

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده فیزیک

گرایش: حالت جامد

عنوان:

سنتز و مشخصه یابی لایه‌های نازک اکسید تنگستن ( $WO_3$ )، تاثیر آلاینده و بازپخت

مرضیه حصاری

استاد راهنما:

پروفسور حسین عشقی

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ۹۴

پروردگارا:

نه ميتوانم مويشان را كه در راه عزت من سفيد شد سياه كنم و نه براي دسهاي پينه بسته شان كه شمره  
تلاش براي افتخار من است، مرهبي دارم. پس توفيقم ده كه هر لحظه شكر گزارشان باشم و ثاينه هاي  
عمرم را در عصاي دست بودشان بگذرانم.

تقديم به

روح پاك پدرم كه عالمانه به من آموخت تا چگونه در عرصه زندگي، ايسادگي را تجربه نمايم و به مادرم،  
دياي بي گران فداكاري و عشق كه وجودم براي هم پنج بود و وجودش براي هم مهر. تقديم به خانواده  
عزيزم و تمام كساني كه دوستان دارم.  
و با شكر از زحمات استاد بزرگوارم جناب آقاي دكتر حسين عشقي كه خودباوري را به من آموختند و  
صداقانه تجربيات ارزشمندشان را در اختيار من گذاشتند.

## تعهد نامه

اینجانب مرضیه حصاری دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک حالت جامد دانشکده فیزیک دانشگاه شاهرود نویسنده پایان نامه سنتز و مشخصه یابی لایه‌های نازک اکسید تنگستن ( $WO_3$ )، تاثیر آلاینش و بازیخت تحت راهنمایی جناب آقای دکتر حسین عشقی متعهد می شوم.

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

تاریخ: ۱۳۹۴/۱۱/۲۰

امضای دانشجو

### مالکیت نتایج و حق نشر

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

در این پایان نامه به مطالعه‌ی مورفولوژی سطح، خواص ساختاری، اپتیکی، الکتریکی و ترموالکتریکی و همچنین بررسی خاصیت الکتروکرومیکی برای نمونه‌های اکسید تنگستن به روش اسپری پایرولیز پرداخته ایم. برای مشخصه یابی نمونه‌ها از دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی اپتیکی UV-Vis، مشخصه جریان-ولتاژ و آزمایش اثر سیبک استفاده شده است.

نمونه‌های رشد یافته با استفاده از محلول آمونیوم تنگستات  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$  تهیه شده از پودر اکسید تنگستن خالص (۹۹/۹ درصد) و محلول آمونیاک لایه نشانی شدند. پارامترهای متغیر در این تحقیق عبارت‌اند از: حجم محلول، نوع زیرلایه (شیشه و FTO)، بازپخت نمونه‌ها (در شرایط هوا و گاز نیتروژن)، آرایش با اتم‌های لیتیوم  $(\text{WO}_3:\text{Li})$  و نیتروژن  $(\text{WO}_3:\text{N})$  به ترتیب با استفاده از نمک لیتیوم کلرید (LiCl) و محلول ان-ان دی متیل فرم آمید  $(\text{CHON}(\text{CH}_3)_2)$ .

در این نمونه‌ها تصاویر FESEM حاکی از شکل‌گیری نانو ذرات و رشته‌های در هم تنیده‌ی اکسید تنگستن بر روی سطح زیرلایه‌های مورد مطالعه است. طیف XRD نشانگر ساختار آمورف و بس بلوری پس از عملیات بازپخت است. طیف عبوری نمونه‌ها شفاف بودن لایه‌ها را در ناحیه مرئی نشان می‌دهد. مشخصه‌ی جریان-ولتاژ حاکی از مقاومت سطحی نسبتاً بالا ( $\sim 1\text{G}\Omega$ ) در این نمونه‌ها در دمای اتاق است. سرانجام آزمایش اثر سیبک نشان داد که کلیه نمونه‌ها دارای رسانندگی نوع n هستند.

**کلید واژه‌ها:** اکسید تنگستن  $(\text{WO}_3)$ ، اسپری پایرولیز، لایه نازک، مورفولوژی، خواص ساختاری، خواص اپتیکی، خواص الکتریکی، خواص ترموالکتریکی.

# لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

- ۱- حصاری، مرضیه؛ عشقی، حسین، (۱۳۹۴)، «تاثیر حجم محلول بر خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی لایه های نازک  $WO_3$  خالص تهیه شده به روش اسپری پایرولیز»، کنفرانس سالانه فیزیک ایران، ۳-۵ شهریور، دانشگاه فردوسی مشهد (مشهد)
- ۲- حصاری، مرضیه؛ عشقی، حسین، (۱۳۹۴)، «بررسی اثر آرایش Li بر خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی لایه های نازک  $WO_3$  تهیه شده به روش اسپری پایرولیز»، کنفرانس سیستم های بس ذره ای، ۲۱ آبان، دانشگاه صنعتی خواجه نصیر الدین طوسی (تهران)
- ۳- حصاری، مرضیه؛ عشقی، حسین، (۱۳۹۴)، «تاثیر حجم محلول بر خواص فیزیکی لایه های نازک  $WO_3$  تهیه شده به روش اسپری پایرولیز: پاسخ الکتروکرومیک»، کنفرانس اپتیک و فوتونیک، ۶-۸ بهمن، دانشگاه یزد (یزد)

## فهرست مطالب

۱ فصل اول .....	۱
۱-۱ مقدمه .....	۲
۲-۱ اکسید تنگستن .....	۲
۱-۲-۱ ساختار بلوری اکسید تنگستن .....	۳
۲-۲-۱ لایه نازک اکسید تنگستن ( $WO_3$ ) .....	۶
۲-۲-۱ خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید تنگستن .....	۶
۲-۲-۱ کاربردهای لایه نازک اکسید تنگستن .....	۸
۳-۱ مروری بر مقالات در زمینه خصوصیات فیزیکی لایه نازک $WO_3$ تهیه شده به روش اسپری پاپرولیز .....	۹
۱-۳-۱ بررسی تأثیر حجم محلول بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید تنگستن .....	۹
۲-۳-۱ بررسی تأثیر بازپخت بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید تنگستن .....	۱۴
۳-۳-۱ بررسی تأثیر آرایش Li بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید تنگستن .....	۱۷
۴-۳-۱ بررسی تأثیر آرایش نیتروژن (N) بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید تنگستن .....	۲۳
۵-۳-۱ بررسی تأثیر بازپخت بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید تنگستن .....	۲۶
۲ فصل دوم .....	۳۱
۱-۲ مقدمه .....	۳۲
۲-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی (FESEM) .....	۳۲
۳-۲ مشخصه یابی ساختاری (پراش پرتو ایکس XRD) .....	۳۳

۴-۲	مشخصه یابی اپتیکی (طیف‌نگاری عبوری-جذبی)	۳۷
۱-۴-۲	طیف‌نگاری فرابنفش- مرئی - فرورسرخ نزدیک (UV-Vis-NIR)	۳۷
۲-۴-۲	گاف نواری	۳۷
۵-۲	ضخامت سنجی نمونه‌ها	۴۰
۶-۲	مشخصه‌یابی الکتریکی	۴۱
۱-۶-۲	مقاومت الکتریکی سطحی	۴۱
۲-۶-۲	مشخصه یابی الکتروکرومیکی	۴۲
۳-۶-۲	اثر سبیک	۴۳
۳	فصل سوم	۴۵
۱-۳	مقدمه	۴۶
۲-۳	روش‌های سنتز و رشد لایه‌های نازک اکسید تنگستن	۴۶
۱-۲-۳	روش‌های فیزیکی	۴۶
۲-۲-۳	روش‌های شیمیایی	۴۸
۳-۳	دستگاه اسپری پایرولیز	۴۸
۱-۳-۳	آماده سازی زیرلایه	۴۹
۲-۳-۳	تهیه محلول مورد نیاز برای تهیه زیر لایه FTO	۵۰
۳-۳-۳	تهیه محلول اسپری مورد نیاز برای تهیه لایه‌های نازک اکسید تنگستن	۵۱
۴-۳-۳	تهیه محلول الکترولیت برای مطالعه خاصیت الکتروکرومیکی نمونه‌ها	۵۲
۵-۳-۳	پارامترهای لایه نشانی	۵۲



۴ فصل چهارم.....	۵۵
۱-۴ مقدمه.....	۵۶
۲-۴ بررسی اثر حجم محلول بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید تنگستن.....	۵۶
۱-۲-۴ بررسی خواص فیزیکی نمونه‌های تازه رشد یافته بر روی زیرلایه شیشه.....	۵۷
۲-۲-۴ تأثیر بازپخت بر خواص فیزیکی نمونه‌ها.....	۶۴
۳-۲-۴ بررسی اثر حجم بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک و نانو ساختارهای $WO_3$ بر روی زیرلایه FTO و پاسخ الکتروکرومیکی نمونه‌ها.....	۷۲
۳-۴ بررسی اثر آلیش Li بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک و نانوساختارهای $WO_3$ .....	۷۷
۱-۳-۴ بررسی نمونه‌های رشد یافته.....	۷۷
۲-۳-۴ تأثیر بازپخت بر خواص فیزیکی نمونه‌ها.....	۸۴
۳-۳-۴ بررسی اثر آلیش Li بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک و نانوساختارهای $WO_3$ بر روی زیرلایه FTO و پاسخ الکتروکرومیکی.....	۹۲
۴-۴ بررسی اثر آلیش نیتروژن (N) بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک و نانو ساختارهای $WO_3$ .....	۹۷
۱-۴-۴ بررسی نمونه‌های رشد یافته.....	۹۷
۲-۴-۴ تأثیر بازپخت بر خواص فیزیکی نمونه‌ها.....	۱۰۴
۳-۴-۴ بررسی اثر آلیش نیتروژن (N) بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک و نانو ساختارهای $WO_3$ بر روی زیرلایه FTO و پاسخ الکتروکرومیکی.....	۱۱۰
مراجع.....	۱۱۵
۵ پیشنهادات و کارهای آینده:.....	۱۲۱

## فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱: زبری سطح نمونه‌ها قبل و بعد از بازپخت [۱۱].....	۱۵
جدول ۲-۱: ضخامت و اندازه گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم [۱۰].....	۲۲
جدول ۳-۱: شرایط رسوب گذاری برای نمونه‌های خالص و آرایش شده با نیتروژن [۲۱].....	۲۴
جدول ۴-۱: خلاصه‌های از داده‌های اپتیکی برای نمونه‌های $WO_3$ خالص و آرایش یافته با نیتروژن [۲۱].....	۲۶
جدول ۵-۱: اندازه بلورکهای لایه‌های اکسید تنگستن آماده شده با آهنک‌های لایه نشانی متفاوت [۳۱].....	۲۹
جدول ۱-۴: نتایج وابسته به تحلیل داده های XRD نمونه بس بلوری $V_2$ برای صفحات بلوری (۱۱۰) و (۲۰۱).....	۵۹
جدول ۲-۴: اطلاعات مربوط به مقاومت نمونه‌ها.....	۶۰
جدول ۳-۴: اطلاعات مربوط به ثابت‌های شبکه‌های نمونه‌های بازپخت شده.....	۶۶
جدول ۴-۴: نتایج وابسته به تحلیل داده‌های XRD نمونه‌ها بازپخت شده در دمای $500^\circ C$ به مدت ۱ ساعت.....	۶۷
جدول ۵-۴: اطلاعات مربوط به مقاومت نمونه‌ها.....	۶۸
جدول ۶-۴: اطلاعات مربوط به مقاومت نمونه‌ها.....	۸۰
جدول ۷-۴: اطلاعات مربوط به ثابت‌های شبکه‌های نمونه خالص و آرایش یافته با Li بازپخت شده.....	۸۶

جدول ۴-۸: نتایج وابسته به تحلیل داده‌های XRD نمونه‌ها بازپخت شده در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱ ساعت..... ۸۷

جدول ۴-۹: اطلاعات مربوط به مقاومت نمونه‌ها..... ۸۸

جدول ۴-۱۰: چگالی اپتیکی نمونه‌ها..... ۹۴

جدول ۴-۱۱: اطلاعات مربوط به مقاومت نمونه‌ها..... ۱۰۰

جدول ۴-۱۲: نتایج وابسته به تحلیل داده‌های XRD نمونه‌ها بازپخت شده در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱ ساعت..... ۱۰۶

جدول ۴-۱۳: چگالی اپتیکی نمونه‌ها..... ۱۱۲

### فهرست شکل‌ها

شکل ۱-۱: آرایش اتمی در بلور اکسید تنگستن [۸]..... ۴

شکل ۱-۲: طیف‌های XRD نمونه‌های  $\text{WO}_3$  رسوب‌گذاری شده روی زیرلایه شیشه در دمای  $450^{\circ}\text{C}$  با حجم مختلف در بازه ۱۰ تا ۶۰ ml [۲۵]..... ۱۱

شکل ۱-۳: تصاویر SEM لایه‌های نازک  $\text{WO}_3$  رسوب‌گذاری شده بر روی زیرلایه ITO در دمای  $450^{\circ}\text{C}$ ..... ۱۲

شکل ۱-۴: چرخه ولتامتری نمونه‌های  $\text{WO}_3$  ثبت شده در الکترولیت  $0.5\text{ M LiClO}_4 + \text{PC}$ ..... ۱۳

شکل ۱-۵: طیف‌های عبور اپتیکی نمونه‌های  $\text{WO}_3$  در حالت رنگی شدن و رنگ باختگی در طول موج  $1000 - 350\text{ nm}$  (a)  $W_{10}$  (b)  $W_{20}$  (c)  $W_{30}$  (d)  $W_{40}$  (e)  $W_{50}$  (f)  $W_{60}$  [۲۵]..... ۱۴

شکل ۱-۶: توپوگرافی سه بعدی نمونه‌ها قبل از بازپخت ( $S_0$ ) و بازپخت شده در دمای  $450^{\circ}\text{C}$  ( $S_1$ ) و  $500^{\circ}\text{C}$  ( $S_2$ ) [۱۱]..... ۱۵

شکل ۱-۷: طیف‌های XRD در لایه‌های نازک  $\text{WO}_3$  در دمای زیرلایه  $400^{\circ}\text{C}$  (a) (بدون بازپخت)، بازپخت شده در  $450^{\circ}\text{C}$  (b) و  $500^{\circ}\text{C}$  (c) [۱۱]..... ۱۶

- شکل ۸-۱: تغییرات  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  قبل از بازیخت (a)، و بازیخت در دمای  $450^\circ\text{C}$  (b) و  $500^\circ\text{C}$  (c) [۱۱]. ۱۷.....
- شکل ۹-۱: طیف‌های XRD لایه‌های  $\text{WO}_3$  خالص و آرایش یافته با Li (۱-۵wt%) [۱۰]. ۱۸.....
- شکل ۱۰-۱: اندازه بلورک‌های لایه‌های  $\text{WO}_3$  خالص و آرایش یافته با Li (۱-۵wt%) [۱۰]. ۱۹.....
- شکل ۱۱-۱: تصاویر SEM لایه‌های  $\text{WO}_3$  (الف) خالص و (ب) آرایش یافته با Li (۱wt%) [۱۰]. ۲۰.....
- شکل ۱۲-۱: تصاویر سه بعدی AFM لایه‌های  $\text{WO}_3$  خالص (الف) و آرایش یافته با Li (۱wt%) (ب) [۱۰]. ۲۱.....
- شکل ۱۳-۱: طیف‌های عبور لایه‌های  $\text{WO}_3$  خالص و آرایش یافته با Li (۱-۵wt%). نمودار ضمیمه میزان عبور نمونه‌ها را در طول موج  $550\text{ nm}$  نشان می‌دهد [۱۰]. ۲۲.....
- شکل ۱۴-۱: منحنی‌های گاف نواری غیرمستقیم و مستقیم فیلم‌های نازک  $\text{WO}_3$  خالص و آرایش یافته با Li [۱۰]. ۲۳.....
- شکل ۱۵-۱: طیف‌های XRD نمونه‌های  $\text{WO}_3$  خالص و آرایش یافته با نیتروژن [۲۱]. ۲۴.....
- شکل ۱۶-۱: طیف‌های عبور برای حالت  $\text{WO}_3$  خالص و آرایش یافته با نیتروژن [۲۱]. ۲۵.....
- شکل ۱۷-۱: گاف نواری غیر مستقیم  $\text{WO}_3$  خالص و آرایش یافته با نیتروژن [۲۱]. ۲۵.....
- شکل ۱۸-۱: طیف‌های XRD نمونه‌ها بر روی زیرلایه شیشه در دماهای مختلف [۳۱]. ۲۷.....
- شکل ۱۹-۱: تصاویر SEM فیلم  $\text{WO}_3$  در دمای  $300^\circ\text{C}$ ،  $R_s=4\text{ cm}^3/\text{min}$  (a) قبل از بازیخت (b) بعد از بازیخت [۳۱]. ۲۸.....
- شکل ۲۰-۱: طیف‌های XRD لایه  $\text{WO}_3$  در دمای  $T_s=300^\circ\text{C}$  و آهنک لایه نشانی مختلف (۱)  $2\text{ cm}^3/\text{min}$  (۲)  $4\text{ cm}^3/\text{min}$  (۳)  $6\text{ cm}^3/\text{min}$  این لایه‌ها در دمای  $500^\circ\text{C}$  به مدت ۱ ساعت بازیخت شده‌اند [۳۱]. ۲۹.....

شکل ۱-۲۱: طیف‌های عبور و بازتاب برحسب طول موج برای لایه  $WO_3$  آماده شده در دمای  $T_s=300\text{ }^\circ\text{C}$  و آهنگ لایه نشانی مختلف (۱)  $2\text{ cm}^3/\text{min}$  (۲)  $4\text{ cm}^3/\text{min}$  (۳)  $6\text{ cm}^3/\text{min}$  این لایه‌ها در دمای  $500\text{ }^\circ\text{C}$  به مدت ۱ ساعت بازپخت شده‌اند [۳۱]. ..... ۳۰

شکل ۱-۲۲: چرخه ولتامتری برای فیلم  $WO_3$  در دمای  $T_s=300\text{ }^\circ\text{C}$  و آهنگ لایه نشانی مختلف  $4\text{ cm}^3/\text{min}$  در دمای  $500\text{ }^\circ\text{C}$  به مدت ۱ ساعت بازپخت شده‌اند [۳۱]. ..... ۳۰

شکل ۲-۱: (a) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی (FESEM, Hitachi S-4160) بکار گرفته شده در دانشگاه تهران. (b) تصویر شماتیک از اجزای داخلی مسیر عبور باریکه تا سطح نمونه [۴۲]. ..... ۳۳

شکل ۲-۲: تصویری شماتیک از نحوه‌ی فرود پرتو ایکس و بازتاب آن از صفحات بلوری در یک ماده مبتنی بر مدل پراش براگ. ..... ۳۵

شکل ۲-۳: (a) تصویری از دستگاه پراش پرتو X مدل Bruker-AXS در دانشگاه دامغان. (b) محل قرار گرفتن نمونه. ..... ۳۵

شکل ۲-۴: (الف) دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل Shimadzo (UV-Vis, 1800) دانشگاه صنعتی شاهرود (ب). جایگاه‌های قرارگیری نمونه‌های آزمایشی و شاهد برای تعیین ضرایب عبوری و جذبی. ..... ۳۷

شکل ۲-۵: نمایش طرح دنباله نواری در جامدات آمورف [۵۴]. ..... ۴۰

شکل ۲-۶: دستگاه اندازه‌گیری ضخامت نمونه‌ها در دانشگاه صنعتی شاهرود. ..... ۴۰

شکل ۲-۷: اتصال فلز-نیمرسانا برای اندازه‌گیری رسانندگی نمونه‌ها. ..... ۴۱

شکل ۲-۸: تصویر دستگاه نمایشگر I-V (مدل BHP 2063 + شرکت به پژوه) به کار گرفته شده در آزمایشگاه دانشگاه صنعتی شاهرود. ..... ۴۲

شکل ۲-۹: سازوکار رخ داده در اثر سیبک در نیمرسانای نوع n و p [۴۶]. ..... ۴۳

شکل ۳-۱: روش‌های رشد لایه‌ها به شیوه‌های فیزیکی و شیمیایی [۲۹]. ..... ۴۷

شکل ۳-۲: (الف) دستگاه اسپری پایرولیز (Spray Coating System.S.C.S.86) در دانشگاه صنعتی شاهرود. (ب) طرح شماتیک از دستگاه اسپری پایرولیز. ۴۹

شکل ۳-۳: دستگاه Four point probe موجود در آزمایشگاه STM دانشگاه صنعتی شاهرود. ۵۰

شکل ۳-۴: (الف) مرحله حل شدن پودر  $WO_3$  در حلال آمونیاک در حال جوش بر روی صفحه داغ (ب) محلول تنگستات آمونیوم بدست آمده. ۵۱

شکل ۴-۱: تصاویر FESEM نمونه‌های تهیه شده به ترتیب در حجم‌های ۲۰ ( $V_1$ )، ۴۰ ( $V_2$ )، ۶۰ ml ( $V_3$ ) با مقیاس‌های ۱۰ و  $20\ \mu m$ . ۵۷

شکل ۴-۲: طیف‌های XRD نمونه‌های تهیه شده در حجم‌های ۲۰، ۴۰، ۶۰ ml. ۵۸

شکل ۴-۳: منحنی I-V در نمونه‌های مورد بررسی. ۶۰

شکل ۴-۴: نمودار تغییرات ولتاژ بر حسب تغییرات دما وابسته به آزمایش سبک برای نمونه‌های مورد مطالعه. ۶۱

شکل ۴-۵: طیف عبوری نمونه‌های تهیه شده در حجم‌های ۲۰، ۴۰، ۶۰ ml. ۶۲

شکل ۴-۶: جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه‌های مورد بررسی. ۶۲

شکل ۴-۷: (الف) تغییرات  $(ahv)^{1/2}$  بر حسب hv (ب) تغییرات  $(ahv)^2$  بر حسب hv در نمونه‌های  $WO_3$  تهیه شده در حجم‌های مختلف. تصاویر پایینی نتایج حاصل از تحلیل فوق را برای گاف‌های نواری غیرمستقیم و مستقیم را بر حسب حجم محلول اسپری نشان می‌دهد. ۶۳

شکل ۴-۸: تصاویر FESEM نمونه‌های با حجم‌های مختلف باز پخت نشده و باز پخت شده. ۶۵

شکل ۴-۹: طیف‌های XRD نمونه‌های باز پخت شده. ۶۶

شکل ۴-۱۰: (الف) منحنی‌های I-V برای نمونه‌های باز پخت شده (ب، ج، د) نمودار I-V برای نمونه‌های مورد بررسی قبل و بعد از باز پخت. ۶۸

شکل ۴-۱۱: (الف) طیف‌های عبور نمونه‌های باز پخت شده (ب، ج، د) طیف‌های عبور برای نمونه‌های مورد بررسی قبل و بعد از باز پخت. ۶۹

- شکل ۴-۱۲: (الف) منحنی جذب اپتیکی برحسب طول موج برای نمونه‌های بازپخت (ب، ج، د) منحنی جذب اپتیکی برای نمونه‌های مورد بررسی برای قبل و بعد از بازپخت. .... ۷۰
- شکل ۴-۱۳: (الف) تغییرات  $(ahv)^{1/2}$  برحسب  $h\nu$  (ب)  $(ahv)^2$  برحسب  $h\nu$  برای نمونه‌های بازپخت شده. .... ۷۱
- شکل ۴-۱۴: (الف) تغییرات گاف نواری غیرمستقیم و (ب) گاف نواری مستقیم در نمونه‌های بازپخت شده. .... ۷۱
- شکل ۴-۱۵: تصاویر FESEM نمونه‌های تهیه شده به ترتیب در حجم‌های ۴۰، ۶۰ ml در مقیاس‌های  $2\mu m$  و  $500nm$ . .... ۷۲
- شکل ۴-۱۶: طیف‌های XRD نمونه‌های تهیه شده در نمونه‌های  $V_{40}$  و  $V_{60}$ . .... ۷۳
- شکل ۴-۱۷: طیف عبور اپتیکی برای نمونه (الف)  $V_{40}$  و (ب)  $V_{60}$  در شرایط اولیه، رنگی شده و رنگ از دست داده. .... ۷۴
- شکل ۴-۱۸: چرخه‌های ولتامتری در نمونه‌های  $V_{40}$  و  $V_{60}$ . .... ۷۵
- شکل ۴-۱۹: تصاویر FESEM نمونه‌های  $WO_3$  خالص (PM) و آلیش یافته با Li به نسبت‌های اتمی ۵ و ۱۰٪ (نمونه‌های M5L و M10L). .... ۷۸
- شکل ۴-۲۰: طیف‌های XRD نمونه‌های اکسید تنگستن خالص و آلیش یافته با Li درصدهای متفاوت ۵، ۱۰٪ اتمی. .... ۷۹
- شکل ۴-۲۱: مشخصه جریان-ولتاژ در نمونه‌های  $WO_3$  خالص و آلیش یافته با Li. .... ۸۰
- شکل ۴-۲۲: نمودار تغییرات ولتاژ بر حسب دما وابسته به آزمایش سبیک برای نمونه‌های مورد مطالعه. .... ۸۱
- شکل ۴-۲۳: طیف‌های عبور نمونه‌های  $WO_3$  خالص و آلیش یافته با Li درصدهای اتمی متفاوت صفر، ۵، ۱۰٪. .... ۸۲
- شکل ۴-۲۴: جذب اپتیکی برحسب طول موج برای نمونه‌های خالص و آلیش یافته با Li. .... ۸۲

- شکل ۴-۲۵: تغییرات  $(ahv)^{1/2}$  و  $(ahv)^2$  برحسب  $h\nu$  برای نمونه‌های  $WO_3$  و آرایش یافته با Li. ۸۳
- شکل ۴-۲۶: الف) تغییرات گاف نواری غیرمستقیم (ب) گاف نواری مستقیم نمونه‌های  $WO_3$  خالص و آرایش یافته با Li. ۸۴
- شکل ۴-۲۷: تصاویر FESEM نمونه‌های  $WO_3$  خالص (AP) و آرایش یافته با Li قبل و بعد از بازپخت. ۸۵
- شکل ۴-۲۸: طیف‌های XRD نمونه‌های  $WO_3$  خالص و آرایش یافته با Li بازپخت شده. ۸۶
- شکل ۴-۲۹: الف) منحنی I-V برای نمونه‌های بازپخت شده (ب، ج، د) نمودار I-V برای نمونه‌های مورد بررسی قبل و بعد از بازپخت. ۸۸
- شکل ۴-۳۰: طیف عبور نمونه‌های خالص و آرایش یافته با Li بازپخت شده. ۸۹
- شکل ۴-۳۱: منحنی جذب اپتیکی نمونه‌های  $WO_3$  خالص و آرایش یافته با Li پس از بازپخت ... ۹۰
- شکل ۴-۳۲: الف)  $(ahv)^{1/2}$  و (ب)  $(ahv)^2$  برحسب  $h\nu$  نمونه‌های بازپخت شده. ۹۱
- شکل ۴-۳۳: الف) تغییرات گاف نواری غیرمستقیم (ب) گاف نواری مستقیم در نمونه‌های بازپخت شده. ۹۱
- شکل ۴-۳۴: تصاویر FESEM نمونه‌های  $WO_3$  خالص و آرایش یافته با Li با درصدهای اتمی صفر، ۵ و ۱۰٪. ۹۲
- شکل ۴-۳۵: طیف‌های XRD نمونه‌های  $WO_3$  خالص و آرایش یافته با Li با درصدهای اتمی صفر، ۵ و ۱۰٪. ۹۳
- شکل ۴-۳۶: طیف‌های عبور اپتیکی نمونه‌های  $WO_3$  خالص و آرایش یافته با Li در شرایط اولیه، رنگی شده و رنگ از دست داده. ۹۴
- شکل ۴-۳۷: چرخه‌های ولتامتری در نمونه‌های  $WO_3$  خالص و آرایش یافته با Li. ۹۵
- شکل ۴-۳۸: تصاویر FESEM مربوط به نمونه‌های آرایش یافته با نیتروژن با درصدهای اتمی: صفر، ۵ و ۱۰٪. ۹۸



- شکل ۴-۳۹: طیف‌های XRD نمونه‌های آلایش یافته با نیتروژن با درصدهای اتمی: صفر، ۵ و ۱۰. ۹۹.....
- شکل ۴-۴۰: منحنی‌های I-V نمونه‌های خالص و آلایش یافته با نیتروژن. ۹۹.....
- شکل ۴-۴۱: نمودارهای تغییرات ولتاژ بر حسب دما وابسته به آزمایش سیبک برای نمونه‌های خالص و آلایش یافته با نیتروژن. ۱۰۰.....
- شکل ۴-۴۲: طیف عبوری نمونه‌های WO<sub>3</sub> خالص و آلایش یافته با نیتروژن با درصدهای اتمی: صفر، ۱۰، ۵۰. ۱۰۱.....
- شکل ۴-۴۳: تغییرات جذب اپتیکی بر حسب طول موج نمونه‌های آلایش یافته با نیتروژن با درصدهای اتمی: صفر، ۱۰، ۵۰. ۱۰۲.....
- شکل ۴-۴۴: تغییرات  $(ahv)^{1/2}$  و  $(ahv)^2$  بر حسب hv برای WO<sub>3</sub> خالص و آلایش یافته با نیتروژن با درصدهای اتمی: صفر، ۱۰، ۵۰. ۱۰۳.....
- شکل ۴-۴۵: تغییرات گاف نواری غیرمستقیم (ب) گاف نواری مستقیم نمونه‌های WO<sub>3</sub> خالص و آلایش یافته با نیتروژن با درصدهای اتمی: صفر، ۵ و ۱۰. ۱۰۳.....
- شکل ۴-۴۶: تصاویر FESEM نمونه‌های خالص و آلایش یافته با نیتروژن بازپخت نشده و بازپخت شده. ۱۰۴.....
- شکل ۴-۴۷: طیف‌های XRD نمونه‌های بازپخت شده. ۱۰۵.....
- شکل ۴-۴۸: (الف) منحنی‌های I-V نمونه‌های بازپخت شده (ب، ج، د) نمودار I-V برای نمونه‌های مورد بررسی قبل و بعد از بازپخت. ۱۰۶.....
- شکل ۴-۴۹: (الف) طیف‌های عبور نمونه‌های بازپخت شده (ب، ج، د) طیف‌های عبور برای نمونه‌های مورد بررسی قبل و بعد از بازپخت. ۱۰۷.....
- شکل ۴-۵۰: منحنی جذب بر حسب طول موج برای نمونه‌های بازپخت شده. ۱۰۸.....
- شکل ۴-۵۱: تغییرات (الف)  $(ahv)^{1/2}$  و (ب)  $(ahv)^2$  بر حسب hv برای نمونه‌های بازپخت شده. ۱۰۹.....

- شکل ۴-۵۲: الف) تغییرات گاف نواری غیرمستقیم و ب) گاف نواری مستقیم در نمونه‌های بازپخت شده. ۱۰۹.....
- شکل ۴-۵۳: تصاویر FESEM نمونه‌های آلایش یافته با نیتروژن با درصدهای اتمی: صفر، ۵ و ۱۰ بر روی زیرلایه FTO. ۱۱۰.....
- شکل ۴-۵۴: طیف‌های XRD نمونه‌های  $WO_3$  خالص و آلایش یافته با نیتروژن. ۱۱۱.....
- شکل ۴-۵۵: طیف‌های عبور اپتیکی نمونه‌های  $WO_3$  خالص و آلایش یافته با نیتروژن در شرایط اولیه، رنگی شده و رنگ از دست داده. ۱۱۲.....
- شکل ۴-۵۶: چرخه‌های ولتامتری در نمونه‌های  $WO_3$  خالص و آلایش یافته با  $N_2$  با درصدهای اتمی صفر، ۵ و ۱۰٪. ۱۱۳.....

## فصل اول

مروری بر مقالات، مقدمه ای برویژگی های فیزیکی اکسید منگستن، ولایه نازک

این ماده

## ۱-۱ مقدمه

یکی از شاخه‌های مهم فیزیک، فناوری لایه‌های نازک است. فناوری لایه‌های نازک قدمتی چند هزار ساله دارد. در سال‌های اخیر، علم لایه‌های نازک در میان سایر علم رشد قابل ملاحظه‌ای داشته و حجم وسیعی از تحقیقات را به خود اختصاص داده است. بی‌شک رشد چشمگیر ارتباطات، پردازش اطلاعات، ذخیره‌سازی، صفحه‌های نمایش، صنایع تزئینی، ابزارآلات نوری، مواد سخت و عایق‌ها نتیجه تولید لایه‌های نازک بر اساس فناوری‌های نوین می‌باشد. لایه‌های نازک با ضخامت زیر میکرونی از دو ویژگی اصلی برخوردارند: ۱- نازک بودن لایه ۲- بزرگی فوق العاده سطح نسبت به حجم. همین عوامل باعث شده تا این ساختارها کاربردهای فراوانی در فناوری‌های نوین داشته باشند. در این فصل ابتدا مروری کوتاه بر تاریخچه اکسید تنگستن ( $WO_3$ ) و خصوصیات ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک این ماده، ترکیبات آلیش یافته‌ی آن و کاربردهای آن خواهیم داشت و سپس به توصیف برخی تحقیقات انجام شده توسط محققین در این مورد می‌پردازیم.

## ۲-۱ اکسید تنگستن

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

<sup>1</sup> Wolfram

<sup>2</sup> Scheelite

<sup>3</sup> Peter Woulfe

<sup>4</sup> Wilhelm Scheele

از نام‌های تری اکسید تنگستن می‌توان به تنگستن آبی<sup>۱</sup>، اکسید تنگستن<sup>۲</sup>، تری اکسید ولفرام<sup>۳</sup>، اکسید تنگستن (IV)<sup>۴</sup>، اکسید تنگستن (6)<sup>۵</sup> اشاره کرد. اکسید تنگستن در آب غیرقابل حل بوده و در آمونیاک داغ و اسیدها حل می‌شود [۲،۱].

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

### ۱-۲-۱ ساختار بلوری اکسید تنگستن

تنگستن به دلیل داشتن اعداد اکسایش مختلف (۲،۳،۴،۵،۶) تعداد زیادی از ترکیبات آن شناخته شده است. در میان سیستم‌های مختلف موجود بین تنگستن و سایر مواد، سیستم تنگستن-اکسیژن از اهمیت بیشتری برخوردار است. این سیستم تقریباً پیچیده بوده و علاوه بر اکسیدهای دوتایی با تناسب عنصری ( $WO_3$ ) محدوده‌ی وسیعی از ترکیبات در شرایط غیر تناسب عنصری ( $WO_{3-x}$ ) نیز وجود دارد. اکسید تنگستن از جمله اکسیدهای فلزات واسطه است و نیمرسانایی با گاف نواری پهن و غیرمستقیم محسوب می‌شود [۶،۵،۴،۳]. پهنای نواری این ماده می‌تواند تحت شرایط مختلف رشد، در بازه‌ی ۲/۴ تا ۳/۷ eV تغییر کند [۷،۴]. بلور اکسید تنگستن ( $WO_3$ ) آرایش اتمی مکعبی شبه پروسکیت<sup>۶</sup> ( $ABO_3$ ) دارد، که بر اساس به اشتراک گذاشتن هشت وجهی‌های منظم ( $WO_6$ ) با اتم-

<sup>1</sup> Tungsten Blue

<sup>2</sup> Tungsten Oxid

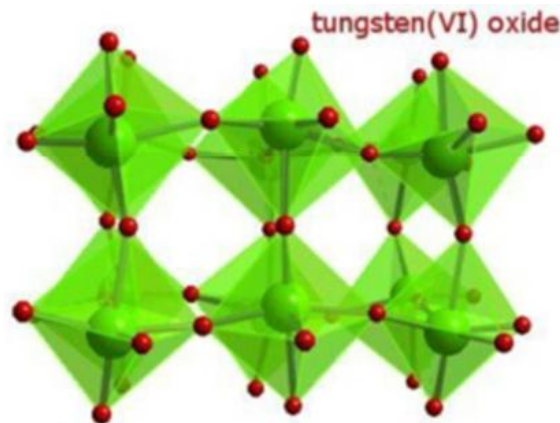
<sup>3</sup> Wolform Trioxide

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

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

<sup>6</sup> Perovskite

های اکسیژن در گوشه‌ها و اتم‌های تنگستن در مرکز هشت وجهی شکل می‌گیرد. این آرایش در شکل ۱-۱ نشان داده شده است، که در آن دایره‌های بزرگ اتم‌های تنگستن و دایره‌های کوچک اکسیژن می‌باشند.



شکل ۱-۱: آرایش اتمی در بلور اکسید تنگستن [۸].

میزان انحراف از ساختار معکبی ایده آل شبه پرواکسایت به دما وابسته است. انواع مختلف ساختارهای شکل یافته به ترتیب عبارتند از چهار گوشه (تتراگونال)<sup>۱</sup>، راست گوش (اورترومبیک)<sup>۲</sup>، تک میلی (مونوکلینیک)<sup>۳</sup> و سه میلی (تری کلینیک)<sup>۴</sup>. عملاً در نمونه‌های تری اکسید تنگستن رشد یافته به صورت ذاتی کمبود اتم‌های اکسیژن وجود داشته و در نتیجه در این نمونه‌ها شرایط عدم تناسب عنصری وجود دارد به همین دلیل مناسب است که با فرمول  $WO_{3-x}$  ( $X > 0$ ) نشان داده شود [۷]. با کاهش نسبت اتمی اکسیژن به تنگستن، لایه رشد یافته اکسید تنگستن تبدیل به اکسیدی پایین‌تر شده و هشت وجهی بسیار پیچیده می‌شود و ترکیبی از گوشه، لبه و وجوه را به اشتراک می‌گذارد. با از دست دادن هر اتم اکسیژن از شبکه اکسید دو الکترون به نوار رسانش اضافه شده که در نتیجه ترکیبات حاصل به صورت نیمرسانا و رسانا می‌شوند. در کنار هشت وجهی تنگستن - اکسید چهار وجهی  $WO_4$  نیز می‌تواند در ترکیبات کاملاً اکسید شده تشکیل شود. امروزه انواع اکسید

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

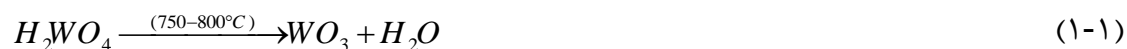
دوتایی، سه تایی و چهار تایی شناخته شده‌اند. در این بین اکسیدهای دوتایی و سه تایی تنگستن از اهمیت بیشتری برخوردار شده‌اند که در ادامه بدان می‌پردازیم.

### دی اکسید تنگستن (WO<sub>2</sub>)

این اکسید در دمای ۹۰۰°C تحت اتمسفر هیدروژن و فشار جزئی بخار آب ۵/۰ bar به دست می‌آید. این ترکیب دارای جرم مولی  $\frac{gr}{mol}$  ۲۱۵/۸۴، نقطه‌ی ذوب ۱۵۳۰ °C و رنگ قهوه‌ای متمایل به بنفش داشته و تک بلورهای آن به رنگ برنزی می‌باشند و به همین علت درخشندگی و جلای فلزی دارند. این اکسید در اسیدهای معدنی غلیظ و گرم و همچنین محلول‌های قلیایی غلیظ و در حال جوش حل می‌شود. این ترکیب همچنین در محلول آب اکسیژنه رقیق و غلیظ به سرعت حل شده و اسید نیتریک نیز منجر به اکسید شدن WO<sub>2</sub> به WO<sub>3</sub> می‌شود.

### تری اکسید تنگستن (WO<sub>3</sub>)

تری اکسید تنگستن (WO<sub>3</sub>) از جمله اکسیدهای فلزات واسطه است و در مجموعه نیم‌رساناهای با گاف نواری پهن و غیر مستقیم قرار دارد [۶]. این اکسید از کلسینه شدن اسید تنگستیک در حضور هوا با اکسیژن به دست می‌آید:



WO<sub>3</sub> در اسیدها به جز HF غیرقابل حل بوده اما به راحتی در محلول‌های قلیایی آبی یا مذاب، هیدروکسیدهای قلیایی یا کربنات‌ها حل می‌شود. WO<sub>3</sub> یکی از مهم‌ترین و خالص‌ترین ترکیبات اکسید فلزی در مقایسه با سایر ترکیبات تنگستنی یا پودر تنگستن می‌باشد. WO<sub>3</sub> به علت داشتن

رنگ زرد کم رنگ، به عنوان رنگ دانه در رنگ‌های آبی یا روغنی به کار برده می‌شود. اخیراً از این ماده در کاتالیست‌های مختلف به ویژه در کنترل آلودگی هوا و صنایع بهداشتی نیز استفاده می‌شود.

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

روش‌های سنتز لایه‌های نازک به دو دسته عمده روش‌های فیزیکی و روش‌های شیمیایی تقسیم بندی می‌شوند. این روش‌ها بسته به فرایند لایه نشانی نام‌گذاری می‌شود که از آن جمله می‌توان به روش‌های اسپری پایرولیز، سل ژل، کندو پاش، تبخیر حرارتی و الکتروانباشت اشاره کرد. با استفاده از روش‌های متفاوت رشد و شرایط مختلف لایه نشانی می‌توان به ساختارهای متفاوتی از اکسید تنگستن دست یافت [۱۶، ۱۵، ۱۲]. ساز و کار تشکیل ساختارهای بلوری مختلف در لایه‌های نازک اکسید تنگستن بسیار پیچیده است. با توجه به نوع کاربرد لایه‌های نازک اکسید تنگستن می‌توان کیفیت ساخت آنها را تغییر داد. از عواملی که در کیفیت لایه نازک موثرند می‌توان به جزییات روش لایه نشانی، سرعت لایه نشانی، دمای زیرلایه، نوع خلاء، ساختار زیرلایه و تطابق آن با لایه اشاره نمود. لایه‌های نازک این ماده پس از رشد دارای رسانندگی نوع n بوده که این امر ناشی از عدم تناسب عنصری در ماده بر اثر تهی جاهای اکسیژن به عنوان مراکز شبه بخشنده می‌باشند [۱۴، ۱۳، ۳].

### ۱-۲-۳ خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید تنگستن

در بررسی خواص لایه‌های نازک مشخص شده است که خواص ماده در آن شرایط نسبت به حالت کپه‌ای ماده رفتار متفاوتی از خود نشان می‌دهد. برای مثال در بحث خواص نوری، با کاهش ضخامت لایه، عبور نور در آن افزایش خواهد داشت. همچنین به علت افزایش میزان سطح به حجم در لایه‌های نازک، انتظار می‌رود واکنش‌های شیمیایی نسبت به توده ماده به میزان بیشتری انجام خواهد گرفت.

اکسید تنگستن ترکیبی از اکسیدهای فلزات واسطه است که در سال‌های گذشته تحقیقات گسترده‌ای در مورد خواص فیزیکی آن صورت گرفته است [۹]. در یک تصویر یونی محض، اتم‌های تنگستن دارای آرایش الکترونی  $5d^6$  با توانایی از دست دادن ۶ الکترون ( $+6$ ) و اتم‌های اکسیژن دارای آرایش



الکترونی  $3p^4$  و توانایی پذیرش ۲ الکترون می‌باشند بنابراین اکسید تنگستن با فرمول  $WO_3$  دارای یک یون تنگستن با بار  $+6$  و سه یون اکسیژن با مجموع بار  $-6$  می‌باشد. از آنجایی که نوار  $d$  تنگستن کاملاً پر نیست، اکسید تنگستن باید یک رسانا باشد، این در حالی است که نمونه‌ی حجمی اکسید تنگستن ( $WO_3$ ) دارای مقاومت بسیار بالایی بوده و مانند یک عایق رفتار می‌کند. دو عامل بسیار مهم در تهیه لایه‌های نیمرسانای شفاف  $n$  عبارتند از عدم تناسب عنصری و اثر ناخالصی.

### الف) نقایص ساختاری و عدم تناسب عنصری

نقایص شیمیایی معمولاً هم شامل تهی‌جاها و هم شامل عناصر خارجی است. در اکسید تنگستن با تناسب عنصری کامل، تهی‌جاهای اکسیژن وجود نداشته و از لحاظ الکتریکی عایق است. اما در لایه‌های نازک اکسید تنگستن فاقد تناسب عنصری، رسانندگی به دلیل الکترون‌های ایجاد شده از طریق تهی‌جاهای اکسیژن با وجود تنگستن درون شبکه‌ای در ساختار اکسید تنگستن می‌تواند به‌طور قابل توجهی افزایش یابد [۷]. بنابراین مقاومت ویژه الکتریکی این لایه‌ها به میزان تراکم تهی‌جاهای آنیون (O) بستگی دارد. مقاومت لایه‌های اکسید تنگستن با کاهش یون‌های اکسیژن کاهش می‌یابد [۹].

### ب) اثر آلایش

نیمرسانای فاقد تناسب عنصری به دلیل تراکم حامل‌های کم در صنعت کاربرد محدودی دارد. آلایش یعنی مقداری از اتم‌های شبکه با اتم‌های خارجی جایگزین شده، که نتیجه آن تغییر در ساختار نواری ماده است. آلایش می‌تواند حالت‌های انرژی جایگزیده‌ی جدیدی را در بین گاف نواری به وجود آورد. اتم‌های آلایشی به دو دسته پذیرنده و دهنده تقسیم می‌شوند.

برای افزایش رسانش نوع  $n$  باید عمل جانشینی اتم‌های دهنده در شبکه نیمرسانای میزبان به خوبی انجام شود. بنابراین دقت در انتخاب نوع ناخالصی دهنده ضروری است. اگر اندازه اتمی ناخالصی دهنده کمتر از اندازه اتمی شبکه میزبان (پایه) باشد، انتظار می‌رود در شرایط مناسب لایه نشانی،

تعداد قابل ملاحظه‌ای از اتم‌های دهنده جایگزین اتم‌های شبکه میزبان شوند و عمل جانشینی به طور کامل انجام شود. در این شرایط با توجه به اختلاف ظرفیت بین اتم‌های ناخالصی دهنده و اتم‌های شبکه نیمرسانای پایه، یک یا چند الکترون به شبکه افزوده می‌شود. برعکس اگر اندازه اتم‌های ناخالصی دهنده (مهمان) بزرگ‌تر از اندازه اتمی شبکه میزبان باشد، جانشینی اتم‌ها با احتمال کمتری رخ می‌دهد و بیشتر باعث به هم ریختگی اتم‌ها و افزایش بی‌نظمی در شبکه نیمرسانا شود. سطح تزریق ناخالصی مسئله مهم دیگری است که در این خصوص اهمیت فوق العاده‌ای دارد. افزایش بیش از حد ناخالصی می‌تواند باعث کاهش رسانندگی لایه‌ها شود.

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

استفاده از لایه‌های نازک در ساخت وسایل پیچیده و مدرن امروزی بسیار متداول شده است. از مهم‌ترین کاربردهای لایه‌های نازک می‌توان به قطعات الکتریکی نیمرسانا، ابزارهای حافظه و پوشش‌های نوری اشاره نمود. با توجه به عملکرد و خواص لایه‌های نازک، می‌توان از آن‌ها جهت بهبود تکنولوژی‌هایی نظیر سلول‌های خورشیدی، حسگرها، کاربردهای نوری، مهندسی الکترونیک و فرو الکترونیک نیز استفاده نمود. امروزه کاربرد لایه نشانی در صنایع، موضوع توسعه یافته‌ای است به گونه‌ای که بخش بزرگی از پیشرفت‌های امروزی را مدیون توسعه صنعت لایه نشانی می‌دانند [۴۳، ۴۴].

از جمله کاربردهای لایه‌های نازک اکسید تنگستن می‌توان به استفاده از این ماده در سرامیک‌ها و رنگ‌ها به عنوان رنگدانه و استفاده از آن‌ها در ساخت الکترودهای الکتروفعال برای ذخیره‌ی انرژی در سلول‌های خورشیدی، حافظه‌ی نوری، قطعات مورد استفاده برای نوشتن و خواندن و پاک کردن و نمایشگرها اشاره کرد [ ۴، ۲، ۱۳، ۱۵، ۱۶، ۱۷]. اکسید تنگستن به دلیل دارا بودن خواص فتوکرومیکی، الکتروکرومیکی و ترموکرومیکی در دهه‌های اخیر به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. مطالعات اولیه در مورد خواص اپتیکی و الکتروکرومیکی این ترکیبات در دهه هفتاد انجام شد و امروزه از آن در

ساخت پنجره‌های الکتروکرومیک یا پنجره‌های هوشمند استفاده می‌شود. این پنجره‌ها قابلیت تنظیم تیره و روشن شدن را تحت اعمال ولتاژ الکتریکی دارند و این امکان را برای استفاده‌کنندگان فراهم می‌کنند تا بتوانند میزان گرما و نور ورودی به ساختمان‌ها یا خودروها را کنترل کنند. در نتیجه استفاده از این پنجره‌ها هم باعث صرفه جویی در مصرف انرژی شده و هم از لحاظ اقتصادی به صرفه است [۲۸].

لایه‌های نازک بلوری این ماده انتخاب مناسبی برای کاربرد در حسگرهای گازی نیز هستند.  $WO_3$  اولین حسگر گازی برای ردیابی  $H_2$  می‌باشد [۲۲]. اگر لایه نازک  $WO_3$  در معرض هیدروژن قرار گیرد تغییراتی در رسانندگی لایه نازک ایجاد می‌کند. این لایه‌ها حتی در معرض غلظت کم گازهایی از قبیل  $NO_x$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $CO$  نیز حساسیت بالایی دارند. حسگر گازی تهیه شده از اکسید تنگستن دارای کاربردهای متنوعی از قبیل کنترل محیط، کنترل کننده‌ی آگزوز اتومبیل‌ها و اخیراً در عیوب شناسی پزشکی و ردیابی گازهای سمی برای بیمارانی که از ناراحتی قلبی و ریوی رنج می‌برند، می‌باشد [۲۰، ۱۵]. از خصوصیات این حسگرها می‌توان به وزن کم، استحکام بالا، طول عمر طولانی و پاسخگویی سریع و حساسیت بالا و همچنین ارزان قیمت بودن در مقایسه با دیگر قطعات اشاره کرد [۲۴، ۲۳، ۲۲].

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

## روش اسپری پایرولیز

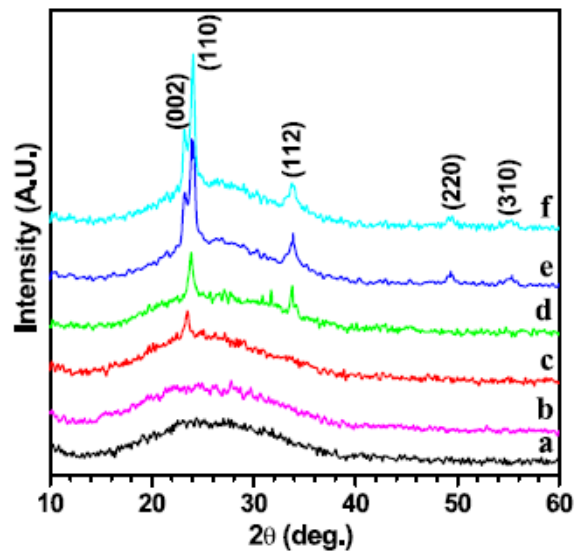
### ۱-۳-۱ بررسی تأثیر حجم محلول بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید تنگستن

لایه‌های نازک اکسید تنگستن به روش اسپری پایرولیز توسط گروه‌های مختلف و با پارامترهای مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. کادام و همکاران [۲۵] نمونه‌های  $W_{10}$ ,  $W_{20}$ ,  $W_{30}$ ,  $W_{40}$ ,  $W_{50}$  را مورد بررسی قرار داده‌اند. این نمونه‌ها از محلول آمونیوم تنگستات به ترتیب با حجم‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ ml که بر روی زیرلایه شیشه و ITO در دمای  $450^\circ C$  و با آهنگ اسپری

۱۵ ml/min و گاز حامل هوا لایه نشانی شدند. به منظور اجتناب از اثر سرد شدن زیرلایه به علت هوای فشرده سیستم افشانه در دوره ۷s در حال اسپری کردن و ۷s اسپری خاموش بوده است. تمام اندازه‌گیری‌های الکتروکرومیک در یک الکترولیت  $0.5\text{M LiClO}_4$  در پروپیلن کربنات (PC)<sup>۱</sup> در حضور سه الکتروود شامل گرافیت به عنوان الکتروود شمارنده، لایه  $\text{WO}_3$  پوشش داده شده روی زیر لایه ITO به عنوان الکتروود کار و الکتروود کالومل (SCE) به عنوان الکتروود مرجع انجام شده است. چرخه ولتامتری (CV) برای آزمایش‌های الکتروشیمیایی برای تزریق یا استخراج الکترون‌ها و یون  $\text{Li}^+$  با آهنگ روبشی  $20\text{ mV/s}$  با استفاده از یک کامپیوتر کنترل می‌شوند. ضخامت لایه‌ها با استفاده از روش وزن سنجی تخمین زده شده که از ۲۵۱ تا ۷۴۱ nm تغییر کرده است. نتایج XRD نمونه‌ها روی زیر لایه شیشه که در شکل ۱-۲ نشان می‌دهد دو نمونه  $W_{10}$  و  $W_{20}$  طبیعت آمورف داشتند (حضور قله پهن در محدوده زاویه‌ای  $15^\circ$  تا  $38^\circ$  و تمرکز در  $25^\circ$  به زیرلایه شیشه نسبت داده شده است). نمونه‌های  $W_{30}, W_{40}, W_{50}, W_{60}$  دارای طبیعت بس بلوری با جهت گیری ترجیحی در امتداد (۱۱۰) می‌باشند. برای نمونه  $W_{40}$  یک قله اضافی در امتداد (۱۱۲) ظاهر شده و همچنین برای دو نمونه  $W_{50}$  و  $W_{60}$  قله‌های دیگر در امتداد (۰۰۲) (۲۲۰) و (۳۱۰) مشاهده شده است.

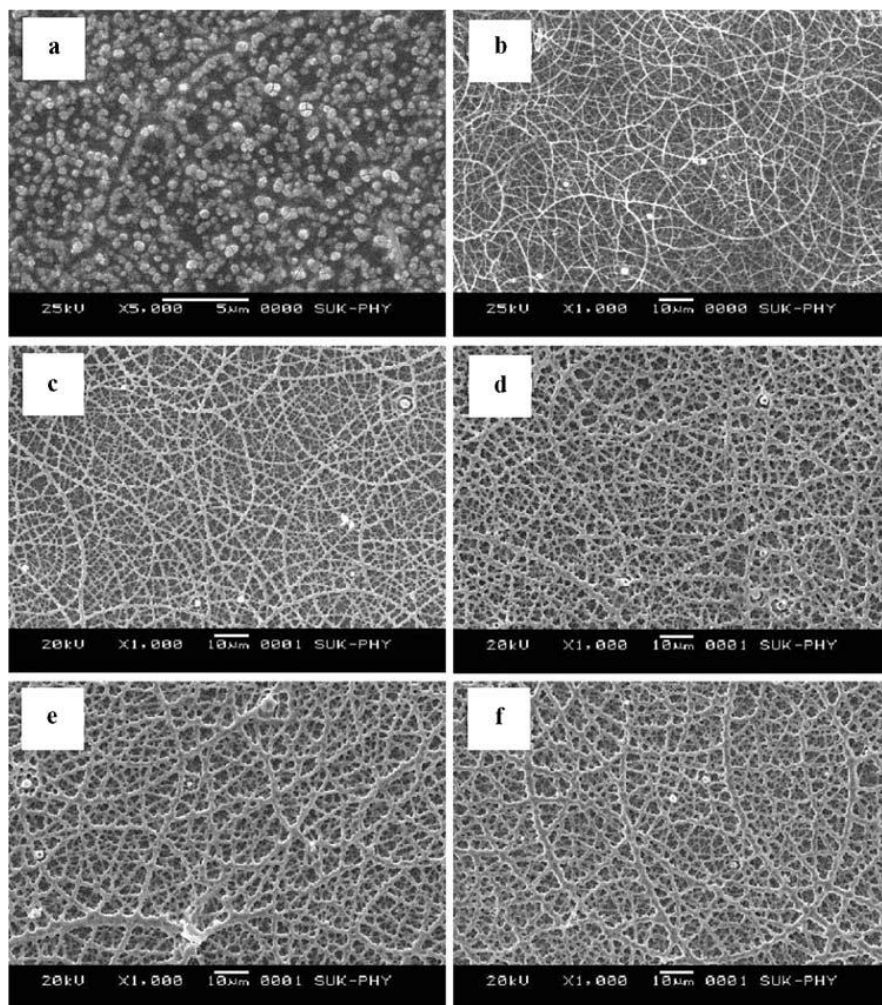
---

<sup>1</sup> Propilin (PC)



شکل ۱-۲: طیف‌های XRD نمونه‌های  $WO_3$  رسوب‌گذاری شده روی زیرلایه شیشه در دمای  $450^\circ C$  با حجم مختلف در بازه ۱۰ تا ۶۰ ml [۲۵].

مورفولوژی نمونه‌ها  $WO_3$  لایه نشانی شده بر روی زیرلایه ITO توسط تصاویر SEM در شکل ۱-۳ نشان داده شده است. این تصاویر نشان می‌دهد که برای نمونه  $W_{10}$  (شکل a) دانه‌هایی با ابعاد میکرونی ( $0.1-0.3 \mu m$ ) روی زیرلایه تشکیل شده‌اند. با افزایش حجم محلول به مرور مورفولوژی فیبری مشبک مشاهده شده است. افزایش در مقدار حجم محلول اسپری افزایش پهنای الیاف از ۰.۵ به ۳ میکرون افزایش نظم الیاف‌ها گردیده است.



شکل ۱-۳: تصاویر SEM لایه‌های نازک  $WO_3$  رسوب گذاری شده بر روی زیرلایه ITO در دمای  $450^\circ C$

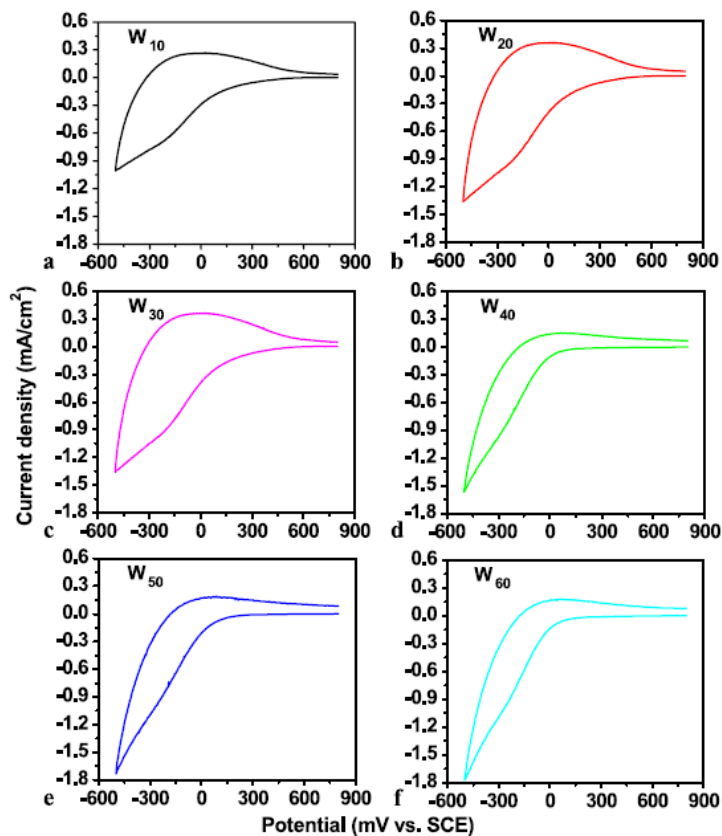
(a)  $W_{10}$  (b)  $W_{20}$  (c)  $W_{30}$  (d)  $W_{40}$  (e)  $W_{50}$  (f)  $W_{60}$  [۲۵].

شکل ۱-۴ چرخه ولتامتری (CV) را برای تمام نمونه‌ها نشان می‌دهد. پیکان‌ها جهت روبش منحنی CV را نشان می‌دهد. طبیعت و شکل منحنی CV نشان می‌دهد فرآیندهای کاهش<sup>۱</sup> و اکسایش<sup>۲</sup> است. بنا به گزارش کادام و همکاران [۲۵] مقدار بیشینه جریان کاتدی و همچنین جریان بیشینه آندی تابع ویژگی‌های فیزیکی و مقدار محلول اسپری می‌باشد. افزایش تدریجی در چگالی جریان کاتدی بر اثر تغییر حالت یونی از  $W^{6+}$  به حالت  $W^{5+}$  می‌تواند ناشی از ورود یون‌های  $Li^+$  به

<sup>1</sup> intercalation

<sup>2</sup> deintercalation

لایه  $WO_3$  به صورت واکنش  $\{WO_3+Li^++e^-\rightarrow Li_xWO_3\}$  می‌باشد که دلیلی بر رنگی شدن (رنگ آبی) نمونه است. سپس با کاهش پتانسیل الکتریکی به همراه تغییر قطبش مربوط به قطب متصل به کاتد و با خروج یون‌های  $Li^+$  و  $e^-$  از لایه حالت بی رنگی که نتیجه اش واکنش  $\{Li_xWO_3\rightarrow WO_3+Li^++e^-\}$  می‌باشد حاصل می‌شود. از آنجا که میزان ورود و خروج یون‌های  $Li^+$  با هم یکسان نمی‌باشند سطحی در زیر منحنی جریان-ولتاژ موسوم به چرخه ولتامتری (CV) حاصل می‌شود [۱۸].

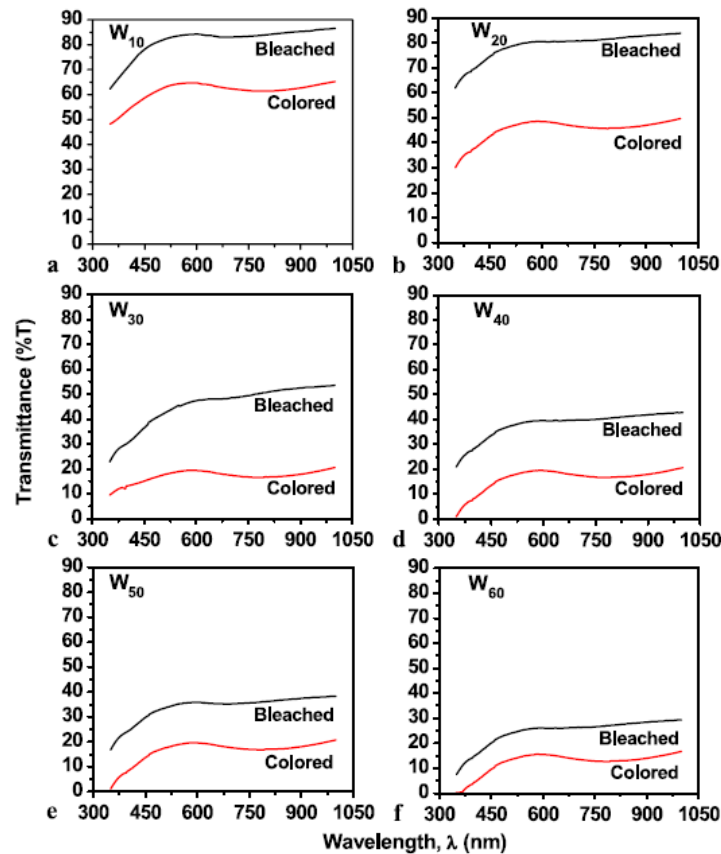


شکل ۱-۴: چرخه ولتامتری نمونه‌های  $WO_3$  ثبت شده در الکترولیت  $0.5 M LiClO_4 + PC$

(a)  $W_{10}$  (b)  $W_{20}$  (c)  $W_{30}$  (d)  $W_{40}$  (e)  $W_{50}$  (f)  $W_{60}$  [۲۵].

شکل ۱-۵ طیف عبور کلیه نمونه‌های  $WO_3$  را در حالت رنگی شده و رنگ از دست داده در محدوده‌ی طول موج  $350-1000 nm$  نشان می‌دهد. عبور مرئی نمونه  $W_{20}$  در  $\lambda=630 nm$  در حالت

رنگ باخته به ۸۰٪ می‌رسد و در حالت رنگی به ۴۸٪ رسیده این نمونه الکتروکرومیک بهتری به وسیله رنگ آبی بر قطبش کاتدی داشته است.



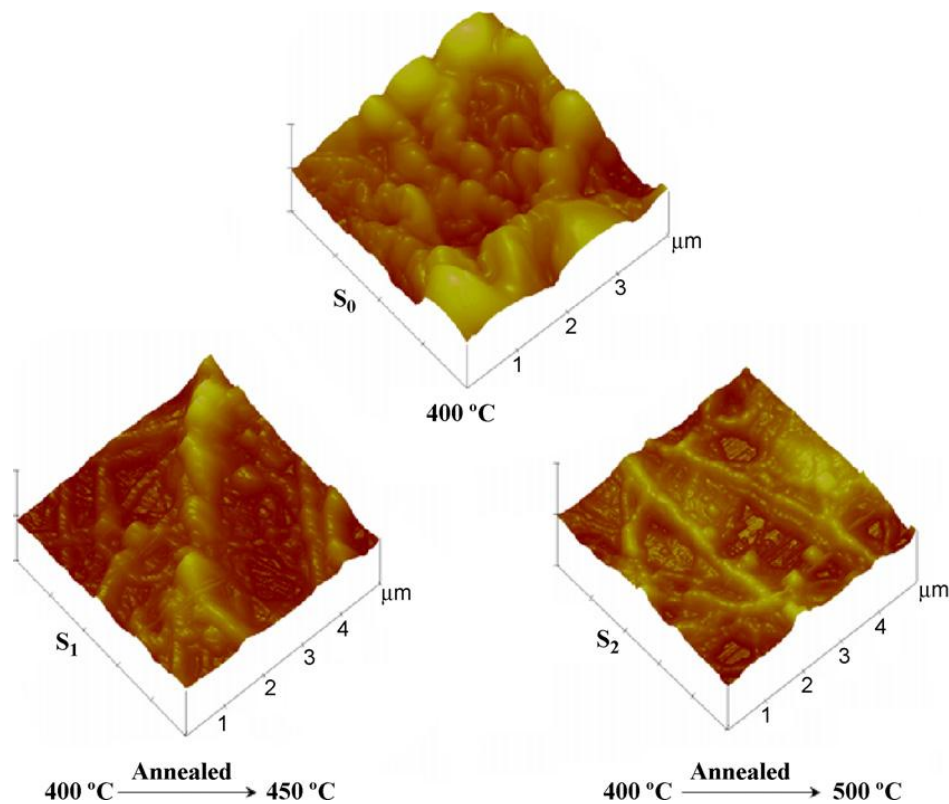
شکل ۱-۵: طیف‌های عبور اپتیکی نمونه‌های  $WO_3$  در حالت رنگی شدن و رنگ باختگی در طول موج  $1000\text{ nm}$  -

۳۵۰ (a)  $W_{10}$  (b)  $W_{20}$  (c)  $W_{30}$  (d)  $W_{40}$  (e)  $W_{50}$  (f)  $W_{60}$  [۲۵].

### ۱-۳-۲ بررسی تأثیر بازپخت بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید تنگستن

بنا بر گزارش داباس و همکاران [۱۱] لایه نازک اکسید تنگستن لایه نشانی شده به روش اسپری پیرولیز با استفاده از محلول تنگستات آمونیوم با زیرلایه شیشه در دمای  $400^\circ\text{C}$  (نمونه  $S_0$ ) تحت عملیات بازپخت در دماهای  $450^\circ\text{C}$  و  $500^\circ\text{C}$  به مدت ۲ ساعت قرار گرفت، به ترتیب نمونه‌های  $S_1$  و  $S_2$  شکل ۱-۶ تصاویر AFM سه بعدی از این لایه‌های نازک را نشان می‌دهد.





شکل ۱-۶: توپوگرافی سه بعدی نمونه‌ها قبل از بازپخت ( $S_0$ ) و بازپخت شده در دمای  $450^\circ\text{C}$  ( $S_1$ ) و  $500^\circ\text{C}$  ( $S_2$ ) [۱۱].

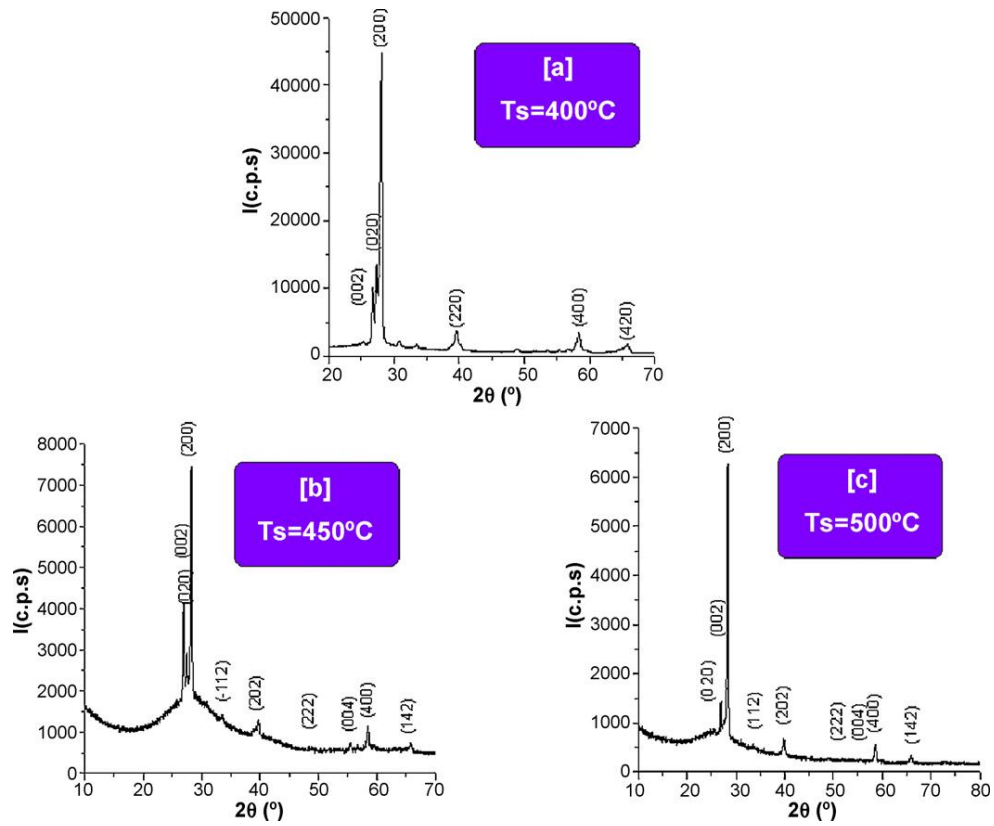
این تصاویر نشانگر شکل‌گیری رشته‌های شبکه مانند بعد از بازپخت می‌باشد به طوری که پس از بازپخت از زبری سطح کاسته شده و سطح نمونه یکنواخت‌تر شده است. زبری سطح نمونه‌ها با استفاده از نرم افزار (PGI-IMIX PTS) محاسبه شده است. جدول ۱-۱ نتایج به دست آمده را نشان می‌دهد.

جدول ۱-۱: زبری سطح نمونه‌ها قبل و بعد از بازپخت [۱۱].

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

نتایج طیف‌های XRD نمونه‌ها شکل ۱-۷ نشان دهنده‌ی تغییر تدریجی ساختار لایه‌ها می‌باشد، به طوری که قله‌ی ترجیحی هر سه نمونه در امتداد ( $200$ ) بوده و نمونه بدون بازپخت دارای ساختار

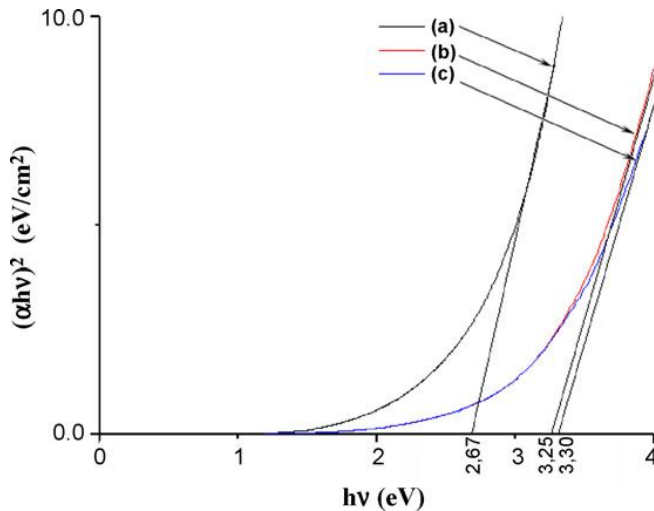
راست گوش و نمونه‌های بازپخت شده در دماهای  $450^{\circ}\text{C}$  و  $500^{\circ}\text{C}$  به ترتیب دارای ساختارهای تک میلی (مونوکلینیک) و سه میلی (تری کلینیک) می‌باشند.



شکل ۱-۷: طیف‌های XRD در لایه‌های نازک  $\text{WO}_3$  در دمای زیرلایه  $400^{\circ}\text{C}$  (a) (بدون بازپخت)، بازپخت شده در  $450^{\circ}\text{C}$  (b) و  $500^{\circ}\text{C}$  (c) [۱۱].

طبق گزارش این محققین در خواص اپتیکی این نمونه‌ها شامل طیف‌های عبور و بازتاب پس از بازپخت تغییر محسوسی در طیف مشاهده و تنها افزایش ناچیزی در طیف عبور نمونه‌ی c در گستره-ی فرسرخ (۰.۷۱٪) گزارش شده است. طیف بازتاب همه نمونه‌ها در این گستره تقریباً (۰.۲۵٪) بوده است. تحلیل داده‌ها در نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  و برونیابی مقادیر بدست آمده در ناحیه انرژی بالا با محور افقی بزرگی گاف نواری مستقیم را تعیین می‌کند. با توجه به تحلیل انجام شده شکل ۱-۸

گاف نواری از  $2/67\text{eV}$  در شرایط قبل از بازپخت به  $3/25\text{ eV}$  و  $3/30\text{eV}$  به ترتیب در نمونه‌های بازپخت شده افزایش یافته است.



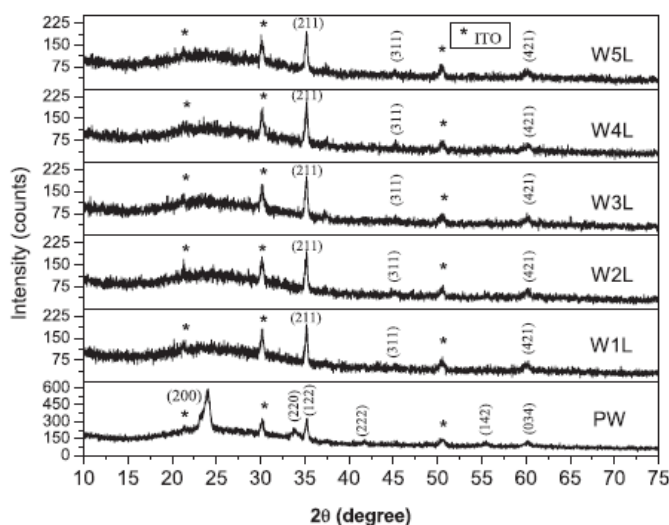
شکل ۸-۱: تغییرات  $(\alpha hv)^2$  بر حسب  $h\nu$  قبل از بازپخت (a)، و بازپخت در دمای  $450^\circ\text{C}$  (b) و  $500^\circ\text{C}$  (c) [۱۱].

### ۳-۳-۱ بررسی تأثیر آلیش Li بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید تنگستن

کوندهان و همکاران [۱۰] لایه‌های نازک  $\text{WO}_3$  خالص (PW) و آلیش یافته با لیتیم را بر روی زیرلایه ITO به روش پالس اسپری پیرولیز لایه نشانی کردند. آن‌ها ویژگی‌های ساختاری و اپتیکی این ترکیبات آلیش یافته و تأثیر آلیش Li را با درصدهای وزنی (۱-۵wt%) روی ویژگی‌های لایه-های نازک  $\text{WO}_3$  مورد بررسی قرار داده‌اند. این نمونه‌ها با استفاده از محلولی مرکب از پودر  $\text{WCl}_6$  و  $\text{LiCl}$  (۱-۵wt%) در مخلوطی از ۳۰۰ ml آب مقطر و ۱۰۰ ml محلول  $\text{NH}_3$  و حدود ۱۰ ml  $\text{HCl}$  تهیه شده است. دمای زیرلایه  $400^\circ\text{C}$  و نازل به صورت ثابت و در فاصله‌ی ۳۵ cm نگه داشته شده است.

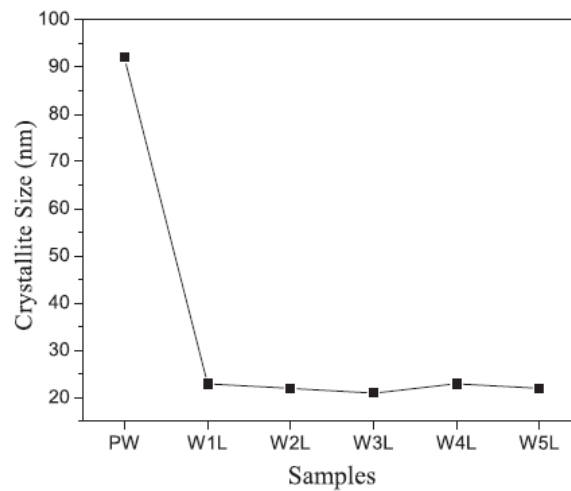
طیف‌های XRD لایه‌های  $\text{WO}_3$  خالص و آلیش یافته با Li (۱-۵wt%) در شکل ۹-۱ نشان داده شده است. نمونه‌ی خالص دارای فاز راست گوش (اورتورومبیک) با جهت‌گیری ترجیحی (۲۰۰) و

ثابت‌های شبکه‌ای  $a = 7/41 \text{ \AA}$ ،  $b = 7/57 \text{ \AA}$  و  $c = 7/76 \text{ \AA}$  می‌باشد. با توجه به طیف‌های XRD به وضوح مشاهده می‌شود که قله‌ی ترجیحی در راستای صفحه‌ی (۲۰۰) که در  $\text{WO}_3$  خالص وجود دارد در نمونه‌های آلیش یافته با Li کاملاً ناپدید شده و دو قله‌ی دیگر در راستای صفحات (۱۱۳) و (۱۲۴) در زوایای  $60.22^\circ$ ،  $45.06^\circ$  ظاهر شده‌اند. قله ترجیحی برای نمونه‌های آلیش یافته در راستای صفحه‌ی براگ (۲۱۱) مشاهده شده است.



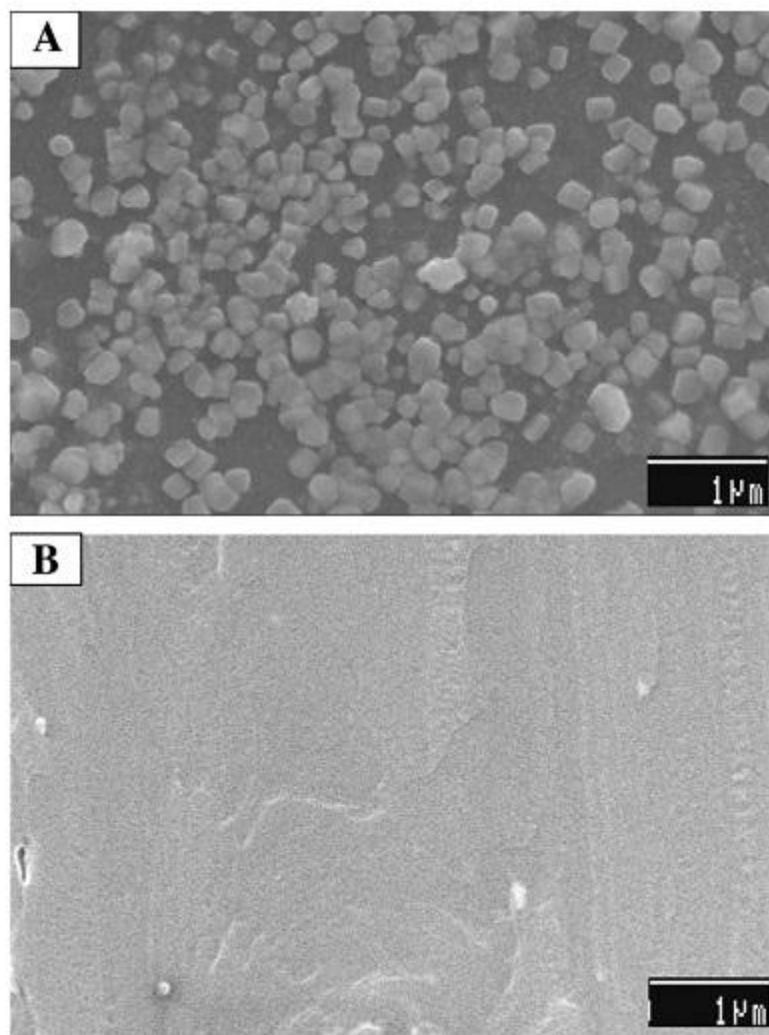
شکل ۹-۱: طیف‌های XRD لایه‌های  $\text{WO}_3$  خالص و آلیش یافته با Li (۱-۵wt%) [۱۰].

شکل ۱-۱۰ تغییرات بزرگی اندازه بلورک‌ها برای نمونه‌های خالص و آلیش یافته را که از فرمول شرر محاسبه شده است نسبت به جهت ترجیحی (۲۱۱) نشان می‌دهد. اندازه‌ی بلورک‌ها برای نمونه‌ی خالص حدود ۹۲ nm است و با افزایش تراکم آلیش، کوچک‌تر شده و برای نمونه‌های آلیش یافته در حدود ۲۱ تا ۲۳ nm متغیر است [۱۰].



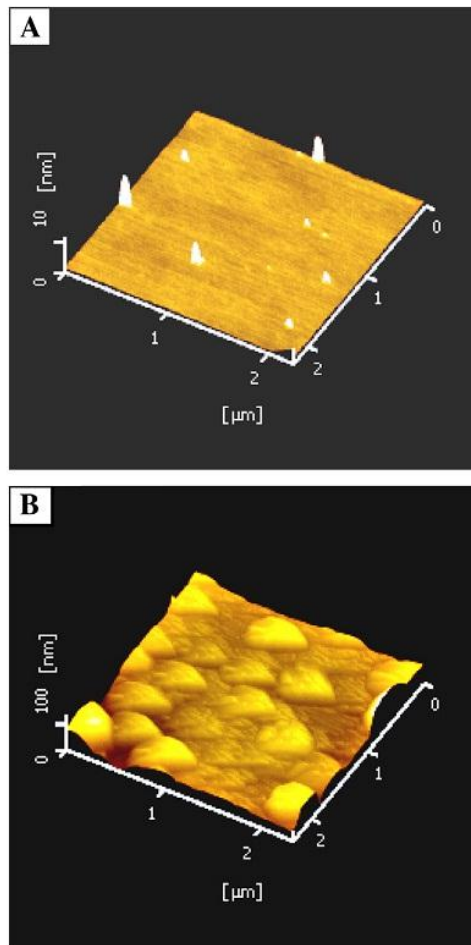
شکل ۱-۱۰: اندازه بلورکهای لایه‌های  $WO_3$  خالص و آرایش یافته با Li (۵wt%-) [۱۰].

شکل ۱-۱۱ تصاویر SEM نمونه‌های  $WO_3$  خالص (A) و آرایش یافته با Li به میزان ۱ wt% (B) را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود سطح نمونه خالص  $WO_3$  همراه با ذرات معکبی شکل در سطح پوشیده شده که با تصاویر قبلی که بر روی زیرلایه شیشه رشد یافته و به صورت رشته‌های شبکه‌ای و خوشه‌های دوار گزارش شده‌اند متفاوت است [۳۶،۲۵،۱۹]. تصویر نمونه‌ی آرایش یافته با Li به وضوح نشان دهنده‌ی آن است که سطح کاملاً یکنواخت، هموار و خالی از خلل و فرج است.



شکل ۱-۱۱: تصاویر SEM لایه‌های  $WO_3$  (الف) خالص و (ب) آلیش یافته با Li (۱wt%) [۱۰].

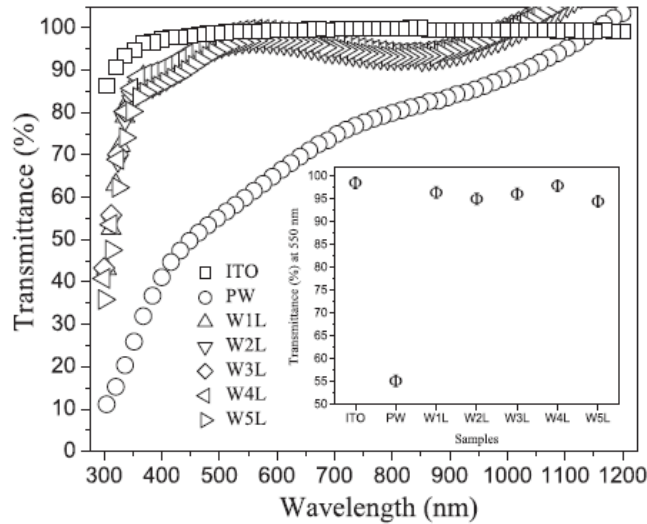
شکل ۱-۱۲ نشان دهنده‌ی تصاویر سه بعدی AFM از نمونه‌های  $WO_3$  خالص (A) و آلیش یافته با Li (۱wt%) (B) است. این تصاویر به خوبی پستی و بلندی‌های کوچکی را در ناحیه‌ی مورد مطالعه نشان می‌دهد.



شکل ۱-۱۲: تصاویر سه بعدی AFM لایه‌های  $WO_3$  خالص (الف) و آلیش یافته با Li (۱wt%) (ب) [۱۰].

طیف عبور فیلم‌های نازک  $WO_3$  خالص و آلیش یافته با Li در شکل ۱-۱۳ نشان داده شده است [۱۰]. مشاهده می‌شود که طیف عبور فیلم  $WO_3$  خالص از ۴۰٪ تا ۷۰٪ در ناحیه مرئی و ۸۰٪ در ناحیه فروسرخ متغیر است. میزان عبور پایین در این نمونه به پراکندگی نور در بین ذرات معکبی در سطح لایه نسبت داده شده است. نمودار ضمیمه در این شکل نشان دهنده تغییرات میزان عبور لایه‌ها در شرایط بدون آلیش و پس از آلیش را در طول موج ۵۵۰ nm نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده بیانگر آن است که با اضافه شدن آلیش به ماده شفافیت لایه‌ها به مقدار قابل توجهی افزایش یافته است. این افزایش تا حد زیادی مستقل از میزان آلیش بوده و همگی با قدری افت و خیز در

حدود ۹۵٪ می‌باشد. این یافته‌ها با نتایج دیگر محققین [۳۹،۳۷] در توافق می‌باشد. افزایش عبور اپتیکی با وارد کردن آلایش ناشی از کاهش ضخامت لایه‌ها (جدول ۲-۱) گزارش شده است [۴۰،۳۸].



شکل ۱۳-۱: طیف‌های عبور لایه‌های عبور لایه‌های  $\text{WO}_3$  خالص و آلایش یافته با  $\text{Li}$  (۱-۵wt%). نمودار ضمیمه میزان عبور نمونه‌ها را در طول موج ۵۵۰ nm نشان می‌دهد [۱۰].

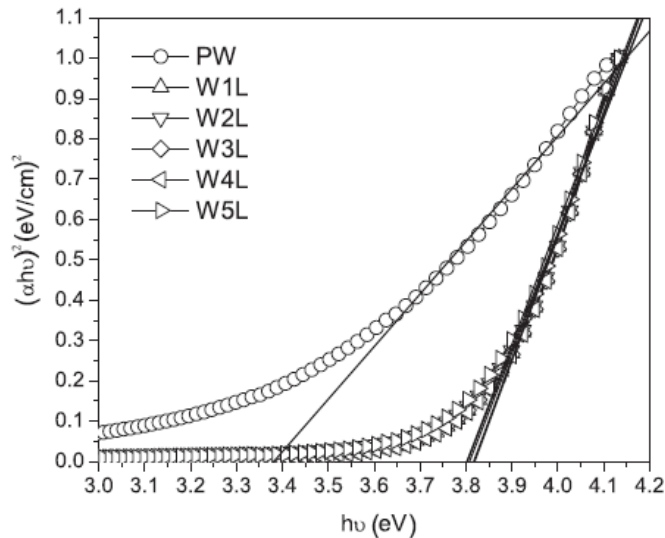
جدول ۲-۱: ضخامت و اندازه گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم [۱۰].

Sample ID	Composition	Film thickness (t) (nm)	Direct Band gap, $E_g$ (eV)	Indirect band gap, $E_{gind}$ (eV)	$E_p$ (phonon energy) (meV)
PW	Undoped $\text{WO}_3$	89	3.35	1.91	103.35
W1L	$\text{WO}_3$ : Li (1%)	89	3.81	3.27	11.75
W2L	$\text{WO}_3$ : Li (2%)	14	3.80	3.27	17.65
W3L	$\text{WO}_3$ : Li (3%)	55	3.80	3.27	38.45
W4L	$\text{WO}_3$ : Li (4%)	10	3.82	3.28	16.4
W5L	$\text{WO}_3$ : Li (5%)	15	3.80	3.21	23.55

این محققین همچنین گاف نواری (مستقیم و غیر مستقیم) نمونه‌ها را با استفاده از طیف عبور لایه-ها محاسبه کرده‌اند. نتایج این محاسبات در جدول ۲-۱ و تحلیل به کار گرفته شده برای این منظور در شکل ۱۴-۱ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود گاف نواری با وارد کردن ناخالصی



افزایش یافته است. این تغییرات به کاهش ابعاد بلورکها و در نتیجه وقوع پدیده محدودیت کوانتومی نسبت داده شده است [۱۰].



شکل ۱-۴: منحنی‌های گاف نواری غیرمستقیم و مستقیم فیلم‌های نازک  $WO_3$  خالص و آلیش یافته با  $Li [10]$ .

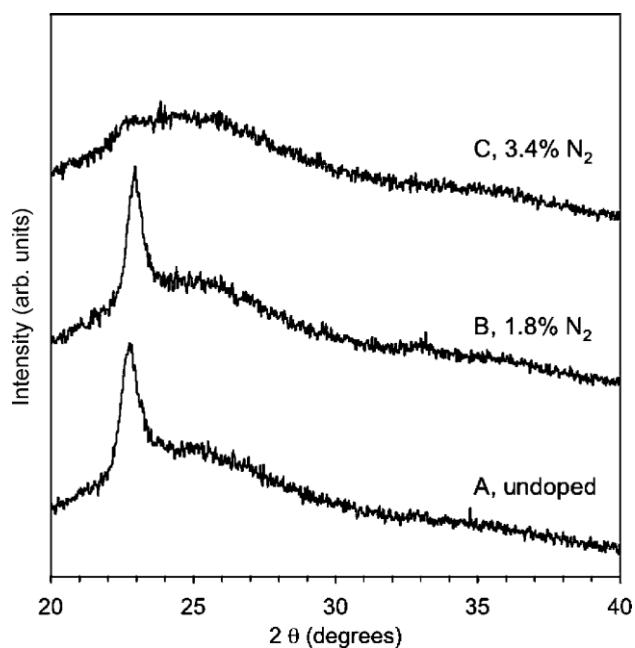
### ۱-۳-۴ بررسی تأثیر آلیش نیتروژن (N) بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید تنگستن

پالیسلی و همکاران [۲۱] تحقیقات خود را به روش اسپاترینگ بر روی نانو ساختارهای  $WO_3$  خالص و آلیش یافته با نیتروژن انجام داده‌اند. آن‌ها ویژگی‌های ساختاری و مورفولوژی سطح و خواص اپتیکی سطح این ترکیبات آلیش یافته با نیتروژن در غلظت‌های مختلف را مورد بررسی قرار داده‌اند. در این کار ورقه‌های شیشه‌ای از جنس بورسیلیکات کورنینگ به عنوان زیرلایه استفاده شده است. اثبات مربوط به شرایط رسوب گذاری برای نمونه‌های آنالیز شده در این تحقیق در جدول ۱-۳ آمده است.

جدول ۳-۱: شرایط رسوب گذاری برای نمونه‌های خالص و آلاینش شده با نیتروژن [۲۱].

Sample	N <sub>2</sub> conc. (%)	O <sub>2</sub> conc. (%)	Total gas flow rate (sccm)	Deposition rate (Å/s)	Thickness (kÅ)
A	0	12.5	280	3.3	15.1
B	1.8	12.3	285	3.1	15.8
C	3.4	12.1	290	3.1	17.2

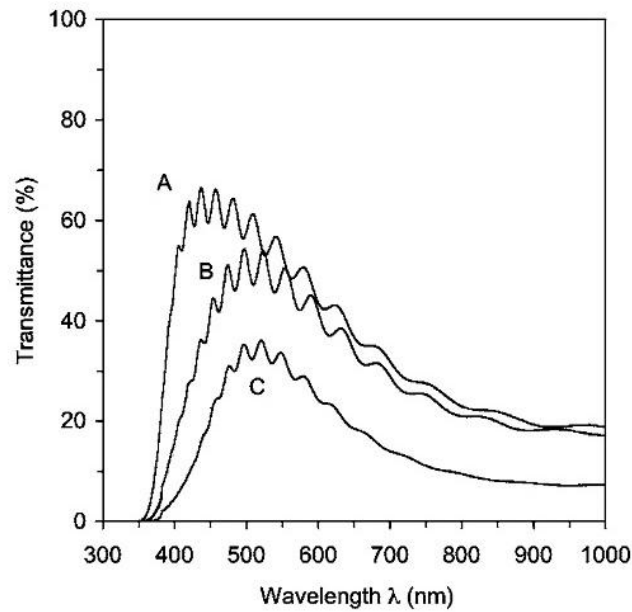
نتایج طیف XRD نمونه‌ها در شکل ۱-۱۵ نشان داده شده است این نتایج حاکی از آن است که دو نمونه A (خالص) و B (حاوی ۱/۸٪ نیتروژن) طیف‌های مشابهی داشته و هر دو در موقعیت زاویه‌ای ۲۳° از یک قله نسبتاً تیز برخوردارند. نمونه C کاملاً طبیعت آمورف دارد.



شکل ۱-۱۵: طیف‌های XRD نمونه‌های WO<sub>3</sub> خالص و آلاینش یافته با نیتروژن [۲۱].

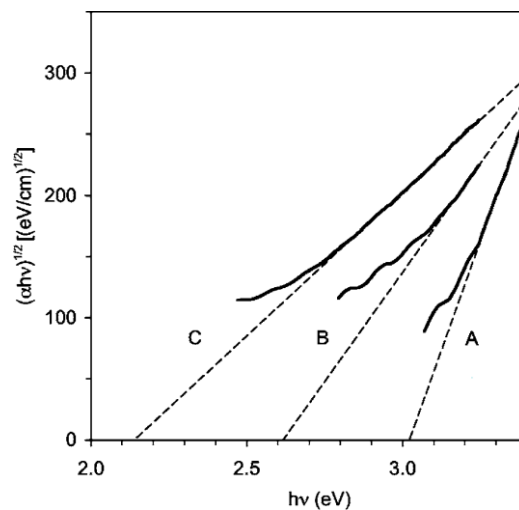
شکل ۱-۱۶ طیف عبور اپتیکی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. منحنی‌های A، B، C به وسیله شروع و شیب انتقال که به منطقه آبی شیفته داده شده است با افزایش غلظت آلاینش کردن نیتروژن متمایز شده‌اند. این تغییر از لبه جذب نوری خودش را در مشاهده تغییرات رنگ آبی برای حالت خالص به

رنگ سبز برای حالت آرایش شده آشکار می‌کند. وجه مشترک همه‌ی منحنی‌ها عبور پایین در بخش قرمز طیف است که می‌توان به جذب حامل‌های آزاد در باند رسانش نسبت داده شود.



شکل ۱۶-۱: طیف‌های عبور برای حالت  $WO_3$  خالص و آرایش یافته با نیتروژن [۲۱].

نمودار  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  بر حسب  $h\nu$  برای تمام نمونه‌ها در شکل ۱۷-۱ نشان داده شده است. گاف نواری غیرمستقیم اپتیکی نمونه‌ها از ۳ به  $2/2$  eV کاهش یافته است. در جدول ۱-۴ نیز داده‌های مربوط به گاف نواری آورده شده است.



شکل ۱۷-۱: گاف نواری غیر مستقیم  $WO_3$  خالص و آرایش یافته با نیتروژن [۲۱].

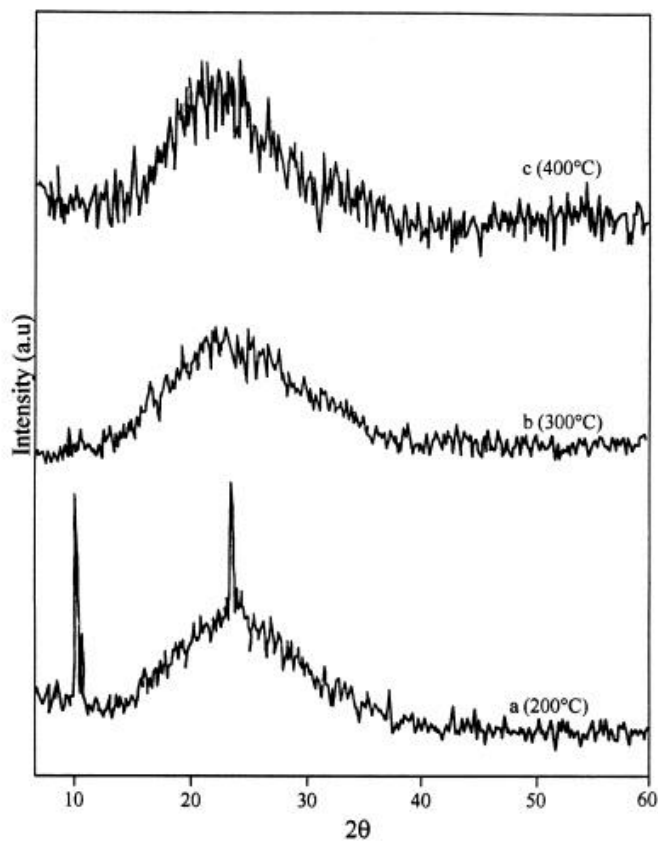
جدول ۴-۱: خلاصه‌ای از داده‌های اپتیکی برای نمونه‌های WO<sub>3</sub> خالص و آرایش یافته با نیتروژن [۲۱].

نمونه	تراکم N <sub>2</sub> (%)	گاف نواری (eV)
A	۰	۳
B	۱/۸	۲/۶
C	۳/۵	۲/۲

### ۱-۳-۵ بررسی تأثیر بازپخت بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید تنگستن

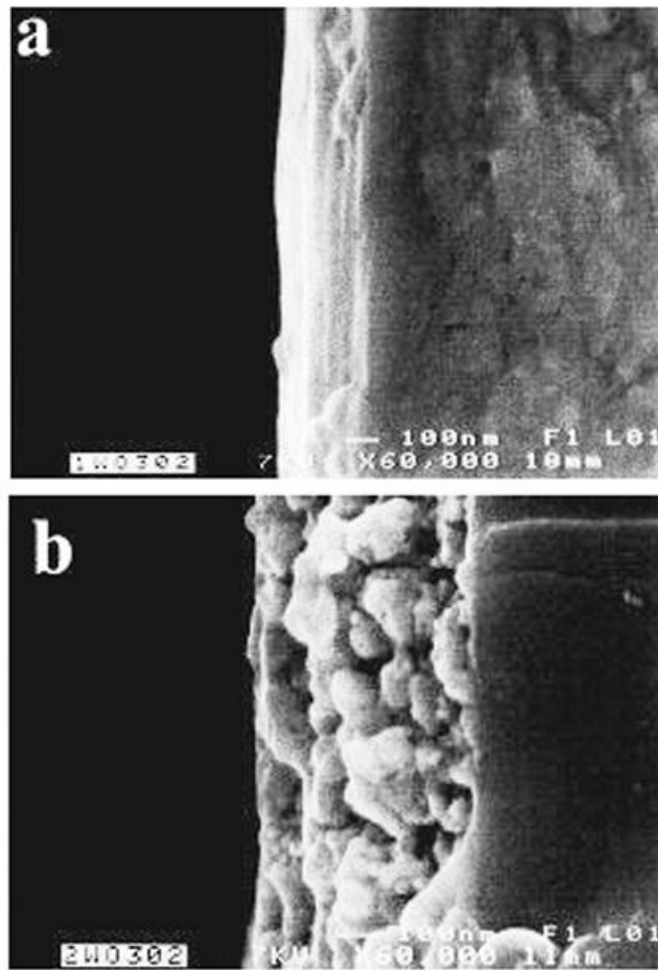
بنا بر گزارش رگراگویی و همکاران [۳۱] لایه نازک اکسید تنگستن توسط پودر تنگستن کلرید (WCl<sub>6</sub>) که در ۵۰٪ اتانول و ۵۰٪ آب حل شده است غلظت محلول ۰/۰۱ M بوده است این محلول به روش اسپری پیرولیز بر روی زیر لایه شیشه و ITO لایه نشانی شده است که دمای زیر لایه از ۲۰۰ تا ۴۰۰ °C تغییر می‌کند و آهنگ لایه نشانی ۴ cm<sup>3</sup>/min است. سپس در دمای ثابت ۵۰۰ °C در اتمسفر هوا به مدت ۱ ساعت بازپخت شده است.

شکل ۱-۱۸ طیف XRD نمونه‌ها را در دماهای مختلف بر روی زیر لایه شیشه و آهنگ لایه نشانی ۴ cm<sup>3</sup>/min نشان می‌دهد. همه فیلم‌های اسپری شده آمورف هستند. قله‌های دیده شده در دمای پایین لایه نشانی (Ts=200 °C) منحنی a می‌تواند منسوب به اکسیدهای ناپایدار مانند WCl<sub>6</sub> باشد.



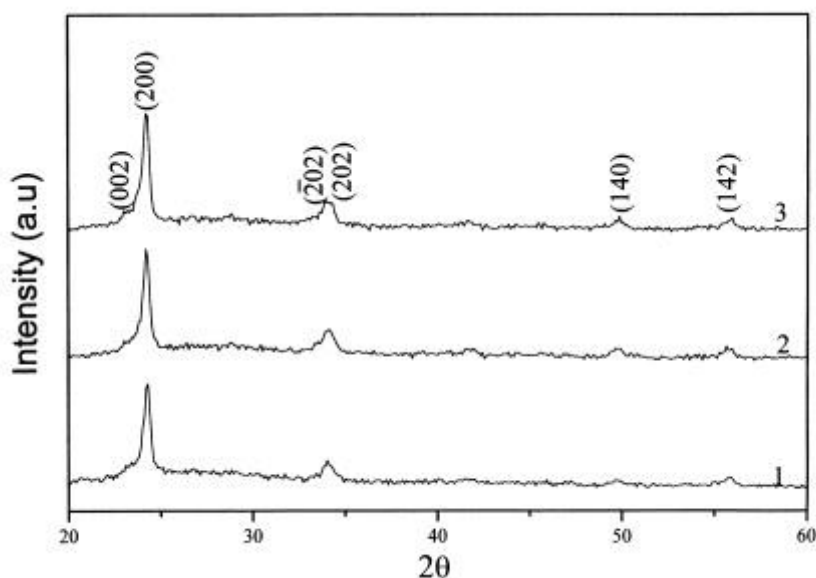
شکل ۱-۱۸: طیف‌های XRD نمونه‌ها بر روی زیرلایه شیشه در دماهای مختلف [۳۱].

شکل ۱-۱۹ مورفولوژی سطح فیلم  $WO_3$  در دمای زیرلایه  $300^\circ C$  و آهنگ لایه نشانی  $cm^3/min$  ۴ را قبل و بعد از بازپخت نشان می‌دهد. مورفولوژی سطح فیلم به شدت وابسته به عملیات حرارتی است. حفره‌ها و زبری سطح بعد از بازپخت ظاهر شدند.



شکل ۱-۱۹: تصاویر SEM فیلم  $WO_3$  در دمای  $300^\circ C$ ،  $Rs=4\text{ cm}^3/\text{min}$  (a) قبل از بازیخت (b) بعد از بازیخت [۳۱].

شکل ۱-۲۰: طیف XRD فیلم‌های بازیخت شده، در دمای زیرلایه  $300^\circ C$  و در آهنگ‌های لایه نشانی شده مختلف رسوب شده، را نشان می‌دهد. ساختار همه این فیلم‌های تقریباً نزدیک به ساختار مونوکلینیک  $WO_3$  است. نمودار XRD یک بافت مشخص شده با جهت رشد ترجیحی (۲۰۰) را نشان می‌دهد. ثابت‌های شبکه‌ای مربوط به این قله‌ها مساوی  $a=7/41\text{ \AA}$ ،  $b=7/63\text{ \AA}$ ،  $c=7/78\text{ \AA}$ ،  $\beta=92/3^\circ$  است.



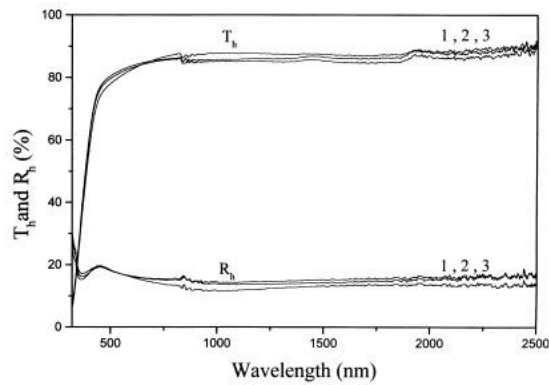
شکل ۱-۲: طیف‌های XRD لایه  $WO_3$  در دمای  $T_s=300^\circ C$  و آهنگ لایه نشانی مختلف (۱)  $2\text{ cm}^3/\text{min}$  (۲)  $4\text{ cm}^3/\text{min}$  (۳)  $6\text{ cm}^3/\text{min}$  این لایه‌ها در دمای  $500^\circ C$  به مدت ۱ ساعت بازپخت شده‌اند [۳۱].

اندازه بلورک‌ها فیلم  $WO_3$  با استفاده از رابطه شرر در جدول ۱-۵ محاسبه شده است. اندازه بلورک‌ها به آرامی کاهش یافته زمانی که آهنگ لایه نشانی افزایش یافته که این می‌تواند به علت زمان رسوب گذاری طولانی که اجازه می‌دهد باعث تبلور بیشتر می‌شود.

جدول ۱-۵: اندازه بلورک‌های لایه‌های اکسید تنگستن آماده شده با آهنگ‌های لایه نشانی متفاوت [۳۱].

Samples	$T = 300(^\circ C), R = 2\text{ (cm}^3/\text{min)}$	$T = 300(^\circ C), R = 4\text{ (cm}^3/\text{min)}$	$T = 300(^\circ C), R = 6\text{ (cm}^3/\text{min)}$
Grain size $L_{(200)}$ (Å)	810	570	530

شکل ۱-۲۱ طیف عبور و انعکاس فیلم  $WO_3$  بر روی زیرلایه شیشه در  $T_s=300^\circ C$  و آهنگ‌های لایه نشانی مختلف رسوب شده و سپس بازپخت شده در دمای  $500^\circ C$  به مدت یک ساعت را نشان می‌دهد. عبور در ناحیه مرئی در محدوده  $0.75\%$  تا  $0.85\%$  مشاهده شده است. در شرایطی که تداخل لبه-ها می‌تواند به علت ضخامت کم فیلم (در حدود  $1500\text{ \AA}$ ) و زبری سطح باشد این زبری در SEM دیده می‌شود.



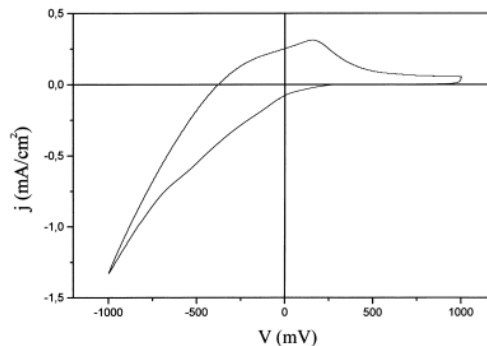
شکل ۲۱-۱: طیف‌های عبور و بازتاب برحسب طول موج برای لایه  $WO_3$  آماده شده در دمای  $T_s=300\text{ }^\circ\text{C}$  و آهنگ لایه نشانی مختلف (۱)  $2\text{ cm}^3/\text{min}$  (۲)  $4\text{ cm}^3/\text{min}$  (۳)  $6\text{ cm}^3/\text{min}$  این لایه‌ها در دمای  $500\text{ }^\circ\text{C}$  به مدت ۱ ساعت بازپخت شده‌اند [۳۱].

گاف نواری Eg با استفاده از طیف عبور و بازتاب با استفاده از رابطه زیر محاسبه شده است:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g)$$

گاف نواری مساوی با  $3/55\text{ eV}$  به دست آمده است.

نتایج به دست آمده برای نمونه‌های لایه نشانی شده با آهنگ لایه نشانی متفاوت نشان می‌دهد که در ساختار و خواص اپتیکی موقعی که آهنگ لایه نشانی محلول بین ۲ و  $6\text{ cm}^3/\text{min}$  تغییر می‌کند، تغییر خاصی اتفاق نمی‌افتد. در شکل ۲۲-۱ یک چرخه ولتامتری برای فیلم  $WO_3$  بر روی زیرلایه ITO بازپخت شده را نشان می‌دهد.



شکل ۲۲-۱: چرخه ولتامتری برای فیلم  $WO_3$  در دمای  $T_s=300\text{ }^\circ\text{C}$  و آهنگ لایه نشانی مختلف  $4\text{ cm}^3/\text{min}$  در دمای  $500\text{ }^\circ\text{C}$  به مدت ۱ ساعت بازپخت شده‌اند [۳۱].



## فصل دوم

مروری بر برخی روش‌های مشخصه‌یابی لایه‌های نازک اکسید نیکستن

امکان بررسی ویژگی‌های مواد در پیشرفت روز افزون و هرچه بیشتر علوم و تجهیزات مدرن نقش بسزایی داشته است. امروزه این قابلیت با استفاده از تجهیزات و تکنیک‌های مشخصه‌یابی امکان‌پذیر شده است. بسیاری از پژوهشگران به دنبال یافتن ارتباط بین پارامترهای تجربی و خواص به دست آمده از لایه‌های نازک به منظور کاربردی‌تر شدن این ساختارها می‌باشند. ما در این فصل مروری بر برخی روش‌های مشخصه‌یابی شامل میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان، پراش پرتو ایکس، طیف نگاری نوری، مشخصه‌یابی الکتریکی (I-V) خواهیم داشت.

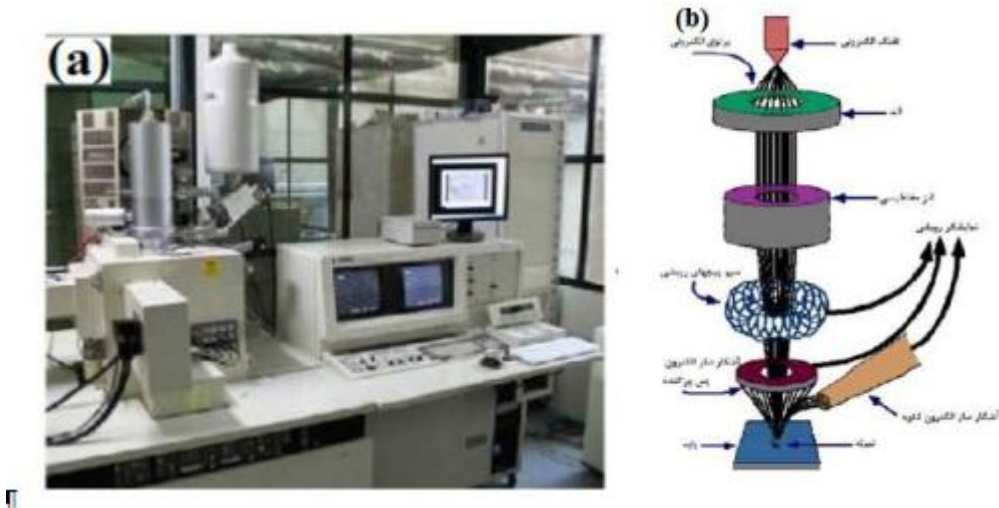
## ۲-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی (FESEM)

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

الکترون‌های ایجاد شده را می‌توان به کمک میدان‌های مغناطیسی (موسوم به لنز مغناطیسی) کانونی کرده و باریکه الکترونی مناسبی تولید کرد. بر اثر برخورد باریکه الکترونی با ماده الکترون‌های ثانویه تولید می‌شوند. علاوه بر الکترون‌های ثانویه الکترون‌های پس پراکنده شده (بازگشتی) نیز وجود دارند. پرتو الکترون‌های ثانویه که از نزدیکی سطح گسیل می‌شوند، حاوی اطلاعاتی از مشخصات

سطحی یا توپوگرافی سطح نمونه هستند. در صورتی که پرتو الکترون‌های پس پراکنده شده حاوی اطلاعاتی در رابطه با ترکیب شیمیایی ماده می‌باشند [۳۲].

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



شکل ۲-۱: (a) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی (FESEM, Hitachi S-4160) بکار گرفته شده در دانشگاه تهران. (b) تصویر شماتیک از اجزای داخلی مسیر عبور باریکه تا سطح نمونه [۴۲].

## ۳-۲ مشخصه یابی ساختاری (پراش پرتو ایکس XRD)

پراش پرتو X برای مطالعه‌ی ساختار مواد بلوری استفاده می‌شود. پرتو X در طیف الکترومغناطیس در محدوده بین پرتو  $\gamma$  و فرابنفش قرار دارد. با استفاده از این ناحیه‌ی طیفی می‌توان اطلاعاتی در خصوص ساختار، جنس ماده و نیز تعیین فازهای بلوری اپتیکی تشکیل شده به دست آورد. برای یک ماده خالص، الگوی پراش پرتو X، همانند اثر انگشت برای آن ماده است. تاکنون پراش بیش از

۷۵۰۰۰ ترکیب معدنی و آلی جمع آوری شده است. با استفاده از این پایگاه داده موسوم به JCPDS<sup>۱</sup> و با کمک روش جستجو و تطبیق می‌توان ترکیب هر ماده را مشخص نمود.

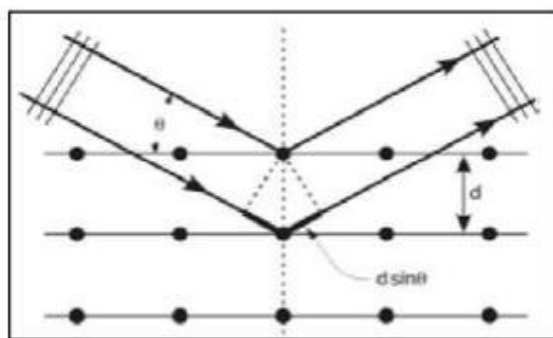
خواص الکتریکی و اپتیکی لایه‌ها تا حد زیادی تحت تأثیر طبیعت بلوری لایه‌ها قرار می‌گیرند. پراش پرتو X وسیله‌ی بسیار کارآمدی برای مطالعه آرایش اتم‌ها در بلورهاست، که در سال ۱۹۱۲ توسط فوم لاهو کشف و در سال ۱۹۱۳ توسط ویلیام هنری و ویلیام براگ برای بررسی بلورها به کار گرفته شد. بررسی کمی این آرایش مستلزم آن است که طول موج پرتوهای X معلوم باشد. یک روش ساده برای آنالیز ساختاری مبتنی بر مدل پراش براگ است. قانون براگ تعیین کننده شرایطی است که در آن خروج باریکه‌های پراشیده‌ی پرتو X از بلور امکان دارد. این روش بر پایه خواص طول موجی اشعه X استوار است. شبکه بلوری یک مجموعه‌ای از صفحات موازی را تشکیل می‌دهد. هنگامی که موج فرودی به خانواده‌ای از صفحات می‌تابد برای هر یک از این صفحه‌ها بازتابش آینه وار به ازای هر مقداری از  $\theta$  اتفاق می‌افتد. مغزهای یونی اتم‌ها در یک بلور در فاصله کمی (چند انگستروم) از یکدیگر قرار گرفته‌اند که نقش همین صفحات متوالی را بازی می‌کنند. بازتابش پرتو ایکس از این صفحات متوالی منجر به تداخل سازنده یا ویرانگر امواج می‌شود. در حالت تداخل سازنده شکل ۲-۲ با استفاده از فرمول براگ، رابطه (۱-۲) می‌توان فاصله صفحات بلوری را به دست آورد [۳۳].

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (1-2)$$

که در آن  $d_{hkl}$  فاصله‌ی بین صفحات موازی و متوالی در راستای (hkl)،  $\lambda$  طول موج پرتوهای فرودی، n مرتبه پراش (عدد صحیح) و  $\theta$  زاویه‌ی براگ است.

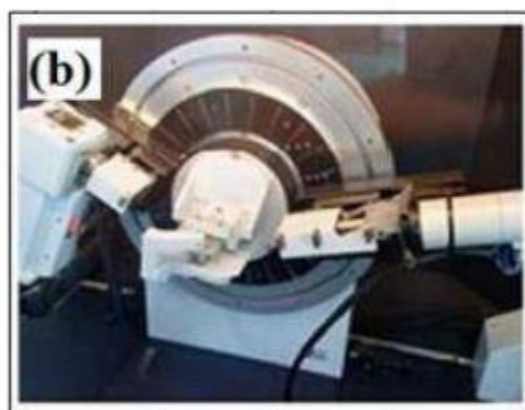
---

<sup>1</sup> Join Committee of Powder Diffraction Society



شکل ۲-۲: تصویری شماتیک از نحوه‌ی فرود پرتو ایکس و بازتاب آن از صفحات بلوری در یک ماده مبتنی بر مدل پراش براگ.

شکل ۲-۳: تصویری دستگاه مورد استفاده را نشان می‌دهد. لایه‌های مورد بررسی در محل مورد نظر قرار گرفته و پرتویی با خط تابش  $\text{CuK}\alpha$  برابر با طول موج  $1.5406 \text{ \AA}$  به سطح نمونه فرود می‌آید. از آنجا که نگهدارنده لایه قابل چرخش است، پرتو فرودی می‌تواند در محدوده زاویه‌ای ( $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$ ) سطح لایه نازک را جاروب کند.



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

به کمک داده‌های تجربی استخراج شده از طیف پراش یک نمونه شامل زاویه پراش براگ ( $\theta$ ) و تمام پهنا در نیمه بیشینه ( $\beta$ ) می‌توان به کمک نظریه‌های مختلف اطلاعات بسیار باارزشی را از خواص ساختاری ماده مورد نظر به دست آورد.

(۱) متوسط ابعاد بلورک‌ها ( $D$ ) می‌تواند با استفاده از فرمول شرر محاسبه شود (رابطه ۲-۲) [۱۱].

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

که در آن  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس و  $\beta$  بزرگی تمام پهنا در نیمه بیشینه (FWHM)<sup>۱</sup> و  $\theta$  زاویه پراش براگ است.

(۲) کرنش ( $\varepsilon$ ) که از بزرگی تمام پهنا در نیمه بیشینه قله‌های متعلق به طیف XRD نمونه‌ها به

دست می‌آید با رابطه‌ی (۳-۲) بیان می‌شود [۴۱].

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (3-2)$$

(۳) چگالی دررفتگی‌ها ( $\delta$ ) که به عنوان طول خطوط دررفتگی‌ها بر واحد حجم بلور تعریف می‌شود از

رابطه (۴-۲) به دست می‌آید که در آن  $D$ ، ابعاد بلورک نمونه است [۴۱].

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (4-2)$$

---

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

## ۴-۲ مشخصه یابی اپتیکی (طیف‌نگاری عبوری-جذبی)

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

طیف نگار نوری دستگاه نسبتاً ساده‌ای جهت اندازه‌گیری طیف عبور و جذب یک نمونه است. دستگاه مورد استفاده در شکل ۴-۲ نشان داده شده است. این دستگاه شامل دو جایگاه، یکی برای نمونه لایه نشانی شده (مرجع) و دیگری برای شاهد (زیر لایه به تنهایی) در گستره طول موجی ۱۱۰۰-۳۰۰ nm با گام‌های ۱ نانومتر می‌باشد. پس از پردازش داده‌ها، دستگاه، ضرایب عبوری و جذبی نمونه موردنظر را نسبت به نمونه شاهد به دست می‌دهد.



شکل ۴-۲: الف) دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل Shimadzo (UV-Vis, 1800) دانشگاه صنعتی شاهرود (ب). جایگاه‌های قرارگیری نمونه‌های آزمایشی و شاهد برای تعیین ضرایب عبوری و جذبی.

با استفاده از داده‌های طیف عبور و جذب نمونه‌ها می‌توان برخی خصوصیات فیزیکی ماده از قبیل گاف نواری ماده را محاسبه کرد.

### ۲-۴-۲ گاف نواری

هرگاه انرژی فوتون فرودی ( $h\nu$ ) مساوی یا بزرگ‌تر از انرژی گاف نواری ماده نیم‌رسانا باشد، الکترون‌ها از نوار ظرفیت به ترازهای انرژی خالی در نوار رسانش برانگیخته شده و این انرژی جذب

<sup>1</sup> Ultraviolet-visible-Near Infrared

می‌شود. اما اگر انرژی فوتون‌ها کمتر از این حد باشند از ماده عبور می‌کنند. فرآیند جذب در نیمرساناها به نوع گاف نواری (مستقیم یا غیرمستقیم) ماده بستگی دارد. برای ساختار نواری سهمی، رابطه ضریب جذب (a) با گاف نواری ماده طبق فرمول (۲-۵) بیان می‌شود [۱۱].

$$(ahv) = A (hv - E_g)^m \quad (۲-۵)$$

که در آن A مقداری ثابت و در صورتی که گاف نواری لایه مورد نظر مستقیم باشد،  $m=2$  و در صورت غیرمستقیم بودن،  $m=0.5$  خواهد بود. به کمک این معادله می‌توان با رسم منحنی  $(ahv)^m$  بر حسب (hv) و تعیین موقعیت برون یابی شده داده‌ها در انرژی‌های بالا با محور افقی ( $ahv=0$ )، مقدار گاف نواری را برای نمونه مورد نظر بدست آورد [۱۱].

عوامل گوناگونی می‌تواند بر گاف نواری ماده نیمرسانا تأثیر بگذارند از آن جمله می‌توان به پدیده‌های محدودیت کوانتومی و دنباله نواری ناشی از ناخالصی‌ها و ناراستی‌های بلوری اشاره کرد. در ادامه به اختصار به معرفی این پدیده‌ها پرداختیم.

### الف- محدودیت کوانتومی

اثر محدودیت کوانتومی در مواد هنگامی قابل مشاهده است که ابعاد ذرات تشکیل دهنده لایه با اندازه طول موج دوبروی وابسته به الکترون‌ها قابل مقایسه باشد. هنگامی که مواد در این ابعاد کوچک هستند، خواص اپتیکی و الکتریکی آن‌ها تفاوت اساسی نسبت به مواد کپه‌ای دارند [۵۲]. با کاهش ابعاد، نوعاً در مقیاس کوچک‌تر از ۵۰ نانومتر، طیف انرژی پیوسته تبدیل به ترازهای گسسته انرژی شده و در نتیجه گاف نواری که وابسته به ابعاد ذره در این حالت می‌باشد نسبت به گاف نواری ماده کپه‌ای افزایش می‌یابد. بدین ترتیب کاهش ابعاد ذرات منجر به تغییر طول موج جذبی (ویا گسیلی) به سوی طول موج‌های کوتاه‌تر (انتقال به سوی آبی) می‌گردد.



## ب- ترازهای دهنده و گیرنده تشکیل دهنده لبه‌های نواری

در یک بلور واقعی ناکاملی‌هایی وجود دارد که ممکن است ناشی از نواقص ذاتی (تهی‌جاها، نواقص پاد-نقطه‌ای<sup>۱</sup> و...) و یا ناکاملی‌های غیر ذاتی (ناخالصی‌های شیمیایی) در ساختار بلوری باشند. وجود ناخالصی‌ها و ناکاملی‌ها می‌توانند سبب ایجاد ترازهای انرژی در داخل گاف نواری ماده می‌گردند. این ترازها می‌توانند نقش ترازهای دهنده یا پذیرنده الکترونی را به عهده داشته باشند. ترازهای انرژی  $E_a$  (انرژی یونش پذیرنده) از لبه نوار ظرفیت ( $E_v$ ) و تراز انرژی  $E_d$ ، انرژی یونش بخشنده، از لبه نوار  $E_c$  اندازه‌گیری می‌شوند [۵۳]. وجود چنین ترازهایی در حد تراکم‌های بالا می‌تواند منجر به شکل‌گیری دنباله نواری و در نتیجه کاهش گاف نواری در نیمرسانا شود.

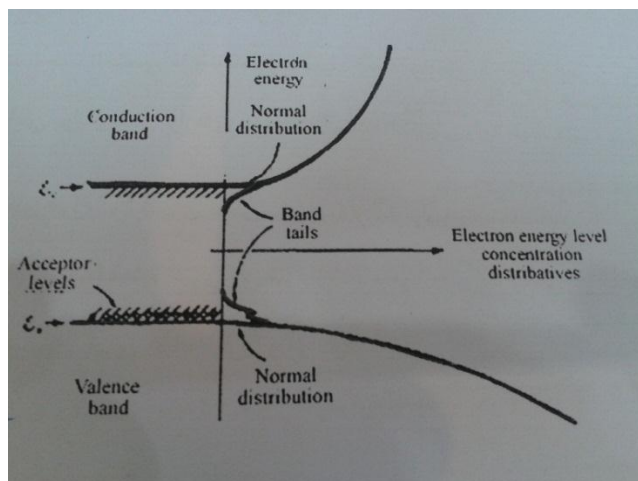
## ج- دنباله نواری<sup>۲</sup> در نیمرساناهای آمورف

برای یک شبکه کاملاً متناوب توابع موج الکترونی در سراسر ماده پیوسته‌اند و انرژی‌های مجاز آن‌ها در نوارهای انرژی معینی که با گاف‌های انرژی ممنوع از یکدیگر جدا می‌شوند، قرار دارند. اگر پتانسیل با تناوب کاتوره‌ای، مانند مواد آمورف، برقرار باشد تصویر نواری هنوز به قوت خود باقی می‌ماند، زیرا تأثیر عمده بر الکترون از نظم کوتاه برد حاصل می‌شود و این نظم در مواد آمورف همچنان وجود دارد. این تناوب موضعی باز هم نوارهای انرژی مجاز و ممنوع ایجاد می‌کند ولی غیبت نظم بلند برد، این اثر را دارد که لبه‌های نوارها را پهن می‌کند و به صورت دنباله درمی‌آورد، شکل ۲-۵ [۵۴].

---

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

<sup>2</sup> Band tail



شکل ۲-۵: نمایش طرح دنباله نواری در جامدات آمورف [۵۴].

## ۲-۵ ضخامت سنجی نمونه‌ها

برای اندازه‌گیری ضخامت نمونه‌ها از دستگاه زبری سنج سورترونیک استفاده شد (شکل ۲-۶). برای استفاده از این دستگاه لازم است سطح نمونه شامل قسمت لایه نشانی شده و زیر لایه با یک پله تیز در سطح باشد. با قرار دادن پروب به دستگاه بر روی زیرلایه، نوک پروب به طور تماسی از سطح زیر لایه شروع به حرکت کرده و در پله تیز (سطح مشترک لایه و زیر لایه) اختلاف ارتفاع را اندازه‌گیری می‌کند. داده‌های حاصل از اندازه‌گیری، با استفاده از نرم افزار دستگاه آنالیز و با استفاده از پروفایل نمودار مربوطه، می‌توان ضخامت لایه را با دقت ۲۰ nm تعیین نمود.

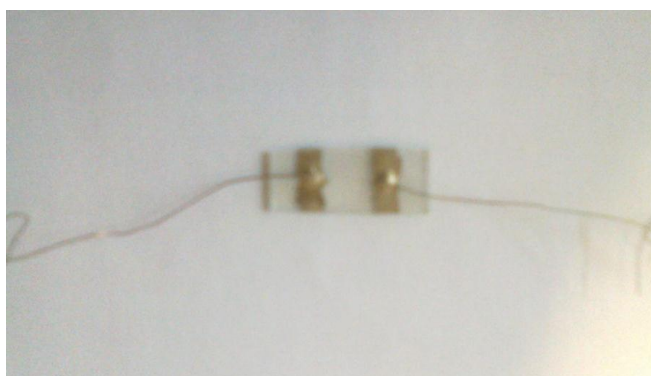


شکل ۲-۶: دستگاه اندازه‌گیری ضخامت نمونه‌ها در دانشگاه صنعتی شاهرود.

## ۶-۲ مشخصه یابی الکتریکی

### ۱-۶-۲ مقاومت الکتریکی سطحی

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



شکل ۷-۲: اتصال فلز-نیمرسانا برای اندازه‌گیری رسانندگی نمونه‌ها.

این دستگاه شامل مدهای مختلفی از جمله مد CV, CPC, CHC و... می‌باشد ما در کار خود از مد CV استفاده کرده‌ایم. تنظیمات دستگاه به این صورت است که ابتدا که محدوده‌ای از پتانسیل E1 تا E2 را مشخص کرده و تعداد گام‌های این روبش و دفعات تکرار این چرخه پتانسیل را تعیین می‌کنیم. در ادامه با متصل کردن اتصالات الکتریکی دستگاه به پایانه‌های خروجی قطعه با اعمال ولتاژ در بازه مشخص، میزان جریان عبوری از نمونه خود را اندازه‌گیری می‌کنیم. می‌توان با استفاده از تغییرات I بر حسب V مقدار مقاومت سطحی ( $\Omega/\square$ ) را با استفاده از رابطه (۶-۲) و مقاومت ویژه ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) را از رابطه (۷-۲) به دست آورد:

$$R_s = \frac{V}{I} \quad (۶-۲)$$

$$\rho = R_s t \quad (۷-۲)$$



شکل ۸-۲: تصویر دستگاه نمایشگر I-V (مدل + BHP 2063 شرکت به پژوه) به کار گرفته شده در آزمایشگاه دانشگاه صنعتی شاهرود.

## ۲-۶-۲ مشخصه یابی الکتروکرومیک

با استفاده از دستگاه نمایشگر I-V (شکل ۸-۲) خاصیت الکتروکرومیک نمونه‌ها را نیز بررسی کرد و چرخه ولتامتری نمونه‌ها را مورد بررسی قرار داد.

واکنش شیمیایی دوسویه مورد نظر برای وقوع اثر الکتروکرومیک در لایه اکسید تنگستن در واکنش شیمیایی در شرایط اعمال پیش ولت مثبت و یا منفی به صورت ذیل نمایش داده شده است [۳۰].



معادله نشانگر چگالی اپتیکی وابسته به قطعه الکتروکرومیک می‌باشد که به منظور تعیین میزان بهینگی پاسخ قطعه تعریف شده است [۱۶].

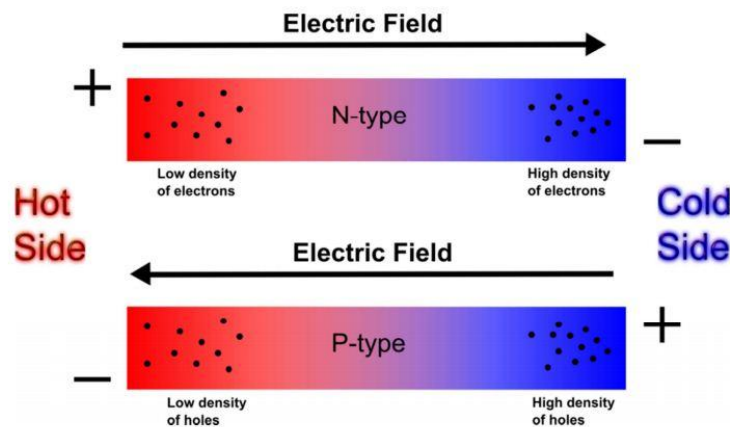
$$\Delta OD = Ln (T_b / T_c) \quad (۹-۲)$$

که در این معادله  $T_b$  و  $T_c$  به ترتیب معرف میزان عبور نمونه در شرایط رنگ باخته و رنگی شده در طول موج ۶۳۰ nm می‌باشد.

<sup>1</sup> bleached  
<sup>2</sup> colored

## ۲-۶-۳ اثر سیبک

اثر سیبک یا اثر ترموالکتریک (رابطه مستقیم تغییر ولتاژ ایجاد شده در دو سر نمونه نسبت به اختلاف دما) در سال ۱۸۲۱ توسط توماس جان سیبک کشف شد. وی دریافت که اگر یک گرادیان دمایی در دو انتهای یک فلز یا نیمرسانا که در یک مدار بسته قرار گرفته است ایجاد کنیم آنگاه در شرایط پایا یک میدان الکتریکی پایا در دو سر قطعه ایجاد می‌شود. شکل ۲-۹ نحوه تشکیل این میدان و به دنبال آن اختلاف پتانسیل الکتریکی ایجاد شده را در دو نیمرسانای نوع n و نوع p نشان می‌دهد.



شکل ۲-۹: سازوکار رخ داده در اثر سیبک در نیمرسانای نوع n و p [۴۶].

بزرگی این میدان و گرادیان دمایی در دو سر نمونه  $(\nabla T)$  توسط رابطه (۲-۱۰) [۴۵]:

$$E = S \nabla T \quad (۲-۱۰)$$

به هم مربوط می‌شوند که در آن  $S$  به ضریب سیبک موسوم است. اساساً از اثر سیبک می‌توان برای تعیین نوع حامل‌های اکثریت در یک قطعه سود جست.



## فصل سوم

جزئیات مراحل آزمایشگاهی رشد و تهیه لایه های نازک و نانو ساختارهای اکسید

سینکستن به روش اسپری پیلو لیز

### ۱-۳ مقدمه

رشد لایه‌های نازک و نانو ساختارها بخش عمده‌ای از تحقیقات در زمینه فیزیک را به خود اختصاص می‌دهد. توجه بی‌نظیر دانشمندان به این بخش از علم فیزیک به دلیل کاربردهای فوق‌العاده و اثر انکارناپذیر آن در پیشرفت زندگی بشر بوده است. روش‌های رشد لایه‌های نازک و نانوساختارها و پارامترهای قابل کنترل آن از جمله عوامل کلیدی و مؤثر بر خواص و کیفیت این لایه‌ها بشمار می‌آیند. در این فصل چند روش لایه نشانی را به اختصار شرح داده و سپس به معرفی روش مورد استفاده در این پایان‌نامه یعنی روش اسپری پیرولیز و نیز جزئیات مراحل آماده‌سازی و رشد نمونه‌ها می‌پردازیم.

### ۲-۳ روش‌های سنتز و رشد لایه‌های نازک اکسید تنگستن

عمده روش‌های ساخت لایه‌های نازک بر دو مبنای فیزیکی و شیمیایی استوار است شکل ۱-۳. در هر روش، کیفیت و شرایط لایه نازک متفاوت بوده و بسته به نوع کاربرد لایه نازک و شرایط مورد نظر، روش‌های مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد. در ادامه هر یک از روش‌ها به اختصار معرفی می‌شوند:

### ۱-۲-۳ روش‌های فیزیکی

قدیمی‌ترین روش پوشش دهی لایه‌های نازک، روش فیزیکی است که در سال ۱۸۵۷ توسط فارادی با تبخیر فیلامان فلزی انجام گرفت. این لایه نشانی خود روش شامل دو روش می‌باشد که عبارت‌اند از:

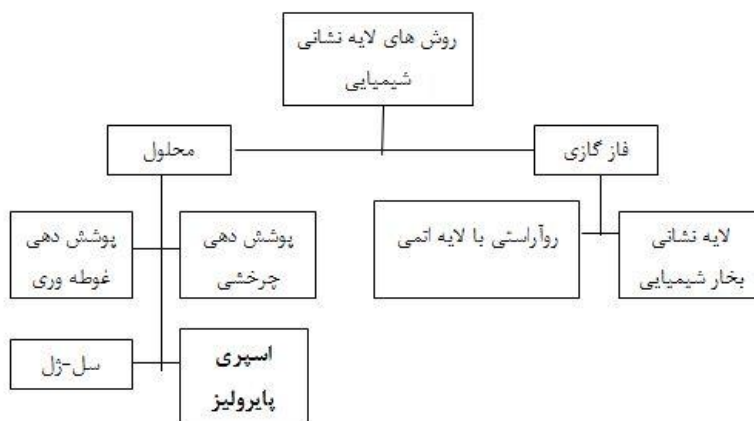
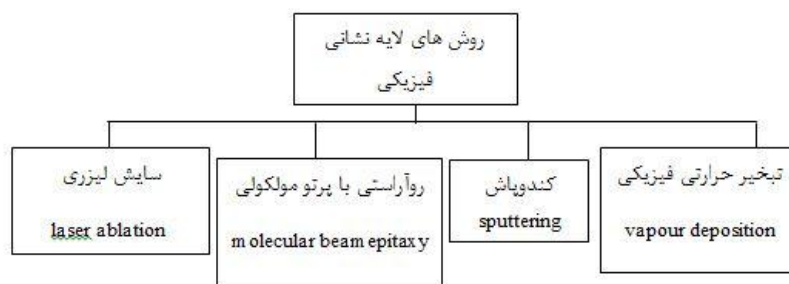
روش تبخیری<sup>۱</sup> و کندوپاش<sup>۲</sup>

---

<sup>1</sup> Evaporation

<sup>2</sup> Sputtering





شکل ۳-۱: روش های رشد لایه ها به شیوه های فیزیکی و شیمیایی [۲۹].

**روش تبخیر حرارتی:** در این روش ماده مورد نظر در داخل یک بوته درون محفظه ای در شرایط خلأ مشخص قرار می گیرد سپس با اعمال حرارت ماده تبخیر شده و بخار حاصل بر روی زیرلایه رسوب گذاری می شود. در این روش، نوع و شکل فیلامان بایستی دقت داشت که فشار بخار فیلامان بایستی از فشار بخار هدف مورد نظر بیشتر باشد تا به هنگام تبخیر هدف، فیلامان همراه با آن تبخیر نشود.

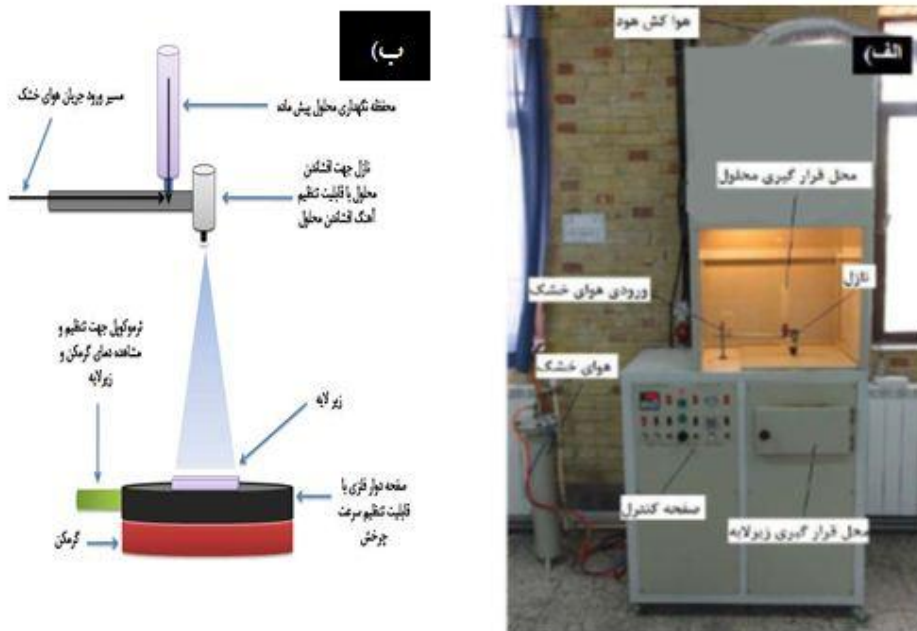
**روش کند و پاش:** در این روش برخورد یون های سنگین و بی اثر مثل آرگون که در یک میدان الکتریکی شتاب پیدا کرده اند، باعث کندن اتم های هدف از سطح و تبخیر آن درون محفظه خلأ می شود. سپس این اتم های پراکنده شده بر روی سطح زیرلایه، رسوب گذاری می شوند. در این روش فشار محفظه، ولتاژ و جریان عبوری، نوع و شکل هندسی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

### ۳-۲-۲ روش‌های شیمیایی

روش لایه نشانی شیمیایی در دو فاز گازی و محلول انجام می‌شود. چند مورد از این روش‌ها عبارت‌اند از: سل-ژل، تبخیر حرارتی، اسپری پیرولیز و...، اگرچه این تکنیک‌ها ساده و کم هزینه‌اند، اما عدم امکان کنترل مناسب بر پارامترهای لایه نشانی را می‌توان از ایرادهای وارد بر این روش‌ها دانست. در ادامه به معرفی دستگاه اسپری پیرولیز و جزئیات این روش برای تهیه لایه‌های نازک می‌پردازیم.

### ۳-۳ دستگاه اسپری پیرولیز

این دستگاه به منظور اهدافی از جمله تهیه لایه‌های نازک و نانو ساختارهای گوناگون طراحی و ساخته شده است. در این سیستم برای تهیه لایه نازک از محلول شیمیایی استفاده می‌شود. این دستگاه با ایجاد حرارت بالا بر روی صفحه داغ فلزی که محل قرارگیری زیرلایه‌هاست شرایط را برای تجزیه شیمیایی محلول اسپری شده فراهم می‌سازد (شکل ۳-۲). تکنولوژی ساده به کار گرفته شده در این دستگاه در مقایسه با دیگر روش‌های فیزیکی، روشی ارزان بوده که نیازی به خلأ نداشته و امکان لایه نشانی در سطوح بزرگ را فراهم می‌سازد.



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

این دستگاه شامل سیستم‌های کنترل کننده دما، صفحه داغ قابل چرخش و افشانه با حرکت روبشی بر روی سطح زیر لایه می‌باشد. محلول اسپری توسط کمپرسور هوای خشک تعبیه شده در این سیستم به ازای فشار تنظیم شده از استوانه بالایی افشانه خارج و به صورت پودر بر روی سطح زیر لایه اسپری می‌شود. با تغییر میزان جریان الکتریکی عبوری از المنت‌های تعبیه شده در قسمت زیرین دستگاه می‌توان دمای سطح صفحه داغ را تنظیم کرد. به علت دمای بالای زیر لایه عمل تجزیه حرارتی پس از اسپری محلول بر اثر دما رخ داده و لایه مورد نظر بر روی زیر لایه رسوب می‌کند.

### ۳-۳-۱ آماده سازی زیر لایه

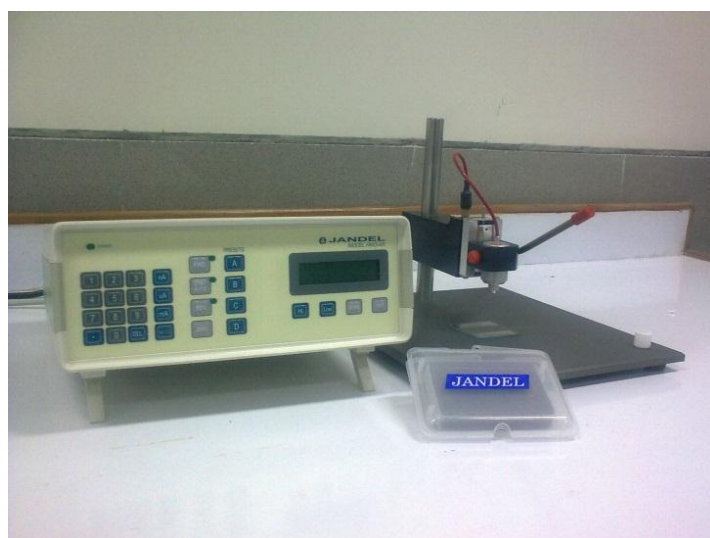
پیش از انجام اسپری لازم است سطح زیر لایه از انواع آلودگی‌های سطحی پاک شود. فرآیند تمیز سازی شامل چند مرحله به شرح زیر است: (۱) شستشوی زیر لایه‌ها با آب مقطر، (۲) قرار دادن زیر لایه‌ها در محلول آب مقطر و مایع ظرف‌شویی و جوشاندن آن به مدت ۱۰ دقیقه، (۳) قرار دادن زیر لایه در حمام آب مقطر و جوشاندن به مدت ۱۰ دقیقه، (۴) آلتراسونیک در محلول استون، اتانول و آب مقطر

هر کدام به نسبت حجمی ۱/۴، ۱/۴ و ۱/۲ به مدت ۱۶ دقیقه، ۵) خشک کردن زیرلایه‌ها با جریان هوای گرم.

### ۲-۳-۳ تهیه محلول مورد نیاز برای تهیه زیر لایه FTO

برای آماده سازی محلول موردنظر از ۲/۲۵۶ gr گرم پودر  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  که در ۲۰ ml اتانول حل شده است، استفاده شده است. پس از حل شدن کامل پودر  $\text{SnCl}_2$ ، به مقدار ۰/۱۱۳ gr پودر  $\text{NH}_4\text{F}$  به محلول اضافه کرده‌ایم. پس از حل شدن کامل پودر  $\text{NH}_4\text{F}$  برای شفاف شدن محلول از چند قطره اسید HCL اضافه کرده‌ایم. به هنگام اضافه کردن اسید، محلول را کمی حرارت داده ( $40^\circ\text{C}$ ) و سپس می‌گذاریم هم خورده تا شفاف شود.

مقاومت FTO که به این روش ساخته شد، به وسیله دستگاه چهار پایانه‌ای (Four point prob) (شکل ۳-۳) اندازه‌گیری شد و مقداری برابر  $27 \Omega/\square$  بدست آمد. علاوه بر این، ما از نمونه‌های تجاری FTO تهیه شده از شرکت شریف سولار که لایه FTO بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای به ضخامت حدود ۲/۲ mm لایه نشانی شده بود و از مقاومت سطحی حدود  $15 \Omega/\square$  برخوردار بود، نیز استفاده کردیم.



شکل ۳-۳: دستگاه Four point probe موجود در آزمایشگاه STM دانشگاه صنعتی شاهرود.

### ۳-۳-۳ تهیه محلول اسپری مورد نیاز برای تهیه لایه‌های نازک اکسید تنگستن

برای تهیه لایه‌های نازک اکسید تنگستن، از محلول تنگستات آمونیوم ( $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ ) استفاده کرده‌ایم. مواد اولیه لازم جهت رشد در این روش، پودر اکسید تنگستن ( $\text{WO}_3$ ) - شرکت مرک<sup>۱</sup> آلمان با خلوص (۹۹/۹ درصد) و همچنین محلول آمونیاک ۲۵٪ می‌باشد. برای تهیه محلول اولیه، ۰/۹۲۷ gr پودر اکسید تنگستن خالص و ۱۰ ml آب مقطر به آمونیاک در حال جوش اضافه شد. سپس دما به مرور تا ۹۰ °C افزایش یافت تا پودر مورد نظر حل شود. در تمام این مراحل به دلیل فرار بودن آمونیاک لازم است از دستگاه رفلکس استفاده شود. محلول حاصل با اضافه کردن آب مقطر به حجم ۴۰ ml رسیده و تنگستات آمونیوم به دست می‌آید (شکل ۳-۴). نتیجه افشاندن مطابق واکنش‌های زیر تولید اکسید تنگستن بر روی زیر لایه داغ است [۳۰].



شکل ۳-۴: الف) مرحله حل شدن پودر  $\text{WO}_3$  در حلال آمونیاک در حال جوش بر روی صفحه داغ (ب) محلول تنگستات آمونیوم بدست آمده.

<sup>۱</sup> Merck

برای آماده سازی محلول با مولاریته‌ای معین ابتدا باید جرم ماده پودری اولیه مورد نیاز را بدست آورد. برای مثال برای تهیه ۴۰ ml محلول اولیه ۰/۱ M به ۰/۹۲۷ گرم پودر اکسید تنگستن نیاز داریم که به صورت زیر محاسبه می‌شود :

$$۴۰ \text{ ml} \times (۰/۱ \text{ mol} / ۱۰۰۰ \text{ ml}) \times (۲۳۱/۸۴ \text{ g/mol}) = ۰/۹۲۷ \text{ gr}$$

### ۴-۳-۳ تهیه محلول الکترولیت برای مطالعه خاصیت الکتروکرومیکی نمونه‌ها

برای تهیه محلول الکترولیت ۰/۵M با استفاده از فرمولی که در بالا ذکر شده، پودر لیتیوم پرکلرات (LiClO<sub>4</sub>) را به محلول پروپیلین کربنات (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>) اضافه کرده و سپس در دمای اتاق از طریق همزن مغناطیسی حل می‌کنیم. برای بررسی خاصیت الکتروکرومیکی از محلول ۰/۵ M LiClO<sub>4</sub>+ PC به عنوان محلول الکترولیت و از پلاتین به عنوان الکتروود شمارنده و از لایه که روی زیرلایه FTO لایه نشانی شده بود به عنوان الکتروود کار استفاده شده است.

### ۵-۳-۳ پارامترهای لایه نشانی

ما در این تحقیق به بررسی عوامل گوناگون بر خواص فیزیکی لایه‌های سنتز شده اکسید تنگستن با ضخامت  $200 \pm 20 \text{ nm}$  پرداخته‌ایم. این عوامل عبارت‌اند از:

**الف) حجم محلول:** به ازای مقادیر ۲۰، ۴۰، ۶۰ ml و بازیخت نمونه‌ها در دمای ۵۰۰°C در شرایط هوا به مدت ۱ ساعت و بررسی خواص الکتروکرومیکی آن‌ها (بخش ۴-۱).

**ب) آرایش نمونه‌های WO<sub>3</sub> با لیتیوم (Li):** با نسبت‌های اتمی [Li]/[W]: ۰، ۵، ۱۰ اتمی و بازیخت نمونه‌ها در شرایط هوا در دمای ۵۰۰°C به مدت ۱ ساعت و بررسی خواص الکتروکرومیکی آن‌ها (بخش ۴-۲).

ج) آلیس نمونه‌های  $WO_3$  با نیتروژن ( $N_2$ ): با نسبت اتمی  $[N]/[W]$ : ۰،۵، ۱۰، ۵٪ اتمی و بازپخت نمونه‌ها در شرایط گاز نیتروژن در دمای  $500^\circ C$  به مدت ۱ ساعت و بررسی خواص الکتروکرومیکی آن‌ها (بخش ۴-۳)





## فصل چهارم

نتیج و بحث وابسته به سنتر سیستمیک لایه های نازک و نانو ساختارهای اکسید

مینستن

در این پژوهش اثر پارامترهای مختلف بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک و نانو ساختارهای اکسید تنگستن تهیه شده به روش اسپری پایرولیز مورد مطالعه قرار گرفته است. پارامترهای مورد بررسی در این پروژه عبارت‌اند از مطالعه‌ی اثر حجم محلول و بازپخت لایه‌های نازک رشد یافته بر روی زیرلایه شیشه و همچنین FTO و خواص الکتروکرومیک لایه‌ها (بخش ۴-۲)، بررسی تأثیر ناخالصی لیتیوم (بخش ۴-۳)، بررسی تأثیر ناخالصی نیتروژن بر خواص فیزیکی لایه‌های  $WO_3$  و نیز بررسی خواص الکتروکرومیک لایه‌ها (بخش ۴-۴) می‌باشد. آنالیزهای مورد استفاده در این نمونه‌های مورد بررسی شامل مورفولوژی سطح نمونه‌ها (FESEM)، پراش اشعه پرتو ایکس (XRD)، طیف نگاری‌های عبوری و بازتابی و مشخصه مقاومت الکتریکی و ترموالکتریکی می‌باشد.

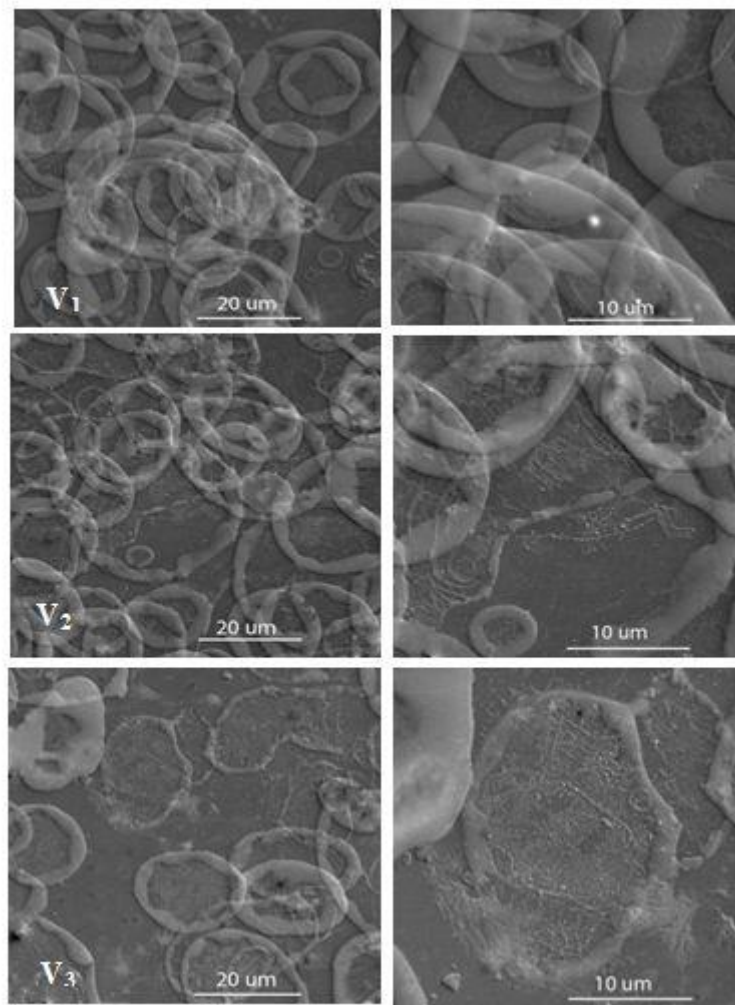
#### ۴-۲ بررسی اثر حجم محلول بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید تنگستن

در سنتز لایه‌های نازک و نانو ساختارهای  $WO_3$  میزان شفافیت نمونه‌های تهیه شده و تشکیل نانو ساختارهای ایده‌آل مخصوصاً در موارد کاربردی از اهمیت چشمگیری برخوردار است. از این رو حجم محلول که سهم عمده‌ای را در کنترل رشد نانو ساختارها بر عهده دارد یکی از مهم‌ترین پارامترهای قابل بررسی این ماده است. لایه‌های نازک اکسید تنگستن از محلول اولیه آمونیوم تنگستات استفاده شده است که جزییات مربوط به شرایط آزمایشگاهی تهیه‌ی این محلول و تهیه نمونه‌ها به روش اسپری پایرولیز بر روی زیرلایه شیشه در دمای  $400^\circ C$  در بخش ۳-۳-۲ آمده است. عملیات افشاندن محلول با غلظت  $0.1M$  آمونیوم تنگستات برای نمونه‌های با حجم‌های  $40, 20$  و  $60 ml$  (به ترتیب نمونه‌های  $V_1, V_2, V_3$ ) با آهنگ لایه نشانی  $5 ml/min$  انجام شد.

#### ۱-۲-۴ بررسی خواص فیزیکی نمونه‌های تازه رشد یافته بر روی زیرلایه شیشه

##### مورفولوژی سطح

به منظور مطالعه مورفولوژی سطح نمونه‌ها از تصاویر FESEM استفاده کردیم. شکل ۱-۴ تصاویر به دست آمده را در دو مقیاس ۱۰ و ۲۰  $\mu\text{m}$  نشان می‌دهد. این تصاویر نشان دهنده حضور رشته‌های مشبک و حلقه‌ای تنگستن می‌باشد که با افزایش حجم محلول به مرور از تراکم و قطر رشته‌ها کاسته شده است.

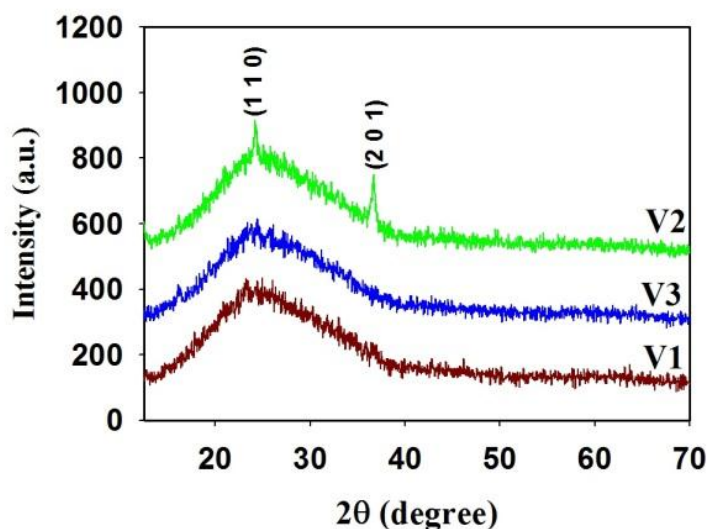


شکل ۱-۴: تصاویر FESEM نمونه‌های تهیه شده به ترتیب در حجم‌های ۲۰ ( $V_1$ )، ۴۰ ( $V_2$ )، ۶۰ ml ( $V_3$ ) با مقیاس‌های ۱۰ و ۲۰  $\mu\text{m}$ .

## خواص ساختاری

برای بررسی ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها از الگوهای پراش پرتو X استفاده شده است. شکل ۴-۲ طیف‌های XRD نمونه‌های رشد یافته را نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده از این طیف حاکی از آن است که اگرچه دو نمونه  $V_1$  و  $V_3$  دارای ساختار آمورف هستند لکن نمونه  $V_2$  دارای ساختار بس بلوری بوده و در فاز ششگوشی (هگزاگونال) با ثابت‌های شبکه‌ای  $a=b=7/29$  Å،  $c=3/89$  Å با دو قله نسبتاً هم شدت در جهت‌های (۱۱۰) و (۲۰۱) رشد یافته است. این نتایج نشانگر وابستگی ساختار لایه سنتز شده به حجم محلول اسپری در هنگام لایه نشانی است. (شماره کارت استاندارد JCPDS

(NO. 33-1387



شکل ۴-۲: طیف‌های XRD نمونه‌های تهیه شده در حجم‌های ۴۰،۲۰ و ۶۰ ml.

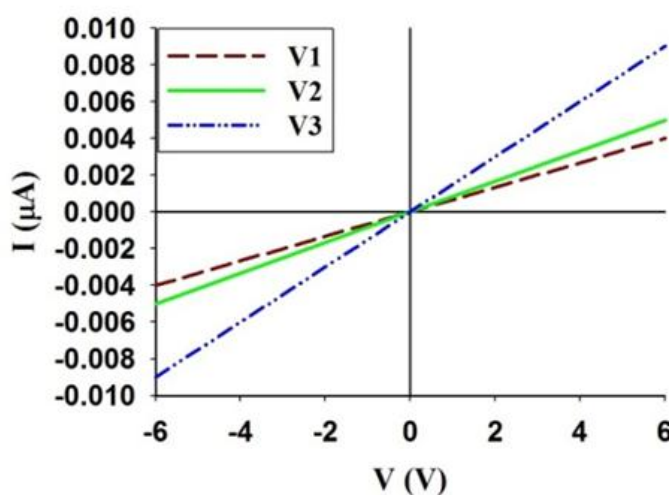
با استفاده از نظریه‌های وابسته به ساختار بلوری لایه‌ها می‌توان به اطلاعات مهمی از جمله فاصله بین صفحات بلوری (رابطه‌ی ۱-۲)، ابعاد بلورک‌ها (رابطه‌ی ۲-۲)، میزان کرنش (رابطه‌ی ۲-۳) و چگالی دررفتگی‌ها (رابطه‌ی ۲-۴)، پی برد که داده‌های محاسبه شده در جدول ۴-۱ ارائه شده است.

جدول ۴-۱: نتایج وابسته به تحلیل داده‌های XRD نمونه بس بلوری  $V_2$  برای صفحات بلوری (۱۱۰) و (۲۰۱).

نمونه	D (nm)	$d_{hkl}$ (nm)	$\varepsilon(10^{-3})$	$\delta(10^{-3})(nm)^{-2}$
(۱۱۰)	۱۹/۹	۰/۹۳۵۶۶۲	۱/۷۳	۲/۵۳
(۲۰۱)	۱۵/۵	۰/۲۴۱۰۹	۲/۲۲	۴/۱۴

### خواص الکتریکی و ترموالکتریکی

شکل ۳-۴ منحنی جریان-ولتاژ (I-V) نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که پیداست تمامی نمونه‌ها رفتاری اهمی داشته و با افزایش حجم محلول رسانندگی نمونه‌ها افزایش یافته است. با استفاده از این داده‌ها می‌توان مقاومت سطحی و مقاومت ویژه‌ی نمونه‌ها را با استفاده از رابطه (۲-۹) و (۲-۱۰) محاسبه کرد. این محاسبات نشان می‌دهد که مقاومت سطحی با افزایش حجم محلول کاهش یافته‌اند. مقادیر مقاومت سطحی و مقاومت ویژه الکتریکی نمونه‌ها در جدول ۴-۲ ارائه شده است. این تغییرات می‌تواند گویای تفاوت در تراکم حامل‌های بار آزاد در نمونه‌ها ناشی از تراکم توزیع ترازهای ناکاملی-های شبه بخشنده ذاتی در این لایه‌ها باشد. وجود هر چه بیشتر این ترازهای انرژی نه تنها بر بزرگی گاف نواری نمونه‌ها تأثیر کاهشی داشته، بلکه همچنین منجر به افزایش تراکم حامل‌های الکترونی در نوار رسانش می‌گردد که به نوبه خود سبب جذب نوری بیشتر در ماده می‌شود.

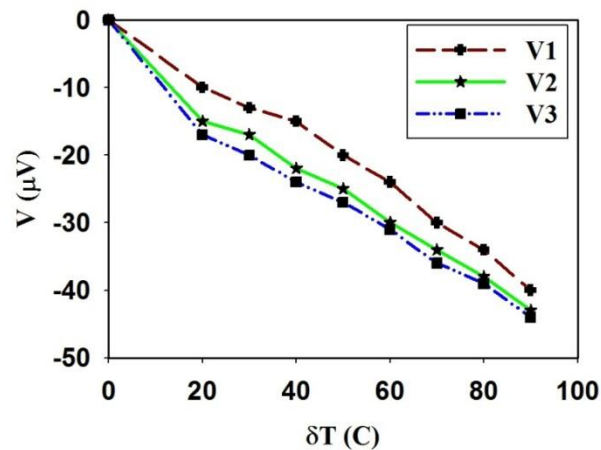


شکل ۴-۳: منحنی I-V در نمونه‌های مورد بررسی.

جدول ۴-۲: اطلاعات مربوط به مقاومت نمونه‌ها.

نمونه	$R_{Sh}(G\Omega/sq)$	$\rho(k\Omega.cm)$
V <sub>1</sub>	۱/۵	۳۰
V <sub>2</sub>	۱/۲	۲۴
V <sub>3</sub>	۰/۶	۱۲

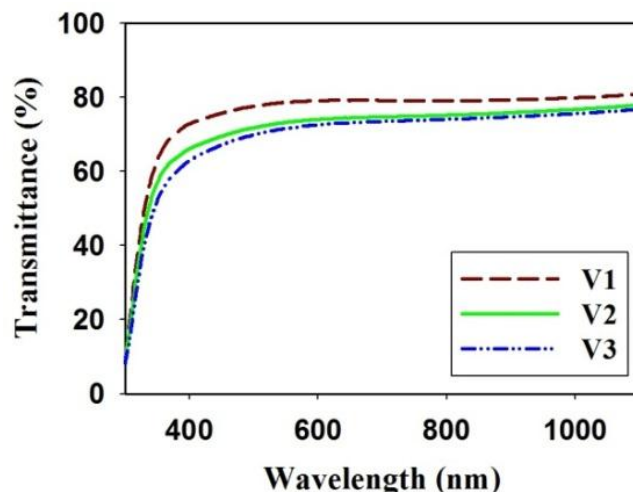
شکل ۴-۴ نتایج آزمایش اثر سیبک را برای این نمونه‌ها در نمودار V بر حسب  $\delta T$  در بازه صفر تا  $C^{\circ}$  ۹۰ نشان می‌دهد. چنانچه ملاحظه می‌شود برای نمونه‌های مورد مطالعه شیب منحنی تغییرات ولتاژ بر حسب تغییرات دما منفی بوده و این نمونه‌ها نیز دارای رسانندگی نوع n می‌باشند [۲۶، ۴۸، ۴۹، ۵۰].



شکل ۴-۴: نمودار تغییرات ولتاژ بر حسب تغییرات دما وابسته به آزمایش سبک برای نمونه‌های مورد مطالعه.

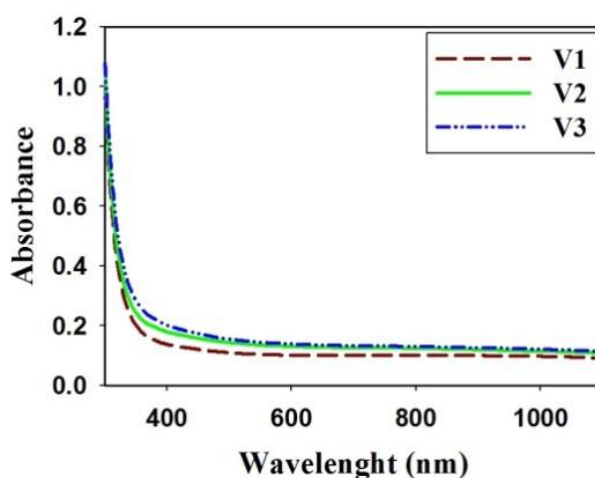
### خواص اپتیکی

شکل ۴-۵ طیف‌های عبور اپتیکی برای این سه نمونه را در بازه طول موجی ۳۰۰-۱۱۰۰ nm نشان می‌دهد. این نتایج نشانگر آن است که با توجه به ضخامت لایه‌ها (به ترتیب ۱۹۰، ۲۰۰ و ۲۱۰ nm) با افزایش حجم محلول اسپری میزان عبور لایه‌ها کاهش پیدا کرده‌اند این تغییرات با نتایج بدست آمده از خواص الکتریکی این نمونه‌ها نشانگر آن است که تغییرات میزان عبور لایه‌ها در ناحیه طول موج-های مرئی و فروسرخ با توجه به میزان جذب نور توسط حامل‌های آزاد کاملاً مطابقت دارند، به طوری که نمونه با بیشترین مقاومت الکتریکی از بیشترین عبور و نمونه با کمترین مقاومت الکتریکی از کمترین عبور نوری برخوردار است.



شکل ۴-۵: طیف عبوری نمونه‌های تهیه شده در حجم‌های ۰.۲، ۰.۴ و ۰.۶ ml.

شکل ۴-۶ ضریب جذب نمونه‌ها را بر حسب تابعی از طول موج نشان می‌دهد. این نتایج حاکی از جذب بالا ( $\approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) نمونه‌ها در ناحیه طول موجی فرابنفش ( $\lambda \leq 400 \text{ nm}$ ) می‌باشد.

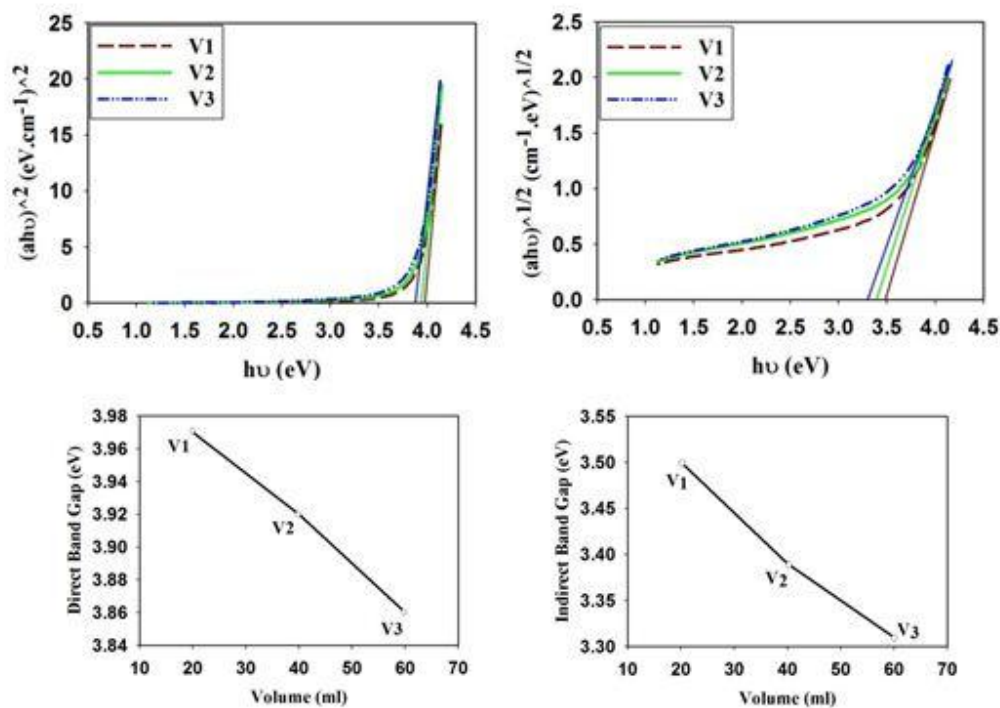


شکل ۴-۶: جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه‌های مورد بررسی.

چنانچه پیداست نمونه‌ی  $V_1$  در طول موج  $\lambda \approx 340 \text{ nm}$  دارای لبه جذب نسبتاً تیز بوده و از جذب بالایی در ناحیه فرابنفش برخوردار است. با افزایش حجم محلول ضمن انتقال منحنی جذب به سوی بالا، لبه جذب نمونه‌ها نیز به طرف طول موج‌های بلندتر جابجا شده است. این تغییرات می‌تواند نشان دهنده تشکیل دنباله‌ی نواری در داخل گاف نواری باشد که به نوبه‌ی خود بر مقدار گاف نواری ماده، که در ادامه به آن پرداخته‌ایم، تأثیر بگذارد.



با معلوم شدن طیف جذب لایه‌ها می‌توان بزرگی گاف‌های نواری غیرمستقیم و مستقیم (بخش ۲-۳-۴) را با استفاده از رابطه‌ی تاک (۲-۸) و با رسم شیب نمودار  $(ah\nu)^m$  (به ازای  $m=0.5$  برای گاف نواری غیرمستقیم و  $m=2$  برای گاف مستقیم) بر حسب  $h\nu$  و تعیین برون‌یابی داده‌ها در ناحیه انرژی‌های بالا با محور افقی ( $a=0$ ) بدست آورد. این تحلیل در شکل ۴-۷ (الف) برای تعیین مقدار گاف نواری غیرمستقیم نمونه‌ها به ازای حجم‌های متفاوت محلول اسپری و در شکل ۴-۷ (ب) برای گاف نواری مستقیم نمونه‌ها نشان داده شده است.



شکل ۴-۷: الف) تغییرات  $(ah\nu)^{1/2}$  بر حسب  $h\nu$  (ب) تغییرات  $(ah\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  در نمونه‌های  $WO_3$  تهیه شده در حجم‌های مختلف. تصاویر پایینی نتایج حاصل از تحلیل فوق را برای گاف‌های نواری غیرمستقیم و مستقیم را بر حسب حجم محلول اسپری نشان می‌دهد.

از مقایسه نتایج بدست آمده ملاحظه می‌شود مقدار گاف نواری غیرمستقیم در هر سه نمونه مورد بررسی کوچک‌تر از گاف نواری مستقیم می‌باشد، این نتیجه می‌تواند تأییدی بر غیرمستقیم بودن گاف نواری نمونه‌ها باشد که با گزارش دیگر محققین [۹، ۱۱، ۱۲] در این مورد مطابقت دارد. علاوه بر این

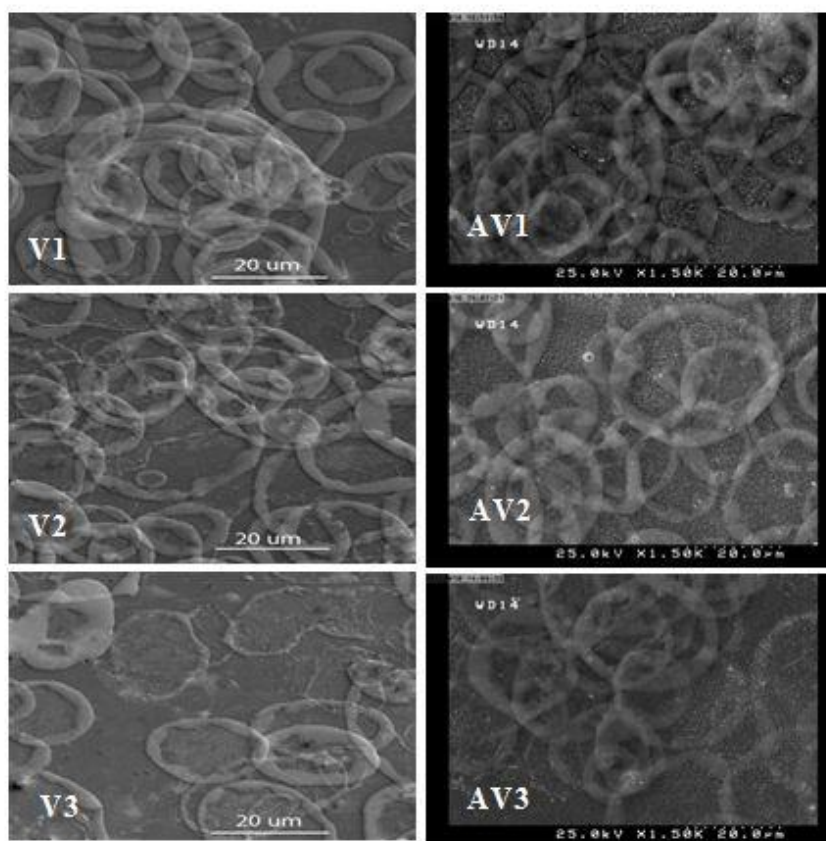
با توجه به نتایج به دست آمده ملاحظه می‌شود که با افزایش حجم محلول، گاف نواری غیرمستقیم لایه‌ها ( $V_3, V_2, V_1$ ) به ترتیب از  $3/50$  به  $3/39$  و سرانجام به  $3/31$  eV و گاف نواری مستقیم لایه‌ها به ترتیب از  $3/97$  به  $3/90$  و سپس به  $3/86$  eV کاهش یافته است. این روند کاهشی در بزرگی گاف نواری لایه‌ها می‌تواند متأثر از پهنای دنباله نواری ناشی از ترازهای وابسته ناکاملی‌های بلوری (عمدتاً کمبود اتم‌های اکسیژن در شبکه بلوری ماده) در نزدیکی لبه نوار رسانش در داخل گاف نواری باشد [۲۶].

#### ۴-۲-۲ تأثیر بازپخت بر خواص فیزیکی نمونه‌ها

از آنجا که گزارشات منتشر شده حاکی از تأثیر بازپخت بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید تنگستن بوده است [۹، ۱۱، ۲۶، ۳۱، ۳۴، ۳۵]، به همین منظور ما نیز برای نمونه‌های لایه نشانی شده با حجم‌های متفاوت اقدام به بازپخت نمونه‌ها در دمای  $500^\circ\text{C}$  در شرایط هوا به مدت ۱ h نموده‌ایم. که به ترتیب  $AV_1, AV_2, AV_3$  نام‌گذاری شده‌اند. در ادامه به بررسی نتایج مربوط به مورفولوژی سطح، خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی این نمونه‌ها پرداخته‌ایم.

#### مورفولوژی سطح

شکل ۴-۸ مورفولوژی سطح نمونه‌ها را قبل و بعد از بازپخت را با مقیاس  $20\ \mu\text{m}$  نشان می‌دهد. این تصاویر حاکی از آن است که با انجام عملیات بازپخت تغییرات چندانی در مورفولوژی سطح نمونه‌ها در مقایسه با شرایط قبل از بازپخت رخ نداده است.

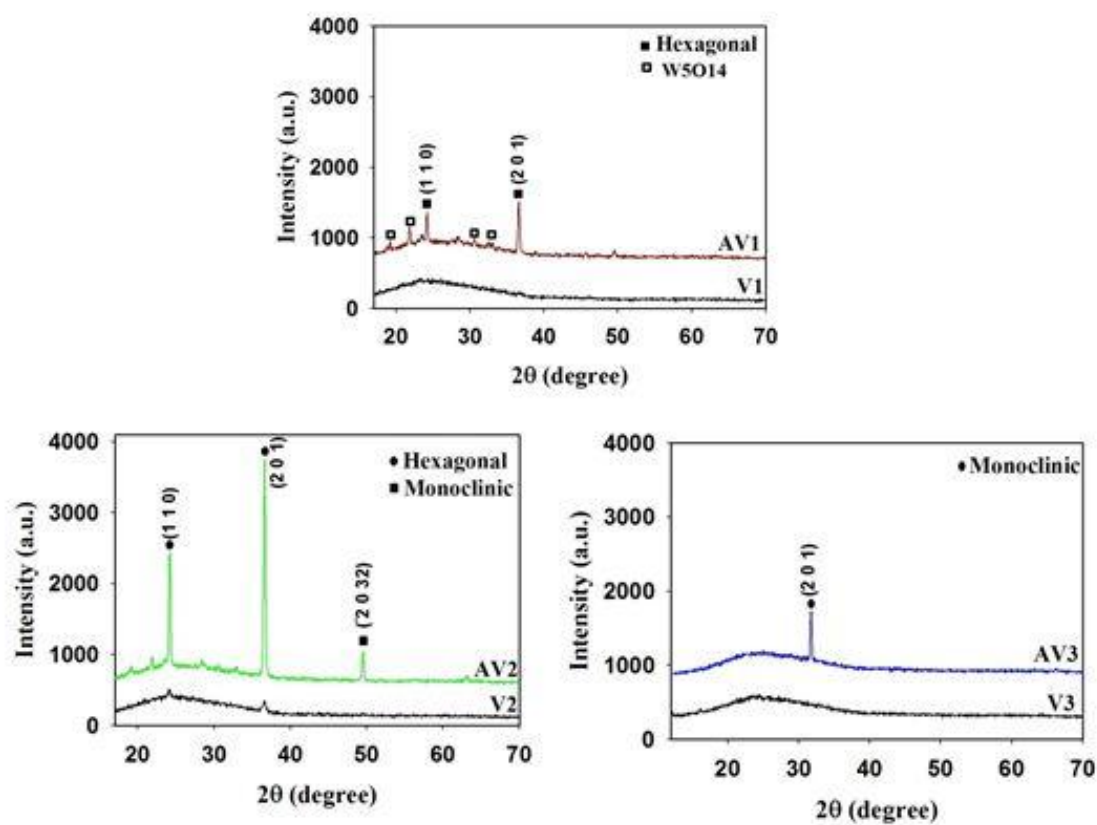


شکل ۴-۸: تصاویر FESEM نمونه‌های با حجم‌های مختلف باز پخت نشده و بازپخت شده.

### خواص ساختاری

شکل ۴-۹ ساختار بلوری وابسته به نتایج XRD لایه‌های نازک را قبل و بعد از بازپخت نشان می‌دهد. اگرچه نمونه‌های  $V_1$  و  $V_3$  قبل از بازپخت از طبیعت آمورف برخوردار بوده و نمونه  $V_2$  دارای ساختار بس بلوری و با فاز ششگوشی (هگزاگونال) بوده است، پس از بازپخت هر سه نمونه به صورت بس بلوری درآمده‌اند. در این شرایط دو نمونه‌ی  $AV_1$  شامل فاز ششگوشی (هگزاگونال)  $WO_3$  و همچنین چهارگوشی (تتراگونال)  $W_5O_{14}$  می‌باشد. نمونه  $AV_2$  در دو فاز ششگوشی (هگزاگونال) و تک میلی (مونوکلینیک)، و نمونه  $AV_3$  در فاز تک میلی (مونوکلینیک) رشد یافته است. اطلاعات مربوط به ثابت‌های شبکه‌ای نمونه‌ها در جدول ۴-۳ ارائه شده است (شماره کارت استاندارد JCPDS)

[۲۱] NO. 33-1387.



شکل ۴-۹: طیف‌های XRD نمونه‌های بازیخت شده.

جدول ۴-۳: اطلاعات مربوط به ثابت‌های شبکه‌ای نمونه‌های بازیخت شده.

نمونه	فاز	a (Å)	b (Å)	c (Å)
AV <sub>1</sub>	ششگوشی	۷/۲۹	۷/۲۹	۳/۸۹
AV <sub>2</sub>	ششگوشی	۷/۲۹	۷/۲۹	۳/۸۹
	تک میلی	۱۱/۹۳	۳/۸۲	۵۹/۷۲
AV <sub>3</sub>	تک میلی	۵/۵۶	۴/۸۹	۵/۵۵

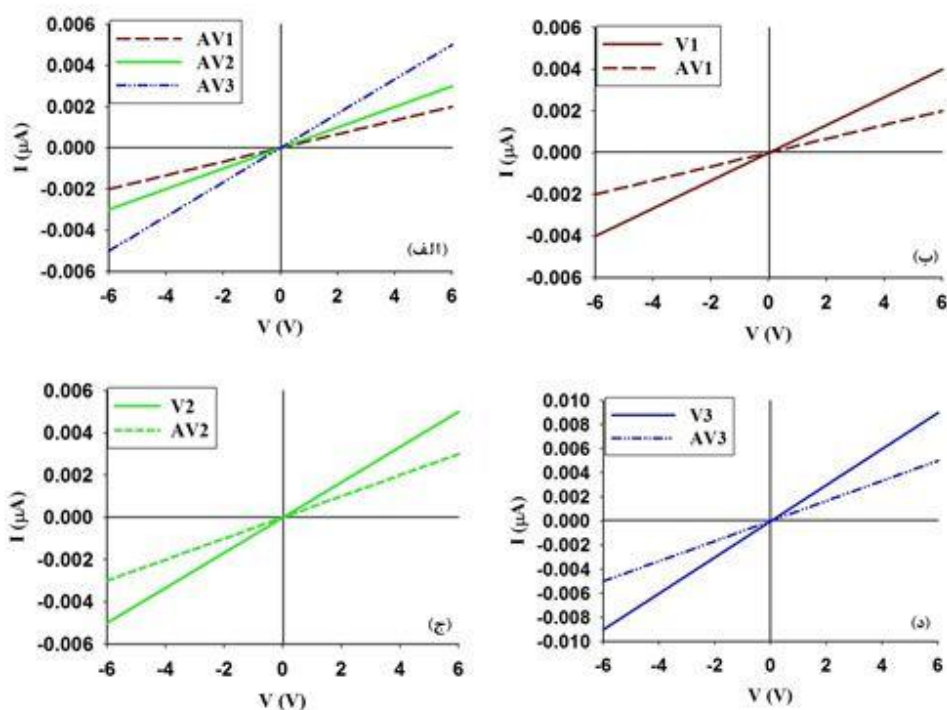
با استفاده از نظریه‌های وابسته به ساختار بلوری لایه‌ها می‌توان به اطلاعات مهمی از جمله فاصله‌ی بین صفحات بلوری (رابطه‌ی ۱-۲)، ابعاد بلورک‌ها (رابطه‌ی ۲-۲)، میزان کرنش (رابطه‌ی ۳-۲) و نیز چگالی دررفتگی‌ها (رابطه‌ی ۴-۲)، در لایه‌ها پی برد. جدول ۴-۴ نتایج حاصل از این محاسبات مربوط به اندازه بلورک‌ها، میزان کرنش و چگالی دررفتگی‌ها و فاصله بین صفحات هر نمونه‌ها را به ازای قله ترجیحی وابسته نشان می‌دهد. چنانچه ملاحظه می‌شود اندازه بلورک‌ها با تقریب خوبی با هم قابل مقایسه هستند.

جدول ۴-۴: نتایج وابسته به تحلیل داده‌های XRD نمونه‌ها بازپخت شده در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱ ساعت.

نمونه	قله ترجیحی	$d_{(hkl)}(\text{nm})$	$\delta(\times 10^{-3})(\text{nm})^{-2}$	$\varepsilon(\times 10^{-3})$	$D(\text{nm})$
AV <sub>1</sub>	(۲۰۱)	۰/۲۹۵۹	۰/۹۲۷	۱/۰۸	۳۰/۸۸
AV <sub>2</sub>	(۲۰۱)	۰/۲۷۸۵	۱/۵۳	۱/۴۱	۳۰/۰
AV <sub>3</sub>	(۲۰۱)	۰/۲۸۵۱	۱/۱	۱	۳۱/۴

## خواص الکتریکی

شکل ۴-۱۰ (الف) جریان-ولتاژ نمونه‌های بازپخت شده و نمودارهای ۴-۱۰ (ب، ج و د) نمودارهای جریان-ولتاژ نمونه‌ها را قبل و بعد از بازپخت برای مقایسه نشان می‌دهد. با توجه به این داده‌ها می‌توان مقاومت سطحی و مقاومت ویژه‌ی نمونه‌ها را با استفاده از رابطه (۲-۹) و (۲-۱۰) محاسبه کرد. این محاسبات نشان می‌دهد که همچنین از مقایسه داده‌های بدست آمده ملاحظه می‌شود که مقاومت سطحی لایه‌ها کاهش پیدا کرده‌اند. این امر می‌تواند نشانگر کاهش ترازهای ناکاملی بلوری (عمدتاً تهی جاهای اکسیژن) و به نوبه‌ی خود کاهش پهنای دنباله نواری در نمونه‌ها باشد. مقادیر مقاومت سطحی و مقاومت ویژه الکتریکی نمونه‌ها پس از بازپخت در جدول ۴-۵ ارائه شده است.



شکل ۴-۱۰: (الف) منحنی‌های I-V برای نمونه‌های بازپخت شده (ب، ج، د) نمودار I-V برای نمونه‌های مورد بررسی قبل و بعد از بازپخت.

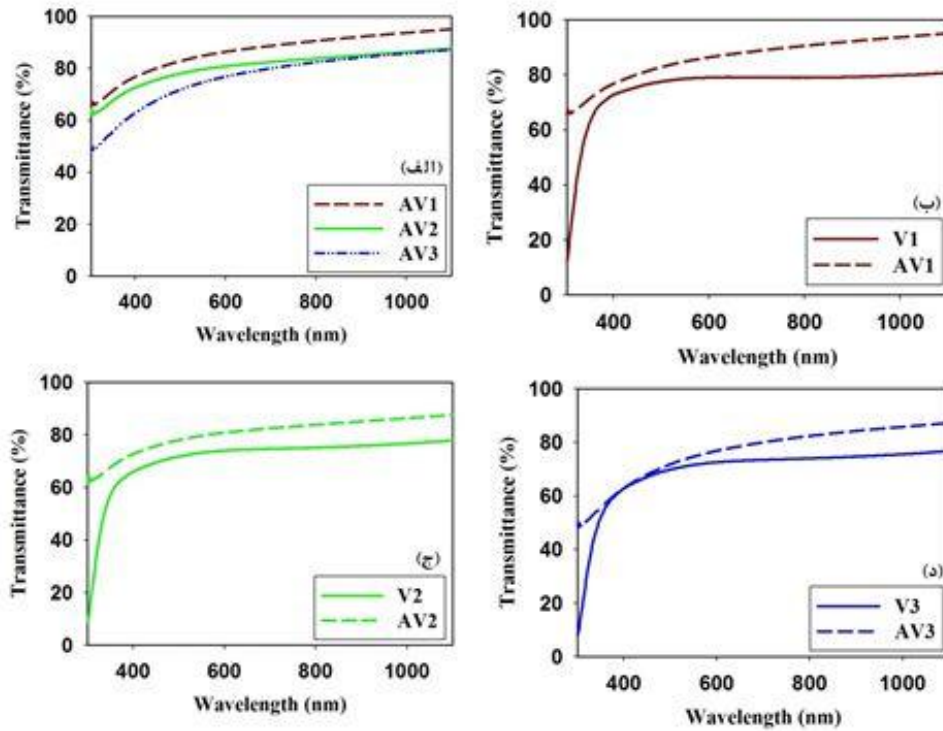
جدول ۴-۵: اطلاعات مربوط به مقاومت نمونه‌ها.

نمونه	$R_{Sh}(G\Omega/sq)$	$\rho(k\Omega.cm)$
$AV_1$	۳	۶۰
$AV_2$	۲	۴۰
$AV_3$	۱/۲	۲۴

### خواص اپتیکی

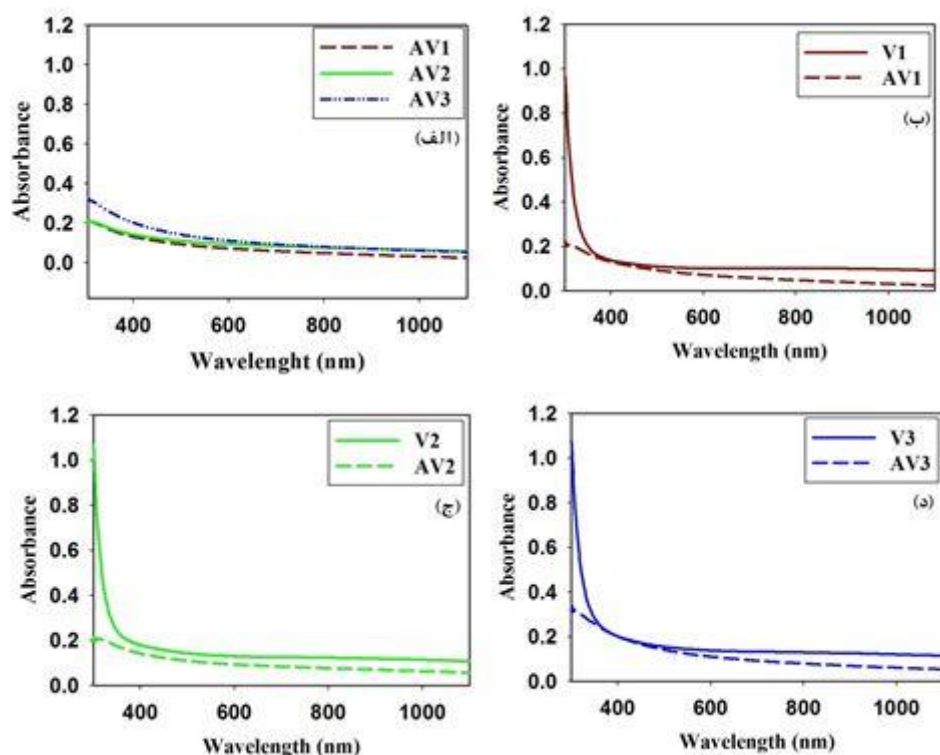
شکل ۴-۱۱ (الف) طیف عبوری نمونه‌ها بازپخت شده و شکل‌های ۴-۱۱ (ب، ج، د) نمودارهای عبور قبل و بعد از بازپخت برای مقایسه نشان می‌دهند. از مقایسه این داده‌ها می‌توان دریافت که با انجام

بازپخت عبور نور از آن‌ها افزایش یافته است. علت این امر می‌تواند ناشی از کاهش پراکندگی فوتون‌ها به هنگام عبور از درون لایه‌ها به دلیل بلورینگی نمونه‌ها پس از بازپخت باشد.



شکل ۴-۱۱: (الف) طیف‌های عبور نمونه‌های بازپخت شده (ب، ج، د) طیف‌های عبور برای نمونه‌های مورد بررسی قبل و بعد از بازپخت.

شکل ۴-۱۲ (الف) جذب نمونه‌ها بازپخت شده و نمودارهای ۴-۱۲ (ب، ج، د) جذب نمونه‌ها را قبل و بعد از بازپخت برای مقایسه نشان می‌دهند. پس از بازپخت جذب نمونه‌ها نسبت به قبل از بازپخت (شکل ۴-۶) کاهش یافته است. این کاهش می‌تواند متأثر از تقلیل پراکندگی فوتون‌ها به علت بلورینگی و در نتیجه عبور آن‌ها از لایه‌ها باشد.

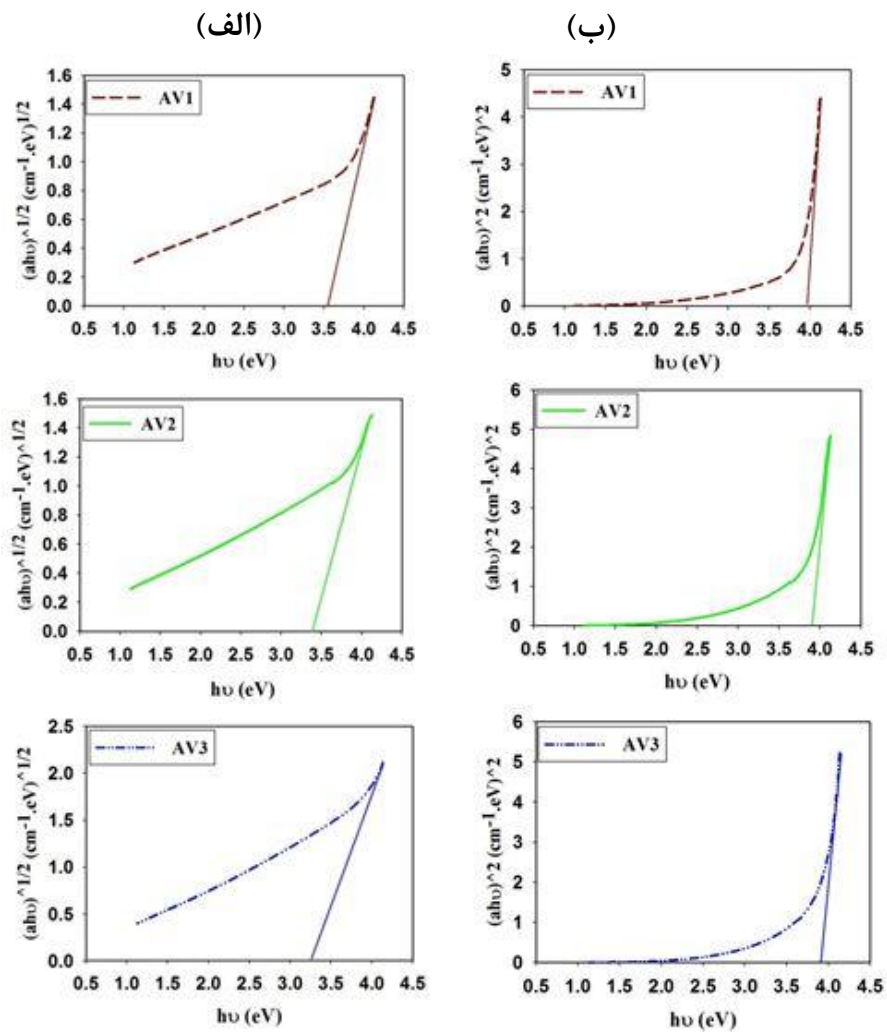


شکل ۴-۱۲: (الف) منحنی جذب اپتیکی برحسب طول موج برای نمونه‌های بازپخت (ب، ج، د) منحنی جذب اپتیکی برای نمونه‌های مورد بررسی برای قبل و بعد از بازپخت.

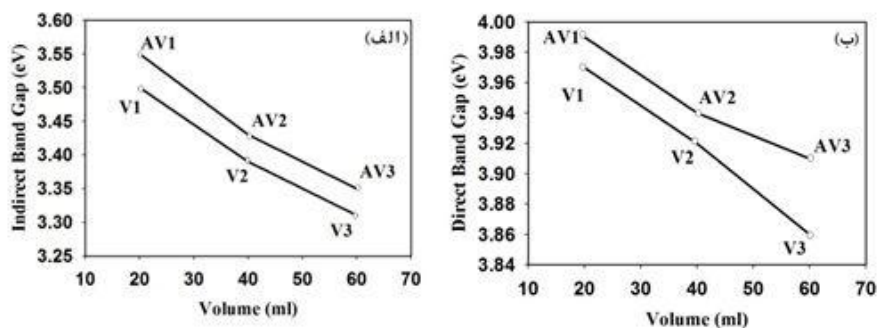
با معلوم شدن طیف جذب لایه‌ها می‌توان بزرگی گاف نواری غیرمستقیم و مستقیم (بخش ۲-۴-۳) و با استفاده از رابطه (۲-۸) و با رسم شیب نمودار  $(ahv)^m$  (به ترتیب به ازای  $m$  مساوی با  $۵/۰$  و  $۲$ ) برحسب  $h\nu$  و تعیین محل برونابی داده‌ها در ناحیه انرژی‌های بالا با محور افقی ( $a=0$ ) بدست آورد. این نتایج در شکل ۴-۱۳ و نتایج بدست آمده مربوط به گاف نواری غیرمستقیم و مستقیم نمونه‌ها به ازای حجم‌های متفاوت قبل و پس از بازپخت در شکل ۴-۱۴ نشان داده شده است. به طوری که گاف نواری غیرمستقیم آنها پس از بازپخت (شکل ۴-۱۳ الف) از  $۳/۵۵$  به  $۳/۴۴$  و سپس به  $۳/۳۴$  eV و گاف نواری مستقیم آنها (شکل ۴-۱۳ ب) از  $۳/۹۹$  به  $۳/۹۴$  و سرانجام به  $۳/۹۰$  eV کاهش یافته است. این تغییرات چنانچه در بخش خواص الکتریکی لایه‌ها اشاره گردید ناشی از کاهش پهنای دنباله نواری وابسته به ترازهای شبه بخشنده ناشی از ناکاملی‌های بلوری بر اثر بازپخت در نمونه‌هاست. با توجه به



نتایج بدست آمده ملاحظه می شود که گاف نواری غیرمستقیم و مستقیم اپتیکی لایه ها همگی نسبت به قبل از بازپخت افزایش یافته اند.



شکل ۴-۱۳: (الف) تغییرات  $(ah\nu)^{1/2}$  بر حسب  $h\nu$  (ب)  $(ah\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  برای نمونه های بازپخت شده.



شکل ۴-۱۴: (الف) تغییرات گاف نواری غیرمستقیم و (ب) گاف نواری مستقیم در نمونه های بازپخت شده.

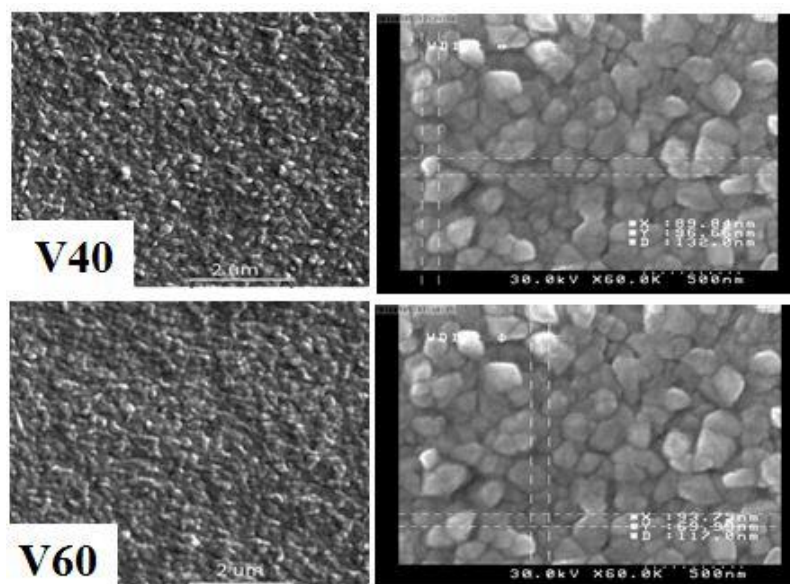
## ۴-۲-۳ بررسی اثر حجم بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک و نانو ساختارهای $WO_3$ بر روی

### زیرلایه FTO و پاسخ الکتروکرومیکی نمونه‌ها

در این بخش به بررسی خواص الکتروکرومیکی دو نمونه اکسید تنگستن که در دو حجم ۴۰ و ۶۰ ml بر روی زیرلایه رسانای شفاف FTO لایه نشانی شده‌اند و در محلول الکترولیت  $LiClO_4$  ۰/۵M قرار گرفته‌اند (به ترتیب با  $V_{40}$  و  $V_{60}$ ) می‌پردازیم (جزئیات مربوط به سامانه آزمایشگاهی و محلول مورد استفاده در بخش ۳-۳-۴ آمده است).

### مورفولوژی سطح

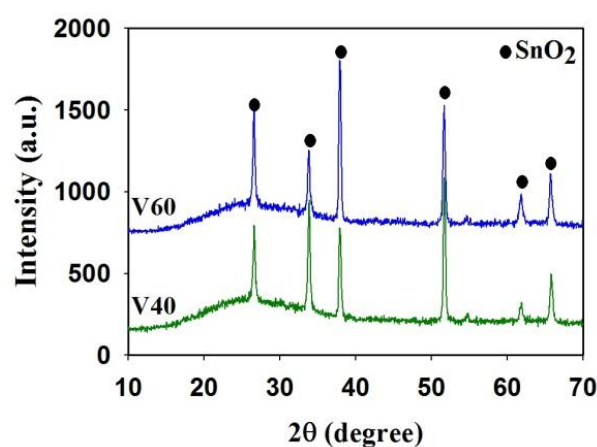
شکل ۴-۱۵ نشان دهنده تصاویر FESEM نمونه‌های مورد بررسی می‌باشد. این تصاویر نشان دهنده آن است که سطح هر دو نمونه به صورت دانه‌هایی نسبتاً یکنواخت با ابعاد کوچک‌تر از ۱۰۰ nm رشد پیدا کرده‌اند. همچنین چنانچه پیداست نمونه  $V_{40}$  از سطحی ناصاف‌تر از نمونه  $V_{60}$  برخوردار است. به طور کلی ملاحظه می‌شود که با افزایش حجم محلول اسپری اندازه دانه‌ها به مرور ریزتر و در هم تنیده‌تر شده است.



شکل ۴-۱۵: تصاویر FESEM نمونه‌های تهیه شده به ترتیب در حجم‌های ۴۰، ۶۰ ml در مقیاس‌های  $2\mu m$  و  $500\text{ nm}$ .

## خواص ساختاری

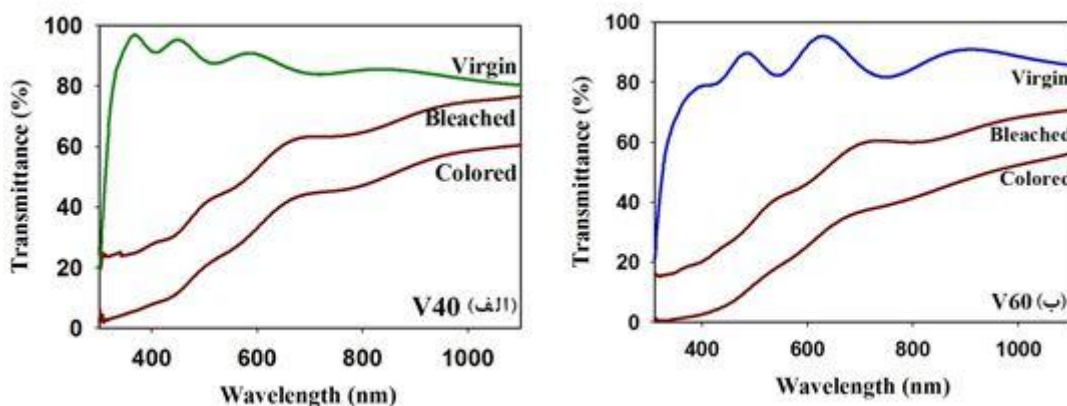
شکل ۴-۱۶ آنالیز ساختاری نمونه‌ها را بر روی زیرلایه FTO نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده حاکی از آن است که تمام قله‌ها مربوط به  $\text{SnO}_2$  به عنوان زیرلایه بوده و هیچ قله‌ای که مبنی بر شکل گیری اکسید تنگستن بلوری باشد مشاهده نمی‌شود. این موضوع می‌تواند بدین معنا باشد که لایه‌های تشکیل شده از فاز آمورف  $\text{WO}_3$  برخوردارند.



شکل ۴-۱۶: طیف‌های XRD نمونه‌های تهیه شده در نمونه‌های  $V_{60}$  و  $V_{40}$ .

## بررسی رفتار الکتروکرومیکی نمونه‌ها

شکل ۴-۱۷ طیف عبور اپتیکی این دو نمونه را در بازه طول موجی  $300-1100\text{nm}$  در سه حالت اولیه پس از رشد (Virgin)، در حالت رنگی شده (Colored) و سرانجام رنگ از دست داده (Bleached) نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که در این اندازه‌گیری‌ها، نمونه که مرجع در طیف نگار شیشه اندود شده با FTO بوده است.



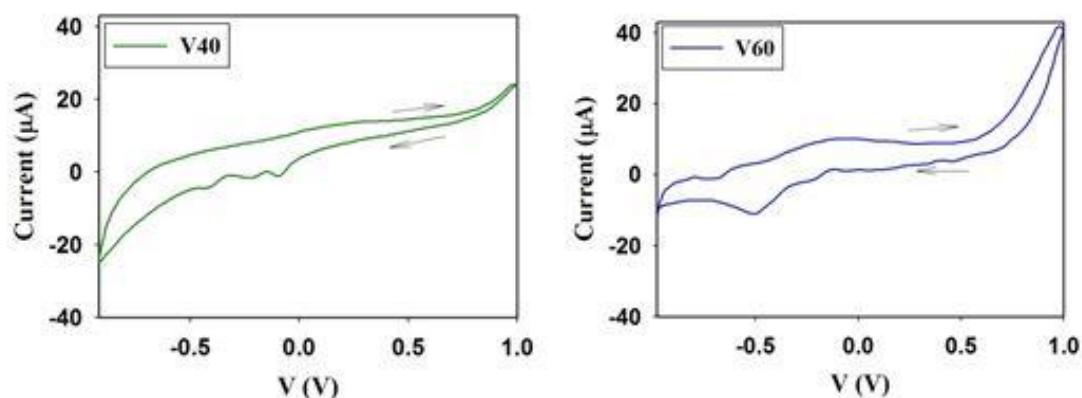
شکل ۴-۱۷: طیف عبور اپتیکی برای نمونه (الف) V<sub>40</sub> و (ب) V<sub>60</sub> در شرایط اولیه، رنگی شده و رنگ از دست داده.

در این بین نمونه V<sub>40</sub> در ناحیه مرئی در طول موج  $\lambda = 630 \text{ nm}$  [۲۵] در حالت رنگی از مقدار عبور اپتیکی در حدود ۳۸٪ و در حالت بی رنگ در حدود ۵۸٪ برخوردار است. در حالی که نمونه V<sub>60</sub> در همین طول موج در حالت رنگی دارای عبوری در حدود ۳۰٪ و در حالت بی رنگ شده در حدود ۵۱٪ می باشد. به منظور یافتن نمونه بهینه در این مجموعه می توان از رابطه (۲-۹) به منظور تعیین چگالی اپتیکی نمونه‌ها استفاده کرد. نتایج حاکی از آن است که:

$$(\Delta OD)_{V40} = 0/42$$

$$(\Delta OD)_{V60} = 0/53$$

نشانه بزرگتر بودن ضریب بهینگی در نمونه با حجم محلول ۶۰ ml (V<sub>60</sub>) می باشد. شکل ۴-۱۸ چرخه ولتاژتری مربوط به این دو نمونه را نشان می دهد. در این شکل پیکان‌ها نشانگر جهت جاروب منحنی جریان-ولتاژ (CV) می باشد. با توجه به این نتایج و مقایسه سطح محصور شده ملاحظه می شود که نمونه V<sub>60</sub> عملکرد الکتروکرومیک مناسبتری نسبت به نمونه V<sub>40</sub> دارد. این بهینگی در عملکرد الکتروکرومیک می تواند با توجه به گزارش یانگ و همکاران [۴۷]، ناشی از مورفولوژی و میکروساختار لایه WO<sub>3</sub> باشد، به طوری که لایه‌های با مرزخانه‌های کوچکتر که از سطح تماس بیشتری با محلول الکتروکرومیک برخوردارند می تواند در تسهیل ورود و خروج یون‌های فلزی (Li<sup>+</sup>) جهت رنگی شدن و یا بی رنگی نمونه موثر باشد.



شکل ۴-۱۸: چرخه‌های ولتامتری در نمونه‌های  $V_{40}$  و  $V_{60}$ .

## نتیجه گیری

ما در این تحقیق لایه‌های نانو ساختار  $WO_3$  را بر روی زیرلایه شیشه به روش اسپری پایرولیز با حجم‌های متفاوت ۲۰، ۴۰ و ۶۰ ml لایه نشانی کردیم. تصاویر FESEM نشانگر شکل‌گیری رشته‌های حلقوی بوده که با افزایش حجم محلول اسپری بمرور از تراکم آن‌ها کاسته می‌شود. طیف XRD نمونه‌ها حاکی از آن است که دو نمونه با حجم‌های ۲۰ و ۶۰ ml دارای ساختار آمورف و نمونه با حجم ۴۰ ml به صورت بس بلوری در فاز ششگوشی رشد پیدا کرده‌اند. تغییرات گاف نواری غیرمستقیم نمونه‌ها با توجه به نتایج بدست آمده از خواص الکتریکی آن‌ها نشانگر تأثیر پهنای دنباله نواری در مقدار این گاف ممنوع انرژی است. نمونه‌ها دارای رسانندگی نوع n می‌باشند.

در ادامه به بررسی تأثیر بازپخت بر خواص فیزیکی این لایه‌ها در شرایط دمایی  $500^\circ C$  در شرایط هوا به مدت یک ساعت پرداخته‌ایم. تصاویر FESEM نمونه‌ها نشانگر آن بود مورفولوژی سطح تغییرات قابل توجهی پیدا نکرده، لکن طیف XRD نمونه‌ها حاکی از شکل‌گیری فاز بس بلوری در هر سه نمونه شده است. طیف عبور اپتیکی نمونه‌ها نشان دهنده شفافیت بیشتر نمونه‌ها پس از بازپخت این

تغییرات می‌تواند ناشی از کاهش پراکندگی فوتون‌ها به هنگام عبور از درون لایه‌ها به دلیل بلورینگی نمونه‌ها پس از بازپخت باشد.

ما در این تحقیق همچنین به مطالعه لایه‌های نانو ساختار  $WO_3$  رشد یافته بر روی زیرلایه FTO در حجم‌های متفاوت ۴۰ و ۶۰ ml پرداختیم. تصاویر FESEM نمونه‌ها نشانگر شکل گیری دانه‌هایی به ابعاد ۱۰۰ nm و یا کمتر در سطح لایه‌ها بوده است به طوری که با افزایش حجم محلول اندازه دانه‌ها کوچک‌تر فشرده‌تر و در هم تنیده‌تر شده‌اند. طیف XRD این نمونه‌ها حاکی از آن است که هر دو نمونه دارای ساختار آمورف می‌باشند. طبق چرخه ولتامتری و عبور نمونه‌ها در دو حالت رنگی و رنگ از دست داده و همچنین تغییرات چگالی اپتیکی نمونه‌ی  $V_{60}$  از خواص الکتروکرومیکی مناسب‌تری نسبت به نمونه  $V_{40}$  برخوردار است.

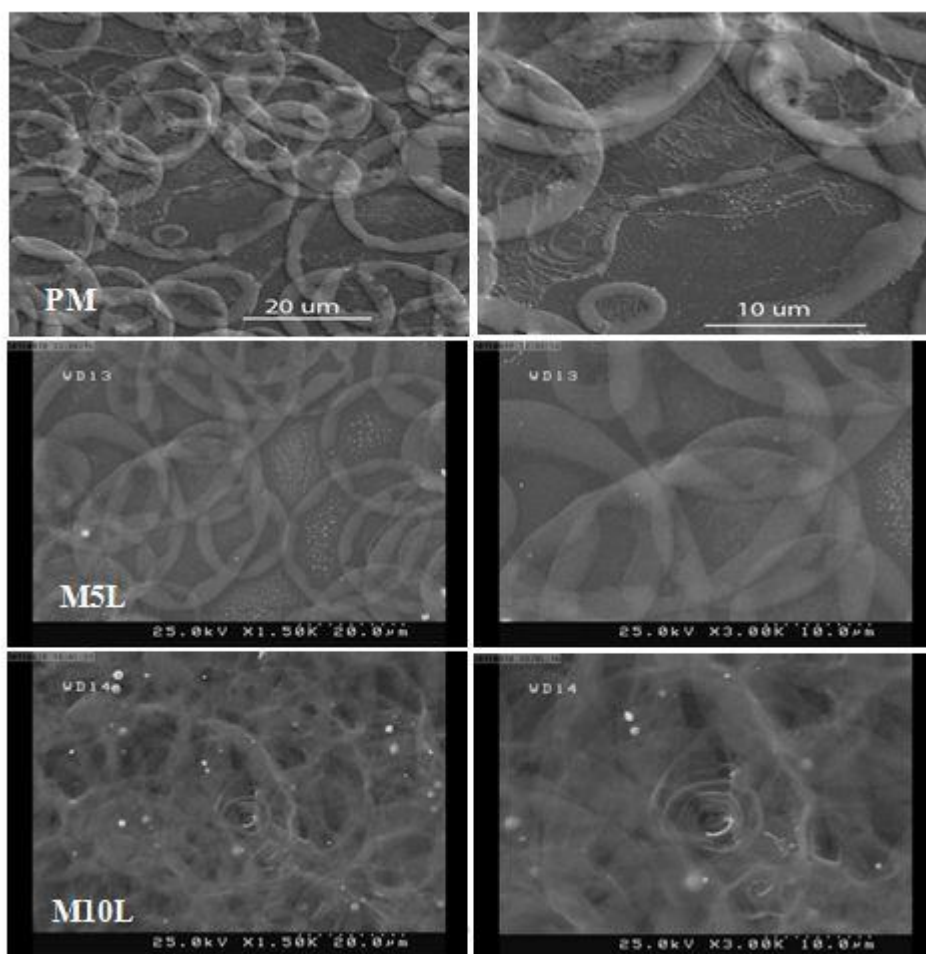
### ۳-۴ بررسی اثر آلاینش Li بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک و نانوساختارهای WO<sub>3</sub>

در این بخش از تحقیق خود به مطالعه‌ی تأثیر آلاینش Li بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید تنگستن از جمله مورفولوژی سطح، خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه‌ها می‌پردازیم. در این مرحله از ۴۰ ml محلول آمونیوم تنگستات [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>]، که جزییات کارهای آزمایشگاهی لازم جهت تهیه این محلول در بخش ۲-۳-۳ آمده است با غلظت ۰/۱ M استفاده شده است. به منظور نمونه‌های آلاینش از پودر کلرید لیتیم (LiCl) به منظور دستیابی نمونه‌هایی با آلاینش Li به نسبت-های اتمی صفر (نمونه PM که همان نمونه V<sub>2</sub> در بخش قبل)، ۵ و ۱۰ درصد که در ۲۰ ml آب دو بار یونیزه حل شده است برای لایه نشانی با آهنگ ۵ ml/min بر روی زیرلایه شیشه در دمای ۴۰۰°C استفاده کرده‌ایم. این نمونه‌ها به ترتیب با اسامی PM, M5L, M10L نامگذاری شده‌اند.

### ۳-۴-۱ بررسی نمونه‌های رشد یافته

#### مورفولوژی سطح

شکل ۴-۱۹ نشان دهنده تصاویر FESEM نمونه‌های رشد داده شده در دو مقیاس ۱۰ و ۲۰ μm می‌باشد. در این تصاویر نشان دهنده حضور رشته‌های مشبک و حلقه‌ای می‌باشد که با افزایش میزان آلاینش میزان این رشته‌ها بیشتر و در هم تنیده‌تر شده و قطر آن‌ها کاهش یافته است.

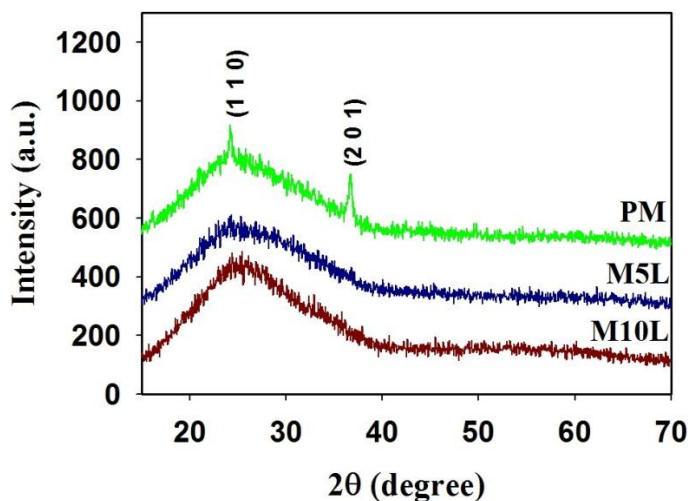


شکل ۴-۱۹: تصاویر FESEM نمونه‌های  $WO_3$  خالص (PM) و آرایش یافته با Li به نسبت‌های اتمی ۵ و ۱۰٪ (نمونه‌های M5L و M10L).

### خواص ساختاری

شکل ۴-۲۰ طیف‌های XRD لایه‌های نازک اکسید تنگستن خالص و آرایش یافته با Li را نشان می‌دهد. در این شکل قله پهن در گستره ۱۵ تا ۴۰ درجه به زیرلایه شیشه نسبت داده می‌شود [۱۷]. نتایج بدست آمده از این طیف حاکی از آن است که اگرچه نمونه خالص (PM) دارای ساختار بس بلوری در فاز ششگوشی با ثابت‌های شبکه‌ای  $a=b=7/29 \text{ \AA}$ ،  $c=3/89 \text{ \AA}$  با دو قله نسبتاً هم شدت در جهت‌های (۱۱۰) و (۲۰۱) می‌باشد، نمونه‌های آلاینده با لیتیم دارای ساختار آمورف هستند.

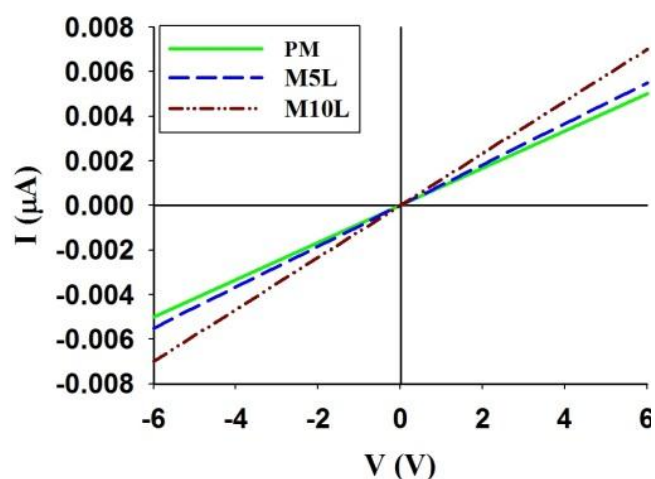




شکل ۴-۲: طیف‌های XRD نمونه‌های اکسید تنگستن خالص و آلیش یافته با Li درصدهای متفاوت ۵، ۱۰٪ اتمی.

### خواص الکتریکی و ترموالکتریکی

شکل ۴-۲۱ نمودار جریان-ولتاژ نمونه‌ها را نشان می‌دهد. با استفاده از این داده‌ها می‌توان مقاومت سطحی و مقاومت ویژه‌ی نمونه‌ها را با استفاده از رابطه (۲-۹) و (۲-۱۰) محاسبه کرد. این محاسبات نشان می‌دهد که مقاومت سطحی با افزایش درصد ناخالصی کاهش یافته‌اند. مقادیر مقاومت سطحی و مقاومت ویژه الکتریکی نمونه‌ها در جدول ۴-۶ ارائه شده است. این تغییرات می‌تواند گویای تفاوت در تراکم حامل‌های بار آزاد در نمونه‌ها ناشی از تراکم توزیع ترازهای ناکاملی‌های شبه بخشنده ذاتی در لایه سنتز شده در نزدیکی لبه نوار رسانش در این لایه‌ها باشد. چنانچه انتظار می‌رود نمونه‌ی با تراکم حامل بیشتر از جذب اپتیکی بیشتر و یا به بیان دیگر از عبور پایین‌تری در مقایسه با نمونه‌ی با تراکم حامل کمتر در گستره طول موج‌های بلند برخوردار است.

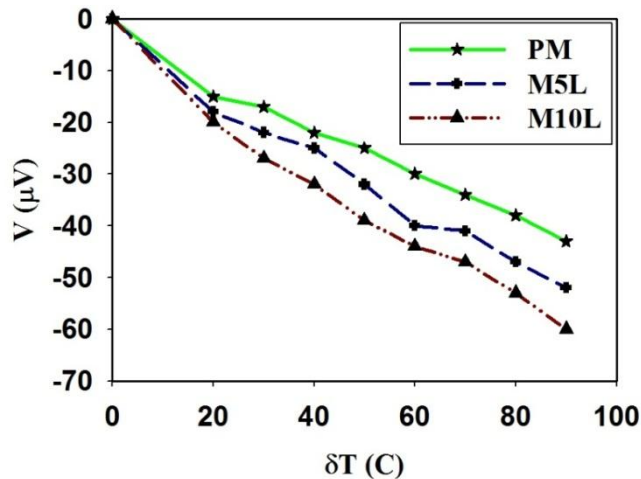


شکل ۴-۲۱: مشخصه جریان-ولتاژ در نمونه‌های  $WO_3$  خالص و آلاینش یافته با Li.

جدول ۴-۶: اطلاعات مربوط به مقاومت نمونه‌ها.

نمونه	$R_{Sh}(G\Omega/sq)$	$\rho(k\Omega.cm)$
PM	۱/۲۰	۲۴
M5L	۱/۰۹	۲۱/۸
M10L	۰/۸۵	۱۷

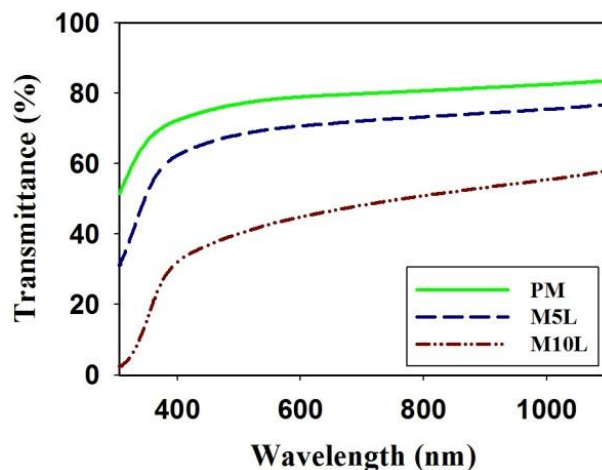
شکل ۴-۲۲ نتایج آزمایش اثر سیبک نمونه‌های خالص و آلاینش یافته با لیتیم را نشان می‌دهد. این نتایج حاکی از آن است که حامل‌های اکثریت در این نمونه‌ها الکترون‌ها بوده و در نتیجه این نمونه‌ها دارای رسانندگی نوع n می‌باشند.



شکل ۴-۲۲: نمودار تغییرات ولتاژ بر حسب دما وابسته به آزمایش سیبک برای نمونه‌های مورد مطالعه.

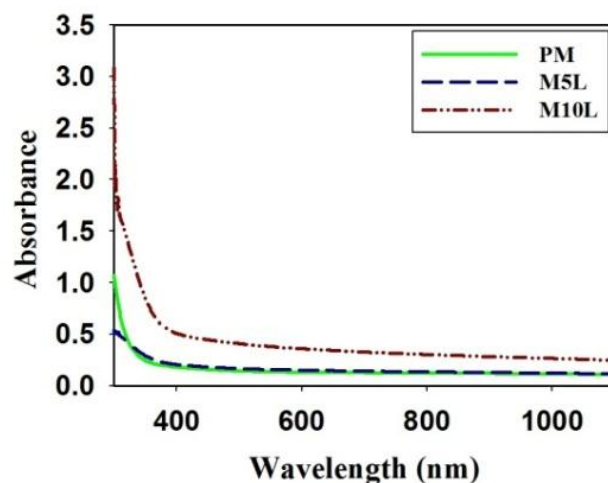
## خواص اپتیکی

شکل ۴-۲۳ طیف عبوری نمونه‌های مورد مطالعه را در بازه طول موج ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ nm نشان می‌دهد. این نتایج نشانگر آن است که نمونه خالص از بیشترین میزان عبور (در حدود ۸۰٪) در مقایسه با نمونه‌های آلاینده (به ترتیب در حدود ۷۰ و ۴۵ درصد) برخوردار است. علت این امر می‌تواند ناشی از کیفیت بلوری بالاتر در این نمونه باشد. روند منظم کاهشی میزان عبور در نمونه‌های آلاینده می‌تواند متأثر از افزایش تراکم مراکز پراکندگی فوتون‌ها ناشی از اتم‌های ناخالصی Li در شبکه اتم‌های میزبان در این نمونه‌ها باشد. تغییرات میزان عبور لایه‌ها در ناحیه طول موج‌های فرورسرخ نزدیک ( $> 700 \text{ nm}$ ) در این نمونه‌ها می‌تواند وابسته به میزان جذب نور توسط حامل‌های آزاد باشد، به طوری که نمونه با بیشترین مقاومت الکتریکی (کمترین تراکم حامل آزاد) -نمونه PM- از بیشترین عبور و نمونه با کمترین مقاومت الکتریکی -نمونه M10L- از کمترین عبور نوری برخوردار است.



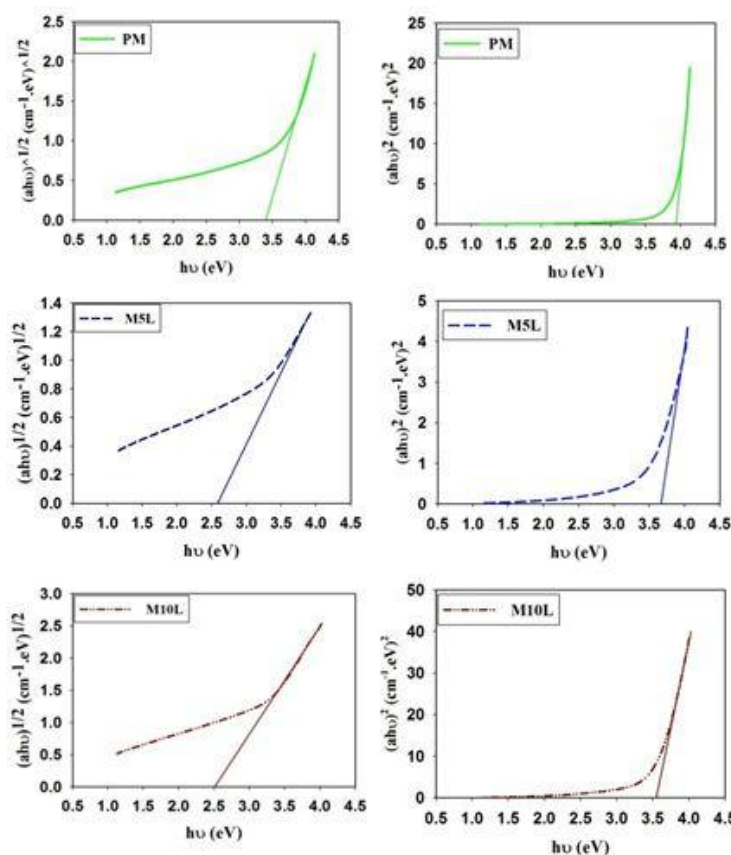
شکل ۴-۲۳: طیف‌های عبور نمونه‌های  $WO_3$  خالص و آلیش یافته با Li درصدهای اتمی متفاوت صفر، ۵، ۱۰٪.

شکل ۴-۲۴ جذب نمونه‌ها را برحسب تابعی از طول موج نشان می‌دهد. این نتایج حاکی از جذب پایین نمونه‌ها در ناحیه طول موجی فرابنفش ( $\lambda \leq 400 \text{ nm}$ ) می‌باشد. که با افزایش میزان ناخالصی ضمن انتقال منحنی جذب به سوی بالا، لبه جذب به سمت طول موج‌های بلندتر جابجا شده است. این تغییرات می‌تواند نشان دهنده تشکیل دنباله نواری در داخل گاف نواری باشد که به نوبه‌ی خود بر مقدار گاف نواری ماده، که در ادامه به آن پرداخته‌ایم، تأثیر بگذارد.

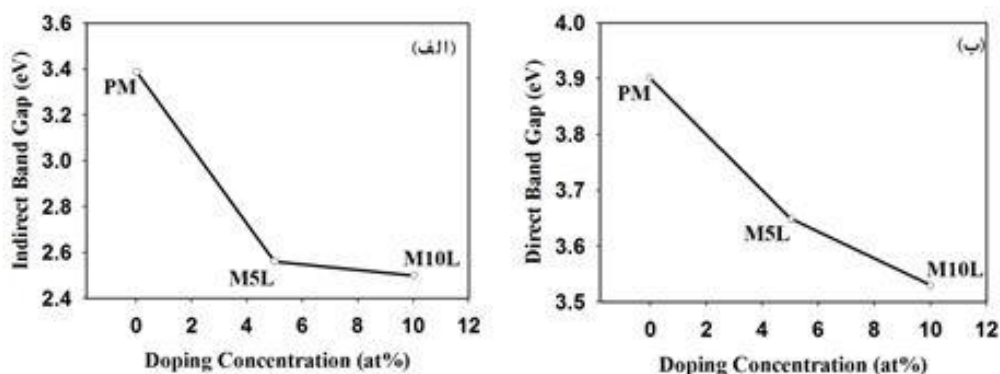


شکل ۴-۲۴: جذب اپتیکی برحسب طول موج برای نمونه‌های خالص و آلیش یافته با Li.

با معلوم شدن طیف جذب لایه‌ها می‌توان بزرگی گاف نواری غیرمستقیم (بخش ۲-۴-۳) و با استفاده از رابطه‌ی تاک (۲-۸) و با رسم شیب نمودار  $(ah\nu)^m$  (به ازای  $m=0.5$  برای گاف نواری غیرمستقیم و  $m=2$  برای گاف مستقیم) برحسب  $h\nu$  و تعیین محل برون‌یابی داده‌ها در ناحیه انرژی‌های بالا با محور افقی بدست آورد. این محاسبات در شکل ۴-۲۵ و نتایج بدست آمده مربوط به گاف نواری غیرمستقیم و مستقیم نمونه‌ها به ازای درصد‌های اتمی متفاوت آلایش لیتیوم در شکل ۴-۲۵ نشان داده شده است. علاوه بر این با توجه به جزئیات نتایج بدست آمده ملاحظه می‌شود که با افزایش درصد ناخالصی، گاف نواری غیرمستقیم لایه‌ها (PM، M5L و M10L) به ترتیب از ۳/۳۹ به ۲/۵۶ eV و ۲/۵۰ eV و گاف مستقیم نمونه‌ها از ۳/۹۰ به ۳/۶۵ و سپس به ۳/۵۳ کاهش یافته است. این روند کاهشی در بزرگی گاف نواری لایه‌ها می‌تواند ناشی از وجود شکل‌گیری حالت‌های جایگزیده ناخالصی‌ها و افزایش پهنای دنباله نواری با افزایش تراکم ناخالصی در این نمونه‌ها باشد [۲۶].



شکل ۴-۲۵: تغییرات  $(ah\nu)^{1/2}$  و  $(ah\nu)^2$  برحسب  $h\nu$  برای نمونه‌های WO<sub>3</sub> و آلایش یافته با Li.



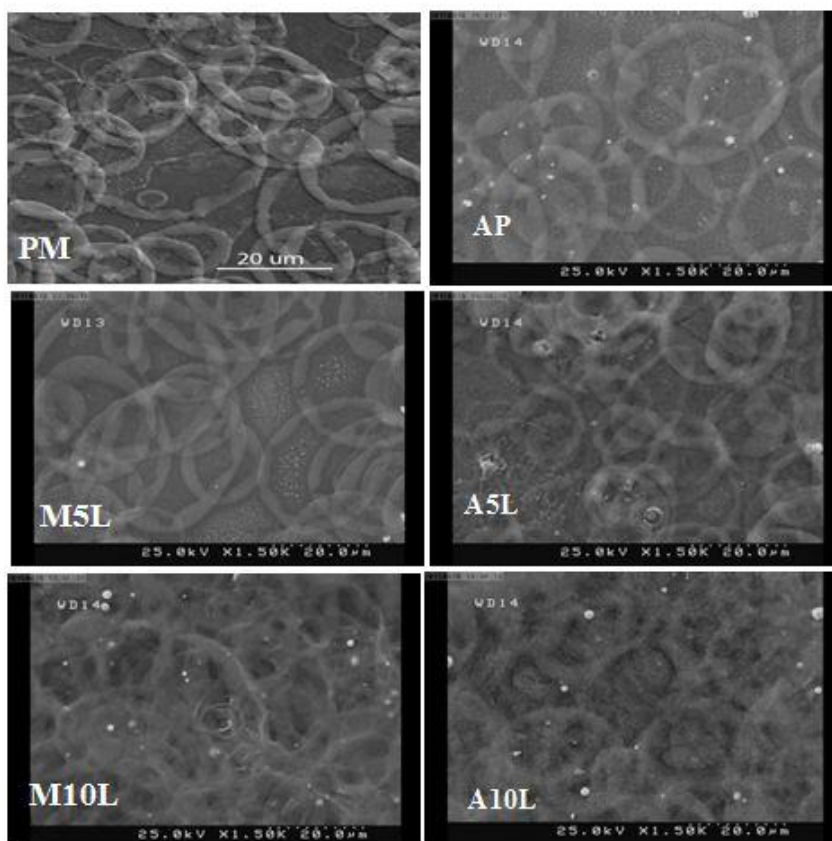
شکل ۴-۲۶: الف) تغییرات گاف نواری غیرمستقیم ب) گاف نواری مستقیم نمونه‌های  $WO_3$  خالص و آلیش یافته با Li

#### ۴-۳-۲ تأثیر بازپخت بر خواص فیزیکی نمونه‌ها

در این بخش ما برای نمونه‌های خالص و آلیش یافته با لیتیوم با درصدهای اتمی متفاوت اقدام به بازپخت نمونه‌ها در دمای  $500^\circ C$  در شرایط هوا به مدت ۱ h نموده‌ایم، که به ترتیب آن‌ها را با نام‌های A10L, A5L, AP نامگذاری شده‌اند. در ادامه به بررسی مورفولوژی سطح نمونه، خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی این نمونه‌ها پرداخته‌ایم.

#### مورفولوژی سطح

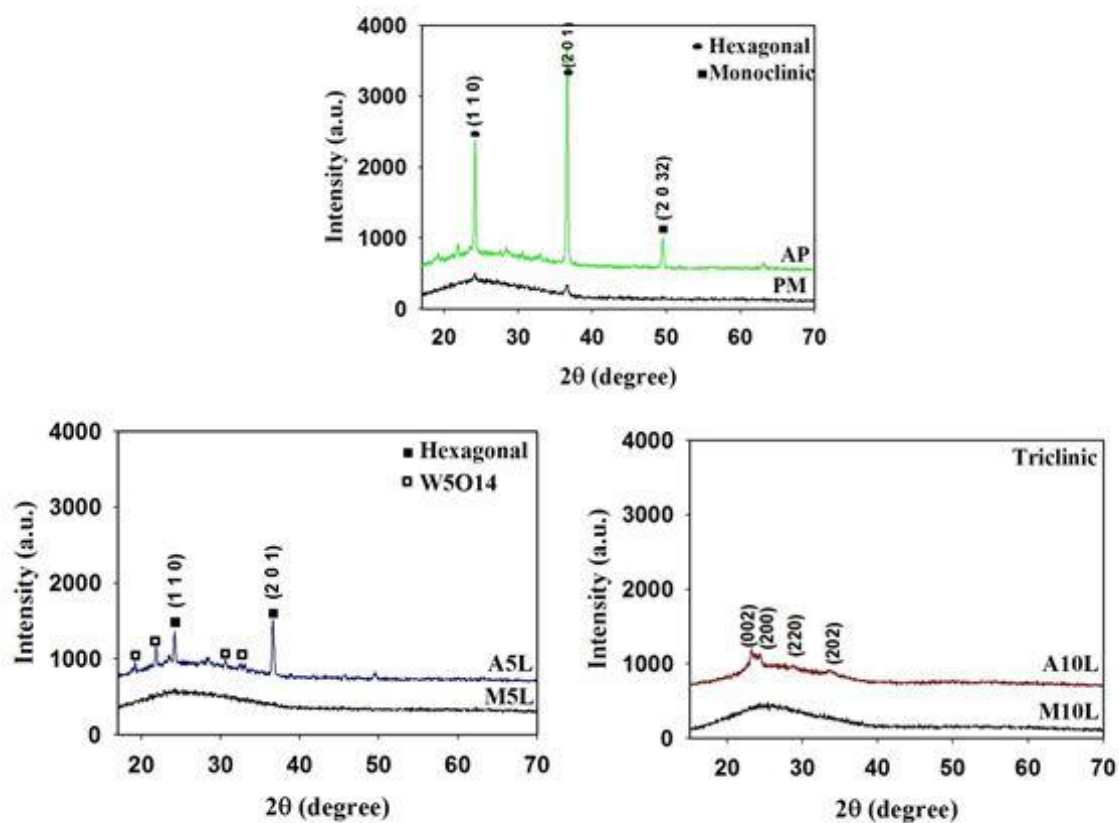
شکل ۴-۲۷ مورفولوژی سطح نمونه‌ها قبل و بعد از بازپخت را با مقیاس  $20 \mu m$  نشان می‌دهد. این تصاویر حاکی از آن است که با انجام عملیات بازپخت تغییرات چندانی در مورفولوژی سطح نمونه‌ها در مقایسه با شرایط قبل از بازپخت رخ نداده است.



شکل ۴-۲۷: تصاویر FESEM نمونه‌های  $WO_3$  خالص (AP) و آلیش یافته با Li قبل و بعد از بازپخت.

### خواص ساختاری

شکل ۴-۲۸ ساختار بلوری لایه‌های نازک را قبل و بعد از بازپخت نشان می‌دهد. اگرچه نمونه‌های M10L و M5L قبل از بازپخت از طبیعت آمورف برخوردار بوده و نمونه PM دارای ساختار بس بلوری و با فاز ششگوشی (هگزاگونال) است، چنانچه که از نتایج XRD نمونه‌ها پیداست پس از بازپخت هر سه نمونه به صورت بس بلوری درآمده‌اند. در این شرایط نمونه‌ی PM در دو فاز ششگوشی (هگزاگونال) و تک میلی (مونوکلینیک) و نمونه A5L در فاز ششگوشی (هگزاگونال) و همچنین چهارگوشی (تتراگونال)  $W_5O_{14}$  می‌باشد. نمونه A10L در فاز سه میلی (تری کلینیک) رشد یافته است. اطلاعات مربوط به ثابت‌های شبکه‌ای نمونه‌ها در جدول ۴-۷ ارائه شده است.



شکل ۴-۲۸: طیف XRD نمونه‌های  $WO_3$  خالص و آلیش یافته با Li بازپخت شده.

جدول ۴-۷: اطلاعات مربوط به ثابت‌های شبکه‌ای نمونه خالص و آلیش یافته با Li بازپخت شده.

نمونه	فاز	a (Å)	b (Å)	c (Å)
AP	ششگوشی	۷/۲۹	۷/۲۹	۳/۸۹
	تک میلی	۱۱/۹۳	۳/۸۲	۵۹/۷۶
A5L	ششگوشی	۷/۲۹	۷/۲۹	۳/۸۹
A10L	سه میلی	۷/۳	۷/۵۲	۷/۶۹



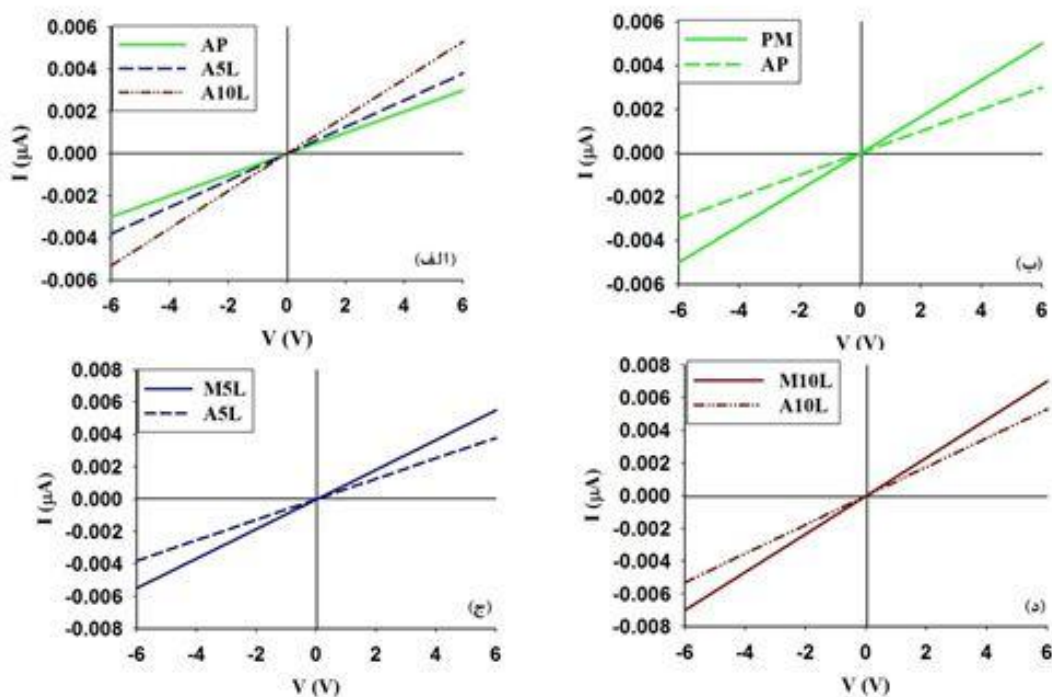
با استفاده از نظریه‌های وابسته به ساختار بلوری لایه‌ها می‌توان به اطلاعات مهمی از جمله فاصله‌ی بین صفحات بلوری (رابطه‌ی ۱-۲)، ابعاد بلورک‌ها (رابطه‌ی ۲-۲)، میزان کرنش (رابطه‌ی ۳-۲) و نیز چگالی دررفتگی‌ها (رابطه‌ی ۴-۲)، در لایه‌ها پی برد که در ادامه بدان پرداخته‌ایم. جدول ۴-۸ نتایج حاصل از محاسبات مربوط به اندازه بلورک‌ها، میزان کرنش، چگالی دررفتگی‌ها و فاصله بین صفحات هر نمونه به ازای قله ترجیحی وابسته نشان می‌دهد. اندازه بلورک‌ها با تقریب خوبی با هم مقایسه هستند.

جدول ۴-۸: نتایج وابسته به تحلیل داده‌های XRD نمونه‌ها بازپخت شده در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱ ساعت.

نمونه	قله ترجیحی	$d_{(hkl)}(\text{nm})$	$\delta(\times 10^{-3})(\text{nm})^{-2}$	$\varepsilon(\times 10^{-3})$	$D(\text{nm})$
AP	(۲۰۱)	۰/۲۷۸۵	۱/۵۳	۱/۴۱	۳۰/۰
A5L	(۲۰۱)	۰/۳۰۹۰	۱/۰۴	۱/۱۱	۳۰/۸۸

### خواص الکتریکی

شکل ۴-۲۹(الف) نمودار جریان-ولتاژ نمونه‌های بازپخت و نمودارهای ۴-۲۹(ب، ج، د) نمودارهای جریان-ولتاژ نمونه‌ها را قبل و بعد از بازپخت برای مقایسه نشان می‌دهد. با توجه به این داده‌ها می‌توان مقاومت سطحی و مقاومت ویژه نمونه‌ها را با استفاده از روابط (۲-۹) و (۲-۱۰) محاسبه کرد. این محاسبات نشان می‌دهد که مقاومت سطحی لایه‌ها پس از بازپخت کاهش پیدا کرده‌اند. این امر می‌تواند نشانگر کاهش ترازهای ناکاملی بلوری و به نوبه خود کاهش پهنای دنباله نواری در نمونه‌ها باشد. مقادیر مقاومت سطحی و مقاومت ویژه الکتریکی نمونه‌ها پس از بازپخت در جدول ۴-۹ ارائه شده است. چنانچه پیداست مقادیر این مقاومت‌ها پس از بازپخت کاهش یافته است.



شکل ۴-۲۹: (الف) منحنی I-V برای نمونه‌های بازیخت شده (ب، ج، د) نمودار I-V برای نمونه‌های مورد بررسی قبل و بعد از بازیخت.

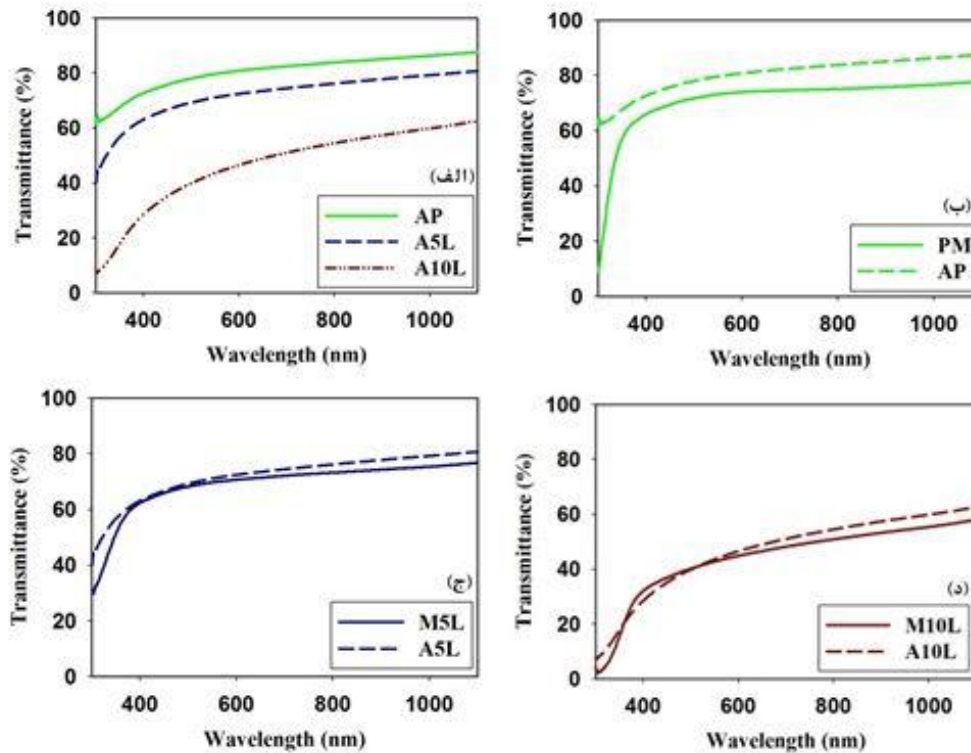
جدول ۴-۹: اطلاعات مربوط به مقاومت نمونه‌ها.

نمونه	$R_{sh}(G\Omega/sq)$	$\rho(k\Omega.cm)$
AP	۲/۰	۴۰
A5L	۱/۵	۳۰
A10L	۱/۲	۲۳

### خواص اپتیکی

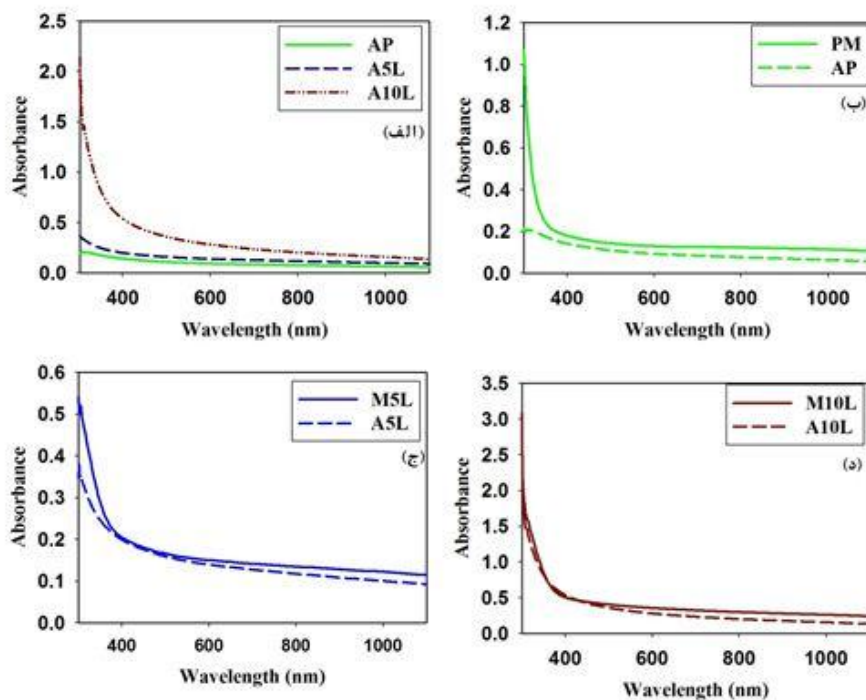
شکل ۴-۳۰ (الف) نمودار عبور اپتیکی نمونه‌های بازیخت شده و نمودارهای ۴-۳۰ (ب، ج، د) نمودارهای عبور قبل و بعد از بازیخت برای مقایسه نشان می‌دهند از مقایسه این داده‌ها می‌توان دریافت که با انجام بازیخت نمونه‌ها همگی شفاف‌تر شده و عبور نور از آن افزایش یافته است. علت این

امر می‌تواند ناشی از کاهش پراکندگی فوتون‌ها به هنگام عبور از درون لایه‌ها به دلیل بلورینگی نمونه-ها پس از بازپخت باشد.



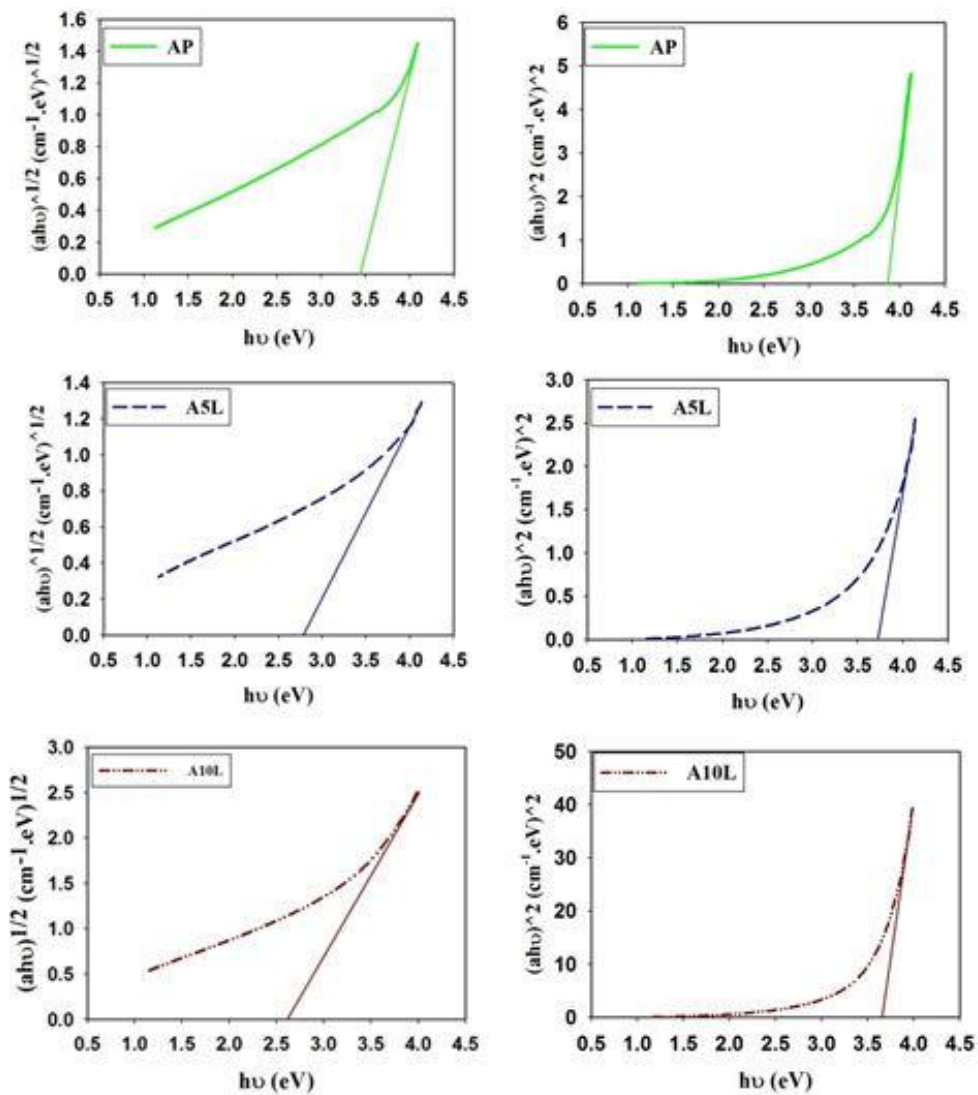
شکل ۴-۳۰: طیف عبور نمونه‌های خالص و آرایش یافته با Li بازپخت شده.

شکل ۴-۳۱ (الف) جذب نمونه‌ها بازپخت شده و نمودارهای ۴-۳۱ (ب، ج، د) نمودارهای ضریب جذب نمونه‌ها قبل و بعد از بازپخت برای مقایسه نشان می‌دهند. پس از بازپخت جذب نمونه‌ها نسبت به قبل از بازپخت کاهش یافته است. این کاهش می‌تواند متأثر از تقلیل پراکندگی فوتون‌ها به علت بلورینگی لایه‌ها باشد.

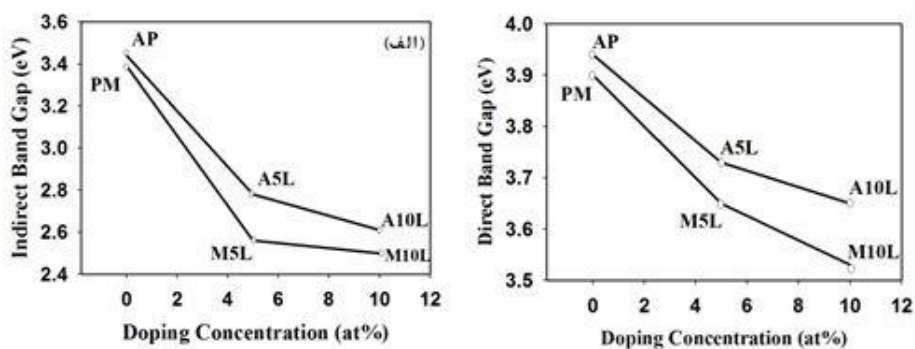


شکل ۴-۳۱: منحنی جذب اپتیکی نمونه‌های  $WO_3$  خالص و آرایش یافته با Li پس از بازپخت.

با معلوم شدن طیف جذب لایه‌ها می‌توان بزرگی گاف نواری غیرمستقیم و مستقیم (بخش ۲-۴-۳) و با استفاده از رابطه‌ی تاک (۲-۸) و با رسم شیب نمودار  $(ahv)^m$  (به ازای  $m=0.5$  برای گاف نواری غیرمستقیم و  $m=2$  برای گاف نواری مستقیم) برحسب  $h\nu$  و تعیین برونیابی داده‌ها در ناحیه انرژی-های بالا با محور افقی ( $a=0$ ) بدست آورد. این نتایج در شکل ۴-۳۲ و نتایج بدست آمده مربوط به گاف نواری غیرمستقیم و مستقیم نمونه‌ها به ازای درصد‌های آرایش متفاوت قبل و بعد از بازپخت در شکل ۴-۳۳ نشان داده شده است. به طوری که گاف نواری غیرمستقیم پس از بازپخت از ۳/۳۹ به ۲/۷۸ و سپس به ۲/۶۱ eV و گاف نواری مستقیم نمونه‌ها از ۳/۹۴ به ۳/۷۳ و سپس به ۳/۶۵ eV کاهش پیدا کرده است. این تغییرات چنانچه در بخش خواص الکتریکی لایه‌ها اشاره گردید ناشی از کاهش پهنای دنباله نواری وابسته به ترازهای شبه بخشنده ناشی از ناکاملی‌های بلوری بر اثر بازپخت در نمونه‌هاست. با توجه به نتایج بدست آمده مشاهده می‌شود که گاف نواری تمام نمونه‌ها نسبت به قبل از بازپخت افزایش یافته است.



شکل ۴-۳۲: تغییرات (الف)  $(ah\nu)^{1/2}$  و (ب)  $(ah\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  نمونه‌های بازیخت شده.



شکل ۴-۳۳: الف) تغییرات گاف نوری غیرمستقیم (ب) گاف نوری مستقیم در نمونه‌های بازیخت شده.

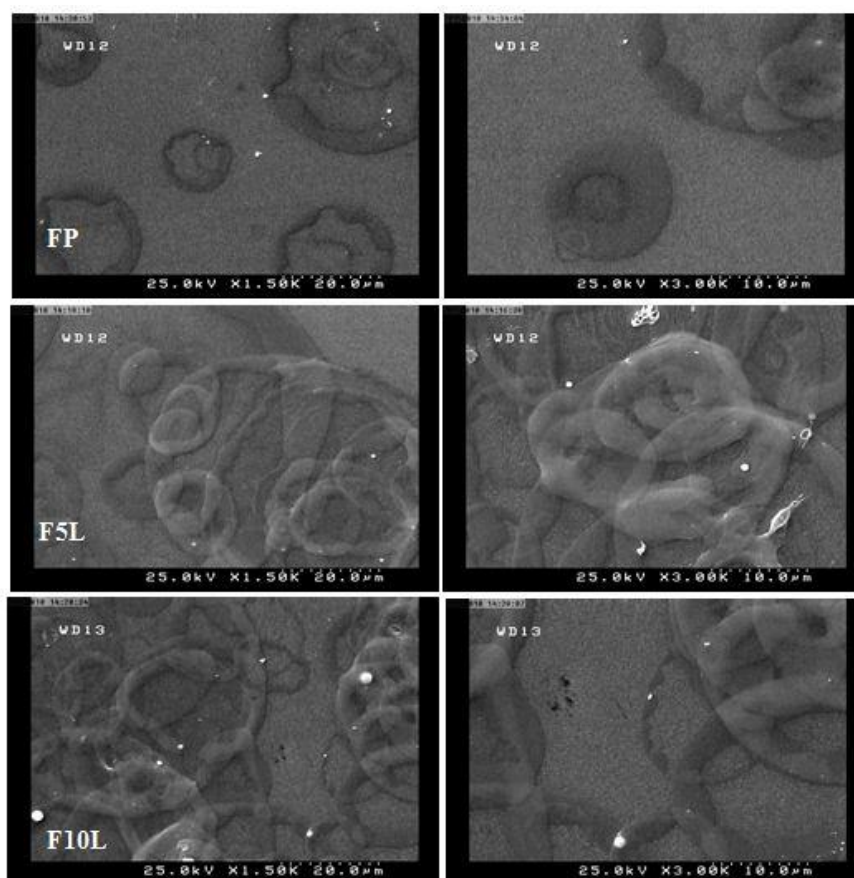
#### ۳-۳-۴ بررسی اثر آلیش Li بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک و نانو ساختارهای

#### WO<sub>3</sub> بر روی زیرلایه FTO و پاسخ الکتروکرومیکی

در این بخش به بررسی خواص الکتروکرومیکی سه نمونه خالص و آلیش یافته با Li با نسبت‌های اتمی ۵ و ۱۰ درصد اتمی که بر روی زیرلایه رسانای شفاف FTO لایه نشانی شده‌اند و در محلول الکتروکرومیک ۰/۵ M LiClO<sub>4</sub> قرار گرفته‌اند (به ترتیب نمونه‌های FP، F5L، F10L) می‌پردازیم.

#### مورفولوژی سطح

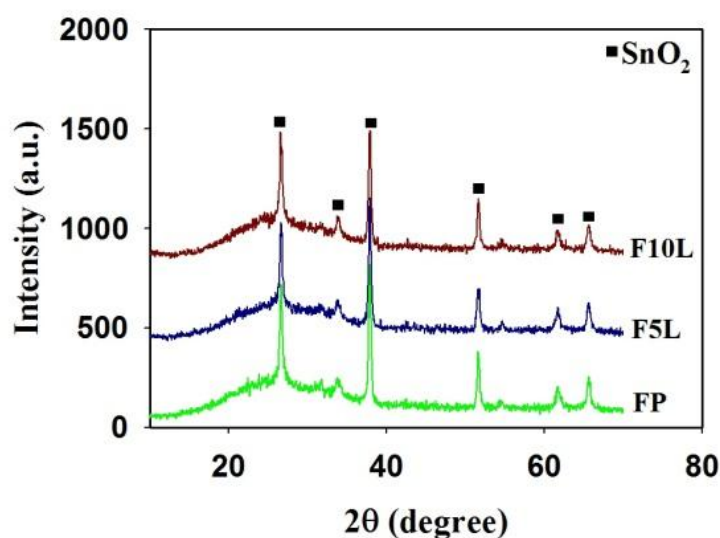
شکل ۴-۳۴ نشان دهنده تصاویر FESEM نمونه‌های مورد مطالعه در دو مقیاس ۱۰ و ۲۰ میکرون می‌باشد. چنانچه پیداست با افزایش درصد ناخالصی Li بر تراکم حلقه‌ها افزوده شده است.



شکل ۴-۳۴: تصاویر FESEM نمونه‌های WO<sub>3</sub> خالص و آلیش یافته با Li با درصدهای اتمی ۵ و ۱۰٪.

## خواص ساختاری

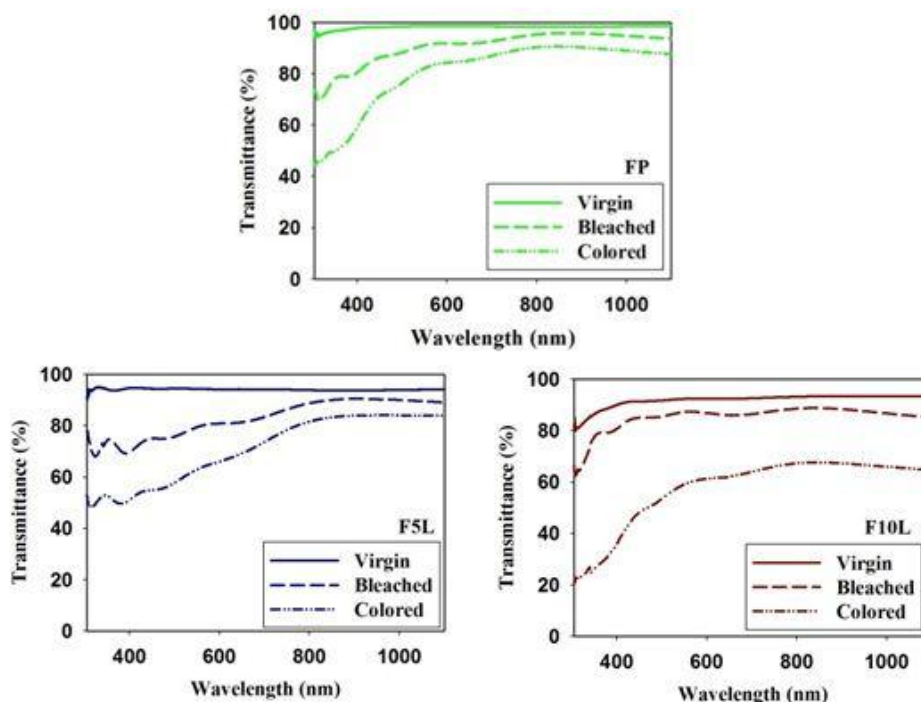
شکل ۴-۳۵ آنالیز ساختاری نمونه‌ها را بر روی زیرلایه FTO نشان می‌دهد. نتایج به دست آمده حاکی از آن است که تمام قله‌ها مربوط به  $\text{SnO}_2$  به عنوان زیرلایه بوده و هیچ قله‌ای که مبنی بر شکل گیری اکسید تنگستن بلوری باشد، مشاهده نمی‌شود. این موضوع می‌تواند بدین معنا باشد که لایه‌های اکسید تنگستن رشد یافته از فاز آمورف برخوردارند.



شکل ۴-۳۵: طیف‌های XRD نمونه‌های  $\text{WO}_3$  خالص و آلاینش یافته با Li با درصدهای اتمی ۵ و ۱۰٪.

## خواص اپتیکی

شکل ۴-۳۶ طیف عبور اپتیکی این سه نمونه را در بازه طول موجی  $300\text{--}1100\text{ nm}$  در سه حالت اولیه پس از رشد (Virgin)، در حالت رنگی شده (Colored) و سرانجام رنگ از دست داده (Bleached) نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که در این اندازه‌گیری‌ها، نمونه مرجع در طیف نگار شیشه اندود شده با FTO بوده است.



شکل ۴-۳۶: طیف‌های عبور اپتیکی نمونه‌های  $WO_3$  خالص و آرایش یافته با Li در شرایط اولیه، رنگی شده و رنگ از دست داده.

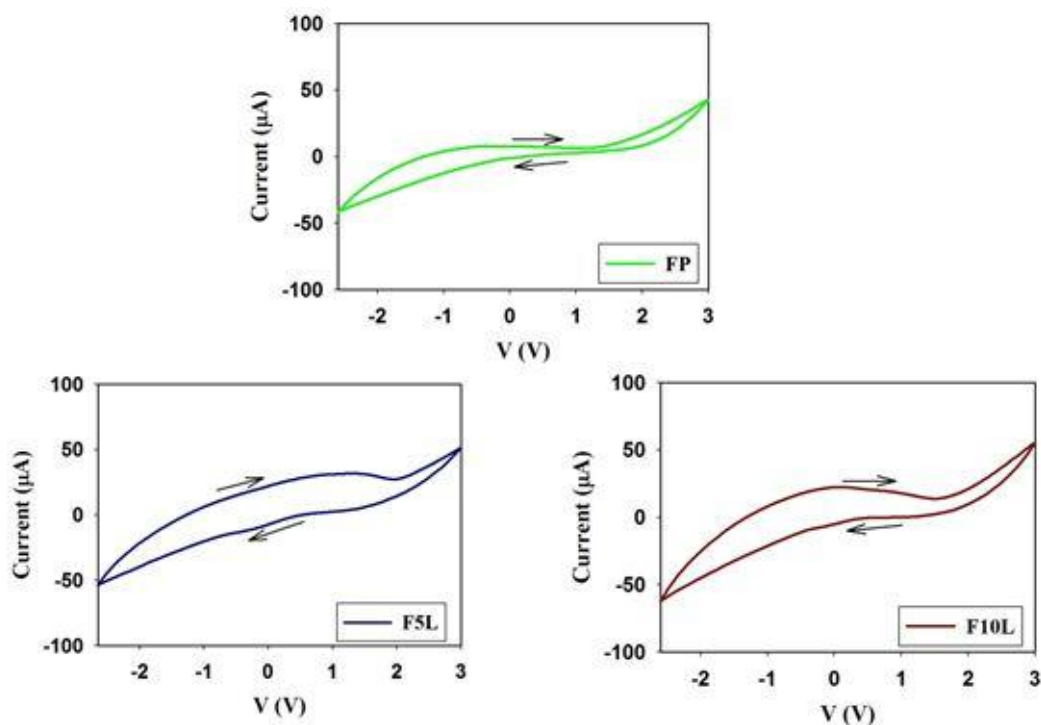
در این بین نمونه FP در ناحیه مرئی در طول موج  $\lambda = 630 \text{ nm}$  [۲۵] در حالت رنگی از مقدار عبور اپتیکی در حدود ۸۴٪ و در حالت بی رنگ در حدود ۹۸٪ برخوردار است در حالی که نمونه F5L در همین طول موج در حالت رنگی دارای عبوری در حدود ۶۷٪ و در حالت بی رنگ شده در حدود ۸۱٪ می‌باشد. سرانجام نمونه F10L در همین طول موج در حالت رنگی از مقدار عبور اپتیکی در حدود ۶۱٪ و در حالت بی رنگ در حدود ۸۶٪ می‌باشند. چگالی اپتیکی نمونه‌ها طبق معادله (۲-۹) محاسبه شده و مقدار آن در این نمونه‌ها در جدول ۴-۱۰ ارائه شده است.

جدول ۴-۱۰: چگالی اپتیکی نمونه‌ها.

نمونه	$\Delta OD$
FP	۰/۱۵
F5L	۰/۱۹
F10L	۰/۳۴



شکل ۴-۳۷ چرخه ولتامتری مربوط به این سه نمونه را نشان می‌دهد. در این شکل پیکان‌ها نشانگر جهت جاروب منحنی جریان-ولتاژ (CV) می‌باشد. با توجه به نتایج بدست آمده در این شکل وابسته به سطح محصور بین منحنی‌ها و همچنین میزان تغییرات عبور در شرایط رنگی و بی‌رنگ شده و نیز چگالی اپتیکی ملاحظه می‌شود که نمونه F10L عملکرد الکتروکرومیکی بهتری نسبت به دو نمونه‌ی دیگر دارد.



شکل ۴-۳۷: چرخه‌های ولتامتری در نمونه‌های  $\text{WO}_3$  خالص و آلیش یافته با Li.

### نتیجه‌گیری

ما در این تحقیق لایه‌های نانو ساختار  $\text{WO}_3$  را بر روی زیرلایه شیشه به روش اسپری پایرولیز با تغییر میزان آلیش لیتیوم (صفر، ۵ و ۱۰ درصد اتمی) لایه نشانی کردیم. تصاویر FESEM نشانگر شکل‌گیری رشته‌های حلقوی بوده که با افزایش میزان آلیش این رشته‌ها بیشتر و در هم تنیده‌تر

می‌شوند و قطر آن‌ها کاهش می‌یابد. طیف XRD نمونه‌ها حاکی از آن است که دو نمونه آلایش یافته دارای ساختار آمورف و نمونه خالص به صورت بس بلوری رشد پیدا کرده‌اند. خواص ترمو الکتریکی نمونه‌ها نشان دهنده آن است که کلیه نمونه‌ها دارای رسانندگی نوع n بوده و خواص الکتریکی نمونه‌ها نشانگر کاهش مقاومت الکتریکی لایه‌ها پس از آلایش می‌باشد. این تغییرات در رسانندگی لایه‌ها با عبور اپتیکی آن‌ها مطابقت داشته و تحلیل خواص نوری لایه‌ها بزرگی گاف نواری غیرمستقیم نمونه‌ها را در گستره ۳/۳۹ تا ۲/۵۰ eV بدست می‌دهد.

در ادامه به بررسی تأثیر بازپخت بر خواص فیزیکی این لایه‌ها در شرایط دمایی  $500^{\circ}\text{C}$  در حضور هوا به مدت یک ساعت پرداختیم. تصاویر FESEM نمونه‌ها نشانگر آن بود مورفولوژی سطح تغییرات قابل توجهی پیدا نکرده، لکن طیف XRD نمونه‌ها حاکی از شکل‌گیری فاز بس بلوری در هر سه نمونه است. طیف عبور اپتیکی نشانگر شفافیت بیشتر نمونه‌ها در مقایسه با شرایط تازه رشد یافته است که می‌تواند ناشی از کاهش جذب حامل‌های آزاد به دلیل افزایش مقاومت الکتریکی نمونه‌ها بعد از بازپخت باشد

ما در این تحقیق همچنین به مطالعه لایه‌های نانو ساختار  $\text{WO}_3$  و آلایش یافته با درصدهای مختلف Li رشد یافته بر روی زیرلایه FTO پرداخته‌ایم. تصاویر FESEM نشانگر این است با افزایش درصد ناخالصی Li بر تراکم حلقه‌های و نیز زبری سطح افزوده شده است. طیف XRD این نمونه‌ها حاکی از آن است که هر سه نمونه دارای ساختار آمورف می‌باشند. طبق چرخه ولتامتری و عبور نمونه‌ها در دو حالت رنگی و رنگ از دست داده و نیز چگالی اپتیکی نمونه‌ها، نمونه‌ی F10L از خواص الکتروکرومیکی مناسبتری نسبت به دو نمونه دیگر برخوردار است.

## ۴-۴ بررسی اثر آلاینش نیتروژن (N) بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک و نانو

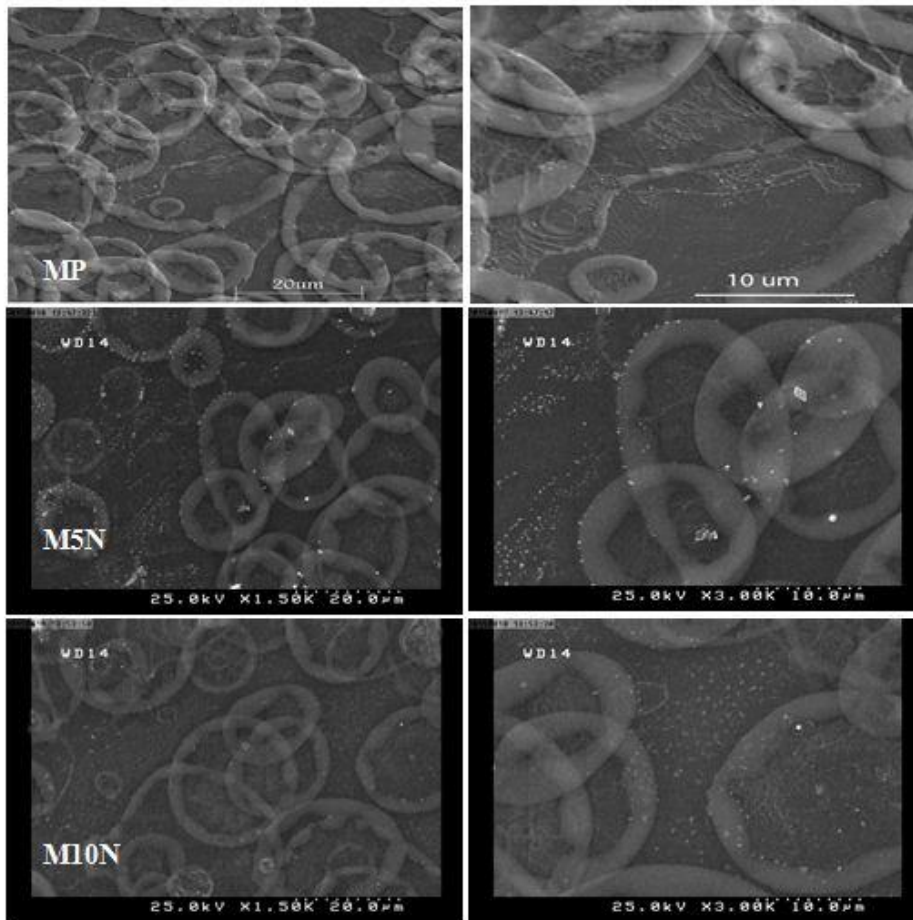
### ساختارهای WO<sub>3</sub>

در ادامه این تحقیق به مطالعه‌ی تأثیر آلاینش اتم‌های نیتروژن بر خواص لایه‌های نازک اکسید تنگستن از جمله مورفولوژی سطح، خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه‌ها می‌پردازیم. در انجام این لایه نشانی از ۴۰ ml محلول آمونیوم تنگستات ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) که جزییات کارهای آزمایشگاهی لازم جهت تهیه این محلول در بخش ۳-۳-۲ اشاره شد با غلظت ۰/۱ M استفاده شده است. به منظور آلاینش از محلول ان-ان-دی متیل فرم امید (CHON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) استفاده کرده و محلول ترکیبی را بر روی زیرلایه شیشه با آهنگ لایه نشانی ۵ ml/min و دمای ۴۰۰°C اسپری کرده‌ایم. مقدار آلاینش در نمونه‌ها با درصد‌های اتمی مختلف صفر، ۵ و ۱۰ درصد اتمی (به ترتیب نمونه‌های M10N, M5N, PM) افزوده شده است.

## ۱-۴-۴ بررسی نمونه‌های رشد یافته

### مورفولوژی سطح

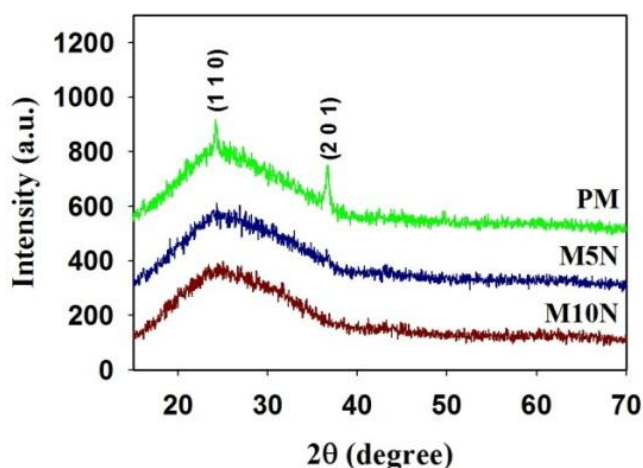
شکل ۴-۳۸ تصاویر FESEM مربوط به مورفولوژی سطح نمونه‌های خالص و آلاینش یافته با درصد-های اتمی مختلف نیتروژن را در دو مقیاس ۱۰ و ۲۰ میکرون نشان می‌دهد. چنانچه پیداست که نمونه‌های آلاینش یافته به مرور از در هم تنیدگی رشته‌ها و میزان تراکم خوشه‌های دوار کاسته شده است.



شکل ۴-۳۸: تصاویر FESEM مربوط به نمونه‌های آلایش یافته با نیتروژن با درصدهای اتمی: صفر، ۵ و ۱۰.

### خواص ساختاری

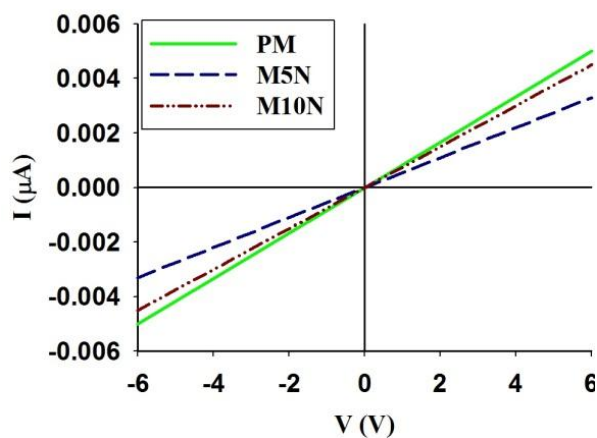
شکل ۴-۳۹ داده‌های XRD نمونه‌ها را نشان می‌دهد. در این شکل قله پهن در گستره ۱۵ تا ۴۰ درجه به زیرلایه شیشه نسبت داده می‌شود [۱۷]. نتایج بدست آمده از این طیف حاکی از آن است که اگرچه نمونه خالص (PM) دارای ساختار بس بلوری در فاز ششگوشی (هگزاگونال) با ثابت‌های شبکه-ای  $a=b=7/29 \text{ \AA}$ ،  $c=3/89 \text{ \AA}$  با دو قله نسبتاً هم شدت در جهت‌های (۱۱۰) و (۲۰۱) رشد یافته است لکن نمونه‌های آلاییده با نیتروژن دارای ساختار آمورف هستند.



شکل ۴-۳۹: طیف‌های XRD نمونه‌های آلایش یافته با نیتروژن با درصدهای اتمی: صفر، ۵ و ۱۰.

### خواص الکتریکی و ترموالکتریکی

شکل ۴-۴۰ منحنی جریان-ولتاژ نمونه خالص و آلایش یافته با اتم‌های نیتروژن را نشان می‌دهد. با استفاده از این داده‌ها می‌توان مقاومت سطحی و مقاومت ویژه‌ی نمونه‌ها را با استفاده از رابطه (۲-۹) و (۲-۱۰) محاسبه کرد. این محاسبات نشان می‌دهد که نمونه خالص دارای کمترین مقاومت سطحی و ۲۴ و نمونه M5N دارای بیشترین مقاومت، می‌باشد. مقادیر مقاومت سطحی و مقاومت ویژه الکتریکی نمونه‌ها در جدول ۴-۱۱ ارائه شده است.

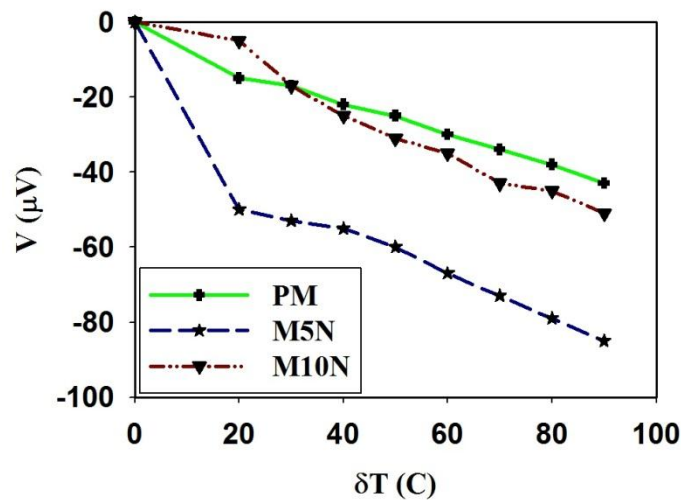


شکل ۴-۴۰: منحنی‌های I-V نمونه‌های خالص و آلایش یافته با نیتروژن.

جدول ۴-۱۱: اطلاعات مربوط به مقاومت نمونه‌ها.

نمونه	$R_{sh}(G\Omega/sq)$	$\rho(k\Omega.cm)$
PM	۱/۲	۲۴
M5N	۱/۸	۳۶
M10N	۱/۳	۲۶

شکل ۴-۴۱ نتایج اثر سیبک نمونه‌های خالص و آلیش یافته با نیتروژن را نشان می‌دهد. این نتایج حاکی از آن است که حامل‌های اکثریت در این نمونه‌ها الکترون‌ها بوده و در نتیجه این نمونه‌ها دارای رسانندگی نوع n می‌باشند.

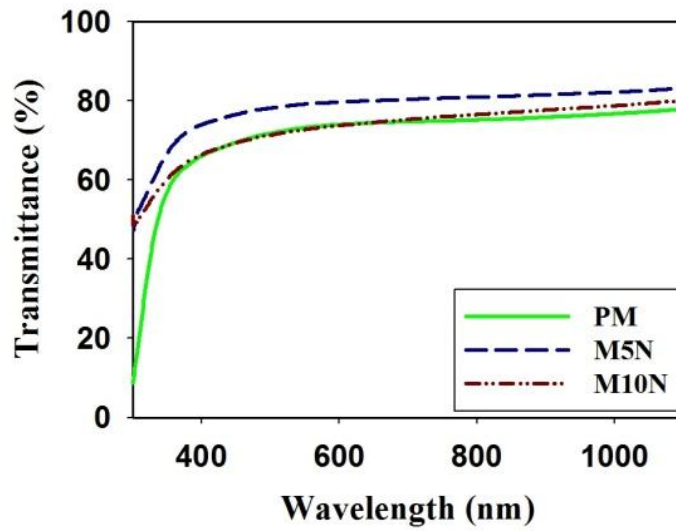


شکل ۴-۴۱: نمودارهای تغییرات ولتاژ بر حسب دما وابسته به آزمایش سیبک برای نمونه‌های خالص و آلیش یافته با نیتروژن.

### خواص اپتیکی

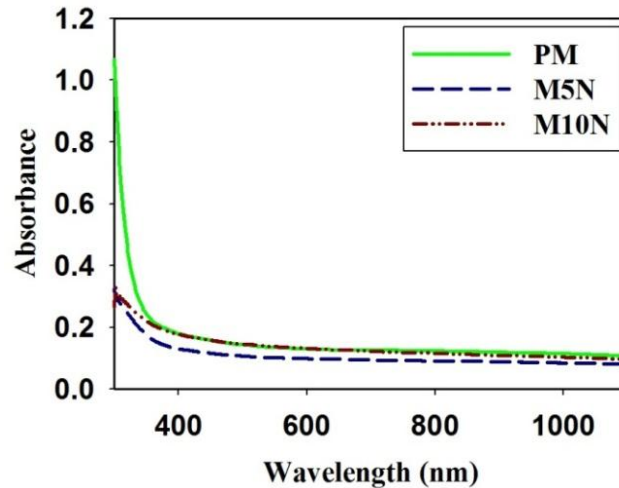
شکل ۴-۴۲ طیف عبور اپتیکی لایه‌های اکسید تنگستن خالص و آلیش یافته با نیتروژن (N) را بر حسب تابعی از طول موج در بازه ۱۱۰۰-۳۰۰ nm نشان می‌دهد. چنانچه پیداست عبور بر اثر آلیش

تا حد زیادی تحت تأثیر آرایش قرار گرفته است به طوری که در ناحیه مرئی (طول موج میانگین  $550\text{ nm}$ ) از  $60\%$  (در نمونه خالص PM) به  $80\%$  (در نمونه M5N) افزایش یافته است. و همچنین با افزایش میزان ناخالصی به میزان  $10\%$  میزان عبور کاهش می‌یابد این تغییرات می‌تواند ناشی از جذب حامل‌های آزاد که با تغییرات رسانندگی الکتریکی در نمونه‌ها همخوانی دارد، وابسته باشد.



شکل ۴-۴۲: طیف عبوری نمونه‌های  $\text{WO}_3$  خالص و آرایش یافته با نیتروژن با درصدهای اتمی: ۵، ۱۰٪.

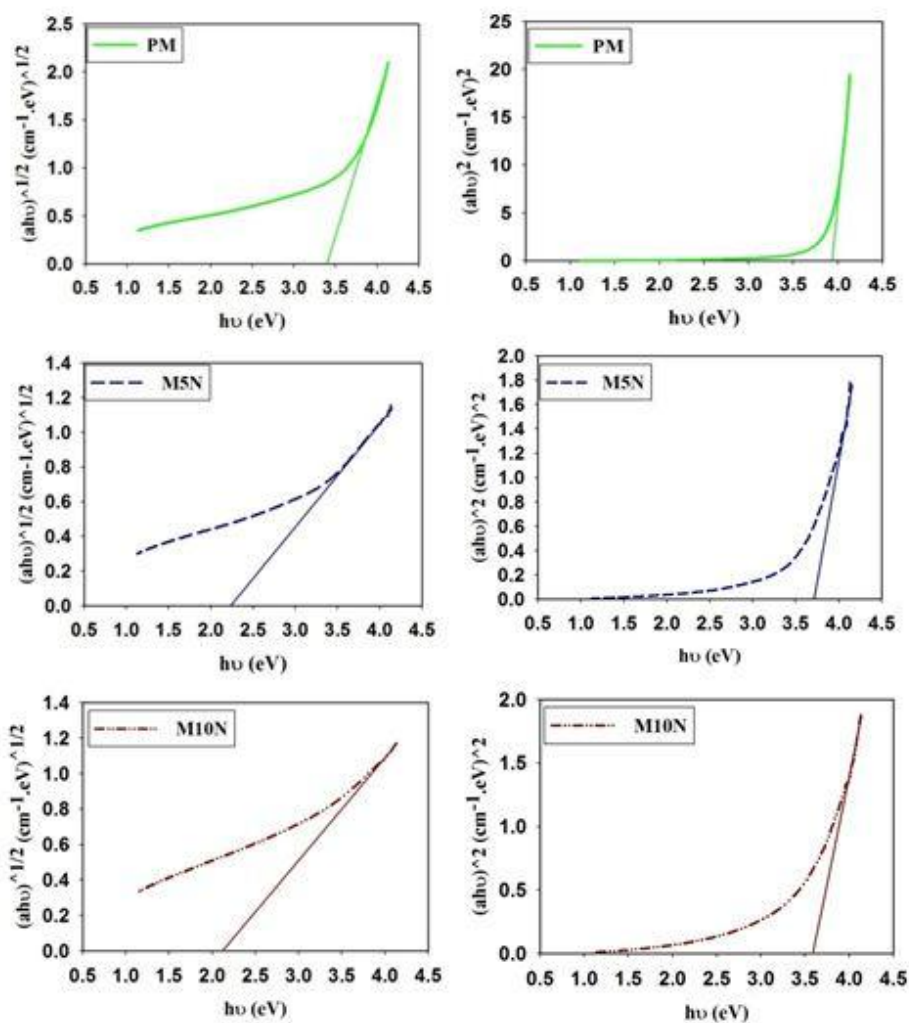
شکل ۴-۴۳ جذب نمونه‌ها را برحسب تابعی از طول موج نشان می‌دهد. این نتایج حاکی از جذب بالا ( $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) نمونه‌ها در ناحیه طول موجی فرابنفش ( $\lambda \leq 400 \text{ nm}$ ) می‌باشد. همچنین همان گونه که مشاهده می‌شود نمونه‌ی PM در طول موج  $\lambda \approx 326 \text{ nm}$  دارای لبه جذب بسیار تیز بوده و از جذب بالایی در ناحیه فرابنفش برخوردار است و با افزودن ناخالصی منحنی جذب به سوی پایین انتقال یافته است.



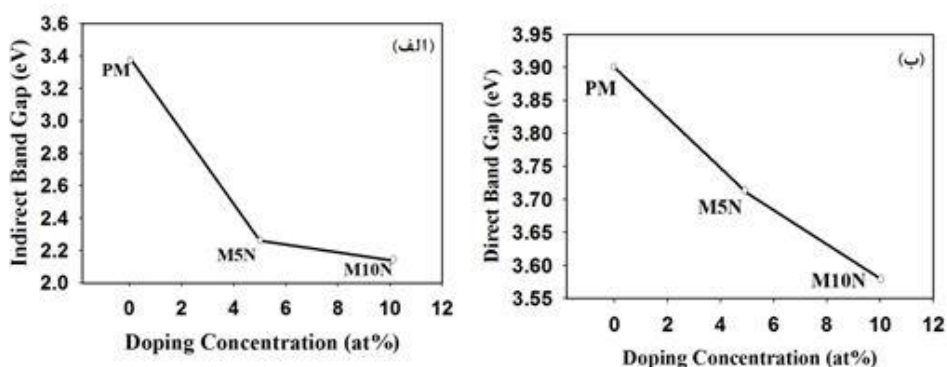
شکل ۴-۴: تغییرات جذب اپتیکی برحسب طول موج نمونه‌های آلاینش یافته با نیتروژن با درصد‌های اتمی: صفر، ۵، ۱۰.

با معلوم شدن طیف جذب لایه‌ها می‌توان بزرگی گاف نواری غیرمستقیم و مستقیم (بخش ۲-۴-۳) و با استفاده از رابطه‌ی تاک (۲-۸) و با رسم شیب نمودار  $(ahv)^m$  (به ازای  $m=0/5$  برای گاف نواری غیرمستقیم و  $m=2$  برای گاف نواری مستقیم) برحسب  $h\nu$  و تعیین محل برونابی داده‌ها در ناحیه انرژی‌های بالا با محور افقی بدست آورد. این محاسبات در شکل ۴-۴ و نتایج بدست آمده مربوط به گاف نواری غیرمستقیم و مستقیم نمونه‌ها به ازای درصد‌های اتمی متفاوت آلاینش نیتروژن در شکل ۴-۴ نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده ملاحظه می‌شود که با افزایش درصد ناخالصی. گاف نواری غیرمستقیم لایه‌ها (M10N, M5N, MP) به ترتیب از  $3/39$  به  $2/26$  و سرانجام به  $2/14$  eV و گاف نواری مستقیم لایه‌ها به ترتیب از  $3/90$  به  $3/71$  و سپس به  $3/58$  eV کاهش یافته است. این روند کاهشی در بزرگی گاف نواری لایه‌ها می‌تواند متأثر از پهنای دنباله نواری ناشی از ترازهای وابسته ناکاملی‌های بلوری در نزدیکی لبه نوار رسانش در داخل گاف نواری می‌باشد.





شکل ۴-۴: تغییرات  $(ah\nu)^{1/2}$  و  $(ah\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  برای  $\text{WO}_3$  خالص و آلیش یافته با نیتروژن با درصدهای اتمی: ۵، ۱۰٪.



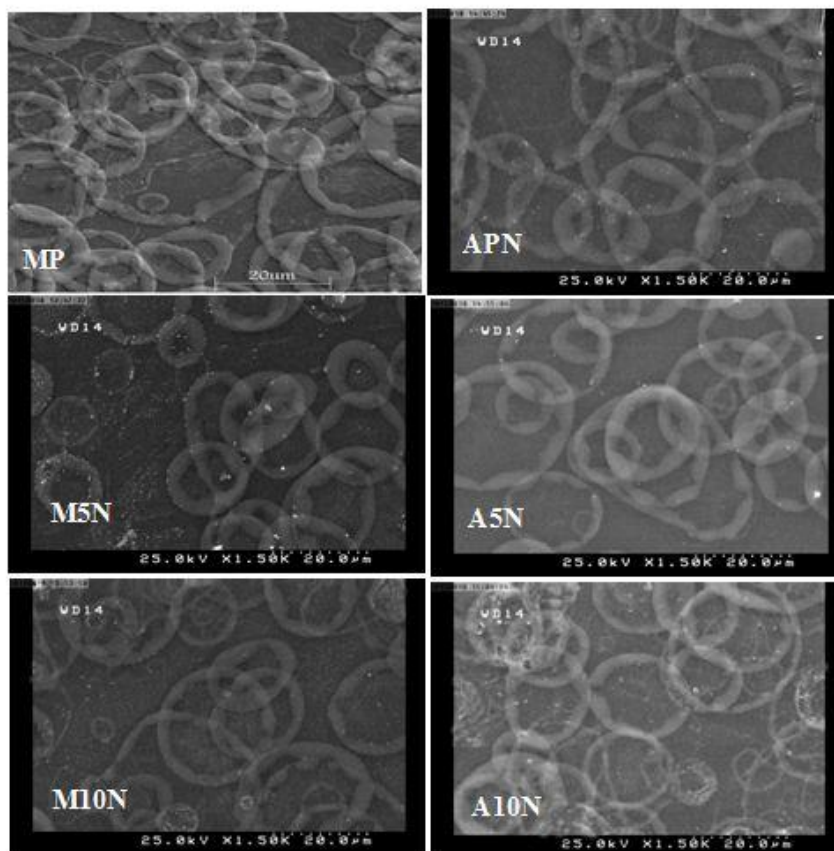
شکل ۴-۵: تغییرات گاف نوری غیرمستقیم (ب) گاف نوری مستقیم نمونه‌های  $\text{WO}_3$  خالص و آلیش یافته با نیتروژن با درصدهای اتمی: ۵ و ۱۰٪.

#### ۴-۴-۲ تأثیر بازپخت بر خواص فیزیکی نمونه‌ها

در این بخش ما برای نمونه‌های خالص و آلیش یافته با نیتروژن با درصدهای اتمی متفاوت اقدام به بازپخت نمونه‌ها در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱ h در شرایط گاز نیتروژن که شار گاز ورودی (Li/min)  $1/2$ ، نموده‌ایم که به ترتیب A10N, A5N, APN نامگذاری شده‌اند. در ادامه به بررسی مورفولوژی سطح، خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی این نمونه‌ها پرداخته‌ایم.

#### مورفولوژی سطح

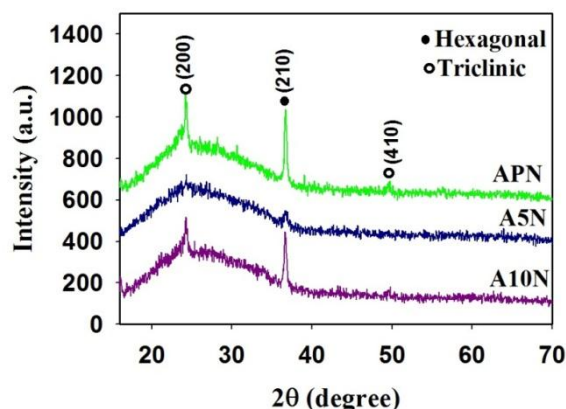
شکل ۴-۴۶ مورفولوژی سطح نمونه‌ها را قبل و بعد از بازپخت را با مقیاس  $20\ \mu\text{m}$  نشان می‌دهد. این تصاویر حاکی از آن است که با انجام عملیات بازپخت تغییرات چندانی در مورفولوژی سطح نمونه‌ها در مقایسه با شرایط قبل از بازپخت رخ نداده است.



شکل ۴-۴۶: تصاویر FESEM نمونه‌های خالص و آلیش یافته با نیتروژن بازپخت نشده و بازپخت شده.

## خواص ساختاری

شکل ۴-۴۷ ساختار بلوری نمونه‌ها را بعد از بازپخت نشان می‌دهد. اگرچه نمونه‌های M5N و M10 قبل از بازپخت از طبیعت آمورف برخوردار بوده و نمونه PM دارای ساختار بس بلوری و با فاز ششگوشی (هگزاگونال) بوده است، چنانچه که از نتایج XRD نمونه‌ها پیداست پس از بازپخت هر سه نمونه به صورت بس بلوری درآمده‌اند. در این شرایط هر سه نمونه به دو فاز سه میلی (تری کلینیک) و ششگوشی (هگزاگونال) رشد یافته‌اند به طوری که فاز ششگوشی (هگزاگونال) دارای ثابت‌های شبکه‌ای  $a=b=7/29 \text{ \AA}$  و  $c=3/89 \text{ \AA}$  و فاز سه میلی (تری کلینیک) دارای ثابت‌های شبکه‌ای  $a=7/3 \text{ \AA}$ ،  $b=7/52 \text{ \AA}$  و  $c=7/69 \text{ \AA}$  و جهت گیری ترجیحی در امتداد صفحه (۲۱۰) بوده است.



شکل ۴-۴۷: طیف‌های XRD نمونه‌های بازپخت شده.

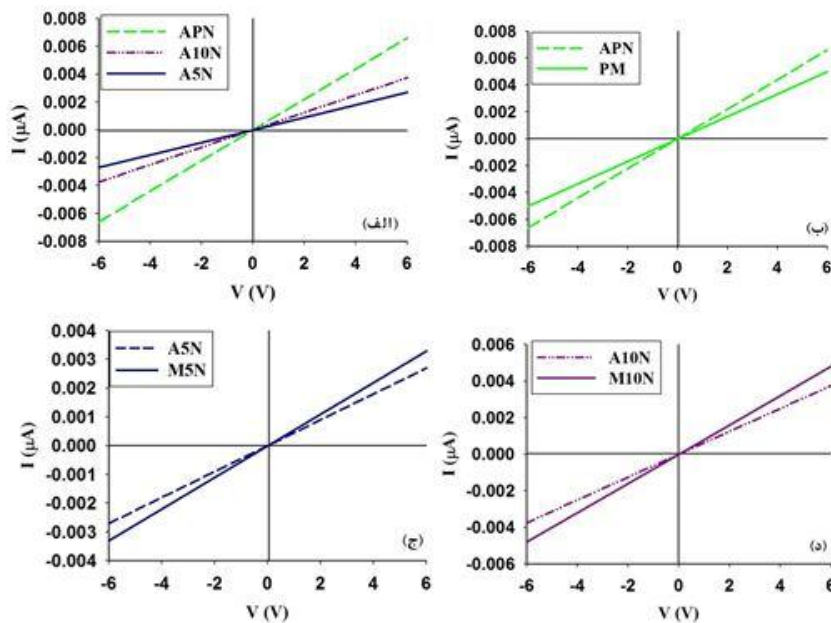
با استفاده از نظریه‌های وابسته به ساختار بلوری لایه‌ها می‌توان به اطلاعات مهمی از جمله فاصله‌ی بین صفحات بلوری (رابطه‌ی ۱-۲)، ابعاد بلورک‌ها (رابطه‌ی ۲-۲)، میزان کرنش (رابطه‌ی ۲-۳) و نیز چگالی در رفتگی‌ها (رابطه‌ی ۲-۴)، در لایه‌ها پی برد. جدول ۴-۱۲ نتایج حاصل از این محاسبات مربوط به اندازه بلورک‌ها، میزان کرنش، چگالی در رفتگی‌ها و فاصله بین صفحات هر نمونه را به ازای قله ترجیحی وابسته نشان می‌دهد. چنانچه ملاحظه می‌شود نمونه A5N از کمترین اندازه بلورکی (D) در مقایسه با دو نمونه دیگر برخوردار می‌باشد.

جدول ۴-۱۲: نتایج وابسته به تحلیل داده‌های XRD نمونه‌ها بازپخت شده در دمای ۵۰۰ °C به مدت ۱ ساعت.

نمونه	قله ترجیحی	$d_{(hkl)}(\text{nm})$	$\delta(\times 10^{-3})(\text{nm})^{-2}$	$\varepsilon(\times 10^{-3})$	D(nm)
APN	(۲۱۰)	۰/۳۰۵۷۶	۲/۰۳	۱/۵۴	۲۲/۲
A5N	(۲۱۰)	۰/۲۳۹۵	۵/۱۹	۲/۴۹	۱۳/۹
A10N	(۲۱۰)	۰/۳۰۱۳۵	۱/۹۶	۱/۵۳	۲۲/۵

## خواص الکتریکی

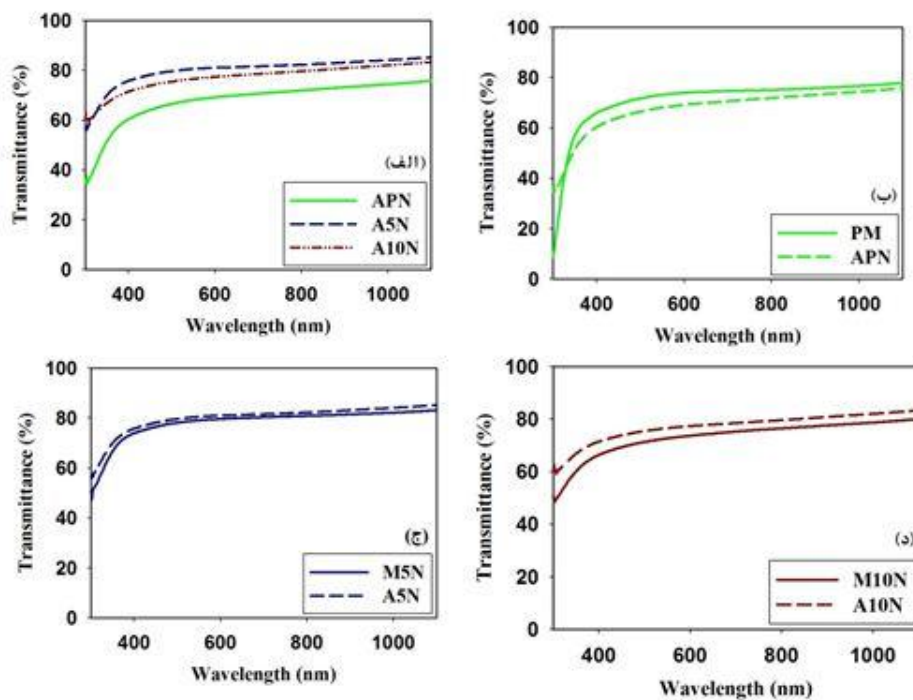
شکل ۴-۴۸ (الف) نمودار جریان-ولتاژ نمونه‌ها بازپخت و نمودارهای (ب، ج، د) نمودارهای جریان-ولتاژ نمونه‌ها را قبل و بعد از بازپخت برای مقایسه نشان می‌دهد. که بعد از عملیات بازپخت نمونه APN که کدرتر شده مقاومت سطحی و مقاومت ویژه آن کاهش یافته و حدود ۰/۹ GΩ/sq. و ۱۸ kΩ.cm می‌باشد و دو نمونه آرایش یافته که بعد از بازپخت شفاف شده بودند مقاومت سطحی و مقاومت ویژه آن‌ها افزایش یافته و برای نمونه A5N به حدود ۲/۲ GΩ/sq. و ۴۴ kΩ.cm و برای نمونه A10N حدود ۱/۶ GΩ/sq. و ۳۲ kΩ.cm محاسبه شده است.



شکل ۴-۴۸: (الف) منحنی‌های I-V نمونه‌های بازپخت شده (ب، ج، د) نمودار I-V برای نمونه‌های مورد بررسی قبل و بعد از بازپخت.

## خواص اپتیکی

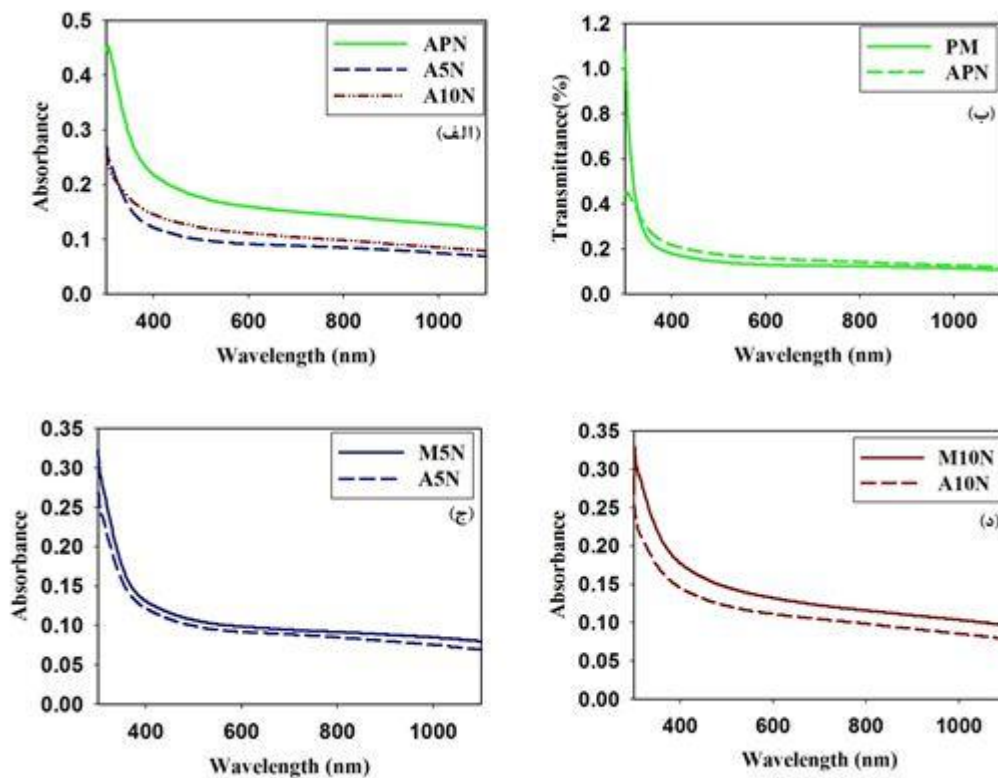
شکل ۴-۴۹ (الف) نمودار عبور اپتیکی نمونه‌های بازپخت شده و نمودارهای (ب، ج، د) نمودارهای عبور قبل و بعد از بازپخت برای مقایسه نشان می‌دهند. از مقایسه این داده‌ها می‌توان دریافت که با انجام عملیات بازپخت دو نمونه آرایش یافته میزان عبورشان بیشتر شده و شفاف‌تر شده‌اند و نمونه خالص میزان عبور کمتری شده و کدرتر شده است. این روند می‌تواند با وجود بهبود خاصیت بلورینگی در برخی نمونه‌ها، متأثر از خواص الکتربیکی لایه‌ها پس از بازپخت باشد.



شکل ۴-۴۹: (الف) طیف‌های عبور نمونه‌های بازپخت شده (ب، ج، د) طیف‌های عبور برای نمونه‌های مورد بررسی قبل و بعد از بازپخت.

شکل ۴-۵۰ (الف) جذب نمونه‌های بازپخت شده و نمودارهای (ب، ج، د) نمودارهای ضریب جذب نمونه‌ها قبل و بعد از بازپخت برای مقایسه نشان می‌دهند. پس از بازپخت ضریب جذب نمونه‌ها نسبت

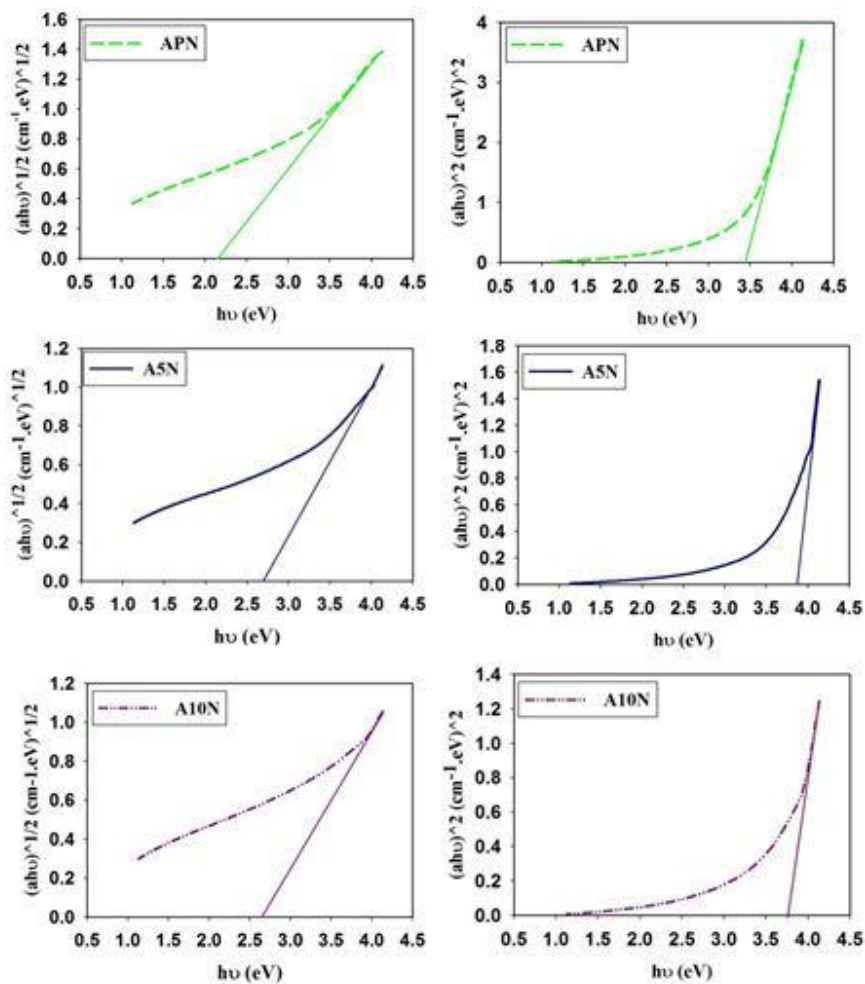
به قبل از بازپخت برای دو نمونه آلاینش یافته کاهش یافته است و برای نمونه خالص افزایش یافته است.



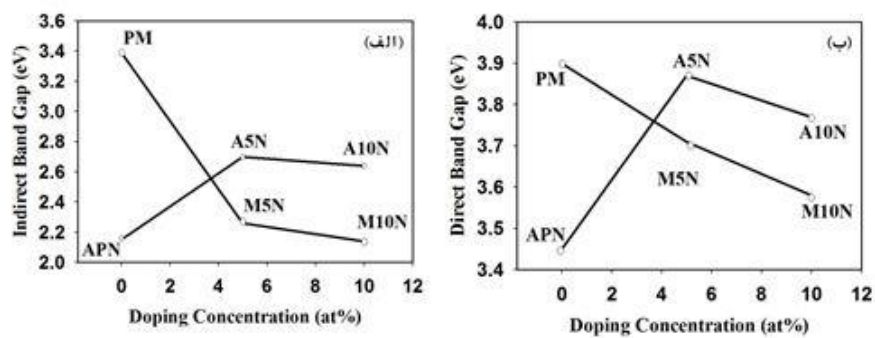
شکل ۴-۵۰: منحنی جذب بر حسب طول موج برای نمونه‌های بازپخت شده.

با معلوم شدن طیف جذب لایه‌ها می‌توان بزرگی گاف نواری غیرمستقیم و مستقیم (بخش ۲-۴-۳) و با استفاده از رابطه تاک (۲-۸) و با رسم شیب نمودار  $(ah\nu)^m$  (به ازای  $m=0.5$  برای گاف نواری غیرمستقیم و  $m=2$  برای گاف نواری مستقیم) بر حسب  $h\nu$  و تعیین برون‌یابی داده‌ها در ناحیه انرژی-های بالا با محور افقی بدست آورد. این نتایج را در شکل ۴-۵۱ و نتایج مربوط به تغییرات بزرگی گاف نواری غیرمستقیم و مستقیم نمونه‌ها به ازای درصدهای مختلف میزان آلاینش نیتروژن قبل و پس از بازپخت در شکل ۴-۵۲ نشان داده شده است. گاف نواری غیرمستقیم برای نمونه‌ها APN، A5N، A10N به ترتیب ۲/۱۵، ۲/۷۰ و ۲/۶۴ eV و گاف نواری مستقیم نمونه‌ها به ترتیب ۳/۴۵، ۳/۸۷ و ۳/۷۷ eV می‌باشد. با توجه به نتایج بدست آمده ملاحظه می‌شود که گاف نواری غیرمستقیم و مستقیم

اپتیکی نسبت به قبل از بازپخت برای نمونه خالص کاهش پیدا کرده و برای دو نمونه آرایش یافته افزایش پیدا کرده است.



شکل ۴-۵۱: تغییرات (الف)  $(ah\nu)^{1/2}$  و (ب)  $(ah\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  برای نمونه‌های بازپخت شده.



شکل ۴-۵۲: تغییرات گاف نواری غیرمستقیم و (ب) گاف نواری مستقیم در نمونه‌های بازپخت شده.

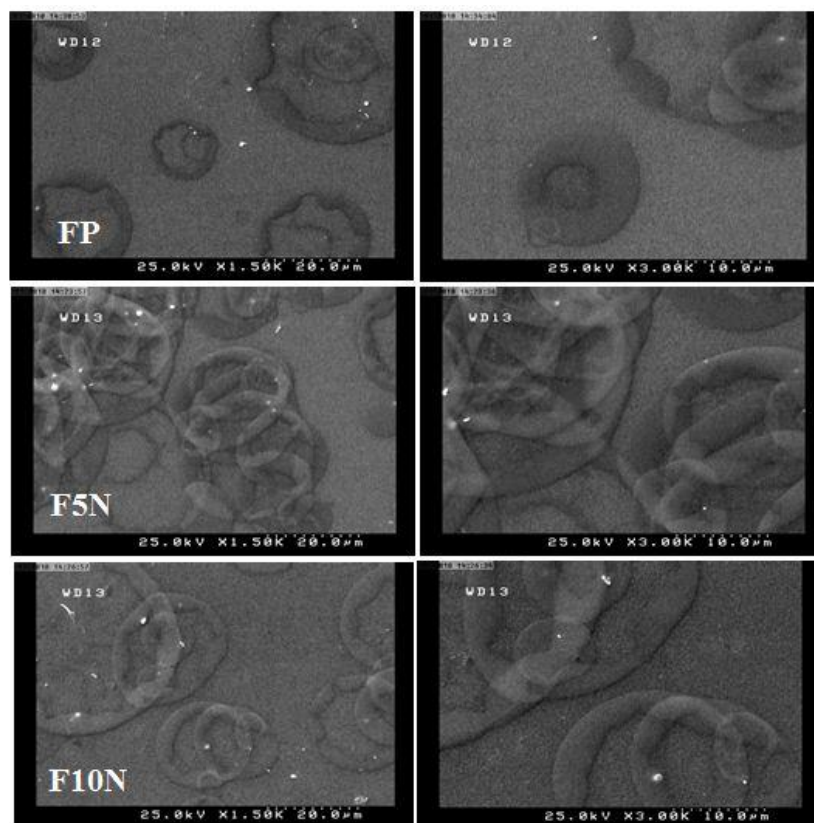
#### ۴-۴-۳ بررسی اثر آلایش نیتروژن (N) بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک و نانو ساختارهای

#### WO<sub>3</sub> بر روی زیرلایه FTO و پاسخ الکتروکرومیک

در ادامه این تحقیق به بررسی خواص الکتروکرومیک نمونه‌های خالص و آلایش یافته با نیتروژن بر روی زیرلایه رسانای شفاف FTO لایه نشانی شده‌اند و در محلول الکترولیت ۵ M LiClO<sub>4</sub> / ۰.۵ قرار گرفته‌اند (به ترتیب FP، F5N، F10N) می‌پردازیم.

#### مورفولوژی سطح

شکل ۴-۵۳ تصاویر FESEM برای نمونه‌های خالص و آلایش یافته با نیتروژن را در مقیاس‌های ۱۰ و ۲۰ μm نشان می‌دهد. نمونه F5N نسبت به دو نمونه دیگر تراکم حلقه‌های مشبک تشکیل شده، بیشتر می‌باشد.



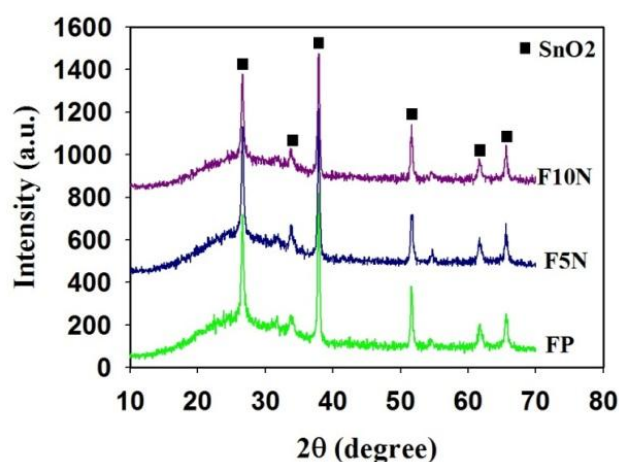
شکل ۴-۵۳: تصاویر FESEM نمونه‌های آلایش یافته با نیتروژن با درصدهای اتمی: صفر، ۵ و ۱۰ بر روی زیرلایه

FTO



## خواص ساختاری

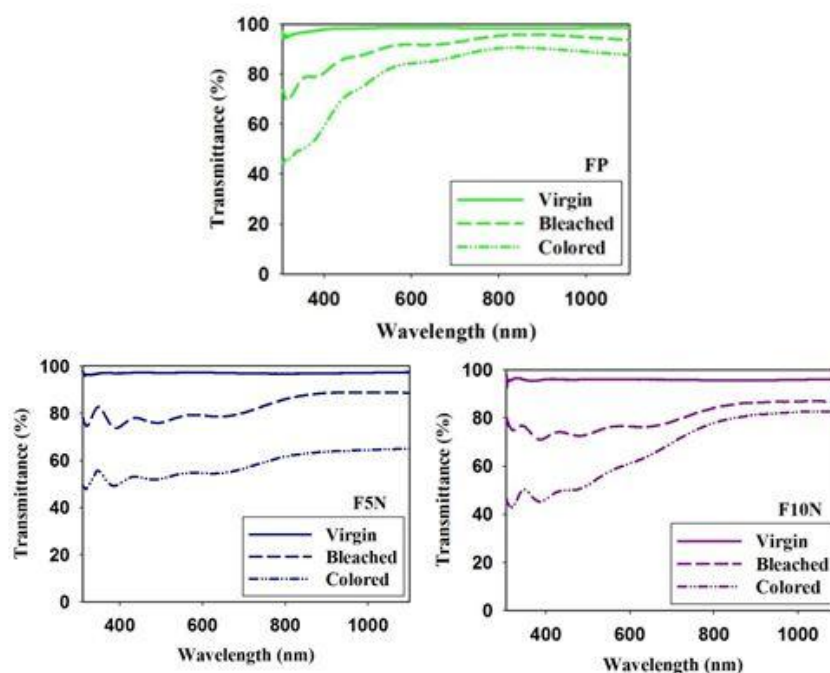
شکل ۴-۵۴ آنالیز ساختاری نمونه‌ها را بر روی زیرلایه FTO نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده حاکی از آن است که تمام قله‌ها مربوط به  $\text{SnO}_2$  به عنوان زیرلایه بوده و هیچ قله‌ای که مبنی بر شکل‌گیری اکسید تنگستن بلوری باشد، مشاهده نمی‌شود. این موضوع می‌تواند بدین معنا باشد که لایه‌های اکسید تنگستن رشد یافته از فاز آمورف برخوردارند.



شکل ۴-۵۴: طیف‌های XRD نمونه‌های  $\text{WO}_3$  خالص و آلیش یافته با نیتروژن.

## خواص اپتیکی

شکل ۴-۵۵ طیف‌های عبور اپتیکی این سه نمونه را در بازه طول موج ۳۰۰-۱۱۰۰ nm در سه حالت اولیه پس از رشد (Virgin)، در حالت رنگی شده (Colored) و سرانجام رنگ از دست داده (Bleached) نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که در این اندازه‌گیری‌ها، نمونه مرجع در طیف نگار شیشه اندود شده با FTO بوده است.



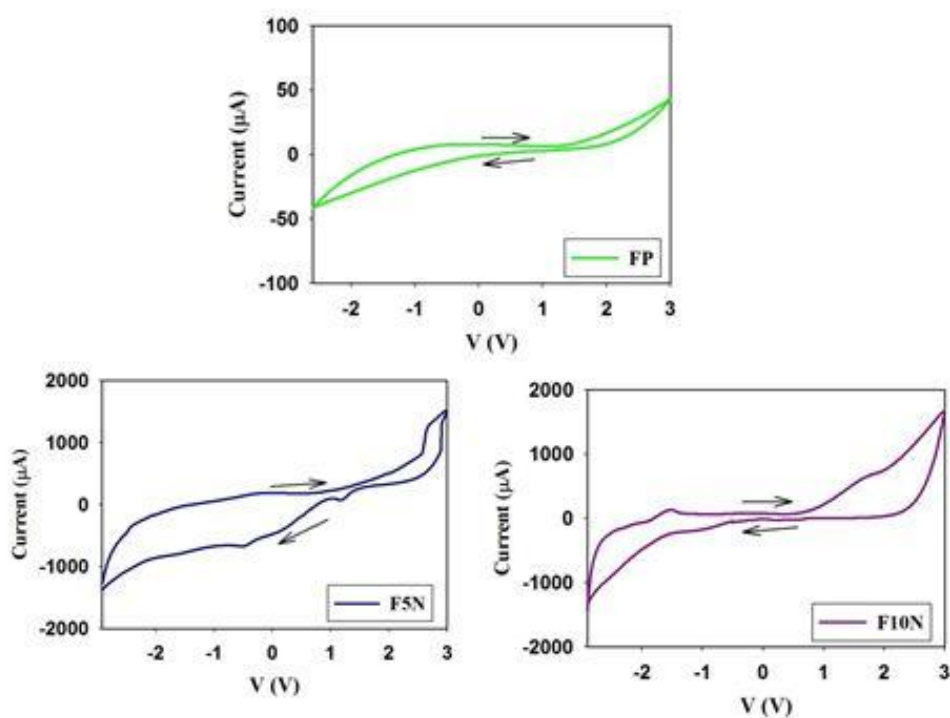
شکل ۴-۵۵: طیف‌های عبور اپتیکی نمونه‌های  $WO_3$  خالص و آرایش یافته با نیتروژن در شرایط اولیه، رنگی شده و رنگ از دست داده.

در این بین نمونه FP در ناحیه مرئی در طول موج  $\lambda = 630 \text{ nm}$  [۲۵] در حالت رنگی از مقدار عبور اپتیکی در حدود ۸۴٪ و در حالت بی رنگ در حدود ۹۸٪ برخوردار است؛ و نمونه F5N در همین طول موج در حالت رنگی دارای عبوری در حدود ۵۴٪ و در حالت بی‌رنگ شده در حدود ۷۸٪ می‌باشد و سرانجام نمونه F10N در همین طول موج در حالت رنگی از مقدار عبور اپتیکی در حدود ۶۳٪ و در حالت بی‌رنگ در حدود ۷۶٪ می‌باشند. چگالی اپتیکی نمونه‌ها طبق معادله (۲-۹) محاسبه شده و مقدار آن در این نمونه‌ها در جدول ۴-۱۳ ارائه شده است.

جدول ۴-۱۳: چگالی اپتیکی نمونه‌ها.

نمونه	$\Delta OD$
FP	۰/۱۵
F5N	۰/۳۶
F10N	۰/۱۹

شکل ۴-۵۶ چرخه ولتامتری مربوط به این سه نمونه را نشان می‌دهد. در این شکل پیکان‌ها نشانگر جهت جاروب منحنی جریان-ولتاژ (CV) می‌باشد. با توجه به نتایج بدست آمده در این شکل وابسته به سطح محصور بین منحنی‌ها و همچنین میزان تغییرات میزان عبور در شرایط رنگی شدن و بی رنگ شدن و نیز چگالی اپتیکی ملاحظه می‌شود که نمونه F5N عملکرد الکتروکرومیکی مناسبتری نسبت به دو نمونه دیگر دارد.



شکل ۴-۵۶: چرخه‌های ولتامتری در نمونه‌های  $WO_3$  خالص و آلیش یافته با نیتروژن با درصدهای اتمی ۵ و ۱۰٪.

### نتیجه گیری

ما در این تحقیق لایه‌های نانو ساختار  $WO_3$  را بر روی زیرلایه شیشه به روش اسپری پایرولیز با تغییر میزان آلیش نیتروژن لایه نشانی کردیم. تصاویر FESEM نشانگر این است در نمونه‌های آلیش

یافته به مرور از در هم تنیدگی رشته‌ها و میزان تراکم خوشه‌های دوار کاسته می‌شود. طیف XRD نمونه‌ها حاکی از آن است که دو نمونه آرایش یافته دارای ساختار آمورف و نمونه خالص به صورت بس بلوری رشد پیدا کرده‌اند. نتایج اثر سیبک حاکی از آن است که همه نمونه‌ها دارای رسانندگی نوع n هستند. همچنین معلوم شد نمونه MP دارای کمترین عبور (بیشترین رسانندگی) و نمونه M5N دارای بیشترین عبور (کمترین رسانندگی) هستند. تحلیل طیف عبور اپتیکی نمونه‌ها نشان داد که گاف نواری نمونه‌ها با افزایش درصد ناخالصی کاهش پیدا کرده‌اند.

در ادامه به بررسی تأثیر بازپخت بر خواص فیزیکی این لایه‌ها در شرایط دمایی  $500^{\circ}\text{C}$  در شرایط گاز نیتروژن به مدت ۱ h پرداخته‌ایم. تصاویر FESEM نمونه‌ها نشانگر آن بود مورفولوژی سطح، تغییرات قابل توجهی پیدا نکرده، لکن. طیف XRD نمونه‌ها حاکی از شکل گیری فاز بس بلوری در هر سه نمونه شده است. طیف عبور اپتیکی نمونه‌ها بعد از بازپخت برای دو نمونه آرایش یافته افزایش یافته است و برای نمونه خالص کاهش یافته است و گاف نواری دو نمونه آرایش یافته نسبت به قبل از بازپخت افزایش یافته و مقاومت نمونه‌ها نیز زیاد شده است و نمونه خالص گاف نواری نسبت به قبل از بازپخت کاهش پیدا کرده است و رسانندگی در نمونه خالص افزایش یافته است.

ما در این تحقیق همچنین به مطالعه لایه‌های نانو ساختار  $\text{WO}_3$  رشد یافته بر روی زیرلایه FTO در درصدهای مختلف ناخالصی پرداخته‌ایم. تصاویر FESEM نشانگر این است که نمونه F5N نسبت به دو نمونه دیگر تعداد حلقه‌های مشبک تشکیل شده، بیشتر است. طیف XRD نمونه‌ها حاکی از آن است که هر سه نمونه دارای ساختار آمورف می‌باشند. طبق چرخه ولتامتری و عبور نمونه‌ها در دو حالت رنگی و رنگ از دست داده و چگالی اپتیکی نمونه‌ی F5N از خواص الکتروکرومیکی مناسبتری نسبت به دو نمونه دیگر برخوردار است.

مراجع

## References :

- [1] [http://en.wikipedia.org/wiki/Tungsten\(VI\)\\_oxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Tungsten(VI)_oxide)
- [2] P .Patnaik. (2003) “Handbook of Inorganic Chemical Compounds” McGraw Hill.
- [3] E .Lassner and D. S .Wolf . (1999) “Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds” Springer, **256**.
- [4] Y. T .Hsieh, M. W.Huang, Ch. Chang, U. S. Chen, H. C. Shih, (2010) “Growth and optical properties of uniform tungsten oxide nanowire bundles via a two-step heating process by thermal evaporation” Thin Solid Films, **519, 1668–1672**.
- [5] H. M. A. Soliman, A. B. Kashyout, S. El. Nouby, A. M. Abosehly. (2010) “Preparation and characterizations of tungsten oxide electrochromic nanomaterials” J Mater Sci: Mater Electron , **21, 1313–1321**.
- [6] Charlene N. and Changhui Y. and Yun Hau N. and Rose A. (2010) “Flower-Shaped Tungsten Oxide with Inorganic Fullerene-like Structure: Synthesis and Characterization” Crystal Growth & Design, **10, 3794-3801**.
- [7] C. G. Granqvist ; (2002) “Hand book of Inorganic Electrochromic Materials”, 2nd edition, Elsevier **633**.
- [8] A. Airy. M. C. Domeneghettiz. F. Mazziz. V. Tazzoliz. E. K. H. Saljey. (1998) “Sheet superconductivity in  $WO_3-x$ : crystal structure of the tetragonal matrix”, J. Phys. Condens. Matter, **10, 569–574**.
- [9] L.M. Bertus, A. Enesca, A. Duta . (2012) “Influence of spray pyrolysis deposition parameters on the optoelectronic properties of  $WO_3$  thin films”, Thin Solid Films **520, 4282-4290**.
- [10] M. Kovendhan, D. Paul Joseph, E. Senthil Kumar, A. Sendilkumar, P. Manimuthu, S. Sambasivam, C. Venkateswaran, R. Mohan. (2011) “Structural transition and blue emission in textured and highly transparent spraydeposited Li doped  $WO_3$  thin films”. Applied Surface Science **257, 8127-8133**.

- [11] S. Dabbous. T. Nasrallah. J. Ouerfelli. K. Boubaker. M. Amlouk. S. Belgacem . (2009) “Study of structural and optical properties of sprayed WO<sub>3</sub> thin films using enhanced characterization techniques along with the Boubaker Polynomials Expansion Scheme (BPES)” *Journal of Alloys and Compounds*, **487**, 286–292.
- [12] R. Suvarna. P. S. Patil. (2007), “Influence of Nb doping on the electrochromic properties of WO<sub>3</sub> films”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 7423–743.
- [13] K.J. Patel. C.J. Panchal. V.A. Kheraj. M.S. Desai. (2009) “Growth, structural, electrical and optical properties of the thermally evaporated tungsten trioxide (WO<sub>3</sub>) thin films” *Materials Chemistry and Physics*, **114**, 475–478.
- [14] M. Miyauchi, M. Shibuya, Z. G. Zhao, L. Zhifu. (2009) “Surface Wetting Behavior of a WO<sub>3</sub> Electrode under Light-Irradiated or Potential-Controlled Conditions”, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 10642–10646.
- [15] K. J. Lethy , D. Beena, V. P. Pillai, V. Ganesan.(2008) “Bandgap renormalization in titania modified nanostructured tungsten oxide thin films prepared by pulsed laser deposition technique for solar cell applications”, *Applide physics*, **104**, 033515.
- [16] R. Suvarna, P.S. Patil (2008) “Titanium doping effects in electrochromic pulsed spray pyrolysed WO<sub>3</sub> thin films” *Solid State Ionics*, **179**, 314–323.
- [17] S.R. Bathe. P.S. Patil. (2007) “Electrochromic characteristics of fibrous reticulated WO<sub>3</sub> thin films prepared by pulsed spray pyrolysis technique”; *Solar Energy Materials & Solar Cells* ; **91**, 1097–1101.
- [18] Dhanaji S. Dalavi, Rupesh S. Devan, Ranjit A. Patil, Raghunath S. Patil, Yuan-Ron Ma, Shivaji B. Sadale, InYoung Kim, Jin-Hyeok Kim and Pramod S. Patil (2013) " Efficient electrochromic performance of nanoparticulate WO<sub>3</sub> thin films", *J. Mater. Chem. C*, **1**,3722.
- [19] R. Sivakumar, A. Moses Ezhil Raj, B. Subramanian, M. Jayachandran, D.C. Trivedi, C. Sanjeeviraja, (2004). *Mater Res. Bull.* 39, 1479–1489.
- [20] M. C. Rao. (2011) “Effect of substrate temperature on the structural and electrical conduction behaviour of vacuum evaporated WO<sub>3</sub> thin films”, *Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials* , **3**. 45 – 50.

- [21] Daniela Paluselli, Bjorn Marsen, z Eric L. Miller, and Richard E. Rocheleau. (2005) "Nitrogen Doping of Reactively Sputtered Tungsten Oxide Films", *Electrochemical and Solid-State Letters*. **8** (11), **G301-G303**
- [22] F. George. Fine, M. Leon. Cavanagh, Ayo Afonja and Russell Binions (2010) "Metal Oxide SemiConductor Gas Sensors in Environmental Monitoring", *Sensors*, **10**, **5469-5502**.
- [23] P.S. Patil. P.R Patil. (1994) "Photoelectrochemical characterization of sprayed tungsten oxide thin films", *Solar Energy Materials and Solar Cells* , **33**, **293-300**.
- [24] B. Ruben. P.J. Bjorn. A. Gustavsen. (2010), "Properties, requirements and possibilities of smart windows for dynamic daylight and solar energy control in buildings: A state-of-the-art review", *Solar Energy Materials & Solar Cells* , **94**, **87-105.141**
- [25] P.M. Kadam, N.L. Tarwal, P.S. Shinde, R.S. Patil, H.P. Deshmukh, and P.S. Patil, (2009) "From beads-to-wires-to-fibers of tungsten oxide: electrochromic response", *Appl Phys A* **97**, **323**
- [26] M. Regragui, M. Addou, A. Outzourhit, Elb. El Idrissi, A. Kachouane, A. Bougrine. (2003) "Electrochromic effect in WO<sub>3</sub> thin films prepared by spray pyrolysis", *Solar Energy Materials & Solar Cells* **77**, **341-350**.
- [27] Hendri Widiyandari, Agus Purwanto, Ratna Balgis, Takashi Ogi, Kikuo Okuyama. (2012) "CuO/WO<sub>3</sub> and Pt/WO<sub>3</sub> nanocatalysts for efficient pollutant degradation using visible light irradiation", *Chemical Engineering Journal*. **180**, **323-329**.
- [28] W. J. Lee,. (2000). "Effects of surface porosity on tungsten trioxide (WO<sub>3</sub>) films' electrochromic performance". *Journal of Electronic Materials* **29** : **183**.
- [29] D. Peredins. L. J. Gauckler. (2005), *Journal of Electroceramics* , **14**, **103-111**.
- [30] R. Sivakumar. A.E.R. Moses. B. Subramanian. M. Jayachandran. D. C. Trivedi . C. Sanjeeviraja . (2004) "Preparation and characterization of spray deposited n-type WO<sub>3</sub> thin films for electrochromic devices", *Materials Research Bulletin*, **39**, **1479-1489**.



- [31] M. Regragui, M. Addou, A. Outzourhit, J.C. Bernede, Elb. El Idrissi, E. Benseddik, A. Kachouane. (2000) . "Preparation and characterization of pyrolytic spray deposited electrochromic tungsten trioxide films", *Thin Solid Films* **358**, 40-45.
- [32] Z. A. Hu, T. Xu, R. J. Liu, H. L. Li.( 2004) *Mater Sci. Eng. A*, **371**, 236.
- [33] B. Fultz. and J. Howe. "Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials", Springer, (2007).
- [34] Haitao Yanga, Fuliang Shangb, Ling Gaoa, Haitao Hanb. (2007) . "Structure, electrochromic and optical properties of WO<sub>3</sub> film prepared by dip coating-pyrolysis" . *Applied Surface Science***253** ,5553–5557.
- [35] Yanping Sun, Carl J. Murphy, Karla R. Reyes-Gil, Enrique A. Reyes-Garcia<sup>1</sup>, Jason M. Thornton, Nathan A. Morris, Daniel Raftery. (2009) "Photoelectrochemical and structural characterization of carbon-doped WO<sub>3</sub>films prepared via spray pyrolysis". *international journal of hydrogen energy* **34**, 8476–8484.
- [36] S.R. Bathe, P.S. Patil, (2007) *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91, 1097–1101.
- [37] L. Berggren, A.G. Niklasson, (2005) *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 85, 573–586.
- [38] S. Chacko, M.J. Bushiri, V.K. Vaidyan, (2006). *J. Phys, D: Appl. Phys.* 39 4540–4550.
- [39] G. Beydaghyan, G. Bader, P.V. Ashrit, (2008) *Thin Solid Films* 516 1646–1650.
- [40] H. Kamal, E.K. Elmaghraby, S.A. Ali, K. Abdel-Haddy, *J. Cryst.* (2004) *Growth* **262** 424.
- [41] A. Sawaby, M.S.Selim, S.Y.Marzouk, A.Hosny, (2010), "Structure, optical and electrochromic properties of NiO thin films", *Physica B*, **405**, 3412–3420.
- [42] [http:// material science. Uoregon. edu/ ttsem/SEM basicshtm1](http://material.science.uoregon.edu/ttsem/SEM_basics.htm).
- [43] K. N. Chopra & I. Kuar, (1983) " Thin Film Device Applications ", *Technology and Engineering*,.
- [44]. W. Berry, P. M. Hall & M.T. Harris (1968) "Thin film Technology", Van Nostrand Company,.

[45] [http://Www.MMR-TECH.com\\_Variable Temperature Seebeck Measurement Systems](http://Www.MMR-TECH.com_Variable_Temperature_Seebeck_Measurement_Systems)

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

[47] B. Yang, H.J. Li, M. Blackford, V. Luca, Curr. (2006) Appl. Phys. **6, 436**.

[48] D.G. Dickens, M.S. Wittingham, Quart. (1968) Rev. Chem. Soc. **22, 30**.

[49] P.A. Lightsey, (1973). Phys Rev. B8 **3586**.

[50] R.S. Crandall, B.W. Faughnan, (1977). Phys Rev. Lett. **39, 232**.

[51] J.F. Owen, K.J. Teegarden, H.R. Shanks (1978). Phys Rev. B18, **3827**.

[52] I. Puspitasari, T. P. Gujar, Matt. Sci. Eng **B140**(2007) 199-202.

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

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

دانشگاهی، تهران ۳۸-۳۱۰.

## پیشداوات و کارهای آینده:

- ۱- استفاده از سایر روش‌های لایه نشانی از جمله سل-ژل، CBD.
- ۲- استفاده از ناخالصی‌های مختلف در لایه‌های نازک اکسید تنگستن و تاثیر آن در بهبود خواص فیزیکی لایه‌ها.
- ۳- تحقیق در جهت به کارگیری نانوساختارهای اکسید تنگستن به عنوان حسگر گازهای مختلف.

## **Abstract**

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

The grown samples are prepared using ammonium tungstate  $((\text{NH}_4)_2\text{WO}_4)$  solutions, using tungstate oxide powder ( $\text{WO}_3$ ) (99.9%), and ammonia solution ( $\text{NH}_3$ ). In work various parameters were investigated, including: volume of the solution, substrate (glass and FTO), annealing (in air and  $\text{N}_2$  gas atmospheres), doping with Li atoms ( $\text{WO}_3:\text{Li}$ ) and  $\text{N}_2$  ( $\text{WO}_3:\text{N}$ ) atoms, using lithium chloride salt ( $\text{LiCl}$ ) and N-N-Dimethylformamide ( $\text{CHON}(\text{CH}_3)_2$ ) solution, respectively.

The FESEM image of the samples indicated the formation of the tungsten oxide nano strings and particles on the studied substrates. The XRD spectra revealed the amorphous nature of the layers and polycrystalline after annealing process. The optical transmittance spectra of the layers showed all are transparent in the visible region. The electrical I-V characteristic showed all samples have a relatively high sheet resistance ( $\sim 1 \text{ G}\Omega$ ) at room temperature. Finally the Seebeck effect experiment showed all samples have n-type conductivity.

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



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics

**Synthesis and characterization of  $WO_3$  thin  
films, doping and annealing effects**

**Marziyeh Hesari**

Supervision:

**Professor. Hosein Eshghi**

February 2016