





دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای

پایان نامه کارشناسی ارشد نانو فیزیک

سنتز و مشخصه یابی لایه های نازک نانو ساختار TiO_2

نگارنده: شیما سمندری

استاد راهنما

دکتر حسین عشقی

بهمن ۱۳۹۸

تقدیم به:

شما که هر لحظه‌ی زندگیم را شکر گزار بودنتان هتم

پدرم، مادرم، خواهر و برادر عزیزم.

در اینجا بر خود لازم می‌دانم که از زحمات استاد کرامت‌الله درم‌جناب آقای دکتر حسین عثمی که انجام این پروژه بدون رهنمودها و پشتیبانی‌های ارزنده‌شان امکان‌پذیر نبود؛ کمال شکر و قدردانی را به‌عل آورم.

از مسئولین محترم آزمایشگاه نانو، جناب آقای مهندس عسکری و جناب آقای شهیدی، به‌خاطر هم‌کاری صمیمانه‌شان در طول مدت انجام کارهای آزمایشگاهی مربوط به پروژه، شکر و قدردانی می‌نمایم.

از همراهی و همدلی دوستان عزیزم، مسئولین محترم دانشکده و... صمیمانه شکر می‌نمایم.

تعمدنامه

اینجانب **شیما سمندری** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته **نانوفیزیک** دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه **سنتز و مشخصه یابی لایه های نازک نانو ساختار TiO_2** تحت راهنمایی **جناب 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 .

در این تحقیق، لایه‌های نازک نانو-ساختار تیتانیوم دی اکسید (TiO_2) به روش اسپری پایرولیز تهیه شده است. در تهیه محلول اسپری از تیتانیوم تتراایزوپروپوکساید (TTIP) به عنوان پیش ماده و اتانول خالص به عنوان حلال استفاده شده است. آنگاه محلول تهیه شده بر روی زیرلایه های شیشه اسپری شدند. در اینجا به بررسی آثار غلظت محلول، دمای زیرلایه و بازپخت بر روی خواص ساختاری و اپتیکی و الکتریکی این نمونه ها پرداخته ایم. به منظور مشخصه یابی نمونه‌های سنتز شده از دستگاه‌های مختلف استفاده کرده ایم که عبارتند از: میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف نگاری رامان و طیف سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis).

در مرحله نخست (بخش ۴-۲) نانو-ساختارهای دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) با نسبت های مختلف حجمی TTIP به اتانول به صورت ۱:۱، ۲:۱ و ۳:۱ در حجم ۱۵ ml بر روی زیرلایه های شیشه ای در دمای 385°C لایه نشانی شدند. از مشخصه یابی نمونه ها معلوم شد که تنها نمونه ی سنتز شده با غلظت محلولی بیشتر دارای فاز بلوری آناز با جهتگیری ترجیحی (۱۰۱) بوده و دیگر نمونه ها به صورت آمورف هستند. با در نظر گرفتن این واقعیت ما در ادامه در بخش ۴-۳ از شرایط لایه نشانی این نمونه برای بررسی تاثیر دمای زیرلایه (385°C ، 425°C و 475°C) استفاده کردیم. تحلیل داده ها نشان داد که با افزایش دما، سطح لایه ها از تخلخل کمتری برخوردار بوده و ضخامت آنها کاهش یافته است. علاوه بر این، آنالیز ساختاری نشان داد که لایه ها به صورت آمورف در آمده اند. در مرحله نهایی (بخش ۴-۴) به بررسی عملیات بازپخت در خلاء و نیز شار گاز نیتروژن (20 sccm) در دمای 550°C به مدت ۲ h ساعت پرداختیم. به طور کلی معلوم شد که بازپخت در خلاء سبب بهبود ساختار بلوری لایه ها گردیده و در حضور گاز نیتروژن تاثیر قابل توجهی بر مورفولوژی سطح لایه ها داشته است.

کلید واژه ها: دی اکسید تیتانیوم، اسپری پایرولیز، لایه نازک، نانو-ساختار، بازپخت.

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

سمندری، شیما، عشتی، حسین؛ (۱۳۹۸)، بررسی غلظت محلول برموفلوژنی، خواص ساختاری، پستیکی لایه های نازک نانوساختار

TiO_2 ، کنفرانس فیزیک ایران، دانشگاه تبریز

فصل اول: مقدمه ای بر لایه های نازک نانوساختار تیتانیوم دی اکسید

۱

۱-۱ مقدمه ای بر لایه های نازک ۲

۱-۱-۱ معرفی لایه های نازک و اهمیت آن ۲

۱-۱-۲ مقدمه ای بر فناوری نانو ۳

۱-۱-۳ نانوساختارهای لایه نازک تیتانیوم دی اکسید ۴

۱-۱-۳-۱ تیتانیوم تترا ایزوپروپوکساید ۶

۱-۲ مروری بر مقالات ۷

۱-۲-۱ تأثیر دمای زیرلایه و بازپخت بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک دی

اکسیدتیتانیوم تهیه شده به روش اسپری پایرولیز ۷

۱-۲-۲ تأثیر دمای زیرلایه و بازپخت بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک TiO_2 لایه

نشانی شده توسط اسپری پایرولیز ۱۰

فصل دوم: معرفی برخی از روش های مشخصه یابی لایه های نازک و نانوساختارها

۱۵

۱-۲ مقدمه ۱۶

۲-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) ۱۶

۳-۲ مشخصه یابی ساختاری توسط پراش پرتو ایکس (XRD) ۱۷

۲-۴ طیف سنجی رامان ۲۰

2-5 مشخصه یابی اپتیکی ($UV-Vis$) ۲۱

۱-۵-۲ گاف نواری اپتیکی ۲۲

۱-۵-۲-۱ عوامل تاثیر گذار بر بزرگی گاف نواری ۲۳

۲-۵-۲ ضرایب اپتیکی ۲۴

۲۷ فصل سوم مراحل آزمایشگاهی رشد لایه نازک TiO_2 به روش اسپری پایرولیز

۱-۳ مقدمه ۲۸

۲-۳ تهیه نانو ساختار به روش اسپری پایرولیز ۲۸

۱-۲-۳ تهیه لایه های نازک اکسید تیتانیوم به روش اسپری پایرولیز ۲۸

۲-۲-۳ فرآیند تهیه لایه ها و شرایط لایه نشانی ۳۰

۱-۲-۲-۳ آماده سازی زیر لایه ۳۰

۲-۲-۲-۳ آماده سازی دستگاه لایه نشانی اسپری پایرولیز: ۳۰

۳-۳ شرایط لایه نشانی به منظور تهیه لایه های نازک اکسید تیتانیوم ۳۲

۱-۳-۳ بررسی تاثیر غلظت های مختلف محلول اسپری ۳۲

۲-۳-۳ بررسی تاثیر تغییر دمای زیر لایه ۳۳

۳-۳-۳ بررسی تاثیر بازپخت نمونه ها در شرایط اتمسفری مختلف (گاز نیتروژن و خلا) ۳۴

۳۵ فصل چهارم: نتایج و بحث مطالعه تجربی خواص فیزیکی لایه های نازک نانوساختار دی اکسید تیتانیوم

۳۵	۱-۴ مقدمه
۳۶	۲-۴ بررسی تاثیر غلظت محلول بر خواص فیزیکی لایه های نازک دی اکسید تیتانیوم
۳۶	۱-۲-۴ مورفولوژی سطح
۳۸	۲-۲-۴ خواص ساختاری
۴۰	۳-۲-۴ خواص اپتیکی
۴۲	۴-۲-۴ ضرایب اپتیکی
۴۳	۵-۲-۴ نتیجه گیری
	۳-۴ مطالعه اثر دمای زیر لایه بر مورفولوژی، خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک نانو ساختار TiO_2 تهیه شده به روش اسپری پایرولیز
۴۴	۱-۳-۴ مورفولوژی سطح
۴۶	۲-۳-۴ خواص ساختاری
۴۷	۳-۳-۴ خواص اپتیکی
۴۹	۴-۳-۴ ضرایب اپتیکی
۵۰	۵-۳-۴ نتیجه گیری
۵۱	۴-۴ مطالعه تاثیر بازپخت بر خواص فیزیکی لایه های سنتز شده
۵۱	۱-۴-۴ نمونه Ti

۵۱	۱-۱-۴-۴ مورفولوژی سطح
۵۳	۲-۱-۴-۴ خواص ساختاری
۵۵	۳-۱-۴-۴ خواص اپتیکی
۵۶	۲-۴-۴ نمونه $T2$
۵۶	۱-۲-۴-۴ مورفولوژی سطح
۵۸	۲-۲-۴-۴ خواص ساختاری
۶۰	۳-۲-۴-۴ خواص اپتیکی
۶۱	۳-۴-۴ نمونه $T3$
۶۱	۱-۳-۴-۴ مورفولوژی سطح
۶۳	۲-۳-۴-۴ خواص ساختاری
۶۵	۳-۳-۴-۴ خواص اپتیکی
۶۶	۴-۴-۴ نتیجه گیری
۶۸	پیشنهادهای جهت ادامه تحقیقات و مطالعات تکمیلی
۶۹	مراجع

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱: ساختارهای دی اکسید تیتانیوم ۵
- شکل ۲-۱: ساختار تیتانیوم تترا ایزو پروپکساید ۶
- شکل ۳-۱: طیف XRD لایه-های تهیه شده در دماهای مختلف زیر لایه (a) بدون بازپخت (b) بازپخت شده در دمای $500^{\circ}C$ به مدت ۲ ساعت. ۸
- شکل ۴-۱: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ($h\nu$) برای نمونه ها. ۹
- شکل ۵-۱: طیف عبور اپتیکی لایه-های نازک TiO_2 سنتز شده به روش اسپری پایرولیز، ۹
- شکل ۶-۱: تصاویر سطح SEM از لایه های نازک TiO_2 (الف) $200^{\circ}C$ (ب) $500^{\circ}C$ ، و به مدت ۱ ساعت در دمای $500^{\circ}C$ بازپخت می شود، ۱۱
- شکل ۷-۱: الگوهای XRD از لایه های نازک TiO_2 روی بسترهای شیشه ای که در دمای مختلف $200^{\circ}C$ تا $500^{\circ}C$ قرار دارند: ۱۱
- شکل ۸-۱: طیف های عبور لایه های نازک TiO_2 لایه نشانی شده در دماهای مختلف: (الف) $200^{\circ}C$ ، (ب) $300^{\circ}C$ ، (ج) $400^{\circ}C$ (د) $500^{\circ}C$ و همچنین بازپخت آنها در دمای $500^{\circ}C$ ۱۲
- شکل ۹-۱: گاف نواری اپتیکی لایه-های نازک TiO_2 در: (الف) نمونه های اولیه در دمای زیر لایه از $200^{\circ}C$ تا $500^{\circ}C$ (ب) نمونه های بازپخت شده در دمای $500^{\circ}C$ ۱۳
- شکل ۱-۲: (الف) میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی ($FESEM$) (ب) تصویر شماتیک از اجزاء داخلی مسیر عبور باریکه الکترونی تا سطح نمونه. ۱۷
- شکل ۲-۲: دستگاه پراش پرتو ایکس مورد استفاده جهت مطالعه ساختاری لایه ها. ۱۸

- شکل ۳-۲: نمایی شماتیک از پراش پرتو ایکس نفوذ کرده در یک بلور ۱۸
- شکل ۴-۲: تصویری از دستگاه طیف سنجی رامان موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود. ۲۱
- شکل ۵-۲: تصویری از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل Shimadzo-۱۸۰۰ ، در دانشگاه صنعتی شاهرود جهت مشخصه یابی اپتیکی نمونه ها. ۲۲
- شکل ۶-۲: تصویر (a) -تراز دهنده E_d (b) -تراز پذیرنده E_a با آرایش سبک. ۲۳
- شکل ۱-۳: تصویری دستگاه اسپری پیرولیز مورد استفاده در این تحقیق ۳۲
- شکل ۱-۴: تصاویر FESEM نمونه های مورد بررسی از بالا (ستون سمت چپ) و کنار (ستون سمت راست). ۳۷
- شکل ۲-۴: طیف XRD نمونه های با غلظت های مختلف محلول اسپری. ۳۸
- شکل ۳-۴: طیف رامان نمونه های سنتز شده با غلظت های مختلف محلول. اسپری ۳۹
- شکل ۴-۴: طیف های عبور (a) و جذب (b) و بازتاب (c) اپتیکی نمونه های مورد مطالعه. ۴۰
- شکل ۵-۴: تغییرات (a) ضریب جذب و (b) گاف نواری غیر مستقیم و (c) گاف نواری مستقیم و (d) مقایسه تغییرات گاف نواری غیر مستقیم و مستقیم نمونه ها در غلظت های مختلف. ۴۱
- شکل ۶-۴: تغییرات ضریب خاموشی و (b) ضریب شکست نمونه های سنتز شده بر حسب تابعی از طول موج در غلظت های مختلف محلول اسپری. ۴۲
- شکل ۷-۴: $\epsilon(a)$ (b) ϵ در نمونه های مورد بررسی. ۴۳
- شکل ۸-۴: تصاویر FESEM نمونه های مورد بررسی از بالا (ستون سمت چپ) و کنار (ستون سمت راست). ۴۵
- شکل ۱۰-۴: طیف XRD نمونه های با دماهای مختلف زیرلایه. ۴۶
- شکل ۱۱-۴: طیف رامان نمونه های سنتز شده با دماهای مختلف زیرلایه. ۴۶

- شکل ۴-۱۲: طیف های عبور (a) و جذب (b) و بازتاب (c) اپتیکی لایه های اکسید تیتانیوم تهیه شده در دماهای مختلف زیرلایه. ۴۷.....
- شکل ۴-۱۳: تغییرات (a) ضریب جذب و (b) گاف نواری غیر مستقیم و (c) گاف نواری مستقیم و (d) مقایسه تغییرات گاف نواری غیر مستقیم و مستقیم نمونه ها در دماهای مختلف زیرلایه. ۴۸.....
- شکل ۴-۱۴: بستگی طول موجی (a) ضریب خاموشی و (b) ضریب شکست نمونه های سنتز شده در دماهای مختلف زیرلایه. ۴۹.....
- شکل ۴-۱۵: $\varepsilon(a)$ (b) ε در نمونه های مورد بررسی در دماهای مختلف زیرلایه. ۵۰.....
- شکل ۴-۱۶: تصاویر FESEM نمونه های مورد بررسی از بالا (ستون سمت چپ) و کنار (ستون سمت راست). ۵۲.....
- شکل ۴-۱۷: طیف XRD نمونه ی مورد بررسی قبل و بعد از بازپخت. ۵۳.....
- شکل ۴-۱۸: طیف رامان نمونه TI در حالت تازه رشد یافته و بعد از بازپخت. ۵۴.....
- شکل ۴-۱۹: طیف های عبور و جذب و بازتاب اپتیکی نمونه TI قبل و بعد از بازپخت. ۵۵.....
- شکل ۴-۲۰: تغییرات گاف نواری (a) غیرمستقیم و (b) مستقیم و (c) مقایسه تغییرات گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم نمونه ی TI قبل از بازپخت و بعد از بازپخت. ۵۶.....
- شکل ۴-۲۱: تصاویر FESEM نمونه های مورد بررسی از بالا (ستون سمت چپ) و کنار (ستون سمت راست). ۵۷.....
- شکل ۴-۲۲: طیف XRD نمونه ی مورد بررسی قبل و بعد از بازپخت. ۵۸.....
- شکل ۴-۲۳: بررسی تغییرات طیف رامان نمونه ی T2 در حالت تازه رشد یافته و بازپخت. ۵۹.....
- شکل ۴-۲۴: طیف های (a) عبور ، (b) جذب و (c) بازتاب نمونه T2 قبل و بعد از بازپخت. ۶۰.....
- شکل ۴-۲۵: تغییرات گاف نواری (a) غیرمستقیم و (b) مستقیم و (c) مقایسه تغییرات گاف نواری

مستقیم و غیرمستقیم نمونه ی $T2$ قبل از بازپخت و بعد از بازپخت. ۶۱

شکل ۴-۲۶: تصاویر *FESEM* نمونه های مورد بررسی از بالا (ستون سمت چپ) و کنار (ستون

سمت راست). ۶۲

شکل ۴-۲۷: طیف *XRD* نمونه های $T3$ با محیط های مختلف بازپخت. ۶۳

شکل ۴-۲۸: بررسی تغییرات طیف رامان نمونه ی $T3$ در حالت تازه رشد یافته و بازپخت. ۶۴

شکل ۴-۲۹: تغییرات گاف نواری (a) غیرمستقیم و (b) مستقیم و (c) مقایسه تغییرات گاف نواری

مستقیم و غیرمستقیم نمونه ی $T3$ قبل از بازپخت و بعد از بازپخت. ۶۵

شکل ۴-۳۰: تغییرات گاف نواری (a) غیرمستقیم و (b) مستقیم و (c) مقایسه تغییرات گاف نواری

مستقیم و غیرمستقیم نمونه ی $T3$ قبل از بازپخت و بعد از بازپخت. ۶۶

فهرست جداول

- جدول ۱-۱: پارامترهای لایه نشانی به روش اسپری پایرولیز ۷
- جدول ۲-۱: تاثیر دمای زیرلایه بر روی خواص لایه-های نازک TiO_2 سنتز شده به روش اسپری پایرولیز ۱۰
- جدول ۱-۳: شرایط لایه نشانی لایه های نازک اکسید تیتانیوم (پارامترهای ثابت)..... ۳۲
- جدول ۲-۳: مقادیر حجمی مختلف در لایه نشانی به منظور مطالعه تاثیر غلظت-های متفاوت محلول اسپری ۳۳
- جدول ۳-۳: پارامترهای ثابت لایه نشانی لایه های نازک اکسید تیتانیوم به منظور بررسی دمای زیرلایه. ۳۳
- جدول ۱-۴: آنالیز ساختاری وابسته به نمونه-ی $M 3$ برای جهت گیری ترجیحی (۱۰۱)..... ۳۹
- جدول ۲-۴: آنالیز ساختاری وابسته به ترکیب TiO_2 قبل از بازپخت و در شرایط بازپخت برای جهتگیری ترجیحی (۱۰۱) ۵۴
- جدول ۳-۴: آنالیز ساختاری وابسته به ترکیب TiO_2 قبل از بازپخت و در شرایط بازپخت برای جهتگیری ترجیحی (۱۰۱) ۵۹

فصل اول

مقدمه ای بر لایه های نازک نانوساختار دی اکسید

تیتانیوم

۱-۱ مقدمه ای بر لایه های نازک

تکنولوژی لایه های نازک قدمتی چندهزارساله دارد. این تکنولوژی، به طور همزمان، هم یکی از قدیمی ترین و هم یکی از جدیدترین علوم به شمار می رود. احتمالاً مصریان اولین کسانی بودند که از هنر چکش کاری طلا با تولید ورقه های بسیار نازک زیبا و پایدار در برابر فرآیندهای شیمیایی استفاده می کردند. هم چنین، طی سالیان متمادی از لایه نازک شانی جیوه روی قطعات مسی برای کاربردهای مختلف بهره گرفته می شد. با این وجود سنتز لایه هایی با هدف تولید ادوات مختلف از حدود ۵۵ سال پیش آغاز شد. اولین لایه نازک مورد استفاده برای اهداف اپتیکی شامل پوشش لایه نازک فلزی روی شیشه و پلاستیک بودند. البته، از این لایه ها امروزه هم به عنوان یک از کاربردهای اصلی لایه نازک یاد می شود؛ با این تفاوت که به دلیل بهبود دستگاه های ایجاد کننده خلأ، خواص آن ها هم بهبود یافته است. رشد فرآیندهای رسوب دهی لایه های نازک، به ویژه در ادوات نیم رسانا، در طی ۲۵ سال گذشته بسیار سریع بوده است.

۱-۱-۱ معرفی لایه های نازک و اهمیت آن

به طور کلی لایه به ماده یا موادی گفته می شود که به صورت یک پوشش روی سطح یا ماده قرار گرفته می شود و باعث تغییر خواص موجود یا ایجاد خواص الکتریکی، فیزیکی، مکانیکی و خوردگی جدید در سطح می شود. لایه ها و پوشش های مختلف از لحاظ ضخامت به سه گروه ضخیم، نازک و بسیار نازک تقسیم بندی می شوند که ضخامت لایه های نازک بین ۵۰ تا ۵۰۰ Å است. از دیدگاه فیزیک حالت جامد، مواد به صورت یک پوشش توده ای بر روی سطح مورد نظر (زیر لایه) قرار داده می شود. فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی مختلف اصلی ترین نقش را در چگالش ذرات اتمی، ملکولی یا یونی روی زیر لایه ایفا می کنند [۱].

۲-۱-۱ مقدمه ای بر فناوری نانو

از اواخر قرن بیستم، علم نانوفناوری به طور سریع در حال پیشرفت بوده و باعث تحول چشمگیری در زمینه‌های فراوانی همچون الکترونیک، شیمی، مواد و نیمرساناها، زیست و اپتوالکترونیک شده است [۲]. مؤثرترین این پیشرفت‌ها در زمینه نیمرساناها می‌باشد. فناوری نانو به معنی هر فناوری است که در مقیاس نانو اجرا و کاربردهایی در دنیای واقعی دارد. فناوری نانو، نانوفناوری یا نانوتکنولوژی رشته‌ای از دانش مهندسی است که به بررسی مواد در اندازه نانو (۱ تا ۱۰۰ nm) می‌پردازد. وقتی اندازه زیر ۱۰۰ nm کاهش یابد، تغییرات چشمگیر در خواص مواد ایجاد می‌شود. از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد نانومواد می‌توان برای کاربردهای تجاری و عملکرد جدیدی که به نفع جامعه است استفاده کرد.

آغاز هزاره سوم همزمان شد با زمانی که از آن به عنوان عصر اطلاعات یاد می‌شود. تبادل سریع اطلاعات به یکی از مهم‌ترین فعالیت‌های جوامع کنونی تبدیل شده است. چنین امکانی با پیشرفت فناوری ترکیب کامپیوتر و ارتباطات نتیجه شده است. پایه و اساس این فناوری‌ها، سخت‌افزار مبتنی بر نیمرسانا است که ابزارهای ضروری برای پردازش، انتقال و نمایش اطلاعات را فراهم می‌کند. در زمینه نمایش اطلاعات نیز پیشرفت‌های فراوانی حاصل شده است. فناوری‌های جدید همچون صفحه نمایش‌های تخت به کاربر در تفسیر و فهم اطلاعات مبادله شده کمک می‌کنند [۳].

با ظهور تکنیک‌های مدرن رشد نیمرسانا، همچون روآراستی باریکه مولکولی^۱ (MBE)، امکان رشد ساختارهای مصنوعی از مواد مختلف با لایه‌ای با عرض چند نانومتر فراهم شده است. با طراحی‌های عرضی دیگر بر روی این لایه‌ها به وسیله حکاکی باریکه الکترونی یا تکنیک‌های حکاکی دیگر (همچون باریکه یونی، اشعه ایکس، میکروسکوپ تونل زنی روبشی) می‌توان محدودیت کوانتومی عرضی در محدوده ۱۰ nm ایجاد کرد. این مسئله به ما قابلیت‌های بی‌نظیر برای ساخت ابزارهایی با خواص نوری و الکتریکی فوق‌العاده

¹ Molecular Beam Epitaxy

را می‌دهد [۴-۵].

۳-۱-۱ نانوساختارهای لایه نازک تیتانیوم دی اکسید

تیتانیوم چهارمین فلز رایج جهان بعد از آلومینیوم، آهن و منیزیم است. تیتانیوم معمولاً به دو شکل فلزی و اکسید قابل مصرف است. شکل فلزی آن به دلیل مشکلات تهیه و خالص سازی کاربرد چندانی ندارد اما اکسید آن به شکل دی اکسید تیتانیوم در صنعت پر کاربرد می‌باشد. تقریباً ۹۵٪ تیتانیوم در صنعت به شکل اکسید تیتانیوم مصرف می‌شود. دی اکسید تیتانیوم به تیتانیا^۲ معروف است و نهمین کانی رایج روی زمین است. تیتانیا با فرمول شیمیایی TiO_2 بصورت خالص در طبیعت وجود ندارد، اما می‌توان آن را از سنگ‌های معدنی روتایل، ایلمینایت و لکسوسین استخراج کرد. دی اکسید تیتانیوم یکی از مهم‌ترین اکسیدهای فلزات واسطه است که می‌تواند در تولید انرژی‌های تجدیدپذیر و کاربردهای زیست محیطی دیگر مورد استفاده قرار گیرد. دی اکسید تیتانیوم پودری سفید رنگ مایل به شیری است که سه شکل بلوری متفاوت شامل آناتاز^۳، روتیل^۴ و بروکیت^۵ می‌باشد. به لحاظ ترمودینامیکی فازهای آناتاز و روتایل از فازهای پایدار TiO_2 در فشار معمولی بوده اما فاز بروکیت به عنوان فاز ناپایدار در این سیستم به شمار می‌رود. فازهای آناتاز و روتایل دارای ساختار بلوری چهارگوشی (تتراگونال)^۶ و بروکیت دارای ساختار بلوری راستگوشه (ارتورومبیک)^۷ است. ساختار آناتاز آن دارای گاف اپتیکی 3.2 eV با لبه‌ی جذب در 388 nm است. روتایل دارای گاف اپتیکی قدری کوچکتر، برابر 3 eV با لبه‌ی جذب در 410 nm است [۶-۸].

² Titania

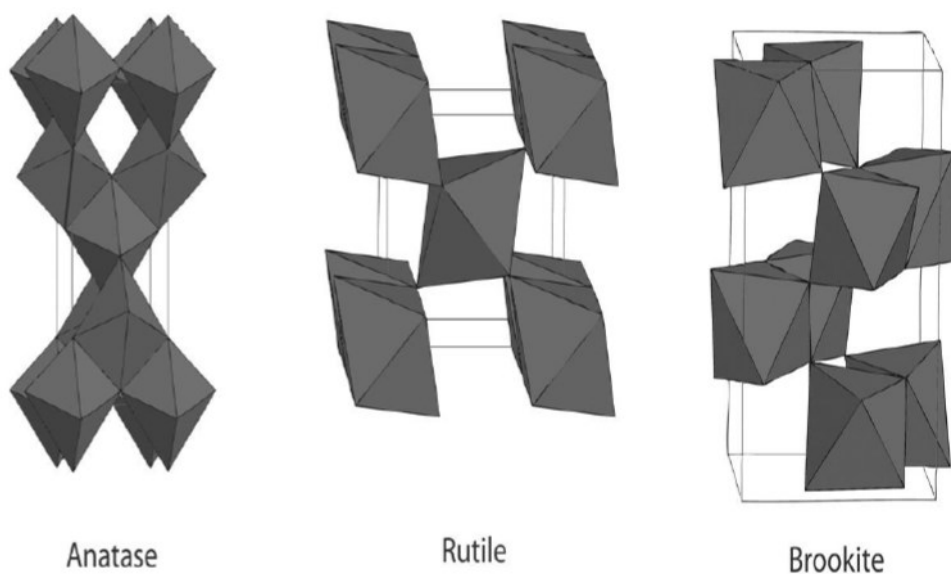
³ Anatase

⁴ Rutile

⁵ brookite

⁶ Tetragonal

⁷ Orthorhombic



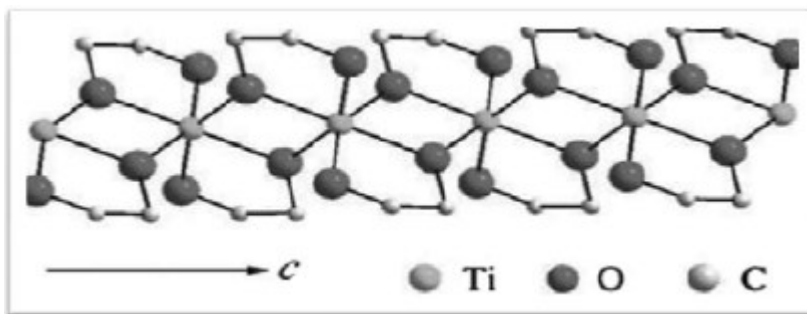
شکل ۱-۱: ساختارهای دی اکسید تیتانیوم

دی اکسیدتیتانیوم یک نیم رسانا با گاف نواری پهن است. مقدار عبور بالا در ناحیه شفافیت در نیم رساناها به خاطر تراکم حامل‌های ناچیز در این مواد است که این امر منجر به بازتاب نوری پایین در این محدوده می‌شود [۹]. این ماده به عنوان اولین کاتالیزور نوری معرفی شده است و برای واکنش با بسیاری از عناصر شیمیایی تمایل زیادی از خود نشان می‌دهد [۱۰]. دی اکسیدتیتانیوم از نظر الکتریکی عایق بوده و ضریب دی‌الکتریک بالایی دارد همچنین مقاومت الکتریکی سطحی لایه‌های نازک برای دو ساختار آناتاز و روتایل $10^{12} \Omega \text{ cm}$ است که نسبت به نیم رساناهایی چون SnO_2 ، با مقاومت $30 \text{ k}\Omega \text{ cm}$ ، از مقاومت الکتریکی بالایی برخوردار است [۱۱]. از دی اکسید تیتانیوم به دلیل غیر سمی بودن می‌توان در صنایع سرامیک و پلاستیک مورد استفاده کرد. علاوه بر این از این ماده در کاربردهای دیگر از جمله سلول‌های خورشیدی، لایه‌های محافظ در برابر پرتوهای فرابنفش، پوشش‌های سطحی خود تمیز شونده استفاده شده است [۱۲-۱۳]. برای رشد این ماده به صورت لایه‌های نازک نانو ساختار از روش‌های گوناگون استفاده گردیده که از آن جمله می‌توان به موارد زیر اشاره نمود: رسوب گذاری لیزر پالسی [۱۴]، کندوپاش [۱۵]

کندوسوز لیزری [۲۰]، اسیری یایرولیز [۲۱].

۱-۱-۳-۱ تیتانیوم تترا ایزوپروپوکساید^۸

نمود و احتیاط‌های لازم را انجام داد [۲۲].



شکل ۱-۲: ساختار تیتانیوم تترا ایزو پروپکساید

در ادامه به مروری بر مقالات منتشر شده در زمینه کار تحقیقی ما در این پایان نامه پرداختیم.

⁸ Titanium Tetra Isopropoxide (TTIP)

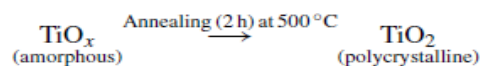
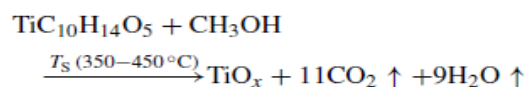
۲-۱ مروری بر مقالات

۱-۲-۱ تأثیر دمای زیرلایه و بازپخت بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک

دی اکسیدتیتانیوم تهیه شده به روش اسپری پایرولیز

❖ خواص ساختاری

در این گزارش دشماخ^۹ و همکاران [۲۳]، لایه‌های نازک TiO_2 را بر روی زیرلایه شیشه‌ای به روش اسپری پایرولیز و با پیش ماده تیتانیل استیل استنات و حلال اتانول تهیه کردند. لایه نشانی در سه دمای مختلف زیرلایه، ۳۵۰، ۴۰۰، ۴۵۰ °C انجام شده است. و سپس لایه‌ها در دمای ۵۰۰ °C به مدت ۲ ساعت مورد بازپخت قرار گرفته اند. واکنش‌های انجام شده به صورت زیر اتفاق می‌افتد:



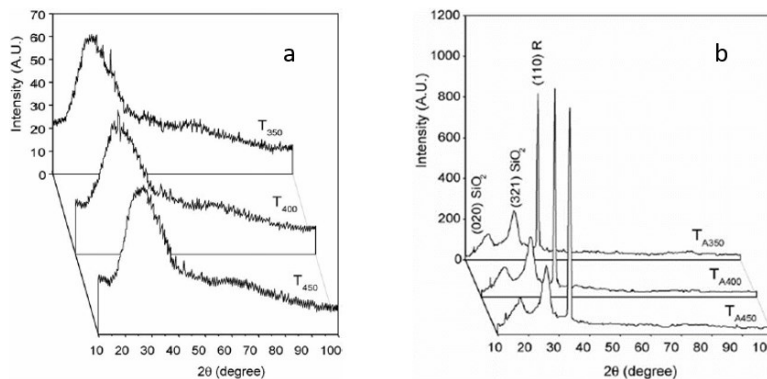
پارامترهای لایه‌نشانی در جدول ۱-۱ گزارش شده است.

جدول ۱-۱: پارامترهای لایه نشانی به روش اسپری پایرولیز [۲۳].

Preparative parameters	Range studied	Optimized value
Precursor	—	TiAcAc
Solution concentration (M)	0.005–0.1	0.05
Solution quantity (cm ³)	10–50	20
Nozzle tip diameter (cm)	0.02–0.06	0.03
Spray rate (cm ³ min ⁻¹)	2–10	4
Nozzle-to-substrate distance (cm)	15–30	25
Air flow rate (l min ⁻¹)	2–10	5
Air pressure (kg cm ⁻²)	—	2.5

⁹ desh mukh

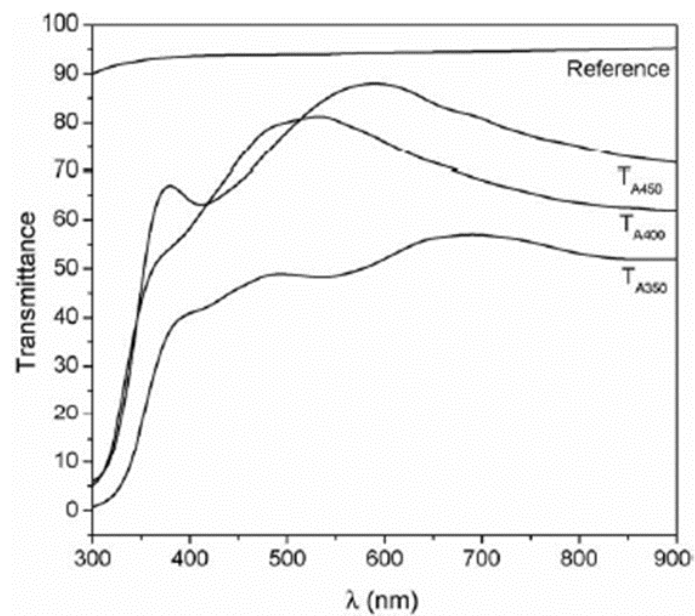
افزایش دمای زیرلایه، سبب افزایش آهنگ تبخیر مواد اولیه در سطح شده و ضخامت لایه‌ها کاهش می‌یابد. در شکل ۱-۳ الگوهای XRD، حضور پیک پهن دلالت بر آمورف بودن لایه‌ها دارد، ضخامت این لایه‌های آمورف بین ۱۰۰ تا ۳۰۰-nm اندازه‌گیری شده‌اند. با بازپخت لایه‌ها در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۵۰۰ به مدت ۲ ساعت، لایه‌ها دارای نظم بلوری با جهت‌گیری ترجیحی (۱۱۰) روتایل شدند. در لایه‌های بازپخت شده، با افزایش دمای زیرلایه از $^{\circ}\text{C}$ ۳۵۰ به $^{\circ}\text{C}$ ۴۵۰ اندازه بلورک‌ها از رابطه شرر از ۷۷ nm به ۱۲۸ nm افزایش یافته می‌یابد.



شکل ۱-۳: طیف های XRD لایه‌های تهیه شده در دماهای مختلف زیرلایه (a) بدون بازپخت (b) بازپخت شده در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۵۰۰ به مدت ۲ ساعت [۲۳].

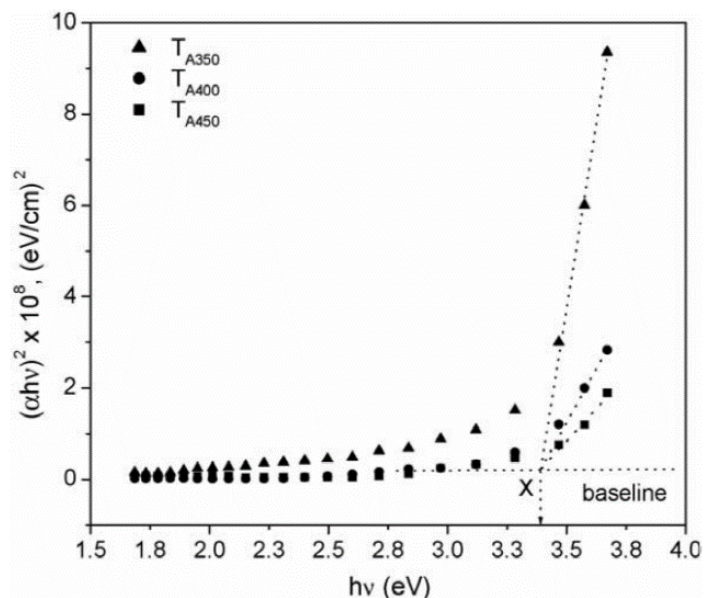
❖ خواص اپتیکی

شکل ۱-۴ طیف های عبوری نمونه های بازپخت شده را در بازه طول موج ۳۰۰ تا ۹۰۰ nm نشان می‌دهد. با افزایش دمای زیرلایه به علت کاهش ضخامت لایه ها شفافیت اپتیکی لایه‌ها افزایش یافته، به طوریکه برای نمونه لایه نشانی شده در دمای زیرلایه $^{\circ}\text{C}$ ۴۵۰، عبور اپتیکی (T) در طول موج ۵۶۰ nm بیش از ۹۰٪ افزایش می یابد. از طرفی در ناحیه طول موج های UV (زیر ۳۵۰ nm) کاهش تیزی در میزان عبور لایه ها مشاهده می شود، که این امر به علت پدیده جذب نور توسط الکترون‌ها و برانگیختگی آنها از نوار ظرفیت به نوار رسانش در این محدوده می باشند.



شکل ۵-۱: طیف عبور اپتیکی لایه‌های نازک TiO_2 سنتز شده به روش اسپری پایرولیز [۲۳].

شکل ۵-۱ نمودار گاف نواری برای لایه‌های بازپخت شده نشان می‌دهد که نمونه‌ها دارای گاف نواری مستقیم بوده و مقدار انرژی گاف نواری آن‌ها، صرف نظر از تغییر در دمای زیرلایه‌ها، در حدود eV ۳/۴ می‌باشد.



شکل ۵-۴: نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب انرژی فوتون (hv) برای نمونه‌های $TA\ 350$ ، $TA\ 400$ ، $TA\ 450$ [۲۳]

۲-۲-۱ تأثیر دمای زیرلایه و بازپخت بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های

نازک TiO_2 لایه نشانی شده توسط اسپری پیرولیز

در این گزارش چن^{۱۰} و همکارانش [۲۴]، لایه‌های نازک TiO_2 بر روی بسترهای شیشه‌ای در دماهای مختلف زیرلایه با استفاده از روش اسپری پیرولیز اولتراسونیک لایه نشانی کردند. محلول پیش ماده تهیه شده از تیتانیوم ایزوپروپوکساید (TTIP) و استیل استون به عنوان تثبیت کننده و اتانول به عنوان حلال استفاده شده است. در محلول اولیه غلظت (TTIP)، 0.2 mol/lit و نسبت مولی تیتانیوم ایزوپروپوکساید و استیل استون ۴:۱ استفاده شده است. محلول در دستگاه اولتراسونیک با فرکانس ۷ MHz قرار گرفته است، سرعت گاز حامل ۵ lit/min، و دمای لایه نشانی در محدوده ۲۰۰-۵۰۰ °C قرار داده شده است. لایه‌های لایه نشانی شده به مدت ۱ ساعت در دمای ۵۰۰ °C در هوا بازپخت شدند.

جدول ۲-۱: تأثیر دمای زیرلایه بر روی خواص لایه‌های نازک TiO_2 سنتز شده به روش اسپری پیرولیز [۲۴].

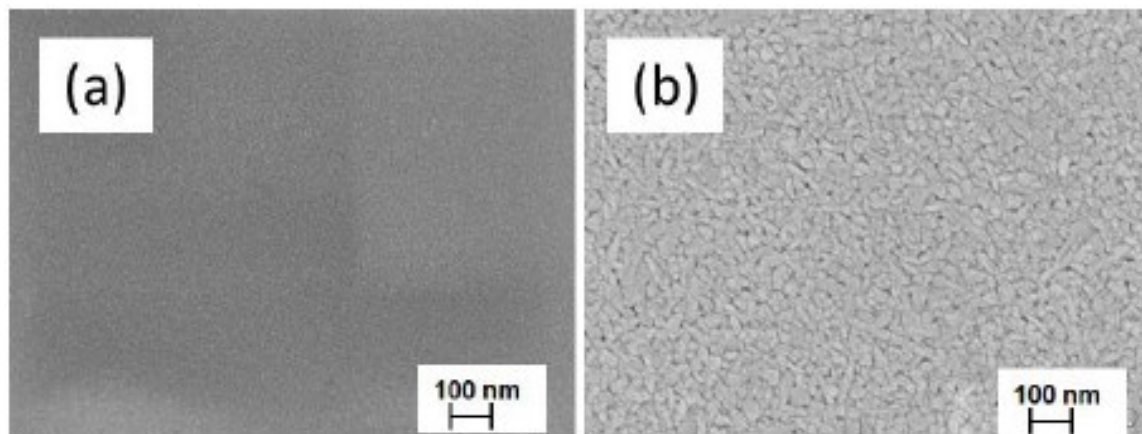
Sample	Thickness, t (nm)	Band gap energy, E_g (eV)	τ at $\lambda = 630 \text{ nm}$ (%)	Crystallite size, $D_{(110)}$ (nm)
T_{350}	400 ± 20	—	—	—
T_{400}	300 ± 20	—	—	—
T_{450}	200 ± 20	—	—	—
T_{A350}	300 ± 20	3.4	67	77
T_{A400}	200 ± 20	3.4	80	103
T_{A450}	150 ± 20	3.4	88	128

❖ مورفولوژی سطح

تصاویر SEM از لایه‌های نازک TiO_2 که در دمای ۲۰۰ و ۵۰۰ °C روی زیرلایه شیشه‌ای که در دمای ۵۰۰ °C به مدت ۱ ساعت در هوا بازپخت شدند در شکل ۱-۶ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، لایه‌های نازک TiO_2 صاف، متراکم و بدون تخلخل هستند. لایه‌های نازک TiO_2 که

¹⁰ Chen

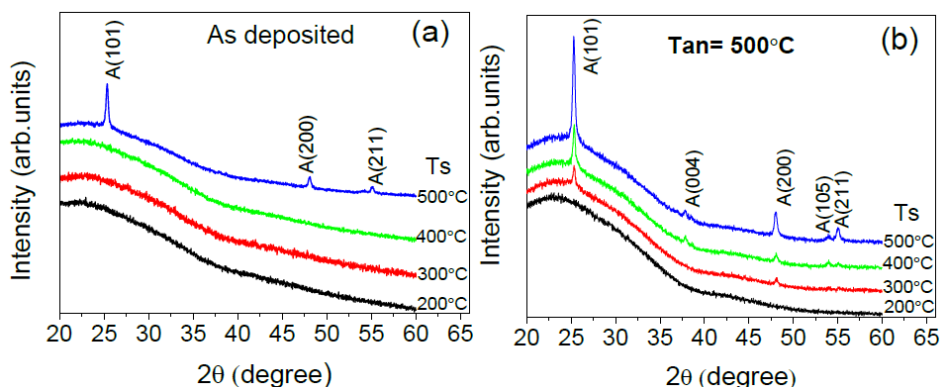
در دمای 200°C دارای سطحی صاف بوده و لایه های نازک که در 500°C لایه نشانی شده دارای دانه هایی با اندازه حدود 50 nm هستند که به خوبی از یکدیگر متمایز شده اند.



شکل ۶-۱: تصاویر سطح *SEM* از لایه های نازک TiO_2 (الف) 200°C (ب) 500°C ، و به مدت ۱ ساعت در دمای 500°C بازپخت می شود [۲۴].

خواص ساختاری

الگوهای *XRD* لایه های نازک TiO_2 که در دمای لایه نشانی مختلف 200°C - 500°C قرار دارند، در شکل ۷-۱ آورده شده است. قله های پراش در $25/3^{\circ}$ ، $37/7^{\circ}$ ، $48/1^{\circ}$ ، $53/9^{\circ}$ و $55/1^{\circ}$ درجه یافت شده اند که متناظر با جهت گیری های بلوری (101) ، (004) ، (200) ، (105) و (211) با فاز آناتاز مطابقت دارند.

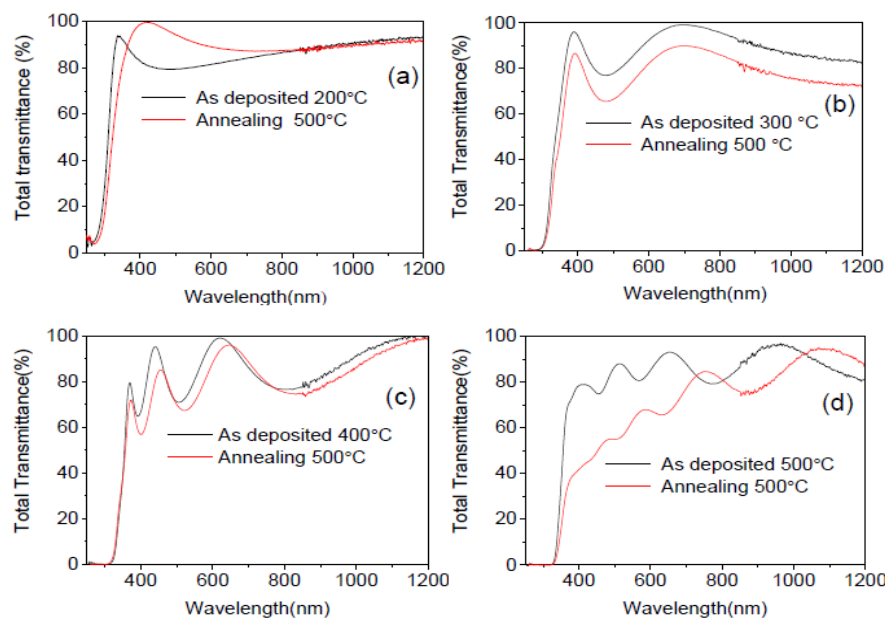


شکل ۷-۱: الگوهای *XRD* از لایه های نازک TiO_2 روی بسترهای شیشه ای که در دمای مختلف 200°C تا 500°C قرار دارند: (الف) نمونه های اولیه (ب) لایه های نازک که در دمای 500°C بازپخت شده [۲۴].

مطالعات XRD نشان داد که لایه های لایه نشانی شده در دمای کمتر از 500°C بی شکل هستند. قله آناتاز (۱۰۱) برای لایه هایی که در دمای 500°C قرار دارند، آشکار می شود. بازپخت 500°C منجر به ایجاد فاز آناتاز برای نمونه های لایه نشانی شده در دمای بالاتر از 300°C می شود.

خواص اپتیکی

طیف عبور اپتیکی لایه نازک TiO_2 لایه نشانی شده بر روی زیر لایه شیشه ای، در دماهای 200 تا 500°C و هم چنین بازپخت شده در شکل ۸-۱ ارائه شده است.

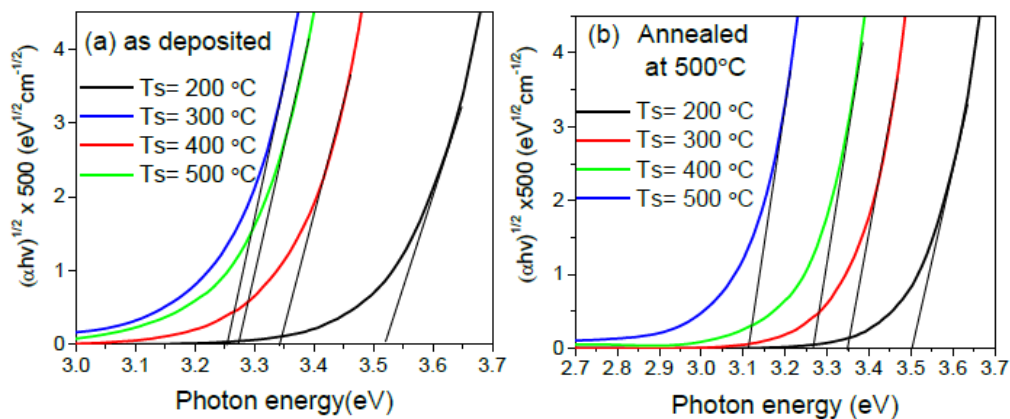


شکل ۸-۱: طیف های عبور لایه های نازک TiO_2 لایه نشانی شده در دماهای مختلف: الف) 200°C ، ب) 300°C ، ج) 400°C ، د) 500°C و همچنین بازپخت آن ها در دمای 500°C [۲۴].

لایه های نازک TiO_2 در منطقه مرئی بسیار شفاف و دارای عبور ۸۰٪ هستند. طیف عبور با افزایش دمای زیر لایه کاهش یافته است. الگوهای تداخل نشانگر همگن بودن لایه است. کاهش در طیف عبور پس از بازپخت می تواند مربوط به افزایش پراکندگی نور با اندازه بلوری و تجمع ذرات باشد. گاف نواری با

استفاده از فرمول تاک محاسبه شده است. گاف نواری لایه‌های لایه نشانی شده شده برابر با $3/52$ ، $3/27$ ، $3/34$ ، $3/25\text{eV}$ به ترتیب در دماهای 200 ، 300 ، 400 و 500°C مشاهده شد. گاف نواری لایه های TiO_2 پس از پختن در دمای 500°C کمی کاهش می‌یابد و به ترتیب $3/51$ ، $3/35$ ، $3/27$ و $3/12\text{eV}$ کاهش می‌یابد. کاهش گاف نواری اپتیکی لایه‌های نازک TiO_2 در بازپخت در حضور هوا ممکن است نتیجه افزایش بلورینگی آن‌ها باشد.

با افزایش دمای زیرلایه از 200 به 500°C ، ضخامت لایه‌های رسوبی از 110 به 620 nm افزایش یافت. بازپخت در دمای 500°C ، ضخامت لایه را کاهش داده است.



شکل ۹-۱: گاف نواری اپتیکی لایه‌های نازک TiO_2 در: (الف) نمونه‌های اولیه در دمای زیرلایه از 200 تا 500°C (ب) نمونه های بازپخت شده در دمای 500°C [۲۴].

فصل دوم

معرفی برخی از روش‌های مشخصه‌یابی لایه‌های نازک

و نانوساختارها

۲-۱ مقدمه

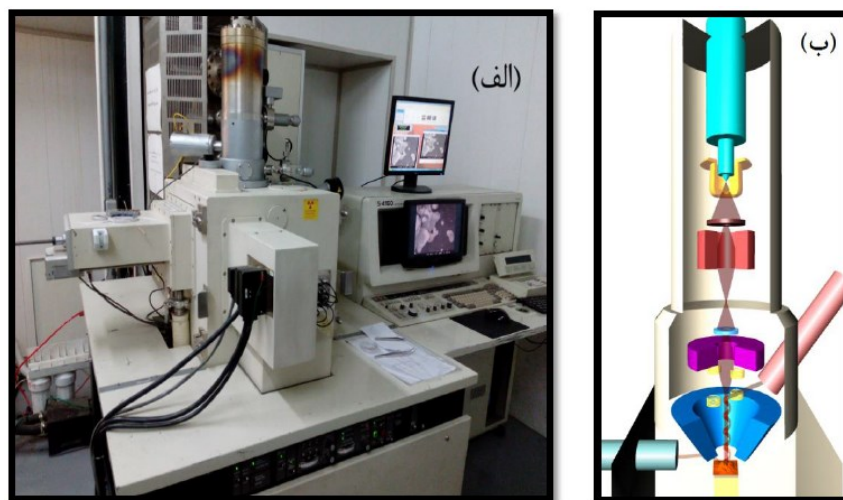
لایه های نازک، خواص منحصر به فردی را در مقایسه با نمونه های کپه ای از خود نشان می دهند که باعث تغییر جدی در وسایل مورد استفاده ما شده است. شکل گیری چنین ویژگی هایی نیاز به کنترل دقیق ساختار، نوع مواد، نوع ناخالصی، نوع و چگالی نقایص ساختاری در هنگام فرایند لایه نشانی دارد. برای بررسی ساختارهای لایه نازک، روش های مختلفی به کار گرفته می شود. متداول ترین وسایل و روش های کنترل و شناسایی لایه ها عبارتند از: میکروسکوپ های الکترونی روبشی (SEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف نگار نوری رامان، طیف نگار نوری UV-Vis و غیره، که برخی از آن ها که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفته و در ادامه به اختصار توضیح داده شده اند.

۲-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^{۱۱} (FESEM)

یکی از پرکاربردترین وسایلی که در مطالعه نانو ساختارها کمک فراوانی به ما می کند. دستگاه SEM با بهره گیری از پرتو الکترونی اتم ها موجود در سطح را جاروب کرده و تصویر نهایی را در یک صفحه مانیتور نمایش می دهد. شکل ۲-۱ (الف) نمایی از دستگاه FESEM را نشان می دهد که جهت بررسی مورفولوژی سطح لایه ها مورد استفاده قرار گرفته است. شکل ۲-۱ (ب) نمایی شماتیک از ساختار داخلی میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی نشان داده شده است. در میکروسکوپ الکترونی روبشی، یک منبع باریکه ی الکترونی مثل رشته تنگستن گرم مورد استفاده قرار می گیرد، اما FESEM از یک گسیل گر میدانی کاتد سرد استفاده شده و از یک بلور تنگستن بهره می برد. در میکروسکوپ الکترونی روبشی الکترون ها به دلیل دریافت انرژی گرمایی که بیشتر از سد پتانسیل است، از منبع خارج می شوند [۲۵].

¹¹ Field effect scanning electron microscopy (FESEM)

در میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، میدان الکتریکی به نوک منبع الکترون اعمال شده و باعث خارج شدن الکترون‌ها توسط فرآیند تونل زنی از آن می‌شود و سپس الکترون‌ها توسط دو آند شتاب‌دهی شده و به نمونه برخورد می‌کنند [۲۶].



شکل ۱-۲: (الف) میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) (ب) تصویر شماتیک از اجزاء داخلی مسیر عبور باریکه الکترونی تا سطح نمونه.

۳-۲ مشخصه یابی ساختاری توسط پراش پرتو ایکس^{۱۲} (XRD)

پرتو ایکس در زمره‌ی امواج الکترومغناطیسی با طول موج‌های کوتاه از مرتبه‌ی یک آنگسترم بهره می‌برد. به دلیل اینکه طول موج‌های پرتو ایکس در حدود مرتبه بزرگی فواصل اتمی در بلورها می‌باشد، پراش این پرتوها برای تحقیق ساختار شبکه^{۱۳}ی مواد مناسب است. شکل ۲-۲ پراش سنج پرتو ایکس با گسیل خط طیفی $CuK\alpha$ ($1/54\text{\AA}$) را نشان می‌دهد که برای مشخصه^{۱۴}یابی ساختارهای نمونه^{۱۵}ها مورد استفاده قرار می‌گیرد.

¹² X-ray diffractogram

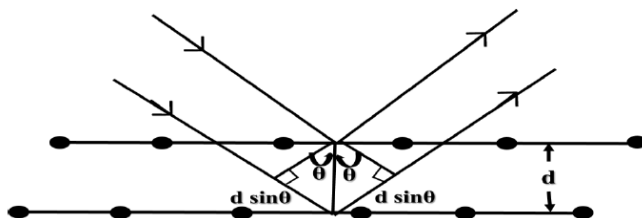


شکل ۲-۲: دستگاه پراش پرتو ایکس مورد استفاده جهت مطالعه ساختاری لایه ها.

فواصل بین اتمی و قله‌های موجود در الگوی پراش پرتو ایکس رابطه مستقیمی با یکدیگر دارند. فاصله بین صفحه‌ای d برای مجموعه‌ای معین از صفحات شبکه همراه با شرایطی که پراش رخ می‌دهد با استفاده از قانون براگ^{۱۳} تعیین می‌گردد [۲۷].

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (۱-۲)$$

که در این رابطه θ زاویه تابش، λ طول موج پرتو ایکس و n عدد صحیحی است که نشانگر مرتبه قله پراش می‌باشد. طرح شماتیک این فرآیند به صورت در شکل ۲-۳ ارائه شده است.



شکل ۲-۳: نمایی شماتیک از پراش پرتو ایکس نفوذ کرده در یک بلور

¹³ Bragg's law

داده‌های مربوط به پراش پرتو ایکس در مواد بلورین اطلاعات مفیدی همچون ثابت شبکه و بزرگی پهنا در نصف بیشینه (FWHM) را در اختیار ما قرار می‌دهد، که با بهره گرفتن از FWHM می‌توان جزئیات خواص ساختاری از جمله، اندازه بلورک‌ها 14 (D)، چگالی دررفتگی‌ها 15 (δ)، میکرو کرنش‌های بلوری 16 (ε) را بدست آورد، که اندازه بلورک‌ها از رابطه شرر بدست می‌آید و چگالی دررفتگی‌ها نیز به عنوان تعداد خطوط دررفتگی در واحد حجم بلور است و مقدار نقص‌های موجود در ساختار را نشان می‌دهد [۸].

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

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

$$\varepsilon = \beta \cos \theta / 4 \quad (2-4)$$

در این فرمول‌ها β تمام پهنا در نیمه شدت بیشینه، θ زاویه براگ و λ طول موج پرتو ایکس مورد استفاده را نشان می‌دهد.

علاوه بر کمیات فوق با استفاده از رابطه ۲-۵ می‌توان a ، c ثابت‌های شبکه ماده مورد نظر را یافت.

$$1/d^2 = 4/3 \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + l^2/c^2 \quad (2-5)$$

در این رابطه d فاصله بین صفحات است. اکنون با معلوم شدن d و با استفاده از رابطه فوق که برای ساختارهای تتراگونال (چهار گوشه) صادق است می‌توان ثابت‌های شبکه (a و c) را محاسبه کرد [۲۸].

$$a = b = 3/4c \text{ \AA}, c = 9/50c \text{ \AA}$$

¹⁴ Crystal Size

¹⁵ Dislocation Density

¹⁶ Macro-Strain

۴-۲ طیف سنجی رامان

طیف سنجی رامان مطالعه نوعی از برهم‌کنش بین نور و ماده است که در آن نور دچار پراکندگی غیرالاستیک می‌شود. در آزمایش‌های طیف سنجی رامان، فوتون‌های تک طول موج (عموما لیزر) به عنوان چشمه با شدت بالا به کار می‌رود. فوتون‌ها با مولکول‌ها برهم‌کنش می‌کنند که جذب یا پراکنده می‌شوند. طیف سنجی رامان فوتون‌های پراکنده شده را مطالعه می‌کند. غالبا فوتون‌هایی که با مولکول‌ها برهم‌کنش می‌کنند، به طور الاستیک پراکنده می‌شوند. به این نوع پراکندگی، پراکندگی رایلی گفته می‌شود و فوتون‌های پراکنده شده همان طول موج نور فرودی را دارند. اما تقریبا از هر یک میلیون فوتون، یک فوتون به طور غیرالاستیک پراکنده می‌شود. در پراکندگی رامان، فوتون فرودی با ماده برهم‌کنش می‌کند و طول موج آن به سمت طول موج‌های بیشتر یا کمتر جابه‌جا می‌شود. جابه‌جایی به طول موج‌های بیشتر غالب بوده و این فرآیند به پراکندگی رامان استوکس موسوم است. اتفاقی که در اینجا می‌افتد آن است که فوتون با ابر الکترونی پیوندهای گروه‌های عاملی برهم‌کنش کرده و الکترون را به یک حالت شبه پایدار برانگیخته می‌کند. سپس الکترون از حالت شبه پایدار به یک حالت ارتعاشی یا چرخشی برانگیخته واهلش می‌یابد. این باعث می‌شود که فوتون مقداری از انرژی خود را از دست داده و به صورت پراکندگی رامان استوکس آشکار سازی شود. انرژی از دست داده شده ارتباط مستقیمی با گروه عاملی، ساختار مولکولی متصل به آن، نوع اتم‌های مولکول و محیط آن دارد. طیف‌های رامان هر مولکول، منحصر به فرد است. از این رو می‌توان از آن مانند "اثر انگشت" در تشخیص ترکیبات مولکولی روی یک سطح، درون یک مایع یا در هوا استفاده کرد [۲۹]. شکل ۴-۲ تصویری از دستگاه طیف سنجی رامان مورد استفاده را نشان می‌دهد



شکل ۲-۴: تصویری از دستگاه طیف سنجی رامن موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود.

۵-۲ مشخصه یابی اپتیکی (UV-Vis)

طیف سنجی نوری روشی کمی جهت تعیین میزان عبور و بازتاب و جذب ماده برحسب تابعی از طول موج است. با اطلاعات حاصل از این طیف سنج، می توان پارامترهای اپتیکی همچون: ضریب جذب، گاف نواری اپتیکی و ضخامت لایه را تعیین نمود. با استفاده از دستگاه طیف سنجی فرابنفش – مرئی (UV-Vis) در بازه‌ی طول موجی ۳۰۰-۱۱۰۰ nm رفتار جذبی و عبوری نمونه‌ها بررسی می شود. در ابتدا باید دستگاه را کالیبره کنیم. برای این کار در دو جایگاهی که در دستگاه تعبیه شده است، دو قطعه از زیرلایه مورد استفاده را قرار داده و صفر دستگاه را تنظیم می کنیم. بعد از کالیبره کردن دستگاه، عبور یا جذب نمونه‌ها بر حسب طول موج های مختلف را می توان اندازه گیری کرد. برای این کار در یک جایگاه نمونه‌ی مورد نظر و در جایگاه دیگر زیرلایه مورد استفاده را قرار می دهیم. هنگامی که نور از نمونه عبور می کند، دستگاه شدت نور عبوری را بر حسب تابعی از طول موج به ما می دهد. به نسبت شدت نور عبوری (I) به شدت نور (I_0)، عبور (T) گفته می شود. با استفاده از داده‌های این دستگاه، گاف نواری ماده را

می‌توان محاسبه کرد. شکل ۲-۵ تصویر از دستگاه اسپکتروفوتومتر را که از آن جهت مشخصه‌یابی اپتیکی نمونه‌ها استفاده شده است، نشان می‌دهد.



شکل ۲-۵: تصویر از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل *Shimadzu-UV-1800*، در دانشگاه صنعتی شاهرود جهت مشخصه‌یابی اپتیکی نمونه‌ها

۲-۵-۱ گاف نواری اپتیکی

گاف انرژی به ناحیه‌ای از طیف انرژی در ساختار نواری یک جامد گفته می‌شود که در آن ناحیه هیچ حالت الکترونی نمی‌تواند وجود داشته باشد. به طور کلی به حد فاصل بین انرژی بین بالاترین لبه‌ی نوار ظرفیت و پایین‌ترین لبه‌ی نوار رسانش گاف انرژی گفته می‌شود. این انرژی در حقیقت انرژی لازم برای آزاد کردن یک الکترون است که در خارجی‌ترین لایه‌ی الکترونی قرار دارد. با استفاده از طیف عبور یا جذب می‌توان گاف نواری ماده را تعیین کرد.

با استفاده از داده‌های طیف جذب (α) می‌توان ضریب جذب (α)، نمونه را به کمک رابطه (۲-۶)

تعیین کرد:

$$\alpha = 2.304 \frac{a}{t} \quad (2-6)$$

که در آن t ضخامت لایه است. آن گاه برای تعیین بزرگی گاف نواری از رابطه تاک استفاده شده است:

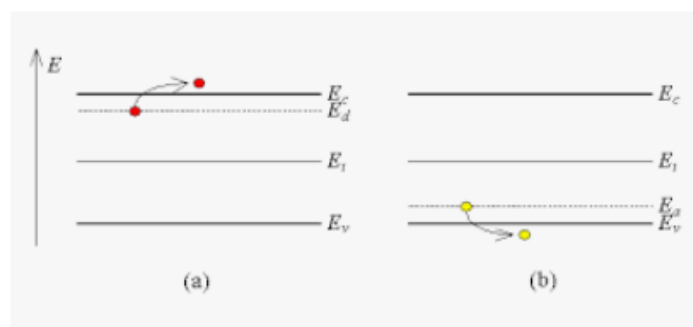
$$(\alpha h\nu)^m = A(h\nu - E_g) \quad (7-2)$$

که در این رابطه A یک مقدار ثابت است. در صورتی که گاف نواری لایه مورد نظر مستقیم باشد، $m=2$ و در صورت غیرمستقیم بودن، $m=0.5$ خواهد بود. از این معادله می توان در خصوص تعیین بزرگی گاف نواری و نیز نوع آن از طریق برون یابی بخش خطی نمودار $(\alpha h\nu)^m$ بر حسب $h\nu$ در انرژی های بالا با محور افقی ($\alpha h\nu=0$) استفاده کرد.

۲-۵-۱-۱ عوامل تاثیر گذار بر بزرگی گاف نواری

❖ دنباله نواری^{۱۷}

در ساختار یک شبکه بلوری یک بلور واقعی، ناکاملی هایی وجود دارد که ممکن است بصورت نواقص ذاتی (تهی جاها، نقص نقطه ای و غیره) بوده و یا ناکاملی های غیرذاتی (ناخالصی های شیمیایی) باشد. وجود ناخالصی ها و ناکاملی های بلوری سبب ایجاد ترازهای انرژی در گاف نواری ماده می گردد. این ترازها می توانند نقش ترازهای دهنده یا گیرنده الکترونی را به عهده داشته اند.



شکل ۲-۶: تصویر (a) - تراز دهنده E_d (b) - تراز پذیرنده E_a با آرایش سبک.

¹⁷ Band tail

ترازهای انرژی E_a (انرژی یونش پذیرنده)، از لبه نوار ظرفیت (E_v) و تراز انرژی E_d ، انرژی یونش بخشنده، از لبه نوار رسانش (E_c) اندازه گیری می‌شوند [۳۰]. وجود چنین ترازهایی در حد تراکم بالا می‌تواند منجر به شکل گیری دنباله نواری و در نتیجه کاهش گاف نواری در نیم‌رسانا شود.

۲-۵-۲ ضرایب اپتیکی

با استفاده از داده‌های طیف عبور و بازتاب نمونه‌ها میتوان برخی خصوصیات ماده از قبیل ضریب جذب، ضریب خاموشی، ضرایب دی الکتریک، ضریب شکست را محاسبه کرد. هنگامی که پرتو الکترومغناطیسی به جسم برخورد میکند، بخشی از پرتو از جسم عبور میکند، بخشی بازتاب شده و بقیه به نسبت بزرگی ضریب جذب ماده α^{18} جذب جسم میشود. برای تعیین ضریب جذب در لایه‌های نازک می‌توان با رابطه (۲-۶) محاسبه کرد.

ضریب خاموشی $\kappa(\lambda)^{19}$ این کمیت با ضریب جذب α به صورت زیر رابطه دارد:

$$\kappa = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (۲-۸)$$

در این رابطه λ طول موج نور فرودی است. با نزدیک شدن انرژی فوتون به گاف نواری ضریب جذب به بیشترین مقدار خود می‌رسد، در نتیجه ماده بر اثر افزایش تراکم الکترونی خاصیت فلزی پیدا می‌کند.

تابع مختلط ثابت دی الکتریک ϵ^{20} توصیف‌گر مناسبی خواص اپتیکی ترکیبات نیم رسانا است، که می‌توان آن را به صورت معادله زیر نوشت:

¹⁸ Absorption coefficient

¹⁹ Extinction coefficient

²⁰ dielectric constant

$$\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i \quad (۹-۲)$$

که در این رابطه ε_r قسمت حقیقی و ε_i قسمت موهومی رابطه می‌باشند که به صورت زیر محاسبه می‌شوند:

$$\varepsilon_r = n^2 - \kappa^2 \quad (۱۰-۲)$$

$$\varepsilon_i = n\kappa \quad (۱۱-۲)$$

که در این روابط n و κ به ترتیب ضرایب شکست و خاموشی می‌باشند.

ضریب شکست را میتوان با کمک ضریب بازتاب و ضریب خاموشی از رابطه زیر محاسبه کرد:

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\left(\frac{4R}{(1-R)^2} - \kappa^2\right)} \quad (۱۲-۲)$$

فصل سوم

مراحل آزمایشگاهی رشد لایه نازک TiO_2 به

روش اسپری پایرولیز

۳-۱ مقدمه

خواص و کاربردهای نانو ساختارهای دی اکسید تیتانیوم به شدت به اندازه ذرات، ساختار، مساحت سطح موثر و خواص سطحی آن وابسته است. از آنجایی که، این خواص به نوبه خود تحت تاثیر روش‌های سنتز می‌باشند، در این فصل مروری بر روش مورد استفاده لایه نشانی، اسپری پیرولیز، لایه‌های نازک TiO_2 خواهیم داشت.

گزارشی از فرآیند تهیه محلول‌های اولیه مورد نیاز جهت تهیه "لایه‌های نازک اکسید تیتانیوم" به روش اسپری پیرولیز ارائه می‌شود. هدف از این قسمت شرح فعالیت‌های آزمایشگاهی، بررسی اثر پارامترهای مهم لایه نشانی در خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک TiO_2 است. کارهای انجام شده در این بخش را میتوان به دو قسمت کلی زیر تقسیم کرد:

۱. تهیه لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم براساس تغییر "غلظت محلول"

۲. تهیه لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم براساس تغییر "دمای زیرلایه"

۳-۲ تهیه نانو ساختار به روش اسپری پیرولیز

در این روش ابتدا ماده‌ای که قرار است لایه نشانی شود به صورت محلول تهیه شده و تحت فشار یک گاز حامل بر روی سطح زیرلایه اسپری می‌شود. محلول اسپری به گونه ای انتخاب می‌شود که پس از انجام یک واکنش شیمیایی گرماگیر، ترکیبی از ماده مورد نظر روی سطح زیرلایه نشانداده شود.

۳-۲-۱ تهیه لایه های نازک اکسید تیتانیوم به روش اسپری پیرولیز

به طور کلی در روش اسپری، یک محلول شیمیایی با ترکیب معدنی یا آلی فلزی تهیه شده و بر روی یک

زیر لایه داغ اسپری می‌شود و با انجام یک واکنش شیمیایی در سطح زیرلایه، یک لایه نازک از مواد ترکیبی تهیه می‌شود. از مزایای مهم این روش می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

(۱) دستگاه ساده و ارزان قیمت نسبت به روش‌های لایه نشانی فیزیکی در خلأ

(۲) فرآیند ساده و آهنگ لایه نشانی بالا

(۳) تهیه لایه‌ها در مقیاس بزرگ و صنعتی

(۴) استحکام و چسبندگی لایه به زیر لایه

(۵) فراوانی و ارزان بودن مواد اولیه

(۶) امکان تهیه بسیاری از ترکیبات اکسید، نیمرسانا، مغناطیسی و یا ابررسانا

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

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

(۲) دمای زیرلایه

(۳) فاصله نازل تا صفحه داغ

(۴) آهنگ اسپری محلول

(۵) فشار گاز حامل

(۶) آلودگی‌های محیط واکنشی

(۷) آهن چرخش صفحه داغ

(۸) آهنگ حرکت روبشی نازل

در این تحقیق، دو پارامتر مهم و موثر شامل "غلظت محلول" و "دمای زیرلایه‌ها" را مورد بررسی قرار داده‌ایم. در هر یک از این آزمایش‌ها تاثیر تنها یک پارامتر، بر روی خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید تیتانیوم مورد بررسی قرار گرفته و بقیه عوامل ثابت نگه داشته شدند.

۲-۲-۳ فرآیند تهیه لایه‌ها و شرایط لایه نشانی

۱-۲-۲-۳ آماده سازی زیرلایه

پیش از انجام اسپری لازم است سطح زیرلایه از انواع آلودگی های سطحی پاک شود. فرایند تمیز سازی برای زیرلایه های شیشه شامل چند مرحله به شرح زیر است:

(۱) شستشوی زیرلایه با آب مقطر

(۲) تمیز کردن زیرلایه ها در محلول استون و اتانول به مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه آلتراسونیک

(۳) خشک کردن زیرلایه ها.

۲-۲-۲-۳ آماده سازی دستگاه لایه نشانی اسپری پایرولیز:

(۱) تمیز کاری صفحه داغ و محفظه داخلی اسپری

(۲) تمیز کاری سیستم اسپری شامل تمیز کاری مسیر حرکت محلول از مخزن محلول تا نوک

نازل اسپری

(۳) تنظیم قسمت‌های کنترلی دستگاه در مناسب ترین وضعیت شامل تنظیم آهنگ چرخش

و دمای صفحه داغ، تنظیم فاصله نازل تا صفحه داغ، تنظیم آهنگ حرکت روبشی نازل،

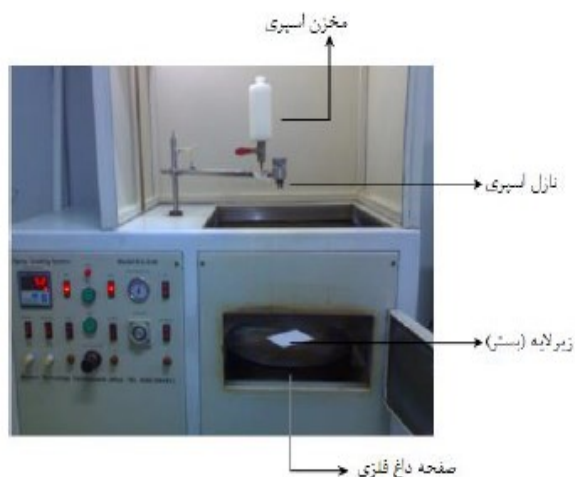
۴) تنظیم آهنگ اسپری محلول، تنظیم فشار گاز حامل (هوا) و روشن کردن دستگاه تهویه برای خروج گازهای شیمیایی در هنگام لایه نشانی.

۵) قرار دادن زیرلایه های شیشه ای بر روی صفحه چرخان و روشن کردن هیتر دستگاه به منظور رسیدن به دمای مورد نظر.

۶) تهیه محلولهای مورد نیاز با توجه به ترکیب مورد نظر و ریختن محلول در مخزن مربوطه.

تیتانیوم ایزوپروپوکساید ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$)، به عنوان ترکیب اصلی محلولها، بسیار آبدوست بوده و به سرعت رطوبت موجود در هوا و جداره لوله نازل را جذب نموده و به صورت رسوب سفیدرنگی به جا می ماند. رسوب حاصل سبب مختل شدن عملیات لایه نشانی می شود. بنابراین قبل از انجام عملیات اسپری، تمام دیواره های مخزن محلول و مسیر از مخزن تا نازل را با اسپری کردن چند میلی لیتر اتانول خالص از هر گونه آلودگی و رطوبت عاری نموده و برای اسپری آماده شده. تمام ظروف مورد استفاده مانند لوله آزمایش، بشر و ... با اتانول خالص و جریان هوای گرم، تمیز و خشک شدند. در تمام مراحل لایه نشانی نازل ثابت بوده اما صفحه داغ چرخش دارد. تصویر دستگاه اسپری مورد استفاده در این پایان نامه در شکل (۳-۱) ارائه شده است.

در این تصویر موقعیت نازل اسپری، صفحه داغ، مخزن محلول اسپری و محل قرارگیری زیرلایه (بستر) نشان داده شده است.



شکل ۱-۳: تصویری دستگاه اسپری پایرولیز مورد استفاده در این تحقیق

۳-۳ شرایط لایه نشانی به منظور تهیه لایه های نازک اکسید تیتانیوم

۱-۳-۳ بررسی تاثیر غلظت های مختلف محلول اسپری

جدول ۱-۳ شرایط لایه نشانی را برای نمونه های سنتز شده با نسبت های حجمی مختلف محلول تیتانیوم تترا ایزو پروپوکساید (TTIP) به اتانول به ترتیب (۱:۳، ۲:۱ و ۱:۱)، نشان می دهد (به ترتیب نمونه های M1، M2 و M3). در جدول ۲-۳ نسبت های حجمی محلول های استفاده شده ارائه شده اند. جدول ۱-۳: شرایط لایه نشانی لایه های نازک اکسید تیتانیوم (پارامترهای ثابت).

پارامتر لایه نشانی	مقدار
حجم محلول	۱۵ ml
دمای زیر لایه	۳۸۵°C
فاصله نازل تا زیر لایه	۴۰ cm
فشار گاز حامل (هوای خشک)	۳ bar
آهنگ اسپری	۸ ml/min

جدول ۳-۲: مقادیر حجمی مختلف در لایه نشانی به منظور مطالعه تاثیر غلظت‌های متفاوت محلول اسپری

نسبت حجمی (TTIP) به اتانول	اتانول (ml)	TTIP(ml)	
(۱:۳)	۱۱/۲۵	۳/۷۵	<i>M1</i>
(۱:۲)	۱۰	۵	<i>M2</i>
(۱:۱)	۷/۵	۷/۵	<i>M3</i>

۳-۳-۲ بررسی تاثیر تغییر دمای زیر لایه

دمای بستر از مهم‌ترین پارامترهایی است که در تهیه لایه‌هایی یکنواخت با نظم ساختاری مطلوب نقش اساسی دارد. در این تحقیق لایه‌های نازک تیتانیوم دی اکسید (TiO_2) به روش اسپری پیرولیز بر روی زیر لایه شیشه تهیه شده و اثر دمای زیر لایه با دماهای مختلف ۴۲۵، ۳۸۵، ۴۷۵ °C در حالتی که نسبت حجم محلول تیتانیوم تترا ایزو پروپوکساید (TTIP) به اتانول برابر (۱:۱) در نظر گرفته شده است، مورد بررسی قرار گرفت. جدول ۳-۳ شرایط لایه نشانی لایه‌های سنتز شده را ارائه می‌دهد.

جدول ۳-۳: پارامترهای ثابت لایه نشانی لایه های نازک اکسید تیتانیوم به منظور بررسی دمای زیر لایه.

مقدار	پارامتر لایه نشانی
۱۵ ml	حجم محلول
۴۰ cm	فاصله نازل تا زیر لایه
۳ bar	فشار گاز حامل (هوای خشک)
۸ ml/min	آهنگ اسپری

۳-۳-۳ بررسی تاثیر بازپخت نمونه ها در شرایط اتمسفری مختلف (گاز

نیتروژن و خلا)

در بسیاری از روش‌های سنتز، محصول نهایی دارای نظم ساختاری نبوده و به صورت آمورف شکل می‌گیرد، به همین دلیل عملیات گرمایی برای دستیابی به فاز بلوری اجتناب ناپذیر خواهد بود. بطور معمول برای دستیابی به فازهای بلوری مختلف، تغییر اندازه بلورک‌ها و خصلت بلورینگی عملیات بازپخت در دماهای مختلف زیر نقطه ذوب مواد لایه نشانی شده، صورت می‌گیرد.

در ادامه به منظور بررسی اثر بازپخت بر روی خواص فیزیکی لایه‌های نازک تهیه شده با دماهای مختلف زیرلایه، نمونه‌های $T_1=385^{\circ}\text{C}$ ، $T_2=425^{\circ}\text{C}$ ، $T_3=475^{\circ}\text{C}$ ، که تحت شرایط یکسان در داخل کوره تیوپی در دمای 550°C (با شیب دمایی $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) به مدت ۲ ساعت در دو محیط متفاوت گاز نیتروژن و خلا ($10^{-3} \times 1/7$) مورد بازپخت قرار گرفته اند، مورد بررسی قرار داده‌ایم.

فصل چهارم

نتایج و بحث

مطالعه تجربی خواص فیزیکی لایه های نازک نانوساختار

دی اکسید تیتانیوم

۴-۱ مقدمه

در این فصل به گزارش کارهای انجام شده و بررسی مورفولوژی سطح و مشخصات ساختاری، اپتیکی، الکتریکی لایه های نازک دی اکسید تیتانیوم تهیه شده در شرایط رشد مختلف و به روش اسپری پایرولیز می پردازیم. در بخش ۴-۲ اثر غلظت محلول، بخش ۴-۳ اثر دمای زیرلایه و در بخش ۴-۴ اثر بازپخت در محیط های اتمسفری مختلف (گاز نیتروژن و خلا) مورد مطالعه قرار داده ایم.

۴-۲ بررسی تاثیر غلظت محلول بر خواص فیزیکی لایه های نازک

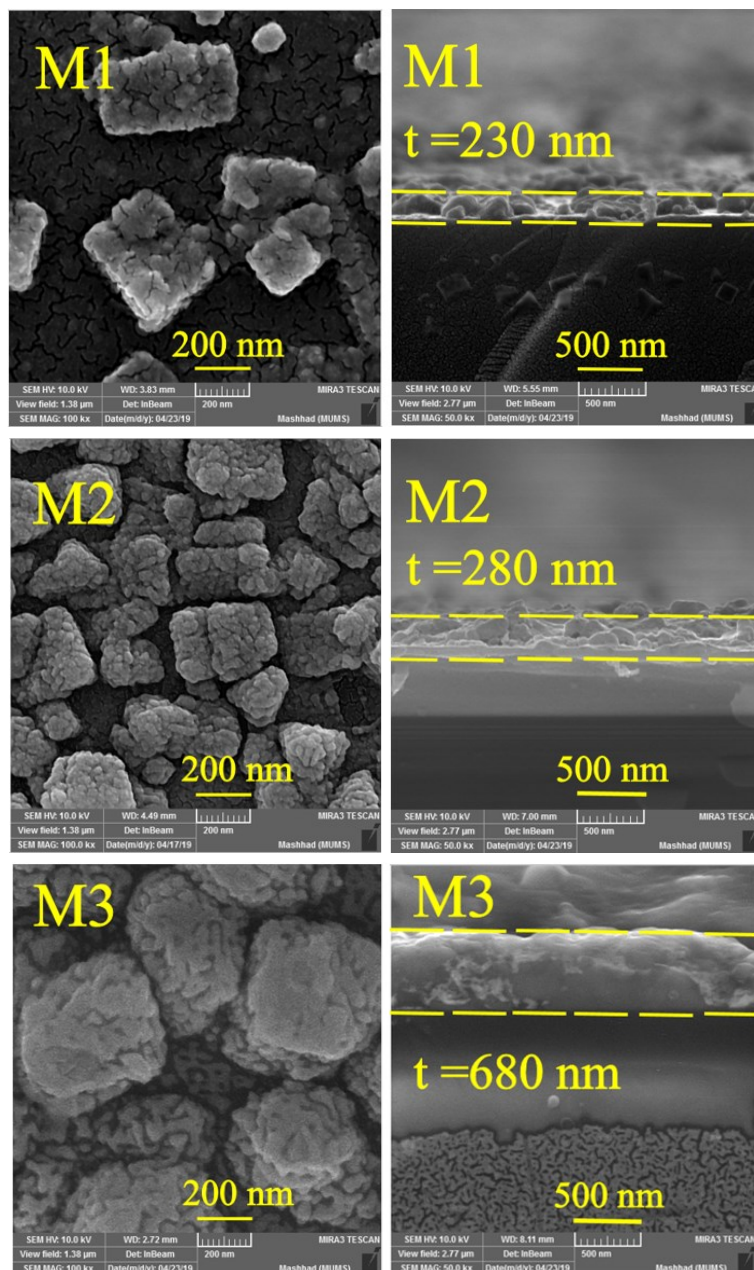
دی اکسید تیتانیوم

خواص فیزیکی لایه های نازک دی اکسید تیتانیوم تهیه شده به روش اسپری پایرولیز تا حد زیادی تابع پارامترهای مختلفی از قبیل غلظت محلول اولیه، دمای زیرلایه و آهنگ اسپری است. در این بخش به مطالعه اثر غلظت پرداخته ایم. محلول اسپری شامل مقدار مشخصی از محلول تیتانیوم تترا ایزو پروپکساید (TTIP)، با فرمول شیمیایی $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ ، با خلوص ۹۹/۹٪ با نسبت حجم های متفاوت به اتانول (۱:۳، ۱:۲، و ۱:۱)؛ به ترتیب نمونه های M1، M2 و M3 حل شد. با محلول های تهیه شده در شرایط رشد ارائه شده در بخش ۳-۳ بر روی زیرلایه شیشه در دمای $385^{\circ}C$ انجام شده است.

۴-۲-۱ مورفولوژی سطح

شکل ۴-۱ تصاویر مربوط به مورفولوژی سطح نمونه ها را از بالا و کنار (مقطع عرضی) نشان می دهد. چنانچه پیداست سطح لایه ها متشکل از دانه هایی برجسته بوده که با افزایش غلظت محلول تراکم و ابعاد این دانه ها رو به افزایش گذارده است. این تصاویر همچنین گویای آن است که این دانه ها خود شامل ریز ذراتی هستند که با افزایش غلظت TTIP در محلول استفاده شده، ابعاد آنها کوچک و کوچکتر شده به

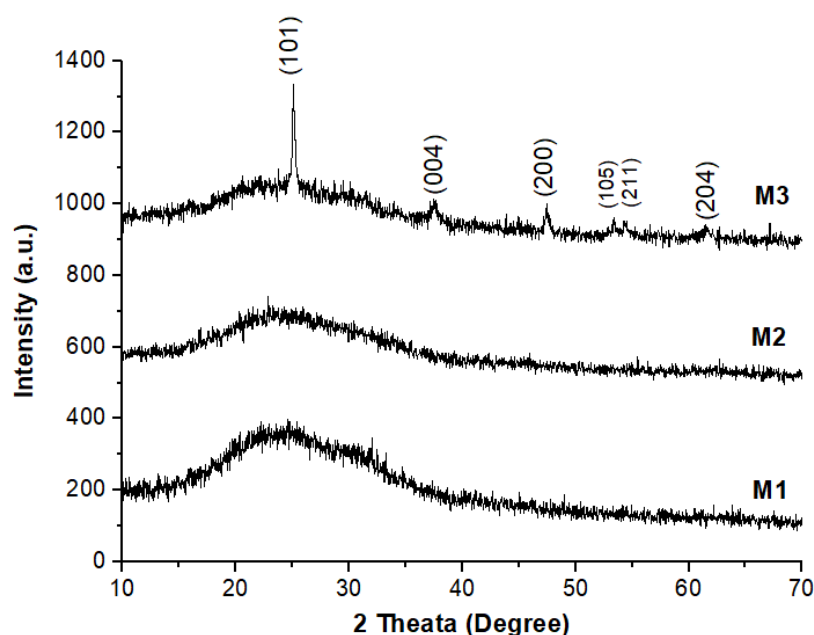
طوری که از ۴۰ nm در M1 به ۳۰ nm در M2 و سرانجام به ۲۰ nm در M3 رسیده است. علاوه بر این تصاویر مقطع عرضی نشانگر آن است که با افزایش غلظت محلول، ضخامت لایه‌های سنتز شده به مرور از ۲۳۰ به ۲۸۰ و سرانجام ۶۸۰ nm رو به افزایش گذارده‌اند.



شکل ۴-۱: تصاویر FESEM نمونه‌های مورد بررسی از بالا (ستون سمت چپ) و کنار (ستون سمت راست).

۲-۲-۴ خواص ساختاری

شکل ۲-۴ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) را برای نمونه‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد. این نتایج گویای آن است که با افزایش غلظت محلول، لایه سنتز شده از حالت آمورف (نمونه‌های M1 و M2) به حالت بس بلوری (نمونه‌ی M3) در فاز آنا تا ز با جهت‌گیری ترجیحی (۱۰۱) مطابق با کارت استاندارد (JCPDS card No. 01-071-1169) تغییر ساختار داده‌اند.



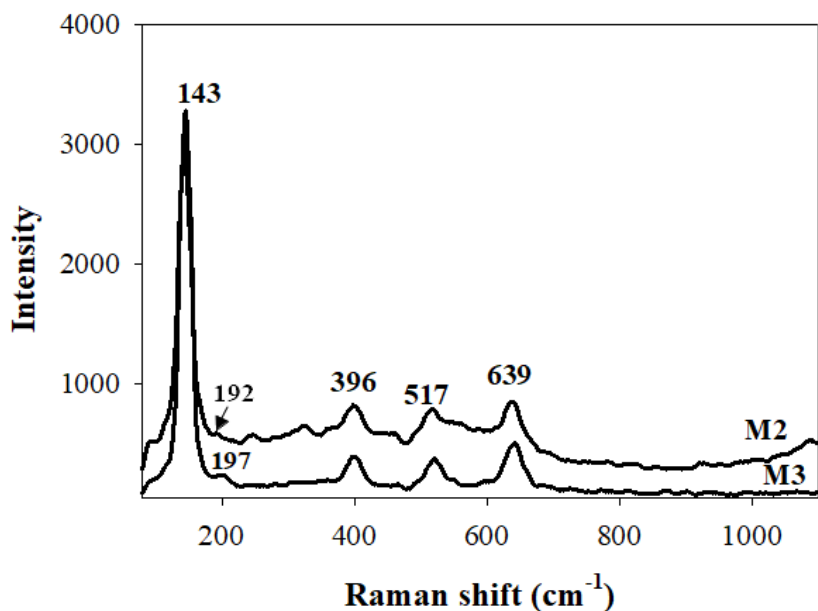
شکل ۲-۴: طیف های XRD نمونه های با غلظت های مختلف محلول اسپری.

با تحلیل این داده‌ها می‌توان به اطلاعات مهم دیگر از جمله فاصله ی بین صفحات بلوری (d_{hkl}) معادله ی (۱-۲)، اندازه بلورکها (D) معادله (۲-۲)، کرنش‌های بلوری (ϵ) معادله (۳-۲)، و چگالی دررفتگی‌ها (δ) معادله ی (۴-۲)، ثابت‌های شبکه معادله ی (۵-۲). در ماده پی‌برد که با توجه به نتایج به دست آمده ملاحظه می‌شود که ثابت شبکه به قدر قابل توجهی با مقادیر استاندارد مطابقت دارد [۲۸]. نتیجه این محاسبات در جدول ۴-۱ ارائه گردیده است.

جدول ۴-۱: آنالیز ساختاری وابسته به نمونه- M^3 برای جهت گیری ترجیحی (۱۰۱).

نمونه	2θ (degree)	FWHM (degree)	D (nm)	δ ($\times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$)	ε ($\times 10^{-3}$)	d (101) (Å)	ثابت شبکه (Å)	
							a=b	c
M3	۲۵/۱۳۷	۰/۵۸	۱۴/۰۶	۵/۰۵	۲/۴۶	۳/۳۳۰	۴/۴۲	۹/۵۶

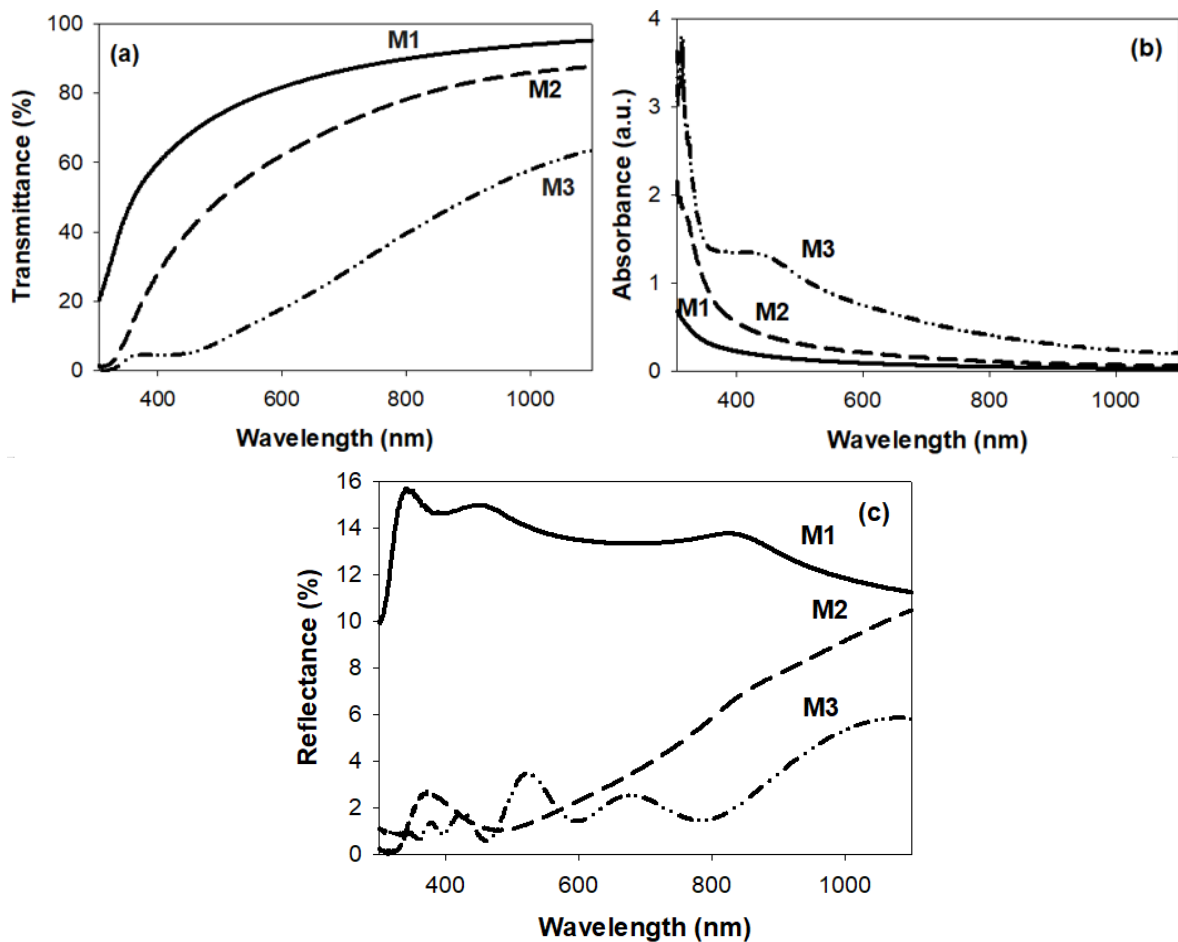
شکل ۳-۴ طیف های رامان نمونه های مورد بررسی را نشان می دهد. لازم به ذکر است که نمونه M1 با کمترین ضخامت فاقد طیف رامان قابل ارائه می باشد. با توجه به این طیف ملاحظه می شود که قله های شاخص در این لایه ها بترتیب در ۱۴۳، ۱۹۷، ۳۹۷، ۵۱۸، 634 cm^{-1} متناظر با نتایج گزارش شده توسط ماهیت و همکاران [۳۱] بوده که موید تشکیل فاز آناتاز در این نمونه ها است.



شکل ۳-۴: طیف های رامان نمونه های سنتز شده با غلظت های مختلف محلول.

۳-۲-۴ خواص اپتیکی

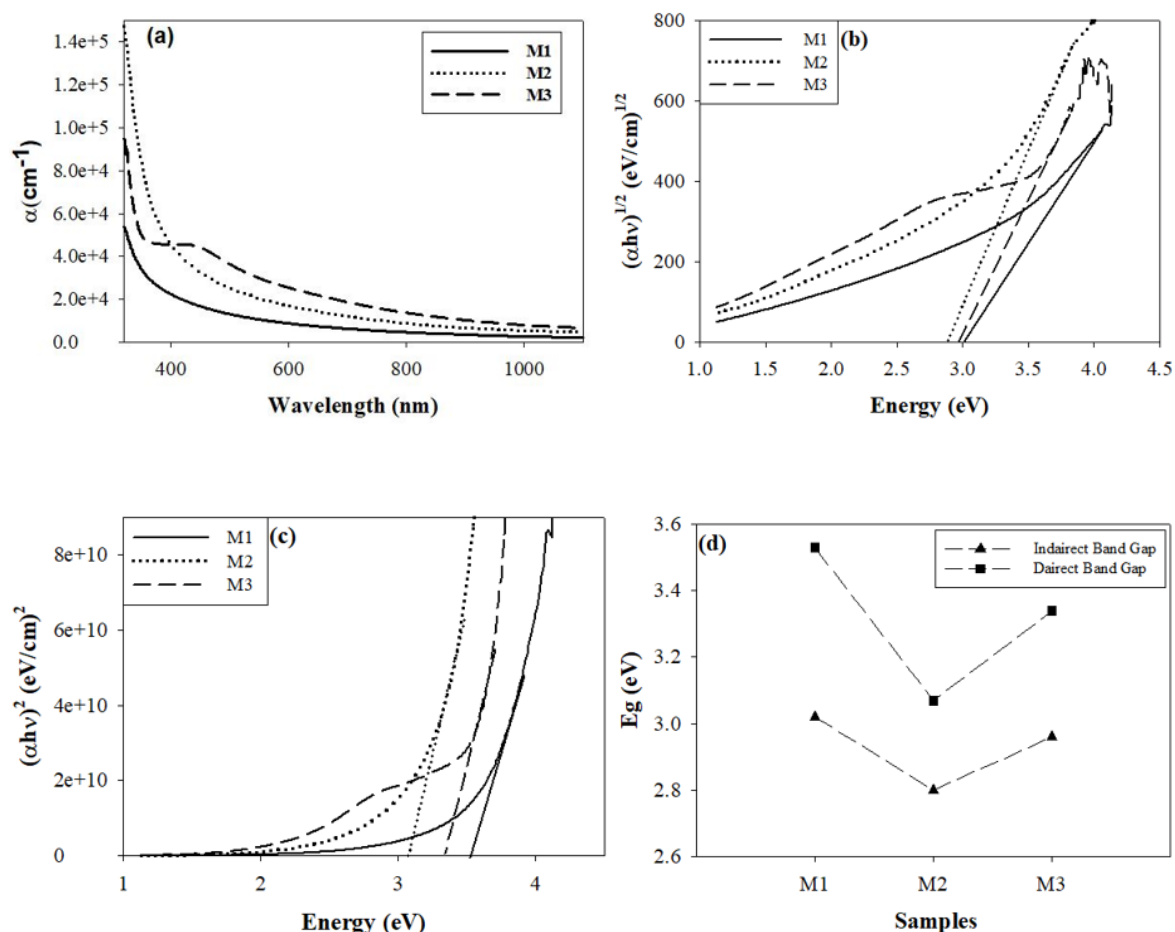
شکل ۴-۴ طیف های عبور، جذب و بازتاب اپتیکی لایه های نازک سنتز شده را نشان می دهد. این نتایج نشانگر آن است که با افزایش غلظت محلول، عبور اپتیکی کاهش و جذب لایه ها افزایش یافته است. این تغییرات می تواند عمدتاً ناشی از تفاوت در میزان نواقص بلوری و نیز ضخامت لایه ها باشد. تغییرات میزان بازتاب لایه ها می تواند تحت تاثیر مورفولوژی سطح قرار گرفته باشد.



شکل ۴-۴: طیف های عبور (a) و جذب (b) و بازتاب (c) اپتیکی نمونه های مورد مطالعه.

شکل (۴-۵) (a) نشان می دهد که در محدوده ی طول موج های کوتاه به دلیل گذار نوار به نوار و تفاوت در ضخامت لایه ها ضریب جذب افزایش یافته است. اکنون با معلوم شدن ضریب جذب لایه ها

می‌توان بزرگی گاف نواری آن‌ها را به کمک رابطه (۲-۷) و برون‌یابی بخش خطی نمودار در انرژی‌های بالا با محور افقی به ازای $\alpha = 0$ تعیین کرد. این نتایج حاکی از آن است که گاف نواری غیرمستقیم نمونه‌ها با افزایش غلظت محلول از ۳/۰۲ به ۲/۸ کاهش و سرانجام به ۲/۹۶ eV افزایش یافته است. این تغییرات می‌تواند متأثر از نواقص شبکه‌ای و عدم تناسب عنصری ترکیبی مواد (عمدتاً متأثر از تهی‌جاها یا اکسیژن) باشد [۳۲]. در شکل ۴-۵ (d) نموداری از مقایسه تغییرات گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم رسم شده است که نشان می‌دهد این نمونه‌ها دارای گاف نواری غیرمستقیم می‌باشند.

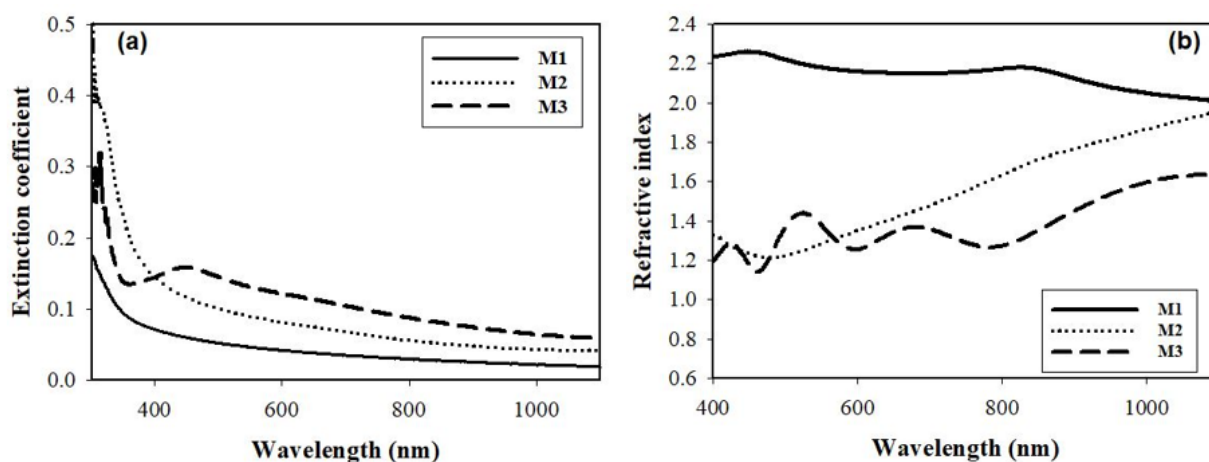


شکل ۴-۵: تغییرات (a) ضریب جذب و (b) گاف نواری غیر مستقیم و (c) گاف نواری مستقیم و (d) مقایسه تغییرات

گاف نواری غیر مستقیم و مستقیم نمونه های سنتز شده در غلظت های مختلف.

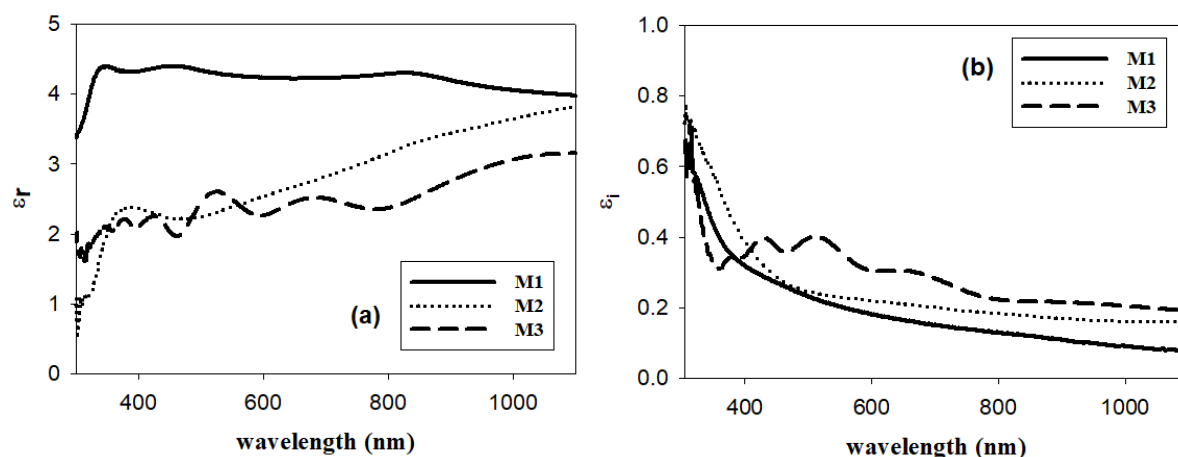
۴-۲-۴ ضرایب اپتیکی

شکل های ۴-۶ (a) و (b) نمودارهای ضریب خاموشی و ضریب شکست نمونه ها را نشان می دهد. چنانچه پیدا ست ضریب خاموشی (رابطه ۲-۸) با افزایش غلظت محلول در ناحیه مرئی کوچکتر از ناحیه فرابنفش می باشد که با توجه به گاف نواری در این نمونه ها قابل انتظار است. شکل ۴-۶ (b) نمودار تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج را با استفاده از رابطه (۲-۱۲) بدست آمده نشان می دهد. این داده ها در ناحیه ی طول موجی بلندتر از ۶۰۰ nm نشانگر آن است که با افزایش غلظت محلول به مرور از مقدار ضریب شکست ماده کاسته شده است که می تواند ناشی از تفاوت در میزان تناسب عنصری نمونه ها و همچنین تراکم حامل های آزاد در آن ها باشد. با افزایش غلظت محلول ضریب شکست در ناحیه طول موج های بالا با توجه به شرایط سنتز شده ۱/۸ تا ۲/۴ گزارش شده است [۸].



شکل ۴-۶: (a) تغییرات ضریب خاموشی و (b) ضریب شکست نمونه های سنتز شده بر حسب تابعی از طول موج در غلظت های مختلف محلول اسپری.

ضرایب حقیقی و موهومی ثابت دی الکتریک با استفاده از روابط (۲-۱۰) و (۲-۱۱) محاسبه شده است. شکل ۴-۷ (a) و (b) تغییرات ثابت های دی الکتریک حقیقی (ϵ_r) و موهومی (ϵ_i) بر حسب طول موج را نشان می دهد. چنانچه انتظار می رود تغییرات این دو کمیت به ترتیب منتظر با تغییرات ضریب شکست و ضریب خاموشی هستند. این روند در دیگر مقالات نیز دیگر گزارش شده است [۸].



شکل ۴-۷: $\epsilon_r(a)$ و $\epsilon_i(b)$ در نمونه‌های مورد بررسی.

۴-۲-۵ نتیجه گیری

لایه‌های نازک نانو ساختار دی اکسید تیتانیوم (TiO₂) به روش اسپری پایرولیز با نسبت حجم‌های مختلف محلول تیتانیوم تترا ایزو پروپک سایید (TTIP) و اتانول (۱:۱)، (۲:۱)، (۳:۱) بر روی زیرلایه شیشه لایه نشانی شدند. تصاویر FESEM وابستگی مورفولوژی سطح و ضخامت نمونه‌ها به تغییرات غلظت محلول را نشان می‌دهد که با افزایش غلظت محلول ضخامت نمونه‌ها افزایش می‌یابد. طیف XRD نشان می‌دهد که با افزایش غلظت محلول شاهد بلورینگی ماده از حالت آمورف به حالت بلوری با جهت گیری ترجیحی (۱۰۱) هستیم. طیف رامان نمونه‌ها نشان دهنده شکل گیری فاز آناتاز در نمونه‌های M2 و M3 می‌باشد. تحلیل داده‌های اپتیکی نشان داد که گاف نواری اپتیکی غیرمستقیم نمونه‌ها بسته به میزان حضور ناراستی‌های بلوری (عمدتاً تهی‌جا‌های اکسیژن) تغییر پیدا کرده‌اند.

۳-۴ مطالعه اثر دمای زیر لایه بر مورفولوژی، خواص ساختاری و

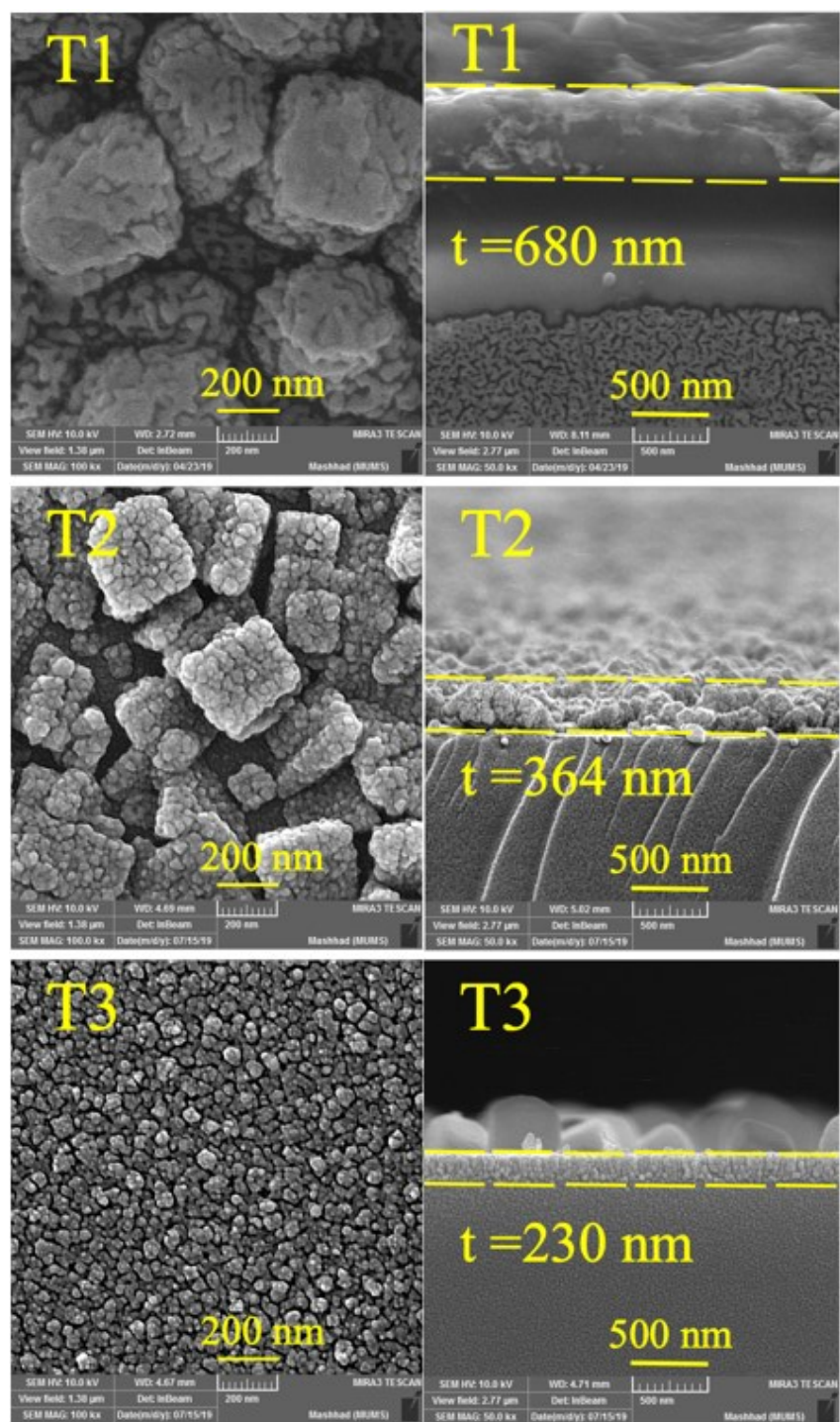
اپتیکی لایه‌های نازک نانو ساختار TiO_2 تهیه شده به روش

اسپری پایرولیز

با توجه به نتایج بخش ۲-۴ دریافتیم نمونه M3 از شرایط بلورینگی مناسب‌تری در مقایسه با دو نمونه‌ی دیگر برخوردار است. در این بخش محلول اسپری به کار گرفته شده با شرایط نسبت حجمی مساوی از محلول تیتانیوم تترا ایزو پروپکساید (TTIP) و اتانول (۱:۱) بر روی زیر لایه‌ی شیشه در دماهای مختلف به ترتیب نمونه‌های $T1=385^{\circ}C$ (همان نمونه‌ی M3)، $T2=425^{\circ}C$ و $T3=475^{\circ}C$ اسپری شد.

۱-۳-۴ مورفولوژی سطح

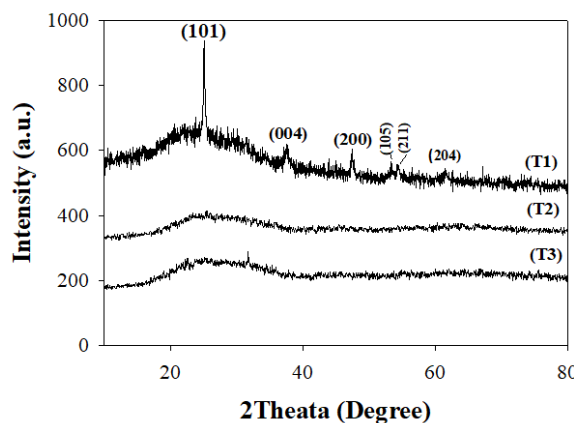
شکل ۴-۸ تصاویر مربوط به مورفولوژی سطح نمونه‌ها را از بالا و کنار (مقطع عرضی) نشان می‌دهد. چنانچه پیداست سطح لایه‌ها متشکل از دانه‌هایی برجسته بوده که با افزایش دمای زیر لایه ابعاد این دانه‌ها رو به کاهش گذارده و سطح لایه صاف و تخت شده است. علاوه بر این تصاویر مقطع عرضی نشانگر آن است که با افزایش دمای زیر لایه، ضخامت لایه‌های سنتز شده به مرور از ۶۸۰ به ۳۶۴ و سرانجام ۲۹۵ nm کاهش یافته اند. این کاهش ضخامت می‌تواند ناشی از اثر شار هوای رو به بالا باشد که باعث می‌شود برخی از ذرات محلول اسپری نتوانند به زیر لایه برسند.



شکل ۴-۱: تصاویر FESEM نمونه های مورد بررسی از بالا (ستون سمت چپ) و کنار (ستون سمت راست).

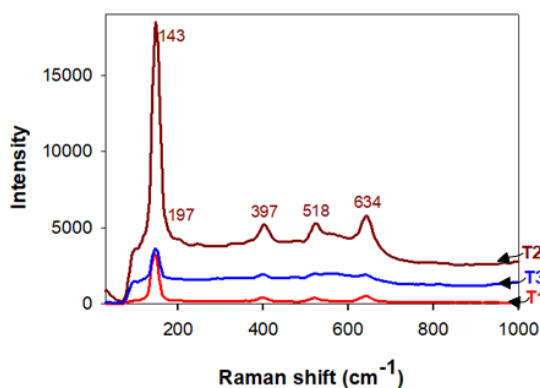
۲-۳-۴ خواص ساختاری

شکل ۴-۱۰ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) را برای نمونه‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد. این نتایج گویای آن است که با افزایش دمای زیرلایه، لایه سنتز شده از حالت بلوری (نمونه‌ی T1) در فاز آناتاز با جهت‌گیری ترجیحی (۱۰۱) مطابق با کارت استاندارد (JCPDS card No. 01-071-1169) به حالت آمورف (نمونه‌ی T2 و T3) تغییر ساختار داده‌اند. با افزایش بیشتر دما، از نظم بلوری و ضخامت لایه‌ها کاسته شده و لایه‌ها دارای ساختار آمورف می‌شوند.



شکل ۴-۱۰: طیف های XRD نمونه‌های با دماهای مختلف زیرلایه.

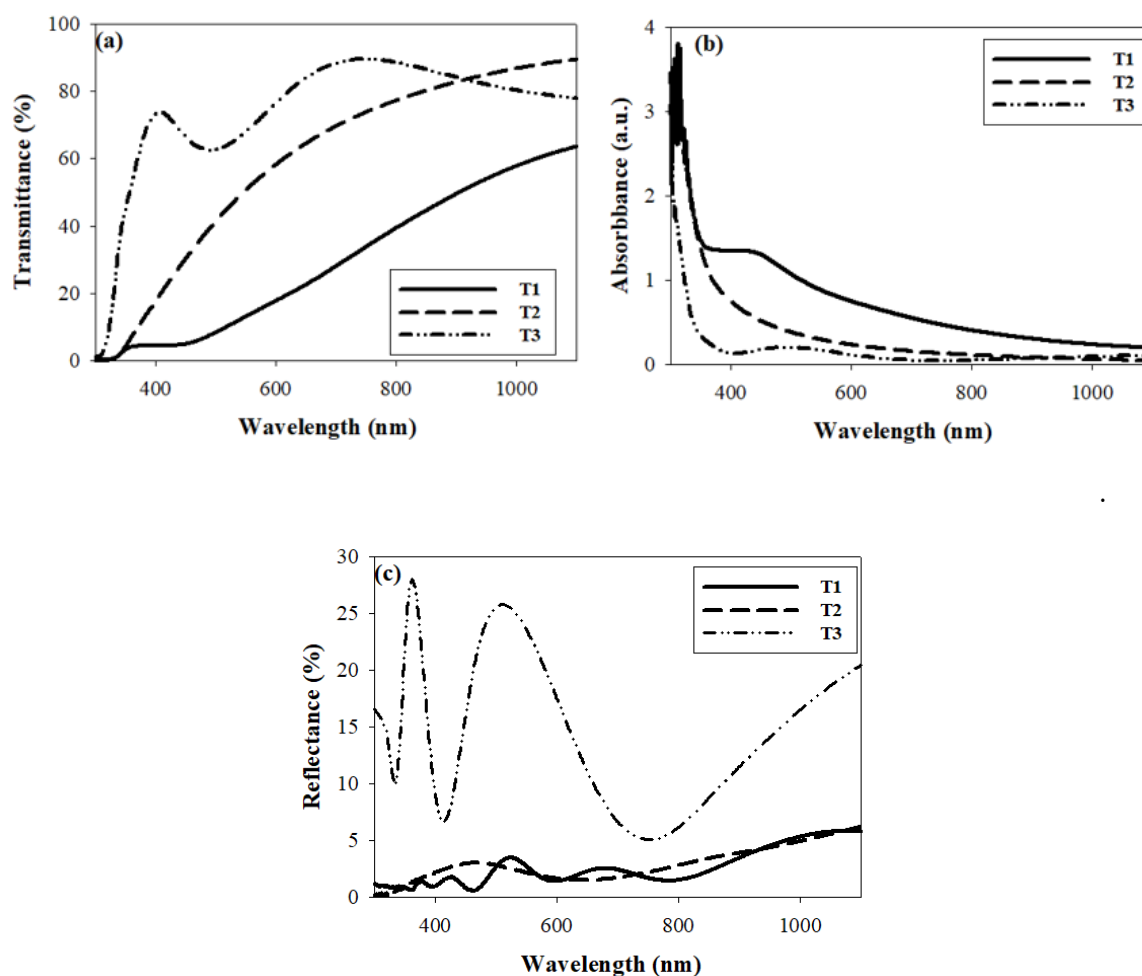
شکل ۴-۱۱ طیف های رامان نمونه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد. با توجه به این طیف ملاحظه می‌شود که قله‌های شاخص در این لایه‌ها بترتیب در ۱۴۳، ۱۹۷، ۳۹۷، ۵۱۸، ۶۳۴ cm^{-1} متناظر با نتایج گزارش شده بوده که موید تشکیل فاز آناتاز در این نمونه‌ها است [۳۱].



شکل ۴-۱۱: طیف های رامان نمونه‌های سنتز شده با دما های مختلف زیرلایه.

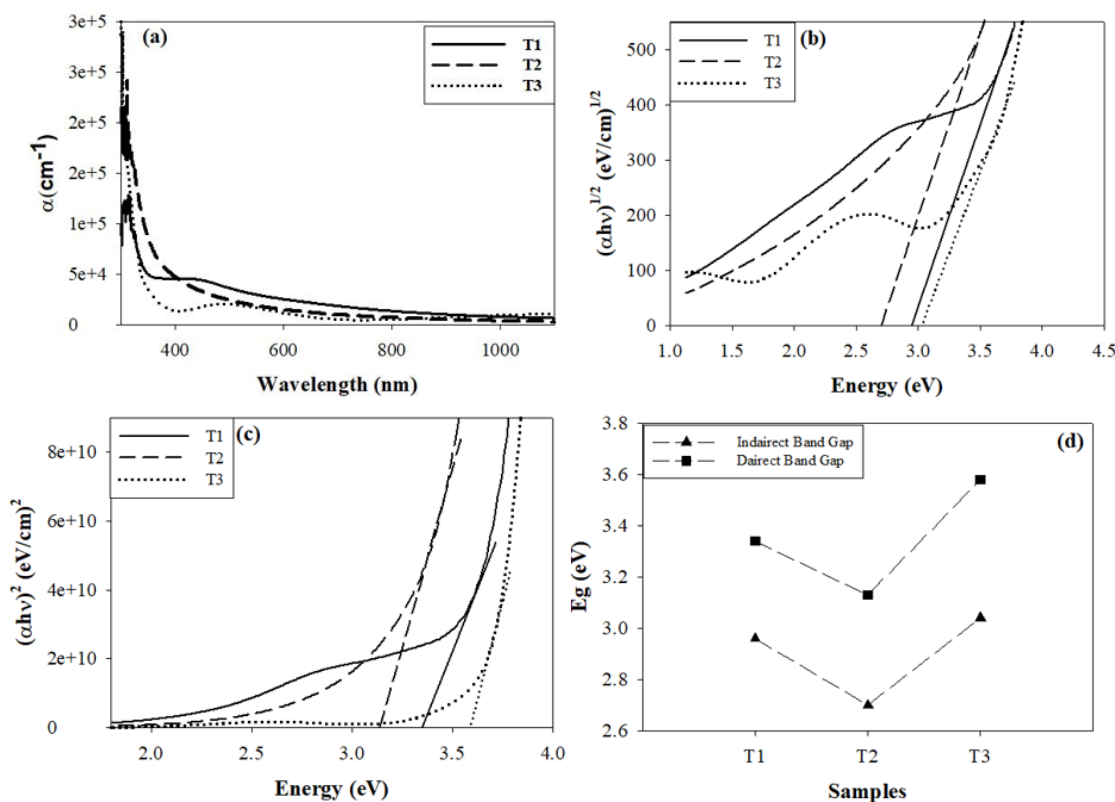
۳-۳-۴ خواص اپتیکی

شکل ۴-۱۲ طیف‌های عبور، جذب و بازتاب اپتیکی لایه‌های نازک سنتز شده را نشان می‌دهد. این نتایج نشانگر آن است که با افزایش دمای زیرلایه، عبور و بازتاب اپتیکی افزایش و جذب لایه‌ها کاهش یافته است. این تغییرات می‌تواند عمدتاً ناشی از تفاوت در میزان تخلخل سطح، نواقص بلوری و نیز ضخامت لایه‌ها باشد. تغییرات میزان بازتاب لایه‌ها می‌تواند تحت تاثیر مورفولوژی سطح قرار گرفته باشد.



شکل ۴-۱۲: طیف های عبور (a) و جذب (b) و بازتاب (c) اپتیکی لایه‌های اکسید تیتانیوم تهیه شده در دماهای مختلف زیرلایه.

شکل ۴-۱۳ (a) تغییرات طول موجی ضریب جذب نمونه‌ها را نشان می‌دهد این داده‌ها حاکی از آن است که در محدوده ی طول موج‌های کوتاه به دلیل وقوع گذار نوار به نوار در لایه ها میزان ضریب جذب افزایش یافته است. اکنون با معلوم شدن ضریب جذب لایه‌ها بزرگی گاف نواری آن‌ها به کمک رابطه (۲-۷) و برون یابی بخش خطی نمودار در انرژی‌های بالا با محور افقی به ازای $\alpha = 0$ تعیین شده‌اند. نتایج بدست آمده شکل ۴-۱۳ (b) حاکی از آن است که هر سه نمونه دارای گاف نواری غیرمستقیم می‌باشند. انتظار می‌رود [۳۲] تفاوت در مقادیر گاف نواری این نمونه ها ناشی از تفاوت در میزان تناسب عنصری نمونه‌ها (عمدتاً تهی‌جای اکسیژن) همچنین تغییرات پهنای دنباله نواری ناشی از میزان نواقص بلوری در آن‌ها باشد. گاف نواری نمونه‌ها با افزایش دمای زیرلایه از ۲/۹۶ به ۲/۷ کاهش و سرانجام به ۳/۰۴ eV افزایش یافته است.

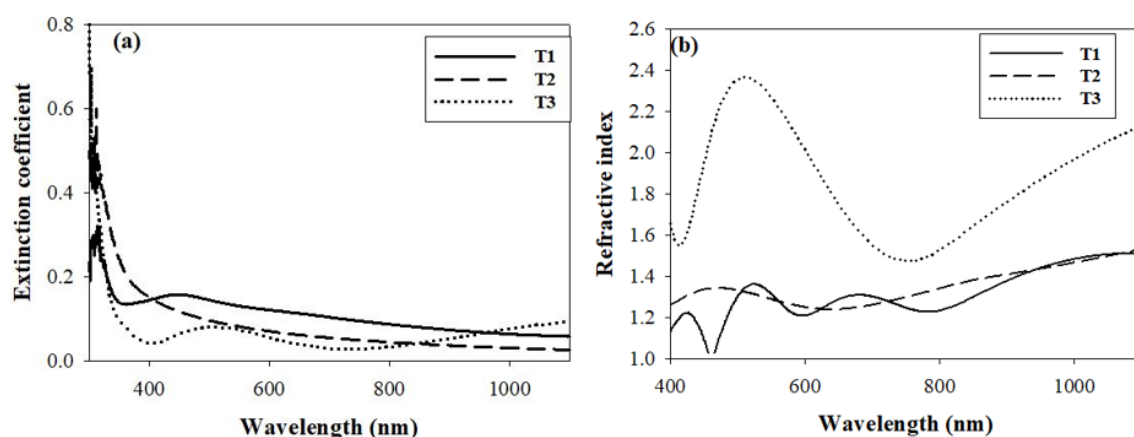


شکل ۴-۱۳: تغییرات (a) ضریب جذب و (b) گاف نواری غیر مستقیم و (c) گاف نواری مستقیم و (d) مقایسه

تغییرات گاف نواری غیر مستقیم و مستقیم نمونه های سنتز شده در دماهای مختلف زیرلایه.

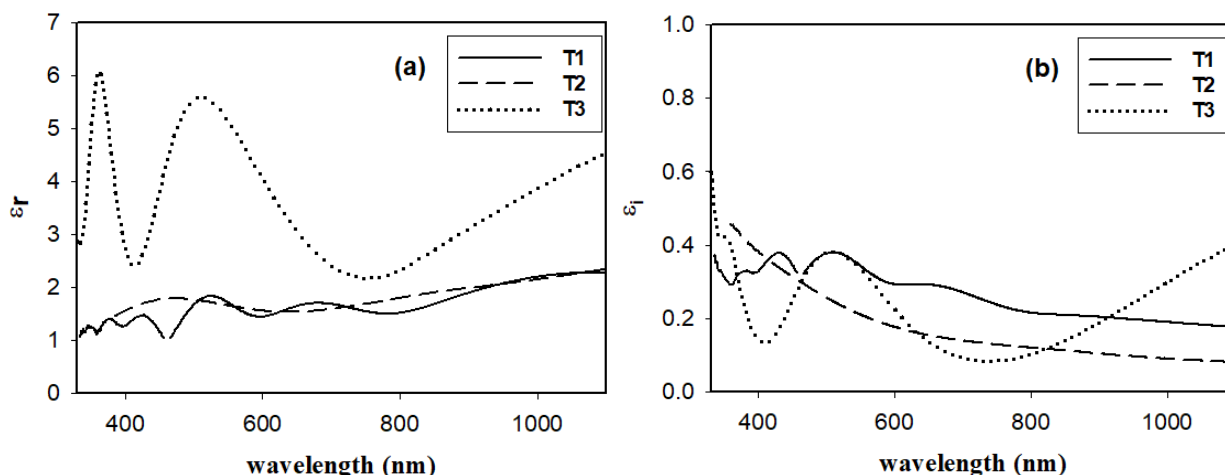
۴-۳-۴ ضرایب اپتیکی

شکل های ۴-۱۴ (a) و (b) نمودارهای ضریب خاموشی و ضریب شکست نمونه‌ها را نشان می‌دهد. چنانچه پیداست ضریب خاموشی (رابطه ۲-۸) با افزایش دمای زیرلایه در ناحیه مرئی کوچکتر از ناحیه فرابنفش می‌باشد که با توجه به گاف نواری در این نمونه‌ها قابل انتظار است. شکل ۴-۱۴ (b) نمودار تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج را با استفاده از رابطه (۲-۱۲) بدست آمده نشان می‌دهد. این داده‌ها در ناحیه ی طول موجی بلندتر از ۶۰۰ nm نشانگر آن است که با افزایش دمای زیرلایه به مرور از مقدار ضریب شکست ماده کاسته شده است که می‌تواند ناشی از تفاوت در میزان تناسب عنصری نمونه‌ها و همچنین تراکم حامل‌های آزاد در آن‌ها باشد. با افزایش دمای زیرلایه ضریب شکست در ناحیه طول موج‌های بالا با توجه به شرایط سنتز شده ۱/۸ تا ۲/۴ گزارش شده است [۸].



شکل ۴-۱۴: بستگی طول موجی (a) ضریب خاموشی و (b) ضریب شکست نمونه های سنتز شده در دماهای مختلف زیرلایه.

ضرایب حقیقی و موهومی ثابت دی الکتریک با استفاده از روابط (۲-۱۱) و (۲-۱۲) محاسبه شده است. شکل ۴-۱۵ (a و b) تغییرات ثابت های دی الکتریک حقیقی (ϵ_r) و موهومی (ϵ_i) بر حسب طول موج را نشان می‌دهد. چنانچه انتظار می‌رود تغییرات این دو کمیت به ترتیب متناظر با تغییرات ضریب شکست و ضریب خاموشی هستند. این روند در دیگر مقالات نیز دیگر گزارش شده است [۸].



شکل ۴-۱۵: $\epsilon_1(a)$ و $\epsilon_2(b)$ در نمونه‌های مورد بررسی.

۵-۳-۴ نتیجه گیری

محلول اسپری شامل مقدار مشخصی از محلول تیتانیوم تترا ایزوپروپوکساید (TTIP)، به نسبت حجم به اتانول (۱:۱) بر روی زیر لایه‌های شیشه‌ای با دمای مختلف به ترتیب نمونه‌های $T1=385^{\circ}\text{C}$ (همان نمونه‌ی M3)، $T2=425^{\circ}\text{C}$ و $T3=475^{\circ}\text{C}$ اسپری شد. تصاویر FESEM وابستگی مورفولوژی سطح و ضخامت نمونه‌ها به تغییرات غلظت محلول را نشان می‌دهد که با افزایش دماهای مختلف زیر لایه ضخامت نمونه‌ها کاهش می‌یابد. طیف XRD نشان می‌دهد که با افزایش غلظت محلول شاهد بلورینگی ماده از حالت بلوری با جهت گیری ترجیحی (۱۰۱) به حالت آمورف هستیم. طیف رامان نمونه‌ها نشان دهنده شکل‌گیری فاز آنتاز در نمونه‌ها می‌باشد. تحلیل داده‌های اپتیکی نشان داد که گاف نواری اپتیکی غیرمستقیم نمونه‌ها بسته به میزان حضور ناراستی‌های بلوری (عمدتاً تهی‌جاها یا اکسیژن) تغییر پیدا کرده‌اند.

۴-۴ مطالعه تاثیر بازپخت بر خواص فیزیکی لایه‌های سنتز شده

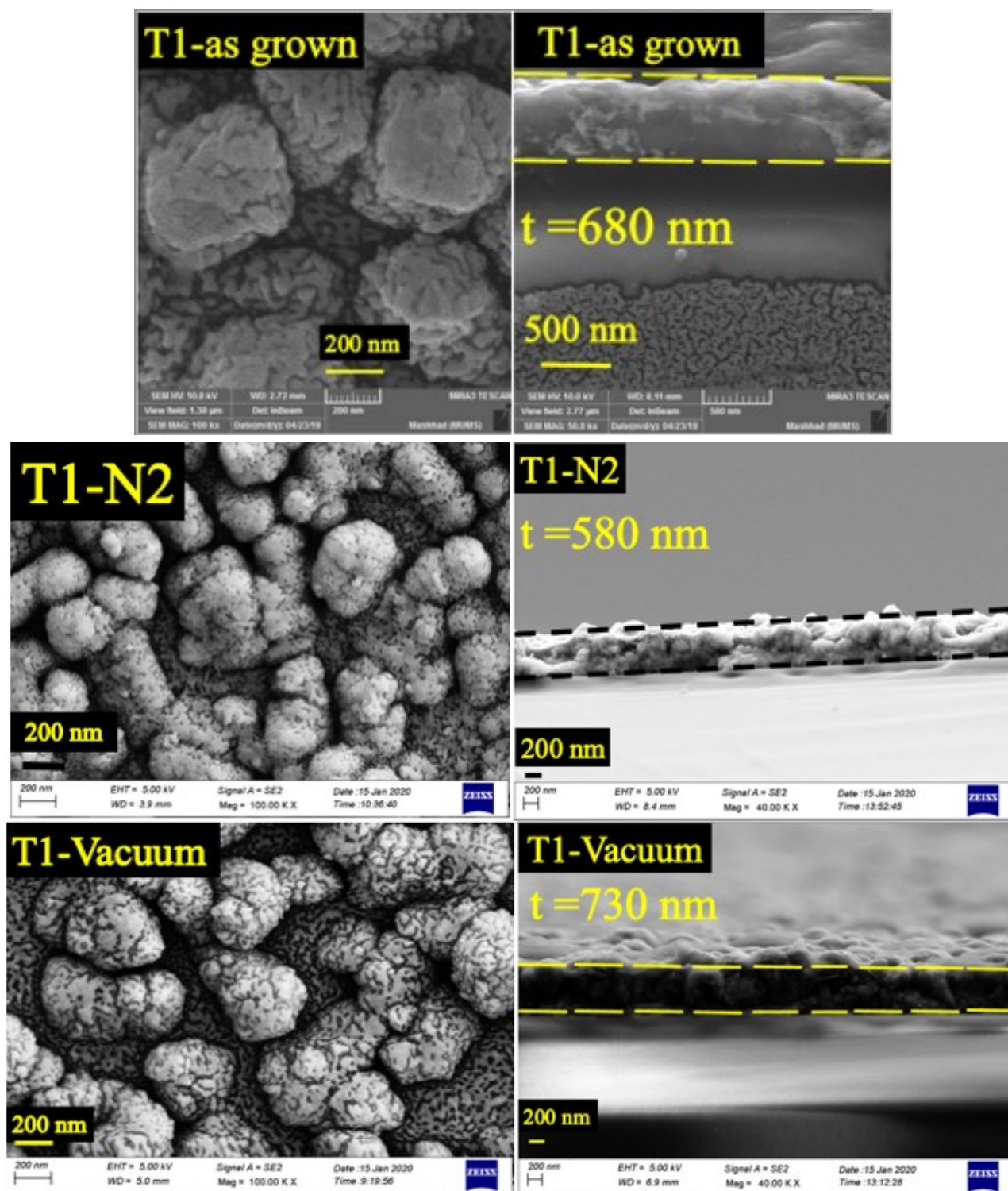
در این بخش به بررسی اثر بازپخت بر روی خواص فیزیکی لایه‌های نازک تهیه شده با دماهای

مختلف زیرلایه، (نمونه‌های $T_1=385^{\circ}\text{C}$ ، $T_2=425^{\circ}\text{C}$ ، $T_3=475^{\circ}\text{C}$)، که تحت شرایط یکسان در داخل کوره تیوبی در دمای 550°C (با شیب دمایی $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) به مدت ۲ ساعت در دو محیط متفاوت گاز نیتروژن و خلأ مورد بازپخت قرار گرفته اند، پرداخته‌ایم.

۱-۴-۴ نمونه $T1$

۱-۱-۴-۴ مورفولوژی سطح

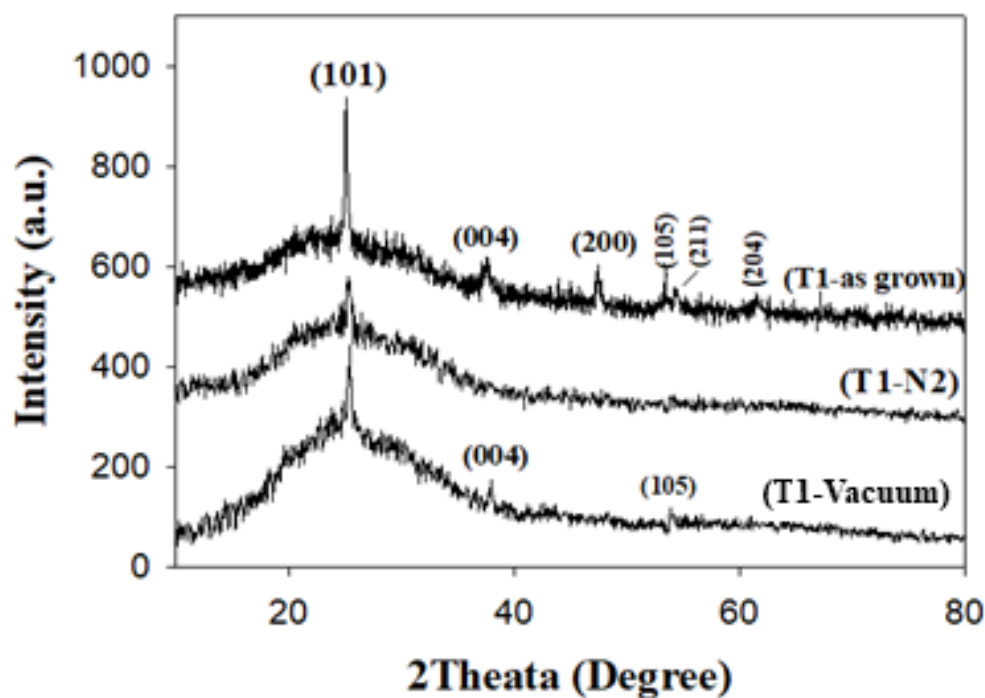
شکل ۱۶-۴ تصاویر مربوط به مورفولوژی سطح نمونه‌ی $T1$ را از بالا و کنار (مقطع عرضی) در حالت نمونه‌ی تازه رشد یافته و بعد از بازپخت در خلأ و گاز نیتروژن را نشان می‌دهد. چنانچه پیداست سطح لایه‌ها متشکل از دانه‌هایی برجسته بوده که با انجام بازپخت ابعاد این دانه‌ها رو به افزایش گذارده است. علاوه بر این تصاویر مقطع عرضی نشانگر آن است که با انجام بازپخت، ضخامت لایه‌های سنتز شده تغییر کرده است به طوریکه در محیط گاز N_2 ضخامت لایه‌ها به 580 nm کاهش یافته است و در حالت خلأ ضخامت لایه‌ها به 730 nm افزایش یافته است. تغییرات افزایشی ضخامت لایه با توجه به خواص ساختاری نمونه که در ادامه آمده است می‌تواند ناشی از افزایش ابعاد بلورک‌ها پس از بازپخت در خلأ باشد اما تغییرات کاهش ضخامت در محیط گاز نیتروژن نیازمند بررسی بیشتر می‌باشد.



شکل ۴-۱۶: تصاویر FESEM نمونه های مورد بررسی از بالا (ستون سمت چپ) و کنار (ستون سمت راست).

۲-۱-۴-۴ خواص ساختاری

شکل ۱۷-۴ طیف های پراش XRD نمونه ی T1 در حالت تازه رشد یافته و بعد از بازپخت در شرایط محیطی مختلف را نشان می دهد. نتایج بدست آمده حاکی از آن است که کلیه نمونه ها دارای قله ترجیحی (۱۰۱) در فاز آناتاز می باشند. با تحلیل این داده ها می توان به اطلاعات مهم دیگر مشابه ق سمت های قبل در ماده پی برد. نتیجه این محاسبات در جدول ۲-۴ ارائه گردیده است. مشاهده می شود با بازپخت نمونه ها در اندازه بلورک ها نسبت به نمونه قبل بازپخت افزایش یافته است.



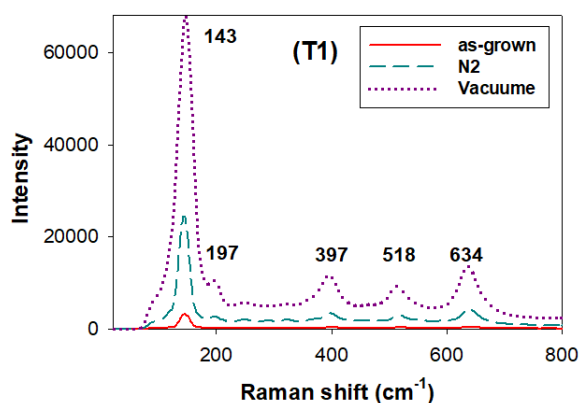
شکل ۱۷-۴: طیف های XRD نمونه های مورد بررسی قبل و بعد از بازپخت.

جدول ۴-۲: آنالیز ساختاری وابسته به ترکیب TiO_2 قبل از بازپخت و در شرایط بازپخت برای جهتگیری ترجیحی

(۱۰۱).

نمونه	2θ (degree)	FWHM (degree)	D (nm)	δ ($\times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$)	ε ($\times 10^{-3}$)	d (101) (Å)	ثابت شبکه (Å)	
							a=b	c
T1-as grown	۲۵/۱۳۷	۰/۵۸۲	۱۴/۲	۴/۹۶	۲/۴۴	۳/۳۳۰	۴/۴۲	۹/۵۶
T1-N2	۲۵/۳۹۶	۰/۴۳۲۰	۱۸/۸۵	۲/۸۱	۱/۸۳	۳/۵۰۳	–	–
T1-Vacuum	۲۵/۴۳۸	۰/۲۳۶۲	۳۴/۴۸	۰/۸۴	۱	۳/۴۹۸	۴/۳۴	۹/۵۰

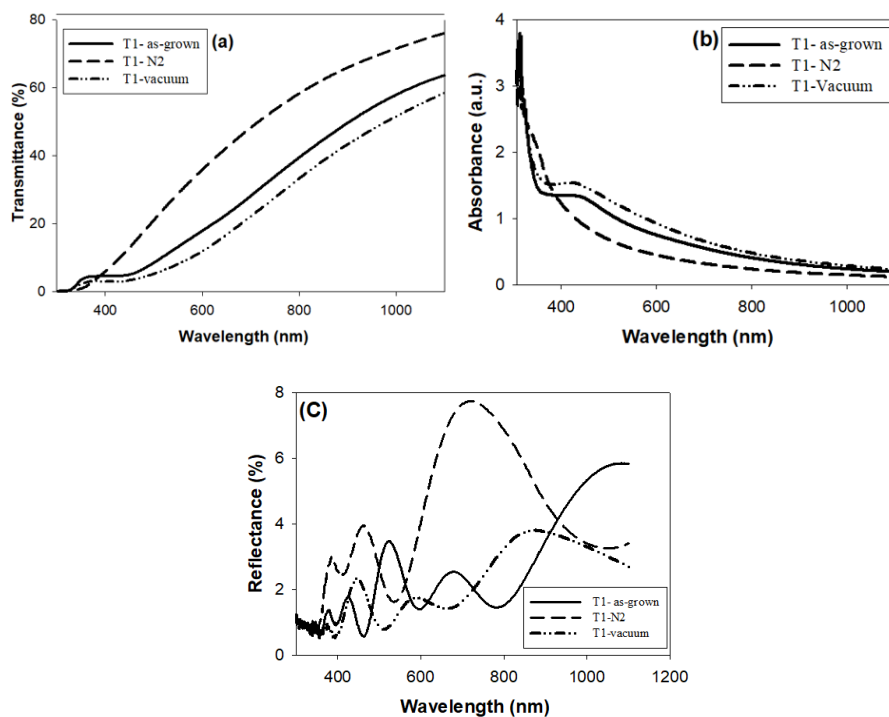
شکل ۴-۱۸ طیف های رامان نمونه های مورد بررسی را نشان می دهد. قله های شاخص در این لایه ها با شدت های متفاوت به ترتیب در ۱۴۳، ۱۹۷، ۳۹۷، ۵۱۸، ۶۳۴ cm^{-1} متناظر با نتایج گزارش شده بوده که موید تشکیل فاز آناتاز در این نمونه ها است.



شکل ۴-۱۸: طیف های رامان نمونه T1 در حالت تازه رشد یافته و بعد از بازپخت.

۳-۱-۴-۴ خواص اپتیکی

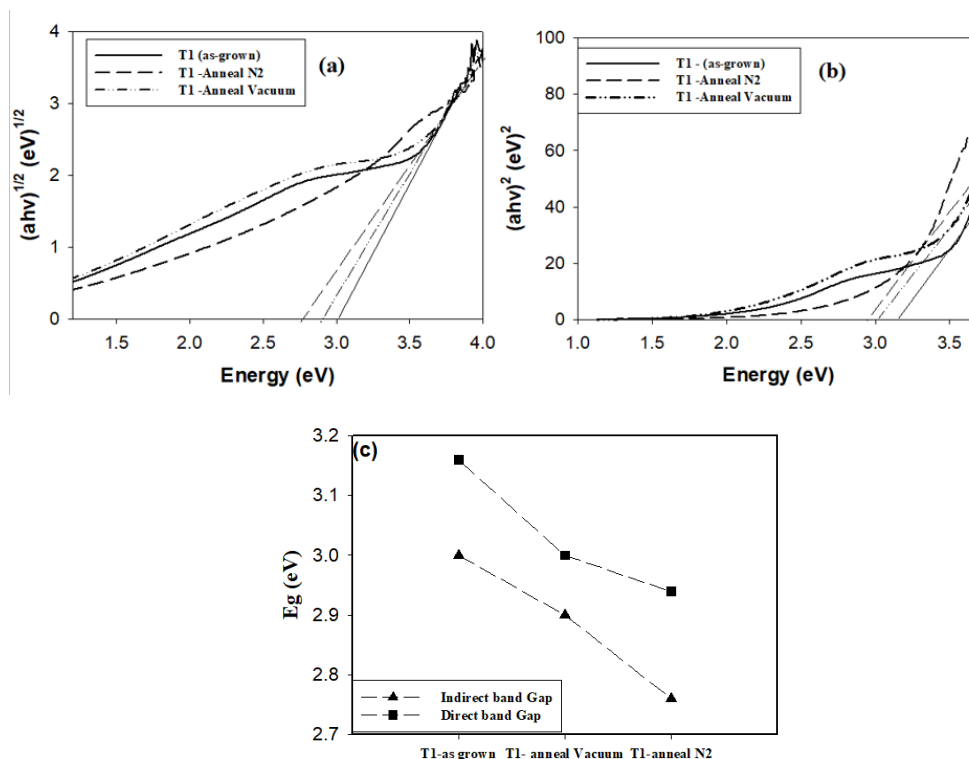
شکل ۴-۱۹ تغییرات طیف‌های عبور و جذب و بازتاب اپتیکی لایه‌های نازک T1 قبل از بازپخت و بعد از بازپخت را نشان می‌دهد. این نتایج نشانگر آن است که در محیط گاز N2 در مقایسه با حالت قبل از بازپخت، در محدوده‌ی مرئی عبور اپتیکی افزایش و در نتیجه جذب لایه‌ها کاهش یافته است، ولی بازپخت در محیط خلا عبور اپتیکی نسبت به حالت قبل از بازپخت کاهش و در نتیجه جذب لایه‌ها افزایش یافته است، این تغییرات می‌تواند عمدتاً ناشی از تفاوت در میزان نواقص بلوری و نیز ضخامت لایه‌ها باشد. تغییرات میزان بازتاب لایه‌ها می‌تواند تحت تاثیر مورفولوژی سطح قرار گرفته باشد.



شکل ۴-۱۹: طیف‌های عبور و جذب و بازتاب اپتیکی نمونه T1 قبل و بعد از بازپخت.

اکنون با معلوم شدن جذب لایه‌ها می‌توان بزرگی گاف های نواری آن‌ها به کمک رابطه (۲-۷) و برون یابی بخش خطی نمودار در انرژی‌های بالا با محور افقی به ازای $a = 0$ تعیین کرد. نمودار ۴-۲۰(c) تغییرات گاف نواری نمونه‌ی T1 را در شرایط تازه رشد یافته و همچنین بازپخت شده را نشان می‌دهد. این

نتایج حاکی از آن است که گاف های نواری مستقیم و غیرمستقیم نمونه ی T1 پس از بازپخت کاهش یافته است. این کاهش میتواند ناشی از افزایش ایجاد شده در ابعاد بلورکها در این نمونه ها و در نتیجه وقوع پدیده محدودیت کوانتومی باشد.



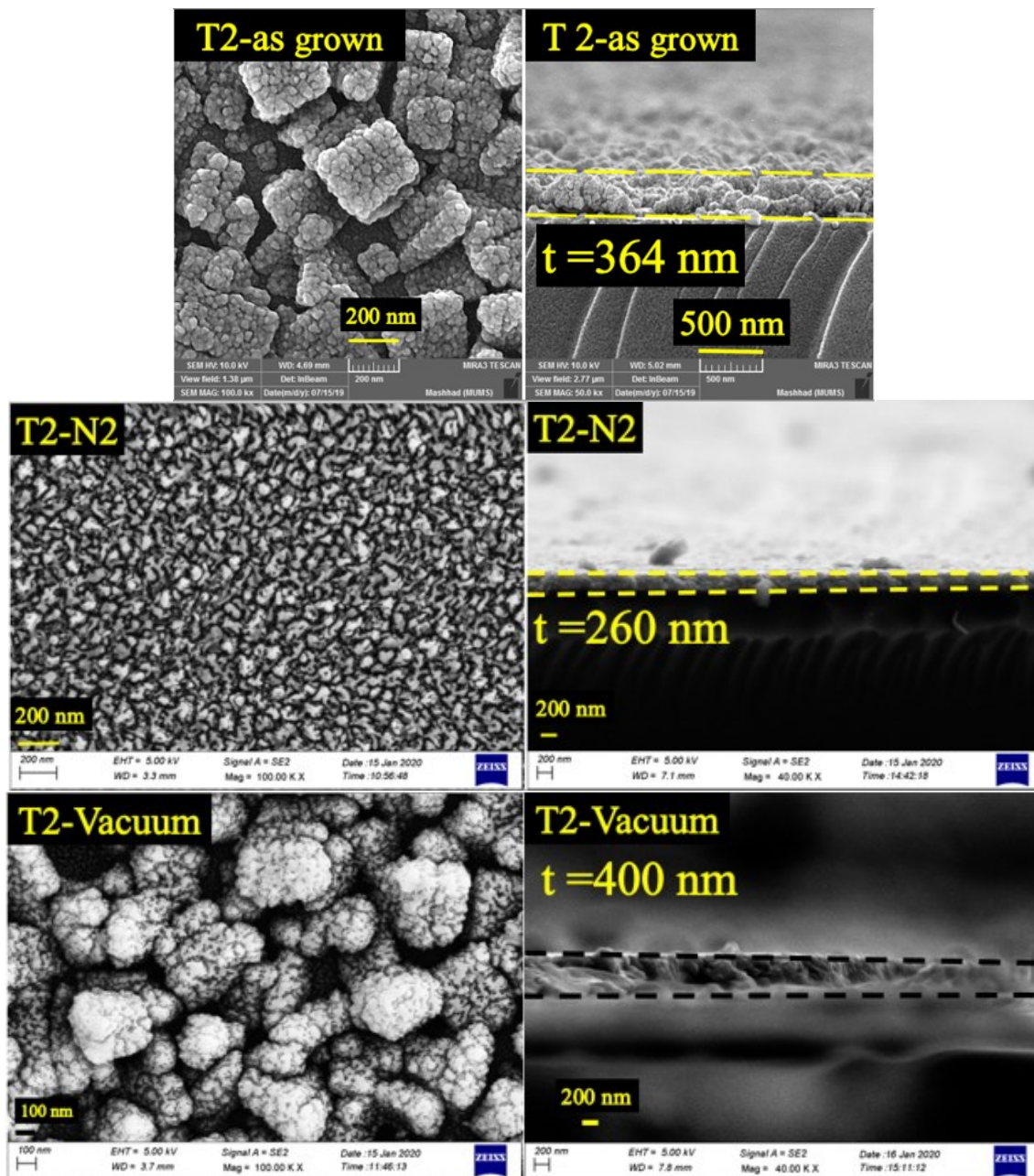
شکل ۲-۴: تغییرات گاف نواری (a) غیرمستقیم و (b) مستقیم و (c) مقایسه تغییرات گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم نمونه ی T1 قبل از بازپخت و بعد از بازپخت.

۲-۴-۴ نمونه T2

۱-۲-۴-۴ مورفولوژی سطح

شکل ۲-۴ تا تصاویر مربوط به مورفولوژی سطح نمونه های T2 را از بالا و کنار (مقطع عرضی) در حالت نمونه ی تازه رشد یافته و بعد از بازپخت نشان می دهد. چنانچه پیداست سطح لایه ها متشکل از دانه هایی برجسته بوده که با انجام بازپخت ابعاد این دانه ها رو به افزایش گذارده است. علاوه بر این تصاویر مقطع عرضی نشانگر آن است که با انجام بازپخت، ضخامت لایه های سنتز شده تغییر کرده است و در

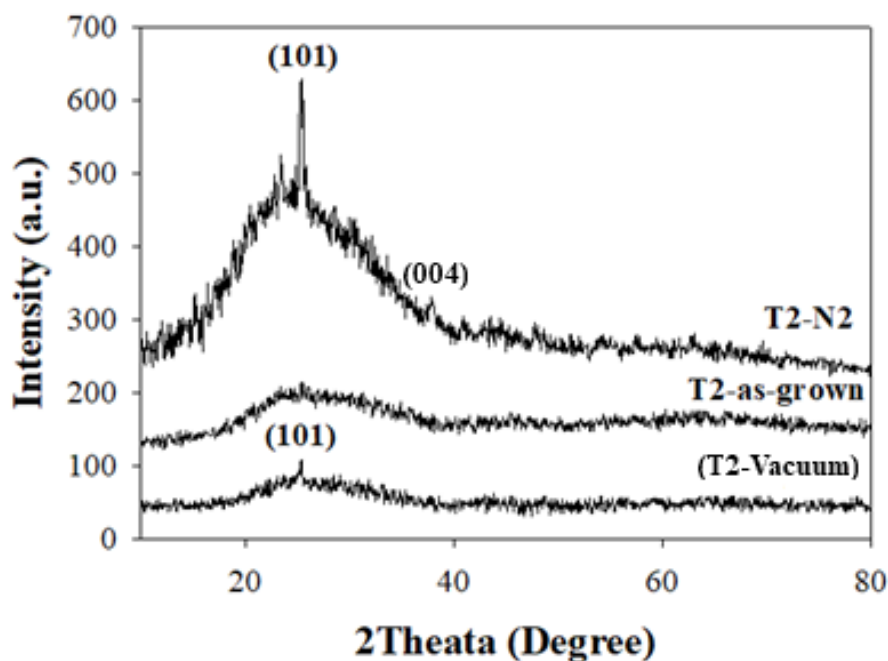
حالت بازپخت نمونه‌ها در محیط گاز N_2 ضخامت لایه‌ها به 260 nm کاهش و در خلا ضخامت لایه‌ها به 400 nm افزایش یافته است. تغییرات افزایشی ضخامت لایه با توجه به خواص ساختاری نمونه که در ادامه آمده است می‌تواند ناشی از افزایش ابعاد بلورک‌ها پس از بازپخت در خلا باشد اما تغییرات کاهش‌ی ضخامت در محیط گاز نیتروژن نیازمند بررسی بیشتر می‌باشد



شکل ۴-۲۱: تصاویر FESEM نمونه‌های مورد بررسی از بالا (ستون سمت چپ) و کنار (ستون سمت راست).

۲-۲-۴-۴ خواص ساختاری

شکل ۲۲-۴ طیف های پراش XRD نمونه ی T2 در حالت اولیه و بعد از بازپخت را نشان می دهد. چنانچه پیداست خاصیت بلورینگی نمونه ها پس از عملیات بازپخت بهبود پیدا کرده است به طوریکه در نمونه ها بازپخت شده نمونه ی T2 که در حالت تازه رشد یافته به صورت آمورف بوده در فاز آاناتاز به حالت بلوری با قله ترجیحی (۱۰۱) درآمده اند. تحلیل این داده ها در جدول ۳-۴ ارائه گردیده است. تحلیل این داده ها، نشان گر آن است که ابعاد بلورکها در شرایط محیطی بازپخت در خلا در حدود سه برابر بیش از ابعاد بلورکها در شرایط بازپخت در گاز نیتروژن می باشد. لازم به ذکر است که در نمونه ی بازپخت شده در خلا به دلیل وجود تنها یک قله ی پراش امکان محاسبه ی مقادیر ثابت شبکه وجود ندارد.

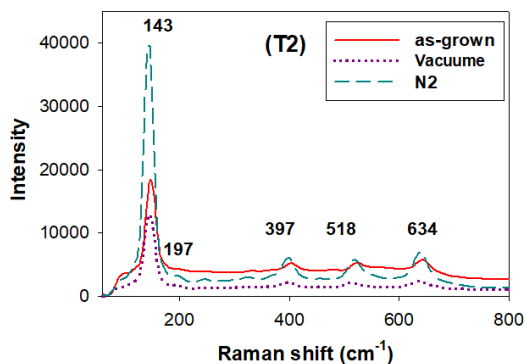


شکل ۲۲-۴ : طیف های XRD نمونه ی مورد بررسی قبل و بعد از بازپخت.

جدول ۳-۴: آنالیز ساختاری وابسته به ترکیب TiO_2 قبل از بازیخت و در شرایط بازیخت برای جهتگیری ترجیحی (۱۰۱).

نمونه	2θ (degree)	FWHM (degree)	D (nm)	δ ($\times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$)	ε ($\times 10^{-3}$)	d (101) (Å)	ثابت شبکه (Å)	
							a=b	c
T2-N2	۲۵/۳۸	۰/۲۸۸۰۲	۲۸/۲۷	۱/۲۵	۱/۲۲	۳/۵۰	۴/۳۶	۹/۵۰
T2-Vacuum	۲۵/۳۰	۰/۰۹۰۰	۹۰/۴۸	۰/۱۲۲	۰/۳۸	۳/۵۱	–	–

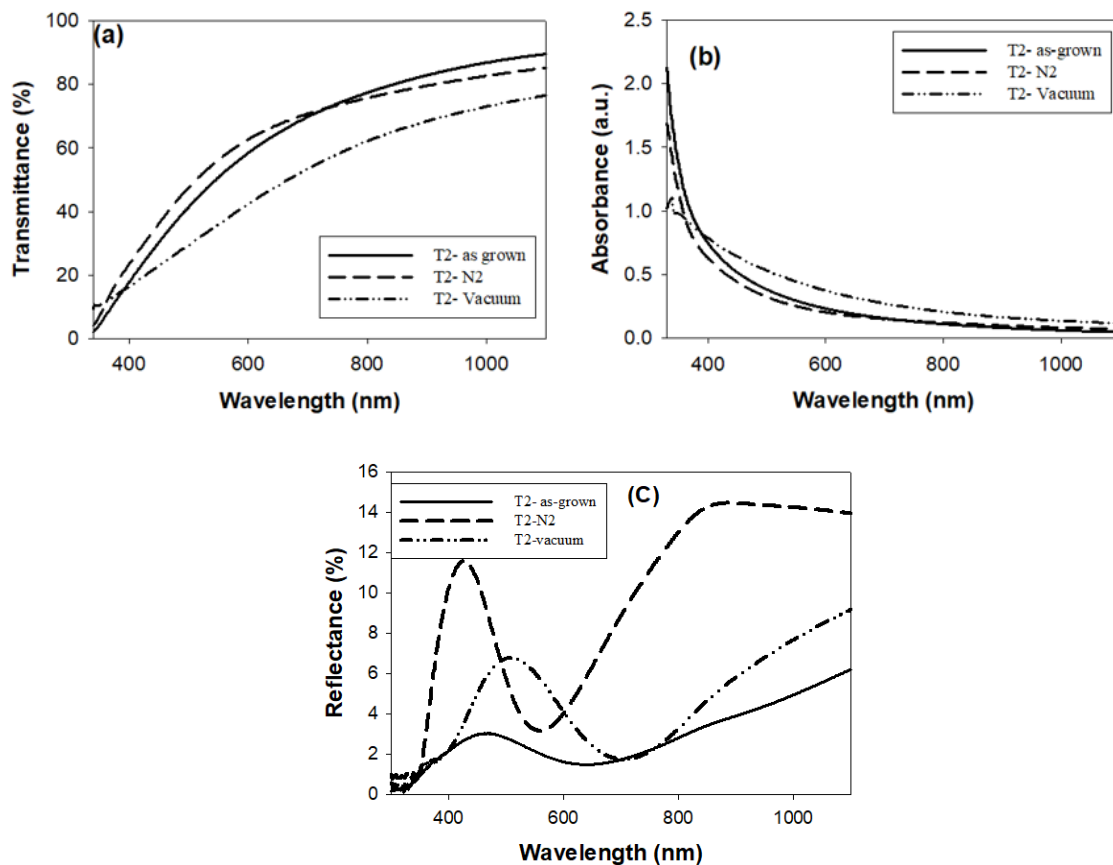
شکل ۴-۲۳ طیف های رامان نمونه های مورد بررسی را نشان می دهد که قله های شاخص در این لایه ها با شدت های متفاوت به ترتیب در ۱۴۳، ۱۹۷، ۳۹۷، ۵۱۸، 634 cm^{-1} متناظر با نتایج گزارش شده بوده که موید تشکیل فاز آناتاز در این نمونه ها است



شکل ۴-۲۳: بررسی تغییرات طیف های رامان نمونه ی T2 در حالت تازه رشد یافته و بازیخت.

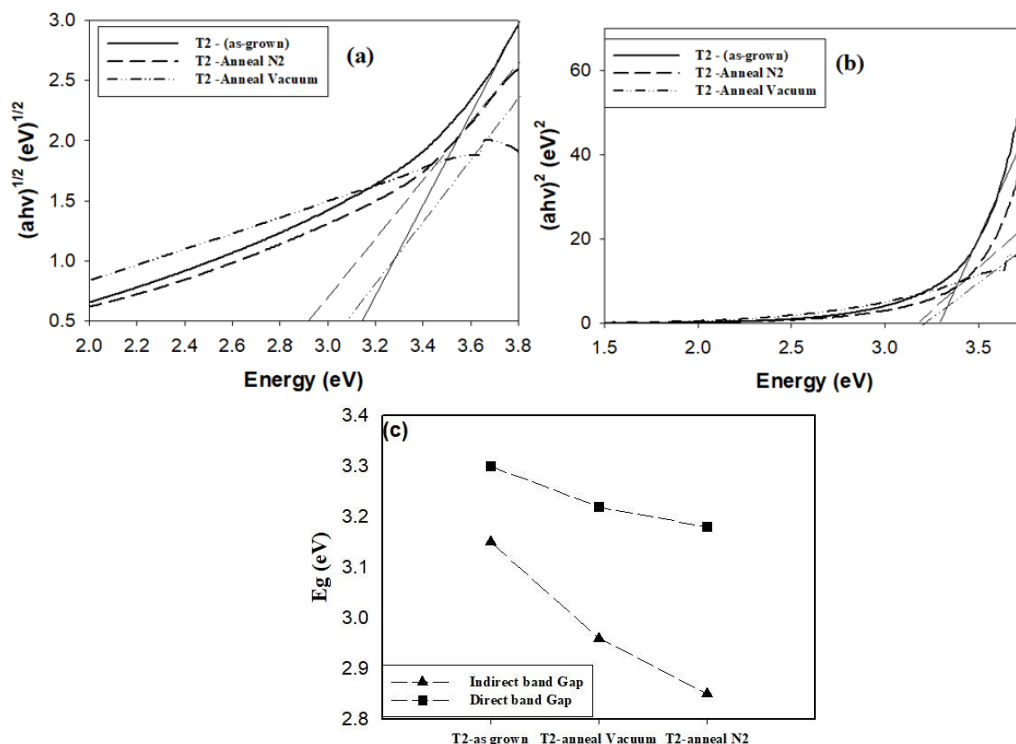
۳-۴-۴ خواص اپتیکی

شکل ۴-۲۴ تغییرات طیف‌های عبور، جذب و بازتاب اپتیکی لایه‌های نازک $T2$ قبل از بازپخت و بعد از بازپخت را نشان می‌دهد. این نتایج نشانگر آن است که در محیط گاز N_2 در مقایسه با حالت قبل از بازپخت، تفاوت چندانی مشاهده نمی‌شود ولی بازپخت در محیط خلا عبور اپتیکی کاهش و در نتیجه جذب لایه‌ها افزایش یافته است، این تغییرات می‌تواند عمدتاً ناشی از تفاوت در ضخامت لایه‌ها باشد. تغییرات میزان بازتاب لایه‌ها می‌تواند تحت تاثیر مورفولوژی سطح و تناسب عنصری لایه‌ها قرار گرفته باشد. و به طور کلی افزایش میزان بازتاب در محیط‌های مختلف بازپخت مشاهده می‌شود



شکل ۴-۲۴: طیف‌های عبور، جذب و بازتاب اپتیکی نمونه $T2$ قبل و بعد از بازپخت.

شکل ۴-۲۵ تغییرات کاهشی گاف نواری نمونهی T2 را نشان می‌دهد. این نتایج ناشی از افزایش ابعاد دانه‌ها که در تصاویر FESEM نمونه‌ها (شکل ۴-۲۱) باشد.



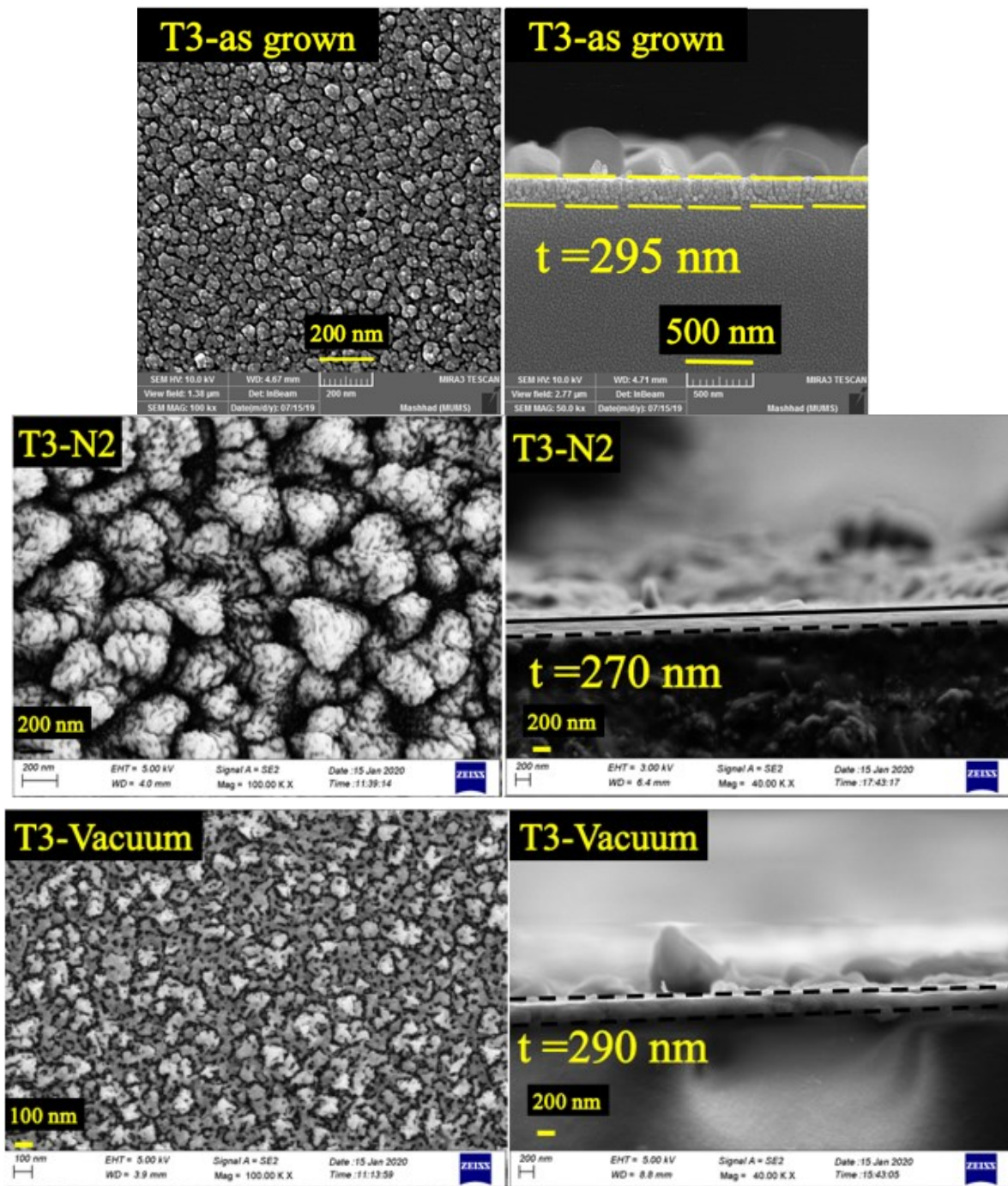
شکل ۴-۲۵: تغییرات گاف نواری (a) غیرمستقیم و (b) مستقیم و (c) مقایسه تغییرات گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم نمونهی T2 قبل از بازپخت و بعد از بازپخت.

۳-۴-۴ نمونهی T3

۱-۳-۴-۴ مورفولوژی سطح

شکل ۴-۲۶ شکل تصاویر مربوط به مورفولوژی سطح نمونه‌های T3 را از بالا و کنار (مقطع عرضی) در حالت نمونه‌ی تازه رشد یافته و بعد از بازپخت نشان می‌دهد. چنانچه پیداست سطح لایه‌ها متشکل از دانه‌هایی برجسته بوده که با انجام بازپخت ابعاد این دانه‌ها رو به افزایش گذارده است. علاوه بر این تصاویر مقطع عرضی نشانگر آن است که با انجام بازپخت، ضخامت لایه‌های سنتز شده تغییر کرده است و در

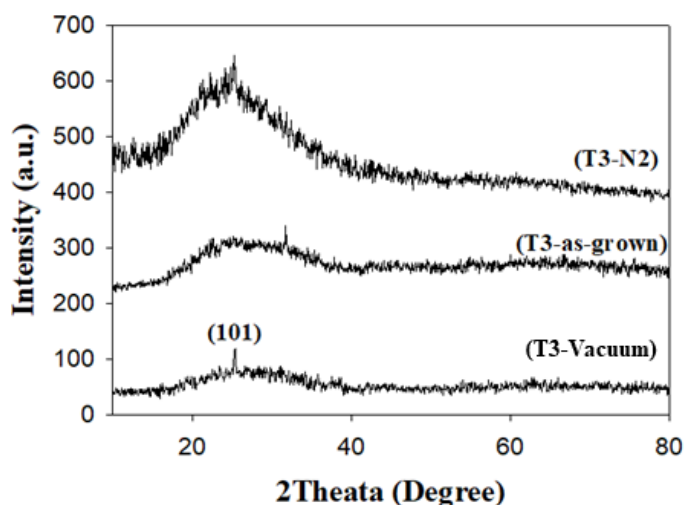
حالت بازیخت در خلا ضخامت لایه ها تغییر چندانی نداشته است و در حدود 290 nm و نمونه‌ها در محیط گاز (N₂) 270 nm کاهش یافته است.



شکل ۴-۲۶: تصاویر FESEM نمونه‌های مورد بررسی از بالا (ستون سمت چپ) و کنار (ستون سمت راست).

۲-۳-۴-۴ خواص ساختاری

شکل ۴-۲۱ نمودار XRD نمونه‌ی T3 در حالت اولیه و بعد از بازپخت را نشان می‌دهد. در حالت قبل از بازپخت و بازپخت در محیط گاز (N2) هیچ قله‌ای مشاهده نمی‌شود که نشان می‌دهد نمونه همچنان در حالت آمورف قرار دارد. در حالی نمونه بازپخت شده در خلا دارای قله ترجیحی (۱۰۱) با شدت کم می‌باشد. تحلیل این داده‌ها برای نمونه بازپخت در شرایط محیطی خلا در جدول ۴-۴ ارائه گردیده است.

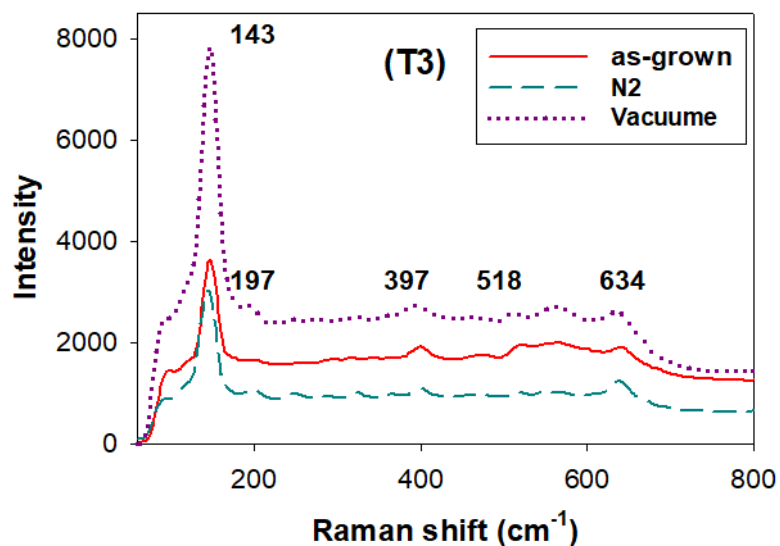


شکل ۴-۲۱: طیف‌های XRD نمونه‌های T3 با محیط‌های مختلف بازپخت.

جدول ۴-۴: آنالیز ساختاری وابسته به ترکیب TiO_2 شرایط بازپخت برای جهتگیری ترجیحی (۱۰۱).

نمونه	2θ (degree)	FWHM (degree)	D (nm)	δ ($\times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$)	ϵ ($\times 10^{-3}$)	d (101) (Å)
T3-Vacuum	۲۵/۳۴	۰/۴۳۲۰	۱۸/۸۵	۲/۸۱	۱/۸۳	۳/۵۰

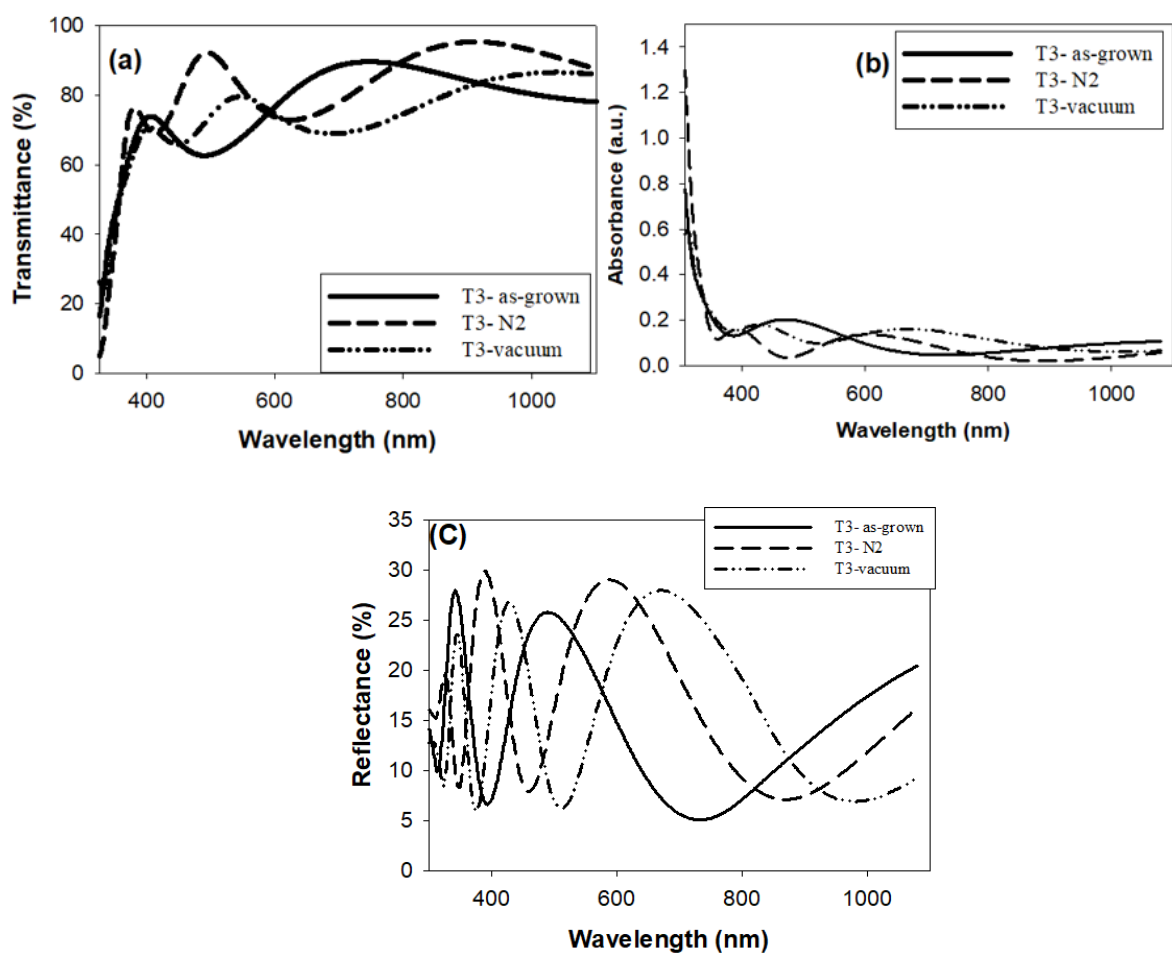
شکل ۴-۲۸ طیف های رامان نمونه های مورد بررسی را نشان می دهد. با توجه به این طیف ملاحظه می شود که قله های شاخص در این لایه ها با شدت های متفاوت به ترتیب در ۱۴۳، ۱۹۷، ۳۹۷، ۵۱۸، ۶۳۴ cm^{-1} متناظر با نتایج گزارش شده بوده که موید تشکیل پیوندهای فاز آناتاز در این نمونه ها است.



شکل ۴-۲۸: بررسی تغییرات طیف های رامان نمونه ی T3 در حالت تازه رشد یافته و بازپخت.

۳-۳-۴-۴ خواص اپتیکی

شکل ۴-۲۹ تغییرات طیف های عبور، جذب و بازتاب اپتیکی لایه های نازک T3 قبل از بازپخت و بعد از بازپخت را نشان می دهد. این نتایج نشانگر آن است که تاثیر باپخت در نمونه T3 در خواص اپتیکی نمونه ها بسیار ناچیز است.



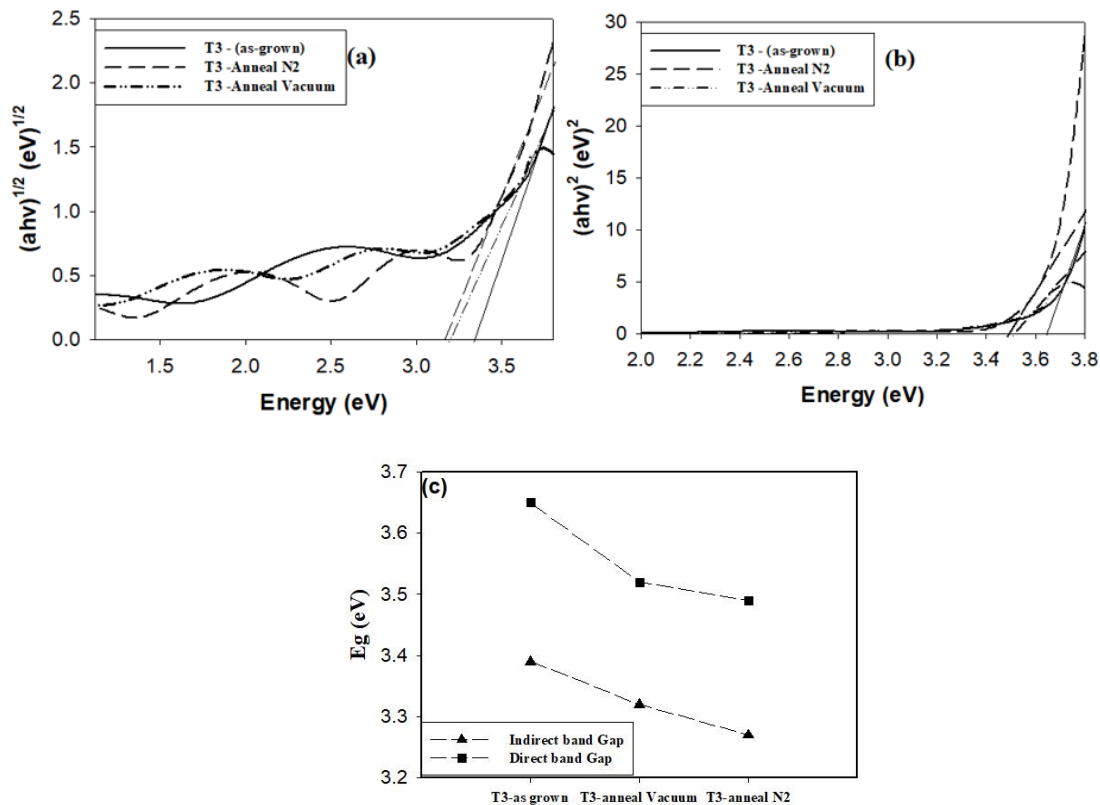
شکل ۴-۲۹: تغییرات گاف نواری (a) غیرمستقیم و (b) مستقیم و (c) مقایسه تغییرات گاف نواری مستقیم

و غیرمستقیم نمونه ی $T3$ قبل از بازپخت و بعد از بازپخت.

شکل ۴-۳۰: تغییرات گاف‌های نواری مستقیم و غیرمستقیم نمونه‌ی $T3$ را قبل و بعد از بازپخت در

شرایط محیطی مختلف نشان می‌دهد. کاهش گاف نواری در این نمونه همانند دو نمونه‌ی قبلی تحت

تاثیر ابعاد دانه‌ها قرار گرفته‌است.



شکل ۴-۳۰: تغییرات گاف نواری (a) غیرمستقیم و (b) مستقیم و (c) مقایسه تغییرات گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم نمونه ی T3 قبل از بازپخت و بعد از بازپخت.

۴-۴-۴ نتیجه گیری

در اثر بازپخت نمونه های تهیه شده با دماهای مختلف زیرلایه، نمونه های $T1=385^{\circ}\text{C}$ ، $T2=425^{\circ}\text{C}$ ، $T3=475^{\circ}\text{C}$ ، را تحت شرایط یکسان در دمای 550°C و شیب دمایی $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ به مدت ۲ ساعت در دو محیط متفاوت نیتروژن و خلأ مورد بازپخت قرار داده شدند. تصاویر FESEM وابستگی مورفولوژی سطح و ضخامت نمونه ها به تغییرات محیط بازپخت می باشد. این تصاویر نشانگر آن است که در نمونه های بازپخت شده ابعاد بلورک ها بزرگتر شده اند. طیف XRD نشان می دهد که نمونه های بلورین پس از بازپخت از ابعاد بلورکی بزرگتر برخوردار شده و نمونه های آمورف به صورت بلورین درآمده اند.

طیف های رامان نمونه ها نشان دهنده شکل گیری فاز آناز در نمونه های بازپخت شده می باشد. تحلیل داده های اپتیکی نشان داد که گاف نواری اپتیکی مستقیم و غیرمستقیم نمونه ها تحت تاثیر ابعاد دانه ها و وقوع پدیده ی محدودیت کوانتومی کاهش یافته است.

.

پیشنهادهای جهت ادامه تحقیقات و مطالعات تکمیلی

۱. پیشنهاد می شود خواص نانوذرات اکسید تیتانیوم در حضور ناخالصی های مختلف

بررسی شود.

۲. بررسی خواص منحصر بفرد لایه های TiO_2 نظیر خاصیت خودتمیز کنندگی،

ضدمیکروبی، تصفیه کنندگی آب و هوا میتواند نتایج جالب توجهی را به همراه

داشته باشد.

- [1] [Http://edu.nano.ir/paper/841](http://edu.nano.ir/paper/841), “No Title.” .
- [2] B. Bhushan (Ed.), Springer Handbook of Nanotechnology, “Introduction to Nanotechnology,” 2017, pp. 335–361.
- [3] R. P. Paul, Topics in high field transport in semiconductors, vol. 22. World Scientific, 2001.
- [4] E. Schöll, Theory of transport properties of semiconductor nanostructures, vol. 4. Springer Science & Business Media, 2013.
- [5] G. M. Akselrod ., “Subdiffusive exciton transport in quantum dot solids,” Nano Lett., vol. 14, no. 6, pp. 3556–3562, 2014.
- [6] O. Carp, C. L. Huisman, and A. Reller, “Photoinduced reactivity of titanium dioxide,” Prog. solid state Chem., vol. 32, no. 1–2, pp. 33–177, 2004.
- [7] J. Singh, S. A. Khan, J. Shah, R. K. Kotnala, and S. Mohapatra, “Nanostructured TiO₂ thin films prepared by RF magnetron sputtering for photocatalytic applications,” Appl. Surf. Sci., vol. 422, pp. 953–961, 2017.
- [8] W. Naffouti, T. Ben Nasr, A. Mehdi, and N. Kamoun-Turki, “Effect of Sprayed Solution Flow Rate on the Physical Properties of Anatase TiO₂ Thin Films,” J. Electron. Mater., vol. 43, no. 11, pp. 4033–4040, 2014.
- [9] Mark Fox, Oxford university press, " *Optical Properties of Solids*". 2001.
- [10] Z. Lu, X. Jiang, B. Zhou, X. Wu, and L. Lu, “Study of effect annealing temperature on the structure, morphology and photocatalytic activity of Si doped TiO₂ thin films deposited by electron beam evaporation,” Appl. Surf. Sci., vol. 257, no. 24, pp. 10715–10720, 2011.
- [11] B. Peng, G. Jungmann, C. Jäger, D. Haarer, H. W. Schmidt, and M. Thelakkat, “Systematic investigation of the role of compact TiO₂ layer in solid state dye-sensitized TiO₂ solar cells,” Coord. Chem. Rev., vol. 248, no. 13–14, pp. 1479–1489, 2004.
- [12] S.-N. Ding, B.-H. Gao, D. Shan, Y.-M. Sun, and S. Cosnier, “TiO₂ nanocrystals electrochemiluminescence quenching by biological enlarged nanogold particles and

- its application for biosensing,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 39, no. 1, pp. 342–345, 2013.
- [13] I. O. Acik., “Nanostructured solar cell by spray pyrolysis: effect of titania barrier layer on the cell performance,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 7, pp. 2443–2447, 2009.
 - [14] A. M. A. Nafie Abdallatief Almuslet2, “Investigation of the Dependence of Thickness and Roughness of TiO₂ Thin Films Fabricated Using Pulsed Laser Deposition on the Laser Energy,” *Am. J. Polym. Sci. Technol.*, vol. 5, no. 2, p. 35, 2019.
 - [15] X. Cheng, K. Gotoh, Y. Nakagawa, and N. Usami, “Effect of substrate type on the electrical and structural properties of TiO₂ thin films deposited by reactive DC sputtering,” *J. Cryst. Growth*, vol. 491, pp. 120–125, 2018.
 - [16] Y. Zhang, L. Zhong, and D. Duan, “Single-step hydrothermal synthesis of strontium titanate nanoparticles from crystalline anatase titanium dioxide,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 10, pp. 13516–13524, 2015.
 - [17] M. G. Nolan, M. E. Pemble, D. W. Sheel, and H. M. Yates, “One step process for chemical vapour deposition of titanium dioxide thin films incorporating controlled structure nanoparticles,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 4, pp. 1956–1962, 2006.
 - [18] O. Kahveci, A. Akkaya, E. Ayyildiz, and A. Türüt, “Comparison of The Ti/n-GaAs schottky contacts parameters fabricated using DC magnetron sputtering and thermal evaporatin” *A Surf. Rev. Lett.*, vol. 24, no. 04, p. 1750047, 2017.
 - [19] N. Cotoian, M. Rak, M. Bele, A. Cör, L. M. Muresan, and I. Milošev, “Sol-gel synthesis, characterization and properties of TiO₂ and Ag-TiO₂ coatings on titanium substrate,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 307, pp. 790–799, 2016.
 - [20] A. Chaturvedi, M. P. Joshi, P. Mondal, A. K. Sinha, and A. K. Srivastava, “Growth of anatase and rutile phase TiO₂ nanoparticles using pulsed laser ablation in liquid: influence of surfactant addition and ablation time variation,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 396, pp. 303–309, 2017.
 - [21] I. Oja, A. Mere, M. Krunk, R. Nisumaa, C.-H. Solterbeck, and M. Es-Souni, “Structural and electrical characterization of TiO₂ films grown by spray pyrolysis,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 2, pp. 674–677, 2006.
 - [22] K. Porkodi and S. D. Arokiamary, “Synthesis and spectroscopic characterization of nanostructured anatase titania: A photocatalyst,” *Mater. Charact.*, vol. 58, no. 6, pp. 495–503, 2007.
 - [23] H. P. Deshmukh, P. S. Shinde, and P. S. Patil, “Structural, optical and electrical characterization of spray-deposited TiO₂ thin films,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 130, no. 1–3, pp. 220–227, 2006.
 - [24] Z. Chen, I. Dünder, I. Oja Acik, and A. Mere, “TiO₂ thin films by ultrasonic spray pyrolysis,” *Mater. Sci. Eng.*, vol. 503, no. 1, 2019.
 - [25] P. Sriamornsak and N. Thirawong, “Use of back-scattered electron imaging as a tool

- for examining matrix structure of calcium pectinate,” *Int. J. Pharm.*, vol. 267, no. 1–2, pp. 151–156, 2003.
- [26] P. J. Goodhew, J. Humphreys, and R. Beanland, *Electron microscopy and analysis*. CRC Press, 2000.
 - [27] S. Cai, “Bismuth-containing multiferroics; Synthesis, structure and magnetic properties,” *Div. Energy Mater.*, 2013.
 - [28] A. V. Murugan, V. Samuel, and V. Ravi, “Synthesis of nanocrystalline anatase TiO_2 by microwave hydrothermal method,” *Mater. Lett.*, vol. 60, no. 4, pp. 479–480, 2006.
 - [29] J. Marzi, E. Brauchle, D. A. C. Berrio, S. L. Layland, and K. Schenke-Layland, “3.7 Raman Spectroscopy,” 2017.
 - [30] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of semiconductor devices*. John wiley & sons, 2006.
 - [31] V. S. Mohite et al., “Photoelectrocatalytic degradation of benzoic acid using sprayed TiO_2 thin films,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 2, pp. 2202–2208, 2014.
 - [32] H. Ennaceri, “Thickness effect on the optical properties of TiO_2 -anatase thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis: Experimental and ab initio study,” *Hydrog. energy*, vol. 42, no. 30, pp. 19467–19480, 2017.

Abstract

In this study, TiO₂ nanostructured thin films were prepared by spray pyrolysis method. The spray solution was contained of titanium tetra-isopropoxide (TTIP) as the precursor and pure ethanol as the solvent. The prepared precursor was then sprayed on to glass substrates. Here, we have tried to study the effects of precursor concentration, substrate temperature and annealing on the structural, optical and electrical properties of these samples.

For characterization of the synthesized samples we used various apparatuses including: Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, and ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy.

In the first step (section 4-2) TiO₂ nanostructures with different volumes ratios of TTIP to pure ethanol as 1:1, 1:2 and 1:3 in a volume of 15 ml were deposited on glass substrates at 385 °C. From the characterization of the samples it was revealed that only sample synthesized with higher concentration has an anatase crystalline phase with preferential orientation (101) while other samples are amorphous. Considering this fact we then in section 4-3 used the corresponding deposition condition to investigate the impact of substrate temperature (385, 425 and 475 °C). The data analysis showed that with increasing the substrate temperature the surfaces of the layers have lower porosity, and thinner thicknesses. In addition, the structural analysis showed the layers became amorphous. In the final step (section 4-4) the annealing process was acted on these samples in vacuum and also in nitrogen gas flow (20 sccm) at 550 °C for 2 h. In general it was revealed that annealing in vacuum has improved the crystallinity of the layers, and in N₂ ambient has considerably affected on surface morphology of the layers.

Keywords: TiO₂, thin films, nano-structure, spray pyrolysis, annealing.



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics and Nuclear Engineering

M.Sc. Thesis in Nanophysics

Synthesis and characterization of nanostructured TiO_2 thin films

By: Shima Samandari

Supervisor:

Dr. Hosein Eshghi

January 2020