





دانشگاه شاهرود

دانشکده: فیزیک

گروه: نانو فیزیک

سنتز و بررسی خواص فیزیکی نانو ساختارهای اکسید تنگستن با

ناخالصی‌های مختلف

علی اخوان ماوردیانی

استاد راهنما:

دکتر محمد باقر رحمانی

استاد مشاور:

دکتر فاطمه مصدرا لامور

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ۹۳

دانشگاه شاهرود

دانشکده: فیزیک

گروه: نانو فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد آقای علی اخوان ماوردیانی

تحت عنوان:

سنتز و بررسی خواص فیزیکی نانو ساختارهای اکسید تنگستن با ناخالصی های مختلف

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

اساتید راهنما	امضاء	اساتید مشاور	امضاء
نام و نام خانوادگی: دکتر محمد باقر رحمانی		نام و نام خانوادگی: دکتر فاطمه مصدرا لامور	
نام و نام خانوادگی:		نام و نام خانوادگی:	

اساتید داور	امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء
نام و نام خانوادگی:		نام و نام خانوادگی:	
نام و نام خانوادگی:			
نام و نام خانوادگی:			

دانشجو تایید می نماید که مطالب مندرج در این پایان نامه نتیجه تحقیقات خودش می باشد و در صورت استفاده از نتایج دیگران مرجع آن را ذکر نموده است.

تقدیم به دستان زحمتش پدرم

قلب پراز مهر مادرم

و همسر مهربانم

برای جبران ذره‌ای از محبت‌های سیکرانشان

تقدیر و تشکر:

پاس یکران پروردگار یکتا را که هستی مان بخشید و با لطف کرم بی کرانش بر من منت نهاد تا این بنده حقیر قدمی هر چند کوچک در راه کسترش علم برداشته و کستری علم دانش بزرگان بهره برداری نمایم. اینجانب بر خود لازم می دانم از زحمات اساتید بزرگوار این پژوهش جناب آقای دکتر محمد باقر رحانی که در کمال سه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از پیچ کلمی در این عرصه بر من دریغ نمودند و زحمت راهنمایی این پایان نامه را بر عهده گرفتند و همچنین از دیگر استاد صبور و فریخته ام، سرکار خانم دکتر مصدر الامور که بدون مساعدت ایشان، این پروژه به نتیجه مطلوب نمی رسید، کمال تشکر و قدردانی را داشته باشم.

و از تمام دوستان و بکاران عزیزم در آزمایشگاه که سختی سرشار از صفا و صمیمیت برایم به یادگار گذاشتند به خاطر حمایت هایشان سپاسگزارم و از خداوند منان توفیق روزافزون آنان را خواستارم.

و در پایان قدردان حضور و حمایت خانواده ام در تمام مراحل زندگی ام می باشم.

تعهد نامه

اینجانب دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته دانشکده

..... دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه

..... تحت راهنمایی 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.

چکیده

در این پایان نامه به مطالعه ریخت‌شناسی سطح، خواص ساختاری و اپتیکی نمونه‌های اکسید تنگستن (WO_3) بدون آلایش و با آلایش اکسید مولیبدن پرداخته می‌شود. جهت رشد لایه‌های نازک از روش‌های اسپری پائرولیز و هیدروترمال استفاده گردید. برای مشخصه یابی نمونه‌ها از دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)، پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف سنجی UV-Vis استفاده شد. پارامترهای مورد مطالعه در روش اسپری پائرولیز عبارتند از: دمای زیرلایه (۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰، ۴۵۰ و ۵۰۰°C)، غلظت محلول اولیه (۰/۰۱، ۰/۰۲، ۰/۰۴، ۰/۰۸، ۰/۱ و ۰/۲M)، حجم محلول (۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰mL)، پالسی انجام دادن اسپری با غلظت‌های ۰/۰۱، ۰/۱، ۰/۲M و افزودن آلایش اکسید مولیبدن به نمونه‌ها با درصدهای مولی متفاوت (۱/، ۱۰/، ۲۰/، ۴۰/ و ۵۰/). تصاویر FE-SEM نمونه‌ها رشد میکرو الیاف ریشه مانند با توزیع یکنواخت را در سراسر نمونه نشان می‌دهد که با افزایش آلایش به صورت نانو صفحات شکل می‌گیرند. الگوی پراش پرتو ایکس بدست آمده برای نمونه‌های بدون آلایش و همچنین در مقادیر کم آلایش حاکی از طبیعت آمورف نمونه‌هاست که با افزایش تراکم آلایش و غلظت محلول اولیه با ساختار بس‌بلوری رشد می‌کنند. طیف عبوری و بازتاب لایه‌ها نشان‌گر شفافیت قابل توجه نمونه‌ها در ناحیه مرئی است و گاف نواری مستقیم نمونه‌ها در حدود ۳/۳ eV محاسبه شد. در نمونه‌های رشد داده‌شده به روش هیدروترمال از زیرلایه شیشه و لایه‌های بذری رشد داده‌شده به روش اسپری پائرولیز استفاده شد. در این بخش تاثیر زیرلایه‌های مختلف، تاثیر ماده پایدارکننده و همچنین مدت زمان فرآیند هیدروترمال بررسی شد. نتایج نشان دهنده‌ی ساختار تک میلی و شش گوشه‌ی نمونه‌ها بود. همچنین تصاویر FESEM نمونه‌ها نشان دهنده‌ی رشد نانو ورقه‌ها و نانو صفحات می‌باشد.

کلمات کلیدی: اکسید تنگستن، اکسید مولیبدن، اسپری پائرولیز، هیدروترمال، میکرو الیاف، نانو صفحات، نانو میله، الگوی پراش پرتو ایکس، ریخت شناسی، خواص ساختاری و اپتیکی.

مقالات مستخرج از این پایان نامه

۱. اخوان ماوردیانی ، علی؛ رحمانی، محمدباقر؛ مصدralامور، فاطمه، (۱۳۹۳) " بررسی اثر دمای زیر لایه بر روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک نانوساختار WO_3 " ، کنفرانس فیزیک سالانه ایران، دانشگاه سیستان و بلوچستان.
۲. اخوان ماوردیانی ، علی؛ رحمانی، محمدباقر؛ مصدralامور، فاطمه، (۱۳۹۳) " بررسی اثر حجم محلول بر روی خواص فیزیکی لایه های نازک نانوساختار WO_3 " ، دوازدهمین کنفرانس فیزیک ماده چگال، دانشگاه صنعتی اصفهان.

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه‌ای بر ویژگی‌های فیزیکی اکسید تنگستن

۱-۱ مقدمه	۲
۲-۱ مروری بر مقالات	۶
۱-۲-۱ ویژگی‌های لایه نازک رشد داده شده به روش اسپری پایرولیز	۶
۱-۲-۱-۱ بررسی اثر افزودن آلایش MoO_3 با لایه نازک WO_3	۶
۲-۱-۲-۱ بررسی اثر بازپخت	۸
۳-۱-۲-۱ بررسی اثر آلایش Ti به لایه نازک اکسید تنگستن	۱۱
۲-۲-۱ ویژگی‌های لایه نازک رشد داده شده به روش هیدروترمال	۱۵
۱-۲-۲-۱ بررسی اثر مدت زمان گرمادهی و مقدار اسید سیتریک	۱۵
۲-۲-۲-۱ بررسی اثر نسبت مولی تنگستن و سدیم سولفات	۱۸
۳-۲-۲-۱ استفاده از روش هیدروترمال برای لایه‌نشانی چرخشی	۲۰
۴-۲-۲-۱ آلایش در روش هیدروترمال	۲۳
۳-۱ جمع بندی	۳۰

فصل دوم: روش‌های تهیه و مشخصه‌یابی نمونه‌ها

۱-۲ مقدمه	۳۲
۲-۲ میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)	۳۲

- ۳-۲ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) ۳۴
- ۴-۲ طیف نگاری عبوری و بازتاب اپتیکی ۳۵
- ۵-۲ گاف نواری ۳۶
- ۶-۲ روش‌های رشد ۳۷
- ۷-۲ روش‌های رشد لایه نازک اکسید تنگستن ۳۷
- ۸-۲ دستگاه اسپری پیرولیز ۳۸
- ۱-۸-۲ آماده سازی زیرلایه ۴۰
- ۲-۸-۲ تهیه محلول مورد نیاز در تهیه نمونه‌ها به روش اسپری پیرولیز ۴۰
- ۳-۸-۲ پارامترهای لایه‌نشانی در روش اسپری پیرولیز ۴۱
- ۹-۲ لایه‌نشانی با استفاده از روش هیدروترمال ۴۲
- ۱-۹-۲ تهیه محلول مورد نیاز برای لایه‌نشانی به روش هیدروترمال ۴۴
- ۲-۹-۲ آماده سازی زیرلایه برای لایه‌نشانی به روش هیدروترمال ۴۴
- ۳-۹-۲ پارامترهای لایه‌نشانی با استفاده از روش هیدروترمال ۴۵

فصل سوم: نتایج و بحث

- ۱-۳ مقدمه ۴۸
- ۲-۳ بررسی اثر دمای زیرلایه بر روی خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید تنگستن ۴۸
- ۱-۲-۳ مطالعه خواص ساختاری نمونه‌ها توسط الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) ۴۹
- ۲-۲-۳ مطالعه ریخت شناسی سطح لایه‌ها ۵۰
- ۳-۲-۳ مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها با استفاده از طیف عبور و بازتاب اپتیکی ۵۰

۳-۳ بررسی تاثیر حجم محلول	۵۴
۳-۳-۱) مطالعه خواص ساختاری نمونه‌ها توسط الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)	۵۴
۳-۳-۲) مطالعه ریخت شناسی سطح لایه‌ها	۵۴
۳-۳-۳) مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها با استفاده از طیف عبور و بازتاب اپتیکی	۵۵
۳-۴ بررسی تاثیر افزایش غلظت	۵۹
۳-۴-۱) مطالعه خواص ساختاری نمونه‌ها توسط الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)	۵۹
۳-۴-۲) مطالعه ریخت شناسی سطح لایه‌ها	۶۰
۳-۴-۳) مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها با استفاده از طیف عبور و بازتاب اپتیکی	۶۲
۳-۵ بررسی تاثیر افزودن آلایش اکسید مولیبدن بر روی خواص فیزیکی اکسید تنگستن	۶۴
۳-۵-۱) مطالعه خواص ساختاری نمونه‌ها توسط الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)	۶۵
۳-۵-۲) مطالعه ریخت شناسی سطح لایه‌ها	۶۶
۳-۵-۳) مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها با استفاده از طیف عبور و بازتاب اپتیکی	۶۷
۳-۶ بررسی تاثیر پالسی انجام دادن لایه‌نشانی اسپری پیرولیزیز در غلظت‌های متفاوت بر خواص فیزیکی اکسید تنگستن	۷۰
۳-۶-۱) مطالعه خواص ساختاری نمونه‌ها توسط الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)	۷۰
۳-۶-۲) مطالعه ریخت شناسی سطح لایه‌ها	۷۱
۳-۶-۳) مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها با استفاده از طیف عبور و بازتاب اپتیکی	۷۳
۳-۷ خواص فیزیکی لایه‌های WO ₃ رشد داده‌شده به روش هیدروترمال	۷۵
۳-۷-۱) بررسی اثر افزودن ماده با خاصیت پایدار کنندگی در روش هیدروترمال	۷۵
۳-۷-۱-۱) مطالعه خواص ساختاری نمونه‌ها توسط الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)	۷۶

۷۷.....	۲-۱-۷-۳) مطالعه ریخت شناسی سطح لایه ها
۷۸.....	۲-۷-۳) بررسی اثر زمان فرآیند هیدروترمال
۸۰.....	۱-۲-۷-۳) مطالعه خواص ساختاری نمونه ها توسط الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)
۸۱.....	۲-۲-۷-۳) مطالعه ریخت شناسی سطح لایه ها
۸۱.....	۳-۷-۳) بررسی اثر نوع زیرلایه در روش هیدروترمال
۸۳.....	۱-۳-۷-۳) مطالعه خواص ساختاری نمونه ها توسط الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)
۸۳.....	۲-۳-۷-۳) مطالعه ریخت شناسی سطح لایه ها
۸۳.....	۸-۳) جمع بندی

فصل چهارم: جمع بندی و پیشنهادات برای پژوهش های آتی

۸۸.....	الف) نمونه های رشد داده شده به روش اسپری پایرولیزیز
۸۸.....	۱- بررسی تاثیر دمای زیرلایه
۸۶.....	۲- بررسی تاثیر حجم محلول
۸۹.....	۳- بررسی تاثیر افزایش غلظت محلول
۹۰.....	۴- بررسی تاثیر آلایش MoO_3
۹۱.....	۵- بررسی تاثیر پالسی افشاندن لایه نشانی اسپری پایرولیزیز در غلظت های متفاوت
۹۲.....	ب) نمونه های رشد داده شده به روش هیدروترمال
۹۲.....	۱- بررسی تاثیر ماده با خاصیت پایدار کنندگی
۹۳.....	۲- بررسی تاثیر مدت زمان گرمادهی
۹۴.....	۳- بررسی تاثیر نوع زیرلایه

پیشنهادهات برای پژوهش‌های آتی ۹۵

مراجع ۹۶

فهرست شکل‌ها

فصل اول: مقدمه‌ای بر ویژگی‌های فیزیکی اکسید تنگستن

شکل ۱-۱: شکل الگووار از ساختار (الف) تک میلی (ب) شش گوشه WO_3 ۴

شکل ۲-۱: تصاویر SEM نمونه‌ی WM_{10} (a) قبل و (b) بعد از بازپخت ۷

شکل ۳-۱: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های W ، WM_2 ، WM_6 و WM_{10} ۹

شکل ۴-۱: الگوی پراش پرتو ایکس برای لایه‌های نازک WO_3 در زمان‌های مختلف ۱۱

شکل ۵-۱: الگوی پراش پرتو ایکس برای لایه‌های نازک WO_3 بدون آلایش و با آلایش‌های ۲٪، ۶٪ و ۱۰٪ از Ti ۱۳

شکل ۶-۱: تصاویر SEM نمونه‌ها (a) بدون آلایش، (b) با آلایش ۲٪ Ti ، (c) ۶٪ Ti ، (d) ۱۰٪ Ti ۱۴

شکل ۷-۱: تصاویر AFM نمونه‌ها (a) بدون آلایش، (b) با آلایش ۲٪ Ti ، (c) ۶٪ Ti ، (d) ۱۰٪ Ti ۱۴

شکل ۸-۱: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها برای مدت زمان‌های متفاوت ۱۶

شکل ۹-۱: تصاویر SEM نمونه‌های S_2 در مدت زمان‌های (a) ۳۰، (b) ۶۰، (c) ۹۰، (d) ۱۲۰، (e) ۱۸۰ دقیقه، (f) ۱۷

نمونه‌ی S_1 در مدت زمان ۶۰ دقیقه و (g) نمونه‌ی S_3 در مدت زمان ۶۰ دقیقه ۱۷

شکل ۱۰-۱: طرح الگووار از مراحل رشد و تشکیل نانو صفحه‌های WO_3 ۱۷

شکل ۱۱-۱: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با نسبت‌های مولی متفاوت (a) ۵:۱، (b) ۲/۵:۱، (c) ۱:۱/۲۵، (d) ۱۹

۰/۶۲:۱، (e) ۰/۳۰:۱ و (f) ۰/۱۵:۱ ۱۹

شکل ۱۲-۱: تصاویر SEM برای نمونه‌های تولید شده با نسبت‌های مولی متفاوت $NaWO_4:W$ (a) ۰/۶۲:۱، (b) ۲۰

۱:۱/۲۵، (c) ۲/۵:۱، (d) ۵:۱ و TEM نمونه‌ها به ازای نسبت‌های مولی متفاوت $NaWO_4:W$ (e) و (f) ۵:۱ ۲۰

شکل ۱۳-۱: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ی FTO به تنهایی و لایه نازک WO_3 که در مرحله بعد روی آن ۲۲

لایه‌نشانی شده است ۲۲

شکل ۱۴-۱: تصویر a، نانو ذرات WO_3 ، تصاویر b,c رشد لایه نازک WO_3 را نشان می‌دهد و شکل d تصویر ۲۲

TEM نمونه‌ها ۲۲

شکل ۱-۱۵: ارتباط میزان درصد اتمی WO_3 در مخلوط با مساحت سطح مقطع ویژه و اندازه بلورک. ۲۳

شکل ۱-۱۶: الگوی پراش پرتو ایکس نانوکامپوزیت‌ها با درصدهای آلیش متفاوت WO_3 در دمای $600^\circ C$ و به مدت ۶ ساعت گرمادهی و خشک شده‌اند (a) WO_3 ۲۰٪ (b) WO_3 ۴۰٪ (c) WO_3 ۶۰٪ (d) WO_3 ۸۰٪ ۲۵

شکل ۱-۱۷: میزان پاسخ‌گویی نانو کامپوزیت در دمای $600^\circ C$ و به مدت ۶ ساعت گرمادهی و خشک شده در معرض 200 ppm از گاز NO_2 [۲۵] (a) SnO_2 (b) SnO_2-WO_3 ۱۰٪ (c) SnO_2-WO_3 ۲۰٪ (d) SnO_2-WO_3 ۴۰٪ ۲۵

شکل ۱-۱۸: میزان پاسخ نانو کامپوزیت با ۲۰٪ اتمی WO_3 را معرض غلظت‌های متفاوت از NO_2 در دمای $200^\circ C$ ۲۶

شکل ۱-۱۹: میزان پاسخ‌گویی نانو کامپوزیت با ۲۰٪ آلیش WO_3 در دماهای متفاوت خشک‌سازی (a) $400^\circ C$ (b) $600^\circ C$ (c) $800^\circ C$ (d) $1000^\circ C$ ۲۶

شکل ۱-۲۰: الگوی پراش پرتو ایکس نانو کامپوزیت‌ها با درصد آلیش ۲۰٪ WO_3 و در دماهای خشک‌سازی (a) $400^\circ C$ (b) $600^\circ C$ (c) $800^\circ C$ (d) $1000^\circ C$ ۲۷

شکل ۱-۲۱: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ی پودری ۲۹

شکل ۱-۲۲: تصاویر SEM نمونه‌ی پودری (A) و نمونه‌ی لایه نازک (B) ۲۹

فصل دوم: روش‌های تهیه و مشخصه‌یابی نمونه‌ها

شکل ۲-۱: (الف) دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل Hitachi S-41600 که در این پایان‌نامه از آن استفاده شده است، (ب) تصویر الگووار از اجزای داخلی دستگاه. ۳۳

شکل ۲-۲: طرح الگووار از صفحات بلوری و صفحات بازتاب شده از صفحات متوالی ۳۴

شکل ۲-۳: (الف) تصویری از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل (Unisance S300) موجود در دانشگاه شاهرود که در این پایان‌نامه از آن استفاده شده است، (ب) محل قرار گرفتن نمونه‌ها. ۳۵

شکل ۲-۴: (الف) دستگاه اسپکتروفوتومتر (Shimadzu UV-1800) دانشگاه صنعتی شاهرود (ب) محل قرارگیری مرجع و شاهد ۳۶

شکل ۲-۵: روش‌های گوناگون لایه‌نشانی به روش‌های (الف) فیزیکی و (ب) شیمیایی در رشد لایه‌های نازک ۳۸

شکل ۲-۶: (الف) دستگاه اسپری پایرولیزیز مدل (Spray Coating System.S.C.S.86) استفاده شده در این

- تحقیق موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود. (ب) طرح الگووار از دستگاه اسپری پیرولیزیز. ۳۹
- شکل ۷-۲: محلول اولیه آمونیوم تنگستات تهیه شده برای لایه نشانی به روش اسپری پیرولیزیز. ۴۲
- شکل ۸-۲: تعداد مقالات چاپ شده از سال ۲۰۰۰ که از روش هیدروترمال استفاده کرده‌اند. ۴۳
- شکل ۹-۲: موارد استفاده از روش هیدروترمال در فیزیک لایه‌های نازک ۴۳
- شکل ۱۰-۲: محلول مورد استفاده در روش هیدروترمال بعد ۲۴ ساعت گرمادهی ۴۵

فصل سوم: نتایج و بحث

- شکل ۱-۳ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های با دمای زیرلایه متفاوت: الف) S1 (دمای 300°C)، ب) S2 (دمای 350°C)، پ) S3 (دمای 400°C)، ت) S4 (دمای 450°C) و ث) S5 (دمای 500°C) ۴۹
- شکل ۲-۳: ریخت شناسی سطح نمونه‌های رشد داده شده (الف، ب) دمای 300°C (ج، د) دمای 400°C و (و، ی) دمای 450°C ۵۱
- شکل ۳-۳: درصد عبور نوری لایه‌های نازک اکسید تنگستن برای نمونه‌های با دمای زیرلایه 300°C ، 350°C ، 400°C و 450°C ۵۲
- شکل ۴-۳: درصد بازتاب نور لایه‌های نازک اکسید تنگستن برای نمونه‌های با دمای زیرلایه 300°C ، 350°C ، 400°C و 450°C ۵۳
- شکل ۵-۳: تغییرات گاف نواری نمونه‌های S1 با دمای 300°C ، S2 با دمای 350°C ، S3 با دمای 400°C و S4 با دمای 450°C ۵۳
- شکل ۶-۳: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با دمای زیرلایه 450°C و حجم محلول الف) 50 mL ، ب) 100 mL ، ج) 150 mL و د) 200 mL ۵۵
- شکل ۷-۳: تصاویر SEM نمونه‌ها با دمای زیرلایه 450°C و حجم محلول‌های الف) 50 mL ، ب) 100 mL ، ج) 150 mL و د) 200 mL (و، ی) ۵۶
- شکل ۸-۳: درصد عبور نوری لایه‌های نازک اکسید تنگستن برای نمونه‌های با دمای زیرلایه 450°C و حجم محلول‌های 50 ، 150 و 200 mL ۵۷
- شکل ۹-۳: طیف بازتاب لایه‌های نازک اکسید تنگستن برای نمونه‌های با دمای زیرلایه 450°C و حجم محلول‌های 50 ، 150 و 200 mL ۵۷

شکل ۳-۱۰: تغییرات گاف نواری لایه‌های نازک اکسید تنگستن برای نمونه‌های با دمای زیرلایه 450°C و حجم محلول‌های ۵۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ mL ۵۸

شکل ۳-۱۱: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با غلظت‌های (الف) ۰/۰۱، (ب) ۰/۱ و (ج) ۰/۲ M ۶۰

شکل ۳-۱۲: تصاویر SEM نمونه‌ها با دمای زیرلایه 450°C و غلظت محلول‌های ۰/۰۱، ۰/۱ و ۰/۲ M ۶۱

شکل ۳-۱۳: درصد عبور نوری لایه‌های نازک اکسید تنگستن برای نمونه‌های با دمای زیرلایه 450°C و غلظت محلول‌های ۰/۰۱، ۰/۱ و ۰/۲ M ۶۲

شکل ۳-۱۴: درصد بازتاب لایه‌های نازک اکسید تنگستن برای نمونه‌های با دمای زیرلایه 450°C و غلظت محلول‌های ۰/۰۱، ۰/۱ و ۰/۲ M ۶۳

شکل ۳-۱۵: تغییرات گاف نواری برای نمونه‌های با دمای زیرلایه 450°C و غلظت محلول‌های ۰/۰۱، ۰/۴، ۰/۰۸ ۰/۱ و ۰/۲ M ۶۴

شکل ۳-۱۶: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با دمای زیرلایه 450°C و درصدهای مختلف اتمی از آلایش MoO_3 ، WM1 با ۱٪ درصد آلایش، WM10 با ۱۰٪ آلایش، WM20 با ۲۰٪ آلایش، WM40 با ۴۰٪ آلایش و WM50 با ۵۰٪ آلایش MoO_3 ۶۶

شکل ۳-۱۷: تصاویر SEM نمونه‌ها با درصدهای مختلف آلایش MoO_3 (الف، ب) ۲۰٪ (ج، د) ۴۰٪ و (و، ی) ۵۰٪ ۶۸

شکل ۳-۱۸: طیف عبور نمونه‌ها با دمای زیرلایه 450°C و درصدهای مختلف اتمی از آلایش MoO_3 ، WM1 با ۱٪ درصد آلایش، WM20 با ۲۰٪ آلایش، WM40 با ۴۰٪ آلایش و WM50 با ۵۰٪ آلایش ۶۹

شکل ۳-۱۹: گاف نواری نمونه‌ها با دمای زیرلایه 450°C و درصدهای مختلف اتمی از آلایش MoO_3 ، WM1 با ۱٪ درصد آلایش، WM20 با ۲۰٪ آلایش، WM40 با ۴۰٪ آلایش و WM50 با ۵۰٪ آلایش ۶۹

شکل ۳-۲۰: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های رشد داده شده به روش اسپری (S1 و S2) و اسپری پالسی (PS1 و PS2) با غلظت‌های ۰/۱ و ۰/۲ M ۷۱

شکل ۳-۲۱: تصاویر SEM نمونه‌های پالسی با غلظت‌های (الف، ب) ۰/۱ M و (ج، د) ۰/۲ M ۷۲

شکل ۳-۲۲: طیف عبور نمونه‌های لایه نازک WO_3 رشد داده شده به روش پالسی با غلظت‌های مختلف ۰/۰۱، ۰/۱ و ۰/۲ M ۷۴

شکل ۳-۲۳: طیف بازتاب نمونه‌های لایه نازک WO_3 رشد داده شده به روش پالسی با غلظت‌های مختلف ۰/۰۱، ۰/۱ و ۰/۲ M ۷۴

۰/۱ و ۰/۲M ۷۴

شکل ۳-۲۴: گاف نواری نمونه‌های لایه نازک WO_3 رشد داده شده به روش پالسی با غلظت‌های مختلف ۰/۰۱،
۰/۱ و ۰/۲M ۷۵

شکل ۳-۲۵: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های رشد داده شده به روش هیدروترمال و دارای ماده‌ی پایدار کننده
HS1 و بدون ماده پایدار کننده HS0 ۷۷

شکل ۳-۲۶: تصاویر SEM نمونه‌های رشد داده شده (الف) لایه بذری، (ب) بدون ماده پایدار کننده و (ب) دارای
ماده پایدار کننده ۷۹

شکل ۳-۲۷: الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های رشد داده شده به روش هیدروترمال در مدت زمان‌های
گرمادهی مختلف، HT12 به ۱۲ ساعت، HT18 به مدت ۱۸ ساعت و HT24 به مدت ۲۴ ساعت ۸۰

شکل ۳-۲۸: تصاویر SEM نمونه‌های رشد داده شده به روش هیدروترمال و با مدت زمان‌های گرمادهی (الف)
لایه بذری (ب) ۱۲ ساعت، (ج) ۱۸ ساعت و (د) ۲۴ ساعت ۸۲

شکل ۳-۲۹: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ی رشد داده شده بر روی لایه بذری با حجم ۲۰۰ mL ۸۳

شکل ۳-۳۰: تصاویر SEM نمونه‌های رشد داده شده به روش هیدروترمال (الف) لایه بذری (ب) نمونه‌ی بدون لایه
بذری (ج) نمونه‌ی دارای لایه بذری ۸۵

فهرست جداول

جدول ۱-۱: گاف نواری و مقامت نمونه‌های رشد داده شده با میزان آلاینش‌های متفاوت..... ۹

جدول ۱-۲: پارامترهای بهینه برای لایه‌نشانی به روش اسپری پایرولیزیز..... ۱۰

فصل اول

مقدمه ای بروشکی های فنریکی اکسید یتیمستن

۱-۱- مقدمه

یکی از علوم بسیار مهم و تاثیر گذار در زندگی روزمره که با سرعت فراوانی نیز در حال رشد است، علم فیزیک لایه های نازک و نانوساختارها می باشد. ویژگی های بسیار جالب، گستردگی زیاد و کاربردهای بی شمار این شاخه از علم باعث شده تا بسیاری از محققین و صاحبان صنایع به آن علاقه مند شوند. ضخامت لایه پارامتر بسیار مهمی برای بررسی های بنیادی و کاربردهای لایه نازک است. این موضوع به این دلیل است که وقتی ضخامت در یک بعد نسبت به دو بعد دیگر کوچک می شود، منجر به بروز یک سری خواص در لایه نازک می شود که متفاوت از ماده ای که می باشد. نه تنها مقاومت نواری از ماده ای معین با کاهش ضخامت آن افزایش می یابد (به علت کاهش سطح مقطع آن)، بلکه اثرهای دیگری با قابل مقایسه شدن یا بزرگتر شدن مسافت آزاد میانگین الکترون های رسانایی با ضخامت لایه نازک ظاهر می شود. هنگامی که این ضخامت به مقداری که می تواند از چندین میکرومتر تا چند ده نانومتر باشد برسد این رفتارها و ویژگی ها به سبب افزایش نسبت سطح به حجم در ماده مشاهده می شود، که می توان این حد را به عنوان همان حد فیزیک لایه های نازک شناخت. سطح مواد نقش بسیار مهمی در زندگی ما دارند، برای مثال مشکل خوردگی که در مواد و اجسام متفاوت روی می دهد را می توان با فرآیندهای خاصی که روی سطح انجام می دهیم از بین برد. از این دست مثال ها در زندگی روزمره بسیار زیاد است و واکنش پذیری سطح چگونگی رفتار ماده را تعیین می کند. در معیار واقعی می توان گفت که ۲ تا ۱۰ لایه اتمی بالایی، سطح (۳-۵ nm) را تشکیل می دهند [۱، ۲].

اکسیدهای فلزی به سبب خواص ویژه ای که دارند شاخه ای مهمی از علم فیزیک لایه های نازک را تشکیل می دهند [۳]. در این فصل ابتدا به مروری بر تاریخچه اکسید تنگستن (WO_3)، اکسید مولیبدن (MoO_3) و خواص فیزیکی و اپتیکی این دو اکسید فلزی خواهیم داشت، سپس کاربردهای این دو اکسید فلزی بررسی و مروری بر مقالات، تحقیقات انجام شده و روش های رشد خواهد شد. در

بین اکسیدهای فلزی، اکسیدهای فلزی شفاف دسته‌ای از اکسیدهای فلزی هستند که به دلیل دارا بودن خواص فیزیکی و شیمیایی جالب توجه محققان را به خود جلب کرده‌اند. سطح این مواد ساختار و خواص فیزیکی قابل توجهی دارند که باعث شده تا از این مواد در تکنولوژی‌های متنوعی استفاده شود [۴]. در بین این اکسیدهای فلزی، لایه نازک اکسید تنگستن (WO_3) دارای ویژگی‌ها، خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه‌ای است که باعث توجه ویژه به این ماده در کاربردهای صنعتی شده است. شکل ظاهری این ماده متشکل از بلورهای زرد است که شامل یک ترکیب شیمیایی بین اکسیژن و تنگستن می‌باشد. عدد اتمی اکسید تنگستن ۷۴ است، در سال ۱۷۸۱ شناسایی شد و در ابتدا ولفرام^۱ نام داشت. سنگ‌های معدنی تنگستن شامل شیلیت^۲ که همان کلسیم تنگستن است و ولف رامیت می‌باشد. از دیگر نام‌های اکسید تنگستن می‌توان به تنگستن آبی و تری اکسید ولفرام^۳ اشاره کرد. اولین روش برای تولید تری اکسید تنگستن و تنگستات سدیم در سال ۱۸۴۱ توسط رابرت اکسلند ارائه شد که او را به عنوان بنیان‌گذار شیمی تنگستن می‌شناسند [۵]. اکسید تنگستن (WO_3) از جمله اکسیدهای فلزات واسطه است و نیم‌رسانایی با گاف نواری پهن محسوب می‌شود [۶]. پهنای گاف نواری این ماده می‌تواند تحت شرایط مختلف رشد در بازه ۲/۴ تا ۳/۷ eV تغییر کند. این ماده در حالت ذاتی دارای رسانندگی نوع n می‌باشد [۷]. گاف نواری لایه نازک WO_3 به پارامترهای مختلفی بستگی دارد، که از مهمترین آنها می‌توان به شرایط رشد و روش رشد اشاره کرد [۸]. این ماده دارای جرم مولکولی ۸۴/۲۳۱ gr/mol، چگالی ۷/۱۶ gr/cm³، دمای ذوب ۱۴۷۵ °C و تراکم الکترونی cm⁻³ ۱۰۱۹ می‌باشد. اکسید تنگستن در آب غیر قابل حل بوده و در آمونیاک داغ و اسیدها قابل حل است [۹]. بلور اکسید تنگستن آرایش اتمی (ABO_3) دارد که بر اساس به اشتراک گذاشتن گوشه هشت وجهی‌های منظم با اتم‌های اکسیژن در گوشه‌ها و اتم‌های تنگستن در مرکز هشت وجهی شکل می‌گیرد. تقارن WO_3 از ساختار ایده‌آل ABO_3 به دو دلیل انحراف می‌یابد که شامل انحراف هشت

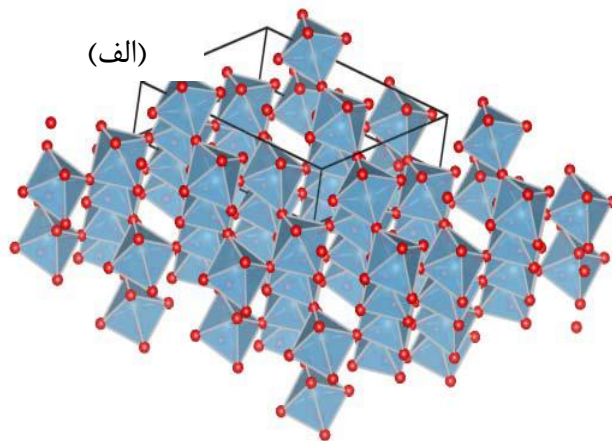
¹ Wolfram

² Scheelite

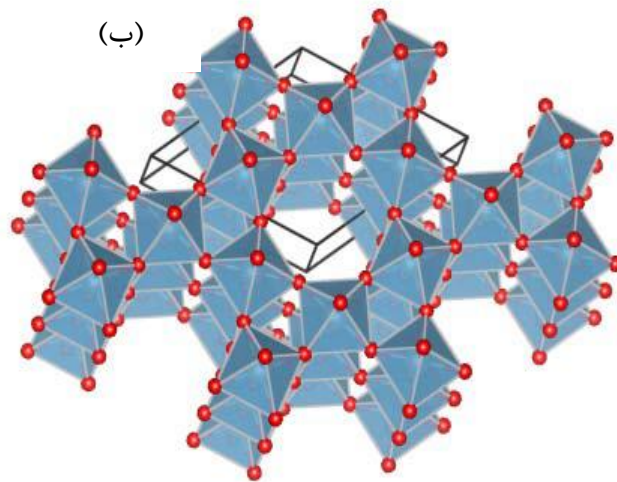
³ Wolframtrixid

وجهی WO_6 و جابه‌جا شدن تنگستن از مرکز هشت وجهی می‌باشد که میزان این انحرافات از ساختار مکعبی ایده‌آل به شدت به دما و سایر پارامترها وابسته است [۵، ۶، ۱۰]. با توجه به دما و شرایط رشد، این اکسید فلزی می‌تواند ساختارهای بلوری متنوعی داشته باشد که از جمله آنها می‌توان به شبکه‌های چهار گوشه‌ای، شش گوشه‌ای، تک میلی و راست گوشه اشاره کرد [۱۱].

پارامترهای شبکه
$a = 7/3060 \text{ \AA}$
$b = 7/5400 \text{ \AA}$
$c = 7/6920 \text{ \AA}$



پارامترهای شبکه
$a = 7/2980 \text{ \AA}$
$c = 7/8990 \text{ \AA}$



شکل ۱-۱: شکل الگووار از ساختار (الف) تک میلی (ب) شش گوشه WO_3 [۱۱].

از مهم‌ترین کاربردهای این ماده که می‌توان به کاربردهای الکتروکرومیک، فوتوکاتالیستی، حسگرهای گازی و سلول‌های خورشیدی اشاره کرد. ارزشمندترین کاربرد این ماده در بحث خواص الکتروکرومیک است که همان تغییر برگشت پذیر خواص اپتیکی به خاطر اعمال ولتاژ خارجی است. از این خاصیت به ویژه در پنجره‌های هوشمند استفاده می‌شود. اکسید تنگستن مهم‌ترین ماده برای تهیه

لایه‌های نازک الکتروکرومیک (EC^1)، به خصوص در ساخت صفحات نمایش گر الکتروکرومیک (ECD^2) می‌باشد که از جمله ویژگی‌های آن دارا بودن کیفیتی بالاتر از نمایش گرهای بلور مایع (LCD^3) کنونی است [۶، ۸، ۱۲، ۱۳، ۱۴]. میزان کارایی این ماده در کاربردهای متفاوت به شرایط مختلفی از جمله شرایط رشد بستگی دارد [۶].

اکسید تنگستن به سبب این که حساسیت بالایی حتی در غلظت‌های پایین گازها دارد کاندیدای بسیار مناسبی برای ساخت حسگرهای گازهای قابل انفجار و سمی می‌باشد. WO_3 اولین حسگر گازی بود که برای حسگری H_2 استفاده شد. با توجه به گسترش روزافزون گازهای گلخانه‌ای و گرم شدن زمین از این ماده برای حسگری گاز دی اکسید کربن و همچنین گازهای سولفید هیدروژن، دی اکسید سولفور، دی اکسید نیتروژن و اتانول استفاده شده است [۱۵، ۱۶].

برای رشد این ماده از روش‌های بسیار متنوع فیزیکی و شیمیایی هم چون سل ژل، الکتروانباشت، اسپری پیرولیز، کندوپاش و تبخیر حرارتی می‌توان استفاده کرد. روش اسپری پیرولیز یکی از روش‌های مقرون به صرفه است که منجر به رشد لایه‌هایی با کیفیت مطلوب می‌گردد. در این روش می‌توان سطح‌های بزرگی را نیز لایه‌نشانی کرد و از این رو برای کاربردهای صنعتی روشی بسیار مفید می‌باشد [۱۷، ۱۸].

یکی دیگر از اکسیدهای فلزی شفاف اکسید مولیبدن (MoO_3) است. مولیبدن عنصر فلزی با عدد اتمی ۴۲ می‌باشد که فلزی خاکستری یا گرد سیاه رنگ است، که به صورت آزاد در طبیعت یافت نمی‌شود و کانی‌های آن به صورت مولیبدنیت در طبیعت وجود دارد. مولیبدن جزو فلزات دیر گذار است و نقطه ذوب آن $2623^\circ C$ است. اکسید مولیبدن یک نیم‌رسانا نوع n با گاف نواری پهن است که به عنوان کاتالیزور در بسیاری از واکنش‌ها شامل هیدروژن و اکسیژن شرکت می‌کند. در سال‌های

¹ Electrochromic

² Electrochromic Display

³ Liquid Crystal Display

اخیر لایه نازک نیمرسانا MoO_3 توجه محققین را به دلیل کاربردش بعنوان ماده فعال در حسگر مقاومتی گاز به خود جلب کرده است. MoO_3 با گاف نواری بین $2/9$ تا $3/55 \text{ eV}$ ، یک گزینه خوب برای کاربردهای کاتالیزوری، الکتروکرومیک، حسگر گازی و سلول خورشیدی است. این کاربردها به سبب فعالیت الکتروشیمیایی بالا، پایداری بالا و چگالی انرژی بالای این ماده است [۴، ۱۶]. سیستم های اکسید فلزی مخلوط شامل اکسیدهای با ساختار الکترونی متفاوت است. در اکسیدهای فلزی دو تایی برهم کنش بین اجزای سیستم های اکسیدی منجر به تغییر در ساختار الکترونی ماده بس بلور متشکل از نانو بلورک ها شده و بنابراین سبب افزایش واکنش پذیری می شود [۳].

۱-۲- مروری بر مقالات

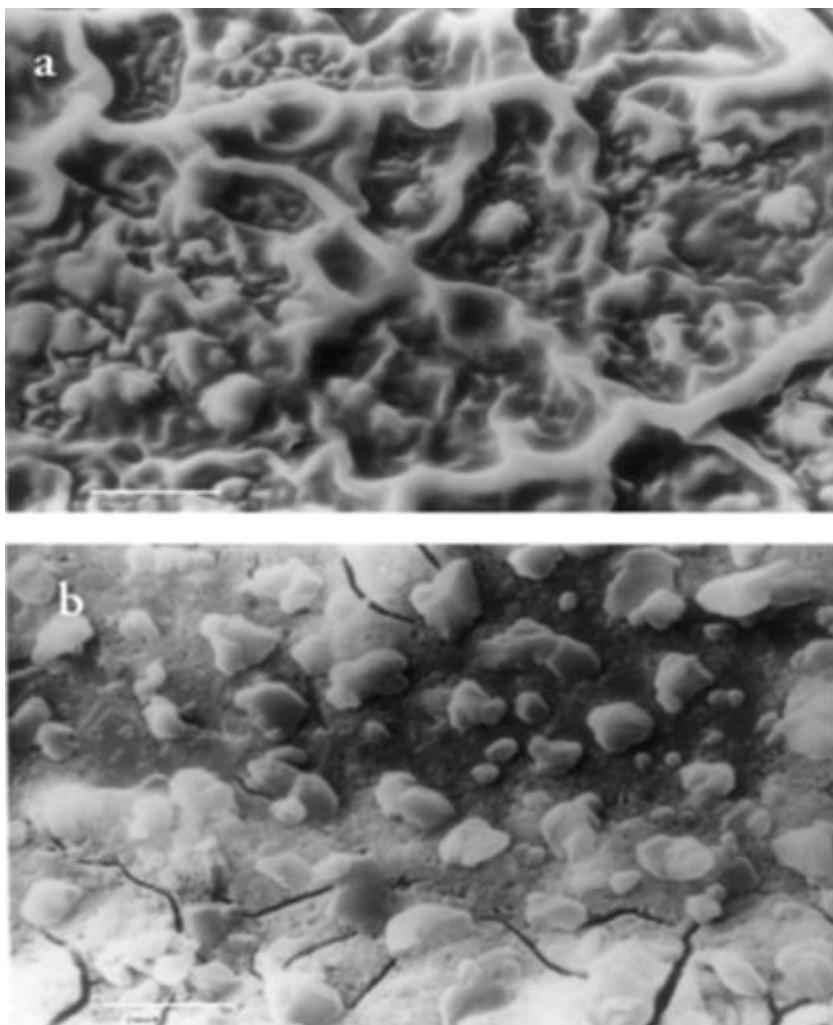
۱-۲-۱- ویژگی های لایه های نازک رشد یافته به روش اسپری پیرولیز

۱-۲-۱-۱- بررسی اثر افزودن آلایش MoO_3 به لایه نازک WO_3

در سال ۱۹۹۹ پاتیل که از جمله افراد صاحب نام در زمینه مطالعه اکسید تنگستن است، سعی در سنتز و مشخصه یابی WO_3 با آلایش MoO_3 با استفاده از روش اسپری پیرولیز کرد. او برای این کار از زیرلایه های شیشه و FTO استفاده کرد و لایه نشانی را در دمای 300°C انجام داد [۱۸].

محلول های آمونیوم تنگستات و آمونیوم مولیبدات به عنوان محلول های اولیه و با مولاریته یکسان با هم مخلوط شده و محلول لازم برای لایه نشانی آماده می شود. نمونه ها پس از لایه نشانی در دمای 300°C به مدت ۱ ساعت در دمای 400°C در معرض هوا بازپخت می شوند. در نهایت لایه هایی با ضخامت در حدود 600 nm رشد یافتند. نمونه هایی بدون آلایش و سپس نمونه هایی با درصدهای آلایش ۲٪، ۶٪ و ۱۰٪ اتمی از MoO_3 رشد داده شدند و به ترتیب W ، WM_2 ، WM_6 و WM_{10} نام گذاری شدند. شکل ۱-۲ تصاویر SEM نمونه WM_{10} را به ترتیب a و b قبل و بعد از بازپخت نشان می دهد. قبل از بازپخت زیرلایه توسط لایه نازک به صورت غیریکنواختی پوشیده شده است که

نویسنده این را به احتمال بهینه نبودن آهنگ لایه‌نشانی نسبت داده است، بعد از عملیات بازپخت در سطح لایه نازک کلوخه‌های ناهمواری مشاهده می‌شود [۱۸]. شکل ۱-۳ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های W، WM₂، WM₆ و WM₁₀ را نشان می‌دهد. در نمونه‌ی WO₃ بدون آلایش محل قله‌ها به درستی مشخص نیست و یک‌سری قله‌های ضعیف در راستاهای (۰۲۰)، (۲۲۰) و (۲۲۲) مشاهده می‌شوند که نشان می‌دهد نمونه دارای ساختار راست گوشه می‌باشد. هنگامی که ۲٪ آلایش MoO₃ اضافه می‌شود خاصیت بلوری سیستم تقریباً یکسان باقی مانده و یک‌سری قله‌ها که آنها را به WO₃ می‌توان نسبت داد به میزان کمی جابه‌جا می‌شوند. تعدادی قله با شدت کم نیز ظاهر می‌شود که بر ساختار WO₃ بعد از اضافه شدن ۲٪ آلایش دلالت دارد.

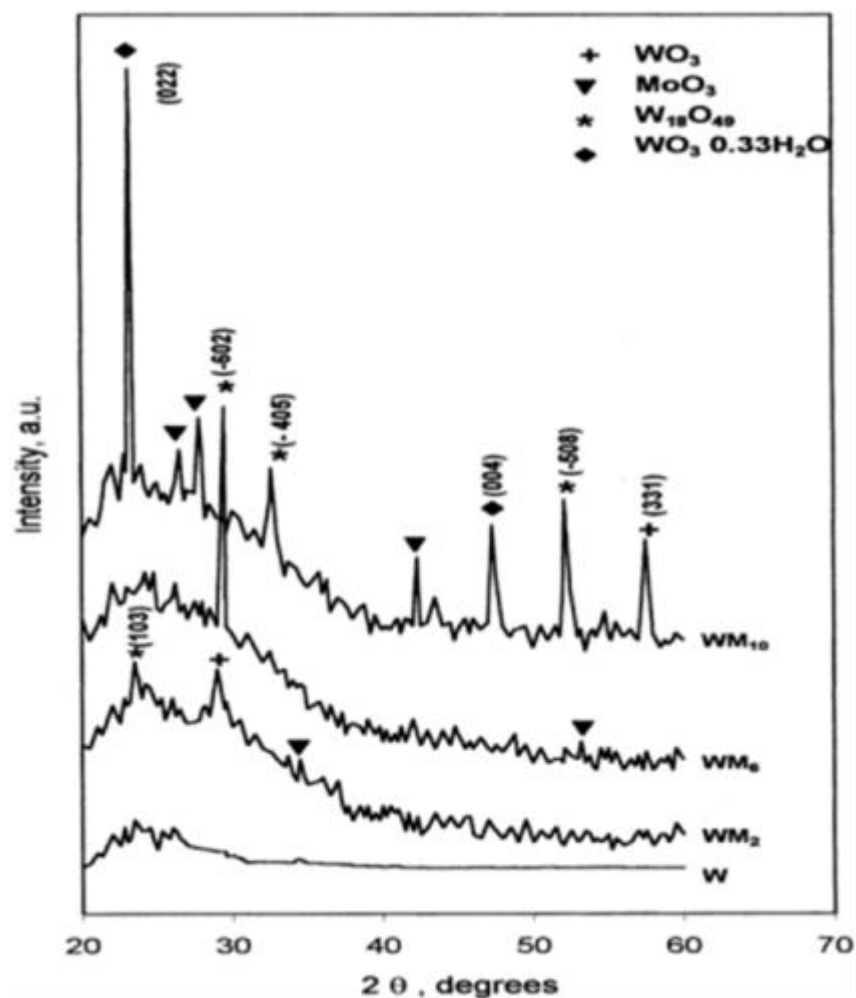


شکل ۱-۲: تصاویر SEM نمونه‌ی WM₁₀ (a) قبل و (b) بعد از بازپخت [۱۸].

با افزایش میزان آلاینش به میزان ۶٪ خاصیت بلوری نمونه بسیار بهتر شده و قله‌ها بهتر مشخص می‌شوند و علاوه بر این یک قله جدید در $52/70^\circ$ ظاهر می‌شود که مربوط به MoO_3 می‌باشد. با افزایش بیشتر میزان آلاینش به ۱۰٪ خاصیت بلوری نمونه بسیار بهتر شده و قله‌های هر دو ماده به صورت بسیار واضح‌تری قابل مشاهده هستند. همچنین نتایج نشان می‌دهد که با افزایش مقدار Mo در لایه نازک خاصیت بلوری نمونه بهبود می‌یابد. در دمای اتاق مقاومت الکتریکی لایه نازک WO_3 از مرتبه $10^4 (\Omega\text{-cm})$ می‌باشد که با افزایش میزان Mo در لایه این مقدار افزایش می‌یابد. تغییرات مقدار مقاومت با افزایش دما در بازه $300\text{--}500\text{ K}$ مورد مطالعه قرار گرفت که نشان داد با افزایش دما مقاومت لایه‌های نازک کاهش پیدا کرده که این خود دلیلی بر نیم‌رسانا بودن نمونه است. در جدول ۱-۱ مقاومت و گاف نواری نمونه‌ها نشان داده شده است. همان‌طور که در جدول آمده است گاف نواری نمونه‌ها به میزان Mo موجود در لایه‌های نازک بستگی دارد [۱۸].

۱-۲-۲- بررسی اثر بازپخت

در سال ۱۹۹۹ پاتیل و همکارانش بر روی مشخصه‌یابی لایه‌های رشد داده‌شده به روش اسپری پیرولیز و به ویژه بر روی تاثیر عمل بازپخت و بدست آوردن شرایط بهینه جهت لایه‌نشانی لایه‌های نازک اکسید تنگستن تحقیق کردند. این گروه برای رشد لایه‌های نازک WO_3 از حل کردن آمونیوم هیدرات متانتگستات ($\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_{41}\text{W}_{12}$) در آب دوبار یونیزه استفاده کردند. غلظت محلولی که برای اسپری استفاده کردند $0/02$ مولار و دمای زیرلایه 250°C بود [۷]. بعد تلاش‌های فراوان آنها پارامترهای بهینه برای این کار را بدست آوردند که این پارامترها به شرح جدول ۱-۲ می‌باشد. بعد از پیدا کردن مقادیر بهینه جهت لایه‌نشانی و انجام اسپری با این مقادیر، نمونه‌های رشد داده‌شده در دمای 400°C در حضور هوا و در مدت زمان‌های متفاوت ۱ تا ۵ ساعت بازپخت شدند. رنگ لایه‌ها بعد از لایه‌نشانی اندکی سفید بوده و بعد از عملیات بازپخت به زرد مایل به سبز تغییر می‌کند. ضخامت لایه‌های رشد داده‌شده بین $500\text{--}600\text{ nm}$ بود [۷].



شکل ۱-۳: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های W، WM₂، WM₆ و WM₁₀ [۱۸].

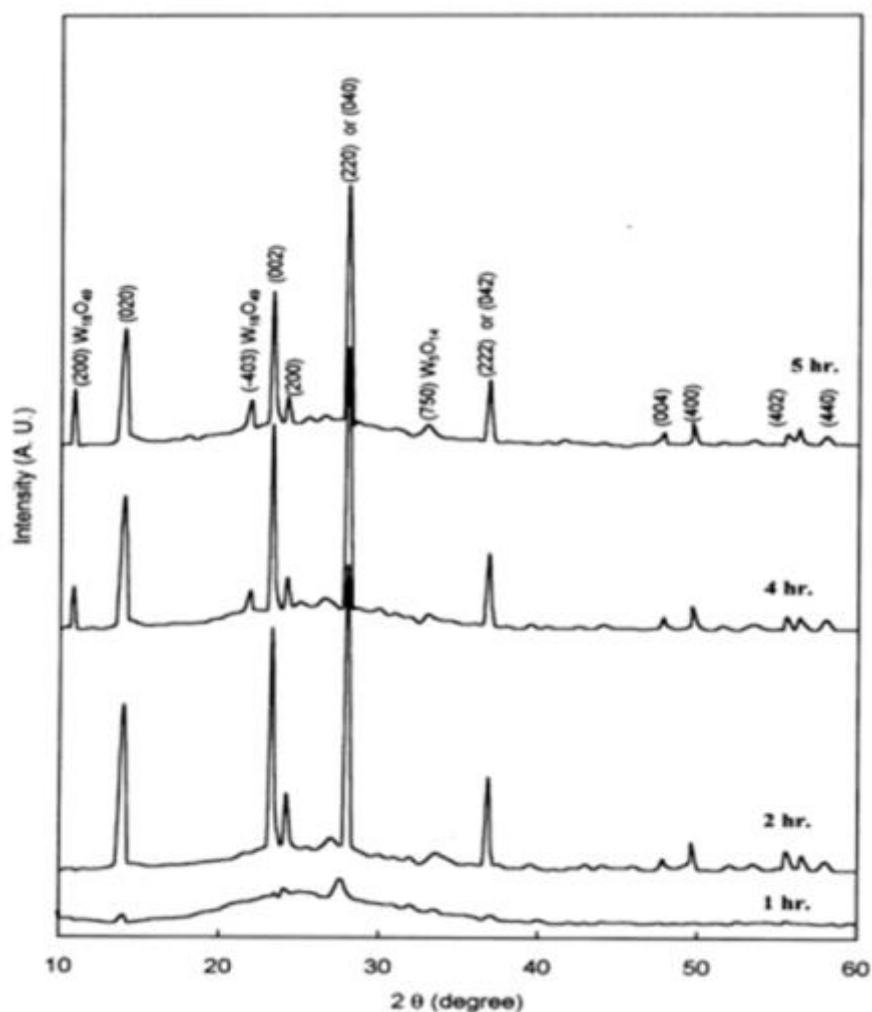
جدول ۱-۱: گاف نواری و مقاومت نمونه‌های WO₃ رشد داده شده با میزان آلایش‌های متفاوت MoO₃ [۱۸].

Sample	$\rho \times 10^4 (\Omega - cm)$	$E_g (ev)$
W	۰/۶۷	۲/۸۳
WM ₂	۰/۷۷	۲/۷۶
WM ₆	۱/۹۵	۲/۷۷
WM ₁₀	۱۵/۵	۲/۷

شکل ۴-۱ الگوی پراش پرتو ایکس لایه‌های بازپخت شده در دمای 400°C و مدت زمان‌های بازپخت (a) ۱ ساعت، (b) ۲ ساعت، (c) ۴ ساعت، (d) ۵ ساعت را نشان می‌دهد. نمونه‌ای که به مدت ۱ ساعت بازپخت شده‌است قله‌ی دارای شدت زیاد و مشخصی را در طیف خود نشان نمی‌دهد که بر این دلالت می‌کند که نمونه دارای خاصیت بلوری اندکی می‌باشد اما به هر حال قله‌ایی در جهت‌های (۰۲۰)، (۲۲۰) و (۲۲۲) وجود دارد که نشان دهنده‌ی دارا بودن ساختار راست گوشه در نمونه است. با افزایش زمان بازپخت به ۲ ساعت قله‌ها شدت بسیار بیشتری پیدا کرده و الگوی پراش قله‌هایی در جهت‌های (۰۲۰)، (۲۲۰) یا (۰۴۰)، (۲۲۲) یا (۰۴۲)، (۲۰۰)، (۰۰۲)، (۴۰۰) و (۰۰۴) را به خوبی نشان می‌دهد. هنگامی که زمان بازپخت به ۴ و ۵ ساعت افزایش می‌یابد همان‌طور که در شکل مشخص است علاوه بر قله‌های WO_3 ، قله‌های W_5O_{14} و $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ نیز مشاهده می‌شوند [۷].

جدول ۲-۱: پارامترهای بهینه برای لایه‌نشانی به روش اسپری پیرولیز [۷].

پارامترهای بهینه شده	مقدار بهینه
۱) فاصله‌ی نازل تا زیرلایه (cm)	۱۴
۲) قدرت نازل (w)	۴/۵
۳) فرکانس نازل (kHz)	۴۰
۴) غلظت محلول (M)	۰/۰۲
۵) آهنگ اسپری (mL/min)	۱
۶) حجم محلول اسپری (mL)	۱۰
۷) فشار گاز آرگون (bar)	۱
۸) دمای زیرلایه ($^{\circ}\text{C}$)	250 ± 2



شکل ۴-۱: الگوی پراش پرتو ایکس برای لایه‌های نازک WO_3 در زمان‌های مختلف بازپخت [۷].

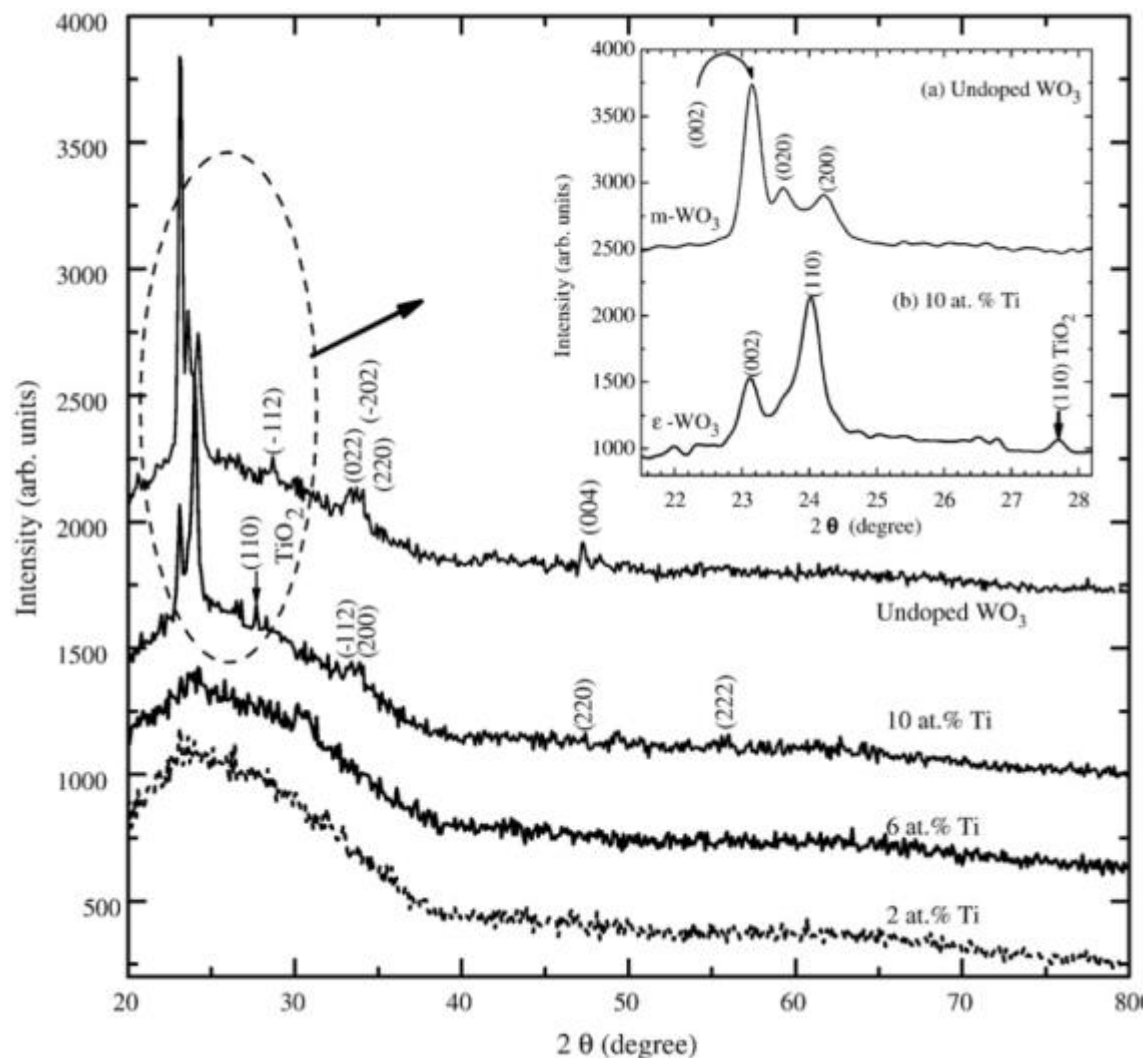
۳-۱-۲-۱- بررسی اثر افزودن آلایش Ti به لایه نازک اکسید تنگستن

در سال ۲۰۰۸ سوارنا بر روی افزودن آلایش Ti به اکسید تنگستن به روش اسپری پایرولیز پالسی مطالعاتی را انجام دادند تا تاثیر آن را بر روی خواص الکتروکرومیکی لایه‌ها بررسی کنند [۱۴]. روش انجام آزمایش آنها به این ترتیب است که لایه‌های نازک بدون آلایش و با آلایش Ti بر روی زیرلایه‌های FTO، کوارتز و شیشه به روش اسپری پایرولیز پالسی لایه‌نشانی شدند. محلول لازم جهت لایه‌نشانی با حل کردن پودر WO_3 در آب دوبار یونیزه و آمونیاک که دارای دمای $90^\circ C$ است بدست می‌آید، جهت افزودن آلایش Ti در درصدهای اتمی متفاوت ۲٪، ۶٪ و ۱۰٪ از تیتانیوم کلراید

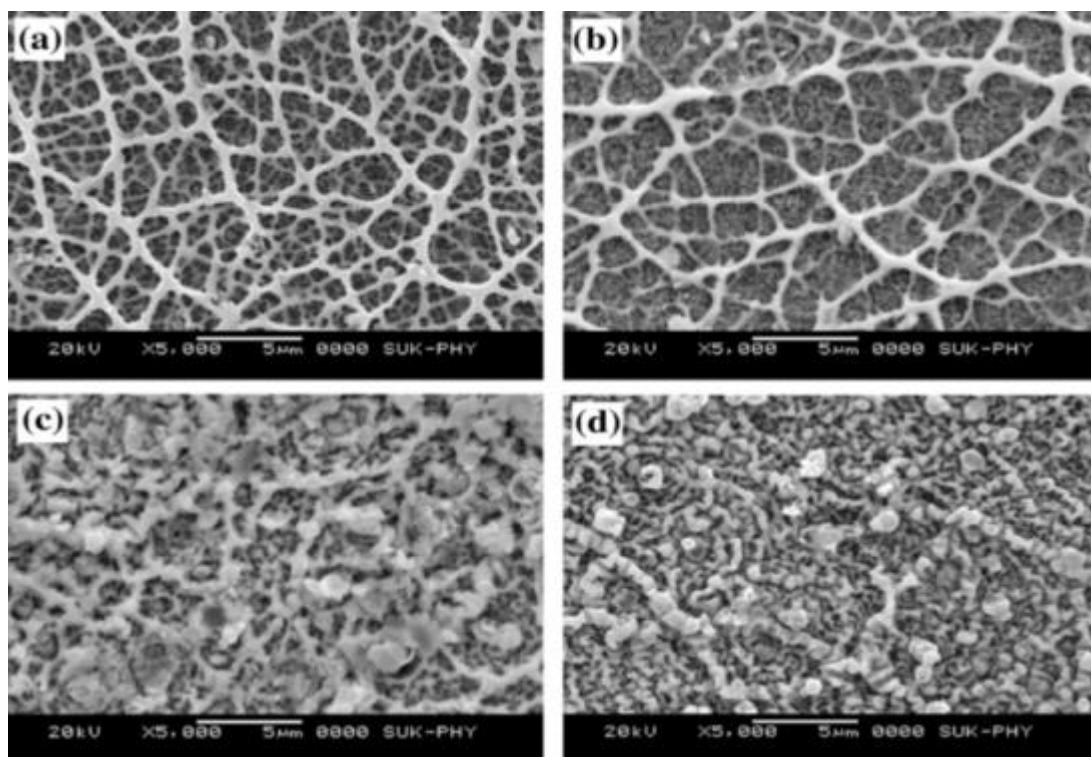
استفاده می‌شود و به محلول آمونیوم تنگستات $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ اضافه می‌شود. دمای زیرلایه 450°C ، آهنگ اسپری 15 mL/min و هنگام اسپری در بازه‌های زمانی ۵ ثانیه عملیات اسپری قطع و وصل می‌شود.

شکل ۱-۵ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های بدون آلایش و دارای آلایش Ti را که در دمای 450°C و بر روی زیرلایه شیشه رشد داده شده‌اند نشان می‌دهد. الگوی پراش پرتو ایکس نشان دهنده‌ی ساختار بس‌بلوری تک میلی WO_3 بدون آلایش است که قله‌ها دارای شدت زیادی نیز هستند. با افزودن آلایش ۲٪ و با افزایش آن به میزان ۶٪ همان‌طور که در طیف مشخص است قله‌ی مشخصی دیده نمی‌شود که نشان دهنده‌ی طبیعت آمورف نمونه‌هاست همچنین یک برآمدگی بین زاویه بین 20° تا 30° دیده می‌شود که مربوط به زیرلایه‌ی شیشه‌ای می‌باشد. هنگامی که میزان آلایش به ۱۰٪ می‌رسد در الگوی پراش پرتو ایکس قله‌های مربوط به ترکیب دوتایی WO_3 و Ti دیده می‌شود. بخشی از شکل با بزرگنمایی بیشتر در گوشه سمت راست نشان داده شده‌است و همان‌طور که از این شکل داخلی برمی‌آید قله ۳ تایی در زاویه $23/5^\circ$ که در مورد WO_3 بدون آلایش وجود دارد با افزودن آلایش به میزان ۱۰٪ جای خود را به قله ۲ تایی می‌دهد که اندکی نیز نسبت به حالت بدون آلایش جابه‌جا شده‌است و این نشان دهنده‌ی این موضوع است که با افزایش آلایش به میزان ۱۰٪ از میزان تک میلی بودن ساختار WO_3 کاسته شده و یک گذار در ساختار فازی انجام شده‌است. ریخت شناسی سطح نمونه‌های WO_3 بدون آلایش و با درصدهای مختلف Ti توسط تصاویر SEM و AFM مورد بررسی قرار گرفت که به ترتیب در شکل ۱-۶ و شکل ۱-۷ نشان داده شده‌است. شکل ۱-۶ (a) تصویر SEM لایه نازک WO_3 را بدون آلایش نشان می‌دهد که دارای یک ساختار از نانو الیاف ریشه مانند می‌باشد [۱۴]. شکل ۱-۶ (b-d) تصویر SEM این نمونه‌ها را به ترتیب با آلایش‌های ۲٪، ۶٪ و ۱۰٪ نشان می‌دهد. در نمونه‌های با آلایش ۲٪ و ۶٪ Ti، ساختار بازهم به صورت الیاف ریشه مانند رشد کرده‌است ولی با افزایش آلایش تراکم ریشه‌های الیاف مانند کاهش می‌یابد. نمونه با ۱۰٪ آلایش Ti ریخت شناسی سطحی کاملاً متفاوتی را از خود نشان می‌دهد و الیاف ریشه مانند ناپدید شده و

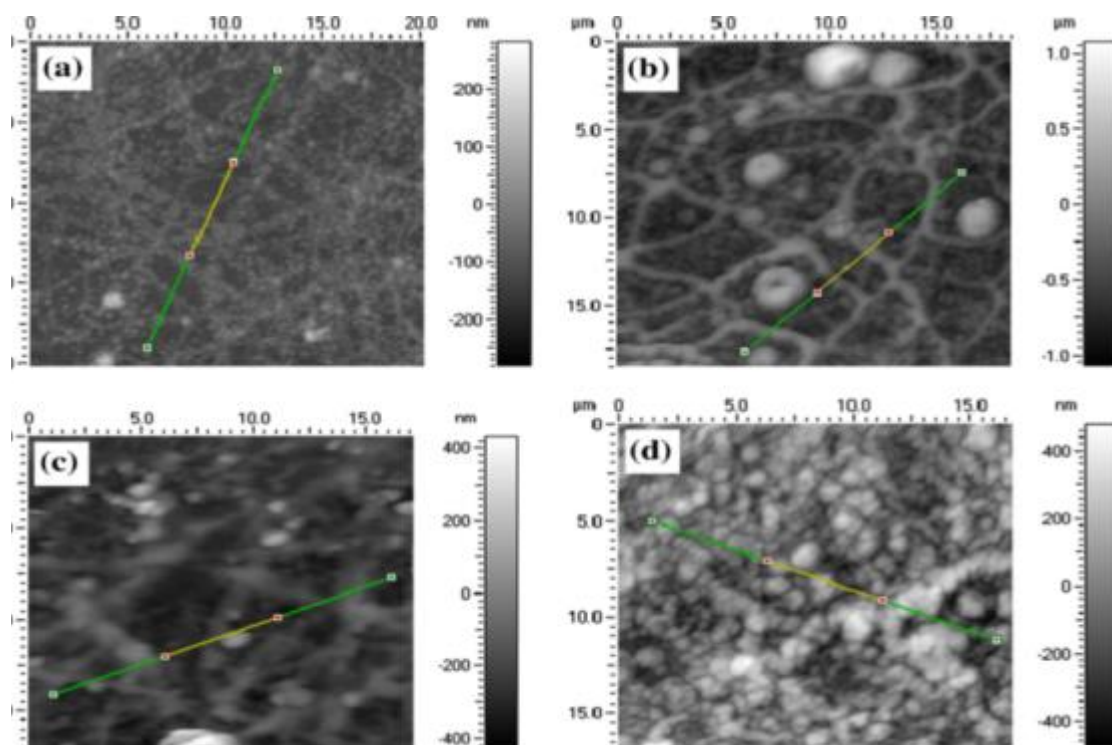
جای خود را به یک ساختار دانه دانه می‌دهند و این بدین معنی است که با افزودن آلایش Ti به WO_3 می‌توان تغییرات قابل ملاحظه‌ای را در ساختار WO_3 ایجاد کرد [۱۴]. شکل ۱-۷ تصاویر پستی و بلندی لایه‌های نازک WO_3 بدون آلایش و درصد‌های مختلف آلایش Ti که با استفاده از دستگاه AFM و در مد ضربه‌ای گرفته شده‌است را نشان می‌دهد. این تصاویر گویای این واقعیت است که با افزایش میزان آلایش در لایه‌ها زبری سطح لایه‌ها افزایش می‌یابد [۱۴].



شکل ۱-۵: الگوی پراش پرتو ایکس برای لایه‌های نازک WO_3 بدون آلایش و با آلایش‌های ۲٪، ۶٪ و ۱۰٪ از Ti [۱۴].



شکل ۱-۶: تصاویر SEM نمونه‌ها (a) بدون آرایش، (b) با آرایش ۲٪ Ti، (c) ۶٪ Ti، (d) ۱۰٪ Ti [۱۴].



شکل ۱-۷: تصاویر AFM نمونه‌ها (a) بدون آرایش، (b) با آرایش ۲٪ Ti، (c) ۶٪ Ti، (d) ۱۰٪ Ti [۱۴].

۱-۲-۲-۲-ویژگی‌های فیزیکی لایه‌های نازک رشد داده‌شده به روش هیدروترمال^۱

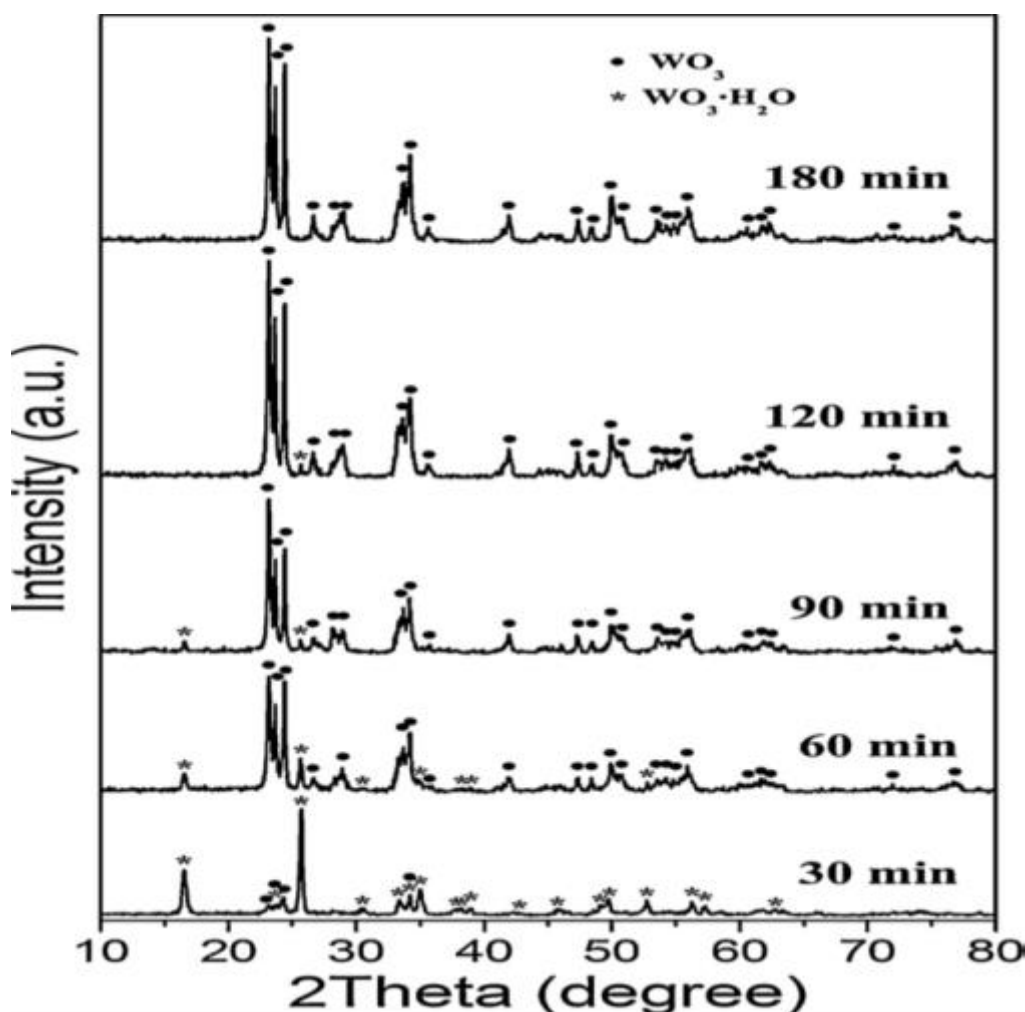
۱-۲-۲-۱- بررسی اثر مدت زمان گرمادهی و مقدار اسید سیتریک

در سال ۲۰۱۱ سانگ پانیچ و دیگران توانستند نانو صفحه‌های WO_3 در مقیاس بزرگ را با استفاده از روش هیدروترمال و با کیفیتی بسیار مناسب رشد دهند که در آن از روش هیدروترمال با استفاده از میکروویو^۲ و با قدرت ۲۷۰ وات استفاده شده است [۱۹]. آنها از سدیم تنگستات دی‌هیدرات ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) به عنوان منبع تنگستن، اسید سیتریک ($C_6H_5O_7 \cdot H_2O$)، آب دو بار یونیزه و اسید هیدروکلریک (HCl) برای محلول سازی استفاده کردند. محلول‌های ساخته‌شده در داخل اتوکلاو^۳ با قدرت ۲۷۰ وات قرار داده شده و در زمان‌های مختلف ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه در داخل دستگاه باقی ماندند و ۳ نمونه نیز با مقادیر متفاوت اسید سیتریک آماده شد که به ترتیب S۱، S۲ و S۳ نامگذاری شدند [۱۹]. الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه S۲ بررسی گردید و نشان داد که در نمونه‌ی با مدت زمان ۱۸۰ دقیقه ساختار فقط شامل اکسید تنگستن که کاملاً دارای ساختار تک‌میلی است رشد پیدا کرده است و برای زمان‌های کوتاه‌تر مخلوطی از WO_3 تک‌میلی و $WO_3 \cdot H_2O$ راست گوشه می‌باشد که در شکل ۸-۱ نشان داده شده‌است. تصاویر SEM نمونه‌ها برای زمان‌های متفاوت در شکل ۹-۱ نشان داده شده است، برای مدت زمان ۳۰ دقیقه (شکل ۹a) یک ساختار نا منظم از نانو صفحه‌ها که جهت گیری‌های متفاوتی نیز دارند مشاهده می‌شود. با افزایش زمان از ۳۰ دقیقه به ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه به تدریج به سمت یک ساختار نانو صفحه‌ای مستطیل شکل می‌رود که در ۱۸۰ دقیقه این ساختار منظم‌ترین حالت خود را دارد. همچنین تصاویر SEM برای نمونه‌های S۱ و S۳ در مدت زمان ۶۰ دقیقه نیز نشان می‌دهد که ریخت‌شناسی WO_3 را می‌توان با استفاده از مدت زمان و میزان اسید سیتریک کنترل کرد.

^۱ Hydrothermal

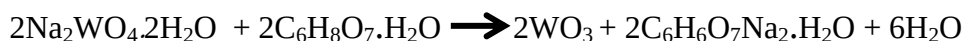
^۲ MicroWave

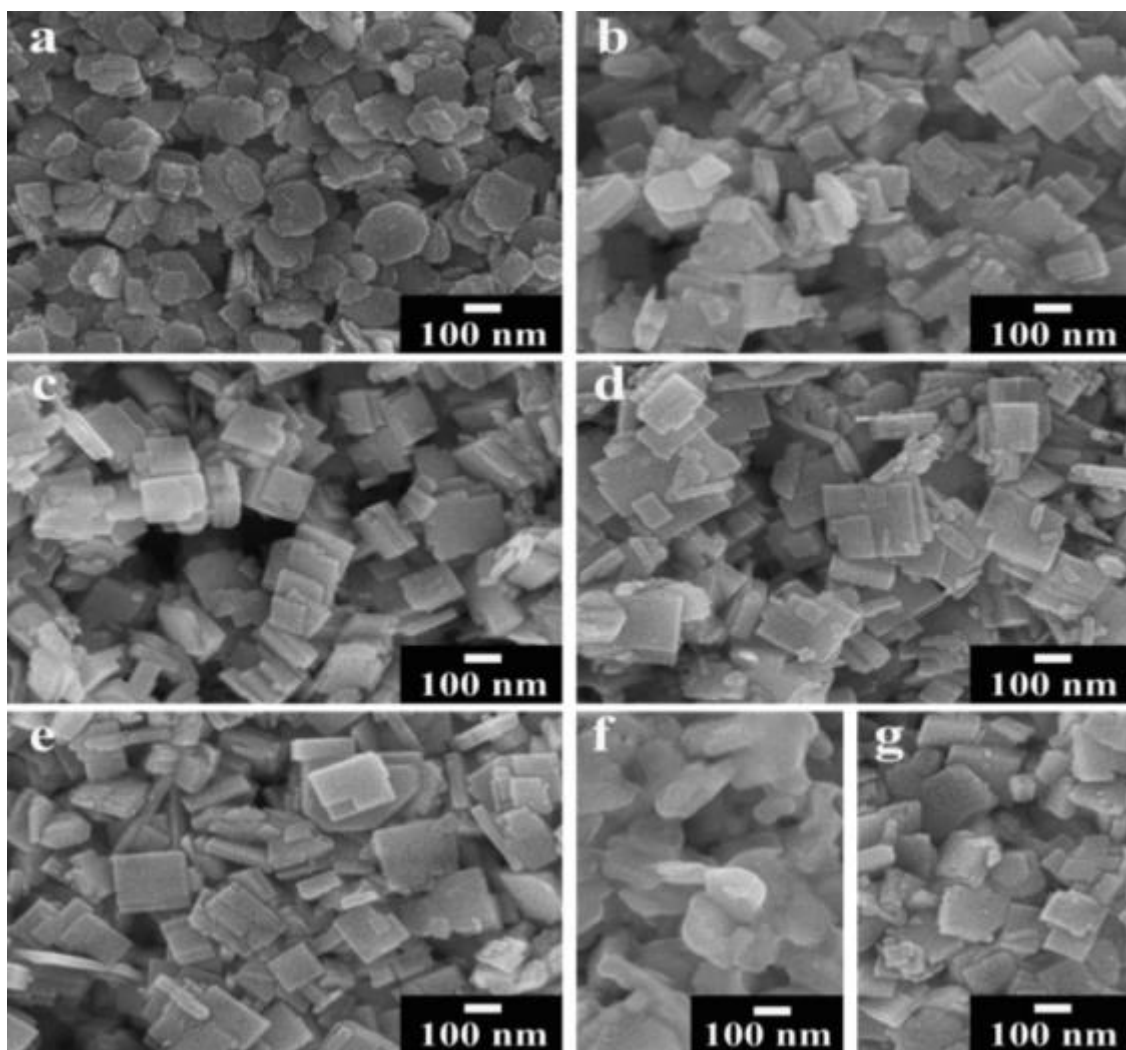
^۳ AutoClave



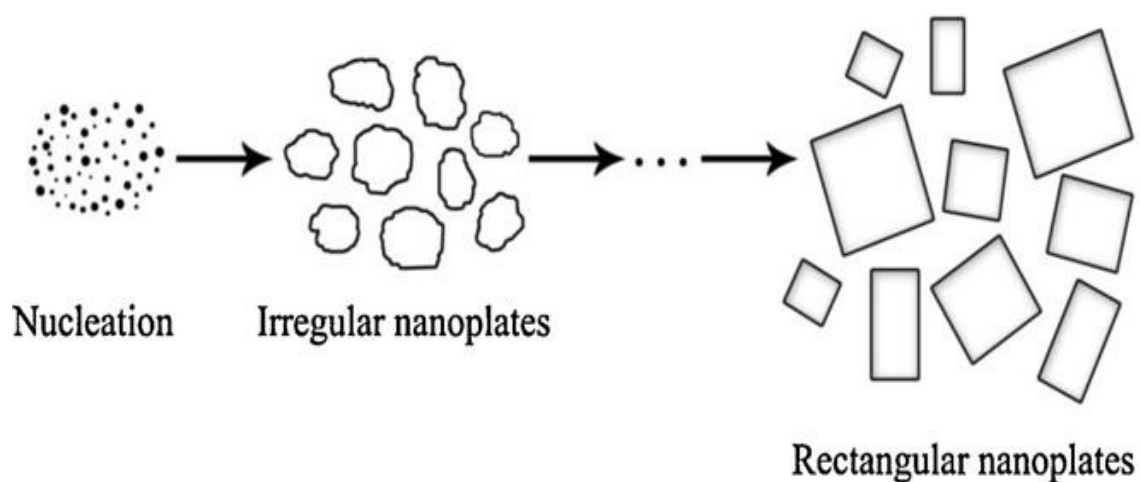
شکل ۱-۸: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها برای مدت زمان‌های متفاوت [۱۹].

طی فرآیند هیدروترمال سدیم تنگستات دی هیدرات با اسید سیتریک واکنش داده و مولکول‌های WO_3 را به وجود می‌آورند که این شروع مرحله شکل‌گیری هسته‌ها می‌باشد و در نهایت به شکل نانو صفحه‌های WO_3 رشد می‌کند. در ابتدا نانو صفحه‌ها بی‌نظم هستند ولی با افزایش مدت زمانی که در اتوکلاو هستند این نانو صفحه‌ها منظم‌تر شده و شکل مستطیلی به خود می‌گیرند که در شکل ۱-۱۰ نشان داده شده است. قابل ذکر است که نانو صفحه‌ها در اندازه‌های متفاوت شکل می‌گیرند که اندازه‌ی آنها توسط زمان، آهنگ رشد و سایر عوامل محیطی قابل کنترل است.





شکل ۹-۱: تصاویر SEM نمونه‌های S۲ در مدت زمان‌های (a) ۳۰، (b) ۶۰، (c) ۹۰، (d) ۱۲۰، (e) ۱۸۰ دقیقه، (f) نمونه‌ی S۱ در مدت زمان ۶۰ دقیقه و (g) نمونه‌ی S۳ در مدت زمان ۶۰ دقیقه [۱۹].

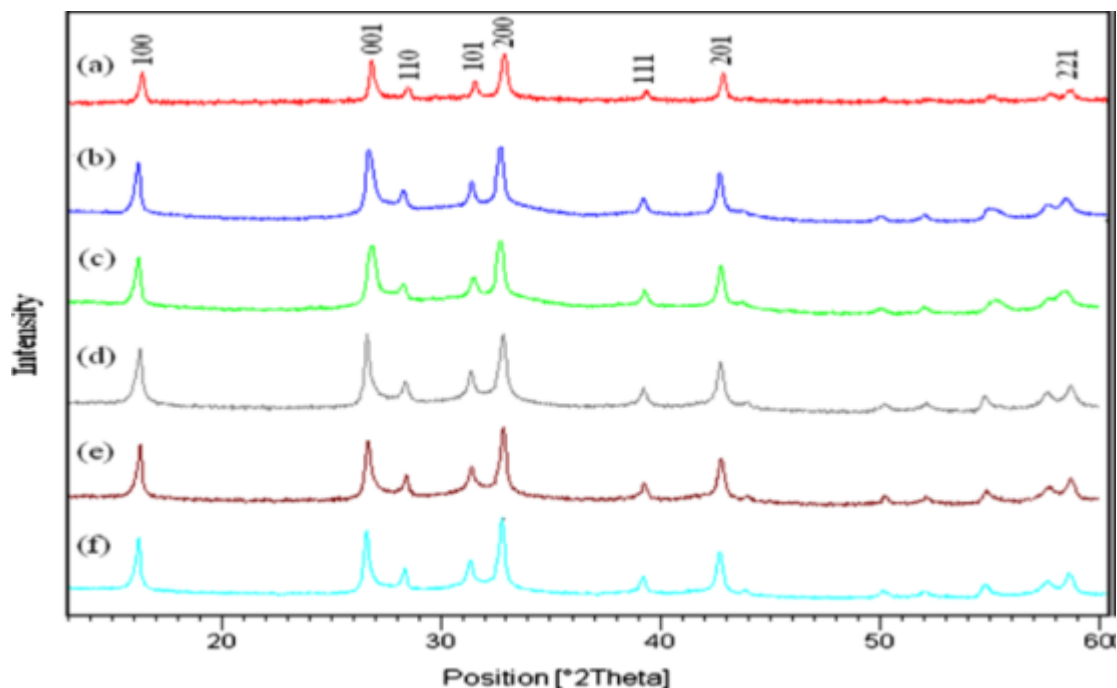


شکل ۱۰-۱: طرح الگووار از مراحل رشد و تشکیل نانو صفحه‌های WO₃ [۱۹].

و در نهایت گاف نواری WO_3 که با محلول S_2 رشد داده شده بود و به مدت ۱۸۰ دقیقه در دستگاه اتوکلاو قرار داده شده بود مقدار ۲/۷۱ eV بود.

۱-۲-۲-۲- بررسی اثر نسبت مولی تنگستن و سدیم سولفات

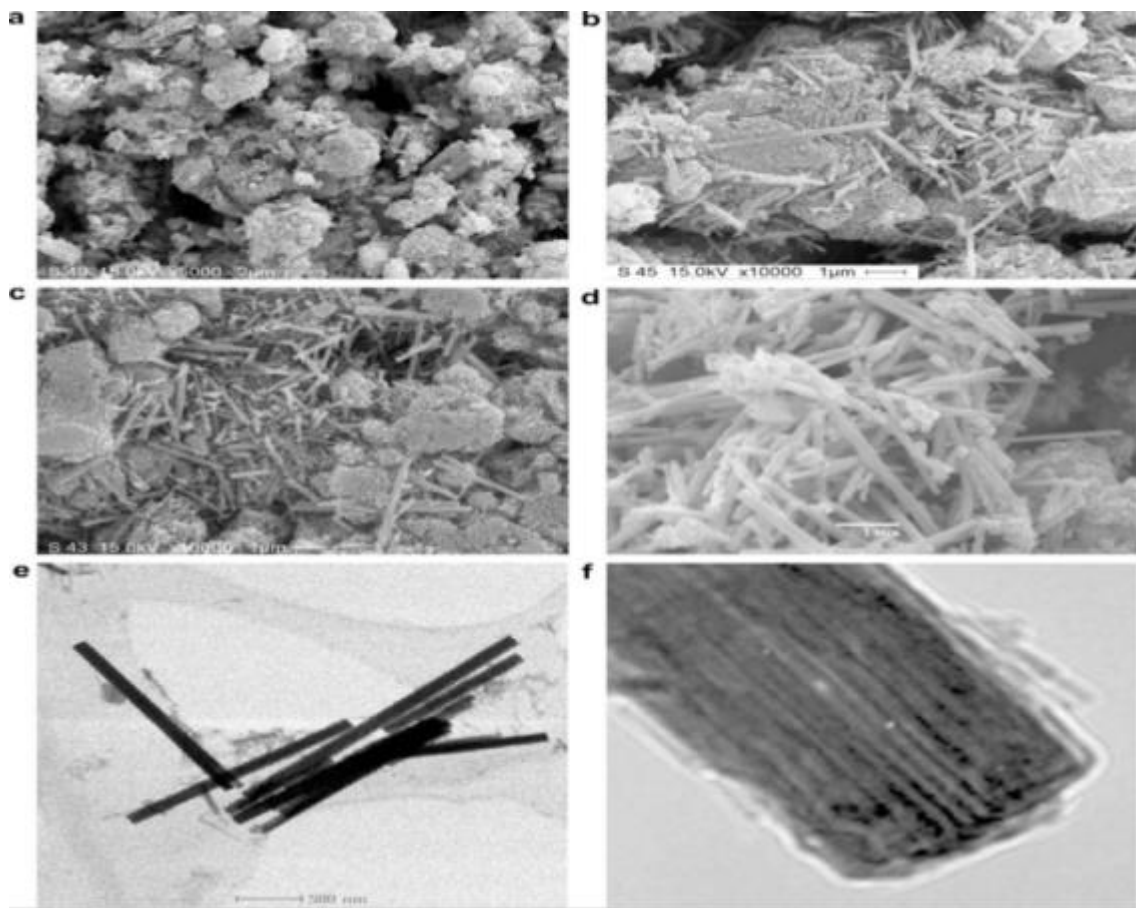
در سال ۲۰۰۹ سالماووی و دیگران برای تهیه نانو میله‌های WO_3 با ساختار شش گوشه با استفاده از روش هیدروترمال اقدام کردند [۲۰]. آنها نیز از سدیم تنگستات دی هیدرات به عنوان منبع تنگستن استفاده کردند. آنها برای این کار از اسید هیدروکلریک و سدیم سولفات استفاده کردند و PH محلول را در نزدیکی ۱ نگاه داشتند و سپس محلول بدست آمده را با استون شستند تا باقی‌مانده‌ی مواد آلی آن از بین رود و در نهایت در دمای $80^{\circ}C$ گرما دهی نمودند [۲۰]. با کنترل نسبت مولی مواد شروع کننده واکنش ($Na_2SO_4:W$) نانو میله‌های WO_3 را می‌توان با کیفیت و خلوص بالا بدست آورد. شکل ۱-۱۱ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها را که با نسبت‌های مولی متفاوت ($Na_2SO_4:W$) (a) ۵:۱، (b) ۲/۵:۱، (c) ۱/۲۵:۱، (d) ۰/۶۲:۱، (e) ۰/۳۰:۱ و (f) ۰/۱۵:۱ تهیه شده‌اند را نشان می‌دهد. تمام قله‌های بدست آمده به درستی WO_3 را با ساختار شش گوشه نشان می‌دهد. شدت قله‌های بدست آمده با شدت قله‌های مراجع دیگر یکسان نیست که این به دلیل نسبت مولی متفاوت آنهاست. غیر از فاز شش گوشه WO_3 که دارای کیفیت بسیار بالایی است هیچ فاز دیگری در الگوی پراش پرتو ایکس دیده نمی‌شود. برای درک بهتر چگونگی رشد نانو میله‌ها، آنها نسبت مولی Na_2SO_4 را تغییر داده و دیگر شرایط را بدون تغییر باقی گذاشتند. ریخت شناسی سطح را توسط تصاویر SEM بررسی کردند. نتایج تصاویر SEM کاملاً گویای این واقعیت است که نسبت مولی Na_2SO_4 تاثیر بسیاری بر روی ساختار نانو میله‌ها دارد. شکل ۱-۱۲ مشخص است که وقتی نسبت مولی ۰/۶۲:۱ $Na_2SO_4:W=$ است تنها نانو میله‌ها و نانو سیم‌های بی‌نظم در نمونه ایجاد شده‌است [۲۰].



شکل ۱-۱۱: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها که با نسبت‌های مولی متفاوت (a) ۵:۱، (b) ۲/۵:۱، (c) ۱/۲۵:۱، (d)

۰/۶۲:۱، (e) ۰/۳۰:۱ و (f) ۰/۱۵:۱ [۲۰].

با افزایش نسبت مولی به ۱/۲۵:۱ نانو میله‌های بیشتری رشد کرده و قطر آنها نیز افزایش پیدا می‌کند که در قسمت b همین شکل مشخص است. با توجه به شکل ۱۲c می‌توان دریافت که با افزایش نسبت مولی به میزان ۲/۵:۱، WO_3 با ساختار کاملاً شش گوشه رشد کرده و نانو میله‌ها کامل‌تر شده‌اند. در قسمت d و e همین شکل می‌توان دید که با افزایش نسبت مولی به ۵:۱ ساختار میله مانند با قطری در حدود ۴۰ تا ۵۰ nm و طولی در حدود ۵ μm را دارند. شکل‌های ۱۲e و ۱۲f تصاویر TEM نمونه‌ها را نشان می‌دهد. هدف از این کار پیدا کردن شرایطی بهینه برای رشد WO_3 در ساختار شش گوشه بوده است که در شکل ۱۲d می‌توان آن را مشاهده کرد و به این نتیجه رسید که سدیم سولفات تاثیر زیادی بر روی ساختارها دارد و با کنترل آن می‌توان به ساختاری بهینه دست پیدا کرد [۲۰].



شکل ۱-۱۲: تصاویر SEM برای نمونه‌های تولید شده با نسبت‌های مولی متفاوت $\text{NaWO}_4:\text{W}$

(a) $0.0/62:1$ ، (b) $1/25:1$ ، (c) $2/5:1$ ، (d) $5:1$ و TEM نمونه‌ها به ازای نسبت‌های مولی متفاوت

(e) $\text{NaWO}_4:\text{W}$ و (f) $20:1$.

۱-۲-۳- استفاده از روش هیدروترمال برای لایه‌نشانی چرخشی

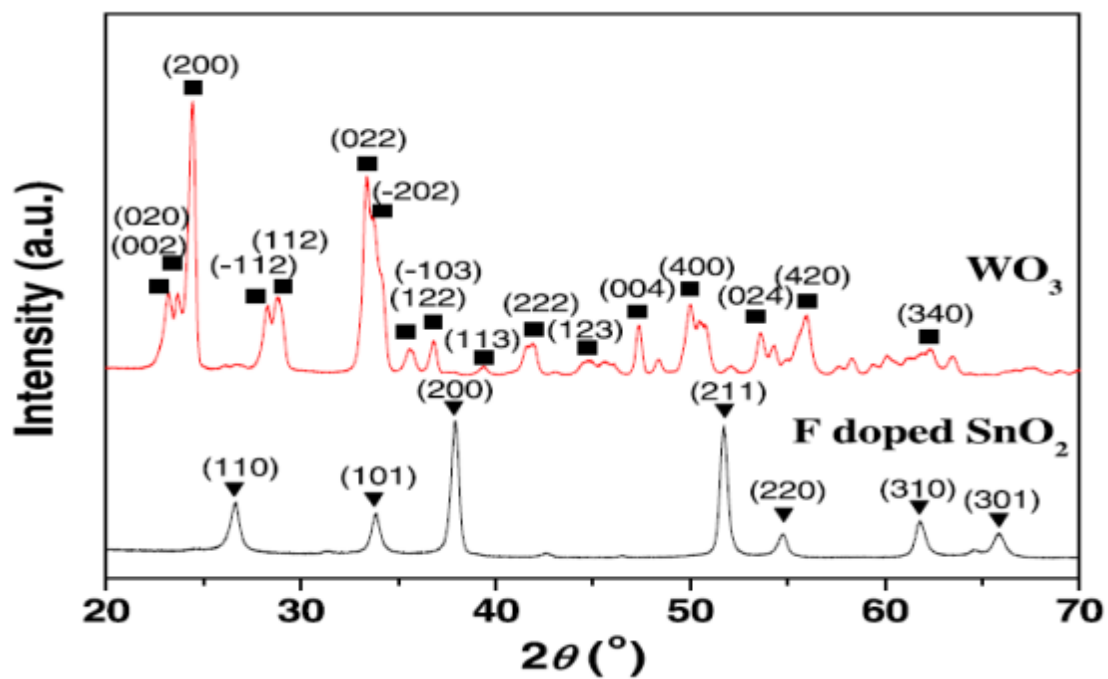
در سال ۲۰۰۹ ژیاوو و دیگران بر روی رشد نانو ساختارهای WO_3 از طریق روش هیدروترمال برای کاربردهای الکتروکرومیکی تحقیقات خود را انجام دادند، آنها پودر بدست آمده از روش هیدروترمال را برای لایه‌نشانی با روش چرخشی استفاده کردند [۲۱]. در این کار نیز آنها از سدیم تنگستات دی هیدرات ($\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{W}$)، آب دوبار یونیزه و اسید هیدروکلریک (HCl) به عنوان مواد اصلی استفاده کردند و محلول را به اتوکلاو منتقل کرده و در نهایت محلول بدست آمده را برای استفاده از روش

لایه‌نشانی چرخشی بکار بردند. در این کار از زیرلایه‌های FTO استفاده شد و سپس در دمای 400°C و در معرض هوا به مدت ۴۰ دقیقه بازپخت گردید.

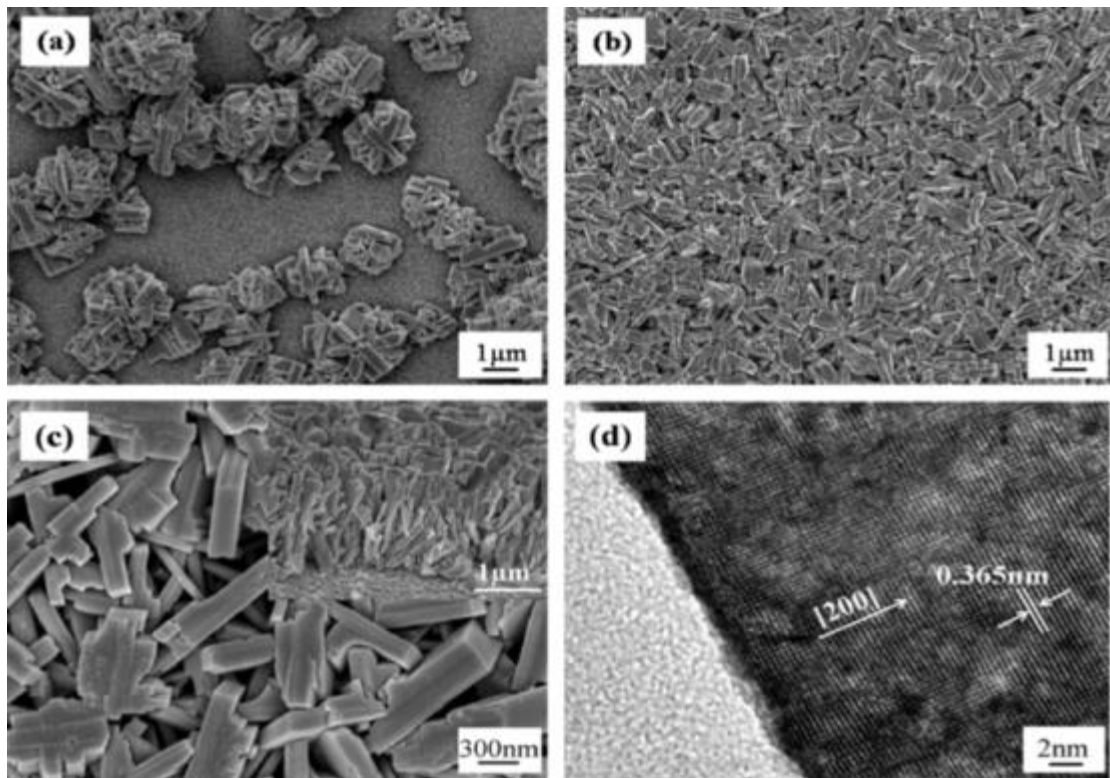
شکل ۱-۱۳ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها که دارای زیرلایه FTO هستند را نشان می‌دهد. تمام قله‌های مشاهده شده نشان دهنده WO_3 با ساختار تک میلی است که دارای کیفیت بلوری بسیار بالا می‌باشد که دارای ثابت شبکه‌های $a=7/301$ ، $b=7/539$ ، $c=7/690$ هستند [۲۱].

شکل ۱-۱۴ ریخت شناسی سطح نمونه‌ها را نشان می‌دهد، شکل a مربوط به نانو ذرات WO_3 است و شکل‌های b و c نیز مربوط به لایه نازک WO_3 است. تصویر داخلی شکل c تصویر سطح مقطع این لایه نازک است. همان‌طور که از شکل a پیداست تراکم ذرات در این حالت کم است و دارای یکنواختی پایینی می‌باشند و چسبندگی آنها به سطح نیز بسیار پایین است که به راحتی با آب از بین می‌روند. پس از رشد لایه نازک این ماده همان‌طور که در شکل پیداست یکنواختی سطح بسیار بالاتر رفته، چسبندگی بیشتر شده و نانو صفحه‌هایی شروع به رشد می‌کنند. همچنین ضخامت لایه نازک در شکل c در حدود $1/5\mu\text{m}$ می‌باشد. شکل d هم تصویر TEM نمونه‌ی WO_3 صفحه مانند را نشان می‌دهد.

همان‌طور که می‌دانیم میزان عملکرد در بحث الکتروکرومیک به میزان بلوری بودن نمونه بستگی دارد، و به طور کلی در مقیاس صنعتی یک ساختار آمورف از WO_3 بسیار سریع‌تر از نوع بلوری آن حتی با کیفیت بلوری بسیار بالا، می‌تواند کار کلید زنی را انجام دهد اما مشکل اصلی در WO_3 از نوع آمورف برای استفاده در خواص الکتروکرومیک این است که به دلیل وجود یک سری برهم‌کنش‌های ناخواسته در نوع آمورف که به دلیل راهیابی عیوب و نواقص به ساختار ماده رخ داده‌است میزان عملکرد کاهش یافته و به همین دلیل از نوع بلوری آن استفاده می‌کنند. به هر حال در کاربردهایی هم‌چون پنجره‌های هوشمند که هدف اصلی آن استفاده بهینه از انرژی است بهره‌گیری از WO_3 با ساختار بلوری کاملتر مزایایی را دارد [۲۱].



شکل ۱-۱۳: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ی FTO به تنهایی و نمونه‌ی WO_3 که در مرحله بعد روی آن لایه‌نشانی شده [۲۱].

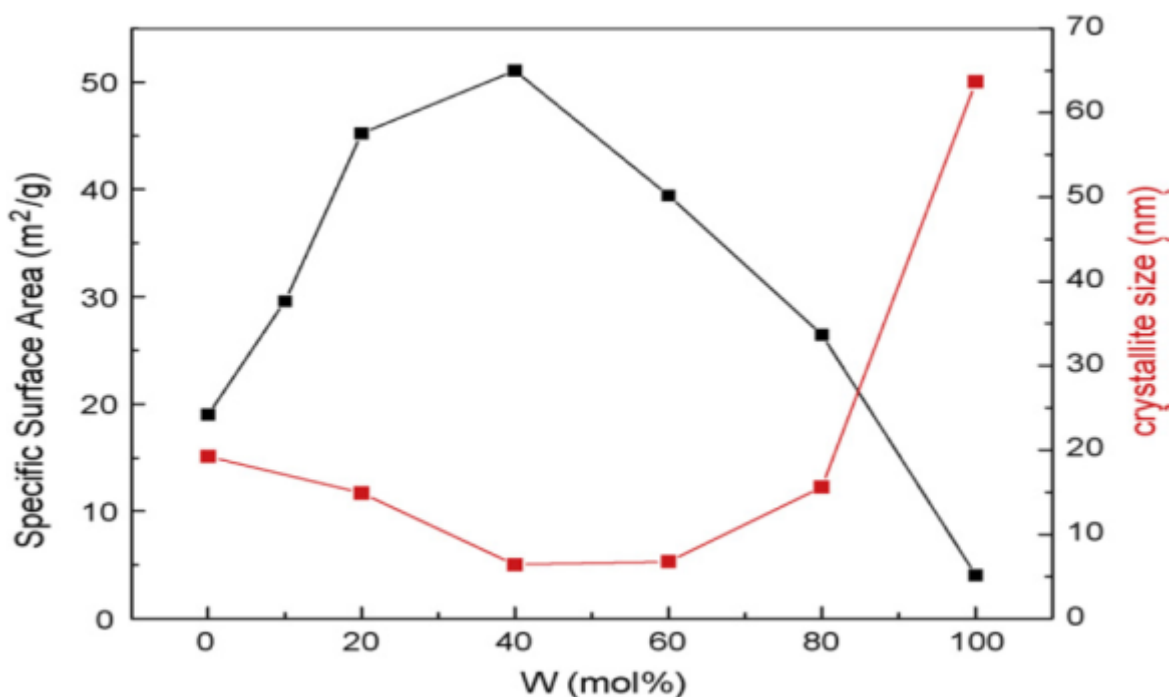


شکل ۱-۱۴: تصویر a، نانو ذرات WO_3 ، تصاویر b,c، رشد لایه نازک WO_3 را نشان می‌دهد و شکل d تصویر TEM نمونه‌ها [۲۱].

۴-۲-۲-۱- ناخالص سازی در روش هیدروترمال

در سال ۲۰۱۰ شولی، دیانگ گینگ و دیگران سعی در سنتز و مشخصه‌یابی نانو کامپوزیت‌های WO_3 و SnO_2 برای کاربرد حسگری گاز NO_2 با استفاده از روش هیدروترمال کردند [۲۲]. برای این کار آنها از کلرید قلع ۵ آبه ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) و آمونیوم متا تنگستات هیدرات ($(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) به عنوان مواد اصلی استفاده کردند. آنها پس از آماده سازی محلول مورد نیاز به روش هیدروترمال و در دمای بین $400-1000^\circ\text{C}$ از آن برای لایه‌نشانی به روش سل استفاده کردند [۲۲].

تاثیر ترکیب مخلوط بر مساحت سطح مقطع ویژه و اندازه بلورک‌ها در شکل ۱-۱۵ نشان داده شده‌است. در درصد‌های ۲۰ تا ۴۰ درصد اتمی از WO_3 از مخلوط که در دمای 600°C بازپخت شده‌است، مساحت سطح مقطع ویژه بالاتر از سایر درصد‌های اتمی می‌باشد و با افزایش بیشتر درصد WO_3 در مخلوط مساحت سطح مقطع ویژه کاهش می‌یابد.

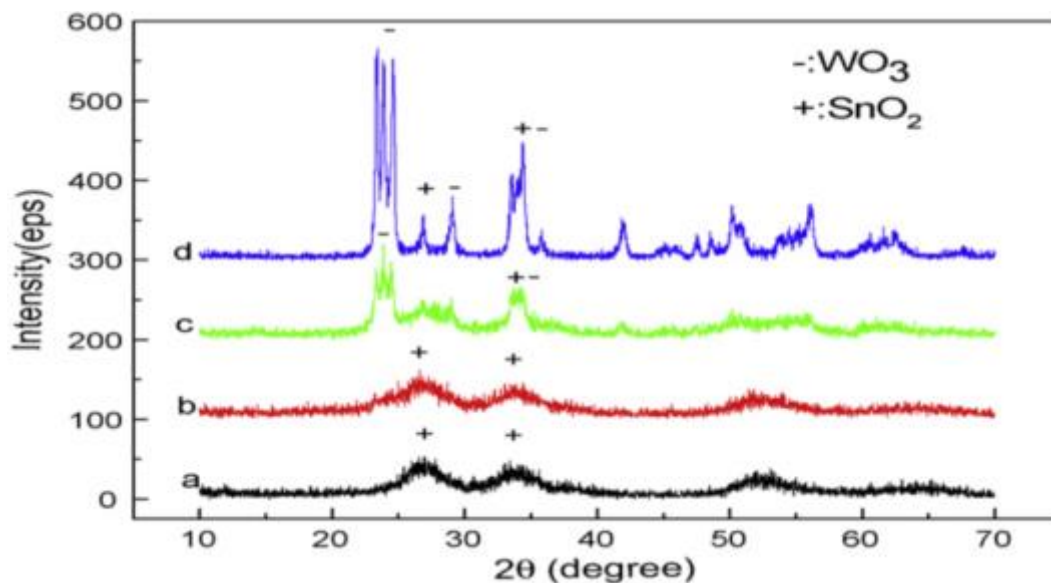


شکل ۱-۱۵: ارتباط میزان درصد اتمی WO_3 در مخلوط با مساحت سطح مقطع ویژه و اندازه بلورک [۲۲].

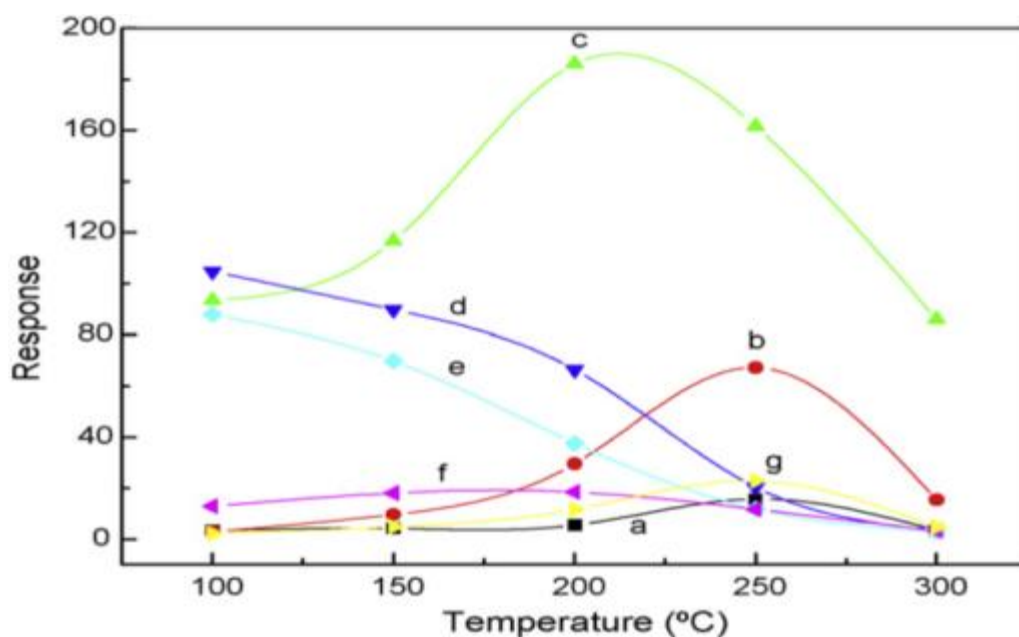
الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها نیز مورد مطالعه قرار گرفت و قله‌های بدست آمده با داده‌های قبلی استاندارد مطابقت داده شد و اندازه بلورک‌های SnO_2 موجود در مخلوط با درصدهای اتمی متفاوت با استفاده از رابطه شرر مورد مطالعه قرار گرفت. اندازه بلورک‌ها ($6/41-14/92\text{nm}$) در درصدهای اتمی ۲۰ تا ۴۰ درصد از اندازه بلورک‌ها در سایر درصدها کوچک‌تر بوده ولی با عبور از این ناحیه با افزایش میزان درصد اتمی WO_3 اندازه بلورک‌ها نیز بزرگ‌تر می‌شود [۲۲].

شکل ۱-۱۶ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با درصدهای اتمی متفاوت را نشان می‌دهد که از این روش هم برای پیدا کردن اندازه بلورک‌ها استفاده می‌شود. برای نانو کامپوزیت‌هایی که دارای درصد اتمی بین ۰ تا ۴۰ درصد اتمی از WO_3 هستند در الگوی پراش پرتو ایکس تنها قله‌های SnO_2 مشاهده می‌شود. هنگامی که درصد اتمی WO_3 از ۴۰٪ می‌گذرد در الگوی پراش پرتو ایکس قله‌های WO_3 مشاهده می‌شود. بلوری شدن WO_3 و مشاهده قله‌های آن در الگوی پراش پرتو ایکس ناشی از افزایش اندازه بلورک‌های SnO_2 و کاهش سطح مقطع ویژه آن است. غلظت سل در مراحل آماده‌سازی نیز بر سطح مقطع ویژه و اندازه بلورک‌ها تاثیر می‌گذارد. وقتی غلظت سل آماده‌شده به بالاتر از ۰/۲ مولار افزایش، یا پایین‌تر از ۰/۰۵ مولار کاهش می‌یابد باعث کاهش در سطح مقطع ویژه و افزایش در اندازه بلورک‌ها می‌شود و غلظت مناسب در نظر گرفته شده برای این کار ۰/۰۱ مولار است [۲۲]. پاسخ حسگر ساخته شده نسبت به 200 ppm NO_2 در دمای $300-100^\circ\text{C}$ مورد بررسی قرار گرفت. میزان پاسخ برای آلایش‌های متفاوت و در دماهای مختلف در شکل ۱-۱۷ نشان داده شده است.

شکل ۱-۱۷ نشان می‌دهد که میزان پاسخ حسگر به درصد آلایش WO_3 بستگی زیادی دارد و در نانو کامپوزیت با درصد آلایش ۲۰٪ اتمی از WO_3 بالاترین میزان پاسخ‌گویی در دمای 200°C مشاهده می‌شود و با افزایش میزان آلایش میزان پاسخ‌گویی به تدریج کاهش می‌یابد زیرا با افزایش میزان آلایش به بالای ۴۰٪، میزان سطح مقطع ویژه کاهش می‌یابد.

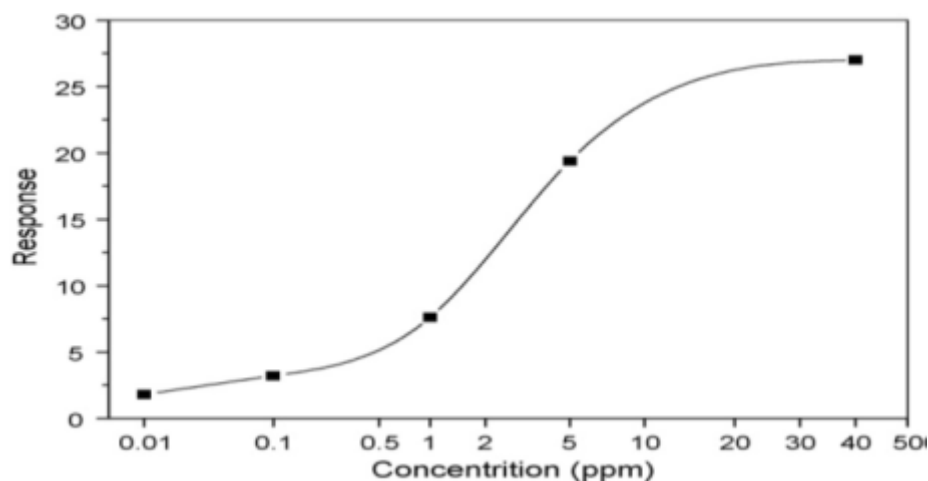


شکل ۱-۱۶: الگوی پراش پرتو ایکس نانوکامپوزیت‌ها با درصد‌های آلیش متفاوت WO_3 که در دمای 600°C و به مدت ۶ ساعت گرمادهی و خشک شده‌اند (a) WO_3 ۲۰٪ (b) WO_3 ۴۰٪ (c) WO_3 ۶۰٪ (d) WO_3 ۸۰٪ [۲۲].

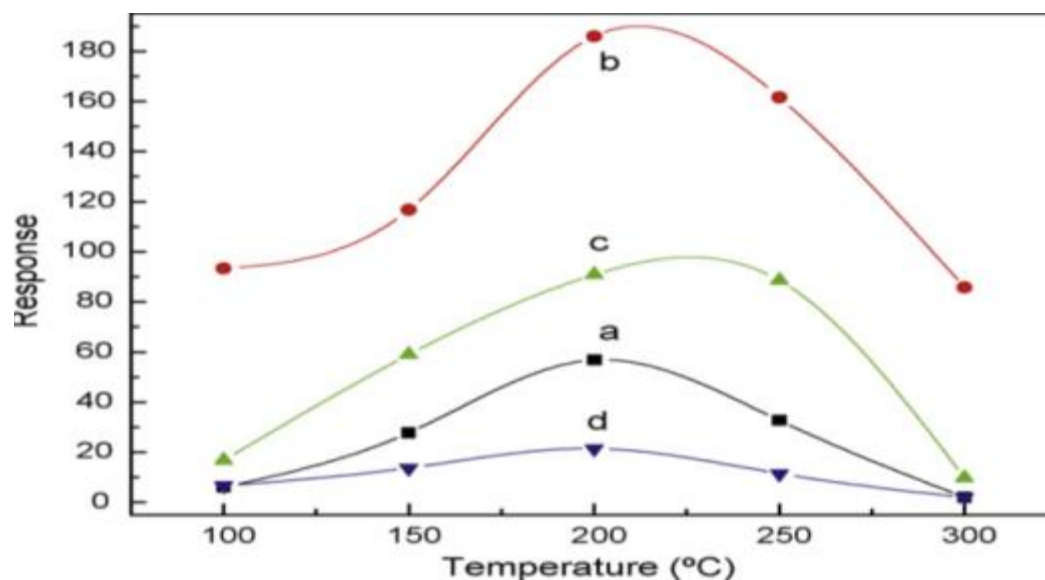


شکل ۱-۱۷: میزان پاسخ‌گویی نانوکامپوزیت که در دمای 600°C و به مدت ۶ ساعت گرمادهی و خشک شده در معرض 200 ppm از گاز NO_2 [۲۵] (a) SnO_2 (b) SnO_2 - WO_3 ۱۰٪ (c) SnO_2 - WO_3 ۲۰٪ (d) SnO_2 - WO_3 ۴۰٪ (e) SnO_2 - WO_3 ۶۰٪ (f) SnO_2 - WO_3 ۸۰٪ (g) WO_3 [۲۲].

شکل ۱-۱۸ میزان پاسخ نانو کامپوزیت با ۲۰٪ آلیش WO_3 را در غلظت‌های مولی متفاوت از NO_2 را در دمای $200^{\circ}C$ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت میزان پاسخ‌گویی افزایش می‌یابد. شکل ۱-۱۹ میزان پاسخ نانو کامپوزیت با ۲۰٪ آلیش WO_3 را در دماهای مختلف خشک‌سازی نشان می‌دهد.

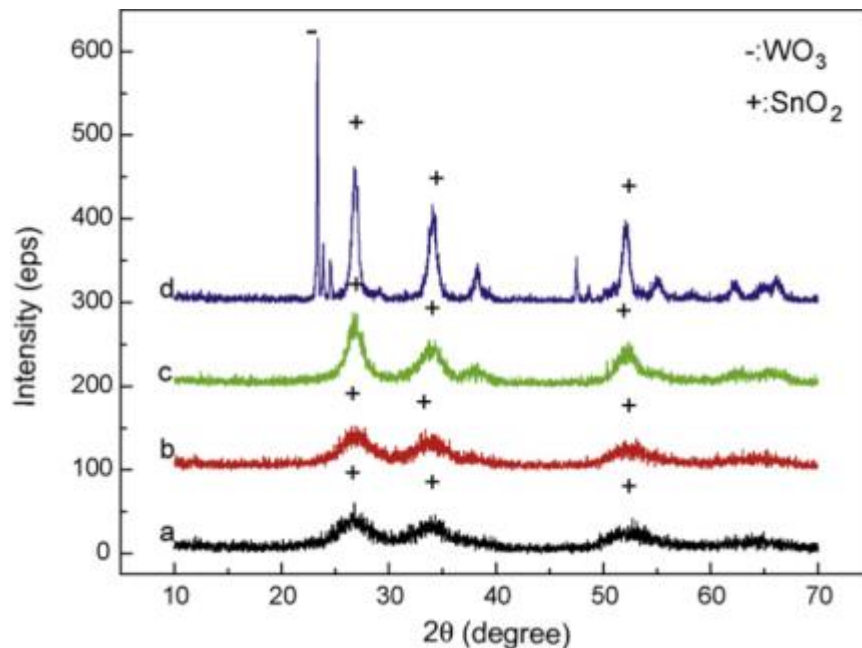


شکل ۱-۱۸ : میزان پاسخ نانو کامپوزیت با ۲۰٪ آتمی WO_3 را معرض غلظت‌های متفاوت از NO_2 در دمای $200^{\circ}C$ [۲۲].



شکل ۱-۱۹ : میزان پاسخ‌گویی نانو کامپوزیت با ۲۰٪ آلیش WO_3 در دماهای متفاوت خشک‌سازی
 $400^{\circ}C$ (a) $600^{\circ}C$ (b) $800^{\circ}C$ (c) $1000^{\circ}C$ (d) [۲۲].

شکل ۱-۲۰ الگوی پراش پرتو ایکس نانو کامپوزیت‌ها با درصد آلیش ۲۰٪ WO_3 و در دماهای خشک کردن و گرمادهی متفاوت نشان می‌دهد و همان‌طور که از شکل پیداست با افزایش دمای خشک سازی محل قله‌ها مشخص‌تر شده و محل قله‌های WO_3 را بهتر نشان می‌دهد.



شکل ۱-۲۰: الگوی پراش پرتو ایکس نانو کامپوزیت‌ها با درصد آلیش ۲۰٪ WO_3 و در دماهای خشک‌سازی (a) ۴۰۰ °C (b) ۶۰۰ °C (c) ۸۰۰ °C (d) ۱۰۰۰ °C [۲۲].

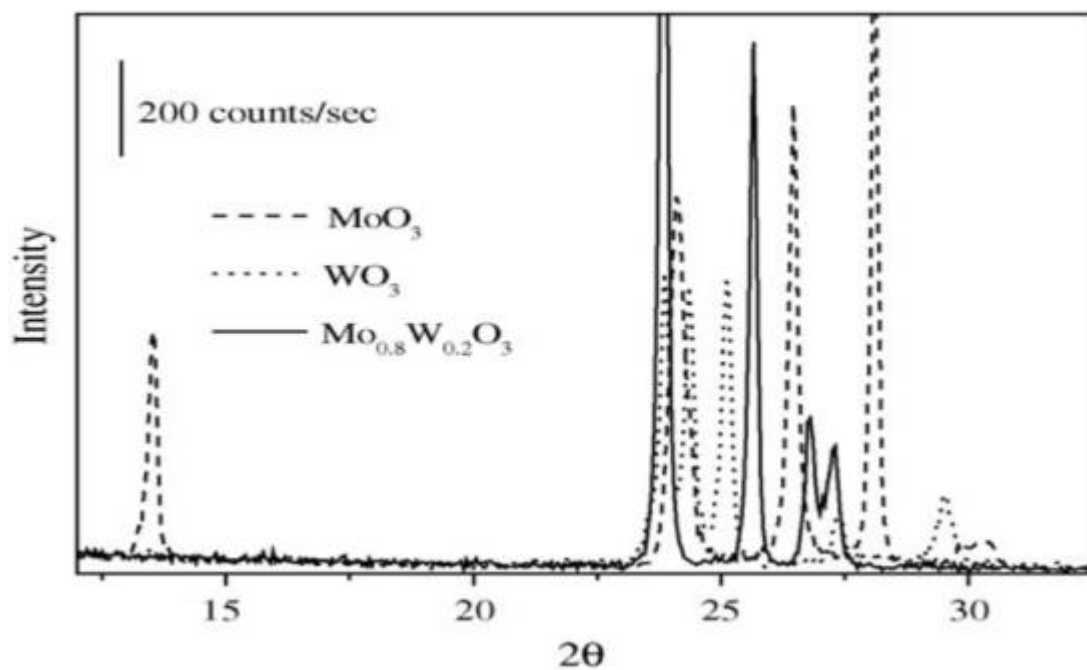
همان‌طور که ابتدا گفته شد برای بهبود خواص اکسید تنگستن در کاربردهای خاص یا برای ایجاد قابلیت گزینندگی در حسگرهای گازی می‌توان آن را با آلیش‌های بسیار متنوعی ترکیب کرد، از جمله این آلیش‌ها MoO_3 و SnO_2 است که با داشتن خواص فیزیکی و شیمیایی بسیار نزدیکی که به WO_3 دارد می‌تواند در بهبود کاربردهای آن به ویژه در بحث الکتروکرومیک، سلول‌های خورشیدی و حسگری گازی نقش به سزایی داشته‌باشد [۲۲].

در سال ۲۰۰۵ سارا موراندی و سایر همکارانشان سعی در رشد ترکیب دوتایی MoO_3-WO_3 با استفاده از روش هیدروترمال و برای کاربردهای حسگری گازی کردند، آنها برای این کار از زیرلایه‌های آلومینا و سیلیکونی استفاده کردند [۱۵]. هدف ساخت حسگرهایی با خاصیت گزینندگی و حساسیت

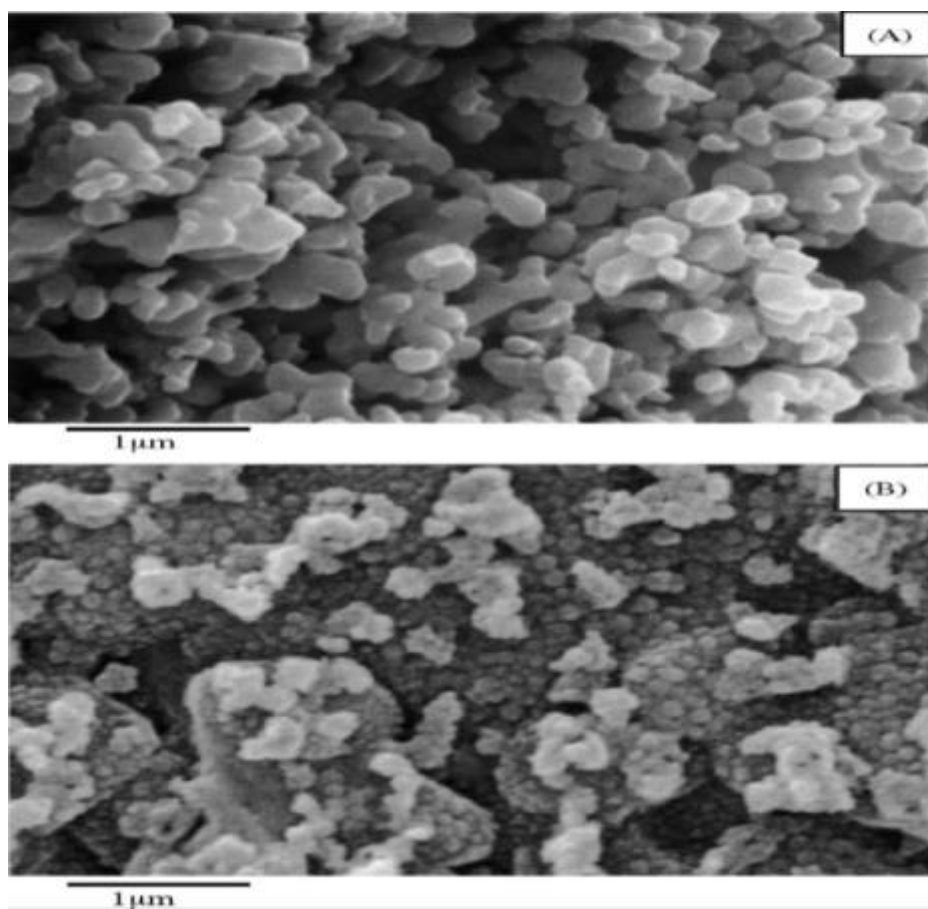
بیشتر بود و از جمله گازهایی که مورد بررسی قرار گرفت گازهای گلخانه‌ای CO و NO₂ بود که به شدت سلامت انسان‌ها را تهدید می‌کند. WO₃ به تنهایی حسگر خوبی برای گاز NO₂ می‌باشد و MoO₃ نیز به تنهایی حساسیت خوبی در مقابل NO₂ و CO₂ دارد [۱۵].

آنها از مواد اولیه (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O و (NH₄)₁₀W₁₂O₄₁·7H₂O به منظور تهیه پودری با مخلوط این دو اکسید فلزی با نسبت Mo/W:80/20 استفاده کردند، همچنین آنها از W و Mo به عنوان قرص مورد استفاده در لایه‌نشانی به روش کند و پاش استفاده کردند و از زیرلایه آلومینا و سیلیکون تک بلوری استفاده کردند و در نهایت لایه نازک ایجاد شده دارای ۸۸٪ Mo و ۱۲٪ W بود که دارای نسبت‌های تقریباً یکسانی با پودر به کار رفته می‌باشد.

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ی پودری در شکل ۱-۲۱ نشان داده شده‌است. همان طور که شکل گویاست تا زمانی که طیف نزدیک به WO₃ و MoO₃ خالص نباشد قله‌ای را نشان نمی‌دهد، که این بر این موضوع که یک فاز جدید از این ماده تشکیل شده است دلالت دارد اما به هر حال طیف بدست آمده با الگوی α-Mo_{0.5}W_{0.5}O₃ موجود در بانک اطلاعاتی شباهت زیادی را دارد [۱۵]. تصاویر SEM نمونه‌ها در شکل ۱-۲۲ نشان داده شده‌است و نمونه‌ی پودری را با نمونه‌ی لایه نازک تهیه شده می‌توان مقایسه کرد. قسمت A شکل که نشان دهنده‌ی نمونه‌ی پودری است ساختار کلوخه مانندی از ذرات تقریباً کروی شکل را که به صورت نامنظم در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند را نشان می‌دهند، این کلوخه‌ها در اندازه خیلی یکسان نبوده و قطر آنها بین ۱۰۰ تا ۶۰۰ nm می‌باشد. لایه نازک لایه‌نشانی شده بر روی آلومینا در قسمت B نشان داده شده‌است که ساختاری همگن و فشرده از ذرات کروی که به صورت کلوخه‌های بی‌نظمی رشد کرده‌اند را نشان می‌دهد [۱۵].



شکل ۱-۲۱: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ی پودری [۱۵].



شکل ۱-۲۲: تصاویر SEM نمونه‌ی پودری (A) و نمونه‌ی لایه نازک (B) [۱۵].

۱-۳- جمع بندی

در این فصل ابتدا مقدمه و تاریخچه‌ای از اکسید تنگستن بیان شد. در ادامه به بیان کاربردهای این اکسید فلزی در صنعت پرداختیم و تعدادی از ویژگی‌ها و کاربردهای اکسید مولیبدن که به عنوان آلایش به اکسید تنگستن اضافه می‌شود را برشمردیم. مرور مقالات در دو بخش کلی انجام شد این دو بخش عبارت بودند از مقالاتی که در آنها از دستگاه اسپری پايرولیز برای لایه‌نشانی استفاده شده و مقالاتی که در آنها از روش رشد هیدروترمال استفاده شده است.

در بخش اول مواردی همچون اثر بازپخت، پارامترهای بهینه برای لایه‌نشانی و تاثیر افزودن آلایش‌های متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این مطالعات نشان می‌دهد که سطح نمونه‌ها دارای نانو الیاف ریشه مانند دایره‌ای شکل است و در اثر بازپخت، الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها رفتار بهتری از خود نشان می‌دهند.

در بخش دوم مواردی همچون تاثیر افزودن اسید سیتریک و آلایش مورد بررسی قرار گرفت. با بررسی این مقالات می‌توان به این نتیجه رسید که با استفاده از روش هیدروترمال می‌توان به ساختارهای بلوری متفاوتی که از جمله مهمترین آنها شش گوشه و تک میلی است دست پیدا کرد و همچنین تصاویر FESEM نمونه‌های رشد داده شده نشان دهنده‌ی این مطلب هستند که سطح نمونه‌ها اغلب با نانو صفحات و نانو میله‌ها پوشیده شده است و کار عمده در این بخش بر روی تولید نانو ذرات بوده است و برای رشد لایه نازک با استفاده از این روش گزارشی مشاهده نشده است.

فصل دوم

روش های تهیه و مشخصه یابی نمونه ها

۲-۱- مقدمه

هم‌زمان با رشد علم لایه‌های نازک بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی مواد در قرن اخیر به صورت ویژه‌ای مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌است. علم لایه‌های نازک بدون مشخصه‌یابی و شناخت روش‌های بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی به هیچ وجه کامل نبوده و این ضرورتی است برای شناخت بیشتر روش‌های مشخصه‌یابی. انواع گوناگونی از طیف‌نگاری‌های الکترونی برای بررسی و تعیین ترکیبات شیمیایی لایه‌ها، تعیین مقدار آلیش و تحلیل سطح به کار می‌روند. در این بخش به معرفی اجمالی روش‌هایی که در این پایان‌نامه از آنها استفاده شده است پرداخته می‌شود. این روش‌ها شامل میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی^۱ (FESEM)، پراش پرتو ایکس^۲ (XRD)، طیف نگاری نوری^۳ (UV-Vis) می‌باشند.

۲-۲- میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)

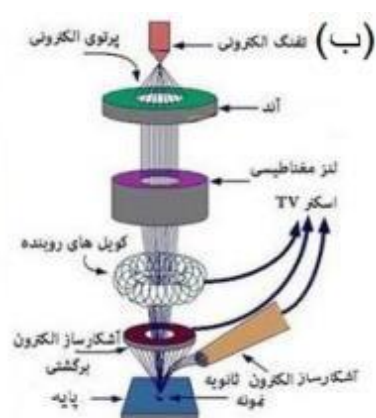
این‌که چرا باید از میکروسکوپ الکترونی به جای میکروسکوپ نوری برای شناسایی لایه‌های نازک و نانو ساختارها استفاده کرد به دلیل محدودیت قدرت تفکیک میکروسکوپ‌های نوری است که ناشی از بلند بودن طول موج نور مرئی است. یک روش موثر برای بدست آوردن تصاویری از سطح نمونه، روبش سطح با یک باریکه‌ی الکترونی می‌باشد که مشابه با روشی است که در دستگاه تلویزیون یک تفنگ الکترونی صفحه را روبش می‌کند که البته این روبش یک روبش نظام‌مند می‌باشد. می‌توان اطلاعات سطح را با استفاده از یک پروب روبش‌گر که در آن مسیر باریکه‌ی الکترونی به نواحی خاص مورد نظر روی سطح هدایت می‌شود، به دست آورد. در میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی (FESEM)، از اعمال یک میدان قوی برای تولید پرتو الکترونی با استفاده از پدیده‌ی تونل زنی استفاده می‌شود [۲۳، ۲۴]. با اعمال یک میدان قوی الکتریکی بر سطح فلز، به دلیل کاهش سد

¹ Field Effect Scanning Microscope

² X-Ray Diffraction

³ UV-Vis Spectroscopy

پتانسیل احتمال پدیده‌ی تونل‌زنی از سطح فلز افزایش می‌یابد و شار بزرگی از الکترون‌ها ایجاد می‌شود. مقدار الکترون‌های گسیل شده در این فرایند به بزرگی میدان اعمال شده بستگی دارد. برای هدایت بهتر الکترون‌های ایجاد شده از میدان مغناطیسی که به لنز مغناطیسی موسوم است و از طریق شارش جریان الکتریکی در پیچ‌ها اعمال می‌گردد، استفاده می‌شود. الکترون‌هایی که با سطح ماده برخورد کرده و سپس از سطح گسیل می‌شوند حاوی اطلاعاتی درباره‌ی مشخصات سطح نمونه می‌باشند. انرژی الکترون‌هایی که از سطح بر خواهند گشت به این دلیل که هرکدام به میزانی در سطح نفوذ می‌کنند که ممکن است با دیگر الکترون‌ها متفاوت باشد، با یک دیگر متفاوت است و به همین دلیل نیاز به آشکارسازهای متفاوتی برای آشکارسازی این الکترون‌ها است. در مواردی که نمونه رسانای خوبی نباشد، برای جلوگیری از تجمع الکترون‌ها بر روی سطح و در نتیجه خراب شدن تصویر یک لایه بسیار نازک از فلز (طلا یا پلاتین) بر روی آنها لایه‌نشانی می‌شوند. از جمله کاربردهای این میکروسکوپ‌ها می‌توان به تعیین ویژگی‌های ریزساختاری فلزها، سرامیک‌ها، مواد معدنی، پلیمرها و مواد بیولوژیکی، شناسایی ترکیبات شیمیایی و ساختارهای بلوری، فازهای غیر آلی، رسوب‌ها، بررسی مقاطع شکست و سطوح با سونش عمیق و کاربرهایی که نیاز به بزرگ‌نمایی بسیار زیاد است اشاره کرد [۲۳].



شکل ۱-۲: (الف) دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل Hitachi S-41600 که در

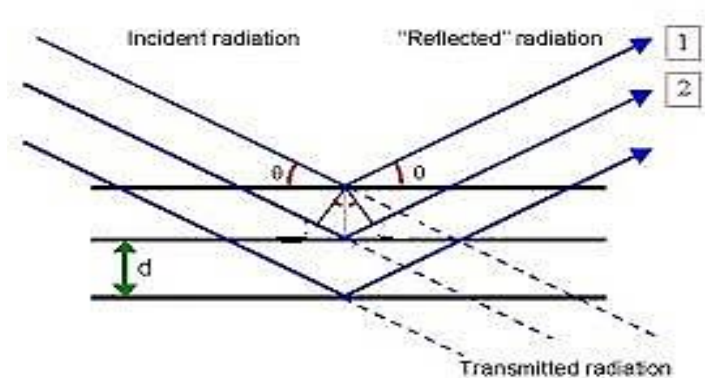
این پایان نامه از آن استفاده شده است، (ب) تصویر الگووار از اجزای داخلی دستگاه [۲۳].

۲-۳- الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)

پراش پرتو ایکس روشی بسیار کارآمد برای مطالعه‌ی ساختار بلوری مواد است که اولین بار در سال ۱۹۱۳ برای بررسی ساختار بلوری به کار گرفته شد. در این دستگاه از خواص موجی اشعه ایکس استفاده می‌شود به این ترتیب که اتم‌ها در یک شبکه بلوری به فاصله‌ی کمی که در حد چند آنگستروم است از یک دیگر قرار دارند و بازتابش اشعه ایکس از این صفحات متوالی با هم می‌تواند تداخل سازنده و یا ویرانگر داشته باشد. در حالتی که این بازتاب‌ها تداخل سازنده داشته باشند، فاصله‌ی بین این صفحات از طریق فرمول براگ قابل محاسبه خواهد بود.

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

که در این رابطه d_{hkl} فاصله‌ی بین صفحات مجاور در راستای hkl می‌باشد و θ زاویه برخورد پرتو تابشی با صفحات اتمی n مرتبه پراش و λ طول موج پرتو ایکس می‌باشد [۲۵].



شکل ۲-۲: طرح الگووار از صفحات بلوری و صفحات بازتاب شده از صفحات متوالی [۲۵].

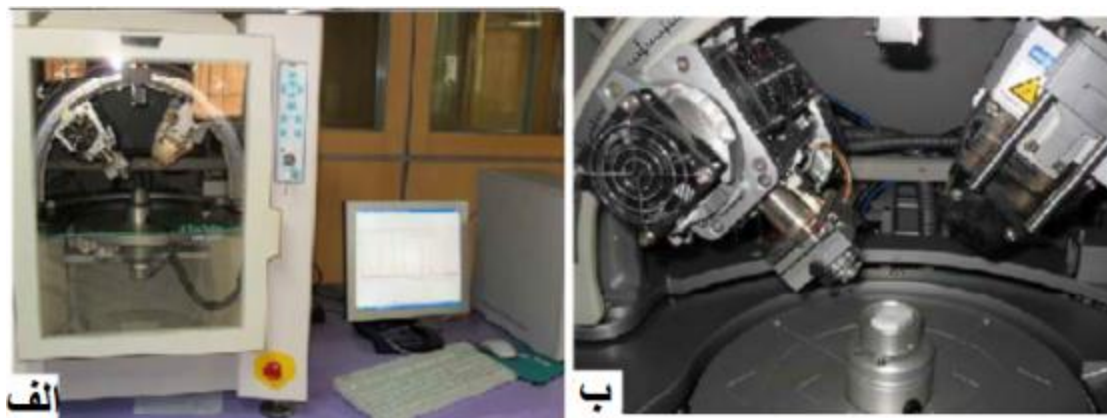
در فیزیک لایه‌های نازک از الگوی پراش پرتو ایکس برای اندازه‌گیری دقیق پارامترهای وابسته به شبکه استفاده می‌شود، که از این جمله می‌توان به تعیین فازهای بلوری، جهت گیری صفحات بلوری، ثابت‌های شبکه‌ای، اندازه‌ی بلورک‌ها و همچنین شناسایی مواد مختلف با استفاده از اطلاعات موجود

در بانک‌های اطلاعاتی اشاره کرد.

در این دستگاه لایه‌های مورد بررسی در محل معینی قرار گرفته و پرتوی با خط تابش $\text{Cu K}\alpha$ برابر با طول موج $1.54 \text{ \AA}$ آنکستروم به آنها گسیل می‌شود. قابل چرخش بودن نگهدارنده لایه این امکان را فراهم می‌کند تا پرتوی فرودی در محدوده‌ی زاویه‌ای $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$ سطح را جاروب کند. اندازه‌ی دانه‌ها را در لایه‌های بس‌بلوری می‌توان از فرمول شرر طبق رابطه‌ی زیر از پهنای خط‌های پراش به‌دست آورد [۱۸].

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

که در آن D اندازه بلورک بر حسب nm ، λ طول موج پرتو ایکس بر حسب nm ، β بزرگی تمام پهنای در نیم بیشینه بر حسب rad ، θ زاویه پراش براگ و S فاکتور ریخت و تقریباً برابر با 0.9 است.



شکل ۲-۳: (الف) تصویری از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل (Uniscan S300) موجود در دانشگاه شاهرود که در این پایان نامه از آن استفاده شده است، (ب) محل قرار گرفتن نمونه‌ها.

۲-۴- طیف نگاری عبوری و بازتاب اپتیکی

از جمله مشخصات اپتیکی لایه‌های نازک طیف عبور، جذب و بازتاب اپتیکی می‌باشد. با استفاده از

داده‌های طیف عبور اپتیکی می‌توان پارامترهای گوناگون از جمله ضخامت لایه‌ها، ضریب جذب، ضریب شکست، ضریب خاموشی و گاف نواری نمونه‌ها را بدست آورد. دستگاه اسپکتروفوتومتر که از آن برای این کار استفاده می‌شود شامل دو جایگاه، یکی برای نمونه‌ی لایه‌نشانی شده و دیگری برای زیرلایه می‌باشد. گستره‌ی طول موج طیف نگاری در این دستگاه ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ nm با گام‌های ۱ نانومتری می‌باشد.



شکل ۴-۲: الف) دستگاه اسپکتروفوتومتر (Shimadzu UV-1800) دانشگاه صنعتی شاهرود ب) محل قرارگیری مرجع و شاهد.

۲-۵- گاف نواری

هرگاه فوتونی که با انرژی $h\nu$ بر ماده‌ای فرود می‌آید از انرژی برابر یا بیشتر از گاف نواری برخوردار باشد، فوتون جذب شده و انرژی آن صرف برانگیختگی الکترون از نوار انرژی ظرفیت به نوار رسانش می‌گردد. این فرایند جذب به مستقیم یا غیر مستقیم بودن گاف نواری نمونه‌ها بستگی دارد. گاف نواری نمونه‌ها را می‌توان با رسم نمودار $(\alpha h\nu)^m$ بر حسب $h\nu$ و تقاطع آن با محور افقی مطابق فرمول زیر بدست آورد.

$$(\alpha h\nu)^m = A(h\nu - E_g) \quad (۴-۲)$$

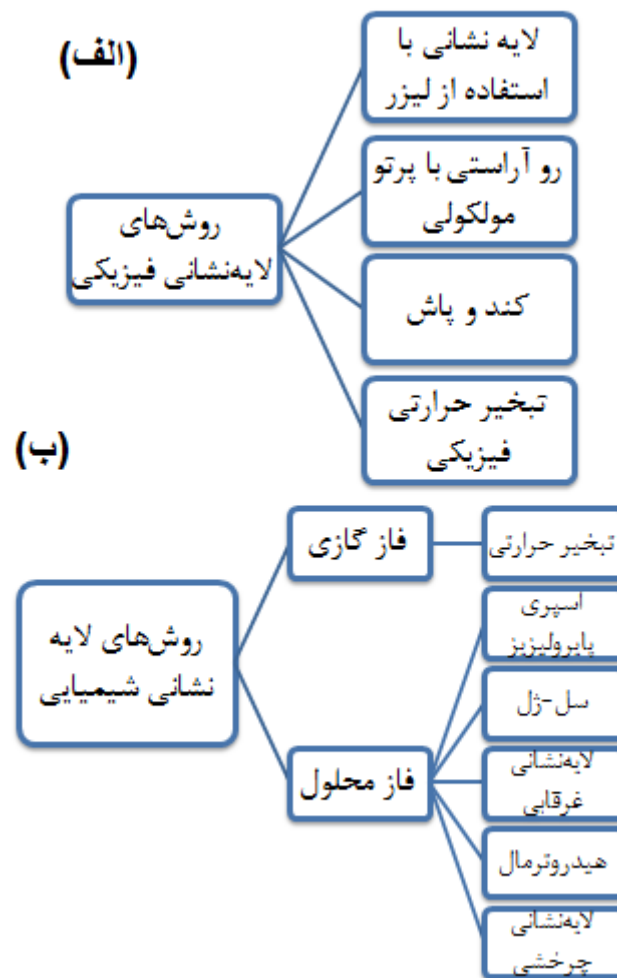
که در آن E_g انرژی گاف نواری که فاصله‌ی بین بیشینه‌ی نواری ظرفیت تا کمینه نواری رسانش است، $h\nu$ انرژی فوتون، α ضریب جذب و $m=2$ بیانگر گاف نواری مستقیم و $m=0.5$ مربوط به گاف نواری غیر مستقیم می‌باشد.

۲-۶- روش‌های رشد

روش‌های رشد از جمله مهمترین عواملی است که بر خواص و کیفیت لایه‌های رشد داده تاثیر دارد به طوری که ریخت شناسی، خواص ساختاری، اندازه‌ی گاف نواری و خواص اپتیکی لایه‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهد. این وابستگی در حدی است که حتی در روش‌های لایه نشانی یکسان نیز با اعمال یک تغییر جزئی در پارامترهای لایه نشانی می‌توان لایه‌هایی با خواص متفاوت تولید کرد. در این بخش پس از معرفی روش‌های لایه نشانی به بررسی روش اسپری پیرولیز و هیدروترمال برای تهیه لایه‌های نازک و نانو ساختارهای اکسید تنگستن می‌پردازیم.

۲-۷- روش‌های رشد لایه نازک اکسید تنگستن

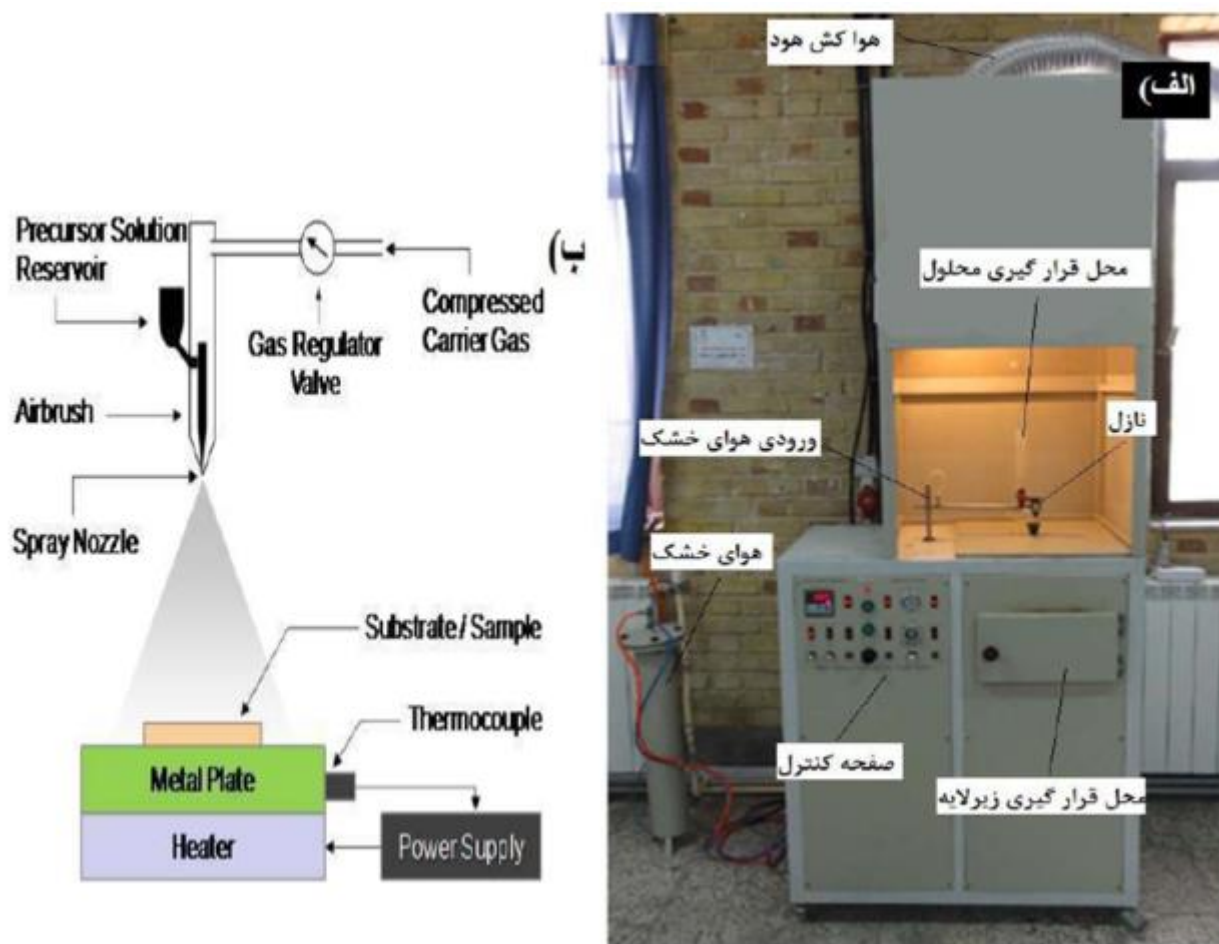
به طور کلی برای رشد لایه‌های نازک و نانو ساختارها با توجه به شکل ۲-۵ با دو روش فیزیکی و شیمیایی مواجه هستیم، هر کدام از این روش‌ها ویژگی‌های خاص خود را دارند لذا با توجه به کاربردی که از لایه نازک مورد نظر داریم باید روش لایه نشانی را انتخاب کنیم. از جمله این روش‌های لایه نشانی می‌توان به اسپری پیرولیز، تبخیر شیمیایی، تبخیر فیزیکی، کندوپاش، الکترو انباش، هیدروترمال و غیره اشاره کرد. از این بین روش‌هایی که کار با آنها آسان و ساختارهای با کیفیت بالایی را ارائه می‌دهد از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. در این بین روش اسپری از هزینه کمتری نسبت به سایر روش‌ها برخوردار است و یکی از مهم‌ترین مزایای آن امکان لایه نشانی در سطح وسیع است، اما امکان کنترل مناسب بر پارامترهای لایه نشانی در آن دشوار است.



شکل ۲-۵: روش‌های گوناگون لایه‌نشانی به روش‌های (الف) فیزیکی و (ب) شیمیایی در رشد لایه‌های نازک [۲۶].

۲-۸- دستگاه اسپری پایرولیز

دستگاه لایه نشانی اسپری پایرولیز تکنولوژی ساده‌تری نسبت به دیگر روش‌ها دارد، به ویژه نسبت به روش‌های فیزیکی که اغلب نیازمند خلا نیز هستند. در این روش امکان لایه‌نشانی در سطوح بزرگ وجود دارد. از این روش به طور گسترده در کارهای تحقیقاتی و صنعتی استفاده می‌شود. شکل زیر دستگاه اسپری استفاده شده در این تحقیق را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۶: (الف) دستگاه اسپری پائریولیز مدل (Spray Coating System.S.C.S.86) استفاده شده در این تحقیق موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود. (ب) طرح الگووار از دستگاه اسپری پائریولیز.

محفظه‌ی اسپری که عایق‌بندی شده است شامل افشانه و صفحه گرماده زیرلایه است. صفحه‌ی کنترل‌کننده‌ی فشار هوا و دما، هود از دیگر اجزای اصلی این دستگاه می‌باشند. از جمله پارامترهای قابلیت کنترل در این دستگاه عبارتند از: دمای زیرلایه، آهنگ افشاندن محلول بر روی زیرلایه، فشار گاز حامل و فاصله‌ی نازل تا زیرلایه. محلول اسپری توسط کمپرسور هوای خشک موجود در این سیستم و با آهنگی که مورد نظر ما است از استوانه‌ی مدرج حاوی محلول واقع در قسمت بالایی نازل خارج و به صورت پودر بر روی سطح زیرلایه اسپری می‌شود. دمای زیرلایه نیز از طریق تغییر میزان جریان الکتریکی عبوری از المنت‌ها تنظیم می‌شود. به دلیل بالا بودن دمای زیرلایه عمل تجزیه

حرارتی پس از اسپری محلول بر اثر دما رخ داده و لایه مورد نظر بر روی زیرلایه رسوب می‌کند. برای کم کردن احتمال آلودگی لایه‌ها قبل از هر بار اسپری کردن باید نازل و صفحه‌ای که زیرلایه‌ها در آن قرار می‌گیرند را به خوبی تمیز کرد.

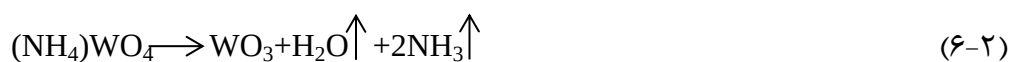
۲-۸-۱- آماده سازی زیرلایه

زیرلایه به عنوان نگهدارنده‌ی لایه نازک عمل می‌کند. در تهیه لایه نازک عدم حضور آلودگی امری بسیار حیاتی است و از این رو آماده سازی زیرلایه برای لایه نشانی بسیار ضروری است. زیرلایه شیشه‌ای که در این تحقیق استفاده شده دارای ابعاد $72 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$ می‌باشد. ابتدا زیرلایه را با آب و صابون تمیز و در آب جوش قرار داده می‌شوند سپس زیرلایه‌ها در دستگاه اولتراسونیک و با محلول شامل اتانول و استون قرار داده و در نهایت آنها را خشک می‌کنند.

۲-۸-۲- تهیه محلول مورد نیاز در تهیه نمونه‌ها به روش اسپری پائولیز

در این تحقیق برای تهیه لایه نازک اکسید تنگستن از محلول تنگستات آمونیوم $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ استفاده می‌شود. برای تهیه پودر اکسید تنگستن و 10 mL آب را به آمونیاک در حال جوش اضافه کرده و دما را به 90°C رسانده می‌شود تا محلول کاملاً شفاف شود و تمامی این مراحل به دلیل فرار بودن آمونیاک باید دستگاه رفلکس به سیستم متصل باشد. محلول حاصل را با اضافه کردن آب مقطر به حجم 50 mL می‌رسانیم.

در این تحقیق از آمونیوم هپتا مولیبدات تترا هیدرات $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ به عنوان ماده‌ی اولیه برای افزودن آلایش MoO_3 به اکسید تنگستن استفاده شده که آن را در آب مقطر حل کرده و سپس به محلول تنگستات آمونیوم اضافه می‌گردد. واکنش‌های انجام شده عبارتند از:





محلول اولیه به دست آمده بی‌رنگ و کاملاً شفاف است، که جهت اسپری مناسب است. شکل ۷-۲ محلول آمونیوم تنگستات تهیه شده جهت اسپری را نشان می‌دهد.

۲-۸-۳- پارامترهای لایه‌نشانی در روش اسپری پایرولیز

در این تحقیق ما به بررسی عوامل مختلفی که بر روی خواص فیزیکی لایه‌ها تاثیر گذار است پرداختیم که از این جمله می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

الف) بررسی اثر دمای زیرلایه: ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰، ۴۵۰ و ۵۰۰°C

ب) بررسی اثر حجم محلول بر روی نمونه‌ها: حجم‌های ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ mL

ج) بررسی افزایش غلظت بر روی نمونه‌ها: غلظت‌های ۰/۱، ۰/۰۲، ۰/۰۴، ۰/۰۸، ۰/۱ و ۰/۲ M

د) بررسی افزودن آلایش MoO_3 به نمونه‌ها: در درصد‌های اتمی ۱، ۱۰، ۲۰، ۴۰ و ۵۰ at %

ه) بررسی اثر پالسی کردن عمل اسپری: در غلظت‌های ۰/۱، ۰/۱ و ۰/۲ M

در تمامی مراحل لایه‌نشانی یک‌سری از پارامترها بدون تغییر نگه‌داشته می‌شوند که عبارتند از:

۱. فاصله بین نازل و زیرلایه: ۳۰ cm

۲. فشار هوا: ۲/۵ bar

۳. سرعت دوران صفحه‌ی محل قرار گرفتن زیرلایه‌ها: ۱۵ rev/min

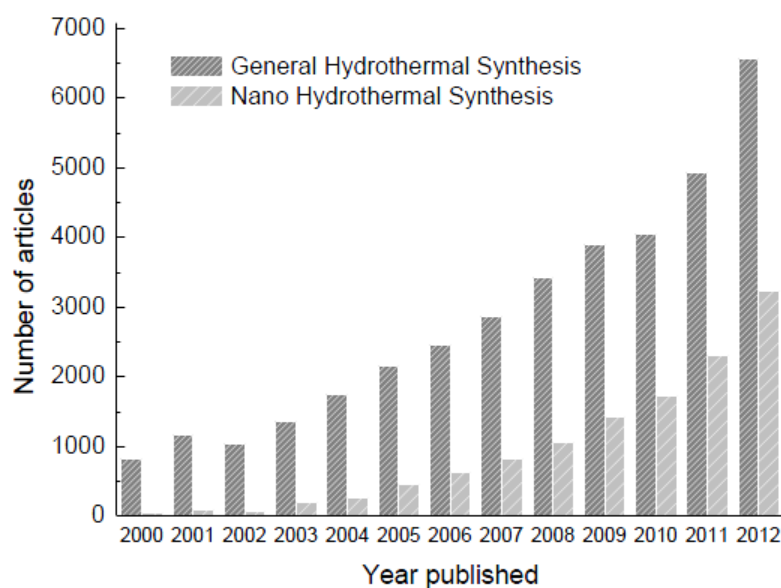


شکل ۲-۷: محلول اولیه آمونیوم تنگستات تهیه شده برای لایه نشانی به روش اسپری پایرولیزیز [۲۸].

۲-۹- لایه نشانی با استفاده از روش هیدروترمال

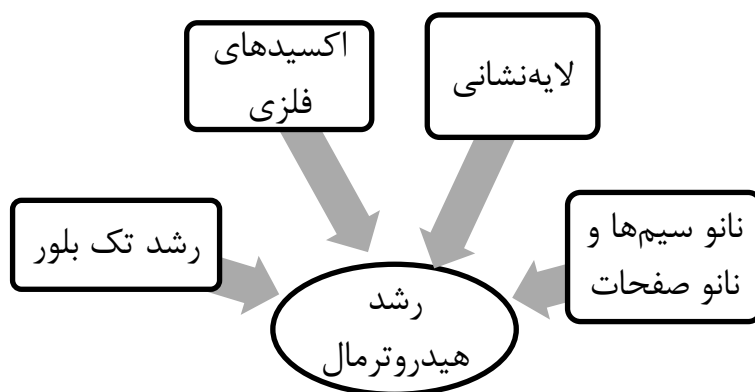
به صورت کلی کلمه‌ی هیدروترمال دارای ریشه‌ی زمین شناختی است. این کلمه برای اولین بار توسط یک زمین شناس بیریتانیایی به نام رودریک مونچیسون^۱ (۱۸۷۱-۱۷۹۲) برای آنالیز واکنش پذیری آب در فشار و دمای بالا که باعث شکل گیری سنگ‌ها و کانی‌های متفاوت می‌شود به کار برده شد. در دهه‌های ابتدایی قرن ۲۰ این روش رشد چشم گیری کرد اما باز هم به این دلیل که در این روش کمیت‌های ترمودینامیکی در شرایط فوق بحرانی هستند رشد، توسعه و استفاده از آن محدود بود. این روش امروزه یکی از روش‌های مورد توجه و دلخواه بسیاری از دانشمندان و محققان به ویژه در ۵۰ سال اخیر می‌باشد [۲۷، ۲۸، ۳۰، ۲۹]. شکل زیر رشد مقاله‌های چاپ شده در سال‌های اخیر توسط این روش را نشان می‌دهد.

¹ Roderick Murchison



شکل ۲-۸: تعداد مقالات چاپ شده از سال ۲۰۰۰ که از روش هیدروترمال استفاده کرده‌اند [۲۸].

شکل ۲-۹ موارد استفاده از روش هیدروترمال را در فیزیک لایه‌های نازک نشان می‌دهد. در این روش ماده واکنش پذیر در آب یا حلال مورد نظر حل شده و در محفظه‌ی مورد نظر قرار گرفته که این محفظه کاملاً بسته بوده و در کوره قرار گرفته و به دمای مورد نظر برده می‌شود. استفاده از روش رشد هیدروترمال به بهبود بلوری شدگی ماده مورد نظر کمک به‌سزایی می‌کند. در این روش سیستم همیشه در حالت غیر تعادلی و غیر ایده‌آل قرار دارد. این روش برای نانو ذرات استفاده می‌شود و تا به حال از آن برای لایه‌نشانی بر روی زیرلایه استفاده نشده است.



شکل ۲-۹: موارد استفاده از روش هیدروترمال در فیزیک لایه‌های نازک [۲۸].

در طول مراحل لایه‌نشانی محلول به لحاظ ترمودینامیکی همیشه در حالت بحرانی قرار دارد و در این شرایط اگر آب به عنوان حلال استفاده شود می‌تواند با توجه به واکنش زیر هم به عنوان اسید قوی و هم به صورت باز قوی عمل کند. اغلب در روش‌های هیدروترمال از یک اسید قوی استفاده می‌کنیم. از جمله پارامترهایی که تاثیر بسیاری در نوع رشد، اندازه ذرات و ساختار ایجاد شده دارد می‌توان به PH محلول، دما، زمان، نوع اسید اضافه شده اشاره کرد.



در این پایان نامه از یک روش بهبود یافته برای استفاده از روش هیدروترمال بکار گرفته شده است که بر طبق آن از لایه بذری برای رشد لایه نازک و نانو ساختارها بر روی زیرلایه شیشه‌ای استفاده گردیده است که در ادامه به توضیح این روش پرداخته می‌شود.

۲-۹-۱- تهیه محلول مورد نیاز برای لایه‌نشانی به روش هیدروترمال

برای تهیه محلول مورد نیاز برای لایه‌نشانی به روش هیدروترمال از سدیم تنگستات دی هیدرات ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) به عنوان منبع تنگستن، اسید سیتریک، آب مقطر دو بار یونیزه، HCl ۳۷٪ و SDS^1 استفاده می‌کنیم. SDS ماده‌ای با خاصیت پایدارکنندگی است که سبب می‌شود تا محلول فرصت نشستن روی زیرلایه را قبل از ته‌نشین شدن داشته باشد. شکل ۳-۵ محلول مورد استفاده در روش هیدروترمال را بعد از ۲۴ ساعت گرمادهی در کوره نشان می‌دهد.

۲-۹-۲- آماده سازی زیرلایه برای لایه‌نشانی به روش هیدروترمال

در روش هیدروترمال از دو نوع زیرلایه استفاده شده‌است، نوع اول زیرلایه شیشه‌ای و نوع دوم زیرلایه‌هایی است که در ابتدا روی آنها به روش اسپری پائرولیزیز لایه‌نشانی شده‌است. نحوه‌ی شستن زیرلایه شیشه‌ای به همان صورتی که در روش اسپری پائرولیزیز گفته شده‌است انجام می‌گیرد.

¹ Sodium Dodecyl Sulfate



شکل ۲-۱۰: محلول مورد استفاده در روش هیدروترمال بعد ۲۴ ساعت گرمادهی

۲-۹-۳- پارامترهای لایه‌نشانی با استفاده از روش هیدروترمال

در روش هیدروترمال پارامترهای گوناگونی وجود دارد که با تغییر هر کدام می‌توان به نمونه‌ای با ویژگی‌های متفاوت دست پیدا کرد. پارامترهای مورد مطالعه در این تحقیق به شرح زیر می‌باشند:

الف) مطالعه بر روی تاثیر افزودن ماده با خاصیت پایدار کنندگی

۱) لایه‌نشانی بدون استفاده از ماده‌ی پایدار کننده گرمادهی شده به مدت ۲۴ ساعت بر روی زیرلایه‌ای که با استفاده از روش اسپری پایرولیز و در حجم ۲۰۰ میلی‌لیتر لایه‌نشانی شده‌است.

۲) لایه‌نشانی با استفاده از ماده‌ی دارای خاصیت پایدار کنندگی با نسبت ۱ به ۵ نسبت به منبع تنگستن گرمادهی شده به مدت ۲۴ ساعت بر روی زیرلایه‌ای که با استفاده از روش اسپری پایرولیز و در حجم ۲۰۰ میلی‌لیتر لایه‌نشانی شده‌است.

ب) مطالعه زمانی

۱) لایه‌نشانی با استفاده از ماده‌ی دارای خاصیت پایدار کنندگی با نسبت ۱ به ۵ نسبت به منبع

تنگستن گرمادهی شده به مدت ۱۲ ساعت بر روی زیرلایه‌ای که با استفاده از روش اسپری پایرولیز و در حجم ۲۰۰ میلی‌لیتر لایه‌نشانی شده‌است.

(۲) لایه نشانی با استفاده از ماده‌ی دارای خاصیت پایدار کنندگی با نسبت ۱ به ۵ نسبت به منبع تنگستن گرمادهی شده به مدت ۱۸ ساعت بر روی زیرلایه‌ای که با استفاده از روش اسپری پایرولیز و در حجم ۲۰۰ میلی‌لیتر لایه‌نشانی شده‌است.

(۳) لایه نشانی با استفاده از ماده‌ی دارای خاصیت پایدار کنندگی با نسبت ۱ به ۵ نسبت به منبع تنگستن گرمادهی شده به مدت ۲۴ ساعت بر روی زیرلایه‌ای که با استفاده از روش اسپری پایرولیز و در حجم ۲۰۰ میلی‌لیتر لایه‌نشانی شده‌است.

ب) مطالعه بر روی نوع زیرلایه

(۱) لایه نشانی با استفاده از ماده‌ی دارای خاصیت پایدار کنندگی با نسبت ۱ به ۵ نسبت به منبع تنگستن گرمادهی شده به مدت ۲۴ ساعت بر روی زیرلایه‌ای که با استفاده از روش اسپری پایرولیز و در حجم ۲۰۰ میلی‌لیتر لایه‌نشانی شده‌است.

(۲) لایه نشانی با استفاده از ماده‌ی دارای خاصیت پایدار کنندگی با نسبت ۱ به ۵ نسبت به منبع تنگستن گرمادهی شده به مدت ۲۴ ساعت بر روی زیرلایه‌ی شیشه‌ای.

۲-۱۰- جمع بندی

در این فصل مروری بر برخی روش‌های مشخصه‌یابی و دستگاه‌های مورد استفاده در این پایان نامه انجام شد و توضیح مختصری درباره الگوی پراش پرتو X، تصاویر FESEM، مشخصه‌یابی نوری نمونه‌ها و گاف نواری داده شده است. در ادامه روش‌های اسپری پایرولیز و هیدروترمال مورد مطالعه قرار گرفت و مقدمه‌ای بر روش‌های لایه نشانی اسپری و هیدروترمال بیان شد و سپس روش تهیه محلول اولیه و کمیت‌های متغیر در این روش‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

فصل سوم

نتایج و بحث

۳-۱- مقدمه

در این فصل به کارهای تجربی انجام شده در ارتباط با این پایان نامه پرداخته می‌شود. تعیین مشخصات ساختاری، اپتیکی و ریخت شناسی سطح لایه‌های نازک از اهمیت زیادی برخوردار است. در این فصل به بررسی و تفسیر خواص فیزیکی لایه‌های نازک و نانو ساختار اکسید تنگستن تهیه شده با روش‌های اسپری پایرولیز و هیدروترمال با پارامترهای مختلف پرداخته شده است.

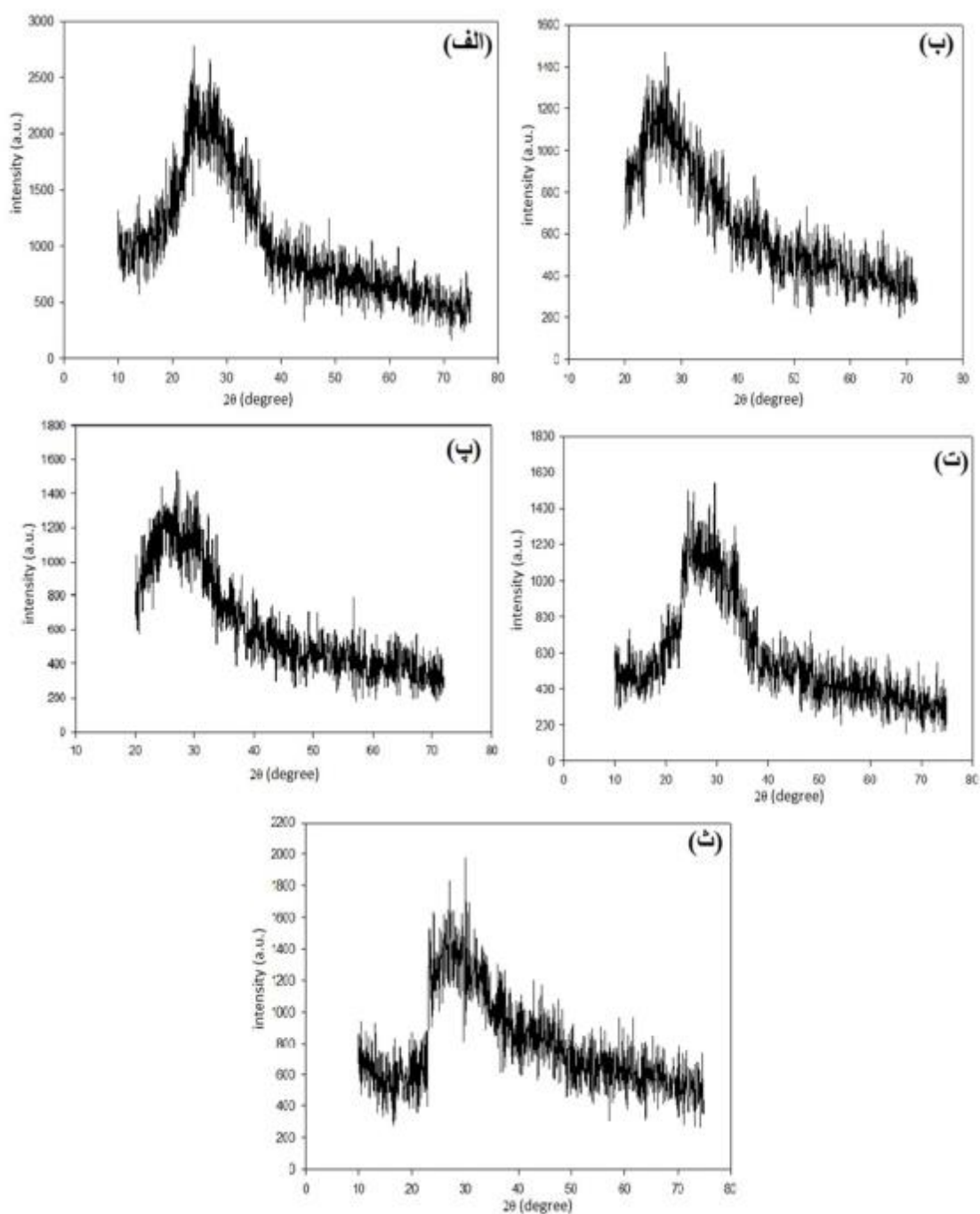
خواص ساختاری نمونه‌ها از طریق مطالعه الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) توسط دستگاه مدل (Unisance S300) با طول موج $1.54056 \text{ \AA}$ در بازه زاویه $2\theta = 20^\circ - 70^\circ$ بررسی گردید. از جمله اطلاعاتی که می‌توان از این الگو بدست آورد شامل تعیین اندازه بلورک‌ها، ثابت‌های شبکه و تعیین نوع ساختار می‌باشد. برای مطالعه ریخت شناسی سطح نمونه‌ها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی اثر میدانی (FE-SEM) مدل Hitachi S.4160 و برای بررسی خواص اپتیکی از طیف سنج نوری مدل Shimadzu UV-Vis 1800 در بازه‌ی طول موج $1100 - 300 \text{ nm}$ استفاده شد که از آن می‌توان اطلاعاتی همچون اندازه‌ی گاف نواری و ضخامت نمونه‌ها را محاسبه کرد.

۳-۲- بررسی اثر دمای زیرلایه بر روی خواص فیزیکی لایه‌های نازک WO_3

برای تهیه لایه نازک اکسید تنگستن از محول تنگستات آمونیوم $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ با غلظت 0.01 M که به حجم 50 mL رسیده‌است استفاده گردید. لایه‌های نازک WO_3 با روش اسپری پایرولیز بر روی زیرلایه شیشه و در دماهای 300°C ، 350°C ، 400°C و 450°C لایه‌نشانی شدند (به ترتیب نمونه‌های S1 تا S5). سپس خواص فیزیکی و ساختاری این لایه‌ها شامل الگوی پراش پرتو ایکس، ریخت شناسی سطح نمونه‌ها توسط تصاویر FE-SEM و مشخصات طیف عبوری و جذبی نمونه‌ها مورد مطالعه قرار گرفت.

۳-۲-۱) مطالعه خواص ساختاری نمونه‌ها توسط طیف پراش پرتو ایکس (XRD)

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها در شکل ۳-۱ نشان داده شده است. طیف‌ها بیانگر این است که تمامی لایه‌های رشد داده شده دارای ساختار آمورف بوده و در طیف پراش پرتو ایکس این نمونه‌ها قله‌ی مشخصی ظاهر نشده است اما به نظر می‌رسد برخی از قله‌های اصلی ماده با افزایش دما در حال شکل‌گیری است [۱۷].



شکل ۳-۱: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های با دمای زیرلایه متفاوت: الف) S1 (دمای 30°C ، ب) S2 (دمای 35°C ، پ) S3 (دمای 40°C ، ت) S4 (دمای 45°C و ث) S5 (دمای 50°C)

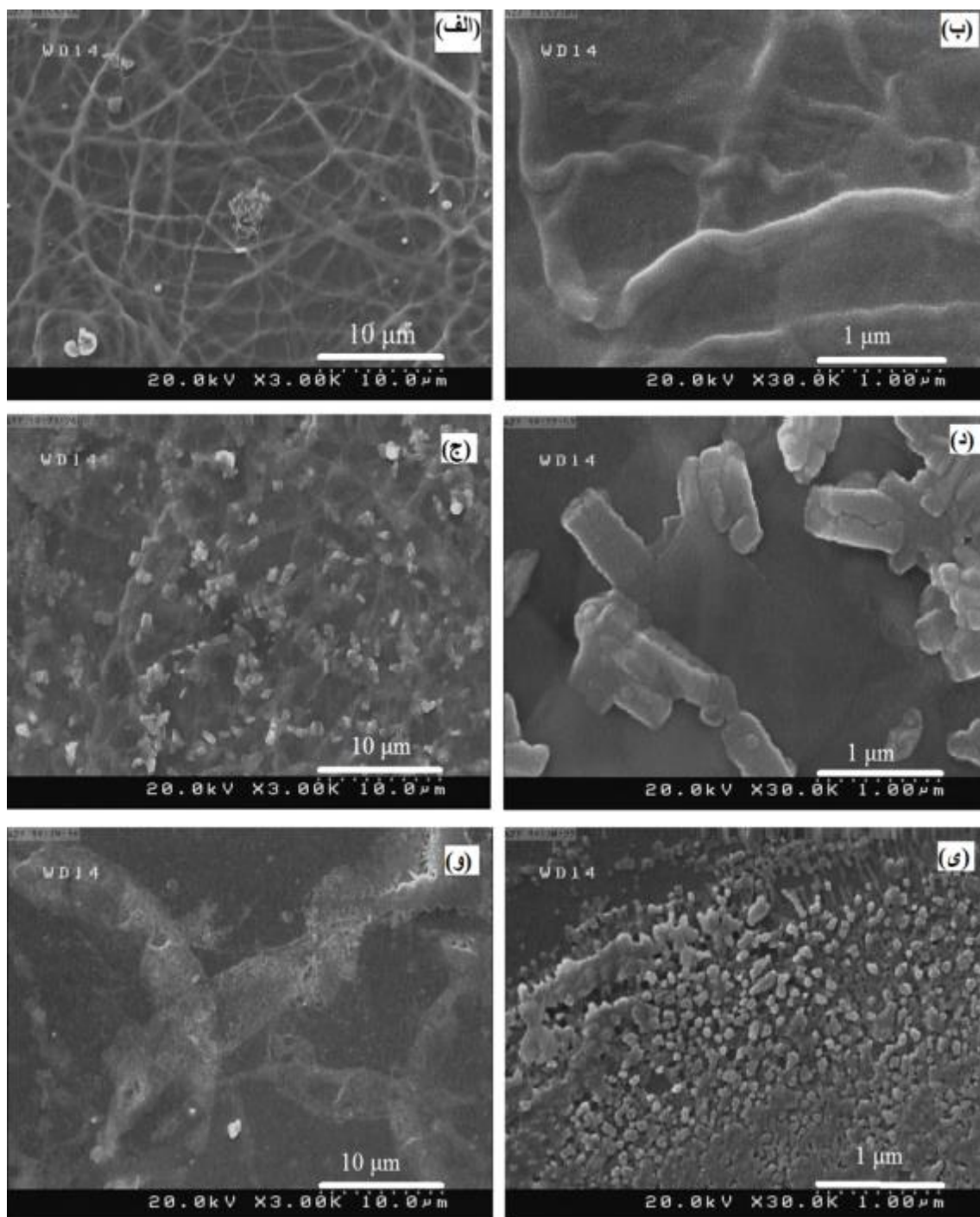
۳-۲-۲) مطالعه ریخت شناسی سطح لایه‌ها

به منظور مطالعه ریخت شناسی سطح لایه‌ها از تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) استفاده شد. شکل ۳-۲ تصاویر بدست آمده از نمونه‌های S1، S3 و S4 را

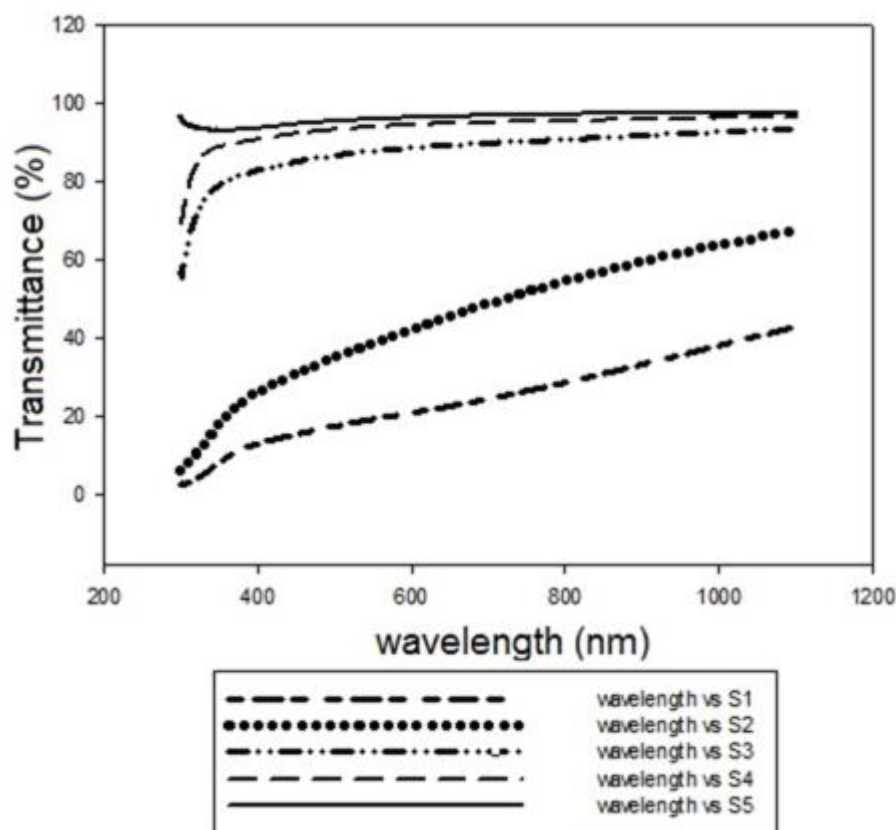
نشان می‌دهد. تصاویر در مقیاس‌های $10\text{ }\mu\text{m}$ و $1\text{ }\mu\text{m}$ نشان داده شده‌اند. ملاحظه می‌شود که ساختار سطح تمام نمونه‌ها به صورت شبکه‌های سه بعدی ظریف الیافی ریشه‌ای رشد می‌کند و این گونه ریخت شناسی در تمام سطح نمونه و به طور یکنواخت مشاهده می‌شود و مشابه کارهای دیگران است [۱۷، ۱۴]. در شکل ۲-۳ (الف) این الیاف ریشه مانند کاملاً مشخص هستند و همانطور که از تصاویر پیداست با افزایش دما الیافها شروع به خرد شدن می‌کنند و همان‌طور که از شکل ۲-۳ (ب) پیداست در دمای 400°C به ذراتی با اندازه‌ی بزرگ تغییر شکل داده‌اند. با افزایش دما به 450°C که در شکل ۲-۳ (ج) نشان داده شده است اندازه این ذرات بازهم کوچک‌تر شده و به کمتر از 50 nm کاهش می‌یابد.

۳-۳-۳) مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها با استفاده از طیف عبور و بازتاب اپتیکی

شکل ۳-۳ عبور اپتیکی حاصل از طیف سنج نوری در بازه طول موج 1100 nm - 300 nm را نشان می‌دهد. با توجه به شکل می‌توان دریافت که با افزایش دمای زیرلایه نمونه‌ها بسیار شفاف‌تر شده‌اند و عبور اپتیکی افزایش چشم‌گیری داشته‌است، به طوری که میانگین عبور نور در طول موج میانگین 550 nm از ۱۹٪ در نمونه 300°C به ۳۸٪، ۸۸٪، ۹۴٪ و ۹۶٪ به ترتیب در نمونه‌های رشد یافته در دماهای زیرلایه ۳۵۰، ۴۰۰، ۴۵۰ و 500°C افزایش می‌یابد. همچنین قابل ذکر است که با افزایش دمای زیرلایه میزان بازتاب نور نیز افزایش یافت.

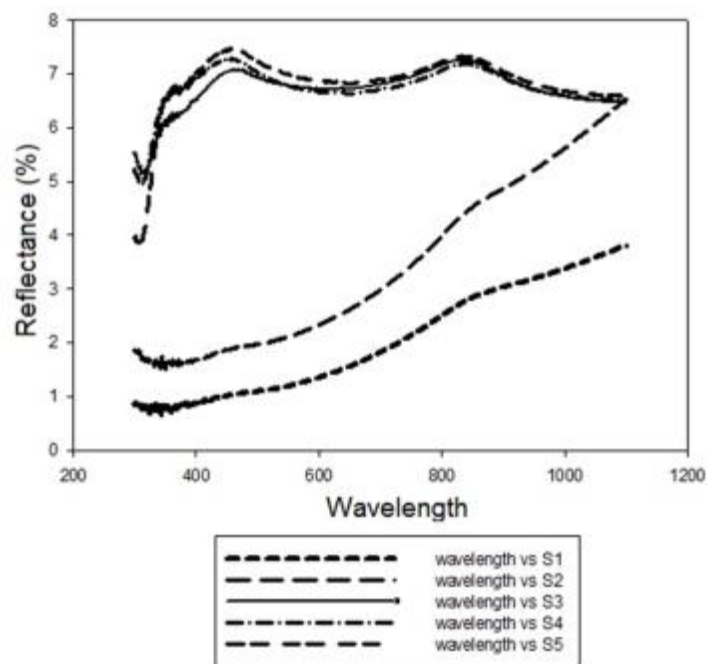


شکل ۳-۲: ریخت شناسی سطح نمونه‌های رشد داده شده (الف، ب) در دمای ۳۰۰°C (ج، د) دمای ۴۰۰°C و (و، ی) دمای ۴۵۰°C.

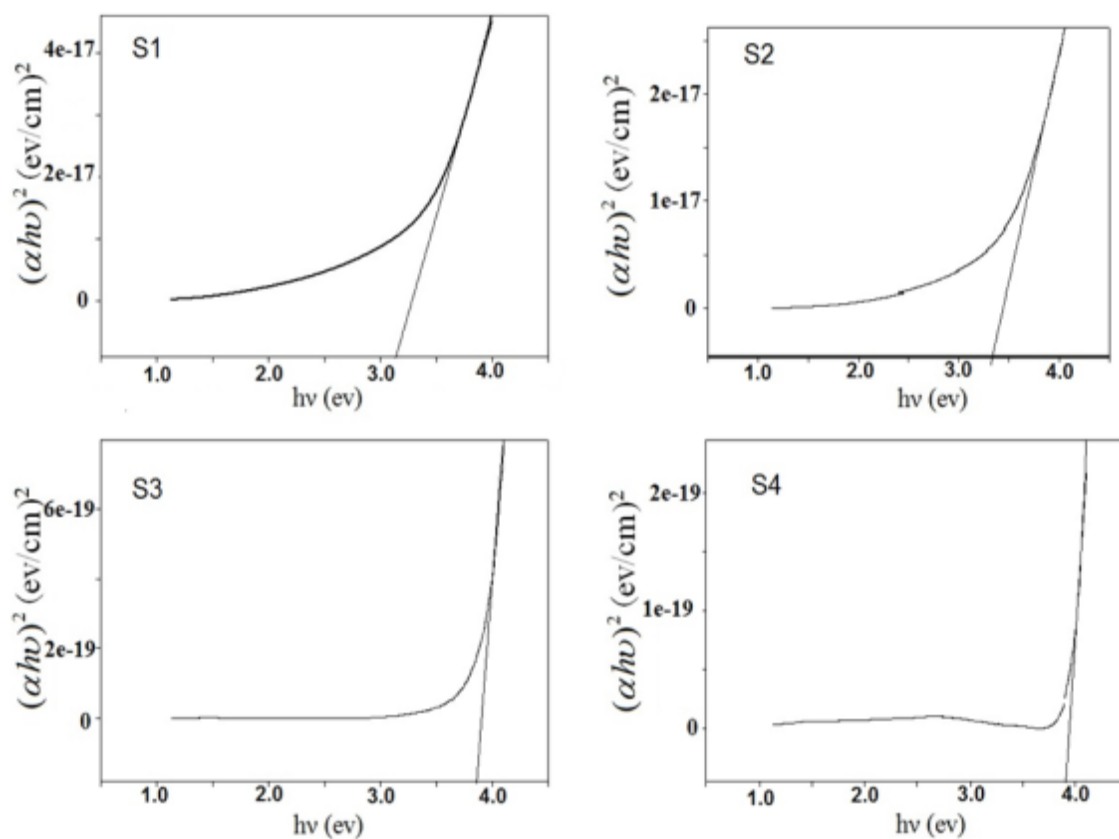


شکل ۳-۳: درصد عبور نوری لایه‌های نازک WO₃ برای نمونه‌های با دمای زیرلایه ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰، ۴۵۰ و ۵۰۰°C

شکل ۳-۴ میزان بازتاب اپتیکی که با استفاده از طیف سنجی نوری اندازه‌گیری شده است را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مشخص است با افزایش دمای زیرلایه میزان بازتاب اپتیکی نیز افزایش می‌یابد. به منظور تعیین بزرگی گاف نواری مستقیم (بخش ۲-۴-۳) در این نمونه‌ها از معادله‌ی (۲-۴) استفاده شد. این کار با تحلیل داده‌ها در نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ در ناحیه خطی و تقاطع آن با محور افقی می‌توان گاف نواری مستقیم نمونه‌ها را بدست آورد که در شکل ۳-۵ نشان داده شده‌است [۱۷، ۱۸]. با افزایش دمای زیرلایه از ۳۰۰ به ۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰°C رشد چشمگیری در گاف نواری مشاهده می‌شود و از مقدار ۳/۱۳eV به ترتیب به مقادیر ۳/۲۳eV، ۳/۸۴eV و ۳/۹۲eV می‌رسد. افزایش گاف نواری نمونه‌ها می‌تواند حاصل کاهش حالت‌های جایگزیده در گاف نواری ناشی از وجود نقایص ساختاری وابسته به تهی‌جا‌های اکسیژن باشد.



شکل ۳-۴: درصد بازتاب نور لایه‌های نازک اکسید تنگستن برای نمونه‌های با دمای زیرلایه ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰، ۴۵۰°C و ۵۰۰°C



شکل ۳-۵: تغییرات گاف نواری نمونه‌های S1 با دمای ۳۰۰°C، S2 با دمای ۳۵۰°C، S3 با دمای ۴۰۰°C و S4 با دمای ۴۵۰°C

۳-۳- بررسی تاثیر حجم محلول بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک WO₃

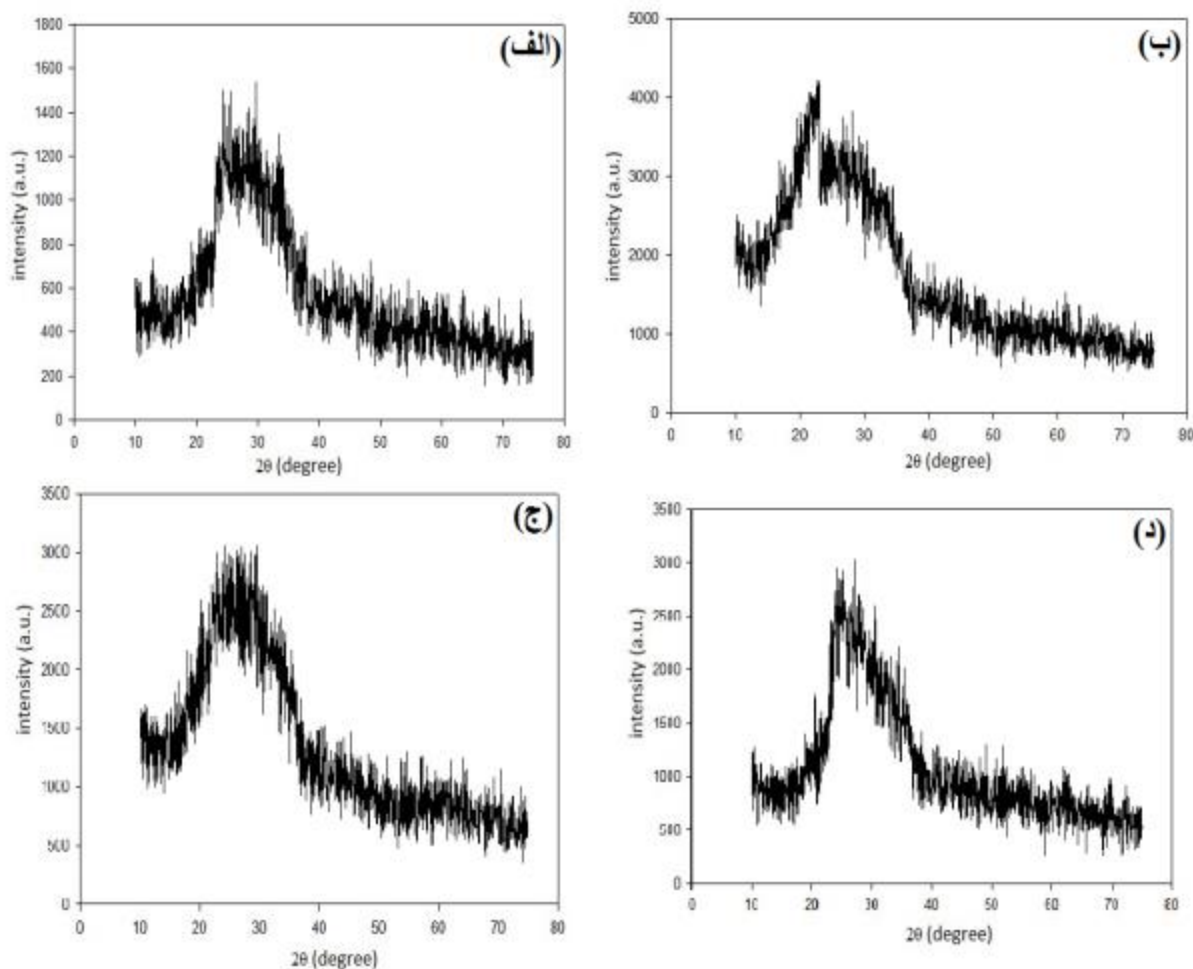
در این مرحله محلول تنگستات آمونیوم در حجم‌های ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ mL تهیه شده که به ترتیب V1، V2، V3 و V4 نام گذاری شده‌اند و بر روی زیرلایه شیشه، دمای زیرلایه ۴۵۰°C و با غلظت ۱ M / ۰/۰ رشد داده می‌شوند. در ادامه به مطالعه مشخصات ساختاری، ریخت شناسی سطح و خواص اپتیکی آنها خواهیم پرداخت.

۳-۳-۱) مطالعه خواص ساختاری نمونه‌ها توسط طیف پراش پرتو ایکس (XRD)

شکل ۳-۶ اثر تغییر حجم محلول بر روی خواص ساختاری لایه‌های نازک اکسید تنگستن را نشان می‌دهد. تصاویر بیانگر این مطلب هستند که تمامی لایه‌های رشد داده شده دارای یک طبیعت آمورف هستند.

۳-۳-۲) مطالعه ریخت شناسی سطح لایه‌ها

شکل ۳-۷ ریخت شناسی سطح نمونه‌های V1، V3 و V4 را در مقیاس ۱۰ μm و ۱ μm نشان می‌دهد. در حجم محلول ۵۰ mL یک ساختار شبکه‌ای ظریف الیافی دایره‌ای شکل به هم پیوسته تشکیل شده است که این ساختار در کارهای دیگران نیز گزارش شده است. کل سطح از نانوذراتی با ابعاد کمتر از ۵۰ nm تشکیل شده است. با افزایش حجم محلول به ۱۵۰ mL الیاف شکل گرفته دارای برجستگی و تراکم بیشتری شده و یکسری کره‌های توخالی به قطر ۱ μm با پوسته نازک و گل‌هایی در سطح نمونه رشد می‌یابند. با افزایش حجم محلول به ۲۰۰ mL تراکم و برجستگی این گل‌ها باز هم بیشتر شده و به تعداد این کره‌ها و گل‌ها افزوده می‌شود. همان‌طور که از عکس‌ها پیداست دیواره‌های الیاف برجسته‌تر و ضخیم‌تر می‌شوند که این منجر به نسبت سطح به حجم بیشتر می‌شود. هم‌چنین گفتنی است که این ساختار الیافی مانند در تمام سطح نمونه به صورت یکنواختی مشاهده می‌شود [۱۷].

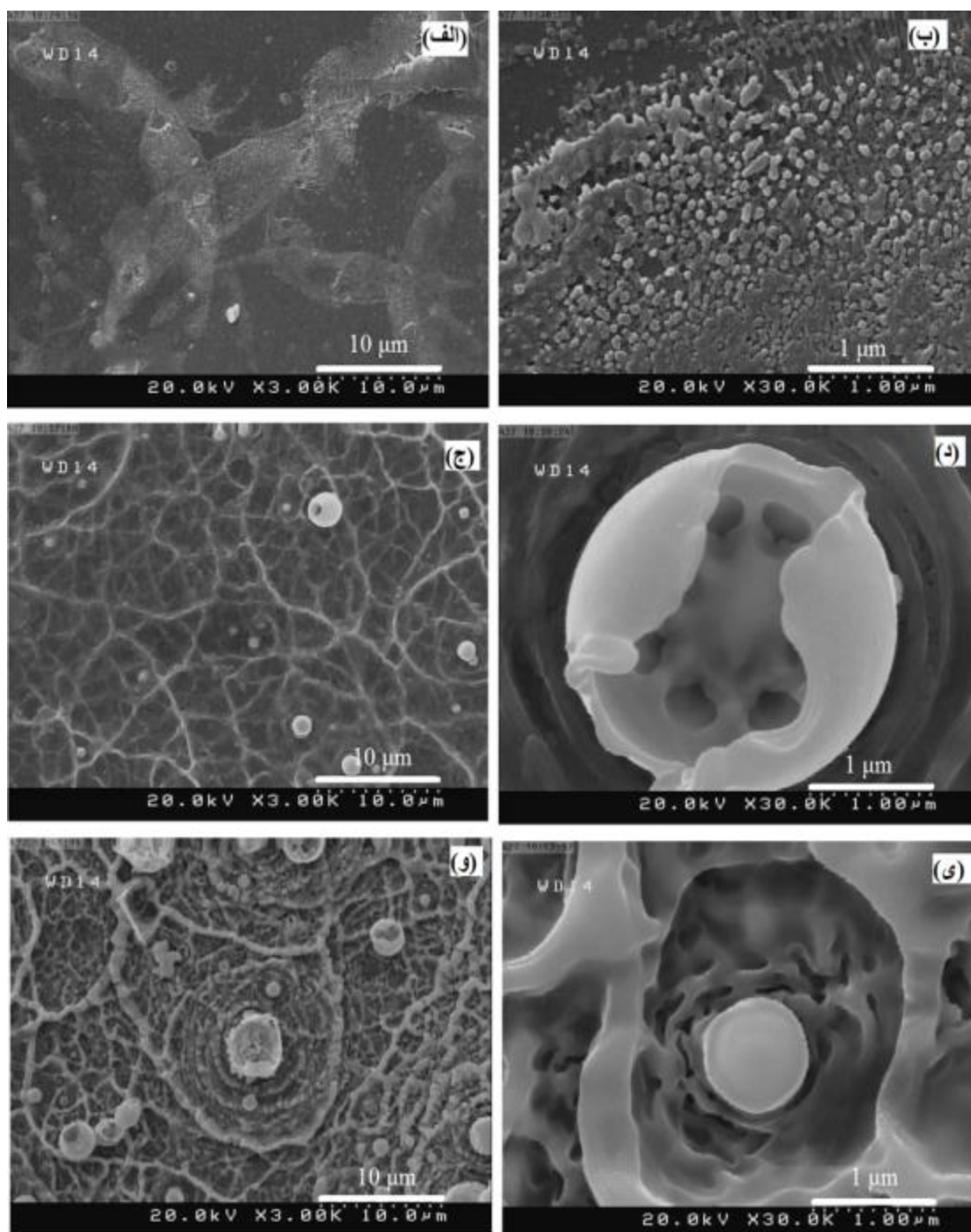


شکل ۳-۶: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با دمای زیر لایه 450°C و حجم محلول الف) ۵۰ mL، ب) ۱۰۰ mL، ج)

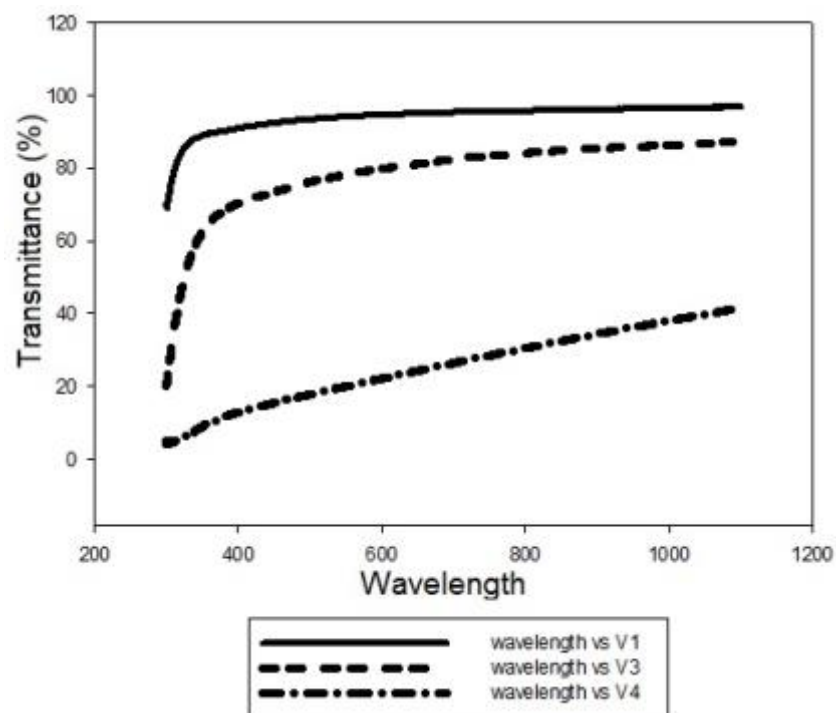
۱۵۰ mL و د) ۲۰۰ mL

۳-۳-۳) مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها با استفاده از طیف عبور و بازتاب اپتیکی

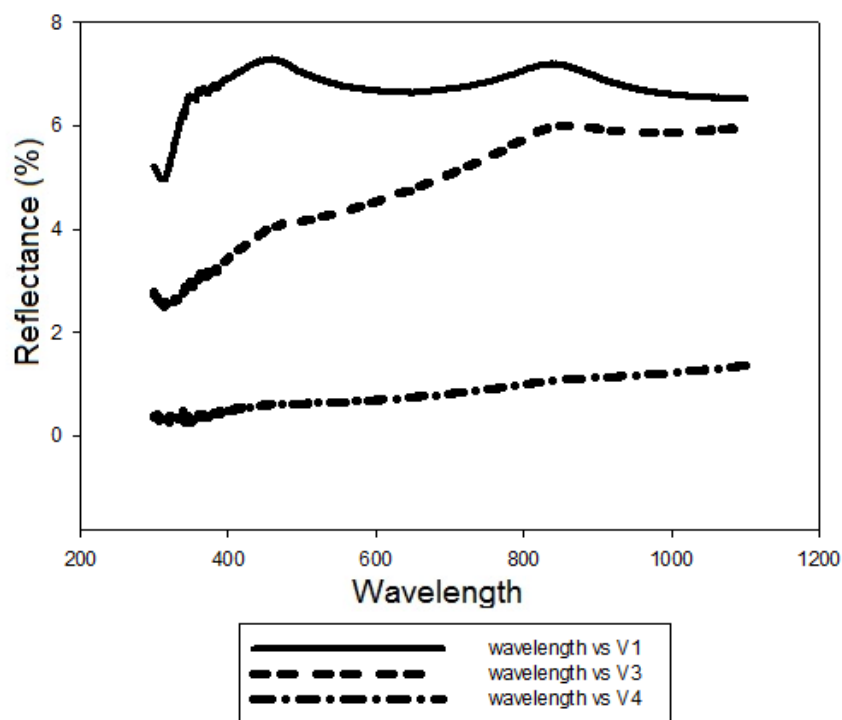
شکل‌های ۳-۸ و ۳-۹ به ترتیب طیف عبور و بازتاب را در این نمونه‌ها در بازه‌ی ۳۰۰-۱۱۰۰ nm نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مشخص است رفتار کلی نمودار نشان دهنده آن است که با افزایش حجم محلول شفافیت نمونه‌ها کمتر شده است، به طوری که میانگین عبور نور در طول موج میانگین ۵۵۰ nm به میزان چشمگیری کاهش یافته و از ۹۴٪ در نمونه با حجم محلول ۵۰ میلی‌لیتر به ۷۸٪ و ۲۰٪ به ترتیب در نمونه‌های ۱۵۰ و ۲۰۰ mL کاهش می‌یابد که نشان دهنده‌ی افزایش چشم‌گیر ضخامت نمونه‌ها با افزایش حجم می‌باشد. طیف بازتاب نیز نشان دهنده‌ی این است که بازتاب لایه‌ها کاهش چشم‌گیری داشته‌است.



شکل ۳-۷: تصاویر SEM نمونه‌ها با دمای زیرلایه 45°C و حجم محلول‌های (الف، ب) ۵۰ mL، (ج، د) ۱۵۰ mL و (و، ی) ۲۰۰ mL

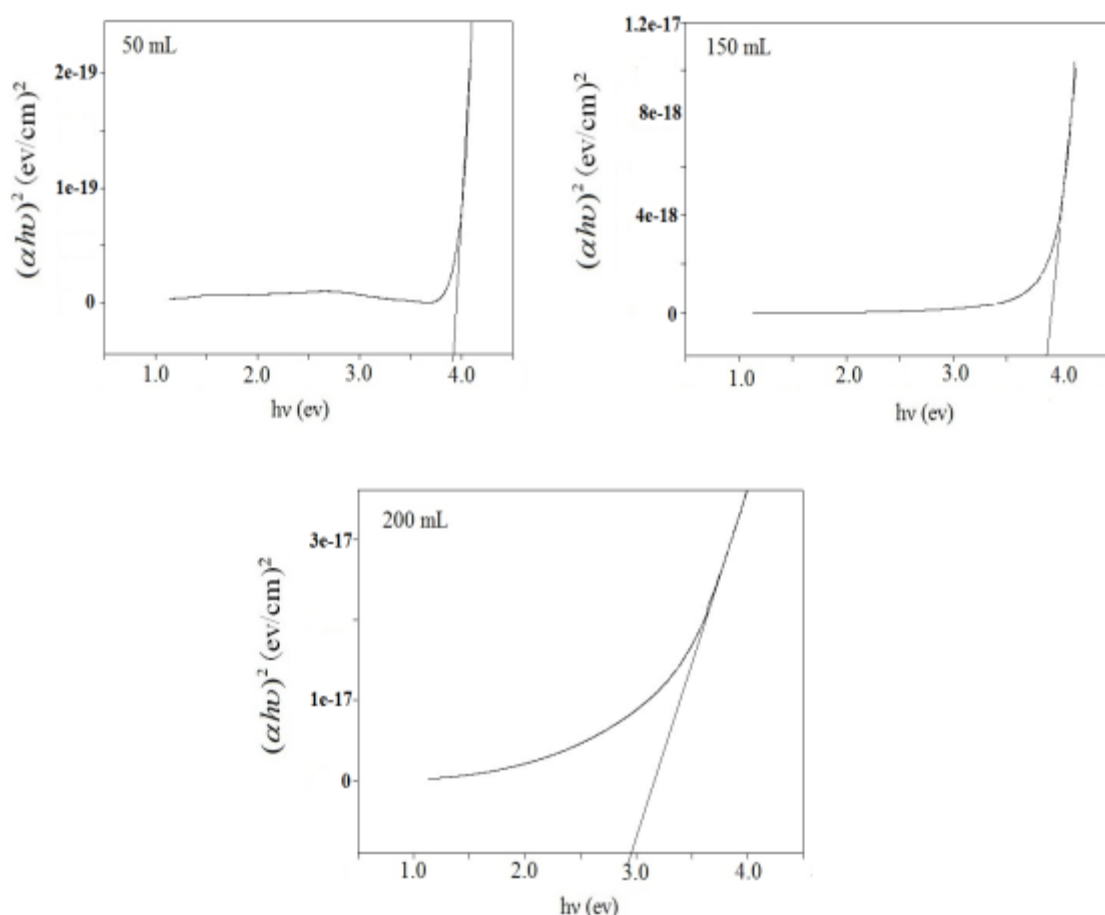


شکل ۳-۸: درصد عبور نوری لایه‌های نازک اکسید تنگستن برای نمونه‌های با دمای زیرلایه 450°C و حجم محلول‌های ۵۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ mL.



شکل ۳-۹: طیف بازتاب لایه‌های نازک اکسید تنگستن برای نمونه‌های با دمای زیرلایه 450°C و حجم محلول‌های ۵۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ mL.

به منظور تعیین بزرگی گاف نواری مستقیم (بخش ۲-۴-۳) در این نمونه‌ها از معادله‌ی (۲-۴) و طیف عبور و بازتاب استفاده گردید. با تحلیل داده‌ها در نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ در ناحیه خطی و تقاطع آن با محور افقی گاف نواری مستقیم نمونه‌ها بدست آمد [۱۷، ۱۸]. نتایج حاصله در شکل ۳-۱۰ نشان داده شده‌است که بیان‌گر این موضوع است که با افزایش حجم محلول از مقدار ۵۰ mL به ۱۵۰ mL گاف نواری نمونه‌ها از ۳/۹۲ eV به ۳/۸۵ eV و در حجم ۲۰۰ mL به ۲/۹۳ eV می‌رسد، این کاهش پهنای گاف نواری با افزایش میزان حجم محلول می‌تواند حاصل افزایش ضخامت نمونه‌ها و تشکیل حالت‌های جایگزیده در گاف نواری ناشی از وجود نقایص ساختاری وابسته به تهی‌جا‌های اکسیژن و یا سایر ناکاملی‌های بلوری در ماده باشد.



شکل ۳-۱۰: تغییرات گاف نواری لایه‌های نازک اکسید تنگستن برای نمونه‌های با دمای زیرلایه ۴۵۰°C و حجم

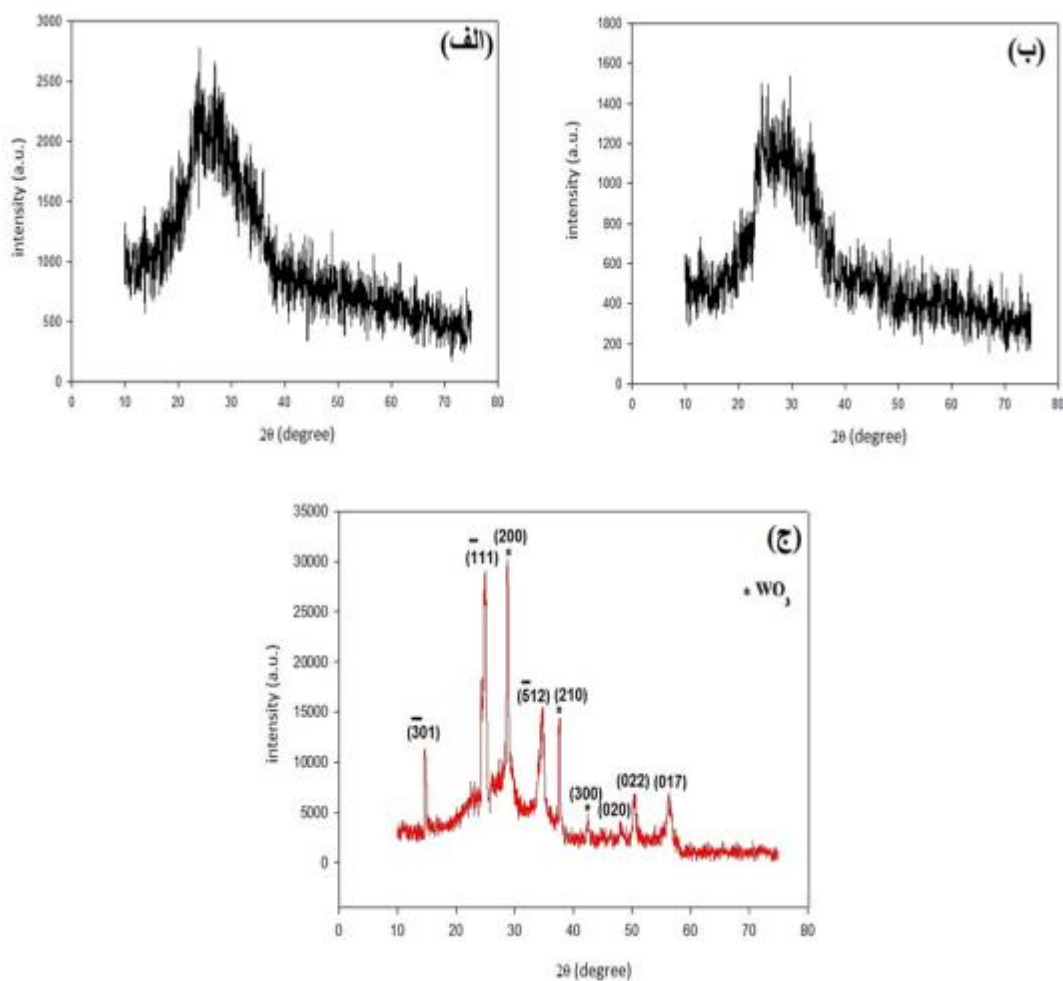
محلول‌های ۵۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ mL.

۳-۴- بررسی تاثیر افزایش غلظت محلول بر خواص فیزیکی اکسید تنگستن

به منظور بررسی اثر غلظت محلول بر روی خواص اکسید تنگستن از محلول اولیه تنگستات آمونیوم در غلظت‌های ۰/۰۱، ۰/۰۴، ۰/۰۸، ۰/۱ و ۰/۲M استفاده شد (M1-M5). برای تمامی محلول‌ها لایه‌نشانی بر روی زیرلایه شیشه و در دمای ۴۵۰°C انجام شد. در ادامه به بررسی مشخصات ساختاری نمونه‌ها (XRD)، ریخت شناسی سطحی، طیف عبور و طیف بازتاب نمونه‌ها خواهیم پرداخت.

۳-۴-۱) مطالعه خواص ساختاری نمونه‌ها توسط طیف پراش پرتو ایکس (XRD)

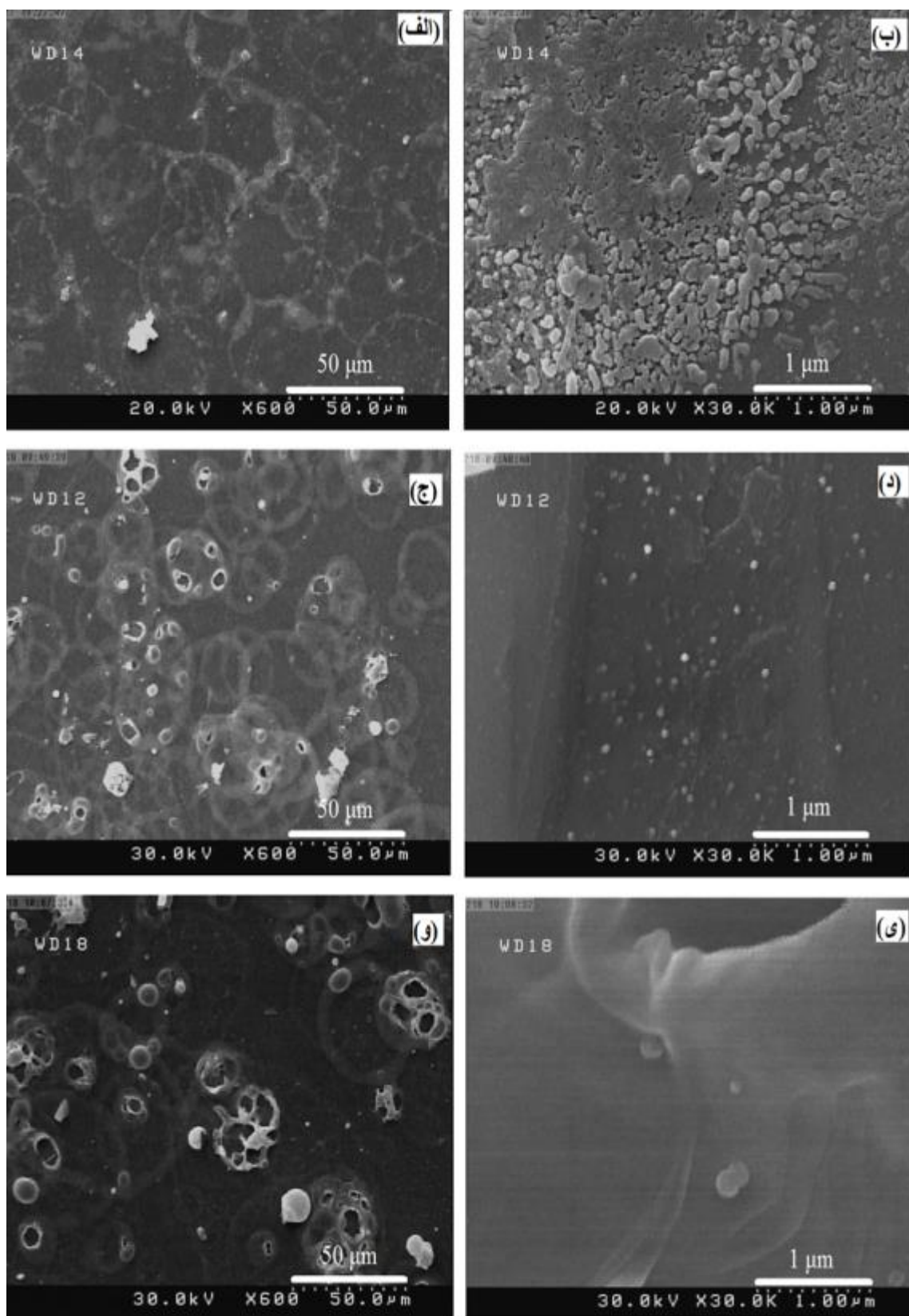
شکل ۳-۱۱ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها را با افزایش غلظت محلول برای نمونه‌های M1، M4 و M5 نشان می‌دهد. نتایج به‌دست آمده از این شکل‌ها نشان می‌دهد که هر دو نمونه‌ی M1 و M4 دارای ساختار آمورف هستند اما در نمونه‌ی با غلظت ۰/۱M محل قله‌های اصلی ماده مشخص‌تر شده است. با افزایش غلظت محلول به ۰/۲M مشاهده می‌شود که قله‌های ماده در الگوی پراش ایکس نمونه دیده می‌شوند و دارای دو فاز WO_3 و $W_{18}O_{49}$ هستند. قله‌هایی که با علامت * نشان داده شده‌اند بیانگر این موضوع هستند که ماده در فاز WO_3 و دارای ساختار شش‌گوشی با ثابت‌های شبکه $a=7/298.0 \text{ \AA}$ ، $b=7/298.0 \text{ \AA}$ و $c=3/899.0 \text{ \AA}$ می‌باشند (JCPDS Card No. 033-1387). دیگر قله‌ها فاز $W_{18}O_{49}$ و دارای ساختار تک میلی با ثابت‌های شبکه $a=7/298.0 \text{ \AA}$ ، $b=7/298.0 \text{ \AA}$ و $c=3/899.0 \text{ \AA}$ هستند (JCPDS Card No. 005-0392). اندازه‌ی بلورک بدست آمده برای نمونه‌های M5 عبارت است از ۲۶/۶۸nm. همان‌طور که از الگوی پراش پرتو ایکس مشخص است با افزایش غلظت ماده خواص بلوری نمونه بهبود یافته است [۷، ۱۸].



شکل ۳-۱۱: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با غلظت‌های الف) ۰/۰۱، ب) ۰/۱ و ج) ۰/۲ M.

۳-۴-۲) مطالعه ریخت شناسی سطح لایه‌ها

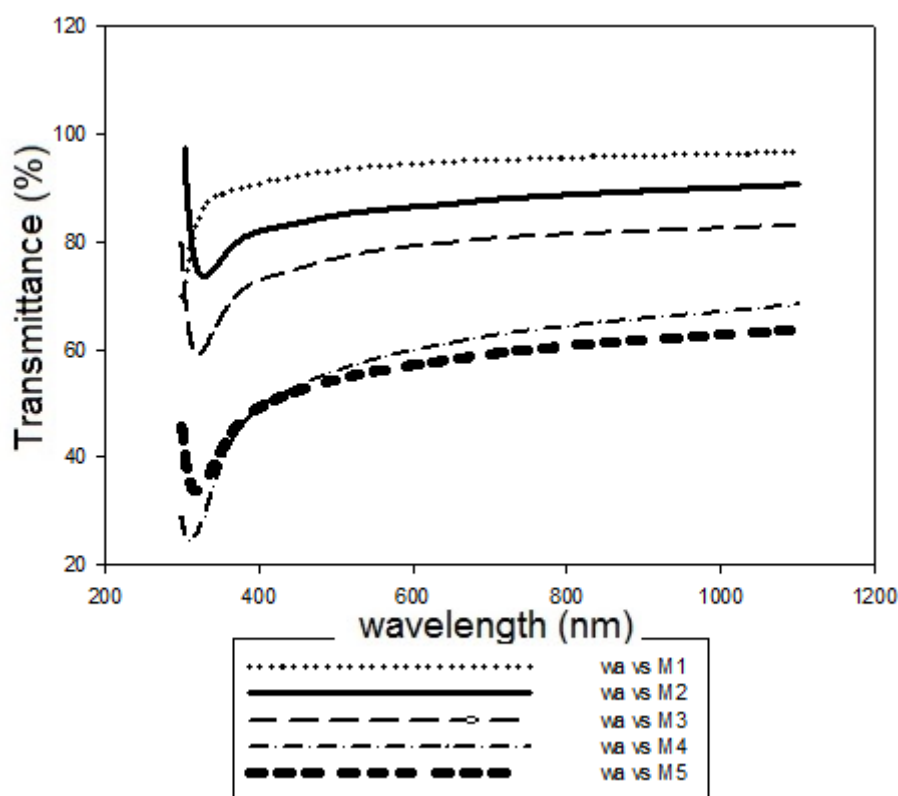
شکل ۳-۱۲ ریخت شناسی سطح نمونه‌های M1، M4 و M5 را در مقیاس‌های ۵۰ μm و ۱ μm نشان می‌دهد. در محلول با غلظت ۰/۰۱ M یک ساختار شبکه‌ای الیافی دایره‌ای شکل به هم پیوسته تشکیل شده است که این ساختار در کارهای دیگران نیز گزارش شده است [۱۷، ۱۴]. کل سطح از نانوذراتی با ابعاد کمتر از ۵۰ nm تشکیل شده است. با افزایش غلظت محلول به ۰/۱ M به تعداد و برجستگی الیاف دایره‌ای افزوده شده و اندازه ذرات نیز افزایش می‌یابد و ابعاد آنها به ۶۲ nm می‌رسد. با افزایش غلظت محلول به ۰/۲ M این الیاف دایره‌ای شکل بازهم به صورت یکنواختی در تمامی سطح نمونه مشاهده می‌شود و اندازه ذرات به میزان زیادی افزایش می‌یابد.



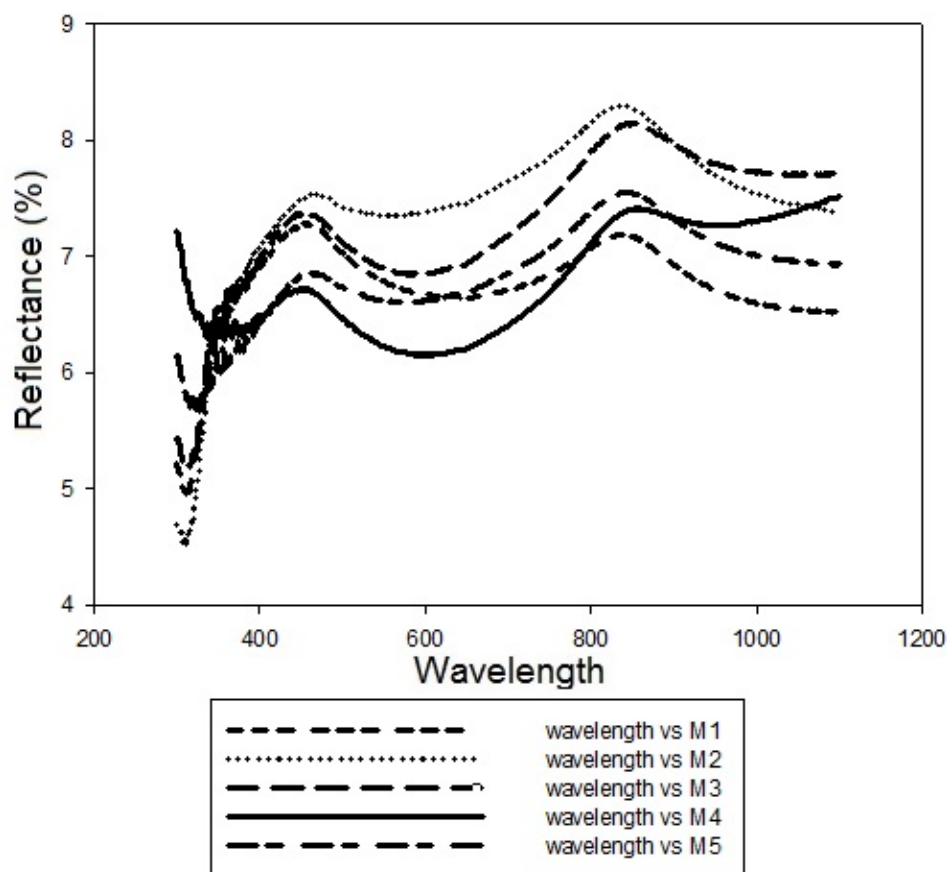
شکل ۳-۱۲: تصاویر SEM نمونه‌ها با دمای زیرلایه 45°C و غلظت محلول‌های ۰/۱، ۰/۰۱ و ۰/۲ M

۳-۴-۳) مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها با استفاده از طیف عبور و بازتاب اپتیکی

شکل‌های ۱۳-۳ و ۱۴-۳ به ترتیب طیف عبور و بازتاب را در این نمونه‌ها در بازه‌ی ۱۱۰۰ nm-۳۰۰ نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مشخص است رفتار کلی نمودار نشان دهنده آن است که با افزایش غلظت محلول شفافیت نمونه‌ها کمتر شده است، به طوری که میانگین عبور نور در طول موج میانگین ۵۵۰ nm به میزان چشمگیری کاهش یافته و از ۹۴٪ در نمونه با غلظت محلول ۰/۰۱ مولار به ۰/۸۵٪، ۰/۷۸٪، ۰/۵۸٪ و ۰/۵۵٪ به ترتیب در نمونه‌های ۰/۰۴، ۰/۰۸، ۰/۱ و ۰/۲ مولار کاهش می‌یابد که نشان دهنده‌ی افزایش چشم‌گیر ضخامت نمونه‌ها با افزایش غلظت می‌باشد. طیف بازتاب نیز نشان دهنده‌ی این است که بازتاب لایه‌ها کاهش چشمگیری داشته‌است.

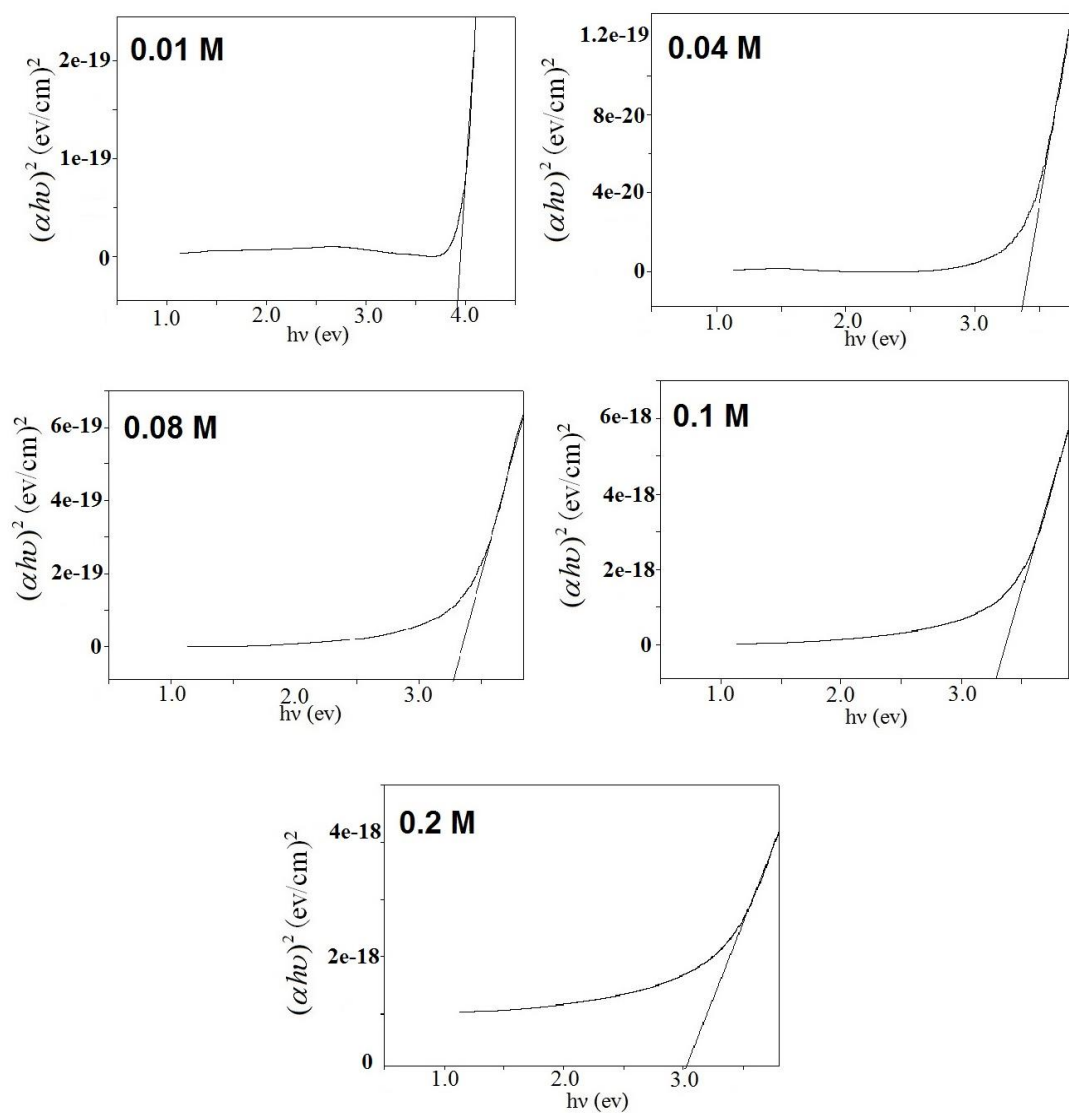


شکل ۱۳-۳: درصد عبور نوری لایه‌های نازک اکسید تنگستن برای نمونه‌های با دمای زیرلایه ۴۵۰°C و غلظت محلول‌های ۰/۰۱، ۰/۱ و ۰/۲ M.



شکل ۳-۱۴: درصد بازتاب لایه‌های نازک اکسید تنگستن برای نمونه‌های با دمای زیرلایه 450°C و غلظت محلول‌های ۰/۱، ۰/۰۱، ۰/۱ و ۰/۲M.

به منظور تعیین بزرگی گاف نواری مستقیم (بخش ۲-۴-۳) در این نمونه‌ها از معادله‌ی (۲-۴) و طیف عبور و بازتاب استفاده کرده‌ایم. این کار با تحلیل داده‌ها در نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ در ناحیه خطی و تقاطع آن با محور افقی می‌توان گاف نواری مستقیم نمونه‌ها را بدست آورد. نتایج بدست آمده در شکل ۳-۱۵ بیان‌گر این موضوع است که با افزایش غلظت محلول از مقدار $M = 0.01$ به مقادیر 0.04 ، 0.08 ، 0.1 و $0.2 M$ گاف نواری نمونه‌ها به شدت کاهش یافته و به ترتیب از 3.92 eV به 3.37 eV ، 3.27 eV ، 3.27 eV و 3.02 eV می‌رسد، این کاهش پهنای گاف نواری با افزایش میزان مولاریته می‌تواند حاصل افزایش ضخامت نمونه‌ها و تشکیل حالت‌های جایگزیده در گاف نواری ناشی از وجود نقایص ساختاری وابسته به تهی‌جا‌های اکسیژن و یا سایر ناکاملی‌های بلوری در ماده باشد. [۱۷، ۱۸].



شکل ۳-۱۵: تغییرات گاف نواری برای نمونه‌های با دمای زیرلایه 45°C و غلظت محلول‌های ۰/۱، ۰/۰۸، ۰/۰۴، ۰/۰۱ و ۰/۰۲ M.

۳-۵- بررسی تاثیر افزودن آلایش اکسید مولیبدن برروی خواص فیزیکی

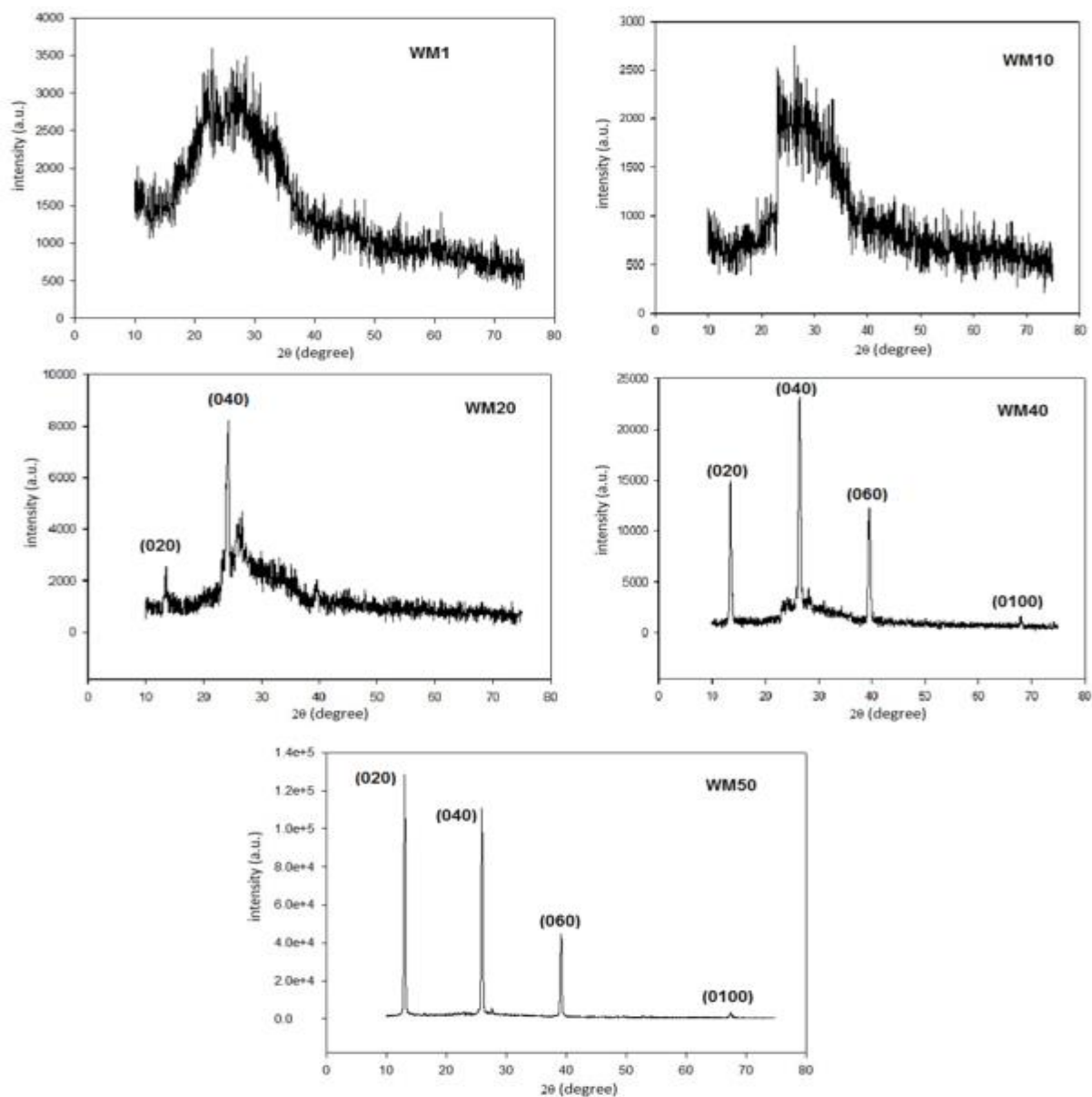
اکسید تنگستن

برای تهیه لایه نازک اکسید تنگستن از محول تنگستات آمونیوم که به حجم ۵۰ mL رسیده است و دارای غلظت ۰/۰۱ M است استفاده می‌کنیم و آن را بر روی زیرلایه شیشه‌ای با 45°C لایه‌نشانی

می‌شود. برای افزودن آلایش از پودر آمونیوم هپتا مولیبدات تترا هیدرات $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ استفاده شد و آن را به وسیله‌ی آب و محلول تنگستات آمونیوم به حجم ۵۰ mL می‌رسانیم. در این تحقیق از درصدهای مختلف مولی به عنوان آلایش به لایه نازک اکسید تنگستن اضافه شد که عبارتند از ۱٪، ۱۰٪، ۲۰٪، ۴۰٪ و ۵۰٪ که به صورت WM1، WM10، WM20، WM40 و WM50 نام‌گذاری شده‌اند. در ادامه نتایج مربوط به خواص ساختاری، ریخت شناسی سطحی و خواص اپتیکی نمونه‌ها پرداخته‌ایم.

۳-۵-۱) مطالعه خواص ساختاری نمونه‌ها توسط طیف پراش پرتو ایکس (XRD)

شکل ۳-۱۶ الگوی پراش پرتو ایکس لایه‌های نازک اکسید تنگستن را با افزودن آلایش اکسید مولیبدن نشان می‌دهد. طیف در بازه‌ی $2\theta = 10^\circ - 75^\circ$ درجه مورد ارزیابی قرار گرفته‌است و بیانگر این مطلب است که برای لایه‌های با درصد آلایش ۱٪ و ۱۰٪ قله‌ی مشخصی در طیف دیده نمی‌شود اما با افزایش میزان آلایش به ۲۰٪ دیده می‌شود که قله‌هایی با شدت کم در راستاهای (020) و (040) در حال شکل‌گیری هستند که نشان دهنده‌ی این است که MoO_3 در فاز راست گوشه شروع به متبلور شدن کرده است. با افزایش میزان آلایش به ۴۰٪ قله‌های اصلی مشخص‌تر شده و خاصیت بلوری ماده بهبود پیدا می‌کند و دو قله‌ی جدید در طیف ظاهر می‌شود که در راستاهای (060) و (010) هستند. در نمونه با آلایش ۵۰٪ قله‌ها دارای شدت بیشتری بوده و همچنین خاصیت بلوری نمونه افزایش پیدا کرده که نشان دهنده‌ی داشتن ساختار بس بلوری نمونه‌ها می‌باشد [۱۸]. قله‌های WO_3 همچنان در طیف مشخص نیست که این احتمالاً بدین دلیل است که برای ظاهر شدن قله‌های این ماده نیاز به عمل باز پخت می‌باشد. با استفاده از رابطه‌ی شرر، فرمول $(2-2)$ و اطلاعات ساختاری مربوط به قله‌ی ارجح که در راستای (040) است، اندازه‌ی بلورک‌ها بدست می‌آید که برای WM20، ۱۵۹/۹۸ nm، WM40، ۲۴/۶۵ nm و برای WM50، ۳۷/۰۶ nm می‌باشد. همچنین ثابت‌های شبکه در این ساختار راست گوشه عبارتند از: $a = 3/966 \text{ \AA}$ ، $b = 13/858 \text{ \AA}$ و $c = 3/693 \text{ \AA}$.



شکل ۳-۱۶: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با دمای زیرلایه 450°C و درصدهای مختلف اتمی از آلایش MoO_3 . WM1 با ۱٪ درصد آلایش، WM10 با ۱۰٪ آلایش، WM20 با ۲۰٪ آلایش، WM40 با ۴۰٪ آلایش و WM50 با ۵۰٪ آلایش MoO_3 .

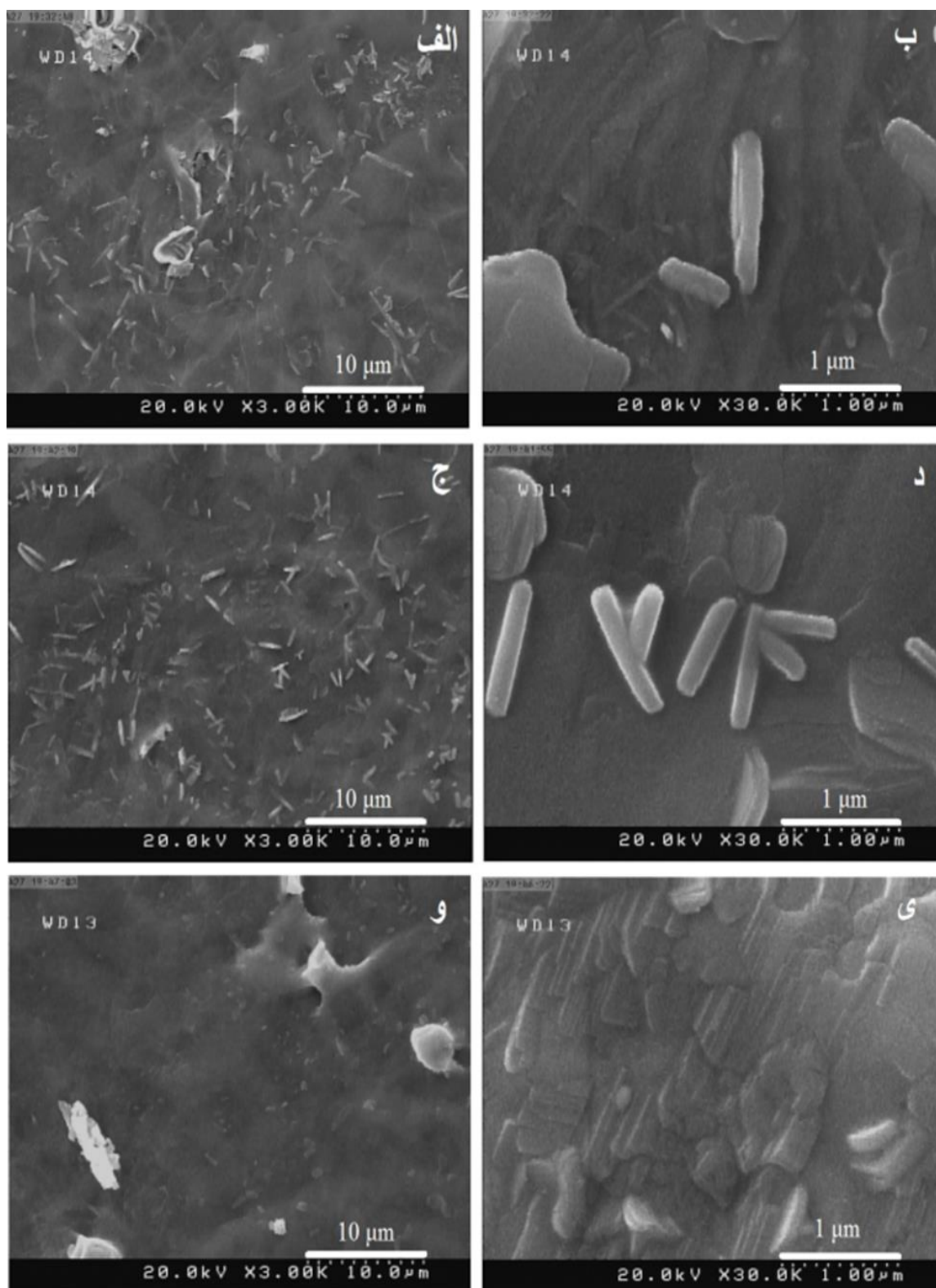
۳-۵-۲) مطالعه ریخت شناسی سطح لایه‌ها

برای مطالعه ریخت شناسی سطح لایه‌ها از تصاویر SEM استفاده شد. شکل ۳-۱۷ تصاویر بدست آمده از نمونه‌های WM20، WM40 و WM50 را نشان می‌دهد. تصاویر در مقیاس‌های $10\text{ }\mu\text{m}$ و $1\text{ }\mu\text{m}$ نشان داده شده‌اند. همان‌طور که از تصویر پیداست با افزایش میزان آلایش به ۲۰٪ نانو میله‌هایی

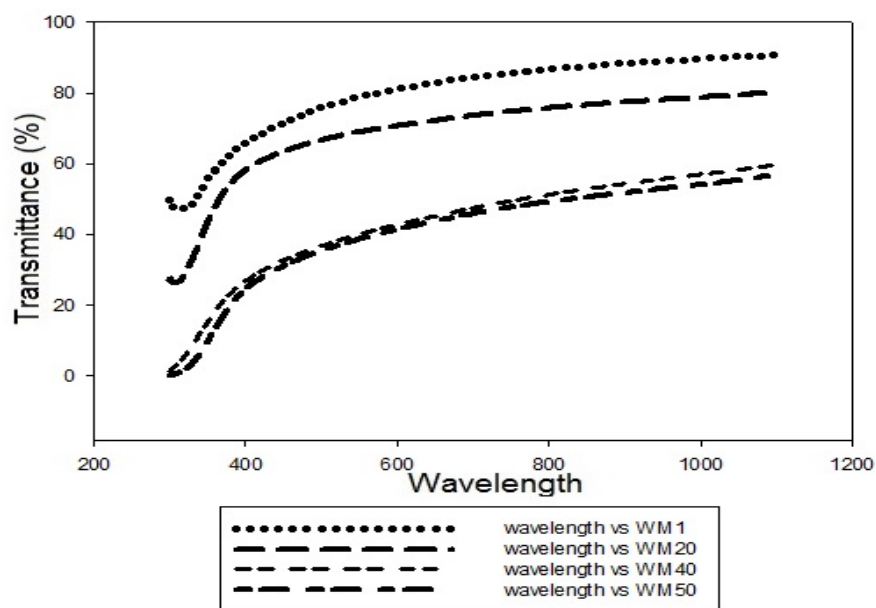
با قطری در حدود 100 nm بر روی میکرو الیاف ریشه مانند WO_3 رشد پیدا می‌کنند، همزمان با افزایش میزان آلودگی به میزان 40% اتمی، بر تراکم این نانو میله‌ها افزوده شده و قطر میانگین آنها به بیش از 160 nm افزایش می‌یابد. با افزایش میزان آلودگی به میزان 50% ، این میله‌ها به یکدیگر متصل شده و نانو صفحات ورقه‌ای ماندنی را شکل می‌دهند. این صفحات ورقه‌ای مانند ناشی از طبیعت ورقه ورقه‌ای اکسید مولیبدن می‌باشد. همچنین قابل ذکر است که در آلودگی‌های با میزان 20% و 40% اتمی می‌توان مشاهده کرد نانو میله‌ها بر روی میکرو الیاف ریشه مانند دایره‌ای شکل رشد کرده‌اند اما در نمونه‌ی با آلودگی 50% اتمی دیگر این الیاف ریشه مانند دیده نمی‌شوند که این بیانگر این است فاز MoO_3 به خوبی شکل گرفته است.

۳-۵-۳) مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها با استفاده از طیف عبور و بازتاب اپتیکی

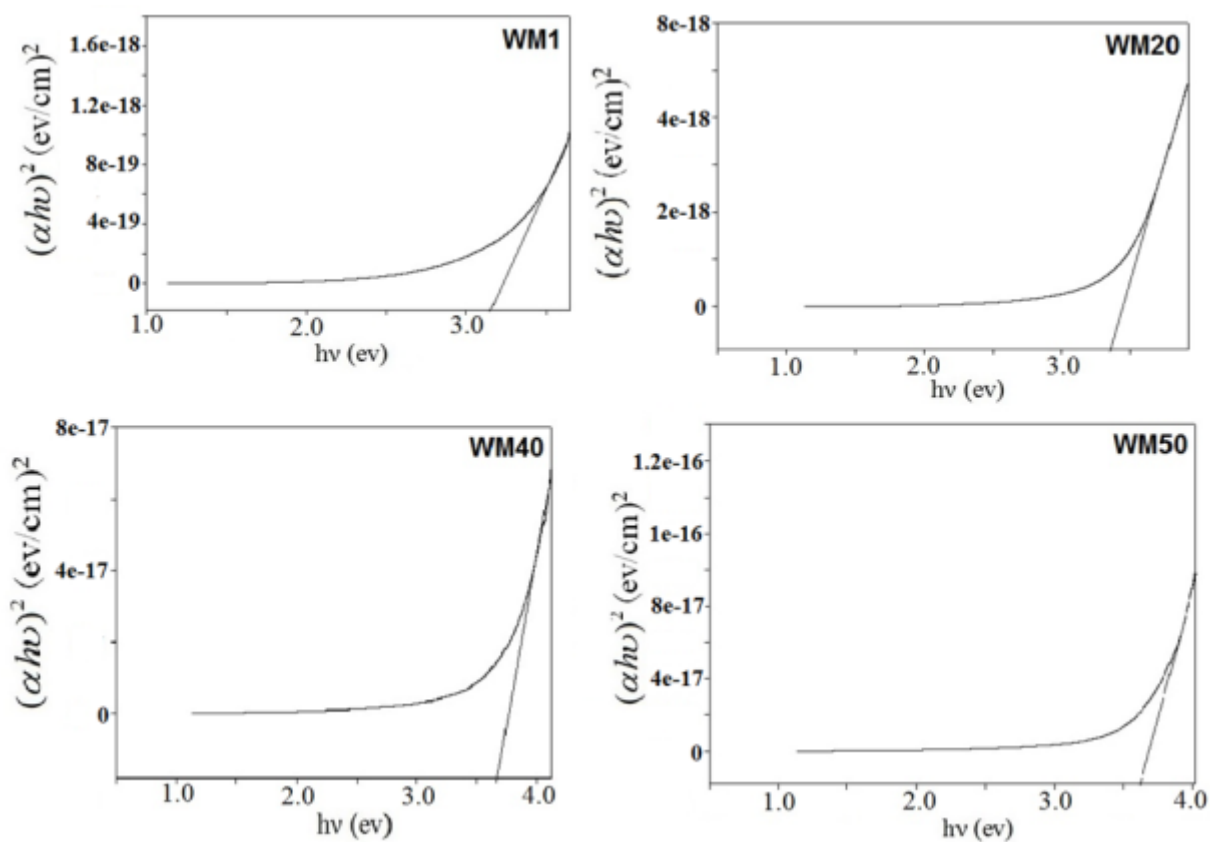
شکل ۳-۱۸ طیف عبور را در این نمونه‌ها در بازه‌ی 1100 nm - 300 nm نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مشخص است رفتار کلی نمودار نشان دهنده آن است که با افزایش میزان آلودگی شفافیت نمونه‌ها کمتر شده است، و میانگین عبور نور در طول موج میانگین 550 nm کاهش یافته است و از 78% در نمونه با درصد آلودگی 1% به 68% ، 40% و 38% به ترتیب در نمونه‌های با درصد آلودگی‌های 20% ، 40% و 50% کاهش می‌یابد که نشان دهنده‌ی افزایش چشم‌گیر ضخامت نمونه‌ها با افزایش میزان آلودگی می‌باشد. به منظور تعیین بزرگی گاف نواری مستقیم (بخش ۲-۴-۳) در این نمونه‌ها از معادله‌ی (۲-۴) و طیف عبور و بازتاب استفاده کرده‌ایم [۱۷، ۱۸]. این کار با تحلیل داده‌ها در نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ در ناحیه خطی و تقاطع آن با محور افقی می‌توان گاف نواری مستقیم نمونه‌ها را بدست آورد. نتایج بدست آمده در بیان‌گر این موضوع است که با افزودن آلودگی به میزان 1% اتمی گاف نواری نمونه از $3/92\text{ eV}$ به $3/15\text{ eV}$ کاهش یافته است. با افزایش میزان آلودگی به میزان 20% ، 40% و 50% گاف نواری نمونه به ترتیب به مقادیر $3/36\text{ eV}$ ، $3/65\text{ eV}$ و $3/63\text{ eV}$ افزایش می‌یابد.



شکل ۳-۱۷: تصاویر SEM نمونه‌ها با درصدهای مختلف آلیش MoO₃ (الف، ب) ۲۰٪ (ج، د) ۴۰٪ و (و، ی) ۵۰٪.



شکل ۳-۱۸: طیف عبور نمونه‌ها با دمای زیرلایه 450°C و درصدهای مختلف اتمی از آلاینش MoO_3 با WM1، WM20، WM40 و WM50. درصد آلاینش، WM20 با ۲۰٪ آلاینش، WM40 با ۴۰٪ آلاینش و WM50 با ۵۰٪ آلاینش MoO_3 .



شکل ۳-۱۹: گراف نواری نمونه‌ها با دمای زیرلایه 450°C و درصدهای مختلف اتمی از آلاینش MoO_3 با WM1، WM20، WM40 و WM50. درصد آلاینش، WM20 با ۲۰٪ آلاینش، WM40 با ۴۰٪ آلاینش و WM50 با ۵۰٪ آلاینش MoO_3 .

۳-۶- بررسی تاثیر پالسی انجام دادن لایه‌نشانی اسپری پایرولیزیز در

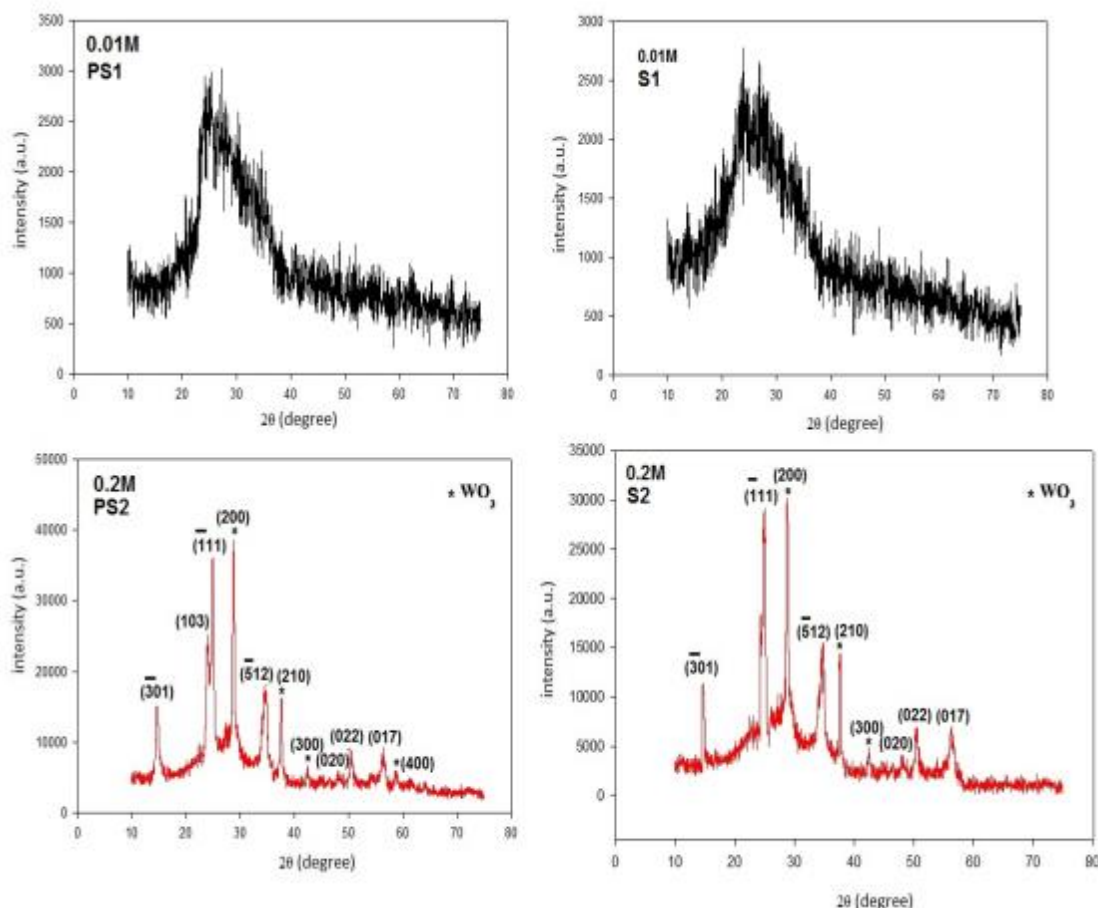
غلظت‌های متفاوت بر خواص فیزیکی اکسید تنگستن

به منظور بررسی اثر پالسی افشاندن محلول در لایه‌نشانی اسپری پایرولیزیز بر روی خواص اکسید تنگستن از محلول اولیه تنگستات آمونیوم در غلظت‌های ۰/۰۱، ۰/۱ و ۰/۲M که دارای حجم ۵۰mL بود استفاده شد. برای تمامی محلول‌ها لایه‌نشانی بر روی زیرلایه شیشه‌ای و در دمای ۴۵۰°C انجام شد. در این مرحله عملیات اسپری در بازه‌های زمانی ۱۰ ثانیه قطع و وصل می‌شد. در ادامه به بررسی مشخصات ساختاری نمونه‌ها (XRD)، ریخت شناسی سطحی، طیف عبور و طیف بازتاب نمونه‌ها خواهیم پرداخت.

۳-۶-۱) مطالعه خواص ساختاری نمونه‌ها توسط طیف پراش پرتو ایکس (XRD)

شکل ۳-۲۰ اثر پالسی افشاندن محلول در لایه‌نشانی اسپری پایرولیزیز بر روی خواص ساختاری لایه‌های نازک اکسید تنگستن را نشان می‌دهد. نمونه‌های S1 و S2 دارای غلظت‌های ۰/۰۱ و ۰/۲M هستند که به صورت معمول افشانده شده‌اند و نمونه‌های PS1 و PS2 دارای غلظت‌های ۰/۰۱ و ۰/۲M می‌باشند که در آنها محلول به صورت پالسی افشانده شده است. تصاویر بیانگر این مطلب هستند که هر دو نمونه‌ی S1 و PS1 دارای ساختار آمورف می‌باشند. با افزایش غلظت محلول به ۰/۲M قله‌هایی برای هر دو نمونه در الگوی پراش پرتو ایکس دیده می‌شود و هر دو نمونه دارای دو فاز WO_3 و $W_{18}O_{49}$ هستند [۷، ۱۸]. همان‌طور که از تصاویر پیداست افشاندن پالسی محلول باعث شده تا شدت قله‌ها بیشتر شده و دو قله جدید در راستاهای (۱۰۳) و (۴۰۰) در طیف مشاهده شود و بدین سبب ذرات فرصت رشد بیشتری داشته‌اند خواص بلوری به صورت چشمگیری بهبود یافته‌است. قله‌هایی که با علامت * نشان داده شده‌اند بیانگر این موضوع هستند که ماده در فاز WO_3 و دارای ساختار شش گوشه با ثابت‌های شبکه $a=7/2980\text{\AA}$ ، $b=7/2980\text{\AA}$ و $c=3/8990\text{\AA}$ می‌باشند (JCPDS Card No. 033-1387). دیگر قله‌ها فاز $W_{18}O_{49}$ و دارای ساختار تک میلی با ثابت‌های

شبکه $a=7/298.0 \text{ \AA}$, $b=7/298.0 \text{ \AA}$ و $c=3/899.0 \text{ \AA}$ هستند (JCPDS Card No. 005-0392). اندازه‌ی بلورک‌های بدست آمده برای نمونه‌های S2 و PS2 به ترتیب $26/68 \text{ nm}$ و $27/86 \text{ nm}$ بودند.

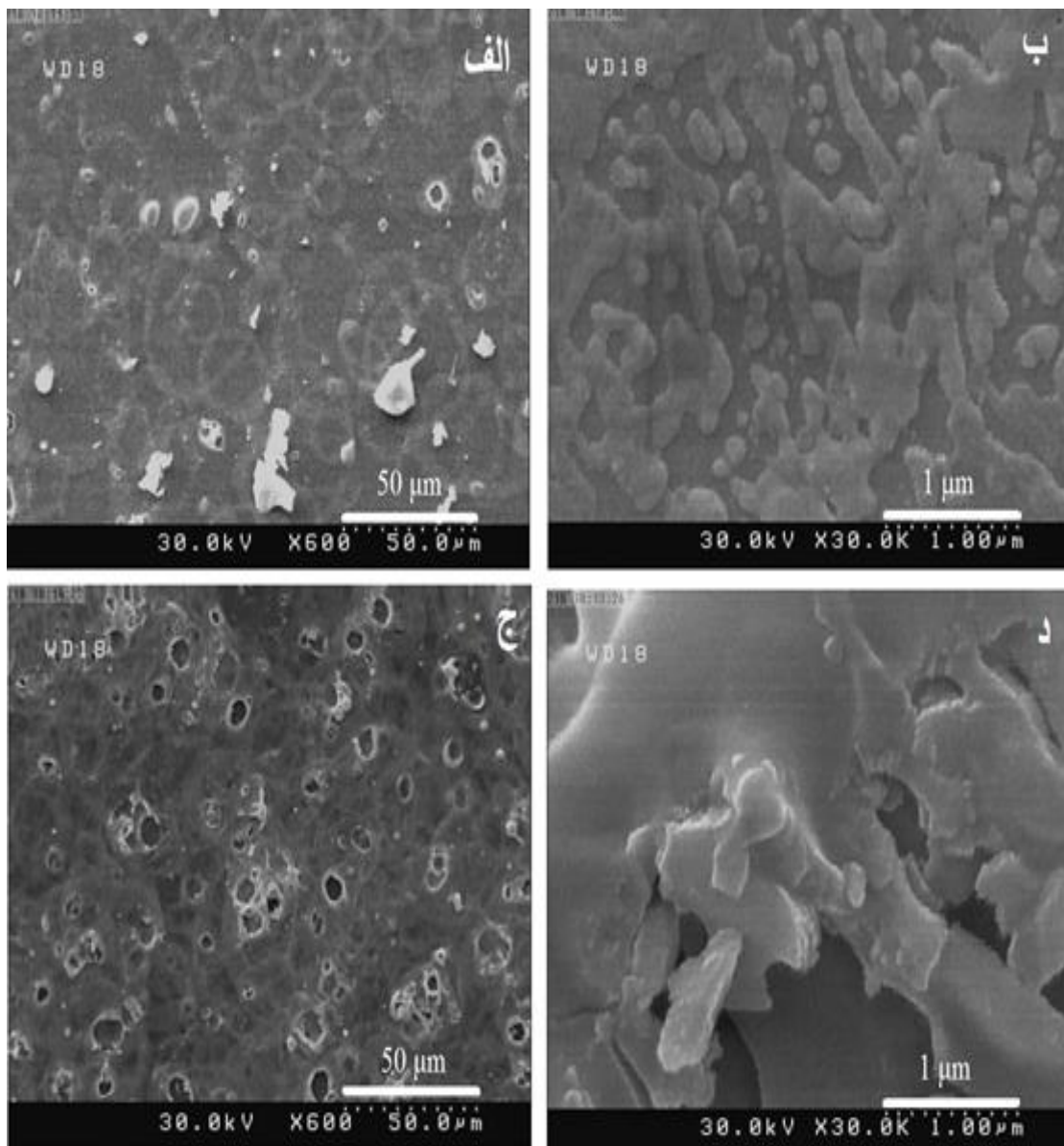


شکل ۳-۲: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های رشد داده شده به روش اسپری (S1 و S2) و اسپری پالسی (PS1 و PS2) با غلظت‌های ۰/۱ و ۰/۲M.

۳-۶-۲) مطالعه ریخت شناسی سطح لایه‌ها

شکل ۳-۲۱ ریخت‌شناسی سطح نمونه‌های با غلظت ۰/۱ و ۰/۲ M را هنگامی که محلول به صورت پالسی بر روی زیرلایه افشانه می‌شود در مقیاس‌های $50 \mu\text{m}$ و $1 \mu\text{m}$ نشان می‌دهد. همان‌طور که از تصاویر پیداست در غلظت 0.01 M سطح دارای الیاف ریشه مانند دایره‌ای شکلی است که به صورت منظم سطح نمونه را پوشانده است اما پالسی افشاندن محلول باعث شده تا ذرات فرصت بیشتری برای رشد داشته و در نتیجه همان‌طور که در شکل پیداست ذرات شروع به وصل شدن به یک‌دیگر را

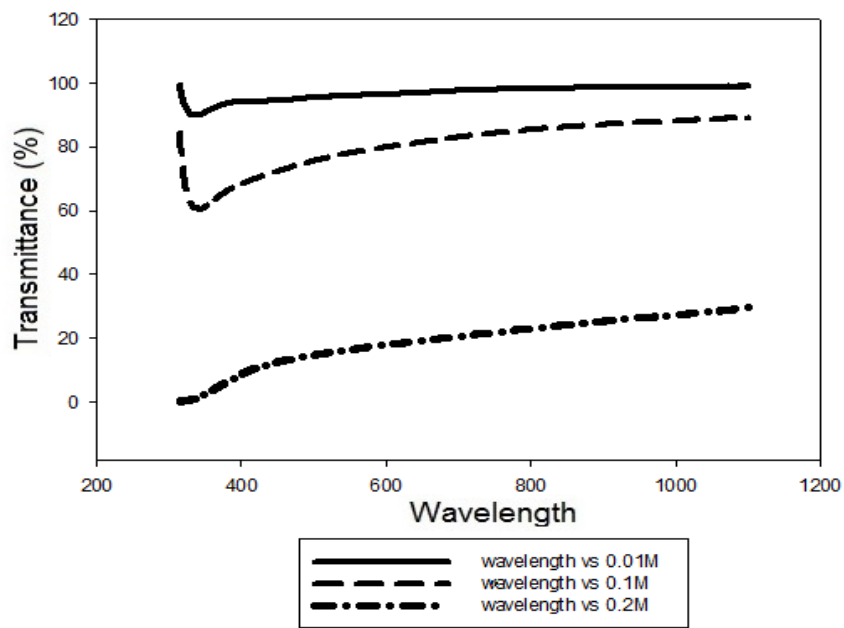
کرده‌اند. با افزایش غلظت محلول به $0.2M$ و پالسی افشاندن محلول برای لایه‌نشانی مشاهده می‌شود که این ساختار ریشه مانند دایره‌ای شکل دارای تراکم و برجستگی بیشتری شده و به صورت یکنواخت‌تری در سطح نمونه مشاهده می‌شود. نکته قابل توجه این است که در این حالت نیز ذرات به دلیل این که از فرصت بیشتری برای رشد برخوردار بوده‌اند به یک‌دیگر وصل شده‌اند و هسته‌های شکل گرفته به صورت مجزا به یک‌دیگر متصل می‌شوند.



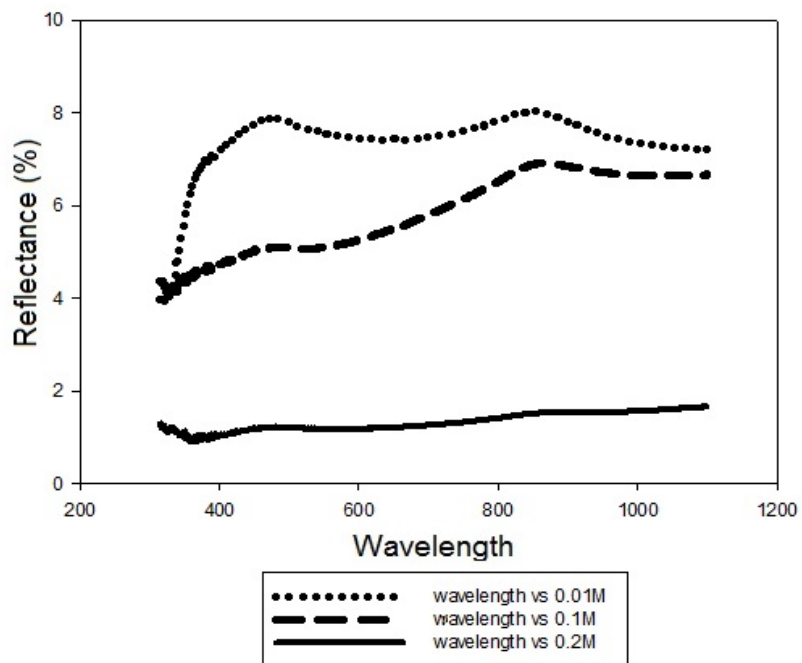
شکل ۳-۲۱: تصاویر SEM نمونه‌های پالسی با غلظت‌های (الف، ب) $0.1M$ و (ج، د) $0.2M$.

۳-۶-۳) مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها با استفاده از طیف عبور و بازتاب اپتیکی

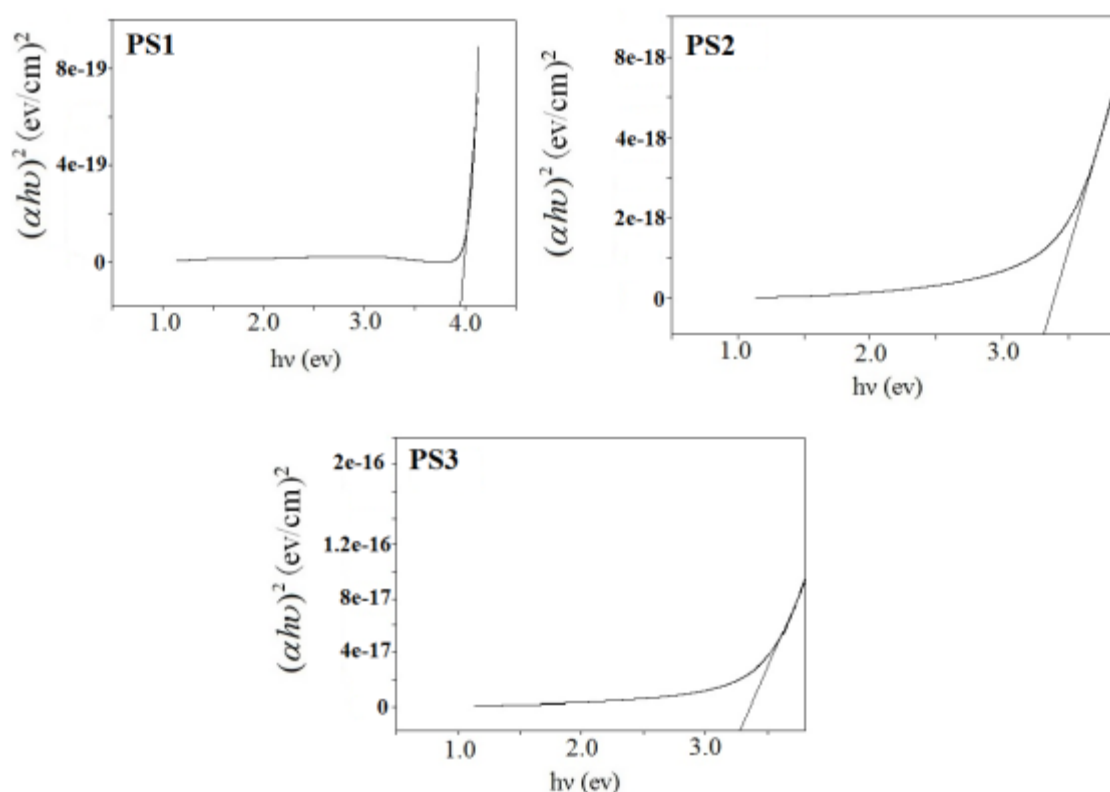
شکل ۳-۲۲ طیف عبور این نمونه‌ها را در بازه‌ی $300-1100\text{ nm}$ نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مشخص است رفتار کلی نمودار نشان دهنده آن است که با افزایش غلظت نمونه‌ها شفافیت نمونه‌ها کمتر شده است، و میانگین عبور نور در طول موج میانگین 550 nm کاهش یافته است و از 96% در نمونه با غلظت 0.01 M به 78% و 16% به ترتیب در نمونه‌های با غلظت 0.1 M و 0.2 M کاهش می‌یابد که نشان دهنده‌ی افزایش چشم‌گیر ضخامت نمونه‌ها با افزایش غلظت می‌باشد. همچنین افشاندن پالسی محلول بر روی زیرلایه باعث شده تا نمونه‌ها از شفافیت بیشتری نسبت به حالت قبل برخوردار باشند. شکل ۳-۲۳ طیف بازتاب این نمونه‌ها را در بازه‌ی $300-1100\text{ nm}$ نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل پیداست با افزایش غلظت محلول بازتاب نمونه‌ها کاهش چشم‌گیری یافته‌است و میانگین بازتاب نور در طول موج میانگین 550 nm از 7% در نمونه با غلظت 0.01 M به 5% و 1% به ترتیب در نمونه‌های با غلظت 0.1 M و 0.2 M کاهش می‌یابد، همچنین قابل ذکر است که با پالسی افشاندن محلول بر روی زیرلایه باعث کاهش میزان بازتاب نسبت به حالت قبل می‌شود. به منظور تعیین بزرگی گاف نواری مستقیم (بخش ۲-۴-۳) در این نمونه‌ها از معادله‌ی (۲-۴) و طیف عبور و بازتاب استفاده کرده‌ایم. این کار با تحلیل داده‌ها در نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv در ناحیه خطی و تقاطع آن با محور افقی می‌توان گاف نواری مستقیم نمونه‌ها را بدست آورد. نتایج بدست آمده بیان‌گر این موضوع است که با افزایش غلظت از 0.01 M به 0.1 M گاف نواری نمونه از 3.96 eV به 3.33 eV کاهش یافته است و با افزایش غلظت به 0.2 M گاف نواری نمونه به 3.26 eV کاهش می‌یابد [۱۷، ۱۸]. همچنین قابل ذکر است که پالسی افشاندن محلول باعث شده تا گاف نواری نمونه‌ها نسبت به حالت قبلی افزایش یابد. افزایش گاف نواری نمونه‌ها می‌تواند حاصل کاهش حالت‌های جایگزیده در گاف نواری ناشی از وجود نقایص ساختاری وابسته به تهی جاهای اکسیژن باشد.



شکل ۳-۲۲: طیف عبور نمونه‌های لایه نازک WO_3 رشد داده شده به روش پالسی با غلظت‌های مختلف ۰/۱، ۰/۰۱ و ۰/۰۲M.



شکل ۳-۲۳: طیف بازتاب نمونه‌های لایه نازک WO_3 رشد داده شده به روش پالسی با غلظت‌های مختلف ۰/۰۱، ۰/۰۲M و ۰/۱.



شکل ۳-۲۴: گاف نواری نمونه‌های لایه نازک WO_3 رشد داده شده به روش پالسی با غلظت‌های مختلف ۰/۱، ۰/۰۱، و ۰/۲M.

۳-۷- خواص فیزیکی لایه‌های WO_3 رشد داده شده به روش هیدروترمال

۳-۷-۱- بررسی اثر افزودن ماده با خاصیت پایدار کنندگی در روش

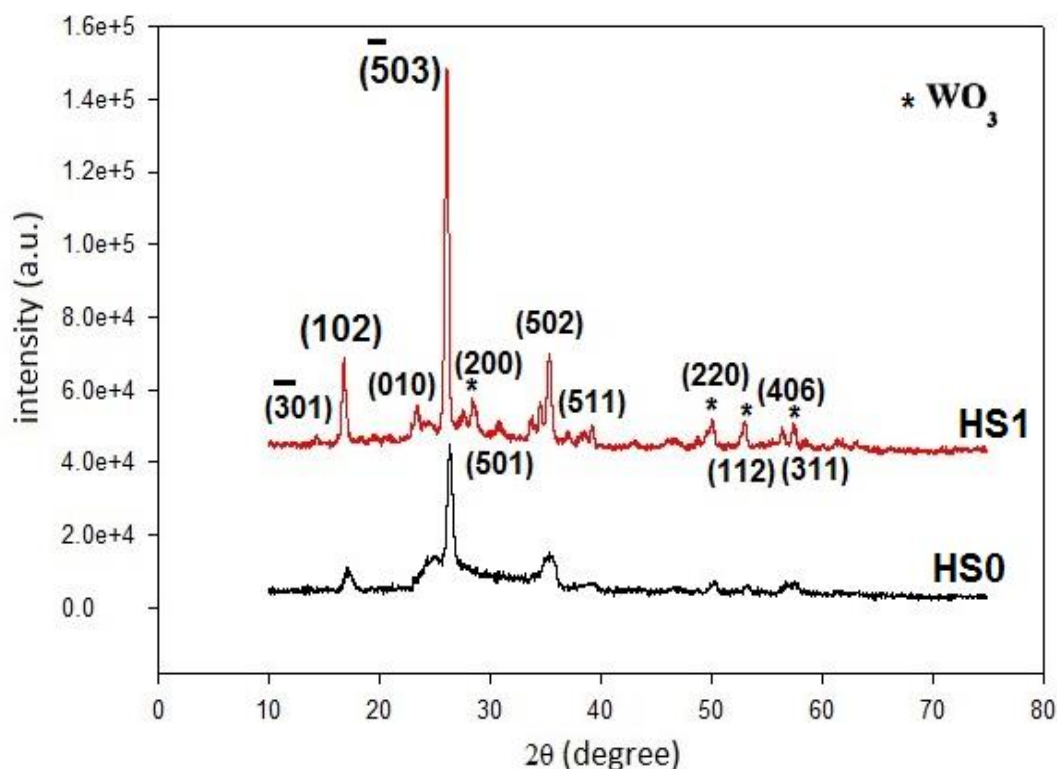
هیدروترمال

به منظور بررسی اثر افزودن ماده با خاصیت پایدار کنندگی در روش هیدروترمال از ماده اولیه سدیم تنگستات دی‌هیدرات ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) به عنوان منبع تنگستن، اسید سیتریک و هیدروکلریک اسید برای محلول‌سازی استفاده شد و به منظور بررسی اثر افزودن ماده با خاصیت پایدار کنندگی دو نوع محلول که یکی بدون ماده پایدار کننده و دیگری دارای ماده‌ی پایدار کننده بود تهیه

شد. همچنین در این بخش از زیرلایه‌ای که از طریق روش اسپری پیرولیز و در حجم ۲۰۰ mL لایه‌نشانی شده به عنوان زیرلایه و بذر مورد استفاده می‌شود. در این قسمت محلول در دمای ۹۰°C گرمادهی می‌شود. نمونه‌ی بدون ماده‌ی پایدار کننده HS0 و نمونه‌ی دارای ماده‌ی پایدار کننده HS1 نام‌گذاری شده است. در ادامه به بررسی مشخصات ساختاری نمونه‌ها (XRD) و ریخت شناسی سطحی نمونه‌ها خواهیم پرداخت.

۳-۷-۱-۱) مطالعه خواص ساختاری نمونه‌ها توسط طیف پراش پرتو ایکس (XRD)

شکل ۳-۲۵ اثر افزودن ماده با خاصیت پایدار کنندگی را بر روی خواص ساختاری نمونه‌ها را نشان می‌دهد. نتایج به‌دست آمده از این شکل‌ها نشان می‌دهد که هر دو نمونه دارای دو فاز WO_3 و $W_{18}O_{49}$ هستند. قله‌هایی که با علامت * نشان داده شده‌اند بیانگر این موضوع هستند که ماده در فاز WO_3 و دارای ساختار شش گوشه با ثابت‌های شبکه $a=7/2980 \text{ \AA}$ ، $b=7/2980 \text{ \AA}$ و $c=3/8990 \text{ \AA}$ می‌باشند (JCPDS Card No. 033-1387). دیگر قله‌ها فاز $W_{18}O_{49}$ و دارای ساختار تک میلی با ثابت‌های شبکه $a=7/2980 \text{ \AA}$ ، $b=7/2980 \text{ \AA}$ و $c=3/8990 \text{ \AA}$ هستند (JCPDS Card No. 005-0392). مشاهده می‌شود که با افزودن ماده پایدار کننده به محلول شدت قله‌ها بیشتر شده و یک‌سری قله‌های جدید در طیف مشاهده می‌شود که اغلب آنها در فاز WO_3 هستند و این نشان دهنده‌ی این است که با افزودن این ماده خواص بلوری نمونه به مراتب بهتر می‌شود. اندازه‌ی بلورک‌های بدست آمده برای نمونه‌های HS0 و HS1 به ترتیب عبارتند از ۱۷/۹۰ nm و ۲۴/۹۸ nm که مشاهده می‌شود که با افزودن ماده با خاصیت پایدار کنندگی اندازه‌ی بلورک نمونه افزایش یافته است [۱۹].



شکل ۳-۲۵: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های رشد داده شده به روش هیدروترمال و دارای ماده‌ی پایدار

کننده HS1 و بدون ماده پایدار کننده HS0

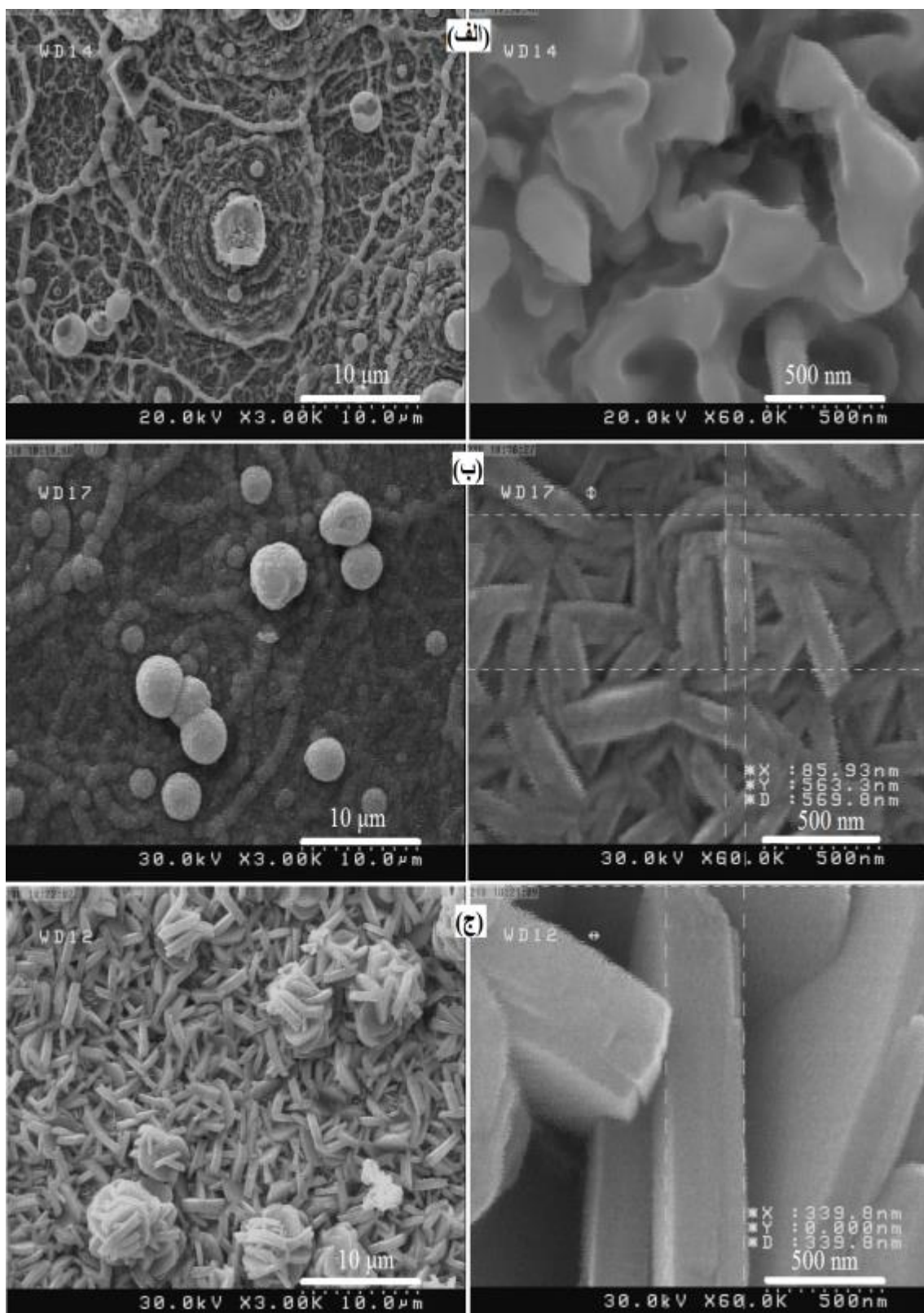
۳-۷-۱-۲) مطالعه ریخت شناسی سطح لایه‌ها

شکل ۳-۲۶ ریخت شناسی سطح نمونه‌هایی که به روش هیدروترمال و از طریق محلول‌هایی که ابتدا بدون ماده پایدار کننده و سپس دارای ماده پایدار کننده بودند را در مقیاس $10\text{ }\mu\text{m}$ و 500 nm نشان می‌دهد. در نمونه‌ای که در آن از ماده پایدار کننده استفاده نشده بود مشاهده می‌شود که تمام سطح با نانو ورقه‌هایی با ضخامت تقریبی 85 nm پوشیده شده است. همچنین از تصاویر کاملاً پیداست که نانو ورقه‌ها بر روی الیاف ریشه مانند دایره‌ای شکلی که در مرحله‌ی قبلی و از طریق روش اسپری لایه نشانی شده بودند رشد کرده‌اند و رشد را ادامه داده‌اند. هنگامی که از ماده با خاصیت پایدار کنندگی استفاده شد، مشاهده می‌شود که علاوه بر نانو ورقه‌ها، نانو صفحاتی نیز در سطح نمونه رشد

پیدا می کنند و قطر نانو ورقه ها به 340 nm افزایش می یابد. همچنین مشاهده می شود که تحت تاثیر پایدار کننده رشد بهتری اتفاق افتاده است و دیگر از الگوی الیافی ریشه مانند پیروی نمی کند و سطح با یکنواختی و تراکم بیشتری از نانو ورقه ها و نانو صفحات پوشیده شده است که این خود دلیلی بود برای استفاده از ماده پایدار کننده در دیگر قسمت های بعدی این تحقیق.

۳-۷-۲- بررسی اثر زمان فرآیند هیدروترمال

به منظور بررسی اثر مدت زمان گرمادهی در روش هیدروترمال از ماده اولیه سدیم تنگستات دی هیدرات ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) به عنوان منبع تنگستن، اسید سیتریک، هیدروکلریک اسید و ماده پایدار کننده برای محلول سازی استفاده شد. محلول های مورد نظر در مدت زمان های گوناگون ۱۲، ۱۸ و ۲۴ ساعت در کوره با دمای 90°C تحت فرآیند هیدروترمال قرار گرفتند و به ترتیب HT12، HT18 و HT24 نام گذاری شدند. همچنین در این بخش از زیرلایه ای که از طریق روش اسپری پایرولیز و در حجم 200 mL لایه نشانی شده به عنوان زیرلایه و بذر استفاده گردید. در ادامه به بررسی مشخصات ساختاری نمونه ها و ریخت شناسی سطحی نمونه ها خواهیم پرداخت.

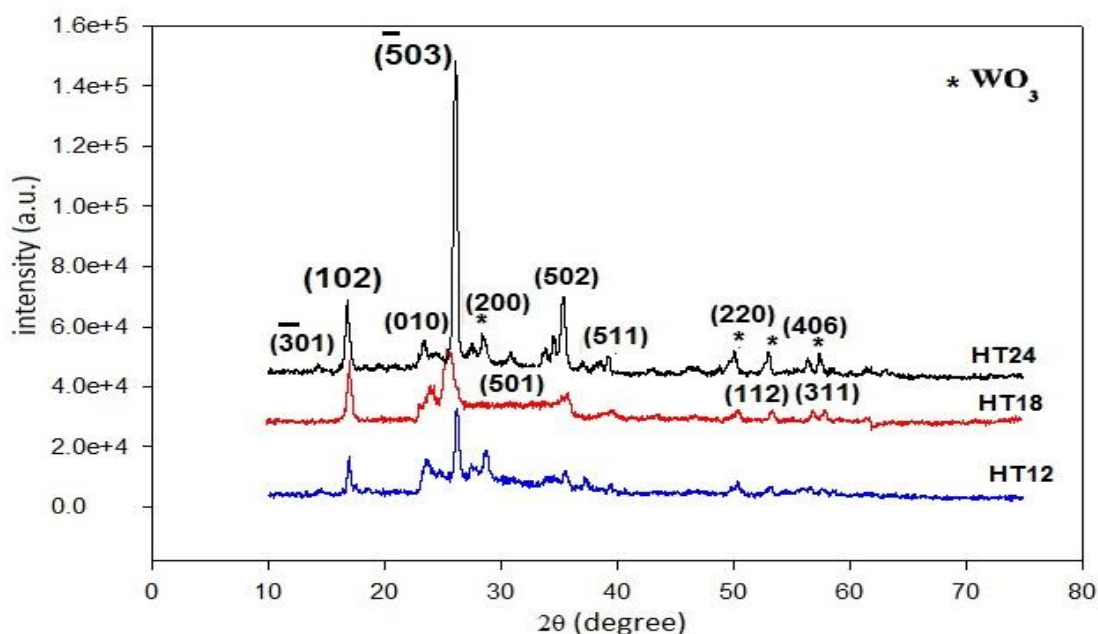


شکل ۳-۲۶: تصاویر SEM نمونه‌های رشد داده شده (الف) لایه بذری، (ب) بدون ماده پایدار کننده و (ج) دارای

ماده پایدار کننده

۳-۷-۲-۱) مطالعه خواص ساختاری نمونه‌ها

شکل ۳-۲۷ اثر زمان فرآیند هیدروترمال را بر روی خواص ساختاری نمونه‌ها نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده از این شکل‌ها نشان می‌دهد که هر سه نمونه دارای دو فاز WO_3 و $W_{18}O_{49}$ هستند. قله‌هایی که با علامت * نشان داده شده‌اند بیانگر این موضوع است که ماده در فاز WO_3 و دارای ساختار شش گوشه با ثابت‌های شبکه $a=7/298.0 \text{ \AA}$ ، $b=7/298.0 \text{ \AA}$ و $c=3/899.0 \text{ \AA}$ می‌باشد (JCPDS Card No. 033-1387). دیگر قله‌ها فاز $W_{18}O_{49}$ و دارای ساختار تک میلی با ثابت‌های شبکه $a=7/298.0 \text{ \AA}$ ، $b=7/298.0 \text{ \AA}$ و $c=3/899.0 \text{ \AA}$ هستند (JCPDS Card No. 005-0392). مشاهده می‌شود که با افزایش زمان فرآیند هیدروترمال شدت قله‌ها بیشتر شده و این نشان دهنده‌ی این است که با افزایش مدت زمان گرمادهی خواص بلوری نمونه به مراتب بهتر شده است [۱۹]. اندازه‌ی بلورک‌های بدست آمده برای نمونه‌های HT12، HT18 و HT24 به ترتیب ۲۳/۲۵nm، ۱۰/۱۲nm و ۲۴/۹۸nm می‌باشند.



شکل ۳-۲۷: الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های رشد داده شده در زمان‌های مختلف فرآیند هیدروترمال، HT12

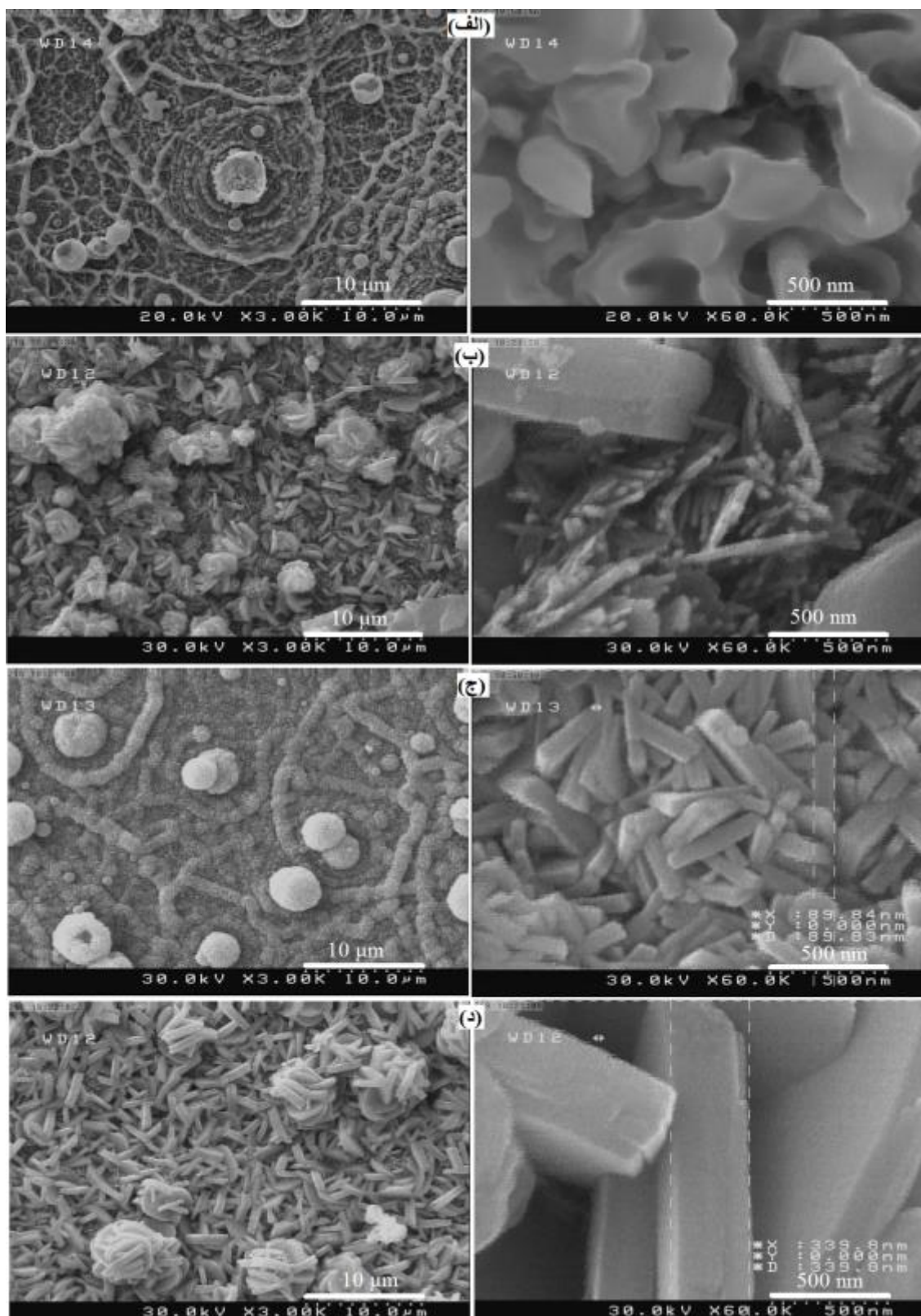
به ۱۲ ساعت، HT18 به مدت ۱۸ ساعت و HT24 به مدت ۲۴ ساعت

۳-۷-۲) مطالعه ریخت شناسی سطح لایه‌ها

شکل ۳-۲۸ ریخت شناسی سطح نمونه‌هایی که در مدت زمان‌های متفاوت تحت فرآیند هیدروترمال قرار گرفته‌اند را در مقیاس $10\ \mu\text{m}$ و $500\ \text{nm}$ نشان می‌دهد. در نمونه‌ی ب که به مدت ۱۲ ساعت تحت فرآیند هیدروترمال قرار گرفته‌اند مشاهده می‌شود که سطح با نانو میله‌ها، نانو ورقه‌ها و نانو صفحاتی پوشیده شده‌است که به دلیل کم بودن مدت زمان فرآیند هیدروترمال این نانو میله‌ها دارای قطرهای کمی هستند. در نمونه‌ی ج که به مدت ۱۸ ساعت تحت فرآیند هیدروترمال قرار گرفته‌اند می‌توان دید که قطر نانو ورقه‌ها به $90\ \text{nm}$ افزایش یافته و بر تراکم آنها افزوده شده‌است. با افزایش مدت زمان فرآیند هیدروترمال به ۲۴ ساعت به تعداد نانو ورقه‌ها و نانو صفحات افزوده می‌شود که دارای قطر تقریبی $340\ \text{nm}$ می‌باشند. همچنین دیده می‌شود که هنگامی که نمونه به مدت ۲۴ ساعت تحت فرآیند هیدروترمال قرار گرفته می‌شود رشد بهتری انجام گرفته.

۳-۷-۳) بررسی تاثیر نوع زیرلایه در روش هیدروترمال

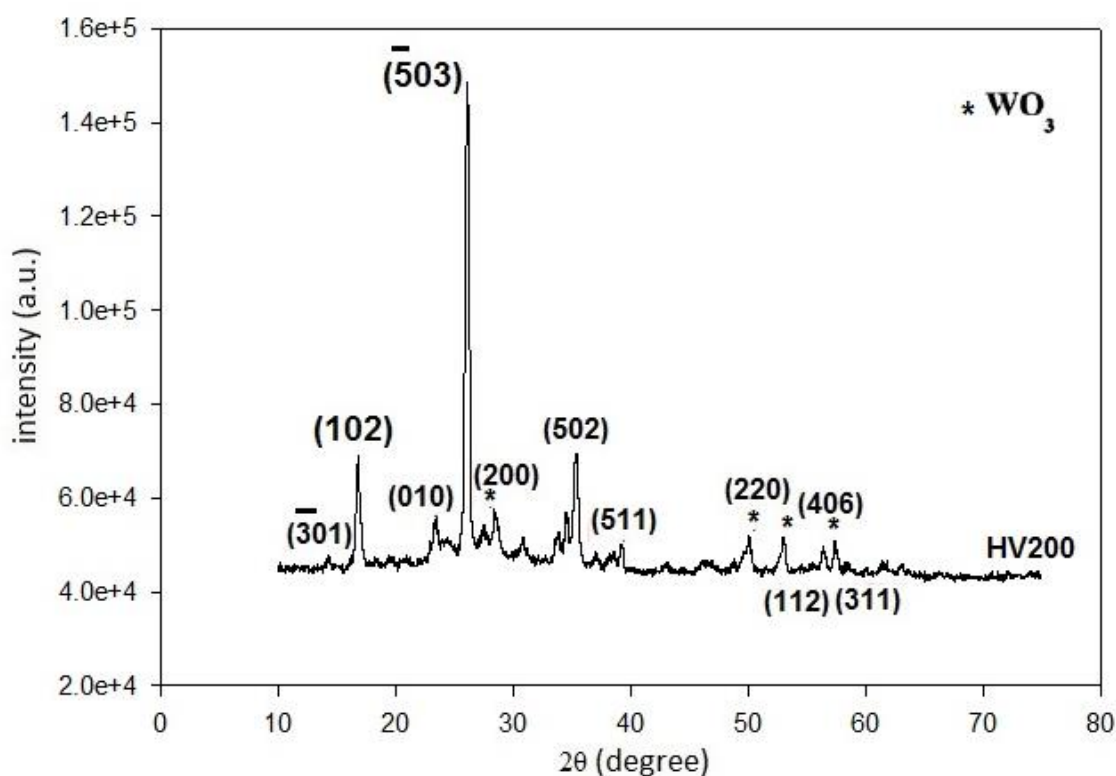
به منظور بررسی تاثیر نوع زیرلایه در روش هیدروترمال از ماده اولیه سدیم تنگستات دی‌هیدرات ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) به عنوان منبع تنگستن، اسید سیتریک، هیدروکلریک اسید و ماده پایدار کننده برای محلول‌سازی استفاده شد و به محلول‌های مورد نظر در مدت زمان ۲۴ ساعت در کوره و در دمای 90°C گرمادهی شدند. همچنین در این بخش از دو نوع زیرلایه که یکی لایه بذری و دیگری زیرلایه شیشه‌ای که بر روی آن لایه‌نشانی انجام نشده بود استفاده شد. در ادامه به بررسی مشخصات ساختاری نمونه‌ها (XRD) و ریخت شناسی سطحی نمونه‌ها خواهیم پرداخت.



شکل ۳-۲۸: تصاویر SEM نمونه‌های رشد داده شده به روش هیدروترمال و با مدت زمان‌های گرمادهی (الف) لایه بذری (ب) ۱۲ ساعت، (ج) ۱۸ ساعت و (د) ۲۴ ساعت.

۳-۷-۳) مطالعه خواص ساختاری نمونه‌ها توسط طیف پراش پرتو ایکس (XRD)

شکل ۳-۲۹ طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌ی رشد داده شده به روش هیدروترمال بر روی لایه بذری که HV200 نام‌گذاری شده‌است را نشان می‌دهد. نتایج به‌دست آمده از این شکل نشان می‌دهد که نمونه دارای دو فاز WO_3 و $W_{18}O_{49}$ می‌باشد [۱۹]. قله‌هایی که با علامت * نشان داده شده‌اند بیانگر این موضوع هستند که ماده در فاز WO_3 و دارای ساختار شش گوشه‌ی با ثابت‌های شبکه $a=7/2980 \text{ \AA}$ ، $b=7/2980 \text{ \AA}$ و $c=3/8990 \text{ \AA}$ می‌باشند (JCPDS Card No. 033-1387). دیگر قله‌ها فاز $W_{18}O_{49}$ و دارای ساختار تک میلی با ثابت‌های شبکه $a=7/2980 \text{ \AA}$ ، $b=7/2980 \text{ \AA}$ و $c=3/8990 \text{ \AA}$ هستند (JCPDS Card No. 005-0392).



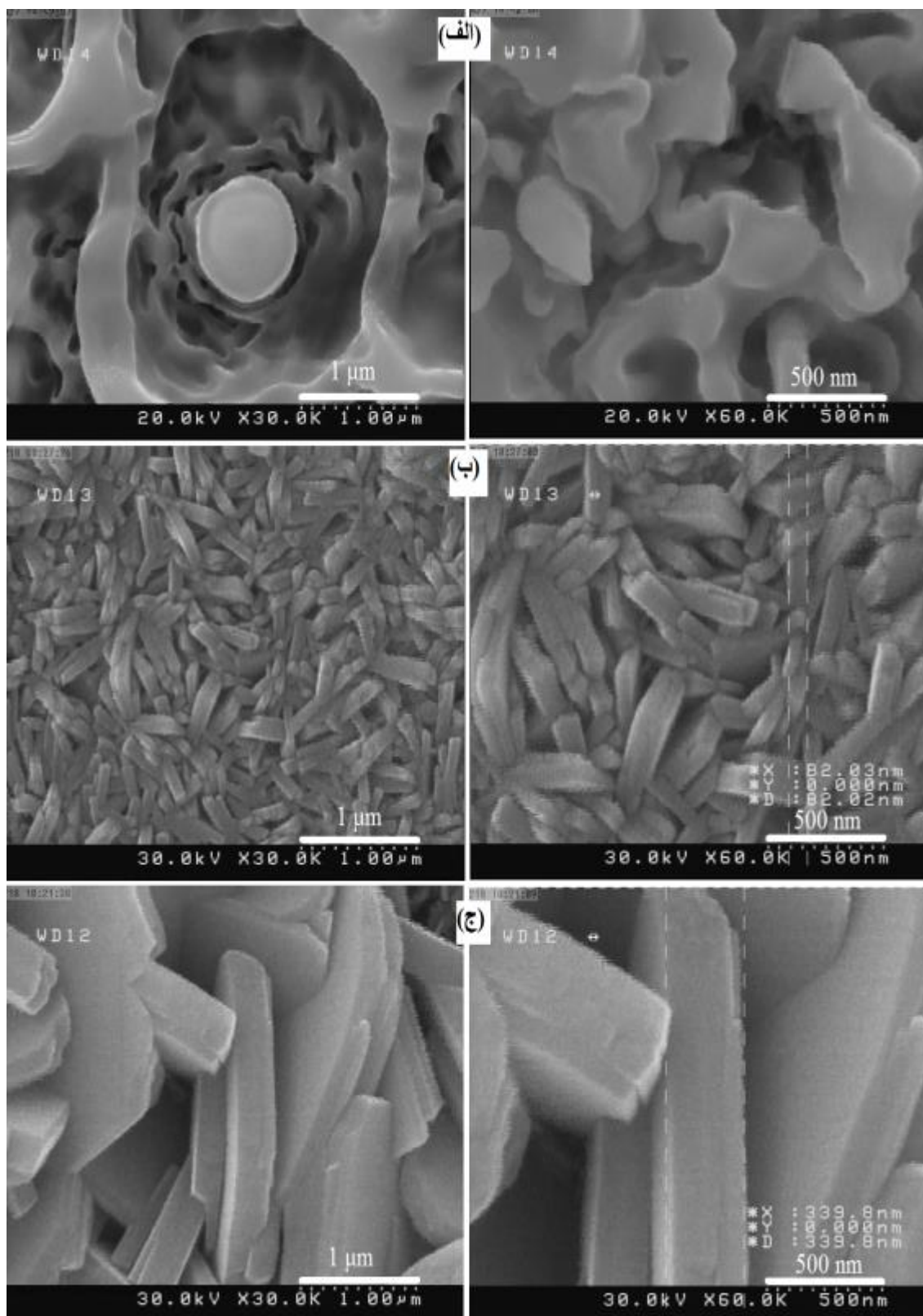
شکل ۳-۲۹: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ی رشد داده شده بر روی لایه بذری با حجم ۲۰۰ mL.

۳-۷-۲) مطالعه ریخت شناسی سطح لایه‌ها

شکل ۳-۳۰ ریخت شناسی سطح نمونه‌هایی که به روش هیدروترمال و با استفاده از زیرلایه‌های متفاوت لایه‌نشانی شده‌اند را در مقیاس $1\mu\text{m}$ و 500nm نشان می‌دهد. در نمونه‌ای ب که بر روی زیرلایه شیشه رشد داده شده‌است مشاهده می‌شود که سطح با نانو ورقه‌ها پوشیده شده‌است که این نانو ورقه‌ها دارای قطرهای تقریبی 83nm هستند. همچنین در این نمونه‌ها یکنواختی سطح نمونه بسیار بالاست. از این دو شکل به این مسئله پی می‌بریم که رشد نانو ورقه‌ها بر روی زیرلایه بی‌نیاز از لایه بذری است. در نمونه‌ی ج که بر روی زیرلایه با حجم محلول ۲۰۰ میلی‌لیتر لایه‌نشانی شده‌اند می‌توان دید که بر تعداد نانو ورقه‌ها و نانو صفحات افزوده شده است.

۳-۸- جمع بندی

در این فصل به کارهای انجام شده در این پایان نامه و تحلیل و مشخصه‌یابی لایه‌های نازک به-دست آمده به روش‌های اسپری پایرولیز و هیدروترمال پرداخته شد. ملاحظه شد اکثر نمونه‌های رشد داده شده به روش اسپری پایرولیز دارای ساختار آمورف هستند، همچنین نمونه‌های رشد داده شده به روش هیدروترمال دارای ساختارهای WO_3 شش گوشه و $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ تک میلی بودند. تصاویر FESEM نمونه‌ها نیز وجود الیاف ریشه مانند، نانو ذرات و نانو میله‌ها را در نمونه‌ها نشان می‌دهد. با توجه به طیف‌های عبوری و بازتابی میزان شفافیت نمونه‌ها به دست آمد و با توجه به این داده‌ها گاف نواری نمونه‌ها محاسبه و با هم مقایسه شدند.



شکل ۳-۳۰: تصاویر SEM نمونه‌های رشد داده شده به روش هیدروترمال (الف) لایه بذری (ب) نمونه‌ی بدون لایه بذری (ج) نمونه‌ی دارای لایه بذری.

فصل چهارم

جمع‌بندی و پیشنهادات برای پژوهش‌های آتی

در این تحقیق به مطالعه ریخت شناسی سطح، خواص ساختاری و اپتیکی نمونه‌های اکسید تنگستن خالص رشد داده شده به روش‌های اسپری پایرولیز و هیدروترمال و همچنین رشد نمونه‌های اکسید تنگستن همراه با آلایش اکسید مولیبدن به روش اسپری پایرولیز پرداخته‌ایم.

الف) نمونه‌های رشد داده شده به روش اسپری پایرولیز

۱- بررسی تاثیر دمای زیرلایه

ابتدا لایه‌های نازک اکسید تنگستن بر روی زیرلایه شیشه و در دماهای ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰، ۴۵۰ و ۵۰۰°C لایه‌نشانی شدند. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها بیانگر این است که تمامی لایه‌های رشد داده شده دارای ساختار آمورف هستند و در الگوی پراش پرتو ایکس این نمونه‌ها قله‌ی مشخصی ظاهر نشده است اما به نظر می‌رسد برخی از قله‌های اصلی ماده با افزایش دما در حال شکل‌گیری است. تصاویر FE-SEM نشان می‌دهد ساختار سطح تمام نمونه‌ها به صورت شبکه‌های سه بعدی ظریف الیافی ریشه‌دار رشد می‌کند و این ساختار را ما در تمام سطح نمونه و به طور یکنواخت می‌توانیم ببینیم و با افزایش دما الیافها شروع به خرد شدن می‌کنند. طیف عبور نشان می‌دهد که با افزایش دمای زیرلایه نمونه‌ها شفاف‌تر شده‌اند و عبور اپتیکی افزایش چشم‌گیری داشته‌است، و میانگین عبور نور در طول موج میانگین ۵۵۰nm از ۱۹/۳۶٪ در نمونه ۳۰۰°C به ۹۶/۰۹٪ در نمونه‌ی با دمای ۵۰۰°C افزایش می‌یابد. علت این افزایش در شفافیت نمونه‌ها به دلیل افزایش گاف نواری و کاهش پراکندگی فوتون‌ها از حالت آمورف به حالت بلوری می‌باشد. با افزایش دمای زیرلایه میزان بازتاب اپتیکی نیز افزایش می‌یابد. با افزایش دمای زیرلایه از ۳۰۰°C به ۴۵۰°C رشد چشم‌گیری در گاف نواری مشاهده می‌شود و از مقدار ۳/۱۳ eV به مقدار ۳/۹۲ eV می‌رسد.

۲- بررسی تاثیر حجم محلول

در بررسی تاثیر حجم محلول بر روی حجم‌های ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰mL مطالعه شد که نتایج

بیانگر این بود که لایه‌های رشد داده شده آمورف هستند اما با افزایش حجم محلول به میزان ۱۵۰ و ۲۰۰ mL محل قله‌های اصلی به مراتب مشخص‌تر شده‌اند. همچنین تصاویر FE-SEM نشان دهد در حجم محلول ۵۰ mL یک ساختار شبکه‌ای ظریف الیافی دایره‌ای شکل به هم پیوسته را داراست و کل سطح از نانوذراتی با ابعاد کمتر از ۵۰ nm تشکیل شده است. با افزایش حجم محلول به ۱۵۰ mL الیاف شکل گرفته دارای برجستگی و تراکم بیشتری شده و یکسری کره‌های توخالی به قطر ۱ μm با پوسته نازک و گل‌هایی در سطح نمونه رشد می‌یابند. با افزایش حجم محلول به ۲۰۰ mL تراکم و برجستگی این گل‌ها باز هم بیشتر شده و به تعداد این کره‌ها و گل‌ها افزوده می‌شود. با افزایش حجم محلول شفافیت نمونه‌ها کمتر شده است، و میانگین عبور نور در طول موج میانگین ۵۵۰ nm کاهش می‌یابد و از ۹۴/۷٪ در نمونه با حجم محلول ۵۰ mL به ۲۰/۰۵٪ در نمونه ۲۰۰ mL کاهش می‌یابد که نشان دهنده‌ی افزایش ضخامت نمونه‌ها با افزایش حجم می‌باشد. طیف بازتاب نیز نشان دهنده‌ی این است که بازتاب لایه‌ها کاهش چشم‌گیری داشته‌است. بررسی گاف نواری نمونه‌ها نشان داد که با افزایش غلظت محلول از مقدار ۰/۰۱ M به مقادیر ۰/۰۴، ۰/۰۸، ۰/۱ و ۰/۲ M گاف نواری نمونه‌ها به شدت کاهش یافته و به ترتیب از ۳/۹۲ eV به ۳/۳۷ eV، ۳/۲۷ eV، ۳/۲۷ eV و ۳/۰۲ eV می‌رسد.

۳- بررسی تاثیر افزایش غلظت محلول

به منظور بررسی اثر غلظت محلول بر روی خواص اکسید تنگستن از محلول اولیه تنگستات آمونیوم در غلظت‌های ۰/۰۱، ۰/۰۴، ۰/۰۸، ۰/۱ و ۰/۲ M استفاده شد و تمامی محلول‌ها در دمای ۴۵۰°C بر روی زیرلایه شیشه لایه‌نشانی شدند. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها نشان دهنده‌ی این مطلب بود که نمونه‌های با غلظت ۰/۰۱ و ۰/۱ M دارای ساختار آمورف هستند. با افزایش غلظت محلول به ۰/۲ M مشاهده می‌شود که قله‌های ماده در الگوی پراش ایکس دیده می‌شوند و نمونه دارای دو فاز WO₃ و W₁₈O₄₉ می‌باشد. نمونه در فاز WO₃ دارای ساختار شش گوشه و در فاز W₁₈O₄₉ دارای فاز تک میلی

می‌باشد و اندازه‌ی بلورک بدست آمده برای نمونه‌ی با غلظت 0.2 M ، $26/68\text{ nm}$ بود. تصاویر FESEM نشان دهنده‌ی این بود که محلول با غلظت 0.01 M یک ساختار شبکه‌ای الیافی دایره‌ای شکل تشکیل شده است. افزایش غلظت محلول به 0.1 M به تعداد و برجستگی الیاف دایره‌ای افزوده کرده و اندازه ذرات نیز افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت محلول به 0.2 M این الیاف دایره‌ای شکل بازهم در سطح نمونه مشاهده می‌شوند و سایز ذرات به میزان زیادی افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت محلول شفافیت نمونه‌ها کمتر شده و میانگین عبور نور در طول موج میانگین 550 nm از $94/7\%$ در نمونه با غلظت محلول 0.01 M به $55/99\%$ به ترتیب در نمونه‌ی 0.2 M کاهش می‌یابد که نشان دهنده‌ی افزایش ضخامت نمونه‌ها با افزایش غلظت می‌باشد. طیف بازتاب نیز نشان دهنده‌ی این است که بازتاب لایه‌ها کاهش داشته‌است. بررسی گاف نواری نمونه‌ها نشان داد با افزایش غلظت محلول از مقدار 0.01 M به مقادیر 0.04 ، 0.08 ، 0.1 و 0.2 M گاف نواری نمونه‌ها کاهش یافته و به ترتیب از $3/92\text{ eV}$ به $3/37\text{ eV}$ ، $3/27\text{ eV}$ ، $3/27\text{ eV}$ و $3/02\text{ eV}$ می‌رسد.

۴- بررسی تاثیر آلایش MoO_3

لایه نازک اکسید تنگستن با آلایش اکسید مولیبدن در دمای 450°C و بر روی زیرلایه شیشه لایه‌نشانی شده‌اند و در آنها از درصدهای مختلف اتمی اکسید مولیبدن به عنوان آلایش استفاده شده‌است که عبارتند از 1% ، 10% ، 20% ، 40% و 50% . برای لایه‌های با درصد آلایش 1% و 10% قله‌ی مشخصی در الگوی پراش پرتو ایکس دیده نمی‌شود اما با افزایش میزان آلایش به 20% قله‌هایی با شدت کم در راستاهای (020) و (040) در حال شکل گیری هستند که نشان دهنده‌ی این است که MoO_3 در فاز راست گوشه شروع به متبلور شدن کرده‌است و نمونه در گذار فازی قرار دارد. با افزایش میزان آلایش به 40% قله‌های اصلی مشخص‌تر شده و خاصیت بلوری ماده بهبود پیدا می‌کند و دو قله‌ی جدید در طیف ظاهر می‌شود که در راستاهای (060) و (100) هستند و در نمونه با آلایش 50% قله‌ها دارای شدت بیشتری هستند. تصاویر FE-SEM نشان می‌دهد با افزایش میزان آلایش به

۲۰٪ نانو ورقه‌هایی با قطری در حدود ۱۰۰nm بر روی میکرو الیاف ریشه مانند WO₃ رشد پیدا می‌کنند، همزمان با افزایش میزان آلایش به میزان ۴۰٪ اتمی، بر تراکم این نانو ورقه‌ها افزوده شده و قطر میانگین آنها به بیش از ۱۶۰nm افزایش می‌یابد. با افزایش میزان آلایش به میزان ۵۰٪، این ورقه‌ها به یکدیگر متصل شده و صفحات ورقه‌ای بهم پیوسته‌ای را شکل می‌دهند. طیف عبور نشان داد که با افزایش میزان آلایش شفافیت نمونه‌ها کمتر می‌شود، و از ۷۸/۸۳٪ در نمونه با درصد آلایش ۱٪ به ۳۸/۷۷٪ در نمونه با درصد آلایش ۵۰٪ کاهش می‌یابد. بررسی گاف نواری نمونه‌ها نشان داد که با افزودن آلایش به میزان ۱٪ اتمی گاف نواری نمونه از ۳/۹۲ eV به ۳/۱۵ eV کاهش یافته است. با افزایش میزان آلایش به میزان ۲۰٪، ۴۰٪ و ۵۰٪ گاف نواری نمونه به ترتیب به مقادیر ۳/۳۶ eV، ۳/۶۵ eV و ۳/۶۳ eV افزایش می‌یابد.

۵- بررسی تاثیر پالسی افشاندن لایه‌نشانی اسپری پایرولیزیز در غلظت‌های

متفاوت

به منظور بررسی اثر پالسی افشاندن محلول در لایه‌نشانی اسپری پایرولیزیز بر روی خواص اکسید تنگستن از محلول اولیه تنگستات آمونیوم در غلظت‌های ۰/۰۱، ۰/۱ و ۰/۲M و با حجم ۵۰mL استفاده شد. برای تمامی محلول‌ها لایه‌نشانی بر روی زیرلایه شیشه‌ای و در دمای ۴۵۰°C انجام شد. با مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌هایی که در آنها محلول به صورت معمولی و پالسی افشاندن شده است روشن شد که هر دو نمونه‌ی با غلظت ۰/۰۱M دارای ساختار آمورف هستند. در نمونه‌ی با غلظت ۰/۲M الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها متفاوت بود به طوری که در نمونه‌ای که محلول به صورت پالسی افشاندن شده بود شدت قله‌ها بیشتر شده و دو قله جدید در راستاهای (۱۰۳) و (۴۰۰) در طیف مشاهده شد و بدین سبب خواص بلوری بهبود یافته‌است اما هر دو نمونه قله‌هایی دارای دو فاز WO₃ و W₁₈O₄₉ هستند. تصاویر FESEM نشان داد که در غلظت ۰/۰۱ M سطح دارای الیاف ریشه مانند دایره‌ای شکلی است. پالسی افشاندن محلول باعث شده ذرات شروع به وصل شدن به یکدیگر

کنند. با افزایش غلظت محلول به 0.2 M ساختار ریشه مانند دایره‌ای شکل دارای تراکم و برجستگی بیشتری می‌شود. همچنین قابل ذکر است که ذرات به دلیل این‌که از فرصت بیشتری برای رشد برخوردار بوده‌اند به یک‌دیگر وصل شده‌اند و هسته‌های شکل گرفته به صورت مجزا به یک‌دیگر متصل می‌شوند. با افزایش غلظت نمونه‌ها شفافیت نمونه‌ها کمتر شده است و میانگین عبور نور در طول موج میانگین 550 nm از 96.02% در نمونه با غلظت 0.1 M به 16.47% در نمونه‌ی با غلظت 0.2 M کاهش می‌یابد. افشاندن پالسی محلول بر روی زیرلایه باعث شده تا نمونه‌ها از شفافیت بیشتری نسبت به حالت قبل برخوردار باشند و میزان بازتاب نسبت به حالت قبل کاهش یابد. بررسی گاف نواری نمونه‌ها نشان داد با افزایش غلظت از 0.1 M به 0.2 M گاف نواری نمونه از 3.96 eV به 3.26 eV کاهش می‌یابد. همچنین قابل ذکر است که پالسی افشاندن محلول باعث شده تا گاف نواری نمونه‌ها نسبت به حالت قبلی افزایش یابد.

ب) نمونه‌های رشد داده شده به روش هیدروترمال

۱- بررسی تاثیر ماده با خاصیت پایدار کنندگی

به منظور بررسی اثر افزودن ماده با خاصیت پایدار کنندگی در روش هیدروترمال از ماده اولیه سدیم تنگستات دی‌هیدرات، اسید سیتریک و هیدروکلریک اسید برای محلول‌سازی استفاده شد و به منظور بررسی اثر افزودن ماده با خاصیت پایدار کنندگی دو نوع محلول که یکی بدون ماده پایدار کننده و دیگری دارای ماده‌ی پایدار کننده بود تهیه شد. همچنین از زیرلایه‌ای که از طریق روش اسپری پاپرولیز و در حجم 200 mL لایه‌نشانی شده به عنوان زیرلایه و بذر مورد استفاده قرار گرفت و محلول در دمای 90°C گرمادهی شد. نتایج الگوی پراش پرتو ایکس برای هردو نمونه نشان می‌دهد که هر دو نمونه دارای دو فاز WO_3 و $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ هستند. ماده در فاز WO_3 دارای ساختار شش گوشه و ماده در فاز $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ دارای ساختار تک میلی است. افزودن ماده پایدار کننده باعث شد تا شدت قله‌ها

بیشتر شده و قله‌های جدیدی در طیف مشاهده شود که اغلب آنها در فاز WO_3 هستند و این نشان دهنده‌ی این است که با افزودن این ماده خواص بلوری نمونه به مراتب بهتر می‌شود. اندازه‌ی بلورک‌ها برای نمونه‌ی فاقد ماده پایدار کننده و دارای ماده پایدار کننده به ترتیب عبارتند از $17/90\text{nm}$ و $24/98\text{nm}$. ریخت شناسی سطح نمونه نشان داد که در نمونه‌ای که در آن از ماده پایدار کننده استفاده نشده بود سطح با نانو ورقه‌هایی دارای ضخامت تقریبی 85nm پوشیده شده است. این نانو ورقه‌ها بر روی الیاف ریشه مانند دایره‌ای شکلی که در مرحله‌ی قبل رشد کرده‌اند، رشد را ادامه می‌دهند. در حضور ماده با خاصیت پایدار کنندگی، مشاهده می‌شود که علاوه بر نانو ورقه‌ها، نانو صفحاتی نیز در سطح نمونه رشد پیدا می‌کنند و قطر ورقه‌ها به 340nm افزایش می‌یابد. تحت تاثیر ماده با خاصیت پایدار کننده رشد بهتری اتفاق افتاده است و سطح با یکنواختی و تراکم بیشتری از نانو ورقه‌ها و نانو صفحات پوشیده شده است.

۲- بررسی تاثیر مدت زمان گرمادهی

به منظور بررسی اثر مدت زمان گرمادهی در روش هیدروترمال از ماده اولیه سدیم تنگستات دی‌هیدرات، اسید سیتریک، هیدروکلریک اسید و ماده پایدار کننده برای محلول‌سازی استفاده شد و به محلول‌های مورد نظر در مدت زمان‌های گوناگون 12 ، 18 و 24 ساعت در کوره با دمای 90°C گرمادهی شدند. همچنین در این بخش از زیرلایه‌ای که از طریق روش اسپری پیرولیز و در حجم 200mL لایه‌نشانی شده به عنوان زیرلایه و بذر مورد استفاده شد. نتایج الگوی پراش پرتو ایکس برای هردو نمونه نشان می‌دهد که هر دو نمونه دارای دو فاز WO_3 و $W_{18}O_{49}$ هستند. ماده در فاز WO_3 دارای ساختار شش گوشه‌ی و ماده در فاز $W_{18}O_{49}$ دارای ساختار تک میلی است و با افزایش مدت زمان گرمادهی محلول شدت قله‌ها بیشتر شده خواص بلوری نمونه بهبود یافته است. اندازه‌ی بلورک‌های بدست آمده برای نمونه‌های گرمادهی شده به مدت‌های 12 ، 18 و 24 ساعت به ترتیب عبارتند از $23/25\text{nm}$ ، $10/12\text{nm}$ و $24/98\text{nm}$. تصاویر FESEM نمونه‌ها نشان داد در نمونه‌ای که به

مدت ۱۲ ساعت گرمادهی شده است سطح با نانو میله‌ها، نانو ورقه‌ها و نانو صفحاتی پوشیده شده است که دارای قطره‌های کمی هستند. در نمونه‌ی گرمادهی شده به مدت ۱۸ ساعت قطر نانو ورقه‌ها به ۹۰ nm افزایش یافته و بر تراکم نانو ورقه‌ها و نانو صفحات افزوده شده است. با افزایش مدت زمان گرمادهی به ۲۴ ساعت به تعداد نانو ورقه‌ها و نانو صفحات افزوده می‌شود که دارای قطر تقریبی ۳۴۰ nm می‌باشند.

۳- بررسی تاثیر نوع زیرلایه

به منظور بررسی تاثیر نوع زیرلایه در روش هیدروترمال از ماده اولیه سدیم تنگستات دی‌هیدرات، اسید سیتریک، هیدروکلریک اسید و ماده پایدار کننده برای محلول‌سازی استفاده شد و به محلول‌های مورد نظر در مدت زمان ۲۴ ساعت در کوره و در دمای ۹۰°C گرمادهی شدند. همچنین از دو نوع زیرلایه که یکی از طریق روش اسپری پایرولیز و در حجم ۲۰۰ mL لایه‌نشانی شده و دیگری زیرلایه شیشه‌ای که بر روی آن لایه‌نشانی انجام نشده بود استفاده شد. نتایج الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ی دارای لایه بذری نشان می‌دهد که نمونه دارای دو فاز WO_3 و $W_{18}O_{49}$ می‌باشد. ماده در فاز WO_3 دارای ساختار شش گوشه و ماده در فاز $W_{18}O_{49}$ دارای ساختار تک میلی است. تصاویر FESEM نشان داد برای نمونه‌ای که روی زیرلایه شیشه رشد داده شده است سطح با نانو ورقه‌ها پوشیده شده است که این نانو ورقه‌ها دارای قطره‌های تقریبی ۸۳ nm هستند و در این نمونه‌ها یکنواختی سطح نمونه بسیار بالاست. در نمونه‌هایی که بر روی لایه بذری رشد داده شده‌اند نانو ورقه‌ها و نانو صفحاتی با قطر ۳۴۰ nm رشد کرده‌اند.

پیشنهادهای پژوهش‌های آتی

(۱) استفاده از آلاینده‌های مختلف در روش اسپری پایرولیز برای بهبود خواص حسگری و

الکتروکرومیک آن (مانند اکسید قلع SnO_2 و اکسید وانادیوم V_2O_5)

(۲) بررسی پارامترهای دیگر در پالسی انجام دادن عمل اسپری

(۳) تغییر پارامترهای دیگر در روش هیدروترمال از جمله

- اثر دمای کوره

- اثر میزان اسید سیتریک

- اثر PH محلول

(۴) استفاده از آلاینده‌های مختلف در روش هیدروترمال برای خواص حسگری از جمله

- اکسید مولیبدن MoO_3

- اکسید قلع SnO_2

مراجع

- [۱] لودمیلا اکرثوا، ۱۳۸۵ " فیزیک لایه‌های نازک " ویراست دوم، ترجمه دکتر هادی سوالونی، چاپ اول، مرکز نشر دانشگاهی، نشر تهران، ص ۲۱۳
- [۲] دکتر هادی، سوالانی، " مبانی علم سطح در نانو فناوری " ویراست اول، چاپ اول، سازمان انتشارات جهاد دانشگاهی
- [3] Jian Zhen Ou; "Nanostructured Transitional Metal Oxides: Applications in Smart Windows, Optical Gas Sensors and Dye-sensitized Solar Cells" B.Eng.(Hons), RMIT University, June **2012**
- [4] H.M. Martinez, J.Torres, M.E.Rodriguez, L.D.Lo pez Carreno; "Gas sensing properties of nanostructured MoO₃ thin films prepared by spray pyrolysis" *Physica B* **407 (2012) 3199–3202**
- [5] Lassner E. and Wolf D. S. (1999) "Tungsten properties, Chemistry, Technology
- [6] Y. T. Heieh and M. W. Huang; "Growth and Optical Properties of Uniform Tungsten Oxide Nanowires Bundles via a Two-Step Heating Process by Thermal Evaporation"; *Thin solid films* **519 (2010) 1668-1672**.
- [7] P. S. Patila, P. R. Patilb and E. A. Ennaoui; "Characterization of ultrasonic spray pyrolyzed tungsten oxide thin films"; *Thin Solid Films* **370 (2000) 38-44**.
- [8] R. S. Bathe and P. S. Patil; "Electrochromic characteristics of pulsed spray pyrolyzed polycrystalline WO₃ thin films"; *Smart Materials and structures* **18 (2009)**
- [9] Patnaik p. (2003) "Handbook of inorganic chemical compounds" McGraw Hill.
- [10] D. C. Wiggernhorn; "Nanostructured Tungsten Trioxide Photoanodes for Solar Energy Conversion" California Institute of Technology **2014**
- [11] J. C. R. Angeles, Z. . Veloza, K. Yanagisawa; "Preparation of Selected Ceramic Compounds by Controlled Crystallization under Hydrothermal Conditions"
- [12] R. Baetens, B. P. Jelle and A. Gustavsen; "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, (2010) 87–105**
- [13] K.J. Patel, C.J. Panchal, V.A. Kheraj and M.S. Desai; "Growth, structural, electrical and optical properties of the thermally evaporated tungsten trioxide (WO₃) thin films"; *Materials Chemistry and Physics* **114, No. 3 (2009) 475–478**
- [14] S. R. Bathe and P.S. Patil; "Titanium doping effects in electrochromic pulsed spray pyrolysed WO₃ thin films"; *Solid State Ionics* **179 (2008) 314–323**
- [15] Sara Morandi, Giovanna Ghiotti, Anna Chiorino, Barbara Bonelli, Elisabetta Comini, Giorgio Sberveglieri; "MoO₃–WO₃ mixed oxide powder and thin films for gas sensing devices: A spectroscopic characterization"; *Sensors and Actuators B* **111–112, (2005) 28–35**

- [16] A. K. Prasad: "Study of Gas Specifity in MoO₃ WO₃ Thin Film Sensors and their Array"
- [17] S.R. Bathe and P.S. Patil ; "Electrochromic characteristics of fibrous reticulated WO₃ thin films prepared by pulsed spray pyrolysis technique"; Solar Energy Materials & Solar Cells; **91**, (2007) **1097–1101**
- [18] P.R. Patil, P. S. Patil; "Preparation of mixed oxide MoO₃ _WO₃ thin films by spray pyrolysis technique and their characterization"; Thin Solid Films **382** (2001) **13-22**
- [19] Jarupat Sungpanich, Titipun Thongtem, Somchai Thongtem; "Large-scale synthesis of WO₃ nanoplates by a microwave-hydrothermal method"; Ceramics International **38** (2012) **1051–1055**
- [20] S. Salmaoui, F. Sediri, N. Gharbi; "Characterization of h-WO₃ nanorods synthesized by hydrothermal process" Polyhedron **29** (2010) **1771–1775**
- [21] Zhihui Jiao, XiaoWei Sun, JinminWang, Lin Ke, Hilmi Volkan Demir; "Hydrothermally grown nanostructured WO₃ films and their electrochromic characteristics" J. Phys. D: Appl. Phys. **43** (2010) **285501 (6pp)**
- [22] Bai Shoulia, Li Dianqinga, Han Dongmeia, Luo Ruixiana, Chen Aifana, Chung Chiun Liub; "Preparation, characterization of WO₃–SnO₂ nanocomposites and their sensing properties for NO₂" Sensors and Actuators B **150** (2010) **749–755**

[۲۳] پیروز مرعشی، سعید کاویانی، حسین سرلک‌پور، علیرضا ذوالفقاری، ۱۳۹۱ " اصول و کاربرد میکروسکوپ‌های الکترونی و روش‌های نوین آنالیز " ویرایش سوم، چاپ سوم، مرکز نشر دانشگاه علم و صنعت ایران، ص ۹، ۱۸۵، ۲۰۲

[۲۴] ر. ف. اگرتون، " اصول فیزیکی میکروسکوپی الکترونی آشنایی با SEM، TEM و AEM " ویراست اول، ترجمه محمد رضا اطمینان‌فر و محمود علی اف خضایی، چاپ دوم، سازمان انتشارات جهاد دانشگاهی، ص ۱۰۱

[25] <http://fa.wikipedia.org/>

- [26] Peredenis D. Gauckler L. J. (2005), Journal of Electroceramics, **14**, **103-111**
- [27] Suchanek, W., Riman, R., Advanced in Science and Technology, **45** (2006), **184-193**
- [28] L. Wojciech, E. Suchanek, Richard. Riman; "Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders"; Advances in Science and Technology Vol. **45** (2006) pp. **184-193**
- [29] Hiromichi Hayashi, Yukiya Hakuta; "Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water" Materials **2010**, **3**, **3794-3817**
- [30] K. Byrappa, T. Adschiri; "Hydrothermal technology for nanotechnology" Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials **53** (2007) **117e166**

[۳۱] رحمانی، میمنت؛ عشقی، حسین؛ رحمانی، محمدباقر (۱۳۹۰) >> ساخت و لایه نازک اکسید تنگستن به روش افشانه پائرولیز و بررسی اثر حلال و عملیات بازپخت روی خواص اپتیکی آن<<، کنفرانس سالانه فیزیک ایران، دانشگاه ارومیه.

Abstract

In this thesis we have studied the surface morphology and structural and optical properties of intrinsic and MoO₃ doped tungsten oxide (WO₃) samples. In order to grow thin films, spray pyrolysis and hydrothermal route have been utilized. For characterization of samples field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), X-ray diffraction (XRD) and UV-Vis spectroscopy techniques were used. Studied parameters in spray pyrolysis technique are including: substrate temperature (300-350-400-450 and 500 °C), concentration of the precursor solution (0.01, 0.02, 0.04, 0.08, 0.1 and 0.2 M), volume of the precursor solution (50, 100, 150 and 200 mL), pulse spray pyrolysis in different concentrations (0.01, 0.1 and 0.2 M) and finally the effect of doping samples with MoO₃ in different percentage (1%, 10%, 20%, 40%, and 50%). FESEM images shows the formation of micro-fibrous reticulated surface morphology with a uniform distribution, which forms in the shape of nanoplates with increasing in the percentage of doping. The XRD patterns for undoped and lightly doped samples shows no structure and are amorphous, with increasing in the amount of doping and also increasing the molarity of precursor solution, samples show polycrystalline structure. Transmission spectra of the samples indicate that all of them are transparent in the visible range with calculated direct band gap of about 3.3 eV. In the hydrothermal route bare glass and spayed seed layers on top of glass were used as substrates. In this part of work the effect of different substrate, surfactants and hydrothermal process time. Results show the formation of monoclinic and hexagonal crystal structures. FESEM images of the samples indicate the formation nonoplates.

Keywords: tungsten trioxide, molybdenum oxide, spray pyrolysis, hydrothermal, micro-fibrous, nonoplates, FESEM, X-ray diffraction (XRD), UV-Vis spectroscopy.



Shahrood University

Faculty of physics

**Synthesis and Investigation of Physical Properties of Tungsten
Oxide Nanostructures with different dopants**

Ali Akhavan Mavardiani

Supervisor:

Dr. Mohammad. Bagher. Rahmani

Advisor:

Dr. Fatemeh. Masdarolomoor

December 2014

