





دانشکده: فیزیک و مهندسی هسته ای

گروه: نانو فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

ساخت و مشخصه یابی لایه های نازک نانوساختار اکسید وانادیوم و کاربرد
صنعتی آن

مرضیه سادات حسینی چالشتی

استاد راهنما:

دکتر حسین عشقی

بهمن ماه ۱۳۹۷



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

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم مرضیه السادات حسینی جالشری با شماره دانشجویی ۹۵۰۴۸۴۴ رشته فیزیک گرایش نانو تحت عنوان ساخت و مشخصه یابی لایه های نازک نانوساختار اکسید و انادایوم و کاربرد صنعتی آن که در تاریخ ۱۳۹۷/۱۱/۲ حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

قبول (با درجه: عالی) ☒ مردود ☐			
نوع تحقیق: نظری ☐ عملی ☒			
عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر حسین عشقی	استاد	
۲- استاد راهنمای دوم			
۳- استاد مشاور			
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر مهدی انصاری راد	استادیار	
۵- استاد ممتحن اول	دکتر مرتضی ایزدی فرد	دانشیار	
۶- استاد ممتحن دوم	دکتر محمد مهدی باقری محقق	دانشیار	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر سعید حسینی پناه رود

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

توضیح: هر صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیلی) تواند از پایان نامه خود دفاع کند.

مجموعه باید زودتر از ۲ ماه برگزار شود.



تقدیر و تشکر:

پاس خدای بزرگم را که مراد این مسیر قرار داد و همواره راه را بر من هموار ساخت.

در ابتدا از استاد راهنمای بزرگوار و ارجمندم جناب آقای دکتر حسین عشقی که در تمامی مراحل کار با اخلاق خوب، صبر و دانش فراوان زمینه انجام تحقیق اینجانب را فراهم نمودند کمال تشکر را داشته و از خداوند منان سلامتی و عزت روز افزون برای ایشان خواستارم.

تقدیم به:

پدرم که عالمانه به من آموخت تا چگونه در عرصه‌ی زندگی، ایستادگی را تجربه نمایم.

مادرم، دریای سیکران فداکاری و عشق که وجودم برایش همه‌ی رنج بوده و وجودش برایم همه‌ی مهر.

و به خواهر و برادران عزیزم که همیشه حافظ و پشتیبان من در زندگی بوده‌اند.

تعهد نامه

اینجانب مرضیه سادات حسینی چالشتی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته علوم و فناوری نانو گرایش نانو فیزیک دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه ساخت و مشخصه یابی لایه های نازک نانوساختار اکسید وانادیوم و کاربرد صنعتی آن تحت راهنمایی دکتر حسین عشقی متعهد می شوم.

تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .

در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .

مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .

کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .

حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.

در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .

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

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

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

چکیده

در این تحقیق به بررسی مورفولوژی سطح، خواص ساختاری، الکتریکی، ترموالکتریکی و اپتیکی نانوساختارهای اکسید وانادیوم رشد یافته بر روی زیرلایه شیشه به روش اسپری پیرولیز به منظور کاربرد در خواص فوتورسانایی پرداخته ایم. برای مشخصه یابی نمونه های سنتز شده از دستگاه های مختلف استفاده شده است که عبارتند از: میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی رامان (Raman)، طیف سنجی اپتیکی فرابنفش - مرئی (UV-Vis)، اندازه گیری های جریان - ولتاژ (I-V) و اثر سیبک.

به منظور تهیه لایه های نازک پنتاکسید وانادیوم (V_2O_5) از ترکیب شیمیایی تری کلرید وانادیوم (VCl_3) استفاده کردیم. پارامترهای متغیر در این تحقیق عبارتند از: آهنگ اسپری (بخش ۴-۲)، حجم محلول (بخش ۴-۳)، غلظت محلول (بخش ۴-۴) و اثر بازپخت (بخش ۴-۵).

بسته به شرایط رشد تصاویر FESEM نمونه ها نشانگر شکل گیری نانو دانه هایی یکنواخت با ابعاد کمتر از ۱۰۰ nm بر روی سطح لایه می باشد. نتایج الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) حاکی از آن است که در بیشتر موارد لایه های سنتز شده دارای ساختار ارتورومبیک در فاز V_2O_5 بوده و در برخی موارد با فازهای بلوری V_3O_7 و V_4O_9 همراه است. همچنین قله های مشخصه در طیف های رامان نیز موید تشکیل فاز V_2O_5 در این نمونه های می باشد. نتایج ترموالکتریکی لایه ها (اثر سیبک) تایید کرد که کلیه نمونه های سنتز شده دارای رسانندگی الکتریکی نوع n هستند. ما همچنین دریافتیم که فرایند بازپخت می تواند در نمونه با بیشترین غلظت محلول (۹۰ mM) به بهبود خواص الکتریکی و اپتوالکتریکی (اثر فوتورسانش) در مقایسه با لایه ی تازه-رشد یافته منجر شود.

کلیدواژه ها: پنتاکسید وانادیوم (V_2O_5)، اسپری پیرولیز، لایه نازک، نانو ساختارها، مورفولوژی سطح، خواص ساختاری، خواص اپتیکی، خواص الکتریکی، خواص ترموالکتریکی، خواص فوتورسانایی.

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

حسینی مرضیه سادات؛ عشقی حسین، (۱۳۹۷)، "مطالعه اثر غلظت محلول بر مورفولوژی، خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه‌های نازک نانو ساختار V_2O_5 تهیه شده به روش اسپری پیرولیز"، کنفرانس فیزیک ایران ۹۷ ص ۱۲۵۵، قزوین.

فهرست مطالب

۱- فصل اول: مقدمه ای بر اکسید وانادیوم و مروری بر مقالات

۱-۱ مقدمه	۲
۲-۱ وانادیوم	۳
۳-۱ انواع اکسیدهای وانادیوم	۳
۱-۳-۱ VO	۴
۲-۳-۱ V ₂ O ₃	۴
۳-۳-۱ VO ₂	۵
۴-۳-۱ V ₂ O ₅	۵
۵-۳-۱ V ₄ O ₉	۶
۶-۳-۱ V ₃ O ₇	۶
۴-۱ مروری بر مقالات در زمینه خصوصیات فیزیکی لایه های نازک و نانوساختار اکسید وانادیوم تهیه شده به روش اسپری پایرولیز	۶
۱-۴-۱ مطالعه اثر آهنگ اسپری بر خواص فیزیکی لایه های نازک V ₂ O ₅ اسپری شده	۶
۲-۴-۱ مطالعه اثر حجم محلول بر خواص فیزیکی لایه های نازک V ₂ O ₅ اسپری شده	۱۲
۳-۴-۱ مطالعه اثر غلظت محلول بر خواص فیزیکی لایه های نازک V ₂ O ₅ اسپری شده	۲۲
۴-۴-۱ تاثیر بازپخت بر روی خواص فیزیکی لایه های نازک V ₂ O ₅ تهیه شده به روش اسپری پایرولیز	۲۹

۲- فصل دوم: معرفی روش های مشخصه یابی ساختاری نمونه ها

۱-۲- مقدمه	۳۶
۲-۲- مشخصه یابی ساختاری	۳۶
۱-۲-۲- طیف پراش پرتو ایکس	۳۶
۲-۲-۲- مزایای XRD	۳۸
۳-۲-۲- معایب XRD	۳۸
۳-۲- طیف سنجی رامان	۳۸
۱-۳-۲- مزایای طیف سنجی رامان	۴۰
۲-۳-۲- محدودیت های طیف سنجی رامان	۴۰
۴-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)	۴۱
۱-۴-۲- برخی کاربردهای آنالیز FESEM	۴۲
۲-۴-۲- مزایای آنالیز FESEM	۴۲
۳-۴-۲- محدودیت های آنالیز FESEM	۴۳
۵-۲- دستگاه طیف سنجی - مرئی فرابنفش (UV-Vis)	۴۳
۱-۵-۲- ضریب جذب، ضریب خاموشی، ضریب شکست	۴۴
۲-۵-۲- گاف نواری اپتیکی	۴۴
۳-۵-۲- دنباله نواری و اثر محدودیت کوانتومی	۴۵
۶-۲- اثر سیبک	۴۶
۷-۲- مشخصه یابی الکتریکی (I-V)	۴۷
۸-۲- مشخصه یابی فوتورسانایی	۴۹

۲- فصل سوم: جزئیات مراحل آزمایشگاهی سنتز لایه های نازک اکسید

وانادیوم

- ۱-۳ مقدمه ۵۲
- ۲-۳ روش های رشد لایه نازک ۵۲
- ۳-۳ معرفی روش اسپری پایرولیز و دستگاه های مورد استفاده ۵۵
- ۱-۳-۳ روش اسپری پایرولیز ۵۵
- ۲-۳-۳ دستگاه اسپری پایرولیز ۵۵
- ۳-۳-۳ کوره تیوپی ۵۸
- ۴-۳ مراحل آزمایشگاهی تهیه لایه های نازک اکسید وانادیوم ۵۹
- ۱-۴-۳ آماده سازی زیرلایه ۵۹
- ۲-۴-۳ آماده سازی دستگاه لایه نشانی اسپری پایرولیز ۶۰
- ۳-۴-۳ روش تهیه محلول مورد نیاز جهت تهیه نمونه ۶۰
- ۴-۴-۳ پارامتر های لایه نشانی ۶۱

۴- فصل چهارم: نتایج و بحث

- ۱-۴ مقدمه ۶۴
- ۲-۴ بررسی اثر آهنگ لایه نشانی لایه های نازک نانو ساختار اکسید وانادیوم تهیه شده به روش اسپری پایرولیز ۶۴
- ۱-۲-۴ مورفولوژی سطح ۶۴
- ۲-۲-۴ خواص ساختاری ۶۵
- ۳-۲-۴ طیف رامان ۶۷

- ۴-۲-۴ خواص الکتریکی و ترموالکتریکی ۶۷
- ۴-۲-۵ خواص اپتیکی ۶۸
- ۴-۲-۶ اثر فوتورسانایی ۷۲
- ۴-۲-۷ نتیجه گیری ۷۵
- ۴-۳ بررسی اثر حجم محلول اسپری لایه های نازک نانو ساختار اکسید وانادیوم تهیه شده به روش اسپری پایرولیز ۷۶
- ۴-۳-۱ مورفولوژی سطح ۷۶
- ۴-۳-۲ خواص ساختاری ۷۸
- ۴-۳-۳ طیف رامان ۷۹
- ۴-۳-۴ خواص الکتریکی و ترموالکتریکی ۸۰
- ۴-۳-۵ خواص اپتیکی ۸۱
- ۴-۳-۶ اثر فوتورسانایی ۸۴
- ۴-۳-۷ نتیجه گیری ۸۶
- ۴-۴ بررسی اثر غلظت محلول لایه های نازک نانو ساختار اکسید وانادیوم تهیه شده به روش اسپری پایرولیز ۸۷
- ۴-۴-۱ مورفولوژی سطح ۸۸
- ۴-۴-۲ خواص ساختاری ۸۹
- ۴-۴-۳ طیف رامان ۹۰

۴-۴-۴ خواص الکتریکی و ترموالکتریکی ۹۱

۴-۴-۵ خواص اپتیکی ۹۲

۴-۴-۶ اثر فوتورسانایی ۹۵

۴-۴-۷ نتیجه گیری ۹۸

۴-۵ بررسی اثر بازپخت بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک اکسید وانادیوم تهیه شده به

روش اسپری پایرولیز ۹۹

۴-۵-۱ مورفولوژی سطح ۹۹

۴-۵-۲ خواص ساختاری ۱۰۲

۴-۵-۳ طیف رامان ۱۰۴

۴-۵-۴ خواص اپتیکی ۱۰۵

۴-۵-۵ اثر فوتورسانایی ۱۰۷

۴-۵-۶ نتیجه گیری ۱۰۹

پیشنهادهای ۱۱۱

مراجع ۱۱۳

فهرست شکل ها

- شکل ۱-۱: الگوی پراش پرتو ایکس لایه های نازک V_2O_5 با آهنگ های اسپری مختلف ۷
- شکل ۱-۲: تصاویر میکروسکوپ FESEM لایه های نازک V_2O_5 با آهنگ های اسپری مختلف ۸
- شکل ۱-۳: الگوی پراش پرتو ایکس لایه های نازک V_2O_5 با آهنگ های اسپری مختلف ۹
- شکل ۱-۴: تصاویر FESEM لایه های نازک V_2O_5 با آهنگ های اسپری مختلف، (a) 5 ml/min ، (b) 10 ml/min ، (c) 15 ml/min ۱۰
- شکل ۱-۵: طیف عبور لایه های نازک V_2O_5 با آهنگ های اسپری مختلف ۱۱
- شکل ۱-۶: گاف نواری لایه های نازک V_2O_5 با آهنگ های اسپری مختلف ۱۱
- شکل ۱-۷: ضخامت لایه های نازک V_2O_5 تهیه شده با حجم های مختلف محلول ۱۳
- شکل ۱-۸: طیف عبور لایه های نازک V_2O_5 تهیه شده با حجم های مختلف محلول ۱۳
- شکل ۱-۹: گاف نواری لایه های نازک V_2O_5 تهیه شده با حجم های مختلف محلول ۱۴
- شکل ۱-۱۰: الگوی پراش پرتو ایکس لایه های نازک V_2O_5 در حجم های (a) 10 ml ، (b) 50 ml ۱۴
- شکل ۱-۱۱: تصاویر FESEM لایه های نازک V_2O_5 در حجم های، (a) 10 ml ، (b) 30 ml ، (c) 40 ml و (d) 50 ml ۱۵
- شکل ۱-۱۲: تصاویر (a) ضریب جذب و (b) ضریب خاموشی لایه های نازک V_2O_5 با حجم های مختلف محلول ۱۶

- شکل ۱-۱۳: طیف رامان لایه های نازک V_2O_5 تهیه شده با حجم های مختلف محلول ۱۷
- شکل ۱-۱۴: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) لایه های نازک V_2O_5 تهیه شده با حجم های مختلف محلول اسپری ۱۸
- شکل ۱-۱۵: تصاویر میکروسکوپ FESEM لایه های نازک V_2O_5 با حجم های (a) ۵۰ ml، (b) ۷۵ ml، (c) ۱۰۰ ml، (d) ۱۲۵ ml ۲۰
- شکل ۱-۱۶: تصویر AFM مربوط به لایه های نازک V_2O_5 با حجم های مختلف محلول اسپری ۲۰
- شکل ۱-۱۷: طیف جذب لایه های نازک V_2O_5 با حجم های مختلف محلول اسپری ۲۱
- شکل ۱-۱۸: تحلیل داده های جذب به منظور تعیین گاف نواری لایه های نازک V_2O_5 با حجم های مختلف محلول اسپری ۲۱
- شکل ۱-۱۹: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) لایه های نازک V_2O_5 تهیه شده با غلظت های مختلف محلول اسپری ۲۲
- شکل ۱-۲۰: تصاویر میکروسکوپ FESEM لایه های نازک V_2O_5 با غلظت های مختلف محلول اسپری ۲۴
- شکل ۱-۲۱: تصویر AFM مربوط به لایه های نازک V_2O_5 با غلظت های مختلف محلول اسپری ۲۴
- شکل ۱-۲۲: طیف جذب لایه های نازک V_2O_5 با غلظت های مختلف محلول اسپری ۲۵
- شکل ۱-۲۳: تحلیل داده های جذب به منظور تعیین گاف نواری لایه های نازک V_2O_5 با غلظت های مختلف محلول اسپری ۲۵

- شکل ۱-۲۴: الگوی پراش پرتو ایکس لایه های نازک (a) V_2O_5 و (b) V_4O_9 ۲۶
- شکل ۱-۲۵: طیف عبور لایه های نازک (a) V_2O_5 و (b) V_4O_9 ۲۷
- شکل ۱-۲۶: گاف نواری لایه های نازک (a) V_2O_5 و (b) V_4O_9 ۲۸
- شکل ۱-۲۷: تصاویر AFM مربوط به لایه های نازک (b,a) V_2O_5 و (c) V_4O_9 ۲۹
- شکل ۱-۲۸: پراش XRD نانومیله های V_2O_5 قبل و بعد از بازپخت در مدت زمان های گوناگون
..... ۳۰
- شکل ۱-۲۹: تغییرات FWHM و شدت قله ترجیحی (۰۰۱) بر حسب مدت زمان بازپخت
..... ۳۰
- شکل ۱-۳۰ و (b) : تغییرات اندازه بلورک ها، چگالی دررفتگی ها و میکرو کرنش لایه ها بر
حسب مدت زمان بازپخت ۳۱
- شکل ۱-۳۱ تصاویر FESEM نانومیله های V_2O_5 تهیه شده (a) قبل از بازپخت، (b) ۴۰ min ، (c)
۶۰ min و (d) ۱۲۰ min بازپخت ۳۲
- شکل ۱-۳۲: طیف رامان لایه های نازک V_2O_5 تهیه شده قبل از بازپخت طیف (۱) و بعد از بازپخت در
زمان های ۴۰ min طیف (۲) و ۱۲۰ min طیف (۳) ۳۳
- شکل ۱-۳۳: طیف جذب برای مدت زمان های مختلف بازپخت نانومیله های V_2O_5
..... ۳۳
- شکل ۲-۱: دستگاه XRD مدل ADVANCE-BRUKER D8 دانشگاه دامغان ۳۷
- شکل ۲-۲: دستگاه uRaman واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود ۴۰

شکل ۳-۲: (a) دستگاه FESEM مدل سیگما VP-500 شرکت ZEISS آلمان واقع در شرکت دی

پترونیک تهران، (b) دستگاه FESEM مدل Hitachi S-4160 واقع در دانشگاه تهران ۴۲

شکل ۴-۲: دستگاه طیف سنجی UV-Vis مدل Shimadzo واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود

..... ۴۳

شکل ۵-۲: دستگاه اندازه گیری ولتاژ ترموالکتریک با تغییرات دما (اثر سیبک) واقع در دانشگاه

صنعتی شاهرود ۴۷

شکل ۶-۲ نمایشگر I-V موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود ۴۸

شکل ۷-۲ طیف نور گسیلی از لامپ LED هالوژن مورد استفاده ۴۹

شکل ۸-۲ دستگاه فوتورسانایی مورد استفاده در دانشگاه صنعتی شاهرود ۵۰

شکل ۱-۳: مراحل فرآیند لایه نشانی ۵۳

شکل ۲-۳: روش های گوناگون لایه نشانی به روش های فیزیکی و شیمیایی در رشد لایه های نازک

..... ۵۴

شکل ۳-۳: طرحی شماتیک از دستگاه اسپری پیرولیز ۵۶

شکل ۴-۳: دستگاه اسپری پیرولیز مدل S.C.S.90 واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود

..... ۵۸

شکل ۵-۳: کوره تیوپی با مدل (YTF1250-30X8) واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود

..... ۵۹

شکل ۱-۴: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه های مورد بررسی با آهنگ های اسپری مختلف

(۱/۵، ۳ و ۵ ml/min) ۶۵

شکل ۴-۲: طیف XRD نمونه‌های مورد بررسی با آهنگ های اسپری مختلف (۱/۵، ۳ و ۵ ml/min)

۶۶.....

شکل ۴-۳: طیف رامان لایه های تهیه شده با آهنگ های اسپری مختلف (۱/۵، ۳ و ۵ ml/min)

۶۷.....

شکل ۴-۴: مشخصه جریان ولتاژ در نمونه های مورد بررسی با آهنگ های اسپری مختلف (۱/۵، ۳ و ۵ ml/min)

۶۸..... (۵ml/min

شکل ۴-۵: ضریب سبک نمونه های تهیه شده با آهنگ های اسپری مختلف (۱/۵، ۳ و ۵ ml/min)

۶۸.....

شکل ۴-۶: (a) طیف های عبور و بازتاب، (b) طیف جذب اپتیکی نمونه‌های مورد مطالعه با آهنگ های

اسپری مختلف (۱/۵، ۳ و ۵ ml/min) ۶۹

شکل ۴-۷: نمودار تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب hv در نمونه های مورد بررسی با آهنگ های اسپری

مختلف (۱/۵، ۳ و ۵ ml/min) ۷۰

شکل ۴-۸: (a) ضریب جذب، (b) ضریب خاموشی (c) ضریب شکست نمونه‌های مورد مطالعه با آهنگ

های اسپری مختلف (۱/۵، ۳ و ۵ ml/min) ۷۱

شکل ۴-۹: (a) ضریب دی الکتریک حقیقی (b) ضریب دی الکتریک موهومی نمونه‌های مورد مطالعه با

آهنگ های اسپری مختلف (۱/۵، ۳ و ۵ ml/min) ۷۲

شکل ۴-۱۰: نمودار مقایسه مشخصه I-V نمونه ها در شرایط تاریکی و نورتابی با آهنگ های اسپری

مختلف (۱/۵، ۳ و ۵ ml/min) ۷۳

شکل ۴-۱۱: نمودار جریان نوری- زمان (I-t) نمونه های مورد بررسی تحت تابش نور هالوژن..... ۷۴

شکل ۴-۱۲: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های مورد بررسی با حجم های مختلف

محلول (۳۰، ۵۰، ۷۰ ml) ۷۷

شکل ۴-۱۳: طیف XRD نمونه‌های مورد بررسی. با حجم های مختلف محلول (۵۰، ۳۰ و ۷۰ ml)

۷۸.....

شکل ۴-۱۴: طیف رامان لایه های تهیه شده با حجم محلول (۵۰، ۳۰ و ۷۰ ml)..... ۷۹

شکل ۴-۱۵: مشخصه جریان ولتاژ در نمونه های مورد بررسی با حجم های مختلف محلول (۵۰، ۳۰ و

۷۰ ml)..... ۸۰

شکل ۴-۱۶: ضریب سیبک نمونه های تهیه شده با حجم های مختلف محلول (۵۰، ۳۰ و ۷۰ ml)

۸۰.....

شکل ۴-۱۷: (a) طیف های عبور و بازتاب، (b) طیف جذب اپتیکی نمونه‌های مورد مطالعه با حجم های

مختلف محلول (۵۰، ۳۰ و ۷۰ ml) ۸۱

شکل ۴-۱۸: نمودار تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب $h\nu$ در نمونه های مورد بررسی با حجم های مختلف

محلول (۵۰، ۳۰ و ۷۰ ml) ۸۲

شکل ۴-۱۹: (a) ضریب جذب، (b) ضریب خاموشی، (c) ضریب شکست نمونه‌های مورد مطالعه با حجم

های مختلف محلول (۵۰، ۳۰ و ۷۰ ml) ۸۳

شکل ۴-۲۰: (a) ضریب دی الکتریک حقیقی (b) ضریب دی الکتریک موهومی نمونه‌های مورد مطالعه با

حجم های مختلف محلول (۵۰، ۳۰ و ۷۰ ml) ۸۳

شکل ۴-۲۱: نمودار مقایسه مشخصه I-V نمونه ها در شرایط تاریکی و نورتابی با حجم های مختلف

محلول (۵۰، ۳۰ و ۷۰ ml) ۸۴

شکل ۴-۲۲: نمودار جریان نوری- زمان (I-t) نمونه های مورد بررسی تحت تابش نور هالوژن..... ۸۶

- شکل ۴-۲۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های مورد بررسی با غلظت های محلول مختلف (۳۰، ۶۰ و ۹۰ mM)..... ۸۹
- شکل ۴-۲۴: طیف XRD نمونه‌های مورد بررسی با غلظت های محلول مختلف (۳۰، ۶۰ و ۹۰ mM)..... ۹۰
- شکل ۴-۲۵: طیف رامان لایه های تهیه شده با غلظت های محلول مختلف (۳۰، ۶۰ و ۹۰ mM)..... ۹۱
- شکل ۴-۲۶: مشخصه جریان ولتاژ در نمونه های مورد بررسی با غلظت های محلول مختلف (۳۰، ۶۰ و ۹۰ mM)..... ۹۱
- شکل ۴-۲۷: ضریب سیبک نمونه های تهیه شده با غلظت های محلول مختلف (۳۰، ۶۰ و ۹۰ mM)..... ۹۲
- شکل ۴-۲۸: (a) طیف عبور و بازتاب، (b) طیف جذب اپتیکی نمونه‌های مورد مطالعه با غلظت های محلول مختلف (۳۰، ۶۰ و ۹۰ mM)..... ۹۲
- شکل ۴-۲۹: نمودار تغییرات $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ در نمونه های مورد بررسی با غلظت های محلول مختلف (۳۰، ۶۰ و ۹۰ mM)..... ۹۳
- شکل ۴-۳۰: (a) ضریب جذب، (b) ضریب خاموشی، (c) ضریب شکست نمونه‌های مورد مطالعه با غلظت های محلول مختلف (۳۰، ۶۰ و ۹۰ mM)..... ۹۴
- شکل ۴-۳۱: (a) ضریب دی الکتریک حقیقی (b) ضریب دی الکتریک موهومی نمونه‌های مورد مطالعه با غلظت های محلول مختلف (۳۰، ۶۰ و ۹۰ mM)..... ۹۵
- شکل ۴-۳۲: نمودار مقایسه مشخصه I-V نمونه ها در شرایط تاریکی و نورتابی با غلظت های محلول مختلف (۳۰، ۶۰ و ۹۰ mM)..... ۹۶

- شکل ۴-۳۳: نمودار جریان نوری- زمان (I-t) نمونه های مورد بررسی تحت تابش نور هالوژن.....۹۷
- شکل ۴-۳۴: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه های مورد بررسی با غلظت محلول ۳۰ mM برای نمونه های قبل و بعد از بازپخت در دمای ۵۰۰°C ۱۰۰
- شکل ۴-۳۵: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه های مورد بررسی با غلظت محلول ۶۰ mM برای نمونه های قبل و بعد از بازپخت در دمای ۵۰۰°C ۱۰۰
- شکل ۴-۳۶: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه های مورد بررسی با غلظت محلول ۹۰ mM برای نمونه های قبل و بعد از بازپخت در دمای ۵۰۰°C ۱۰۱
- شکل ۴-۳۷: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه های مورد بررسی با غلظت های مختلف محلول (۳۰ و ۶۰ و ۹۰ mM برای نمونه های قبل و بعد از بازپخت در دمای ۵۰۰°C ۱۰۲
- شکل ۴-۳۸: طیف XRD نمونه های مورد بررسی با غلظت های مختلف (۳۰:a)، (۶۰:b) و (۹۰ mM :c) قبل و بعد از بازپخت در دمای ۵۰۰°C ۱۰۳
- شکل ۴-۳۹: طیف رامان نمونه های مورد بررسی با غلظت های مختلف (۳۰:a)، (۶۰:b) و (۹۰ mM :c) قبل و بعد از بازپخت در دمای ۵۰۰°C ۱۰۴
- شکل ۴-۴۰: طیف های (a) عبور، (b) جذب نمونه های مورد بررسی با غلظت محلول ۳۰ mM قبل و بعد از بازپخت در دمای ۵۰۰°C ۱۰۵
- شکل ۴-۴۱: طیف های (a) عبور، (b) جذب (c) بازتاب نمونه های مورد بررسی با غلظت محلول ۶۰ mM قبل و بعد از بازپخت در دمای ۵۰۰°C ۱۰۶
- شکل ۴-۴۲: طیف های (a) عبور، (b) جذب (c) بازتاب نمونه های مورد بررسی با غلظت محلول ۹۰ mM قبل و بعد از بازپخت در دمای ۵۰۰°C ۱۰۶
- شکل ۴-۴۳: نمودار مقایسه مشخصه I-V نمونه قبل از بازپخت (M90) و بعد از بازپخت (M'90) در شرایط تاریکی و نورتابی با غلظت محلول اسپری ۹۰ mM ۱۰۷

شکل ۴-۴۴: نمودار جریان نوری- زمان (I-t) نمونه قبل از بازپخت (M90) و بعد از بازپخت (M'90)

تحت تابش نور هالوژن ۱۰۸

فهرست جدول ها

جدول ۱-۱: اندازه بلورک و ثابت های شبکه برای لایه های نازک V_2O_5 با آهنگ های اسپری مختلف	۱۰.....
جدول ۲-۱: مقادیر گاف نواری برای لایه های نازک V_2O_5 با آهنگ های اسپری مختلف	۱۲.....
جدول ۳-۱: اندازه بلورک ها، قله های ترجیحی و شدت قله (۰۰۱) برای لایه های نازک V_2O_5 تهیه شده در حجم های ۱۰ و ۵۰ ml	۱۵.....
جدول ۴-۱: ضخامت و اندازه بلورک ها وابسته به جهت گیری بلوری (۱۰۱) برای لایه های نازک V_2O_5	۱۸.....
جدول ۵-۱: ضخامت و اندازه بلورک ها وابسته به جهت گیری بلوری (۰۰۱) برای لایه های نازک V_2O_5	۲۳.....
جدول ۶-۱: ثابت های شبکه برای لایه های نازک V_2O_5 و V_4O_9	۲۷.....
جدول ۴-۱: مشخصات ساختاری ترکیب V_2O_5 با فاز بلوری اورتورومبیک در نمونه های مورد مطالعه	۶۶.....
جدول ۴-۲: مشخصات ساختاری ترکیب V_4O_9 با فاز بلوری اورتورومبیک در نمونه ی R5	۶۷.....
جدول ۴-۳: مقاومت الکتریکی نمونه ها در شرایط تاریکی و نورتابی	۷۳.....
جدول ۴-۴: جریان نوری و حساسیت نوری نمونه ها به نور هالوژن	۷۵.....
جدول ۴-۵: مشخصات ساختاری ترکیب V_2O_5 با فاز بلوری اورتورومبیک در نمونه های مورد مطالعه	۷۹.....
جدول ۴-۶: مقاومت الکتریکی نمونه ها در شرایط تاریکی و نورتابی	۸۵.....
جدول ۴-۷: جریان نوری و حساسیت نوری نمونه ها به نور هالوژن	۸۶.....
جدول ۴-۸: مشخصات ساختاری ترکیب V_2O_5 با فاز بلوری اورتورومبیک در نمونه های مورد مطالعه	۹۰.....
جدول ۴-۹: مقاومت الکتریکی نمونه ها در شرایط تاریکی و نورتابی	۹۶.....

جدول ۴-۱۰ جریان نوری و حساسیت نوری نمونه ها به نور هالوژن ۹۷

جدول ۴-۱۱ مشخصات ساختاری ترکیب V_2O_5 با فاز بلوری اورتورومبیک در نمونه‌های مورد مطالعه
..... ۱۰۳

جدول ۴-۱۲ مقاومت الکتریکی نمونه ها در شرایط تاریکی و نورتابی ۱۰۸

جدول ۴-۱۳ جریان نوری و حساسیت نوری نمونه ها به نور هالوژن ۱۰۹

فصل اول

مقدمه ای بر اکسیدوانادیم و مروری بر مقالات

۱- مقدمه

فلزات واسط بخاطر داشتن اوربیتال d ناکامل خواص متنوع و جالبی بصورت عنصری و یا ترکیبی از خود نشان می دهند. یکی از ویژگی های جالب توجه فلزات واسطه، حالت های اکسیدی متنوع آنهاست که می توانند به صورت اکسیدهای تک ظرفیتی و چندظرفیتی باشند. بخاطر این تنوع شیمیایی، اکسیدهای فلزات واسطه تحت اثر عامل های خارجی گوناگون از جمله گرما می توانند گذارهای ساختاری از خود نشان دهند [۱]. بعلاوه، این اکسیدها قابلیت تاثیر گذاری در فرایندهای اکسایش - کاهش را داشته و به عنوان کاتالیزور بکار می روند [۲]. اکسیدهای فلزات واسطه به عنوان الکتروود در دستگاه الکتروشیمیایی و همچنین در صنعت الکترونیک به عنوان اکسیدهای رسانای شفاف یا لایه های نیم رسانای فعال کاربرد دارند [۳]. در سال های اخیر اکسید وانادیوم به عنوان یک نیم رسانا، مخصوصا به شکل لایه نازک، به علت گستره وسیع کاربردهای آن بسیار مورد توجه قرار گرفته است. یکی از ویژگی های جالب اکسید وانادیوم، حالت های اکسید متنوع آن است، که می تواند به صورت تک ظرفیتی و یا چند ظرفیتی باشد [۴]. از میان اکسیدهای متعدد وانادیوم، که نتیجه شرایط ساخت و حالت های اکسیدی متنوع وانادیوم هستند. دو ترکیب VO_2 و V_2O_5 به دلیل داشتن ویژگی های منحصر به فرد توجه زیادی را به خود جلب کرده است. ساختار لایه ای، گاف نواری اپتیکی پهن، پایداری گرمایی و شیمیایی بالا و خواص ترموالکتریکی مناسب مشخصه هایی هستند که پنتاکسید وانادیوم را به کاندیدای خوبی برای ساخت قطعات میکروالکترونیکی، الکتروشیمیایی و الکتریکی نوری تبدیل می سازد [۵، ۶]. V_2O_5 که یک اکسید اشباع شده با بالاترین حالت اکسیدی است در سیستم V-O بیشترین پایداری و نیز خواص الکتروکرومیک قابل توجهی دارد. امروزه نانوساختارهای پنتاکسید وانادیوم به علت خواص ساختاری، فیزیکی، واکنش پذیری شیمیایی و پتانسیل بالایی که از خود نشان می دهند به عنوان کاتالیزور، حسگرهای گازی [۲۸، ۲۹]، سیستم های الکتروکرومیکی [۷] [دستگاه های اپتوالکترونیک، پنجره های هوشمند [۸، ۹، ۱۰] آشکارسازهای نوری مبتنی بر ساختارهای فلز-نیم رسانا-فلز، دیودهای شاتکی و نیز پیوندگاه های p-n [۱۱]، سوئیچ های الکترونی-

نوری، مورد توجه ویژه ای قرار دارد. بیشتر مطالعات و تحقیقات بر روی لایه های نازک این ترکیبات انجام شده است.

در بین روش های مختلفی از جمله کندوپاش پرتو یونی [۱۲]، سل-ژل [۱۳]، رسوب بخار شیمیایی [۱۴]، مگنترون اسپاترینگ [۱۵، ۱۶، ۱۷]، تبخیر حرارتی [۱۸، ۱۹] و غیره برای تهیه لایه های پنتاکسید و انادیوم مورد استفاده قرار می گیرند، روش اسپری پیرولیز به عنوان یک روش ساده و اقتصادی با امکان لایه نشانی در سطحی وسیع بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. در این روش پارامترهای لایه نشانی می توانند تاثیر زیادی بر ویژگی های ساختاری، الکتریکی و اپتیکی نمونه ها داشته باشند.

۱-۲ و انادیوم

وانادیوم یک عنصر طبیعی، در گروه پنجم جدول تناوبی قرار دارد. عنصر و انادیوم یک فلز خاکستری روشن با سیستم بلوری مکعبی مرکز حجمی شناخته شده است. هنگامی که بسیار خالص است یک فلز سفید و نرم و رسانا است. حالت های اکسایش این ماده از ۲+ تا ۵+ متغیر است.

۱-۳ انواع اکسیدهای و انادیوم

نمودار فاز و انادیوم-اکسیژن شامل اکسیدهای و انادیوم تک ظرفیتی VO_2 ، V_2O_3 ، V_2O_5 ، VO با حالت های ظرفیت و انادیوم از V^{+2} تا V^{+5} است که می توانند توسط ساختار کریستالی، روش رشد، نقص ها و انتقال الکترونی تحت تاثیر قرار بگیرند [۲۰]. علاوه بر اکسیدهای تک ظرفیتی، تعدادی اکسید با ظرفیت ترکیبی شامل حالت های دو اکسیدی نیز وجود دارند، از جمله V_6O_{13} (V^{+5} تا V^{+4}) و یک تعداد از اکسیدهای بین VO_2 و V_2O_3 شامل V_6O_{11} ، V_7O_{15} ، V_8O_{15} ، V_3O_7 ، V_4O_9 که

دارای ظرفیت های ترکیبی V^{+3} و V^{+4} هستند. این اکسیدهای چند ظرفیتی که در نتیجه حضور تهی جاهای اکسیژن شکل می گیرند، را می توان با فرمول عمومی V_nO_{2n-1} و V_nO_{2n+1} با $2 < n < 9$ و فازهایی با فرمول $V_nO_{\Delta n-9}$ عنوان کرد. [۲۱].

VO ۱-۳-۱

مونو اکسید وانادیوم یکی از اکسیدهای وانادیوم با ظرفیت +۲ است که واکنش پذیر بوده و از نظر الکتریکی خنثی و به رنگ خاکستری براق است. ساختار آن مکعبی و دارای پیوندهای فلزی V-V ضعیف است. بر طبق نظریه نواری انرژی، VO به علت داشتن نوار رسانش نیمه پر رسانای الکتریسیته است. VO یک ترکیب با تناسب عنصری کامل است ولی ترکیب اکسید وانادیوم اغلب به صورت ترکیب هایی با تناسب عنصری متغیر $VO_{0.78}$ تا $VO_{1.3}$ است [۵].

V₂O₃ ۲-۳-۱

تری اکسید وانادیوم V_2O_3 یکی دیگر از فازهای اکسید وانادیوم است و به صورت پودری سیاه رنگ است. V_2O_3 دارای ساختار سه گوشه ^۱ می باشد [۵]. این اکسید، آنتی فرومغناطیس با دمای بحرانی ۱۶۰K است. در این دما یک تغییر ناگهانی در رسانش از حالت فلزی به عایق اتفاق می افتد [۶].

^۱ Trigonal

VO₂ ۳-۳-۱

تتراکسید وانادیوم VO₂ با نام دیگر دی اکسید وانادیوم هم به عنوان اسید و هم به عنوان باز واکنش می دهد. ساختار این ترکیب در دمای ۶۸ °C به یک روتایل منظم می باشد. چنانکه در ادامه بیان خواهد شد، این گذار با یک گذار فلز-نیم رسانا همراه است [۵]. این اکسید اکسید وانادیوم، به ویژه به صورت نانو بلوری در زمینه های مختلف از جمله شیشه گری، مدولاتورهای نوری، مدولاتورهای فروسرخ برای سیستم های هدایت موشکی، دوربین ها و ذخیره اطلاعات کاربرد دارد [۲۲].

V₂O₅ ۴-۳-۱

پنتاکسید وانادیوم V₂O₅ که پایدارترین فاز وانادیوم است، یک ترکیب شیمیایی با ساختار مکعبی^۱ می باشد. این ترکیب با گرمادهی به راحتی اکسیژن از دست می دهد. در ارتباط با این قابلیت، V₂O₅ برای چندین واکنش اکسایش هوازی مفید و به عنوان کاتالیزور استفاده می شود. این اکسید یک جامد زرد -قهوه ای سمی است که به علت وضعیت اکسایش بالای آن، هم اکسید آمفوتوریک و هم یک عامل اکسید کننده است. برخلاف اغلب اکسیدهای فلزی، این ترکیب کمی در آب حل می شود که حاصل آن یک محلول اسیدی بنفش رنگ تیره است. با توجه به اینکه مواد لایه ای خواص فیزیکی بسیار متفاوتی از مواد کپه ای دارند، امکان تهیه V₂O₅ به صورت تک لایه یا لایه نازکی متشکل از تنها چند لایه اتمی، یکی از جالب توجه ترین خواص آن محسوب می شود.

^۱ Orthorhombic

۱-۳-۵ V_4O_9

V_4O_9 یک ترکیب شیمیایی با ساختار مکعبی و چند ظرفیتی می باشد. ساختار V_4O_9 بسیار شبیه به وانادیل پیرو فسفات (VPO) می باشد [۴].

۱-۳-۶ V_3O_7

V_3O_7 یکی از ترکیب های اکسید وانادیوم چند ظرفیتی است. ترکیب V_3O_7 با فرمول شیمیایی V_nO_{2n+1} است که بین اکسیدهای VO_2 و V_2O_5 قرار دارد. این اکسیدها در دمای اتاق ($24^\circ C$) دارای ساختار تک میلی^۱ می باشد [۲۳]. گزارش شده است که V_3O_7 در دمای ۵۱۲K گذار ساختاری انجام می دهد [۲۴].

۱-۴-۴ مروری بر مقالات در زمینه خصوصیات فیزیکی لایه های نازک و نانو ساختار

اکسید وانادیوم تهیه شده به روش اسپری پایرولیز

۱-۴-۱ مطالعه اثر آهنگ اسپری بر خواص فیزیکی لایه های نازک V_2O_5 اسپری

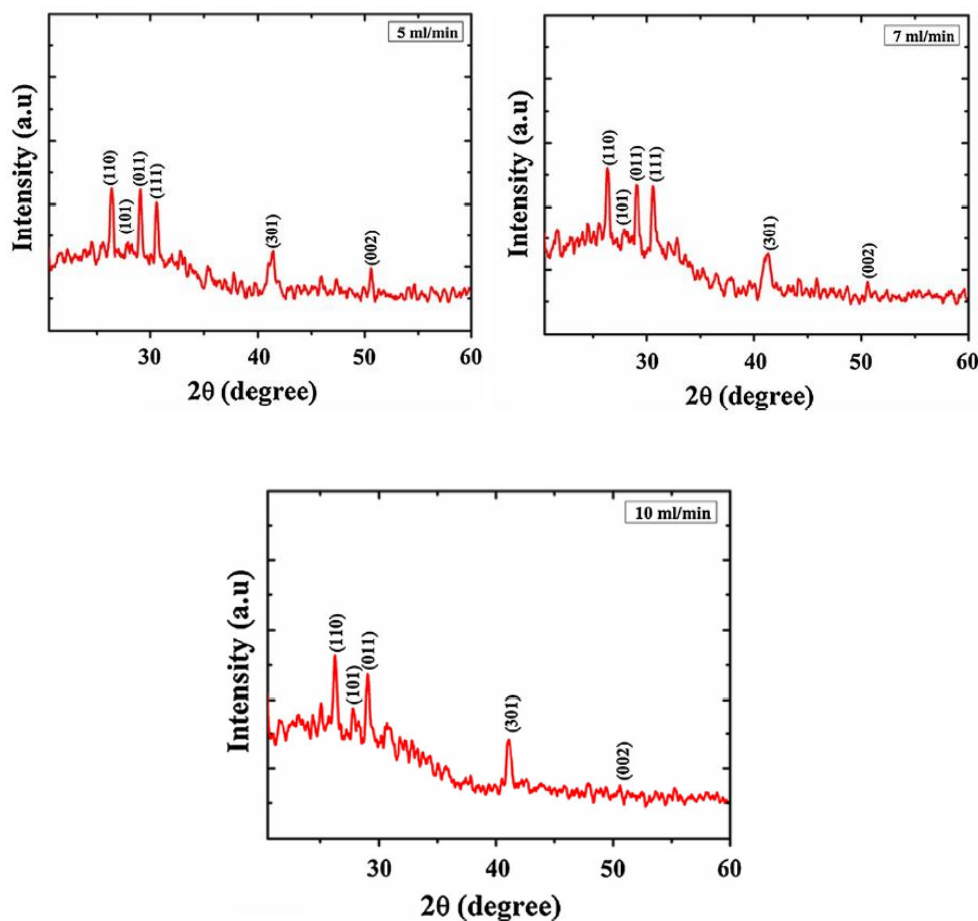
شده

عبدالغفور و همکاران [۲۵] لایه های نازک V_2O_5 را با استفاده از روش اسپری پایرولیز بر روی زیر لایه شیشه ای لایه نشانی کردند. قبل از تهیه نمونه ها، زیرلایه ها با مواد شوینده ی اتانول و آب یون زدایی شده تمیز شده اند. فاصله نازل تا زیرلایه ۳۵ cm، غلظت کلرید وانادیوم ۰/۲ M، دما $350^\circ C$ و هوای فشرده با فشار $6 N/cm^2$ به عنوان گاز حامل استفاده شده است. محلول اسپری شامل مقدار

^۱ Monoclinic

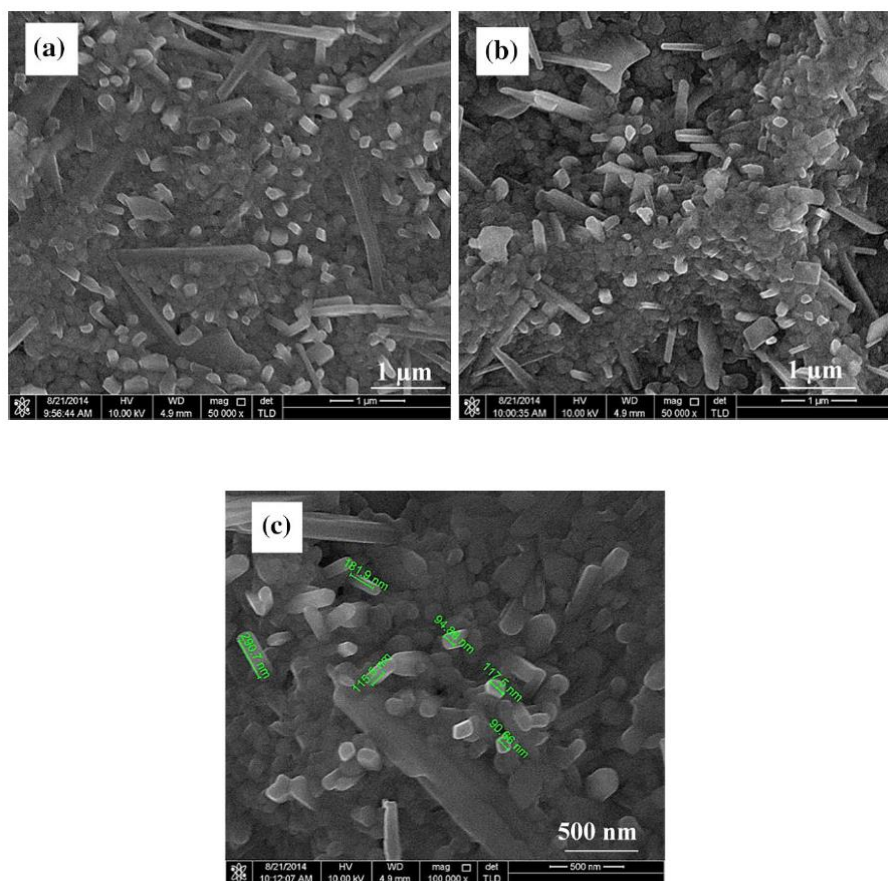
مشخصی از پودر VCl_3 در ۵۰ ml آب یون زدایی حل شد. تمامی پارامترهای لایه نشانی ثابت و آهنگ اسپری متفاوت (۵ و ۷ و ۱۰ ml/min) به عنوان پارامتر متغیر در نظر گرفته شده است. آن ها به منظور بررسی نمونه های خود از روش های مشخصه یابی پراش پرتو ایکس (XRD) و مورفولوژی سطح (FESEM) استفاده کرده اند.

شکل ۱-۱ الگوهای پراش XRD لایه های نازک V_2O_5 تهیه شده با آهنگ های اسپری مختلف را نشان می دهد. همه ی نمونه ها دارای فاز بس بلوری V_2O_5 می باشند. با افزایش آهنگ اسپری شدت قله ها در امتداد (۱۱۰)، (۰۱۱)، (۳۰۱)، (۱۱۱) افزایش داشته اما شدت قله (۰۰۲) کاهش یافته است.



شکل ۱-۱: الگوی پراش پرتو ایکس لایه های نازک V_2O_5 با آهنگ های اسپری مختلف [۲۵].

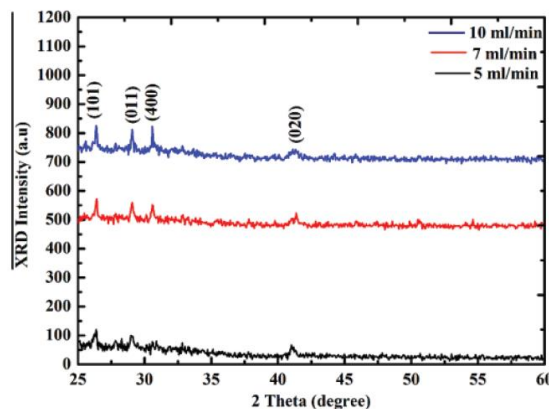
شکل ۲-۱ تصاویر FESEM لایه های نازک V_2O_5 تهیه شده با آهنگ های اسپری مختلف را نشان می دهد. تصویر (a) برای آهنگ اسپری ۵ml/min، تصویر (b) برای آهنگ اسپری ۷ml/min و تصویر (c) مربوط به آهنگ اسپری ۱۰ml/min می باشد. تصاویر نشان می دهد که آهنگ اسپری به طور قابل توجهی شکل گیری نانومیله ها را تحت تاثیر قرار داده است. این تصاویر جهت گیری و ساختار نسبتا یکنواختی را نشان می دهند. شکل ۲-۱ (b) رشد یکنواخت نانو میله های عمود بر زیرلایه را نشان می دهد. همانطور که در شکل ۲-۱ (c) نشان داده شده است در این نمونه طول نانو میله ها حدود ۳۰۰nm و قطر آن ها در حدود ۸۰-۱۰۰nm می باشد.



شکل ۲-۱: تصاویر میکروسکوپ FESEM لایه های نازک V_2O_5 با آهنگ های اسپری مختلف [۲۵].

عبدالغفور و همکاران [۲۶] در گزارشی دیگر به روش اسپری پایرولیز محلول تری کلرید وانادیوم با آهنگ های اسپری مختلف ۵، ۷ و ۱۰ ml/min در آب یون زدایی شده بر روی زیرلایه های شیشه ای لایه نشانی کردند. سایر پارامترهای لایه نشانی شامل: دمای زیرلایه 350°C ، فاصله ی نازل ۳۵cm، غلظت محلول ۰/۰۵M و هوای فشرده 6N/cm^2 ثابت گرفته شده است. آن ها به منظور بررسی نمونه های خود از روش های مشخصه یابی پراش پرتو ایکس (XRD)، مورفولوژی سطح (FESEM)، خواص اپتیکی (طیف عبور، گاف نواری) استفاده کرده اند.

شکل ۱-۳ الگوهای پراش XRD لایه های نازک V_2O_5 تهیه شده با آهنگ های اسپری مختلف را نشان می دهد. همه ی نمونه ها دارای فاز بس بلوری V_2O_5 می باشند. در آهنگ اسپری ۱۰ ml/min شدت بیشینه قله برای (۱۰۱) گزارش شده است. این نشان می دهد که با افزایش آهنگ اسپری شدت بیشینه قله بهبود یافته است. همچنین کیفیت بس بلوری نمونه ۱۰ ml/min نسبت به سایر نمونه ها بهتر شده است. علاوه بر این شدت قله ی (۴۰۰) با افزایش آهنگ اسپری افزایش یافته است.



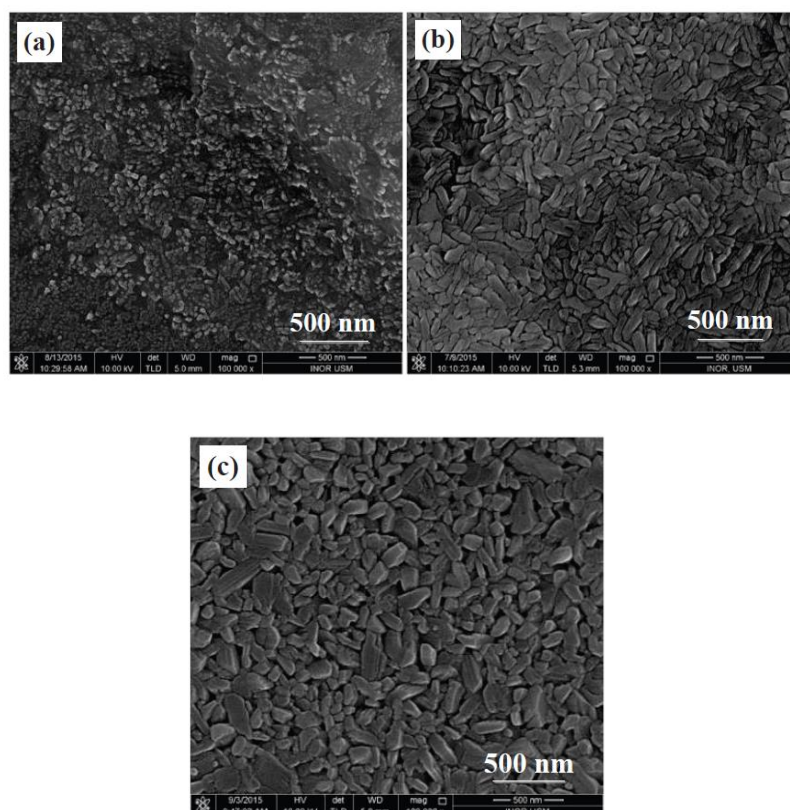
شکل ۱-۳: الگوی پراش پرتو ایکس لایه های نازک V_2O_5 با آهنگ های اسپری مختلف [۲۶].

اندازه بلورک ها با استفاده از رابطه ی دبای شرر و پارامترهای شبکه وابسته به جهت گیری (۱۰۱) محاسبه شده و در جدول ۱-۱ ذکر شده است.

جدول ۱-۱: اندازه بلورک و ثابت های شبکه برای لایه های نازک V_2O_5 با آهنگ های اسپری مختلف [۲۶].

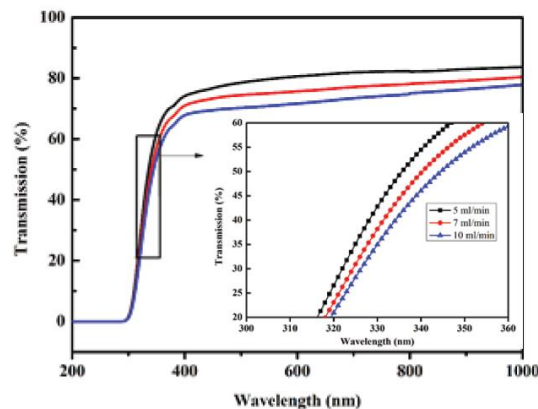
<i>Spray rate</i> <i>ml/min</i>	<i>D (nm)</i>	<i>c (Å)</i>	<i>b (Å)</i>	<i>a (Å)</i>
5	14.20	3.4	4.3	11.62
7	14.23	3.3	4.3	11.63
10	14.32	3.3	4.3	11.65

شکل ۱-۴ تصاویر FESEM این لایه های نازک V_2O_5 را نشان می دهد. تصاویر برای آهنگ اسپری ۵ و ۷ ml/min سطح نسبتاً یکنواختی را نشان می دهد. این سطح نسبتاً صاف و یکنواخت به دلیل کوچکی اندازه بلورک ها و انتشار سطحی در دمای لایه نشانی است. تصاویر FESEM برای آهنگ اسپری ۱۰ ml/min رشد منظم نانو سیم ها که به صورت عمود بر روی زیرلایه رشد کرده اند را نشان می دهد.



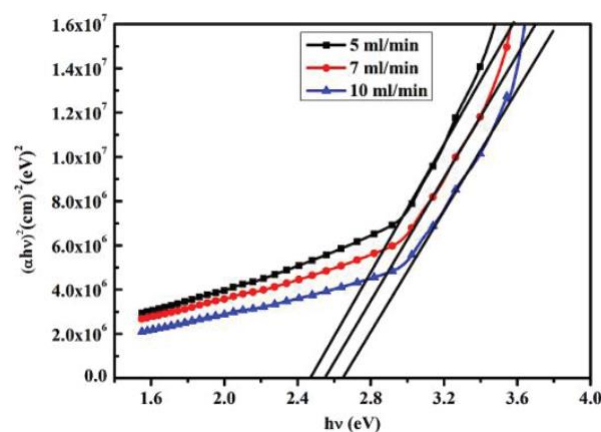
شکل ۱-۴: تصاویر FESEM لایه های نازک V_2O_5 با آهنگ های اسپری مختلف، (a) ۵ ml/min، (b) ۷ ml/min، (c) ۱۰ ml/min [۲۶].

شکل ۵-۱ طیف عبور لایه های نازک V_2O_5 تهیه شده با آهنگ های اسپری مختلف را نشان می دهد. میانگین عبور اپتیکی تقریباً بین ۷۵-۸۰٪ ثابت گزارش شده است. این ثبات ناشی از صافی سطح لایه نازک V_2O_5 می باشد.



شکل ۵-۱: طیف عبور لایه های نازک V_2O_5 با آهنگ های اسپری مختلف [۲۶].

شکل ۶-۱ گاف نواری لایه های نازک V_2O_5 تهیه شده با آهنگ های اسپری مختلف را نشان می دهد. ملاحظه می شود گاف نواری نمونه ها با افزایش آهنگ اسپری کاهش یافته است. مقادیر گاف نواری نمونه ها در جدول ۲-۱ ذکر شده است.



شکل ۶-۱: گاف نواری لایه های نازک V_2O_5 با آهنگ های اسپری مختلف [۲۶].

جدول ۱-۲: مقادیر گاف نواری برای لایه های نازک V_2O_5 با آهنگ های اسپری مختلف [۲۶].

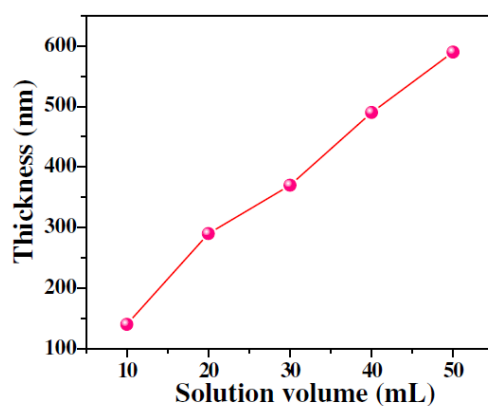
<i>Spray rate (ml/min)</i>	<i>Band gap energy (eV)</i>
5	2.65
7	2.55
10	2.46

۱-۴-۲ مطالعه اثر حجم محلول بر خواص فیزیکی لایه های نازک V_2O_5 اسپری

شده

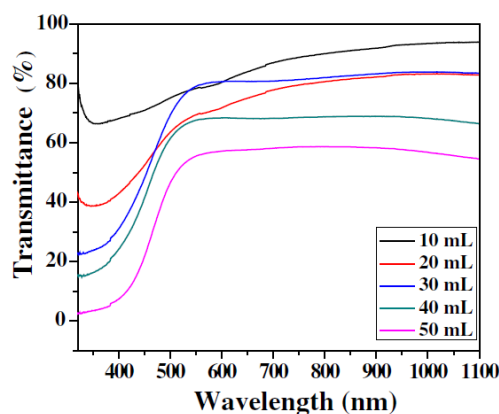
آناستازیا و همکاران [۲۷] لایه های نازک V_2O_5 را در حجم های مختلف محلول از ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ ml با استفاده از روش اسپری پاپرولیز بر روی زیرلایه شیشه ای لایه نشانی کردند. در این تحقیق از پودر VCl_3 به عنوان پیش ماده استفاده شده است. فاصله نازل تا زیرلایه ۴۰ cm، آهنگ اسپری ۳ ml/min، غلظت محلول ۰/۰۱ M و دمای لایه نشانی $230^{\circ}C$ به عنوان پارامترهای ثابت در نظر گرفته شده است. آن ها به منظور بررسی نمونه های خود از روش های مشخصه یابی پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی رامان، مورفولوژی سطح (FESEM)، خواص اپتیکی (طیف عبور، گاف نواری، ضریب جذب، ضریب خاموشی) استفاده کرده اند.

شکل ۱-۷ ضخامت لایه های نازک V_2O_5 تهیه شده با حجم های مختلف محلول را نشان می دهد. مشاهده می شود که با افزایش حجم محلول از ۱۰ به ۵۰ ml ضخامت لایه ها از ۱۳۰ به ۵۹۰ nm افزایش پیدا کرده است.



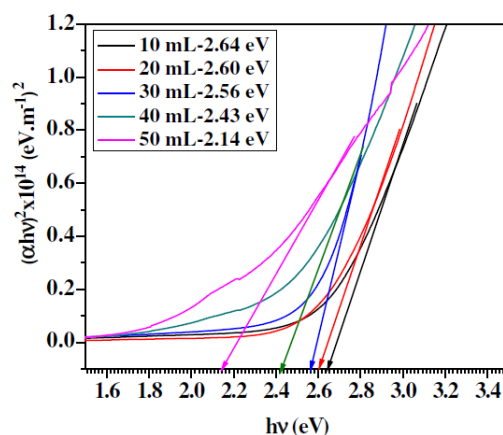
شکل ۱-۷: ضخامت لایه های نازک V_2O_5 تهیه شده با حجم های مختلف محلول [۲۷].

شکل ۱-۸ طیف عبور لایه های نازک V_2O_5 تهیه شده با حجم های مختلف محلول را نشان می دهد. تصاویر کاهش روند طیف عبور از ۹۰٪ به ۵۰٪ را با افزایش حجم محلول نشان می دهند.



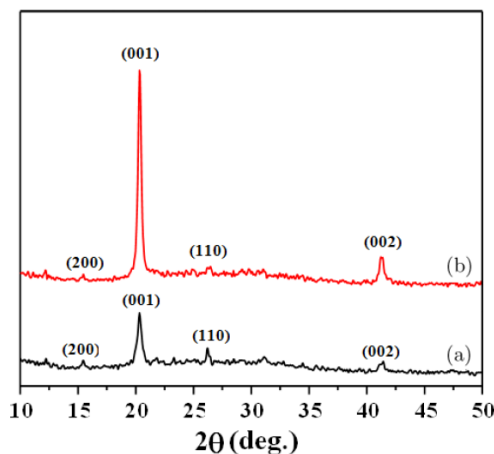
شکل ۱-۸: طیف عبور لایه های نازک V_2O_5 تهیه شده با حجم های مختلف محلول [۲۷].

شکل ۱-۹ تحلیل داده های اپتیکی جهت تعیین گاف نواری لایه های نازک V_2O_5 تهیه شده را نشان می دهد. نتایج حاکی از آن است که با افزایش حجم محلول گاف نواری نمونه ها از ۲/۶۴ به ۲/۱۴ eV کاهش پیدا کرده است.



شکل ۹-۱: گاف نواری لایه های نازک V_2O_5 تهیه شده با حجم های مختلف محلول [۲۷].

شکل ۱۰-۱ پراش XRD لایه های نازک V_2O_5 تهیه شده با حجم های مختلف محلول را نشان می دهد. طیف XRD نمونه های سنتز شده شامل قله های پراش در امتداد صفحه های (200) ، (001) ، (110) ، (002) می باشد. این الگوها شکل گیری لایه های نازک V_2O_5 با ساختار ارتورومبیک با جهت گیری ترجیحی (001) را تایید می کند.



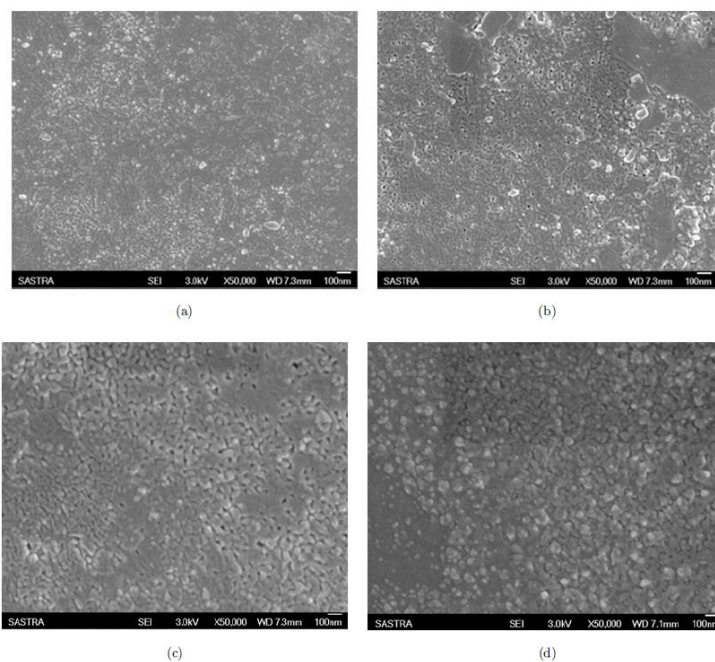
شکل ۱۰-۱: الگوی پراش پرتو ایکس لایه های نازک V_2O_5 در حجم های (a) ۱۰ ml، (b) ۵۰ ml [۲۷].

میانگین اندازه بلورک ها، قله های ترجیحی، شدت قله و FWHM حاصل از پراش XRD برای قله ترجیحی (001) در جدول ۳-۱ خلاصه شده است.

جدول ۱-۳: اندازه بلورک ها، قله های ترجیحی و شدت قله (۰۰۱) برای لایه های نازک V_2O_5 تهیه شده در حجم های ۱۰ و ۵۰ ml [۲۷].

Parameters	10 mL	50 mL
Preferential peak	(0 0 1)	(0 0 1)
Peak intensity (a.u.)	485	1511
FWHM (β) (deg.)	0.42	0.18
Crystallite size (D) (nm)	15	45

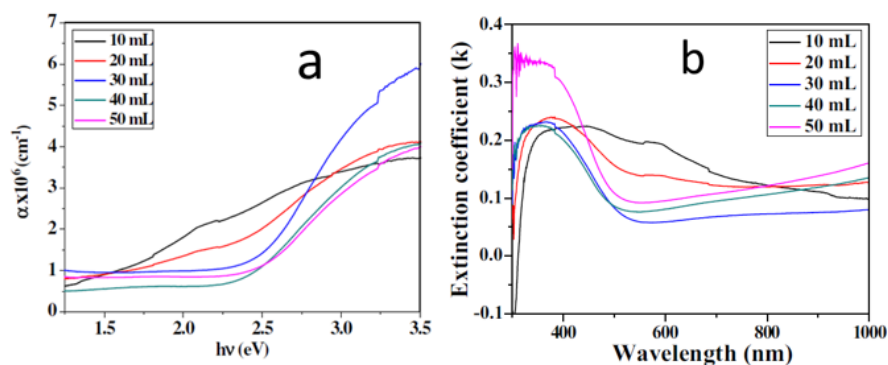
شکل ۱-۱۱ تصاویر FESEM لایه های نازک مورد بررسی را با مقیاس ۱۰۰ nm نشان می دهد. با توجه به تصاویر اندازه متوسط نانو ذرات شکل گرفته با افزایش حجم محلول، ۱۵ تا ۵۰ nm گزارش شده است.



شکل ۱-۱۱: تصاویر FESEM لایه های نازک V_2O_5 در حجم های، (a) ۱۰ ml، (b) ۳۰ ml، (c) ۴۰ ml و (d) ۵۰ ml [۲۷].

شکل ۱-۱۲ وابستگی طول موجی (a) ضریب جذب و (b) ضریب خاموشی لایه های نازک V_2O_5

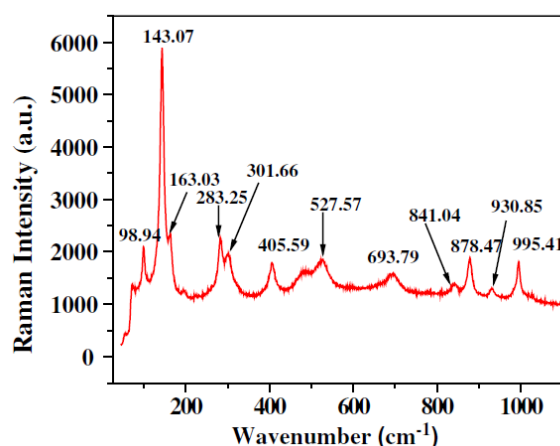
تهیه شده با حجم های مختلف محلول را نشان می دهد. با توجه به این نتایج مقدار ضریب خاموشی با افزایش ضخامت لایه ها افزایش یافته است.



شکل ۱-۱۲: تصاویر (a) ضریب جذب و (b) ضریب خاموشی لایه های نازک V_2O_5 با حجم های مختلف محلول [۲۷].

شکل ۱-۱۳ طیف رامان لایه های نازک V_2O_5 تهیه شده با حجم های مختلف محلول را نشان می

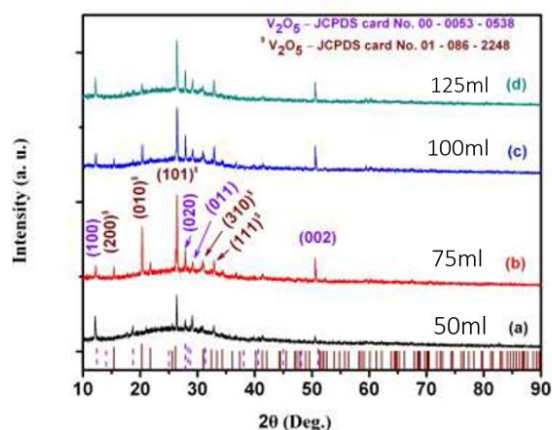
دهد. با توجه به این نتیج حضور قله های تیز در طیف رامان حاکی از بلورینگی خوب لایه های نازک V_2O_5 می باشد. قله های واقع در موقعیت های $527/57$ ، $693/79$ و $995/41 \text{ cm}^{-1}$ به ترتیب متناظر با مد ارتعاش کششی $V=O$ و V_2-O ، V_3-O هستند. قله های واقع در موقعیت های $283/25 \text{ cm}^{-1}$ و $405/59$ متناظر با مد ارتعاش خمشی $V-O$ می باشند. سرانجام قله ی واقع در 300 cm^{-1} وابسته به مد ارتعاش خمشی برای پیوندهای V_3-O و $V-O-V$ می باشد.



شکل ۱-۱۳: طیف رامان لایه های نازک V_2O_5 تهیه شده با حجم های مختلف محلول [۲۷].

منه و همکاران [۲۸] در گزارشی دیگر به منظور کاربرد در حسگری گازی به روش اسپری پایرولیز با محلول هایی با حجم های مختلف ۵۰، ۷۵، ۱۰۰ و ۱۲۵ml که از حل کردن به ترتیب ۰/۱۶، ۰/۳۲، ۰/۴۸ و ۰/۶۴gr پودر VCL_3 در آب مقطر در دمای اتاق تهیه کرده و به سنتز لایه های نازک بر روی زیرلایه شیشه ای در دمای لایه نشانی $400^{\circ}C$ پرداخته اند. سایر پارامترهای رشد عبارتند از: فاصله نازل اسپری تا زیرلایه شیشه ای ۲۷/۵cm، آهنگ لایه نشانی ۱/۵ml/min و غلظت محلول ۳۰mM، که در طول فرآیند لایه نشانی ثابت نگه داشته شده اند. آن ها به منظور بررسی نمونه های خود از روش های مشخصه یابی پراش پرتو ایکس (XRD)، مورفولوژی سطح (FESEM)، خواص اپتیکی (طیف جذب، گاف نواری) استفاده کرده اند.

شکل ۱-۱۴ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) لایه های نازک V_2O_5 تهیه شده با حجم های مختلف محلول اسپری را نشان می دهد.



شکل ۱-۴: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) لایه های نازک V_2O_5 تهیه شده با حجم های مختلف محلول اسپری [۲۸].

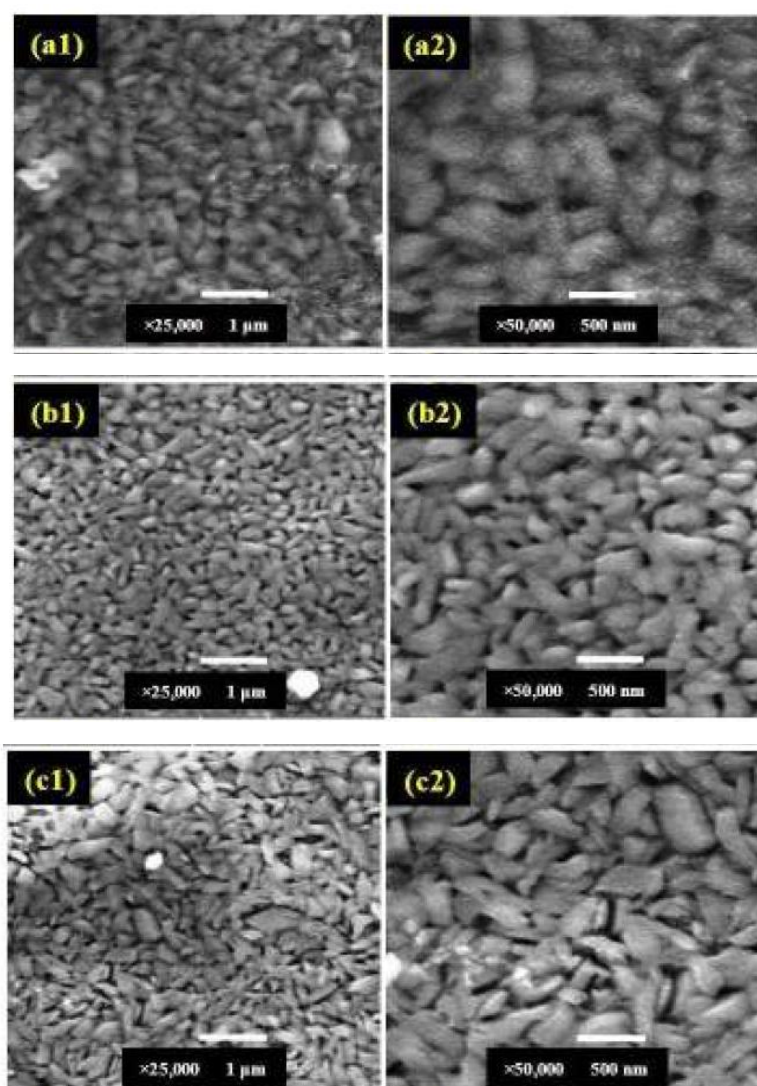
نتایج حاکی از آن است که لایه های نازک تهیه شده با حجم های مختلف محلول اسپری دارای فاز بس بلوری V_2O_5 با ساختار ارتورومبیک هستند. مشاهده می شود که شدت قله (010) و (101) با افزایش حجم محلول (افزایش ضخامت لایه ها) از ۵۰ تا ۷۵ml افزایش می یابد و سپس برای حجم های ۱۰۰ و ۱۲۵ml کاهش می یابد که ناشی از تشکیل مواد پودری است که می تواند به راحتی پاک شود. اندازه بلورک ها وابسته به جهت گیری (101) با استفاده از رابطه شرر محاسبه شده و نتایج آن در جدول ۴-۱ به همراه ضخامت لایه های سنتز شده ذکر شده است.

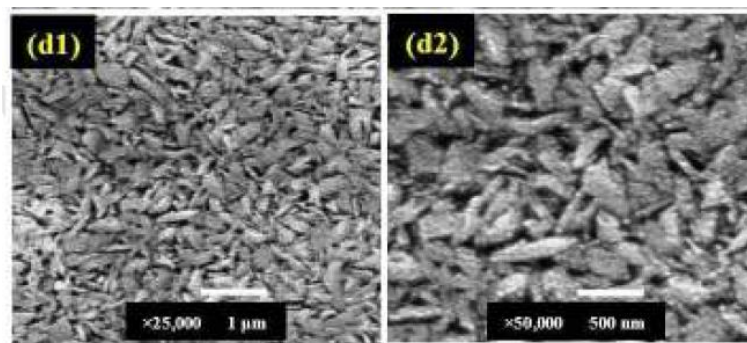
جدول ۴-۱: ضخامت و اندازه بلورک ها وابسته به جهت گیری بلوری (101) برای لایه های نازک V_2O_5 [۲۸].

Solution quantity (ml)	Film thickness (nm)	XRD results
		Crystallite size for $(101)^s$ plane (nm)
50	423	81
75	559	81
100	694	82
125	730	82

شکل ۱-۱۵ تصاویر FESEM لایه های نازک V_2O_5 تهیه شده با حجم های مختلف محلول اسپری را نشان می دهد. در حجم ۵۰ml مورفولوژی سطح فشرده شده است به همین علت گاز نمی

تواند به لایه حساس نفوذ کند و واکنش گاز تنها در سطح لایه اتفاق می افتد. در حجم ۷۵ml نانومیله های یکنواخت تشکیل شده است. این نانومیله های به هم پیوسته باعث افزایش تخلخل شده که نفوذ گاز را افزایش می دهند. حفره های موجود در بین نانومیله ها کمک می کند تا واکنش مولکول های گاز در سطح بیرونی و همچنین سطح داخلی بهتر عمل کند. در حجم ۱۰۰ml نانومیله ها بیشتر متراکم و فشرده شده اند و برای حجم ۱۲۵ml نانومیله های نسبتاً مسطح با اتصال باریکی بین آن ها بر روی سطح لایه مشاهده شده است.

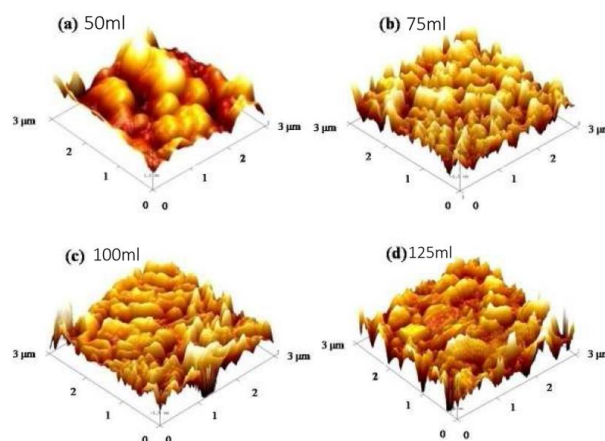




شکل ۱-۱۵: تصاویر میکروسکوپ FESEM لایه های نازک V_2O_5 با حجم های (a) ۵۰ ml، (b) ۷۵ ml، (c) ۱۰۰ ml، (d) ۱۲۵ ml [۲۸]

شکل ۱-۱۶: تصاویر AFM سه بعدی از نمونه ها در ابعاد $3\mu m \times 3\mu m$ نمونه های V_2O_5 را نشان

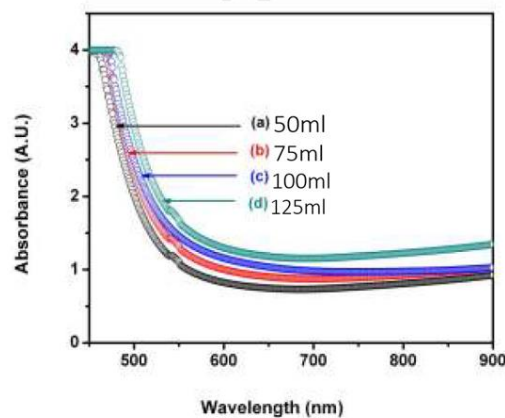
می دهد.



شکل ۱-۱۶: تصویر AFM مربوط به لایه های نازک V_2O_5 با حجم های مختلف محلول اسپری [۲۸].

برای حجم ۵۰ ml زبری سطح پایین تر (33nm) و تخلخل لایه کمتر است که در نتیجه جذب و پاسخ گاز را کاهش می دهد. برای حجم ۷۵ ml زبری سطح بیشتر (39nm) و تخلخل بیشتر است که این امر باعث ایجاد تهی جاهای اکسیژن در لایه می شود و جذب بیشتری صورت می گیرد.

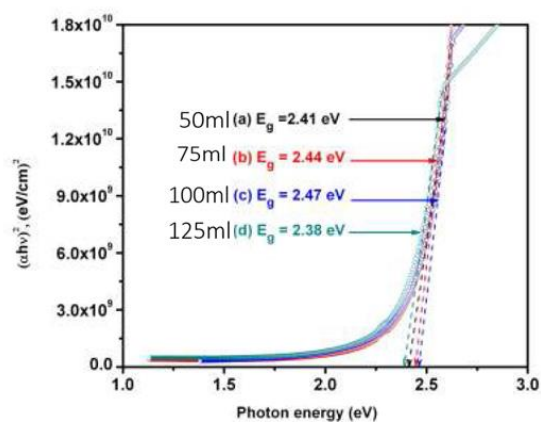
شکل ۱-۱۷: طیف جذب نوری نمونه های V_2O_5 را نشان می دهد.



شکل ۱-۱۷: طیف جذب لایه های نازک V_2O_5 با حجم های مختلف محلول اسپری [۲۸].

افزایش ضخامت لایه ها باعث افزایش جذب لایه ها شده است که ناشی از افزایش پراکندگی فوتون از سطح است زیرا لایه های ضخیم تر دارای اتم های بیشتری روی سطح هستند.

شکل ۱-۱۸ گاف نواری نمونه های V_2O_5 را نشان می دهد. مقادیر انرژی برای گاف نواری نمونه های V_2O_5 با حجم های محلول ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۲۵ ml به ترتیب ۲/۴۱، ۲/۴۴، ۲/۴۷، ۲/۳۸ eV بدست آمده است. کاهش گاف نواری برای نمونه با حجم ۱۲۵ ml به علت تهی جابهای یون اکسیژن در شبکه V_2O_5 است که باعث ایجاد نقص (تله) در سطوح انرژی پایین نور رسانش به وسیله به دام اندازی الکترون ها می شود.



شکل ۱-۱۸: تحلیل داده های جذب به منظور تعیین گاف نواری لایه های نازک V_2O_5 با حجم های مختلف محلول اسپری [۲۸].

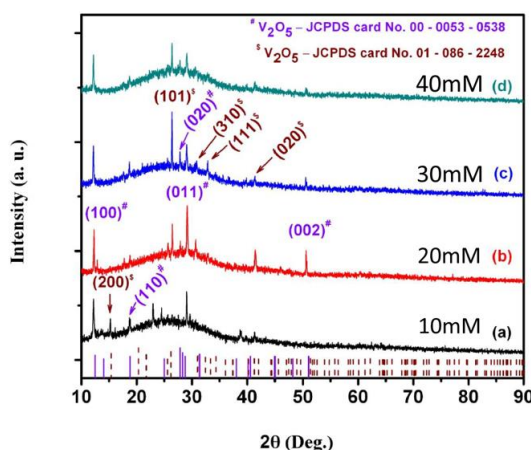
۳-۴-۱ مطالعه اثر غلظت محلول بر خواص فیزیکی لایه های نازک V_2O_5 اسپری

شده

منه و همکاران [۲۹] به منظور کاربرد در حسگری گازی به روش اسپری پایرولیز با محلول هایی با غلظت های مختلف ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰mM محلول را با حل کردن ۰/۰۸، ۰/۱۶، ۰/۲۴ و ۰/۳۲gr پودر VCl_3 در ۵۰ml آب مقطر در دمای اتاق تهیه کرده و به سنتز لایه های نازک بر روی زیرلایه شیشه ای در دمای بهینه شده $400^{\circ}C$ پرداخته اند. سایر پارامترهای رشد عبارتند از: فاصله نازل اسپری تا زیرلایه شیشه ای ۲۷/۵cm، گاز حامل هوا و آهنگ محلول اسپری ۱/۵ml/min است که در طول فرآیند لایه نشانی ثابت نگه داشته شده اند آن ها به منظور بررسی نمونه های خود از روش های مشخصه یابی پراش پرتو ایکس (XRD)، مورفولوژی سطح (AFM، FESEM)، خواص اپتیکی (طیف جذب، گاف نواری) استفاده کرده اند.

شکل ۱-۱۹ الگوهای پراش XRD لایه های نازک V_2O_5 تهیه شده با غلظت های مختلف را نشان

می دهد.



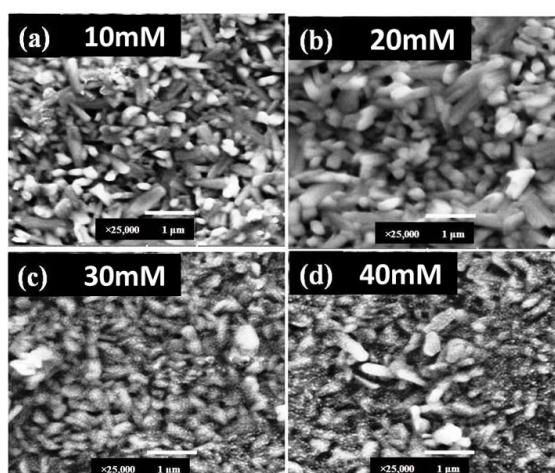
شکل ۱-۱۹: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) لایه های نازک V_2O_5 تهیه شده با غلظت های مختلف محلول اسپری [۲۹].

نتایج حاکی از آن است که لایه های تهیه شده با غلظت های محلول مختلف دارای فاز بس بلوری V_2O_5 با ساختار ارتورومبیک هستند. شدت بیشینه قله (۱۰۱) مربوط به نمونه تهیه شده با غلظت محلول ۳۰ mM است. با توجه به نتایج جدول ۱-۵ ابعاد بلورک ها برای نمونه های با غلظت محلول های اسپری در بازه ۱۰ تا ۳۰ mM تغییر قابل ملاحظه ای نداشته اند. این امر می تواند ناشی از وجود فضای کافی و بهینه برای حرکت گرمایی بلورک ها وابسته به انرژی گرمایی یون ها بر روی زیرلایه باشد. اما در نمونه با غلظت محلول ۴۰ mM اندازه بلورکی به طور ناگهانی کاهش پیدا کرده است که می تواند به علت تحرک نامناسب یونی جهت رشد ساختار بلوری باشد. اندازه بلورک ها وابسته به جهت گیری (۱۰۰) با استفاده از رابطه شرر محاسبه شده و نتایج آن در جدول ۱-۵ به همراه ضخامت لایه های سنتز شده ذکر شده است.

جدول ۱-۵: ضخامت و اندازه بلورک ها وابسته به جهت گیری بلوری (۰۰۱) برای لایه های نازک V_2O_5 [۲۹]

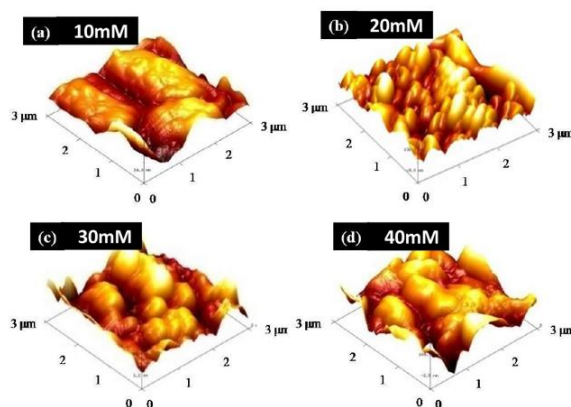
Solution concentration (mM)	Film thickness (nm)	XRD results
		Crystallite size for (100) [#] plane (nm)
10	354	68
20	412	67.7
30	423	67
40	435	56.5

شکل ۱-۲۰ تصاویر FESEM لایه های نازک V_2O_5 تهیه شده با غلظت های مختلف محلول را نشان می دهد. برای لایه های V_2O_5 با غلظت ۱۰ mM، سطح متخلخل با دانه هایی به شکل نانومیله در اندازه های مختلف مشاهده شده است. برای لایه با غلظت ۲۰ mM، افزایش اندازه نانومیله ها و حجم منافذ مشاهده می شود. برای غلظت های ۳۰ و ۴۰ mM مشاهده می شود که نانومیله ها بطور جانبی بر روی نانو ذرات رشد پیدا کرده اند.



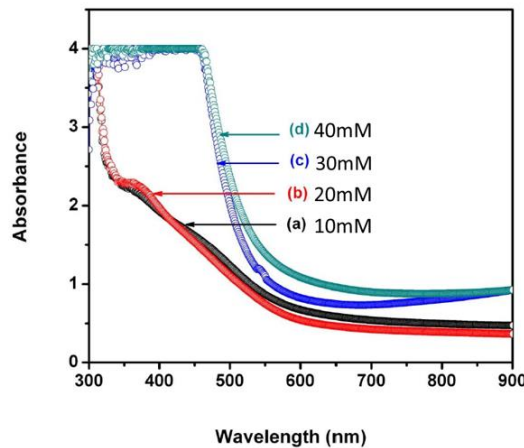
شکل ۱-۲۰: تصاویر میکروسکوپ FESEM لایه های نازک V_2O_5 با غلظت های مختلف محلول اسپری [۲۹].

شکل ۱-۲۱ تصاویر AFM سه بعدی از نمونه ها در ابعاد $3\mu m \times 3\mu m$ نمونه های V_2O_5 را نشان می دهد. سطح پوشیده از دانه ها نشان می دهد که اندازه متوسط آن ها به مرور افزایش یافته است. برای غلظت محلول ۳۰ mM، بیشینه اندازه ذرات $290/6 nm$ است که جایگاه های جذب بیشتری را برای جذب مولکول های گاز روی سطح فیلم فراهم می کند. در نتیجه نسبت به سایر نمونه ها برای حسگری گاز مناسب تر است.



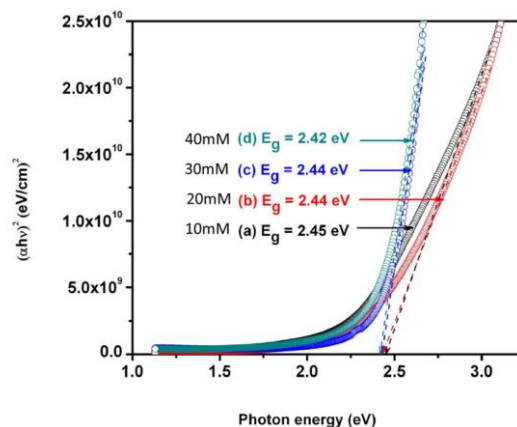
شکل ۱-۲۱: تصویر AFM مربوط به لایه های نازک V_2O_5 با غلظت های مختلف محلول اسپری [۲۹].

شکل ۲۲-۱ طیف جذب نوری نمونه های V_2O_5 را نشان می دهد. مشاهده می شود که با افزایش غلظت محلول از ۱۰ تا ۴۰ mM به دلیل افزایش ضخامت لایه ها، لبه جذب به سمت طول موج های بلندتر انتقال پیدا کرده است.



شکل ۲۲-۱: طیف جذب لایه های نازک V_2O_5 با غلظت های مختلف محلول اسپری [۲۹].

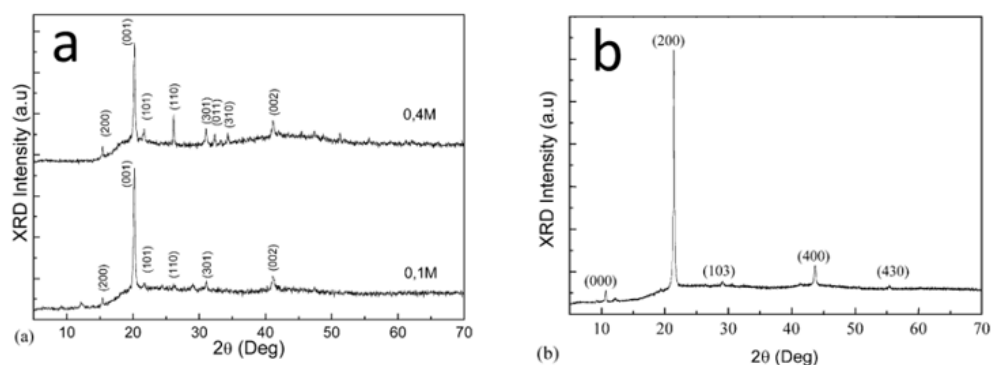
شکل ۲۳-۱ گاف نواری نمونه های V_2O_5 را نشان می دهد. مقادیر انرژی برای گاف نواری نمونه های V_2O_5 با غلظت محلول ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ mM به ترتیب ۲/۴۵، ۲/۴۴، ۲/۴۴، ۲/۴۲ eV بدست آمده است. کاهش گاف نواری از ۲/۴۵ تا ۲/۴۲ eV به از دست دادن اکسیژن (تهی جاهای اکسیژن) در شبکه V_2O_5 نسبت داده شده است.



شکل ۲۳-۱: تحلیل داده های جذب به منظور تعیین گاف نواری لایه های نازک V_2O_5 با غلظت های مختلف محلول اسپری [۲۹].

بوزیدی و همکاران [۳۰] در گزارشی دیگر به روش اسپری پایرولیز محلول تری کلرید وانادیوم با غلظت های مختلف (۰/۱ و ۰/۴ M و ۰/۵ M و دمای زیرلایه ای مختلف بترتیب ۲۰۰ و ۲۵۰°C در آب مقطر دوبار تقطیر را روی زیرلایه های شیشه ای لایه نشانی کردند. هوای فشرده با فشار 6N/cm^2 به عنوان گاز حامل مورد استفاده قرار گرفته، آهنگ اسپری محلول ۵ml/min و فاصله نازل تا زیرلایه ۲۷cm در نظر گرفته شده است. آن ها به منظور بررسی نمونه های خود از روش های مشخصه یابی پراش پرتو ایکس (XRD)، مورفولوژی سطح (AFM)، خواص اپتیکی (طیف عبور، گاف نواری) استفاده کرده اند.

شکل ۱-۲۴ الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه های با غلظت ۰/۱ و ۰/۴M با ساختار V_2O_5 و غلظت ۰/۵M با ساختار V_4O_9 را نشان می دهد. جهت گیری ترجیحی در فاز V_2O_5 (شکل ۱-۱۹ (a)) در راستای (۰۰۱) بوده و در فاز V_4O_9 (شکل ۱-۱۹ (b)) جهت گیری ترجیحی (۲۰۰) می باشد. مقادیر ثابت شبکه برای فازهای V_4O_9 و V_2O_5 در جدول ۱-۵ ذکر شده است.



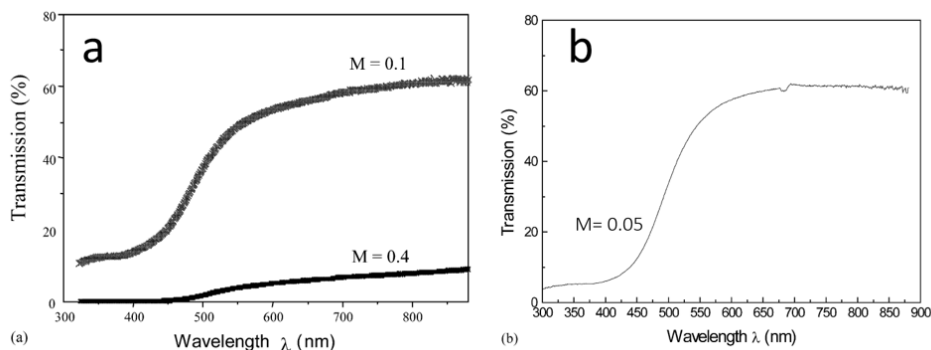
شکل ۱-۲۴: الگوی پراش پرتو ایکس لایه های نازک (a) V_2O_5 و (b) V_4O_9 [۳۰].

جدول ۱-۶: ثابت های شبکه برای لایه های نازک V_2O_5 و V_4O_9 [۳۰].

V_2O_5			
	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Our work	11.52	3.56	4.38

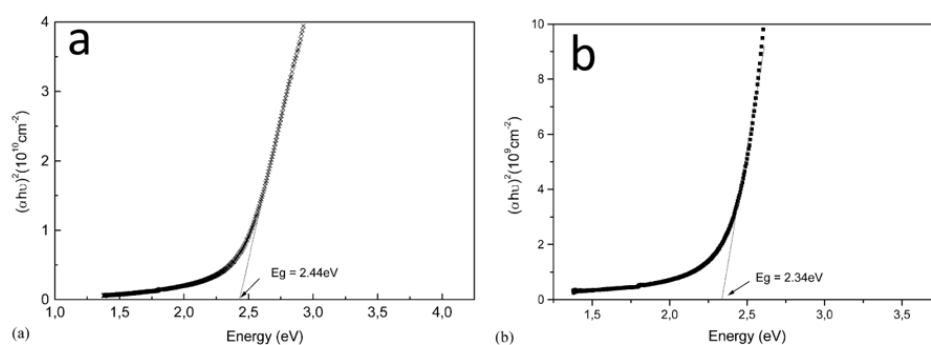
V_4O_9			
Our work	8.704	8.704	9.820

شکل ۱-۲۵ طیف عبور لایه های نازک V_2O_5 و V_4O_9 را نشان می دهد. در تصویر a برای غلظت $M=0.1$ طیف عبور در ناحیه طول موج های بلند به ۶۲٪ می رسد، و برای غلظت $M=0.4$ یک تغییر در آستانه انرژی پایین و کاهش طیف عبور مشاهده می شود. در تصویر b برای نمونه با غلظت $M=0.05$ طیف عبور برای فوتون هایی با انرژی های بالا، در حدود ۵٪ (طول موج های کمتر از ۴۵۰nm) و برای انرژی های پایین به ۶۲٪ افزایش می یابد.



شکل ۱-۲۵: طیف عبور لایه های نازک (a) V_2O_5 و (b) V_4O_9 [۳۰].

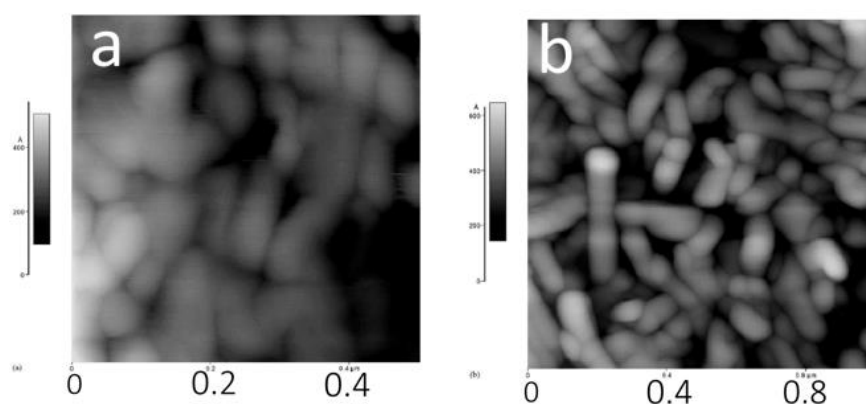
شکل ۱-۲۶. مقدار گاف نواری مستقیم نمونه های V_2O_5 و V_4O_9 حاصل از تحلیل $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ($h\nu$) را نشان می دهد.

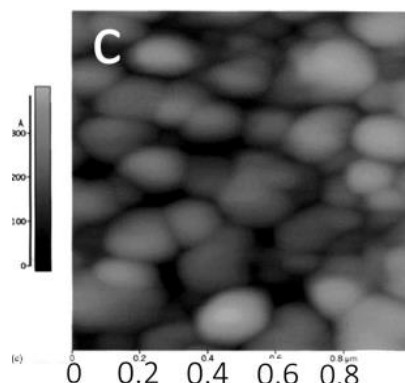


شکل ۲۶-۱: گاف نواری لایه های نازک (a) V_2O_5 و (b) V_4O_9 [۳۰].

مقادیر بدست آمده برای گاف نواری لایه های نازک V_2O_5 و V_4O_9 به ترتیب برابر $2/44$ eV و $2/34$ eV می باشد.

شکل ۲۷-۱ تصاویر AFM مربوط به لایه های نازک V_2O_5 و V_4O_9 را نشان می دهد. اندازه متوسط ذرات برای لایه نازک V_2O_5 در حدود 48nm بدست آمده است. برای لایه نازک با غلظت $0/4\text{M}$ سطح لایه زیرتر از سطح مربوط به غلظت $0/1\text{M}$ است. زبری سطح به ترتیب برای غلظت $0/4\text{M}$ و $0/1\text{M}$ ، برابر 25 و 8nm گزارش شده است. تصویر C مربوط به لایه نازک V_4O_9 می باشد که متشکل از دانه ها با اندازه های مختلف می باشد که میانگین اندازه دانه ها حدود 80nm می باشد.





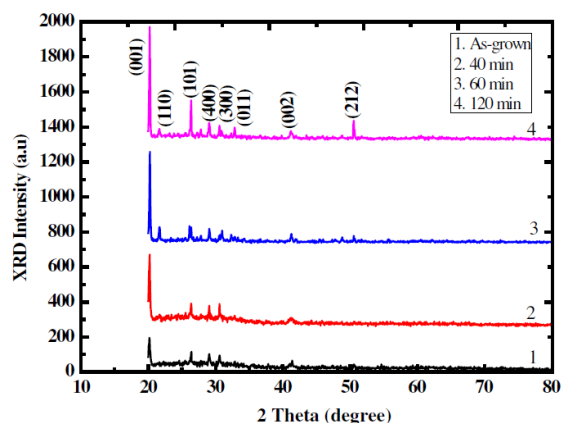
شکل ۱-۲۷: تصاویر AFM مربوط به لایه های نازک V_2O_5 (b,a) و V_4O_9 (c). [۳۰]

۴-۴-۱ تاثیر بازپخت بر روی خواص فیزیکی لایه های نازک V_2O_5 تهیه شده به

روش اسپری پیرولیز

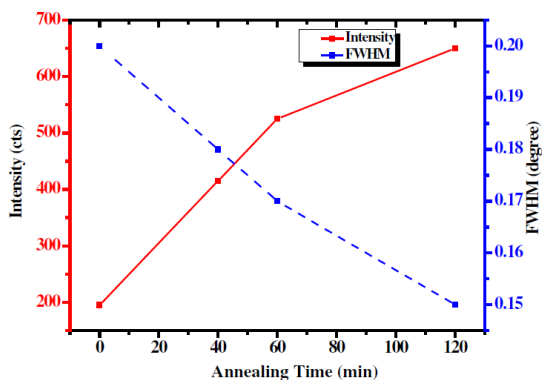
عبدالغفور و همکاران [۳۱] نانو میله های V_2O_5 را به وسیله روش اسپری پیرولیز بر روی زیرلایه شیشه ای، سنتز کردند. محلول اولیه اسپری از حل پودر VCl_3 در ۵۰ ml محلول آب یون زدایی شده بدست آمده است. لایه ها در شرایط بهینه لایه نشانی با غلظت ۰/۰۵M، فشار هوا $6N/cm^2$ ، آهنگ اسپری ۵ml/min، دمای زیرلایه $350^\circ C$ و فاصله نازل تا زیرلایه ۳۵cm رشد داده شده اند. لایه های مورد نظر در کوره کوارتز در دمای $500^\circ C$ به ترتیب در مدت زمان های ۴۰، ۶۰، ۱۲۰min بازپخت شده اند. آهنگ شار اکسیژن ۲L/min در نظر گرفته شده است. آن ها به منظور بررسی نمونه های خود از روش های مشخصه یابی پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی رامان و مورفولوژی سطح (FESEM) استفاده کرده اند.

شکل ۱-۲۸ پراش پرتو ایکس (XRD) نانومیله های V_2O_5 را قبل و بعد از بازپخت در مدت زمان های گوناگون نشان می دهد. طیف XRD نانومیله های لایه نشانی شده شامل قله های پراش در امتداد صفحه های (۰۰۱)، (۱۱۰)، (۱۰۱)، (۴۰۰)، (۰۰۲)، (۲۱۲) می باشد. جهت ترجیحی در این نمونه ها همگی در راستای (۰۰۱) در امتداد محور C است.



شکل ۱-۲۸: پراش XRD نانومیله های V_2O_5 قبل و بعد از بازپخت در مدت زمان های گوناگون [۳۱].

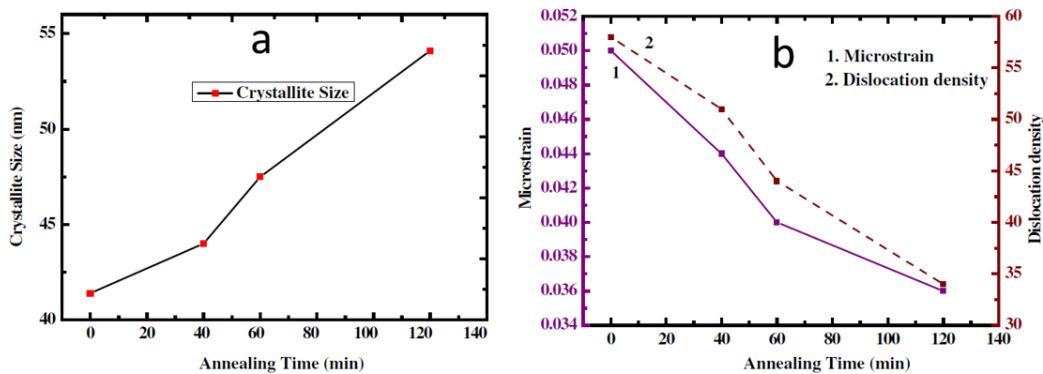
شکل ۱-۲۹ تغییرات FWHM و شدت قله پراش (۰۰۱) بر حسب مدت زمان بازپخت را نشان می دهد. نتایج نشان می دهد که با افزایش مدت زمان بازپخت، شدت قله ترجیحی افزایش می یابد. این روند نشان می دهد که عملیات بازپخت، بلورینگی نانومیله ها را در امتداد صفحه ی C افزایش داده است.



شکل ۱-۲۹: تغییرات FWHM و شدت قله ترجیحی (۰۰۱) بر حسب مدت زمان بازپخت [۳۱].

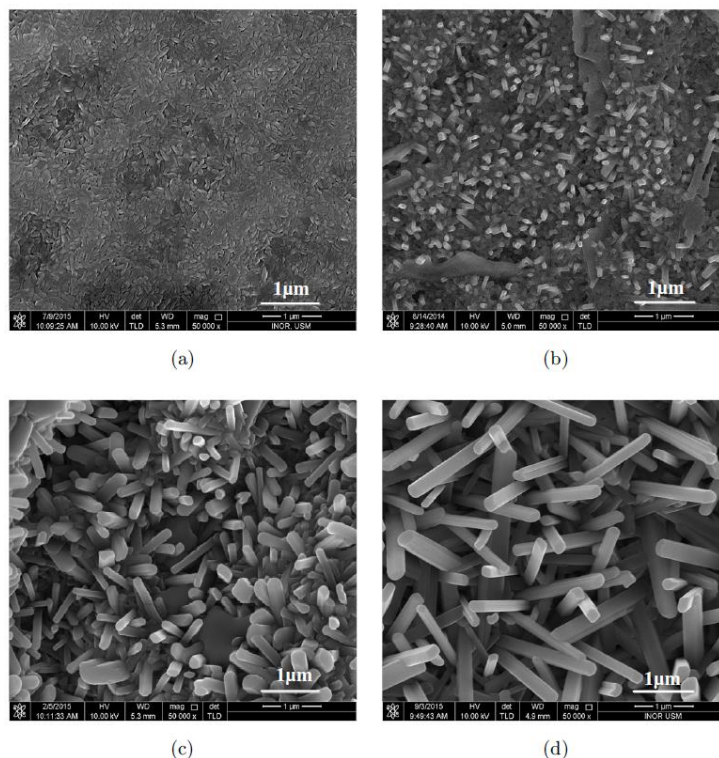
این نتایج حاکی از آن است که عملیات بازپخت به طور قابل توجهی خواص ساختاری را بهبود بخشیده است.

شکل ۳۰-۱ (a) و ۳۰-۱ (b) نحوه تغییرات اندازه بلورک ها، چگالی دررفتگی ها و میکرو کرنش لایه ها بر حسب مدت زمان بازپخت را نشان می دهد. این نتایج حاکی از آن است که اندازه بلورک ها روند افزایشی پیدا کرده در حالی که چگالی دررفتگی ها و میکرو کرنش ها با افزایش زمان بازپخت رو به کاهش گذارده است.



شکل ۳۰-۱ (a) و ۳۰-۱ (b) : تغییرات اندازه بلورک ها، چگالی دررفتگی ها و میکرو کرنش لایه ها بر حسب مدت زمان بازپخت [۳۱].

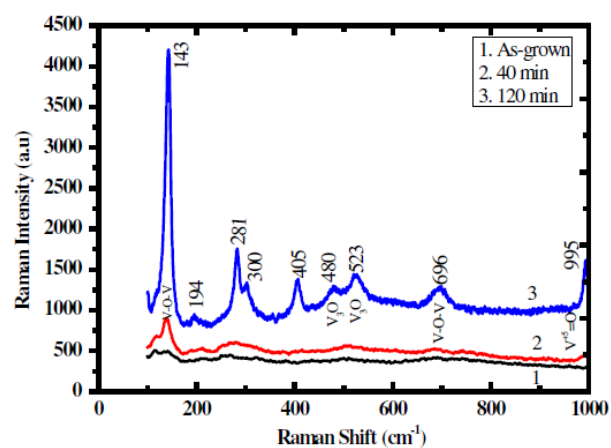
شکل ۳۱-۱ تصاویر FESEM نانومیله های V_2O_5 تهیه شده را قبل و بعد از بازپخت نشان می دهد. شکل ۳۱-۱ (a) شکل گیری غیر یکنواخت لایه های نازک V_2O_5 قبل از بازپخت را نشان می دهد. با توجه به این تصاویر، عملیات بازپخت در دمای $500^{\circ}C$ در محیط O_2 منجر به تبدیل این لایه های نازک به نانومیله های V_2O_5 شده است. با افزایش زمان بازپخت شکل گیری نانومیله های V_2O_5 برجسته تر شده است. بعد از ۴۰ min قرار گرفتن ماده در کوره و بازپخت طول نانو میله ها از ۲۰۰ تا ۶۰۰ nm و قطر آن ها از ۸۰ به ۱۰۰ nm افزایش پیدا کرده است. با افزایش زمان بازپخت تا ۶۰ min قطر نانومیله ها تا ۲۰۰ nm افزایش یافته و تقریباً به صورت عمودی بر روی زیرلایه مرتب شده اند. با افزایش بیشتر زمان بازپخت تا ۱۲۰ min مورفولوژی های میلۀ مانند در مقایسه با نمونه هایی که برای مدت زمان های کمتر بازپخت شده اند متراکم تر و برجسته تر شده اند.



شکل ۳۱-۱ تصاویر FESEM نانومیله های V_2O_5 تهیه شده (a) قبل از بازپخت، (b) ۴۰ min، (c) ۶۰ min و (d) ۱۲۰ min بازپخت [۳۱].

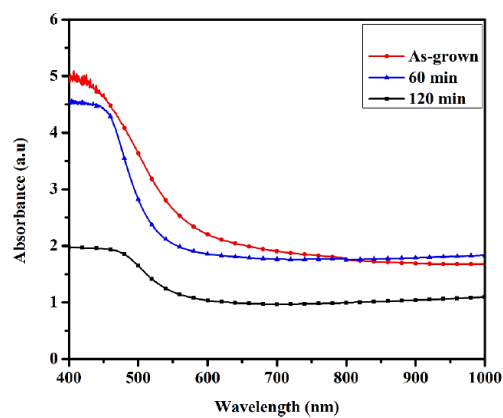
شکل ۳۲-۱ طیف رامان لایه های نازک V_2O_5 تهیه شده را قبل و بعد از بازپخت نشان می دهد. طیف رامان نمونه های تازه رشد یافته با مدهای رامان برای فاز V_2O_5 هماهنگی دارد.

قله تیز در موقعیت 143cm^{-1} مربوط به ارتعاشات زنجیره ای V-O-V است و وجود آن مؤید ساختار ارتورومبیک لایه V_2O_5 است. قله واقع در 995cm^{-1} متناظر با مد کششی اکسیژن $V^{+5}=O$ است که به کیفیت ساختاری لایه های نازک بستگی دارد. در نانومیله های لایه نشانی شده یک مد فونون V_3O در 523cm^{-1} همراه با مد V-O-V در 696cm^{-1} مشاهده شده است. عملیات بازپخت نانومیله های V_2O_5 برای ۴۰ min شدت مد V-O-V در 143cm^{-1} را افزایش داده است. وقتی عملیات بازپخت تا ۱۲۰ min افزایش یافته، مدهای V-O-V و $V^{+5}=O$ به ترتیب در 143 و 995cm^{-1} با شدت بیشتری مشاهده شده است.



شکل ۳۲-۱: طیف رامان لایه های نازک V_2O_5 تهیه شده قبل از بازپخت طیف (۱) و بعد از بازپخت در زمان های ۴۰ min طیف (۲) و ۱۲۰ min طیف (۳) [۳۱].

شکل ۳۳-۱ طیف جذب برای مدت زمان های مختلف بازپخت نانومیله های V_2O_5 را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود با افزایش زمان بازپخت میزان جذب کاهش پیدا کرده است.



شکل ۳۳-۱: طیف جذب برای مدت زمان های مختلف بازپخت نانومیله های V_2O_5 [۳۱].

فصل دوم

مشخصه‌یابی ساختاری نمونه‌ها

۲-۱ مقدمه

مشخصه یابی لایه های نازک و نانو ساختار در واقع، تعیین مشخصات متنوع نانوساختارها از قبیل خواص ساختاری، خواص الکتریکی، خواص نوری و غیره می باشد. برای تعیین هریک از خصوصیات ذکر شده از ابزار و روش هایی استفاده می شود که اطلاعات دقیق و مفیدی را به ما ارائه می دهند. در این فصل به معرفی روش های مشخصه یابی لایه های تهیه شده به روش اسپری پیرولیز می پردازیم.

۲-۲ مشخصه یابی ساختاری

۲-۲-۱ طیف پراش پرتو ایکس

امروزه، پراش پرتو ایکس، از زمان کشف آن توسط رونتگن در سال ۱۸۹۵ میلادی، کاربردهای بسیار گسترده ای پیدا کرده و نه تنها در تعیین ساختارهای پیچیده بلوری، بلکه در زمینه اندازه گیری تنش، تعیین اندازه بلورک ها، مطالعه فازها و آلیاژها، تعیین جهت گیری یک بلور یا مجموعه ای از جهت گیری ها در نمونه های بس بلوری نیز به کار گرفته می شود. طول موج پرتو ایکس که در آزمایش های بلور شناسی مورد استفاده قرار می گیرد $1/54 \text{ \AA}$ می باشد. کوتاه بودن طول موج پرتو ایکس علت اصلی استفاده آن در شناخت ساختار بلوری است، زیرا طول موج پرتو ایکس تقریباً برابر با فاصله اتم ها در شبکه بلوری بوده و این امر باعث فراهم شدن شرایط پراش پرتو ایکس توسط شبکه بلوری می شود. وقتی یک باریکه تکفام پرتو ایکس به سطح یک بلور که از صفحات موازی به فاصله d تشکیل شده، برخورد می کند، بازتاب می کند. بازتابش های پرتو ایکس از این صفحات متوالی منجر به تداخل سازنده یا ویرانگر می شود. طبق قانون براگ (۲-۱) تابش حاصل از صفحات متوالی hkl هنگامی با یکدیگر تداخل سازنده می کنند که اختلاف راه آن ها مضرب درستی از طول موج باشد [۳۲].

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

به ازای مقادیر معین d و λ زوایایی که با قانون براگ بیان می شوند، تنها زوایایی هستند که بازتاب تحت آن ها صورت می گیرد. در زوایای دیگر پرتوهای بازتابی به طور مخرب با یکدیگر تداخل می کنند و در نتیجه باریکه بازتابی ناپدید می گردد.

با استفاده از داده های بدست آمده از آنالیز XRD می توان همچنین اندازه بلورک ها (از رابطه دبای شرر) $(2-2)$ [۳۳] ، چگالی دررفتگی ها $(2-3)$ و کرنش در شبکه بلوری $(2-4)$ [۳۴] را با استفاده از روابط زیر بدست آورد.

$$D = 0.9\lambda/\beta\cos\theta \quad (2-2)$$

که در آن β نیم پهنا در شدت بیشینه، D اندازه بلورک ها، θ زاویه براگ و λ طول موج پرتو ایکس $\text{Cu-K}\alpha$ ($1.5405 \text{ \AA}$) است.

$$\delta = 1/D^2 \quad (2-3)$$

$$\varepsilon = \frac{\lambda}{D\sin\theta} - \frac{\beta}{\tan\theta} \quad (2-4)$$

در این پایان نامه برای مشخصه یابی ساختاری، از دستگاه XRD مدل ADVANCE-BRUKER D8 با طول موج 1.5405 nm در گستره زاویه ای $2\theta = 20-70^\circ$ استفاده شد. شکل ۱-۲ دستگاه XRD واقع در دانشگاه دامغان را نشان می دهد.



شکل ۱-۲: دستگاه XRD مدل ADVANCE-BRUKER D8 دانشگاه دامغان.

۲-۲-۲ مزایای XRD

- ۱- XRD تکنیکی کم هزینه و پرکاربرد است؛ علت این امر اصول فیزیکی ساده این شیوه است.
- ۲- عدم نیاز به خلأ که باعث کاهش هزینه ساخت می شود و آن را در مکانی برتر نسبت به تکنیک های الکترونی قرار می دهد.
- ۳- تکنیکی غیرتماسی و غیرمخرب است و نیاز به آماده سازی سخت و مشکل ندارد.
- ۴- تفسیر داده ها امری نسبتاً ساده می باشد.

۲-۲-۳ معایب XRD

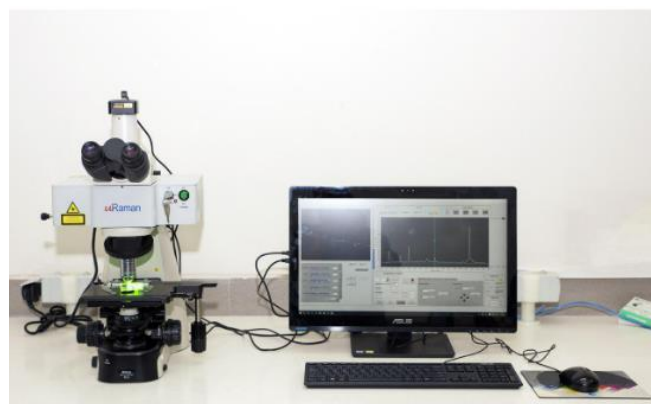
- ۱- قدرت و تفکیک پایین و شدت کم پرتو پراشیده شده نسبت به پراش الکترونی. شدت پرتو الکترونی پراشیده شده در حدود 10^8 بار بزرگتر از پرتو XRD است. نتیجه این امر نیاز به استفاده از نمونه بزرگتر و در نتیجه تعیین اطلاعات به صورت میانگین در XRD است.
- ۲- دسترسی به یک منبع الگوهای پراش استاندارد الزامی است.
- ۳- قله ها ممکن است همپوشی داشته باشند، که احتمال این اتفاق در زوایای بالا بیشتر می شود.

۲-۳ طیف سنجی رامان

طیف سنجی رامان یک تکنیک طیف سنجی مولکولی است (یعنی با شناسایی مولکول ها سر و کار دارد، نه اتمها) که کاربرد های متنوعی در زمینه های تحقیقاتی مختلف پیدا کرده است. تکنیک رامان بر خلاف سال های ابتدایی ابداعش، امروزه بسیار متداول شده و در علوم پایه و کاربردی استفاده فراوانی پیدا کرده است. هنگامی که یک تابش الکترومغناطیس از یک محیط شفاف عبور می کند،

گونه های موجود قسمتی از باریکه را در تمامی جهات پراکنده می کنند . در سال ۱۹۲۸ سی وی رامان کشف کرد که طول موج مربوط به کسر کوچکی از تابش پراکنده شده توسط مولکول های خاص متفاوت از طول موج تابش اولیه است یعنی پراکندگی غیر کشسان رخ می دهد که میزان تفاوت در طول موج ها وابسته به ساختار مولکولی ترکیبات تغییر می کند. طیف سنجی رامان بر اساس تجزیه و تحلیل این تفاوت ها جهت تعیین ساختار مولکولی ترکیبات مختلف شکل گرفته است. در آزمایش های طیف سنجی رامان ، فوتون های تک طول موج لیزر بر روی نمونه متمرکز می شود. فوتون ها با مولکول ها برهمکنش می کنند و بازتابیده، جذب یا پراکنده می شوند. در واقع آنالیز رامان فوتون های پراکنده شده را مطالعه می کند. غالباً فوتون هایی که با مولکول ها برهمکنش می کنند، به طور الاستیک پراکنده می شوند. اما تقریباً از هر یک میلیون فوتون، یک فوتون به طور غیرالاستیک پراکنده می شود. در پراکندگی رامان، فوتون فرودی با ماده برهمکنش می کند و طول موج آن به سمت طول موج های بیشتر یا کمتر تغییر می یابد. تغییر به طول موج های بزرگتر غالب است و این پراکندگی را رامان استوکس می گویند. طیف سنجی رامان برای شناسایی ساختار مولکولی بسیار مناسب است. با این روش تعیین فرکانس های چرخشی و ارتعاشی مولکول، ارزیابی هندسی و حتی تقارن مولکول ها امکان پذیر است. در برخی موارد که امکان تعیین ساختار مولکولی وجود ندارد، می توان با تکیه بر فرکانس های ثبت شده، قرار گرفتن اتم ها در یک مولکول را بررسی کرد. چون طیف سنجی رامان را می توان به راحتی برای مطالعه اجزاء و گروه های شیمیائی در محیط آب به کار برد، استفاده از این تکنیک در مطالعه موجودات زنده نیز از اهمیت خاصی برخوردار است. از نظر دستگاهی می توان مهمترین اجزاء یک دستگاه رامان را منبع و سیستم طیف سنج آن دانست. منابع مورد استفاده در روش رامان اکثراً لیزری هستند، چون شدت آنها به اندازه کافی زیاد است که بتوانند یک پراکندگی رامان قابل قبول ایجاد نمایند. متداولترین منابع لیزری مورد استفاده عبارتند از: لیزر یون آرگون با طول موجهای ۴۸۸ و ۵۱۴/۵nm ، یون کریپتون با طول موج های نزدیک به ۵۳۱ و ۶۴۷nm، هلیوم/نئون با طول موج ۶۳۲/۸ nm ، لیزر دیودی با طول موج ۷۸۲ و ۸۳۰nm و لیزر

Nd/YAG با طول موج 1064nm . از آنجا که فرکانس منبع تاثیر بسزایی روی شدت قله های رامان یک گونه دارد، انتخاب منبع مورد استفاده با توجه به شرایط نمونه انتخاب می شود. شکل ۲-۲ دستگاه رامان واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود را نشان می دهد. این دستگاه محصول شرکت Avantes مدل uRaman-532-Ci است. مشخصات فنی شامل: لیزر با طول موج 532nm ، گستره طیف سنجی $4000-100\text{cm}^{-1}$ ، قدرت طیف سنجی 16cm^{-1} ، این دستگاه قابلیت طیف سنجی برای نمونه های جامد و مایع را در ابعاد و حجم مختلف داراست.



شکل ۲-۲: دستگاه uRaman واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود.

۲-۳-۱ مزایای طیف سنجی رامان

۱- قدرت تفکیک بالاتر نسبت به آنالیز FT-IR

۲- عدم نیاز به خلاء و مناسب برای مواد شبه فرار

۳- آزمونی غیر مخرب

۲-۳-۲ محدودیت های طیف سنجی رامان

۱- اطلاعات محدود در خصوص مواد غیرآلی (نیاز به استاندارد سازی)

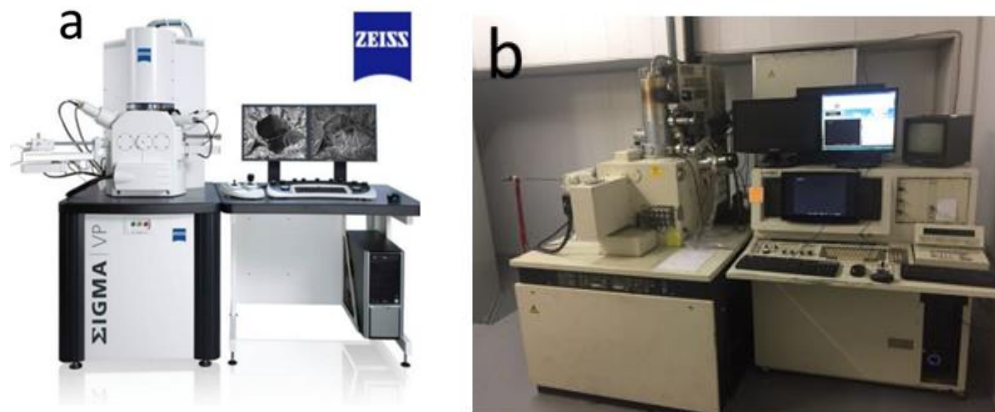
۴-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)

برای مشاهده و مطالعه ریزساختار و دانه بندی لایه ها و اثر ناخاصی بر روی مورفولوژی سطحی آن ها، با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطح لایه ها می توان اطلاعات مهمی کسب کرد. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی ، تصاویری با قدرت تفکیک و بزرگ نمایی بسیار بالا از سطح لایه بدست می آید.

میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از جمله میکروسکوپ های الکترونی است که قابلیت عکس برداری از سطوح با بزرگنمایی ۱۰ تا ۱۰۰۰۰۰ برابر و قدرت تفکیکی تا حدود ۳ nm را دارد. اساس کار دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مبتنی بر پدیده تونل زنی با اعمال یک میدان قوی می باشد. هرچقدر که میدان اعمالی قوی تر باشد امکان شار الکترونی بالاتر خواهد رفت و در نتیجه احتمال تونل زنی الکترون با توجه به کاهش سد پتانسیل نیز افزایش خواهد یافت. معمولا برای بدست آوردن بهره بزرگتر برای تولید جریان الکتریکی لازم است از فلزی با نوک تیز استفاده شود و برای جلوگیری از اکسید شدن نوک فلز به خلاء بسیار بالا نیاز است. الکترون های ایجاد شده را می توان به کمک میدان مغناطیسی کانونی کرده و باریکه الکترونی مناسبی تولید کرد. بر اثر برخورد باریکه الکترونی با ماده، الکترون های ثانویه تولید می شوند. این پرتو الکترون های ثانویه که از نزدیکی سطح گسیل می شوند، حاوی اطلاعاتی از مشخصات سطحی یا ریخت شناسی سطح نمونه هستند [۳۵]. به منظور بررسی مواد نیمرسانا و نارسانا معمولا سطح نمونه را با لایه ای از کربن، طلا یا آلیاژ طلا بخاطر ایجاد اتصال الکتریکی خوب بین نمونه و دستگاه پوشش می دهند.

تصاویر ارائه شده در این پایان نامه با استفاده از دستگاه FESEM مدل Hitachi S-4160 و دستگاه FESEM مدل سیگما VP-500 شرکت ZEISS آلمان گرفته شده است. شکل ۲-۳ دستگاه

میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی واقع در دانشگاه تهران و شرکت دی پترونیک تهران را نشان می دهد.



شکل ۲-۳: (a) دستگاه FESEM مدل سیگما VP-500 شرکت ZEISS آلمان واقع در شرکت دی پترونیک تهران، (b) دستگاه FESEM مدل Hitachi S-4160 واقع در دانشگاه تهران.

۲-۴-۱ برخی کاربردهای آنالیز FESEM

- ۱- تهیه تصاویر میکروسکوپی با بزرگنمایی و قدرت تفکیک بالا در حد نانومتر.
- ۲- تعیین جنس و ضخامت پوشش های چند لایه با ضخامت کمتر از $(1\mu m)$.
- ۳- بررسی مورفولوژی انواع نمونه ها (پودری، کپه ای و غیره).
- ۴- تعیین اندازه ذرات در ابعاد نانومتری (کوچکتر از $100nm$).

۲-۴-۲ مزایای آنالیز FESEM

- ۱- آنالیز سریع، نسبتاً کم هزینه و بدون محدودیت در شکل نمونه.
- ۲- تصاویری واضح تر با رزولوشن 1 تا $0.5nm$.

۲-۴-۳ محدودیت های آنالیز FESEM

۱- محدودیت برای تصویر برداری از نمونه های مرطوب و روغنی.

۲- اعمال خلاء می تواند منجر به تخریب ساختار نمونه های حساس گردد.

۳- نمونه های لایه نازک با استحکام مکانیکی ضعیف ممکن است بر اثر بمباران الکترون آسیب دیده و عکس برداری در بزرگنمایی های بالا صورت نگیرد.

۲-۵ دستگاه طیف سنجی مرئی فرابنفش (UV-Vis)

دستگاه طیف سنج نوری وسیله ای است جهت اندازه گیری طیف های عبور، جذب و بازتاب نمونه هایی که به صورت لایه نازک یا پودری تهیه می شوند. به کمک طیف عبور اپتیکی لایه های نازک و روابط فیزیکی وابسته می توان به برخی از خصوصیات از جمله ضریب شکست، ضریب خاموشی، ضریب جذب، گاف نواری و غیره پی برد. دستگاه اسپکتروفوتومتر شامل دو جایگاه یکی جهت قرار گیری نمونه مرجع و دیگری نمونه شاهد (زیرلایه شیشه ای) می باشد. دستگاه پس از پردازش داده ها درصد عبور لایه مورد نظر را نسبت به نمونه شاهد به دست می آورد. برای مشخصه یابی اپتیکی لایه ها از دستگاه طیف سنجی UV-Vis مدل Shimadzo در گستره طول موج های ۱۱۰۰-۳۰۰ nm استفاده گردید. شکل ۲-۳ دستگاه اسپکتروفوتومتر موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود را نشان می دهد.



شکل ۲-۴: دستگاه طیف سنجی UV-Vis مدل Shimadzu واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود.

۲-۵-۱ ضریب جذب، ضریب خاموشی و ضریب شکست

به کمک داده های طیف عبور و با داشتن ضخامت نمونه می توان ضریب جذب (α) نمونه ها را با استفاده از رابطه زیر مشخص کرد [۳۶]:

$$\alpha = 2.303a/t \quad (۲-۵)$$

در این رابطه a جذب اپتیکی و t ضخامت لایه است.

با استفاده از ضریب جذب نمونه ها می توان ضریب خاموشی نمونه ها را با استفاده از رابطه زیر مشخص کرد:

$$\kappa = \alpha\lambda/4\pi \quad (۲-۶)$$

همچنین با استفاده از داده های طیف بازتاب و ضریب خاموشی نمونه ها می توان ضریب شکست نمونه ها را با استفاده از رابطه زیر مشخص کرد:

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - \kappa^2} \quad (۲-۷)$$

۲-۵-۲ گاف نواری اپتیکی

گاف نواری یکی از مهمترین پارامترهای مشخصه ی یک نیمرسانا می باشد که بزرگی و نوع آن (مستقیم یا غیر مستقیم) تاثیر زیادی بر خواص فیزیکی ماده می گذارد. وقتی که نور به لایه ی مورد مطالعه تابیده شود بسته به انرژی فوتون های فرودی دو حالت امکان وقوع دارد: اگر انرژی فوتون فرودی مساوی یا بزرگتر از انرژی گاف نواری ماده نیم رسانا باشد در این صورت الکترون ها می توانند انرژی لازم برای گذار از نوار ظرفیت به نوار رسانش را بدست آورده و به تراز انرژی بالاتر گسیل شوند در این صورت جذب اتفاق می افتد. اما اگر انرژی فوتون کمتر از گاف نواری ماده باشد فرآیند جذب اتفاق نیفتاده و از ماده عبور می کند. بزرگی و نوع گاف نواری یک ماده نیم رسانا را می توان با استفاده از رابطه تاک (۲-۶) به صورت [۳۷]:

$$(ahv)^n = A(hv - E_g) \quad (۲-۸)$$

مورد مطالعه قرار داد. در این رابطه α ضریب جذب ماده، E_g گاف نواری، A یک ثابت و ν فرکانس فوتون فرودی می باشد. در صورتی که نوع گذار مستقیم باشد $n=2$ و اگر گذار غیرمستقیم باشد $n=5/0$. $n=$ خواهد بود. اندازه گاف نواری، با برون یابی بخش خطی نمودار، با محور افقی $(h\nu)$ به ازای $\alpha=0$ بدست می آید.

۲-۵-۳ دنباله نواری و اثر محدودیت کوانتومی

عوامل مختلفی می تواند بر گاف نواری نیمرساناها تاثیر بگذارد که از جمله آن ها وجود ناخالصی ها و نقایص شبکه ای می باشد که باعث ایجاد ترازهایی دیگر به نام ترازهای گیرنده و دهنده در داخل گاف نواری ماده شده و منجر به تشکیل ترازهایی در ماده موسوم به دنباله نواری می شوند. این پدیده می تواند سبب کاهش گاف نواری در ماده گردد. علاوه بر نواقص شبکه ای اثر محدودیت کوانتومی نیز

می تواند بر گاف نواری اثر بگذارد. اثر محدودیت کوانتومی در مواد هنگامی قابل مشاهده است که ابعاد ذرات تشکیل دهنده لایه با اندازه طول موج دو بروی وابسته به الکترون ها و یا شعاع بوهر اکسیتونی در ماده قابل مقایسه باشد. هنگامی که این مواد در ابعاد کوچک هستند، خواص اپتیکی و الکتریکی آن ها تفاوت اساسی نسبت به مواد کپه ای دارند. با کاهش ابعاد (کمتر 50 nm) طیف انرژی پیوسته الکترونی تبدیل به ترازهای گسسته شده و در نتیجه گاف نواری وابسته به ابعاد ذره نسبت به گاف نواری ماده کپه ای افزایش می یابد. بدین ترتیب کاهش ابعاد ذرات منجر به تغییر طول موج جذبی یا گسیلی به سوی طول موج های کوتاه تر می گردد.

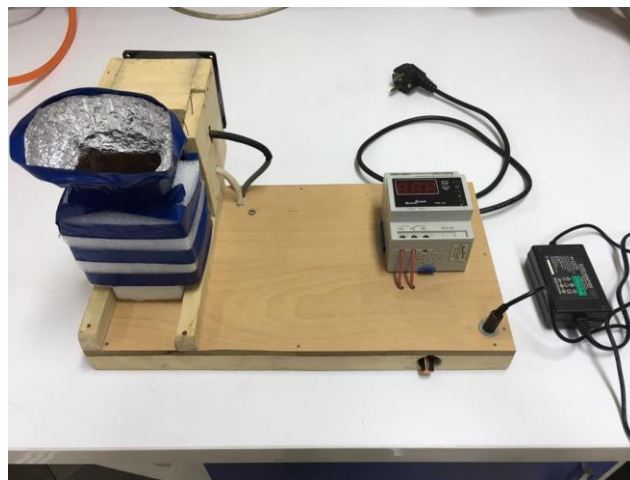
۲-۶ اثر سیبک

دستگاه ترموالکتریک دستگاهی است که می توان از آن برای اندازه گیری توان ترموالکتریک یک ماده و مشخص کردن نوع حامل ها در یک ماده نیم رسانا یا رسانا استفاده کرد. اساس کار آن بر اساس پدیده سیبک است. تغییرات دمایی بین دو نقطه از یک رسانا و یا نیم رسانا باعث ایجاد تغییرات ولتاژ بین این دو نقطه می شود. این تغییرات ولتاژ و گرادیان دمایی به ایجاد میدان الکتریکی منجر می شود، بنابراین ولتاژ ترموالکتریک به ازای تغییرات واحد دمایی در یک رسانا یا نیم رسانا اثر سیبک نامیده می شود. از آزمایش اثر سیبک می توان برای تعیین نوع حامل های اکثریت در یک نیم رسانا و در نتیجه تعیین نوع رسانندگی الکتریکی نیم رسانا استفاده کرد. طبق پدیده سیبک، اگر دوسر یک نیم رسانا در دو دمای متفاوتی قرار گیرند، این اختلاف دما موجب اختلاف پتانسیل بین این دوسر می شود. هرگاه رسانندگی الکتریکی نیم رسانا از نوع n باشد، در این حالت الکترون ها حامل های اکثریت و حفره ها حامل های اقلیت بوده و جریان الکتریکی عمدتاً از طریق سوق الکترون ها ایجاد می شود. وقتی که دو انتهای یک میله رسانا در تماس با دو منبع گرم و سرد قرار گیرد، انرژی الکترون ها در نواحی گرم بیشتر است. بنابراین اثر پخشی الکترون ها از انتهای گرم به سمت انتهای

سرد رخ داده و تا زمانی که میدان ایجاد شده مانع حرکت الکترون ها شود این وضعیت ادامه دارد. برای اندازه گیری خواص ترموالکتریکی و تعیین نوع حامل ها از دستگاهی که در شکل (۲-۴) نشان داده شده است استفاده شده است، که در آن یک طرف نمونه لایه نازک با یک گرماده الکتریکی داغ شده و طرف دیگر آن توسط یک حمام یخ و آب به عنوان ناحیه سرد، در دمای ثابت، سرد نگه داشته شده است. برای انجام آزمایش با ثابت نگه داشتن دمای طرف سرد، طرف دیگر نمونه به تدریج توسط گرماده الکتریکی داغ شده و توسط دو دماسنج قلمی که در هر دو طرف سرد و گرم نمونه قرار گرفته بود، دمای طرف سرد و گرم و همزمان اختلاف پتانسیل ترموالکتریک حاصل بین دو ناحیه توسط ولت متر اندازه گیری شد. در این صورت رابطه مشهور ترموالکتریکی عبارت است از [۳۸]:

$$S = dV/dT \quad (2-9)$$

که در این رابطه، S ضریب سیبک، dV, dT به ترتیب اختلاف دما و اختلاف ولتاژ بین دو سر نمونه هستند.



شکل ۲-۵: دستگاه اندازه گیری ولتاژ ترموالکتریک با تغییرات دما (اثر سیبک) واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود.

۷-۲ مشخصه یابی الکتریکی (I-V)

بررسی خواص الکتریکی مواد عمدتاً بر اساس نظریه نواری صورت می گیرد که در آن ترازهای انرژی الکترونی و چگالی حالت ها، فلز، نیم رسانا و یا عایق بودن ماده را تعیین می کنند. این ترازهای انرژی در مواد کپه ای و در سطح مربوط به لایه های نازک با یکدیگر متفاوت هستند. به این ترتیب که بخشی از ترازهای انرژی ممنوعه در حالت کپه ای مواد تبدیل به ترازهای گسسته مجاز می شوند. همچنین در فصل مشترکی که دو سطح با یکدیگر برهم کنش دارند، ترازهای انرژی دیگری را تحت تاثیر قرار می دهند. در مورد لایه نازک علاوه بر اینکه تعداد حامل های بار کاهش می یابد، به علت کاهش ضخامت لایه حرکت الکترون ها نیز محدود می شود. به همین علت الکترون ها با اندک انحراف از مسیر حرکتشان، باعث کاهش رسانایی می شود. فاصله یک انحراف از مسیر حرکت تا انحراف دیگر راپوش آزاد میانگین می گویند که رسانایی ماده تابع این پارامتر می باشد. ضخامت لایه نازک می تواند کمتر از طول پویش آزاد آن گردد که در این حالت الکترون ها دائماً با دیواره لایه نازک برخورد کرده و رسانایی ماده کاهش می یابد و این به معنی افزایش مقاومت الکتریکی لایه نازک خواهد بود. به منظور بررسی خواص الکتریکی نمونه ها از نمایشگر جریان ولتاژ (شکل ۲-۵) استفاده کرده ایم. به منظور استفاده از این دستگاه محدوده ای از اختلاف پتانسیل E_1 تا E_2 را مشخص کرده و تعداد گام های این روبش و دفعات تکرار این چرخه پتانسیل را تعیین می کنیم. در ادامه با متصل کردن اتصالات الکتریکی دستگاه به پایانه های خروجی قطعه با اعمال ولتاژ در بازه مشخص، میزان جریان عبوری از نمونه را اندازه گیری می کنیم. می توان با استفاده از داده های I بر حسب V مقدار مقاومت الکتریکی لایه نازک را با استفاده از رابطه زیر بدست آورد

$$R = V/I \quad (۱۰-۲)$$

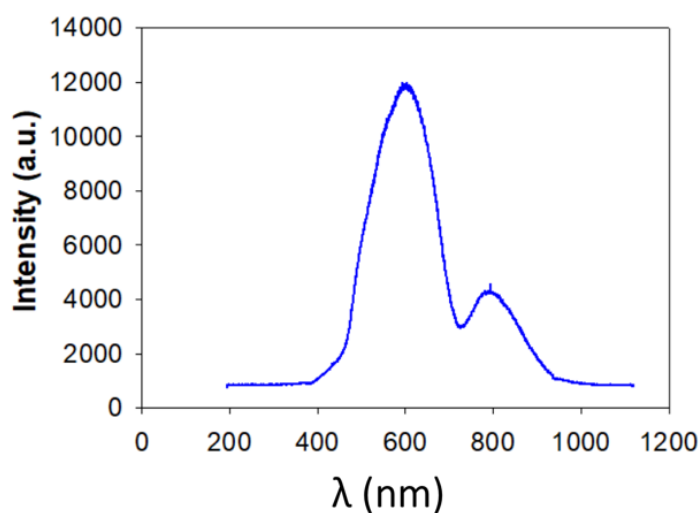
شکل ۲-۶ تصویر نمایشگر I-V به کار گرفته شده در دانشگاه صنعتی شاهرود را نشان می دهد.



شکل ۲-۶ نمایشگر I-V موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود.

۲-۸ مشخصه یابی فوتورسانایی

جهت بررسی فوتورسانایی نمونه ها از لامپ هالوژن با توان الکتریکی $55W$ به عنوان منبع نور استفاده کرده ایم. شکل ۲-۷ طیف نور تولیدی این لامپ را نشان می دهد که با استفاده از دستگاه طیف نگاری نوری مدل HR4000CG-UV-NIR تهیه شده است. مقدار شدت آن در حدود 90 klux می باشد که تقریباً معادل با 970 W/m^2 است.



شکل ۲-۷ طیف نورگسیلی از لامپ LED هالوژن مورد استفاده

به منظور تعیین میزان جریان نوری نمونه ها، جریان در دو حالت تاریکی و روشنایی که توسط مولتی متر اندازه گیری شده را در رابطه زیر قرار می دهیم. میزان جریانی که در اثر تحریک نور به وجود می آید از رابطه زیر بدست می آید.

$$I_P = I_L - I_D \quad (۱۱-۲)$$

در این رابطه I_L جریان در شرایط روشنایی و I_D جریان در شرایط تاریکی می باشد. به این ترتیب انتظار می رود که با تابش نور به نمونه ها افزایش جریان الکتریکی و با قطع آن شاهد کاهش جریان باشیم. علاوه بر این می توان حساسیت نمونه را با استفاده از رابطه زیر تعیین کرد:

$$s = \frac{I_P}{I_D} \times 100 \quad (۱۲-۲)$$

شکل ۸-۲ تصویر دستگاه مورد استفاده در دانشگاه صنعتی شاهرود را نشان می دهد.



شکل ۸-۲: دستگاه فوتورسانایی مورد استفاده در دانشگاه صنعتی شاهرود.

فصل سوم

جزئیات مراحل آزمایشگاهی سنتز لایه های نازک اکسید

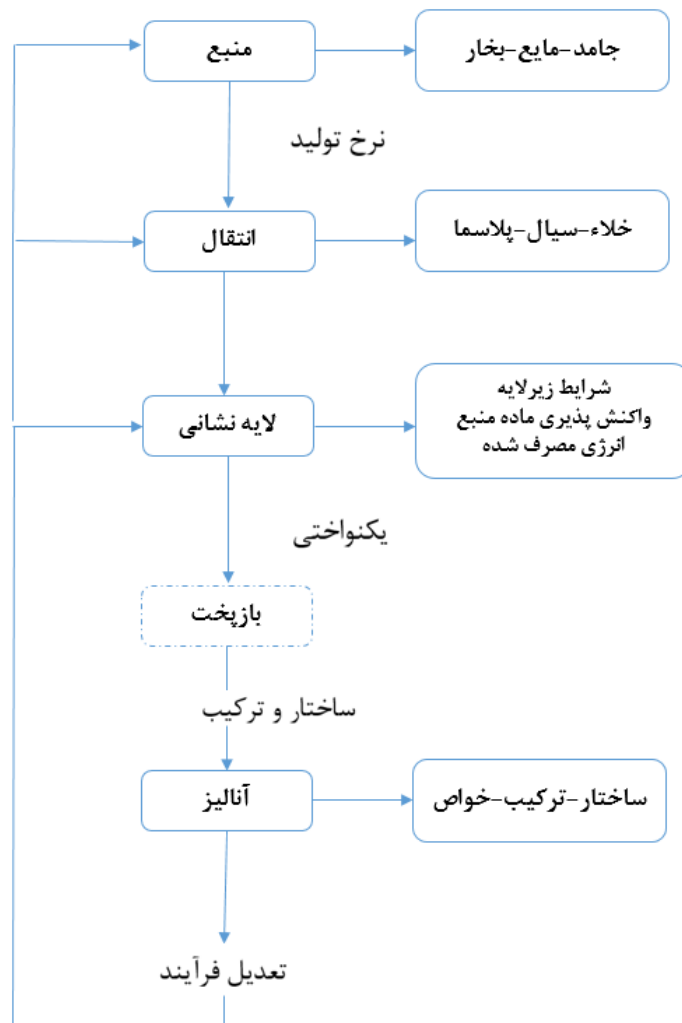
وانادیوم

۳-۱ مقدمه

به لایه ای از مواد با ضخامتی در محدوده یک نانومتر تا چندین میکرومتر، لایه نازک می گویند. وسایل الکترونیکی نیم رسانا و پوشش های اپتیکی از کاربردهای اصلی لایه نازک به شمار می آیند. فرآیند تهیه لایه نازک به صورت همزمان یکی از قدیمی ترین هنرها و یکی از جدیدترین علوم است. لایه نشانی از محلول یک روش قدیمی با سابقه ای طولانی برای تهیه پوشش های نازک است. ویژگی های ساختاری و مورفولوژی لایه های نازک به فرآیند رشد و جوانه زنی آن ها وابسته است. در این فصل پس از توضیح مختصری در مورد روش های رشد، به بررسی روش اسپری پیرولیز جهت تهیه لایه های نازک و نانو ساختار اکسید وانادیوم می پردازیم.

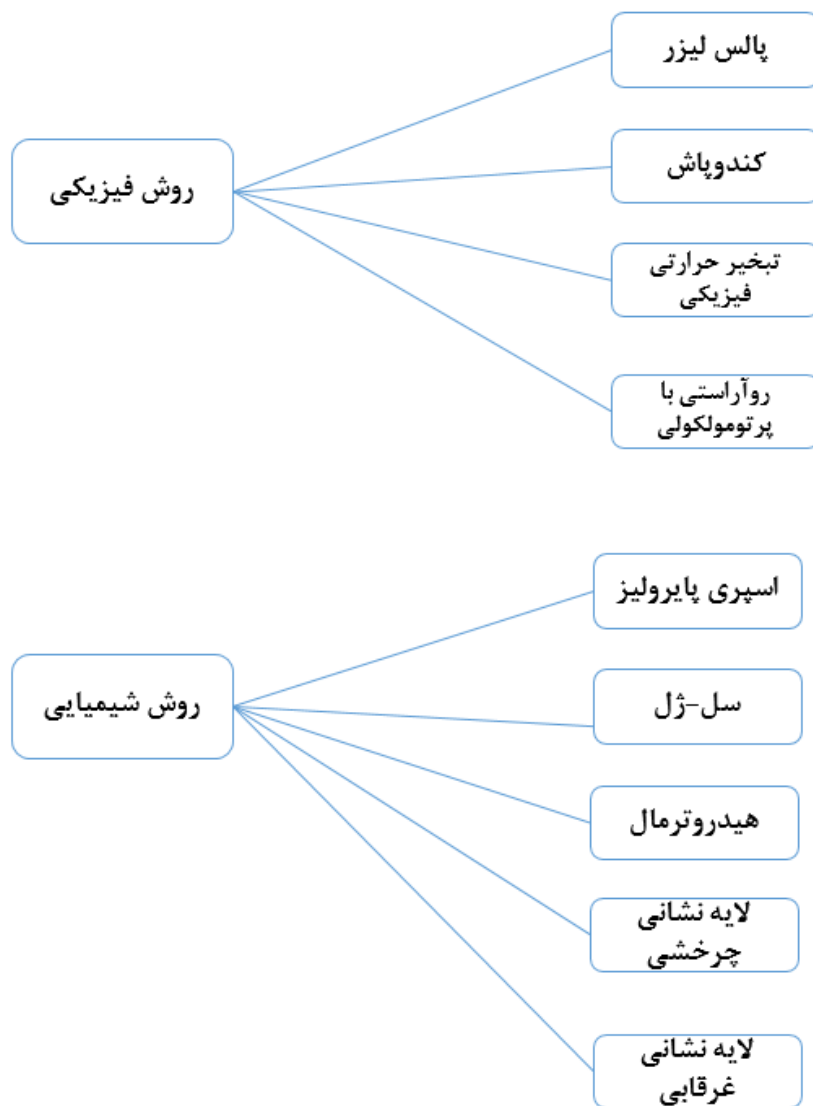
۳-۲ روش های رشد لایه های نازک

همه ی فرآیندهای لایه نشانی شامل چهار یا پنج مرحله متناوب می شوند که در شکل ۳-۱ نشان داده شده است. در ابتدا یک منبع ماده وجود دارد، ماده به زیرلایه انتقال داده می شود و لایه نشانی اتفاق می افتد. در برخی مواقع لایه متعاقبا بازپخت می شود و در نهایت آنالیزهایی برای ارزیابی فرآیند انجام می گیرد. نتایج آنالیزها سپس برای تنظیم شرایط در مراحل دیگر، برای اصلاح خواص لایه های تهیه شده بکار گرفته می شود. ماده تشکیل دهنده لایه می تواند جامد، مایع، بخار و یا گاز باشد. مواد جامد احتیاج به این دارند که تبخیر شوند تا به زیرلایه برسند، و این می تواند با استفاده از گرما دادن یا یک پرتو الکترونی، یا فوتونی پراثری (سائیدگی با لیزر)، یا یون های مثبت (کندوپاش) انجام گیرد. این روش ها در دسته ی لایه نشانی فیزیکی قرار می گیرند. فرآیند های لایه نشانی که از گازها، مایعات تبخیر شونده و یا جامداتی که به صورت شیمیایی به گاز تبدیل می شوند به عنوان ماده استفاده می کنند، در دسته لایه نشانی شیمیایی قرار می گیرند.



شکل ۳-۱: مراحل فرآیند لایه نشانی.

تهیه لایه های نازک در ابعاد نانومتری به دلیل کاربرد آن ها در زمینه های مختلف علوم و تکنولوژی شامل: الکترونیک، اپتیک، علوم فضایی و صنایع دیگر اهمیت بسیاری دارد. لایه های نازک را می توان به روش های مختلفی تهیه کرد. همانطور که در بالا گفته شد به طور کلی این روش ها به دو گروه روش های فیزیکی و شیمیایی تقسیم می شوند که در شکل ۳-۲ نشان داده شده اند.



شکل ۳-۲: روش های گوناگون لایه نشانی به روش های فیزیکی و شیمیایی در رشد لایه های نازک.

لایه های نازک اکسید وانادیوم به روش های گوناگون نظیر: کندوپاش پرتو یونی [۱۲]، سل-ژل [۱۳]، اسپری پایرولیز [۳۹، ۴۰]، رسوب بخار شیمیایی [۱۴]، مگنترون اسپاترینگ [۱۵]، تبخیر حرارتی [۱۸] و غیره تهیه و مورد بررسی قرار گرفته است. در ادامه با توجه به علاقه مندی ما در این پایان نامه به تهیه لایه های نازک اکسید وانادیوم به روش اسپری پایرولیز به توضیح مختصر این تکنیک می پردازیم.

۳-۳ معرفی روش اسپری پیرولیز و دستگاه مورد استفاده

۳-۳-۱ روش اسپری پیرولیز

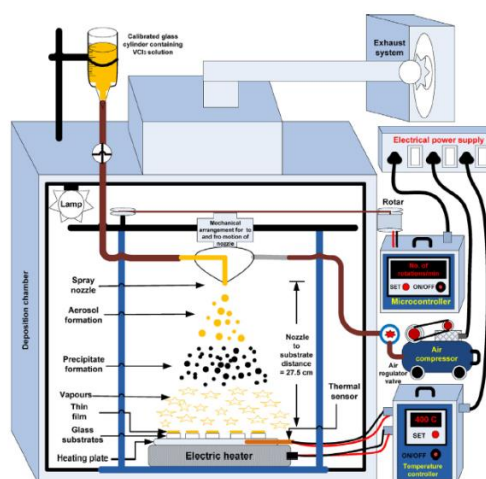
روش اسپری پیرولیز^۱ در گروه روش های لایه نشانی از محلول شیمیایی قرار می گیرد که در طی سه دهه ی اخیر به عنوان یکی از روش های تهیه مواد به شکل لایه نازک مورد استفاده قرار گرفته است. از آنجایی که این شیوه رسوب گذاری یک روش ساده و اقتصادی با امکان لایه نشانی در سطح وسیع است، از اوایل سال ۱۹۱۰ برای تهیه لایه های نازک از جمله لایه های اکسید شفاف مورد استفاده قرار گرفته است. در دهه ۱۹۶۰ چمبرلین و همکاران [۴۱،۳۰] این روش را برای لایه های سولفاید و سلناید توسعه دادند. تهیه اکسیدهای لایه نازک به روش اسپری پیرولیز برای اولین بار در سال ۲۰۰۲ گزارش شد. اسپری پیرولیز شامل واکنش برانگیخته گرمایی بین خوشه های اتمی مایع یا بخار گونه های مختلف شیمیایی است. چنانچه لایه نازک جامد را نتیجه فرآیند چگالش اتم ها، مولکول ها و یون ها در کنار هم تعریف کنیم، این روش با توجه به اندازه ی خوشه ی اتمی می تواند لایه های نازک و نیز لایه ی ضخیم تولید کند. در این روش ابتدا ماده ای که قرار است لایه نشانی شود به صورت محلول تهیه و سپس تحت فشار یک گاز حامل بر روی سطح بستر اسپری می شود. محلول اسپری به گونه ای انتخاب می شود که پس از انجام واکنش شیمیایی گرماگیر، ترکیبی از ماده ی مورد نظر روی سطح بستر نشانداده شود.

۳-۳-۲ دستگاه اسپری پیرولیز

دستگاه اسپری پیرولیز شامل بخش های گوناگونی می باشد که عبارتند از: افشانه، محلول اولیه، گرم کننده بستر، کنترل کننده دما و تراکم کننده هوا است که در شکل ۳-۳ نشان داده شده

^۱Spray Pyrolysis

است [۴۲]. محلول شیمیایی با گذر از افشانه و به کمک گاز حامل به قطرات ریز تبدیل می شوند. هرچه قطر دهانه اسپری کوچکتر باشد، قطرات ریزتر شده که این خود منجر به دانه بندی ریزتر لایه می شود، اما آهنگ لایه نشانی کندتر می گردد. در حالی که با بزرگتر شدن دهانه اسپری قطرات درشت تری حاصل می شود که در این صورت دانه بندی درشت تر می شود و نیز محلول با آهنگ تندتری اسپری می شود. فاصله افشانه تا بستر قبل تنظیم است. هرچه فاصله افشانه تا زیرلایه بیشتر باشد، مخروط اسپری بازتر و لایه ی یکنواخت تری حاصل می شود.. بستر توسط یک سیستم گرم کننده داغ شده تا انرژی گرمایی لازم برای فرآیند تجزیه حرارتی و بازترکیب مواد سازنده را فراهم کند. تشکیل لایه به فرآیند نشست ریزقطره ها و تبخیر حلال بستگی دارد. شرایط ایده آل لایه نشانی زمانی است که قطرات زمانی به بستر برسند که حلال به طور کامل تبخیر شده باشد.



شکل ۳-۳: طرحی شماتیک از دستگاه اسپری پايرولیز [۴۲].

از مزایای مهم این روش می توان به موارد زیر اشاره کرد:

- ۱- روش اسپری روشی ساده برای آلایدن لایه ها توسط هر عنصر و با هر نسبت دلخواهی است که این کار تنها با افزودن ماده آلاینده موردنظر به محلول اسپری انجام می شود.

۲-بر خلاف روش های لایه نشانی بخار فیزیکی، روش اسپری پایرولیز به خلاء در هیچ یک از مراحل نیاز ندارد، که خود یک مزیت بسیار عالی به شمار می آید، بخصوص اگر هدف استفاده از این روش به منظور تولید در مقیاس های صنعتی باشد.

۳-آهنگ لایه نشانی و در نتیجه ضخامت لایه را می توان در گستره وسیعی با تغییر پارامترهای اسپری کنترل کرد.

۴-به کمک این روش، به دلیل کار در دماهای متوسط (۱۰۰ تا ۵۰۰°C) می توان از مواد با پایداری کم لایه تهیه کرد.

در لایه نشانی به روش اسپری پایرولیز، عوامل متعددی بر روی خواص الکتریکی، اپتیکی، ساختاری و همچنین یکنواختی لایه ها موثر هستند. از عوامل موثر در تهیه لایه ها به این روش می توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱-ترکیب محلول اولیه (غلظت محلول، حجم محلول و نسبت ناخالصی)

۲-دمای زیرلایه

۳-فاصله افشانه تا صفحه داغ

۴-آهنگ شارش محلول

۵-فشار گاز حامل

۶-آلودگی های محیط واکنشی

۷-آهنگ چرخش صفحه داغ و آهنگ حرکت روبشی افشانه

از این رو بدیهی است که برای بدست آوردن لایه های نازک با بهترین کیفیت، باید تمامی این عوامل بهینه شوند. شکل ۳-۴ دستگاه اسپری پیرولیز مدل S.C.S.90 واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود را نشان می دهد.



شکل ۳-۴: دستگاه اسپری پیرولیز مدل S.C.S.90 واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود.

۳-۳-۳ کوره تیوپی

کوره تیوپی یکی از وسایل شناخته شده آزمایشگاهی جهت رشد لایه های نازک و بازپخت آن ها است. در این دستگاه نمونه داخل لوله ی کوارتز قرار گرفته و با بستن دوسر تیوپ به وسیله ی فلنج های مخصوص، امکان ایجاد خلاء، دمش گاز و کنترل اتمسفر فراهم می گردد. ما با استفاده از این دستگاه نمونه ها را تحت بازپخت قرار دادیم. جهت انجام عملیات بازپخت، آهنگ بالا رفتن دمای کوره را ۲۰ sccm تنظیم کردیم. وقتی کوره به دمای 500°C رسید نمونه ها به مدت ۳h در این دما قرار گرفتند. شکل ۳-۵ کوره تیوپی با مدل (YTF1250-30X8) واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود را نشان می دهد.



شکل ۳-۵: کوره تیوپی با مدل (YTF1250-30X8) واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود.

۳-۴ مراحل آزمایشگاهی تهیه لایه های نازک اکسیدوانادیوم

۳-۴-۱ آماده سازی زیرلایه

زیرلایه یکی از مهم ترین عوامل موثر در ساخت لایه نازک است. در این کار از زیرلایه های شیشه ای، استفاده شد. نکته ی دیگری که باید در نظر گرفته شود تمیزی زیرلایه است. زیرلایه باید تمیز، بدون لک و خش باشد از این رو مراحل شستشو و نگهداری آن ها تا زمان استفاده اهمیت بسیاری دارد. مراحل تمیز سازی زیرلایه های شیشه ای به صورت زیر می باشد:

۱- شستشوی زیرلایه با آب و صابون

۲- شستشوی زیرلایه با استون و اتانول به وسیله دستگاه آلتراسونیک در دمای 50°C به مدت ۲۰ دقیقه.

۳- شستشوی زیرلایه با آب یون زدایی شده.

۴- خشک کردن زیرلایه شیشه ای با استفاده از دستگاه کمپرسور هوا.

۳-۴-۲ آماده سازی دستگاه لایه نشانی اسپری پیرولیز

قبل از انجام عملیات اسپری برای جلوگیری از ورود ناخالصی ها به لایه ها و همچنین آماده سازی

شرایط رشد باید مراحل زیر را انجام داد:

۱- تمیزکاری صفحه داغ و بدنه دستگاه با آب و اتانول

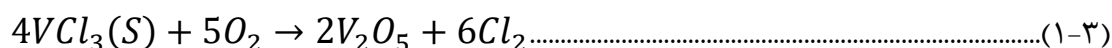
۲- تمیزکاری سیستم اسپری شامل تمیزکاری مسیر حرکت محلول از مخزن محلول تا افشانه با آب و

اتانول

۳- تنظیم قسمت های کنترلی دستگاه متناسب با نیاز

۳-۴-۳ روش تهیه محلول مورد نیاز جهت تهیه نمونه

محلول تهیه شده برای اسپری یکی از پارامترهای مهم در ساخت لایه نازک به روش اسپری پیرولیز است. برای تهیه لایه های نازک اکسید وانادیوم از پودر وانادیوم کلراید (VCl_3) با جرم مولی $157/30 \text{ g/mol}$ و آب دوبار تقطیر استفاده شد. برای آماده سازی محلول اولیه با یک مولاریته معین باید ابتدا جرم پودر مورد نیاز را بدست آورد سپس به وسیله ی پیپت مقداری آب دوبار تقطیر به آن اضافه می کنیم تا به حجم مورد نظر برسد. سرانجام برای همگن شدن محلول از مگنت و دستگاه همزن مغناطیسی به مدت ۲-۳ ساعت استفاده شد. محلول حاصل جهت تهیه لایه نازکی از اکسید وانادیوم بر روی زیرلایه داغ اسپری شد. انتظار می رود واکنش شیمیایی انجام شده بر روی زیرلایه داغ در سنتز لایه های نازک وانادیوم پنتااکسید به صورت زیر باشد. [۳۱]



۳-۴-۴ پارامترهای لایه نشانی

ما در این تحقیق به بررسی تأثیر پارامترهای لایه نشانی گوناگون شامل : آهنگ اسپری، حجم محلول، غلظت محلول و بازپخت بر خواص فیزیکی لایه های سنتز شده پرداخته ایم. دیگر پارامترهای لایه نشانی در تمام مراحل آزمایش به شرح زیر ثابت در نظر گرفته شده است:

۱-سرعت دوران صفحه داغ : ۳ دور بر دقیقه

۲-سرعت حرکت افشانه: ثابت

۳-فشار گاز (هوا) حامل: ۲ bar

۴-دمای زیرلایه: 400°C

۵-فاصله افشانه تا زیرلایه: ۳۵cm

فصل چہارم

نتیجہ و بحث

۴-۱ مقدمه

در این پژوهش تاثیر پارامترهای مختلف بر روی خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید وانادیوم تهیه شده به روش اسپری پایرولیز مورد مطالعه و بحث قرار گرفته است. پارامترهای مورد بررسی در این تحقیق شامل: اثر آهنگ لایه نشانی (بخش ۴-۲)، اثر حجم محلول (بخش ۴-۳)، اثر غلظت محلول (بخش ۴-۴) و تاثیر بازپخت (بخش ۴-۵) می باشد. مشخصه یابی های به کار برده شده در این پژوهش عبارتند از: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف نگاری رامان (Raman)، طیف نگاری نوری (UV-Vis)، خواص الکتریکی (I-V) و ترمو الکتریکی (TE) لایه های نازک اکسیدوانادیوم. در ادامه به ارائه و بحث در مورد نتایج به دست آمده از این پژوهش می پردازیم.

۴-۲ بررسی اثر آهنگ لایه نشانی لایه های نازک نانو ساختار اکسید وانادیوم

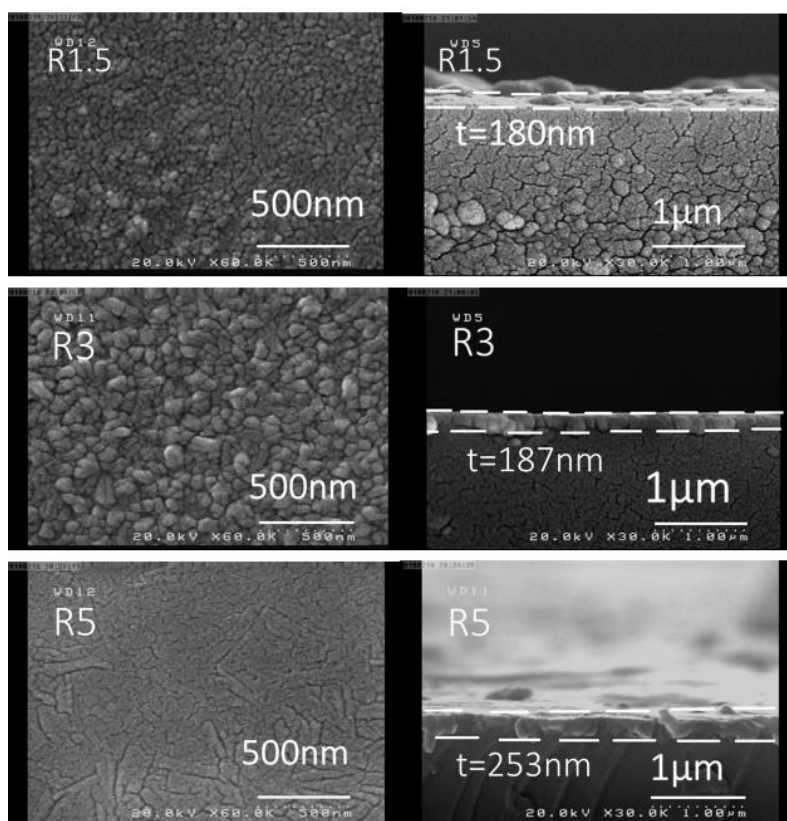
تهیه شده به روش اسپری پایرولیز

لایه های نازک پنتا اکسید وانادیوم به روش اسپری پایرولیز بر روی زیرلایه شیشه تهیه شدند. در این بخش اثر تغییرات آهنگ لایه نشانی به ازای مقادیر ۱/۵، ۳ و ۵ ml/min (به ترتیب نمونه های R5، R3، R1.5)، بر مورفولوژی، خواص ساختاری، الکتریکی و ترموالکتریکی و اپتیکی نمونه ها بررسی شده اند. سایر پارامترهای لایه نشانی شامل: حجم محلول ۵۰ ml، دمای لایه نشانی ۴۰۰°C، غلظت محلول ۳۰ mM و فاصله افشانه تا زیرلایه ۳۵ cm ثابت در نظر گرفته شده اند.

۴-۲-۱ مورفولوژی سطح

شکل ۴-۱ تصاویر مربوط به مورفولوژی سطح از بالا (ستون سمت چپ) و نیز سطح مقطع عرضی (ستون سمت راست) نمونه ها را در مقیاس های ۵۰۰ nm و ۱ μm نشان می دهد. چنانچه پیداست

اندازه دانه ها با افزایش آهنگ اسپری رو به افزایش گذارده به طوری که نمونه های R1.5 و R3 پوشیده از دانه هایی بترتیب با قطر میانگین ۴۰ nm و ۷۰ nm بوده و در R5 به علت افزایش ابعاد دانه ها سطح نمونه به صورت صاف و یکنواخت همراه با مرزهایی بر روی سطح مشاهده می شود. همچنین از تصاویر مقطع عرضی نمونه ها ملاحظه می شود با افزایش نرخ اسپری ضخامت لایه ها به مرور افزایش یافته و از ۱۸۰ nm در نمونه R1.5 به ۱۸۷ nm در نمونه R3 و ۲۵۳ nm در نمونه R5 رسیده است.

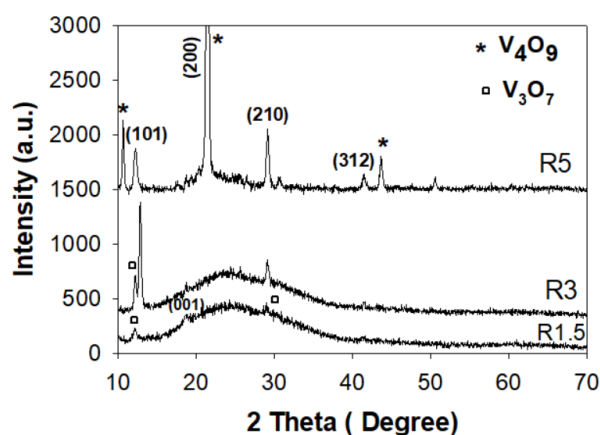


شکل ۴-۱: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه های مورد بررسی با آهنگ های اسپری مختلف (۱/۵، ۳ و ۵ml/min).

۴-۲-۲ خواص ساختاری

شکل ۴-۲ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) را برای نمونه های مورد مطالعه نشان می دهد. این نتایج گویای آن است که کلیه نمونه ها به صورت ترکیبی از فاز بسبلوری V_2O_5 با ساختار ارتورومبیک

(که با صفحات میلر مشخص شده اند) همراه با دیگر فاز های وابسته به اکسید وانادیوم (V_3O_7 و)
 V_4O_9 رشد پیدا کرده اند که توسط سایر محققان نیز گزارش شده است [۴۳]. حضور این فاز های
 اضافی با علامت های ستاره و مربع مشخص شده اند.



شکل ۴-۲: طیف XRD نمونه‌های مورد بررسی با آهنگ های اسپری مختلف (۱/۵، ۳ و ۵ ml/min).

برای بررسی دقیق تر خواص ساختاری به محاسبه‌ی اندازه بلوک‌ها (D) معادله (۲-۲) ، چگالی در
 رفتگی‌ها (δ) معادله (۳-۲) و کرنش‌های بلوری (ε) معادله (۴-۲) پرداخته ایم. همانطور که در جدول
 ۱-۴ مشاهده می شود نمونه R3 دارای بیشترین اندازه بلورک، کمترین چگالی دررفتگی و کرنش
 بلوری و نمونه R1.5 دارای کمترین اندازه بلورک، بیشترین چگالی دررفتگی و کرنش بلوری می باشد.

جدول ۱-۴ مشخصات ساختاری ترکیب V_2O_5 با فاز بلوری اورتورومبیک در نمونه‌های مورد مطالعه.

نمونه	جهتگیری	D(nm)	$\delta(\times 10^{-2} \text{ nm}^{-2})$	$\epsilon(\times 10^{-3})$
R1.5	(۰۰۱)	۱۲/۹۵	۰/۵۹۶	۹/۰۸
R3	(۱۰۱)	۲۵/۶۶	۰/۱۵۱	۵/۷
R5	(۱۰۱)	۲۰/۶۸	۰/۲۳۳	۶/۵

از آن جا که در نمونه R5 فاز بلورین V_4O_9 در راستای (۲۰۰) وابسته به موقعیت زاویه ای پراش
 (۲θ=۲۱/۳۷۹۷) از قله ای با شدت بالا برخوردار است، نظیر تحلیل جدول ۱-۴ محاسبات مشابهی را

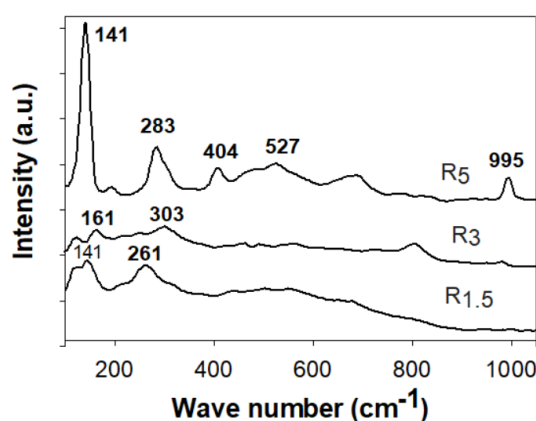
برای این قله ترجیحی در این فاز را به کار گرفته ایم. نتایج بدست آمده در جدول ۲-۴ ارائه شده است.

جدول ۲-۴ مشخصات ساختاری ترکیب V_4O_9 با فاز بلوری اورتورومبیک در نمونه ی R5

نمونه	جهتگیری	D(nm)	$\delta(\times 10^{-2} \text{ nm})^2$	$\varepsilon(\times 10^{-3})$
R5	(۲۰۰)	۲۶/۱۵	۰/۱۴۶	۳/۱

۳-۲-۴ طیف رامان

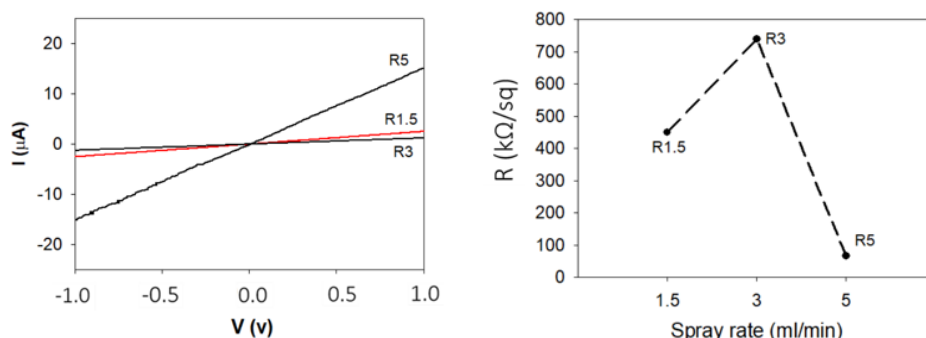
شکل ۳-۴ طیف رامان نمونه های سنتز شده را در محدوده ی $100-2000 \text{ cm}^{-1}$ نشان می دهد. حضور قله ها در طیف رامان حاکی از بلورینگی نمونه های سنتز شده است. قله های واقع در ۱۴۱ و 161 cm^{-1} وابسته به مد ارتعاش کششی V-O-V، قله ی واقع در 303 cm^{-1} وابسته به مد ارتعاش خمشی V_3-O و V-O-V، قله های واقع در ۲۶۳، ۲۸۳ و 404 cm^{-1} وابسته به مد ارتعاش خمشی V=O، قله ی واقع در 527 cm^{-1} وابسته به مد ارتعاش کششی V_3-O و قله ی وابسته به 995 cm^{-1} وابسته به مد ارتعاش کششی V=O می باشد [۴۶،۴۵،۴۴].



شکل ۳-۴: طیف رامان لایه های تهیه شده با آهنگ های اسپری مختلف (۱/۵، ۳ و ۵ ml/min).

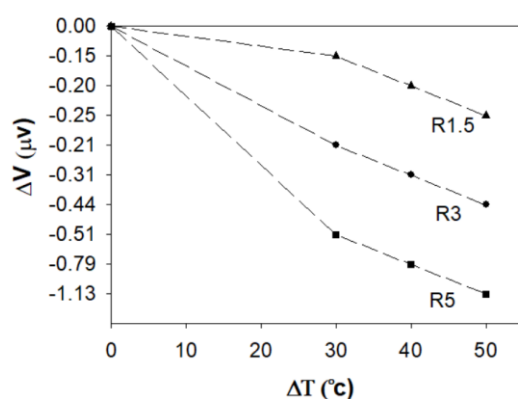
۴-۲-۴ خواص الکتریکی و ترموالکتریکی

شکل ۴-۴ نمودار جریان - ولتاژ را در این نمونه ها در بازه ی ۱- تا ۱ V + را نشان می دهد. چنانچه ملاحظه می شود نمونه R5 از کوچکترین مقاومت الکتریکی ورقه ای ($67\text{k}\Omega/\text{sq}$) و نمونه R3 از بزرگترین مقدار ($740\text{k}\Omega/\text{sq}$) برخوردار است. منشاء این رسانندگی به تشکیل تراز های شبه-بخشنده (دنباله نواری) وابسته به تهیجهای اکسیژن در نزدیکی لبه نواری رسانش نسبت داده می شود [۲۹]. انتظار می رود روند نمونه R5 از بیشینه پهنای دنباله نواری و نمونه R3 از کمینه پهنای دنباله نواری برخوردار باشد. این تغییرات می تواند بر خواص اپتیکی لایه ها که در ادامه به آن پرداخته ایم تأثیر بگذارد.



شکل ۴-۴: مشخصه جریان ولتاژ در نمونه های مورد بررسی با آهنگ های اسپری مختلف (۱/۵، ۳ و ۵ ml/min).

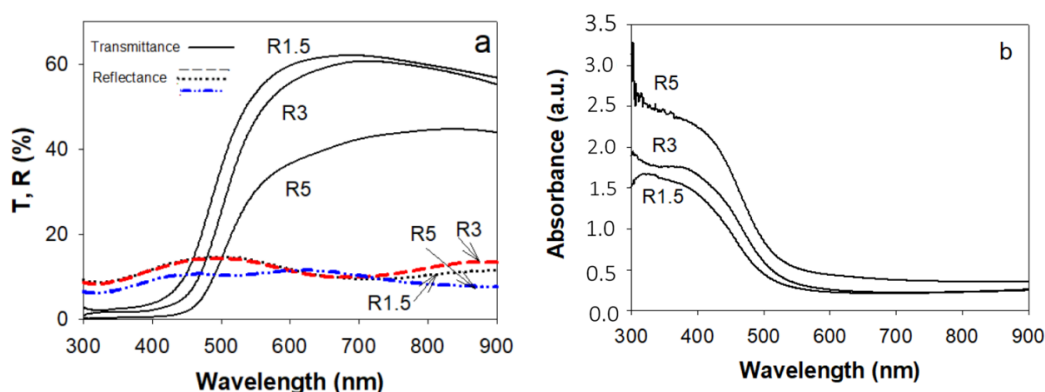
شکل ۴-۵ اثر سیبک نمونه ها را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود ضریب سیبک معادله (۲-۹) هر سه نمونه مقداری منفی است که نشان دهنده رسانندگی نوع n در این نمونه ها است.



شکل ۴-۵: ضریب سیبک نمونه های تهیه شده با آهنگ های اسپری مختلف (۱/۵، ۳ و ۵ ml/min).

۴-۲-۵ خواص اپتیکی

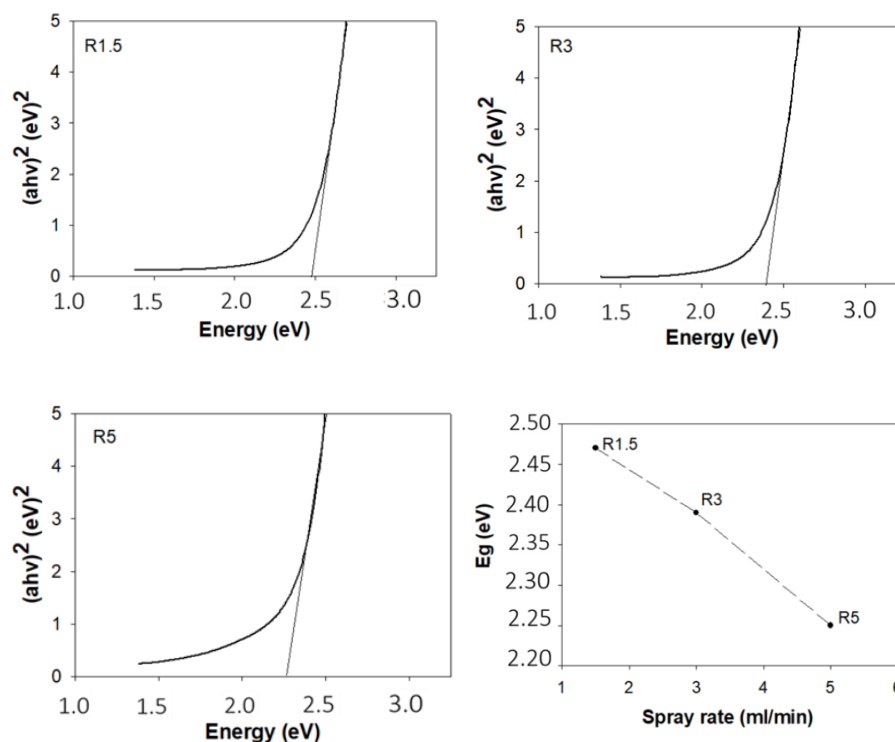
شکل ۴-۶ طیف های عبور، بازتاب و جذب اپتیکی لایه های نازک مورد مطالعه را نشان می دهد.



شکل ۴-۶: (a) طیف های عبور و بازتاب، (b) طیف جذب اپتیکی نمونه های مورد مطالعه با آهنگ های اسپری مختلف (۱/۵، ۳ و ۵ ml/min).

با توجه به این نتایج ملاحظه می شود که در ناحیه مرئی (۴۰۰-۷۰۰ nm) نمونه R5 از کمترین عبور و نمونه R1.5 از بیشترین عبور نوری برخوردار می باشد. این تغییرات کاهشی می تواند عمدتاً ناشی از افزایش ضخامت لایه های رشد یافته با تغییر آهنگ اسپری باشد. طیف جذب اپتیکی لایه های مورد نظر نشان می دهد که با افزایش آهنگ اسپری، جذب لایه ها افزایش یافته است. این تغییرات می تواند ناشی از پراکندگی وابسته به نواقص بلوری و حامل های آزاد در نمونه باشد. به طوری که با افزایش پراکندگی جذب افزایش می یابد.

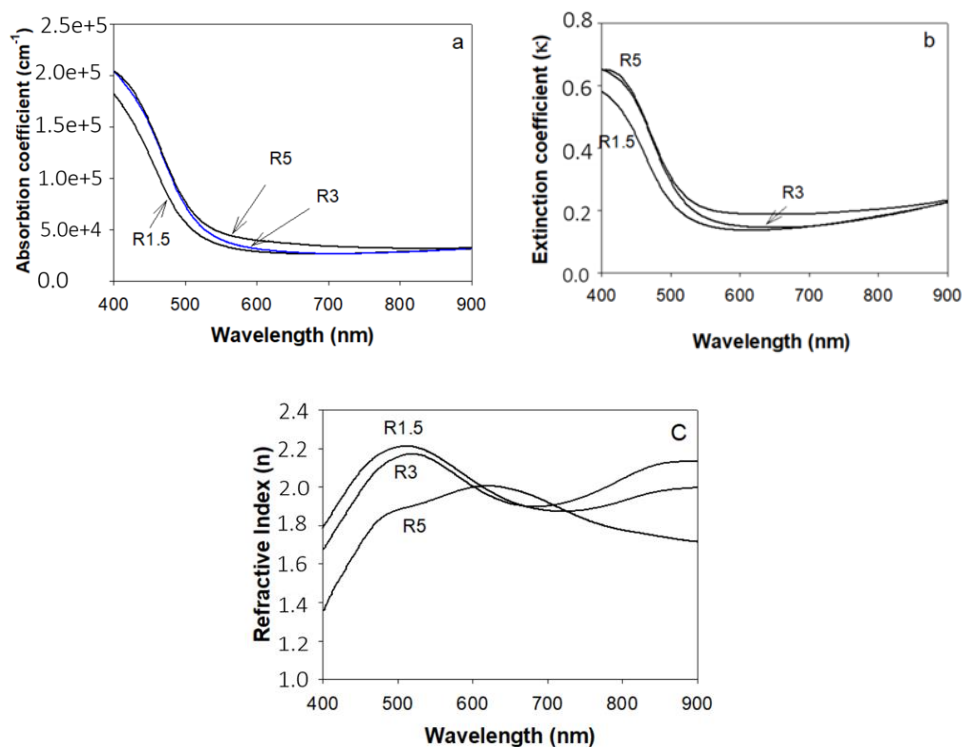
از آنجا که لایه‌های نازک V_2O_5 نیم‌رسانایی با گذارهای مستقیم بین نواری است می‌توان با رسم نمودار $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و برونیابی داده‌ها در گستره خطی در ناحیه انرژی بالا با محور افقی به ازای $a=0$ ، بزرگی گاف نواری اپتیکی نمونه را بدست آورد. این تحلیل در شکل ۴-۷ نشان داده شده است. این نتایج حاکی از آن است که گاف نواری مستقیم نمونه‌ها با افزایش آهنگ اسپری از ۲/۴۷ به ۲/۳۹ و سرانجام به ۲/۲۵ eV کاهش یافته است. با توجه به نتایج مربوط به "خواص الکتریکی" نمونه‌ها این تغییرات می‌تواند متأثر از تغییرات پهنای دنباله نواری (وابسته به ترازهای شبه بخشنده وابسته به تهیج‌های اکسیژن) و نیز وجود فازهای بلوری مختلف در نمونه‌ها باشد [۳۱].



شکل ۴-۷: نمودار تغییرات $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ در نمونه‌های مورد بررسی با آهنگ‌های اسپری مختلف (۱/۵، ۳ و ۵/۷ ml/min).

شکل ۴-۸: بستگی طول موجی ضریب جذب، ضریب خاموشی و ضریب شکست به ترتیب معادلات (۲-۵، ۲-۶، ۲-۷) نمونه‌های تهیه شده در آهنگ اسپری مختلف را نشان می‌دهد. نتایج

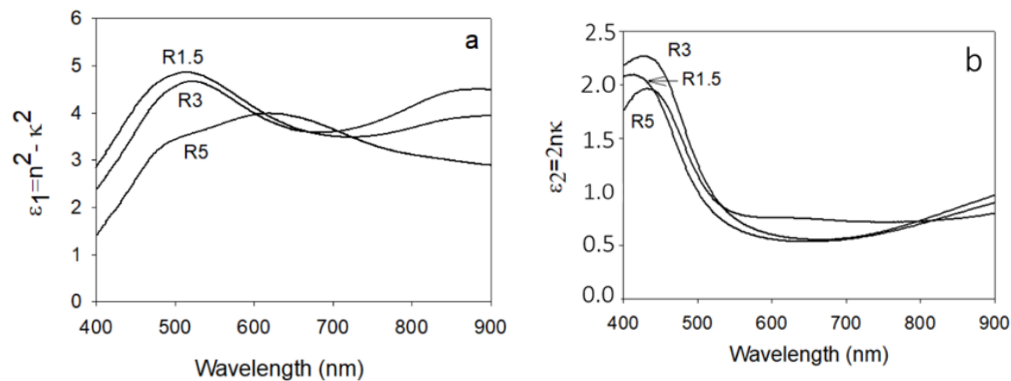
حاکي از آن است با افزايش آهنگ اسپري ضريب خاموشي و ضريب جذب نمونه ها در طول موج هاي بلندتر از لبه جذب ($\lambda > 500 \text{ nm}$) افزايش يافته است. اين نتايج مي تواند به علت افزايش رسانندگي نمونه ها وابسته به نقايس نقطه اي (V_0) و در نتيجه افزايش تراكم الكتروني با افزايش آهنگ اسپري باشد. تغييرات ضريب شکست نمونه هاي مورد نظر بر حسب تابعي از طول موج در شکل ۴-۸ (c) نشان داده شده است. چنانچه پيدااست قرار گيري طيف هاي n در نمونه ها به علت تشکيل فازهاي مختلف در لايه ها از نظم مشخصي پيروي نمي کند.



شکل ۴-۸: (a) ضريب جذب، (b) ضريب خاموشي (c) ضريب شکست نمونه هاي مورد مطالعه با آهنگ هاي اسپري مختلف (۱/۵، ۳ و ۵ ml/min).

شکل ۴-۹ نمودار بستگي طول موجي بخش هاي حقيقي و موهومي ضريب دي الكتريک نمونه هاي تهيه شده در آهنگ اسپري مختلف را نشان مي دهد. اين نتايج نشانگر آن است که در ناحيه

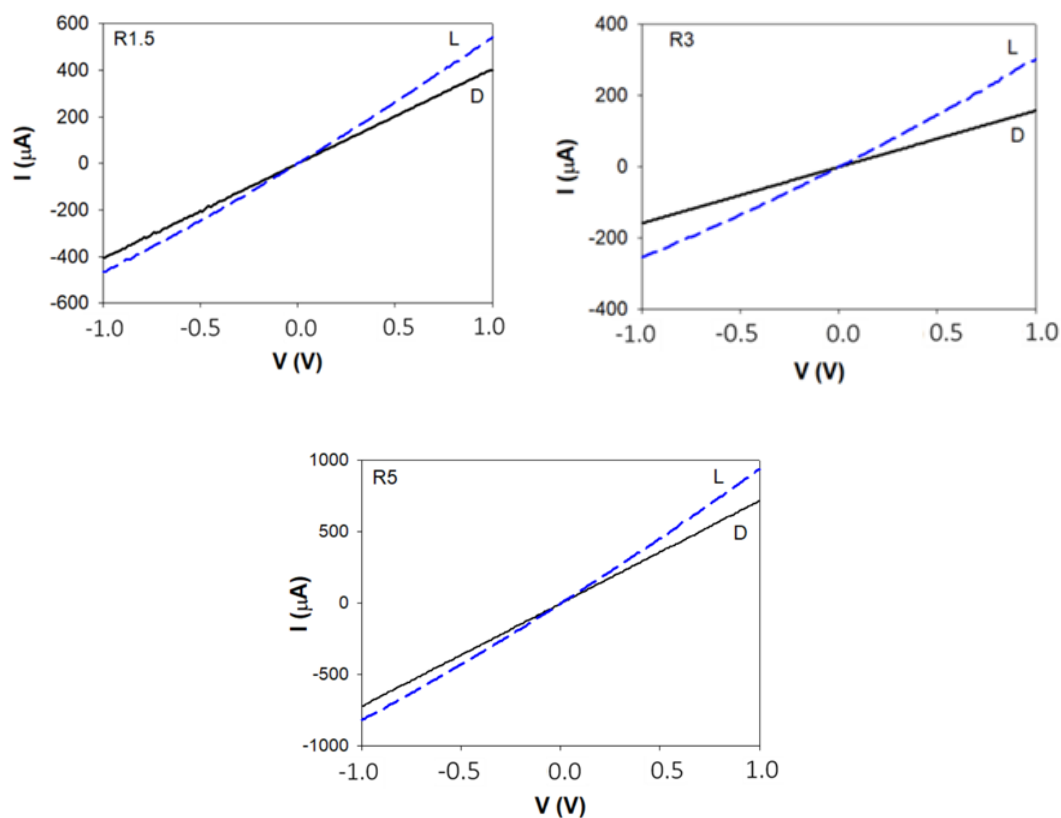
طول موجی بالاتر از لبه جذب نمونه ها ($\lambda > 500 \text{ nm}$) مقدار ضریب دی الکتریک حقیقی از مقدار ضریب دی الکتریک موهومی بزرگ تر است که این به معنی جذب پایین در این ناحیه طول موجی می باشد.



شکل ۴-۹: (a) ضریب دی الکتریک حقیقی (b) ضریب دی الکتریک موهومی نمونه‌های مورد مطالعه با آهنگ های اسپری مختلف (۱/۵ ، ۳ و ۵ ml/min).

۴-۲-۶ اثر فوتورسانایی

برای بررسی اثر فوتورسانایی، الکترودهای شانه ای از جنس طلا را بر روی لایه های نازک اکسید وانادیوم نشانده و سیم های رابط مسی را با استفاده از چسب نقره به پایه های خروجی الکترودها متصل کردیم. نمونه ها قبل از عملیات نوردهی به مدت یک شبانه روز در تاریکی نگهداری شدند. به منظور مطالعه خواص الکتریکی نمونه ها (مشخصه جریان-ولتاژ) در شرایط تاریکی و نوردهی پایانه های خروجی به دستگاه سنجش جریان-ولتاژ وصل شده و مقادیر جریان عبوری از لایه مورد نظر در بازه ۱+ تا ۱۷- اندازه گیری شد. نتایج این اندازه گیری ها در تاریکی و تحت تابش لامپ هالوژن (که مشخصات آن در بخش ۲-۸ آمده است) در شکل ۴-۱۰ نشان داده شده است.



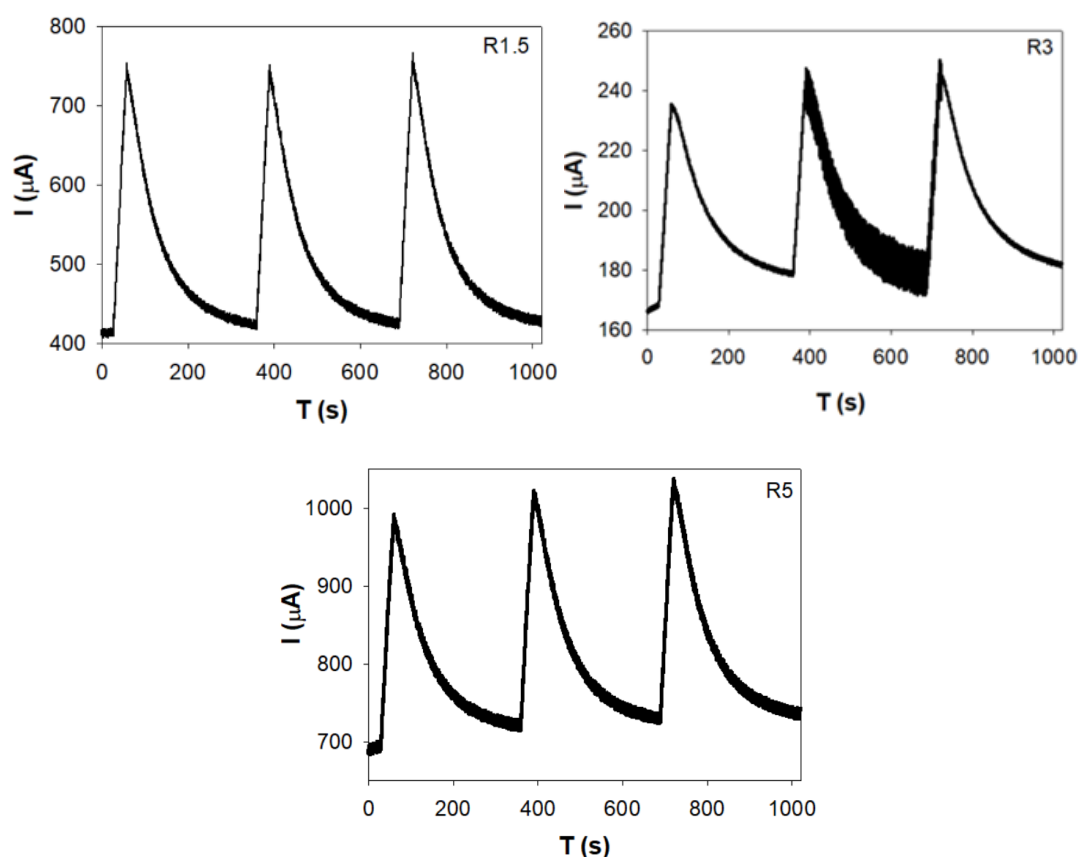
شکل ۴-۱۰: نمودار مقایسه مشخصه I-V نمونه ها در شرایط تاریکی و نورتابی با آهنگ های اسپری مختلف (۱/۵، ۳ و ۵ ml/min).

جدول ۳-۴ مقاومت الکتریکی نمونه ها را در تاریکی و حین نورتابی نشان می دهد. این نتایج نشانگر آن است که اتصالات به کار گرفته شده خاصیت اهمی داشته و بر اثر جذب نور فرودی مقاومت الکتریکی لایه ها به سبب تولید زوج الکترون- حفره ها در نمونه ها کاهش یافته است.

جدول ۳-۴ مقاومت الکتریکی نمونه ها در شرایط تاریکی و نورتابی

نمونه	R_D ($k\Omega$)	R_L ($k\Omega$)
R1.5	۲/۴۰	۲/۱
R3	۶/۲۰	۳/۸۰
R5	۱/۳۰	۱/۲۰

به منظور مطالعه رفتار دینامیکی نمونه های ساخته شده در کاربرد وابسته به خاصیت فوتورسانایی، نمونه ها تحت تابش نور لامپ هالوژن قرار گرفتند. در ابتدا ولتاژ ۱ V به دوسر الکترود های نمونه اعمال شدند. در این مرحله نمونه ها به مدت ۳۰ s تحت تابش لامپ هالوژن قرار گرفته و سپس به مدت ۵ min منبع نور در حالت تاریکی قرار گرفت. به منظور بررسی تکرار پذیری و پایداری پاسخ قطعه به نوردهی، این اندازه گیری در سه تناوب انجام شد. نتایج حاصل از این بررسی در این نمونه ها، در شکل ۴-۱۱ نشان داده شده است. جدول ۴-۴ نتایج وابسته به جریان در شرایط تاریکی (I_D)، جریان بیشینه در شرایط نوردهی (I_L)، و جریان نوری ($I_p = I_L - I_D$) و حساسیت نوری (S)، معادله (۲-۱۲)، نمونه ها را ارائه می دهد.



شکل ۴-۱۱: نمودار جریان نوری- زمان ($I-t$) نمونه های مورد بررسی لایه نشانی شده با آهنگ های اسپری مختلف (۱/۵، ۳ و ۵ ml/min)، تحت تابش نور لامپ هالوژن.

جدول ۴-۴: جریان نوری و حساسیت نوری نمونه ها به نور لامپ هالوژن

نمونه	$I_D(\mu A)$	$I_L(\mu A)$	$S=(I_p/I_D)*100$
R1.5	۴۰۴	۷۵۵	۸۶
R3	۱۶۸	۲۳۵	۴۰
R5	۷۰۰	۱۰۴۰	۴۸

نتایج به دست آمده در این جدول نشانگر آن است که نمونه ی R1.5 دارای حساسیت نوری بیشتری نسبت به سایر نمونه ها است. علت این امر می تواند ناشی از مورفولوژی سطح این لایه که متشکل از دانه هایی با کوچکترین ابعاد در حدود ۴۰ nm بوده و امکان برهم کنش بیشتری را با نور فراهم می کند، در مقایسه با دو نمونه ی دیگر باشد.

۷-۲-۴ نتیجه گیری

تصاویر FESEM نشان دهنده وابستگی مورفولوژی سطح و ضخامت نمونه ها به تغییرات آهنگ اسپری را نشان می دهد. الگوی پراش XRD نشان داد که نمونه R3 به صورت تک فاز V_2O_5 رشد یافته، نمونه های R1.5، R3 و R5 به صورت ترکیبی از فاز بسبلوری V_2O_5 با ساختار ارتورومبیک همراه با دیگر فاز های وابسته به اکسید وانادیوم (V_3O_7 و V_4O_9) رشد پیدا کرده اند. تحلیل داده های خواص الکتریکی نمونه ها نشانگر آن است که با افزایش آهنگ اسپری مقاومت الکتریکی نمونه ها کاهش یافته و یا رسانندگی الکتریکی نمونه ها افزایش یافته است. نمونه R5 از کوچکترین مقاومت الکتریکی ورقه ای (۶۷ $k\Omega/sq$) و نمونه R3 از بزرگترین مقدار (۷۴۰ $k\Omega/sq$) برخوردار است. آزمایش اثر سبک نمونه ها نشان می دهد که هر سه نمونه دارای رسانندگی نوع n هستند. تحلیل داده های اپتیکی نشان داد گاف نواری اپتیکی مستقیم نمونه ها بسته به میزان حضور ناراستی های بلوری در لایه همچنین تشکیل فازهای بلوری اضافی در بازه ی ۲/۴۷ تا ۲/۲۵ eV رو به کاهش گذارده اند. نتایج ضریب جذب، ضریب خاموشی و ضریب شکست حاکی از آن است با افزایش آهنگ اسپری ضریب

خاموشی و ضریب جذب نمونه ها افزایش یافته است. بخش حقیقی و موهومی ضریب دی الکتریک نمونه های تهیه شده نشان می دهد که به ویژه در طول موجی های بلندتر از لیه جذب ($\lambda > 500 \text{ nm}$) مقدار ضریب دی الکتریک حقیقی از مقدار ضریب دی الکتریک موهومی بزرگ تر است، همچنین اثر فوتورسانایی نمونه ها نشان داد که نمونه ی R1.5 دارای حساسیت نوری بیشتری نسبت به سایر نمونه ها است.

با توجه به شرایط فیزیکی نمونه R1.5 از نظر مورفولوژی سطح (کوچکترین ابعاد دانه)، خواص اپتیکی و بالاتر بودن حساسیت فوتورسانایی در این نمونه، به عنوان نمونه مناسب تر جهت مطالعه در بررسی اثر غلظت حجم محلول به کار گرفته شده است که در ادامه بدان پرداخته ایم.

۳-۴ بررسی اثر حجم محلول لایه های نازک نانو ساختار اکسید وانادیوم تهیه

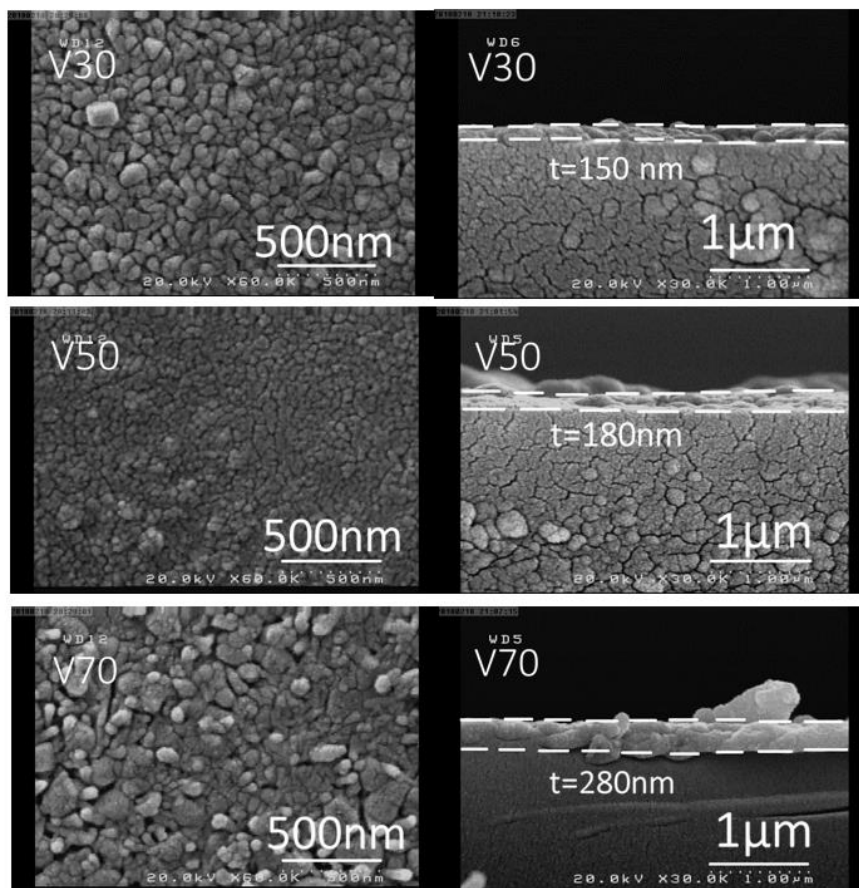
شده به روش اسپری پایرولیز

لایه های نازک پنتا اکسید وانادیوم به روش اسپری پایرولیز بر روی زیر لایه شیشه تهیه شدند. در این بخش اثر تغییر حجم محلول به ازای مقادیر ۳۰، ۵۰، و ۷۰ ml (به ترتیب نمونه های V30، V50، V70 که نمونه V50 همان نمونه R1.5 در بخش ۴-۲ می باشد) بر مورفولوژی، خواص ساختاری، الکتریکی، ترموالکتریکی و اپتیکی نمونه ها بررسی شده اند. سایر پارامترهای لایه نشانی شامل: آهنگ اسپری ۱/۵ ml/min، غلظت محلول ۳۰ mM، دمای لایه نشانی 400°C و فاصله افشانه تا زیر لایه ۱ cm به عنوان پارامترهای ثابت در نظر گرفته شده اند.

۱-۳-۴ مورفولوژی سطح

شکل ۴-۱۲ تصاویر مربوط به مورفولوژی سطح از بالا (ستون سمت چپ) و نیز سطح مقطع عرضی (ستون سمت راست) نمونه ها را در مقیاس های ۵۰۰ nm و ۱ μm نشان می دهد. چنانچه

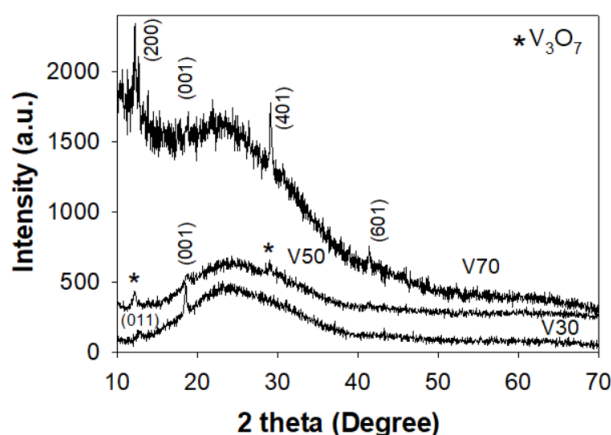
پیداست در همه ی نمونه ها نانو ذرات شکل گرفته قابل مشاهده هستند. با افزایش حجم محلول اسپری ابعاد آنها رو به افزایش گذارده اند. این ابعاد در نمونه های V30 ، V50 ، V70 به ترتیب در حدود ۳۶، ۴۰ و ۹۹ nm است. تصاویر مقطع عرضی نمونه ها نشان می دهد که با افزایش حجم محلول اسپری ضخامت لایه ها نیز به مرور رو به افزایش گذارده و از ۱۵۰ nm در نمونه V30 به ۱۸۰ nm در نمونه V50 و ۲۸۰ nm در نمونه V70 رسیده است.



شکل ۴-۱۲: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه های مورد بررسی با حجم های مختلف محلول (۳۰، ۵۰ و ۷۰ ml).

۴-۳-۲ خواص ساختاری

شکل ۴-۱۳ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) را برای نمونه های مورد مطالعه نشان می دهد. این نتایج گویای آن است که همه ی نمونه ها در شرایط بس بلوری و با ساختار ارتورومبیک رشد پیدا کرده اند. نمونه V30 و V70 به صورت تک فاز V_2O_5 رشد یافته، و نمونه ی V50 علاوه بر فاز بلورین وابسته به ترکیب V_2O_5 ، فاز دیگری از این ترکیب به صورت V_3O_7 نیز تشکیل شده است که توسط سایر محققان گزارش شده است [۴۷]. در این مجموعه نمونه های V30 و V50 دارای جهتگیری ترجیحی (۰۱۱) و نمونه ی V70 دارای جهتگیری ترجیحی (۲۰۰) هستند.



شکل ۴-۱۳: طیف XRD نمونه های مورد بررسی. با حجم های مختلف محلول (۳۰، ۵۰، و ۷۰ ml).

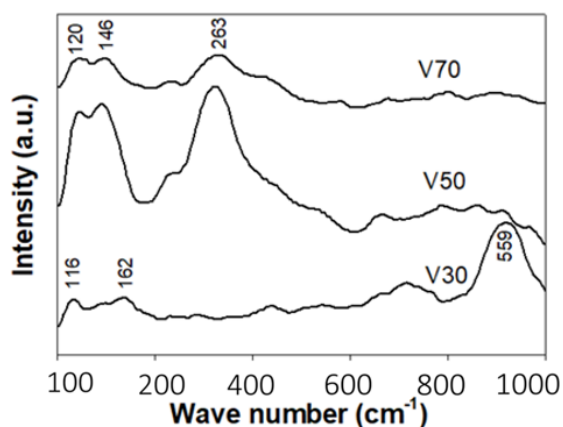
برای بررسی دقیق تر خواص ساختاری به محاسبه ی اندازه بلوک ها (D) معادله (۲-۲)، چگالی در رفتگی ها (δ) معادله (۲-۳) و کرنش های بلوری (ε) معادله (۲-۴) پرداخته ایم. همانطور که در جدول ۴-۵ مشاهده می شود نمونه V70 دارای بیشترین اندازه بلورک، کمترین چگالی در رفتگی و کرنش بلوری و نمونه V50 دارای کمترین اندازه بلورک، بیشترین چگالی در رفتگی و کرنش بلوری می باشد.

جدول ۴-۵ مشخصات ساختاری ترکیب V_2O_5 با فاز بلوری اورتورومبیک در نمونه‌های مورد مطالعه.

نمونه	جهتگیری	D(nm)	$\delta(\times 10^{-2} \text{ nm}^{-2})$	$\varepsilon (\times 10^{-3})$
V30	(۰۰۱)	۱۷/۱۱	۰/۳۴۱	۵/۷
V50	(۰۰۱)	۱۲/۹۵	۰/۵۹۶	۹/۰۸
V70	(۲۰۰)	۲۹/۴۸	۰/۱۱۵	۵/۱

۳-۳-۴ طیف رامان

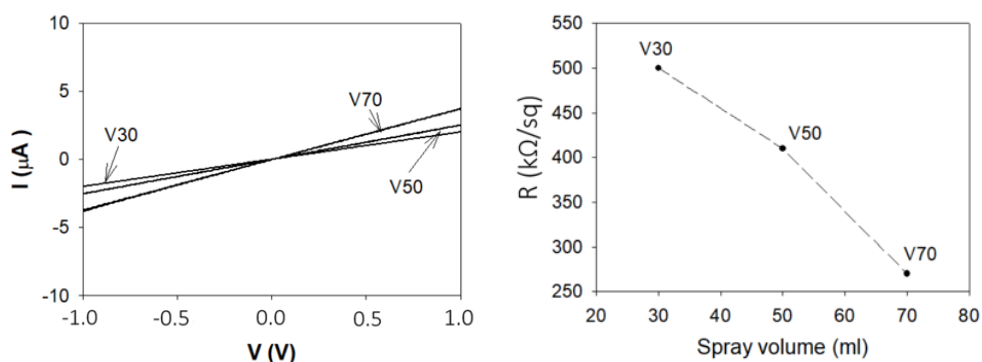
شکل ۴-۱۴ طیف رامان نمونه‌های سنتز شده را در محدوده $100-2000 \text{ cm}^{-1}$ نشان می‌دهد. حضور قله‌ها در طیف رامان حاکی از بلورینگی نمونه‌های سنتز شده است. قله‌های واقع در 116 و 120 cm^{-1} وابسته به مد ارتعاش کششی V-O، قله‌های واقع در 146 و 162 cm^{-1} وابسته به مد ارتعاش کششی V-O-V، قله‌ی واقع در 263 cm^{-1} وابسته به مد ارتعاش خمشی V=O و قله‌ی واقع در 559 cm^{-1} وابسته به مد ارتعاش کششی V_3-O می‌باشد [۴۸،۴۰].



شکل ۴-۱۴: طیف رامان لایه‌های تهیه شده با حجم محلول (۵۰، ۳۰ و ۷۰ ml).

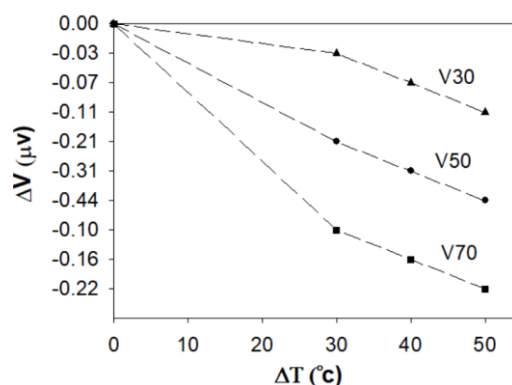
۴-۳-۴ خواص الکتریکی و ترموالکتریکی

شکل ۴-۱۵ نمودار جریان - ولتاژ را در این نمونه ها در بازه ی ۱- تا ۱ V + را نشان می دهد. چنانچه ملاحظه می شود نمونه V70 از کوچکترین مقاومت الکتریکی ورقه ای ($270 \text{ k}\Omega/\text{sq}$) و نمونه V30 از بزرگترین مقدار ($500 \text{ k}\Omega/\text{sq}$) برخوردار است. بدین ترتیب می توان دریافت که با افزایش حجم محلول رسانندگی الکتریکی نمونه ها افزایش یافته اند. منشاء این رسانندگی به تشکیل تراز های شبه-بخشنده وابسته به تهیجهای اکسیژن در نزدیکی لبه نوار رسانش نسبت داده می شود [۲۹].



شکل ۴-۱۵: مشخصه جریان ولتاژ در نمونه های مورد بررسی با حجم های مختلف محلول (۷۰، ۵۰، ۳۰ ml).

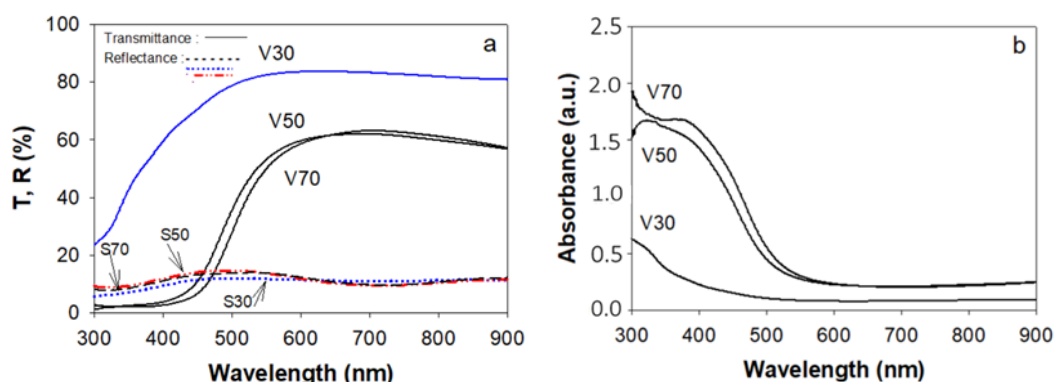
شکل ۴-۱۶ اثر سیبک نمونه ها را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود ضریب سیبک معادله (۲-۹) هر سه نمونه مقداری منفی است که نشان دهنده رسانندگی نوع n در این نمونه ها است.



شکل ۴-۱۶: ضریب سیبک نمونه های تهیه شده با حجم های مختلف محلول (۷۰، ۵۰، ۳۰ ml).

۴-۳-۵ خواص اپتیکی

شکل ۴-۱۷ طیف های عبور، بازتاب و جذب اپتیکی لایه های نازک مورد مطالعه را نشان می دهد.

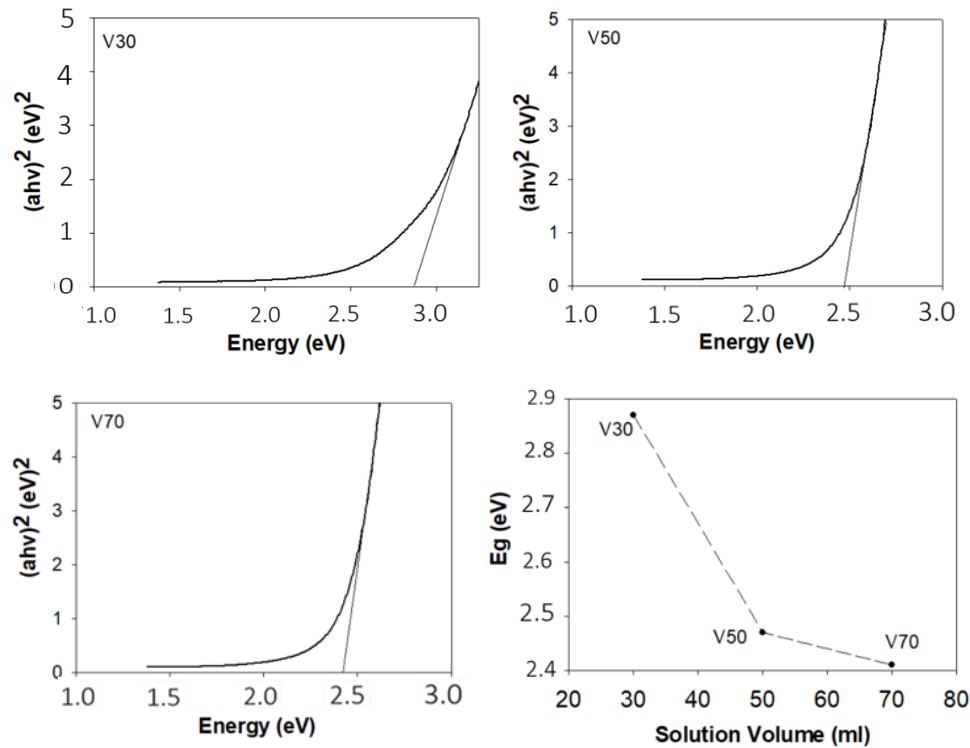


شکل ۴-۱۷: (a) طیف های عبور و بازتاب، (b) طیف جذب اپتیکی نمونه های مورد مطالعه با حجم های مختلف محلول (۳۰، ۵۰، و ۷۰ ml).

با توجه به این نتایج ملاحظه می شود که نمونه V30 از بیشترین عبور (کمترین میزان جذب) و نمونه V70 از کمترین عبور (بیشترین میزان جذب) برخوردار است. این روند تغییرات در طیف ها، به خوبی با روند افزایشی ضخامت و نیز رسانندگی الکتریکی لایه ها که منجر به جذب بخشی از انرژی نور با حامل های آزاد (الکترون ها) می گردد، سازگار است.

با معلوم بودن طیف جذب در این نمونه ها و بر اساس رابطه تاک (۲-۸) و رسم نمودار $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و برونمایی داده ها در گستره خطی در ناحیه انرژی بالا با محور افقی به ازای $a=0$ ، می توان گاف نواری اپتیکی نمونه را بدست آورد. این تحلیل در شکل ۴-۱۸ نشان داده شده است. این نتایج حاکی از آن است که گاف نواری مستقیم نمونه ها با افزایش حجم محلول از ۲/۸۷ به ۲/۴۷ و سرانجام به ۲/۴۱ eV کاهش یافته است که توسط سایر محققان نیز گزارش شده است [۲۷]. تغییرات کاهشی

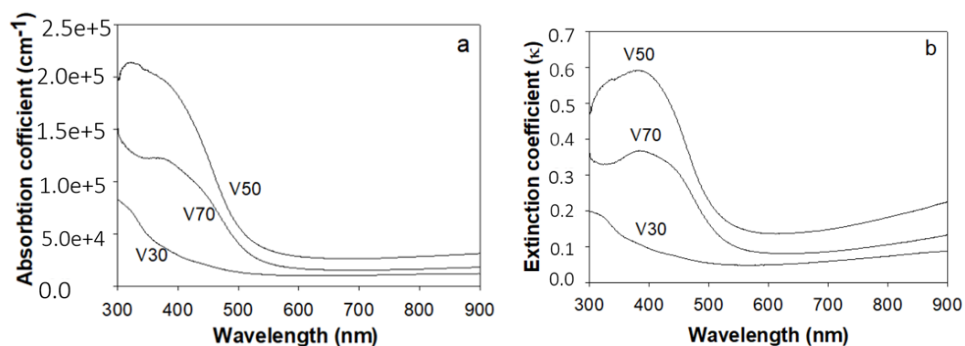
گاف نواری در این نمونه ها می تواند با توجه به نتایج بخش خواص الکتریکی، ناشی از میزان ناراستی های بلوری در ساختار های بلوری این ماده که منجر به ایجاد دنباله نواری در ساختار نواری این ماده می گردد و همچنین وجود فازهای مختلف در نمونه ها باشد.

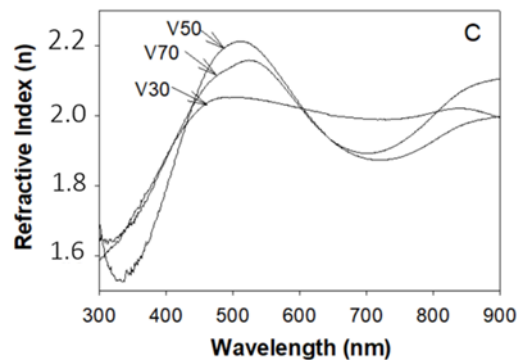


شکل ۴-۱۸: نمودار تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب $h\nu$ در نمونه های مورد بررسی با حجم های مختلف محلول (۳۰، ۵۰ و ۷۰ ml).

شکل ۴-۱۹: نمودار ضریب جذب، ضریب خاموشی و ضریب شکست به ترتیب معادلات (۲-۵، ۲-۲).

۶، ۲-۷) نمونه های تهیه شده در حجم مختلف را بر حسب طول موج نور نشان می دهد.

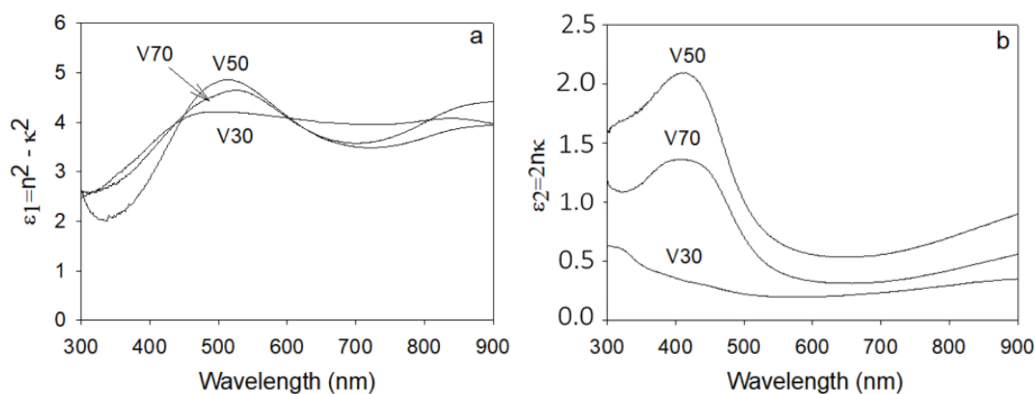




شکل ۴-۱۹: (a) ضریب جذب، (b) ضریب خاموشی، (c) ضریب شکست نمونه‌های مورد مطالعه با حجم‌های مختلف محلول (۳۰، ۵۰، و ۷۰ ml).

در شکل ۴-۱۹ نمونه V50 دارای بیشترین ضریب جذب و ضریب خاموشی نسبت به سایر نمونه‌ها (V70, V30) می‌باشد که می‌تواند به علت وجود ناخالصی‌ها، نواقص بلوری و ناهمگنی‌های درون ماده باشد. ضریب شکست نمونه‌های موردنظر نشان می‌دهد که نمونه V50 از بیشترین ضریب شکست و نمونه‌ی V30 از کمترین ضریب شکست برخوردار است. قرار گیری طیف‌های π در نمونه‌ها به علت تشکیل فازهای مختلف در لایه‌ها از نظم مشخصی پیروی نمی‌کند.

شکل ۴-۲۰ نمودار بخش حقیقی و موهومی ضریب دی‌الکتریک نمونه‌های تهیه شده در حجم محلول مختلف را نشان می‌دهد.

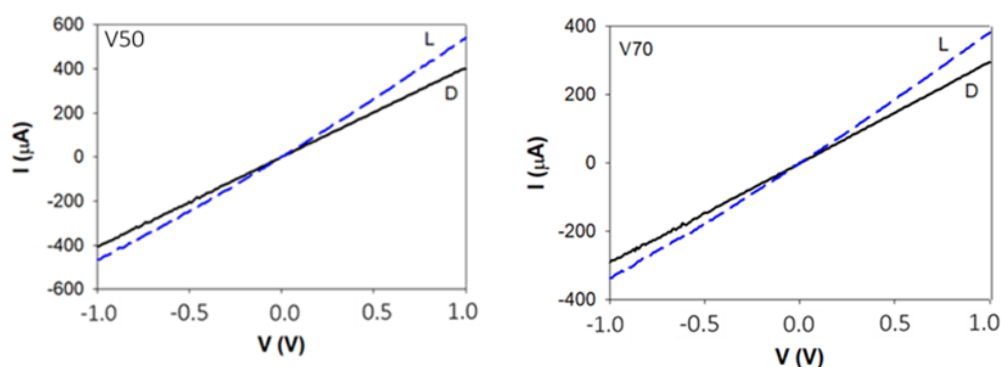


شکل ۴-۲۰: (a) ضریب دی‌الکتریک حقیقی (b) ضریب دی‌الکتریک موهومی نمونه‌های مورد مطالعه با حجم‌های مختلف محلول (۳۰، ۵۰، و ۷۰ ml).

این نتایج نشانگر آن است در ناحیه ی طول موجی بالاتر از لبه جذب نمونه ها ($\lambda > 500 \text{ nm}$) مقدار ضریب دی الکتریک حقیقی بزرگتر از ضریب دی الکتریک موهومی است که این به معنی جذب پایین در این ناحیه طول موجی می باشد.

۴-۳-۶ اثر فوتورسانایی

برای بررسی اثر فوتورسانایی، الکترودهای شانه ای از جنس طلا را بر روی لایه های نازک اکسید وانادیوم نشانده و سیم های رابط مسی را با استفاده از چسب نقره به پایه های خروجی الکترودها متصل کردیم. نمونه ها قبل از عملیات نوردهی به مدت یک شبانه روز در تاریکی نگهداری شدند. به منظور مطالعه خواص الکتریکی نمونه ها (مشخصه جریان-ولتاژ) در شرایط تاریکی و نوردهی پایانه های خروجی به دستگاه سنجش جریان-ولتاژ وصل شده و مقادیر جریان عبوری از لایه مورد نظر در بازه $+1$ تا -1 V اندازه گیری شد. نتایج این اندازه گیری ها در تاریکی و تحت تابش لامپ هالوژن (که مشخصات آن در بخش ۲-۸ آمده است) در شکل ۴-۲۱ نشان داده شده است.



شکل ۴-۲۱: نمودار مقایسه مشخصه I-V نمونه ها در شرایط تاریکی و نورتابی با حجم های محلول مختلف (۵۰ و

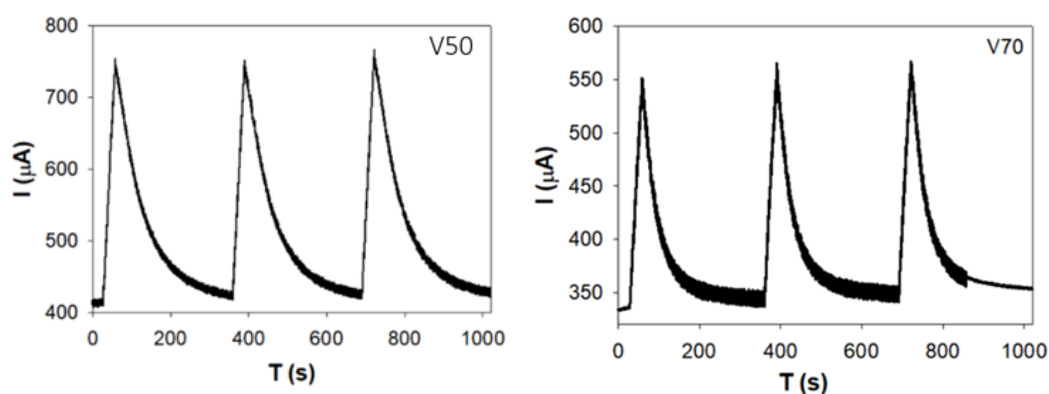
۷۰ ml)

جدول ۴-۶ مقاومت الکتریکی نمونه ها را در تاریکی و حین نورتابی نشان می دهد. این نتایج نشانگر آن است که اتصالات به کار گرفته شده خاصیت اهمی داشته و بر اثر جذب نور فرودی مقاومت الکتریکی لایه ها به سبب تولید زوج الکترون-حفره ها در نمونه ها کاهش یافته است.

جدول ۴-۶ مقاومت الکتریکی نمونه ها در شرایط تاریکی و نورتابی

نمونه	R_D ($k\Omega$)	R_L ($k\Omega$)
V50	۲/۴۰	۲/۱
V70	۳/۴۰	۲/۹۰

به منظور مطالعه رفتار دینامیکی نمونه های ساخته شده در کاربرد وابسته به خاصیت فوتورسانایی، نمونه ها تحت تابش نور لامپ هالوژن قرار گرفتند. در ابتدا ولتاژ ۱ V به دوسر الکترودهای نمونه اعمال شدند. در این مرحله نمونه ها به مدت ۳۰ S تحت تابش لامپ هالوژن قرار گرفته و سپس به مدت ۵ min منبع نور در حالت تاریکی قرار گرفت. به منظور بررسی تکرار پذیری و پایداری پاسخ قطعه به نوردهی، این اندازه گیری در سه تناوب انجام شد. نتایج حاصل از این بررسی در این نمونه ها، در شکل ۴-۲۲ نشان داده شده است. نمونه V30 به علت جذب بسیار پایین در گستره طیف لامپ هالوژن (شکل ۴-b-۱۷) حساسیت نوری از خود نشان نداده است. جدول ۴-۷ نتایج وابسته به جریان در شرایط تاریکی (I_D)، جریان بیشینه در شرایط نوردهی (I_L)، و جریان نوری ($I_p = I_L - I_D$) و حساسیت نوری (S)، معادله (۲-۱۲)، نمونه ها را ارائه می دهد.



شکل ۴-۲: نمودار جریان نوری- زمان (I-t) نمونه های مورد بررسی با حجم های محلول مختلف (۵۰ و ۷۰ ml) ، تحت تابش نور لامپ هالوژن.

جدول ۴-۷: جریان نوری و حساسیت نوری نمونه ها به نور لامپ هالوژن

نمونه	$I_D(\mu A)$	$I_L(\mu A)$	$S=(I_P/I_D)*100$
V50	۴۰۴	۷۵۵	۸۶
V70	۳۳۰	۵۶۷	۷۱

نتایج به دست آمده نشانگر آن است که نمونه V50 دارای بیشترین حساسیت نوری نسبت به نمونه V70 است. علت این امر می تواند ناشی از مورفولوژی سطح این لایه که متشکل از دانه هایی با کوچکترین ابعاد در حدود ۴۰ nm بوده و امکان برهم کنش بیشتری را با نور فراهم می کند، در مقایسه با دو نمونه دیگر باشد.

۴-۳-۷ نتیجه گیری

تصاویر FESEM نشان دهنده وابستگی مورفولوژی سطح و ضخامت نمونه ها به تغییرات حجم محلول را نشان می دهد که با افزایش حجم محلول اسپری ضخامت لایه ها رو به افزایش گذارده است. الگوی پراش XRD نشان می دهد که همه ی نمونه ها در شرایط بس بلوری و با ساختار ارتورومبیک رشد پیدا کرده اند نمونه V30 و V70 به صورت تک فاز V_2O_5 رشد یافته، و نمونه ی V50 علاوه بر

فاز بلورین وابسته به ترکیب V_2O_5 ، فاز دیگری از این ترکیب به صورت V_3O_7 نیز تشکیل شده است. از تحلیل داده های خواص الکتریکی نمونه ها می توان دریافت که با افزایش حجم محلول رسانندگی الکتریکی نمونه ها افزایش و یا مقاومت الکتریکی نمونه ها کاهش یافته است. آزمایش اثر سیبک نمونه ها نشان می دهد که هر سه نمونه دارای رسانندگی نوع n هستند. تحلیل داده های اپتیکی نشان داد گاف نواری مستقیم نمونه ها با افزایش حجم محلول از ۲/۸۷ به ۲/۴۷ و سرانجام به ۲/۴۱ eV کاهش یافته است.

نتایج ضریب شکست، ضریب جذب و ضریب خاموشی حاکی از آن است که نمونه V50 دارای بیشترین ضریب خاموشی و ضریب جذب نسبت به سایر نمونه ها (V30، V70) می باشد که می تواند به علت وجود فازهای بلوری مختلف در این نمونه باشد. بخش موهومی و حقیقی ضریب دی الکتریک نمونه های تهیه شده نشان می دهد که در ناحیه ی طول موجی بالاتر از لبه جذب نمونه ها ($\lambda > 500\text{nm}$) مقدار ضریب دی الکتریک حقیقی بزرگتر از ضریب دی الکتریک موهومی است، همچنین اثر فوتورسانایی نمونه ها نشان داد که نمونه ی V50 دارای حساسیت نوری بیشتری نسبت به سایر نمونه ها است.

با توجه به شرایط فیزیکی نمونه R3 در بخش (۴-۲) از نظر بلورینگی (با توجه به نتایج جدول ۴-۱) بیشترین ابعاد بلورکی) این نمونه به عنوان نمونه ی مناسب تر جهت مطالعه در بررسی اثر غلظت محلول به کار گرفته شده است که در ادامه بدان پرداخته ایم.

۴-۴ بررسی اثر غلظت محلول لایه های نازک نانو ساختار اکسید وانادیوم تهیه

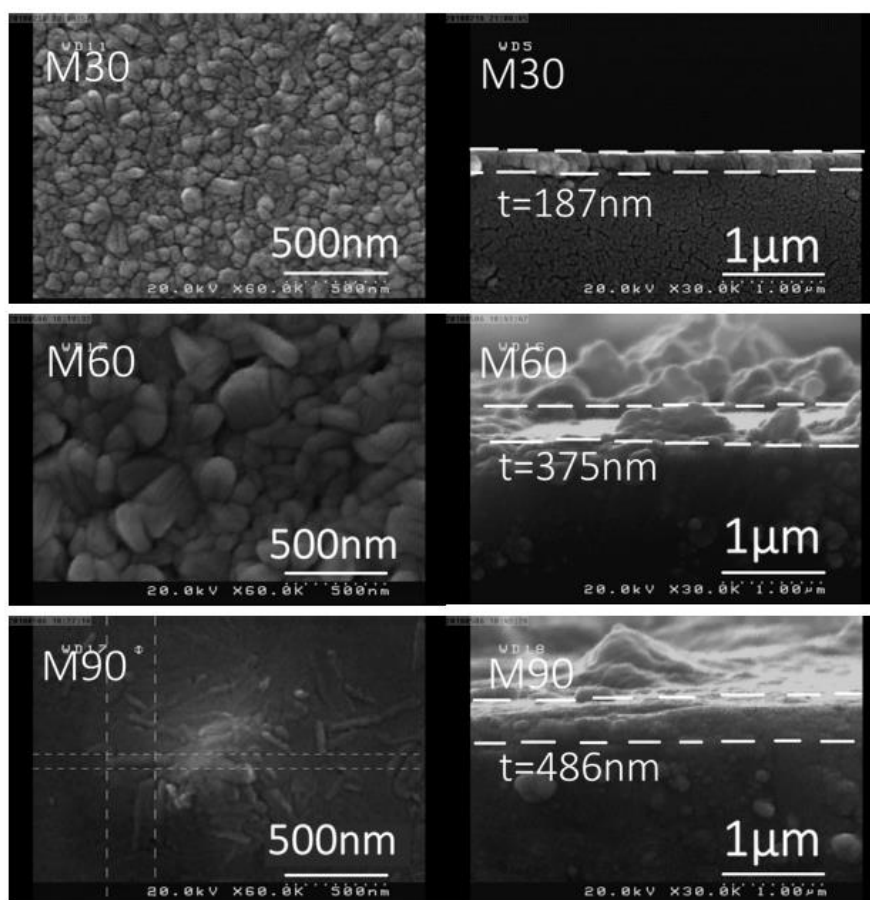
شده به روش اسپری پایرولیز

لایه های نازک پنتا اکسید وانادیوم به روش اسپری پایرولیز بر روی زیرلایه شیشه تهیه شدند. در این بخش اثر تغییرات غلظت محلول به ازای مقادیر ۳۰، ۶۰ و ۹۰ mM (به ترتیب نمونه های M30،

M60، M90، که نمونه M30 همان نمونه R3 در بخش ۴-۲ می باشد.) بر مورفولوژی، خواص ساختاری، الکتریکی و ترموالکتریکی و اپتیکی نمونه‌ها بررسی شده اند. سایر پارامترهای لایه نشانی شامل: آهنگ اسپری ۳ml/min، حجم محلول ۵۰ ml، دمای لایه نشانی ۴۰۰°C و فاصله افشانه تا زیرلایه ۳۵ cm ثابت در نظر گرفته شده اند.

۴-۴-۱ مورفولوژی سطح

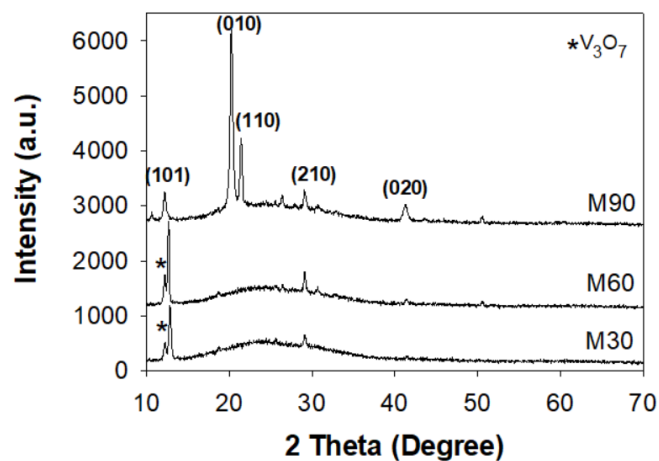
شکل ۴-۲۳ تصاویر مربوط به مورفولوژی سطح از بالا (ستون سمت چپ) و نیز سطح مقطع عرضی (ستون سمت راست) نمونه‌ها را در مقیاس های ۵۰۰ nm و ۱ μm نشان می‌دهد. چنانچه پیداست در نمونه های M30 و M60 با افزایش غلظت محلول به مرور سطح لایه ها ناهموارتر شده و اندازه دانه ها از ۷۰ nm به حدود ۱۵۰ nm رو به افزایش گذارده اند، لکن در نمونه M90 با افزایش غلظت محلول سطح لایه حالت تخت و یکنواخت پیدا کرده و زبری سطح کاهش پیدا کرده است. علاوه بر این با توجه به تصاویر مقطع عرضی ملاحظه می شود که با افزایش غلظت محلول ضخامت لایه ها بمرور از ۱۸۷ به ۴۸۶ nm رو به افزایش گذارده است.



شکل ۴-۲۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های مورد بررسی با غلظت‌های مختلف (۳۰، ۶۰ و ۹۰ mM).

۴-۲-۴ خواص ساختاری

شکل ۴-۲۴ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) را برای نمونه‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد. این نتایج گویای آن است که نمونه‌های M30 و M60 به صورت ترکیبی از فاز بس بلوری V_2O_5 با ساختار ارتورومبیک همراه با دیگر فاز وابسته به اکسید وانادیوم (V_3O_7) و نمونه M90 به صورت تک فاز V_2O_5 رشد پیدا کرده‌اند. چنانچه پیداست در نمونه‌های M30 و M60 جهتگیری ترجیحی (۱۰۱) بوده و با افزایش غلظت محلول اسپری (نمونه M90) شدت قله اصلی به (۰۱۰) تغییر یافته است.



شکل ۴-۲: طیف XRD نمونه‌های مورد بررسی با غلظت‌های مختلف (۳۰، ۶۰ و ۹۰ mM).

برای بررسی دقیق‌تر خواص ساختاری به محاسبه‌ی اندازه بلوک‌ها (D) معادله (۲-۴)، چگالی در رفتگی‌ها (δ) معادله (۲-۳) و کرنش‌های بلوری (ε) معادله (۲-۴) پرداخته‌ایم. همانطور که در جدول ۴-۸ مشاهده می‌شود نمونه M60 دارای بیشترین اندازه بلورک، کمترین چگالی دررفتگی و نمونه M90 دارای کمترین اندازه بلورک، بیشترین چگالی دررفتگی می‌باشد.

جدول ۴-۸: مشخصات ساختاری ترکیب V_2O_5 با فاز بلوری اورتورومبیک در نمونه‌های مورد مطالعه.

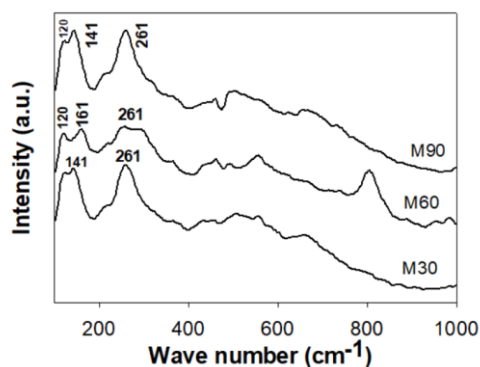
نمونه	جهتگیری	D(nm)	$\delta(\times 10^{-2} \text{ nm}^{-2})$	$\varepsilon(\times 10^{-3})$
M30	(۱۰۱)	۲۵/۶۶	۰/۱۵۱	۵/۷
M60	(۱۰۱)	۳۳/۸۰	۰/۰۸۷	۴/۴
M90	(۰۱۰)	۲۱/۶۵	۰/۲۱۳	۳/۶

۴-۳-۳ طیف رامان

شکل ۴-۲۵ طیف رامان نمونه‌های سنتز شده را در محدوده $1000-2000 \text{ cm}^{-1}$ نشان می‌دهد. حضور قله‌ها در طیف رامان حاکی از بلورینگی نمونه‌های سنتز شده است. قله واقع در cm^{-1}

۱۲۰ وابسته به مد ارتعاش کششی V-O، قله های واقع در ۱۴۱ و 161 cm^{-1} وابسته به مد ارتعاش

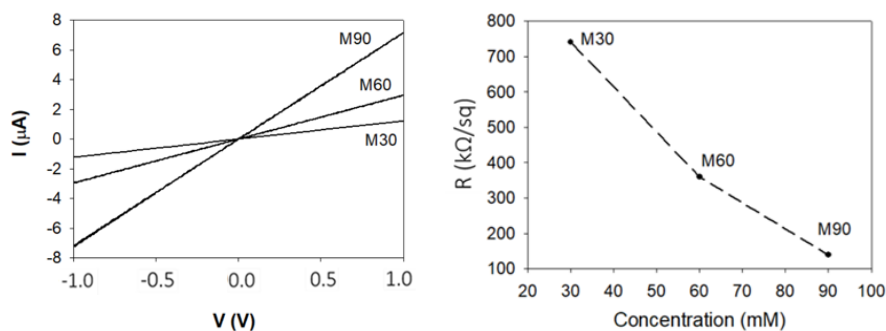
کششی V-O-V و قله ی واقع در 261 cm^{-1} وابسته به مد ارتعاش خمشی V=O است [۴۴،۲۷]



شکل ۴-۲۵: طیف رامان لایه های تهیه شده با غلظت های مختلف (۳۰، ۶۰ و ۹۰ mM).

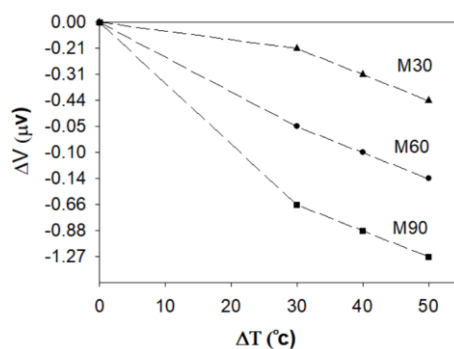
۴-۴-۴ خواص الکتریکی و ترموالکتریکی

شکل ۴-۲۶ نمودار جریان - ولتاژ را در این نمونه ها در بازه ی ۱- تا ۱ V+ نشان می دهد. چنانچه ملاحظه می شود نمونه M90 از کوچکترین مقاومت الکتریکی ورقه ای ($139\text{ k}\Omega/\text{sq}$) و نمونه ی M30 از بزرگترین مقدار ($740\text{ k}\Omega/\text{sq}$) برخوردار است. بدین ترتیب می توان دریافت که با افزایش غلظت محلول مقاومت الکتریکی نمونه ها کاهش و یا رسانندگی الکتریکی نمونه ها افزایش یافته اند. منشاء این رسانندگی به تشکیل تراز های شبه-بخشنده وابسته به تهیجهای اکسیژن در نزدیکی لبه نوار رسانش نسبت داده می شود [۲۹].



شکل ۴-۲۶: مشخصه جریان ولتاژ در نمونه های مورد بررسی با غلظت های مختلف (۳۰، ۶۰ و ۹۰ mM).

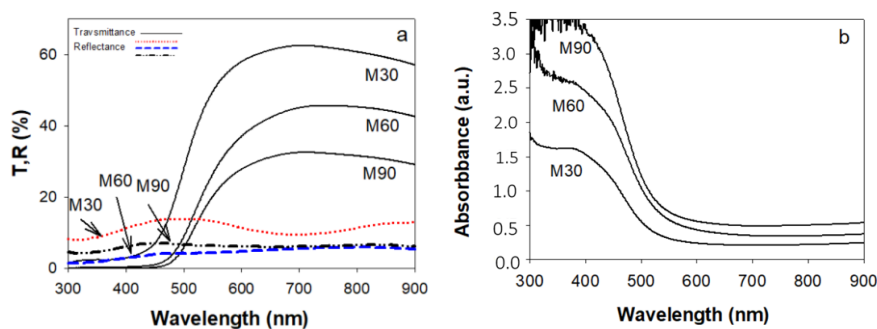
شکل ۴-۲۷ اثر سیبک نمونه ها را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود ضریب سیبک معادله (۲-۹) هر سه نمونه مقداری منفی است که نشان دهنده رسانندگی نوع n در این نمونه ها است.



شکل ۴-۲۷: ضریب سیبک نمونه های تهیه شده با غلظت های مختلف (۳۰، ۶۰ و ۹۰ mM).

۴-۴-۵ خواص اپتیکی

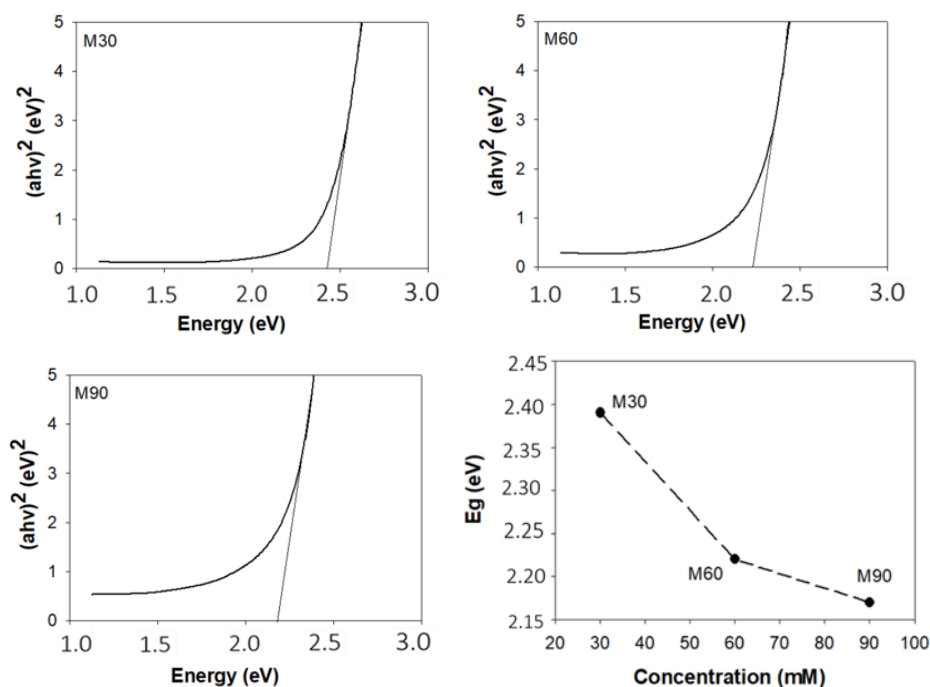
شکل ۴-۲۸ طیف های عبور، بازتاب و جذب اپتیکی لایه های نازک مورد مطالعه را نشان می دهد.



شکل ۴-۲۸: (a) طیف عبور و بازتاب، (b) طیف جذب اپتیکی نمونه های مورد مطالعه با غلظت های مختلف (۳۰، ۶۰ و ۹۰ mM).

این نتایج نشانگر آن است که با افزایش غلظت محلول، عبور اپتیکی کاهش و جذب لایه ها افزایش یافته است. این تغییرات می تواند ناشی از تفاوت در ضخامت لایه ها و همچنین پراکندگی حامل های آزاد (میزان فلز گونی نسبی لایه ها) در نمونه ها باشد.

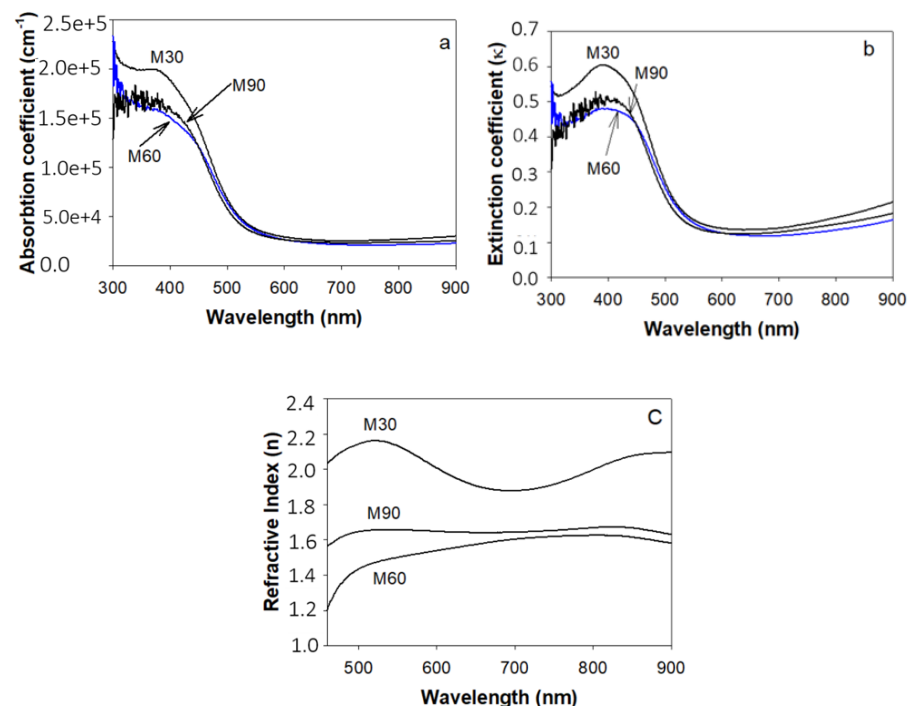
با استفاده از داده های مربوط به طیف جذب (a) می توان بزرگی گاف نواری مستقیم (E_g) در این نمونه ها را بر اساس رابطه تاک (۲-۸) با رسم منحنی $(ah\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ($h\nu$) و برون یابی داده ها در گستره انرژی های بالا با محور افقی به ازای $a=0$ تعیین کرد. این تحلیل در شکل ۴-۲۹ نشان داده شده است این نتایج حاکی از آن است که گاف نواری مستقیم نمونه ها با افزایش غلظت از ۲/۳۹ به ۲/۲۲ و سرانجام به ۲/۱۷ eV کاهش یافته است. با توجه به نتایج مربوط به "خواص الکتریکی" نمونه ها این تغییرات می تواند متأثر از تغییرات پهنای دنباله نواری وابسته به ترازهای شبه بخشنده ناشی از تهیجای اکسیژن باشد.



شکل ۴-۲۹: نمودار تغییرات $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ در نمونه های مورد بررسی با غلظت های مختلف (۳۰، ۶۰ و ۹۰ mM).

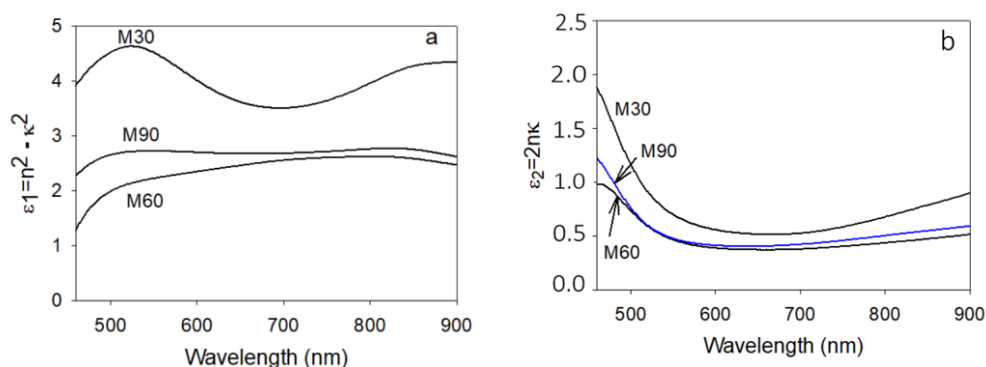
شکل ۴-۳۰ نمودار ضریب جذب، ضریب خاموشی و ضریب شکست به ترتیب معادلات (۲-۵)، (۲-۶)، (۲-۷) نمونه های تهیه شده در غلظت محلول مختلف را بر حسب طول موج نور نشان می دهد. نتایج حاکی از آن است با افزایش غلظت محلول ضریب جذب و ضریب خاموشی نمونه ها کاهش یافته

است. این نتایج می تواند به علت افزایش ضخامت نمونه ها باشد. ضریب شکست نمونه های موردنظر نشان می دهد که نمونه M30 از بیشترین ضریب شکست و نمونه M60 از کمترین ضریب شکست برخوردار است.



شکل ۴-۳: (a) ضریب جذب، (b) ضریب خاموشی، (c) ضریب شکست نمونه‌های مورد مطالعه با غلظت های محلول مختلف (۳۰، ۶۰ و ۹۰ mM).

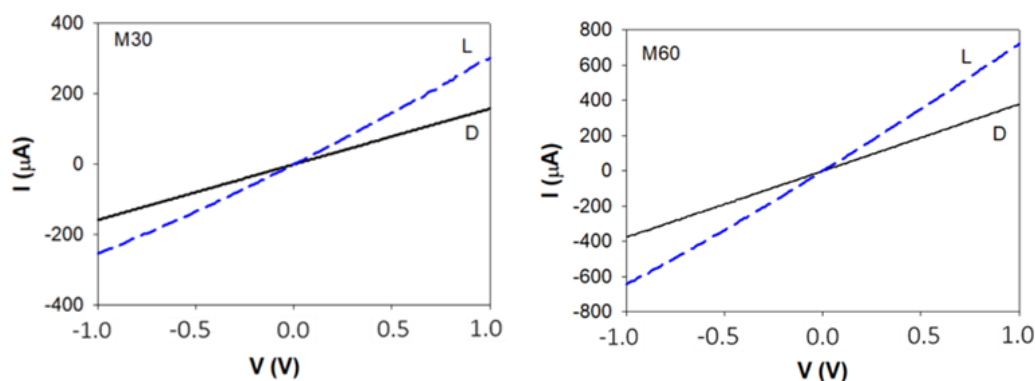
شکل ۴-۳۱ نمودار بخش حقیقی و موهومی ضریب دی الکتریک نمونه های تهیه شده در غلظت محلول مختلف را نشان می دهد. این نتایج نشانگر آن است که در ناحیه طول موجی بالاتر از لبه جذب نمونه ها ($\lambda > 500 \text{ nm}$) مقدار ضریب دی الکتریک حقیقی از مقدار ضریب دی الکتریک موهومی بزرگ تر است که این به معنی جذب پایین در این ناحیه طول موجی می باشد.

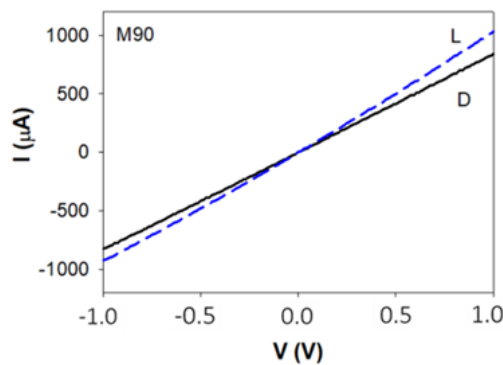


شکل ۴-۳۱: (a) ضریب دی الکتریک حقیقی (b) ضریب دی الکتریک موهومی نمونه‌های مورد مطالعه با غلظت‌های محلول مختلف (۳۰، ۶۰ و ۹۰ mM).

۴-۶ اثر فوتورسانایی

برای بررسی اثر فوتورسانایی، الکترودهای شانه ای از جنس طلا را بر روی لایه های نازک اکسید وانادیوم نشانده و سیم های رابط مسی را با استفاده از چسب نقره به پایه های خروجی الکترودها متصل کردیم. نمونه ها قبل از عملیات نوردهی به مدت یک شبانه روز در تاریکی نگهداری شدند. به منظور مطالعه خواص الکتریکی نمونه ها (مشخصه جریان-ولتاژ) در شرایط تاریکی و نوردهی پایانه های خروجی به دستگاه سنجش جریان-ولتاژ وصل شده و مقادیر جریان عبوری از لایه مورد نظر در بازه +۱ تا -۱۷ اندازه گیری شد. نتایج این اندازه گیری ها در تاریکی و تحت تابش لامپ هالوژن (که مشخصات آن در بخش ۲-۸ آمده است) در شکل ۴-۳۲ نشان داده شده است.





شکل ۴-۳: نمودار مقایسه مشخصه I-V نمونه ها در شرایط تاریکی و نورتایی با غلظت های مختلف محلول (۳۰، ۶۰ و ۹۰mM)

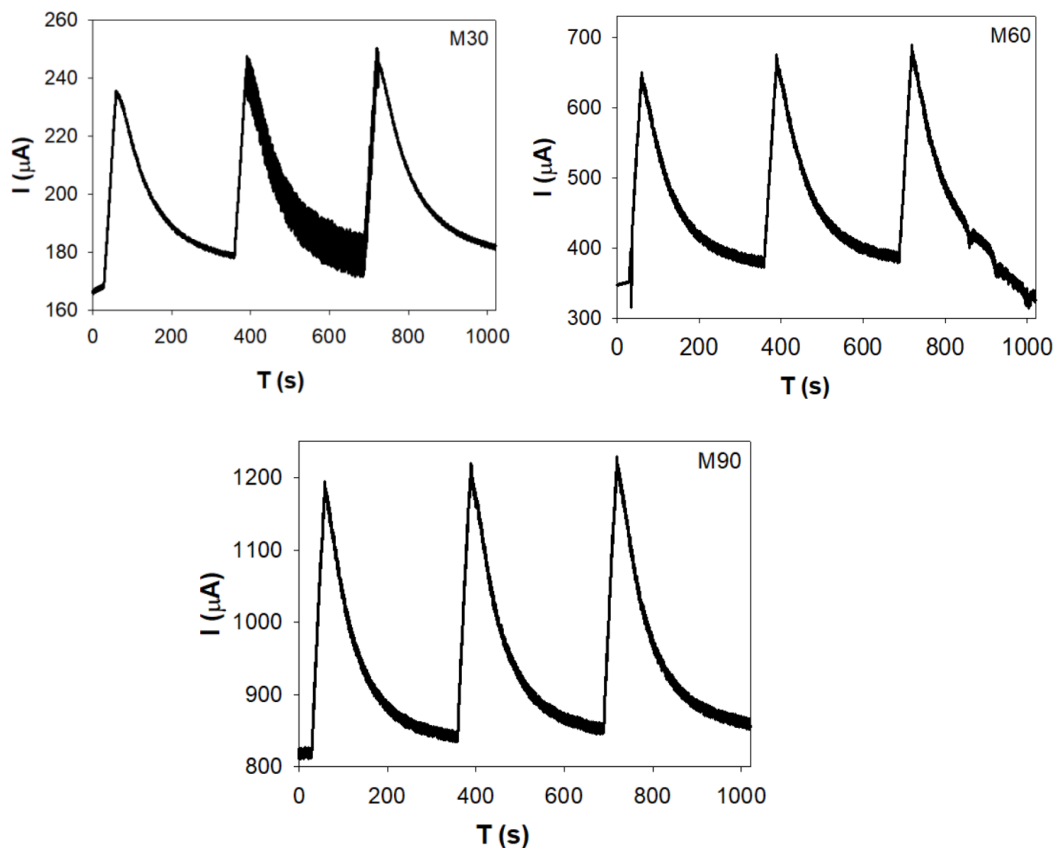
جدول ۴-۹ مقاومت الکتریکی نمونه ها را در تاریکی و حین نورتایی نشان می دهد. این نتایج نشانگر آن است که اتصالات به کار گرفته شده خاصیت اهمی داشته و بر اثر جذب نور فرودی مقاومت الکتریکی لایه ها به سبب تولید زوج الکترون- حفره ها در نمونه ها کاهش یافته است.

جدول ۴-۹ مقاومت الکتریکی نمونه ها در شرایط تاریکی و نورتایی

نمونه	R_D (k Ω)	R_L (k Ω)
M30	۶/۲۰	۳/۸۰
M60	۲/۶۰	۱/۵۰
M90	۱/۲۰	۱/۰۸

به منظور مطالعه رفتار دینامیکی نمونه های ساخته شده در کاربرد وابسته به خاصیت فوتورسانایی، نمونه ها تحت تابش نور لامپ هالوژن قرار گرفتند. در ابتدا ولتاژ ۱ V به دوسر الکترودهای نمونه اعمال شدند. در این مرحله نمونه ها به مدت ۳۰ s تحت تابش لامپ هالوژن قرار گرفته و سپس به مدت ۵ min منبع نور در حالت تاریکی قرار گرفت. به منظور بررسی تکرار پذیری و پایداری پاسخ قطعه به نوردهی، این اندازه گیری در سه تناوب انجام شد. نتایج حاصل از این بررسی در این

نمونه ها، در شکل ۳۳-۴ نشان داده شده است. جدول ۴-۱۰ نتایج وابسته به جریان در شرایط تاریکی
 (I_D) ، جریان بیشینه در شرایط نوردهی (I_L) ، و جریان نوری $(I_p = I_L - I_D)$ و حساسیت نوری (S) ، معادله
 (۲-۱۲)، نمونه ها را ارائه می دهد.



شکل ۳۳-۴: نمودار جریان نوری-زمان ($I-t$) نمونه های مورد بررسی با غلظت های مختلف محلول (۳۰، ۶۰ و ۹۰ mM)، تحت تابش نور هالوژن.

جدول ۴-۱۰: جریان نوری و حساسیت نوری نمونه ها به نور هالوژن.

نمونه	$I_D(\mu A)$	$I_L(\mu A)$	$S=(I_p/I_D)*100$
M30	۱۶۷	۲۳۵	۴۰
M60	۳۵۴	۶۹۲	۹۵
M90	۸۱۷	۱۲۲۷	۵۰

نتایج به دست آمده نشانگر آن است که نمونه M60 دارای حساسیت نوری بیشتری نسبت به سایر نمونه ها می باشد. علت این امر می تواند ناشی از آن باشد که نمونه M60 دارای بزرگترین میانگین ابعاد بلورکی و نیز بیشترین ناهمواری سطحی (شکل ۴-۲۳) در مقایسه با دو نمونه دیگر باشد.

۴-۴-۷ نتیجه گیری

تصاویر FESEM نشان دهنده وابستگی مورفولوژی سطح و ضخامت نمونه ها به تغییرات غلظت محلول را نشان می دهد. طیف XRD نشان می دهد که با افزایش غلظت محلول جهتگیری بلوری لایه ها تغییر پیدا کرده اند به طوری که در نمونه های M30 و M60 جهتگیری ترجیحی (۱۰۱) و در نمونه M90 شدت قله اصلی به (۰۱۰) تغییر یافته است. تحلیل داده های خواص الکتریکی نمونه ها نشان داد که با افزایش غلظت محلول رسانندگی الکتریکی نمونه ها افزایش یافته است. نمونه M90 از کوچکترین مقاومت الکتریکی ورقه ای ($139 \text{ k}\Omega/\text{sq}$) و نمونه ی M30 از بزرگترین مقدار ($\text{k}\Omega/\text{sq}$) 740 برخوردار است. آزمایش اثر سبک نمونه ها نشان می دهد که هر سه نمونه دارای رسانندگی نوع n هستند. طیف عبور، بازتاب و جذب اپتیکی لایه های نازک مورد مطالعه نشان می دهد که با افزایش غلظت محلول، عبور اپتیکی کاهش و جذب لایه ها افزایش یافته است. این تغییرات می تواند ناشی از تفاوت در ضخامت لایه ها و همچنین پراکندگی حامل های آزاد (میزان فلز گونی نسبی لایه ها) در نمونه ها باشد. تحلیل داده های طیف عبور اپتیکی نشان داد گاف نواری اپتیکی مستقیم نمونه ها بسته به میزان حضور ناراستی های بلوری (عمدتا تهی جاهای اکسیژن) در لایه در بازه ی $2/39$ تا $2/17 \text{ eV}$ رو به کاهش گذارده اند. نتایج ضریب جذب، ضریب خاموشی و ضریب شکست حاکی از آن است که با افزایش غلظت محلول ضریب خاموشی و ضریب جذب نمونه ها کاهش یافته است. ضریب شکست نمونه ها ی موردنظر نشان می دهد که نمونه M30 از بیشترین ضریب شکست و نمونه ی M60 از کمترین ضریب شکست برخوردار است. بخش حقیقی و موهومی ضریب دی الکتریک نمونه

های تهیه شده نشان می دهد که به ویژه در طول موجی های بلندتر از لبه جذب ($\lambda > 500 \text{ nm}$) مقدار ضریب دی الکتریک حقیقی از مقدار ضریب دی الکتریک موهومی بزرگ تر است، همچنین اثر فوتورسانایی نشان داد که نمونه M60 از حساسیت نوری بالاتری نسبت به سایر نمونه ها برخوردار است.

در ادامه هر سه نمونه (M60 , M30 M90) در بخش بعدی (۴-۵) بازپخت شده و خواص آن مورد بررسی قرار گرفته است.

۴-۵ بررسی اثر بازپخت بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک اکسید

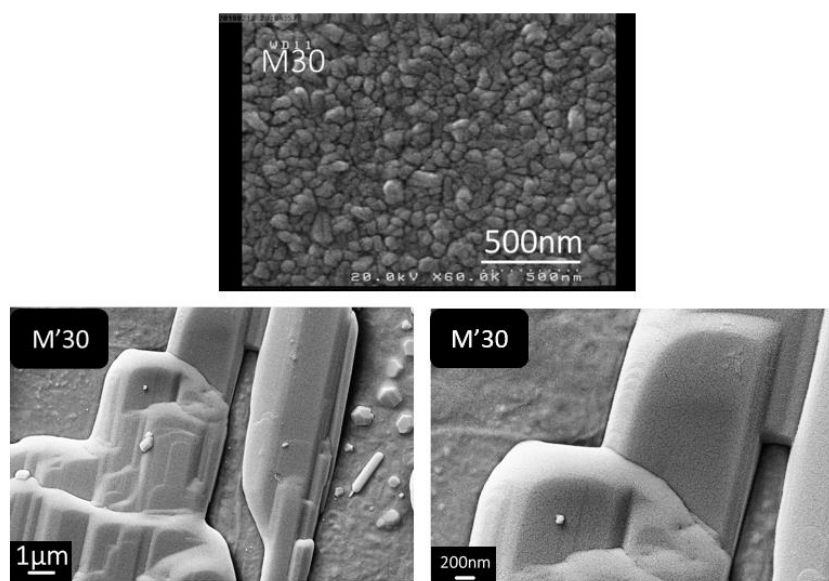
وانادیوم تهیه شده به روش اسپری پیرولیز

طبق گزارشات منتشر شده توسط محققین بازپخت تاثیر زیادی بر خواص فیزیکی و ساختاری لایه های نازک اکسیدوانادیوم داشته است [۳۱]. بنابراین در این بخش از تحقیق نمونه های M60, M30 و M90 (غلظت های مختلف محلول اسپری در بخش ۴-۴) را در دمای 500°C در حضور گاز اکسیژن و با آهنگ شار جریان 20 sccm به مدت 3 h بازپخت کردیم که به ترتیب با اسامی $M'90$, $M'60$, $M'30$ نام گذاری شده اند. در ادامه تاثیر بازپخت بر مورفولوژی، خواص ساختاری و اپتیکی نمونه ها بررسی شده است.

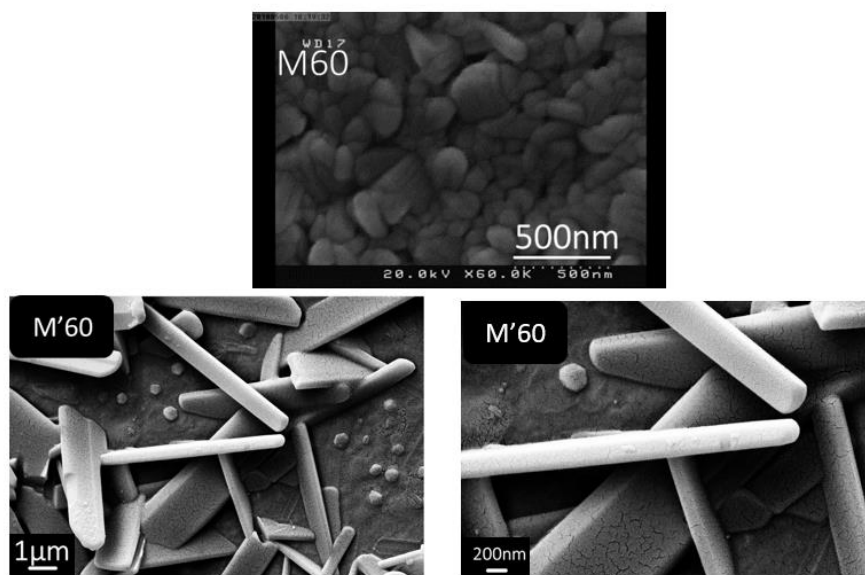
۴-۵-۱ مورفولوژی سطح

شکل های ۴-۳۴ الی ۴-۳۶ تصاویر مربوط به مورفولوژی سطح از بالا نمونه ها در مقیاس 500 nm قبل از بازپخت و مقیاس های 200 nm و $1 \mu\text{m}$ بعد از بازپخت را نشان می دهد. با توجه به این تصاویر عملیات بازپخت در دمای 500°C در حضور گاز اکسیژن منجر به تبدیل این لایه های نازک به نانومیله

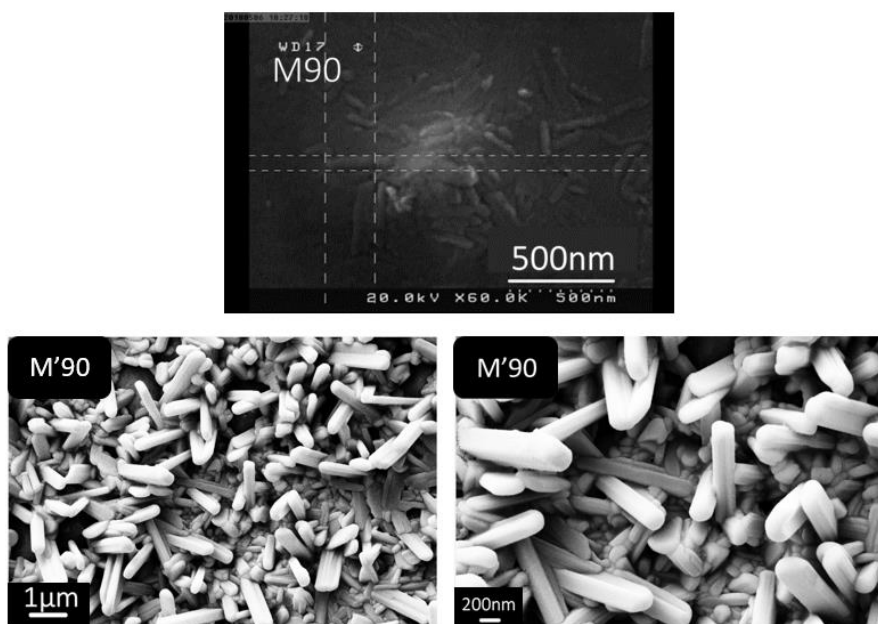
هایی گردیده. به طوری که در نمونه های M'30، M'60 و M'90 با افزایش غلظت محلول اسپری شکل گیری نانومیله های V_2O_5 برجسته تر شده است. قطر نانومیله ها در نمونه های M'30، M'60 و M'90 به ترتیب در حدود ۹۰، ۲۹۰ و ۳۲۰nm است که نشان می دهد با افزایش غلظت محلول اسپری در نمونه های بازپخت شده قطر نانومیله ها افزایش یافته است.



شکل ۴-۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه های مورد بررسی با غلظت محلول ۳۰mM برای نمونه های قبل و بعد از بازپخت در دمای 500°C .



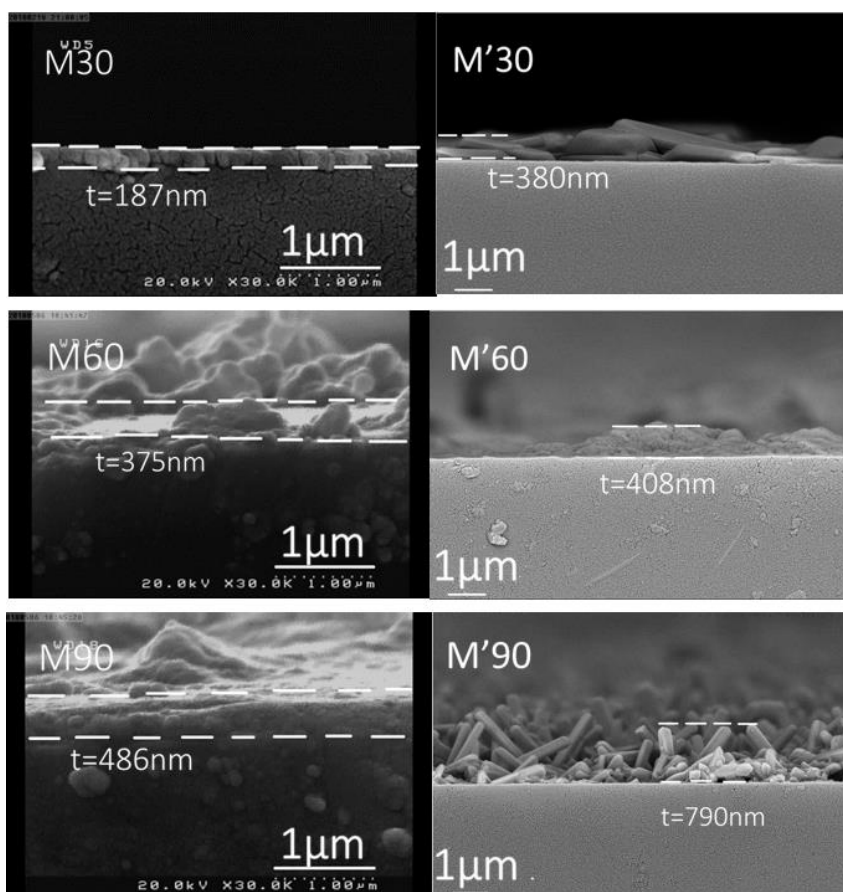
شکل ۴-۳۵: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه های مورد بررسی با غلظت محلول ۶۰mM برای نمونه های قبل و بعد از بازپخت در دمای ۵۰۰°C.



شکل ۴-۳۶: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه های مورد بررسی با غلظت محلول ۹۰mM برای نمونه های قبل و بعد از بازپخت در دمای ۵۰۰°C.

شکل ۴-۳۷ تصاویر مربوط به سطح مقطع عرضی نمونه ها در مقیاس ۱μm قبل و بعد از بازپخت را نشان می دهد. مشاهده می شود که بر اثر بازپخت لایه ها با توجه به شکل گیری نانو میله ها در

سطح لایه به مرور رو به افزایش گذارده و از ۳۸۰ nm در نمونه M'30 به ۴۰۸ nm در نمونه M'60 و ۷۹۰ nm در نمونه M'90 رسیده است.

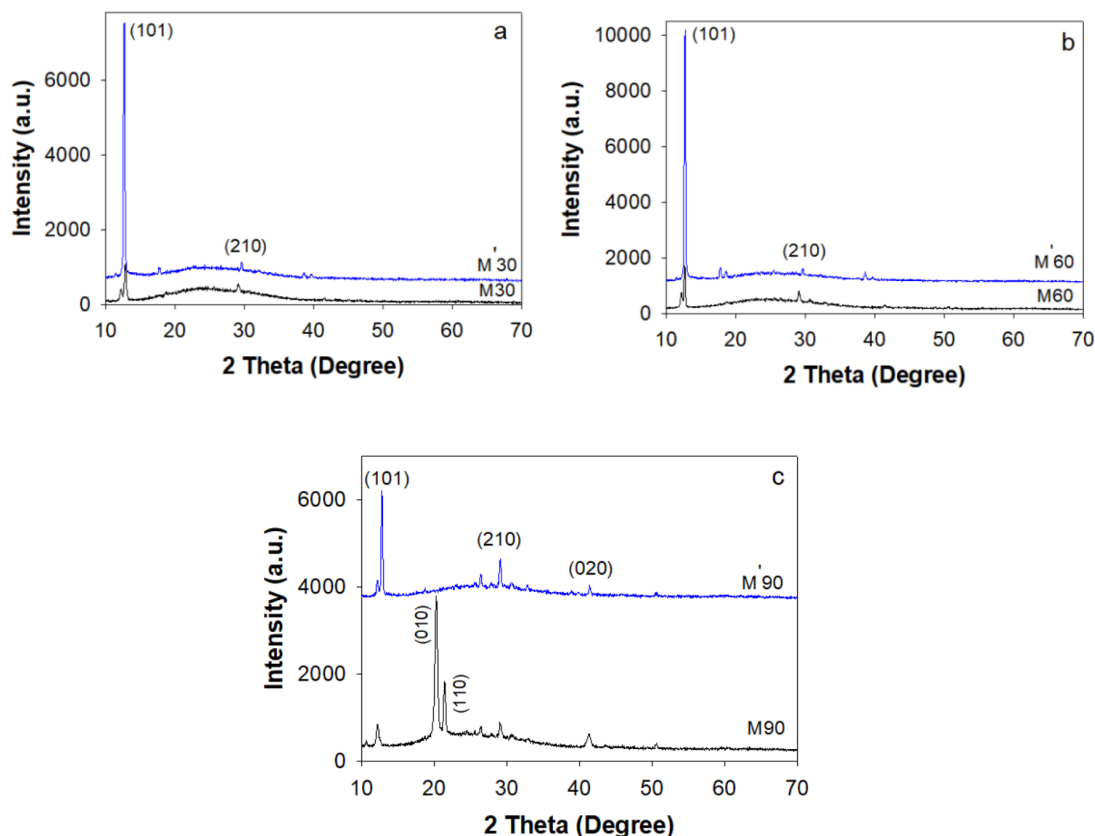


شکل ۴-۳۷: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه های مورد بررسی با غلظت های مختلف محلول (۳۰ و ۶۰ و ۹۰ mM برای نمونه های قبل و بعد از بازپخت در دمای ۵۰۰°C).

۴-۵-۲ خواص ساختاری

شکل ۴-۳۶ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) را برای نمونه های مورد مطالعه قبل و بعد از

بازپخت نشان می دهد



شکل ۴-۳۸: طیف XRD نمونه‌های مورد بررسی با غلظت‌های مختلف (a: ۳۰)، (b: ۶۰) و (c: ۹۰ mM) قبل و بعد از بازپخت در دمای ۵۰۰°C.

این نتایج گویای آن است که همه ی نمونه ها در شرایط بس بلوری با ساختار ارتورومبیک و تک فاز V_2O_5 (که توسط صفحات میلر مشخص شده اند) رشد پیدا کرده اند. قله های مشخصه اصلی پنتاکسید وانادیوم پس از بازپخت لایه ها رشد چشمگیری نسبت به حالت اولیه یافته اند. با مقایسه الگوی قبل و بعد از بازپخت مشاهده می شود که شدت قله (۱۰۱) در همه ی نمونه ها بر اثر بازپخت لایه ها افزایش یافته است. این افزایش در شدت قله ها نشان می دهد که ساختار بلوری لایه ها نسبت به حالت قبل از بازپخت بهبود یافته است.

برای بررسی دقیق تر خواص ساختاری به محاسبه ی اندازه بلوک‌ها (D) معادله (۲-۴)، چگالی در رفتگی‌ها (δ) معادله (۲-۳) و کرنش‌های بلوری (ε) معادله (۲-۴) برای نمونه های بازپخت شده پرداخته‌ایم (جدول ۴-۱۱).

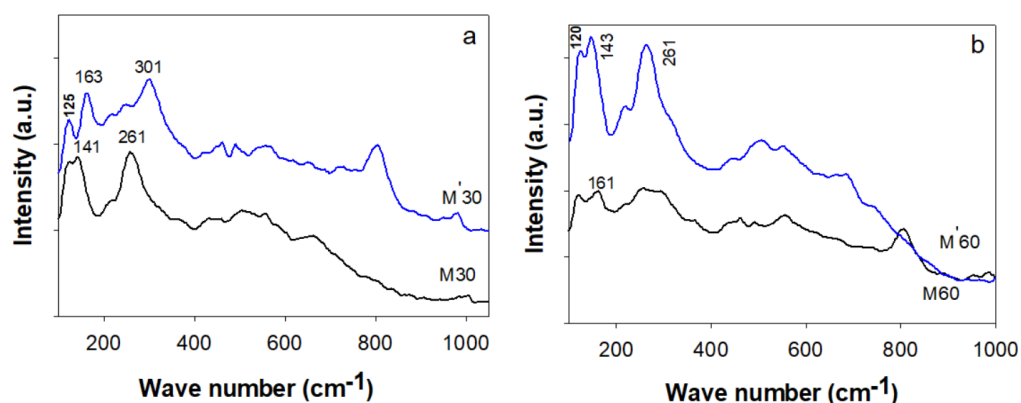
جدول ۱۱-۴ مشخصات ساختاری ترکیب V_2O_5 با فاز بلوری اورتورومبیک در نمونه‌های مورد مطالعه.

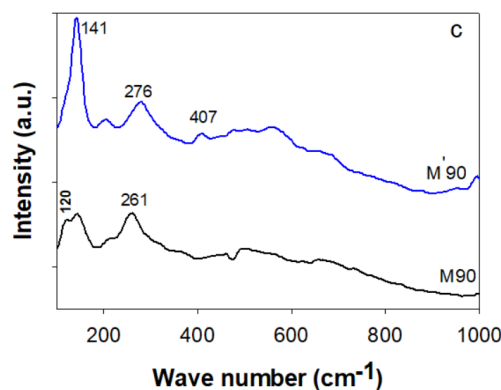
نمونه	جهتگیری	D(nm)	$\delta(\times 10^{-2} \text{ nm}^{-2})$	$\varepsilon(\times 10^{-3})$
M'30	(۱۰۱)	۳۳	۰/۰۹۱	۴/۵
M'60	(۱۰۱)	۳۵/۵۳	۰/۰۷۹	۴/۲
M'90	(۱۰۱)	۳۲/۶۸	۰/۰۹۳	۴/۱

با مقایسه جدول ۱۱-۴ برای نمونه‌های بازیخت شده و جدول ۸-۴ برای نمونه‌های قبل از بازیخت مشاهده می‌شود که اندازه بلورک‌ها بعد از بازیخت بزرگتر شده و مقدار چگالی دررفتگی‌ها کاهش یافته است.

۴-۵-۳ طیف رامان

شکل ۴-۳۹ طیف رامان نمونه‌های سنتز شده را در محدوده $100-2000 \text{ cm}^{-1}$ قبل و بعد از بازیخت را نشان می‌دهد. تصاویر نشان دهنده این است که اثر بازیخت شدت قله‌ها را افزایش داده است [۳۱].



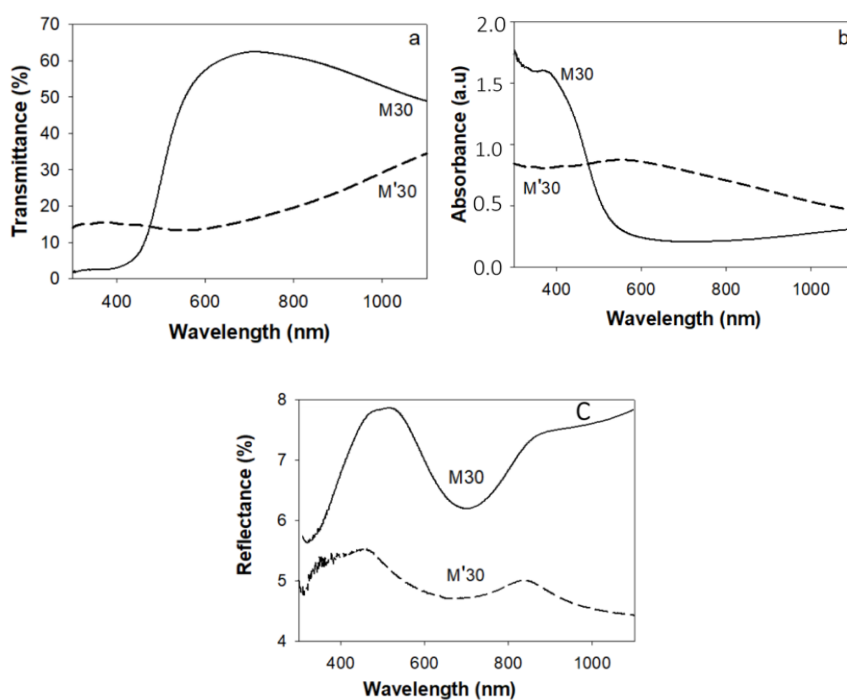


شکل ۴-۳۹: طیف رامان نمونه‌های مورد بررسی با غلظت‌های محلول مختلف (a: ۳۰٪)، (b: ۶۰٪) و (c: ۹۰ mM) قبل و بعد از بازپخت در دمای ۵۰۰°C.

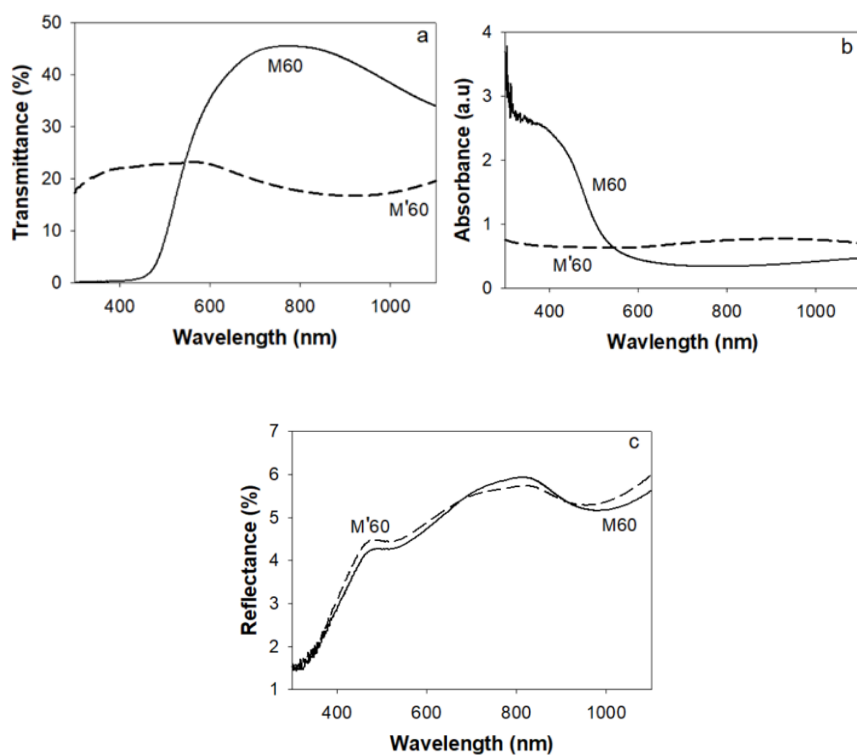
حضور قله‌ها در طیف‌های رامان بعد از بازپخت حاکی از بلورینگی نمونه‌ها است [۳۱]. قله‌های واقع در ۱۲۰ و 126cm^{-1} وابسته به مد ارتعاش کششی V-O، قله‌های واقع در ۱۴۱، ۱۴۳ و cm^{-1} ۱۶۳ وابسته به مد ارتعاش کششی V-O-V، قله‌های واقع در ۲۶۱، ۲۷۶ و 407cm^{-1} وابسته به مد ارتعاش خمشی V=O و قله‌ی واقع در 301cm^{-1} وابسته به مدارتعاش خمشی $\text{V}_3\text{-O}$ و V-O-V می‌باشد [۴۵، ۴۴، ۲۷].

۴-۵-۴ خواص اپتیکی

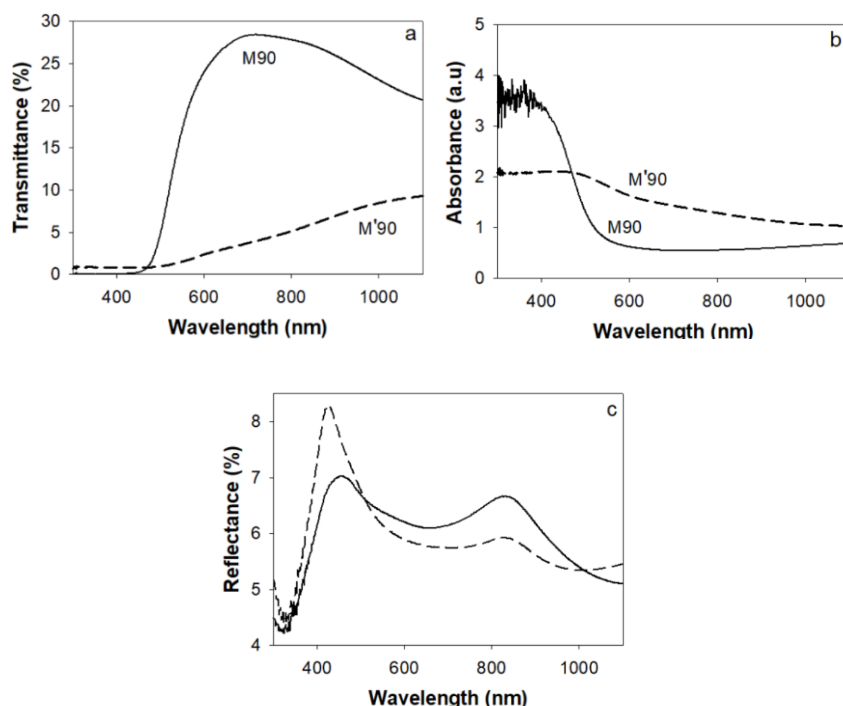
شکل‌های ۴-۴۰ الی ۴-۴۲ طیف‌های عبور، بازتاب و جذب اپتیکی لایه‌های نازک مورد مطالعه را قبل و بعد از بازپخت نشان می‌دهد این نتایج نشانگر آن است که عملیات بازپخت باعث کاهش عبور و جذب نمونه‌ها شده است. این تغییرات می‌تواند ناشی از تفاوت در ضخامت لایه‌ها قبل و بعد از بازپخت باشد.



شکل ۴-۴: طیف های (a) عبور، (b) جذب نمونه های مورد بررسی با غلظت محلول ۳۰ mM قبل و بعد از بازپخت در دمای ۵۰۰°C.



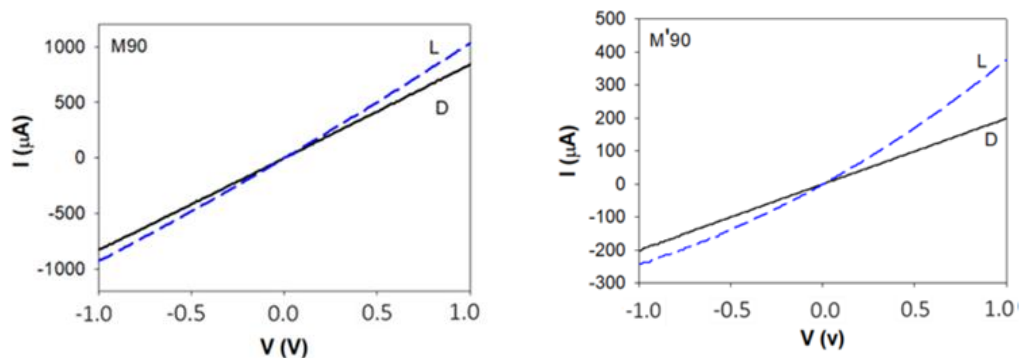
شکل ۴-۴: طیف های (a) عبور، (b) جذب (c) بازتاب نمونه های مورد بررسی با غلظت محلول ۶۰ mM قبل و بعد از بازپخت در دمای ۵۰۰°C.



شکل ۴-۴۲: طیف های (a) عبور، (b) جذب (c) بازتاب نمونه های مورد بررسی با غلظت محلول ۹۰ mM قبل و بعد از بازپخت در دمای ۵۰۰°C.

۵-۵-۴ اثر فوتورسانایی

برای بررسی اثر فوتورسانایی، الکترودهای شانه ای از جنس طلا را بر روی لایه های نازک اکسید وانادیوم نشانده و سیم های رابط مسی را با استفاده از چسب نقره به پایه های خروجی الکترودها متصل کردیم. نمونه ها قبل از عملیات نوردهی به مدت یک شبانه روز در تاریکی نگهداری شدند. به منظور مطالعه خواص الکتریکی نمونه ها (مشخصه جریان-ولتاژ) در شرایط تاریکی و نوردهی پایانه های خروجی به دستگاه سنجش جریان-ولتاژ وصل شده و مقادیر جریان عبوری از لایه مورد نظر در بازه +۱ تا -۱۷- اندازه گیری شد. نتایج این اندازه گیری ها در تاریکی و تحت تابش لامپ هالوژن (که مشخصات آن در بخش ۲-۸ آمده است) در شکل ۴-۴۳ نشان داده شده است.



شکل ۴-۴۳: نمودار مقایسه مشخصه I-V نمونه قبل از بازپخت (M90) و بعد از بازپخت (M'90) در شرایط تاریکی و

نورتابی با غلظت محلول اسپری ۹۰ mM

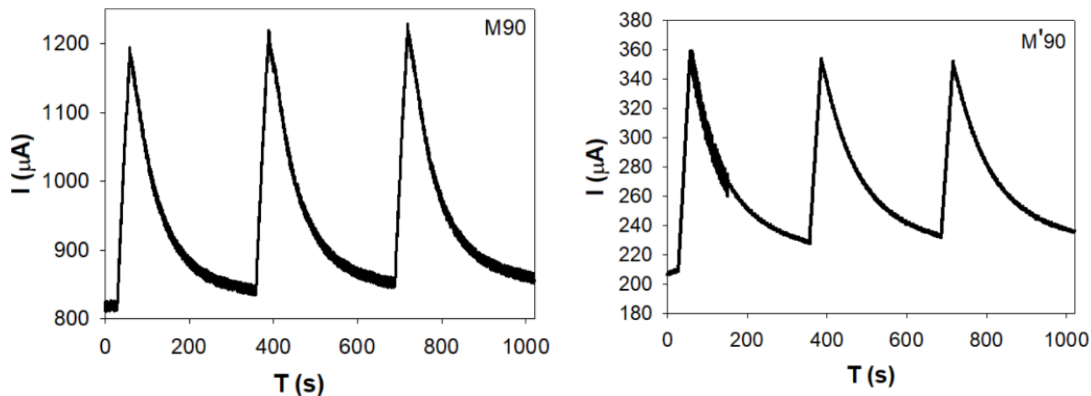
جدول ۴-۱۲ مقاومت الکتریکی نمونه ها را در تاریکی و حین نورتابی نشان می دهد. این نتایج نشانگر آن است که اتصالات به کار گرفته شده تا حدودی خاصیت اهمی داشته و بر اثر جذب نور فرودی مقاومت الکتریکی لایه ها به سبب تولید زوج الکترون-حفره ها در نمونه ها کاهش یافته است.

جدول ۴-۱۲ مقاومت الکتریکی نمونه ها در شرایط تاریکی و نورتابی

نمونه	R_D (k Ω)	R_L (k Ω)
M90	۱/۲۰	۱/۰۸
M'90	۴/۹	۴/۱

به منظور مطالعه رفتار دینامیکی نمونه های ساخته شده در کاربرد وابسته به خاصیت فوتورسانایی، نمونه ها تحت تابش نور لامپ هالوژن قرار گرفتند. در ابتدا ولتاژ ۱ V به دوسر الکترود های نمونه اعمال شدند. در این مرحله نمونه ها به مدت ۳۰ s تحت تابش لامپ هالوژن قرار گرفته و سپس به مدت ۵ min منبع نور در حالت تاریکی قرار گرفت. به منظور بررسی تکرار پذیری و پایداری پاسخ قطعه به نوردهی، این اندازه گیری در سه تناوب انجام شد. نتایج حاصل از این بررسی در این نمونه ها، در شکل ۴-۴۴ نشان داده شده است. جدول ۴-۱۳ نتایج وابسته به جریان در شرایط تاریکی

(I_D)، جریان بیشینه در شرایط نوردهی (I_L)، و جریان نوری ($I_P = I_L - I_D$) و حساسیت نوری (S)، معادله (۲-۱۲)، نمونه ها را ارائه می دهد.



شکل ۴-۴: نمودار جریان نوری-زمان ($I-t$) نمونه قبل از بازپخت (M90) و بعد از بازپخت (M'90) تحت تابش نور هالوژن.

جدول ۴-۱۳: جریان نوری و حساسیت نوری نمونه ها به نور هالوژن.

نمونه	$I_D(\mu A)$	$I_L(\mu A)$	$S = (I_P/I_D) * 100$
M90	۸۱۷	۱۲۲۷	۵۰
M'90	۲۰۴	۳۶۰	۷۷

نتایج به دست آمده نشانگر آن است که حساسیت نوری نمونه بازپخت شده نسبت به نمونه قبل از بازپخت ۱/۵ برابر افزایش یافته است. علت این امر می تواند ناشی از تغییر در مورفولوژی سطح پس از بازپخت (تشکیل نانو میله ها) که منجر به افزایش برهم کنش نور و ماده می شود، همچنین افزایش ابعاد بلورک ها و کاهش تراکم تهی جاهای اکسیژن در نمونه ی پس از بازپخت در مقایسه با نمونه قبل از بازپخت باشد.

۴-۵-۶ نتیجه گیری

تصاویر FESEM نشان دهنده وابستگی مورفولوژی سطح و ضخامت نمونه‌ها به تغییرات غلظت محلول را بعد از بازپخت نشان می‌دهد با توجه به این تصاویر عملیات بازپخت در دمای 500°C در حضور گاز اکسیژن منجر به تبدیل این لایه های نازک به نانومیله های V_2O_5 شده است. با افزایش غلظت شکل گیری نانومیله های V_2O_5 برجسته تر شده است، همچنین مشاهده می شود که با افزایش غلظت محلول در نمونه های بعد از بازپخت ضخامت لایه ها نیز به مرور رو به افزایش گذارده طیف XRD نشان می دهد که همه ی نمونه ها در شرایط بس بلوری با ساختار ارتورومبیک و تک فاز V_2O_5 (که توسط صفحات میلر مشخص شده اند) رشد پیدا کرده اند. قله های مشخصه اصلی پنتاکسید وانادیوم پس از بازپخت لایه ها رشد چشمگیری نسبت به حالت اولیه یافته اند. با ملاحظه و مقایسه تصاویر قبل و بعد از بازپخت مشاهده می شود که شدت قله (۱۰۱) در همه ی نمونه ها با بازپخت لایه های نازک افزایش یافته است. طیف رامان نمونه های سنتز شده نشان می دهد که اثر بازپخت شدت قله ها را افزایش داده است. طیف عبور، بازتاب و جذب اپتیکی لایه های نازک مورد مطالعه نشان می دهد که عملیات بازپخت باعث کاهش عبور، جذب و نمونه ها شده است. این نتایج حاکی از آن است که عملیات بازپخت به طور قابل توجهی خواص ساختاری را بهبود بخشیده است. اثر فوتورسانایی نمونه ها نشان داد که حساسیت نوری نمونه بازپخت شده ($M'90$) نسبت به نمونه قبل از بازپخت ($M90$) $1/5$ برابر افزایش یافته است.

پیشنهادات

مطالعات تکمیلی که زیر که در این پایان نامه میسر نگردید برای تکمیل پژوهش در خصوص لایه های نازک اکسید وانادیوم پیشنهاد می شود:

۱- افزودن یک ناخالصی پذیرنده مانند روی (Zn)، قلع (Sn) و ایندیوم (In) به اکسید وانادیوم و تغییر رسانش آن به نوع P، می تواند در دیوهای لایه نازک مفید باشد.

۲- از آن جا که VO₂ دارای خواص ترموکرومیکی خوبی است، ساخت لایه های نازک آن به روش اسپری پایرولیز پیشنهاد می شود.

۳- اثر ناخالصی مغناطیسی مانند Mn و Cr بر اکسید وانادیوم به روش اسپری پایرولیز و بررسی خواص مغناطیسی این ترکیب مورد توجه قرار گیرد.

۴- خواص حسگری لایه های نازک اکسید وانادیوم مورد بررسی قرار گیرد.

۵- باز پخت لایه ها در دماهای متفاوت انجام گیرد و خواص بدست آمده با هم مقایسه شود.

۶- اکسید وانادیوم بر روی زیرلایه های متفاوت لایه نشانی شده و خواص فیزیکی آن ها مورد بررسی قرار گیرد.

مراجع

- [1] Chudnovskii, F. A., A. L. Pergament, D. A. Schaefer, and G. B. Stefanovich. (1995) "Effect of laser irradiation on the properties of transition metal oxides." **417-418**.
- [2]. Zemski, K. A., Justes, D. R., & Castleman, A. W. (2002). Studies of metal oxide clusters: Elucidating reactive sites responsible for the activity of transition metal oxide catalysts. **6136-6148**.
- [3] Kung, Harold H. Transition metal oxides: **1989** surface chemistry and catalysis. Vol. 45. Elsevier
- [4] Yamazaki, S., Li, C., Ohoyama, K., Nishi, M., Ichihara, M., Ueda, H., & Ueda, Y. (2010). Synthesis, structure and magnetic properties of V_4O_9 —A missing link in binary vanadium oxides. Journal of Solid State Chemistry, 183(7), **1496-1503**.
- [5] Ramana, C. V., Hussain, O. M., Naidu, B. S., Julien, C., & Balkanski, M. (1998). Physical investigations on electron-beam evaporated vanadium pentoxide films. Materials Science and Engineering: B, 52(1), **32-39**.
- [6] Fujita, Y., Miyazaki, K., & Tatsuyama, C. (1985). On the electrochromism of evaporated V_2O_5 films. Japanese journal of applied physics, 24(8R), **1082**.
- [7] Cheng, K. C., Chen, F. R., & Kai, J. J. (2006). V_2O_5 nanowires as a functional material for electrochromic device. Solar energy materials and solar cells, 90(7-8), **1156-1165**.
- [8] Gao , Y., Luo, H., ZhANG, Z., Kang, L., Chen, Z., Du, J, & Cao, C. (2012). Nanoceramic VO_2 thermochromic smart glass: A review on progress in solution processing. Nano Energy, 1(2), **221-246**.
- [9] Louloudakis, D., Vernardou, D., Spanakis, E., Suche, M., Kenanakis, G., Pemble, M, & Kiriakidis, G. (2016). Atmospheric pressure chemical vapor deposition of amorphous tungsten doped vanadium dioxide for smart window applications. Adv. Mater. Lett, 7, **192-196**.
- [10] Vernardou, D., Louloudakis, D., Spanakis, E., Katsarakis, N., & Koudoumas, E. (2014). Thermochromic amorphous VO_2 coatings grown by APCVD using a single-precursor. Solar Energy Materials and Solar Cells, 128, **36-40**.
- [11] Abd-Alghafour, N. M., Ahmed, N. M., & Hassan, Z. (2016). Fabrication and characterization of V_2O_5 nanorods based metal–semiconductor–metal photodetector. Sensors and Actuators A: Physical, 250, **250-257**.
- [12] Gallasch, T., Stockhoff, T., Baither, D., & Schmitz, G. (2011). Ion beam sputter deposition of V_2O_5 thin films. Journal of Power Sources, 196(1), **428-435**.
- [13] Wang, Y., Pan, L., Li, Y., & Gavriluk, A. I. (2014). Hydrogen photochromism in V_2O_5 layers prepared by the sol–gel technology. Applied Surface Science, 314, **384-391**.

- [14] Nandakumar, N. K., & Seebauer, E. G. **(2011)**. Low temperature chemical vapor deposition of nanocrystalline V_2O_5 thin films. *Thin Solid Films*, 519(11), **3663-3668**.
- [15] de Castro, M. S., Ferreira, C. L., & de Avillez, R. R. **(2013)**. Vanadium oxide thin films produced by magnetron sputtering from a V_2O_5 target at room temperature. *Infrared Physics & Technology*, 60, **103-107**.
- [16] Eren, E., Karaca, G. Y., Alver, C., & Oksuz, A. U. **(2016)**. Fast electrochromic response for RF-magnetron sputtered electrospun V_2O_5 mat. *European Polymer Journal*, 84, **345-354**.
- [17] Esther, A. C. M., Porwal, D., Pradeepkumar, M. S., Rangappa, D., Sharma, A. K., & Dey, A. **(2015)**. Optical constants of pulsed RF magnetron sputtered nanocolumnar V_2O_5 coating. *Physica B: Condensed Matter*, 478, **161-166**.
- [18] Lamoureux, B., Singh, V. R., Jovic, V., Kuyyalil, J., Su, T. Y., & Smith, K. E. **(2016)**. Structural and electronic properties of thermally evaporated V_2O_5 epitaxial thin films. *Thin Solid Films*, 615, **409-414**.
- [19] Jain, R. K., & Khanna, A. **(2017)**. Structural, optical and electrical properties of crystalline V_2O_5 films deposited by thermal evaporation and effects of temperature on UV-vis and Raman spectra. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 144, **271-280**.
- [20] Darling, R. B., & Iwanaga, S. **(2009)**. Structure, properties, and MEMS and microelectronic applications of vanadium oxides. *Sadhana*, 34(4), **531**.
- [21] Fujita, Y., Miyazaki, K., & Tatsuyama, C. **(1985)**. On the electrochromism of evaporated V_2O_5 films. *Japanese journal of applied physics*, 24(8R), **1082**.
- [22] Ottaviano, L., Pennisi, A., Simone, F., & Salvi, A. M. **(2004)**. RF sputtered electrochromic V_2O_5 films. *Optical Materials*, 27(2), **307-313**.
- [23] Zakharova, G. S., Volkov, V. L., Täschner, C., Hellmann, I., Leonhardt, A., Klingeler, R., & Büchner, B. **(2009)**. Synthesis and characterization of $V_3O_7 \cdot H_2O$ nanobelts. *Solid State Communications*, 149(19-20), **814-817**.
- [24] Li, C., Isobe, M., Ueda, H., Matsushita, Y., & Ueda, Y. **(2009)**. Crystal growth and anisotropic magnetic properties of V_3O_7 . *Journal of Solid State Chemistry*, 182(12), **3222-3225**.
- [25] Abd-Alghafour, N. M., Ahmed, N. M., Hassan, Z., Mohammad, S. M., Bououdina, M., & Ali, M. K. M. **(2016)**. Characterization of V_2O_5 nanorods grown by spray pyrolysis technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(5), **4613-4621**.
- [26] Abd-Alghafour, N. M., Ahmed, N. M., Hassan, Z., & Mohammad, S. M. **(2016, July)**. Influence of solution deposition rate on properties of V_2O_5 thin films deposited by spray pyrolysis technique. In *AIP Conference Proceedings (Vol. 1756, No. 1, p. 090010)*. AIP Publishing.

- [27] Anasthasiya, A. N. A., Gowtham, K., Shruthi, R., Pandeewari, R., & Jeyaprakash, B. G. **(2018)**. Investigation on V_2O_5 Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Technique. *International Journal of Nanoscience*, **17(03)**, 1760037.
- [28] Mane, A. A., & Moholkar, A. V. **(2017)**. Effect of film thickness on NO_2 gas sensing properties of sprayed orthorhombic nanocrystalline V_2O_5 thin films. *Applied Surface Science*, 416, **511-520**.
- [29] Mane, A. A., Suryawanshi, M. P., Kim, J. H., & Moholkar, A. V. **(2017)**. Fast response of sprayed vanadium pentoxide (V_2O_5) nanorods towards nitrogen dioxide (NO_2) gas detection. *Applied Surface Science*, 403, **540-550**.
- [30] Bouzidi, A., Benramdane, N., Nakrela, A., Mathieu, C., Khelifa, B., Desfeux, R., & Da Costa, A. **(2002)**. First synthesis of vanadium oxide thin films by spray pyrolysis technique. *Materials Science and Engineering: B*, 95(2), **141-147**.
- [31] Abd-Alghafour, N. M., Ahmed, N. M., Hassan, Z., Abubakar, D., & Bououdina, M. **(2016)**. Influence of Annealing Duration on the Growth Of V_2O_5 Nanorods Synthesized By Spray Pyrolysis Technique. *Surface Review and Letters*, **23(06)**, 1650057.
- [32] Ashcroft, Neil W., and N. David Mermin **(2005)**. "Solid state physics (Holt, Rinehart and Winston, New york, 1976).
- [33] Margoni, M. M., Mathuri, S., Ramamurthi, K., Babu, R. R., & Sethuraman, K. **(2016)**. Investigation on the pure and fluorine doped vanadium oxide thin films deposited by spray pyrolysis method. *Thin Solid Films*, 606, **51-56**.
- [34] Raj, P. D., Gupta, S., & Sridharan, M. **(2015)**. Nanostructured V_2O_5 thin films deposited at low sputtering power. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 39, **426-432**.
- [35] Vijayakumar, Y., Mani, G. K., Ponnusamy, D., Shankar, P., Kulandaisamy, A. J., Tsuchiya, K., & Reddy, M. R. **(2018)**. V_2O_5 nanofibers: Potential contestant for high performance xylene sensor. *Journal of Alloys and Compounds*, 731, **805-812**.
- [36]. Fox, M. **(2002)**. Optical properties of solids.
- [37] Mousavi, M., Kompany, A., Shahtahmasebi, N., & Bagheri-Mohagheghi, M. M. **(2013)**. Effect of S-doping on structural, optical and electrochemical properties of vanadium oxide thin films prepared by spray pyrolysis. *Physica Scripta*, **88(6)**, 065701.
- [38] Yang, J., & Caillat, T. **(2006)**. Thermoelectric materials for space and automotive power generation. *MRS bulletin*, 31(3), **224-229**.
- [39] Irani, R., Rozati, S. M., & Beke, S. **(2013)**. Structural and optical properties of nanostructural V_2O_5 thin films deposited by spray pyrolysis technique: effect of the substrate temperature. *Materials Chemistry and Physics*, 139(2-3), **489-493**.

- [40] Abbasi, M., Rozati, S. M., Irani, R., & Beke, S. **(2015)**. Synthesis and gas sensing behavior of nanostructured V_2O_5 thin films prepared by spray pyrolysis. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 29, **132-138**.
- [41] Beke, S. **(2011)**. A review of the growth of V_2O_5 films from 1885 to 2010. *Thin Solid Films*, 519(6), **1761-1771**.
- [42] Mane, A. A., Ganbavle, V. V., Gaikwad, M. A., Nikam, S. S., Rajpure, K. Y., & Moholkar, A. V. **(2015)**. Physicochemical properties of sprayed V_2O_5 thin films: effect of substrate temperature. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 115, **57-65**.
- [43] Mousavi, M., Kompany, A., Shahtahmasebi, N., & Bagheri-Mohagheghi, M. M. **(2013)**. Study of structural, electrical and optical properties of vanadium oxide condensed films deposited by spray pyrolysis technique. *Advances in Manufacturing*, 1(4), **320-328**.
- [44] Lee, S. H., Cheong, H. M., Seong, M. J., Liu, P., Tracy, C. E., Mascarenhas, A., & Deb, S. K. **(2003)**. Raman spectroscopic studies of amorphous vanadium oxide thin films. *Solid State Ionics*, 165(1-4), **111-116**.
- [45] Chu, J., Kong, Z., Lu, D., Zhang, W., Wang, X., Yu, Y., & Ma, J. **(2016)**. Hydrothermal synthesis of vanadium oxide nanorods and their electrochromic performance. *Materials Letters*, 166, **179-182**.
- [46] Mauger, A., & Julien, C. M. **(2018)**. V_2O_5 thin films for energy storage and conversion.
- [47] Li, C., Isobe, M., Ueda, H., Matsushita, Y., & Ueda, Y. **(2009)**. Crystal growth and anisotropic magnetic properties of V_3O_7 . *Journal of Solid State Chemistry*, 182(12), **3222-3225**.
- [48] Rama, N., & Rao, M. R. **(2010)**. Synthesis and study of electrical and magnetic properties of vanadium oxide micro and nanosized rods grown using pulsed laser deposition technique. *Solid State Communications*, 150(23-24), **1041-1044**.

Abstract:

In this research, we are investigated the surface morphology, structural, electrical, thermo-electrical and optical properties of nanostructured vanadium pentoxide (V_2O_5) thin films grown on glass substrate by spray pyrolysis technique for photoconduction properties application. For characterization of synthesized samples we have used various equipment including: Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, current-voltage (I-V) and Seebeck effect measurements.

For preparation of V_2O_5 thin films, we have used vanadium trichloride (VCl_3) chemical composition. The variable parameters in this study are as following: spray rate (section 4-2), precursor volume (section 4-3), precursor concentration (4-4) and annealing effect (section 4-5).

Depending on growth conditions, the FESEM images of the samples indicated the formation of relatively uniform nano grains, less than 100 nm in size, on the surface of the film. The XRD results showed that most of the synthesized layers have orthorhombic structure in V_2O_5 phase and in some cases with additional V_3O_7 and V_4O_9 crystalline phases. Also the characteristic peaks in Raman spectra indicated the formation of the V_2O_5 phase. The thermoelectric results (Seebeck effect) of the layers confirmed that all synthesized samples have n-type electrical conductivity. We also found that the annealing process in the sample with the highest solution concentration (90 mM) can improve the electrical and opto-electrical properties (photoconduction effect) of the sample compared to the as-grown one.

Keywords: Vanadium pentoxide (V_2O_5), spray pyrolysis, thin film, nano structures, surface morphology, structural properties, optical properties, electrical properties, thermo-electrical properties, photoconductivity properties.



Faculty of Physics and Nuclear Engineering

MSc Thesis in Nano Physics

**Fabrication and characterization of vanadium oxide nanostructure
thin films and its industrial application**

By

Marziye Sadat Hosseini Chaleshtori

Supervisor

Dr. Hosein Eshghi

January 2019