواری نمونه ها که با استفاده از طیف عبور آن ها محاسبه شده است، در جدول ۲-۱ قابل مشاهده است. کاهش گاف نواری نمونه ها به افزایش ابعاد بلورک ها نسبت داده شده است.

جدول ۲-۱: گاف نواری نمونه های تهیه شده در غلظت های متفاوت [۹].

| Sample | Band gap (eV) |
|--------|---------------|
| W5     | 2.64          |
| W6     | 2.66          |
| W7     | 2.60          |

### ۲-۳-۱ بررسی اثر آهنگ اسپری

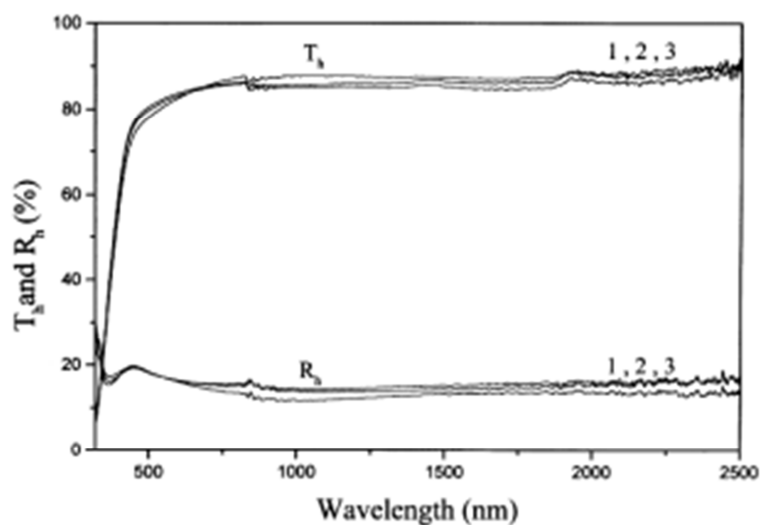
لایه های نازک اکسید تنگستن با حل کردن کلرید تنگستن ( $\text{WCl}_6$ ) در ۵۰ درصد آب و ۵۰ درصد اتانول با غلظت ۰/۰۱ M در دمای  $300^\circ\text{C}$  با آهنگ اسپری ۲،۴،۶ ml/min توسط ریگراگی و همکاران [۲۵] لایه نشانی شده است. نمونه های تهیه شده در دمای  $300^\circ\text{C}$  طبیعت آمورف داشتند که بعد از بازپخت در دمای  $500^\circ\text{C}$  با ساختار بس بلوری در فاز مونوکلینیک متبلور شده اند (شکل ۶-۱). قله ی ترجیحی در همه آنها ( $200$ ) بوده و ثابت شبکه ای آنها  $a=7/41 \text{ \AA}$ ،  $b=7/63 \text{ \AA}$  و  $c=7/78$  می باشد



شکل ۶-۱: طیف های XRD نمونه های تهیه شده در دمای  $300^\circ\text{C}$  با آهنگ اسپری (۱) ۲ ml/min، (۲) ۴ ml/min و (۳) ۶ ml/min. این نمونه ها در دمای  $500^\circ\text{C}$  بازپخت شده اند [۲۵].

طیف عبور و بازتاب مربوط به این لایه ها در شکل ۷-۱ نشان داده شده است. میزان عبور در ناحیه مری در حدود ۷۵-۸۵ درصد متغیر بوده است. چنانچه مشاهده می شود طیف عبور و بازتاب با تغییر آهنگ لایه شانی تغییر محسوسی نداشته است. ضخامت این لایه ها که با استفاده از دستگاه Tencor Alpha-step profilometer اندازه گیری شده است تقریباً با هم یکسان و همه در حدود ۱۵۰ nm گزارش شده اند [۲۶، ۲۵].

آنها با استفاده از داده های طیف عبور و ضخامت لایه ها ضریب جذب نمونه ها را از رابطه ی (۷-۲) و سپس بزرگی گاف نواری غیر مستقیم نمونه ها را از رابطه ی (۸-۲) محاسبه کرده اند. بزرگی گاف نواری غیر مستقیم گزارش شده برای این نمونه ها برابر ۳/۵ eV می باشد [۲۶، ۲۵].

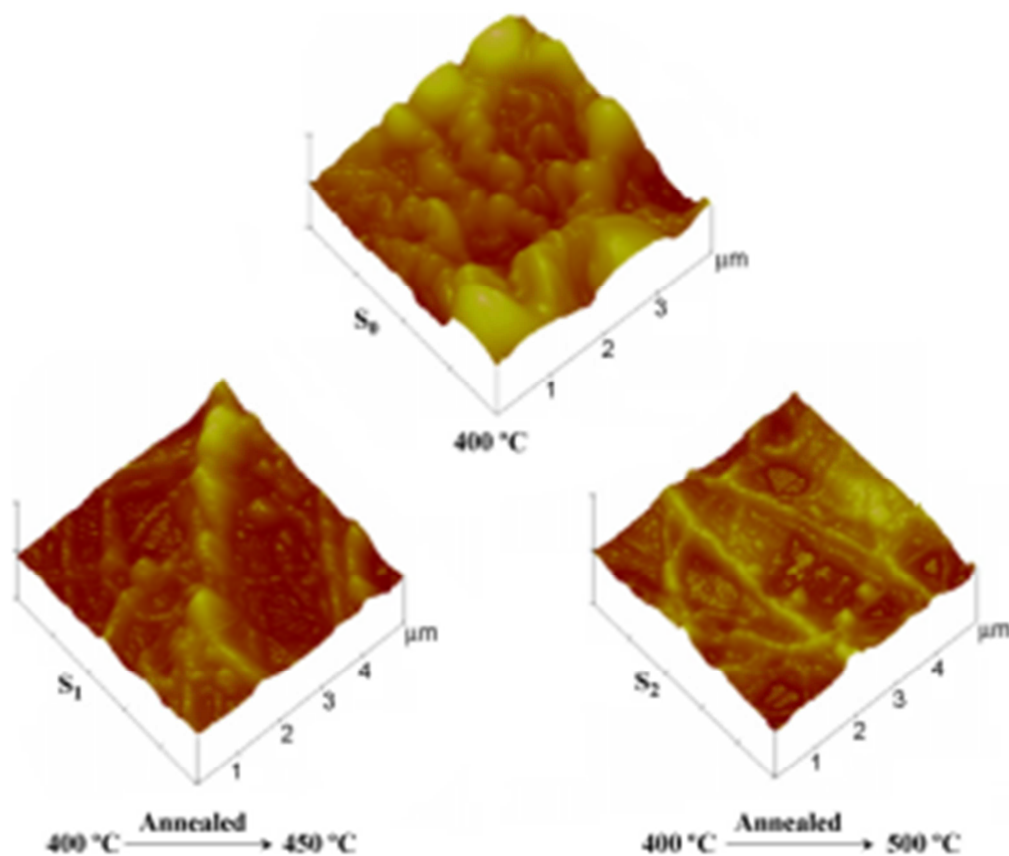


شکل ۷-۱: طیف عبور و بازتاب برای نمونه های تهیه شده با آهنگ اسپری متفاوت [۲۵].

نتایج بدست آمده برای نمونه های تولید شده با آهنگ اسپری متفاوت حاکی از آن است که تغییرات قابل توجهی در خواص ساختاری و اپتیکی به وجود نمی آید، لکن با افزایش آهنگ اسپری اندازه دانه ها کاهش می یابد، به طوری که برای نمونه های ۱، ۲ و ۳ به ترتیب اندازه دانه ها از فرمول شرر ۸۱۰ ، ۵۷۰ ، ۵۳۰ Å تخمین زده شده است.

### ۳-۳-۱ بررسی اثر بازپخت بر ترکیبات $WO_3$

بنا بر گزارش داباس و همکاران [۱۱] لایه نازک اکسید تنگستن لایه نشانی شده به روش اسپری پیرولیز با استفاده از محلول تنگستات آمونیوم با زیر لایه شیشه در دمای  $400^\circ C$  (نمونه  $S_0$ ) تحت عملیات بازپخت در دماهای  $450^\circ C$  و  $500^\circ C$  به مدت ۲ ساعت قرار گرفت (نمونه های  $S_1$  و  $S_2$ ). تصاویر AFM سه بعدی از لایه های نازک اکسید تنگستن در شکل ۸-۱ نشان داده شده است.



شکل ۸-۱: توپوگرافی سه بعدی نمونه ها قبل از بازپخت ( $S_0$ ), بازپخت شده در دمای  $450^\circ C$  ( $S_1$ ) و  $500^\circ C$

( $S_2$ )  $500^\circ C$  [۱۱].

این تصاویر نشانگر رشته های شبکه مانندی بعد از بازپخت می باشد و همچنین از زبری سطح کاسته شده و سطح نمونه پس از بازپخت یکنواخت تر شده است. زبری سطح نمونه ها با استفاده از

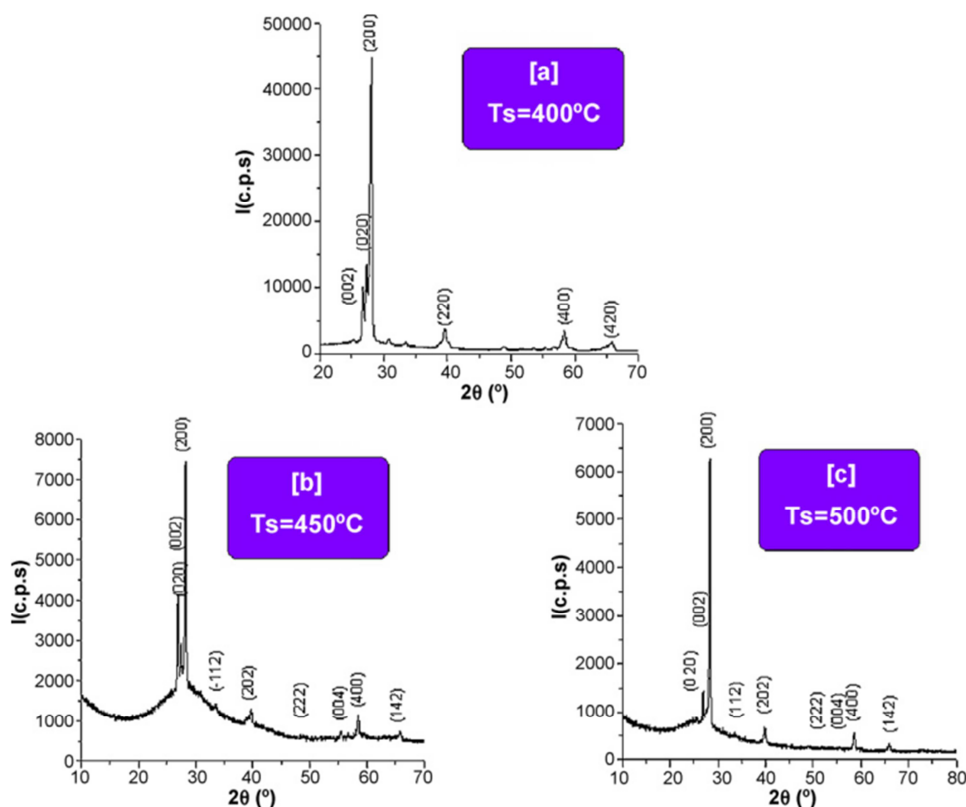
نرم افزار (PGI-IMIX PTS) محاسبه شده است. جدول ۳-۱ نتایج به دست آمده را نشان می دهد.

جدول ۳-۱: زیری سطح نمونه ی  $WO_3$  لایه نشانی شده در دمای  $400^\circ C$  و بازپخت شده در دماهای  $450^\circ C$

و  $500^\circ C$  [۱۱].

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

نتایج طیف های XRD (شکل ۹-۱) نمونه ها نشان دهنده ی تغییر تدریجی ساختار لایه ها می باشد، به طوری که قله ی ترجیحی هر سه نمونه در امتداد (۲۰۰) بوده و نمونه بدون بازپخت دارای ساختار راست گوش و نمونه های بازپخت شده در دماهای  $450^\circ C$  و  $500^\circ C$  به ترتیب دارای ساختارهای تک میلی و سه گوش می باشند.



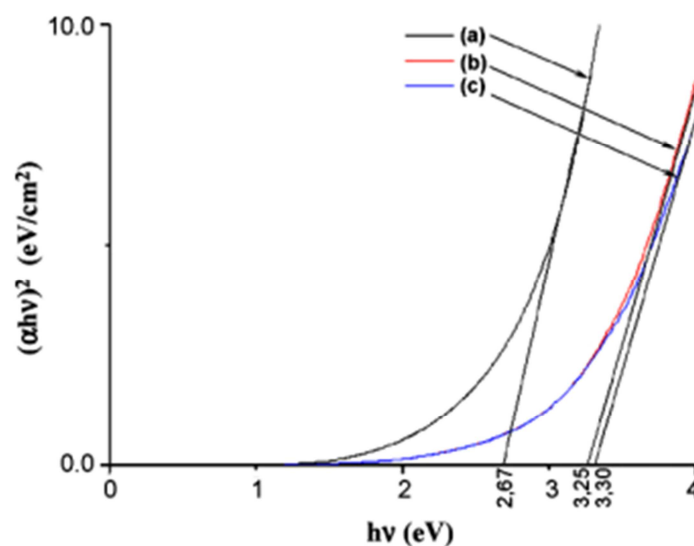
شکل ۹-۱: طیف های XRD در لایه های نازک  $WO_3$  در دمای زیر لایه  $400^\circ C$  (a) (بدون بازپخت)،

بازپخت شده در  $450^\circ C$  (b) و  $500^\circ C$  (c) [۱۱].

طبق گزارش این محققین در خواص اپتیکی نمونه ها شامل طیف های عبور و بازتاب پس از بازپخت تغییر محسوسی در طیف مشاهده نشده است. فقط افزایش ناچیزی در طیف عبور نمونه ی c در گستره ی فرو سرخ (۰.۷۱٪) گزارش شده است و همچنین طیف بازتاب همه نمونه ها در این گستره تقریباً (۰.۲۵٪) می باشد. تحلیل داده ها در نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  و برونمایی مقادیر بدست آمده در ناحیه انرژی بالا با محور افقی بزرگی گاف نواری مستقیم را تعیین می کند. با توجه به اندازه گیری های بدست آمده گاف نواری با افزایش دمای بازپخت از ۲/۶۷ eV در شرایط قبل از بازپخت به ۳/۲۵ eV و ۳/۳۰ eV به ترتیب در نمونه های بازپخت شده افزایش یافته است (جدول ۱-۴). نتایج این محاسبات در شکل ۱-۱۰ قابل مشاهده می باشد.

جدول ۱-۴: تاثیر بازپخت بر گاف نواری نمونه های  $WO_3$  [۱۱].

|            |      |      |      |
|------------|------|------|------|
| $T_a$ (°C) | 400  | 450  | 500  |
| $E_g$ (eV) | 2.67 | 3.25 | 3.30 |



شکل ۱-۱۰: تغییرات  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  قبل از بازپخت (a)، و بازپخت شده در دماهای ۴۵۰ (b) و ۵۰۰ (c) [۱۱].

همچنین از طریق اندازه گیری های الکتریکی رسانندگی این نمونه ها نوع n گزارش شده است.

### ۴-۳-۱ بررسی اثر ناخالصی Li بر ترکیبات WO<sub>3</sub>

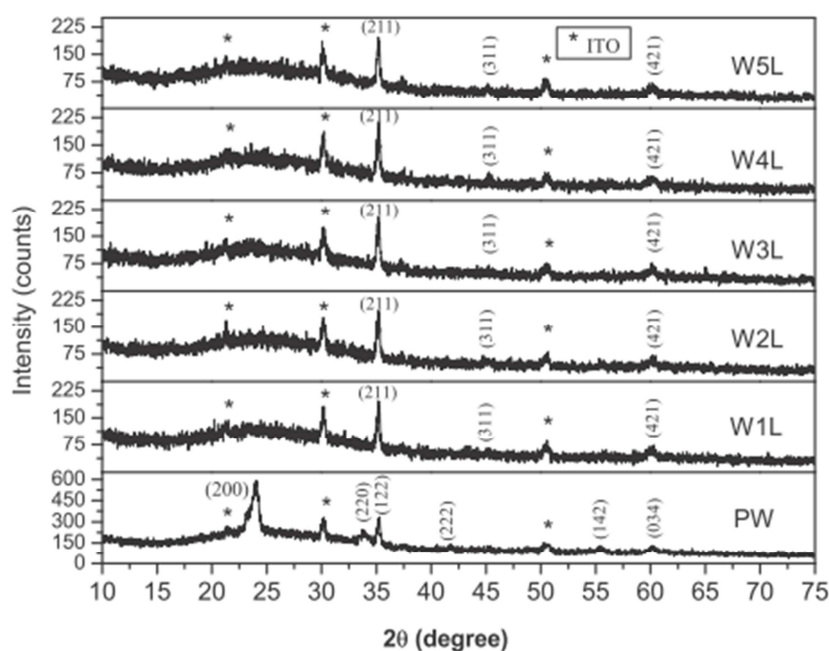
کوندهان و همکاران [۱۰] لایه های نازک WO<sub>3</sub> خالص (PW)<sup>۱</sup> و آلایش یافته با لیتیم را بر روی زیر لایه ITO به روش پالس اسپری پایرولیز لایه نشانی کردند. آنها ویژگی های ساختاری و اپتیکی این ترکیبات آلایش یافته و تاثیر آلایش Li را با درصدهای وزنی (۱-۵ wt%) روی ویژگی های لایه های نازک WO<sub>3</sub> مورد بررسی قرار داده اند. این نمونه ها با استفاده از محلولی مرکب از پودر WCl<sub>6</sub> و LiCl (۱-۵ wt%) که در مخلوطی از ۳۰۰ ml آب مقطر و ۱۰۰ ml محلول NH<sub>3</sub> و حدودا ۱۰ ml HCl تهیه شده است. دمای زیرلایه ۴۰۰ °C و نازل به صورت ثابت و در فاصله ی ۳۵cm نگه داشته شده است.

طیف های XRD لایه های WO<sub>3</sub> خالص و آلایش یافته با Li (۱-۵ wt%) در شکل ۱۱-۱ نشان داده شده است. نمونه ی خالص دارای فاز اورتورومبیک با جهتگیری ترجیحی (۲۰۰) و ثابت های شبکه ای  $a = 7/41^\circ A$ ،  $b = 7/57^\circ A$  و  $c = 7/76^\circ A$  می باشد.

با توجه به نتایج طیف های XRD به وضوح مشاهده می شود که قله ی ترجیحی در راستای صفحه ی (۲۰۰) که در WO<sub>3</sub> خالص وجود دارد در نمونه های آلایش یافته با Li کاملاً ناپدید شده و دو قله ی دیگر در راستای صفحات (۳۱۱) و (۴۲۱) در زوایای  $60/22^\circ$ ،  $45/06^\circ$  ظاهر شده اند. قله ترجیحی برای نمونه های آلایش یافته در راستای صفحه ی براگ (۲۱۱) مشاهده شده است.

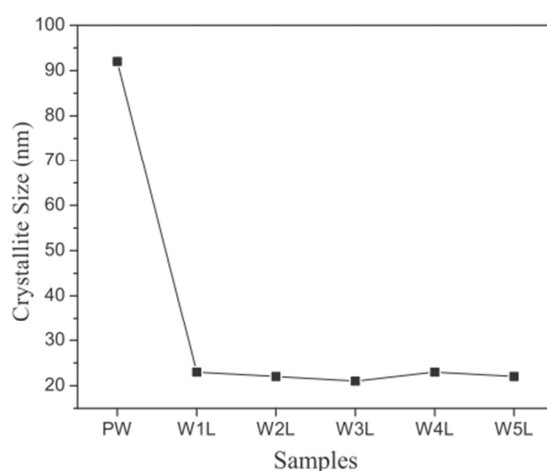
---

<sup>1</sup> Pure-WO<sub>3</sub>



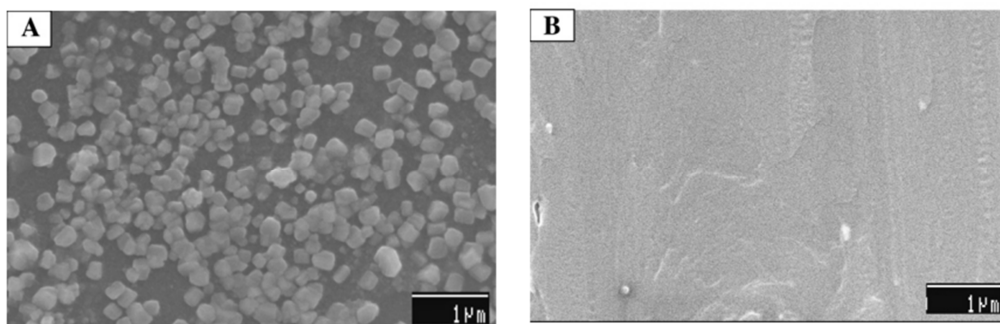
شکل ۱-۱: طیف های XRD لایه های  $\text{WO}_3$  خالص و آلیش یافته با  $\text{Li}$  (۵ wt%) (۱- [۱۰].

شکل ۱-۱۲ تغییرات بزرگی اندازه بلورک ها برای نمونه های خالص و آلیش یافته را که از فرمول شرر محاسبه شده نسبت به جهت ترجیحی (۲۱۱) نشان می دهد. اندازه ی بلورک ها برای نمونه ی خالص حدود ۹۲ nm است و با افزایش تراکم آلیش، کوچکتر شده و برای نمونه های آلیش یافته در حدود ۲۱ تا ۲۳ nm متغیر است [۱۰].



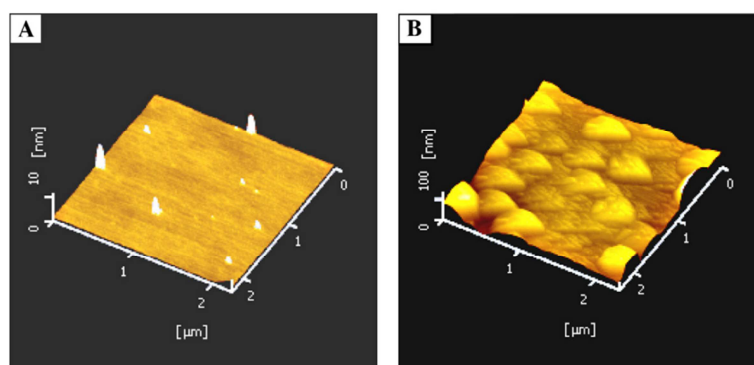
شکل ۱-۱۲: اندازه بلورک ها ی لایه های  $\text{WO}_3$  خالص و آلیش یافته با  $\text{Li}$  (۵ wt%) (۱- [۱۰].

شکل ۱-۱۳ تصاویر SEM نمونه های  $WO_3$  خالص و آلاینش یافته با Li را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود سطح نمونه خالص  $WO_3$  تعدادی ذرات مکعبی شکل را در سطح لایه نشان می دهد که با تصاویر قبلی که بر روی زیرلایه شیشه رشد یافته و به صورت رشته های شبکه ای و خوشه های دوار گزارش شده اند متفاوت است [۱۹، ۲۵، ۳۶]. تصویر نمونه ی آلاینش یافته با Li به وضوح نشان دهنده ی آن است که سطح کاملاً یکنواخت، هموار و خالی از خلل و فرج است.



شکل ۱-۱۳ : تصاویر SEM فیلم های  $WO_3$  خالص (الف) و آلاینش یافته با Li (۱ wt%) (ب) [۱۰].

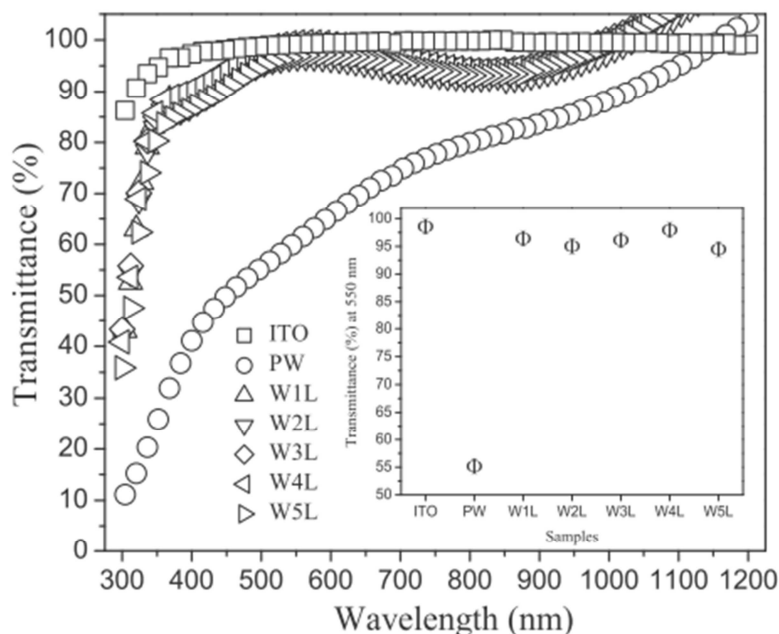
شکل ۱-۱۴ نشان دهنده ی تصاویر سه بعدی AFM از نمونه های  $WO_3$  خالص (A) و آلاینش یافته با Li (۱ wt%) (B) است. این تصاویر به خوبی پستی و بلندی های کوچکی را در ناحیه ی مورد مطالعه نشان می دهد.



شکل ۱-۱۴ : تصاویر سه بعدی AFM فیلم های  $WO_3$  خالص (الف) و آلاینش یافته با Li (۱ wt%) (ب)

[۱۰].

طیف عبور فیلم های نازک  $WO_3$  خالص و آلیش یافته با Li در شکل ۱-۱۵ نشان داده شده است [۱۰]. مشاهده می شود که طیف عبور فیلم  $WO_3$  خالص از ۴۰٪ تا ۷۰٪ در ناحیه ی مرئی و ۸۰٪ در ناحیه ی فروسرخ متغیر است. ضریب عبور پایین در این نمونه به پراکندگی نور در بین سطح ذرات و حضور ذرات مکعبی شکل نشان داده شده در تصویر SEM (شکل ۱-۱۳ A) نسبت داده شده است. شکل ضمیمه نشان دهنده ی تغییرات میزان عبور لایه ها در شرایط بدون آلیش و پس از آلیش را در طول موج ۵۵۰ nm نشان می دهد. نتایج بدست آمده بیانگر آن است که با اضافه شدن آلیش به ماده شفافیت لایه ها به مقدار قابل توجهی افزایش می یابد. این افزایش تا حد زیادی مستقل از میزان آلیش بوده و همگی با قدری افت و خیز در حدود ۹۵٪ می باشد. این یافته ها با نتایج دیگر محققین [۳۷، ۳۹] در توافق می باشد. افزایش عبور اپتیکی با وارد کردن آلیش ناشی از کاهش ضخامت لایه ها گزارش شده است [۳۸، ۴۰].



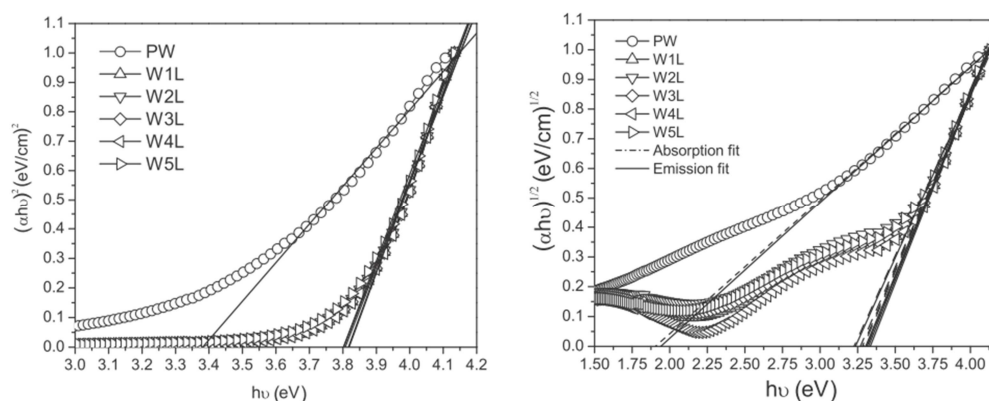
شکل ۱-۱۵ : طیف عبور لایه های  $WO_3$  خالص و آلیش یافته با Li (۵ wt%-۱). نمودار ضمیمه میزان

عبور نمونه ها را در طول موج ۵۵۰ nm نشان می دهد [۱۰].

جدول ۵-۱: ضخامت و اندازه ی گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم [۱۰].

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

اندازه گیری ضخامت لایه ها نشانگر آن است که مقدار آن که با استفاده از profiler from XP-1 surface Ambios Technology Inc اندازه گیری شده است از ۱۰ تا ۸۹ nm تغییر کرده است. همچنین گاف نواری (مستقیم و غیر مستقیم) این نمونه ها که با استفاده از طیف عبور آنها محاسبه شده است در جدول ۵-۱ و تحلیل به کار گرفته شده برای این منظور در شکل ۱۶-۱ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود گاف نواری با وارد کردن ناخالصی افزایش یافته است. این تغییرات ناشی به کاهش ابعاد بلورک ها و در نتیجه وقوع پدیده ی محدودیت کوانتومی نسبت داده شده است [۱۰].



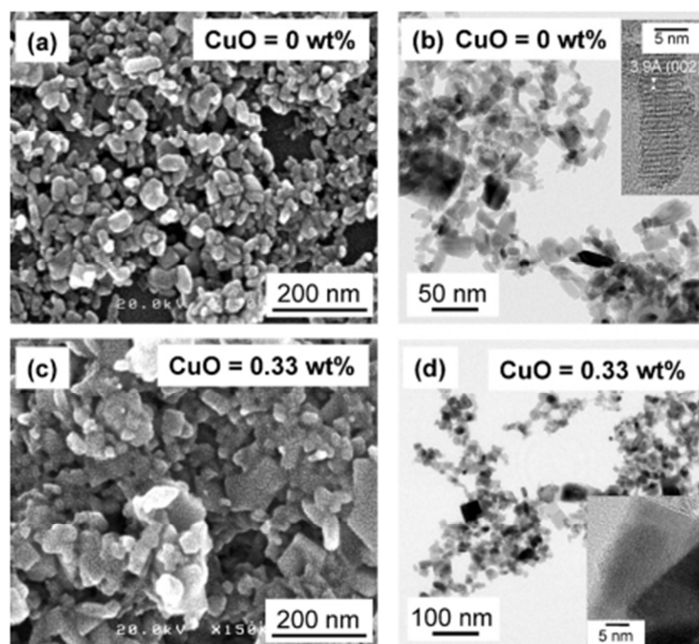
شکل ۱۶-۱: منحنی گاف نواری غیر مستقیم و مستقیم فیلم های نازک  $WO_3$  خالص و آلیش یافته با Li

[۱۰].

### ۵-۳-۱ بررسی اثر نانوذرات (CuO) بر خواص فیزیکی لایه های نازک $WO_3$

ویدیاندردی و همکاران [۲۱] تحقیقات خود را به روش اسپری پایرولیز بر روی نانوساختارهای  $WO_3$  خالص و آلیش یافته با نانو ذرات اکسید مس (CuO) انجام دادند. آنها ویژگی های

ساختاری و مورفولوژی سطح این ترکیبات آلاینش یافته را تحت تاثیر آلاینش نانو ذرات CuO با درصد های وزنی (۰-۰/۵wt%) مورد بررسی قرار داده اند. محلول مورد استفاده برای تهیه این نمونه ها شامل آمونیوم تنگستات پنج آبه و نانو ذرات اکسید مس بوده است. محلول مورد نظر با حل کردن پودر آمونیوم تنگستات پنج آبه،  $(5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  در آب مقطر با غلظت ۰/۰۱ M تهیه شده و سپس نانو ذرات اکسید مس با رعایت درصد های وزنی ۰ تا ۰/۵ به محلول اضافه گردیده است. شکل ۱-۱۷ تصاویر FE-SEM نمونه ها را نشان می دهد. به گزارش این محققین مورفولوژی سطحی  $\text{WO}_3$  خالص به صورت نانومیله هایی با قطر حدود ۵ تا ۲۰ nm و طول حدود ۳۰ تا ۵۰ nm می باشد. با آلاینش نانو ذرات اکسید مس قطر میله ها بزرگتر شده و تا حدود میکرون افزایش یافته است، در حالی که نمونه های آلاینش یافته اشکال مکعب شکل دارند. تصاویر SEM مربوط به نمونه ی آلاینش یافته با ۰/۳۳ درصد وزنی در شکل (۱-۱۷c, d) نشان داده شده است.

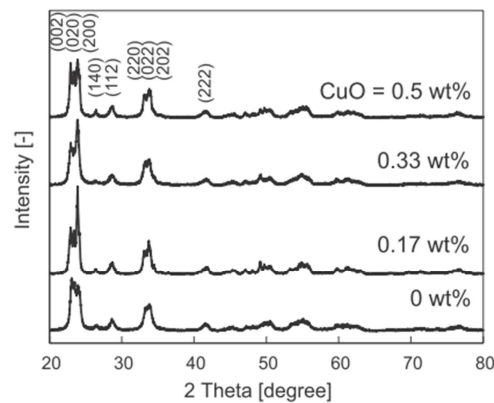


شکل ۱-۱۷: تصاویر SEM و TEM لایه های  $\text{WO}_3$  خالص (تصاویر a و b) و آلاینش یافته با CuO (wt%)

(۰/۳۳) (تصاویر c و d با مقیاس های متفاوت) [۲۱].

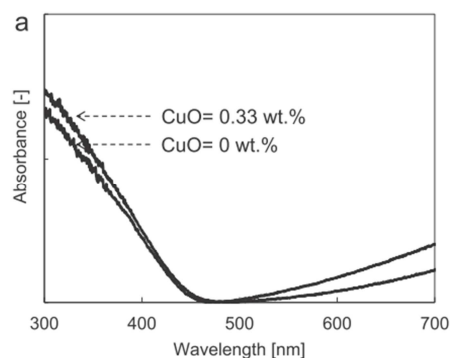
نتایج طیف XRD (شکل ۱-۱۸) نمونه ها حاکی از آن است قله ی ترجیحی در امتداد صفحه

ی (۲۰۰) بوده و در نمونه ی با آرایش ۰/۳۳ درصد وزنی از شدت بیشتری برخوردار شده است. این طیف نشان می دهد که ماده در ساختار مونوکلینیک با ثابت های شبکه ای  $a = 7/3$ ،  $b = 7/5$  و  $A^\circ$   $c = 7/6$  رشد یافته است. نکته ی جالب توجه آنکه در نمونه های آرایش یافته قله مربوط به اکسید مس ظاهر نشده است.



شکل ۱-۱۸ : طیف XRD نمونه های تحت بررسی [۲۱].

شکل ۱-۱۹ طیف جذبی مربوط به نمونه ی خالص  $WO_3$  و آرایش یافته با ۰/۳۳ درصد وزنی اکسید مس را نشان می دهد. این شکل نشان دهنده ی بهبود طیف جذبی نمونه با افزایش ناخالصی است.



شکل ۱-۱۹ : طیف جذبی نمونه ی خالص  $WO_3$  و آرایش یافته با ۰/۳۳ درصد وزنی اکسید مس [۲۱].

# فصل دوم

مروری بر برخی روش‌های مشخصه‌یابی لایه‌های نازک اکسید

تنگستن

امکان بررسی ویژگی های مواد در پیشرفت روز افزون و هر چه بیشتر علوم و تجهیزات مدرن نقش بسزایی داشته است. امروزه این قابلیت با استفاده از تجهیزات و تکنیک های مشخصه یابی امکان پذیر شده است. بسیاری از پژوهشگران به دنبال یافتن ارتباط بین پارامترهای تجربی و خواص بدست آمده از لایه های نازک به منظور کاربردی تر شدن این ساختار ها می باشند.

در این فصل ما مروری بر برخی از روش های مشخصه یابی خواهیم داشت که از آن جمله به میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی<sup>۱</sup>، پراش پرتو ایکس<sup>۲</sup>، طیف نگاری نوری<sup>۳</sup>، مشخصه یابی الکتریکی (I-V)<sup>۴</sup> و اثر سبیک<sup>۵</sup> اشاره خواهیم کرد.

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

بر خلاف میکروسکوپ های الکترونی روبشی که منبع باریکه آن الکترون های گسیلی (تفنگ الکترونی) بر اثر گسیل گرمایونی در فیلامان یا رشته تنگستنی حاصل می شود در میکروسکوپ های الکترونی روبشی اثر میدانی از اعمال یک میدان الکتریکی قوی برای تولید پرتو الکترونی مبتنی بر پدیده ی تونل زنی استفاده می شود (شکل ۱-۲). اعمال یک میدان الکتریکی قوی بر سطح فلز سبب کاهش ارتفاع سد پتانسیل الکترون شده و احتمال تونل زنی از سطح فلز افزایش می یابد. بدین ترتیب شار بزرگی از الکترون ها فراهم می گردد. در این فرایند مقدار بار گسیل شده به بزرگی میدان الکتریکی اعمال شده بستگی دارد. معمولاً برای بدست آوردن بهره هر چه بیشتر برای تولید جریان الکتریکی لازم است از فلزی با نوک تیز استفاده کرد و برای جلوگیری از اکسید شدن نوک فلز به خلا بسیار بالا نیاز است.

<sup>1</sup> Field Effect Scanning Electron Microscope (FESEM)

<sup>2</sup> X-ray Diffraction (XRD)

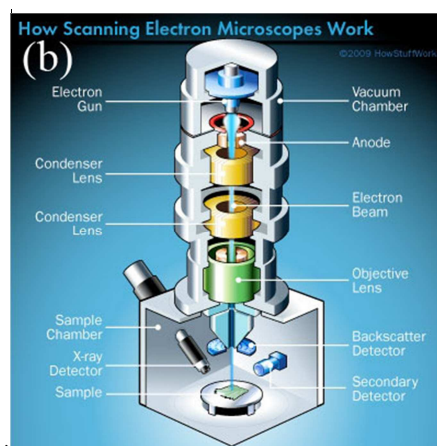
<sup>3</sup> Optical spectrophotometry

<sup>4</sup>Electrical Characterization

<sup>5</sup> Seebeck Effect

الکترون های ایجاد شده را می توان به کمک میدان های مغناطیسی (موسوم به لنز مغناطیسی) کانونی کرده و باریکه الکترونی مناسبی تولید کرد. بر اثر برخورد باریکه الکترونی با ماده الکترون های ثانویه تولید می شوند. علاوه بر الکترون های ثانویه الکترون های پس پراکنده شده (بازگشتی) نیز وجود دارند. پرتو الکترون های ثانویه که از نزدیکی سطح گسیل می شوند، حاوی اطلاعاتی از مشخصات سطحی یا توپوگرافی سطح نمونه هستند. در صورتی که پرتو الکترون های پس پراکنده شده حاوی اطلاعاتی در رابطه با ترکیب شیمیایی ماده می باشند [۳۲].

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



شکل ۱-۲: (a) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی (FESEM ; Hitachi S-4160) بکار

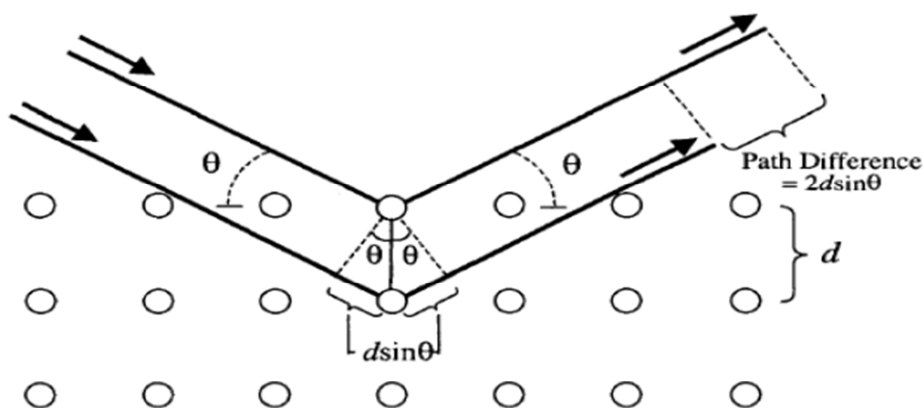
گرفته شده در دانشگاه تهران. (b) تصویر شماتیک از اجزای داخلی مسیر عبور باریکه تا سطح نمونه [۴۲].

## ۲-۳ پراش پرتو ایکس (XRD)

پراش پرتو X برای مطالعه‌ی ساختار مواد بلوری استفاده می‌شود. پرتو X در طیف الکترومغناطیس در محدوده بین پرتو  $\gamma$  و فرابنفش قرار دارد. با استفاده از این ناحیه ی طیفی می‌توان اطلاعاتی در خصوص ساختار، جنس ماده و نیز تعیین فازهای بلوری اپتیکی تشکیل شده به دست آورد. برای یک ماده خالص، الگوی پراش پرتو X، همانند اثر انگشت برای آن ماده است. تا کنون الگوی پراش بیش از ۷۵۰۰۰ ترکیب معدنی و آلی جمع‌آوری شده است. با استفاده از این پایگاه داده موسوم به JCPDS<sup>۱</sup> و با کمک روش جستجو و تطبیق می‌توان ترکیب هر ماده را مشخص نمود.

خواص الکتریکی و اپتیکی لایه ها تا حد زیادی تحت تاثیر طبیعت بلوری لایه ها قرار می گیرند. پراش پرتو X وسیله ی بسیار کارآمدی برای مطالعه آرایش اتمها در بلورهاست، که در سال ۱۹۱۲ توسط فون لاهو کشف و در سال ۱۹۱۳ توسط ویلیام هنری و ویلیام لورنتس براگ برای بررسی بلورها به کار گرفته شد. بررسی کمی این آرایش مستلزم آن است که طول موج پرتوهای X معلوم باشد. یک قانون پایه که روش پراش آنالیز ساختاری را شامل می شود، قانون براگ است. قانون براگ تعیین کننده ی شرایطی است که در آن خروج باریکه های پراشیده ی پرتو X از بلور امکان دارد. این روش بر پایه خواص طول موجی اشعه X استوار است. شبکه ی بلوری یک مجموعه ای از صفحات موازی را تشکیل می دهد. هنگامی که موج فرودی به خانواده ای از صفحات می تابد برای هریک از این صفحه ها بازتابش آینه وار به ازای هر مقداری از  $\theta$  اتفاق می افتد. مغزهای یونی اتم ها در یک بلور در فاصله کمی (چند آنگستروم) از یکدیگر قرار گرفته اند که نقش همین صفحات متوالی را بازی می کنند. بازتابش پرتو ایکس از این صفحات متوالی منجر به تداخل سازنده یا ویرانگر امواج می شود. در حالت تداخل سازنده (شکل ۲-۲) با استفاده از فرمول براگ، رابطه (۲-۱) می توان فاصله صفحات بلوری را بدست آورد [۳۳].

<sup>1</sup> Joint Committee of Powder Diffraction Society.



شکل ۲-۲: پراکندگی پرتو X از صفحات بلوری با فاصله ی  $d$  [۳۳].

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

که در آن  $d_{hkl}$  فاصله ی بین صفحات موازی و متوالی در راستای  $(hkl)$ ،  $\lambda$  طول موج پرتو های فرودی،  $n$  مرتبه ی پراش (عدد صحیح) و  $\theta$  زاویه ی براگ است. اکنون با معلوم شدن  $d$  و با استفاده از رابطه های زیر که برای ساختارهای شش گوشه (۲-۲) و مکعبی (۳-۲) تعریف می شود می توان ثابت شبکه را یافت [۳۱].

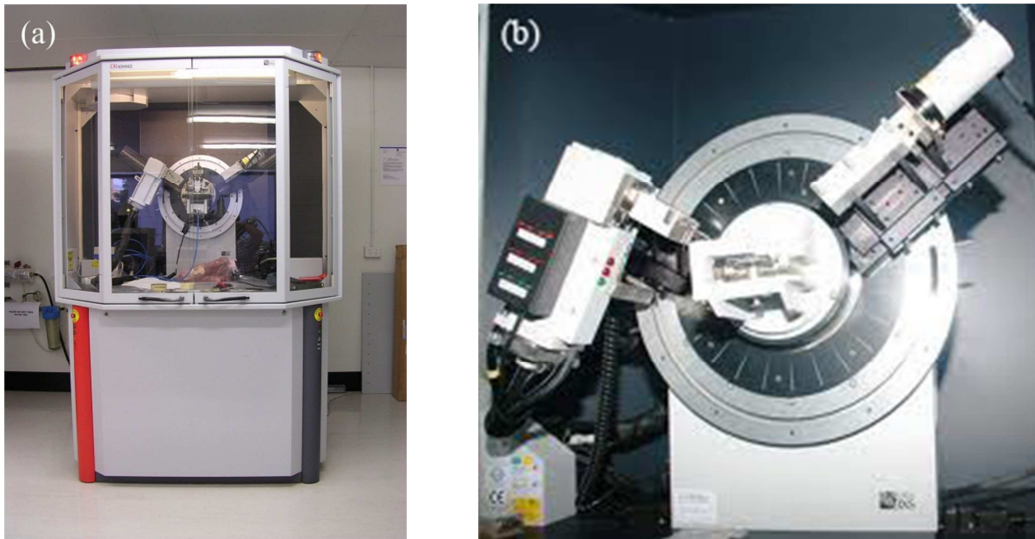
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left[ \frac{h^2 + kh + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (۲-۲)$$

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

شکل (۳-۲) تصویر دستگاه مورد استفاده را نشان می دهد. لایه های مورد بررسی در محل مورد نظر قرار گرفته و پرتویی با خط تابش  $\text{CuK}\alpha$  برابر با طول موج  $1.5406 \text{ \AA}$  به سطح نمونه فرود می آید. از آنجا که نگهدارنده لایه قابل چرخش است، پرتو فرودی می تواند در محدوده زاویه ای  $(70^\circ - 10^\circ)$   $2\theta$  سطح لایه نازک را جاروب کند. متوسط ابعاد بلورک ها ( $D$ ) می تواند با استفاده از فرمول شرر محاسبه شود (رابطه ۴-۲) [۱۱].

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

که در آن  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس و  $\beta$  بزرگی تمام پهنا در نیمه بیشینه (FWHM)<sup>1</sup> و  $\theta$  زاویه پراش براگ است.



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

از نتایج مربوط به آنالیز ساختاری نمونه ها ، می توان کمیت های دیگری مانند کرنش ( $\epsilon$ ) و چگالی در رفتگی ( $\delta$ ) را محاسبه کرد . کمیت کرنش ( $\epsilon$ ) که از بزرگی تمام پهنا در نیمه بیشینه قله های متعلق به طیف XRD نمونه ها بدست می آید با رابطه ی (۵-۲) بیان می شود [۴۱].

$$\epsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (5-2)$$

همچنین چگالی دررفتگی ها ( $\delta$ ) که به عنوان طول خطوط در رفتگی ها بر واحد حجم بلور تعریف می شود از رابطه ی (۶-۲) بدست می آید که در آن  $D$  ، ابعاد بلورک نمونه است [۴۱].

<sup>1</sup> Full Width at Half Maximum.

$$\delta = \frac{1}{D^2}$$

(۶-۲)

## ۴-۲ طیف نگاری عبوری (مشخصه یابی اپتیکی)

### ۱-۴-۲ طیف نگاری فرابنفش - مرئی - فروسرخ نزدیک (UV-Vis-NIR)<sup>۱</sup>

طیف نگار نوری دستگاه نسبتاً ساده ای جهت اندازه گیری طیف عبور و بازتاب یک نمونه است. دستگاه مورد استفاده ما در شکل ۴-۲ نشان داده شده است. این دستگاه شامل دو جایگاه، یکی برای نمونه لایه نشانی شده (مرجع) و دیگری برای شاهد (زیرلایه به تنهایی) در گستره طول موجی nm ۱۱۰۰-۳۰۰ با گام های ۱ نانومتری می باشد. پس از پردازش داده ها، دستگاه، ضرایب عبوری و بازتابی نمونه مرجع را نسبت به نمونه شاهد بدست می دهد

(b)



(a)



شکل ۴-۲ : دستگاه اسپکتروفتومتر مدل Shimadzu (UV-Vis , 1800) دانشگاه شاهرود (a). جایگاه

های قرار گیری نمونه های مرجع و شاهد برای تعیین ضریب عبوری (b).

با استفاده از داده های طیف عبور و بازتاب نمونه ها می توان برخی خصوصیات فیزیکی ماده از قبیل ضریب جذب و گاف نواری ماده را محاسبه کرد.

### ۲-۴-۲ تعیین ضریب جذب

هنگامی که پرتو الکترومغناطیسی به جسم برخورد می کند، بخشی از پرتو از جسم عبور می

<sup>1</sup> Ultraviolet-visible-Near Infra Red

کند، بخشی بازتاب شده و بقیه جذب ماده می شود. برای تعیین ضریب جذب ( $\alpha$ ) در یک لایه نازک می توان از رابطه لامبرت استفاده کرد [۱۱].

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{(1-R)^2}{T} \right) \quad (۷-۲)$$

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

## ۲-۴-۳ گاف نواری

هرگاه انرژی فوتون فرودی ( $h\nu$ ) از انرژی گاف نواری بیشتر یا برابر باشد، الکترون ها از نواری ظرفیت به حالت های خالی در نواری رسانش برانگیخته شده و این انرژی جذب می شود، اما اگر انرژی فوتونها کمتر از این حد باشند از ماده عبور می کنند. فرآیند جذب در نیمرساناها به نوع گاف نواری (مستقیم یا غیرمستقیم) ماده بستگی دارد. برای ساختار نواری سهمی، رابطه ضریب جذب ( $\alpha$ ) با گاف نواری ماده طبق فرمول (۸-۲) بیان می شود [۱۱].

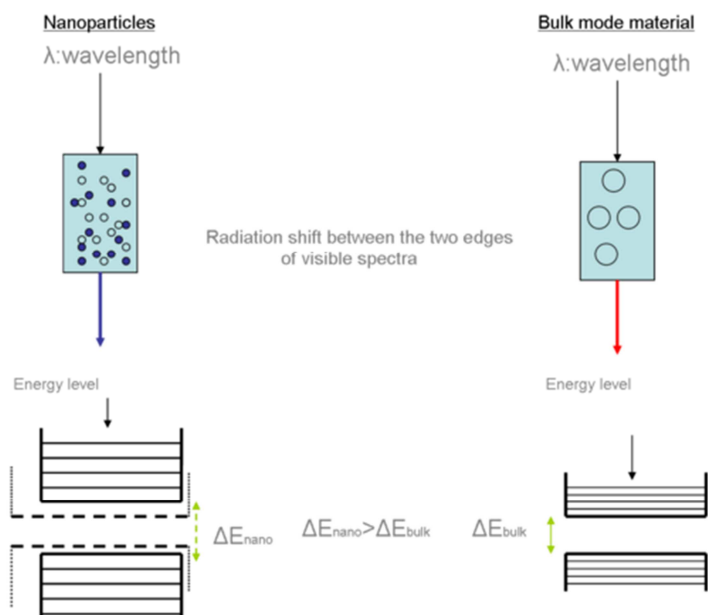
$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^m \quad (۸-۲)$$

که در آن  $A$  مقداری ثابت و در صورتی که گاف نواری لایه مورد نظر مستقیم باشد،  $m=0.5$  و در صورت غیر مستقیم بودن،  $m=2$  خواهد بود. به کمک این معادله می توان با رسم منحنی  $(\alpha h\nu)^m$  بر حسب ( $h\nu$ ) و تعیین موقعیت برونمایی شده داده ها در انرژی های بالا با محور افقی ( $\alpha h\nu=0$ )، مقدار گاف نواری را برای هر نمونه به دست آورد [۱۱].

عوامل گوناگونی می تواند برگاف نواری ماده نیمرسانا تاثیر بگذارند از آن جمله می توان به پدیده های محدودیت کوانتومی و دنباله نواری ناشی از ناخالصیها و ناراستیهای بلوری اشاره کرد. در ادامه به اختصار به معرفی این پدیده ها پرداختیم.

## الف - محدودیت کوانتومی

اثر محدودیت کوانتومی در مواد هنگامی قابل مشاهده است که ابعاد ذرات تشکیل دهنده لایه با اندازه طول موج دوبروی وابسته به الکترون ها قابل مقایسه باشد. هنگامی که مواد در این ابعاد کوچک هستند، خواص اپتیکی و الکتریکی آنها تفاوت اساسی نسبت به مواد کپه ای دارند [۵۶]. با کاهش ابعاد، نوعاً در مقیاس کوچکتر از ۵۰ نانومتر، طیف انرژی پیوسته تبدیل به ترازهای گسسته انرژی شده و در نتیجه گاف نواری که وابسته به ابعاد ذره در این حالت می باشد نسبت به گاف نواری ماده کپه ای افزایش می یابد (شکل ۲-۵). بدین ترتیب کاهش ابعاد ذرات منجر به تغییر طول موج جذبی (و یا گسیلی) به سوی طول موج های کوتاهتر (انتقال به سوی آبی) می گردد.



شکل ۲-۵: مقایسه ترازهای انرژی بین دو لایه نواری مواد در مقیاس های کپه ای و نانو ناشی از اثر محدودیت کوانتومی [۵۶].

## ب- ترازهای دهنده و گیرنده تشکیل دهنده لایه های نواری

در یک بلور واقعی ناکاملی هایی وجود دارد که ممکن است به صورت نواقص ذاتی (تهی جاها، نواقص پاد-نقطه ای<sup>۱</sup> و...) بوده و یا ناکاملی های غیرذاتی (ناخالصی های شیمیایی<sup>۱</sup>) در ساختار بلوری

<sup>1</sup>Anti-site Defects

وارد شوند. وجود ناخالصی ها و ناکاملی ها سبب ایجاد ترازهای انرژی در گاف نواری ماده می گردد. این ترازها می توانند نقش ترازهای دهنده یا گیرنده الکترونی را به عهده داشته باشند.

ترازهای انرژی  $E_a$  (انرژی یونش پذیرنده) از لبه نوار ظرفیت ( $E_v$ ) و تراز انرژی  $E_d$ ، انرژی یونش بخشنده، از لبه نوار  $E_c$  اندازه گیری می شود [۵۷]. وجود چنین ترازهایی در حد تراکم های بالا می تواند منجر به شکل گیری دنباله نواری و در نتیجه کاهش گاف نواری در نیمرسانا شود.

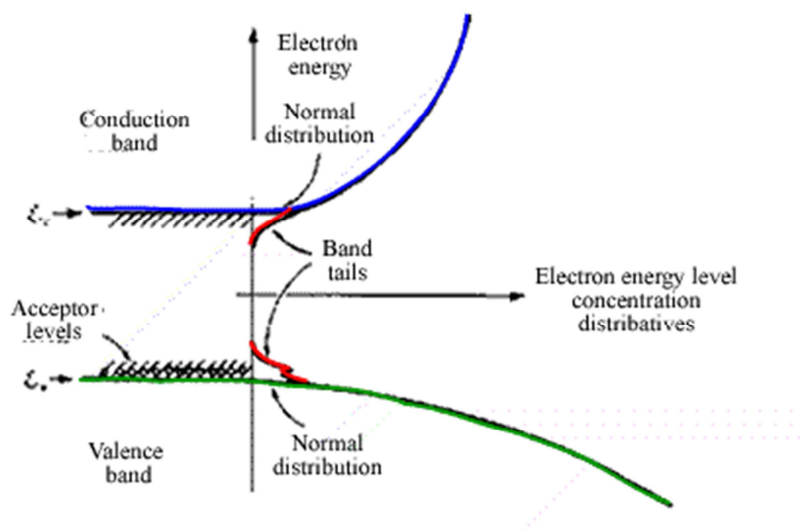
### ج- دنباله نواری<sup>۲</sup> در نیمرساناهای آمورف

برای یک شبکه کاملاً متناوب توابع موج الکترونی در سراسر ماده پیوسته اند و انرژی های مجاز آنها در نوارهای انرژی معینی که با گاف های انرژی ممنوع از یکدیگر جدا می شوند قرار دارند. اگر پتانسیل با تناوب کاتوره ای، مانند مواد آمورف، برقرار باشد تصویر نواری هنوز به قوت خود باقی می ماند، زیرا تاثیر عمده بر الکترون از نظم کوتاه برد حاصل می شود و این نظم در مواد آمورف همچنان وجود دارد. این تناوب موضعی باز هم نوارهای انرژی مجاز و ممنوع ایجاد می کند. ولی غیبت نظم بلند برد، این اثر را دارد که لبه های نوارها را پهن می کند و به صورت دنباله در می آورد (شکل ۲-۶) [۵۸].

---

<sup>1</sup> Chemical impurities

<sup>2</sup>Band tail



شکل ۲-۶: نمایش طرح دنباله نواری در جامدات آمورف [۵۸].

## ۵-۲ ضخامت سنجی نمونه ها

برای اندازه گیری ضخامت نمونه ها از دستگاه زبری سنج سورترونیک استفاده شد. برای استفاده از این دستگاه لازم است سطح نمونه شامل قسمت لایه نشانی شده و زیرلایه با یک پله تیز در سطح باشد. با قرار دادن پروب دستگاه بر روی زیرلایه، نوک پروب به طور تماسی از سطح زیرلایه شروع به حرکت کرده و در پله تیز (سطح مشترک لایه و زیر لایه) اختلاف ارتفاع را اندازه گیری می کند. داده های حاصل از اندازه گیری، با استفاده از نرم افزار دستگاه آنالیز و با استفاده از پروفایل نمودار مربوطه، می توان ضخامت لایه را با دقت ۲۰ nm تعیین نمود. شکل ۲-۷ دستگاه مورد نظر را نشان می دهد.

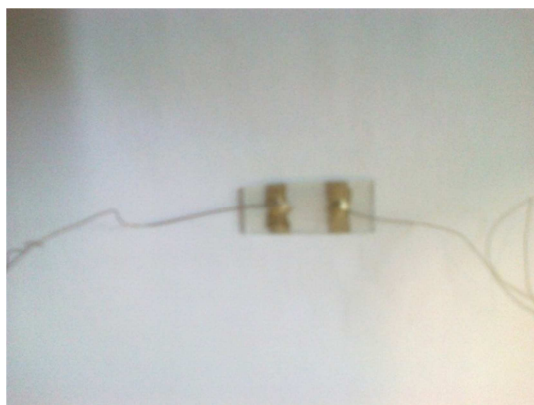


شکل ۲-۷: دستگاه اندازه گیری ضخامت نمونه ها در دانشگاه شاهرود.

## ۶-۲ مشخصه یابی الکتریکی

### ۱-۶-۲ مقاومت الکتریکی

با پوشاندن دو طرف نمونه با چسب نقره به طوری که سطحی از لایه به ابعاد  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  خالی بماند و سپس اتصال دو سیم نازک مسی مطابق شکل ۸-۲ می توان یک اتصال فلز - نیمرسانا ساخته و به وسیله ی آن با استفاده از دستگاه الکتروانباشت (شکل ۹-۲) رسانندگی نمونه را مورد بررسی قرار داد.



شکل ۸-۲ : اتصال فلز - نیمرسانا برای اندازه گیری رسانندگی نمونه ها

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

$$R_s = \frac{V}{I} \quad (9-2)$$

$$\rho = R_s t \quad (10-2)$$



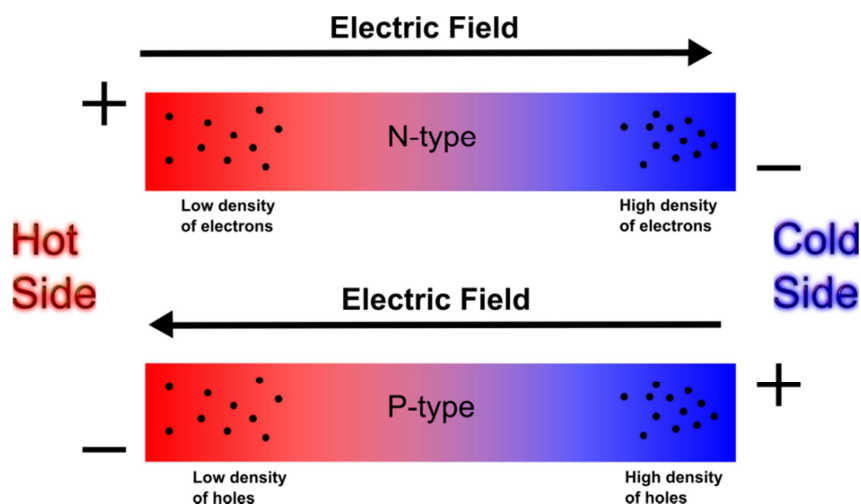
شکل ۹-۲: تصویر دستگاه الکتروانباشت ( مدل + BHP 2063 شرکت به پژوه) به کار گرفته شده در

آزمایشگاه دانشگاه شاهرود

## ۲-۶-۲ اثر سیبک

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

اثر سیبک یا اثر ترموالکتریک (رابطه مستقیم تغییر ولتاژ نسبت به اختلاف دما) در سال ۱۸۲۱ توسط توماس جان سیبک کشف شد. وی دریافت که اگر یک گرادیان دمایی در دو انتهای یک فلز یا نیمرسانا که در یک مدار بسته قرار گرفته است ایجاد کنیم آنگاه یک میدان الکتریکی در دو سر قطعه ایجاد می شود. شکل ۱۰-۲ نحوه تشکیل این میدان و به دنبال آن اختلاف پتانسیل الکتریکی ایجاد شده را در دو نیمرسانای نوع n و نوع p نشان می دهد.

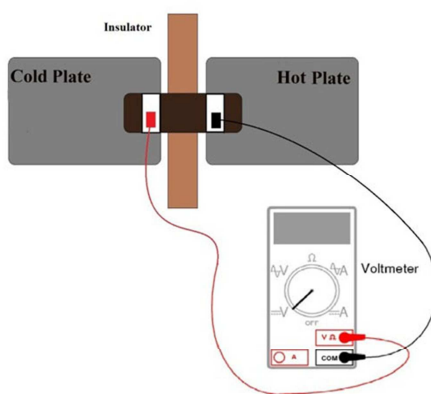


شکل ۱۰-۲: مکانیسم رخ داده در اثر سیبک در نیمرساناهای نوع n و p [۴۶].

بزرگی این میدان ( $E$ ) و گرادیان دمایی حاضر در دو سر نمونه ( $\nabla T$ ) توسط رابطه (۱۱-۲) [۴۵]:

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

به هم مربوط می شوند که در آن  $S$  به ضریب سیبک موسوم است. اساساً از اثر سیبک می توان برای تعیین نوع حامل های اکثریت در یک قطعه سود جست. شکل ۱۱-۲ طرح شماتیکی از نحوه اتصالات نمونه به یک ولت سنج را در آزمایشگاه نشان می دهد [۴۶، ۴۷].



شکل ۱۱-۲: طرح شماتیکی از اثر سیبک [۴۶].

# ۳ فصل سوم

جزییات مراحل آزمایشگاهی رشد و تهیه ی لایه های نازک و نانو

ساختارهای اکسید تنگستن به روش اسپری پایرو لیزیر

## ۱-۳ مقدمه

رشد لایه های نازک و نانو ساختارها بخش عمده ای از تحقیقات در زمینه فیزیک را به خود اختصاص می دهد. توجه بی نظیر دانشمندان به این بخش از علم فیزیک به دلیل کاربردهای فوق العاده و اثر انکار ناپذیر آن در پیشرفت زندگی بشر بوده است. روش های رشد لایه های نازک و نانو ساختارها و کنترل آن از جمله عوامل کلیدی و موثر بر خواص و کیفیت این لایه ها بوده به طوری که مورفولوژی سطح، خواص ساختاری، خواص اپتیکی و الکتریکی این لایه ها را تحت تاثیر قرار می دهد. حتی در روش های لایه نشانی یکسان می توان با ایجاد تغییر در پارامتر های لایه نشانی لایه هایی با خواص فیزیکی متفاوت تولید کرد. در این فصل روش های متفاوت لایه نشانی را به اختصار شرح داده و سپس به معرفی روش مورد استفاده در این پایان نامه یعنی روش اسپری پیرولیز و نیز جزئیات مراحل آماده سازی و رشد نمونه ها می پردازیم.

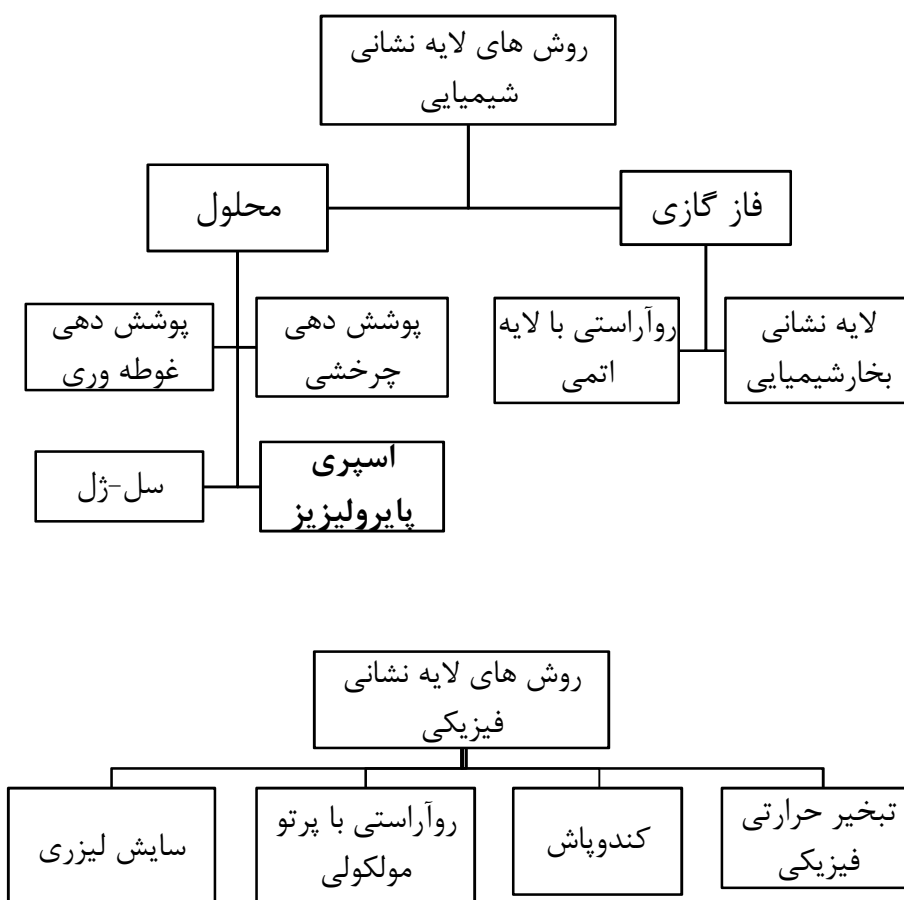
## ۲-۳ روش های سنتز و رشد لایه های نازک اکسید تنگستن

عمده روش های ساخت لایه های نازک بر دو مبنای فیزیکی و شیمیایی استوار است (شکل ۳-۱). در هر روش، کیفیت و شرایط لایه نازک متفاوت بوده و بسته به نوع کاربرد لایه نازک و شرایط مورد نظر، روش های مختلف مورد استفاده قرار می گیرد. در ادامه هر یک از این روشها به اختصار معرفی می شوند :

### ۱-۲-۳ روش های فیزیکی

قدیمی ترین روش پوشش دهی لایه های نازک، روش فیزیکی است که در سال ۱۸۵۷ توسط فارادی با تبخیر یک فیلامان فلزی انجام گرفت. این روش شامل دو روش می باشد که عبارتند از:

روش تبخیری<sup>۱</sup> و پراکنش یا کندوپاش<sup>۲</sup>.



شکل ۳-۱: روش های رشد شیمیایی و فیزیکی [۲۹].

- **روش تبخیری** : در این روش ماده مورد نظر در داخل یک بوتله درون محفظه ای در شرایط خلا مشخص قرار می گیرد سپس با اعمال حرارت ماده تبخیر شده و بخار حاصل بر روی زیرلایه رسوب گذاری می شود. در این روش، نوع و شکل فیلامان گرم کننده روی سرعت پوشش دهی و خصوصیات لایه تشکیل شده تاثیر می گذارد. در انتخاب فیلامان بایستی دقت داشت که فشار بخار فیلامان بایستی از فشار بخار هدف مورد نظر بیشتر باشد تا به هنگام تبخیر هدف، فیلامان همراه با آن تبخیر

<sup>1</sup> Evaporation

<sup>2</sup> Sputtering

نشود.

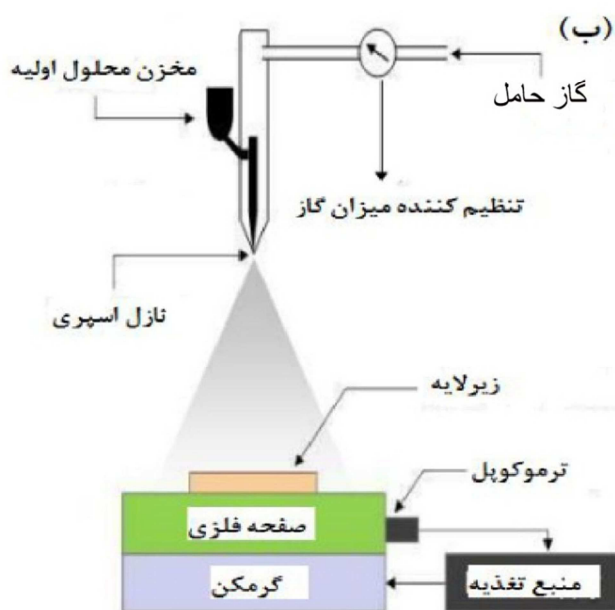
**-روش کند و پاش :** در این روش برخورد یون های سنگین و بی اثر مثل آرگون که در یک میدان الکتریکی شتاب پیدا کرده اند، باعث کندن اتمهای هدف از سطح و تبخیر آن درون محفظه خلا می شود. سپس این اتم های پراکنده شده بر روی سطح زیرلایه، رسوب گذاری می شوند. در این روش فشار محفظه، ولتاژ و جریان عبوری، نوع و شکل هندسی هدف، شرایط سطحی زیرلایه و فاصله میان هدف و زیرلایه از جمله عوامل مهم و تاثیرگذار لایه نشانی می باشد.

### ۲-۲-۳ روش های شیمیایی

روش لایه نشانی شیمیایی در دو فاز گازی و محلول انجام می شود. چند مورد از این روش ها عبارتند از : سل - ژل، تبخیر حرارتی، اسپری پایرولیز و ...، اگر چه این تکنیک ها ساده و کم هزینه اند، اما عدم امکان کنترل مناسب بر پارامترهای لایه نشانی را می توان از ایراد های وارد بر این روش ها دانست. در ادامه به معرفی روش اسپری پایرولیز و جزئیات این روش برای تهیه لایه های نازک می پردازیم.

### ۳-۳ دستگاه اسپری پایرولیز

این دستگاه به منظور اهدافی از جمله تهیه لایه های نازک و نانوساختار های گوناگون طراحی و ساخته شده است. در این سیستم برای تهیه لایه نازک از محلول شیمیایی استفاده می شود. این دستگاه با ایجاد حرارت بالا بر روی یک صفحه داغ که محل قرار گیری زیرلایه ها شرایط را برای تجزیه شیمیایی محلول اسپری شده فراهم می سازد (شکل ۳-۲). تکنولوژی ساده به کار گرفته شده در این دستگاه در مقایسه با دیگر روش های فیزیکی، روشی ارزان بوده که نیازی به خلا نداشته و امکان لایه نشانی در سطوح بزرگ را فراهم می سازد.



شکل ۲-۳: (الف) دستگاه اسپری پیرولیزیز (Spray Coating System.S.C.S.86) در دانشگاه شاهرود،

(ب) طرح شماتیک از دستگاه اسپری پیرولیزیز.

این دستگاه از بخش های مختلفی تشکیل شده است که مهمترین آنها به شرح زیر است :

**الف) مخزن محلول:** مخزنی است که محلول اسپری را با حجم معین در خود جای می دهد.

**ب) تنظیم کننده فشار گاز حامل:** وسیله ای برای تنظیم فشار گاز حامل.

**ج) نازل اسپری:** نازل اسپری دقیقا در زیر مخزن استوانه ای محلول اولیه قرار گرفته و محلول تحت

فشار از این محل به صورت پودر بر روی سطح زیر لایه اسپری می شود.

**ه) صفحه فلزی داغ:** دمای این صفحه که همان دمای زیرلایه است از طریق مقدار جریان الکتریکی

عبوری از المنت های تعبیه شده در قسمت زیرین این صفحه تنظیم می گردد. علاوه بر این صفحه

مورد نظر قابل چرخش با سرعت زاویه ای مورد نظر می باشد.

قبل از شروع اسپری باید صفحه ی داغ و دهانه نازل را توسط استون و اتانول کاملاً تمیز کرد تا ذرات مربوط به آزمایش های قبلی بر روی لایه تاثیر نگذارد.

### ۱-۳-۳ آماده سازی زیرلایه

از آنجا که زیرلایه به عنوان نگهدارنده مکانیکی لایه نازک عمل می کند، باید به گونه ای انتخاب شود که از استقامت مکانیکی کافی برخوردار باشد. نکته مهم آنکه سطح مشترک لایه و زیرلایه، بایستی عاری از آلودگی و ناخالصی باشد.

در این تحقیق ما از شیشه با ابعاد  $75 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$  به عنوان زیرلایه استفاده کرده ایم. فرآیند تمیز کردن زیرلایه ها به شرح زیر انجام شده است: ابتدا زیرلایه ها را با آب مقطر و مایع ظرفشویی شسته و سپس در همین محلول به جوش آوردیم. سپس شیشه ها را در آب مقطر جوشان قرار داده و به دنبال آن زیرلایه ها را در محلول ۶۰ درصد اتانول و ۴۰ درصد استون قرار داده و سرانجام زیرلایه ها در دستگاه آلتراسونیک به مدت ۱۶ دقیقه قرار داده و با گاز بی اثر نیتروژن خشک کردیم.

### ۲-۳-۳ تهیه محلول مورد نیاز برای تهیه نمونه ها

برای تهیه لایه های نازک اکسید تنگستن، از محلول تنگستات آمونیوم  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$  استفاده شد. مواد اولیه لازم جهت رشد لایه های نازک و نانو ساختار های اکسید تنگستن در این روش، پودر اکسید تنگستن  $(\text{WO}_3)$  - شرکت مرک<sup>۱</sup> آلمان با خلوص (۹۹/۹ درصد) - و همچنین محلول آمونیاک ۲۵٪ استفاده شد. برای تهیه این ماده اولیه، پودر اکسید تنگستن خالص (۹۹/۹۹ درصد) و ۱۰ میلی لیتر آب مقطر به آمونیاک در حال جوش اضافه شد. سپس دما بمرور تا  $90^\circ\text{C}$  افزایش یافت تا پودر مورد نظر حل شود. در تمام این مراحل به دلیل فرار بودن آمونیاک لازم است از دستگاه رفلاکس استفاده شود. محلول حاصل با اضافه کردن آب مقطر به حجم ۵۰ میلی لیتر رسیده

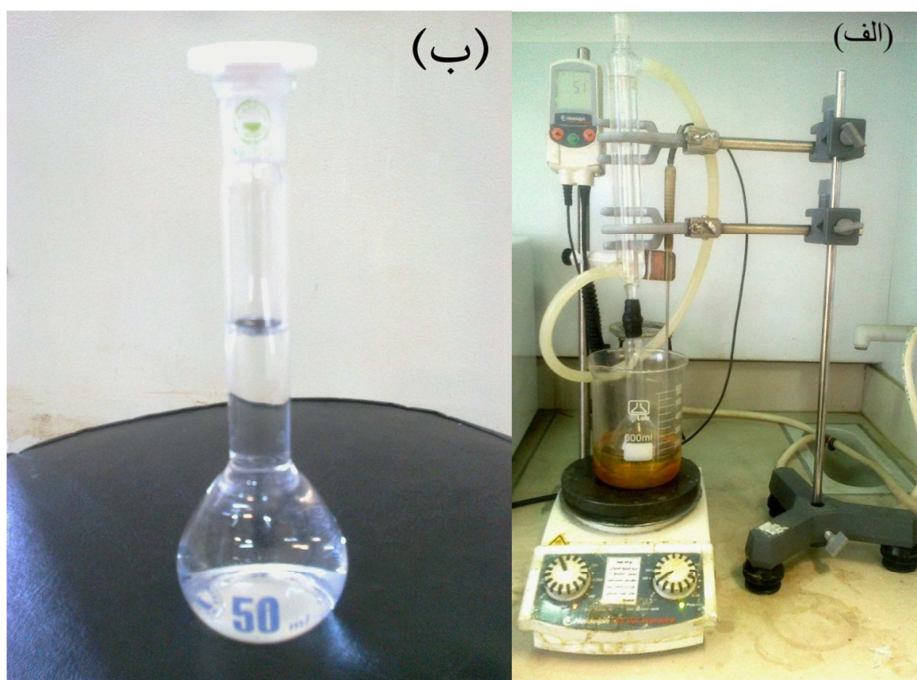
---

<sup>1</sup> Merck

و تنگستات آمونیوم به دست می آید. نتیجه افشاندن محلول تنگستات آمونیوم مطابق واکنش های زیر تولید اکسید تنگستن بر روی زیرلایه داغ است [۳۰].



مراحل تهیه محلول تنگستات آمونیوم در شکل (۳-۳) نشان داده شده است. همان گونه که ملاحظه می شود محلول نهایی بایستی کاملاً شفاف باشد.



شکل ۳-۳: الف) مرحله ی حل شدن پودر  $\text{WO}_3$  در حلال آمونیاک در حال جوش بر روی هیتر، ب) محلول تنگستات آمونیوم بدست آمده.

برای آماده سازی محلول با یک مولاریته معین ابتدا باید جرم ماده پودری اولیه مورد نیاز را بدست آورد. برای مثال برای تهیه ۵۰ ml محلول اولیه ۰/۰۱ M به ۰/۱۱۵ گرم پودر اکسید تنگستن نیاز داریم که به صورت زیر محاسبه می شود:

$$50 \text{ cc} \times (0.01 \text{ mol}/1000 \text{ cc}) \times (231.84 \text{ g/mol}) = 0.115 \text{ gr}$$

در این پایان نامه مولاریته های متفاوتی از محلول مورد نظر با محاسبه از طریق همین فرمول ساخته شده است.

### ۳-۳-۳ پارامترهای لایه نشانی

ما در این تحقیق به بررسی عوامل گوناگون بر خواص فیزیکی لایه ها پرداخته ایم. از جمله این پارامترها عبارتند از :

(الف) غلظت محلول (مولاریته) : ۰/۰۱ ، ۰/۰۵ ، ۰/۰۷ ، ۰/۱ M (بررسی شده در بخش ۲-۴)

(ب) آهنگ لایه نشانی : ۱ ، ۳ ، ۷ ml/min و بازپخت در دمای ۵۰۰°C به مدت ۲ ساعت. (بررسی شده در بخش ۳-۴)

(ج) آلایش لیتیوم (Li) : نسبت وزنی [Li]/[W] : ۰ ، ۰/۱ ، ۰/۵ ، ۰/۱۰. (بررسی شده در بخش ۴-۴)

(د) آلایش مس (Cu) : نسبت وزنی [Cu]/[W] : ۰ ، ۰/۲ ، ۰/۴ ، ۰/۶. (بررسی شده در بخش ۴-۴)

(۵)

# فصل چهارم

نتایج و بحث وابسته به سنتر سیستمیک لایه های نازک و

نانوساختارهای اکسید نیکستن

## ۱-۴ مقدمه

در این پژوهش اثر پارامترهای مختلف بر خواص فیزیکی لایه های نازک و نانوساختارهای اکسید تنگستن تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز مورد مطالعه قرار گرفته است. پارامترهای مورد بررسی در این پروژه شامل مطالعه ی اثر غلظت محلول، آهنگ لایه نشانی، بازپخت لایه های نازک، بررسی اثر نوع زیر لایه و اثر افزایش ناخالصی های Li و Cu به  $WO_3$  است. آنالیز های مورد استفاده در این تحقیق شامل بررسی مورفولوژی سطح نمونه ها (FESEM)، بررسی خواص ساختاری آنها از طریق طیف پراش پرتو ایکس (XRD)، بررسی خواص اپتیکی توسط طیف نگاری های عبوری و بازتابی و خواص الکتریکی و ترموالکتریکی نمونه ها می باشد.

## ۲-۴ بررسی اثر غلظت (مولاریته) محلول بر خواص فیزیکی لایه های نازک

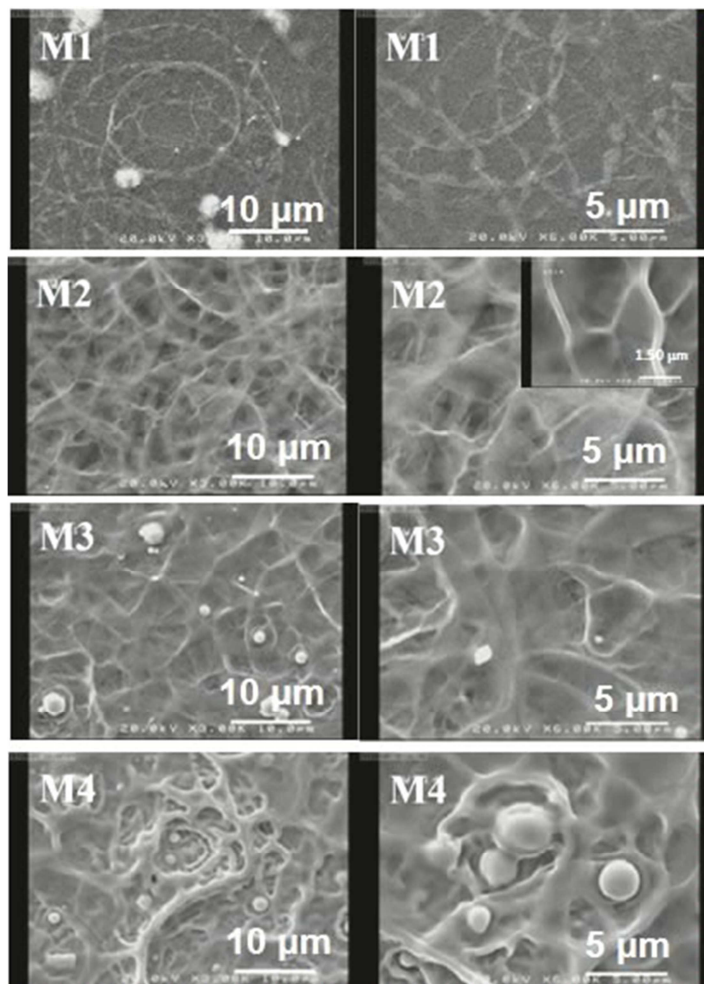
### اکسید تنگستن

در سنتز لایه های نازک و نانوساختارهای  $WO_3$  میزان شفافیت نمونه های تهیه شده و تشکیل نانو ساختارهای ایده ال مخصوصا در موارد کاربردی از اهمیت چشمگیری برخوردار است. از این رو مولاریته یا غلظت محلول که سهم عمده ای را در کنترل رشد نانوساختار ها بر عهده دارد یکی از مهمترین پارامتر های قابل بررسی این ماده است. لایه های نازک اکسید تنگستن از محلول اولیه آمونیوم تنگستات که جزییات مربوط به شرایط آزمایشگاهی تهیه ی این محلول و تهیه نمونه ها به روش اسپری پایرولیزیز بر روی زیر لایه شیشه در دمای  $400^{\circ}C$  در بخش ۳-۳-۲ آمده است. عملیات افشاندن ۵۰ cc محلول آمونیوم تنگستات برای نمونه های  $M_1, M_2, M_3$  و  $M_4$  با غلظت های به ترتیب ۰/۰۱، ۰/۰۵، ۰/۰۷ و ۰/۱M با آهنگ ۵ ml/min انجام شد.

### مطالعه ی مورفولوژی سطح

به منظور مطالعه مورفولوژی سطح نمونه ها از تصاویر FESEM استفاده کردیم. شکل ۴-۱

تصاویر بدست آمده را در دو مقیاس ۵ و ۱۰  $\mu\text{m}$  نشان می دهد. در تصویر مربوط به نمونه ی  $M_1$  شکل گیری رشته های خمیده ی مشبک و حلقه های در هم تنیده تنگستن با خوشه های دوار را مشاهده می کنیم که به مرور با افزایش غلظت محلول ضمن افزایش در هم تنیدگی، ضخامت رشته ها افزایش یافته و پیوستگی و تراکم خود را از دست می دهند، به طوری که پهنای آنها از ۳۰۰ nm تا حدود ۱  $\mu\text{m}$  افزایش یافته اند. به منظور وضوح بیشتر در نمونه ی  $M_2$  تصویر الصاقی با بزرگنمایی ۱/۵ میکرون نیز قرار داده شده است.

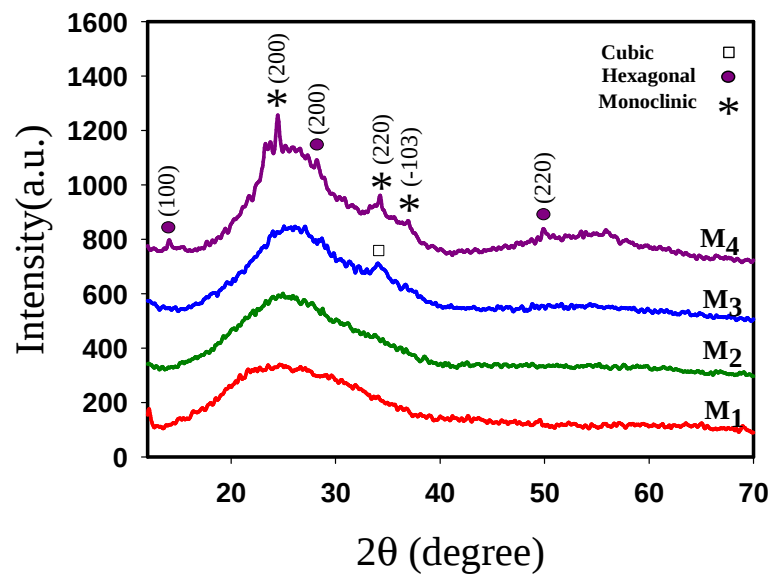


شکل ۴-۱: تصاویر FESEM نمونه های تهیه شده به ترتیب در غلظت های ۰/۱ M ، ۰/۰۷ ، ۰/۰۵، ۰/۰۱.

## مطالعه ی خواص ساختاری

برای بررسی ویژگی های ساختاری نمونه ها از الگو های پراش پرتو X استفاده شده است.

شکل ۴-۲ طیف های XRD نمونه های رشد یافته را نشان می دهد. نتایج بدست آمده از این طیف حاکی از آن است که دو نمونه ی  $M_1$  و  $M_2$  تهیه شده در غلظت های پایین طبیعت آمورف داشتند و دو نمونه با غلظت های بالاتر  $0.07$  و  $0.1$  M (نمونه های  $M_3$  و  $M_4$ ) به ترتیب در نمونه اول به صورت بس بلوری در فاز مکعبی (که با مربع های تو خالی نمایش داده شده اند) با ثابت های شبکه ای  $a^\circ = 7.52$  و  $c = b = a = 7.52$  و در نمونه دوم به صورت دو فازی مونوکلینیک (ستاره) با ثابت های شبکه ای  $a = 7.29$ ،  $b = 7.53$  و  $c = 7.67$   $A^\circ$  و ششگوشی (دایره های تو پر) با ثابت های شبکه ای  $a = 7.29$ ،  $b = 7.29$  و  $c = 3.89$   $A^\circ$  رشد پیدا کرده اند. چنانچه پیداست جهتگیری ترجیحی در نمونه  $M_3$  به صورت بسیار ضعیف در امتداد صفحه ی (۲۲۰) و در نمونه ی  $M_4$  در امتداد صفحه های (۲۰۰) می باشد. نکته قابل ذکر آنکه با افزایش غلظت محلول، شدت نسبی دیگر قله ها در نمونه های بس بلوری به مرور رو به افزایش گذارده اند دلیل این افزایش می تواند ناشی از افزایش ضخامت لایه ها باشد.



شکل ۴-۲: طیف های XRD نمونه های تهیه شده به ترتیب در غلظت های  $0.01$ ،  $0.05$ ،  $0.07$ ، و  $0.1$  M.

با استفاده از نظریه های وابسته به ساختار بلوری لایه ها می توان به اطلاعات مهمی از جمله

فاصله ی بین صفحات بلوری (رابطه ی ۲-۱)، ابعاد بلورک ها (رابطه ی ۲-۴)، میزان کرنش (رابطه ی ۲-۵) و نیز چگالی در رفتگی ها (رابطه ی ۲-۶)، پی برد (جدول ۴-۱). چنانچه پیداست مقدار فاصله بین صفحات با افزایش غلظت محلول افزایش یافته است که با توجه به تفاوت موقعیت زاویه ای قله های ترجیحی (۲۲۰) در نمونه  $M_3$  و (۲۰۰) در نمونه  $M_4$ ، و نیز نوع ساختار بلوری (به ترتیب مکعبی و مونوکلینیک) در این دو نمونه امری قابل انتظار است. همچنین با افزایش غلظت محلول ابعاد بلورک ها افزایش، میزان کرنش های بلوری و دررفتگی های بلوری کاهش یافته است که می تواند به معنی بهبود کیفیت بلوری لایه باشد که با روند بلوری شدن نمونه ها و افزایش شدت قله ها در این نمونه ها هماهنگی دارد.

جدول ۴-۱: نتایج وابسته به تحلیل داده های XRD نمونه های ( $M_3$  و  $M_4$ ) با در نظر گرفتن جهتگیری

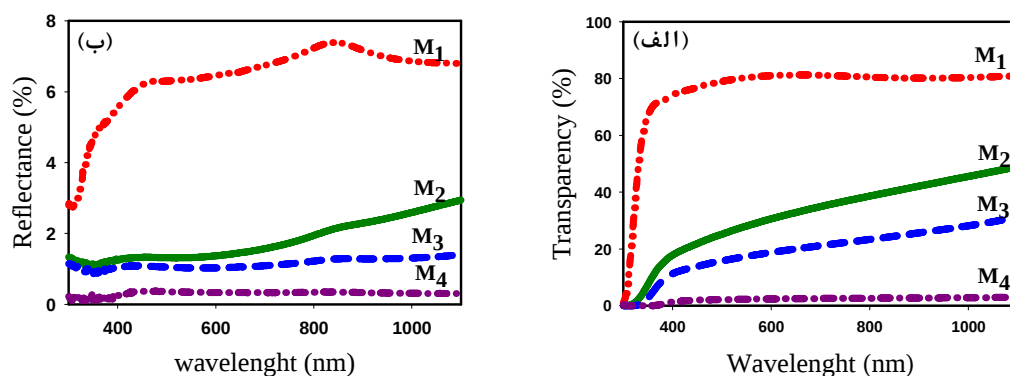
ترجیحی (۲۲۰) در نمونه  $M_3$  و (۲۰۰) در نمونه  $M_4$ .

| نمونه | $d_{(hkl)}(nm)$ | D (nm) | $\varepsilon (\times 10^{-3})$ | $\delta (\times 10^{-3}) (nm)^{-2}$ |
|-------|-----------------|--------|--------------------------------|-------------------------------------|
| $M_3$ | ۰/۲۶۲           | ۲۹/۸۶  | ۱/۱۶                           | ۱/۱۲                                |
| $M_4$ | ۰/۳۶۵           | ۳۲/۰۲  | ۱/۰۹                           | ۰/۹۷                                |

## بررسی خواص اپتیکی

شکل (۳-۴) طیف های عبور اپتیکی و بازتاب برای این چهار نمونه را در بازه طول موجی ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ nm نشان می دهد. میانگین عبور نور در ناحیه مرئی ( $\lambda \approx 550 nm$ ) در نمونه  $M_1$  در حدود ۸۰٪، در نمونه  $M_2$  در حدود ۲۷٪، در نمونه  $M_3$  در حدود ۱۸٪ و در نمونه  $M_4$  در حدود ۳٪ است. این نتایج نشانگر آن است که با افزایش غلظت محلول اولیه نمونه رشد یافته کدرتر شده است و میزان نور عبوری از لایه ها بسرعت کاهش یافته است. این کاهش سریع در طیف عبور می تواند به علت افزایش ضخامت لایه ها (به ترتیب ۲۵۰، ۲۶۵، ۲۸۰ و ۳۰۰ nm) و همچنین خواص فلزگونی نمونه ها که در بخش خواص الکتریکی بدان اشاره شده است باشد [۹]. طیف بازتاب این نمونه ها در ناحیه

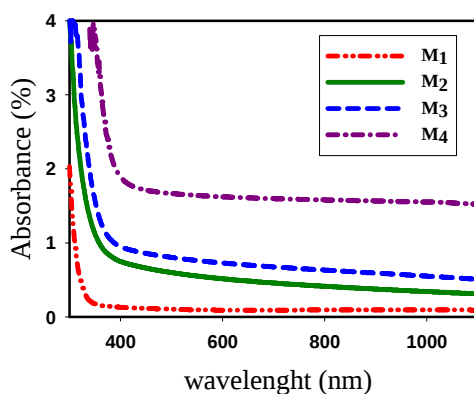
مرئی به ترتیب در حدود ۶، ۱/۵، ۱ و ۳/۰ درصد تخمین زده می شود.



شکل ۳-۴: طیف های عبوری (الف) و طیف های بازتاب (ب) نمونه های تهیه شده به ترتیب در غلظت های

(۰/۱ M ، ۰/۰۷ ، ۰/۰۵، ۰/۰۱)

اکنون به کمک داده های وابسته به طیف عبور و بازتاب لایه ها و ضخامت آنها می توان ضریب جذب نمونه ها را به کمک قانون پیر-لامبرت (رابطه ۲-۷) تعیین نمود. شکل ۴-۴ ضریب جذب نمونه ها را بر حسب تابعی از طول موج نشان می دهد. این نتایج حاکی از جذب بالا ( $\approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) نمونه ها در ناحیه طول موجی فرابنفش ( $\lambda \leq 400 \text{ nm}$ ) می باشد.



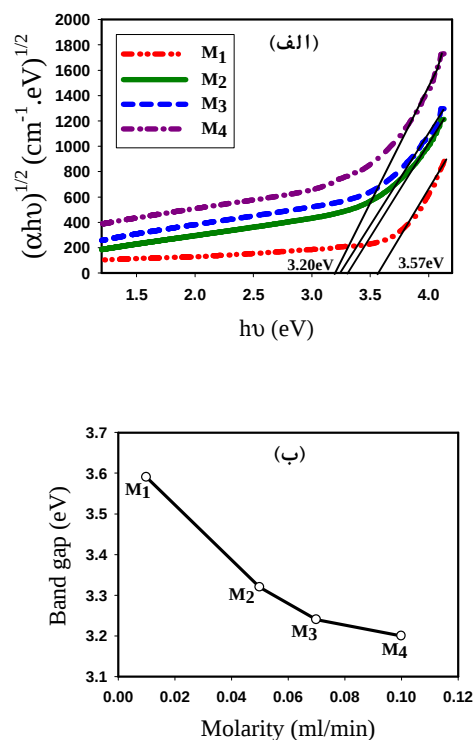
شکل ۴-۴: ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه های تهیه شده به ترتیب در غلظت های

(۰/۱ M ، ۰/۰۷ ، ۰/۰۵، ۰/۰۱)

چنانچه پیداست نمونه ی  $M_1$  در طول موج  $\approx 340 \text{ nm}$  دارای لبه جذب بسیار تیز بوده و از

جذب بالایی در ناحیه فرابفش برخوردار است. با افزایش غلظت محلول ضمن انتقال منحنی جذب به سوی بالا، لبه جذب به طرف طول موجهای بلندتر جابجا شده است. این تغییرات می تواند نشان دهنده ی تشکیل دنباله ی نواری در داخل گاف نواری باشد که به نوبه ی خود بر مقدار گاف نواری ماده، که در ادامه به آن پرداخته ایم، تاثیر می گذارد.

با معلوم شدن طیف جذب لایه ها می توان بزرگی گاف نواری غیر مستقیم (بخش ۲-۴-۳) و با استفاده از رابطه ی (۲-۸) و با رسم شیب نمودار  $(\alpha h\nu)^m$  (به ازای m مساوی ۰/۵) بر حسب  $h\nu$  و تعیین محل برونمایی داده ها در ناحیه انرژی های بالا با محور افقی  $(\alpha h\nu=0)$  بدست آورد. این محاسبات در شکل ۴-۵(a) و نتایج بدست آمده مربوط به تغییرات بزرگی گاف نواری غیر مستقیم نمونه ها به ازای غلظت های متفاوت محلول اولیه اسپری در شکل ۴-۵(b) نشان داده شده است.

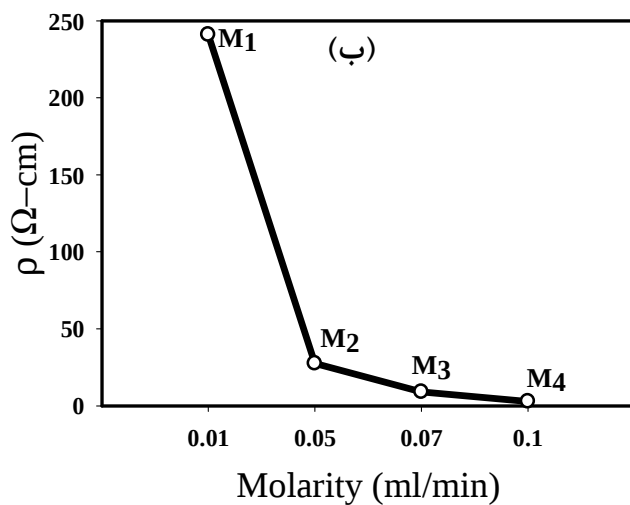
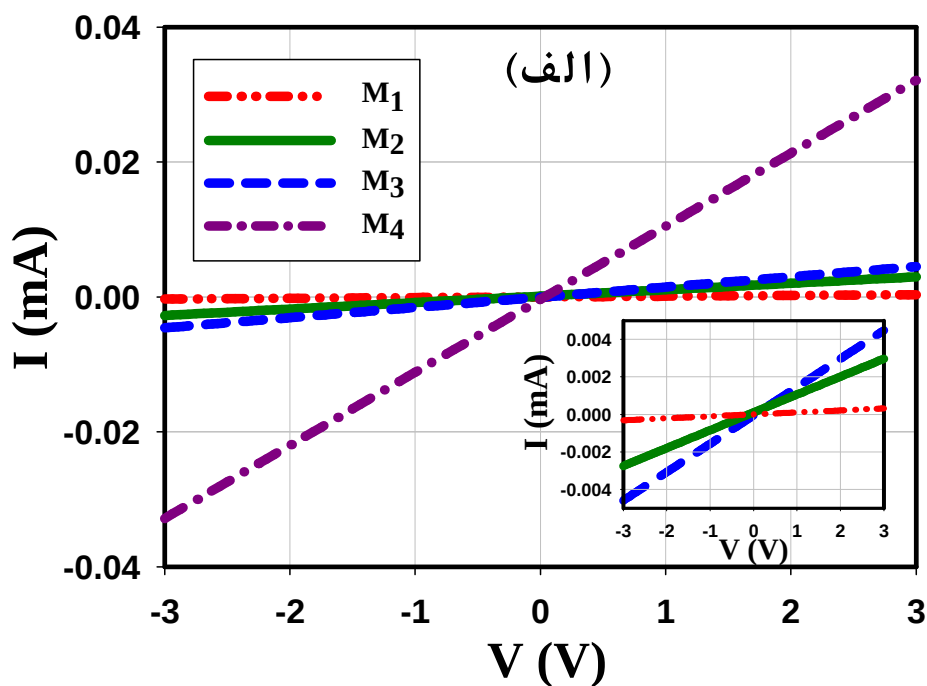


شکل ۴-۵: (الف) تغییرات  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  بر حسب  $h\nu$  در نمونه های  $\text{WO}_3$  تهیه شده به ترتیب در غلظت های (۰/۱ M ، ۰/۰۷ ، ۰/۰۵، ۰/۰۱) (ب) تغییرات گاف نواری نمونه ها بر حسب غلظت محلول اسپری.

با توجه به نتایج بدست آمده ملاحظه می شود که با افزایش غلظت محلول گاف نواری غیر مستقیم لایه ها از  $3/57$  به  $3/20$  eV کاهش یافته است. این روند کاهشی در بزرگی گاف نواری لایه ها می تواند متاثر از روند افزایشی در ابعاد دانه بندی ها در مورفولوژی سطح لایه ها و نیز افزایش ابعاد بلورک ها (جدول ۴-۱) مبتنی بر وقوع پدیده ی محدودیت کوانتومی در این نمونه ها باشد. انرژی های گاف نواری بدست آمده برای لایه نازک اکسید تنگستن مشابه گاف نواری گزارش شده توسط داباس و همکاران [۱۱]، پاتیل و همکاران [۱۲]، ریگراگی و همکاران [۲۵] و برتوس و همکاران [۹] می باشد.

### مطالعه ی خواص الکتریکی و ترموالکتریکی

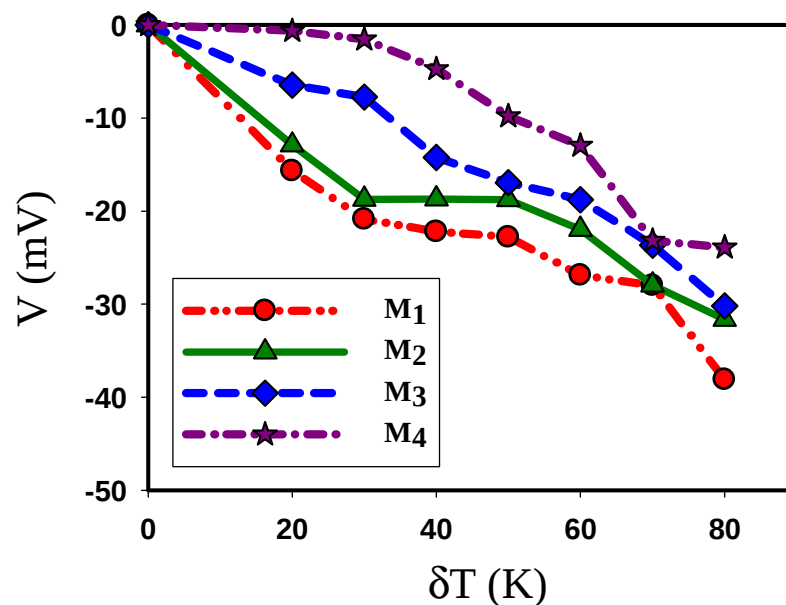
(شکل ۴-۶-الف)) منحنی جریان-ولتاژ (I-V) نمونه ها را نشان می دهد. به منظور وضوح بیشتر در شکل ضمیمه سه نمونه ی  $M_1, M_2$  و  $M_3$  در مقیاس کوچکتري رسم شده است همان طور که پیداست تمامی نمونه ها رفتاری اهمی داشته و با افزایش غلظت محلول رسانندگی نمونه ها افزایش یافته است. با استفاده از این داده ها می توان مقاومت سطحی و مقاومت ویژه ی نمونه ها را با استفاده از روابط (۲-۹) و (۲-۱۰) محاسبه کرد. این محاسبات نشان می دهد که مقاومت سطحی نمونه ها با افزایش غلظت محلول از حدود  $9/6 \text{ M}\Omega$  به  $0/1 \text{ M}\Omega$  و مقاومت ویژه ی نمونه ها تقریباً از حدود  $241$  به  $2/8 \text{ }\Omega.\text{cm}$  کاهش یافته اند، (شکل ۴-۶-ب)). این تغییرات افزایشی در رسانندگی لایه ها می تواند ناشی از افزایش تراکم تهی جاهای اکسیژن در شبکه ی بلوری  $\text{WO}_3$  باشد [۹، ۲۶].



شکل ۴-۶: (الف) منحنی  $I$ - $V$  در نمونه های تهیه شده به ترتیب در غلظت های  $M_1$ ،  $M_2$ ،  $M_3$ ،  $M_4$  (ب) مقاومت ویژه ی نمونه ها بر حسب افزایش غلظت محلول.

شکل ۴-۷ نتایج اثر سبک را برای این نمونه ها نشان می دهد. شیب منفی نوع حامل های اکثریت را مشخص می کند که برای  $WO_3$  حامل های اکثریت الکترون ها بوده و این نیمرسانا دارای رسانندگی نوع  $n$  می باشد [۲۶، ۴۹، ۵۰، ۵۱]. چنانچه ملاحظه می شود با افزایش مولاریته محلول،

حامل های اکثریت اکسید تنگستن یعنی الکترون ها افزایش یافته و در نتیجه با افزایش تعداد حامل ها و گرادیان دمایی جابجایی الکترون ها در انتهای گرم نمونه با حفره ها در قسمت سرد نمونه بیشتر شده و در نهایت میدان الکتریکی و اختلاف پتانسیل بزرگتری را ایجاد می کند. این روند افزایشی به خوبی در منحنی مربوط به اثر سیبک (شکل ۴-۷) دیده می شود.



شکل ۴-۷: تغییرات ولتاژ بر حسب گرادیان دما.

## ۳-۴ بررسی اثر آهنگ لایه نشانی محلول بر خواص فیزیکی لایه های نازک

### اکسید تنگستن

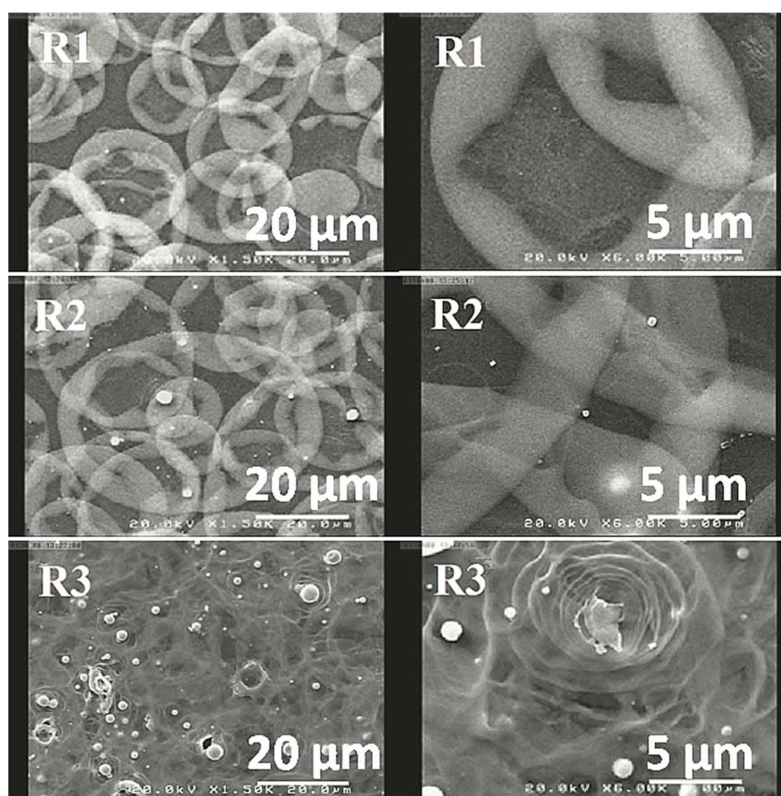
تا کنون بررسی های زیادی بر روی اثر آهنگ لایه نشانی اکسید تنگستن انجام شده است [۲۵]، [۲۶] ولی در اکثر موارد در مقالات بررسی شده غلظت محلول پایین و در حدود  $M = 0.01$  بوده است. ما در این بخش به بررسی خواص لایه های نازک اکسید تنگستن به ازای آهنگ های لایه نشانی پایین و غلظت های بالا پرداخته شده است لایه های تهیه شده از محلول اولیه تنگستات آمونیوم که جزییات مربوط به شرایط آزمایشگاهی آنها در بخش (۳-۳-۲) به طور کامل شرح داده شده است با غلظت  $M$

۰/۱ مولار برای نمونه های  $R_1$ ,  $R_2$  و  $R_3$  به ترتیب با آهنگ های ۱، ۳ و ۷ ml/min به روش اسپری پایرولیزیز بر روی زیر لایه شیشه در دمای  $400^\circ\text{C}$  لایه نشانی شدند. سپس این نمونه ها در دمای  $500^\circ\text{C}$  به مدت ۲ ساعت در هوا بازپخت شدند که به ترتیب با نام های  $A_1$ ,  $A_2$  و  $A_3$  نامگذاری شده اند.

### ۱-۳-۴ بررسی نمونه های تازه رشد یافته

#### مطالعه ی مورفولوژی سطح

شکل ۴-۸ تصاویر FESEM این لایه ها را در مقیاس های ۲۰ و ۵ میکرون نشان می دهد.



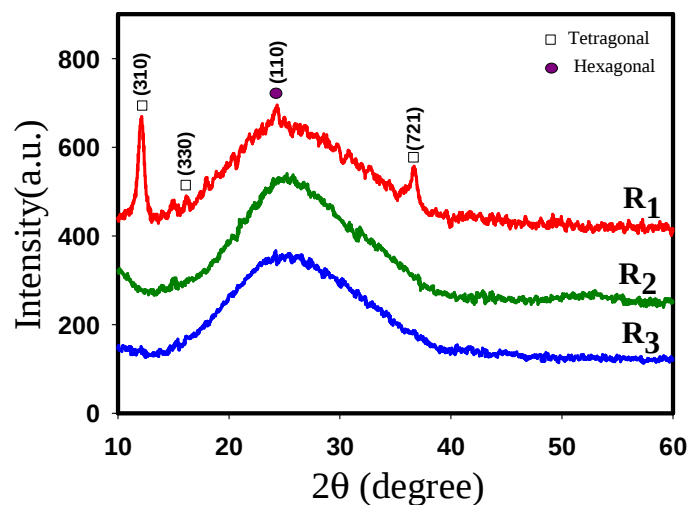
شکل ۴-۸: تصاویر FESEM نمونه های تهیه شده در آهنگ های لایه نشانی متفاوت ۱، ۳ و ۷ ml/min.

تصاویر هر سه نمونه نشانگر تشکیل رشته های مشبک تنگستن با خوشه های دوار در اندازه های مختلف هستند به طوری که با افزایش آهنگ لایه نشانی به تدریج در هم تنیدگی رشته ها

افزایش و قطر آنها از حدود  $5 \mu\text{m}$  تا  $300 \text{ nm}$  کاهش یافته است.

## مطالعه ی خواص ساختاری

آنالیز ساختار بلوری لایه های نازک اکسید تنگستن به وسیله ی طیف پراش پرتو ایکس در شکل ۹-۴ نشان داده شده است. این داده ها نشان می دهد که دو نمونه ی  $R_2$  و  $R_3$  از طبیعت آمورف برخوردارند و نمونه ی  $R_1$  به صورت بس بلوری و در دو فاز چهارگوشی (مربع های تو خالی) با ثابت های شبکه ای  $a = b = 23/33 \text{ \AA}$  و  $c = 3/79 \text{ \AA}$  و ششگوشی (دایره های تو پر) با ثابت های شبکه ای  $a = b = 7/29 \text{ \AA}$  و  $c = 3/89 \text{ \AA}$  رشد یافته اند. در نمونه  $R_1$  در فاز ششگوشی جهتگیری ترجیحی در امتداد جهت  $(310)$  و در زاویه پراش  $12/13^\circ \text{C}$  می باشد.



شکل ۹-۴: طیف های XRD نمونه های تهیه شده به ترتیب در آهنگ های لایه نشانی متفاوت ۱، ۳ و

$7 \text{ ml/min}$ .

به کمک رابطه شرر  $(2-4)$  می توان ابعاد بلورک ها، میزان کرنش ها و چگالی دررفتگی ها وابسته به این جهت ترجیحی را در این نمونه تعیین کرد. نتیجه این محاسبات در جدول  $(4-2)$  ارایه گردیده است.

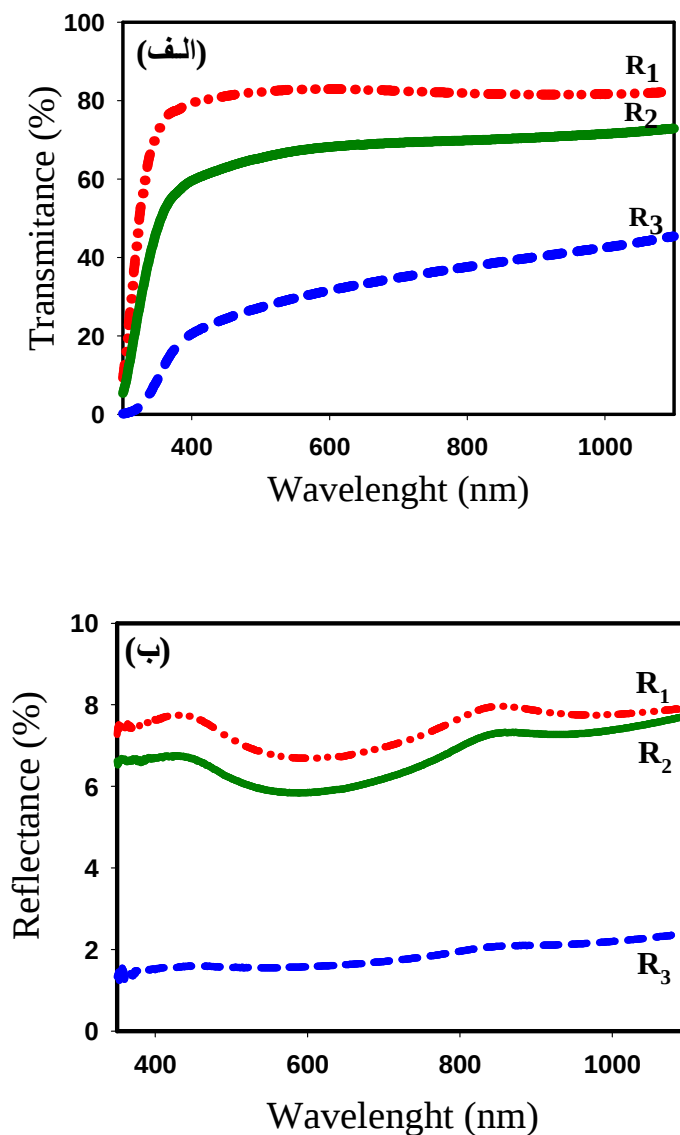
جدول ۴-۲: نتایج تحلیل داده های XRD نمونه R<sub>1</sub> با در نظر گرفتن جهتگیری ترجیحی (۳۱۰).

| نمونه          | D (nm) | $d_{(hkl)}(nm)$ | $\varepsilon (\times 10^{-3})$ | $\delta (\times 10^{-3}) (nm)^{-2}$ |
|----------------|--------|-----------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| R <sub>1</sub> | ۱۵/۹۳  | ۰/۷۳۳           | ۲/۱۷                           | ۳/۹                                 |

### مطالعه ی خواص اپتیکی

شکل ۴-۱۰، (الف) و (ب) به ترتیب طیف عبوری و بازتاب را برای نمونه های مورد مطالعه در بازه طول موجی ۳۰۰ تا ۱۱۰۰nm را نشان می دهد. میزان عبور نور در ناحیه مرئی ( $\lambda \approx 550nm$ ) در نمونه R<sub>1</sub> در حدود ۸۰٪، در نمونه R<sub>2</sub> در حدود ۷۰٪ و در نمونه R<sub>3</sub> تقریباً ۳۰٪ می باشد. این به معنای آن است که با افزایش آهنگ لایه نشانی به تدریج از شفافیت لایه ها کاسته شده و نمونه ها کدرتر شده اند. این تغییرات می تواند ناشی از افزایش ضخامت لایه ها (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>) و R<sub>3</sub> به ترتیب ۲۰۰، ۲۳۵ و ۲۹۰nm با افزایش آهنگ لایه نشانی باشد. بنا به گزارش ریگراگی و همکاران [۲۵] تغییر در میزان عبور لایه ها می تواند تحت تاثیر کاهش پراکندگی فوتونها به دلیل نظم بلوری بهتر لایه ها قرار گیرند و از این رو موجب افزایش میزان عبور نور در لایه می شود.

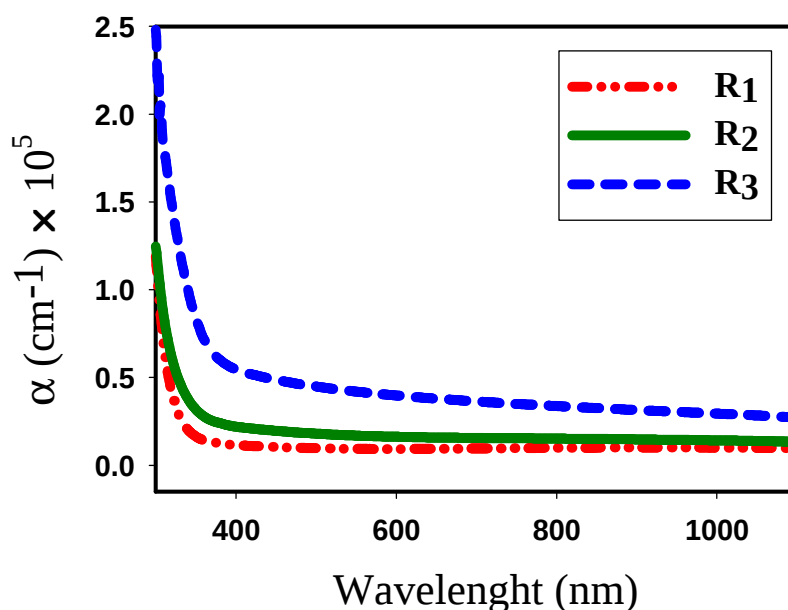
طیف بازتاب برای نمونه های R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> و R<sub>3</sub> به ترتیب در حدود ۷، ۶ و ۲ درصد تخمین زده می شود. این نتایج نشانگر آن است که نمونه ی با آهنگ لایه نشانی بالاتر از ضریب بازتاب کمتری برخوردار است.



شکل ۴-۱۰: طیف های عبوری (الف) و طیف های بازتاب (ب) نمونه های تهیه شده در آهنگ های لایه

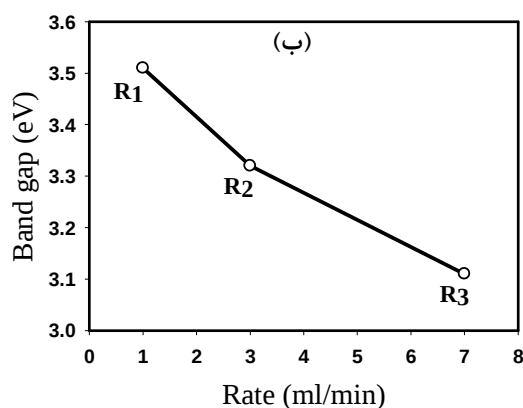
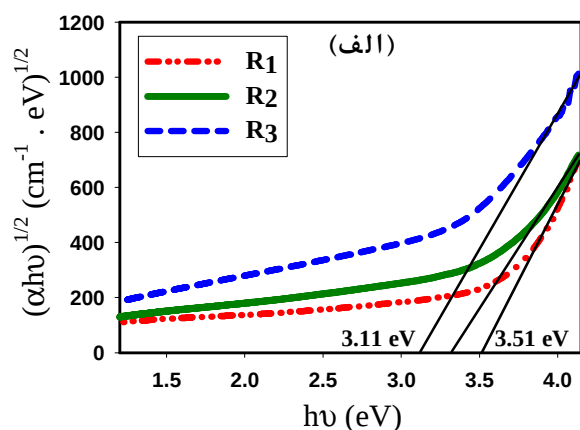
نشانی متفاوت ۱، ۳ و ۷ ml/min.

اکنون با اطلاع از طیف های عبوری و بازتاب نمونه ها شکل ۴-۱۰، (الف) و (ب) و مقادیر ضخامت لایه ها و با استفاده از قانون لامبرت، رابطه (۲-۷)، می توان ضریب جذب لایه ها را بدست آورد. شکل ۴-۱۱ نتایج بدست آمده را نشان می دهد. این نتایج نشان دهنده ی این است که نمونه ها از جذب بالایی ( $\approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) در ناحیه فرابنفش ( $\lambda \leq 400 \text{ nm}$ ) برخوردار هستند به طوری که با افزایش آهنگ لایه نشانی ضریب جذب لایه ها به طور نسبی افزایش یافته اند.



شکل ۴-۱۱: منحنی ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه های تهیه شده در آهنگ های لایه نشانی متفاوت ۱، ۳ و ۷ ml/min.

در این نمونه ها با معلوم شدن طیف جذب لایه ها می توان بزرگی گاف نواری غیر مستقیم (بخش ۲-۴-۳) و با استفاده از رابطه ی (۲-۸) و با رسم شیب نمودار  $(\alpha h\nu)^m$  (به ازای  $m$  مساوی ۰/۵) بر حسب  $h\nu$  و تعیین محل برونمایی داده ها در ناحیه انرژی های بالا با محور افقی بدست آورد [۱۱]. این محاسبات در شکل ۴-۱۲-الف) و نتایج بدست آمده مربوط به تغییرات بزرگی گاف نواری غیر مستقیم نمونه ها به ازای آهنگ های لایه نشانی متفاوت محلول اولیه اسپری در شکل ۴-۱۲-ب) نشان داده شده است. با توجه به نتایج بدست آمده ملاحظه می شود که با افزایش آهنگ لایه نشانی گاف نواری غیر مستقیم اپتیکی لایه ها از ۳/۵۱ eV به ۳/۱۱ eV کاهش می یابد که می تواند ناشی از تغییر عرض دنباله نواری مبتنی بر نقص شبکه ناشی از تهی جاهای اکسیژن در محدوده ی گاف نواری باشد.

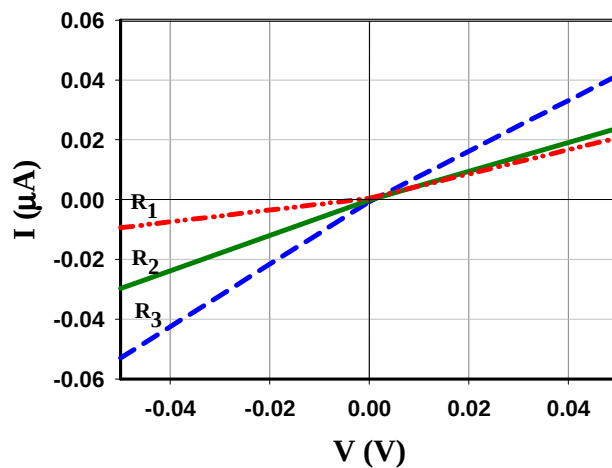


شکل ۴-۱۲: (الف) تغییرات  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  بر حسب  $h\nu$  در نمونه های  $\text{WO}_3$  تهیه شده در آهنگ های لایه نشانی متفاوت ۱، ۳ و ۷ ml/min. (ب) تغییرات گاف نواری غیر مستقیم  $\text{WO}_3$  بر حسب آهنگ لایه نشانی محلول.

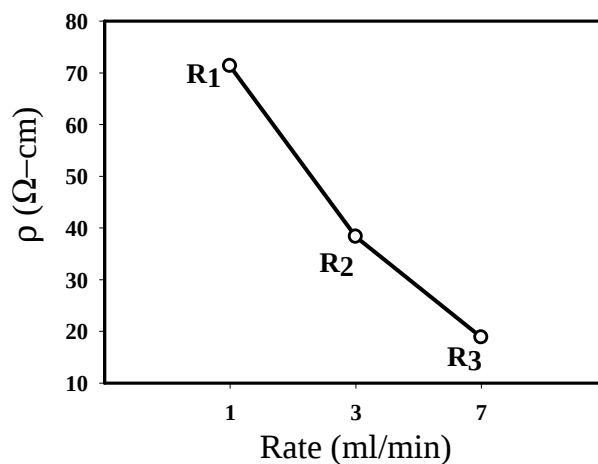
### مطالعه ی خواص الکتریکی و ترموالکتریکی

شکل ۴-۱۳ منحنی جریان-ولتاژ نمونه های مورد بررسی را نشان می دهد. چنانچه پیداست تمامی نمونه ها رفتاری اهمی داشته و با افزایش آهنگ لایه نشانی رسانندگی نمونه ها رو به افزایش گذارده است. با توجه به این داده ها می توان مقاومت سطحی و مقاومت ویژه ی نمونه ها را با استفاده از روابط (۲-۹) و (۲-۱۰) محاسبه کرد. این محاسبات نشان می دهد که مقاومت سطحی نمونه ها با افزایش آهنگ لایه نشانی محلول از حدود ۲۴۶۰ به ۹۴۲  $\text{K}\Omega$  و مقاومت ویژه ی نمونه ها از حدود ۷۱/۳ به ۱۸/۸  $\Omega\cdot\text{cm}$  کاهش یافته اند (شکل ۴-۱۴). این تغییرات افزایشی در رسانندگی لایه ها

می تواند ناشی از افزایش تراکم تهی جاهای اکسیژن در شبکه ی بلوری  $WO_3$  با افزایش آهنگ لایه نشانی باشد [۹].



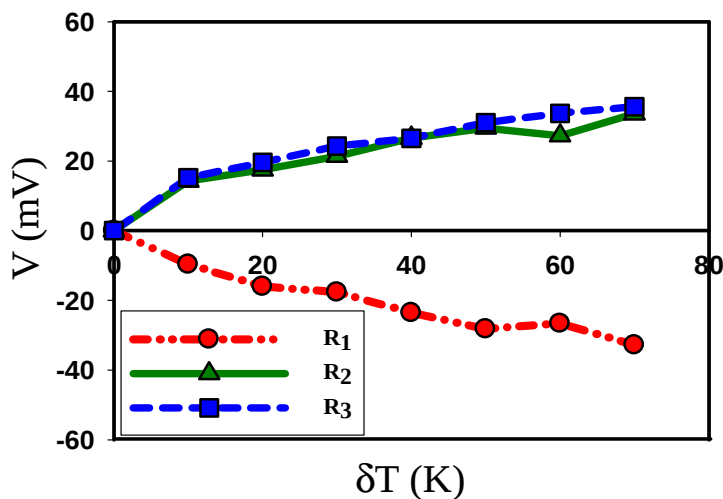
شکل ۴-۱۳: منحنی I-V نمونه های تهیه شده در آهنگ های اسپری متفاوت ۱، ۳ و ۷ ml/min.



شکل ۴-۱۴: مقاومت ویژه ی نمونه های لایه نشانی شده در آهنگ های اسپری متفاوت ۱، ۳ و ۷ ml/min.

شکل ۴-۱۵ نتایج اثر سبک را نشان می دهد. این نتایج حاکی از آن است که حامل های اکثریت در نمونه  $R_1$  الکترون ها بوده و این نمونه دارای رسانندگی نوع n بوده و در دو نمونه ی  $R_2$  و  $R_3$  حامل های اکثریت حفره ها بوده و در نتیجه این نمونه ها دارای رسانندگی نوع p می باشند. این نتایج که با گزارش برتوس و همکاران [۹] در توافق می باشد می تواند ناشی از کاهش تراکم ترازهای

شبه بخشنده (تهی جاهای اکسیژن) در مقایسه با ترازهای شبه پذیرنده (تهی جاهای تنگستن) باشد.



شکل ۴-۱۵: تغییرات ولتاژ بر حسب تغییر دما.

#### ۲-۳-۴ تاثیر بازپخت بر خواص فیزیکی نمونه ها

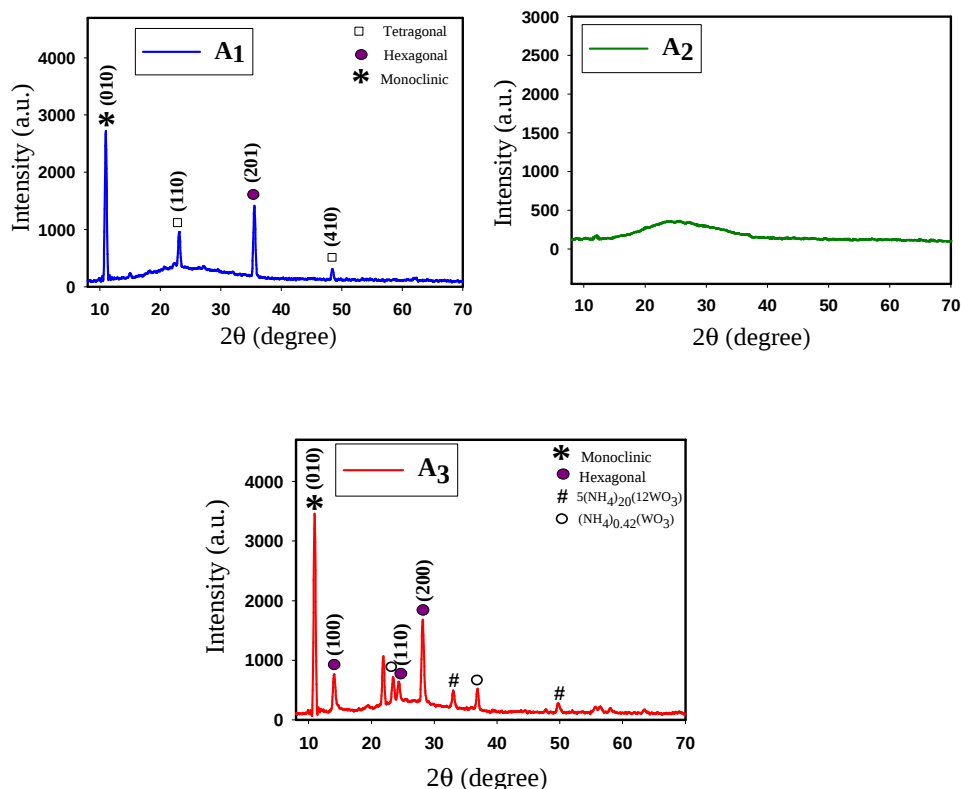
از آنجا که گزارشات منتشر شده حاکی از تاثیر بازپخت بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید تنگستن بوده است [۹، ۱۱، ۲۵، ۲۶، ۳۴، ۳۵] به همین منظور ما نیز برای نمونه های لایه نشانی شده با آهنگ اسپری متفاوت (نمونه های  $R_1$ ،  $R_2$  و  $R_3$ ) اقدام به بازپخت نمونه ها در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  در شرایط هوا به مدت دو ساعت نموده ایم، که به ترتیب آن ها را با به نامهای  $A_1$ ،  $A_2$ ،  $A_3$  می شناسیم. در ادامه به بررسی نتایج مربوط به خواص ساختاری و اپتیکی و الکتریکی نمونه های مورد بررسی می پردازیم.

#### مطالعه ی خواص ساختاری

شکل ۴-۱۶ ساختار بلوری لایه های نازک را بعد از بازپخت نشان می دهد. همان طور که در بخش (۱-۳-۴) گفته شد قبل از بازپخت دو نمونه ی  $R_2$  و  $R_3$  از طبیعت آمورف برخوردار بوده و نمونه ی  $R_1$  به صورت بس بلوری و به صورت دو فازی (چهارگوشی و ششگوشی) رشد یافته به طوری که جهتگیری ترجیحی در نمونه  $R_1$  در امتداد صفحه (۳۱۰) بوده است.

اما چنانچه از نتایج XRD نمونه ها پیداست پس از بازپخت نمونه های  $A_1$  و  $A_3$  به صورت بس بلوری و نمونه ی  $A_2$  همچنان از طبیعت آمورف برخوردار است. نمونه ی  $A_1$  در سه فاز چهارگوشی با ثابت های شبکه ای  $a=b=7/28$  Å و  $c=3/73$  Å و ششگوشی با ثابت های شبکه ای  $a=b=7/28$  Å و  $c=3/88$  Å و تک میلی با ثابت های شبکه ای  $a=14/49$  Å،  $b=14/50$  Å و  $c=10/92$  Å رشد یافته است. جهتگیری ترجیحی در نمونه  $A_1$  در امتداد جهت (۰۱۰) می باشد.

در نمونه  $A_3$  اکسید تنگستن در دو فاز بلوری تک میلی با ثابت های شبکه ای  $a=14/49$  Å،  $b=14/50$  Å و  $c=10/92$  Å و ششگوشی با ثابت های شبکه ای  $a=b=7/29$  Å و  $c=3/89$  Å و دو فاز جدید به نام های  $(NH_4)_{0.42}WO_3$  و  $5(NH_4)_{20} \cdot 12WO_3$  در فاز بلوری راست گوش با ثابت های شبکه ای  $a=19/29$  Å،  $b=24/46$  Å و  $c=11/02$  Å رشد یافته اند که قله ی ترجیحی متعلق به فاز تک میلی در جهت (۰۱۰) می باشد. این نتایج در توافق با نظر دیگر محققان می باشد [۹، ۱۱].



شکل ۴-۱۶: طیف های XRD نمونه های بازپخت شده در دمای ۵۰۰ درجه به مدت ۲ ساعت.

با استفاده از نظریه های وابسته به ساختار بلوری لایه ها به اطلاعات دقیقتری شامل فاصله ی بین صفحات بلوری (رابطه ی ۱-۲)، ابعاد بلورک ها (رابطه ی ۴-۲)، میزان کرنش (رابطه ی ۵-۲) و نیز چگالی در رفتگی ها، (رابطه ی ۶-۲) در لایه ها پی برد. نتایج این محاسبات در جدول ۳-۴ آمده است. چنانچه در ستون دوم جدول ۳-۴ آمده است نتایج حاکی از آن است که با انجام بازپخت در نمونه های متبلور، اندازه بلورک ها با افزایش آهنگ لایه نشانی افزایش می یابد [۹، ۱۱، ۲۶].

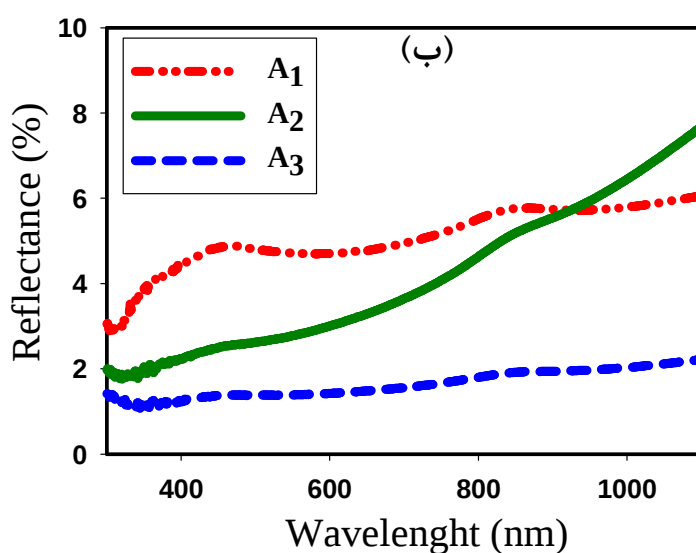
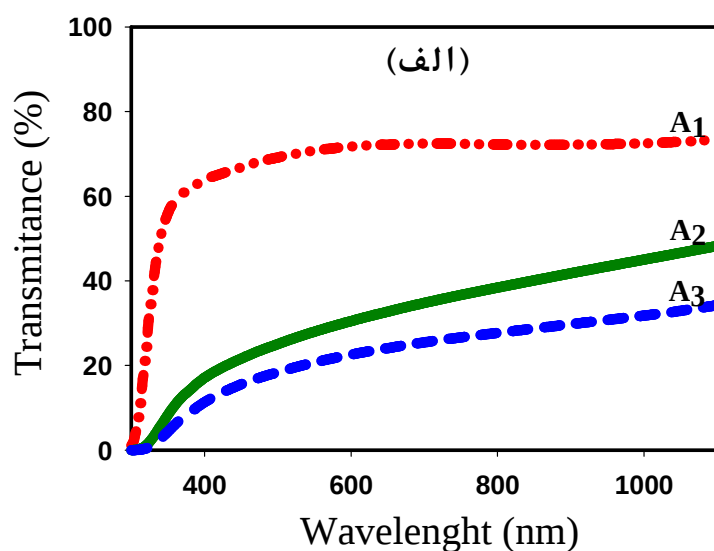
جدول ۳-۴: جزئیات تحلیل طیف XRD نمونه ها وابسته به جهتگیری (۰۱۰) پس از بازپخت.

| نمونه | $d_{(hkl)}(\text{nm})$ | $D(\text{nm})$ | $\varepsilon (\times 10^{-2})$ | $\delta (\times 10^{-2}) (\text{nm})^{-2}$ |
|-------|------------------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------------------|
| $A_1$ | ۰/۸۰۴                  | ۳۰/۶۶          | ۱/۱۴                           | ۱/۰۶                                       |
| $A_3$ | ۰/۸۱۴                  | ۳۹/۴۲          | ۰/۸۷                           | ۰/۶۴                                       |

فاصله بین صفحات بلوری با تقریب خوبی با یکدیگر قابل مقایسه بوده، اما با افزایش آهنگ لایه نشانی هم میزان کرنش و هم تراکم در رفتگی ها کاهش یافته است که می تواند به معنی بهبود کیفیت بلوری لایه پس از بازپخت باشد [۹، ۱۱]، که با افزایش شدت نسبی قله (۰۱۰) در این نمونه ها هماهنگی دارد.

### مطالعه خواص اپتیکی

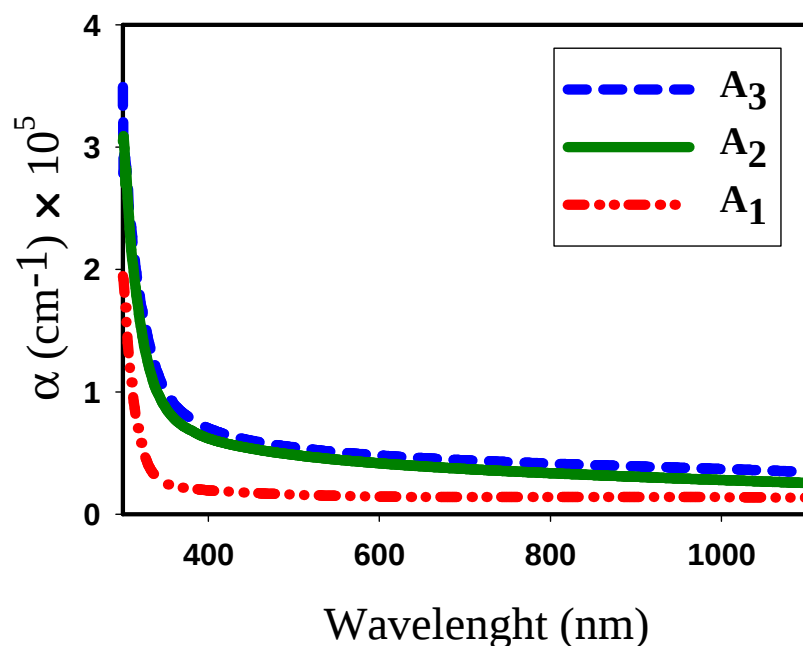
شکل های ۴-۱۷، (الف) و (ب) به ترتیب طیف عبوری و بازتاب نمونه ها را در شرایط بعد از بازپخت نشان می دهند. از مقایسه این داده ها و نتایج شکل های ۴-۱۲، (الف) و (ب) در شرایط قبل از بازپخت می توان دریافت که با انجام بازپخت نمونه ها همگی کدرتر شده و عبور نور از آن کاهش یافته است. این روند کاهشی می تواند با وجود بهبود خاصیت بلورینگی در برخی نمونه ها، متاثر از خواص الکتریکی لایه ها پس از بازپخت باشد.



شکل ۴-۱۷: (الف) طیف های عبور و (ب) طیف های بازتاب نمونه های بازپخت شده در دمای °C ۵۰۰ به

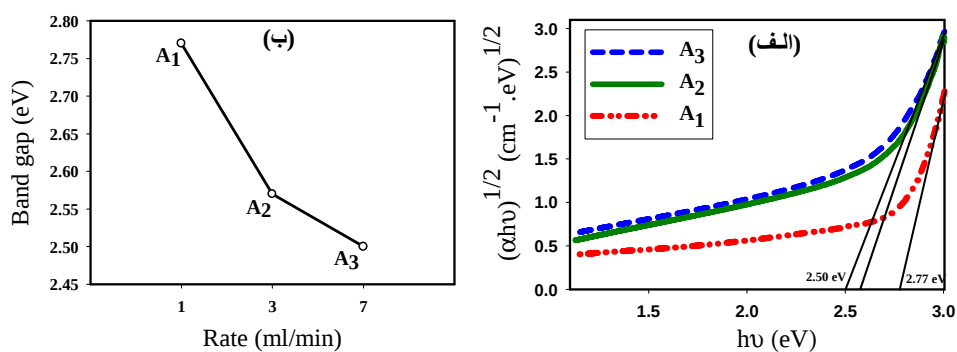
مدت ۲ ساعت

با توجه به داده های طیف عبور و بازتاب و ضخامت لایه ها می توان از قانون لامبرت (۲-۷) ضریب جذب نمونه ها را محاسبه کرد. این نتایج در شکل ۴-۱۸ نشان داده شده است. پس از بازپخت ضریب جذب نمونه ها نسبت به قبل از بازپخت افزایش یافته است. این نتایج حاکی از جذب بالای نمونه ها در ناحیه طول موجی فرابنفش ( $\lambda \leq 400 \text{ nm}$ ) می باشد. ( $\approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$ )



شکل ۴-۱۸: طیف های جذبی نمونه های بازپخت شده در دمای ۵۰۰ °C به مدت ۲ ساعت.

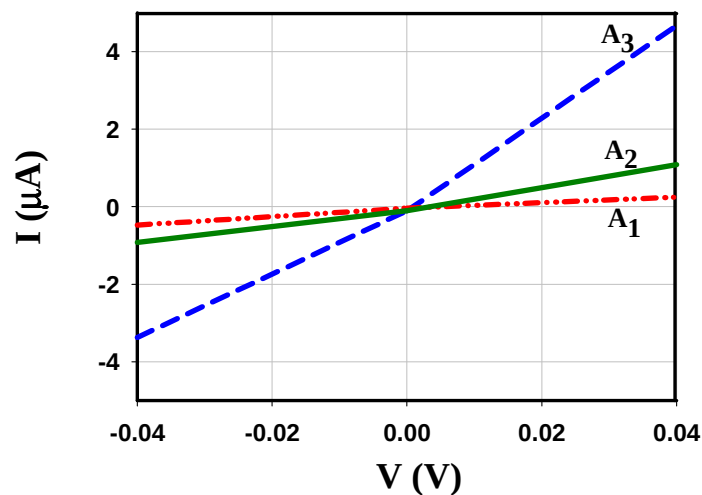
با معلوم شدن طیف جذب لایه ها می توان بزرگی گاف نواری غیر مستقیم (بخش ۲-۴-۳) و با استفاده از رابطه ی (۲-۸) و با رسم شیب نمودار  $(\alpha h\nu)^m$  (به ازای  $m$  مساوی با ۰/۵) بر حسب  $h\nu$  و تعیین محل برونابی داده ها در ناحیه انرژی های بالا با محور افقی بدست آورد. این نتایج را در شکل ۴-۱۹ (الف) و نتایج بدست آمده مربوط به تغییرات بزرگی گاف نواری غیر مستقیم نمونه ها به ازای آهنگ های لایه نشانی متفاوت پس از بازپخت در شکل ۴-۱۹ (ب) نشان داده شده است. با توجه به نتایج بدست آمده ملاحظه می شود که با افزایش آهنگ لایه نشانی گاف نواری غیر مستقیم اپتیکی لایه ها پس از بازپخت از ۲/۷۷ به ۲/۵۰ eV کاهش یافته است که می تواند ناشی از افزایش ابعاد بلورک ها و مبتنی بر تضعیف پدیده ی محدودیت کوانتومی باشد [۹].



شکل ۴-۱۹: (الف) تغییرات  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  بر حسب  $h\nu$ ، (ب) تغییرات گاف نواری با افزایش آهنگ لایه نشانی بازپخت شده در دمای  $500^\circ\text{C}$  به مدت ۲ ساعت.

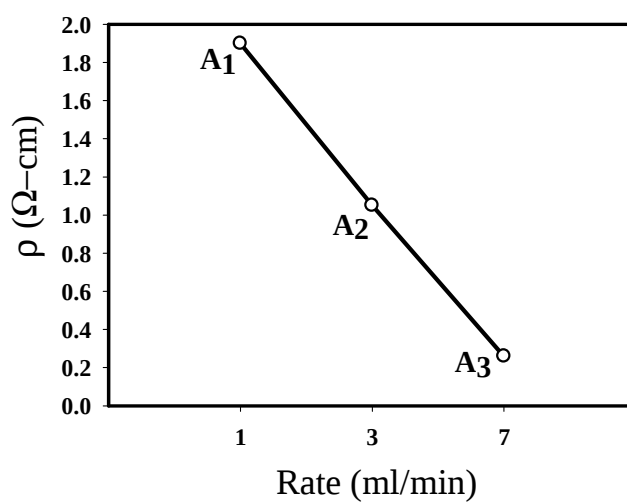
### مطالعه ی خواص الکتریکی و ترموالکتریکی

شکل ۴-۲۰ منحنی جریان-ولتاژ (I-V) نمونه های تهیه شده در آهنگ های لایه نشانی متفاوت و بازپخت شده را نشان می دهد. چنانچه پیداست تمامی نمونه ها رفتاری اهمی داشته و با افزایش آهنگ لایه نشانی رسانندگی نمونه ها رو به افزایش گذارده است. با توجه به این داده ها می توان مقاومت سطحی و مقاومت ویژه ی نمونه ها را با استفاده از روابط (۲-۹) و (۲-۱۰) محاسبه کرد. این محاسبات نشان می دهد که مقاومت سطحی نمونه ها با افزایش آهنگ لایه نشانی محلول از حدود  $84 \text{ K}\Omega$  به  $8/3 \text{ K}\Omega$  و مقاومت ویژه ی نمونه ها از حدود  $1/9$  به  $0/26 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$  کاهش یافته اند (شکل ۴-۲۱). این تغییرات افزایشی در رسانندگی لایه ها می تواند ناشی از افزایش تراکم تهی جاهای اکسیژن در شبکه ی بلوری  $\text{WO}_3$  پس از بازپخت باشد [۹]. نکته ی جالب توجه آنکه در مقایسه ی این نمونه ها با نتایج قبل از بازپخت ملاحظه می شود که مقاومت نمونه ها پس از بازپخت به مقدار قابل توجهی کاهش یافته است.



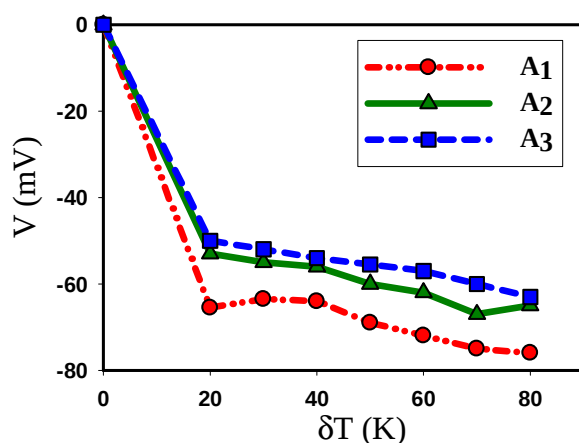
شکل ۴-۲۰: منحنی جریان - ولتاژ نمونه های بازپخت شده در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت.

شکل ۴-۲۲ نتایج اثر سبک را نشان می دهد. این نتایج حاکی از آن است که حامل های اکثریت در این نمونه ها الکترون ها بوده و در نتیجه این نمونه ها دارای رسانندگی نوع  $n$  می باشند. این نتایج با گزارشات محققین دیگر در توافق می باشد [۲۶، ۴۹، ۵۰، ۵۱، ۵۲].



شکل ۴-۲۱: مقاومت ویژه بر حسب نمونه های لایه نشانی شده در آهنگ های لایه نشانی متفاوت ۱، ۳ و

۷ ml/min و بازپخت شده در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت.



شکل ۴-۲۲: تغییرات ولتاژ ترموالکتریکی بر حسب تفاوت دما.

## ۴-۴ مطالعه ی اثر آلیش Li بر خواص فیزیکی لایه های نازک و نانوساختارهای

### WO<sub>3</sub>

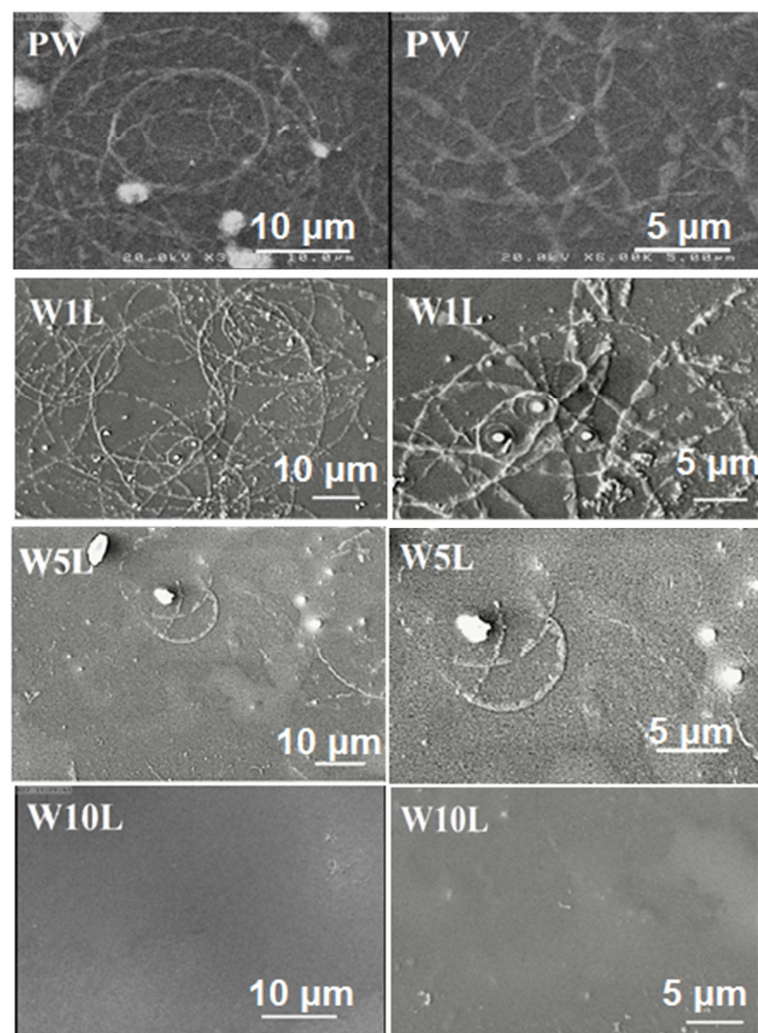
در این بخش از تحقیقات خود به مطالعه ی تاثیر آلیش Li بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید تنگستن از جمله بررسی مورفولوژی سطحی، خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه ها می پردازیم. در این مرحله از ۵۰ ml محلول آمونیوم تنگستات  $[(NH_4)_2WO_4]$ ، که جزییات کارهای آزمایشگاهی لازم جهت تهیه این محلول در بخش ۳-۳-۲ گفته شد با غلظت ۰/۰۱ M استفاده شده است. به منظور آلیش به ازای مقادیر جرمی مختلف از پودر کلرید لیتیم (LiCl) به نسبتهای وزنی صفر، ۱، ۵ و ۱۰ درصد که در آب دو بار یونیزه حل شده است برای لایه نشانی با آهنگ ۵ ml/min بر روی شیشه در دمای ۴۰۰ °C استفاده کرده ایم.

این نمونه ها به ترتیب با اسامی PW, W1L, W5L, W10L نامگذاری شده اند.

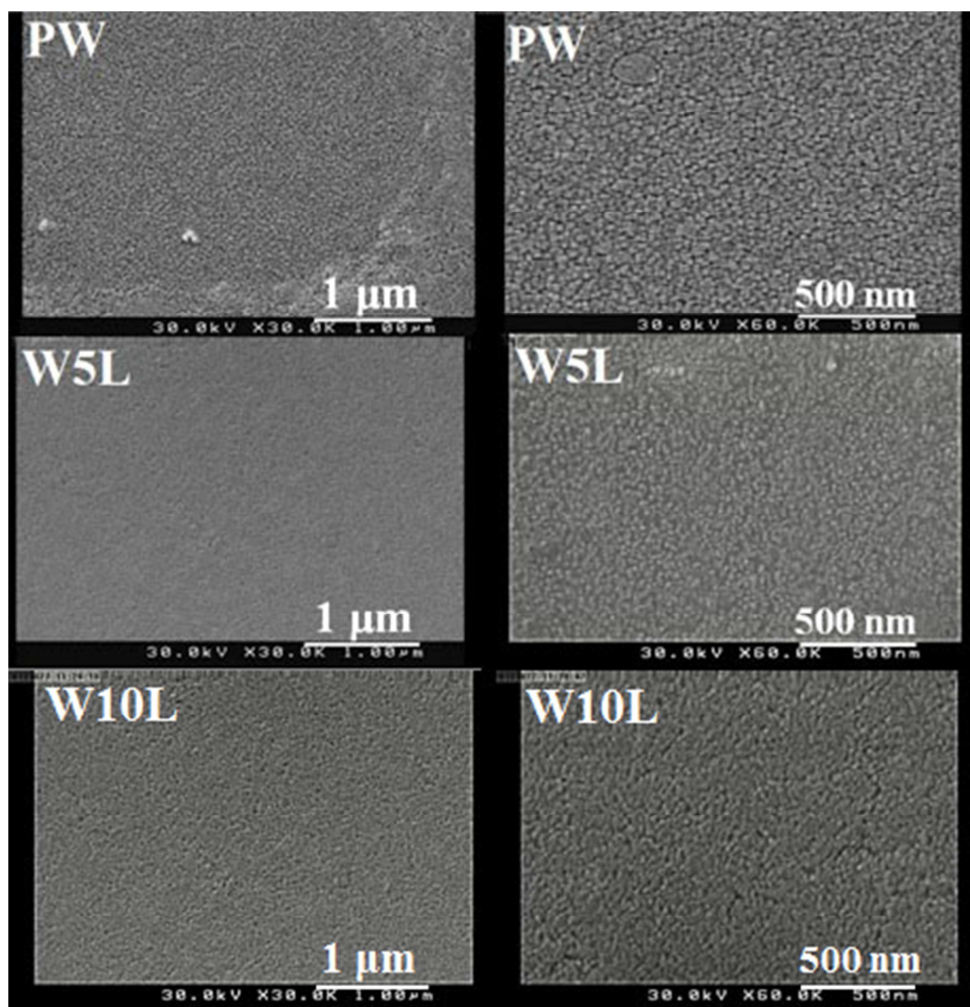
### مطالعه ی مورفولوژی سطح

شکل ۴-۲۳ نشان دهنده ی تصاویر FESEM نمونه های رشد داده شده می باشد. به وضوح در تصویر مربوط به WO<sub>3</sub> خالص (PW) دیده می شود که سطح نمونه با تعدادی لایه های نازک باریک

به شکل رشته های مشبک تنگستن و خوشه های دوار با قطرهای تقریباً ۳۰۰ nm یا کمتر پوشیده شده است و با افزایش غلظت از میزان این رشته ها و در هم تنیدگی آنها کاسته شده و سطح لایه به تدریج به سطحی کاملاً صاف و یکنواخت میل کرده است. این نتایج بیانگر آن است که آلاینش باعث از بین بردن تدریجی تخلخل ها ناشی از رشته های در هم تنیده شده است. به علاوه با توجه به تصاویر FESEM در مقیاس های کوچکتر (شکل ۴-۲۴) مشاهده می شود که سطح صاف ایجاد شده شامل نانوساختار هایی با اندازه های تقریباً ۲۵ تا ۳۵ nm است که نشان دهنده ی کاهش اندازه ی دانه ها با افزایش میزان آلاینش است. این روند تغییرات ابعاد نانوساختارها می تواند بر خواص اپتیکی از جمله پهنای گاف نواری نمونه ها تاثیر بگذارد.



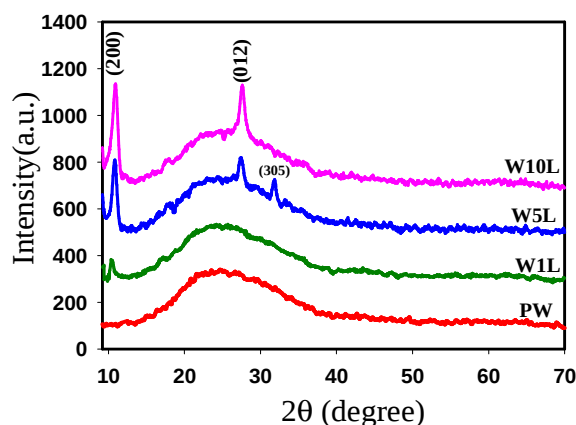
شکل ۴-۲۳: تصاویر FESEM نمونه های WO<sub>3</sub> خالص و آلاینش یافته با Li به نسبتهای وزنی صفر، ۱، ۵ و ۱۰٪



شکل ۴-۲۴: تصاویر FESEM نمونه های WO<sub>3</sub> خالص و آرایش یافته با Li به نسبت های وزنی صفر، ۵ و ۱۰ درصد در مقیاس های کوچکتر.

### مطالعه ی خواص ساختاری

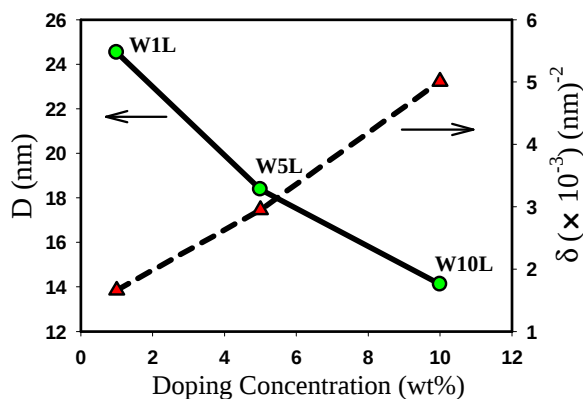
آنالیز ساختار بلوری لایه های نازک اکسید تنگستن خالص و آرایش یافته توسط طیف XRD در شکل ۴-۲۵ نشان داده شده است. داده های XRD نشان می دهد که نمونه خالص (PW) از طبیعت آمورف برخوردار بوده و نمونه های آرایش یافته همگی ساختار بس بلوری در فاز تک میلی با ثابت های شبکه ای  $a = 18/28$ ,  $b = 3/77$ , و  $c = 13/98 \text{ \AA}$  رشد یافته اند به طوری که جهت گیری ترجیحی در هر سه نمونه ی آرایش یافته در امتداد صفحه (۲۰۰) می باشد [۱۰].



شکل ۴-۲۵: طیف های XRD نمونه های خالص و آلیش یافته با Li درصدهای وزنی مختلف ۵، ۱۰ و ۱۰۰.

نکته قابل ذکر آنکه با افزایش میزان آلیش، شدت نسبی قله ها به ویژه قله ی ترجیحی (۲۰۰) به مرور افزایش یافته و در نمونه های آلیش یافته بیشترین شدت قله مشاهده شده مربوط به لایه با آلیش ۱۰٪ وزنی است. نکته ی بسیار جالب آنکه در شبکه بلوری با افزایش میزان آلیش فاز جدیدی ظاهر نشده است و ساختار بلوری اکسید تنگستن کاملاً حفظ شده است.

با استفاده از نظریه های وابسته به ساختار بلوری لایه ها می توان به اطلاعات مهمی از جمله فاصله ی بین صفحات بلوری (رابطه ی ۱-۲)، ابعاد بلورک ها (رابطه ی ۲-۴)، میزان کرنش (رابطه ی ۲-۵) و نیز چگالی در رفتگی ها (رابطه ی ۲-۶)، در لایه ها پی برد که در ادامه بدان پرداخته ایم.



شکل ۴-۲۶: تغییرات ابعاد بلورک ها با افزایش میزان آلیش لیتیوم.

چنانچه در جدول ۴-۴ آمده است اگر چه با افزایش غلظت آلایش فاصله بین صفحات بلوری با تقریب خوبی با یکدیگر قابل مقایسه است لکن ابعاد بلورک ها کاهش یافته است. همچنین چنانچه پیداست با افزایش غلظت آلایش میزان کرنش و دررفتگی های بلوری افزایش یافته است، این موضوع با توجه به متفاوت بودن شعاع اتمی Li ( $0.9\text{\AA}$ ) در مقایسه با اتمهای W ( $0.62\text{\AA}$ ) امری قابل انتظار است (شکل ۴-۲۶) [۱۰].

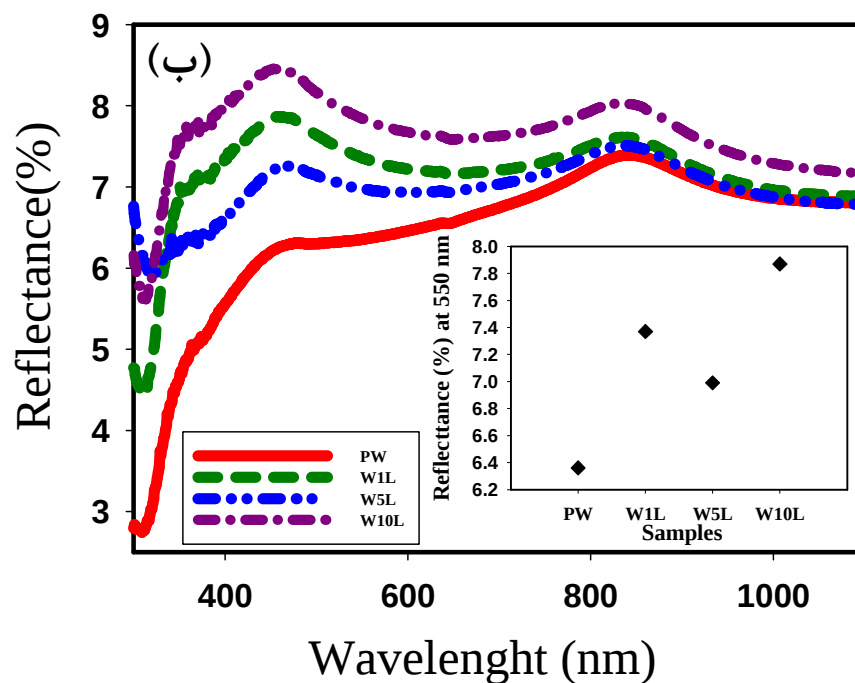
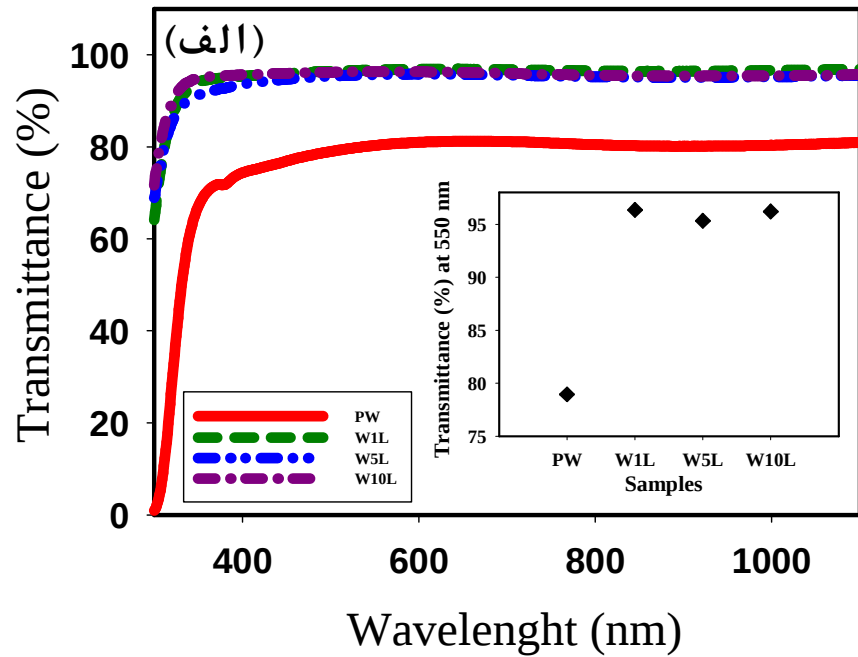
جدول ۴-۴ : نتایج تحلیل داده های XRD نمونه های آلایش یافته برای جهتگیری ترجیحی ( $200$ ).

| نمونه | $d_{(hkl)}(\text{nm})$ | D (nm) | $\varepsilon (\times 10^{-3})$ | $\delta (\times 10^{-3}) (\text{nm})^{-2}$ |
|-------|------------------------|--------|--------------------------------|--------------------------------------------|
| W1L   | ۰/۸۴۶۴                 | ۲۴/۵۳  | ۱/۴۱                           | ۱/۶۶                                       |
| W5L   | ۰/۸۱۹۴                 | ۱۸/۳۸  | ۱/۸۸                           | ۲/۹۵                                       |
| W10L  | ۰/۸۱۰۸                 | ۱۴/۱۲  | ۲/۴۵                           | ۵/۰۱                                       |

### مطالعه ی خواص اپتیکی

شکل ۴-۲۷ طیف عبور و بازتاب نمونه ها را در بازه طول موجی  $300$  تا  $1100\text{nm}$  نشان می دهد. همان گونه که ملاحظه می شود در نمونه PW میانگین عبور نور در گستره ی نور مرئی و فروسرخ تقریباً ثابت و در حدود  $80\%$  می باشد. در مورد نمونه های آلایش یافته میزان عبور به حدود  $95\%$  افزایش یافته است (شکل ضمیمه تغییرات رخ داده را در طول موج  $550\text{nm}$  نشان می دهد). نکته قابل ذکر آنکه اساساً افزودن ناخالصی لیتیوم با روش های مختلف طیف عبور نمونه ها را بهبود می بخشد [۱۰]. این خاصیت این ماده را، برای کاربرد در قطعات اپتوالکترونیکی هر چه بیشتر مناسب می سازد. این تغییرات می تواند ناشی از کاهش ضخامت لایه ها به ترتیب از  $250\text{nm}$  در نمونه PW به  $190$ ،  $180$  و دیگر نمونه ها با افزایش میزان آلایش باشد. مشابه چنین روندی در خواص

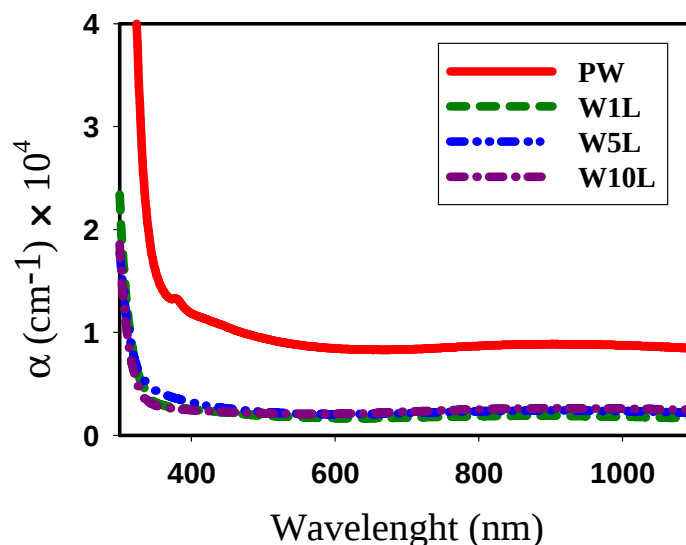
اپتیکی لایه های  $WO_3$  توسط دیگر محققین (جوزف و همکاران) [۱۰] نیز گزارش شده است.



شکل ۴-۲۷: (الف) طیف های عبور و (ب) طیف های بازتاب نمونه های  $WO_3$  خالص و آلاش یافته با Li.

تصاویر ضمیمه تغییرات میزان عبور و بازتاب را در طول موج ۵۵۰ nm نشان می دهد.

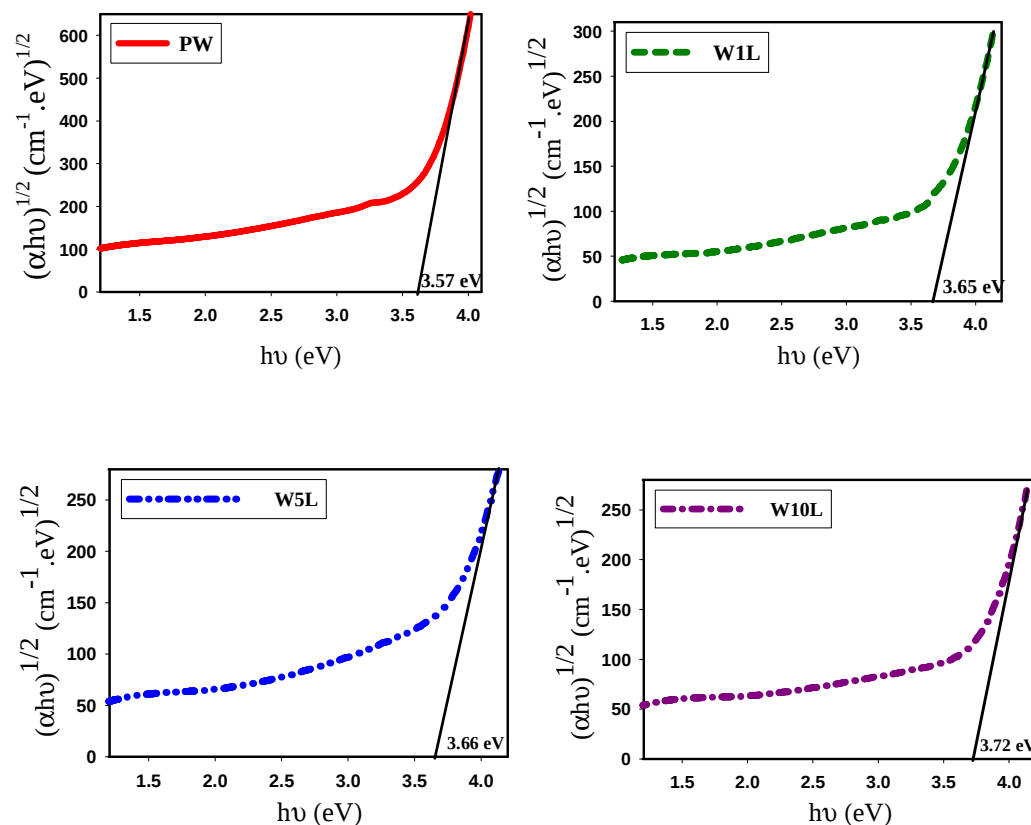
شکل ۴-۲۷- (b) طیف بازتاب نمونه خالص و آرایش یافته با Li را نشان می دهد. این نتایج نیز همانند طیف عبور اپتیکی حاکی از افزایش بازتاب لایه ها با افزایش تراکم ناخالصی در نمونه هاست. اکنون به کمک داده های وابسته به طیف عبور و بازتاب لایه ها و ضخامت آنها می توان ضریب جذب نمونه ها را به کمک قانون لامبرت (رابطه ۲-۷) تعیین نمود. شکل ۴-۲۸ ضریب جذب نمونه ها را بر حسب تابعی از طول موج نشان می دهد. این نتایج حاکی از جذب بالا ( $\approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) نمونه ها در ناحیه طول موجی فرابنفش ( $\lambda \leq 400 \text{ nm}$ ) می باشد. با توجه به این نتایج ملاحظه می شود که نمونه ی خالص (PW) در طول موج  $\approx 320 \text{ nm}$  دارای لبه جذب بسیار تیز بوده و از جذب بالایی در ناحیه فرابنفش برخوردار است و با افزایش میزان ناخالصی ضمن انتقال منحنی جذب به سوی پایین، لبه جذب به طرف طول موجهای کوتاهتر جابجا شده است.



شکل ۴-۲۸: منحنی ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه های خالص و آرایش یافته با لیتیوم درصدهای وزنی مختلف ۱۰، ۵، ۱ و ۰.

با معلوم شدن طیف جذب لایه ها می توان بزرگی گاف نواری غیر مستقیم (بخش ۲-۴-۳) و با استفاده از رابطه ی (۲-۸) و با رسم شیب نمودار  $(\alpha h\nu)^m$  (به ازای m مساوی ۰/۵ برای گاف نواری غیر

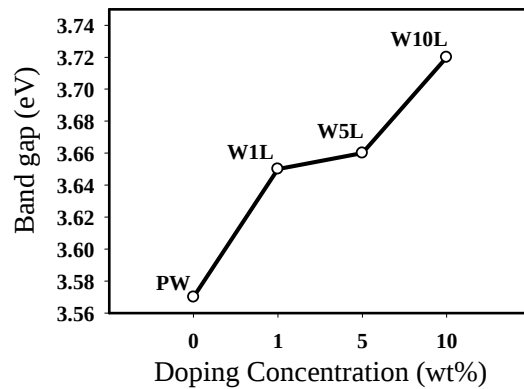
مستقیم) بر حسب  $h\nu$  و تعیین محل برونمایی داده ها در ناحیه انرژی های بالا با محور افقی بدست آورد. این محاسبات در شکل ۴-۲۹ و نتایج بدست آمده مربوط به تغییرات بزرگی گاف نواری غیر مستقیم نمونه ها به ازای درصد های وزنی متفاوت آلایش لیتیوم در شکل ۴-۳۰ نشان داده شده است.



شکل ۴-۲۹: تغییرات  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  بر حسب  $h\nu$  برای نمونه های  $WO_3$  خالص و آلایش یافته با Li به نسبتهای وزنی صفر، ۱، ۵ و ۱۰ درصد

با توجه به نتایج فوق ملاحظه می شود که با افزایش میزان آلایش، گاف نواری غیر مستقیم اپتیکی لایه ها از ۳/۵۷ eV به ۳/۷۲ eV افزایش یافته است. این روند افزایشی در بزرگی گاف نواری لایه ها می تواند با وجود شکل گیری حالت های جایگزیده ناخالصی ها و ناراستیهای بلوری متاثر از روند کاهشی در ابعاد دانه ها در تصاویر FESEM (شکل ۴-۲۴) و نیز کاهش ابعاد بلورک ها (شکل ۴-۲۶)

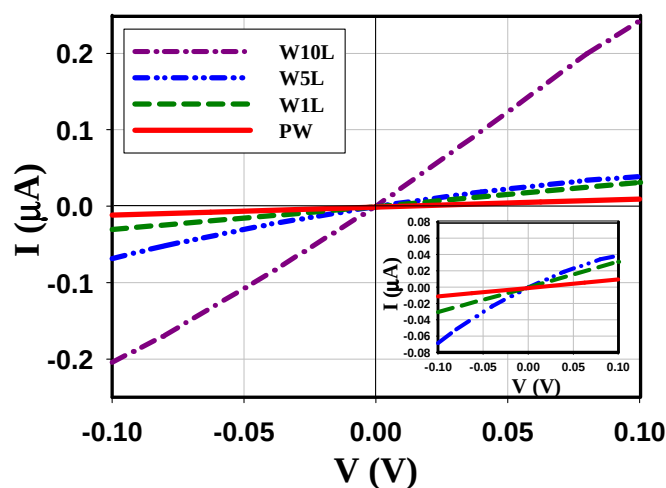
مبتنی بر وقوع پدیده ی محدودیت کوانتومی در این نمونه ها باشد [۱۰].



شکل ۴-۳: تغییرات گاف نواری غیر مستقیم نمونه های  $WO_3$  خالص و آلیش یافته با Li به نسبت های وزنی صفر، ۱، ۵ و ۱۰ درصد.

### مطالعه ی خواص الکتریکی و ترموالکتریکی

شکل ۴-۳۱ منحنی جریان-ولتاژ نمونه های خالص و آلیش یافته را نشان می دهد. به منظور وضوح بیشتر در شکل ضمیمه سه نمونه ی PW، W1L و W5L در مقیاس کوچکتری رسم شده است



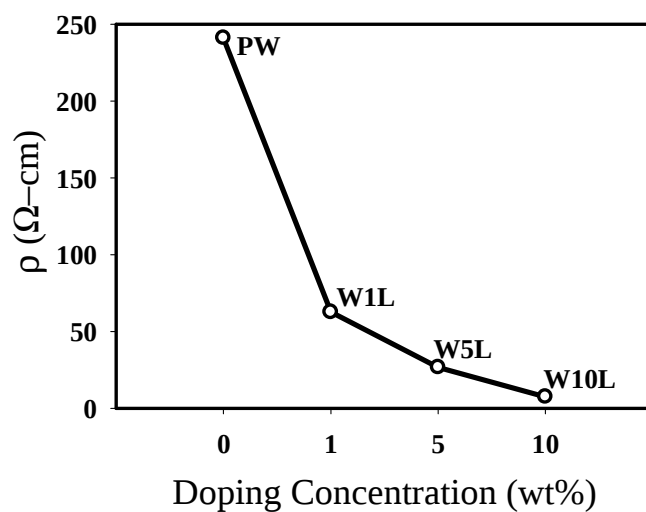
شکل ۴-۳۱: منحنی I-V نمونه های  $WO_3$  خالص و آلیش یافته با Li به نسبت های وزنی صفر، ۱، ۵ و ۱۰ درصد.

همان طور که پیداست تمامی نمونه ها رفتار اهمی داشته و با افزایش میزان ناخالصی رسانندگی نمونه ها رو به افزایش گذارده اند. این تغییرات به گونه ای است که کمترین رسانندگی مربوط به نمونه ی PW و بیشترین رسانندگی متعلق به نمونه W10L می باشد.

با توجه به این داده ها می توان مقاومت سطحی و مقاومت ویژه ی نمونه ها را با استفاده از روابط (۹-۲) و (۱۰-۲) محاسبه کرد نتیجه این محاسبات در جدول ۴-۵ و نیز شکل ۴-۳۲ ذکر شده است. این محاسبات نشان می دهد که مقاومت سطحی نمونه ها با افزایش میزان ناخالصی از  $9/6 M\Omega$  به  $0/42 M\Omega$  و مقاومت ویژه ی نمونه ها تقریباً از ۲۴۱ به  $7/5 \Omega.cm$  کاهش یافته است. این افزایش رسانندگی می تواند ناشی از جایگزینی اتمهای Li در جایگاههای شبکه ای و ایفای نقش اتمهای بخشنده در ماده باشد [۹، ۲۶].

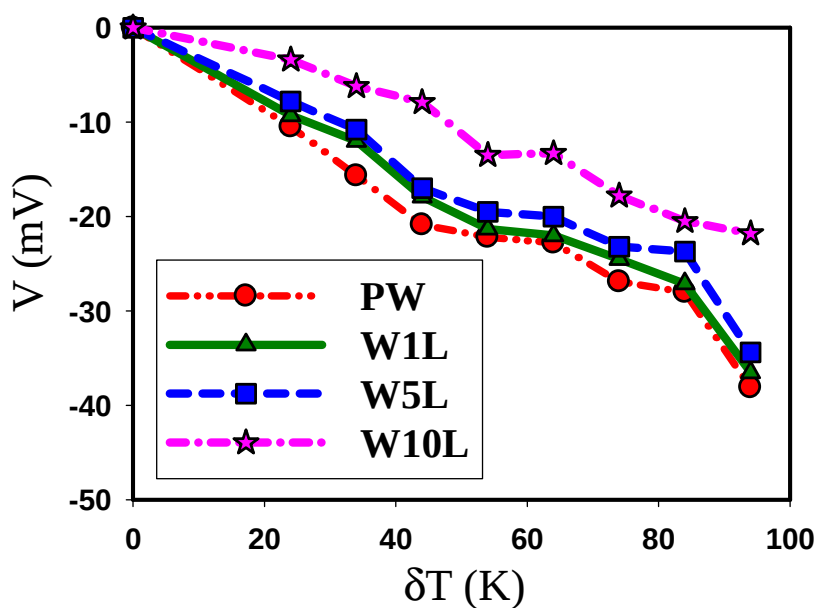
جدول ۴-۵: مقاومت سطحی ( $R_{sh}$ ) و مقاومت ویژه ( $\rho$ ) نمونه های  $WO_3$  خالص و آلاش یافته با Li.

| نمونه | $R_{sh} (M\Omega)$ | $\rho (\Omega.cm)$ |
|-------|--------------------|--------------------|
| PW    | ۹/۶                | ۲۴۱                |
| W1L   | ۳/۳                | ۶۲/۷               |
| W5L   | ۱/۲                | ۲۶/۸               |
| W10L  | ۰/۴۲               | ۷/۵                |



شکل ۴-۳۲: مقاومت ویژه بر حسب میزان آلیش نمونه ها.

به منظور تحقیق در صحت نقش اتمهای آلیشی Li به عنوان اتمهای بخشنده به انجام آزمایش اثر سبک پرداخته ایم (شکل ۴-۳۳). این نتایج حاکی از آن است که حامل های اکثریت در این نمونه ها الکترون ها بوده و در نتیجه این نمونه ها دارای رسانندگی نوع n می باشند. این نتایج با گزارشات محققین دیگر در توافق می باشند [۲۶].



شکل ۴-۳۳: وابستگی ولتاژ ترموالکتریک به تغییر دما.

## ۴-۵ مطالعه ی اثر آرایش Cu بر خواص فیزیکی لایه های نازک و نانوساختارهای

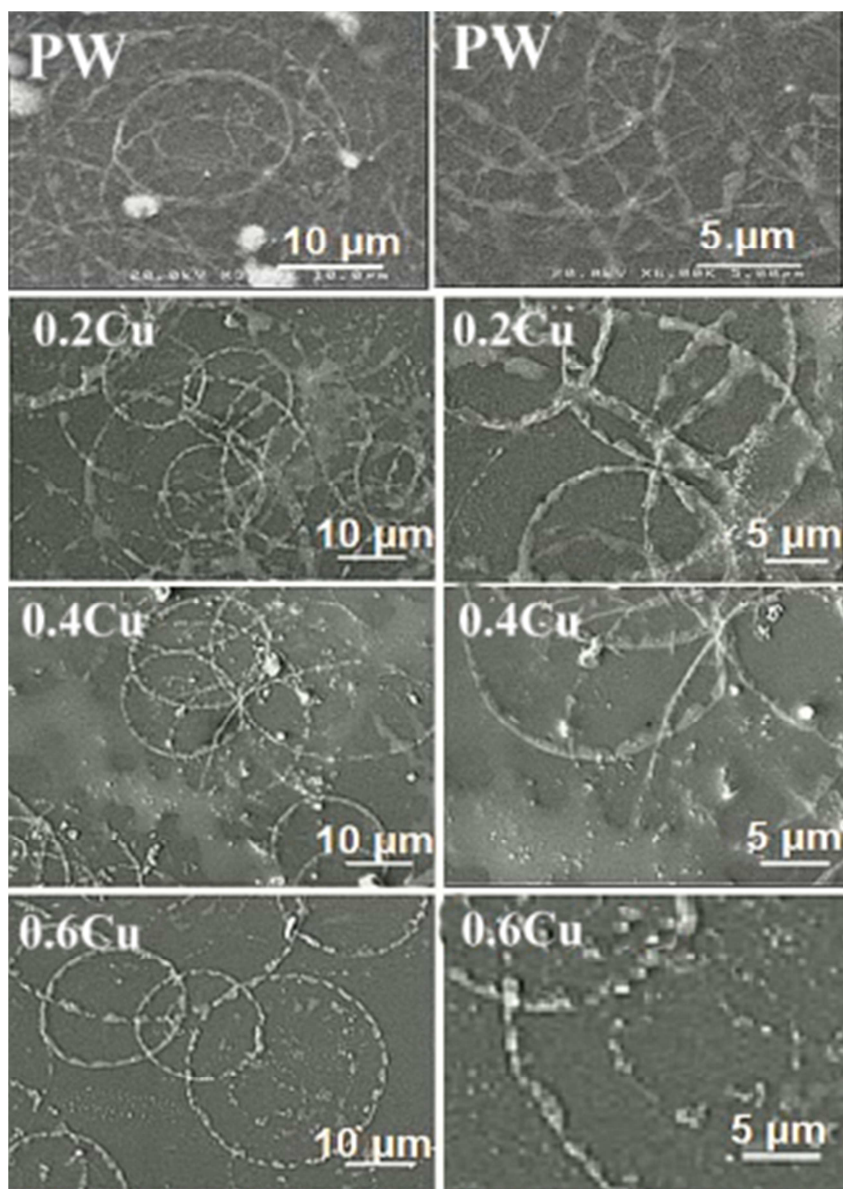
### WO<sub>3</sub>

در ادامه این تحقیق به مطالعه ی تاثیر آرایش اتم های مس (Cu) بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید تنگستن از جمله بررسی مورفولوژی سطحی، خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه ها می پردازیم. در انجام این لایه نشانی از ۵۰ ml محلول آمونیوم تنگستات ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) که جزییات کارهای آزمایشگاهی لازم جهت تهیه این محلول در بخش ۳-۳-۲ اشاره شد با غلظت ۰/۰۱ M استفاده شده است. به منظور آرایش از پودر استات مس (Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O) حل شده در آب یون زدایی به منظور اسپری بر روی زیر لایه شیشه با آهنگ لایه نشانی ۵ ml/min و دمای ۴۰۰ °C استفاده شده است.

مقدار آرایش با درصد های وزنی : ۰/۴، ۰/۶ و ۰/۲ (به ترتیب نمونه های 0.4Cu, 0.2Cu, PW) و 0.6Cu (افزوده شده است).

### مطالعه ی مورفولوژی سطح

شکل ۴-۳ تصاویر FESEM مربوط به مورفولوژی سطح نمونه های خالص و آرایش یافته با درصدهای وزنی مختلف مس Cu را نشان می دهد. در نمونه خالص (PW) سطح لایه پوشیده از رشته های مشبک با قطری در حدود ۳۰۰ nm و یا کمتر است. در نمونه های آرایش شده به مرور از در هم تنیدگی رشته ها و میزان تراکم خوشه های دوار کاسته شده و به تدریج ناپدید می شوند و سطح لایه صاف و از زبری سطح کاسته می شود.



شکل ۴-۳۴: تصاویر FESEM مربوط به نمونه های آلایش یافته با مس با درصد های وزنی: صفر، ۰/۲،

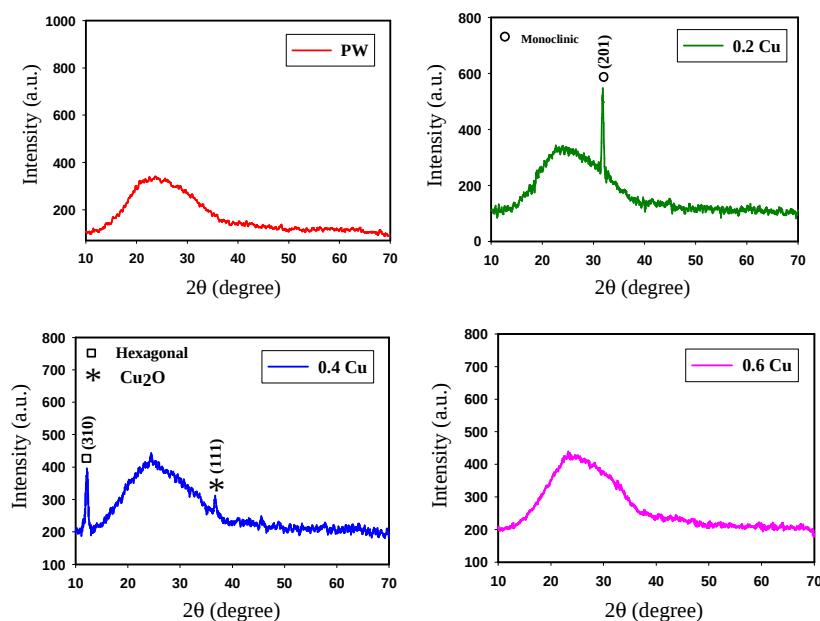
۰/۴، ۰/۶ و ۰/۸.

### مطالعه ی خواص ساختاری

شکل ۴-۳۵ داده های XRD نمونه ها را نشان می دهد چنانچه پیداست نمونه ی PW از طبیعت آمورف، نمونه ها ی 0.2Cu و 0.4Cu ساختار بس بلوری و نمونه ی 0.6Cu دارای طبیعت آمورف است. نتایج مشابهی از این تحقیقات توسط دیگر پژوهشگران گزارش شده است [۲۱، ۵۳]. نمونه ی 0.2Cu به صورت بس بلوری و تک فاز تک میلی (که با دایره ی تو خالی نمایش داده شده

است) با ثابت های شبکه ای  $a = 5/65$ ،  $b = 4/89$ ، و  $c = 5/55$  Å° رشد یافته است. به طوری که جهت ترجیحی در این نمونه در امتداد صفحه (۲۰۱) و موقعیت زاویه ای  $31/82^\circ$  و اندازه ی دانه ها در این راستای ترجیحی برابر با  $32/47$  nm می باشد [۲۱].

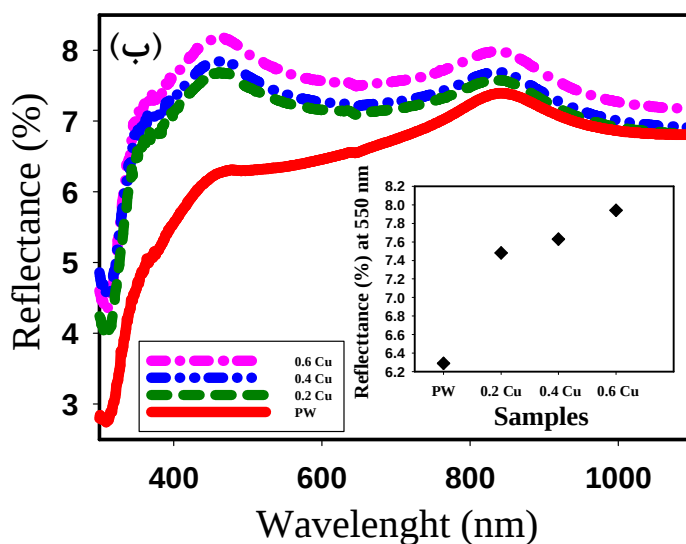
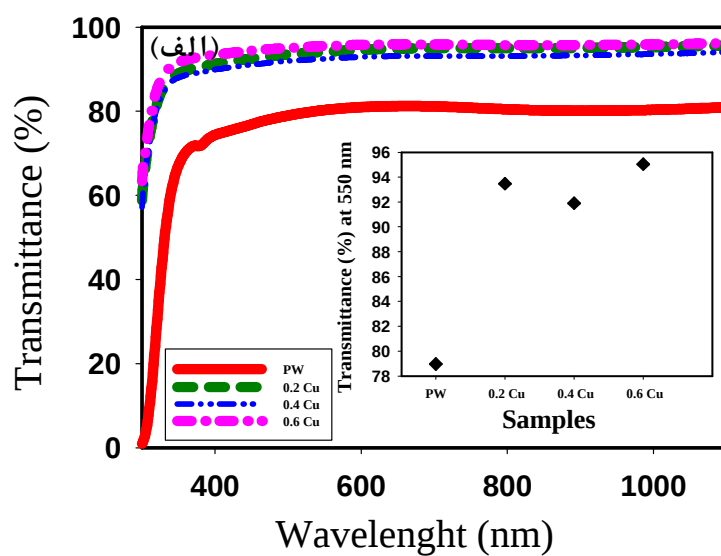
نمونه ی  $0.4\text{Cu}$  به صورت دو فاز ی: (الف) فاز چهارگوشی  $\text{WO}_3$  با ثابت های شبکه ای  $a = b = 23/33$  و  $c = 3/79$  Å° رشد یافته که جهت ترجیحی در این نمونه در امتداد (۳۱۰) و موقعیت زاویه ای  $12/18^\circ$  و اندازه ی بلورک ها در این راستا  $24/32$  nm می باشد. (ب) فاز مکعبی  $\text{Cu}_2\text{O}$  با جهت گیری (۱۱۱) در موقعیت زاویه ای  $33/78^\circ\text{C}$  ظاهر می شود.



شکل ۴-۳: طیف های XRD نمونه های آرایش یافته با مس با درصد های وزنی: ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶ و ۰/۸.

## مطالعه ی خواص اپتیکی

شکل ۴-۳۶، طیف عبور و بازتاب اپتیکی لایه های اکسید تنگستن خالص و آرایش یافته با Cu را بر حسب تابعی از طول موج در بازه طول موجی ۳۰۰ تا  $1100\text{nm}$  و همچنین میزان تغییرات ضریب عبور و بازتاب نمونه ها را به ازای طول موج میانگین نور مرئی ( $\lambda \approx 550\text{nm}$ ) نشان می دهند.



شکل ۴-۳۶: (الف) طیف عبور و (ب) طیف بازتاب نمونه های  $WO_3$  خالص و آرایش یافته با مس با درصد

های وزنی: صفر، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶ و ۰/۸، تصاویر ضمیمه تغییرات میزان عبور و بازتاب را در طول موج ۵۵۰ nm نشان می دهد.

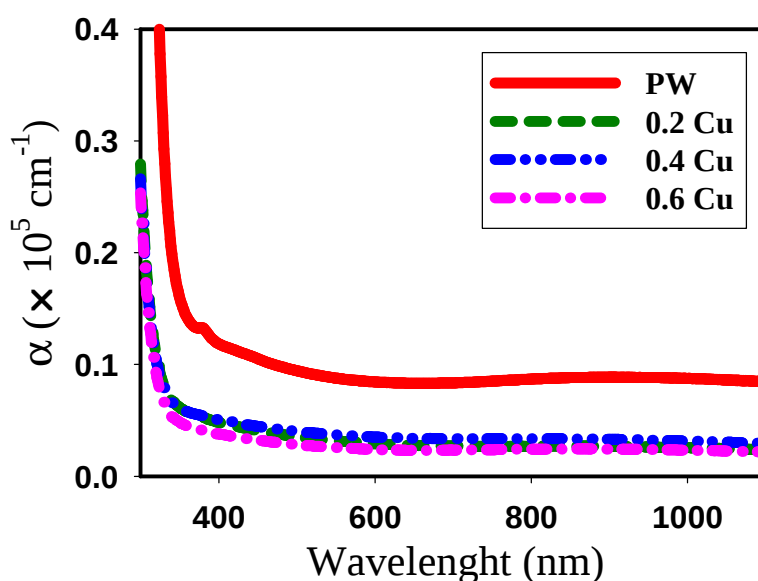
چنانچه پیداست عبور بر اثر آرایش تا حد زیادی تحت تاثیر آرایش قرار گرفته است به طوری

که در ناحیه مرئی (طول موج میانگین ۵۵۰ nm) از ۸۰٪ (در نمونه ی خالص PW) به ۹۶٪ (در

نمونه 0.6Cu) افزایش یافته است. نتیجه آن که اساسا افزودن ناخالصی مس با روش های مختلف

طیف عبور نمونه ها را بهبود داده اند [۵۳، ۲۱]. این نتیجه می تواند ناشی از کاهش ضخامت لایه ها با افزودن میزان ناخالصی به نمونه، به ترتیب ۲۲۰، ۲۱۰، ۲۵۰ nm و ۱۹۰ nm، باشد.

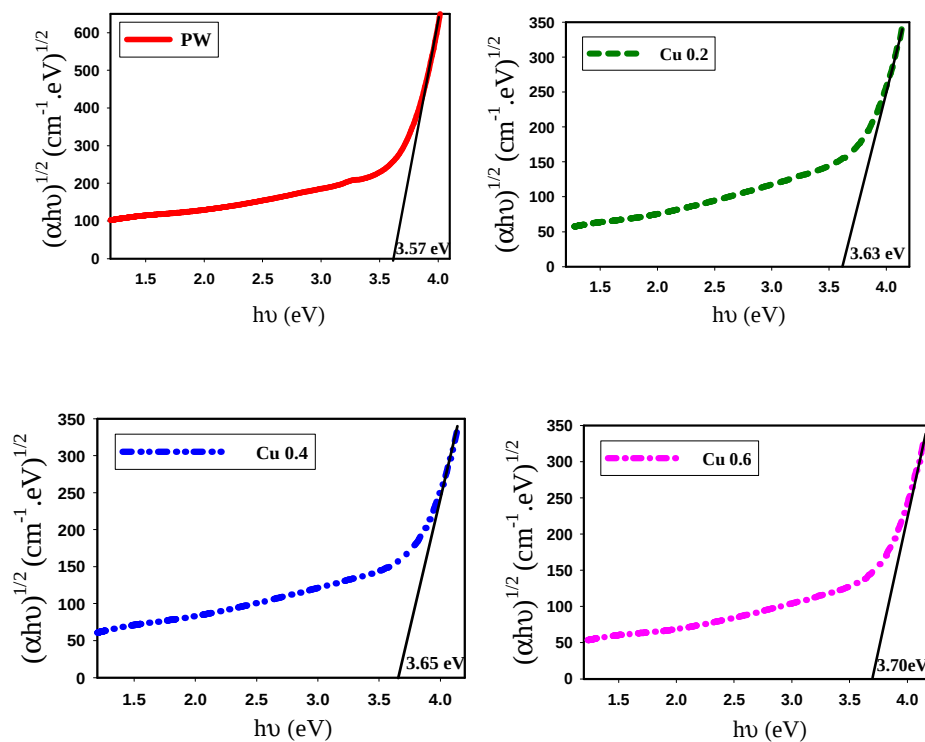
اکنون به کمک داده های وابسته به طیف عبور و بازتاب لایه ها و ضخامت آنها می توان ضریب جذب ( $\alpha$ ) نمونه ها را به کمک قانون لامبرت (رابطه ۲-۷) تعیین نمود. شکل ۴-۳۷ تغییرات ضریب جذب نمونه ها را بر حسب تابعی از طول موج نشان می دهد. این نتایج حاکی از جذب بالا ( $\text{cm}^{-1}$ )  $10^5 \approx$ ) نمونه ها در ناحیه طول موجی فرابنفش ( $\lambda \leq 400 \text{ nm}$ ) می باشد. همچنین همان گونه که مشاهده می شود نمونه ی PW در طول موج  $326 \text{ nm} \approx \lambda$  دارای لبه جذب بسیار تیز بوده و از جذب بالایی در ناحیه فرابنفش برخوردار است و با افزایش میزان ناخالصی ضمن انتقال منحنی جذب به سوی پایین، لبه جذب به طرف طول موجهای کوتاهتر جابجا شده است.



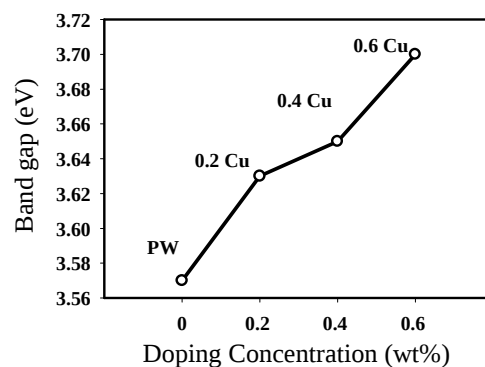
شکل ۴-۳۷ : طیف جذبی نمونه های آلایش یافته با مس با درصد های وزنی: صفر، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶.

با معلوم شدن طیف جذب لایه ها می توان بزرگی گاف نواری غیر مستقیم (بخش ۲-۴-۳) و با استفاده از رابطه ی (۲-۸) و با رسم شیب نمودار  $(\alpha h\nu)^m$  (به ازای m مساوی ۰/۵) بر حسب  $h\nu$  و تعیین محل برونمایی داده ها در ناحیه انرژی های بالا با محور افقی بدست آورد. این محاسبات در

شکل ۴-۳۸ و نتایج بدست آمده مربوط به تغییرات بزرگی گاف نواری غیر مستقیم نمونه ها به ازای غلظت های متفاوت ناخالصی مس در شکل ۴-۳۹ نشان داده شده است.



شکل ۴-۳۸: تغییرات گاف نواری غیر مستقیم نمونه های آلایش یافته با مس با درصد های وزنی: صفر، ۰/۲، ۰/۴، و ۰/۶.



شکل ۴-۳۹: تغییرات بزرگی گاف نواری غیر مستقیم نمونه ها به ازای غلظت های متفاوت ناخالصی.

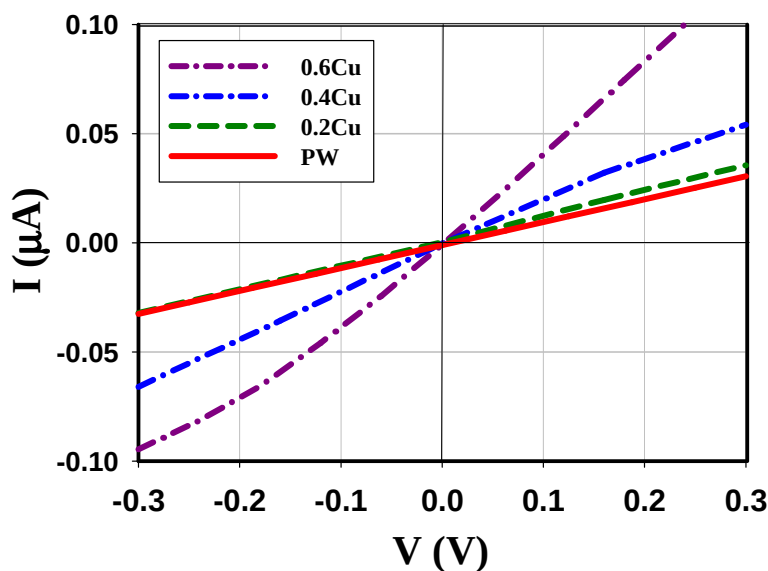
با توجه به شکل فوق ملاحظه می شود که با افزایش میزان آلایش گاف نواری اپتیکی لایه ها از ۳/۵۷ به ۳/۷۰ eV در گاف نواری غیر مستقیم افزایش یافته است. این روند افزایشی در بزرگی گاف

نواری لایه ها می تواند متاثر از روند کاهشی درابعاد دانه ها در تصاویر FESEM (شکل ۴-۳۴) مبتنی بر وقوع پدیده ی محدودیت کوانتومی در این نمونه ها باشد [۲۱]

### مطالعه ی خواص الکتریکی و ترموالکتریکی

شکل ۴-۴۰ منحنی جریان-ولتاژ نمونه های خالص و آلیش یافته با اتم های مس را نشان می

دهد.

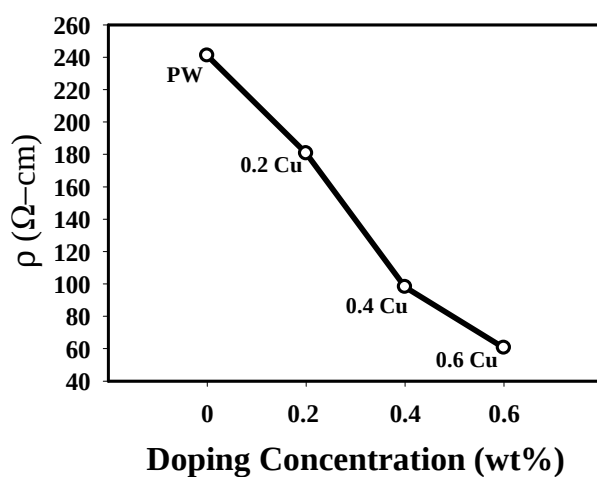


شکل ۴-۴۰ : منحنی I-V نمونه های آلیش یافته با مس با درصد های وزنی: صفر، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶.

همان طور که پیداست تمامی نمونه ها تا حد زیادی رفتاری اهمی از خود نشان داده و با افزایش میزان ناخالصی رسانندگی نمونه ها رو به افزایش گذارده اند این تغییرات به گونه ای است که نمونه PW دارای کمترین رسانندگی و نمونه 0.6Cu دارای بیشترین رسانندگی است. با توجه به این داده ها می توان مقاومت سطحی و مقاومت ویژه ی نمونه ها را با استفاده از روابط (۲-۹) و (۲-۱۰) محاسبه کرد نتیجه این محاسبات در جدول ۴-۶ و شکل ۴-۴۱ آمده است.

جدول ۴-۶: مقاومت سطحی ( $R_{sh}$ ) و مقاومت ویژه ( $\rho$ ) نمونه های  $WO_3$  خالص و آلايش یافته با Cu.

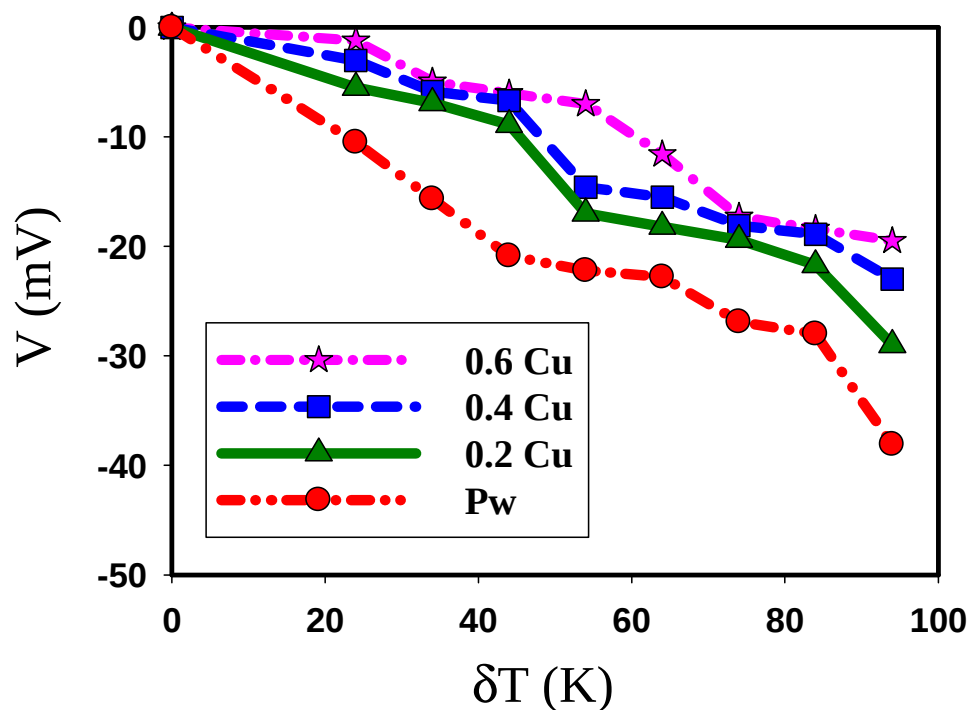
| نمونه  | $R_{sh}$ (M $\Omega$ ) | $\rho$ ( $\Omega.cm$ ) |
|--------|------------------------|------------------------|
| PW     | ۹/۶                    | ۲۴۱                    |
| 0.2 Cu | ۸/۶                    | ۱۸۰/۶                  |
| 0.4 Cu | ۴/۴                    | ۹۸/۱۲                  |
| 0.6 Cu | ۳/۱                    | ۶۰/۶۱                  |



شکل ۴-۴۱: مقاومت ویژه بر حسب میزان آلايش نمونه ها.

اين محاسبات نشان مي دهد كه مقاومت سطحی نمونه ها با افزايش ميزان ناخالصی از ۹/۶۴ به ۳/۱۹ M $\Omega$  و مقاومت ویژه ی نمونه ها تقريباً از ۲۴۱ به ۶۰/۶۱  $\Omega.cm$  کاهش يافته اند. اين افزايش رسانندگی می تواند ناشی از جايگزينی یون های Cu به جای یون های W در شبکه اکسيد تنگستن شده كه منجر به رسانندگی هر چه بيشتر لایه ها گردیده و باعث کاهش مقاومت ویژه ی اين نمونه ها شده است [۲۱، ۵۳].

شکل ۴-۴۲ نتایج اثر سبک را نشان می دهد، این نتایج حاکی از آن است که حامل های اکثریت در این نمونه ها الکترون ها بوده و در نتیجه این نمونه ها دارای رسانندگی نوع n می باشند. این نتایج با گزارشات محققین دیگر در توافق می باشد [۲۶].



شکل ۴-۴۲ : تغییرات ولتاژ بر حسب اختلاف دما .

نیچیری

در این پایان نامه به مطالعه مورفولوژی، خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی نمونه های اکسید تنگستن خالص و آلایش یافته به روش اسپری پایرولیزیز پرداخته شده است. در این تحقیق تأثیر کمیت‌های گوناگون شامل اثر تغییر غلظت محلول (مولاریته)، آهنگ لایه نشانی و آلایش لایه‌ها (لیتیوم و مس) مورد بررسی قرار گرفته اند. نتایج حاصل از هر یک از این موارد به شرح زیر می باشد.

## بخش ۴-۲: بررسی اثر غلظت محلول (مولاریته)

در بررسی اثر مولاریته، نمونه ها با غلظت های ۰/۰۱، ۰/۰۵، ۰/۰۷ و ۰/۱ مولار در دمای °C ۴۰۰ با آهنگ ۵ ml/min لایه نشانی شدند. تصاویر مورفولوژی سطحی روند افزایشی در ضخامت رشته های در هم تنیده را از ۱۰۰ nm تا ۱ μm با افزایش مولاریته نشان می دهد. طیف پراش پرتو ایکس این نمونه ها بیانگر طبیعت آمورف دو نمونه ی با غلظت های پایینتر ( $M_1$  و  $M_2$ ) و بس بلوری برای دو نمونه ی با غلظت های بالاتر ( $M_3$  و  $M_4$ ) در سه فاز مکعبی و شش گوشه و مونوکلینیک می باشد. نتایج طیف عبور اپتیکی حاکی از آن است که با افزایش غلظت محلول اولیه نمونه رشد یافته کدرتر شده است. گاف نواری این نمونه ها نیز با افزایش مولاریته محلول از ۳/۵۹ به ۳/۱۲ eV کاهش می یابد. طیف عبوری و محاسبات مربوط به گاف نواری لایه ها حاکی از روند کاهشی آنها با افزایش مولاریته محلول است. این کاهش می تواند به ترتیب ناشی از افزایش در ضخامت لایه ها و متأثر از افزایش ابعاد بلورک ها و سایز نانو ذرات که به تضعیف پدیده محدودیت کوانتومی منجر شده است، باشد.

## بخش ۴-۳: بررسی اثر آهنگ لایه نشانی

لایه های اکسید تنگستن بر روی زیرلایه شیشه با آهنگ های ۱، ۳ و ۷ ml/min لایه نشانی

شده است. تصاویر FE-SEM هر سه نمونه نشانگر تشکیل رشته های مشبک تنگستن با خوشه های دوار در اندازه های مختلف هستند. به طوری که با افزایش آهنگ لایه نشانی به تدریج در هم تنیدگی رشته ها افزایش یافته و قطر آنها کاهش می یابد و ضخامت رشته ها از حدود  $5\text{ }\mu\text{m}$  تا  $300\text{ nm}$  کاهش می یابد. طیف XRD حاکی از آن است که دو نمونه  $R_2$  و  $R_3$  از طبیعت آمورف برخوردارند و نمونه  $R_1$  به صورت بس بلوری در ساختارهای تتراگونال و شش گوشه با جهت ترجیحی در امتداد صفحه بلوری  $(310)$  رشد یافته اند. ابعاد بلورک ها در نمونه ی بلوری  $16\text{ nm}$  می باشد گاف نواری غیر مستقیم این نمونه ها با افزایش آهنگ لایه نشانی از  $3/51$  به  $3/11\text{ eV}$  کاهش یافته است. طیف عبوری و محاسبات مربوط به گاف نواری لایه ها حاکی از روند کاهشی آنها با افزایش آهنگ لایه نشانی است. این کاهش می تواند به ترتیب ناشی از افزایش در ضخامت لایه ها و متأثر از بلورینه شدن نمونه ها و ایجاد دنباله ی نواری ناشی از نقص شبکه بلوری در گاف نواری می باشد.

#### بخش ۴-۴: اثر آلایش لیتیوم

مورفولوژی سطحی نمونه ها نشان دهنده ی آن است که لایه با تعدادی لایه های نازک باریک به شکل رشته های مشبک تنگستن و خوشه های دوار با قطرهای تقریباً  $300\text{ nm}$  یا کمتر پوشیده شده است و با افزایش غلظت آلایش از میزان این رشته ها و در هم تنیدگی آنها کاسته شده و سطح لایه به سوی یک سطح کاملاً صاف و یکنواخت میل کرده است که این سطح صاف خود از نانو ذراتی با ابعاد  $27\text{ nm}$  تا  $35\text{ nm}$  تشکیل شده است. طیف پراش پرتو X نمونه ها نشان می دهد اکسید تنگستن خالص دارای طبیعت آمورف بوده و نمونه های آلایش یافته با لیتیم در امتداد صفحه بلوری  $(200)$  بوده و در فاز مونوکلینیک  $\text{WO}_3$  بلوری شده اند. تحلیل کلی ابعاد بلورک ها، نشانگر کاهش آنها پس از آلایش نمونه هاست. عبور لایه ها بر اثر آلایش در ناحیه مرئی (طول موج میانگین  $550\text{ nm}$ ) از  $80\%$  (در نمونه خالص) به  $95\%$  (در نمونه  $\text{W10L}$ ) افزایش یافته، که می تواند ناشی از کاهش ضخامت

لایه ها و نیز کاهش نسبی ابعاد بلورک ها باشد. نتایج ضریب جذب لایه های نازک اکسید تنگستن حاکی از آن است که جذب نمونه ها با افزایش میزان ناخالصی به مرور کاهش یافته است. با افزایش میزان درصد لیتیم در لایه ها، گاف نواری افزایش یافته است. علت این تغییرات می تواند متأثر از تغییر ابعاد بلورک ها و وقوع پدیده محدودیت کوانتومی و نیز شکل گیری ترازهای ناخالصی در گاف نواری ماده مورد نظر باشد.

#### بخش ۴-۵: اثر آلاینش مس

مورفولوژی سطحی نمونه ها نشان دهنده ی آن است که لایه با تعدادی لایه های نازک باریک به شکل رشته های مشبک تنگستن و خوشه های دوار با قطرهای تقریباً ۳۰۰ nm یا کمتر پوشیده شده است و در نمونه های آلاینش یافته به مرور از در هم تنیدگی رشته ها و میزان تراکم خوشه های دوار کاسته شده و به تدریج ناپدید می شوند و سطح لایه صاف تر شده و از زبری سطح کاسته می شود.. طیف های پراش پرتو X نمونه ها نشان می دهد که اکسید تنگستن خالص دارای طبیعت آمورف بوده و نمونه های آلاینش یافته با درصد های پایینتر (0.2Cu و 0.4Cu) به صورت بس بلوری و نمونه ی 0.6Cu نیز از طبیعت آمورف برخوردار است. جهت ترجیحی برای اکسید تنگستن آلاینش یافته با مس در نمونه های بلوری به ترتیب در امتداد صفحه های بلوری (۲۰۱) در فاز مونوکلینیک و (۳۱۰) در فاز شش گوشه بلوری شده اند. عبور لایه ها بر اثر آلاینش در ناحیه مرئی (طول موج میانگین ۵۵۰ nm) از ۸۰٪ (در نمونه خالص) به ۹۶٪ (در نمونه 0.6Cu) افزایش یافته، که می تواند ناشی از کاهش ضخامت لایه ها باشد. نتایج ضریب جذب لایه های نازک اکسید تنگستن حاکی از آن است که جذب نمونه ها با افزایش میزان ناخالصی به مرور کاهش یافته است. با افزایش میزان درصد مس در لایه ها گاف نواری افزایش یافته است. علت این تغییرات می تواند متأثر از تغییر ابعاد بلورک ها و وقوع پدیده محدودیت کوانتومی و نیز شکل گیری ترازهای ناخالصی در گاف نواری ماده مورد نظر باشد. با افزایش میزان مس، مقاومت ویژه لایه ها کاهش یافته به این معنا که رسانندگی لایه و میزان فلزگونی نمونه

ها بیشتر شده است و ضریب سی بک لایه ها به مرور افزایش می یابد.

مراجع

## References :

- [1] [http://en.wikipedia.org/wiki/Tungsten\(VI\)\\_oxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Tungsten(VI)_oxide)
- [2] P .Patnaik. **(2003)** “Handbook of Inorganic Chemical Compounds” *McGraw Hill*.
- [3] E .Lassner and D. S .Wolf . **(1999)** “Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds” *Springer*, **256**.
- [4] Y. T .Hsieh, M. W.Huang, Ch. Chang, U. S. Chen, H. C. Shih, **(2010)** “Growth and optical properties of uniform tungsten oxide nanowire bundles via a two-step heating process by thermal evaporation” *Thin Solid Films*, **519**, **1668–1672**.
- [5] H. M. A. Soliman, A. B. Kashyout, S. El. Nouby, A. M. Abosehly. **(2010)** “Preparation and characterizations of tungsten oxide electrochromic nanomaterials” *J Mater Sci: Mater Electron*, **21**, **1313–1321**.
- [6] Charlene N. and Changhui Y. and Yun Hau N. and Rose A. **(2010)** “Flower-Shaped Tungsten Oxide with Inorganic Fullerene-like Structure: Synthesis and Characterization” *Crystal Growth & Design*, **10**, **3794-3801**.
- [7] C. G. Granqvist ; **(2002)** “Hand book of Inorganic Electrochromic Materials”, *2nd edition, Elsevier* **633**.
- [8] A. Airdy. M. C. Domeneghettiz. F. Mazziz. V. Tazzoliz. E. K. H. Salje. **(1998)** “Sheet superconductivity in  $\text{WO}_{3-x}$ : crystal structure of the tetragonal matrix”, *J. Phys. Condens. Matter*, **10**, **569–574**.
- [9] L.M. Bertus, A. Enesca, A. Duta . **(2012)** “Influence of spray pyrolysis deposition parameters on the optoelectronic properties of  $\text{WO}_3$  thin films”, *Thin Solid Films* **520**, **4282-4290**.
- [10] M. Kovendhan, D. Paul Joseph, E. Senthil Kumar, A. Sendilkumar, P. Manimuthu, S. Sambasivam, C. Venkateswaran, R. Mohan. **(2011)** “Structural transition and blue emission in textured and highly transparent spraydeposited Li doped  $\text{WO}_3$  thin films”. *Applied Surface Science* **257**, **8127-8133**.
- [11] S. Dabbous. T. Nasrallah. J. Ouerfelli. K. Boubaker. M. Amlouk. S. Belgacem . **(2009)** “Study of structural and optical properties of sprayed  $\text{WO}_3$  thin films using enhanced characterization techniques along with the Boubaker Polynomials Expansion Scheme (BPES)” *Journal of Alloys and Compounds*, **487**, **286–292**.
- [12] R. Suvarna. P. S. Patil. **(2007)**, “Influence of Nb doping on the electrochromic properties of  $\text{WO}_3$  films”, *J. Phys. D: Appl. Phys*, **40**, **7423–743**.

- [13] K.J. Patel. C.J. Panchal. V.A. Kheraj. M.S. Desai. **(2009)** “Growth, structural, electrical and optical properties of the thermally evaporated tungsten trioxide (WO<sub>3</sub>) thin films” *Materials Chemistry and Physics*, **114**, 475–478.
- [14] M. Miyauchi, M. Shibuya, Z. G. Zhao, L. Zhifu. **(2009)** “Surface Wetting Behavior of a WO<sub>3</sub> Electrode under Light-Irradiated or Potential-Controlled Conditions”, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 10642–10646.
- [15] K. J. Lethy , D. Beena, V. P. Pillai, V. Ganesan.**(2008)** “Bandgap renormalization in titania modified nanostructured tungsten oxide thin films prepared by pulsed laser deposition technique for solar cell applications”, *Applide physics*, **104**, 033515.
- [16] R. Suvarna, P.S. Patil **(2008)** “Titanium doping effects in electrochromic pulsed spray pyrolysed WO<sub>3</sub> thin films” *Solid State Ionics*, **179**, 314–323.
- [17] S.R. Bathe. P.S. Patil. **(2007)** “Electrochromic characteristics of fibrous reticulated WO<sub>3</sub> thin films prepared by pulsed spray pyrolysis technique”; *Solar Energy Materials & Solar Cells*; **91**, 1097–1101.
- [18] Y. T. Heieh, M. W. Huang. **(2010)** “Growth and Optical Properties of Uniform Tungsten Oxide Nanowires Bundles via a Two-Step Heating Process by Thermal Evaporation”; *Thin solid films*, **519**, 1668-1672.
- [19] R. Sivakumar, A. Moses Ezhil Raj, B. Subramanian, M. Jayachandran, D.C. Trivedi, C. Sanjeeviraja, **(2004)**. *Mater Res. Bull.* 39, **1479–1489**.
- [20] M. C. Rao. **(2011)** “Effect of substrate temperture on the structural and electrical conduction behaviour of vacuum evaporated WO<sub>3</sub> thin films”, *Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials* , **3**. 45 – 50.
- [21] Hendri Widiyandari, Agus Purwanto, Ratna Balgis, Takashi Ogi, Kikuo Okuyama. **(2012)** “CuO/WO<sub>3</sub> and Pt/WO<sub>3</sub> nanocatalysts for efficient pollutant degradation using visible light irradiation”, *Chemical Engineering Journal*. **180**, 323-329
- [22] F. George. Fine, M. Leon. Cavanagh, Ayo Afonja and Russell Binions **(2010)** “Metal Oxide SemiConductor Gas Sensors in Environmental Monitoring”, *Sensors*, **10**, 5469-5502.
- [23] P.S. Patil. P.R Patil. **(1994)** “Photoelectrochemical characterization of sprayed tungsten oxide thin films”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **33**, 293-300.
- [24] B. Ruben. P.J. Bjorn. A. Gustavsen. **(2010)**, “Properties, requirements and possibilities of smart windows for dynamic daylight and solar energy control in buildings: A state-of-the-art review”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **94**,

- [25] M. Regraguia. M. Addoua. A. Outzourhitb. J.C. Berneadec. E. Idrissia. E. Benseddikb, A. Kachouane . **(2000)** “Preparation and characterization of pyrolytic spray deposited electrochromic tungsten trioxide films”, *Thin Solid Films*, **358** 40-45.
- [26] M. Regragui, M. Addou, A. Outzourhit, Elb. El Idrissi, A. Kachouane, A. Bougrine. **(2003)** “Electrochromic effect in WO<sub>3</sub> thin films prepared by spray pyrolysis”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 77, **341–350**.
- [27] S. Green, **(2012)**, PhD thesis, “Electrochromic Nickel-Tungsten Oxides”.
- [28]. W. J. Lee,. **(2000)**. "Effects of surface porosity on tungsten trioxide(WO<sub>3</sub>) films' electrochromic performance". *Journal of Electronic Materials* 29: **183**.
- [29] D. Peredins. L. J. Gauckler. **(2005)**, *Journal of Electroceramics*, **14**, **103-111**.
- [30] R. Sivakumar. A.E.R. Moses. B. Subramanian. M. Jayachandran. D. C. Trivedi . C. Sanjeeviraja . **(2004)** “Preparation and characterization of spray deposited n-type WO<sub>3</sub> thin films for electrochromic devices”, *Materials Research Bulletin*, **39**, **1479-1489**.
- [31] B. Gates, B. Mayers, B. Cattle, Y. Xia, Adv. Funct. Mater., **(2002)**, **12**, **219**.
- [32] Z. A. Hu, T. Xu, R. J. Liu, H. L. Li.( **2004**) *Mater Sci. Eng. A*, **371**, **236**.
- [33] B. Fultz. and J. Howe. “Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials”, Springer, **(2007)**.
- [34] Haitao Yanga, Fuliang Shangb,\* , Ling Gaoa, Haitao Hanb. **(2007)** . “Structure, electrochromic and optical properties of WO<sub>3</sub> film prepared by dip coating-pyrolysis” . *Applied Surface Science* **253** ,5553–5557
- [35] Yanping Sun, Carl J. Murphy, Karla R. Reyes-Gil, Enrique A. Reyes-Garcia1, Jason M. Thornton, Nathan A. Morris, Daniel Raftery\*. **(2009)** “Photoelectrochemical and structural characterization of carbon-doped WO<sub>3</sub>films prepared via spray pyrolysis”. *international journal of hydrogen energy* **34**, **8476–8484**.
- [36] S.R. Bathe, P.S. Patil, **(2007)** *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91, **1097–1101**
- [37] L. Berggren, A.G. Niklasson, **(2005)** *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 85, **573–586**.
- [38] S. Chacko, M.J. Bushiri, V.K. Vaidyan, **(2006)**. *J. Phys, D: Appl. Phys.* 39 **4540–4550**.
- [39] G. Beydaghyan, G. Bader, P.V. Ashrit, **(2008)** *Thin Solid Films* 516 **1646–1650**.
- [40] H. Kamal, E.K. Elmaghraby, S.A. Ali, K. Abdel-Haddy, J. Cryst. **(2004)** *Growth*

262 424.

- [41] A. Sawaby, M.S.Selim, S.Y.Marzouk, A.Hosny, **(2010)**, “Structure, optical and electrochromic properties of NiO thin films”, *Physica B*, **405**, 3412–3420.
- [42] <http://materialscience.uoregon.edu/ttsem/SEMbasics.htm>.
- [43] K. N. Chopra & I. Kuar, **(1983)** “Thin Film Device Applications”, *Technology and Engineering*,.
- [44]. W. Berry, P. M. Hall & M.T. Harris **(1968)** “Thin film Technology”, *Van Nostrand Company*,.
- [45] [http://Www.MMR-TECH.com\\_Variable Temperature Seebeck Measurement Systems](http://Www.MMR-TECH.com_Variable_Temperature_Seebeck_Measurement_Systems)
- [46] P. Jood, G. Peleckis, X. Wang, & S. Dou., Xue. **(2012)**. “Effect of gallium doping and ball milling process on the thermoelectric performance of n-type ZnO”. *Journal of Materials Research*, **27 (17)**, 2278-2285.
- [47] A. Mathias Lunde & K. Flensberg. **(2005)**. “On the Mott formula for the thermopower of non-interacting electrons in quantum point contacts”. *J. Phys.: Condens. Matter* **17**. 3879–3884.
- [48] S. M. SZE. *Semiconductor Devices Physics and Technology*, chapter 5, 194-203
- [49] D.G. Dickens, M.S. Wittingham, *Quart. (1968) Rev. Chem. Soc.* **22**, 30.
- [50] P.A. Lightsey, **(1973)**. *Phys Rev. B* **8** 3586.
- [51] R.S. Crandall, B.W. Faughnan, **(1977)**. *Phys Rev. Lett.* **39**, 232.
- [52] J.F. Owen, K.J. Teegarden, H.R. Shanks **(1978)**. *Phys Rev. B* **18**, 3827.
- [53] C. Gopalana, M.N. Kozickia, S. Bhagatc, S.C. Puthen Thermadama, T.L. Alfordc, M. Mitkovab. **(2007)** “Structure of copper-doped tungsten oxide films for solid-state memory”. *Journal of Non-Crystalline Solids* **353** ,1844–1848
- [54] M.R. Islam. J. Podder. **(2009)** “Optical properties of ZnO nano fiber thin films grown by spray pyrolysis of zinc acetate precursor Cryst”, *Res. Technol.* **44**, 286.
- [55] M. Jesús. Ortega, I. Arturo. nez Martí, R. Dwight. A. costa, R. Carlos. Magan. **(2006)** “Structural and electrochemical studies of WO<sub>3</sub> films deposited by pulsed spray pyrolysis”. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **90** ,2471–2479.
- [56] I. Puspitasari, T. P. Gujar, *Matt. Sci. Eng* **B140**(2007) 199-202.
- [57] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley and Sons, NewYork, **(1981)**.

[۵۸] اچ. ام. روزنبرگ، ۱۳۷۶، فیزیک حالت جامد، حسین عشقی، حسن عزیزی، چاپ اول، مرکز نشر

دانشگاهی، تهران ۳۰۸-۳۱۰.

## Abstract

In this research work we have studied the morphological, structural, optical, electrical and thermo-electrical properties of pure and doped tungsten oxide ( $\text{WO}_3$ ) layers grown on glass substrate by spray pyrolysis method. We then characterized our samples using field effect scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD), UV-Vis-NIR spectroscopy, current-voltage (I-V) measurement and Seebeck effect experiment.

In the grown samples we have used ammonium tungstate ( $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ ) solutions, using tungstate oxide powder ( $\text{WO}_3$ ) (99.9 %), and ammonia solution ( $\text{NH}_3$ ). In fabrication of  $\text{WO}_3$  layers various parameters were investigated. These are including: molarity of the solution, spray rate plus annealing the samples in the air atmosphere, and finally the doping effect with Cu ( $\text{WO}_3\text{:Cu}$ ) and Li ( $\text{WO}_3\text{:Li}$ ) atoms, using lithium chloride ( $\text{LiCl}$ ) and copper acetate ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) salts.

**Keywords:**  $\text{WO}_3$ , spray pyrolysis, thin film, nano-structures, morphology, structural properties, optical properties, electrical properties, thermo-electrical properties.



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics

**Synthesis and characterization of WO<sub>3</sub> thin films and nanostructures and its doped compounds.**

**Zahra Asghari**

Supervision:

**Dr. Hossein Eshghi**

**February 2014**