

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده : فیزیک

گروه : نانو فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

بررسی اثر ناخالصی در اکسید تنگستن (WO_3) برای بهبود عملکرد حسگری گاز

حمید بوژآبادی

استاد راهنما :

محمدباقر رحمانی

بهمن ۹۴

تقدیم به پدر و مادر مهربانم:

خدای رابسی شاکرم که از روی کرم پدر و مادری فدکار نصیم ساخته تا در سایه درخت پر بار وجودشان بیایم و

از ریشه آن ها شاخ و برگ گیرم و از سایه وجودشان در راه کسب علم و دانش تلاش نمایم. والدینی که بودنشان

تاج افتخاری است بر سرم و نشان دلیلی است بر بودنم چرا که این دو وجود پس از پروردگاریه، هستی ام

بوده اند و سرم را گرفتند و راه رفتن را در این وادی زندگی پر از فراز و نشیب آموختند.

تقدیر و تشکر:

تشکر و سپاس بی پایان مخصوص خدایی است که بشر را آفریده و به او قدرت اندیشیدن داده و توانایی های بالقوه را در وجود انسان قرار داده و او را امر به تلاش و کوشش نموده و راهنمایی را برای هدایت بشر فرستاده است.

پس از ارادت خاضعانه به درگاه خداوندی، بهتلازم است از استاد ارجمند جناب آقای دکتر محمدباقر رحمانی به خاطر سعه صدر و رهنمودهای دلسوزانه که در تهیه این پایان نامه مرا مورد لطف خود قرار دادند و راهنمایی های لازم را نمودند کمال تشکر و قدردانی را داشته باشم.

و از تمام دوستان و همکاران عزیزم، مخصوص آقای سید حمید موسوی زاده و آقای مجتبی محسنی فرد که در آزمایشگاه نخطاتی سرشار از صفا و صمیمیت برایم به یادگار گذاشتند به خاطر حمایت ایشان پاسکسارم و موفقیت بهمان را از درگاه احدیت خواهم.

و در پایان قدردان حضور و حمایت خانواده ام، هستم که در سختی ها و دشواری های زندگی، همواره یاری دلسوز و فداکار و پشتیبانی محکم و مطمئن

برایم بوده اند.

چکیده

در این پایان نامه به مطالعه ریخت‌شناسی سطح، خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک اکسید تنگستن (WO_3) بدون آلیش و آلییده با قلع (Sn) پرداخته شده است. جهت رشد لایه های نازک از دو روش اسپری پیرولیزیز و هیدروترمال استفاده گردید. خواص ساختاری، اپتیکی و ریخت شناسی با استفاده از اندازه گیری های طیف سنجی UV-Vis، آنالیز الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی اتمی (FE-SEM) مورد بررسی قرار گرفت. در روش اسپری پیرولیزیز اثر افزودن آلیش قلع به نمونه ها با درصدهای اتمی متفاوت (۰، ۱، ۲، ۵ و ۱۰٪) مطالعه گردید. تصاویر FESEM نمونه ها ساختار سطح نمونه ها را به صورت حلقه های دایروی تو در تو با تعداد زیادی نانوذره ی تشکیل شده بر روی سطح لایه های نازک ها نشان می دهد که با افزایش آلیش تعداد، اندازه و شکل این نانوذرات تغییر می کند. تحلیل الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه بدون آلیش قلع های ساختارهای بلوری شش گوشه WO_3 و چهارگوشه W_5O_{14} را نشان می دهد به طوری که با افزایش تراکم آلیش به میزان ۲٪ اتمی تغییر در فاز بلوری از شش گوشه به فاز راست گوشه مشاهده گردید. در نمونه های رشد داده شده به روش هیدروترمال نیز تاثیر آلیش قلع با درصدهای اتمی ۰، ۱، ۲، ۵ و ۱۰٪ بررسی شد. آنالیز الگوی XRD ساختارهای بلوری شش گوشه و راست گوشه WO_3 و راست گوشه $WO_3 \cdot H_2O$ برای نمونه بدون آلیش، و ساختارهای بلوری شش گوشه و راست گوشه WO_3 و چهار گوشه $H_{0.23}WO_3$ برای نمونه های آلییده نشان می دهد. تصاویر FESEM نشان دهنده ی رشد نانو ورقه های در هم فرو رفته برای نمونه بدون آلیش و همچنین رشد کره هایی بر سطح نمونه های آلییده می باشد. با استفاده از طیف عبوری و بازتاب لایه ها درصد عبور نور (در طول موج ۵۵۰ nm) و گاف نواری مستقیم نمونه ها به دست آمد. در این پایان نامه خواص حسگری نمونه های تهیه شده به روش اسپری پیرولیزیز نسبت به گاز اتانول اندازه گیری شد. اندازه گیری ها در دو دمای $200^\circ C$ و $250^\circ C$ انجام شد. بیشترین حساسیت متعلق به نمونه آلیش یافته با ۱۰٪ اتمی Sn نسبت به گاز اتانول در دمای $250^\circ C$ مقدار ۹۸٪ می باشد.

کلمات کلیدی: اکسید تنگستن، اسپری پیرولیزیز، هیدروترمال، لایه نازک، نانو ساختار، حسگری گاز

مقالات مستخرج از این پایان نامه

۱. بوژآبادی، حمید؛ رحمانی، محمدباقر؛ (۱۳۹۴) " بررسی اثر آلاینش قلع بر ویژگیهای ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک WO_3 "، کنفرانس فیزیک سالانه ایران، دانشگاه فردوسی، صفحات ۱۳۶۴-۱۳۶۱
۲. بوژآبادی، حمید؛ رحمانی، محمدباقر؛ (۱۳۹۴) " بررسی خواص حسگری لایه های نازک WO_3 نسبت به گاز اتانول "، همایش ملی فیزیک و کاربردهای آن، دانشگاه ملایر

فهرست مطالب

فصل اول : ویژگی های فیزیکی اکسید تنگستن

۱-۱	مقدمه	۲
۲-۱	تنگستن	۳
۳-۱	اکسید تنگستن	۵
۱-۳-۱	ساختار بلوری اکسید تنگستن	۵
۲-۳-۱	کاربردهای اکسید تنگستن	۷
۴-۱	جمع بندی	۹

فصل دوم : مروری بر مقالات

۱-۲	مقدمه	۱۲
۲-۲	سنتز لایه های نازک WO_3 و تاثیر آلودگی های آن ها	۱۲
۱-۲-۲	سنتز لایه های نازک WO_3 با روش اسپری پایرولیزیز	۱۲
۲-۲-۲	بررسی اثر افزودن آلودگی Ti به لایه نازک WO_3	۱۴
۳-۲-۲	بررسی اثر افزودن آلودگی Al به WO_3	۱۶
۵-۲-۲	بررسی اثر آلودگی کربن در لایه نازک WO_3	۱۹
۴-۲-۲	بررسی خواص فیزیکی و حسگری گاز نانو ساختارهای WO_3-SnO_2 نسبت به ترکیبات آلی فرار (VOCS)	۲۱
۵-۲-۲	بررسی ویژگی های فیزیکی و حسگری گاز اکسید تنگستن	۲۶
۳-۲	جمع بندی	۳۱

فصل سوم : مشخصه یابی، حسگری و روش های رشد

۱-۳	مقدمه	۳۴
۲-۳	میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)	۳۴
۳-۳	الگوی پراش اشعه ایکس	۳۶
۴-۳	طیف نگاری عبوری و بازتاب اپتیکی	۳۸
۵-۳	گاف نواری	۳۹

۴۰ ۳-۶ سامانه حسگر گازی
۴۳ ۳-۷ روش های رشد
۴۳ ۳-۸ روش های رشد لایه نازک اکسید تنگستن
۴۳ ۳-۹ دستگاه اسپری پیرولیزیز
۴۴ ۳-۱۰ روش هیدروترمال
۴۷ ۳-۱۱ تبخیر حرارتی در خلاء
۴۸ ۳-۱۲ جمع بندی

فصل چهارم : کارهای تجربی انجام شده

۵۰ ۴-۱ مقدمه
۵۰ ۴-۲ سنتز لایه های نازک WO_3 بدون آرایش و آرایش یافته با روش اسپری پیرولیزیز
۵۰ ۴-۲-۱ تهیه محلول مورد نیاز برای لایه نشانی به روش اسپری پیرولیزیز
۵۱ ۴-۲-۲ آماده سازی زیرلایه
۵۲ ۴-۲-۳ پارامترهای لایه نشانی در روش اسپری پیرولیزیز
۵۳ ۴-۲-۴ بررسی خواص فیزیکی لایه نازک اکسید تنگستن
۵۳ ۴-۲-۵ مطالعه الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه های اکسید تنگستن
۵۴ ۴-۲-۶ مطالعه ریخت شناسی سطح لایه
۵۶ ۴-۲-۷ مطالعه خواص اپتیکی لایه ها با استفاده از طیف عبور و بازتاب اپتیکی
۵۷ ۴-۳ اثر آرایش Sn بر روی خواص فیزیکی اکسید تنگستن
۵۸ ۴-۳-۱ مطالعه الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)
۶۱ ۴-۳-۲ مطالعه ریخت شناسی سطح لایه ها
۶۳ ۴-۳-۳ مطالعه خواص اپتیکی لایه ها با استفاده از طیف عبور و بازتاب اپتیکی
۶۶ ۴-۴ سنتز لایه های نازک WO_3 و $Sn : WO_3$ با روش هیدروترمال
۶۶ ۴-۴-۱ چگونگی لایه نشانی
۶۷ ۴-۴-۲ بررسی ویژگی های لایه نازک WO_3
۶۷ ۴-۴-۱-۲ مطالعه ویژگی های ساختاری نمونه بدون آرایش HWSO
۶۸ ۴-۴-۲-۲ مطالعه ریخت شناسی سطح لایه
۷۰ ۴-۴-۲-۳ ویژگی های نوری

۷۱	۳-۴-۴ بررسی تاثیر افزودن آلاینش Sn به روش هیدروترمال
۷۱	۱-۳-۴-۴ بررسی خواص ساختاری نمونه ها
۷۳	۲-۳-۴-۴ مطالعه ریخت شناسی سطح نمونه ها
۷۵	۳-۳-۴-۴ بررسی خواص نوری نمونه ها
۷۸	۵-۴ مطالعه خواص حسگری گازی نمونه های تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز
۸۰	۱-۵-۴ بررسی ویژگی های حسگری نمونه بدون آلاینش WS0
۸۲	۲-۵-۴ بررسی خواص حسگری نمونه آلاینش یافته WS1
۸۳	۳-۵-۴ بررسی خواص حسگری نمونه آلاینش یافته WS5
۸۷	۴-۵-۴ بررسی خواص حسگری نمونه آلاینش یافته WS10
۸۹	۶-۴ جمع بندی

فصل پنجم : جمع بندی و پیشنهادات برای پژوهش های آتی

۹۲	۱-۵ مقدمه
	۲-۵ بررسی تاثیر آلاینش Sn بر روی خواص فیزیکی و اپتیکی نمونه های رشد داده شده به روش اسپری پایرولیزیز
۹۲	
	۳-۵ بررسی تاثیر آلاینش Sn بر روی خواص فیزیکی و اپتیکی نمونه های رشد داده شده به روش هیدروترمال
۹۳	
	۴-۵ بررسی خواص حسگری لایه های تهیه شده به روش افشانه پایرولیزیز
۹۵	
۹۶	پیشنهادات پژوهش های آتی
۹۷	مراجع

فهرست شکل ها

- شکل ۱-۱: عنصر تنگستن در طبیعت [۹]..... ۴
- شکل ۲-۱: ساختار WO_3 (الف) ساختار مکعبی ایده آل WO_3 (ب) هشت وجهی WO_3 [۱۳]..... ۶
- شکل ۱-۲: الگوی پراش پرتو ایکس برای لایه نازک اکسید تنگستن انباشت شده در دمای $250^\circ C$ [۲۵]..... ۱۳
- شکل ۲-۲: تصویر SEM لایه نازک اکسید تنگستن [۲۵]..... ۱۳
- شکل ۳-۲: طیف های پراش پرتو ایکس لایه های ۱۵
- شکل ۴-۲: تصاویر FESEM لایه های WO_3 (الف) بدون آلاینش (ب) ۲ at.٪ (ج) ۶ at.٪ [۲۶]..... ۱۵
- شکل ۵-۲: منحنی گاف نواری مستقیم لایه های نازک WO_3 بدون آلاینش و آلاینش یافته با Ti [۲۶] ۱۶
- شکل ۶-۲: طیف های XRD اکسید تنگستن بدون آلاینش و آلاینش یافته با Al [۲۷]..... ۱۷
- شکل ۷-۲: تصاویر SEM نمونه های WO_3 (الف) بدون آلاینش (ب) ۱٪ (ج) ۲۵٪ (د) ۵٪ (ح) ۱٪ [۲۷]..... ۱۸
- شکل ۸-۲: طیف های XRD لایه های WO_3 بدون آلاینش و آلاینش یافته با C [۲۸]..... ۲۰
- شکل ۹-۲: تصاویر SEM: (الف) نمونه آلاینش یافته با C، (ب) نمونه بدون آلاینش، (ج) تصویر مقطعی نمونه آلاینش یافته [۲۸]..... ۲۱
- شکل ۱۰-۲: طیف XRD نمونه های تحت بررسی [۲۹]..... ۲۲
- شکل ۱۱-۲: تصاویر FESEM: (الف) نانوصفحات WO_3 ، (ب) نانوذرات SnO_2 ، (ج) SnO_2 (۰/۲۷) - WO_3 ، (د) SnO_2 (۰/۵۴) - WO_3 ، (و) SnO_2 (۱/۰۸) - WO_3 [۲۹]..... ۲۳
- شکل ۱۲-۲: میزان پاسخ گویی نمونه های سنتز شده بر حسب دما برای: (الف) آمونیاک (۱۲۰۰ ppm)، (ب) اتانول (۳۵۰ ppm)، (ج) استون (۱۰۰۰ ppm) [۲۹]..... ۲۵
- شکل ۱۳-۲: نمودار میزان پاسخ گویی پنج نمونه بر حسب زمان با غلظت های مختلف گاز برای: (الف) آمونیاک در $200^\circ C$ ، (ب) اتانول در $300^\circ C$ ، (ج) استون در $300^\circ C$ [۲۹]..... ۲۶
- شکل ۱۴-۲: نمودار خطی پاسخ بر حسب غلظت های مختلف (الف) آمونیاک، (ب) اتانول و (ج) استون [۲۹]..... ۲۷
- شکل ۱۵-۲: طیف های پراش پرتو ایکس نمونه های تحت بررسی [۳۰]..... ۲۸

شکل ۲-۱۷: نمودار حساسیت بر حسب دما حسگرهای تجاری WO_3 و حسگر نانو مکعبی نسبت به غلظت ppm ۱۰۰۰ الف) اتانول، ب) متانول، ج) استون، د) فرمالدهید و ه) بنزن [۳۰]. ۲۹

شکل ۳-۱: الف) دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل Hitachi S-41600 که در این پایان‌نامه از آن استفاده شده است، ب) تصویر الگووار از اجزای داخلی دستگاه [۳۳]. ۳۵

شکل ۳-۲: الف) تصویری از دستگاه پراش پرتو X مدل Bruker - AXS در دانشگاه دامغان. ب) محل قرار گرفتن نمونه. ۳۷

شکل ۳-۳: الف) دستگاه طیف سنج نوری (Shimadzu UV-1800) دانشگاه صنعتی شاهرود ب) محل قرارگیری مرجع و شاهد ۳۹

شکل ۳-۴: الف) دستگاه حسگری طراحی و ساخته شده در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود بر مبنای اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی، ب) طرح واره یک حسگر مقاومتی گاز ۴۲

شکل ۳-۵: روش‌های گوناگون لایه‌نشانی به روش‌های الف) فیزیکی و ب) شیمیایی در رشد لایه‌های نازک [۴]. ۴۵

شکل ۳-۶: الف) دستگاه اسپری پایرولیزیز مدل (Spray Coating System.S.C.S.86) استفاده شده در این تحقیق موجود در دانشگاه شاهرود. ب) طرح الگووار از دستگاه اسپری پایرولیزیز. ۴۵

شکل ۳-۷: انتشار مقالات علمی در گستره سال‌های ۱۹۹۹ تا جولای ۲۰۱۲ در زمینه فناوری هیدروترمال [۴۶]. ۴۶

شکل ۳-۹: دستگاه تبخیر حرارتی موجود در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه شاهرود ۴۸

شکل ۴-۱: محلول تنگستات آمونیوم (الف) بدون آلاینش ب) آلاینش یافته با قلع ۵۲

شکل ۴-۲: الگوی پراش پرتو ایکس لایه نازک WO_3 ۵۴

شکل ۴-۳: تصاویر FESEM نمونه WO_3 در مقیاس‌های $1 \mu m$ و $10 \mu m$ ۵۵

شکل ۴-۴: الف) طیف عبور ب) طیف بازتاب نمونه WO_3 ۵۶

شکل ۴-۵: منحنی تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه WO_3 ۵۷

شکل ۴-۶: طیف‌های XRD نمونه‌های آلاینش یافته با WO_3 با Sn درصد اتمی‌های مختلف ۰، ۱، ۲، ۵ و ۱۰ ۵۹

شکل ۴-۷: دیاگرام تغییرات فازی نمونه‌های بدون آلاینش و آلییده با قلع سنتز شده به روش اسپری پایرولیزیز ۶۰

شکل ۴-۸ : تصاویر FESEM نمونه های آلایش یافته WO_3 با درصد های اتمی مختلف ۱ و ۲ درصد	۶۱
شکل ۴-۹ : تصاویر FESEM نمونه های آلایش یافته WO_3 با Sn درصد های اتمی مختلف ۵ و ۱۰	۶۲
شکل ۴-۱۰ : (الف) طیف های عبور (ب) طیف های بازتاب نمونه های اکسید تنگستن آلایش یافته با Sn با درصد اتمی های مختلف	۶۴
شکل ۴-۱۱ : گاف نواری مستقیم نمونه های بدون آلایش WO_3 و آلایش یافته با Sn با درصد های اتمی صفر، ۱، ۲، ۵ و ۱۰	۶۴
شکل ۴-۱۲ : تغییرات گاف نواری مستقیم نمونه های بدون آلایش WO_3 و آلایش یافته با Sn به درصد های اتمی صفر، ۲، ۵ و ۱۰	۶۵
شکل ۴-۱۳ : محلول اولیه و نحوه قرار گرفتن زیر لایه در محلول	۶۷
شکل ۴-۱۴ : الگوی پراش پرتو ایکس نمونه HSO	۶۸
شکل ۴-۱۵ : تصاویر FESEM نمونه های رشد داده شده : (الف) لایه بذری (ب) نمونه بدون آلایش WO_3	۶۹
شکل ۴-۱۶ : (الف) طیف های بازتاب (ب) طیف های عبوری لایه نازک WO_3 سنتز شده به روش هیدروترمال	۷۰
شکل ۴-۱۷ : نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv برای لایه نازک WO_3 سنتز شده به روش هیدروترمال	۷۱
شکل ۴-۱۸ : طیف های XRD نمونه های آلایش یافته WO_3 با Sn درصد اتمی های مختلف صفر، ۱، ۲، ۵ و ۱۰	۷۴
شکل ۴-۱۹ : تصاویر FESEM نمونه های آلایش یافته WO_3 با Sn درصد اتمی های مختلف ۱ و ۲	۷۶
شکل ۴-۲۰ : تصاویر FESEM نمونه های آلایش یافته WO_3 با Sn درصد اتمی های مختلف ۵ و ۱۰	۷۷
شکل ۴-۲۱ : (الف) طیف های عبور (ب) طیف های بازتاب نمونه های اکسید تنگستن آلایش یافته با Sn با درصد اتمی های مختلف	۷۸
شکل ۴-۲۲ : نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv برای نمونه های (الف) HWS1 و HWS2 (ب) HWS5 و HWS10	۷۸

شکل ۴-۲۳: طرح الگووار (الف) گونه های اکسیژن جذب شده بر روی سطح (ب) واکنش مولکول های گاز هدف با گونه های اکسیژن جذب شده (جایگاه های فعال) [۳۰]..... ۸۰

شکل ۴-۲۴: نمودار پاسخ دینامیکی نمونه WS1 در دو دمای (الف) ۲۰۰ °C (ب) ۲۵۰ °C ۸۱

شکل ۴-۲۶: نمودار پاسخ دینامیکی نمونه WS1 در دو دمای (الف) ۲۰۰ °C (ب) ۲۵۰ °C ۸۴

شکل ۴-۲۷: نمودار پاسخ دینامیکی نمونه WS5 در دو دمای (الف) ۲۰۰ °C (ب) ۲۵۰ °C ۸۶

شکل ۴-۲۸: نمودار پاسخ دینامیکی نمونه WS10 در دو دمای (الف) ۲۰۰ °C (ب) ۲۵۰ °C ۸۸

فهرست جداول

- جدول ۱-۱: حالات اکسیداسیون تنگستن و شعاع یونی آن [۸]..... ۴
- جدول ۱-۲: ساختارهای شناخته شده اکسید تنگستن [۱۴]..... ۶
- جدول ۱-۲: پارامترهای شبکه نمونه های سنتز شده در غلظت های مختلف AL [۲۷]..... ۱۷
- جدول ۲-۲: درجه حرارت کلسینه و اندازه ذرات برای نمونه های WO_3 بدون آلاینش و آلاینش یافته با C [۲۸]..... ۲۰
- جدول ۳-۲: خلاصه ای از حساسیت (R_{AIR} / R_{GAS}) نسبت به غلظت های مختلف گازهای مختلف الف) نمونه تجاری WO_3 ب) نمونه (د) در دمای کار ۵۷۳ K ج) نمونه با مورفولوژی کروی تو خالی در دمای کار ۶۷۳ K [۳۰]..... ۳۰
- جدول ۱-۴: پارامترهای مورد استفاده جهت لایه نشانی لایه نازک..... ۵۲
- جدول ۲-۴: اندازه بلورک، کرنش و چگالی در رفتگی به دست آمده برای نمونه های بدون آلاینش و آلاینش یافته اکسید تنگستن..... ۶۰
- جدول ۳-۴: فاصله بین صفحات مشاهده شده و اندازه گیری شده، ثابت شبکه و موقعیت زاویه ای نمونه ها..... ۷۴
- جدول ۴-۴: اندازه بلورک، کرنش و چگالی در رفتگی به دست آمده برای نمونه های بدون آلاینش و آلاینش یافته اکسید تنگستن..... ۷۵
- جدول ۵-۴: حساسیت، زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر WSO نسبت به غلظت های مختلف گاز اتانول در دمای $200^{\circ}C$ ۸۲
- جدول ۶-۴: حساسیت، زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر WSO نسبت به غلظت های مختلف گاز اتانول در دمای $250^{\circ}C$ ۸۲
- جدول ۷-۴: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر $WS1$ نسبت به غلظت های مختلف گاز اتانول در دمای $200^{\circ}C$ ۸۵

- جدول ۴-۸: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر WS1 نسبت به غلظت های مختلف گاز اتانول در دمای ۲۵۰°C ۸۵
- جدول ۴-۹: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر WS5 نسبت به غلظت های مختلف گاز اتانول در دمای ۲۰۰°C ۸۷
- جدول ۴-۱۰: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر WS5 نسبت به غلظت های مختلف گاز اتانول در دمای ۲۵۰°C ۸۷
- جدول ۴-۱۱: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر WS10 نسبت به غلظت های مختلف گاز اتانول در دمای ۲۰۰°C ۸۹
- جدول ۴-۱۲: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر WS10 نسبت به غلظت های مختلف گاز اتانول در دمای ۲۵۰°C ۸۹

فصل اول

ویژگی‌های فیزیکی اکسید نیکستن

۱-۱ مقدمه

فاینمن در سال ۱۹۵۹ در نشست سالانه انجمن فیزیک آمریکا به اهمیت فناوری نانو اشاره کرد. به طور کلی فناوری نانو را می‌توان به‌عنوان یک تکنولوژی برای طراحی و ساخت و کاربرد نانو مواد و نانو ساختارها و همچنین ابزاری برای درک بهتر خواص فیزیکی و اثرات نانو مواد و نانو ساختارها تلقی کرد. نانو مواد در مقایسه با مواد کپه‌ای، مقیاسی (اندازه‌ای) در محدوده اتم‌ها یا مولکول‌های منفرد تا ابعاد زیر میکرون، حداقل در یک بعد را دارا می‌باشند. نانو مواد و نانو تکنولوژی کاربردهای قابل توجهی در سیستم‌های بیوتکنولوژی، فیزیکی و شیمیایی پیدا کرده‌اند. کشف مواد جدید، فرآیندها و پدیده‌ها در مقیاس نانو و همچنین پیشرفت روش‌های تجربی و نظری فرصت‌های جدید بسیاری را برای تحقیق و توسعه مواد نانوساختار فراهم کرده است [۲،۱].

در سال‌های اخیر، علم لایه‌های نازک و نانوساختارها در میان سایر علوم 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، مواد سخت و عایق‌ها نتیجه تولید لایه‌های نازک براساس فناوری‌های نوین می‌باشد. لایه‌های نازک دارای خواص بسیار جالبی می‌باشند که با مواد کپه‌ای که از آن ساخته شده‌اند بسیار متفاوت است. لایه‌های نازک دارای دو ویژگی اساسی: ۱- نازک بودن ۲- بزرگی فوق‌العاده سطح نسبت به حجم می‌باشند که باعث می‌شود خواصی را بروز دهند که در فن‌آوری‌های نوین، کاربرد فراوانی پیدا کنند. برخی از خصوصیات که در اثر نازک بودن لایه، بروز می‌کنند، افزایش مقاومت ویژه، ایجاد پدیده‌ی تداخل نور، مغناطیس‌شدگی سطحی و پدیده‌ی تونل‌زنی می‌باشند. برخی از خصوصیات که از بزرگی سطح لایه‌های نازک ناشی می‌شوند، پدیده‌ی جذب سطحی فیزیکی و شیمیایی و پدیده‌ی پخش می‌باشند [۴،۳].

اکسیدهای فلزی به دلیل خواص متنوع خود (نوری، الکتریکی، مغناطیسی و غیره) همچون سختی، پایداری حرارتی و مقاومت شیمیایی در زمینه های مختلف فیزیک، شیمی و علم مواد کاربرد پیدا کرده اند [۵]. در بین اکسیدهای فلزی، اکسیدهای رسانای شفاف بیشتر مورد توجه قرار می گیرند. این اکسیدها بیش از یک قرن است که شناخته شده اند. آن‌ها در گستره نور مرئی دارای شفافیت زیاد و به طور همزمان دارای هدایت الکتریکی خوبی نیز می باشند و به طور وسیعی در ابزارهای اپتوالکترونیکی مانند نمایشگرهای صفحه تخت، سلول های خورشیدی و قطعات پیزوالکتریکی مورد استفاده قرار می گیرند [۶].

در این فصل مروری بر تاریخچه اکسید تنگستن (WO_3)، اکسید قلع (SnO_2) و خواص فیزیکی و اپتیکی و همچنین روش های رشد این دو اکسید فلزی خواهیم داشت. این دو اکسید از جمله موادی هستند که خواص فیزیکی منحصر به فردی را به صورت نانوساختار و لایه های نازک چه به صورت بدون آرایش و چه با افزودن آرایش از خود نشان می دهند.

۱-۲ تنگستن

اولین بار پیتر ولف، تنگستن را در سنگ معدن ولف رامیت مشاهده کرد [۷]. تنگستن عنصری فلزی انتقالی با عدد اتمی ۷۴ در گروه ۶ و دوره ششم جدول تناوبی است. میانگین جرم اتمی تنگستن ۱۸۳/۸۵ و حدود سی و پنج ایزوتوپ برای آن شناخته شده است که فقط ۵ ایزوتوپ آن به طور طبیعی تشکیل می شوند و پایدار می باشند. چگالی تنگستن برابر با چگالی طلا است که بالاترین چگالی را در بین فلزات دارا است. نیمه عمر آن بین چند میلی ثانیه تا بیش از ۲ روز متغیر است. این فلز را می توان به روش کاهش اکسید تنگستن به وسیله کربن یا هیدروژن تولید کرد. تنگستن حالات اکسایش بسیاری مانند $W^{+6}, W^{+5}, W^{+4}, W^{+3}, W^{+2}, W$ دارد که با کاهش تعداد حالات اکسایش تنگستن، شعاع یونی آن افزایش می یابد (جدول ۱-۱) [۸]. تنگستن فلزی با رنگ آبی مایل به سبز است (شکل ۱-۱) که دامنه کاربردهای آن

بسیار وسیع است، عمده ترین آن ها کاربرد تنگستن (WC, W_2C) در کاربردهای سیمانی شده می باشد. نقطه ذوب بالای تنگستن ($3422\text{ }^\circ\text{C}$) موجب شده در کاربردهای فضایی و مواردی مانند جوشکاری و کاربردهای الکتریکی که دما در آنها زیاد است مورد استفاده قرار گیرد. هم چنین استحکام و خصوصیات چگالی تنگستن آن را برای ساخت آلیاژهای فلزی سنگین که در تسلیحات، گرماگیرها و مصارف چگالی زیاد از قبیل وزنه و پارسنگ ها کاربرد دارند، مناسب کرده است [۹].



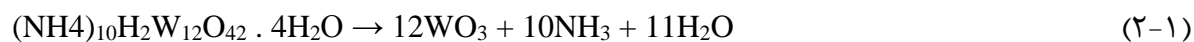
شکل ۱-۱: عنصر تنگستن در طبیعت [۹].

جدول ۱-۱: حالات اکسیداسیون تنگستن و شعاع یونی آن [۸].

W^-	۲۲۶/۵ pm
W^+	۱۳۶ pm
W^{2+}	۱۱۷ pm
W^{3+}	۱۰۱ pm
W^{4+}	۹۰ pm
W^{5+}	۸۰ pm
W^{6+}	۷۴ pm

۱-۳ اکسید تنگستن

تری اکسید تنگستن (WO_3) یکی از مهم ترین ترکیبات تنگستن می باشد. اکسید تنگستن یک ترکیب شیمیایی حاوی اکسیژن و فلز انتقالی تنگستن است. شکل ظاهری این ماده متشکل از بلورهای زرد است که در سال ۱۷۸۱ شناسایی شد و در ابتدا ولفرام نام داشت [۷]. اکسید تنگستن از جمله اکسیدهای فلزات واسطه است و بطور ذاتی دارای رسانندگی نوع n می باشد. اکسید تنگستن نیمرسانایی با گاف نواری پهن محسوب می شود. گاف نواری این ماده در محدوده UV، $3/25 \text{ eV}$ می باشد. اولین روش برای تولید تری اکسید تنگستن و تنگستات سدیم در سال ۱۸۴۱ توسط رابرت اکسلند^۱ ارائه شد که او را به عنوان بنیان گذار شیمی تنگستن می شناسند. اکسید تنگستن را میتوان به روش های گوناگون تهیه کرد. یکی از این روش ها کلسینه شدن اسید تنگستیک در حضور هوا با اکسیژن است.



در اکسایش پودر تنگستن، فشار جزئی اکسیژن می بایست بالاتر از هوا باشد [۱۱،۱۰].

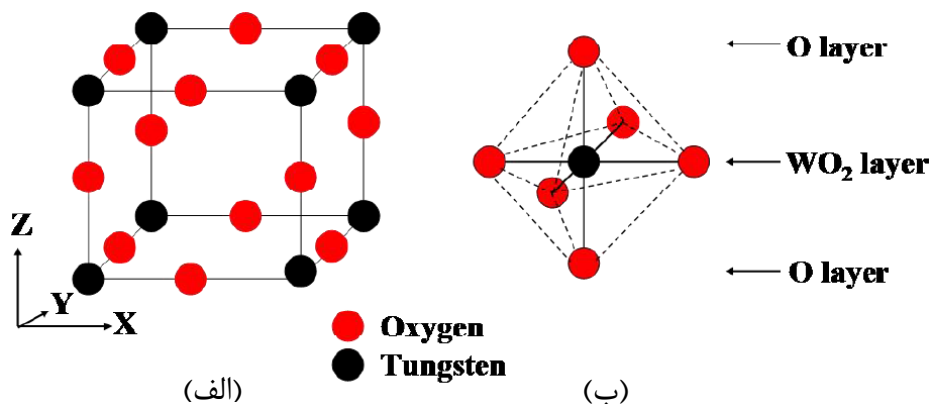
۱-۳-۱ ساختار بلوری اکسید تنگستن

اکسید تنگستن بر اساس به اشتراک گذاشتن گوشه هشت وجهی های منظم (WO_6) با اتم های اکسیژن در گوشه ها و اتم های تنگستن در مرکز هشت وجهی شکل می گیرد. شبکه بلوری آن را می توان بعنوان قرارگیری حالات متناوب صفحات O و WO_2 در هر راستای بلوری اصلی، در نظر گرفت (شکل ۱-۲). این ساختار همچنین در ساختار تری اکسید رنیوم (ReO_3) نیز دیده می شود. در واقع تقارن ساختار اکسید تنگستن نسبت به ساختار ایده ال ReO_3 به دلیل وجود دو انحراف کمتر است [۱۲،۱۳]:

^۱ Robert AksInt

۱- کج شدن هشت وجهی های WO_6

۲- جای گزینی اتم های تنگستن در مرکز این هشت وجهی



شکل ۲-۱ : ساختار WO_3 (الف) ساختار مکعبی ایده آل WO_3 (ب) هشت وجهی WO_3 [۱۳].

تغییرات در جزئیات این انحرافات منجر به چندین تغییر فاز می شود. در حقیقت اکسید تنگستن دارای حداقل پنج تغییر ساختاری مشخص بین صفر مطلق و نقطه ذوب آن (۱۷۰۰ K) می باشد. خلاصه ای از این تغییرات ساختاری در جدول ۲-۱ آورده شده است [۱۴].

جدول ۲-۱ : ساختارهای شناخته شده اکسید تنگستن [۱۴].

فاز	تقارن	بازه دمایی
$\alpha - WO_3$	چهار گوشه	۱۰۱۰ - ۱۱۷۰
$\beta - WO_3$	راست گوشه	۶۰۰ - ۱۱۷۰
$\gamma - WO_3$	تک میلی	۲۹۰ - ۶۰۰
$\delta - WO_3$	سه میلی	۲۳۰ - ۲۹۰
$\epsilon - WO_3$	تک میلی	۰ - ۲۳۰

یکی دیگر از نکات شایان ذکر این است که ساختار اکسید تنگستن احتمال میزبانی انواع مختلفی از ناکاملی ها را دارا می باشد. یکی از ابتدایی ترین این ناکاملی ها، مانند بسیاری از اکسید های فلزی، تهی جاهای اکسیژن است که این ناکاملی منجر به تشکیل خانواده ای از ترکیبات WO_{3-x} می شود. از نقطه نظر الکترونیکی، یک جای خالی اکسیژن موجب افزایش چگالی الکترونی در کاتیون های فلزی مجاور (W) شده که این امر نیز منجر به تشکیل حالات شبه دهنده، کمی پایین تر از لبه نوار رسانش اکسید شده که باعث بروز ویژگی های نیمه رسانایی می شود [۱۵].

۱-۳-۲ کاربردهای اکسید تنگستن

در دو دهه گذشته، تحقیقات زیادی در زمینه سنتز نانوساختارهای مختلف انجام شده است. تعدادی از نانوساختارهای اکسیدهای فلزی نیمه رسانا با کاربردهای مختلف سنتز و مشخصه یابی شده اند، که در میان اکسیدهای فلزی موجود اکسید تنگستن به دلیل کاربردهای فراوان و منحصر به فرد توجه اکثر محققان را به خود جلب کرده است. با ساخت لایه های ترکیبی WO_3 با اکسیدهای فلزی دیگر مثل MoO_3 ، SnO_2 ، Fe_2O_3 و غیره می توان خواص لایه های نازک WO_3 را بهبود بخشید [۱۶]. از جمله کاربردهای اکسید تنگستن در صنعت می توان به فیبرهای نسوز، دیود های نوری، قطعات الکتروکرومیک و پنجره های هوشمند و غیره اشاره کرد. اکسید تنگستن به دلیل پاسخ سریع و بازده الکتروکرومیک بالا در مقایسه با سایر مواد الکتروکرومیک از جمله اکسیدهای مولیبدن، وانادیوم، تیتانیوم و غیره بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. همچنین ویژگی حسگری گاز WO_3 آن را برای تشخیص طیف وسیعی از گازهای سمی همچون سولفید هیدروژن، اکسیدهای نیتروژن، اکسیدهای گوگرد، مونواکسیدکربن و آمونیاک و گازهای غیرسمی اما خطرناک مانند هیدروژن، اکسیژن، متان و غیره مفید کرده است. همچنین اکسید تنگستن به خاطر خواص

ساختاری، الکتریکی، شیمیایی و نوری گزینه مناسبی برای کاربردهای کاتالیزوری و سلول های خورشیدی می باشد [۱۸،۱۷].

برای رشد لایه های نازک بدون آرایش و آرایش یافته اکسید تنگستن از روش های متنوع شیمیایی و فیزیکی هم چون اسپری پیرولیزیز، کندوپاش، تبخیر حرارتی، هیدروترمال و سل ژل و غیره می توان استفاده کرد. روش های شیمیایی مثل اسپری پیرولیزیز و هیدروترمال به دلیل داشتن ویژگی های همچون هزینه پایین، قابلیت کنترل ریخت شناسی نانوساختارها، عدم نیاز به خلاء و امکان لایه نشانی در سطوح بزرگ و رشد لایه هایی با کیفیت بالا نسبت به دیگر روش ها بیشتر مورد توجه قرار گرفته اند [۲۰،۱۹].

یکی دیگر از اکسیدهای فلزی شفاف، اکسید قلع (SnO_2) است. قلع عنصر شیمیایی با نماد Sn و عدد اتمی ۵۰ است که در گروه ۱۴ و دوره پنجم جدول تناوبی قرار گرفته است. قلع فلزی سفید - نقره ای با دمای ذوب $505/08 \text{ K}$ و جرم اتمی $118/710$ می باشد [۲۱]. اکسید قلع یک نیمه رسانای نوع n با گاف نواری پهن ($3/6 \text{ eV}$) است که با توجه به خواص فوتو الکتریکی بسیار عالی، حساسیت گازی و ثبات شیمیایی فوق العاده ای که از خود نشان می دهد در حال حاضر در حسگرهای گازی، فوتوکاتالیزورها، سلول های خورشیدی و باتری های قابل شارژ لیتیومی مورد استفاده قرار می گیرد [۲۲]. در سال های اخیر لایه های نازک اکسید قلع (SnO_2) و لایه های آلاینده آنها به سرعت توسعه یافته و صنعتی شدند. بعنوان مثال لایه های نازک و نانوذرات SnO_2 با ناخالصی هایی مانند Al، In، Fe و Ga موسوم به نیمه رسانای نوع p کاربردهای وسیعی را در صنعت به خود اختصاص داده اند. همچنین لایه های اکسید قلع بدون آرایش و آرایش یافته آن با ناخالصی های مختلف مانند Cu و Li نیز سنتز شده و بعنوان حسگر گازی مورد بررسی قرار گرفته اند [۲۳]. اکسیدهای فلزی دوتایی شامل حداقل یک یون فلزی انتقالی و یک یا چند یون فعال/غیرفعال الکتروشیمیایی است. اکسیدهای فلزی دوتایی دارای ثبات ساختاری بهتر و هدایت الکتریکی مطلوب تری می باشند و به طور گسترده ای مورد مطالعه قرار گرفته اند [۲۴].

۴-۱ جمع بندی

در این فصل ابتدا مقدمه و تاریخچه ای از اکسید تنگستن بیان شد. در ادامه به بیان کاربردهای این اکسید فلزی در صنعت پرداختیم و تعدادی از ویژگی ها و کاربردهای قلع که بعنوان آلاینش به اکسید تنگستن اضافه می شود را برشمردیم. برخی از ویژگی های لایه های نازک اکسید تنگستن را می توان با عناصر ناخالصی مناسب مثل Fe، Li، Cu، N و غیره بهبود بخشید. در میان این ناخالصی ها قلع با توجه به نزدیک تر بودن شعاع یونی آن به تنگستن شانس بیشتری برای جایگزینی با یون های تنگستن و بهبود خواص آن را دارا می باشد. شعاع یونی Sn^{4+} ۰/۰۷۱ nm و شعاع یونی W^{6+} ۰/۰۶۷ nm می باشد.

فصل دوم

مروری بر مقالات

۲-۱ مقدمه

در سال های اخیر، مطالعات زیادی برای بهبود خواص اکسید تنگستن با افزودن آلاینش انجام شده است. در این فصل به مرور مقالات مرتبط با خواص مختلف اکسید تنگستن سنتز شده با روش های متفاوت به ویژه اسپری پیرولیز و هیدوترمال و همچنین بررسی ویژگی های حسگری گازی این ماده پرداخته می شود.

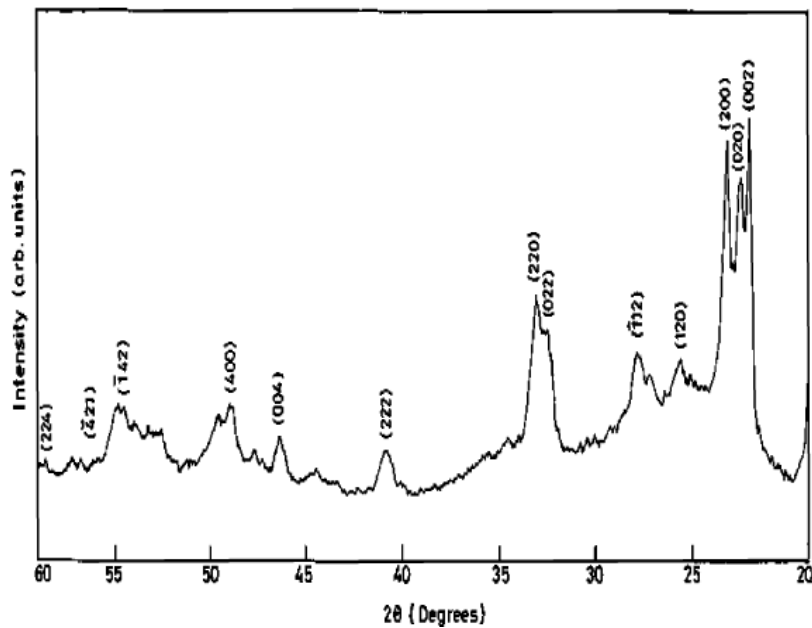
۲-۲ سنتز لایه های نازک WO_3 و تاثیر آلاینش بر ویژگی های آن ها

۲-۲-۱ سنتز لایه های نازک WO_3 با روش اسپری پیرولیز

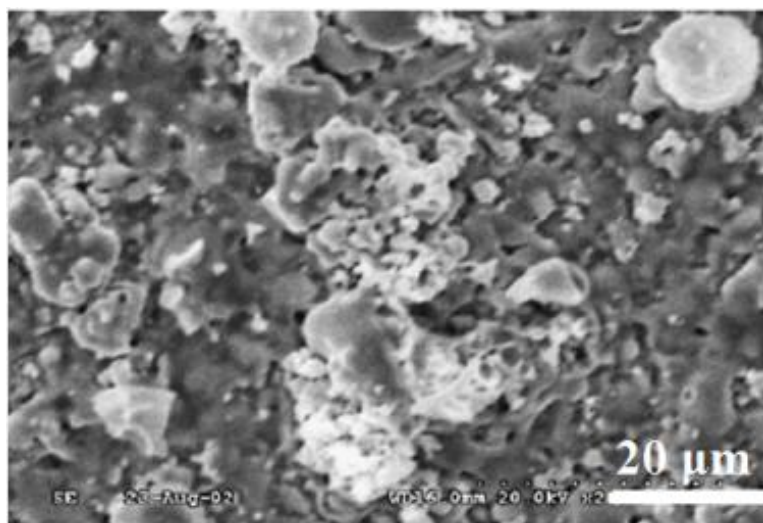
در سال ۲۰۰۴ سانجی و همکارانش بر روی مشخصه یابی لایه های رشد داده شده به روش اسپری پیرولیز برای قطعات الکتروکرومیک تحقیق کردند [۲۵]. این گروه برای رشد لایه های نازک WO_3 بر روی زیر لایه FTO از حل کردن پودر WO_3 در آمونیاک در حال جوش و آب مقطر در دمای $90^\circ C$ به منظور تهیه محلول آمونیوم تنگستات استفاده کردند. غلظت محلولی که برای اسپری استفاده کردند $0.2 M$ و دمای زیر لایه $250^\circ C$ بود. رنگ لایه ها بعد از لایه نشانی زرد و بسیار یکنواخت بودند. همچنین لایه ها از چسبندگی خوبی برخوردار بودند. ضخامت لایه های رشد داده شده $0.6 \mu m$ بود. شکل ۱-۲ الگوی پراش پرتو ایکس لایه های انباشت شده بر روی زیر لایه FTO در دمای $250^\circ C$ را نشان می دهد. طیف XRD قله های پهن را با بیشترین شدت در جهت (۲۰۰) را نشان می دهد. داده های XRD قله های سه گانه (۰۰۲)، (۰۲۰) و (۲۰۰) که مطابق با فاز تک میلی WO_3 است را نیز نشان می دهد.

شکل ۲-۲ ریخت شناسی سطح نمونه ها را نشان می دهد. تصویر SEM سطح یکنواخت لایه با دانه های بلوری مشبک را نشان می دهد. توزیع منظم دانه ها در تمام سطح نمونه مربوط به گرادیان یکنواخت دمای زیر لایه می باشد که ثابت نگه داشته شده است. همچنین آن ها با استفاده از داده های طیف

جذب و ضخامت لایه ها ضریب جذب نمونه ها و سپس بزرگی گاف نواری غیرمستقیم نمونه ها را محاسبه کردند. بزرگی گاف نواری غیر مستقیم برای این نمونه ها حدود $3/50 \text{ eV}$ گزارش شد.



شکل ۱-۲: الگوی پراش پرتو ایکس برای لایه نازک اکسید تنگستن انباشت شده در دمای 250°C [۲۵].

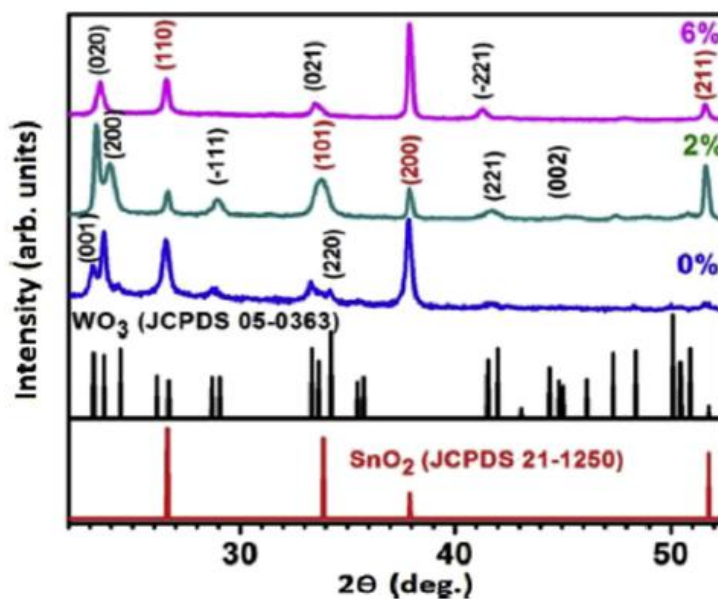


شکل ۲-۲: تصویر SEM لایه نازک اکسید تنگستن [۲۵].

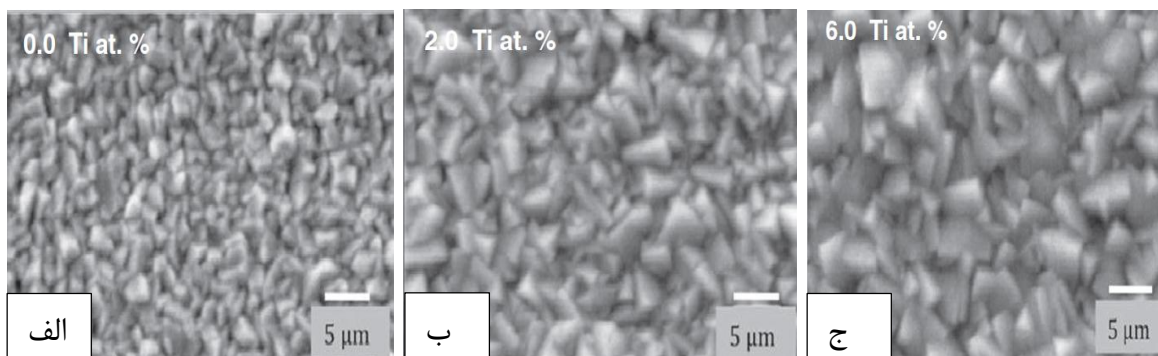
۲-۲-۲ بررسی اثر افزودن آلایش Ti به لایه نازک WO₃

در سال ۲۰۱۵ اکوستا و همکاران بر روی افزودن آلایش Ti به اکسید تنگستن به روش اسپری پایرولیز پالسی مطالعاتی را انجام دادند تا خواص الکتریکی، اپتیکی و الکتروکرومیکی لایه ها را بررسی کنند [۲۶]. روش انجام آزمایش آنها به این ترتیب است که لایه های نازک بدون آلایش و با آلایش Ti بر روی زیرلایه ی ((FTO (F:SnO₂) / شیشه) لایه نشانی شدند. محلول لازم جهت لایه نشانی با حل کردن WCl₆ در دی متیل فرم آمید با غلظت ۰/۱۵ مولار به دست می آید. جهت افزودن آلایش Ti در درصدهای اتمی متفاوت ۲٪ و ۶٪ از تیتانیوم کلراید استفاده نمودند و به محلول بالا اضافه کردند. دمای زیرلایه ۵۰۰°C، آهنگ اسپری ۱۲ ml/min⁻¹ و عملیات انباشت حدود ۷/۵ دقیقه به طول انجامید. شکل ۲-۳ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های بدون آلایش و آلایش یافته Ti را که در دمای ۵۰۰°C و بر روی زیرلایه FTO / شیشه رشد داده شده اند را نشان می دهد. الگوی پراش پرتو ایکس نشان دهنده ی ساختار بس بلوری تک میلی WO₃ بدون آلایش و آلایش یافته با Ti هستند. پیک مشخصی مبنی بر حضور تیتانیوم یا اکسیدهای تیتانیوم در نمونه های آلایش یافته مشاهده نشده است. شدت پیک های مربوط به WO₃ با افزودن آلایش تا ۲٪ اتمی افزایش می یابد و با افزایش آلایش به میزان ۶٪ اتمی از شدت پیک ها کاسته می شود. قله تیز برای تمامی نمونه ها در محدود ۲θ=۲۳/۱۴° می باشد که نشان می دهد راستای ترجیحی بلور در امتداد محور C می باشد. تغییرات بزرگی اندازه بلورک ها برای نمونه های بدون آلایش و آلایش یافته نسبت به راستای ترجیحی (۲۰۰) از فرمول شرر محاسبه شد. اندازه بلورک ها از مقدار ۹/۳ تا ۱۴/۹ نانومتر با افزایش میزان آلایش، افزایش پیدا می کنند. ریخت شناسی سطح نمونه های WO₃ بدون آلایش و با درصدهای اتمی مختلف Ti توسط تصاویر FESEM مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۲-۴). این تصاویر تشکیل لایه ها با ذرات نانومتری با اندازه ای در محدوده ۸۰ تا ۳۵۰ نانومتر را نشان می دهد. اندازه دانه ها با افزایش میزان آلایش افزایش یافته و سطوح چگال تر و متراکم تر می شوند. تمامی لایه ها منظم، چگال و متراکم و بدون حفره

و یا فاصله بین دانه ای می باشند. بیشتر ذرات در نمونه ها به صورت بلورهای گوشه دار می باشند که این مورد به وضوح در نمونه با ۲٪ اتمی آلیش Ti (شکل ۲-۴ ج) قابل مشاهده است



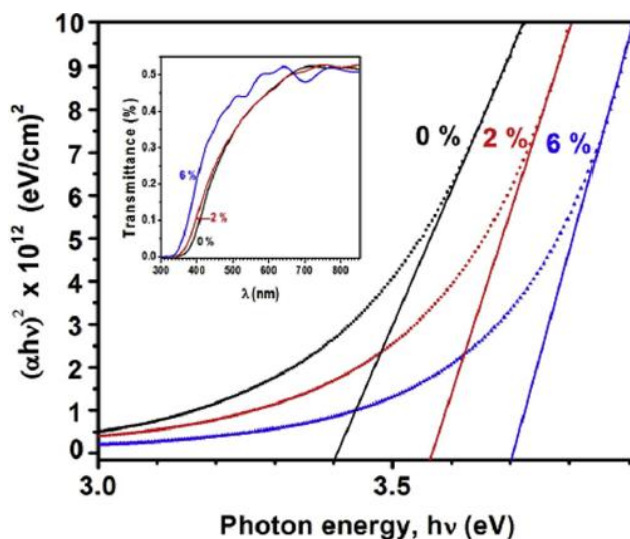
شکل ۲-۳: طیف های پراش پرتو ایکس لایه های WO₃ بدون آلیش و آلیش یافته با Ti (۲٪ و ۶٪ اتمی) [۲۶].



شکل ۲-۴: تصاویر FESEM لایه های WO₃ (الف) بدون آلیش (ب) ۲ at.% (ج) ۶ at.% [۲۶].

همچنین گاف نواری غیرمستقیم این نمونه ها که با استفاده از طیف عبور آن ها محاسبه شده است در شکل ۲-۵ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود گاف نواری با آلیش افزایش یافته است

تغییر در لبه جذب و در پی آن تغییرات در گاف نواری می تواند ناشی از کاهش تعداد تپی جاهای اکسیژن باشد.

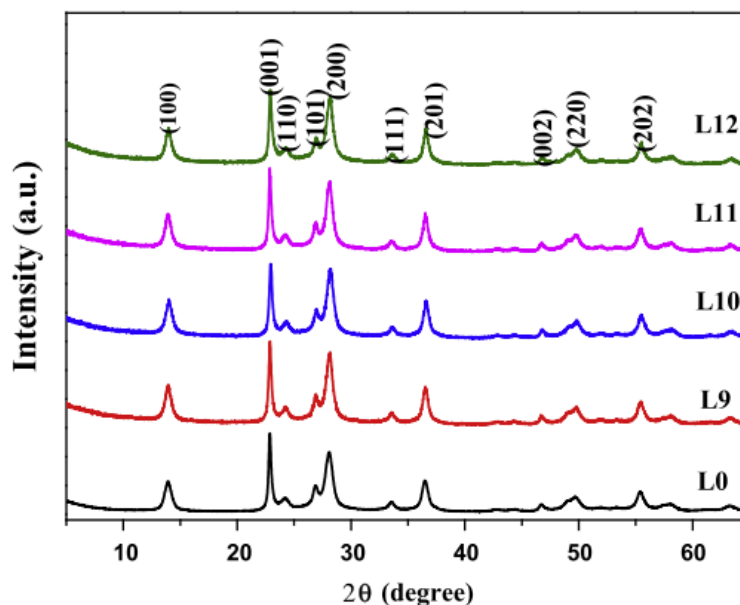


شکل ۲-۵: منحنی گاف نواری مستقیم لایه های نازک WO₃ بدون آلیش و آلیش یافته با Ti [۲۶].

۲-۲-۳ بررسی اثر افزودن آلیش AL به WO₃

در سال ۲۰۱۵ شن و دیگران بر روی سنتز پودرهای WO₃ بدون آلیش و آلیش یافته با Al از طریق روش هیدروترمال و مطالعه ی خواص فوتوکرومیکی آن تحقیقات خود را انجام دادند [۲۷]. در این کار آن ها از سدیم تنگستات دی هیدرات (Na₂WO₄.2H₂O) به عنوان منبع تنگستن و آلومینات سدیم (NaAlO₂) به عنوان منبع ناخالصی استفاده کردند. با استفاده از اسید هیدروکلریک pH محلول را در نزدیکی ۱ نگاه داشتند و سپس محلول بدست آمده به مدت ۲ روز در دمای ۱۲۰ °C تحت فرآیند هیدروترمال قرار گرفت. در نهایت رسوب حاصل از فرآیند هیدروترمال را با آب مقطر و اتانول شسته و در دمای ۶۰ °C تحت خلاء گرمادهی نمودند. با تغییر غلظت آلیش به صورت ۰٪، ۰/۱٪، ۰/۲۵٪، ۰/۵٪ و ۱٪ نمونه های بدون آلیش و آلیش یافته با Al بدست آمد. شکل ۲-۶ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های WO₃ بدون آلیش و آلیش

یافته با Al را نشان می دهد. فاز تمامی نمونه ها شش گوشه WO_3 با ثابت های شبکه ای $a = 0.7298 \text{ nm}$ و $b = 0.3889 \text{ nm}$ می باشد. فازهای بلوری مربوط به اکسیدهای Al در طیف های XRD مشاهده نمی شود. پارامترهای شبکه نمونه های بدون آرایش و آرایش یافته با Al در جدول ۱-۲ آورده شده است. با افزایش غلظت آرایش پارامترهای یاخته واحد a ، b ، c و حجم تغییر می کند. در غلظت های کم آرایش، شعاع یونی کوچکتر Al^{+3} نسبت به W^{+6} منجر به انقباض پارامترهای شبکه می شود.

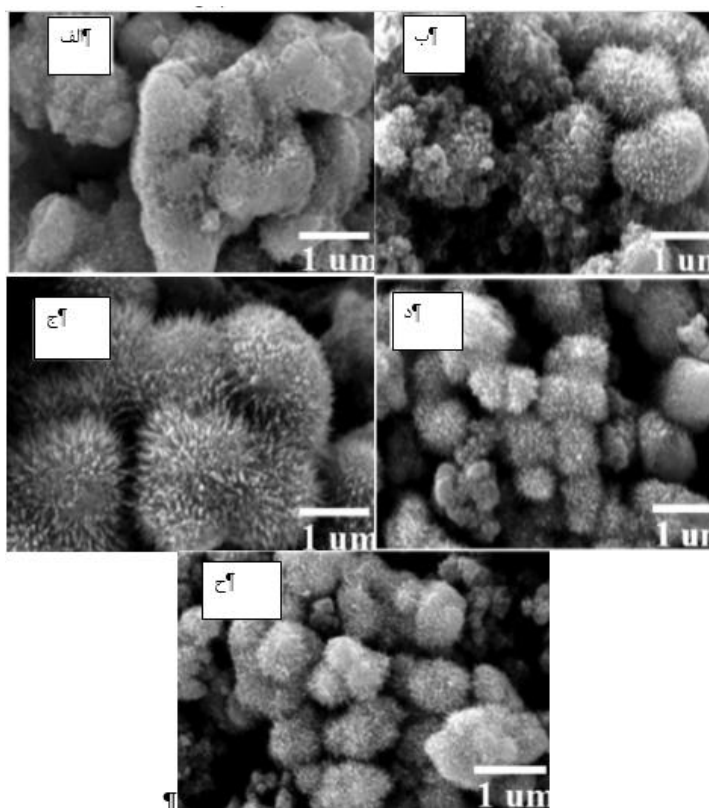


شکل ۲-۶: طیف های XRD اکسید تنگستن بدون آرایش و آرایش یافته با Al [۲۷].

جدول ۱-۲: پارامترهای شبکه نمونه های سنتز شده در غلظت های مختلف AL [۲۷].

Samples	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)
L0(0%)	7.3170(1)	7.3170(1)	3.8898(9)	90	90	120	180.3617
L9(0.1%)	7.3290(1)	7.3290(1)	3.8533(4)	90	90	120	179.2523
L10(0.25%)	7.3136(7)	7.3136(7)	3.8578(9)	90	90	120	178.7126
L11(0.5%)	7.3101(2)	7.3101(2)	3.8954(5)	90	90	120	180.2734
L12(1%)	7.3231(2)	7.3231(2)	3.9035(6)	90	90	120	181.2976

شکل ۷-۲ تصاویر SEM نمونه های بدون آلیش و آلیش یافته با Al را نشان می دهد. شکل (۷-۲ الف) تجمع ذرات نامنظم با سطح را در نمونه بدون آلیش نشان می دهد. در نمونه های با تراکم پایین آلیش (شکل ۷-۲ ب) برخی ذرات میله مانند کوتاه در سطح ظاهر می شوند. با افزایش غلظت آلیش آلیش تصاویر مورفولوژی خارپشت مانند را نشان می دهند. در نمونه با غلظت آلیش ۰/۲۵٪، اندازه ذرات به طرز فوق العاده ای یکنواخت بوده و برآمدگی در سطح نمایان می شود (شکل ۷-۲ ج). هنگامی که مقدار کمی از یون های Al^{+3} به شبکه بلوری WO_3 نفوذ می کند، تقارن بلور WO_3 آلیش یافته ممکن است با توجه به شعاع یونی مشابه و ظرفیت متفاوت Al و W افزایش یابد. در نتیجه افزایش غلظت آلیش منجر به ایجاد مورفولوژی میله مانند شده است.

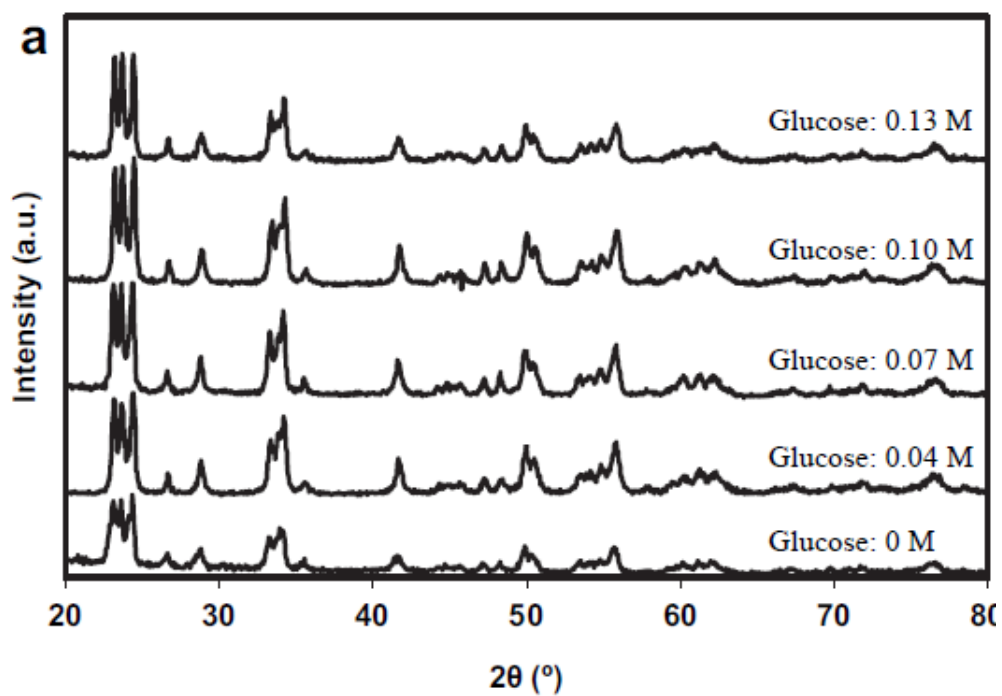


شکل ۷-۲ : تصاویر SEM نمونه های WO_3 (الف) بدون آلیش (ب) ۰/۱٪ (ج) ۰/۲۵٪ (د) ۰/۵٪ (ه) ۰/۱٪ [۲۷].

۲-۲-۵ بررسی اثر آلاینش کربن در لایه نازک WO₃

سان و همکاران تحقیقات خود را به روش اسپری پیرولیز بر روی نانوساختارهای WO₃ بدون آلاینش و آلاینش یافته با کربن انجام دادند [۲۸]. آن‌ها ویژگی‌های ساختاری و فوتوالکتروشیمیایی نمونه‌های بدون آلاینش و آلاینش یافته با C با غلظت‌های مختلف ۰، ۰/۰۴، ۰/۰۷، ۰/۱۰ و ۰/۱۳ مولار مورد بررسی قرار دادند. لایه‌های بدون آلاینش و آلاینش یافته با C بر روی زیرلایه FTO و شیشه لایه نشانی شدند. محلول لازم جهت لایه نشانی با حل کردن پودر WO₃ در آب دوبار یونیزه و هیدروژن پراکسید به دست می‌آید، جهت افزودن آلاینش C کلوزر بعنوان منبع تامین ناخالصی به محلول بالا اضافه شد. دمای زیرلایه ۱۵۰°C و مدت زمان فرآیند اسپری ۲۵ دقیقه بود. نمونه‌های رشد داده شده در دمای ۶۰۰°C در حضور هوا و در مدت زمان ۲ ساعت بازپخت شدند

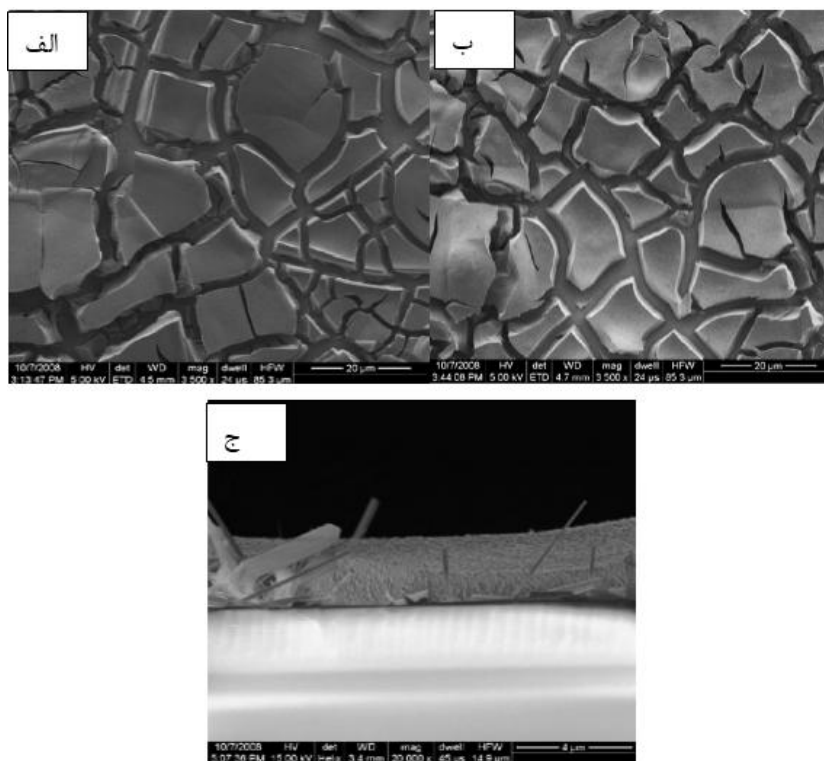
نتایج طیف XRD (شکل ۲-۸) ساختار بس بلوری تک میلی WO₃ با پیک اصلی در زاویه ۲۴/۴° مربوط به صفحه (۲۰۰) را برای نمونه‌ها نشان می‌دهد. هیچ قله اضافه‌ای مربوط به کربن یا ترکیبات آن در طیف نمونه‌ها مشاهده نشد که نشان می‌دهد آلاینش کربن تغییری در ساختار بلوری لایه‌های WO₃ ایجاد نمی‌کند. اندازه بلورک‌ها برای نمونه‌های بدون آلاینش و آلاینش یافته با C از فرمول شرر نسبت به راستای ترجیحی (۲۰۰) محاسبه شد (جدول ۲-۲). اندازه بلورک‌ها برای نمونه بدون آلاینش حدود ۱۶ nm است و با افزایش غلظت آلاینش اندازه بلورک از ۱۸ nm برای غلظت ۰/۰۴ مولار کلوزر به حدود ۳۲ nm برای غلظت ۰/۱۳ مولار کلوزر افزایش پیدا می‌کند. شکل ۲-۹ تصاویر SEM نمونه‌ها را نشان می‌دهد. تصاویر مورفولوژی ترک خورده را نشان می‌دهد که به احتمال زیاد ناشی از احتراق و تجزیه بیش از حد کلوزر و انقباض فیلم در طول فرآیند کلسینه شدن می‌باشد. تصویر مقطعی (شکل ۲-۹ C) ضخامت ۲/۵ nm را برای مدت زمان یک دقیقه فرآیند اسپری و حدود ۵۰ nm را برای مدت زمان ۲۵ دقیقه فرآیند اسپری نشان می‌دهد [۲۸].



شکل ۲-۸: طیف های XRD لایه های WO_3 بدون آلیش و آلیش یافته با C [۲۸].

جدول ۲-۲: درجه حرارت کلسینه و اندازه ذرات برای نمونه های WO_3 بدون آلیش و آلیش یافته با C [۲۸].

Glucose concentration (M)	Calcination temperature (°C)	Particle size (nm) ^a
0	600	16
0.04	600	18
0.07	600	20
0.10	600	27
0.13	600	32



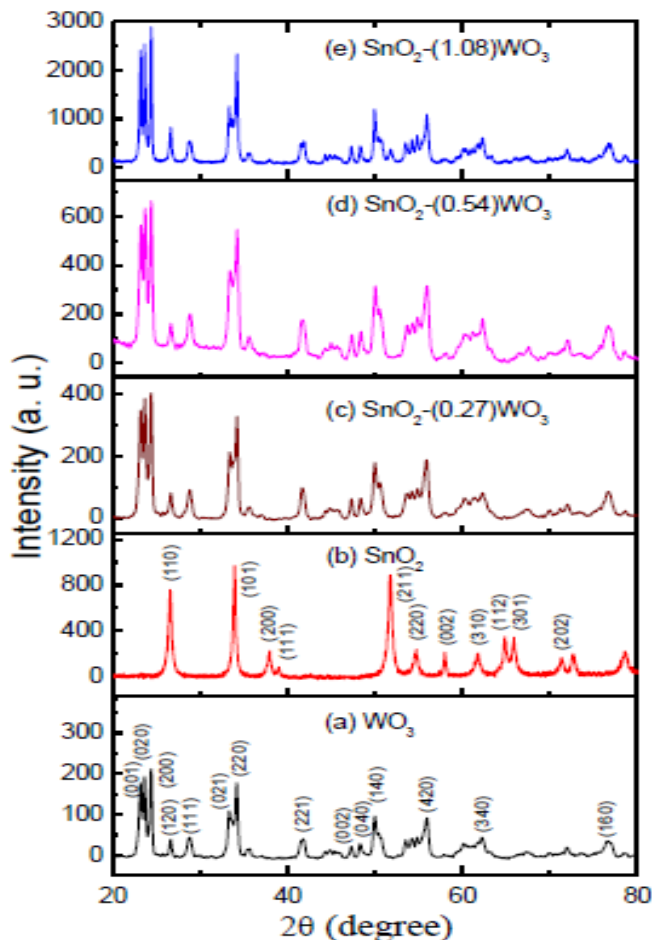
شکل ۲-۹: تصاویر SEM: الف) نمونه آرایش یافته با C، ب) نمونه بدون آرایش، ج) تصویر مقطعی نمونه آرایش یافته [۲۸].

۲-۲-۴ بررسی خواص فیزیکی و حسگری گاز نانوساختارهای WO_3-SnO_2 نسبت به ترکیبات آلی فرار (VOCs)

در سال ۲۰۱۵ کومار و همکاران سعی در سنتز و مشخصه یابی نانوساختارهای WO_3-SnO_2 برای کاربرد حسگری گاز ترکیبات آلی فرار مانند آمونیاک، اتانول و استون کردند [۲۹]. آن‌ها از سدیم تنگستات دی هیدرات ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) و کلراید قلع دو آبه ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) بعنوان مواد اصلی به منظور سنتز نانوصفحه های WO_3 و نانوذرات SnO_2 استفاده کردند. همچنین آن‌ها به سنتز ترکیب مخلوط اکسیدهای فلزی WO_3-SnO_2 با مقادیر مختلف کلرید قلع دو آبه (۰/۲۷، ۰/۵۴، ۱/۰۸ گرم) پرداختند. محلول های نهایی برای سنتز هر نمونه به مدت ۱۲ ساعت و در دمای $200^\circ C$ تحت فرآیند هیدروترمال قرار گرفت. شکل ۲-

۱۰ الگوی پراش پرتو ایکس نانوصفحات WO_3 ، نانوذرات SnO_2 و اکسیدهای مخلوط $\text{WO}_3\text{-SnO}_2$ را نشان

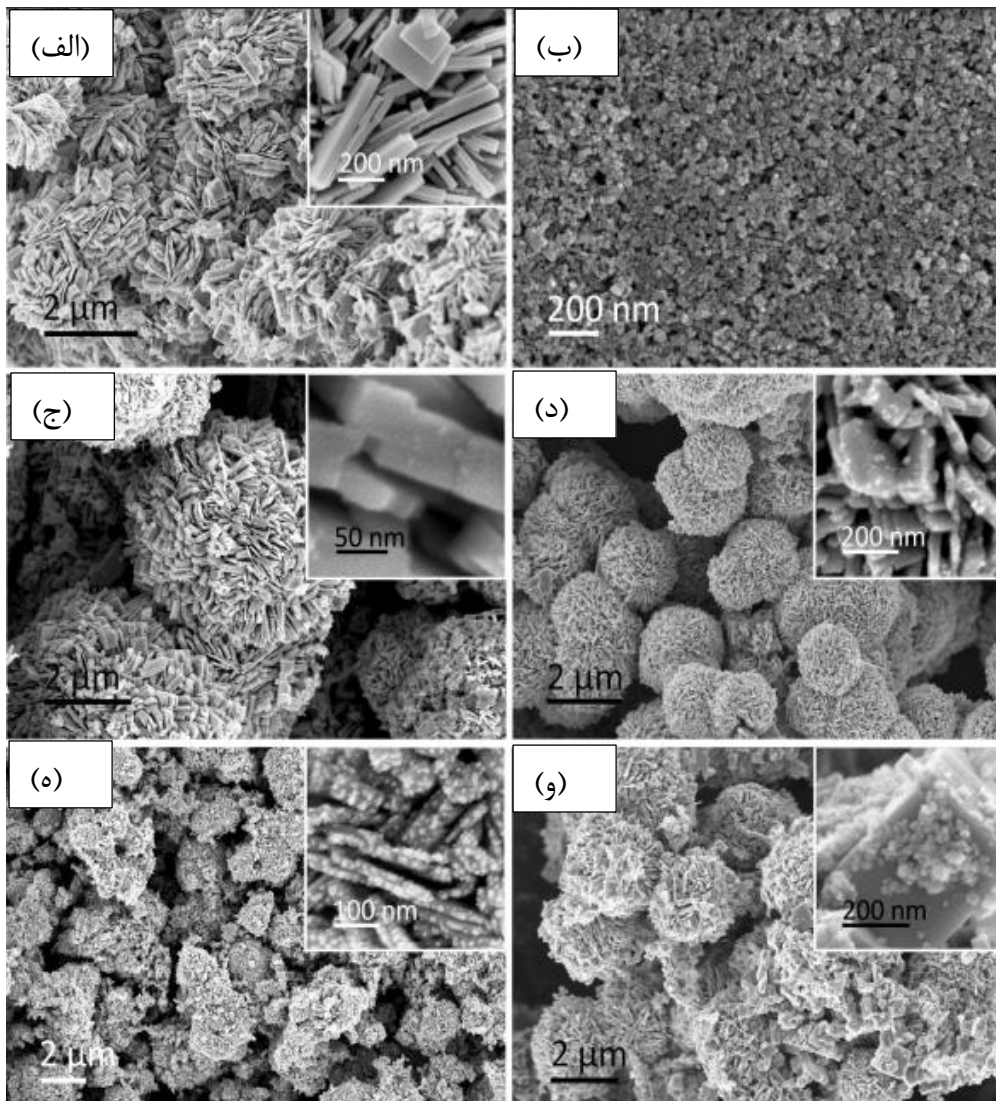
می دهد



شکل ۲-۱۰: طیف XRD نمونه های تحت بررسی [۲۹].

طیف پراش ماهیت بلوری تمام نمونه ها را نشان می دهد. شکل (۲-۱۰ الف و ب) نشان می دهند که نانو صفحات WO_3 در ساختار تک میلی و نانو ذرات SnO_2 در ساختار چهارگوشی کاسیتريت SnO_2 رشد یافته اند. طیف پراش مربوط به تمام نمونه های اکسیدهای مخلوط $\text{WO}_3\text{-SnO}_2$ با ساختار تک میلی WO_3 بدون هرگونه فازی مربوط به Sn یا SnO_2 می باشد. این امر نشان می دهد که هیچ تغییری در ساختار بلوری WO_3 ایجاد نشده است. وجود نداشتن SnO_2 در نمونه های اکسیدهای مخلوط به دلیل مقدار کم آن می

باشد. با این حال شدت پیک های WO_3 با افزایش SnO_2 افزایش پیدا می کند. افزایش در شدت پیک ها، افزایش در تبلور را نشان می دهد. شکل ۱۱-۲ ریخت شناسی سطح نمونه های مورد بررسی را نشان می دهد.

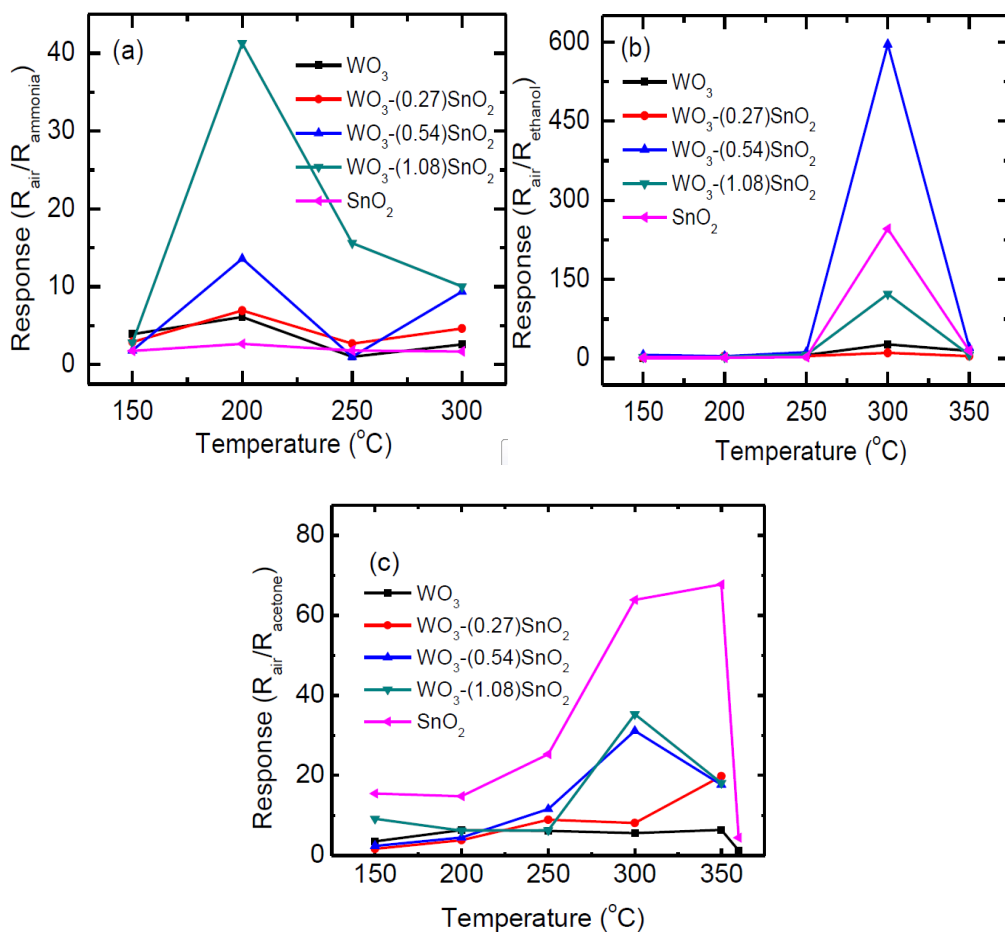


شکل ۱۱-۲ : تصاویر FESEM : الف) نانوصفحات WO_3 ، ب) نانوذرات SnO_2 ، ج) SnO_2 -(۰/۲۷) WO_3 ، د) SnO_2 -(۰/۵۴) WO_3 ، و) SnO_2 -(۱/۰۸) WO_3 [۲۹].

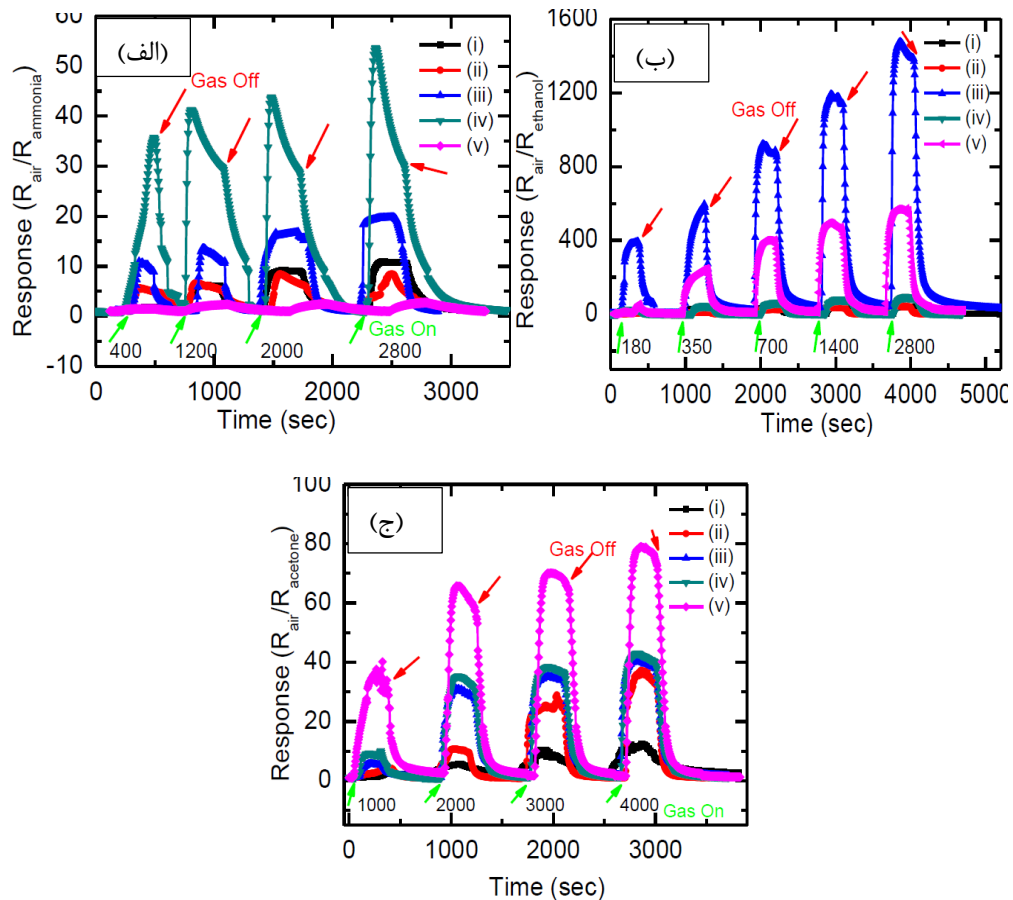
شکل (۲-۱۱ الف) مربوط به نانو صفحات WO_3 است، که ساختاری نزدیک به کروی را نشان می دهد. شکل (۲-۱۱ ب) تصویر نانو ذرات یکسان SnO_2 با قطر کمتر از ۲۰۰ nm را نشان می دهد. شکل ۲-۱۱ تصاویر FESEM اکسیدهای مخلوط سنتز شده با مقادیر مختلف قلع را نشان می دهند. مورفولوژی غالب WO_3 بشقاب مانند است که به مورفولوژی گل مانند کروی گذار می کند و با اضافه کردن قلع ثابت می ماند. علاوه بر این تراکم و اندازه نانو ذرات SnO_2 با افزایش مقدار اولیه $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ بر روی نانو صفحات WO_3 افزایش پیدا می کند. در نمونه با کمترین مقدار قلع (۰/۲۷ gr) ذرات بسیار ریزی در حدود ۵-۱۰ nm بر روی نانو صفحات مشاهده می شوند (شکل ج). با افزایش مقدار قلع از ۰/۵۴ gr به ۱/۰۸ gr، اندازه ذرات به ترتیب به ۲۰ nm و ۲۰-۴۰ nm افزایش می یابد (شکل ه و و). در نمونه با بالاترین غلظت قلع (۱/۰۸ gr) تراکم نانو ذرات SnO_2 در برخی نواحی بیشتر شده است (شکل و).

شکل ۲-۱۲ (الف)، (ب) و (ج) نمودار حساسیت بر حسب دمای کار را به ترتیب برای آمونیاک (ppm) ۱۲۰۰، اتانول (۳۵۰ ppm) و استون (۱۰۰۰ ppm) نشان می دهد. بیشترین میزان حساسیت در دمای $^{\circ}C$ ۲۰۰، $^{\circ}C$ ۳۰۰ و $^{\circ}C$ ۳۵۰ به ترتیب برای آمونیاک، اتانول و استون اتفاق می افتد. اکسیدهای مخلوط WO_3-SnO_2 نسبت به آمونیاک و اتانول در مقایسه با اکسیدهای بدون آلیاژ (SnO_2 و WO_3) حساسیت بالاتری را نشان می دهد. همان طور که از شکل (۲-۱۲ الف) پیدا است با افزایش SnO_2 در اکسیدهای مخلوط، میزان پاسخ نسبت به آمونیاک در دمای بهینه $^{\circ}C$ ۲۰۰ افزایش می یابد. در حالی که نمونه SnO_2 (۰/۵۴)- WO_3 بهترین میزان پاسخ را برای اتانول نشان می دهد (شکل ۲-۱۷ ب). نمونه SnO_2 خالص حداکثر پاسخ را در حضور استون نشان می دهد. نمودار زمان های پاسخ و بازیابی با غلظت های مختلف VOCs در شکل ۲-۱۳ الف، ب و ج به ترتیب برای آمونیاک، اتانول و استون نشان داده شده است. زمان پاسخ گویی برای نمونه SnO_2 (۱/۰۸)- WO_3 در برابر آمونیاک برای غلظت ۴۰۰ ppm، ۳۵ ثانیه و برای غلظت ۲۸۰۰ ppm ۵۴ ثانیه می باشد و زمان پاسخ برای نمونه SnO_2 (۰/۵۴)- WO_3 در برابر اتانول برای غلظت ۱۸۰ ppm،

۳۹۲ ثانیه و برای غلظت 2800 ppm، 1476 ثانیه می باشد. با این حال زمان پاسخ گویی نانو ذرات SnO_2 بدون آرایش در برابر استون (شکل ۲-۱۴ ب) برای غلظت 1000 ppm، 40 ثانیه و برای غلظت 4000 ppm، 80 ثانیه می باشد. میزان پاسخ گویی برای همه نمونه ها با افزایش غلظت آمونیاک و اتانول به صورت خطی افزایش می یابد (شکل ۲-۱۴ ه). با این حال در مورد استون حساسیت در ابتدا افزایش می یابد و در غلظت های بالاتر اشباع می شود (شکل ۲-۱۴ و). این امر به علت کمبود مراکز واکنش در غلظت های بالای مولکول های گاز می باشد.



شکل ۲-۱۲: میزان پاسخ گویی نمونه های سنتز شده بر حسب دما برای: الف) آمونیاک (1200 ppm)، ب) اتانول (350 ppm)، ج) استون (1000 ppm) [۲۹].

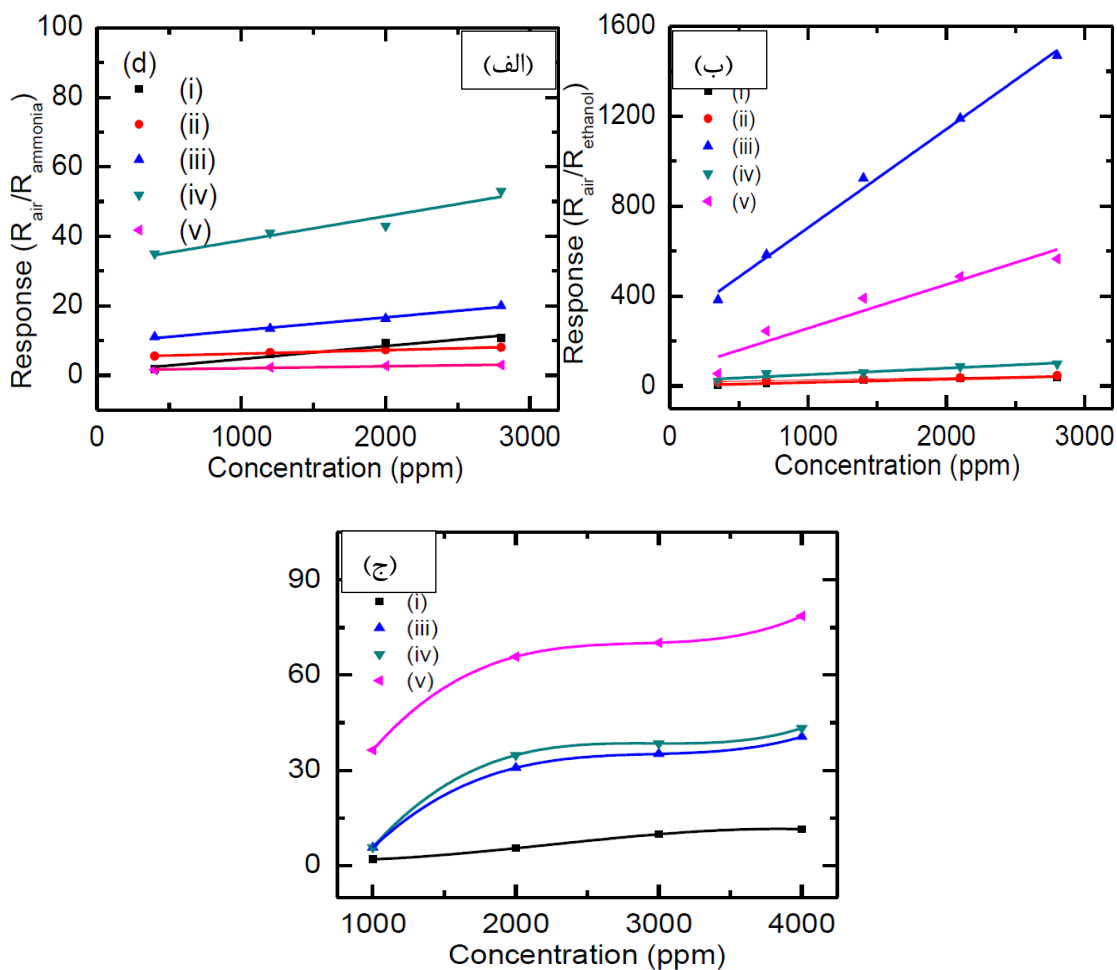


شکل ۲-۱۳: نمودار میزان پاسخ گویی پنج نمونه بر حسب زمان با غلظت های مختلف گاز برای: الف) آمونیاک در 300°C ، ب) اتانول در 300°C ، ج) استون در 300°C [۲۹].

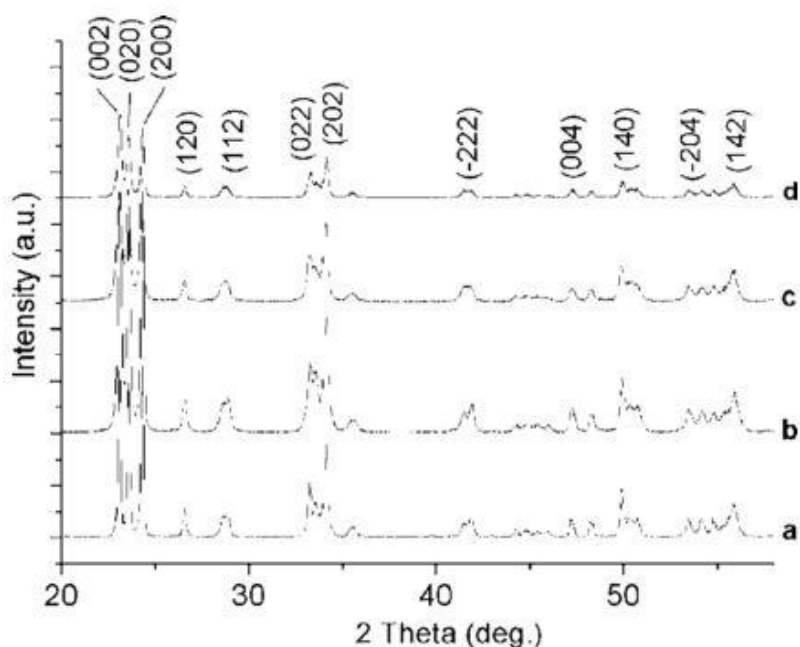
۲-۲-۵ بررسی ویژگی های فیزیکی و حسگری گاز اکسید تنگستن

در سال ۲۰۰۶ چن و همکارانش به سنتز و مشخصه یابی WO_3 با استفاده از روش هیدروترمال به منظور مطالعه خواص حسگری گاز پرداختند [۳۰]. آنها از تنگستات آمونیوم $(\text{NH}_4)_5\text{H}_5[\text{H}_2(\text{WO}_4)_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ و اسید هیدروکلریک و هم چنین CTAB بعنوان سورفکتانت استفاده کردند. برای سنتز نمونه ها، ترکیبی همگن از 0.2 میلی مول تنگستات آمونیوم و 0.72 میلی مول اسید هیدروکلریک تهیه شد. محلول به دست آمده به مدت ۶۵ ساعت در دمای 453 K تحت فرآیند هیدروترمال قرار گرفت. رسوب حاصل پس از انجام

فرایند هیدروترمال سانتریفیوژ شده و با آب مقطر به منظور حذف سورفکتانت اضافی شسته شد. نمونه ها در دمای ۳۴۳ K تحت خلاء گرمادهی شدند. پودر تجاری WO_3 از شرکت آلدریچ و اکسید تنگستن سنتز شده بدون CTAB به عنوان نمونه های آ و ب نام گذاری شدند. در حالیکه نمونه های سنتز شده در حضور CTAB با نسبت مولار W به CTAB ۰/۴:۱، ۱/۷:۱ و ۱:۵ با اسامی ج، د و ه نام گذاری شدند. شکل ۲-۱۵ الگوی پراش پرتو X نمونه های WO_3 را نشان می دهد. الگوی پراش تمامی نمونه ها مطابق ساختار تک میلی WO_3 است.



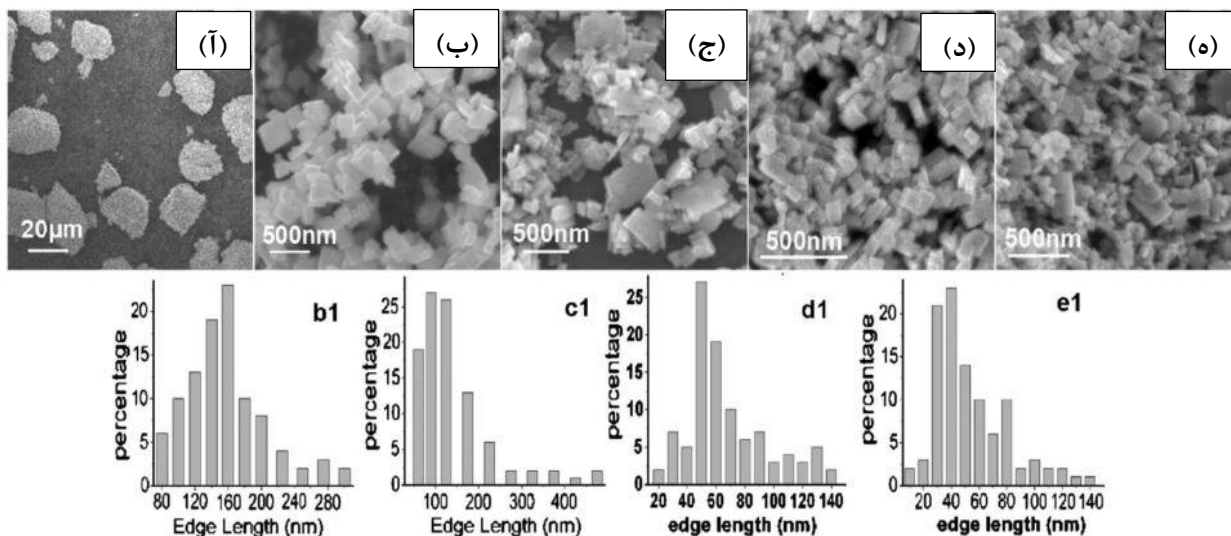
شکل ۲-۱۴: نمودار خطی پاسخ بر حسب غلظت های مختلف (الف) آمونیاک، (ب) اتانول و (ج) استون [۲۹].



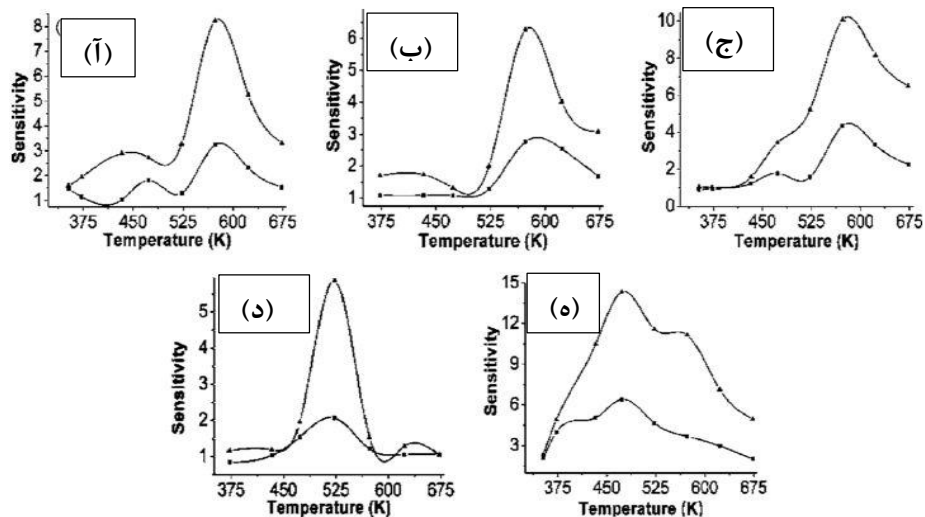
شکل ۲-۱۵: طیف های پراش پرتو ایکس نمونه های تحت بررسی [۳۰].

شکل ۲-۱۶ تصاویر FESEM نمونه ها را نشان می دهد. هم چنین نمودار مربوط به توزیع اندازه ذرات نشان داده شده است. نانو ذرات WO_3 یک مورفولوژی مکعبی شکل را نشان می دهند. متوسط اندازه ذرات نمونه تجاری WO_3 حدود ۲۰ میکرون می باشد. اندازه ذرات نمونه (ب) در مقایسه با نمونه های (ج) و (د) که در حضور CTAB سنتز شده اند کوچکتر می باشند. با افزایش تراکم CTAB اندازه ذرات کاهش می یابد. ذرات در نمونه (ج) نسبت به نمونه های (د) و حتی (ب) تا حدی نامنظم و با اندازه های متفاوت می باشند. برای مقایسه ویژگی های حسگری گاز نمونه های سنتز شده نسبت به نمونه تجاری WO_3 ، حسگرهای گازی با استفاده از نمونه (د) و نمونه (ب) ساخته شد. پاسخ حسگری نمونه (د) و نمونه تجاری WO_3 نسبت به غلظت ۱۰۰۰ ppm گازهای اتانول، متانول، استون، فرمالدهید و بنزن در دمای کار ۶۷۳ K تا ۳۵۳ K مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۲-۱۷). حساسیت به طور چشم گیری تحت دماهای کار مختلف تغییر می کند. برای هر دو نوع حسگر بیشینه پاسخ به اتانول، استون، فرمالدهید و بنزن در دماهای ۵۷۳، ۵۷۳، ۵۷۳، ۵۲۳ و ۴۷۳ کلین اتفاق می افتد. بنابراین پاسخ حسگر نمونه (د) در دمای بهینه چندین مرتبه از حسگر تجاری

WO₃ بیشتر است. علاوه بر این حسگر نمونه (د) پاسخ مطلوبی به اتانول حتی در دمای پایین ۴۲۳ K نشان می دهد. حساسیت حسگر تجاری WO₃ در این دما نسبت به اتانول حدود ۱ درصد می باشد.



شکل ۲-۱۶: تصاویر FESEM و نمودار توزیع اندازه ذرات نمونه های الف) نمونه آ، ب) نمونه ب، ج) نمونه د، د) نمونه ه [۳۰].



شکل ۲-۱۷: نمودار حساسیت بر حسب دما حسگرهای تجاری WO₃ و حسگر نانو مکعبی نسبت به غلظت ۱۰۰۰ ppm الف) اتانول، ب) متانول، ج) استون، د) فرمالدهید و ه) بنزن [۳۰].

میزان پاسخ گویی حسگرهای ساخته شده تجاری WO_3 و حسگر ساخته شده بر پایه نمونه (د) نسبت به غلظت های مختلف گاز اتانول، استون، متانول، فرمالدهید و بنزن در جدول ۲-۳ آورده شده است و با میزان حساسیت های گزارش شده برای نمونه های WO_3 با ساختار کروی توخالی مقایسه شده است. [۳۱].

حساسیت حسگرهای نمونه (د) نسبت به گازهای مختلف در مقایسه با حسگر تجاری WO_3 افزایش بیشتری یافته است. علاوه بر این میزان حساسیت حسگر نمونه (د) نسبت به گازهای اتانول و استون مشابه میزان حساسیت حسگر با ساختار کروی توخالی می باشد، با این تفاوت که دمای کار حسگر نمونه (د) پایین تر است. برای هر دو نوع حسگر WO_3 تجاری و نانو مکعبی زمان های پاسخ و بازیابی نسبت به گازهای مختلف بسیار کوتاه است. بعنوان مثال زمان پاسخ و بازیابی حسگر نمونه (د) نسبت به گاز اتانول به ترتیب برابر ۲۱ و ۲۳ ثانیه بود. به طور کلی حسگر گازی ساخته شده بر پایه نانو مکعب های WO_3 سنتز شده با روش هیدروترمال گزینندگی و حساسیت مطلوبی نسبت به گازهای مختلف مثل اتانول، استون، متانول، فرمالدهید و بنزن در مقایسه با حسگر تجاری WO_3 از خود نشان دادند.

جدول ۲-۳: خلاصه ای از حساسیت (R_{AIR}/R_{GAS}) نسبت به غلظت های مختلف گازهای مختلف (A) نمونه تجاری WO_3 (B) نمونه (د) در دمای کار ۵۷۳ K (C) نمونه با مورفولوژی کروی تو خالی در دمای کار ۶۷۳ K [۳۰].

Detected gas (ppm)	10	20	50	100	200	500	1000	2000
Ethanol ^a	1.19	1.44	1.93	2.44	3.04	4.02	4.51	5.02
Ethanol ^b	1.30	1.74	2.53	3.55	4.88	7.51	9.24	11.3
Ethanol ^c			2.09	2.46	3.16	6.14	7.79	9.35
Acetone ^a	1.24	1.44	1.83	2.33	3.44	4.33	4.32	5.08
Acetone ^b	1.58	2.78	4.72	6.51	7.80	10.8	11.3	14.5
Acetone ^c			3.53	4.56	6.04	13.5	16.0	18.6
Methanol ^a	0.71	1.23	1.47	1.85	2.37	2.95	3.45	3.97
Methanol ^b	0.77	1.66	2.12	2.84	4.18	5.91	6.88	9.73
Formaldehyde ^a	1.58	1.71	1.54	2.12	2.64	3.40	4.22	5.56
Formaldehyde ^b	2.13	2.06	2.18	2.83	3.70	5.50	6.67	8.43
Petrol ^a	4.12	5.01	5.83	5.96	6.45	6.48		
Petrol ^b	6.47	9.26	12.9	13.8	15.2	15.9		

۲-۳ جمع بندی

مرور مقالات در دو بخش کلی انجام شد این دو بخش عبارت بودند از مقالاتی که در آن‌ها از دستگاه اسپری پایرولیزیز و روش هیدروترمال برای سنتز نمونه های بدون آلاینش و آلاینش یافته WO_3 استفاده شده است و مقالاتی که به بررسی مشخصه حسگری نمونه های بدون آلاینش و آلاینش یافته WO_3 می پردازند.

در بخش اول تاثیر افزودن آلاینش های متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این مطالعات نشان می دهد که افزودن آلاینش باعث بهبود خواص فیزیکی و همچنین بهبود کاربردهای WO_3 در مباحث الکتروکرومیک، سلول های خورشیدی و فوتوکاتالیزوری می شود. در بخش دوم به بررسی مشخصه حسگری نمونه های بدون آلاینش و آلاینش یافته WO_3 با مواد مختلف پرداختیم. با بررسی این مقالات می توان به این نتیجه رسید که افزودن آلاینش های متنوع مخصوصا موادی که خواص فیزیکی و شیمیایی بسیار نزدیکی به WO_3 دارند مانند SnO_2 و MoO_3 باعث بهبود پارامترهای حسگری مثل قابلیت گزینندگی، حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی می شود.

فصل سوم

مشخصه‌یابی، حکمری و روش‌های رشد

۳-۱ مقدمه

نظر به اینکه علم لایه های نازک در چند سال گذشته، گسترش فراوانی یافته است، استفاده از فناوری های نوین در بررسی لایه های نازک و سطوح به سرعت رو به رشد است. لایه های نازک، خواص منحصر به فردی را از خود نشان می دهد که باعث تغییر جدی در ابزار مورد استفاده بشر شده است. ایجاد چنین ویژگی های شگرف نیاز به کنترل دقیق ساختار، ضخامت، نوع مواد، نوع ناخالصی، نوع و چگالی ناکاملی های ساختاری در هنگام فرآیند لایه نشانی دارد. برای تعیین هر یک از خصوصیات ذکر شده از ابزار و روش هایی استفاده می شود که اطلاعات دقیق و مفیدی را از نمونه به دست می دهد.

در این فصل به معرفی وسایل و روش هایی که در کنترل و شناسایی و سنتز لایه های نازک بدون آلاینش و آلاینش یافته اکسید تنگستن مورد استفاده قرار گرفته اند، می پردازیم. این روش ها شامل میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، طیف نگاری نوری (Uv-Vis)، پراش پرتو ایکس (XRD)، حسگری گاز و برخی روش های رشد می باشد.

۳-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)

میکروسکوپ های الکترونی به خاطر محدودیت میکروسکوپ های نوری توسعه پیدا کرده اند. در میکروسکوپ های الکترونی بجای نور از پرتوی الکترونی استفاده می شود. از آنجایی که طول موج الکترون می تواند بسیار کوتاه باشد، پس در میکروسکوپ های الکترونی می توان به بزرگنمایی بسیار بالاتری نسبت به میکروسکوپ های نوری دست یافت [۳۲]. میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی با تولید یک باریکه ی الکترونی و روبش آن در سطح نمونه و تحلیل سیگنال های تولید شده می تواند اطلاعات مختلفی از لایه های سطحی

ماده به دست دهد. در میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی (FESEM)، از اعمال یک میدان قوی برای تولید پرتو الکترونی با استفاده از پدیده‌ی تونل زنی استفاده می‌شود [۳۳].



شکل ۳-۱: الف) دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل Hitachi S-41600 که در این پایان‌نامه از آن استفاده شده است، (ب) تصویر الگووار از اجزای داخلی دستگاه [۳۳].

با اعمال یک میدان قوی الکتریکی بر سطح فلز به دلیل کاهش سد پتانسیل احتمال پدیده‌ی تونل زنی از سطح فلز افزایش می‌یابد و شار بزرگی از الکترون‌ها ایجاد می‌شود. تعداد الکترون‌های گسیل شده در این فرایند به بزرگی میدان اعمال شده بستگی دارد. برای هدایت بهتر الکترون‌های ایجاد شده از میدان مغناطیسی که به لنز مغناطیسی موسوم است و از طریق شارش جریان الکتریکی در پیچه‌ها اعمال می‌گردد، استفاده می‌شود. الکترون‌هایی که با سطح ماده برخورد کرده و سپس از سطح گسیل می‌شوند حاوی اطلاعاتی درباره‌ی مشخصات سطح نمونه می‌باشند. انرژی الکترون‌هایی که از سطح برخواهند گشت به این دلیل که هرکدام به میزانی در سطح نفوذ می‌کنند که ممکن است با دیگر الکترون‌ها متفاوت باشد، با یک دیگر متفاوت است و به همین دلیل نیاز به آشکار سازهای متفاوتی برای آشکارسازی این الکترون‌ها است. در مواردی که نمونه رسانای خوبی نباشد، برای جلوگیری از تجمع الکترون‌ها بر روی سطح و در

نتیجه خراب شدن تصویر یک لایه بسیار نازک از فلز (طلا یا پلاتین) بر روی آن‌ها لایه نشانی می‌شوند. از جمله کاربردهای این میکروسکوپ‌ها می‌توان به تعیین ویژگی‌های ریز ساختاری فلزها، سرامیک‌ها، مواد معدنی، پلیمرها و مواد بیولوژیکی، شناسایی ترکیبات شیمیایی و ساختارهای بلوری، فازهای غیرآلی، رسوب‌ها، بررسی مقاطع شکست و سطوح با سونش عمیق و کاربرهایی که نیاز به بزرگ‌نمایی بسیار زیاد است اشاره کرد [۳۴].

۳-۳ الگوی پراش اشعه ایکس

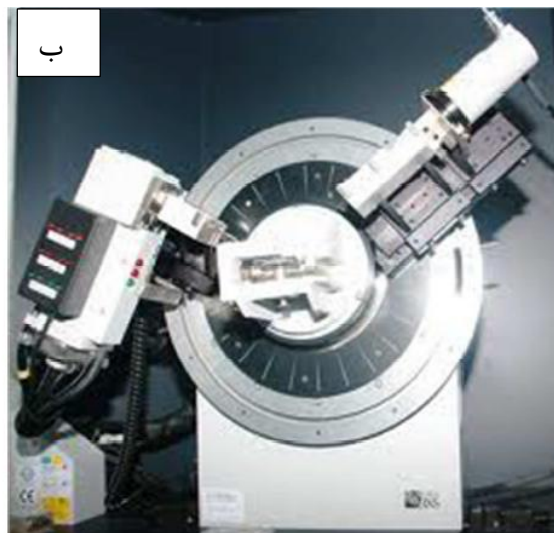
اندازه‌گیری پراش پرتو X (XRD) متداول‌ترین روش برای شناسایی ساختار مواد بلوری است. در این روش معمولاً از پرتوهای تک فام با انرژی مشخص استفاده می‌شود. با برخورد این پرتو به جسم بلوری، مطابق قانون براگ پراش اتفاق می‌افتد:

$$n\lambda = 2d \times \sin(\theta) \quad (۱-۳)$$

که در این رابطه d فاصله صفحات بلور، λ طول موج اشعه، θ زاویه پراش و n یک عدد صحیح است. قانون براگ گویای این مطلب است که تقویت پرتوهای بازتابش شده از سطح بلور زمانی حاصل می‌شود که اختلاف دو مسیر برای دو تابش نورانی برابر با مضرب کاملی از طول موج باشد. قله‌های به دست آمده از پراش پرتو X، مشخصه‌ی مواد می‌باشند.

از پراش اشعه X می‌توان برخی از ویژگی‌های مهم لایه مثل: پارامترهای شبکه، تعیین ثابت شبکه لایه و زیرلایه (به دلیل نفوذ عمیق در لایه)، بررسی تنش‌های مکانیکی لایه، اندازه‌ی بلورک‌ها، تعیین نقص‌های شبکه را بدست آورد. همچنین با استفاده از تابش پرتوهای X بر سطح نمونه می‌توان با برانگیخته کردن خط‌های بینایی پرتو X عناصر، نوع عنصر تشکیل‌دهنده‌ی سطح را تعیین کرد

[۳۵،۳۶]. در شکل (۲-۳) نمونه ای از دستگاه پراش اشعه x مدل Bruker – AXS مورد استفاده در این پایان نامه نشان داده شده است. در این دستگاه لایه های مورد بررسی در محل معینی قرار گرفته و پرتوی با خط تابش Cu K α برابر با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم به آنها گسیل می شود. قابل چرخش بودن نگهدارنده لایه این امکان را فراهم می کند تا پرتوی فرودی در محدوده ی زاویه ای $2\theta = 10-70^\circ$ سطح را جاروب کند.



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

متوسط اندازه بلورک ها را می توان از تمام پهنا در نیم بیشینه (FWHM) در طیف XRD با استفاده از معادله شرر تخمین زد [۳۷]:

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2-3)$$

که در آن D اندازه بلورک بر حسب nm، K ثابت شرر (۰/۹) و به شکل هندسی بلور وابسته است، λ طول موج پرتو x بر حسب nm، β بزرگی تمام پهنا در نیم بیشینه بر حسب rad و θ زاویه پراش براگ است.

همچنین برای اندازه گیری پارامتر شبکه در جهت (hkl) برای ساختارهای مکعبی و شش گوشه از رابطه زیر می توان استفاده کرد [۳۸] :

$$1/d_{hkl}^2 = 4/3 [h^2+kh+k^2/a^2]+l^2/c^2 \quad (۳-۳)$$

$$1/d_{hkl}^2 = h^2+k^2+l^2/a^2 \quad (۴-۳)$$

در این روابط d فاصله صفحات بلوری می باشد که از رابطه براگ (رابطه ۱-۲) محاسبه می شود.

از نتایج مربوط به آنالیز ساختاری نمونه ها، می توان کمیت های دیگری مانند کرنش (ε) و چگالی در رفتگی (δ) را محاسبه کرد. کمیت کرنش (ε) که از بزرگی تمام پهنا در نیمه بیشینه قله های متعلق به طیف XRD نمونه ها بدست می آید با رابطه (۵-۳) بیان می شود [۳۷] :

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (۵-۳)$$

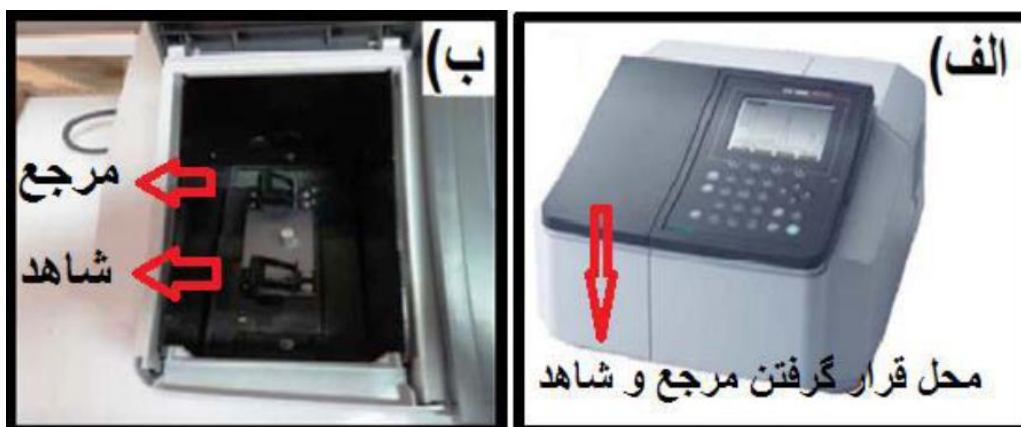
همچنین چگالی در رفتگی ها (δ) که بعنوان طول خطوط در رفتگی ها بر واحد حجم بلور تعریف می شود از رابطه ی (۶-۳) بدست می آید که در آن D ابعاد بلورک نمونه است [۳۷] :

$$\delta = 1/D^2 \quad (۶-۳)$$

۳-۴ طیف نگاری عبوری و بازتاب اپتیکی

یکی از جالب ترین و در دسترس ترین روش ها به منظور تحلیل لایه های نازک، استفاده از طیف نگاری در ناحیه مرئی و فرابنفش امواج الکترومغناطیس است که مشخصه های اپتیکی لایه نازک از اندازه گیری های طیف عبور، جذب و بازتاب بدست می آید. با استفاده از داده های طیف عبور اپتیکی می توان پارامترهای

گوناگون از جمله ضخامت لایه ها، ضریب جذب، ضریب شکست، ضریب خاموشی و گاف نواری نمونه ها را بدست آورد. دستگاه طیف سنج نوری که از آن برای این کار استفاده می شود شامل دو جایگاه، یکی برای نمونه ی لایه نشانی شده و دیگری برای زیرلایه می باشد. گستره ی طول موج طیف نگاری در این دستگاه ۱۹۰ تا ۱۱۰۰ nm با گام های ۱ نانومتری می باشد.



شکل ۳-۳: الف) دستگاه طیف سنج نوری (Shimadzu UV-1800) دانشگاه صنعتی شاهرود ب) محل قرارگیری مرجع و شاهد

۳-۵ گاف نواری

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

$$(\alpha h\nu)^m = A (h\nu - E_g) \quad (3-7)$$

که در آن E_g انرژی گاف نواری که فاصله ی بین بیشینه ی نوار ظرفیت تا کمینه نوار رسانش است، $h\nu$ انرژی فوتون و α ضریب جذب، $m = 2$ بیانگر گاف نواری مستقیم و $m = 0.5$ مربوط به گاف نواری غیرمستقیم

می باشد.

۳-۶ سامانه حسگر گازی

ساخت حسگرهای گازی یکی از موضوعات مورد توجه در دهه های اخیر به جهت کاربردهای گسترده آنها در صنایع مختلف غذایی، شیمیایی، بهداشتی، نظامی و حتی تحقیقات فضایی بوده است. در یک حسگر گاز، تعامل مولکولهای گاز هدف با ساختار حسگر، یک یا چند مشخصه فیزیکی حسگر (جرم، رسانایی، ظرفیت خازنی و غیره) را تغییر می دهد. با تبدیل این تغییرات به سیگنال الکتریکی پاسخ حسگر به گاز مورد نظر حاصل می شود. بنابراین، در ساده ترین سامانه حسگری، تراکم مولکولهای گاز هدف تنها ورودی سامانه حسگری و پاسخ حسگر تنها خروجی آن است [۳۹]. در ادامه بعضی از کلید واژه های مربوط به حسگر گاز مختصرا تشریح می شوند :

سطح مبنا : پاسخ حسگر گاز، پس از ایست طولانی در محیط مرجع سطح مبنای آن را تعیین میکند. سطح مبنا می تواند براساس هدایت، مقاومت، اختلاف پتانسیل یا جریان تعریف گردد.

حساسیت : به شیب منحنی تغییرات پاسخ حسگر بر حسب تراکم گاز حساسیت گفته می شود. به دلیل غیر خطی بودن این منحنی، مقدار حساسیت وابسته به سطح تراکم گاز است. همچنین حساسیت حسگرهای مقاومت سنجی اگر گاز هدف اکسید کننده باشد (احیا کننده) به کمک رابطه (۳-۸) و (۳-۹) محاسبه می گردد.

$$S(\%) = (R_a - R_g) / R_a \times 100 = \Delta R / R_a \times 100 \quad (۳-۸)$$

$$S(\%) = (R_g - R_a) / R_g \times 100 = \Delta R / R_g \times 100 \quad (۳-۹)$$

زمان پاسخ: زمانی است که طی آن پاسخ حسگر از سطح مبنا به ۹۰ درصد پاسخ مانا صعود میکند، به شرط این که ورود گاز به طور آنی صورت گرفته باشد. زمان پاسخ یک حسگر به نوع گاز هدف نیز وابسته است.

زمان بازیافت: زمانی است که طی آن پاسخ حسگر، پس از رفع ناگهانی گاز، از سطح پاسخ مانا تا ۱۰ درصد بالای سطح مبنا کاهش می یابد. زمان بازیافت به نوع گاز هدف و تراکم آن نیز بستگی دارد. در اکثر حسگرهای گاز زمان پاسخ با زمان بازیافت برابر نیست.

گزینندگی: توانایی حسگر برای آشکارسازی انتخابی یک یا چند گاز معین است. هیچ حسگر گازی به تنهایی انتخابگر کامل نیست. مثلاً حسگرهای اکسید فلزی عملاً به اکثر قریب به اتفاق گازهای احیایی پاسخ می دهند. انتخابگری نسبی در حسگرها بر حسب تفاوت حساسیت به گازهای مختلف قابل تعریف و استفاده می باشد.

با توجه به تعاریف ارائه شده، حسگر گازی مطلوب است که حساسیت و انتخابگری بالایی داشته باشد، از سوی دیگر، داشتن زمان های پاسخ و بازیافت کوتاه، نیز برای یک حسگر مورد توجه می باشد [۴۲، ۴۱، ۴۰].

برای بررسی خواص حسگری لایه های نازک بدون آلاینش و آلاینش یافته اکسید تنگستن احتیاج به دستگاهی برای به دست آوردن پارامترهای الکتریکی می باشد. تصویر دستگاه دست سازی که برای انجام تست ویژگی های حسگری استفاده شده است در شکل ۳-۴ آمده است. این دستگاه شامل قسمت های زیر می باشد: گرماده، روزنه ی ورودی و خروجی هوا، روزنه ی ورود گاز هدف، محفظه اصلی و دماسنج.

۱- گرماده: گرمای لازم توسط یک هیتر الکتریکی که به شکل دایره ای به قطر ۷ cm طراحی شده است که توان آن ۸۰۰ وات است و توانای گرم کردن زیر لایه ها تا دمای 450°C را دارد تامین می شود.

۲- روزنه ی ورودی و خروجی هوا: این روزنه به منظور خارج نمودن گاز هدف باقی مانده در محفظه، جهت آماده سازی مجدد سیستم برای اندازه گیری جدید تعبیه شده اند.

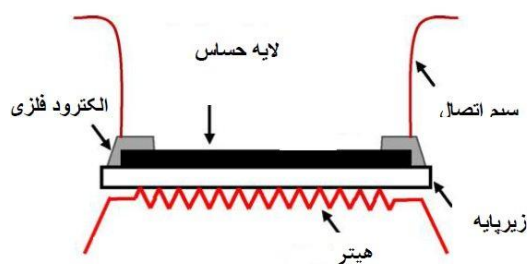
۳- روزنه ی ورود گاز هدف : این روزنه فقط در هنگام وارد کردن گاز هدف باز می شود.

۴- محفظه اصلی : تمامی قطعات ذکر شده در بالا، در داخل محفظه ای از جنس استیل قرار می گیرند. به منظور جلوگیری از انتقال گرما به بخش های مختلف دستگاه از عایق های حرارتی مناسب استفاده شده است.

۵- دماسنج : یک دماسنج دیجیتال جهت اندازه گیری دما مورد استفاده قرار گرفت. دقت دمایی در حدود 1°C و امکان خواندن دمای لحظه ای لایه ی حسگر را فراهم می کند.

۶- اهم متر : از یک مولتی متر دیجیتال با دقت بالا مدل MS8240D MASTECH که قابلیت ثبت داده ها با کامپیوتر را دارد استفاده شد.

۷- سرنگ. برای وارد نمودن مقدار دقیق اتانول.



شکل ۳-۴: الف) دستگاه حسگری طراحی و ساخته شده در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود بر مبنای اندازه گیری مقاومت الکتریکی، ب) طرح واره یک حسگر مقاومتی گاز

۳-۷ روش های رشد

روشهای رشد نقش مهمی را در خواص فیزیکی و شیمیایی لایه های نازک بازی می کنند. با روشهای لایه نشانی مختلف برای یک ترکیب، می توان خصوصیات الکتریکی، اپتیکی و ساختاری لایه های تهیه شده را بهینه ساخت. بنابراین با انتخاب پارامترهای مناسب برای روشهای مختلف لایه نشانی، می توان خواص لایه های نازک را بهینه ساخت. لذا بررسی روشهای تهیه لایه های نازک، شناخت عوامل موثر در حین لایه نشانی و عملیات پس از آن بسیار با اهمیت می باشد. در این بخش پس از معرفی روش های لایه نشانی به معرفی روش های مورد استفاده در این پایان نامه یعنی روش های اسپری پیرولیز و هیدروترمال می پردازیم.

۳-۸ روش های رشد لایه نازک اکسید تنگستن

به طور کلی روش های رشد لایه های نازک و نانو ساختارها به دو دسته روش های فیزیکی و شیمیایی تقسیم می شوند. از جمله این روش های لایه نشانی می توان به اسپری پیرولیز، تبخیر شیمیایی، تبخیر فیزیکی، کندوپاش، الکتروانباش، هیدروترمال و غیره اشاره کرد. مقایسه بین روشهای فیزیکی و شیمیایی نشان می دهد که در روش های شیمیایی لایه های تهیه شده نظم بلوری بیشتری داشته و چسبندگی لایه ها خیلی بهتر از روش های فیزیکی می باشد. در این میان روش های شیمیایی مثل اسپری پیرولیز و هیدروترمال به دلیل داشتن ویژگی های همچون هزینه پایین، قابلیت کنترل ریخت شناسی نانوساختارها، عدم نیاز به خلاء و امکان لایه نشانی در سطوح بزرگ و رشد لایه هایی با کیفیت بالا نسبت به دیگر روش ها بیشتر مورد توجه قرار گرفته اند.

۳-۹ دستگاه اسپری پیرولیز

دستگاه لایه نشانی اسپری پیرولیز تکنولوژی ساده تری نسبت به دیگر روش ها دارد، به ویژه نسبت به

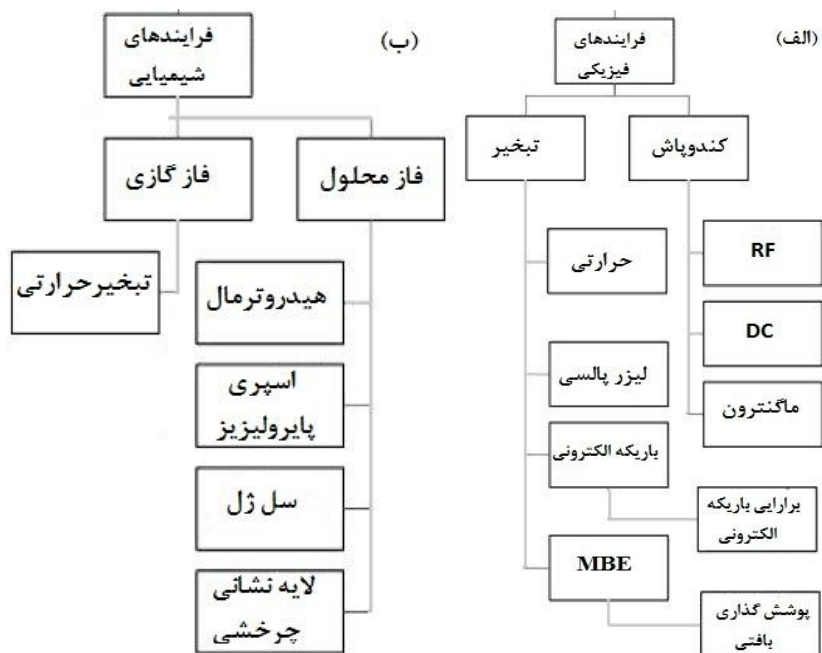
روش های فیزیکی که اغلب نیازمند خلا نیز هستند. در این روش امکان لایه نشانی در سطوح بزرگ وجود دارد. از این روش به طور گسترده در کارهای تحقیقاتی و صنعتی استفاده می شود. شکل ۳-۶ دستگاه اسپری استفاده شده در این تحقیق را نشان می دهد.

محفظه اسپری که عایق بندی شده است شامل افشانه و صفحه گرماده زیرلایه است. صفحه ی

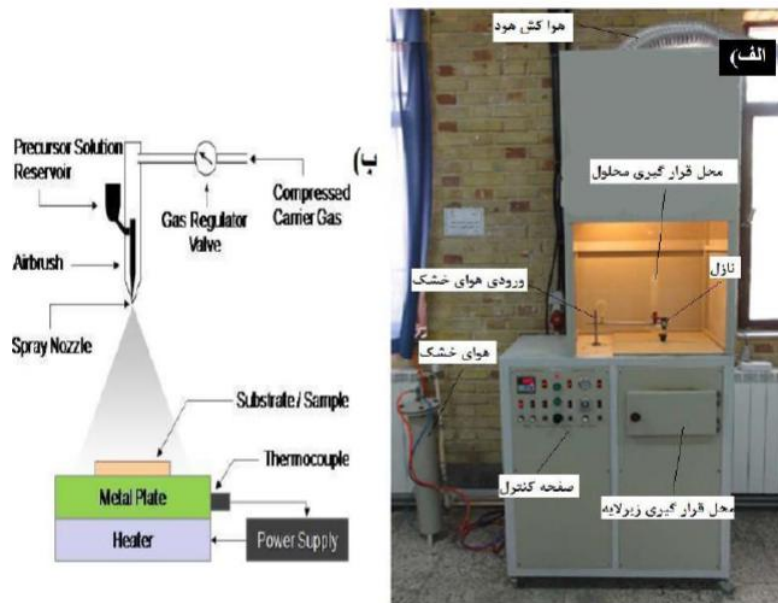
کنترل کننده ی فشار هوا و دما، هود از دیگر اجزای اصلی این دستگاه می باشند. از جمله پارامترهای قابلیت کنترل در این دستگاه عبارتند از: دمای زیرلایه، فشار گاز حامل و فاصله نازل تا زیر لایه. محلول اسپری توسط کمپرسور هوای خشک موجود در این سیستم و با آهنگی که مورد نظر ما است از استوانه ی مدرج حاوی محلول واقع در قسمت بالایی نازل خارج و به صورت پودر بر روی سطح زیرلایه اسپری می شود. دمای زیرلایه نیز از طریق تغییر میزان جریان الکتریکی عبوری از المنت ها تنظیم می شود. به دلیل بالا بودن دمای زیرلایه عمل تجزیه حرارتی پس از اسپری محلول بر اثر دما رخ داده و لایه مورد نظر بر روی زیرلایه رسوب می کند. برای کم کردن احتمال الودگی لایه ها قبل از هر بار اسپری کردن باید نازل و صفحه ای که زیرلایه ها در آن قرار می گیرند را به خوبی تمیز کرد.

۳-۱۰ روش هیدروترمال

واژه هیدروترمال، از منشاء زمین شناختی است. از این واژه برای اولین بار یک زمین شناس انگلیسی به نام رودریک مورخيسان در توصیف عمل آب در دما و فشارهای بالا، که باعث ایجاد صخره ها و کانی های گوناگون می شود، استفاده کرد. فناوری هیدروترمال در حال تبدیل شدن به یکی از ابزارهای قدرتمند در تولید و فرآوری مواد نانو ساختار به منظور استفاده از این مواد در تکنولوژی های کاربردی از جمله : الکترونیک، اپتوالکترونیک، کاتالیزورها، بیوفوتونیک، پزشکی و غیره می باشد. نرخ رشد مطالعات در این

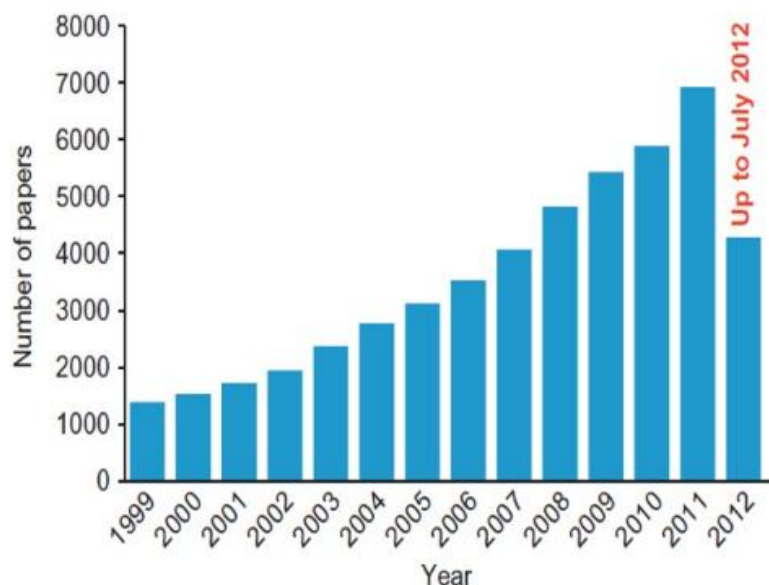


شکل ۳-۵ : روش های گوناگون لایه نشانی به روش های (الف) فیزیکی و (ب) شیمیایی در رشد لایه های نازک [۴].



شکل ۳-۶: (الف) دستگاه اسپری پایرولیزیز مدل (Spray Coating System.S.C.S.86) استفاده شده در این تحقیق موجود در دانشگاه شاهرود. (ب) طرح الگووار از دستگاه اسپری پایرولیزیز.

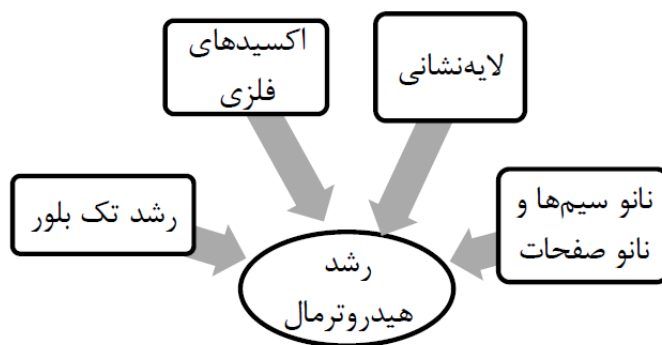
زمینه از سال ۱۹۹۹ تا جولای ۲۰۱۲ بیانگر روند افزایشی توجهات و اهمیت این فناوری است (شکل ۳-۷).



شکل ۳-۷: انتشار مقالات علمی در گستره سال های ۱۹۹۹ تا جولای ۲۰۱۲ در زمینه فناوری هیدروترمال [۴۶].

فرایند هیدروترمال به واکنش های همگن یا غیرهمگن اطلاق می شود که در یک محفظه بسته تحت فشار و دمای بالا و در حضور حلال مناسب (معمولا آب) صورت می پذیرد. فرایند هیدروترمال برای تهیه مواد دارای تاثیرات مخرب زیست محیطی نمی باشد به همین دلیل بیشتر محققان این فرایند را "فرایند سبز" می نامند، همچنین این فرایند نسبت به روش های مرسوم مزایایی دارد که می توان به ذخیره انرژی، سادگی، قیمت ارزان، کنترل هسته زایی بهتر، سرعت بالای واکنش، کنترل شکل بهتر و غیره اشاره کرد [۴۳-۴۶]. شکل ۳-۸ موارد استفاده از روش هیدروترمال را در فیزیک لایه های نازک نشان می دهد. این روش تا به حال برای لایه نشانی بر روی زیرلایه استفاده نشده است. در طول مراحل لایه نشانی، واکنش هایی نظیر سنتز یا پایدارسازی یک فاز جدید، ترسیب نانو و میکروبلورها با ریخت شناسی و ساختار کنترل شده، تخریب، دگرگونی، خوردگی و غیره صورت می پذیرد. بهره گیری از حلال های مختلف (و عوامل

فعال سطحی متفاوت، با اعمال شرایط فیزیکی (دما، فشار) متناسب می تواند در تغییر ریخت شناسی، ترکیب و در نتیجه کارآیی محصول نهایی نقشی اساسی ایفا نماید. در این پایان نامه از یک روش بهبود یافته برای استفاده از روش هیدروترمال بکار گرفته شده است که بر طبق آن از لایه بذری برای رشد لایه نازک و نانو ساختارها بر روی زیرلایه شیشه ای استفاده گردیده است که در ادامه به توضیح این روش پرداخته می شود.



شکل ۳-۸: موارد استفاده از روش هیدروترمال در فیزیک لایه های نازک [۴۶]

۳-۱۱ تبخیر حرارتی در خلاء

لایه نشانی به روش تبخیر حرارتی فرآیندی است که در محیط خلاء و به کمک اعمال جریان الکتریکی برای تبخیر ماده منبع صورت می گیرد. سه مرحله اصلی در هر فرایند لایه نشانی تحت شرایط خلا شامل (الف) تبخیر ماده منبع، (ب) انتقال بخار از منبع به زیرلایه و (ج) تشکیل لایه نازک روی زیرلایه است. ساده ترین روش برای تبخیر مواد استفاده از روش تبخیر مقاومتی است. در این روش از یک بوته یا قایقک از جنس فلز دیرگداز مانند تنگستن، مولیبدن یا تانتالیوم استفاده می شود [۴۷]. در این روش طلا به صورت ورقه های بسیار نازک در بوته تنگستن قرار داده شد و با عبور جریان برق از بوته و داغ شدن طلا و تبخیر آن در محیط خلاء به دلیل اختلاف فشاری که بین محل بوته و محل زیرلایه وجود دارد، یک لایه بسیار

نازک از طلا بر روی زیرلایه لایه نشانی شد. شکل ۳-۹ دستگاه تبخیر حرارتی استفاده شده برای الکتروود گذاری را نشان می دهد. این دستگاه دارای یک پمپ خلاء مکانیکی (پمپ چرخشی) و یک پمپ جت بخار (پمپ پخشی) است. این سیستم می تواند تا حدود 10^{-7} m Torr خلاء ایجاد نماید.



شکل ۳-۹ : دستگاه تبخیر حرارتی موجود در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه شاهرود

۳-۱۲ جمع بندی

در این فصل مروری بر برخی روشهای مشخصه یابی و دستگاههای مورد استفاده در این پایان نامه شامل الگوی پراش پرتو X، تصاویر FESEM، مشخصه یابی نوری نمونه ها و گاف نواری انجام شد. همچنین توضیح مختصری درباره دستگاه حسگری و پارامترهای مهم حسگری داده شد و روش های رشد مورد استفاده بررسی شد.

فصل چهارم

کارهای تجربی انجام شده

۴-۱ مقدمه

در این فصل به کارهای تجربی انجام شده در ارتباط با این پایان نامه پرداخته می شود. تعیین مشخصات ساختاری، اپتیکی و ریخت شناسی سطح لایه های نازک از اهمیت زیادی برخوردار است. در این فصل به جزئیات مراحل آماده سازی و رشد نمونه ها با روش های اسپری پیرولیز و هیدروترمال و بررسی کاربرد حسگری گازی نمونه های تهیه شده به روش اسپری پیرولیز می پردازیم.

آنالیزهای مورد استفاده در این پروژه شامل بررسی ریخت شناسی سطح نمونه ها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی اثر میدانی (FESEM) مدل Hitachi S.4160، بررسی خواص ساختاری آن ها از طریق مطالعه الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) توسط دستگاه مدل Unisance S300 با طول موج 1.54056 \AA در بازه زاویه $2\theta = 70^\circ - 20^\circ$ و بررسی خواص اپتیکی از طیف سنج نوری مدل Shimadzu UV-Vis 1800 در بازه طول موج $300 - 1100 \text{ nm}$ می باشد.

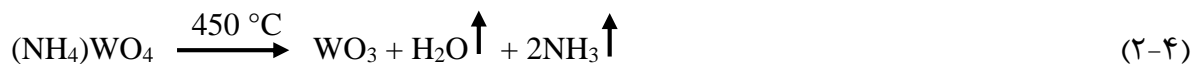
۴-۲ سنتز لایه های نازک WO_3 بدون آلیش و آلیش یافته با روش اسپری پیرولیز

در این بخش سنتز و بررسی خواص ساختاری و ریخت شناسی سطح نمونه های اکسید تنگستن تهیه شده به روش اسپری پیرولیز مورد بررسی قرار گرفت. همچنین در این روش اثر افزودن آلیش قلع نیز مورد بررسی قرار گرفت.

۴-۲-۱ تهیه محلول مورد نیاز برای لایه نشانی به روش اسپری پیرولیز

در این تحقیق برای تهیه لایه نازک اکسید تنگستن از محلول تنگستات آمونیوم $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ استفاده شد. پودر اکسید تنگستن (شرکت فلوکا با خلوص ۹۹/۹٪) و ۱۰ ml آب به آمونیاک در حال جوش اضافه

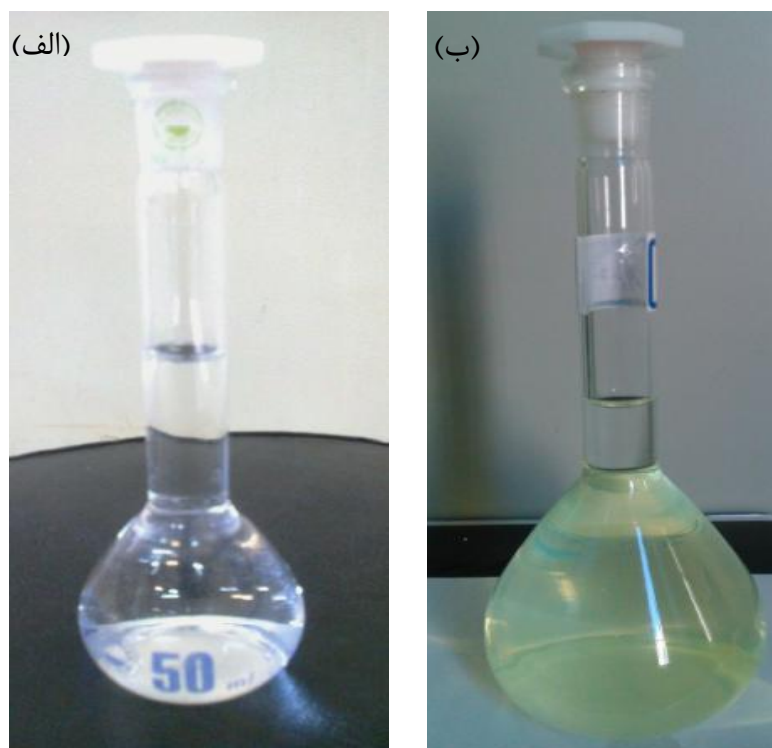
شد. سپس با رساندن دما به 90°C محلولی کاملاً شفاف حاصل شد. در تمامی این مراحل به دلیل فرار بودن آمونیاک از دستگاه رفلاکس استفاده گردید. محلول حاصل با اضافه کردن آب مقطر به حجم 100 ml رسانده شد. واکنش های انجام شده عبارتند از:



در این تحقیق از کلرید قلع دو آبه ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) به عنوان ماده اولیه آلیش در ترکیب استفاده شد. بدین صورت که ابتدا کلرید قلع دو آبه با درصد مشخص اتمی برای دستیابی به آلیش های مختلف در آب مقطر و اتانول در دمای 50°C حل شد و سپس این محلول به صورت قطره قطره همراه با هم زدن به محلول تنگستات آمونیوم اضافه شد. شکل (1-4) محلول های تنگستات آمونیوم بدون آلیش و آلیش یافته با قلع که برای اسپری کردن آماده شده است را نشان می دهد.

۲-۲-۴ آماده سازی زیرلایه

زیرلایه به عنوان نگهدارنده ی لایه نازک عمل می کند. زیر لایه های استفاده شده در این تحقیق دارای ضخامت حدود 1 mm و ابعاد حدود $2/5 \times 7/5$ cm می باشند. به منظور آماده سازی زیرلایه ها برای لایه نشانی و همچنین از بین بردن هر گونه آلودگی زیرلایه ها طبق مراحل زیر تمیز شدند: در مرحله ی اول زیرلایه ها با استفاده از آب و صابون تمیز و در آب جوش قرار داده شدند و در مرحله دوم زیرلایه ها طی سه مرحله و داخل محلول های اتانول و استون، هر کدام به مدت 10 دقیقه شسته شدند. پس از شستشو و خشک کردن، زیرلایه ها در داخل دستگاه اسپری پایرولیزیز قرار گرفتند.



شکل ۴-۱ : محلول تنگستات آمونیوم (الف) بدون آرایش (ب) آرایش یافته با قلع

۴-۲-۳ پارامترهای لایه نشانی در روش اسپری پایرولیز

در این تحقیق ما به بررسی اثر آرایش قلع بر روی خواص فیزیکی، اپتیکی و مشخصه حسگری لایه ها پرداخته ایم. برخی از پارامترهای مهم لایه نشانی در جدول ۴-۱ آورده شده است.

جدول ۴-۱ : پارامترهای مورد استفاده جهت لایه نشانی لایه نازک

۵ mL/min	آهنگ اسپری
۰/۱ M	غلظت
۱۰۰mL	حجم محلول
۳۵ cm	ارتفاع نازل
۲/۵ Mbar	فشار
۱، ۲، ۵ و ۱۰ درصد اتمی	درصد ناخالصی

در ادامه به بررسی خواص اکسید تنگستن و همچنین اثر افزودن آلیش Sn بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک و نانوساختارهای اکسید تنگستن تهیه شده به روش اسپری پایرولیز می پردازیم.

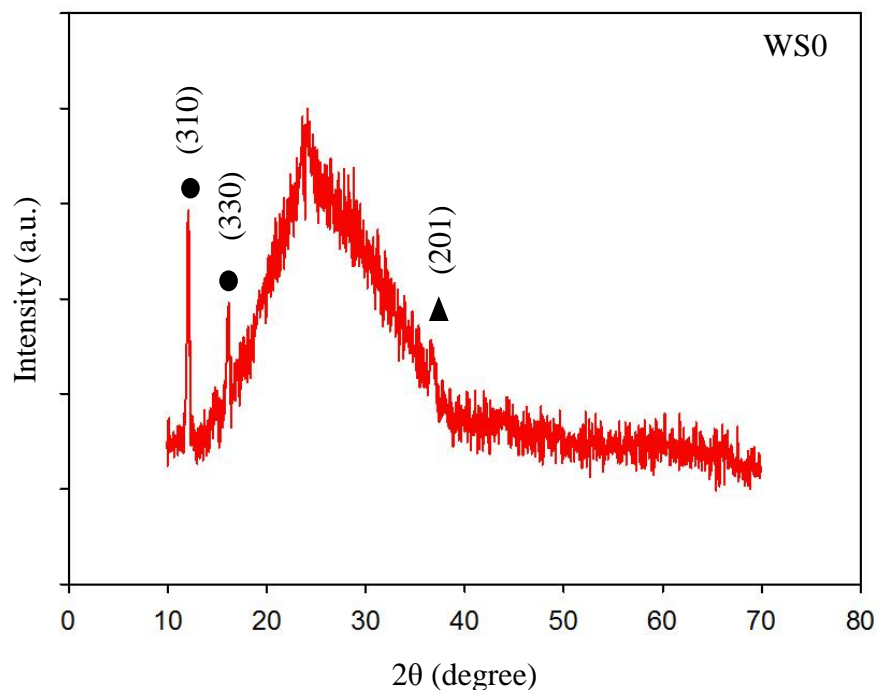
۴-۲-۴ بررسی خواص فیزیکی لایه نازک اکسید تنگستن

لایه‌های نازک اکسید تنگستن از محلول تنگستات آمونیوم با غلظت ۰/۱ M و حجم ۱۰۰ mL در دمای °C ۴۵۰ به روش اسپری پایرولیز بر روی زیر لایه شیشه تهیه شدند. این نمونه‌ها WS0 نام گذاری شدند. سپس خواص فیزیکی و ساختاری این لایه شامل الگوی پراش پرتو ایکس، ریخت شناسی سطح نمونه توسط تصاویر FESEM و مشخصات طیف عبوری و بازتابی نمونه مورد مطالعه قرار گرفت.

۵-۲-۴ مطالعه الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه های اکسید تنگستن

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه در شکل ۴-۲ نشان داده شده است. الگوی پراش بیانگر این است که نمونه دارای ساختارهای شش گوشه در فاز WO_3 با ثابت های شبکه ای $a = 3/8990 \text{ nm}$ ، $b = 7/2980 \text{ nm}$ و $c = 7/2980 \text{ nm}$ (JCPDS Card No 033-1387) و ساختار چهارگوشه در فاز W_5O_{14} با ثابت های شبکه $a = 23/3300 \text{ nm}$ ، $b = 23/3300 \text{ nm}$ ، $c = 3/7970 \text{ nm}$ (JCPDS Card No 041-0745) می باشد که جهت ترجیحی در این نمونه در امتداد صفحه (۳۰۱) این فاز و زاویه $2\theta = 12/05$ می باشد. قله هایی که با علامت ● نشان داده شده اند نشان دهنده ساختار چهارگوشه فاز W_5O_{14} می باشند. دیگر قله ها فاز WO_3 را نشان می دهند. فاز W_5O_{14} یک فاز میانی بین WO_2 و WO_3 می باشد. در میان فازهای میانی مختلف اکسید تنگستن، W_5O_{14} به دلیل وجود ناکاملی های O_2 در شبکه بلوری ویژگی های مطلوبی را از خود نشان می دهد [۴۸].

اندازه بلورک، میزان کرنش و چگالی در رفتگی نمونه را می توان نسبت به جهت ترجیحی (۳۱۰) فاز W_5O_{14} با کمک روابط (۴-۳)، (۵-۳) و (۶-۳) تعیین کرد. اندازه بلورک برای این نمونه حدود ۲۴/۲۸ تخمین زده شد. کرنش و چگالی در رفتگی به ترتیب برابر $۱/۴۲۷۶$ و $(۱/۶۹۶۱) \text{ nm}^{-۲}$ می باشد.

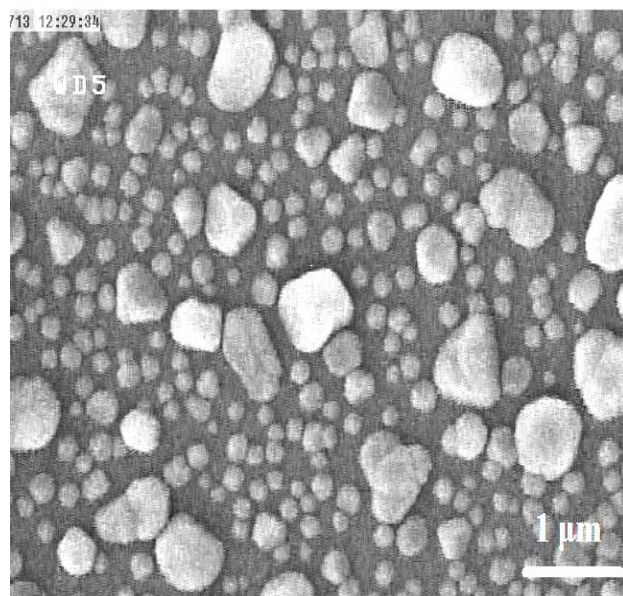
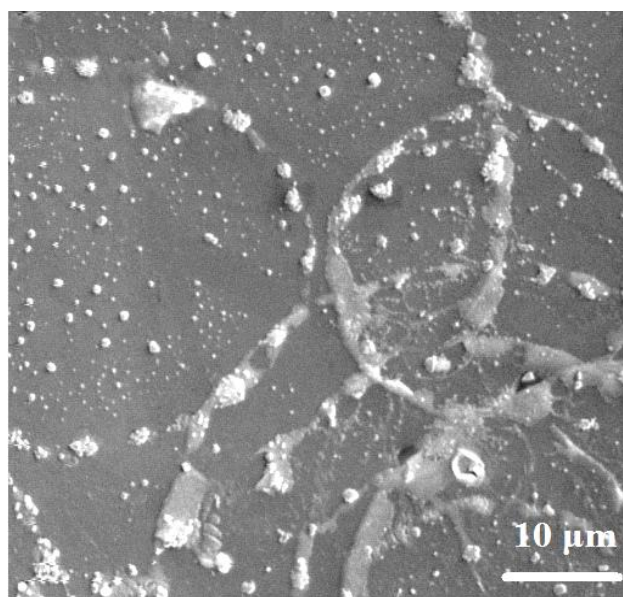


شکل ۴-۲: الگوی پراش پرتو ایکس لایه نازک WO_3

۴-۲-۶ مطالعه ریخت شناسی سطح لایه

به منظور مطالعه ریخت شناسی سطح لایه از تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) استفاده شد. شکل ۴-۳ تصویر بدست آمده از نمونه را نشان می دهد. تصویر در مقیاس های $1 \mu\text{m}$ و $10 \mu\text{m}$ نشان داده شده است. ملاحظه می شود که ساختار سطح نمونه به صورت حلقه های در هم فرو رفته رشد می کند. ساختار سطح نمونه به دست آمده برای لایه نازک اکسید تنگستن مشابه ساختار گزارش شده

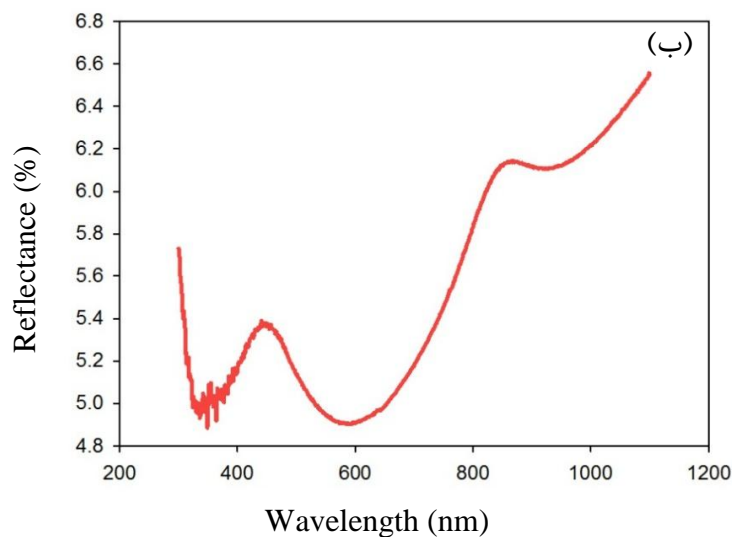
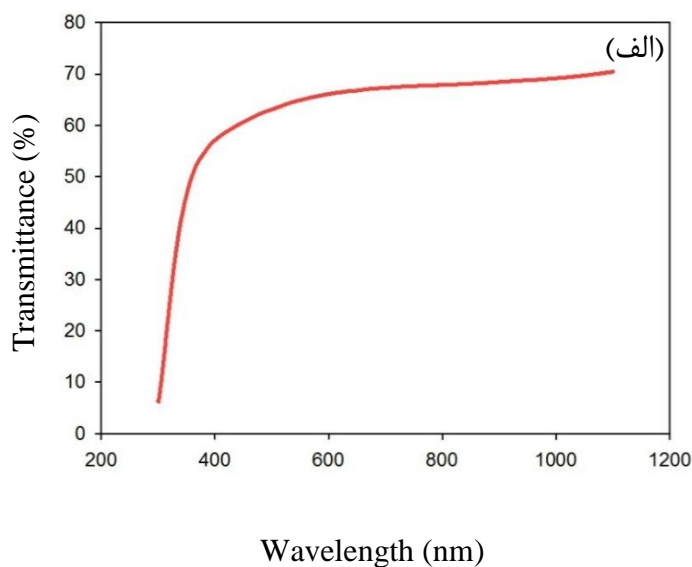
توسط محققین دیگر می باشد [۵۰،۴۹]. همچنین با توجه به تصاویر FESEM در مقیاس های کوچکتر مشاهده می شود که سطح صاف نمونه از تعداد زیادی نانوذره با پراکندگی بالا تشکیل شده است. اندازه این نانو ذرات بین ۶۰ تا ۴۷۰ نانومتر می باشد.



شکل ۴-۳: تصاویر FESEM نمونه WO_3 در مقیاس های $10\ \mu m$ و $1\ \mu m$

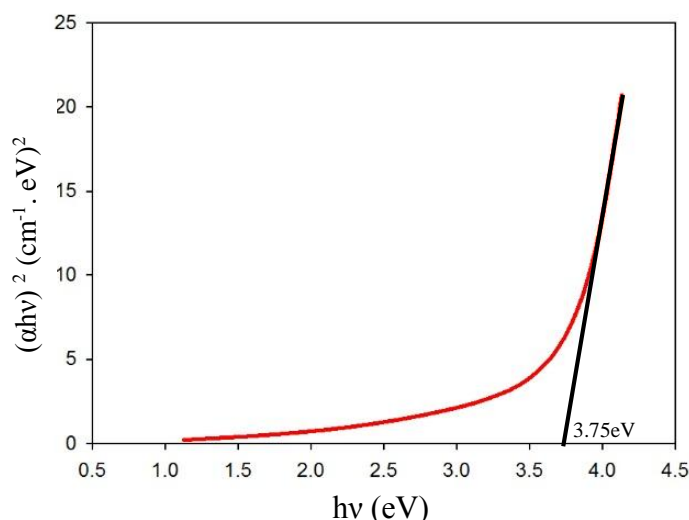
۷-۲-۴ مطالعه خواص اپتیکی لایه ها با استفاده از طیف عبور و بازتاب اپتیکی

شکل ۴-۴ طیف های عبور اپتیکی و بازتاب حاصل از طیف سنج نوری در بازه طول موج ۳۰۰-۱۱۰۰ nm را نشان می دهد. میانگین عبور نور در طول موج میانگین ۵۵۰ nm حدود ۶۵٪ می باشد. همچنین طیف بازتاب این نمونه در ناحیه مرئی حدود ۴/۸ درصد تخمین زده می شود.



شکل ۴-۴: (الف) طیف عبور (ب) طیف بازتاب نمونه WO_3

گاف نواری با استفاده از رابطه تاک قابل محاسبه است [۵۱]. به منظور تعیین بزرگی گاف نواری مستقیم بخش (۳-۲-۴) در این نمونه از رابطه (۳-۷) استفاده گردید. می توان با رسم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ در ناحیه خطی و تقاطع آن با محور افقی گاف نواری مستقیم نمونه را تخمین زد که در شکل ۴-۵ نشان داده شده است [۵۲]. گاف نواری مستقیم بدست آمده برای لایه نازک اکسید تنگستن حدود 3.75 eV است.



شکل ۴-۵: منحنی تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه WO_3

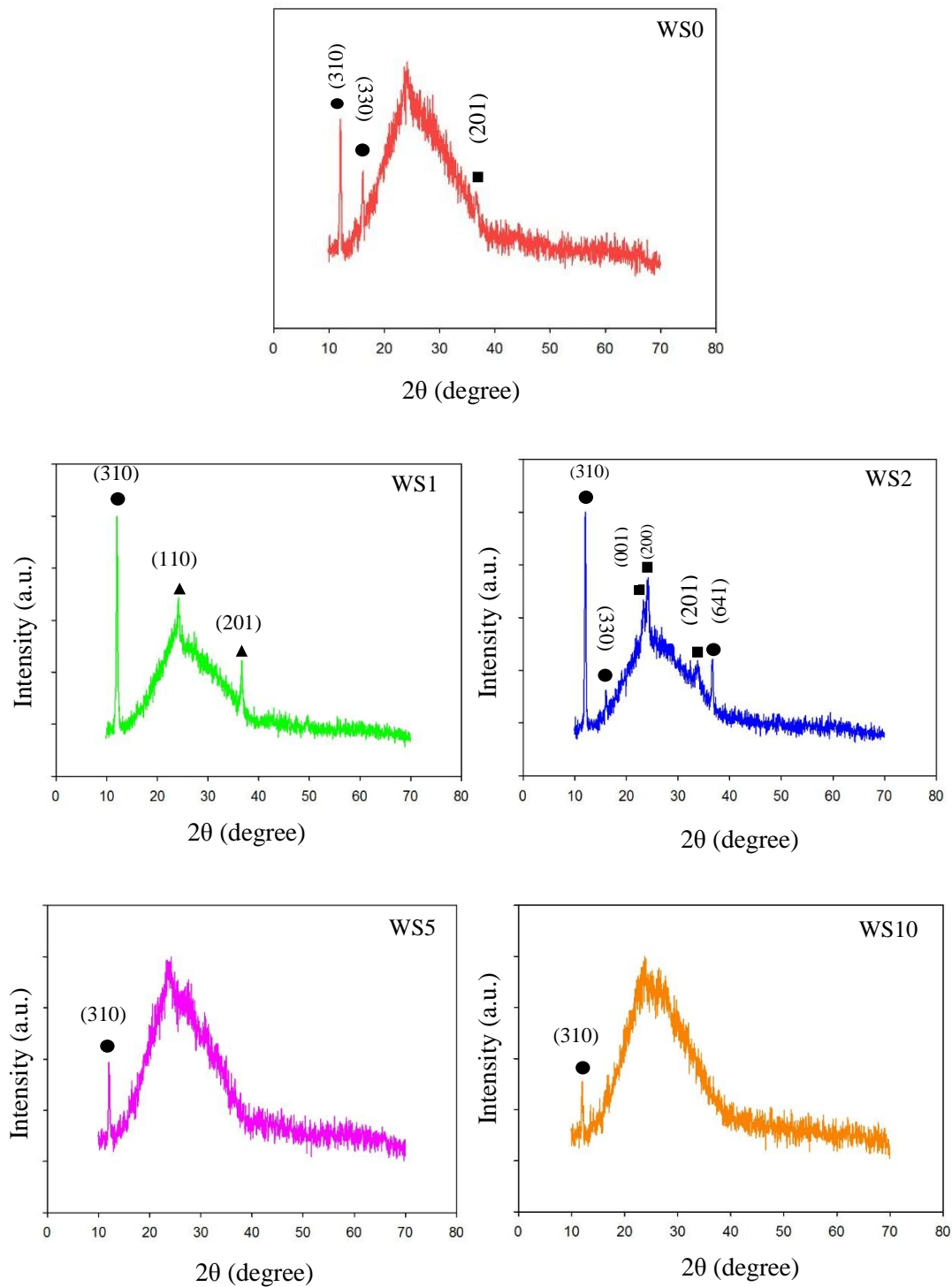
۴-۳ اثر آلیش Sn بر روی خواص فیزیکی اکسید تنگستن

در این بخش، به مطالعه تاثیر آلیش Sn بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید تنگستن از جمله بررسی مورفولوژی سطحی، خواص ساختاری و اپتیکی می پردازیم. برای تهیه لایه نازک اکسید تنگستن از محلول تنگستات آمونیوم در حجم 100 ml با غلظت 0.1 M استفاده شد. برای افزودن آلیش از پودر کلرید قلع دو آبه ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (مرک با خلوص 99.9%) استفاده شد. در این بخش ۴ نمونه با غلظت های مختلف قلع در محلول 0.1 M تنگستات آمونیوم تهیه شده است که درصد های اتمی، اتم های قلع موجود در این

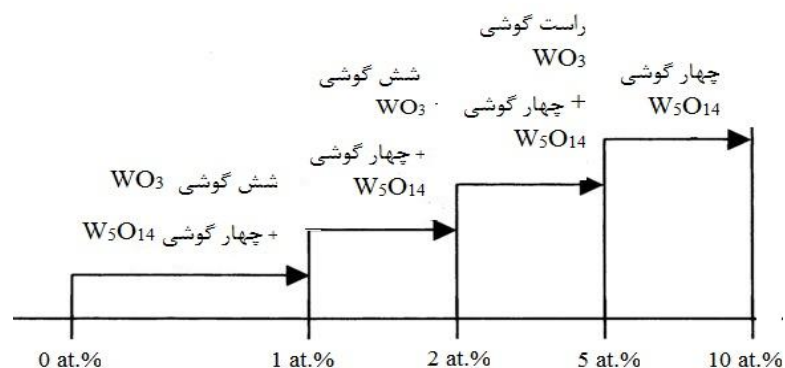
۴ نمونه به ترتیب برابر ۱، ۲، ۵ و ۱۰ انتخاب شده اند که بر روی زیر لایه شیشه ای در دمای 450°C لایه نشانی می شوند. این نمونه ها به ترتیب با اسامی WS1، WS2، WS5 و WS10 نامگذاری شده اند.

۴-۳-۱ مطالعه الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)

شکل ۴-۶ الگوهای پراش پرتو ایکس لایه های نازک اکسید تنگستن را با افزودن آلایش قلع نشان می دهد. طیف در بازه $70^{\circ} - 20^{\circ} = 2\theta$ درجه بررسی شد. همان طور که در بخش (۴-۲-۴) گفته شد الگوی مربوط به نمونه WS0 دارای ساختار شش گوشه WO_3 و فاز چهارگوشه W_5O_{14} است. با افزودن آلایش به میزان ۱٪ اتمی دیده می شود که قله در راستای (۲۰۱) فاز WO_3 مشخص تر شده و قله ی جدیدی در طیف در راستای (۱۱۰) فاز WO_3 ظاهر می شود که نشان می دهد خاصیت بلوری ماده بهبود پیدا کرده است. همچنین شدت قله در راستای (۳۱۰) فاز W_5O_{14} افزایش پیدا کرده و قله در راستای (۳۳۰) از بین می رود. تغییر ساختار از تک میلی به راست گوشه و در نهایت به شش گوشه در لایه های نازک WO_3 توسط رامانا و همکاران نیز گزارش شده است [۵۳]. اما در این مورد داده های XRD بیانگر این است که با افزایش میزان آلایش به ۲٪ اتمی ساختار نمونه از شش گوشه برای فاز WO_3 در نمونه های WS0 و WS1 به راست گوشه در نمونه WS2 تغییر می یابد که نشان می دهد آلایش (نفوذ) قلع منجر به تغییر ساختار بلوری WO_3 می شود. تغییرات فاز نمونه های بدون آلایش و آلایش یافته اکسید تنگستن در شکل ۴-۷ نشان داده شده است. با تغییر فاز اعوجاج و کج شدن هشت وجهی های WO_6 اتفاق می افتد که تاثیر قابل توجهی بر روی خواص الکتریکی و در نتیجه کاربردهای WO_3 در قطعات الکتروکرومیک خواهد داشت [۵۴]. برای لایه های با درصد آلایش ۵٪ و ۱۰٪ اتمی قله های WO_3 در طیف مشخص نیست. قله های مربوط به ساختارهای قلع در هیچ کدام از نمونه ها دیده نمی شود.



شکل ۴-۶: طیف های XRD نمونه های آرایش یافته WO_3 با Sn درصد اتمی های مختلف ۰، ۱، ۲، ۵ و ۱۰



شکل ۴-۷: دیاگرام تغییرات فازی نمونه های بدون آلاینش و آلاینده با قلع سنتز شده به روش اسپری پایرولیز

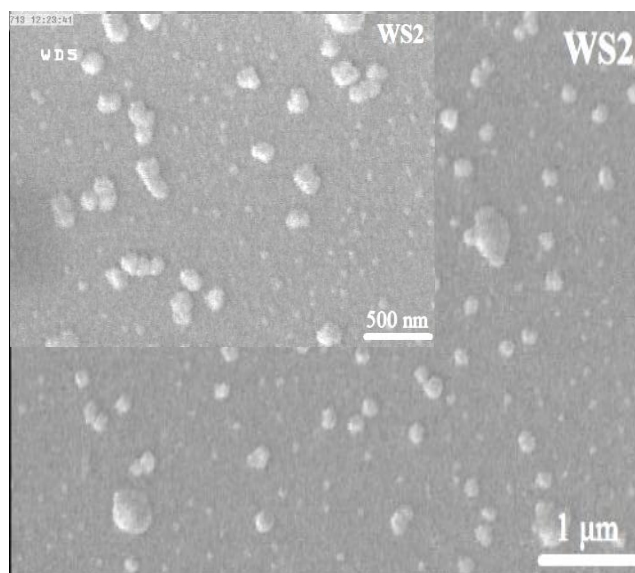
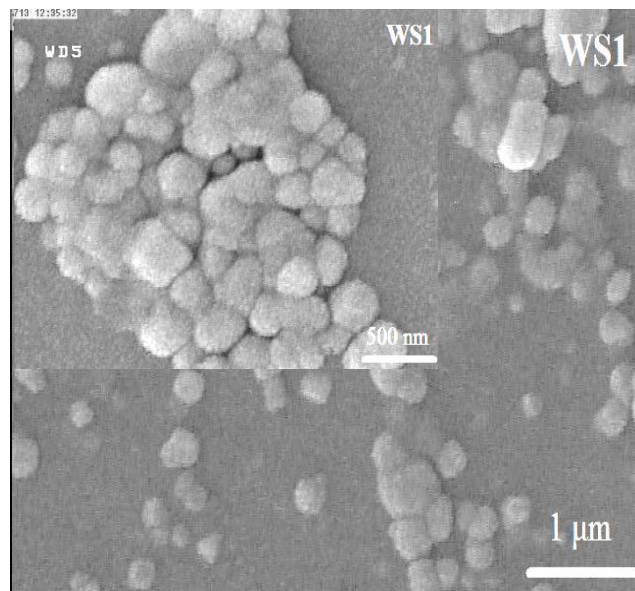
با توجه به رابطه شرر (۳-۴) و رابطه های (۳-۵) و (۳-۶) می توان به ترتیب اندازه بلورک، کرنش و چگالی در رفتگی نمونه ها را در راستای ترجیحی (۳۱۰) فاز W_5O_{14} محاسبه کرد. نتایج در جدول ۴-۲ نشان داده شده است. ملاحظه می شود با افزایش میزان آلاینش اندازه بلورک ها در راستای صفحه (۳۱۰) افزایش و چگالی در رفتگی ها و کرنش ها کاهش یافته اند.

جدول ۴-۲: اندازه بلورک، کرنش و چگالی در رفتگی به دست آمده برای نمونه های بدون آلاینش و آلاینش یافته اکسید تنگستن

نمونه ها	2θ (degree)	FWHM (rad) (10^{-3})	D (nm)	$\epsilon (10^{-3})$	$\delta(10^{-3})$ (nm)
WS0	۱۲/۰۵	۰/۳۳	۲۴/۲۸	۱/۴۲	۱/۶۹
WS1	۱۲/۱۱	۰/۳۱	۲۵/۵۲	۱/۳۵	۱/۵۳
WS2	۱۲/۱۰	۰/۳۱	۲۵/۱۱	۱/۳۷	۱/۵۸
WS5	۱۲/۰۴	۰/۲۸	۲۷/۹۱	۱/۲۴	۱/۲۸
WS10	۱۲/۰۸	۰/۳۰	۲۵/۹۳	۱/۳۳	۱/۴۸

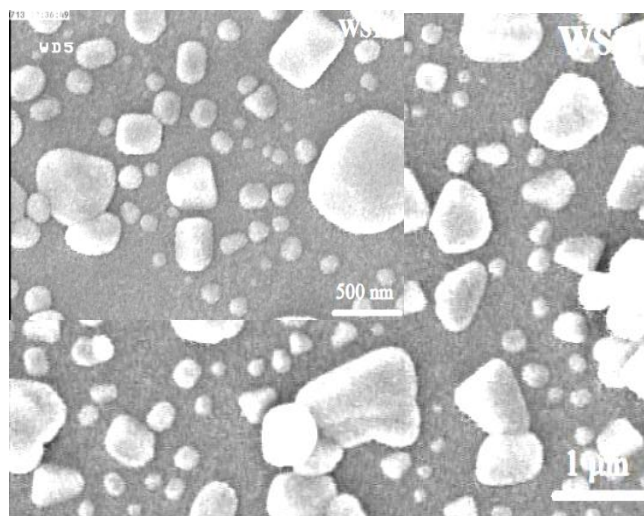
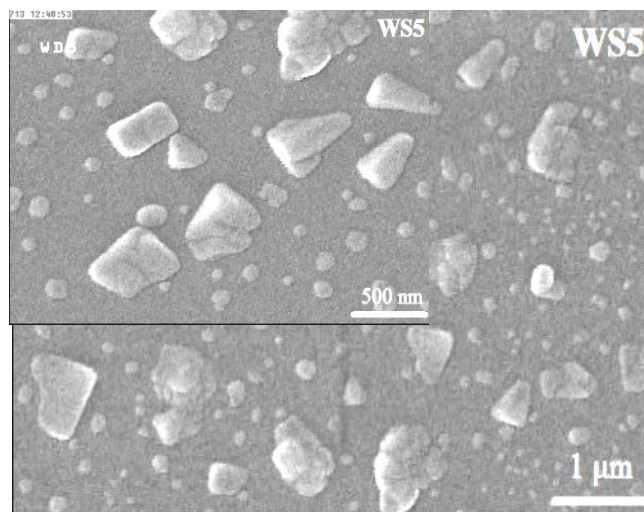
۲-۳-۴ مطالعه ریخت شناسی سطح لایه ها

برای مطالعه ریخت شناسی سطح لایه ها از تصاویر FESEM استفاده شد. شکل ۴-۸ تصاویر بدست آمده از نمونه های WS1 و WS2 را نشان می دهد.



شکل ۴-۸ : تصاویر FESEM نمونه های آلایش یافته WO_3 با درصد های اتمی مختلف ۱ و ۲ درصد Sn

همانطور که از تصاویر پیداست با افزودن آرایش به میزان ۱٪ دانه های تشکیل شده در سطح در بعضی نقاط نمونه متراکم و چگال تر شده اند و اندازه دانه ها در سطح به حدود ۱۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر کاهش می یابد. همانطور که از شکل ۴-۸ دیده می شود، اندازه نانوساختارها برای نمونه WS2 به شدت کاهش می یابد (حدود ۸۰ نانومتر) و پراکندگی نانوساختارها نسبت به نمونه WS0 و WS1 افزایش می یابد.



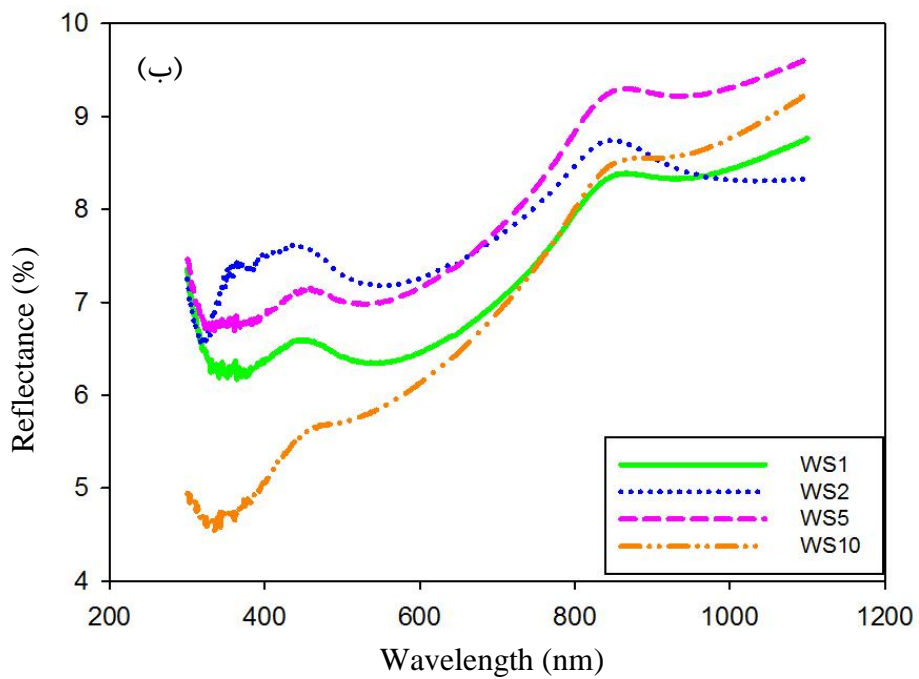
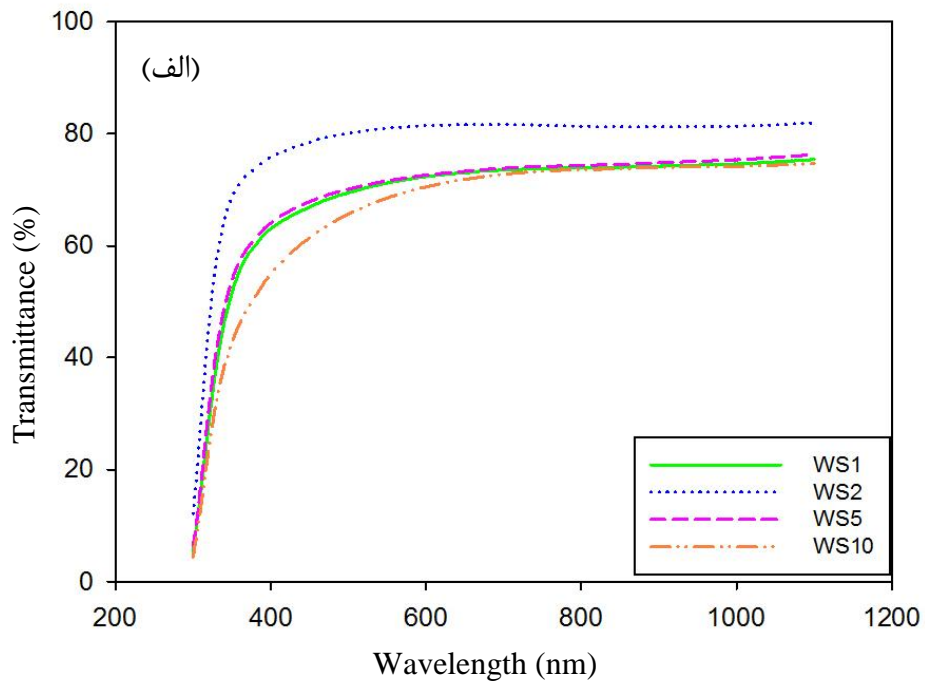
شکل ۴-۹: تصاویر FESEM نمونه های آرایش یافته WO_3 با Sn درصدهای اتمی مختلف ۵ و ۱۰

با افزایش میزان آلاینش به میزان ۵٪ و ۱۰٪ اتمی، اندازه دانه ها به شدت به اندازه هایی تقریباً در حدود ۴۰۰-۵۰۰ نانومتر افزایش پیدا می کند (شکل ۴-۹).

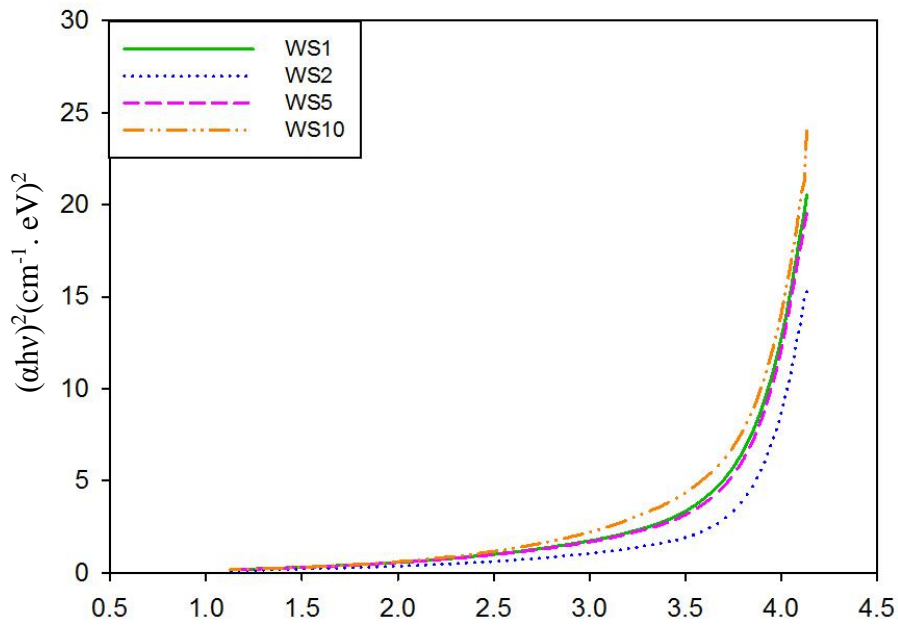
۳-۳-۴ مطالعه خواص اپتیکی لایه ها با استفاده از طیف عبور و بازتاب اپتیکی

طیف های عبوری و بازتابی نمونه ها حاصل از طیف سنج نوری در بازه طول موج ۱۱۰۰-۳۰۰ nm در شکل ۴-۱۰ نشان داده شده است. با افزودن آلاینش درصد عبور نمونه ها افزایش یافته است به طوریکه میانگین عبور نور در ناحیه مرئی (طول موج میانگین ۵۵۰ نانومتر) از حدود ۶۵٪ در نمونه WS0 به حدود ۸۱٪ در نمونه WS2 افزایش می یابد. برای نمونه های WS1، WS5 و WS10 درصد عبور نور به ترتیب برابر ۷۰، ۷۱، ۶۹ درصد می باشد. این نتایج نشان دهنده شفافیت نمونه ای بدون آلاینش و آلاینش یافته اکسید تنگستن در ناحیه مرئی است که آنها را برای قطعات اپتوالکترونیکی مناسب می سازد. برای نمونه های WS1، WS2، WS5 و WS10 درصد بازتاب به ترتیب برابر ۶/۳۴، ۷/۲۱، ۷/۰۳، ۵/۸۸ درصد می باشد.

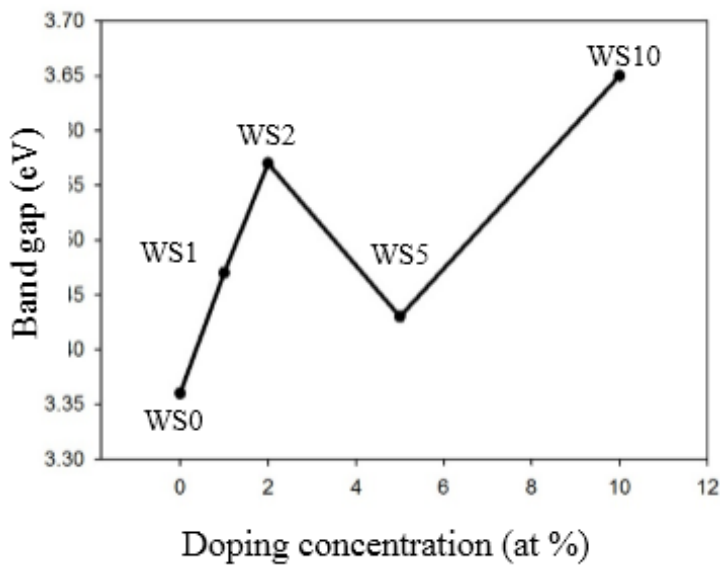
برای تعیین گاف نواری نمونه ها براساس رابطه (۳-۴) و با رسم منحنی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و برون یابی نمودار در ناحیه خطی و تقاطع آن با محور افقی، مقدار گاف نواری برای هر نمونه به دست می آید. شکل ۴-۱۱ نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه های مختلف نشان می دهد. با توجه به شکل ملاحظه می شود با افزایش میزان آلاینش مقدار گاف نواری نمونه ها افزایش یافته است. گاف نواری برای نمونه های WS0، WS1، WS2، WS5 و WS10 به ترتیب برابر ۳/۷۵، ۳/۸۴، ۳/۸۶، ۳/۷۹ و ۳/۹۲ الکترون ولت می باشد. افزایش گاف نواری در نمونه های آلاینش یافته با قلع می تواند متاثر از افزایش ناکاملی ها در ساختار بلوری به دلیل حضور ناخالصی یا کاهش مقدار تهی جاهای اکسیژن در شبکه باشد. هم چنین تغییرات در گاف نواری ممکن است به دلیل افزایش استوکیومتری شیمیایی و تاثیر رشد بلوری باشد [۵۵].



شکل ۴-۱۰: (الف) طیف های عبور (ب) طیف های بازتاب نمونه های اکسید تنگستن آلیش یافته با Sn با درصد اتمی های مختلف



شکل ۴-۱۱: گاف نواری مستقیم نمونه های بدون آلیش WO_3 و آلیش یافته با Sn با درصدهای اتمی صفر، ۱، ۲، ۵ و ۱۰



شکل ۴-۱۲: تغییرات گاف نواری مستقیم نمونه های بدون آلیش WO_3 و آلیش یافته با Sn به درصدهای اتمی صفر، ۱، ۲، ۵ و ۱۰

۴-۴ سنتز لایه های نازک WO_3 و $WO_3 : Sn$ با روش هیدروترمال

در این بخش خواص ساختاری و ریخت شناسی سطح نمونه های اکسید تنگستن تهیه شده به روش هیدروترمال مورد بررسی قرار گرفت. همچنین در این روش اثر افزودن آلایش قلع مورد بررسی قرار گرفت. برای لایه های نازک بدون آلایش و آلایش یافته اکسید تنگستن با قلع تهیه شده به روش هیدروترمال بهبود یافته (استفاده از لایه بذری بعنوان زیر لایه) تا کنون گزارشی ارائه نشده است.

۴-۴-۱ چگونگی لایه نشانی

برای تهیه محلول مورد نیاز برای لایه نشانی به روش هیدروترمال از سدیم تنگستات دی هیدرات ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) به عنوان منبع تنگستن، اسید سیتریک، آب مقطر دو بار یونیزه، HCl ۳۷٪ و SDS و برای آلایش نمونه ها کلرید قلع دو آبه ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) به عنوان منبع آلایش استفاده شد. SDS ماده ای با خاصیت پایدار کنندگی است که سبب می شود تا محلول فرصت نشستن روی زیرلایه را قبل از ته نشین شدن داشته باشد. به منظور تهیه محلول بدون آلایش WO_3 ابتدا سدیم تنگستات دی هیدرات و اسید سیتریک در آب مقطر حل شد و سپس ماده پایدار کننده به محلول اضافه شد. محلول حاصل توسط اسید هیدروکلریک به $PH = 1$ رسید. برای تهیه محلول آلایش یافته WO_3 ، $SnCl_2 \cdot H_2O$ بعنوان منبع تامین کننده ناخالصی به محلول بالا اضافه شد و محلول به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. محلول تهیه شده به شیشه ای سر بسته منتقل شده و زیرلایه توسط نگهدارنده تفلونی داخل محلول و در نهایت شیشه در کوره با دمای $110^\circ C$ به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. شکل ۴-۱۳ محلول اولیه WO_3 بدون آلایش و آلایش یافته با قلع و نحوه قرار گرفتن زیرلایه در شیشه را نشان می دهد. در روش هیدروترمال از زیر لایه بذری که به روش اسپری پایرولیزیز در حجم ۱۰۰ mL و غلظت ۰/۱ M لایه نشانی شده است استفاده شد.

زیر لایه بذری به گونه ای توسط نگهدارنده تفلونی داخل محلول قرار گرفت که قسمت لایه نشانی شده زیر لایه رو به سمت پایین و داخل محلول بود. نمونه های بدون آلیش HWSO نام گذاری شدند.



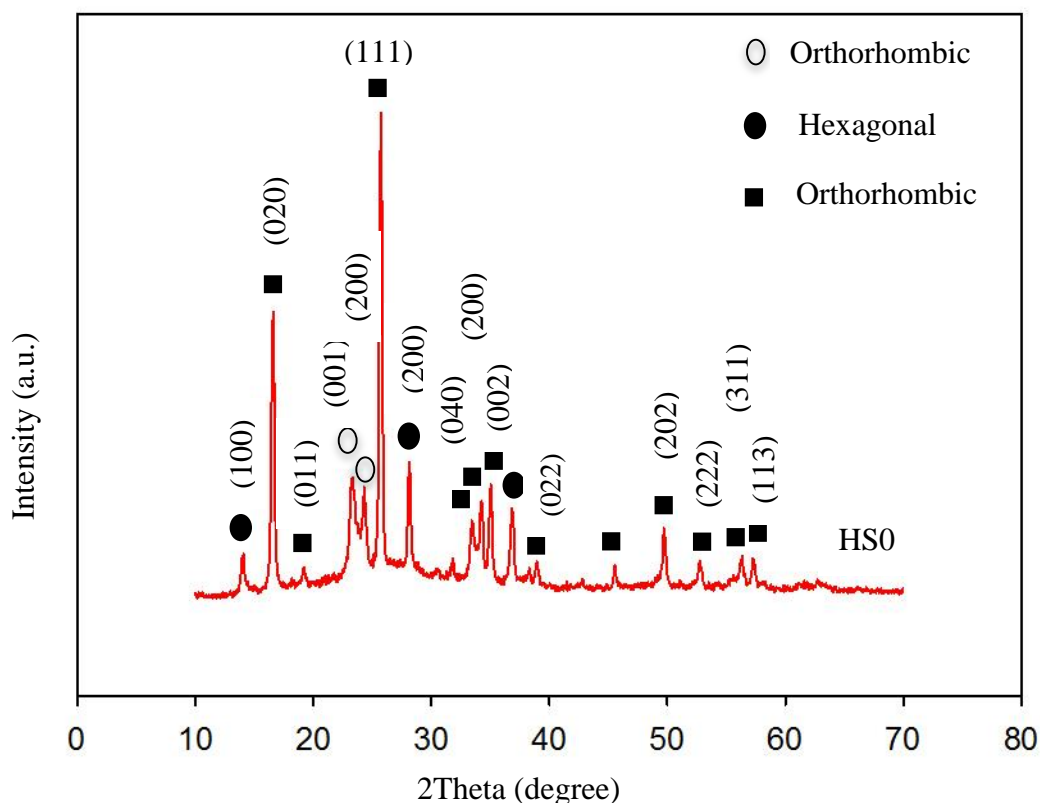
شکل ۴-۱۳ : محلول اولیه و نحوه قرار گرفتن زیر لایه در محلول

۲-۴-۴ بررسی ویژگی های لایه نازک WO_3

۱-۲-۴-۴ مطالعه ویژگی های ساختاری نمونه بدون آلیش HWSO

شکل ۴-۱۴ الگوی XRD نمونه بدون آلیش رشد یافته به روش هیدروترمال (HWSO) را نشان می دهد. چنانچه پیدا است این نمونه به صورت سه فازی (الف) فاز راست گوشه $WO_3 \cdot H_2O$ (که مربع توپر نمایش داده شده است) با ثابت های شبکه ای $a = 5/5470 \text{ nm}$ ، $b = 10/7851 \text{ nm}$ و $c = 5/1440 \text{ nm}$ (JCPDS Card No. 18-1418)، (ب) فاز راست گوشه WO_3 (که با دایره ی تو خالی نمایش داده شده است) با ثابت های شبکه ای $a = 7/3840 \text{ nm}$ ، $b = 7/5120 \text{ nm}$ ، $c = 3/8460 \text{ nm}$ (JCPDS Card No. 20-1324) و (ج) فاز شش گوشه WO_3 (که با دایره ی تو پر نمایش داده شده است) با ثابت های شبکه ای $7/2980 \text{ nm}$ و $b = a = 3/8990 \text{ nm}$ (JCPDS Card No. 33-1387) می باشد. اندازه بلورک، میزان کرنش و

چگالی در رفتگی نمونه را می توان نسبت به جهت (۲۰۰) فاز شش گوشه WO_3 با کمک روابط (۳-۴)، (۳-۵) و (۳-۶) تعیین کرد. اندازه بلورک برای این نمونه حدود $30/20$ nm تخمین زده شد. کرنش و چگالی در رفتگی به ترتیب برابر $1/0.964$ و $1/1478$ (nm)^{-۲} می باشد.

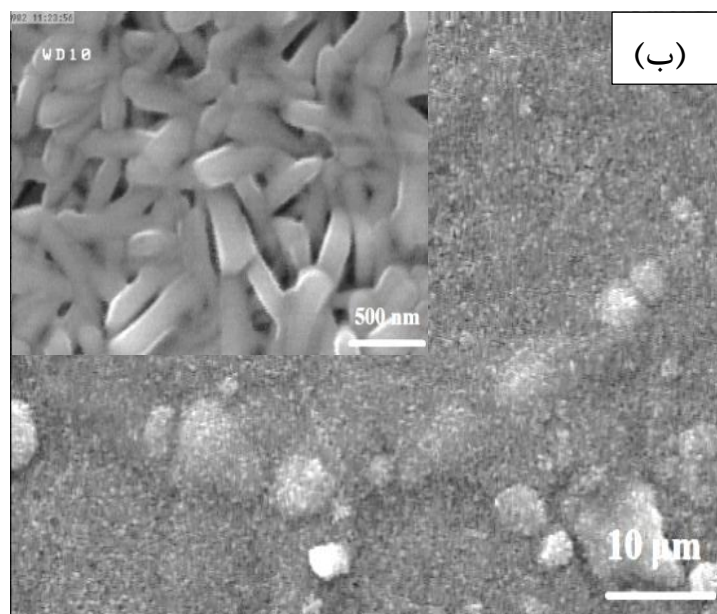
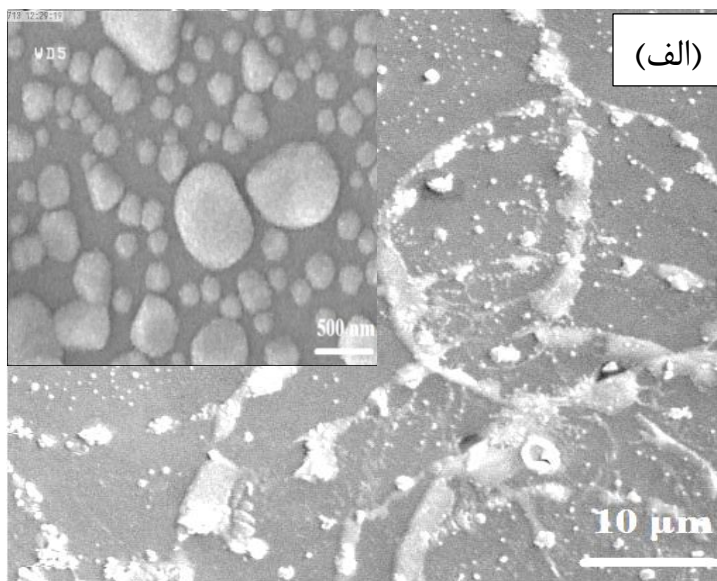


شکل ۴-۱۴: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه HSO

۴-۲-۲-۴ مطالعه ریخت شناسی سطح لایه

شکل ۴-۱۵ ریخت شناسی سطح نمونه که به مدت ۲۴ ساعت تحت فرایند هیدروترمال قرار گرفته است را در مقیاس $10 \mu m$ و $500 nm$ نشان می دهد. از تصاویر پیدا است که سطح نمونه با نانو ورقه های در هم فرو رفته بر روی حلقه های در هم تنیده تنگستن با خوشه های دایره ای شکل که در قسمت (۴-۲-۴)

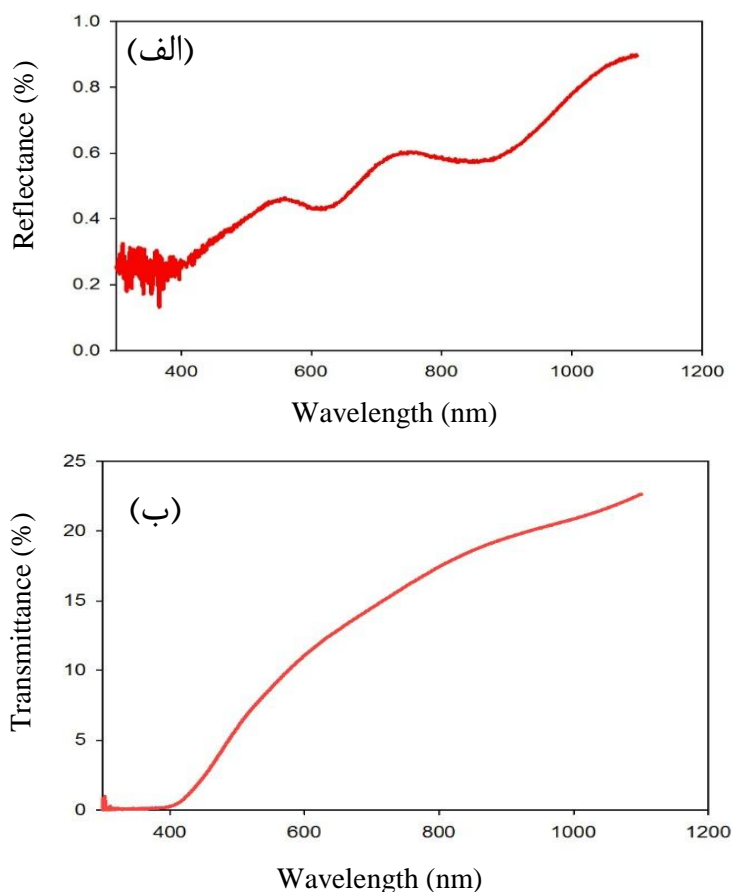
بررسی شد، رشد کرده اند. یکنواختی و تراکم نانو ورقه ها بر روی سطح نمونه بسیار بالا است. ورقه هایی با قطری در محدوده ۱۵۰ تا ۲۰۰ نانومتر می باشد.



شکل ۴-۱۵ : تصاویر FESEM نمونه های رشد داده شده : (الف) لایه بذری (ب) نمونه بدون آلیش WO_3

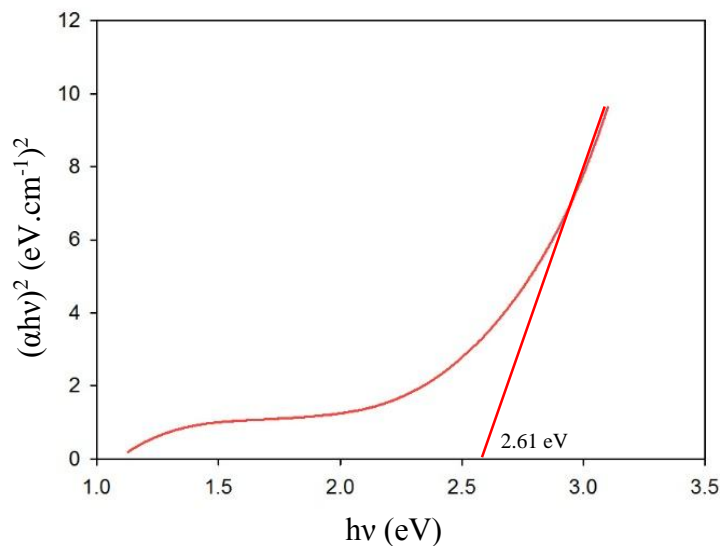
۳-۲-۴-۴ ویژگی های نوری

شکل ۱۶-۴ طیف های عبوری و بازتاب نمونه ها را در بازه $300-1100\text{ nm}$ نشان می دهد. نتایج به دست آمده بیانگر این است که میزان شفافیت نمونه HWSO نسبت به نمونه WSO که با روش اسپری پایرولیزیز رشد پیدا کرده است به شدت کاهش پیدا کرده است. به طوری که درصد عبور نور در طول موج 550 nm از 65% در نمونه WSO به $8/74\%$ برای نمونه HWSO کاهش می یابد. این کاهش در میزان عبور می تواند ناشی از کدرتر شدن آن ها باشد. همچنین درصد بازتاب در این طول موج حدود $0/4$ درصد می باشد که نشان می دهد این نمونه نسبت به نمونه WSO از ضریب بازتاب کمتری برخوردار است.



شکل ۱۶-۴ : (الف) طیف های بازتاب (ب) طیف های عبوری لایه نازک WO_3 سنتز شده به روش هیدروترمال

با توجه به رابطه (۷-۳) که در بخش (۵-۳) گفته شد و رسم منحنی $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv مقدار گاف نوای مستقیم نمونه به دست می آید. گاف نواری مستقیم به دست آمده برای نمونه HWS0، 2.61 eV گزارش شد (شکل ۴-۱۷). کاهش چشم گیری در گاف نواری مستقیم بدست آمده برای نمونه HWS0 نسبت به گاف نواری مستقیم نمونه WS0 مشاهده می شود.



شکل ۴-۱۷: نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv برای لایه نازک WO_3 سنتز شده به روش هیدروترمال

۴-۳-۳ بررسی تاثیر افزودن آلایش SN به روش هیدروترمال

در این بخش به اثر آلایش قلع بر روی خواص ساختاری، نوری و ریخت شناسی سطح لایه های نازک اکسید تنگستن سنتز شده با روش هیدروترمال پرداخته شده است. ۴ نمونه با درصدهای اتمی متفاوت ۱، ۲، ۵ و ۱۰ سنتز شدند و به ترتیب با نام های HWS1، HWS2، HWS5 و HWS10 نام گذاری شدند.

۴-۳-۴ بررسی خواص ساختاری نمونه ها

خواص ساختاری نمونه ها با استفاده از الگوی پراش پرتو X که بررسی شد (شکل ۴-۱۸). داده های XRD

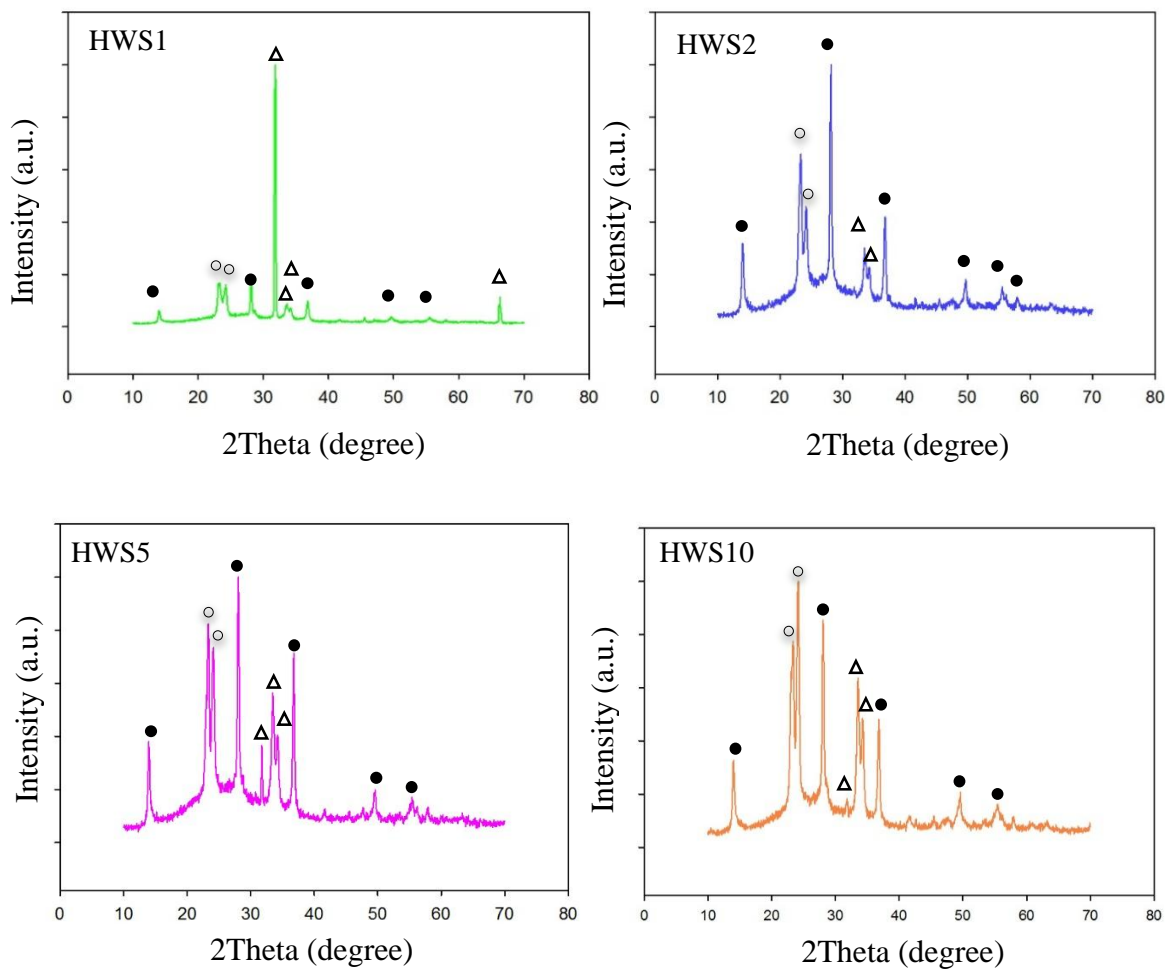
نشان می‌دهد که نمونه‌های آرایش یافته همگی به صورت بس بلوری و در سه فاز: شش گوشه WO_3 (که با دایره ی تو پر نمایش داده شده است) با ثابت های شبکه ای $b = a = 7/2980 \text{ nm}$ و $c = 3/8990 \text{ nm}$ (JCPDS Card No. 33-1387) ، راست گوشه WO_3 (که با دایره ی تو خالی نمایش داده شده است) با ثابت های شبکه ای $a = 7/3840$ ، $b = 7/5120$ ، $c = 3/8460$ (JCPDS Card No. 20-1324) و چهار گوشه $H_{0.23}WO_3$ (که مربع تو خالی نمایش داده شده است) با ثابت های شبکه ای $a = 5/2285$ و $b = 3/8810$ (JCPDS Card No. 20-0483) رشد یافته اند. با افزودن آرایش قلع قله های مربوط به فاز $WO_3.H_2O$ که در طیف XRD نمونه بدون آرایش HWSO مشاهده شد در نمونه های آرایش یافته کاملاً از بین می رود. حضور فاز $H_{0.23}WO_3$ در نمونه های آرایش یافته می تواند به دلیل نفوذ (وارد شدن) قلع در میان هشت وجهی های WO_6 باشد [۵۶]. قله ای متناظر با قلع و یا دیگر ترکیبات آن در طیف XRD نمونه ها مشاهده نشد. با افزایش میزان آرایش خاصیت بلوری ماده بهبود پیدا می کند. بهبود خاصیت بلوری ممکن است به دلیل کاهش مراکز جوانه زنی با توجه به نفوذ قلع در شبکه WO_3 باشد که این امر به رشد هر چه بهتر دانه بلوری کمک شایانی می کند. نکته مهم دیگر، در آرایش قلع که از طیف پراش اشعه X قابل مشاهده است جابجایی مکان پیک ها به زاویه های پراش کوچکتر است که می تواند متاثر از نفوذ یون های Sn^{+4} به شبکه (WO_3) باشد مشابه چنین روندی توسط دیگر محققین (سهای و همکارانش) نیز گزارش شده است [۳۰].

ثابت شبکه (a) محاسبه شده برای ساختار شش گوشه مطابق با کارت استاندارد شماره (۱۳-۱۳۸۷) A° $a = 7/2980$ می باشد. ثابت شبکه با کمک رابطه (۳-۸) در راستای صفحه (۲۰۰) فاز شش گوشه WO_3 برای تمامی نمونه ها محاسبه شد. مقادیر (d) مشاهده شده که فاصله بین صفحات می باشد و ثابت های شبکه محاسبه شده در جدول ۳-۴ آورده شده است. ثابت شبکه برای نمونه HWSO، $7/3291 A^\circ$ گزارش

شد که نسبت به ثابت شبکه محاسبه شده با کارت استاندارد شماره ۱۳۸۷-۳۳ برای ساختار شش گوشه افزایش پیدا کرده است. ثابت شبکه با افزودن آلاینش به میزان ۱٪ اتمی کاهش یافته است. ثابت شبکه با افزایش میزان ناخالصی در نمونه های HWS2، HWS5 و HWS10 افزایش پیدا کرده است. طبق قانون هان - روتری اگر اختلاف شعاع یونی اتم های میزبان و اتم های منبع ناخالصی کمتر از ۱۵٪ باشد امکان نفوذ ناخالصی به درون شبکه میزبان وجود دارد [۵۷]. در نتیجه با توجه به بزرگ تر بودن شعاع یونی Sn^{+4} نسبت به شعاع یونی W^{+6} ، افزایش ثابت شبکه در نمونه های HWS2، HWS5 و HWS10 می تواند متاثر از نفوذ یون های Sn^{+4} به درون شبکه W^{+6} باشد. با توجه به روابط (۳-۴)، (۳-۵) و (۳-۶) می توان به ترتیب اندازه بلورک، کرنش و چگالی در رفتگی نمونه ها را در راستای صفحه (۲۰۰) فاز شش گوشه WO_3 محاسبه کرد. نتایج در جدول ۴-۴ آورده شده است. نمونه های آلاینش یافته از اندازه بلورک کوچکتری نسبت به نمونه بدون آلاینش HWS0 برخوردار هستند.

۴-۳-۲ مطالعه ریخت شناسی سطح نمونه ها

تصاویر FESEM مربوط به نمونه های HWS1، HWS2، HWS5 و HWS10 در شکل های ۴-۱۹ و ۴-۲۰ آورده شده است. تصاویر در مقیاس $10\ \mu m$ و $50\ \mu m$ نشان داده شده است. نمونه های بدون آلاینش و آلاینش یافته اکسید تنگستن به خوبی بر روی لایه بذری رشد یافته اند. ملاحظه می شود که با افزودن ناخالصی نانو ذراتی کرومی شکل بر روی سطح تشکیل می شود که می تواند اثر ناخالصی Sn روی لایه های نازک اکسید تنگستن باشد. با افزایش میزان ناخالصی تعداد و اندازه ذرات کرومی شکل تشکیل شده بر روی سطح افزایش پیدا می کنند. به وضوح در تصویر مربوط به نمونه HWS10 دیده می شود که نانو ذرات کرومی مانند به شکل تو خالی بر روی سطح دیده می شوند.



شکل ۴-۱۸: طیف های XRD نمونه های آرایش یافته WO_3 با Sn درصد اتمی های مختلف صفر، ۱، ۲، ۵ و ۱۰

جدول ۴-۳: فاصله بین صفحات مشاهده شده و اندازه گیری شده، ثابت شبکه و موقعیت زاویه ای نمونه ها

Samples	Hexagonal (hkl)	Hexagonal-d st. (Å°)	Hexagonal-d obs (Å°)	Hexagonal-a (Å°)	Position (2θ)
HWS0	(200)	3/1650	3/1736	7/3291	28/1174
HWS1	(200)	3/1650	3/1715	7/3242	28/1365
HWS2	(200)	3/1650	3/1762	7/3351	28/0937
HWS5	(200)	3/1650	3/1796	7/3429	28/0630
HWS10	(200)	3/1650	3/1785	7/3404	28/0735

جدول ۴-۴: اندازه بلورک، کرنش و چگالی در رفتگی به دست آمده برای نمونه های بدون آرایش و آرایش یافته اکسید تنگستن

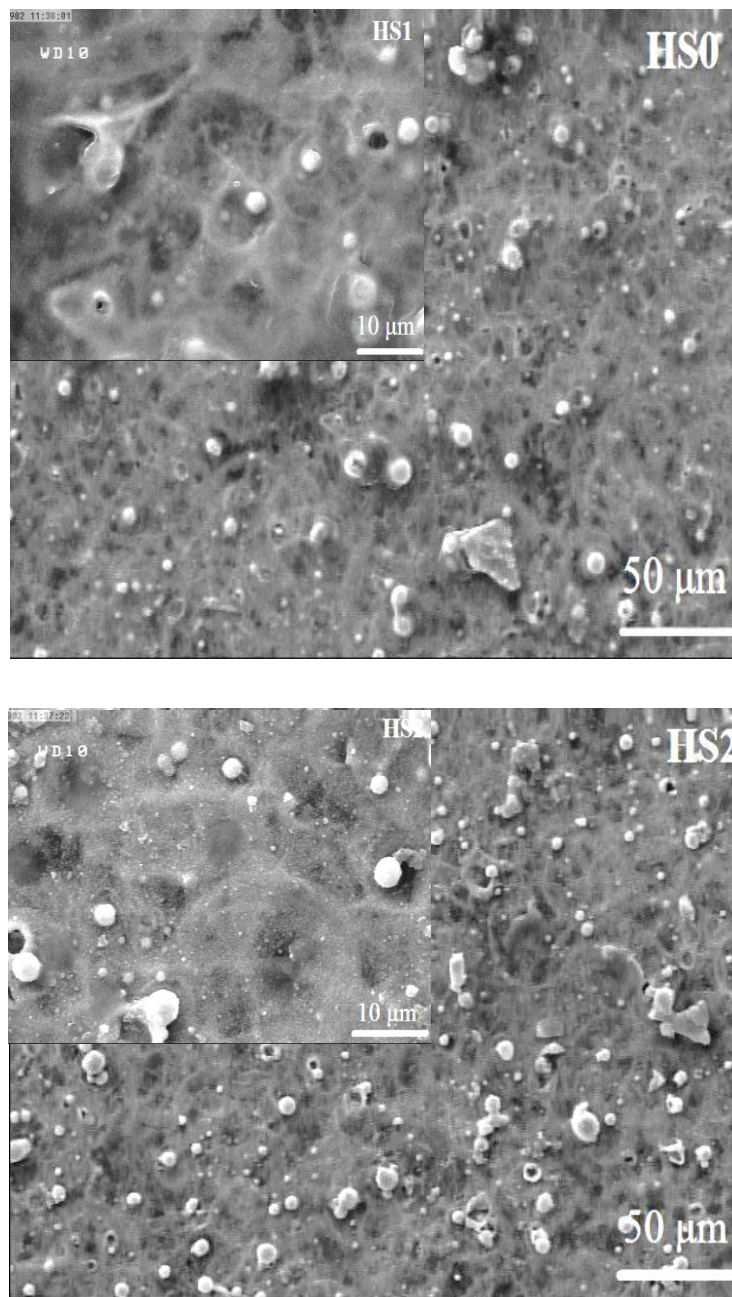
نمونه ها	D (nm)	ϵ ($\times 10^{-3}$)	δ ($\times 10^{-3}$) (nm) ²
HWS0	30/20	1/1478	1/0964
HWS1	29/13	1/1900	1/1785
HWS2	25/99	1/3334	1/4798
HWS5	27/01	1/2830	1/3700
HWS10	24/30	1/4264	1/6934

۴-۳-۳-۳ بررسی خواص نوری نمونه ها

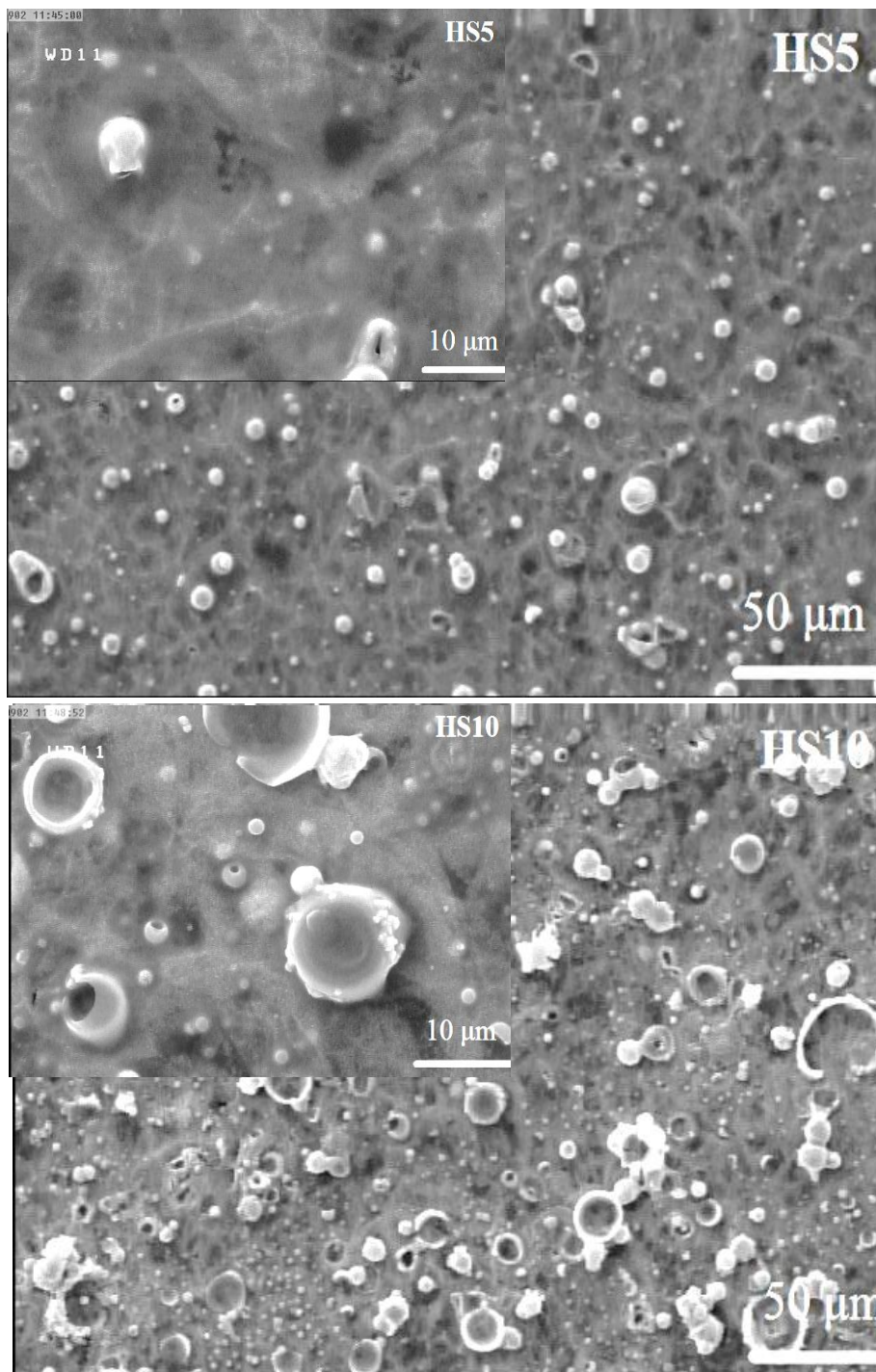
شکل ۴-۲۱ طیف عبور و بازتاب اپتیکی لایه های اکسید تنگستن آرایش یافته با Sn را بر حسب تابعی از طول موج در بازه طول موجی ۱۱۰۰-۳۰۰ nm نشان می دهد. با افزایش میزان ناخالصی شفافیت نمونه ها کمتر شده است، به طوری که میانگین عبور در طول موج میانگین ۵۵۰ nm از ۱۴٪ برای نمونه HWS0 به ۱۳/۶۵، ۱۲/۶۰، ۱۳/۹۳ و ۱۰/۹۴ به ترتیب در نمونه های HWS1، HWS2، HWS5 و HWS10 کاهش می یابد. کاهش در میزان عبور اپتیکی می تواند متأثر از پراکندگی در لایه ها به خاطر ساختار میکرونی و کدر تر شدن نمونه ها باشد. طیف بازتاب برای نمونه های HWS1، HWS2، HWS5 و HWS10 به ترتیب در حدود ۰/۶۲، ۰/۵۷، ۰/۵۱ و ۰/۴۲ درصد تخمین زده می شود.

برای تعیین گاف نواری نمونه ها براساس رابطه (۳-۴) و با رسم منحنی $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv و برون یابی نمودار در ناحیه خطی و تقاطع آن با محور افقی، مقدار گاف نواری برای هر نمونه به دست می آید. شکل ۴-۲۲ نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv برای نمونه های مختلف نشان می دهد. گاف نواری برای نمونه های HWS0، HWS1، HWS2، HWS5 و HWS10 به ترتیب برابر ۲/۶۱، ۲/۷۱، ۲/۶۸، ۲/۷۴ و

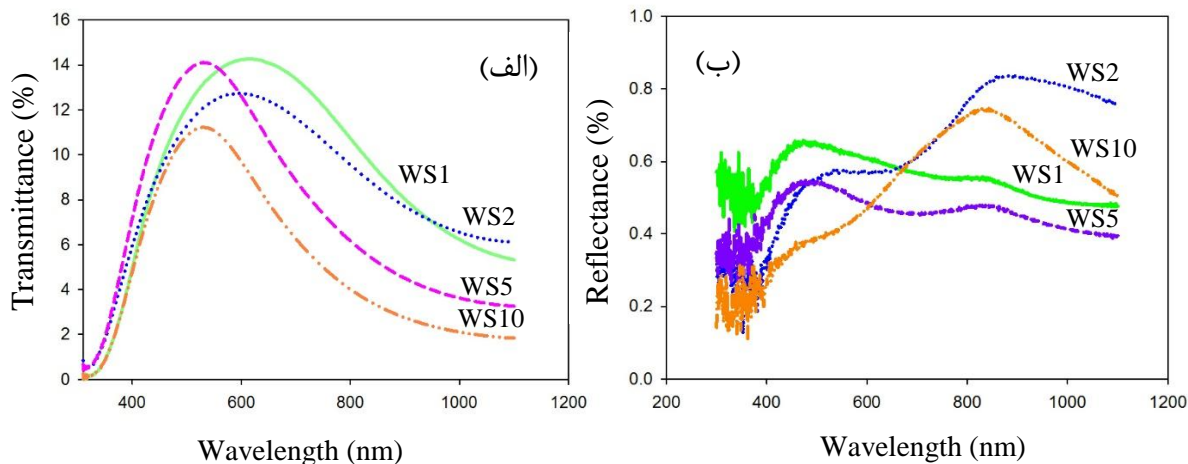
۲/۸۱ الکترون ولت می باشد. علت این تغییرات در گاف نواری می تواند متأثر از تغییر ابعاد بلورک ها و وقوع پدیده محدودیت کوانتومی باشد.



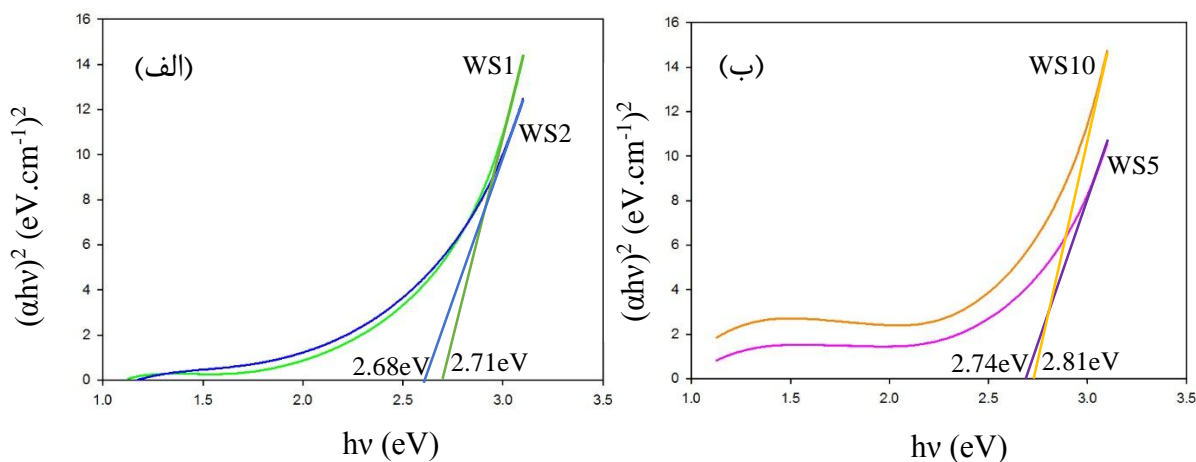
شکل ۴-۱۹: تصاویر FESEM نمونه های آلیش یافته WO_3 با Sn درصد اتمی های مختلف ۱ و ۲



شکل ۴-۲۰: تصاویر FESEM نمونه های آلیش یافته WO_3 با Sn درصد اتمی های مختلف ۵ و ۱۰



شکل ۴-۲۱: (الف) طیف های عبور (ب) طیف های بازتاب نمونه های اکسید تنگستن آرایش یافته با Sn با درصد اتمی های مختلف



شکل ۴-۲۲: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه های (الف) WS1 و WS2 و (ب) WS5 و WS10

۴-۵ مطالعه خواص حسگری گازی نمونه های تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز

در این بخش به مطالعه خواص حسگری لایه های نازک اکسید تنگستن بدون آرایش و آرایش یافته با Sn با درصد های مختلف اتمی ۰، ۱، ۵ و ۱۰ درصد اتمی که به ترتیب با نام های WS0، WS1، WS5 و WS10 نام گذاری شدند می پردازیم. الکترودهای طلا را با فاصله ۵ mm از هم، روی نمونه های رشد داده شده با

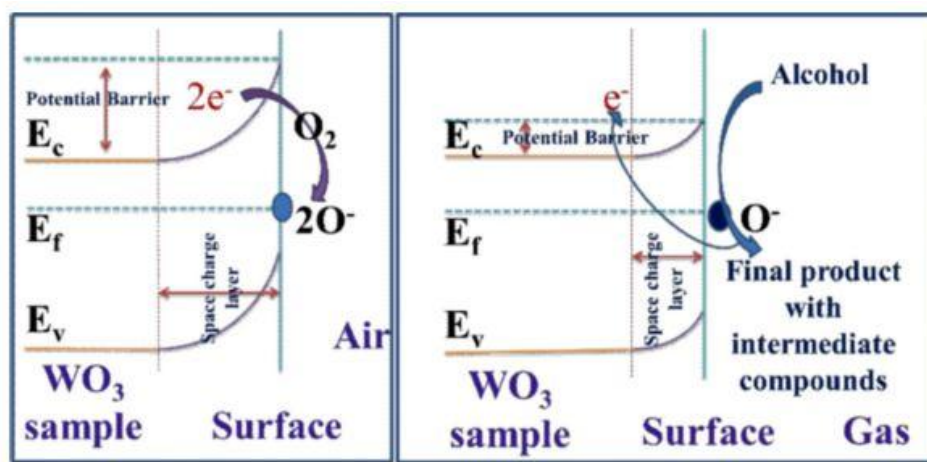
استفاده از یک ماسک ساده از ورقه آلومینیومی به روش تبخیر حرارتی جای گذاری کردیم (شکل ۳-۷). با ایجاد اتصالات اهمی بر روی نمونه های مورد بررسی ساختمان حسگر تکمیل شد. برای ایجاد اتصال الکتریکی به لایه، از چسب هادی بر پایه نقره با تحمل دمایی بالا استفاده می شود. پس از اعمال چسب نقره، نمونه مدتی در دمای °C ۱۵۰-۱۲۰ قرار گرفت تا اتصالات پایدار شود. این حسگرها در دو دمای کار °C ۲۰۰ و °C ۲۵۰ تحت غلظت های ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ ppm گاز اتانول قرار گرفتند. در ادامه به مطالعه تغییرات پارامترهای حسگری همچون حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه ها می پردازیم.

قبل از ارائه نتایج حسگری، ابتدا ساز و کار حسگری حسگرهای گازی بررسی می گردد. وقتی نیمرسانای اکسید فلزی نوع n در معرض گاز کاهنده (افزاینده) قرار گیرد، رسانندگی آن افزایش (کاهش) می یابد. در دماهای مختلف، در سطح اکسید فلزی گونه های متفاوتی از اکسیژن (شامل O^- ، O_2^- و O^{2-}) جذب سطحی شیمیایی می شود. O_2^- به دلیل انرژی فعال سازی پایین تر در دماهای پایین جذب سطحی می شود، در حالی که در دمای کار بین ۱۵۰ تا °C ۴۵۰ اکسیژن بیشتر به صورت O^- جذب سطحی می شود. این مولکول های اکسیژن به پیوندهای آویزان، در سطح اکسید فلز مقید می شوند و الکترون ها را از سطح اکسید - فلز به دام می اندازند، که منجر به اندکی کاهش در رسانندگی ماده می شود. با قرار دادن ماده در معرض گاز کاهنده (مثل اتانول)، واکنش اکسیژن جذب سطحی شیمیایی شده، با گاز کاهنده و الکترون ها منجر به انتقال الکترون از گاز کاهنده به نوار رسانش ماده شده، که باعث افزایش رسانندگی می شود. بطور کلی واکنش گازهای کاهنده با اکسیژن جذبی سطح حسگر را می توان با رابطه :



نشان داد. در اینجا R گاز کاهنده و $O (ads)$ یون اکسیژن جذب سطحی شده و e^- الکترون آزاد می باشد. تشکیل جایگاه های فعال بر روی سطح نمونه و واکنش مولکول های گاز هدف با گونه های اکسیژن جذب

سطحی شده (جایگاه های فعال) به صورت الگووار در شکل ۴-۲۳ نشان داده شده است [۵۸].



(الف)

(ب)

شکل ۴-۲۳: طرح الگووار (الف) گونه های اکسیژن جذب شده بر روی سطح (ب) واکنش مولکول های گاز هدف با گونه های اکسیژن جذب شده (جایگاه های فعال) [۳۰].

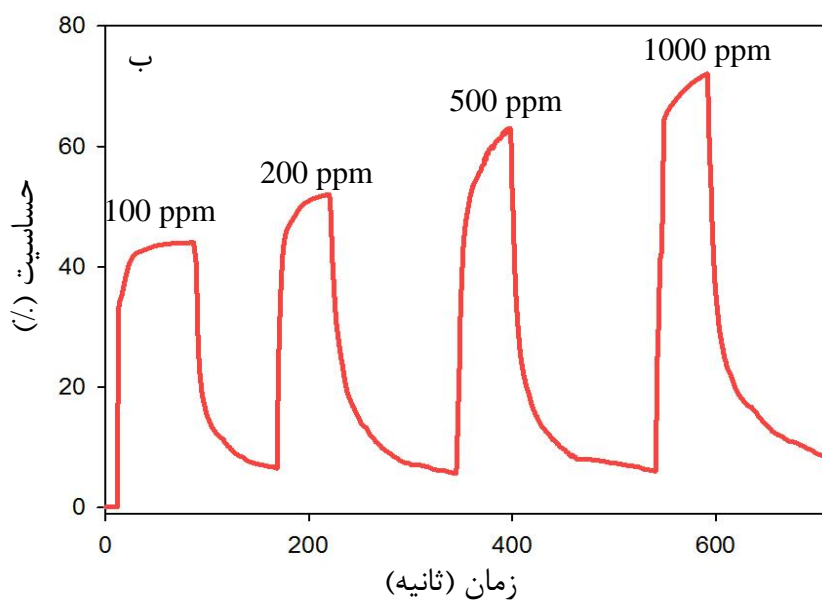
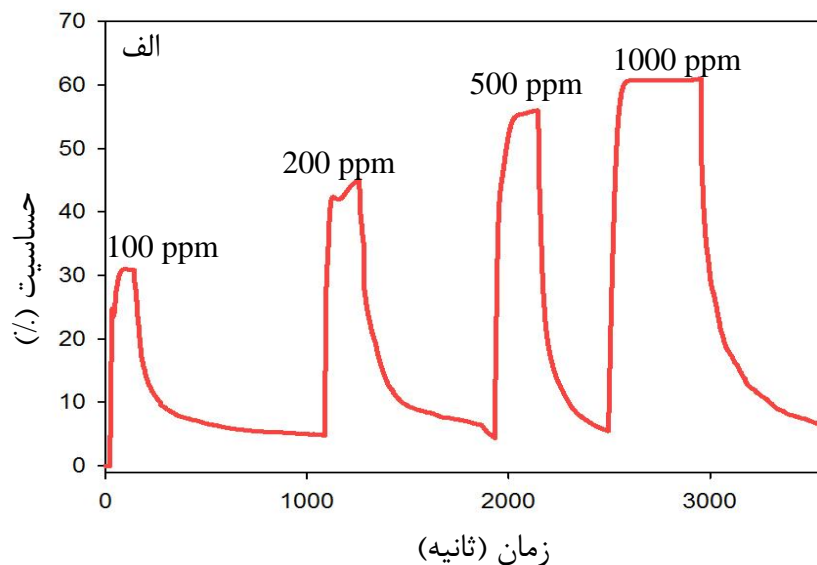
واکنش مولکول های گاز هدف (اتانول) با گونه های اکسیژن جذب شده به صورت زیر می باشد [۵۹]:



۴-۵-۱ بررسی ویژگی های حسگری نمونه بدون آرایش WS0

در شکل (۴-۲۴ الف و ب) نمودار حساسیت بر حسب زمان برای غلظت های ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰

ppm گاز اتانول در دو دمای ۲۰۰ °C و ۲۵۰ °C نمایش داده شده است.



شکل ۴-۲۴: نمودار پاسخ دینامیکی نمونه WS1 در دو دمای (الف) 200°C (ب) 250°C

برای بیشتر حسگرهای گازی اکسید فلزی، حساسیت معمولاً متناسب با غلظت گاز اتانول می باشد [۵۹]. در این مورد نیز حساسیت با افزایش غلظت گاز اتانول افزایش پیدا می کند که در تطابق خوبی با دیگر تحقیقات در این زمینه می باشد. در این غلظت های کم مورد مطالعه فرایند اشباع گاز صورت نپذیرفته است و نمونه همچنان به افزایش غلظت گاز حساسیت نشان می دهد. افزایش در میزان حساسیت با افزایش

غلظت گاز ممکن است به دلیل پوشش سطحی مولکول های اتانول با دانه های WO_3 باشد. جزئیات جدول ۴-۵ نشان دهنده حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی برای نمونه WS0 در دمای $200^{\circ}C$ برای غلظت های متفاوت گاز اتانول می باشد. پارامترهای زمان پاسخ و بازیابی اندازه گیری شده در دمای $250^{\circ}C$ در حضور غلظت های مختلف گاز اتانول در جدول ۴-۶ گزارش شده است. در این نمونه با افزایش غلظت گاز، علاوه بر افزایش پاسخ حسگر، زمان بازگشت نیز افزایش می یابد. در دمای $250^{\circ}C$ زمان پاسخ و بازیابی برای تمامی غلظت ها نسبت به دمای $200^{\circ}C$ کاهش داشته است.

جدول ۴-۵: حساسیت، زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر WS0 نسبت به غلظت های مختلف گاز اتانول در دمای $200^{\circ}C$

۱۰۰۰	۵۰۰	۲۰۰	۱۰۰	غلظت (ppm)
۶۰	۵۵	۴۴	۳۱	حساسیت (%)
۷۰	۶۸	۹۷	۳۷	زمان پاسخ (ثانیه)
۴۵۸	۳۴۹	۵۹۱	۶۵۶	زمان بازیابی (ثانیه)

جدول ۴-۶: حساسیت، زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر WS0 نسبت به غلظت های مختلف گاز اتانول در دمای $250^{\circ}C$

۱۰۰۰	۵۰۰	۲۰۰	۱۰۰	غلظت (ppm)
۷۱	۶۲	۵۱	۴۳	حساسیت (%)
۱۰	۱۸	۱۱	۱۲	زمان پاسخ (ثانیه)
۱۵۷	۱۴۳	۱۲۳	۸۳	زمان بازیابی (ثانیه)

۴-۵-۲ بررسی خواص حسگری نمونه آلاینش یافته WS1

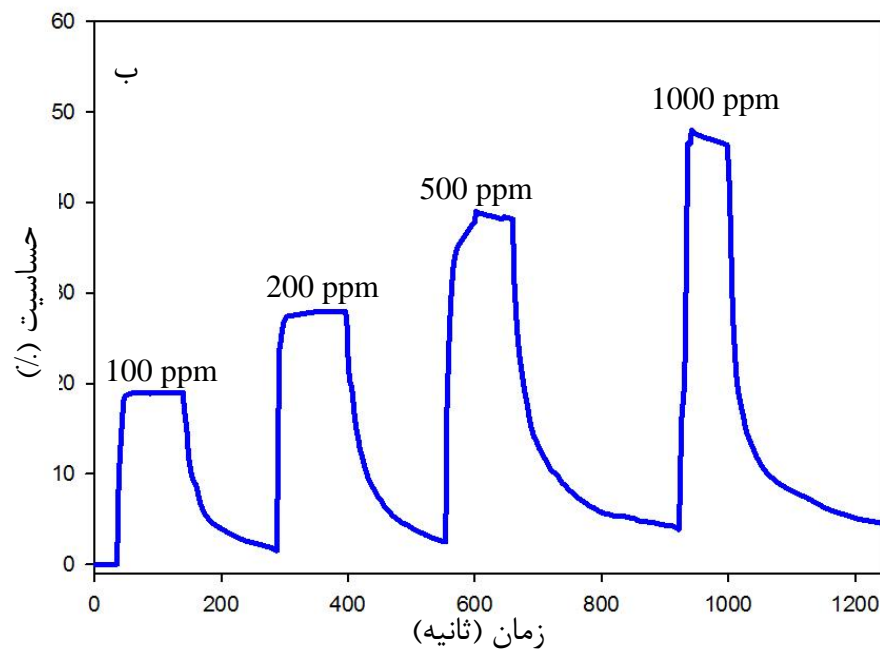
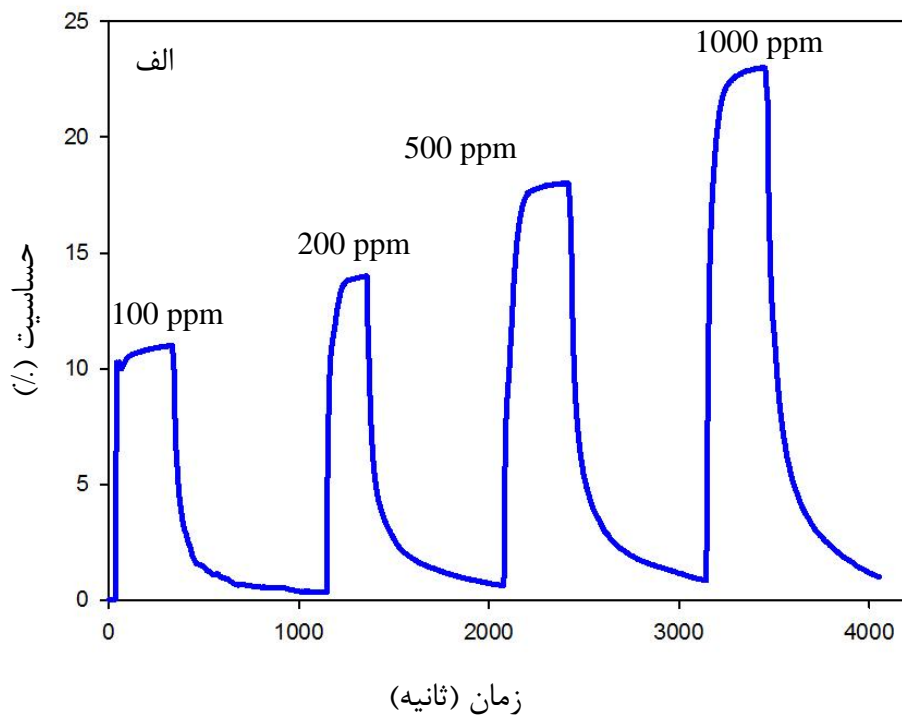
در این بخش خواص حسگری نمونه آلاینش یافته WS1 در دماهای $200^{\circ}C$ و $250^{\circ}C$ نسبت به غلظت های ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ ppm مورد بررسی قرار می گیرد. در شکل (۴-۲۵ الف و ب) نمودار حساسیت بر حسب زمان حاصل از بررسی پاسخ نمونه WS1 به ازای غلظت های مختلف گاز اتانول در دماهای $200^{\circ}C$

۲۰۰ °C و ۲۵۰ °C نشان داده شده است. حساسیت گازی نمونه در اثر آلاینش به میزان ۱ درصد اتمی در تمامی غلظت ها نسبت به نمونه WS0 کاهش چشم گیری یافته است. این کاهش می تواند متاثر از مورفولوژی متراکم و در هم فرو رفته این نمونه که مانع از نفوذ گاز به داخل نمونه می شود، باشد (شکل ۴-۱۲ ج). در جدول ۴-۷ حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی این نمونه در دمای ۲۰۰ °C برای غلظت های متفاوت گاز اتانول نشان داده شده است. با توجه به جدول می توان دریافت که زمان پاسخ برای غلظت های ۲۰۰ و ۱۰۰۰ ppm در همین دما نسبت به نمونه بدون آلاینش کاهش یافته است.

در جدول ۴-۸ پارامترهای حسگری بدست آمده برای این نمونه در دمای کار ۲۵۰ °C در غلظت های مختلف گاز اتانول گزارش شده است. بیشینه پاسخ نمونه WS1 نسبت به نمونه بدون آلاینش کمتر است که می تواند به خاطر این مسئله باشد که سطح حسگر از حالت متخلخل به حالت متراکم تبدیل شده و گاز نمی تواند به درون لایه ی حسگر نفوذ کند و واکنش گاز فقط به سطح حسگر محدود شده و بیشینه پاسخ آن کاهش می یابد. با توجه به جدول ۴-۸ می توان دریافت که زمان بازیابی نسبت به نمونه بدون آلاینش در همین دما افزایش یافته است. این امر می تواند ناشی از جایگاه های سطحی و هم چنین برهم کنش های سطحی کم باشد.

۳-۵-۴ بررسی خواص حسگری نمونه آلاینش یافته WS5

در این بخش به بررسی خواص حسگری نمونه آلاینش یافته با ۵ درصد اتمی Sn در دماهای ۲۰۰ °C و ۲۵۰ °C نسبت به غلظت های متفاوت گاز اتانول می پردازیم و پارامترهای حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه را تحلیل می کنیم. شکل (۴-۲۷ الف و ب) نمودار حساسیت بر حسب زمان حاصل از بررسی پاسخ نمونه WS5 به ازای غلظت های مختلف گاز اتانول را در دماهای ۲۰۰ °C و ۲۵۰ °C نشان می دهد.



شکل ۴-۲۶: نمودار پاسخ دینامیکی نمونه WS1 در دو دمای (الف) 200°C (ب) 250°C

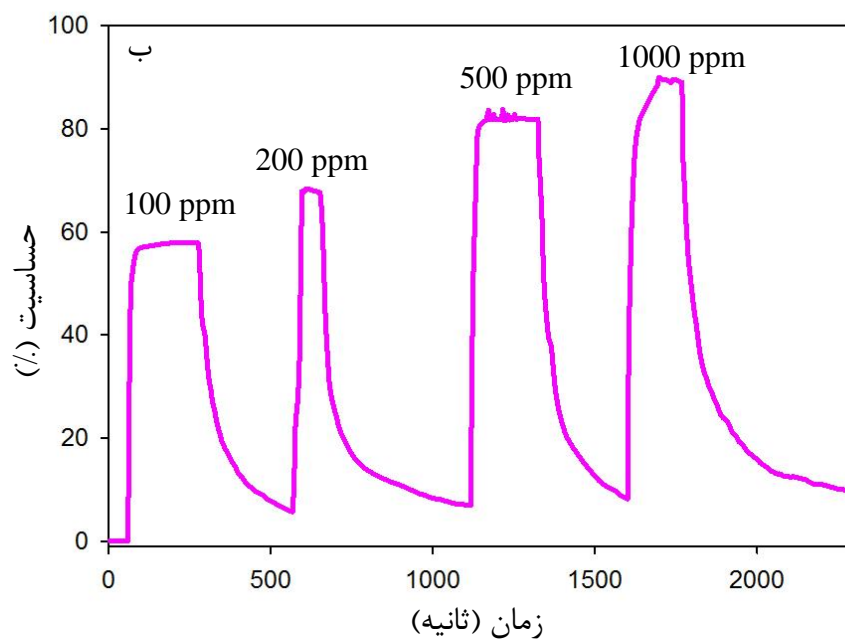
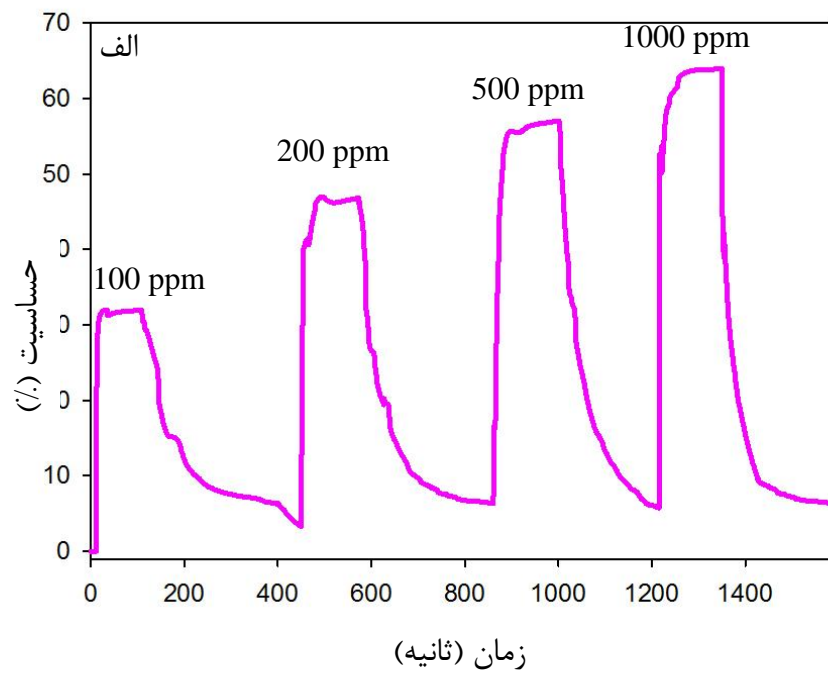
جدول ۴-۷: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر WS1 نسبت به غلظت های مختلف گاز اتانول در دمای ۲۰۰°C

غلظت (ppm)	۱۰۰	۲۰۰	۵۰۰	۱۰۰۰
حساسیت (%)	۱۱	۱۴	۱۸	۲۳
زمان پاسخ (ثانیه)	۴۱	۵۸	۷۱	۶۲
زمان بازیابی (ثانیه)	۴۷۲	۵۷۱	۷۵۳	۵۹۸

جدول ۴-۸: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر WS1 نسبت به غلظت های مختلف گاز اتانول در دمای ۲۵۰°C

غلظت (ppm)	۱۰۰	۲۰۰	۵۰۰	۱۰۰۰
حساسیت (%)	۱۸	۲۷	۳۹	۴۷
زمان پاسخ (ثانیه)	۱۳	۱۱	۳۱	۱۰
زمان بازیابی (ثانیه)	۱۴۴	۱۵۷	۲۵۵	۲۴۴

حساسیت نمونه در تمامی غلظت ها بهبود یافته است. جدول ۴-۹ پارامترهای حسگری نمونه WS5 را در دمای کار ۲۰۰ °C نشان می دهد. نمونه آلاینش یافته WS5 نسبت به دو نمونه بدون آلاینش و WS1 در دمای کار ۲۰۰ °C دارای زمان پاسخ و بازیابی کوتاه تری می باشد. با توجه به شکل (۴-۲۷ ب) می توان دریافت که حساسیت گازی نمونه نسبت به دمای ۲۰۰ °C افزایش یافته است. افزایش تخلخل و افزایش نسبت سطح به حجم حساسیت نمونه را افزایش داده است. با افزایش دما از ۲۰۰ °C به ۲۵۰ °C، مقاومت همه نمونه ها کاهش یافته است که این متناظر با رفتار نیمه رسانایی نمونه ها می باشد. کاهش در مقاومت با افزایش دما، ممکن است ناشی از افزایش تحرک حامل ها با افزایش دما باشد. علاوه بر این با افزایش میزان آلاینش قلع نیز مقاومت نمونه



شکل ۴-۲۷: نمودار پاسخ دینامیکی نمونه WS5 در دو دمای (الف) ۲۰۰ °C (ب) ۲۵۰ °C

ها کاهش یافته است. در نتیجه با افزایش میزان آلاینش به میزان ۵ درصد اتمی و بالا بردن دما تا 250°C شاهد کاهش بیشتر مقاومت و افزایش در میزان حساسیت گازی هستیم. جدول ۴-۱۰ پارامترهای حسگری نمونه WS5 در دمای 250°C را نشان می دهد. نمونه آلاینده WS5 نسبت به نمونه بدون آلاینش در همین دما دارای زمان پاسخ و بازیابی طولانی تر ولی حساسیت بهتری نسبت به گاز اتانول است.

جدول ۴-۹: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر WS5 نسبت به غلظت های مختلف گاز اتانول در دمای 200°C

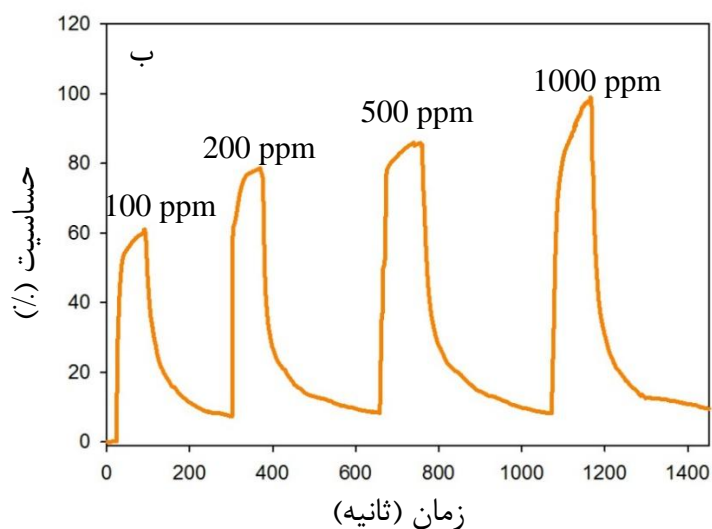
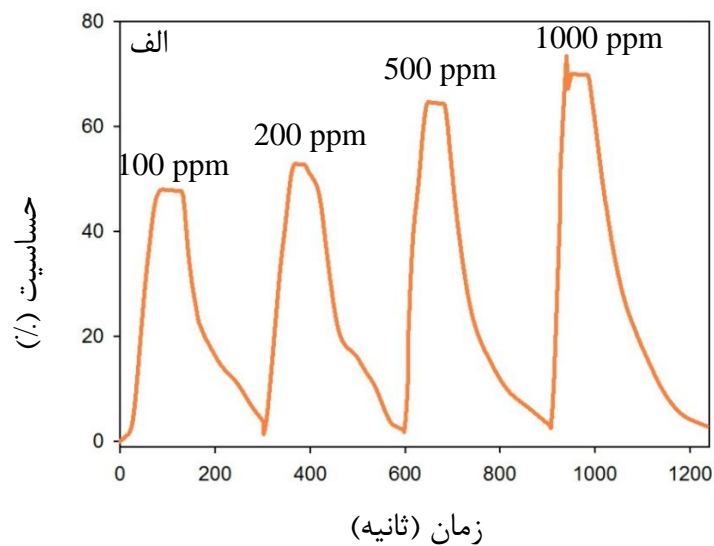
۱۰۰۰	۵۰۰	۲۰۰	۱۰۰	غلظت (ppm)
۶۴	۵۷	۴۶	۳۲	حساسیت (%)
۱۸	۲۱	۲۵	۱۷	زمان پاسخ (ثانیه)
۲۶۱	۲۲۷	۲۴۵	۳۴۵	زمان بازیابی (ثانیه)

جدول ۴-۱۰: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر WS5 نسبت به غلظت های مختلف گاز اتانول در دمای 250°C

۱۰۰۰	۵۰۰	۲۰۰	۱۰۰	غلظت (ppm)
۹۰	۸۱	۶۹	۵۷	حساسیت (%)
۶۳	۳۰	۲۹	۶۳	زمان پاسخ (ثانیه)
۵۱۵	۲۷۶	۴۵۵	۲۸۴	زمان بازیابی (ثانیه)

۴-۵-۴ بررسی خواص حسگری نمونه آلاینش یافته WS10

پارامترهای حسگری نمونه آلاینش یافته WS10 در دماهای 200°C و 250°C نسبت به ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰ ppm و گاز اتانول بررسی شد. شکل (۴-۲۸ الف و ب) حساسیت نمونه نسبت به غلظت های مختلف را نشان می دهد. در نمونه با میزان آلاینش ۱۰ درصد اتمی Sn حساسیت گازی نمونه بیشترین مقدار را دارا می باشد و به میزان ۳۶، ۵۲، ۶۰ و ۶۶ درصد به ترتیب برای غلظت های ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ ppm افزایش می یابد. این افزایش می تواند به سبب بیشتر شدن سطح موثر تماس و در نتیجه افزایش حالت



شکل ۴-۲۸: نمودار پاسخ دینامیکی نمونه WS10 در دو دمای (الف) ۲۰۰ °C (ب) ۲۵۰ °C

سطحی (وابسته به تهی جاهای اکسیژن) باشد. جدول ۴-۱۱ نشان دهنده حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه نسبت به غلظت های متفاوت می باشد. زمان بازیابی برای این نمونه نسبت به نمونه های WS0، WS1 و WS5 در همین دما کاهش یافته است.

حساسیت در دمای °C ۲۵۰ در تمامی غلظت ها با افزایش دما، افزایش چشم گیری یافته است. حساسیت نسبت به نمونه های دیگر در همین دما افزایش یافته است. این امر می تواند ناشی از حضور تعداد کافی جایگاه در سطح حسگر باشد. همچنین نفوذ یون های Sn^{+4} به داخل شبکه WO_3 ممکن است جایگاه های خالی بسیاری را در شبکه میزبان بوجود آورد که باعث جذب اکسیژن بیشتر بر روی سطح حسگر شده و جایگاه های فعال بیشتری بر روی سطح ایجاد شوند و در نتیجه منجر به افزایش حساسیت شود. با توجه به جدول ۴-۱۲ می توان دریافت که زمان پاسخ و بازیابی نمونه نسبت به نمونه بدون آلاینش در همین دما افزایش یافته است.

جدول ۴-۱۱: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر WS10 نسبت به غلظت های مختلف گاز اتانول در دمای °C ۲۰۰

غلظت (ppm)	۱۰۰	۲۰۰	۵۰۰	۱۰۰۰
حساسیت (%)	۳۶	۵۲	۶۰	۶۶
زمان پاسخ (ثانیه)	۶۷	۵۹	۴۷	۲۹
زمان بازیابی (ثانیه)	۱۶۹	۲۰۷	۲۲۰	۲۴۲

جدول ۴-۱۲: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر WS10 نسبت به غلظت های مختلف گاز اتانول در دمای °C ۲۵۰

غلظت (ppm)	۱۰۰	۲۰۰	۵۰۰	۱۰۰۰
حساسیت (%)	۶۰	۷۹	۸۶	۹۸
زمان پاسخ (ثانیه)	۳۰	۲۵	۱۸	۵۶
زمان بازیابی (ثانیه)	۲۰۷	۲۸۸	۳۱۲	۲۷۹

۴-۶ جمع بندی

در این فصل به کارهای انجام شده در این پایان نامه و تحلیل و مشخصه یابی لایه های نازک WO_3 بدون آلاینش و آلاینش یافته با قلع به دست آمده به روش های اسپری پایرولیزیز و هیدروترمال پرداخته شد. ملاحظه شد که نمونه بدون آلاینش رشد داده شده به روش اسپری پایرولیزیز دارای ساختارهای WO_3 شش

گوشی و W_5O_{14} چهاگوشی می باشد که با افزودن آلاینش به میزان ۲٪ اتمی ساختار WO_3 شش گوشی به WO_3 راست گوشه تغییر فاز داد. همچنین نمونه بدون آلاینش رشد داده شده به روش هیدروترمال دارای ساختارهای راست گوشی $WO_3.H_2O$ ، راست گوشی WO_3 و شش گوشی WO_3 می باشد که با افزودن آلاینش ساختار راست گوشی $WO_3.H_2O$ و ساختار چهارگوشی $H_{0.23}WO_3$ در نمونه های آلاینش یافته رشد پیدا کرده است. تصاویر FESEM نیز وجود نانوذرات را بروی سطح صاف نمونه های تهیه شده با روش اسپری پایرولیز و نانو ورقه های در هم فرو رفته و کره های تو خالی در نمونه های تهیه شده به روش هیدروترمال را نشان می دهد. با توجه به طیف های عبوری و بازتابی میزان شفافیت نمونه ها به دست آمد و با توجه به این داده ها گاف نواری نمونه ها محاسبه و با هم مقایسه شد. بررسی خواص حسگری نمونه های تهیه شده به روش اسپری پایرولیز با استفاده از سامانه حسگری دست ساز در دماهای کار $200^\circ C$ و $250^\circ C$ و غلظت های مختلف گاز اتانول انجام شد. بهترین نمونه برای حسگری گاز اتانول نمونه آلاینش یافته WS10 می باشد و دارای بیشترین حساسیت در دمای $250^\circ C$ برای کمترین غلظت (۱۰۰ ppm) است.

فصل پنجم

جمع بندی و پیشنهادات برای پژوهش های آتی

۵-۱ مقدمه

در این پروژه، به مطالعه مورفولوژی، خواص ساختاری و اپتیکی نمونه های اکسید تنگستن بدون آلاینش و آلاینده با Sn به روش های اسپری پیرولیز و هیدروترمال پرداخته شده است و همچنین مشخصه حسگری گازنمونه های اکسید تنگستن بدون ناخالصی و همراه با آلاینش Sn تهیه شده به روش اسپری پیرولیز مورد مطالعه قرار گرفته است. در این فصل به جمع بندی و نتیجه گیری داده ها و مشخصات لایه های نازک و خواص حسگری نمونه ها پرداخته شده است.

۵-۲ بررسی تاثیر آلاینش Sn بر روی خواص فیزیکی و اپتیکی نمونه های رشد داده

شده به روش اسپری پیرولیز

لایه های نازک اکسید تنگستن بدون آلاینش و آلاینش یافته با قلع در دمای 450°C و بر روی زیر لایه شیشه لایه نشانی شده اند و در آنها از درصدهای مختلف اتمی کلرید قلع دو آبه بعنوان آلاینش استفاده شده است که عبارتند از: ۱٪، ۲٪، ۵٪ و ۱۰٪ اتمی. طیف پراش پرتو ایکس برای نمونه بدون آلاینش نشان می دهد که نمونه دارای ساختارهای شش گوشه فاز WO_3 و ساختار چهار گوشه فاز W_5O_{14} می باشد. در نمونه آلاینش یاته با قلع به میزان ۱ درصد اتمی دیده می شود که قله در راستای (۲۰۱) فاز WO_3 مشخص تر شده و قله ی جدیدی در طیف در راستای (۱۱۰) فاز WO_3 ظاهر می شود و خاصیت بلوری ماده بهبود پیدا می کند. همچنین با افزایش میزان آلاینش به میزان ۲٪ اتمی ساختار نمونه از شش گوشه برای فاز WO_3 نمونه های بدون آلاینش و WS_1 به راست گوشه برای نمونه WS_2 تغییر می کند که نشان می دهد آلاینش قلع منجر به تغییر ساختار بلوری WO_3 می شود. برای نمونه ها با درصد آلاینش ۵٪ و ۱۰٪ اتمی قله های WO_3 در طیف مشخص نیست. قله های مربوط به ساختار قلع در هیچ کدام از نمونه ها دیده نمی شود. تحلیل کلی ابعاد بلورک ها نشانگر افزایش آنها پس از آلاینش نمونه ها است. مورفولوژی سطح نمونه

ها نشان دهنده این است که ساختار سطح نمونه بدون آرایش با حلقه های در هم فرو رفته تنگستن پوشیده شده است و همچنین سطح صاف نمونه از تعداد زیادی نانوذره با پراکندگی بالا تشکیل شده است، ملاحظه می شود که با افزودن ناخالصی به میزان ۱٪ اتمی، نانوساختارهای تشکیل شده بر روی سطح در بعضی نقاط متراکم و چگال تر شده اند و سایز آن ها کاهش می یابد. اندازه این نانوساختارها برای نمونه با ۲ درصد اتمی به شدت کاهش می یابد و با افزایش میزان آرایش به میزان ۵ و ۱۰٪ اتمی اندازه نانوساختارها به حدود ۴۰۰-۵۰۰ نانومتر افزایش پیدا می کنند. طیف عبور نشان می دهد که با افزایش میزان آرایش شفافیت نمونه ها بیشتر می شود و از ۶۵٪ (در نمونه بدون آرایش) به ۸۱٪ (در نمونه WS₂) افزایش می یابد که این افزایش می تواند ناشی از کاهش ضخامت لایه ها باشد. بررسی گاف نواری نمونه ها نشان داد که با افزودن آرایش به میزان ۱ و ۲ درصد اتمی گاف نواری نمونه از ۳/۷۵ به ترتیب به ۳/۸۴ و ۳/۸۶ افزایش یافته است. با افزایش میزان آرایش به ۵٪ اتمی گاف نواری نمونه به ۳/۷۹ کاهش و سپس در نمونه با آرایش ۱۰ درصد اتمی به ۳/۹۲ افزایش می یابد.

۳-۵ بررسی تاثیر آرایش SN بر روی خواص فیزیکی و اپتیکی نمونه های رشد داده شده به روش هیدروترمال

لایه های نازک اکسید تنگستن با استفاده از روش هیدروترمال بر روی زیر لایه های بذری که با روش اسپری پیرولیزیز به دست آمده اند، تهیه شدند. سپس اثر افزودن آرایش قلع با مقدارهای مختلف ۰، ۱، ۲، ۵ و ۱۰ درصد اتمی به محلول بدون آرایش اکسید تنگستن تحت شرایط هیدروترمال مورد مطالعه قرار گرفت. الگوی پراش پرتو ایکس ساختارهای راست گوشه WO₃.H₂O، راست گوشه WO₃ و شش گوشه WO₃ را برای نمونه بدون آرایش نشان می دهد. الگوی پراش پرتو ایکس برای تمامی نمونه های آرایش یافته ساختارهای شش گوشه WO₃، راست گوشه WO₃ و چها گوشه H_{0.23}WO₃ را نشان می دهد. با

افزودن آلایش قلع تمامی قله های مربوط به فاز $WO_3 \cdot H_2O$ مشاهده شده در طیف XRD نمونه بدون آلایش از بین می رود. همچنین حضور فاز $H_{0.23}WO_3$ در نمونه های آلایش یافته می تواند به دلیل نفوذ قلع در میان هشت وجهی های WO_6 باشد. قله ای متناظر با قلع و یا دیگر ترکیبات آن در طیف XRD نمونه ها مشاهده نشد. تحلیل کلی ابعاد بلورک ها نشانگر کاهش آن ها پس از آلایش نمونه ها است. مورفولوژی سطحی نمونه ها برای نمونه بدون آلایش نشان دهنده آن است که سطح نمونه با نانورقه های در هم فرورفته بر روی حلقه های در هم تنیده تنگستن که مربوط به مورفولوژی لایه بذری رشد داده شده به روش اسپری پیرولیز می باشد رشد کرده اند. قطر تقریبی این نانو ورقه ها در حدود ۲۰۰ نانومتر می باشد. همچنین ملاحظه می شود که با افزودن ناخالصی نانوذرات کروی شکل بر روی سطح تشکیل می شود که می تواند اثر ناخالصی قلع بر روی لایه های نازک اکسید تنگستن باشد. با افزایش میزان ناخالصی تعداد و سایز ذرات کروی شکل تشکیل شده بر روی سطح افزایش پیدا می کنند. در تصویر FESEM مربوط به نمونه ۱۰ درصد اتمی آلایش قلع دیده می شود که نانو ذرات کروی به شکل تو خالی بر روی سطح ظاهر می شوند. طیف عبور نمونه ها نشان داد که با افزایش میزان آلایش شفافیت نمونه ها کمتر می شود و از ۱۴٪ در نمونه بدون آلایش به ۱۰/۹۴٪ در نمونه HS10 کاهش می یابد. بررسی گاف نواری نمونه ها نشان داد که با افزودن آلایش گاف نواری نمونه ها افزایش پیدا می کند و از مقدار ۲/۶۱ eV برای نمونه بدون آلایش به مقدار ۲/۸۱ eV برای نمونه با ۱۰ درصد اتمی آلایش قلع افزایش می یابد. علت این تغییرات در گاف نواری می تواند متأثر از تغییر ابعاد بلورک ها و وقوع پدیده محدودیت کوانتومی و نیز شکل گیری ترازهای ناخالصی در گاف نواری ماده مورد نظر باشد.

۴-۵ بررسی خواص حسگری لایه‌های تهیه شده به روش افشانه پیرولیزیز

پارامترهای حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی لایه های نازک اکسید تنگستن بدون آلاینده و آلاینده با قلع

سنتز شده به روش اسپری پیرولیزیز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که نمونه بدون آلاینده در دمای کار 250°C دارای حساسیت مطلوب تر و زمان پاسخ و بازیابی کمتری نسبت به دمای کار 200°C می باشد. در اثر آلاینده Sn مشاهده می کنیم که در نمونه با میزان آلاینده ۱ درصد اتمی حساسیت در هر دو دمای کار 200°C و 250°C در تمامی غلظت ها کاهش می یابد. در نمونه آلاینده یافته با ۵ درصد اتمی حساسیت نسبت به گاز اتانول در همه غلظت ها افزایش یافته و زمان پاسخ و بازیابی در دمای کار 200°C کاهش یافته است و در دمای کار 250°C حساسیت همچنان افزایش یافته است ولی زمان پاسخ و بازیابی طولانی تر است. بیشینه حساسیت در دمای 250°C نسبت به غلظت 1000 ppm رخ داده و مقدار آن ۹۸ درصد و زمان پاسخ و بازیابی آن به ترتیب ۵۶ و ۲۷۹ S است که نسبت به نمونه بدون آلاینده در همین دما افزایش حساسیت و بهبود زمان پاسخ و بازیابی را مشاهده می کنیم.

مناسب ترین نمونه برای آشکارسازی گاز اتانول نمونه آلاینده با ۱۰ درصد اتمی (WS10) می باشد

که بیشترین میزان حساسیت را نسبت به کمترین غلظت گاز اتانول (100 ppm) در هر دو دمای کار 200°C و 250°C دارا می باشد.

پیشنهادات پژوهش های آتی

- ۱) استفاده از آلاینش های مختلف دیگر در روش اسپری پاپرولیز برای بهبود خواص حسگری آن (مانند مس، ایندیوم)
- ۲) تغییر پارامترهای دیگر در روش هیدروترمال و بررسی خواص حسگری نمونه های سنتز شده با روش هیدروترمال
- ۳) سنتز و مشخصه یابی نانوساختارهای اکسید تنگستن با روش های دیگر مانند سل، ژل، تبخیر حرارتی، کندوپاش و غیره.
- ۴) بررسی خواص حسگری گازی نمونه ها برای گازهای دیگر (مانند استون، آمونیاک و غیره).
- ۵) اصلاح سطح حسگر با استفاده از فلزات نادر مانند Pd، Pt، Au و دیگر فلزات و بررسی خواص حسگری آنها.

مراجع

- [1] S.Leydecker (2008) "Nano Materials: in Architecture, Interior Architecture and Design" Germany, ISBN 978-3-7643-7995-7
- [2] C. N. R. Rao, A. Muller, A. K. Cheetham (Eds.) (2004) "The Chemistry of Nanomaterials Synthesis, Properties and Applications" vol 2, Asco Typesetters, Hong Kong, ISBN 3-527-30686-2
- [3] K.N.Chopra, A.K.Maini (2010) "Thin films and their applications in military and civil sectors" Defence Research & Development Organisation, New Delhi 110-105, ISBN 978-81-86514-32-0
- [۴] رازقی زاده ع، (۱۳۸۸) " فیزیک لایه های نازک " چاپ اول، انتشارات دانشگاه پیام نور، تهران
- [5] Zh.Zheng, (2009), PhD. Thesis, "Synthesis and Modifications of Metal Oxide Nanostructures and Their Applications" Queensland university of technology
- [6] H.M. Martinez, J.Torres, M.E.Rodriguez, L.D. Carreno; (2012) "Gas sensing properties of nanostructured MoO₃ thin films prepared by spray pyrolysis" Physica B **407**, 3199–3202
- [7] [http://en.wikipedia.org/wiki/Tungsten\(VI\)_oxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Tungsten(VI)_oxide)
- [8] E.Lassner, W.D.Schubert (1999) "Tungsten Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds" Kluwer Academic / Plenum
- [9] 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 (WO₃) thin films" Materials Chemistry and Physics, **114**, 475–478.
- [10] Y. T. Heieh and M. W. Huang; (2010) "Growth and Optical Properties of Uniform Tungsten Oxide Nanowires Bundles via a Two-Step Heating Process by Thermal Evaporation"; Thin solid films **519**, 1668-1672.
- [۱۱] مطهری نژاد م، (۱۳۹۱)، پایان نامه کارشناسی ارشد: " لایه نشانی و مشخصه یابی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک نانو ساختار اکسید تنگستن (WO₃) با ناخالصی وانادیوم " دانشگاه دامغان، دانشکده فیزیک
- [12] J.Solis, Saukko.S, Kish.L, Granqvist.C and Lantto.V; (2001) "Semiconductor gas sensors based on nanostructured tungsten oxide" Thin Solid films **391**, 255-260
- [13] E, Salje, and Viswanathan K. (1975) "Physical properties and phase transitions in WO₃." Acta Crystallogr. A **31**, 356-359.

- [14] P. A, Cox. Transition Metal Oxides. Clarendon Press. Oxford.
- [15] G. N, Chaudhari, Bende A. M, Bodade A. B, Patil S. S, and Sapkal V. S. (2006) "Structural and gas sensing properties of nanocrystalline TiO₂: WO₃-based hydrogen sensors." Sens. Actuators B, **115**, 297-302.
- [16] Ch .Wang, D .Sahu, Sh .Wang, J .Huang; (2012) "Electrochromic Nb-doped WO₃ films: Effects of post annealing" Ceramics International, **38**, 2829–2833
- [17] K. Paipitak, C. Kahattha, W. Techitdheera , S. Porntheeraphat, and W. Pecharapa, (2011) "Characterization of Sol-gel Derived Ti-doped Tungsten Oxide Electrochromic Thin Films" Energy Procedia , **9**, 446 – 451
- [18] A. K. Prasad, (2005), PhD thesis, "Study of Gas Specificity in MoO₃ - WO₃ Thin Film Sensors and their Array", State University of New York at Stony Brook, ISBN: 9780542200878
- [19]] Yunfei Bi, Dadong Li, Hong Nie, (2010) "Preparation and catalytic properties of tungsten oxides with different Morphologies", Materials Chemistry and Physics, **123**, 225–230
- [۲۰] اخوان ماوردیانی ع، (۱۳۹۳)، پایان نامه کارشناسی ارشد: سنتز و بررسی خواص فیزیکی نانوساختارهای اکسید تنگستن با ناخالصی های مختلف " دانشگاه شاهرود، دانشکده فیزیک
- [21] <https://en.wikipedia.org/wiki/Tin>
- [22] Z. F. Zhu, J. Q. Zhou, X. F. Wang¹, Z. L. He and H. Liu; (2014) "Effect of pH on photocatalytic activity of SnO₂ microspheres via microwave solvothermal route" Materials Research Innovations, **18**
- [23] S. Das, V. Jayaraman, (2014) "SnO₂: A comprehensive review on structures and Gas sensors" Materials Science, **66**, 112–255
- [24] Y.Zhang, L.Li, H.Su, W.Huang, X.Dong, (2014) "Binary Metal Oxide: Advanced Energy Storage Materials in Supercapacitors" Materials Chemistry A
- [25] R. Sivakumara, A. Moses Ezhil Rajb, B. Subramanianc, M. Jayachandranc, D.C. Trivedic, C. Sanjeeviraja; (2004) "Preparation and characterization of spray deposited n-type WO₃ thin films for electrochromic devices" Materials Research Bulletin, **39**, 1479–1489

- [26] D. R. Acosta, C. Magaña, F. Hernández, J. Ortega; (2015) "Electrical, optical and electrochromic properties of Ti:WO₃ thin films deposited by the pulsed chemical spray technique" Thin solid films
- [27] Y. Shen, P. Yan, Y. Yang, F. Hu; (2015) "Hydrothermal synthesis and studies on photochromic properties of Al doped WO₃ powder" Journal of Alloys and Compounds , **629**, 27–31
- [28] Y. Sun, C. Murphy, J. Thornton, D. Raftery; (2009) "Photoelectrochemical and structural characterization of carbon-doped WO₃ films prepared via spray pyrolysis" international journal of hydrogen energy **34**, 8476 –8484
- [29] A.K.Nayak, R.Ghosh, S.Santra, P.K.Guha, D.Pradhan; (2012) "Hierarchical Nanostructured WO₃-SnO₂ for Selective Sensing of Volatile Organic Compounds" Nanoscale
- [30] S.B. Upadhyay, R.K. Mishra, P.P. Sahay; (2014) "Structural and alcohol response characteristics of Sn-doped WO₃ nanosheets" Sensors and Actuators B **193**, 19– 27
- [31] X. L. Li, T. J. Lou, X. M. Sun, and Y. D. Li: (2004) "Highly sensitive WO₃ hollow-sphere gas sensors" Inorg. Chem **43**, 5442

[32] www.irannano.org/edu

- [۳۳] ر. ف. اگرتون، "اصول فیزیکی میکروسکوپی الکترونی آشنایی با SEM ، TEM و AEM ویراست اول، ترجمه محمد رضا اطمینان فر و محمود علی اف خضرای، چاپ دوم، سازمان انتشارات جهاد دانشگاهی، 101
- [۳۴] پیروز مرعشی، سعید کاویانی، حسین سرلک پور، علیرضا ذوالفقاری، " 1391 اصول و کاربرد میکروسکوپ های الکترونی و روش های نوین آنالی " ویرایش سوم، چاپ سوم، مرک نشر دانشگاه علم و صنعت ایران، 9 ، 185
- [۳۵] دکتر هادی، سوالانی، " مبانی علم سطح در نانو فناوری " ویراست اول، چاپ اول، سازمان انتشارات جهاد دانشگاهی
- [۳۶] سیم چی ع، (۱۳۸۷)، " آشنایی با نانوذرات (خواص، روش های تولید و کاربرد)"، چاپ اول، انتشارات دانشگاه صنعتی

شریف

[37] Sh.Mitchell, J.P.Ramírez, "X-ray diffraction" Institute for Chemical and Bioengineering, ETH Zürich, Switzerland

- [38] A. Sawaby, M.S. Selim, S.Y. Marzouk, M.A. Mostafa, A. Hosny; (2010) “Structure, optical and electrochromic properties of NiO thin films” *Physica B* **405**, 3412–3420
- [39] K. J. Albert, N. S. Lewis, C. L. Schauer, G. A. Sotzing, S. E. Stitzel and et al., (2000) “Cross-Reactive chemical sensor arrays”, *Chemical Review*, **100**, 2595-2626
- [40] A. D’Amico and C. D. Natale, (2001) “A contribution on some basic definitions of sensors Properties”, *IEEE Sensors Journal*, **1**, 183-190,
- [41] P. Gründler, (2007) “Chemical sensors: an introduction for scientists and engineers”, Springer, Verlag Berlin Heidelberg
- [42] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang and R. Gao, (2010) “Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors”, *sensors*, **10**, 2088-2106
- [44] Hiromichi Hayashi, Yukiya Hakuta; “Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water” *Materials* **2010**, 3794-3817
- [45] K. Byrappa, T. Adschiri; (2007) “Hydrothermal technology for nanotechnology” *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **53**, 117e166
- [46] L. Wojciech, E. Suchanek, Richard. Riman; (2006) “Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders”; *Advances in Science and Technology* **45**, 184-193
- [47] Milton Ohering, (2002) “Materials Science of Thin Films, Deposition and Structure” 2nd Edition, New York, Academic Press
- [48] S. R. Bathe and P.S. Patil; (2008) “Titanium doping effects in electrochromic pulsed spray pyrolysed WO₃ thin films”; *Solid State Ionics* **179**, 314–323
- [49] S.R. Bathe and P.S. Patil ; (2007) “Electrochromic characteristics of fibrous reticulated WO₃ thin films prepared by pulsed spray pyrolysis technique”; *Solar Energy Materials & Solar Cells*; **91**, 1097–1101
- [50] M. Regraguia. M. Addoua. A. Outzourhitb. J.C. Berneadec, (2000) “Preparation and characterization of pyrolytic spray deposited electrochromic tungsten trioxide films”, *Thin Solid Films*, **358** 40-45.
- [51] J. Tauc, (1974) *Amorphous and Liquid Semiconductor*, Plenum Press, New York
- [52] P.R. Patil, P. S. Patil; (2001) “Preparation of mixed oxide MoO₃ _WO₃ thin films by spray pyrolysis technique and their characterization”; *Thin Solid Films* **382**, 13-22

- [53] C.V. Ramana, S. Utsunomiya, R.C. Ewing, C.M. Julien, U. Becker, (2006) *J. Phys. Chem. B* **110**, 10430–10435
- [54] F. Castro, F. Tonusb, J. Bobetb, G. Urretavizcaya; (2010) “Synthesis of hydrogen tungsten bronzes H_xWO_3 by reactive mechanical milling of hexagonal WO_3 ” *Journal of Alloys and Compounds* **495**, 537–540
- [55] J. Gaury, E.M. Kelder, E. Bychkov, G. Biskos, (2013) “Characterization of Nb-doped WO_3 thin films produced by Electrostatic Spray Deposition” *Thin Solid Films* **534**, 32–39
- [56] C. V. Ramana, S. Utsunomiya, R. C. Ewing, C. M. Julien, and U. Becker; (2006) “Structural Stability and Phase Transitions in WO_3 Thin Films” *J. Phys. Chem. B* **110**, 10430-10435
- [57] V. Raghavan, (1996), *Materials Science and Engineering*, Prentice Hall of India, New Delhi, 94
- [58] N.N. Gedam, A.V. Kadu, P.R. Padole, A.B. Bodade, G.N. Chaudhari, (2009), ”structural properties of nanosized $NiFe_2O_4$ for LPG sensor” , *sens. Transducers .j.* vol. 110 ,Issue **11**, 86-95
- [59] L. Guatwei, Ch. Choongyew, A. Gaiktin (2011) “Development of Tungsten Oxide Based Gas Sensor for Ethanol Vapor Detection”, *Materials Science and Engineering* **5**, 271-276

Abstract

In this experimental thesis the surface morphology, structure and optical properties of tungsten oxide (WO_3) thin films without doping and doped with tin (Sn) were studied. In order to grow thin films two techniques of spray pyrolysis and hydrothermal were used. Structural, optical, and morphological properties of samples were characterized by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), X-ray diffraction (XRD) pattern analysis, and UV-Vis spectroscopy. In spray pyrolysis method the effect of doping with Sn in different atomic ratio (0, 1, 2, 5 and 10%) was investigated. FESEM images of samples show the formation of the nested circular rings with a many nanoparticles on the surface of thin films, which by increasing the amount of dopant, the number, size and the shape of the nanoparticles change. X-ray diffraction pattern analysis for the undoped sample of WO_3 shows the peaks of hexagonal crystal structure of WO_3 and tetragonal crystal structure of W_5O_{14} , so that with increasing the dopant concentration to 2 at.% a change in crystal phase was observed from hexagonal to orthorhombic phase. For the samples grown by hydrothermal technique also the effect of doping with Sn in different atomic ratio (0, 1, 2, 5 and 10%) was studied. The XRD pattern analysis shows the formation of hexagonal WO_3 and orthorhombic $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystal structures for undoped sample, and hexagonal and orthorhombic WO_3 and tetragonal $\text{H}_{0.23} \cdot \text{WO}_3$ structures for doped samples. FESEM images showed the growth of entangled nano-sheets for undoped sample and the formation of spheres on the surface of doped samples. Using transmission and reflection spectrum of thin films, optical transmittance (at the wavelength of 550 nm), and the direct band gap of samples were obtained and analyzed. In this thesis, gas sensing properties of samples towards different concentrations of ethanol was measured using the samples prepared by spray pyrolysis. Measurements was conducted at two temperatures of 200 °C and 250 °C. The highest response belongs to the sample doped with 10 at.% Sn measured at 250 °C, which is 98% for 1000 ppm of ethanol.

Keywords: Tungsten Oxide, Spray Pyrolysis, Hydrothermal, Thin Film, Nanostructure, Gas Sensor



Shahrood University of Technology

Faculty of physics

Investigation of impurity effect on WO_3 for improving gas sensing performance

Hamid Buzhabadi

Supervisor:

Dr. Mohammad Bagher Rahmani

February 2016