

الله
الرحمن الرحيم



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای

گرایش: نانو فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

سنتز و مشخصه‌یابی لایه‌های نازک نانو ساختار اکسید وانادیم

(V_2O_5)

تاثیر آلاینده‌ها و بازیخت

نگارنده: زهرا یحیائی

استاد راهنما:

دکتر حسین عشقی

تیر ۱۴۰۰

أ



مدیریت تحصیلات تکمیلی

باسمه تعالی

فرمهای ارزشیابی پایان نامه کارشناسی ارشد
مربوط به ورودی‌های ۹۴ به بعد

شماره:
تاریخ:
ویرایش:

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 / آقای .. زهرا یحیائی... با شماره دانشجویی...۹۶۰۰۴۳۴... رشته... فیزیک... گرایش... نانو فیزیک... تحت عنوان سنتز و مشخصه یابی لایه‌های نازک نانوساختار اکسید وانادیم (V_2O_5)، تاثیر آلیش و بازیخت... که در تاریخ ۱۴۰۰/۰۴/۲۸ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار شد به شرح ذیل اعلام می‌گردد:

الف) درجه عالی: نمره ۱۹-۲۰ (ب) درجه خیلی خوب: نمره ۱۸/۹۹ - ۱۸

ج) درجه خوب: نمره ۱۷/۹۹ - ۱۶ (د) درجه متوسط: نمره ۱۵/۹۹ - ۱۴

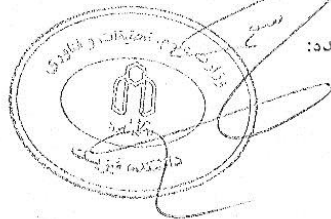
ه) کمتر از ۱۴ غیر قابل قبول و نیاز به دفاع مجدد دارد

نوع تحقیق: نظری عملی

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مراتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر حسین عشقی	استاد	
۲- استاد راهنمای دوم			
۳- استاد مشاور			
۴- استاد داور اول	دکتر سعید حسامی پبله رود	استادیار	
۵- استاد داور دوم	دکتر محمد ابراهیم قاضی	استاد	
۶- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر طیبه مولاروی	دانشیار	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: سعید حسامی پبله رود

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:



تقدیر و تشکر:

شکرشایان نثار ایزدمنان که توفیق را رفیق را هم ساخت تا این پایان نامه را به پایان برسانم.
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 زمیند انجام تحقیق اینجانب را فراهم نمودند کمال تشکر را داشته و از خداوند منان سلامتی و عزت روز افزون برای ایشان خواستارم.
از اساتید فرزانه و دلسوز؛ جناب آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی و دکتر سعید حسامی پیله رود که زحمت داورسی این پایان نامه را متقبل شدند؛ کمال تشکر و قدردانی را دارم.
همچنین تشکر از تمامی معلمان و اساتیدی که توفیق دانش آموزی و دانشجویی در محضرشان را داشتم.
در پایان از تمامی کسانی که مراد جهت پیشبرد این پایان نامه یاری رسانند کمال تشکر را دارم.

ماحصل آموخته ام را تقدیم می کنم به:

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

مادرم، دریای بیکران فداکاری و عشق که وجودم برایش همه رنج بوده و وجودش برایم همه مهر.

همسر خوبم که در مسیرناهموار زندگی واژه صبر را برایم به تصویر کشید و برق امید چشمانش چراغ دلم را روشن کرد.

غنچه ی زیبای زندگیم، که آرزویم و همه نیازم، خوب و پاک بودن ایشان در لحظه لحظه زندگی و

پیمودن صراط انسانیت و محامل اوست.

تعهد نامه

اینجانب **زهرا یحیائی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته نانوفیزیک دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه **سنتز و مشخصه‌یابی نانو ساختارهای اکسید وانادیوم (V_2O_5)**؛ تاثیر آلاینش و بازپخت تحت راهنمایی دکتر **حسین عشقی** متعهد می‌شوم .

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهش های 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 بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می‌گردد.
- 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 ، برنامه‌های رایانه‌ای ، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد . 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 و اپتیکی نانو ساختارهای اکسید وانادیوم رشد یافته بر روی زیرلایه شیشه به روش اسپری پیرولیز پرداخته شده است. برای 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: دمای زیرلایه (بخش ۴-۲)، تاثیر بازپخت (بخش ۴-۳) و تاثیر آرایش روی (بخش ۴-۴). به منظور مشخصه یابی نمونه های سنتز شده از دستگاههای مختلف استفاده شده است که عبارتند از: میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی رامان، اثر هال و طیف سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis).

در بررسی تاثیر دمای زیرلایه، در گستره 350 الی 450 °C، مشخص شد که با افزایش دمای رشد، سطح نمونه ها پوشیده از نانومیله ها شده اند. نتایج (XRD) حاکی از آن است که در بیشتر موارد لایه های سنتز شده دارای ساختار اورتورمبیک در فاز V_2O_5 بوده و در برخی موارد با فاز بلوری V_4O_9 همراه است. همچنین قله های مشخصه در طیف های رامان موید تشکیل فاز V_2O_5 در این نمونه ها می باشد. خواص اپتیکی و الکتریکی نشان داد که با افزایش دمای زیرلایه گاف نواری لایه ها روندی کاهشی و رسانندگی الکتریکی نمونه ها روندی افزایشی داشته اند.

در مطالعه تاثیر فرآیند بازپخت، دمای بازپخت (400 و 450 °C) و مدت زمان (۲ و ۳ ساعت) مورد بررسی قرار گرفت. معلوم شد عملیات بازپخت نه تنها منجر به نانومیله هایی بیشتر در سطح نمونه ها شده بلکه همچنین سبب بهبود بلورینگی لایه ها نیز شده است. خواص الکتریکی نمونه ها نشان داد که بازپخت در دمای 450 °C در مدت ۲h منجر به افزایش مقاومت الکتریکی لایه گردیده است.

در بررسی تاثیر آرایش نمونه توسط اتم های روی (Zn) مشخص شد که در طی این فرآیند قطر نانومیله ها رو به افزایش گذارده اند. خواص الکتریکی و اپتیکی نمونه های سنتز شده نشان داد که با افزودن ناخالصی، به علت نقش اتم های روی به عنوان پذیرنده ها در شبکه بلوری اکسید وانادیوم، مقاومت الکتریکی لایه ها افزایش و گاف نواری آنها کاهش یافته است.

کلید واژه ها: پنتاکسید وانادیوم (V_2O_5)، لایه های نازک، نانو ساختار، اسپری پیرولیز، آرایش روی، بازپخت.

فهرست مطالب

فصل اول مقدمه ای برویژگی های اکسید وانادیوم و مروری بر مقالات ۱

۱-۱ مقدمه ۲

۲-۱ اکسید وانادیم ۳

۳-۱ انواع اکسید های وانادیم ۳

۱-۳-۱ VO ۴

۲-۳-۱ V₂O₃ ۴

۳-۳-۱ VO₂ ۵

۴-۳-۱ V₂O₅ ۵

۵-۳-۱ V₄O₉ ۶

۶-۳-۱ V₃O₇ ۶

۴-۱ مروری بر مقالات در مورد خصوصیات فیزیکی لایه های نازک نانوساختار اکسید وانادیم تهیه شده به روش اسپری پایرولیز ۶

۱-۴-۱ بررسی تاثیر دمای زیرلایه بر بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک V₂O₅ تهیه شده به روش اسپری پایرولیز ۶

۲-۴-۱ مطالعه اثر دمای زیرلایه بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک V₂O₅ تهیه شده به روش اسپری پایرولیز ۱۲

۳-۴-۱ بررسی تاثیر دمای بازپخت بر خواص فیزیکی لایه های نازک V_2O_5 تهیه شده به روش

اسپری پایرولیز ۱۷

۴-۴-۱ بررسی تاثیر آرایش روی بر خواص فیزیکی لایه های نازک V_2O_5 تهیه شده به روش

اسپری پایرولیز ۲۲

۳۱ فصل دوم معرفی برخی روش های مشخصه یابی نمونه ها

۱-۲ مقدمه ۳۲

۲-۲ میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی (FESEM) ۳۲

۳-۲ مشخصه یابی ساختاری ۳۳

۱-۳-۲ پراش پرتو ایکس ۳۳

۲-۳-۲ مزایای XRD ۳۷

۳-۳-۲ معایب XRD ۳۷

۴-۲ طیف سنجی رامان ۳۷

۱-۴-۲ مزایای طیف سنجی رامان ۳۸

۲-۴-۲ محدودیت های طیف سنجی رامان ۳۹

۵-۲ مشخصه یابی اپتیکی (UV-vis) ۳۹

۱-۵-۲ طیف های عبور، بازتاب و جذب اپتیکی ۳۹

۲-۵-۲ ضریب جذب ۴۰

- ۳-۵-۲ ضریب خاموشی و ضریب شکست ۴۱
- ۴-۵-۲ گاف نواری ۴۱
- ۶-۲ مشخصه یابی الکتریکی ۴۲
- ۱-۶-۲ اثر هال ۴۲

فصل سوم جزئیات مراحل آزمایشگاهی سنتر لایه های نازک اکسید واناویم

۴۵

- ۱-۳ مقدمه ۴۶
- ۱-۳-۱ مراحل شکل گیری لایه ۴۶
- ۲-۳ روشهای ساخت لایه های نازک ۴۷
- ۳-۳ تهیه نانو ساختار ها به روش اسپری پایرولیز ۴۸
- ۴-۳ دستگاه اسپری پایرولیز ۴۹
- ۵-۳ مراحل آزمایشگاهی تهیه لایه های نازک اکسید واناویم ۵۰
- ۱-۵-۳ آماده سازی زیر لایه ۵۰
- ۲-۵-۳ شرایط آزمایشگاهی به منظور تحقیق بر روی دمای زیر لایه ۵۰
- ۳-۵-۳: شرایط آزمایشگاهی به منظور تحقیق بر روی آلایش ۵۱
- ۴-۵-۳ پارامتر های لایه نشانی ۵۱

فصل چهارم نتایج و بحث

۵۳

- ۱-۴ مقدمه ۵۴
- ۲-۴ بررسی تاثیر دمای زیرلایه بر خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی لایه های نازک نانو ساختار V_2O_5 تهیه شده به روش اسپری پایرولیز ۵۴
- ۱-۲-۴ مطالعه مورفولوژی سطح لایه ها ۵۴
- ۲-۲-۴ مطالعه خواص ساختاری لایه ها ۵۶
- ۳-۲-۴ طیف رامان ۵۸
- ۴-۲-۴ مطالعه خواص الکتریکی لایه ها ۵۹
- ۵-۲-۴ مطالعه خواص اپتیکی لایه ها ۶۰
- ۶-۲-۴ نتیجه گیری ۶۴
- ۳-۴ مطالعه تاثیر بازپخت بر خواص فیزیکی لایه های نازک نانو ساختار اکسید وانادیم ۶۵
- ۱-۳-۴ مطالعه مورفولوژی سطح لایه ها ۶۵
- ۲-۳-۴ مطالعه خواص ساختاری لایه ها ۶۹
- ۳-۳-۴ طیف رامان ۷۳
- ۴-۳-۴ مطالعه خواص الکتریکی لایه ها ۷۴
- ۵-۳-۴ مطالعه خواص اپتیکی لایه ها ۷۵
- ۶-۳-۴ نتیجه گیری ۷۸

۴-۴	بررسی تاثیر آرایش روی (Zn) بر خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی لایه های نازک نانو ساختار V_2O_5 تهیه شده به روش اسپری پایرولیز	۷۹
۱-۴-۴	مطالعه مورفولوژی سطح لایه ها	۷۹
۲-۴-۴	مطالعه خواص ساختاری لایه ها	۸۱
۳-۴-۴	طیف رامان	۸۲
۴-۴-۴	مطالعه خواص الکتریکی لایه ها	۸۳
۵-۴-۴	مطالعه خواص اپتیکی لایه ها	۸۴
۶-۴-۴	نتیجه گیری	۸۷
	پیشنهادات	۸۸
	مراجع	۸۹

فهرست جداول

- جدول ۱-۱: اندازه بلورک ها بر حسب تابعی از دما. ۸
- جدول ۱-۲: ثابت شبکه (a) برای لایه های نازک V_2O_5 در دماهای مختلف زیرلایه ۹
- جدول ۱-۳: ثابت شبکه (b) برای لایه های نازک V_2O_5 در دماهای مختلف زیرلایه ۹
- جدول ۱-۴: ثابت شبکه (c) برای لایه های نازک V_2O_5 در دماهای مختلف زیرلایه ۹
- جدول ۱-۵: تغییرات خواص ساختاری و اپتیکی نمونه های مورد بررسی. ۲۵
- جدول ۴-۱: مقادیر حاصل از تحلیل داده های پراش پرتو ایکس وابسته به قله ی (۱۰۱) در نمونه های مورد بررسی تهیه شده در دماهای زیرلایه ای مختلف ۳۵۰، ۴۰۰ و $450^{\circ}C$ ۵۷
- جدول ۴-۲: مقادیر حاصل از تحلیل داده های پراش پرتو ایکس وابسته به قله ی (۳۰۱) در نمونه های مورد بررسی تهیه شده در دماهای زیرلایه مختلف ۳۵۰، ۴۰۰ و $450^{\circ}C$ ۵۷
- جدول ۴-۳: مقادیر محاسبه شده و استاندارد ثابت شبکه در نمونه C و اختلاف نسبی آنها با مقادیر استاندارد ۵۸
- جدول ۴-۴: مقادیر مقاومت ویژه و مقاومت سطحی در نمونه های مورد بررسی ۶۰
- جدول ۴-۵: مقادیر حاصل از تحلیل داده های پراش پرتو ایکس وابسته به جهتگیری ترجیحی (۱۰۱) نمونه ی A قبل وبعد از بازپخت ۷۰
- جدول ۴-۶: مقادیر حاصل از تحلیل داده های پراش پرتو ایکس وابسته به جهتگیری ترجیحی (۱۰۱) نمونه ی B قبل وبعد از بازپخت ۷۰

جدول ۴-۷: مقادیر حاصل از تحلیل داده‌های پراش پرتو ایکس وابسته به جهتگیری ترجیحی (۱۰۱)

نمونه ی C قبل وبعد از بازپخت ۷۲

جدول ۴-۸: مقادیر گاف نواری مربوط به نمونه A، B و C قبل و بعد از بازپخت..... ۷۸

جدول ۴-۹: مقادیر حاصل از تحلیل داده‌های پراش پرتو ایکس وابسته به قله ی (۱۰۱) نمونه های

آلایشی مورد بررسی ۸۲

جدول ۴-۱۰: مقادیر حاصل از تحلیل داده‌های پراش پرتو ایکس وابسته به قله ی (۳۰۱) نمونه های

آلایشی مورد بررسی ۸۲

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱: طیف های XRD لایه های نازک V_2O_5 پوشیده شده در دماهای مختلف زیرلایه ۷
- شکل ۲-۱: طیف XRD لایه های نازک V_2O_5 لایه نشانی شده در دمای $500^\circ C$ ۸
- شکل ۳-۱: طیف های عبور لایه های نازک V_2O_5 پوشیده شده در دماهای مختلف زیرلایه ۱۰
- شکل ۴-۱: طیف های ضرایب بازتاب و عبور اپتیکی لایه های نازک V_2O_5 لایه نشانی شده در دمای $500^\circ C$ ۱۰
- شکل ۵-۱: تصاویر FESEM لایه های نازک V_2O_5 پوشیده شده در دماهای $300, 400$ و $500^\circ C$... ۱۱
- شکل ۶-۱: توزیع اندازه بلورک ها در لایه نازک V_2O_5 پوشیده شده در دمای $500^\circ C$ ۱۲
- شکل ۷-۱: طیف های XRD لایه های نازک V_2O_5 پوشیده شده در دماهای مختلف زیرلایه ۱۳
- شکل ۸-۱: تغییرات ثابت شبکه (C) برای لایه های نازک V_2O_5 پوشیده شده در دماهای مختلف زیرلایه ۱۳
- شکل ۹-۱: مورفولوژی سطح لایه های نازک V_2O_5 پوشیده شده در دماهای مختلف ۱۴
- شکل ۱۰-۱: طیف های عبور، جذب و بازتاب لایه های نازک V_2O_5 پوشیده شده در دماهای مختلف زیرلایه ۱۵
- شکل ۱۱-۱: طیف های ضریب جذب (a)، ضریب خاموشی (b) و ضریب شکست (c) لایه های نازک V_2O_5 پوشیده شده در دماهای مختلف زیرلایه ۱۶
- شکل ۱۲-۱: طیف های XRD نانومیله های V_2O_5 قبل و بعد از بازپخت در مدت زمان های مختلف ۱۷

شکل ۱-۱۳: تغییرات FESEM و شدت ترجیحی (۰۰۱) بر حسب مدت زمان بازپخت ۱۸

شکل ۱-۱۴: (a) تغییرات اندازه بلورک ها و (b) چگالی دررفتگی ها بر حسب مدت زمان بازپخت ۱۹

شکل ۱-۱۵: تصاویر FESEM نانومیله های V_2O_5 تهیه شده (a) قبل از بازپخت، (b) ۴۰ min، (c) ۶۰ min و (d) ۱۲۰ min ۲۰

شکل ۱-۱۶: طیف های رامان لایه های نازک V_2O_5 تهیه شده قبل از بازپخت طیف (۱) و بعد از بازپخت در زمان های ۴۰ min (۲) و ۱۲۰ min (۳) ۲۱

شکل ۱-۱۷: طیف های جذب نانومیله های V_2O_5 برای مدت زمان های مختلف بازپخت ۲۱

شکل ۱-۱۸: طیف های XRD لایه های (a) V_2O_5 بدون آلایش و نیز لایه های V_2O_5 آلایش یافته با Zn در غلظت های مختلف: (b) ۰/۱ mM، (c) ۰/۲ mM، (d) ۰/۳ mM، (e) ۰/۴ mM و (f) ۰/۵ mM ۲۳

شکل ۱-۱۹: طیف های XRD لایه های بازپخت شده (a) V_2O_5 بدون آلایش و نیز لایه های V_2O_5 آلایش یافته با Zn در غلظت های مختلف: (b) ۰/۱ mM، (c) ۰/۲ mM، (d) ۰/۳ mM، (e) ۰/۴ mM و (f) ۰/۵ mM ۲۳

شکل ۱-۲۰: (a) میانگین اندازه بلورک ها و (b) میکرو کرنش لایه های سنتز شده و بازپخت شده لایه های نازک V_2O_5 بدون آلایش و آلایش یافته با Zn ۲۵

شکل ۱-۲۱: تصاویر FESEM (a) لایه نازک V_2O_5 بدون آلایش و آلایش یافته با Zn با غلظت مختلف: (b) ۰/۳ mM و (c) ۰/۵ mM ۲۶

شکل ۱-۲۲: تصاویر FESEM بازپخت شده (a) لایه نازک V_2O_5 بدون آلایش و آلایش یافته با Zn با غلظت مختلف: (b) ۰/۳ mM و (c) ۰/۵ mM ۲۷

شکل ۱-۲۳: تصاویر FESEM بازپخت شده لایه های V_2O_5 بدون آلایش با بزرگنمایی ۲۵k، ۵۰k و

- ۱۰۰k ۲۸
- شکل ۱-۲۴: (a) طیف های جذب (b) و نمودار تاک لایه های V_2O_5 تازه رشد یافته و آرایش یافته با Zn با غلظت های مختلف ۲۸
- شکل ۱-۲۵: (a) طیف های جذب (b) و نمودار تاک لایه های بازپخت شده V_2O_5 بدون آرایش و آرایش یافته با Zn با غلظت های مختلف ۲۹
- شکل ۱-۲۶: گاف نواری لایه های نازک V_2O_5 مورد بررسی قبل و بعد از بازپخت ۳۰
- شکل ۲-۱: نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی استفاده شده در تعیین مورفولوژی سطح نمونه ها در دانشگاه صنعتی شاهرود ۳۳
- شکل ۲-۲: دستگاه پراش پرتو X ساخت PHILIPS مدل pw800 در شرکت کانساران بینالود ۳۴
- شکل ۲-۳: تصویری شماتیک از نحوه ی فرود پرتو ایکس و بازتاب آن از صفحات بلوری در ماده ۳۵
- شکل ۲-۴: دستگاه اسپکتروفوتومتر uRaman واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود ۳۸
- شکل ۲-۵: دستگاه اسپکتروفوتومتر Shimadzu (UV-1800) در دانشگاه صنعتی شاهرود ۴۰
- شکل ۲-۶: دستگاه اندازه گیری اثر هال واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود ۴۳
- شکل ۳-۱: مراحل مختلف تشکیل لایه ۴۷
- شکل ۳-۲: شکل سمت چپ نشان دهنده ی دستگاه اسپری پایرولیز استفاده شده در این تحقیق Spary Coating System. S. C. S.86 در دانشگاه شاهرود و شکل سمت راست طرح شماتیکی از دستگاه اسپری است ۴۹
- شکل ۴-۱: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه های مورد بررسی در دماهای مختلف زیر لایه ($350^\circ C$ ، $400^\circ C$ و $450^\circ C$) و تصاویر مقطع عرضی نمونه های مورد بررسی با مقیاس 200 nm ۵۵

- شکل ۴-۲: نمودارهای هیستوگرام، توزیع طول نانوسیم های تشکیل شده در نمونه های سنتز شده در دمای ۴۰۰ و ۴۵۰°C را نشان می دهد. ۵۶
- شکل ۴-۳: طیف های XRD نمونه های V_2O_5 سنتز شده در دماهای مختلف زیرلایه (۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰°C). ۵۷
- شکل ۴-۴: طیف های رامان لایه های تهیه شده در دماهای مختلف زیرلایه (۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰°C). ۵۹
- شکل ۴-۵: تغییرات مقاومت سطحی در نمونه های مورد بررسی. ۶۰
- شکل ۴-۶: طیف های (a) عبور، (b) جذب (c) و بازتاب نمونه های مورد بررسی تهیه شده در دماهای مختلف زیرلایه (۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰°C). ۶۱
- شکل ۴-۷: تحلیل داده های طیف جذب به منظور تعیین گاف نواری نمونه ها. نمودار ضمیمه روند تغییرات گاف نواری نمونه ها را نشان می دهد. ۶۲
- شکل ۴-۸: تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج برای نمونه های تهیه شده در دماهای مختلف زیرلایه ۶۳
- شکل ۴-۹: ضریب جذب و ضریب خاموشی در نمونه های مورد بررسی تهیه شده در دماهای مختلف زیرلایه. ۶۳
- شکل ۴-۱۰: تصاویر FESEM مربوط به نمونه ی A قبل و بعد از بازپخت به همراه تصاویر مقطع عرضی لایه ها. ۶۶
- شکل ۴-۱۱: تصاویر FESEM مربوط به نمونه ی B قبل و بعد از بازپخت به همراه تصاویر مقطع عرضی لایه ها. ۶۷
- شکل ۴-۱۲: تصاویر FESEM مربوط به نمونه ی C قبل و بعد از بازپخت به همراه تصاویر مقطع عرضی

- ۶۸ لایه ها.
- ۶۹ شکل ۴-۱۳: طیف XRD نمونه A قبل و بعد از بازپخت.
- ۷۱ شکل ۴-۱۴: طیف XRD نمونه B قبل و بعد از بازپخت.
- ۷۲ شکل ۴-۱۵: طیف XRD نمونه C قبل و بعد از بازپخت.
- ۷۳ شکل ۴-۱۶: طیف رامان نمونه های A، B و C قبل و بعد از بازپخت.
- شکل ۴-۱۷: تغییرات مقاومت سطحی در نمونه های A، B و C قبل و بعد از بازپخت در شرایط مختلف
- ۷۴
- شکل ۴-۱۸: تغییرات تراکم حامل های سطحی (الف) نمودار خطی و (ب) نمودار نیم لگاریتمی در نمونه های مورد بررسی قبل و بعد از بازپخت در شرایط مختلف
- ۷۵
- شکل ۴-۱۹: (a) طیف عبور، (b) طیف جذب و (c) طیف بازتاب مربوط به نمونه A قبل و بعد از بازپخت
- ۷۶
- شکل ۴-۲۰: (a) طیف عبور، (b) طیف جذب و (c) طیف بازتاب مربوط به نمونه B قبل و بعد از بازپخت
- ۷۶
- شکل ۴-۲۱: (a) طیف عبور، (b) طیف جذب و (c) طیف بازتاب مربوط به نمونه C قبل و بعد از بازپخت
- ۷۷
- شکل ۴-۲۲: انرژی گاف نواری مربوط به نمونه های A، B و C قبل و بعد از بازپخت.
- شکل ۴-۲۳: تصاویر FESEM مربوط به نمونه های بدون آرایش و آرایش یافته با روی و تصاویر مقطع عرضی که ضخامت لایه ها را نشان می دهد.
- ۸۰
- شکل ۴-۲۴: الگوی XRD نمونه ها در شرایط بدون آرایش و آرایش یافته با تراکم های مختلف اتم های روی
- ۸۱
- شکل ۴-۲۵: طیف رامان لایه های بدون آرایش و آرایش یافته
- ۸۳

شکل ۴-۲۶: طیف های (a) عبور، (b) جذب و (c) بازتاب نمونه های آرایش یافته و بدون آرایش ۸۴

شکل ۴-۲۷: تحلیل داده های طیف جذب به منظور تعیین گاف نواری نمونه ی مورد بررسی قبل و بعد

از آرایش..... ۸۵

شکل ۴-۲۸: ضریب شکست برحسب طول موج برای نمونه های آرایش یافته و بدون آرایش ۸۶

شکل ۴-۲۹: ضریب جذب و ضریب خاموشی برحسب طول موج برای نمونه ی مورد بررسی قبل و بعد

از آرایش با توجه به تغییر ضخامت لایه ۸۶

فصل اول

مقدمه ای بر ویژگی های اکسیدوانادیم و

مروری بر مقالات

۱-۱ مقدمه

وانادیم یک فلز واسطه است که بخاطر داشتن اوربیتال d نیمه پر خواص متنوعی بصورت عنصری و یا ترکیبی از خود نشان می دهد. یکی از ویژگی های جالب توجه فلزات واسطه، حالت های اکسیدی متنوع آنهاست که می توانند به صورت اکسید های تک ظرفیتی و چندظرفیتی باشند. [۱]. بعلاوه، این اکسیدها قابلیت تاثیر گذاری در فرایندهای اکسایش-کاهش را داشته و به عنوان کاتالیزور بکار می روند [۲]. لایه های نازک V_2O_5 (اکسید وانادیم) به عنوان یک نیم رسانا متشکل از اکسید یک فلز واسطه (V) بوده که از نظر شیمیایی و گرمایی از پایداری بالایی برخوردارند [۳]. این لایه ها اغلب در شرایط تازه رشد یافته به علت وجود نواقص بلوری دارای رسانندگی الکتریکی نوع n هستند [۴]. این ماده دارای گاف نواری اپتیکی مستقیم در گستره $2/04$ تا $2/66$ eV می باشد [۳ و ۴]. در لایه های نازک این ماده تاثیر بازپخت [۵] و آلاینش توسط اتم های گوناگون مورد بررسی قرار گرفته است [۶]. بنابراین محققین لایه های نازک اکسید وانادیم غالباً در ساختارهای بلوری گوناگون از جمله آمورف [۳ و ۴]، مکعبی [۶] و راست گوشه [۷] رشد داده شده اند. V_2O_5 که یک اکسید اشباع شده با بالاترین حالت اکسیدی است در سیستم V-O دارای بیشترین پایداری و نیز خواص الکتروکرومیک قابل توجهی است [۸]. پنتاکسید وانادیم به خاطر داشتن ساختار لایه ای، پایداری گرمایی و شیمیایی مناسب، گاف نواری اپتیکی پهن و... کاربرد های زیادی دارد و بسیار مورد توجه است. لایه های نازک نانوساختار پنتاکسید وانادیوم به دلیل خواص ساختاری، فیزیکی و واکنش پذیری شیمیایی که از خود نشان می دهند به عنوان کاتالیزور، حسگرهای گازی [۹، ۱۰] سیستم های الکتروکرومیک [۱۱] دستگاه های اپتوالکترونیک، پنجره های هوشمند [۱۲، ۱۳، ۱۴] پیوندگاه های p-n [۱۵]، سویچ های الکترونی-نوری، بسیار مورد توجه است. به همین دلیل مطالعات و تحقیقات زیادی بر روی لایه های نازک این ترکیب انجام شده است.

روش های مختلفی از جمله کندوپاش [۱۶]، سل-ژل [۱۷]، رسوب گذاری چرخشی [۱۸]، رسوب گذاری لیزر پالسی [۱۹]، تبخیر پرتو الکترون [۲۰] و غیره برای تهیه لایه های پنتاکسید وانادیوم مورد استفاده قرار می گیرند. روش اسپری پایرولیز به عنوان یک روش ساده و اقتصادی با امکان لایه نشانی در سطحی وسیع بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [۲۱]. در این روش پارامترهای لایه نشانی می توانند تاثیر زیادی بر ویژگی های ساختاری، الکتریکی و اپتیکی نمونه ها داشته باشند.

۱-۲ وانادیوم

وانادیوم یک عنصر طبیعی، در گروه پنجم جدول تناوبی قرار گرفته است. عنصر وانادیوم با سیستم بلوری مکعبی مرکز حجمی شناخته شده است. وانادیوم یک فلز خاکستری روشن است اما 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 وانادیوم

فاز های وانادیوم-اکسیژن شامل اکسید های وانادیوم تک ظرفیتی VO , V_2O_5 , V_2O_3 , VO_2 با حالت های ظرفیت وانادیوم از V^{+2} تا V^{+5} است که می توانند توسط تغییر پارامترهای مختلف شامل ساختار کریستالی، روش رشد، نقص ها و انتقال الکترونی ایجاد شوند [۲۱]. علاوه بر اکسیدهای تک ظرفیتی، تعدادی اکسید با ظرفیت ترکیبی شامل حالت های دو اکسیدی نیز وجود دارند، از جمله V_6O_{13} (V^{+4} تا V^{+5}) و یک تعداد از اکسیدهای بین VO_2 و V_2O_3 شامل V_8O_{15} , V_7O_{15} , V_6O_{11} , V_4O_9 , V_3O_7 ، که دارای ظرفیت های ترکیبی V^{+3} و V^{+4} هستند. این اکسید های چند ظرفیتی که

به علت حضور تهی جاهای اکسیژن شکل گرفته اند، را می توان با فرمول عمومی V_nO_{2n+1} و V_nO_{2n-1} با $2 < n < 9$ و فازهایی با فرمول $V_{2n}O_{5n-9}$ عنوان کرد. [۲۲]

VO ۱-۳-۱

مونواکسیدوانادیوم یکی از اکسید های وانادیوم است که ظرفیت آن ۲+ و واکنش پذیر و رنگ آن خاکستری براق است. ساختار VO مکعبی و پیوند بین عناصر از نوع فلزی V-V ضعیف است. مونواکسیدوانادیوم بر طبق نظریه نواری انرژی، به خاطر داشتن نوار رسانش نیمه پر رسانای الکتریسیته است. VO یک ترکیب با تناسب عنصری کامل است اما ترکیب اکسید وانادیوم معمولاً به شکل ترکیب هایی با تناسب عنصری متغیر $VO_{1.8}$ تا $VO_{1.3}$ است [۷].

V₂O₃ ۲-۳-۱

تری اکسید وانادیوم یکی دیگر از اکسیدهای وانادیوم دارای ساختار سه میلی^۱ می باشد و به شکل پودری سیاه رنگ است [۷]. V_2O_3 ، آنتی فرومغناطیس با دمای بحرانی ۱۶۰k است. در این دما در رسانش یک تغییر ناگهانی از حالت فلزی به عایق اتفاق می افتد [۸]

^۱ - Trigonal

VO₂ ۳-۳-۱

دی اکسید وانادیوم یکی از گسترده ترین مواد ترموکرومیک می باشد. VO₂ دارای ساختار تک میلی است. دی اکسید وانادیم در پنجره های هوشمند بسیار کاربرد دارد، اما شفافیت کم قابل مشاهده و رنگ زرد نامطلوب باعث محدود شدن استفاده در پنجره های هوشمند VO₂ در معماری می شود، که بدلیل جذب شدید در محدوده قابل مشاهده است. [۲۳]

V₂O₅ ۴-۳-۱

پنتاکسید وانادیوم در میان فازهای دیگر اکسید وانادیم، اکسید اشباع شده (بالاترین حالت اکسیداسیون) است و بنابراین پایدارترین در سیستم V-O است که یک ترکیب شیمیایی با ساختار راست گوشه^۲ می باشد. این ماده شیمیایی با گرمادهی اکسیژن از دست می دهد. پنتاکسید وانادیوم کاربرد های بسیاری در ابزار های میکروالکترونیک، الکتروشیمیایی و اپتوالکترونیک دارد که می تواند به عنوان یک کاتالیست، سنسورهای گازی، ابزارهای الکتروکرومیک و کلیدهای الکتریکی و نوری استفاده شود. از آنجا که مواد لایه ای نسبت به مواد کپه ای خواص فیزیکی بسیار متفاوتی دارند، امکان تهیه V₂O₅ به صورت لایه نازک تک لایه یا متشکل از چند لایه اتمی، یکی از جالب توجه ترین خواص آن محسوب می شود [۳].

² - Orthorhombic

V₄O₉ ۵-۳-۱

V₄O₉ یکی از ترکیب های اکسید وانادیم با ساختار مکعبی و چند ظرفیتی می باشد. ساختار V₄O₉ بسیار به وانادیل پیرو فسفات (VPO) شبیه می باشد [۶].

V₃O₇ ۶-۳-۱

V₃O₇ یک ترکیب شیمیایی چندظرفیتی است. V₃O₇ با فرمول شیمیایی V_nO_{2n+1} می باشد که در بین اکسید های VO₂ و V₂O₅ قرار گرفته است. این اکسید وانادیم در دمای اتاق دارای ساختار تک میلی^۳ می باشند [۲۴]. یک گذار ساختاری برای V₃O₇ در دمای ۵۱۲K گزارش شده است [۲۵].

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

ساختار اکسید وانادیم تهیه شده به روش اسپری پایرولیز

۱-۴-۱ بررسی تاثیر دمای زیرلایه بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک

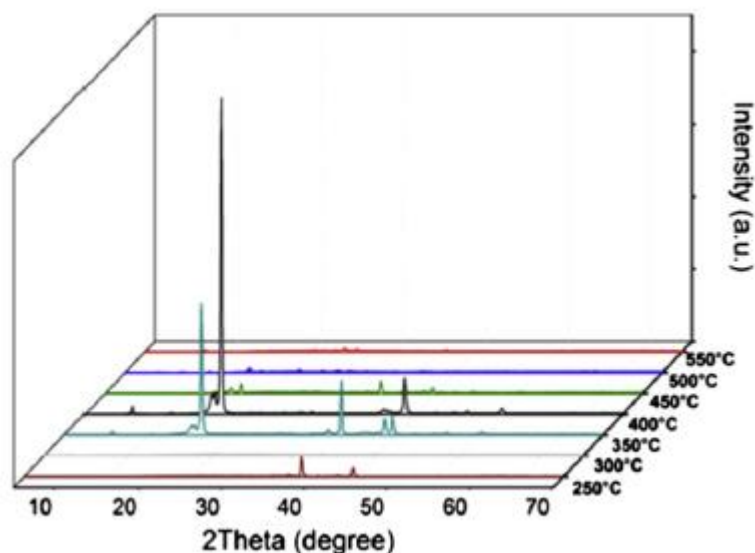
V₂O₅ تهیه شده به روش اسپری پایرولیز

ایرانی و همکاران [۳] لایه نازک اکسید وانادیم (V₂O₅) را با روش اسپری پایرولیز با استفاده از ۰/۰۵M کلرید وانادیم (VCl₃) در ۴۰ cm³ آب دو بار تقطیر روی زیرلایه شیشه ای لایه نشانی کردند.

³ - Monoclinic

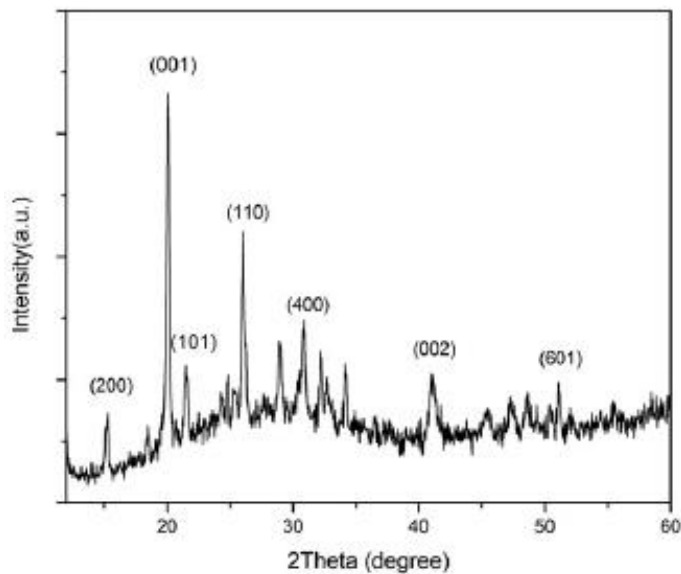
هوای فشرده و تصفیه شده با فشار ۱۴ lit/min به عنوان گاز حامل استفاده شده است. فاصله نازل تا زیر لایه حدود ۲۵ cm است. دمای زیرلایه از ۲۵۰ تا ۵۰۰°C متغیر است. قبل از انجام لایه نشانی زیر لایه ها با آب، اسید نیتریک، استون و حمام التراسونیک تمیز شده اند. در این تحقیق به منظور مطالعه ی نمونه ها از روش های مشخصه یابی: میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف سنج اپتیکی استفاده شده است.

شکل ۱-۱ طیف های XRD لایه های آماده شده را نشان می دهد. پارامترهای لایه نشانی بجز دمای زیرلایه ثابت نگه داشته شده اند. در دمای ۲۵۰°C قله $2\theta = 38^\circ$ متعلق به فاز V_7O_{13} است که نشان می دهد در این دما به جای V_2O_5 فاز های دیگر وانادیم اکسید تشکیل شده اند. خواص ساختاری لایه آماده شده در ۳۰۰°C نشان می دهد که فیلم آمورف ساخته شده است. در دماهای ۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰°C بازتاب (۱۰۱) غالب است و فازهای دیگر وانادیم اکسید تشکیل شده اند؛ اما در دمای بالاتر ۵۰۰°C تنها فاز V_2O_5 تشکیل شده و بازتاب (۰۰۱) غالب است.



شکل ۱-۱: طیف های XRD لایه های نازک V_2O_5 پوشیده شده در دماهای مختلف زیر لایه [۳].

شکل ۲-۱ طیف XRD نمونه ی سنتز شده در دمای زیرلایه 500°C و رشد ترجیحی در امتداد (۰۰۱) را نشان می دهد.



شکل ۲-۱: طیف XRD لایه های نازک V_2O_5 لایه نشانی شده در دمای 500°C [۳].

جدول ۱-۱ اندازه بلورک ها را بر حسب تابعی از دمای زیرلایه نشان می دهد، به طوری که بلورک های بزرگتر در دمای 450°C در جهت (۱۰۱) و در دمای 500°C در جهت ترجیحی (۰۰۱) تشکیل شده اند.

جدول ۱-۱: اندازه بلورک ها بر حسب تابعی از دما [۳].

Substrate temperature ($^{\circ}\text{C}$)	FWHM (101) ($^{\circ}$)	Crystallite size, D (nm)	FWHM (001) ($^{\circ}$)	Crystallite size, D (nm)
300	0.222	36.5	0.364	22.2
350	0.221	36.6	0.347	23.0
400	0.218	37.2	0.328	24.6
450	0.202	40.0	0.300	26.9
500	0.290	27.9	0.261	30.9

ثابت های شبکه a، b و c نمونه ها بر حسب دماهای مختلف زیرلایه به طور جداگانه به ترتیب در جداول ۲-۱، ۳-۱ و ۴-۱ خلاصه شده اند.

جدول ۲-۱: ثابت شبکه (a) برای لایه های نازک V_2O_5 در دماهای مختلف زیرلایه [۳].

Substrate temperature (°C)	Lattice parameter a (Å) of thin films	$\Delta a = \{a_{ave} - a_i\}$ (Å)
300	11.959	0.627
350	12.589	0.003
400	12.506	0.08
450	12.588	0.302
500	11.789	0.497

جدول ۳-۱: ثابت شبکه (b) برای لایه های نازک V_2O_5 در دماهای مختلف زیرلایه [۳].

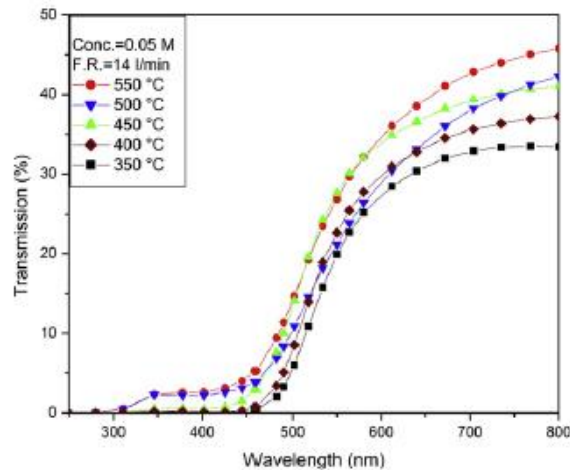
Substrate temperature (°C)	Lattice parameter b (Å) of thin films	$\Delta b = \{b_{ave} - b_i\}$ (Å)
300	3.563	0.015
350	3.544	0.004
400	3.525	0.023
450	3.530	0.018
500	3.577	0.029

جدول ۴-۱: ثابت شبکه (c) برای لایه های نازک V_2O_5 در دماهای مختلف زیرلایه [۳].

Substrate temperature (°C)	Lattice parameter c (Å) of thin films	$\Delta c = \{c_{ave} - c_i\}$ (Å)
250	4.383	0.008
300	4.385	0.006
350	4.380	0.011
400	4.385	0.006
450	4.391	0.000
500	4.424	0.033

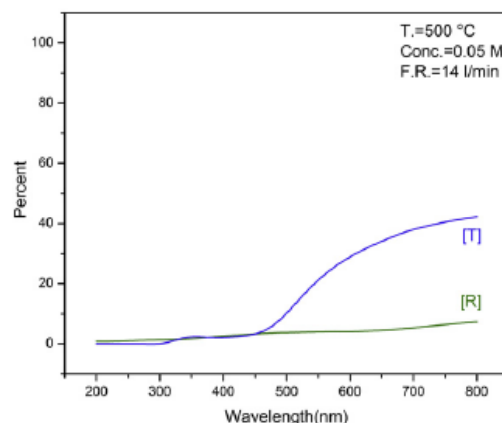
شکل ۳-۱ طیف های عبور اپتیکی نمونه ها را نشان می دهد. همانطور که دیده می شود با افزایش دمای زیرلایه، میزان شفافیت لایه ها افزایش یافته است. با افزایش دما، میکرو ساختار لایه بهتر شده و منجر به ضریب شکست بالاتر می شود. در محدوده ۳۵۰ تا ۵۵۰°C در لبه ی جذب نمونه ها یک انتقال به سوی آبی از ۲/۵ به ۲/۸ eV مشاهده می شود. با افزایش دما فاز بلوری لایه ها از حالت آمورف به حالت بلوری تغییر می کند. در واقع این افزایش دما منجر به بهبود ترکیبات بلوری در لایه نشانی شده و در نتیجه حرکت حامل بهبود می یابد. مقالاتی در مورد پدیده انتقال به سوی آبی وجود دارد که توسط اثر برشتین - ماس توضیح داده شده است. این پدیده منجر به بالا رفتن تراز انرژی فرمی به داخل

نوار و در نتیجه باعث افزایش گاف نواری می شود. این گسترش گاف نواری می تواند برای تقویت عبور در محدوده UV برای فیلم های لایه نشانی شده در دماهای ۵۰۰ و ۵۵۰°C مورد استفاده قرار گیرند. بطور خلاصه افزایش دمای زیرلایه موجب عبور بالاتر در محدوده انرژی های بالا و همچنین افزایش غلظت حامل شده به طوری که اثر بریستین- ماس را تایید می کند [۲۶-۲۸].



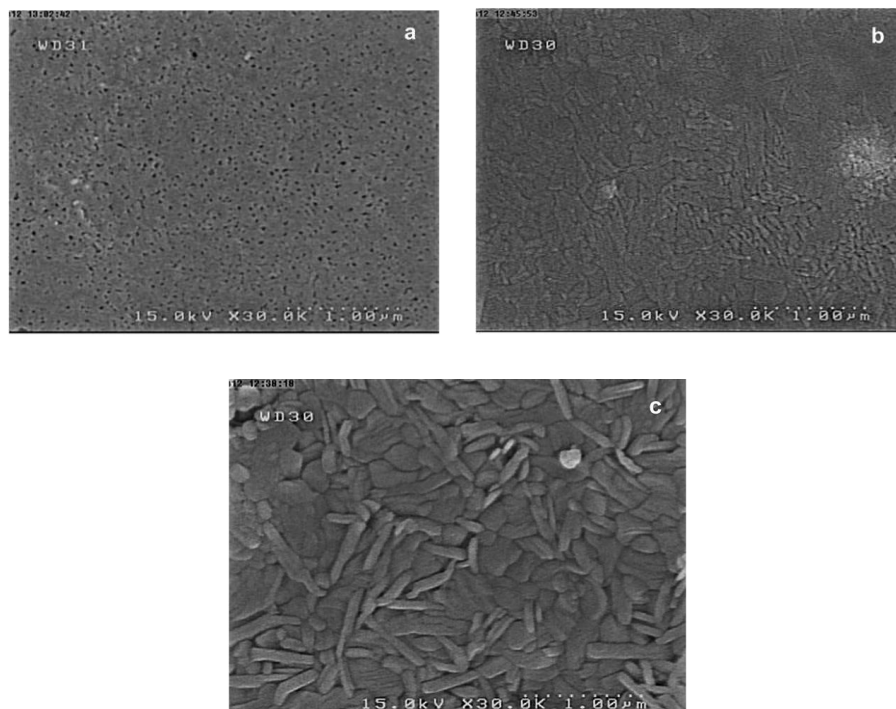
شکل ۳-۱: طیف های عبور اپتیکی لایه های نازک V_2O_5 پوشیده شده در دماهای مختلف زیرلایه [۳].

شکل ۴-۱: طیف های عبور اپتیکی و بازتاب لایه V_2O_5 که در دمای ۵۰۰°C پوشیده شده را نشان می دهد. عبور کم می تواند بدلیل پراکندگی نور از سطح باشد.



شکل ۴-۱: طیف های بازتاب و عبور اپتیکی لایه های نازک V_2O_5 لایه نشانی شده در دمای ۵۰۰°C [۳]

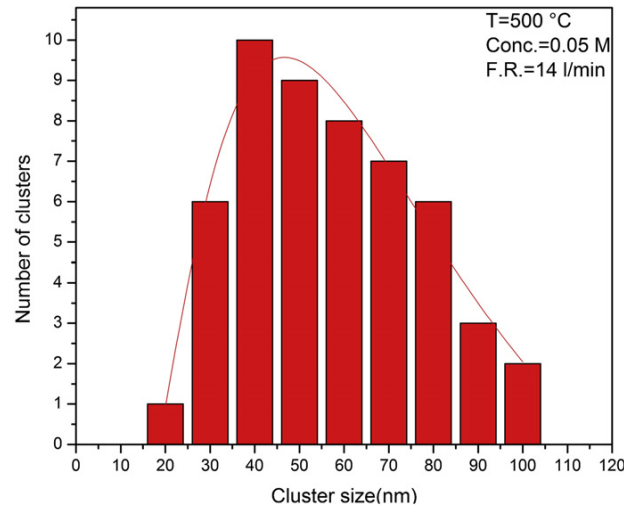
شکل ۵-۱ مورفولوژی لایه های نازک V_2O_5 آماده شده در دمای ۳۰۰، ۴۰۰ و $500^{\circ}C$ که توسط میکروسکوپ الکترون روبشی گرفته شده نشان می دهد. با توجه به این نتایج هیچ دانه ای روی سطح فیلم های پوشیده شده در $300^{\circ}C$ وجود ندارد (a). در $400^{\circ}C$ نیز هیچ دانه ای مشاهده نشد فقط مرزها نشان می دهد که برخی دانه ها شروع به تکامل کرده اند (b). برای فیلم های پوشیده شده در $500^{\circ}C$ قابل مشاهده است که نانومیله ها شکل گرفته اند (c).



شکل ۵-۱: تصاویر FESEM لایه های نازک V_2O_5 پوشیده شده در دماهای: (a) $300^{\circ}C$ ، (b) $400^{\circ}C$ و (c)

$500^{\circ}C$ [۳].

شکل ۶-۱ نمودار هیستوگرام مربوط به لایه ی پوشیده شده در دمای $500^{\circ}C$ را نشان می دهد. قطر نانو میله ها بین ۳۰ تا 100nm گسترده شده و بیشینه ی فراوانی متعلق به قطر 40nm می باشد.



شکل ۱-۶: توزیع اندازه دانه ها در لایه نازک V_2O_5 پوشیده شده در دمای $500^\circ C$ [۳]

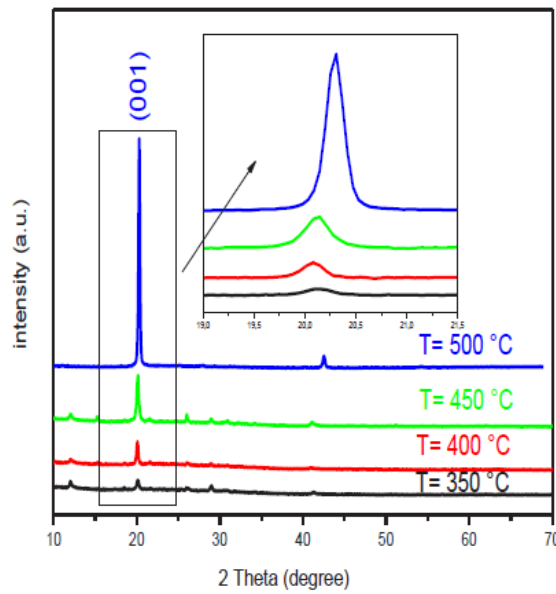
۲-۴-۱ مطالعه اثر دمای زیر لایه بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک

V_2O_5 تهیه شده به روش اسپری پایرولیز

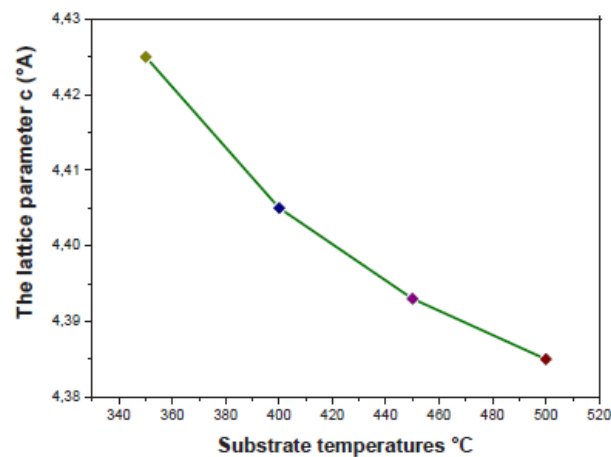
مریگال و همکاران [۲۹] به بررسی تاثیر دمای زیر لایه بر لایه های نازک نانو ساختار V_2O_5 تهیه شده بر روی شیشه در دماهای مختلف $350^\circ C$ ، $400^\circ C$ ، $450^\circ C$ و $500^\circ C$ که به روش اسپری پایرولیز رشد یافته است پرداخته اند. برای این منظور پودر کلرید وانادیم (VCl_3) را در آب مقطر حل نموده اند. غلظت کلرید وانادیم برابر $0.05 M$ است و مدت زمان لایه نشانی $10 min$ می باشد. به منظور مطالعه ی نمونه ها از روش های مشخصه یابی: میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف سنج اپتیکی استفاده کرده اند.

شکل ۱-۷ طیف های XRD نمونه های رشد یافته در دماهای مختلف ($350^\circ C$ ، $400^\circ C$ ، $450^\circ C$ و $500^\circ C$) را نشان می دهد. تحلیل پراش پرتو X نشان می دهد که همه لایه ها به صورت بس بلوری با ساختار راستگوشه هستند. جهت ترجیحی لایه های نازک V_2O_5 (001) در زاویه $2\theta = 20.76^\circ$ می باشد. با افزایش دمای زیر لایه، شدت قله (001) افزایش یافته است. این نتیجه را می توان به فرآیند تبلور مجدد

با افزایش دمای زیرلایه از ۴۰۰ تا ۵۰۰°C نسبت داد که با نتایج گزارش شده توسط عبدالغفور و همکاران [۳۰] مطابقت دارد. این نتایج همچنین نشان می دهد که موقعیت قله پراش (۰۰۱) به سمت زاویه ی بالاتر جابجا شده است که این موضوع می تواند ناشی از کاهش ثابت شبکه C با افزایش دمای زیرلایه، باشد (شکل ۸-۱).

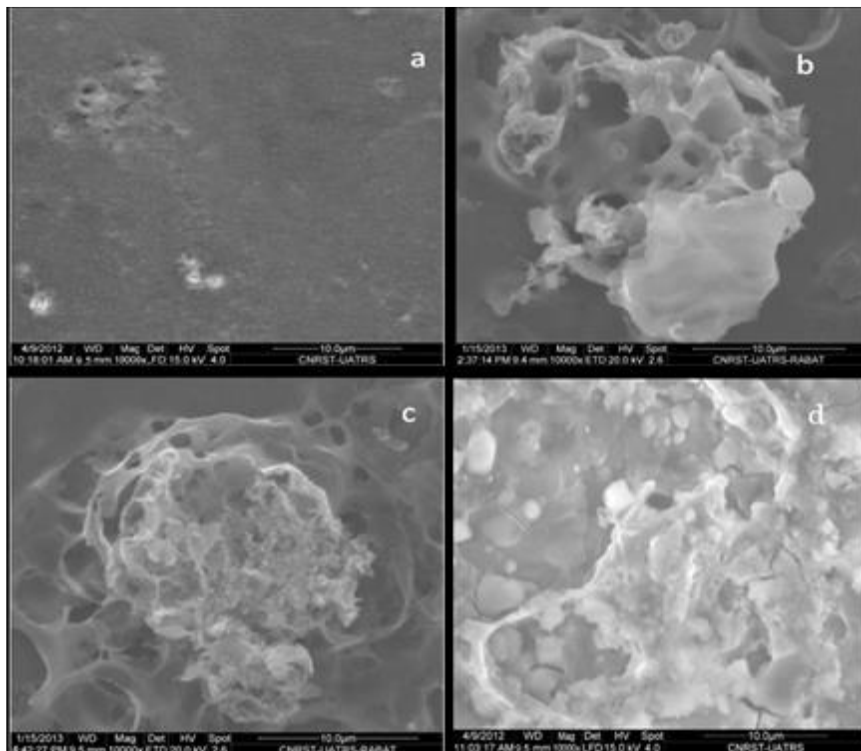


شکل ۸-۱: طیف های XRD لایه های نازک V_2O_5 پوشیده شده در دماهای مختلف زیر لایه [۲۹].



شکل ۸-۱: تغییرات ثابت شبکه (c) برای لایه های نازک V_2O_5 در دماهای مختلف زیرلایه [۲۹].

شکل ۱-۹ مورفولوژی لایه های نازک V_2O_5 سنتز شده را نشان می دهد. به وضوح می توان تغییر و تحول ایجاد شده در شکل لایه های نازک V_2O_5 را مشاهده کرد. در واقع، لایه ی تهیه شده در $350^{\circ}C$ (شکل ۱-۱۰(a)) صاف و همگن همراه با ریزدانه هایی به نظر می رسد در حالیکه لایه های پوشیده شده در دمای $400^{\circ}C$ ، $450^{\circ}C$ و $500^{\circ}C$ (شکل ۱-۱۰(b-c-d)) ناهمگن و ماهیت متخلخل دارند و شکل آنها سه بعدی است که با نتایج لیو و همکاران مطابقت دارد [۳۱]. لایه های پوشیده شده در $500^{\circ}C$ دارای تراکم تخلخل بالایی هستند. این مورفولوژی بسیار مهم است زیرا امکان قرار گیری گونه های شیمیایی (گاز و غیره...) را می دهد.

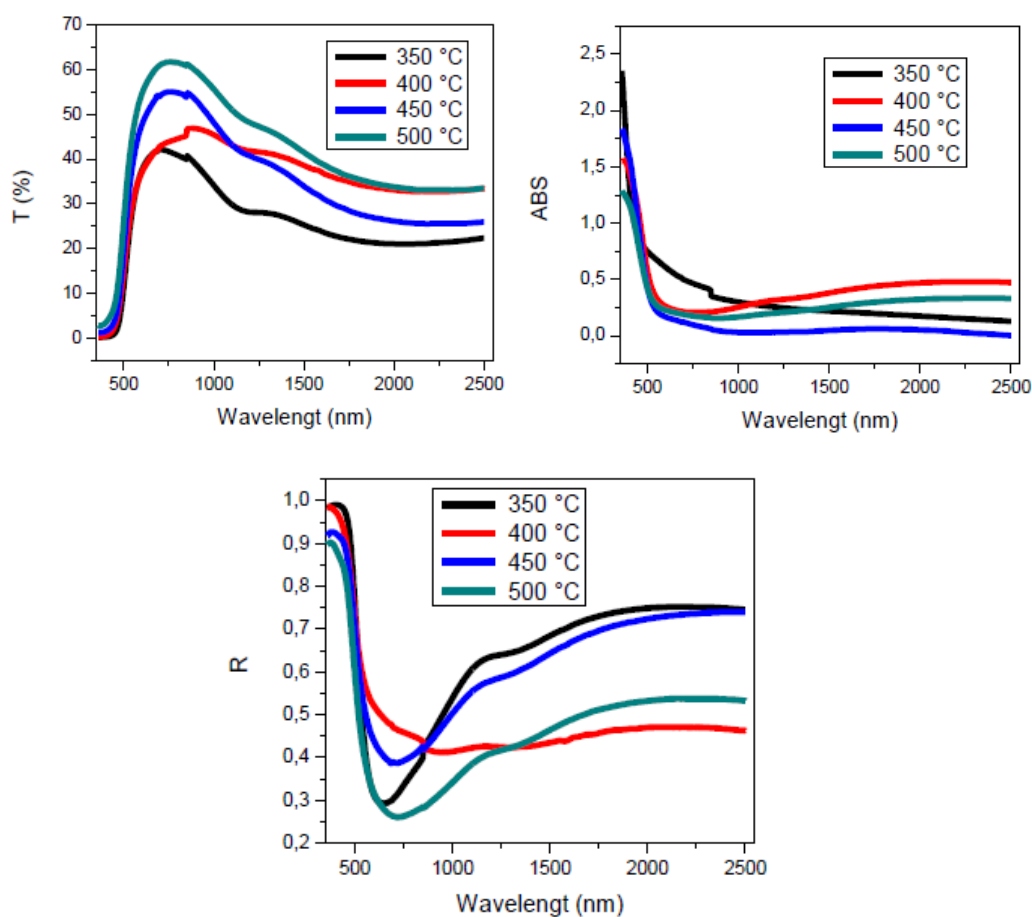


شکل ۱-۹: مورفولوژی سطح لایه های نازک V_2O_5 پوشیده شده در دماهای مختلف [۲۹]

شکل ۱-۱۰ طیف های عبور اپتیکی لایه های نازک V_2O_5 مورد بحث تهیه شده در دماهای مختلف زیرلایه ($350^{\circ}C$ ، $400^{\circ}C$ ، $450^{\circ}C$ و $500^{\circ}C$) را نشان می دهد. همه نمونه ها دارای یک لبه جذب تیز و یک عبور قابل توجه در ناحیه مرئی هستند. در نزدیکی محدوده فرورسرخ (IR)، در حالیکه طیف بازتاب

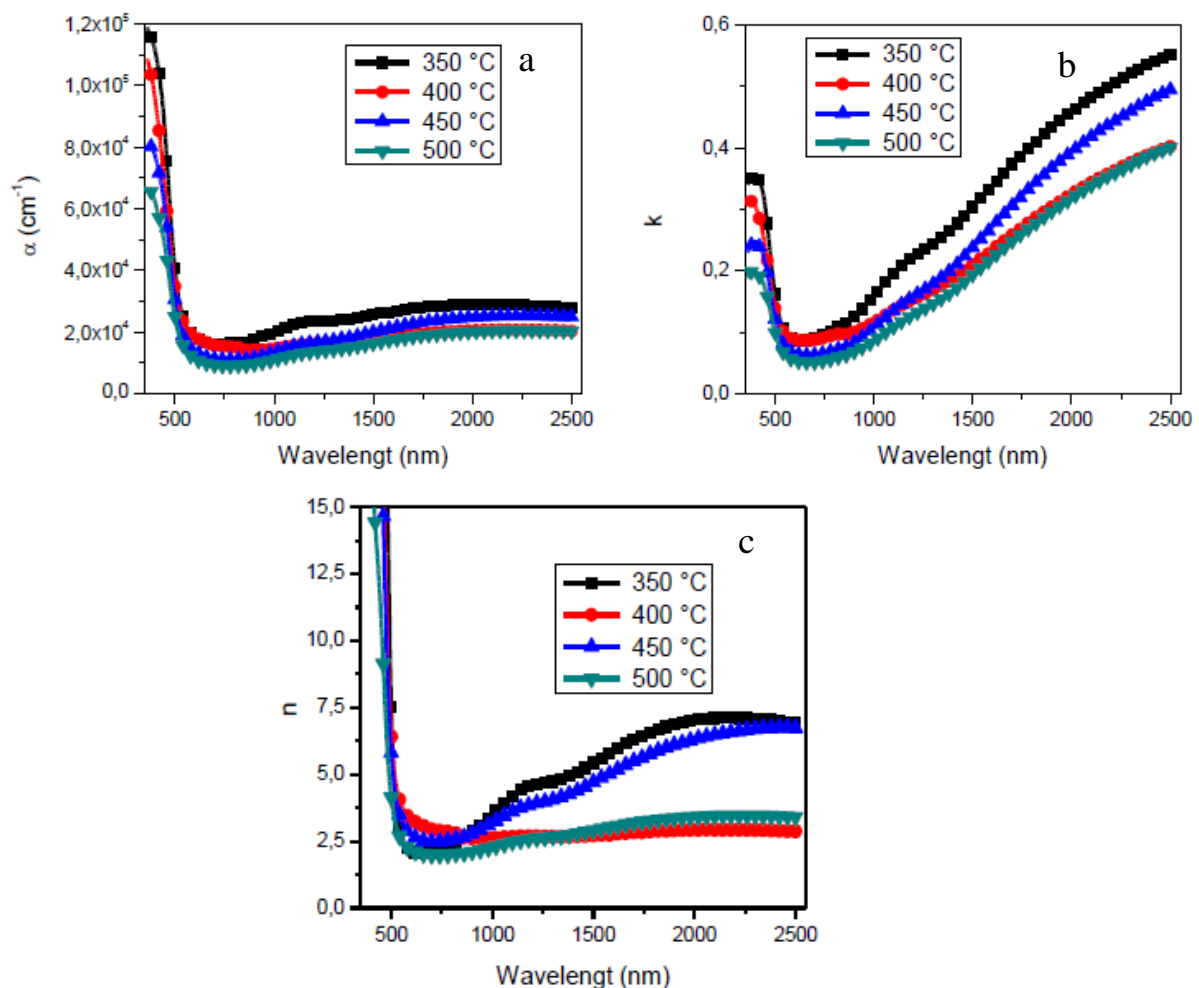
روندی افزایشی دارد، طیف عبور روندی کاهشی پیدا کرده است به طوری که با گزارش بن ایاد و همکاران مطابقت دارد [۳۲]. چنانچه مشاهده می شود که دمای زیرلایه بر مقدار عبور تاثیر داشته و با افزایش دمای زیرلایه مقدار عبور افزایش یافته است. این بهبود عمدتاً می تواند مربوط به کیفیت بلوری لایه های نازک باشد.

مقدار گاف نواری مستقیم لایه های نازک V_2O_5 تهیه شده در دماهای مختلف (۳۵۰، ۴۰۰، ۴۵۰ و ۵۰۰ °C) به ترتیب مقادیر ۲/۴۶، ۲/۴۸، ۲/۵۱ و ۲/۵۲eV می باشد.



شکل ۱-۱۰: طیف های عبور، جذب و بازتاب لایه های نازک V_2O_5 پوشیده شده در دماهای مختلف زیر لایه [۲۹].

شکل ۱۱-۱ طیف های ضریب جذب (a)، ضریب خاموشی (b) و ضریب شکست (c) لایه های نازک V_2O_5 تهیه شده را نشان می دهد. در شکل ۱۱-۱ (b) مشاهده می شود که ضریب خاموشی k ابتدا کاهش یافته و سپس با افزایش طول موج افزایش یافته است. مقدار پایین ضریب خاموشی (کمتر از ۰/۶) می تواند نشانگر آن باشد که این لایه ها شفاف بوده و در لایه های پوشیده شده نقص سطحی نشان نمی دهد. همین رفتار در مورد ضریب شکست (شکل ۱۱-۱ (c)) وجود دارد و با افزایش طول موج از 500 nm ، مقدار ضریب شکست کاهش می یابد و در طول موج های بالا به مقدار اشباع می رسد.



شکل ۱۱-۱: طیف های ضریب جذب (a)، ضریب خاموشی (b) و ضریب شکست (c) لایه های نازک V_2O_5 پوشیده شده

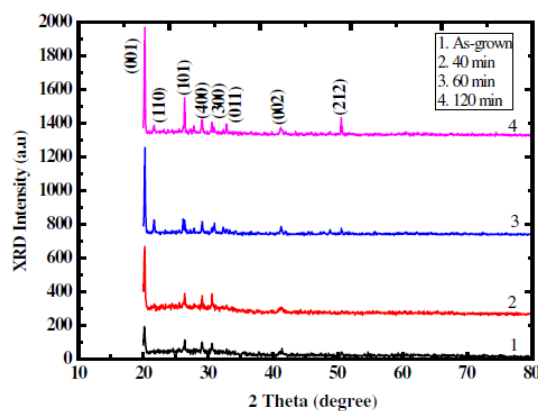
در دماهای مختلف زیرلایه [۲۹].

۳-۴-۱ بررسی تاثیر بازپخت بر خواص فیزیکی لایه های نازک V_2O_5 تهیه شده

به روش اسپری پیرولیز

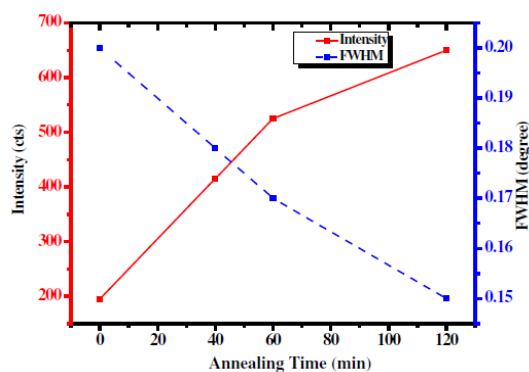
عبدالغفور و همکاران [۳۳] لایه های نازک V_2O_5 را بر روی زیرلایه ی شیشه ای به روش اسپری پیرولیز سنتز کرده اند. برای این منظور پودر کلرید وانادیم (VCl_3) را در ۵۰ ml آب مقطر حل نموده اند. غلظت کلرید وانادیم برابر ۰/۰۵ M، فشار هوا $6N/cm^2$ ، آهنگ اسپری محلول ۵ ml/min، دمای زیرلایه $350^\circ C$ و فاصله نازل تا زیرلایه شیشه ای ۳۵cm است. سپس لایه های مورد نظر در کوره کوارتز در دمای $500^\circ C$ در مدت زمان های ۴۰، ۶۰ و ۱۲۰min بازپخت شده اند. آهنگ شار اکسیژن $2L/min$ در نظر گرفته شده است. در این تحقیق به منظور مطالعه ی نمونه ها از روش های مشخصه یابی میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی رامان استفاده شده است.

شکل ۱-۱۲ الگوهای XRD نانومیله های V_2O_5 را قبل و بعد از بازپخت در مدت زمان های مختلف نشان می دهد. طیف XRD نشان دهنده نانومیله های لایه نشانی شده شامل قله های پراش در امتداد صفحه های (۰۰۱)، (۱۱۰)، (۱۰۱)، (۴۰۰)، (۰۰۲) و (۲۱۲) است. جهت ترجیحی در همه نمونه ها در راستای (۰۰۱) در امتداد محور C است.



شکل ۱-۱۲: طیف های XRD نانومیله های V_2O_5 قبل و بعد از بازپخت در مدت زمان های مختلف [۳۳].

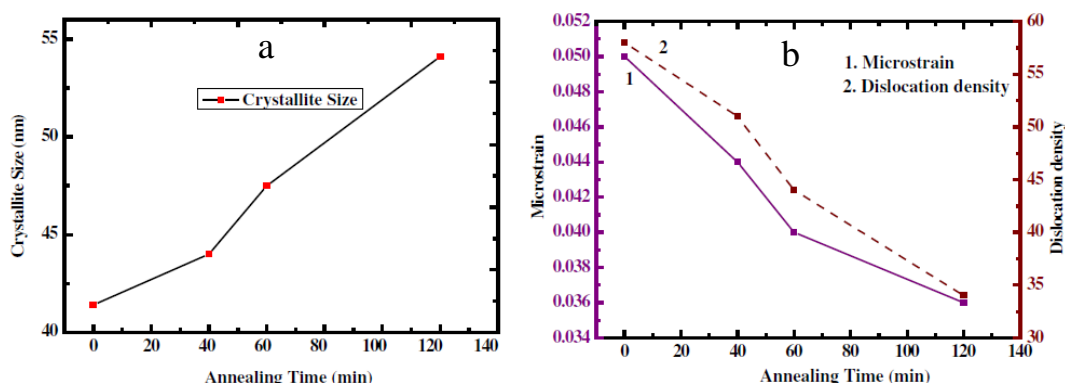
شکل ۱-۱۳ نحوه تغییرات تمام پهنا در نصف شدت بیشینه (FWHM)^۴ و شدت قله پراش (۰۰۱) بر حسب مدت زمان بازپخت را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود با افزایش مدت زمان بازپخت، شدت قله ترجیحی افزایش یافته است. این روند افزایشی نشان دهنده آن است که عملیات بازپخت، بلورینگی نانومپله ها را در امتداد صفحه ی C افزایش داده است. این نتایج حاکی از آن است که عملیات بازپخت به شکل قابل توجهی خواص ساختاری نمونه ها را بهبود بخشیده است.



شکل ۱-۱۳: تغییرات FWHM و شدت ترجیحی (۰۰۱) بر حسب مدت زمان بازپخت [۳۳].

شکل ۱-۱۴ (a) و (b) چگونگی تغییرات اندازه بلورک ها، چگالی در رفتگی ها و میکرو کرنش لایه ها بر حسب مدت زمان بازپخت را نشان می دهد. این نتایج نشان دهنده آن است که با افزایش مدت زمان بازپخت اندازه بلورک ها روند افزایشی پیدا کرده در حالی که چگالی در رفتگی ها و میکرو کرنش لایه ها کاهش یافته است.

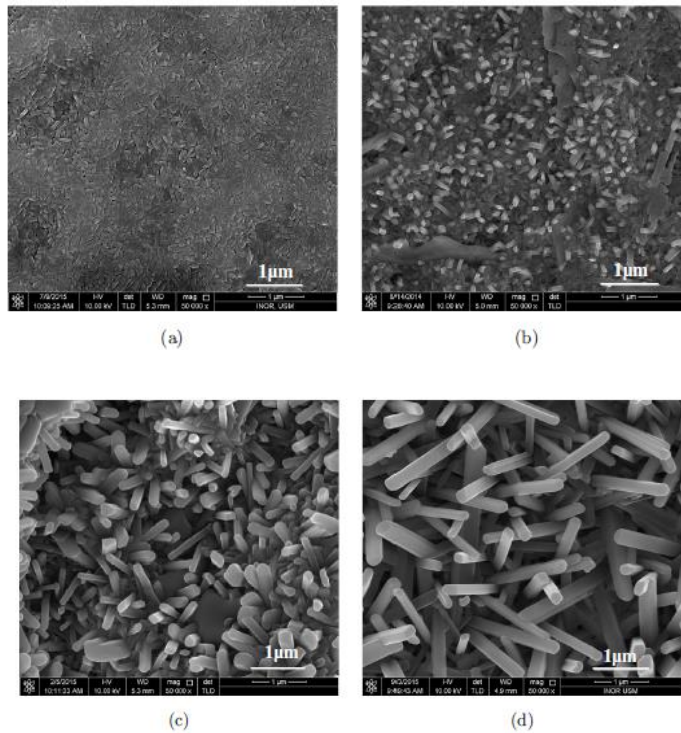
⁴ Full Width at Half Maximum (FWHM)



شکل ۱-۱۴: (a) تغییرات اندازه بلورک ها و (b) چگالی در رفتگی ها و میکرو کرنش لایه ها بر حسب مدت بازپخت

[۳۳].

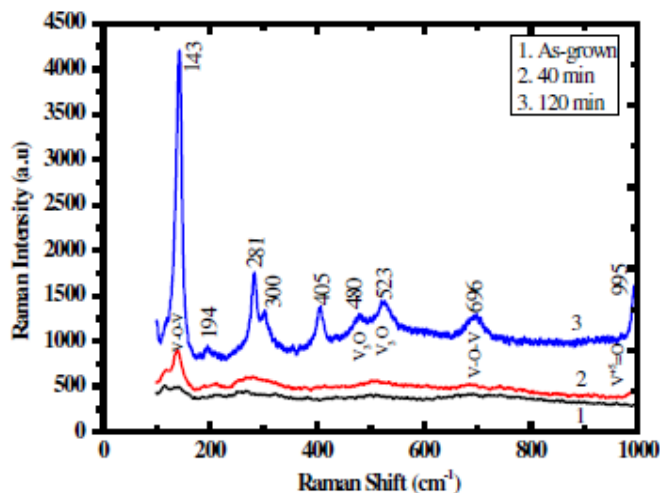
شکل ۱-۱۵ تصاویر FESEM لایه های V_2O_5 را قبل و بعد از بازپخت نشان می دهد. شکل ۱-۱۵ (a) لایه های نازک غیر یکنواخت V_2O_5 را قبل از بازپخت نشان می دهد. با توجه به تصاویر FESEM، عملیات بازپخت در دمای $500^\circ C$ در محیط O_2 باعث تبدیل این لایه های نازک به نانومیله های V_2O_5 شده اند. با افزایش مدت زمان بازپخت نانومیله های تشکیل شده برجسته تر شده اند. بعد از مدت زمان بازپخت 40 min ، طول نانومیله ها از 200 nm تا 600 nm و قطر آنها از 80 nm به 100 nm افزایش یافته است. با افزایش زمان بازپخت تا 60 min قطر نانومیله ها تا 200 nm افزایش پیدا کرده و تقریباً به صورت عمودی بر روی زیرلایه مرتب شده است. زمانی که مدت زمان بازپخت به 120 min میرسد نانومیله ها نسبت به نمونه هایی که در زمان کمتر بازپخت شده اند، متراکم تر و برجسته تر شده اند.



شکل ۱-۱۵: تصاویر FESEM نانومیله های V_2O_5 تهیه شده (a) قبل از بازپخت، (b) ۴۰ min، (c) ۶۰ min و (d)

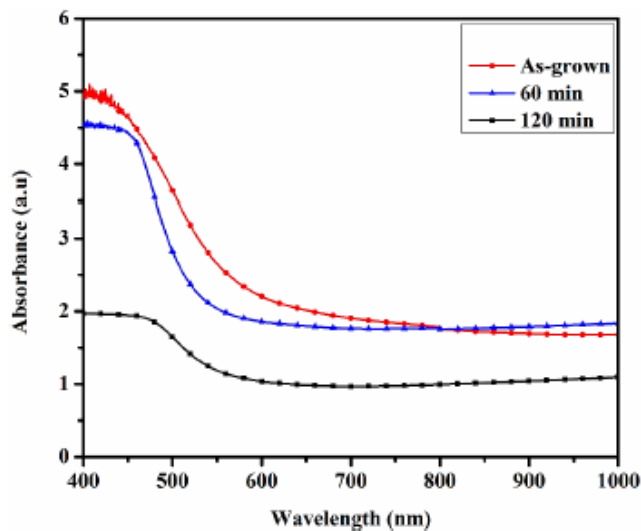
۱۲۰ min [۳۳].

شکل ۱-۱۶ طیف های رامان لایه های نازک V_2O_5 را قبل و بعد از بازپخت نشان می دهد. قله تیز واقع در 143cm^{-1} وابسته به مد ارتعاشات زنجیره ای V-O-V است و وجود آن مؤید ساختار راستگوشه لایه V_2O_5 است. در نانومیله های لایه نشانی شده در 523cm^{-1} یک مد فونون V_3O همراه با مد V-O-V در 696cm^{-1} مشاهده شده اند. قله واقع در 995cm^{-1} مربوط به مد کششی اکسیژن $V^{+5}=O$ است که به کیفیت ساختاری لایه های نازک بستگی دارد. بازپخت نانومیله های V_2O_5 در مدت زمان ۴۰ min شدت مد V-O-V در 143cm^{-1} را افزایش داده است. وقتی مدت زمان بازپخت تا ۱۲۰ min افزایش پیدا کرده، مد های V-O-V و $V^{+5}=O$ به ترتیب در 143 و 995cm^{-1} با شدت بیشتری مشاهده می شود.



شکل ۱-۱۶: طیف های 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 ۱-۱۷: طیف های جذب لایه های نازک V_2O_5 را برای مدت زمان های مختلف بازپخت نشان می دهد. همانطور که دیده می شود با افزایش مدت زمان بازپخت میزان جذب کاهش یافته است.



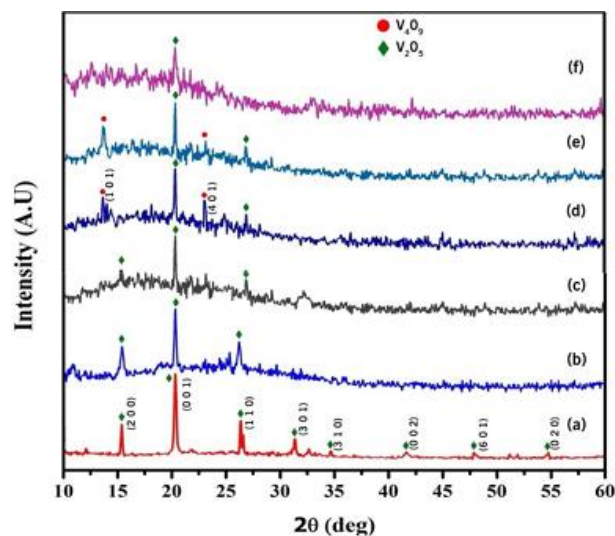
شکل ۱-۱۷: طیف های جذب نانومیله های V_2O_5 برای مدت زمان های مختلف بازپخت [۳۳].

۴-۴-۱ بررسی تاثیر آرایش روی بر خواص فیزیکی لایه های نازک V_2O_5 تهیه

شده به روش اسپری پایرولیز

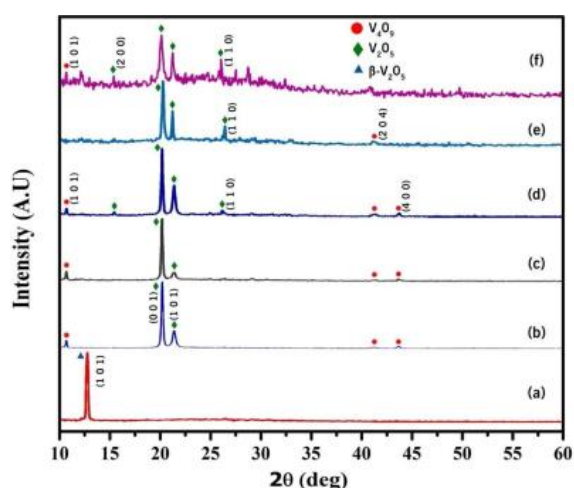
آکیلا و همکاران [۳۴] به بررسی تاثیر آرایش روی (Zn) بر خواص ساختاری، مورفولوژی و اپتیکی لایه های نازک نانو ساختار V_2O_5 تهیه شده به روش اسپری پایرولیز پرداخته اند. در این تحقیق از کلرید وانادیم (VCl_3) و کلرید روی ($ZnCl_2$) به ترتیب به عنوان منابع اکسید وانادیم و روی استفاده شده است. غلظت کلرید وانادیم برابر $0.05 M$ است که در $50 ml$ آب یون زدایی حل شده و غلظت کلرید روی به عنوان ناخالصی از $0.1 mM$ تا $0.5 mM$ در هر مرحله به ترتیب $0.1 mM$ اضافه شده است. دمای زیرلایه $250^\circ C$ ثابت نگه داشته شده است. محلول با زاویه 45° درجه بر روی بستر شیشه ای با فاصله $50 cm$ از نازل با آهنگ $3 ml/min$ پاشیده می شود. هوای خشک فشرده با فشار $2 kg/cm^2$ به عنوان گاز حامل استفاده شده است. تمامی نمونه ها پس از سنتز در دمای $300^\circ C$ به مدت $1 h$ در آتمسفر هوا تحت بازپخت قرار گرفته اند. به منظور مطالعه ی نمونه ها از روش های مشخصه یابی: پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی (FESEM) و طیف سنج اپتیکی استفاده کرده اند.

شکل ۱-۱۸ طیف های XRD لایه های V_2O_5 بدون آرایش و آرایش یافته با Zn که در غلظت های مختلف ماده آلاینه رشد یافته اند را نشان می دهد. همه ی نمونه ها دارای فاز V_2O_5 با ساختار راستگوشه و مقادیر ثابت شبکه $a = 11/516$ ، $b = 3/5656$ و $c = 4/3727 \text{ \AA}$ هستند. لایه های آلاینه با غلظت 0.3 و $0.4 mM$ دارای فاز V_4O_9 با جهت ترجیحی در امتداد (101) و (401) هستند. برای همه لایه های بدون آرایش و آرایش شده قله (001) غالب است. اما مشخص شده است که شدت قله (001) با افزایش غلظت آرایش به دلیل کوچکتر شدن اندازه بلورک ها، کاهش می یابد. علاوه بر این، آرایش یون های Zn^{2+} در شبکه $V-O$ باعث تخریب فاز V_2O_5 می شود. لایه ی با غلظت آلاینه $0.5 mM$ به دلیل تجمع Zn در مرز دانه های شبکه $V-O$ میزبان، دارای ماهیت آمورف است.



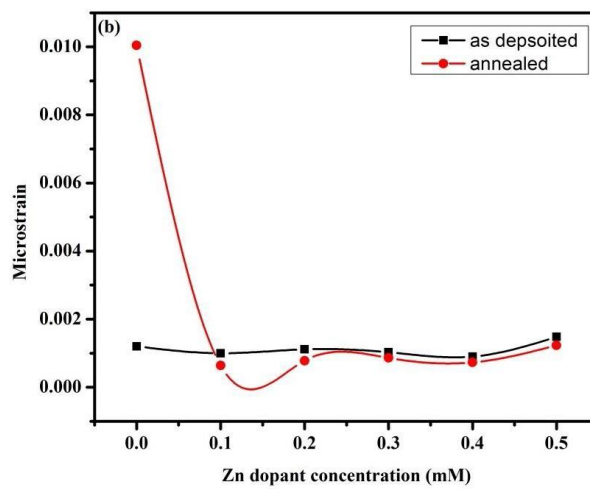
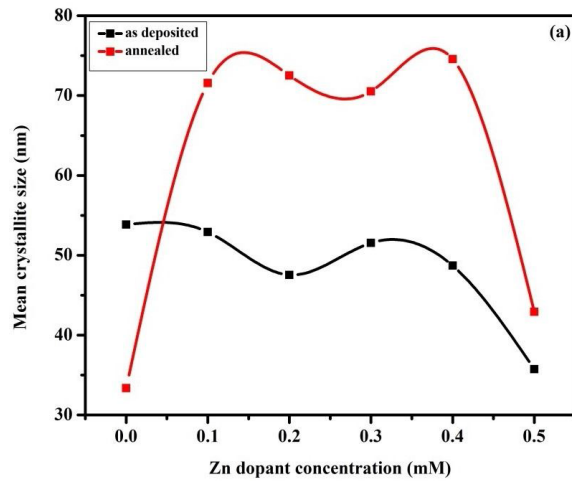
شکل ۱۸-۱: طیف های XRD لایه های V_2O_5 بدون آلیش و نیز لایه های V_2O_5 آلیش یافته با Zn در غلظت های مختلف: (b) ۰/۱ mM (c) ۰/۲ mM (d) ۰/۳ mM (e) ۰/۴ mM (f) ۰/۵ mM [۳۴].

شکل ۱۹-۱: طیف های XRD لایه های V_2O_5 بدون آلیش و آلیش یافته با Zn در غلظت های مختلف بعد از بازپخت را نشان می دهد. در نمونه V_2O_5 تازه رشد یافته خاصیت بورینگگی بهبود یافته و فاز $\beta-V_2O_5$ با ساختار چهارگوشی در جهت ترجیحی (۲۰۰) ایجاد شده است. مقدار بیش از حد آلیش Zn، بر روی جهت گیری رشد و مورفولوژی لایه تاثیر گذاشته است.



شکل ۱۹-۱: طیف های XRD لایه های بازپخت شده (a) V_2O_5 بدون آلیش و نیز لایه های V_2O_5 آلیش یافته با Zn در غلظت های مختلف: (b) ۰/۱ mM (c) ۰/۲ mM (d) ۰/۳ mM (e) ۰/۴ mM (f) ۰/۵ mM [۳۴].

شکل های ۱-۲۰ (a) و (b) همچنین جدول ۱-۵ مقادیر میانگین اندازه بلورک ها و میکروکرنش لایه ها را قبل و بعد از بازپخت برحسب میزان آلاینش نشان می دهد. چنانچه پیداست در نمونه های تازه رشد یافته با افزایش غلظت آلاینش، میانگین اندازه بلورک ها کاهش یافته که با این واقعیت که با اضافه شدن ناخالصی نقایص بلوری افزایش یافته و سبب اختلال در شبکه بلوری ماده می گردد مربوط می شود. بعد از بازپخت، مشخص شده است که اندازه بلورک ها به دلیل فرآیند ادغام بلورک های کوچکتر با یکدیگر افزایش می یابند. همچنین این نتایج نشان می دهد که میکروکرنش های بلوری در لایه V_2O_5 بدون آلاینش بعد از بازپخت افزایش یافته اند. دمای بازپخت باعث افزایش تنش داخلی شده و میکروکرنش ها را افزایش می دهد. اما برای لایه های آلاینش یافته با Zn میکروکرنش ها بعد از بازپخت کاهش پیدا کرده اند. احتمالاً افزایش تحرک و جابجایی یون های Zn^{2+} در طی عملیات بازپخت در شبکه بلوری سبب کاهش میکروکرنش های بلوری شده است. طیف های پراش نشانگر آن است که هیچ فاز اکسید روی تشکیل نشده که می تواند به معنی جایگزینی یون های Zn^{2+} در جایگاه یون های V^{5+} باشد.



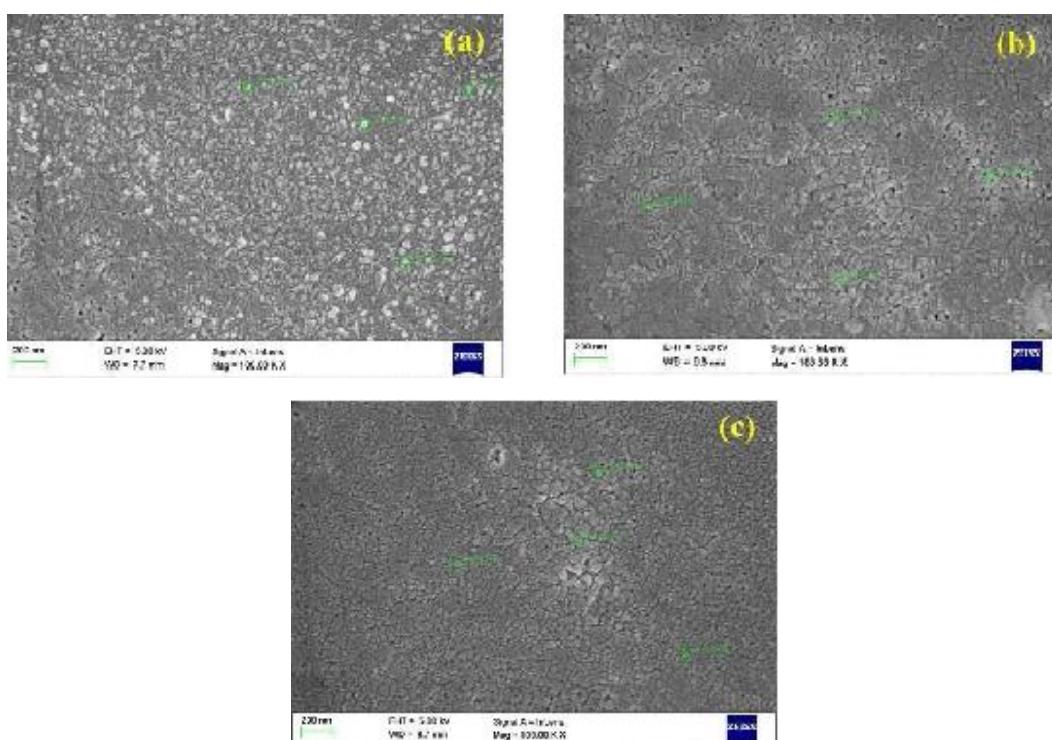
شکل ۱-۲۰: (a) میانگین اندازه بلورک ها، (b) میکرو کرنش لایه های سنتز شده و بازپخت شده لایه های نازک V_2O_5

بدون آرایش و آرایش یافته با Zn [۳۴].

جدول ۱-۵: تغییرات خواص ساختاری و اپتیکی نمونه های مورد بررسی [۳۴].

Zn dopant concentration (mM)	Mean crystallite size (nm)		Micro Strain ($\times 10^{-3}$)		Band gap energy (eV)	
	As deposited	annealed	As deposited	annealed	As deposited	annealed
0	53.84	33.36	1.20	10.04	2.16	2.18
0.1	52.91	71.57	1.00	0.64	2.36	1.88
0.2	47.55	72.53	1.11	0.78	1.56	1.32
0.3	51.55	70.53	1.03	0.86	2.00	1.48
0.4	48.7	74.57	0.90	0.73	2.24	1.96
0.5	35.73	42.92	1.48	1.23	2.28	1.76

شکل های ۲۱-۱، ۲۲-۱ و ۲۳-۱ تصاویر FESEM لایه های نازک V_2O_5 آلاشی را قبل و بعد از بازپخت نشان می دهند. در شکل ۲۱-۱ با افزایش غلظت روی، تغییر قابل توجهی در مورفولوژی لایه های آلاشی به وجود آمده است. اعوجاج فاز V_2O_5 با اضافه شدن اتم های روی به وضوح از طریق تصاویر FESEM مشاهده می شود. با افزایش آلاش تا 0.3 mM سطح لایه به دلیل فاز مخلوط V_2O_5 و V_4O_9 بی نظم می شود. لایه آلاشی 0.5 mM قدری ماهیت آمورف داشته که با داده های XRD مطابقت دارد.



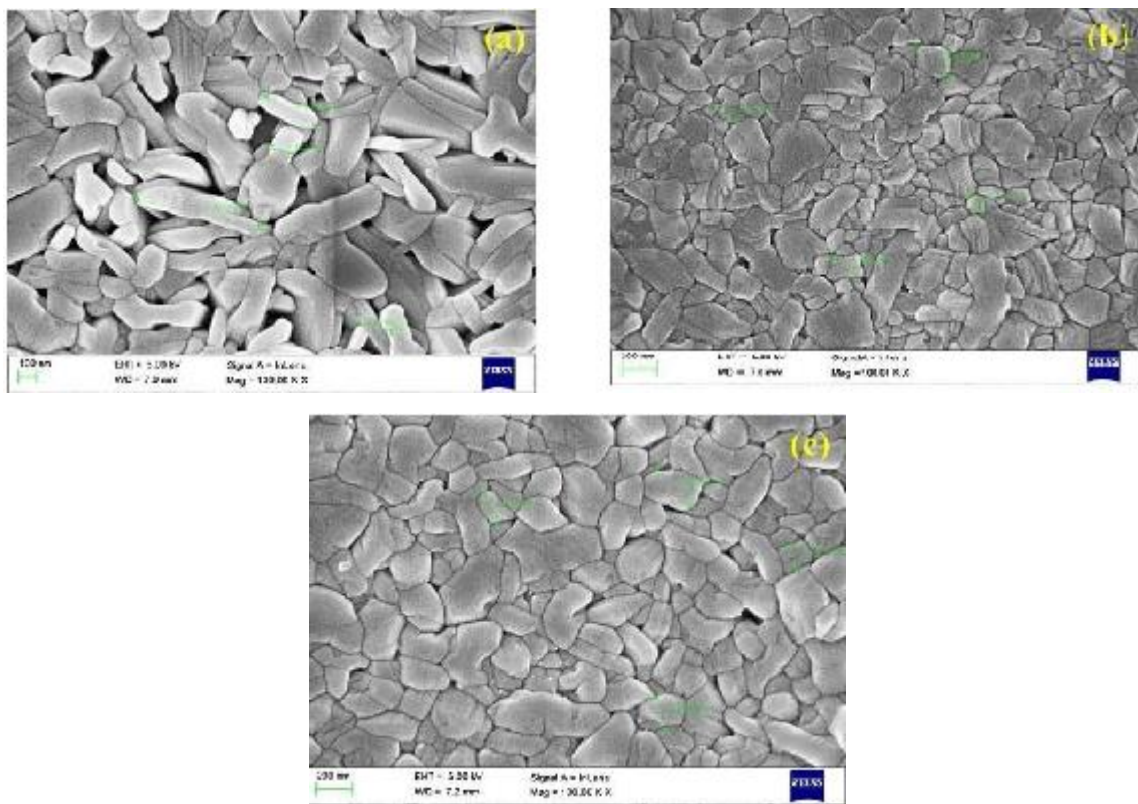
شکل ۲۱-۱: تصاویر FESEM (a) لایه V_2O_5 بدون آلاش و آلاش یافته با Zn با غلظت: (b) 0.3 mM و (c) 0.5 mM

[۳۴] 0.5

همانطور که در شکل ۲۲-۱ مشاهده می شود تفاوت قابل توجهی بین لایه های آلاشی قبل و بعد از بازپخت وجود دارد. در طی عملیات بازپخت فرآیند تجمع و در نتیجه شکل گیری دانه های بزرگتر فراهم می شود. در مقابل لایه V_2O_5 تازه رشد یافته، لایه V_2O_5 بازپخت شده یک مورفولوژی منسجم

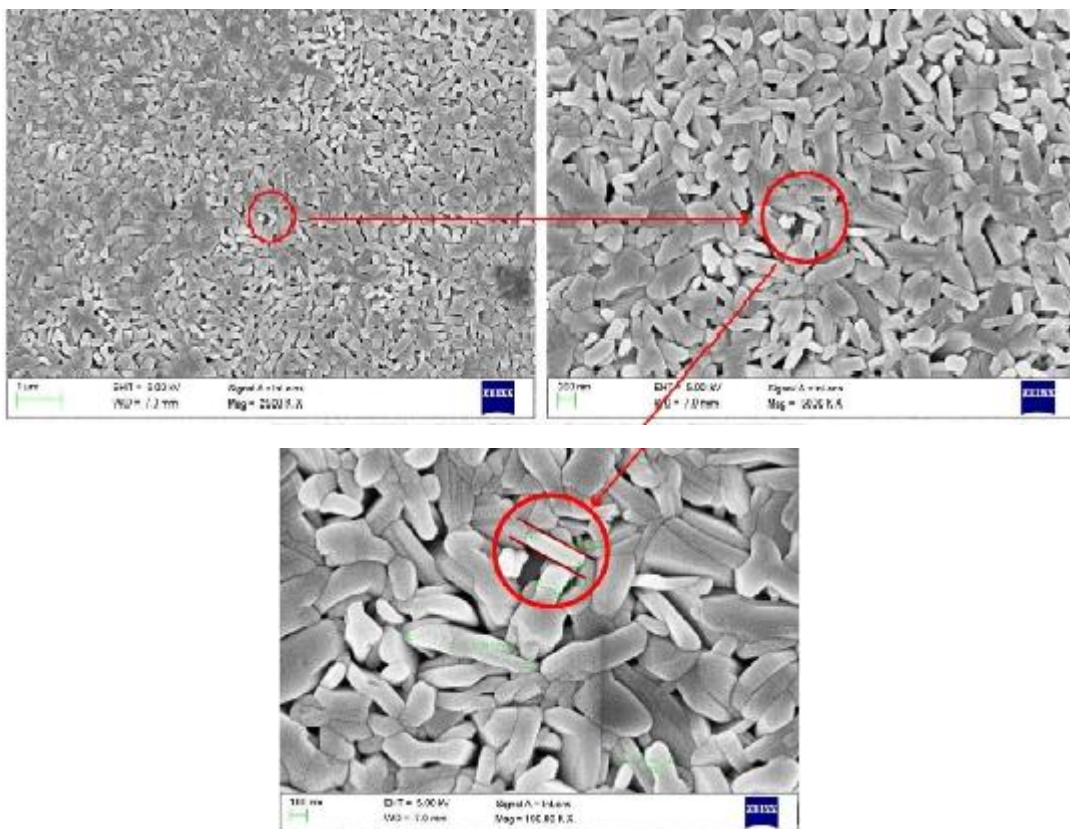
و همگن را تشکیل می دهد، که شامل ساختار نانو میله ای بوده که قطر آنها تقریباً 300 nm است (شکل ۱-۲۳) که ممکن است مربوط به تشکیل یک فاز جدید باشد، همانطور که در الگوی XRD نشان داده شده است.

لایه های نازک آرایش شده با اتم های روی بعد از بازپخت، دانه های متراکم به خوشه هایی تبدیل می شوند که دارای دانه های بزرگتر با شکلی نامنظم هستند. بدین ترتیب ملاحظه می شود که آرایش Zn سبب تغییرات قابل توجهی در مورفولوژی لایه ها و نیز در الگوهای پراش XRD آنها می شود.



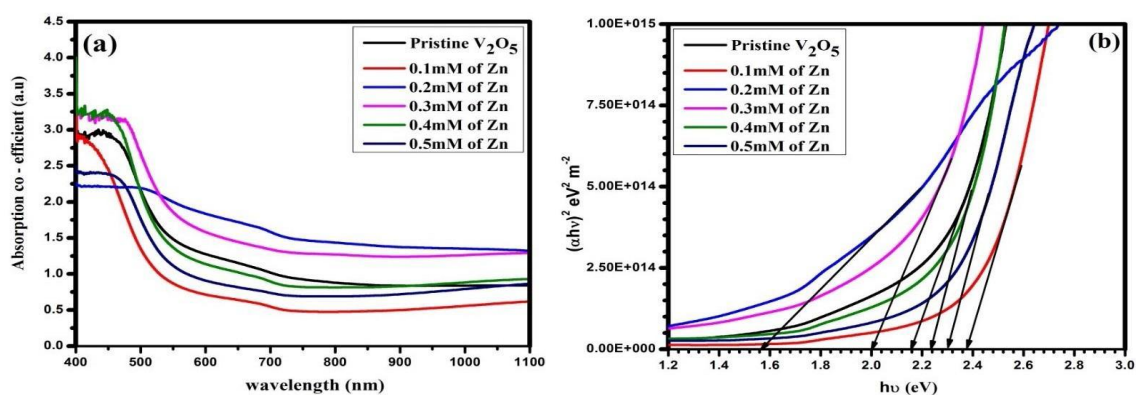
شکل ۱-۲۲: تصاویر FESEM باز پخت شده (a) لایه نازک V_2O_5 بدون آرایش و آرایش یافته با Zn با غلظت (b)

۰/۳ mM و (c) ۰/۵ mM [۳۴].



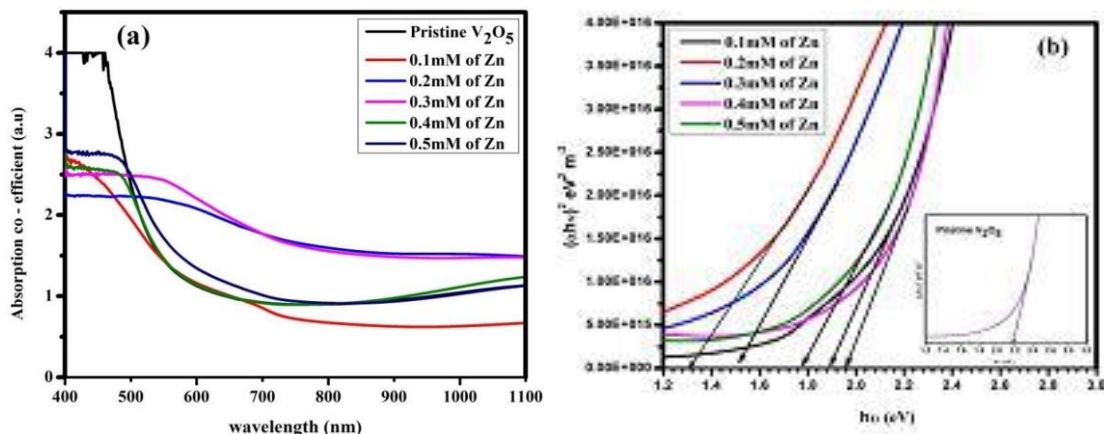
شکل ۱-۲۳: تصاویر FESEM بازپخت شده لایه های نازک V_2O_5 بدون آرایش با بزرگنمایی های ۲۵k ، ۵۰k و ۱۰۰k [۳۴].

شکل های ۱-۲۴ و ۱-۲۵ بترتیب طیف های جذب اپتیکی و نیز نمودار تاک لایه های نازک V_2O_5 بدون آرایش و آرایش یافته با Zn را در شرایط قبل و بعد از بازپخت را نشان می دهد.



شکل ۱-۲۴: (a) طیف های جذب (b) و نمودار تاک لایه های نازک V_2O_5 تازه رشد یافته و آرایش یافته با Zn

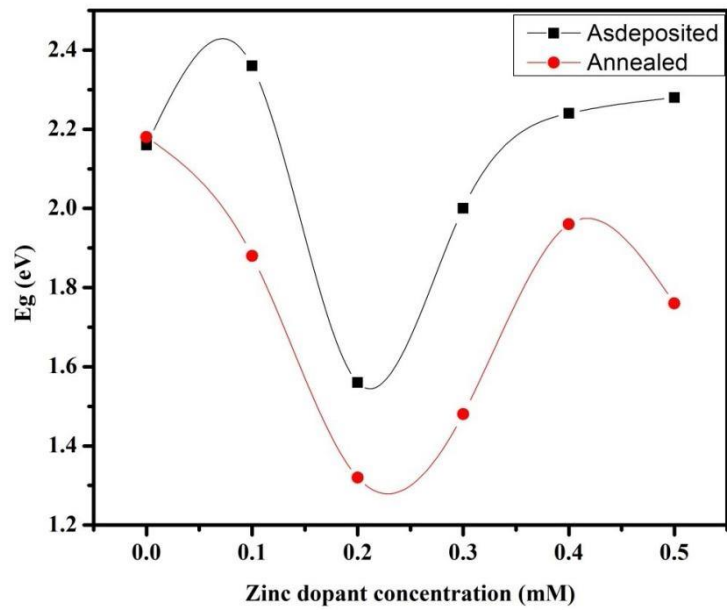
غلظت های مختلف [۳۴].



شکل ۱-۲۵: (a) طیف های جذب و (b) نمودار تاک لایه های بازپخت شده V_2O_5 و آلیاژ یافته با Zn با غلظت های مختلف [۳۴].

چنانچه پیداست به طور کلی با افزایش غلظت آلیاژ در اغلب موارد جذب اپتیکی به شدت کاهش یافته است. اما لایه آلیاژی 0.5 mM دارای جذب کمتری می باشد. این تغییرات می تواند ناشی از وجود تخلخل زیاد (در حدود 10%) در این لایه باشد که در تصاویر FESEM مشاهده می شود. با توجه به گزارش سان و همکاران [۳۵] وجود تخلخل زیاد می تواند به کاهش ضریب شکست لایه و در نتیجه کاهش جذب لایه بیانجامد. میزان جذب بر اثر بازپخت در دمای 300°C به مقدار قابل توجهی کاهش یافته که می تواند ناشی از بهبود ماهیت بلوری و کاهش نواقص بلوری در لایه باشد.

مقادیر گاف نواری (E_g) چنانچه در جدول ۱-۵ ارائه گردیده در نمونه های تازه رشد یافته در گستره $1/56 \text{ eV}$ تا $2/36 \text{ eV}$ و بعد از بازپخت در گستره $1/32 \text{ eV}$ تا $2/18 \text{ eV}$ هستند که با نتایج دیگر محققین [۳۶ و ۳۷] مطابقت دارد. شکل ۱-۲۶ نشانگر آن است که در لایه های آلیاژی پس از بازپخت انرژی گاف نواری کاهش یافته است.



شکل ۱-۲۶: گاف های نواری لایه های نازک V_2O_5 مورد بررسی قبل و بعد از بازپخت [۳۴].

فصل دوم

معرفی برخی روش‌های

مشخصه‌یابی نمونه‌ها

۲-۱ مقدمه

تعیین مشخصات متنوع نانو ساختارها شامل خواص ساختاری، خواص الکتریکی، خواص اپتیکی و غیره مشخصه یابی لایه های نازک می باشد. برای تعیین ویژگی های گفته شده لایه های نازک از روش و ابزارهایی استفاده می شود که اطلاعات مفیدی را به ما می دهند. در اینجا به توضیح اجمالی برخی روش های مشخصه یابی می پردازیم.

۲-۲ میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی^۱ (FESEM)

با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مورفولوژی سطح لایه ها بررسی می شود. این میکروسکوپ های الکترونی دارای قابلیت عکس برداری با بزرگنمایی از ۱۰ تا ۱۰۰۰۰۰۰ برابر و قدرت تفکیکی تا حدود ۳nm را دارد. اساس کار دستگاه FESEM بر پایه پدیده تونل زنی با اعمال یک میدان قوی است. با اعمال یک میدان الکتریکی قوی احتمال شار الکترونی بالاتر می رود و در نتیجه با توجه به کاهش سد پتانسیل احتمال تونل زنی الکترون افزایش می یابد. مقدار بار گسیل شده در این فرایند به بزرگی میدان الکتریکی اعمال شده وابسته است. غالباً برای بهره مندی هر چه بزرگتر برای تولید جریان الکترونی لازم است از فلزی با نوک بسیار تیز استفاده کرد و برای جلوگیری از اکسید شدن نوک فلز به خلا بسیار بالا نیاز است. الکترون های ایجاد شده را به کمک میدانهای مغناطیسی می توان کانونی کرده و باریکه الکترونی مناسبی را تشکیل داد. در اثر برخورد باریکه الکترونی با ماده، علاوه بر تولید الکترون های ثانویه الکترون های پس پراکنده شده (بازگشتی) نیز وجود دارند. پرتو الکترون های ثانویه که از نزدیکی سطح گسیل می شوند، حاوی اطلاعاتی از مشخصات سطحی نمونه می باشند، در صورتی که پرتو الکترون های پس پراکنده شده حاوی اطلاعاتی در رابطه با ترکیب شیمیایی ماده می باشند [۳۸].

¹ - Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)

با کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی امکان بررسی مورفولوژی سطح انواع نمونه ها (کپه ای، پودری وغیره) وجود دارد اما در مورد تصویر برداری از نمونه های مرطوب وروغنی محدودیت دارد. شکل ۱-۲ نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM;Zeiss sigma300-HV) که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفته است را نشان میدهد.



شکل ۱-۲: نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی استفاده شده در تعیین مورفولوژی سطح نمونه ها در دانشگاه صنعتی شاهرود.

لازم به ذکر است برای بررسی نمونه های نارسانا و نیمرسانا معمولا سطح آنها را با لایه نازکی از کربن، طلا و یا آلیاژ طلا بخاطر اینکه بین نمونه و پایه دستگاه اتصال الکتریکی برقرار شود، پوشش می دهند. در نمونه های پودری باید پودر ماده مورد نظر بر روی یک لایه نازک رسانا پخش شود. همچنین باید توجه داشت که اعمال خلاء بسیار زیاد می تواند ساختار نمونه های حساس را تخریب نماید.

۳-۲ مشخصه یابی ساختاری

۱-۳-۲ پراش پرتو ایکس X

از پراش پرتو ایکس، علاوه بر تعیین ساختار های پیچیده بلوری، 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 استفاده می شود. علت استفاده از پرتو ایکس در شناخت ساختار بلوری،

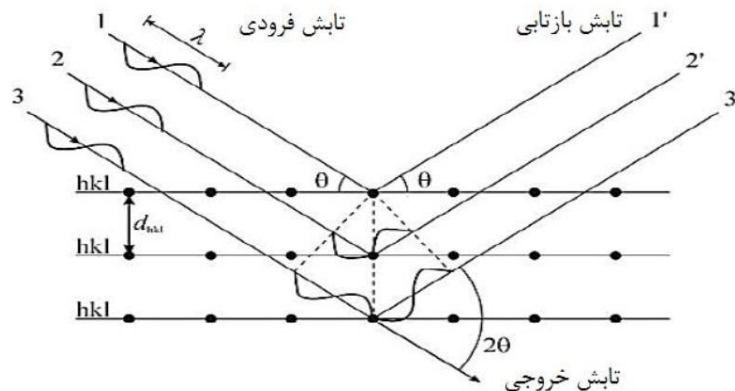
کوتاه بودن طول موج آن (تقریباً برابر فاصله اتم ها در شبکه بلوری) است. در صورتی که الکترون‌های وابسته به اتم‌های یک بلور توسط پرتو ایکس از طریق نوسانات متناوب تحریک شوند، تعداد زیادی منابع نوری با فرکانس یکسان با پرتو فرودی، ایجاد میکنند. موج‌های پراکنده شده با یکدیگر تداخل می‌نمایند که این تداخل می‌تواند سازنده یا ویرانگر باشد و در صورتی که فاز بین دو پرتو متوالی مضرب درستی از 2π یا اختلاف راهشان مضرب درستی از طول موج باشد، بیشینه‌ی شدت حاصل می‌شود (تداخل سازنده). بدین شکل نقاط تاریک و روشن ایجاد می‌شود. این نقاط روشن دارای شدت‌های مختلف است که مقدار آن به عامل پراکندگی اتم‌ها یعنی به تعداد و توزیع الکترونی در اتم‌ها و به عامل ساختار که مربوط به پیکربندی یاخته اولیه است بستگی دارد. نمونه‌ها در محل مورد نظر دستگاه قرار می‌گیرند و پرتوی با خط تابش $CuK\alpha$ با طول موج $1/54$ آنگستروم به سطح نمونه فرود می‌آید. از آنجا که نگهدارنده نمونه قابل چرخش است تابش فرودی می‌تواند با زوایای مختلف سطح را جاروب کند. به کمک الگوی پراش بدست آمده می‌توان پارامترهای مهمی از ساختارها نظیر نوع ساختار بلوری با توجه به موقعیت قله‌ها و مقایسه آن با کارتهای استاندارد^۲ (JCPDS) و راستای رشد ترجیحی را یافت.



شکل ۲-۲: دستگاه پراش پرتو X ساخت PHILIPS مدل pw800 در شرکت کانساران بینالود.

²Joint Committee of Powder Diffraction Society

شکل ۳-۲ فرود پرتو ایکس و بازتاب آن از صفحات بلوری که منجر به تشکیل الگوی پراش می شود را نشان میدهد. به کمک این داده ها میتوان ثابت های شبکه ای ماده مورد نظر، اندازه بلورک ها، میزان کرنش های موجود در لایه و چگالی در رفتگی ها را به شرح زیر محاسبه کرد.



شکل ۳-۲: تصویری شماتیک از نحوه ی فرود پرتو ایکس و بازتاب آن از صفحات بلوری در یک ماده.

(الف) برای تعیین ثابت های شبکه ای یک بلور ابتدا لازم است از فاصله بین صفحات بلوری (d) آن اطلاع داشته باشیم. برای این مقصود می توان از قانون براگ به صورت [۳۹]:

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

استفاده کرد. در این رابطه d_{hkl} فاصله بین صفحات بلوری مجاور در راستای hkl (شکل ۳-۲)، θ زاویه پراش، n مرتبه پراش، λ طول موج پرتو ایکس X است. اختلاف راهی را که پرتو ایکس در اثر برخورد به دو صفحه متوالی طی میکند برابر $2d_{hkl} \sin \theta$ می باشد [۳۹]. زوایایی که با قانون براگ بیان می شوند، تنها زاویه هایی هستند که تحت آنها بازتاب صورت می گیرد. در زاویه های دیگر پرتو های بازتاب شده باهم تداخل مخرب دارند، در نتیجه باریکه بازتاب شده ناپدید می شود.

(ب) به منظور تعیین ابعاد بلورک ها در نمونه های بسبلوری میتوان از رابطه دبای شرر [۴۱]:

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos \theta \quad (۲-۲)$$

استفاده کرد. در این فرمول D اندازه بلورک ها، λ طول موج پرتو ایکس، θ زاویه براگ و β تمام پهنا در نصف شدت بیشینه^۳ (FWHM) قله پراش است.

(ج) از نتایج مربوط به آنالیز ساختاری نمونه ها، میتوان میزان کرنش های (ε) موجود در لایه را با استفاده از رابطه (۳-۲) محاسبه کرد [۴۱].

$$\varepsilon = \lambda / D \sin \theta - \beta / \tan \theta \quad (3-2)$$

(د) علاوه بر کمیت های فوق می توان چگالی دررفتگی ها (δ) را با استفاده از رابطه (۴-۲) بدست آورد که به صورت تعداد خطوط دررفتگی در واحد سطح بلور تعریف می شود. در این رابطه، D ابعاد بلورک ها در نمونه است [۴۱].

$$\delta = 1 / D^2 \quad (4-2)$$

در این پایان نامه برای مشخصه یابی ساختاری، از دستگاه XRD مدل PHILIPS;pw800 با طول موج 0.15405 nm در گستره زاویه ای $70-10$ درجه استفاده شد.

۲-۳-۲ مزایای XRD

- ۱- آنالیز XRD روشی کم هزینه و پرکاربرد است که بخاطر اصول فیزیکی ساده این شیوه می باشد.
- ۲- تکنیکی غیرتماسی و بدون تخریب است و نیازی به آماده سازی سخت نیست.
- ۳- عدم نیاز به خلاء که باعث کاهش هزینه ساخت می شود و آن را نسبت به روش های الکترونی دیگر در جایگاه بهتری قرار می دهد.
- ۴- تفسیر داده ها امری نسبتاً ساده است.

³-Full Width at Half Maximum (FWHM)

۲-۳-۳ معایب XRD

۱- این روش نسبت به پراش الکترونی قدرت و تفکیک پایینی دارد و پرتو پراشیده شده شدت کمی دارد. شدت پرتو الکترونی پراشیده شده در حدود 10^8 بار بزرگتر از پرتو XRD است. در نتیجه باعث نیاز به استفاده از نمونه بزرگتر می شود و تعیین اطلاعات در XRD به صورت میانگین است.

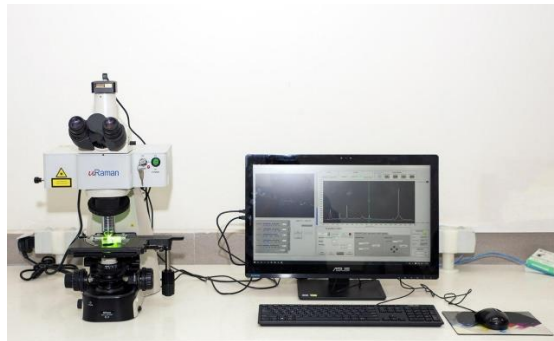
۲- احتمال همپوشی قله ها به خصوص در زوایای بالاتر وجود دارد.

۳- یک منبع الگو های پراش استاندارد باید در دسترس باشد.

۲-۴ طیف سنجی رامان

طیف سنجی رامان یک تکنیک طیف سنجی مولکولی است (با شناسایی مولکول ها سروکار دارد) که کاربرد های مختلفی در زمینه های تحقیقاتی دارد. زمانی که یک تابش الکترومغناطیس از یک محیط شفاف عبور می کند، گونه های موجود قسمتی از باریکه الکترومغناطیس 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 اولیه است یعنی پراکندگی غیر کسشان رخ می دهد که میزان تفاوت در طول موج های وابسته به ساختار مولکولی ترکیبات تغییر می کند. طیف سنجی رامان براساس 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 تابیده می شود. این فوتون ها با مولکول ها برهمکنش انجام می دهند و بازتابیده، جذب یا پراکنده می شوند. غالباً فوتون هایی که با مولکول ها برهمکنش میکنند به طور الاستیک پراکنده میشوند. در پراکندگی رامان، فوتون فرودی با ماده برهمکنش میکنند و طول موج آن به سمت طول موج های بیشتر

یا کمتر تغییر می یابد. مهم ترین اجزای یک دستگاه رامان را می توان منبع و سیستم طیف سنج آن در نظر گرفت. منابعی که در طیف سنجی رامان استفاده می شوند معمولاً لیزری هستند، دلیل آن این است که شدت آنها به اندازه ی کافی زیاد است که بتواند یک پراکندگی رامان قابل قبول ایجاد نمایند. متداولترین منابع لیزری که مورد استفاده قرار می گیرند عبارتند از: لیزر یون آرگون با طول موج های ۴۸۸ و ۵۱۴/۵nm، یون کریپتون با طول موج های نزدیک به ۵۳۱ و ۶۴۷nm، هلیوم/نئون با طول موج ۶۳۲/۸nm، لیزر دیودی با طول موج ۷۸۲ و ۸۳۰nm و لیزر Nd/YAG با طول موج ۱۰۶۴nm. از آنجا شدت قله های رامان یک گونه متاثر از فرکانس منبع است، منبع مورد استفاده با توجه به شرایط نمونه انتخاب می شود. شکل ۲-۴ 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 ۵۳۲nm، گستره طیف سنجی $100-4000\text{ cm}^{-1}$ ، قدرت طیف سنجی 16 cm^{-1} ، این دستگاه همچنین برای طیف سنجی نمونه های جامد و مایع در ابعاد و حجم مختلف مناسب است.



شکل ۲-۴: دستگاه uRaman واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود

۲-۴-۱ مزایای طیف سنجی رامان

۱- قدرت تفکیک بالاتری نسبت به آنالیز FT-IR دارد.

۲- به خلاء نیاز ندارد و برای مواد شبه فرار مناسب است.

۳- طیف سنجی رامان آزمونی غیر مخرب است.

۲-۴-۲ محدودیت های طیف سنجی رامان

۱- اطلاعات محدودی در مورد مواد غیرآلی (نیاز به استاندارد سازی) در اختیار می گذارد.

۲-۵-۵ مشخصه یابی اپتیکی (UV-Vis)

۲-۵-۱ طیف های عبور، بازتاب و جذب اپتیکی

با استفاده از دستگاه طیف سنج اپتیکی، طیف های عبور، جذب و بازتاب لایه های نازک و همچنین نمونه هایی که بصورت پودری تهیه می شوند، اندازه گیری می شوند. به کمک طیف عبور اندازه گیری شده لایه های نازک می توان برخی خصوصیات ماده شامل ضریب جذب، گاف نواری، ضریب خاموشی و ضریب شکست و ... را بدست آورد. این کار غالباً توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر انجام می گیرد که نمونه ای از این دستگاه که در دانشگاه صنعتی شاهرود واقع است و طیف سنجی در گستره ۱۱۰۰-۳۰۰ نانومتر دارد در شکل ۲-۵ نشان داده شده است. این دستگاه شامل یک جایگاه برای قرار گرفتن نمونه لایه نشانی شده (مرجع) و جایگاه دیگری برای قراردادن نمونه شاهد (زیرلایه به تنهایی) است. دستگاه پس از پردازش داده ها کمیت هایی شامل ضریب عبور، بازتاب و جذب نمونه لایه نشانی شده را نسبت به نمونه شاهد بدست می دهد.



شکل ۲-۵: دستگاه اسپکتروفوتومتر (UV-1800) Shimadzu در دانشگاه صنعتی شاهرود.

۲-۵-۲ ضریب جذب

به کمک داده های طیف جذب میتوان ضریب جذب لایه ها را با داشتن ضخامت لایه ها به کمک رابطه زیر به دست آورد [۴۲].

$$\alpha = 2.303 \frac{a}{t} \quad (۵-۲)$$

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

۲-۵-۳ ضریب خاموشی و ضریب شکست

در حالت کلی ضریب شکست محیط های رسانا از دو بخش حقیقی و موهومی تشکیل می شود که به صورت $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$ می باشد. قسمت موهومی آن ضریب خاموشی، $k(\omega)$ است که از طریق ضریب جذب با استفاده از رابطه زیر بدست می آید [۲۹].

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (۶-۲)$$

که در این رابطه α ضریب جذب و λ طول موج فوتون فرودی می باشد. بخش حقیقی ضریب شکست، $n(\omega)$ است که باعث کاهش سرعت نور در محیط با نسبت $v = \frac{c}{n}$ می شود که c سرعت نور در خلا و v سرعت نور در محیط است. ضریب شکست نمونه ها را با استفاده از ضریب بازتاب و ضریب خاموشی میتوان از رابطه زیر بدست آورد [۲۹]:

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

ضریب شکست و ضریب خاموشی در نزدیکی گاف نواری بیشترین مقدار خود را دارند و با افزایش طول موج مقدار آنها کاهش می یابد و در طول موج های بلند تقریباً ثابت می شوند.

۲-۵-۴ گاف نواری

گاف نواری یکی از پارامتر های مهم و تاثیرگذار بر خواص فیزیکی یک ماده نیمرسانا است که بزرگی و نوع آن (مستقیم یا غیر مستقیم) باعث تفاوت در خواص فیزیکی ماده می شود. زمانی که یک فوتون به یک لایه تابیده شود دو حالت پیش می آید که به انرژی فوتون وابسته است. در صورتی که انرژی فوتون فرودی $h\nu$ برابر یا بزرگتر از انرژی گاف نواری (E_g) ماده نیمرسانا باشد، الکترون ها از نوار ظرفیت

به نوار رسانش برانگیخته شده و این انرژی را جذب می کنند. اما اگر انرژی فوتون ها کوچکتر از گاف نواری ماده باشد از ماده عبور می کنند و جذب اتفاق نمی افتد. فرآیند جذب در نیمرساناها همچنین به نوع گاف نواری (مستقیم یا غیرمستقیم) ماده وابسته است. ضریب جذب (a) با گاف نواری ماده طبق فرمول (۸-۲) رابطه دارد که در آن A کمیتی ثابت و ν فرکانس فوتون فرودی است. زمانی که گاف نواری لایه مورد نظر مستقیم باشد $m=2$ است و در صورت غیر مستقیم بودن $m=0.5$ خواهد بود با کمک این معادله می توان بزرگی گاف نواری مستقیم نمونه های مورد مطالعه V_2O_5 را با رسم نمودار $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و برونمایی داده ها به ازای $a=0$ بدست آورد [۳].

$$(ah\nu)^m = A(h\nu - E_g) \quad (8-2)$$

۶-۲ مشخصه یابی الکتریکی

۶-۲-۱ اثر هال^۴

از اثر هال برای به دست آوردن نوع حاملها، تراکم و تحرک حامل ها می توان استفاده نمود. به این شکل که لایه ها در یک میدان مغناطیسی ثابت که عمود بر سطح زیرلایه است گذاشته می شوند. در حضور این میدان به دو سر نمونه در راستای قطر نمونه جریان و از دو سر پایانه های قطری دیگر مقدار و علامت ولتاژ هال به دست می آید. از رابطه (۱۱-۲) تراکم حامل های اکثریت نمونه بدست می آید که در این رابطه (B) میدان مغناطیسی، (I) جریان الکتریکی، (V_H) مقدار ولتاژ هال، (d) ضخامت نمونه و (q) بار الکتریکی الکترون می باشد [۴].

$$N_e = \frac{IB}{qdV_H} \quad (11-2)$$

⁴ Hall Effect

همچنین با استفاده از رابطه زیر می توان تحرک حامل ها را محاسبه کرد.

$$\mu = \frac{1}{N_e e \rho} \quad (۱۲-۲)$$

در این رابطه N_e تراکم حاملها و ρ مقاومت ویژه الکتریکی نمونه است. شکل ۲-۷ دستگاه بکار گرفته شده برای اندازه گیری اثر هال را نشان می دهد.



شکل ۲-۶ دستگاه اندازه گیری اثر هال واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود

فصل سوم

جزئیات مراحل آزمایشگاهی سنتز لایه

های نازک اکسید و انادیم

۳-۱-۱ مراحل شکل گیری لایه

لایه نازک به لایه ای از مواد گفته می شود که ضخامت آن در محدوده یک نانومتر تا چندین میکرومتر باشد. از کاربرد های لایه نازک می توان به پوشش های اپتیکی و وسایل الکترونیکی نیمرسانا اشاره کرد. ماده اولیه برای تشکیل لایه سه مرحله اصلی را طی می کند: در ابتدا ماده اولیه به ذره های اتمی، مولکولی یا یونی تبدیل می شوند، در مرحله دوم، فاصله بین منبع تا زیرلایه را طی کرده و در آخر با چگالش ذرات بر روی زیر لایه یک لایه جامد تشکیل می شود. زمانی که ذره به سطح زیرلایه برخورد کند، چند حالت ممکن است پیش آید:

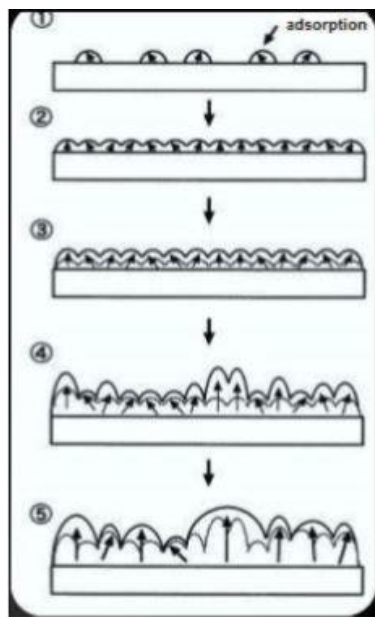
الف) ممکن است واجذب گردد به این معنی که به دلیل سرعت عمودی زیاد دوباره از سطح جدا شود.

ب) ممکن است ذره بعد از برخورد به سطح، مولفه عمود بر سطح خود را از دست دهد و بر روی زیرلایه جذب سطحی فیزیکی یا جذب سطحی شیمیایی شود. نام این نوع جذب ها بستگی به نوع پیوند های ایجاد شده بین ذره و اتم های سطح معمولاً در حالت جذب فیزیکی از نوع واندروالس و در حالت جذب شیمیایی از نوع پیوند های یونی و قطبی می باشند. پس از جذب سطحی ذره، پخش سطحی^۱ اتفاق می افتد یعنی ذره بر روی سطح شروع به حرکت میکنند. هنگامی که این ذره ها بر روی سطح در حرکت اند به یکدیگر برخورد کرده و خوشه های اتمی را تشکیل می دهند.

ج) با برخورد بیشتر ذره ها خوشه ها بزرگتر می شوند تا زمانی که در یک پایداری ترمودینامیکی که اندازه خوشه از یک مقدار آستانه گذشت، هسته ها تشکیل می شود. با بزرگتر شدن هسته ها و به هم پیوستن آنها جزایر تشکیل می شود.

¹: Surface broadcast

د) بعد از آنکه جزایر به حد کافی بزرگ شوند مرحله به هم پیوستگی رخ می دهد که در آن جزایر به هم متصل میشوند. در این حالت، قسمتی از سطح زیرلایه که پوشیده نشده است، کاهش می یابد و فضا های کوچکی بین جزایر به هم پیوسته ایجاد میشود که حفره و کانال گفته میشوند. در ادامه با پر شدن این حفره و کانال ها، یک لایه پیوسته و یکنواخت حاصل می شود این نوع لایه را لایه ی شبکه ای متخلخل می نامند. شکل ۱-۳ مراحل مختلف تشکیل لایه را نشان می دهد.



شکل ۱-۳ مراحل مختلف تشکیل لایه

۲-۳ روشهای ساخت لایه های نازک

ساخت لایه های نازک یا لایه نشانی را میتوان قابلیت کنترل اتم ها از منبع تا سطح زیر لایه تعریف کرد. امروزه روش های مختلفی برای لایه نشانی وجود دارد. لایه نشانی می تواند فیزیکی یا شیمیایی باشد. فرآیند های لایه نشانی که در آن از مایعات تبخیرشونده، گازها و یا جامداتی که به صورت شیمیایی به گاز تبدیل می شوند به عنوان ماده اصلی استفاده می کنند لایه نشانی شیمیایی می باشد. هر کدام از روشهای لایه نشانی با مزایا و معایبی همراه هستند.

روش های لایه نشانی مانند روش آبی گرمایی^۲، اسپاترینگ [۱۶]، لایه نشانی بخار فیزیکی^۳ (PVD)، لایه نشانی با لیزر پالسی^۴ (PLD) [۱۹]، سل-ژل^۵ [۱۷]، تبخیر پرتو الکترون [۲۰]، اسپری پایرولیز^۶ [۳]، لایه نشانی چرخشی [۱۸] و... روش هایی ساده و اقتصادی در سطح وسیع هستند. از معایب این روشها عدم امکان کنترل دقیق بر پارامترهای لایه نشانی است

در ادامه با توجه به علاقه مندی ما در این پایان نامه به تهیه لایه های نازک V_2O_5 به روش اسپری پایرولیز، به ذکر جزئیات این روش می پردازیم.

۳-۳ تهیه نانو ساختارها به روش اسپری پایرولیز

روش اسپری پایرولیز یک روش شیمیایی برای رشد و تهیه لایه های نازک به ویژه لایه های نازک اکسیدی است. در این روش محلول شیمیایی حاوی پیش ماده مورد نظر توسط یک حلال واسط (معمولا آب) به وسیله یک نازل در فشارهای مختلف بر روی زیرلایه با دمای مورد نظر اسپری شده و در طی یک فرایند تجزیه حرارتی لایه مورد نظر بر روی زیرلایه سنتز می شود. در این روش پارامترهای مختلفی بر لایه نشانی تاثیر می گذارند. از جمله این پارامترها می توان به دمای زیرلایه، نرخ یا آهنگ لایه نشانی، نوع حلال، فاصله نازل تا زیرلایه و حجم محلول اشاره کرد.

² Hydrothermal

³ Physical Vapor Deposition (PVD)

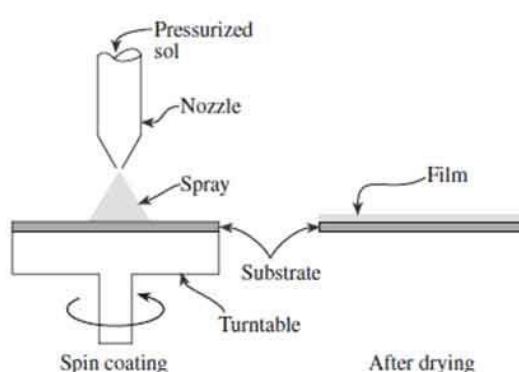
⁴ Pulse Laser Deposition (PLD)

⁵ Sol-gel

⁶ Spray pyrolysis

۳-۴ دستگاه اسپری پایرولیز

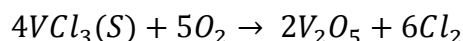
دستگاه اسپری پایرولیز و قسمت های مختلف آن در شکل ۳-۱ نشان داده شده است. با این دستگاه امکان کنترل پارامتر هایی شامل: دمای زیرلایه، فشار گاز حامل، فاصله ی نازل تا زیرلایه، آهنگ اسپری محلول بر روی زیرلایه، سرعت چرخش زیرلایه و.... وجود دارد.



شکل ۳-۲: شکل سمت چپ نشان دهنده ی دستگاه اسپری پایرولیز استفاده شده در این تحقیق **Spray Coating** System. S. C. S.86 در دانشگاه صنعتی شاهرود و شکل سمت راست طرح شماتیکی از دستگاه اسپری است [۴۳].

این دستگاه همچنین دارای سیستم های کنترل کننده دما، صفحه داغ قابل چرخش و نازل با حرکت روبشی بر روی سطح زیرلایه است. محلول اسپری به ازای فشار تنظیم شده توسط گاز حامل از استوانه بالایی نازل خارج می شود و به صورت پودر بر روی سطح زیرلایه اسپری میشود. با تغییر در قطر دهانه اسپری، قطرات خارج شده ریزتر یا درشت تر می شود. هرچه قطر دهانه اسپری کوچکتر باشد، دانه بندی لایه ریزتر می شود اما آهنگ لایه نشانی نیز کندتر می شود. دمای سطح صفحه داغ را با تغییر میزان جریان الکتریکی عبوری از المنت های تعبیه شده در قسمت زیرین دستگاه می توان تنظیم کرد. عمل تجزیه حرارتی پس از اسپری محلول به خاطر دمای بالای زیرلایه رخ می دهد و لایه مورد نظر بر

روی زیر لایه رسوب می کند. برای مثال واکنش زیر برای تشکیل لایه های نازک پنتااکسید وانادیم بر روی سطح زیر لایه شیشه ای رخ میدهد [۳۳].



در این واکنش از پودر کلرید وانادیم (VCl_3) به عنوان ماده اولیه برای تهیه محلول اسپری استفاده می شود.

۳-۵ مراحل آزمایشگاهی تهیه لایه های نازک اکسید وانادیوم

۳-۵-۱ آماده سازی زیر لایه

پیش از انجام اسپری لازم است سطح زیر لایه (شیشه) از انواع آلودگی های سطحی پاک شود فرآیند پاک سازی به شرح زیر شامل چند مرحله است:

(۱) شستشوی زیر لایه با مایع ظرفشویی

(۲) قرار دادن در دستگاه آلتراسونیک در محلول استون، اتانول و آب مقطر در دمای $70^{\circ}C$ به مدت ۲۰ دقیقه

(۳) شستشوی زیر لایه با آب مقطر

(۴) خشک کردن زیر لایه شیشه ای با استفاده از جریان هوای گرم.

۳-۵-۲ روش تهیه محلول به منظور تحقیق بر روی دمای زیر لایه

برای تهیه ی لایه های نانو ساختار اکسید وانادیم از پودر کلرید وانادیم (VCl_3) با جرم مولی gr/mol $M = 157.30$ و آب دو بارتقطیر، استفاده شد. شیوه محاسبه وزن ماده به ازای مثلا ۵۰ ml محلول mM به صورت زیر می باشد.

$$0.05(l) \times 0.06 \left(\frac{mol}{l} \right) \times 157.30 \left(\frac{gr}{mol} \right) = 0.4719(gr)$$

۳-۵-۳ روش تهیه محلول به منظور تحقیق بر روی آلایش

برای تهیه لایه های نازک $V_2O_5:Zn$ از محلول کلرید روی ($ZnCl_2$) به عنوان منبع روی استفاده کردیم، برای بررسی تاثیر آلایش اتم های Zn به میزان ۵ و ۱۰٪ وزنی کلرید روی ($ZnCl_2$) استفاده شده است.

در بررسی آلایش دمای زیرلایه $400^\circ C$ و بقیه پارامترهای لایه نشانی ثابت است.

۳-۵-۴ پارامترهای لایه نشانی

لایه نشانی به روش اسپری پایرولیز تحت تاثیر پارامترهای گوناگون می باشد. ما در این تحقیق به تاثیر دمای زیرلایه، بازپخت و آلایش بر خواص فیزیکی لایه های تهیه شده پرداخته ایم. برای لایه نشانی پارامترهای مختلف را به شرح زیر تنظیم کرده ایم:

(۱) فاصله نازل تا زیرلایه: ۳۵cm

(۲) آهنگ اسپری: ۳ ml/min

(۳) دمای زیرلایه (متغیر): ۳۵۰ و ۴۰۰ و $450^\circ C$

(۴) حجم محلول: ۵۰ ml

(۵) فشار گاز (هوا): ۲ bar

(۶) غلظت محلول: ۶۰ mM

(۷) سرعت دوران صفحه داغ: ۴ دور بر دقیقه

فصل چہارم

نتیجہ و بحث

۴-۱ مقدمه

در این پژوهش تاثیر پارامترهای گوناگون بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید وانادیم تهیه شده به روش اسپری پایرولیز مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. در بخش ۴-۲ به بررسی تاثیر دمای زیرلایه بر خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی لایه های نازک ساختار V_2O_5 پرداخته و در بخش ۴-۳ به بررسی تاثیر بازپخت بر خواص فیزیکی لایه های نازک نانوساختار اکسید وانادیم می پردازیم، سرانجام در بخش ۴-۴ به مطالعه تاثیر آلیش روی (Zn) بر خواص فیزیکی لایه های نازک نانوساختار اکسید وانادیم پرداخته ایم.

۴-۲ بررسی تاثیر دمای زیرلایه بر خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی

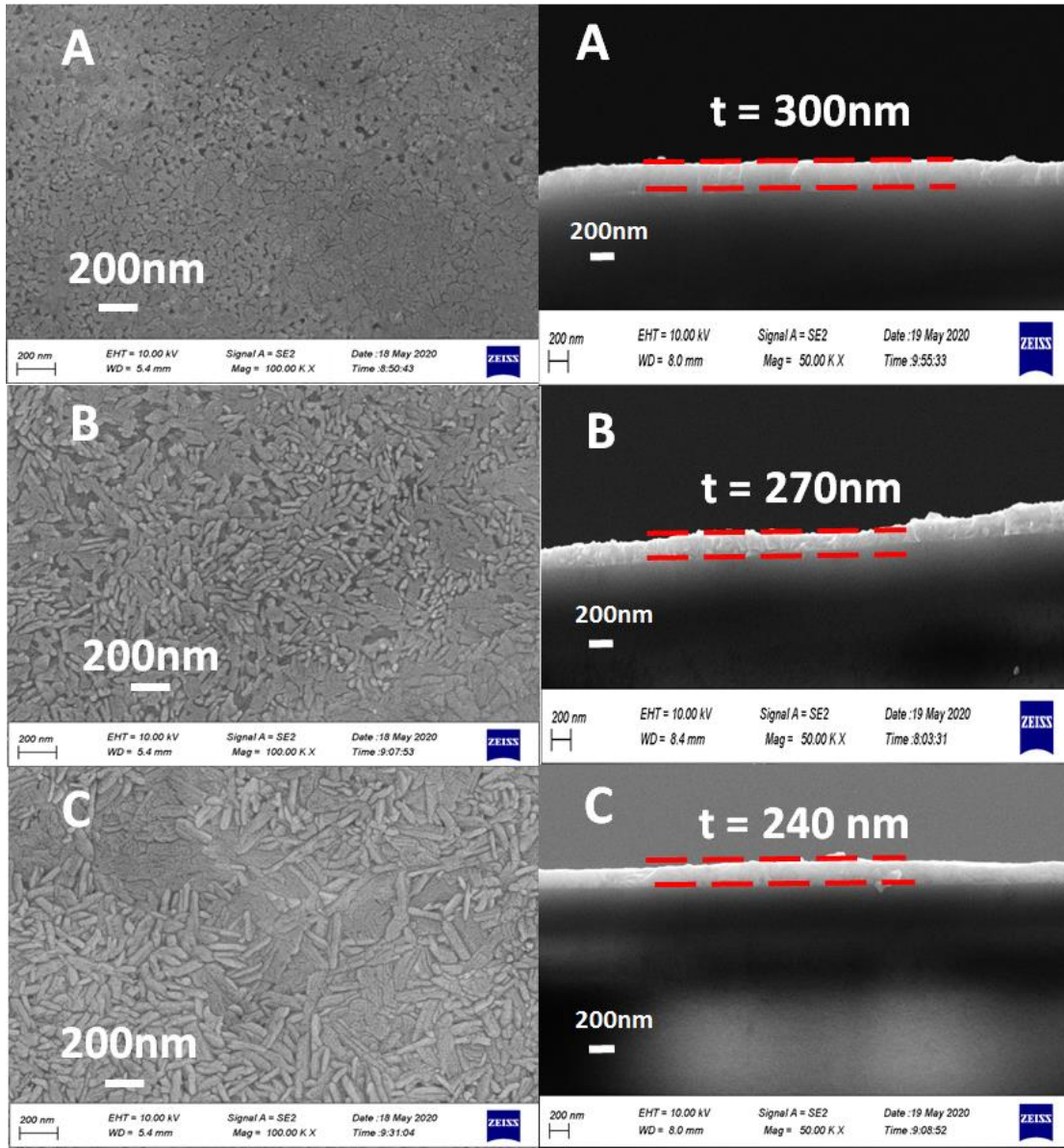
لایه های نازک نانو ساختار V_2O_5 تهیه شده به روش اسپری پایرولیز

لایه های نازک پنتاکسید وانادیم به روش اسپری پایرولیز بر روی زیرلایه شیشه ای سنتز شدند. در این بخش اثر تغییرات دمای زیرلایه به ازای مقادیر ۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰°C (به ترتیب نمونه های A، B و C)، بر مورفولوژی، خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی نمونه های اکسید وانادیم (V_2O_5) بررسی شده اند. سایر پارامترهای لایه نشانی از جمله: حجم محلول ۵۰ ml، غلظت محلول ۶۰ mM، آهنگ لایه نشانی ۳ ml/min و فاصله افشانه تا زیرلایه ۳۵ cm ثابت در نظر گرفته شده است.

۴-۲-۱ مطالعه مورفولوژی سطح لایه ها

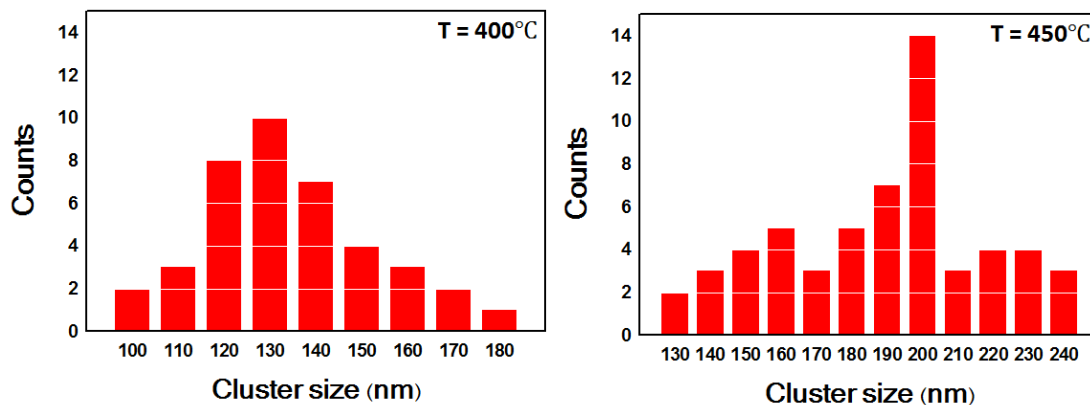
شکل ۴-۱ تصاویر مربوط به مورفولوژی سطح نمونه ها را با مقیاس ۲۰۰ nm از نگاه بالا (ستون سمت چپ) و نیز سطح مقطع عرضی (ستون سمت راست) نشان می دهد. چنانچه پیداست دانه ها همراه با خلل و فرج هایی بر روی سطح لایه های پوشیده شده در ۳۵۰°C به وجود آمده است. در دمای ۴۰۰°C دانه ها به هم پیوسته شده و تشکیل نانومیله هایی را داده اند که طول آنها از ۱۰۰ تا ۱۵۰ nm با قطری

در حدود ۲۰nm می باشد. سرانجام برای لایه ی تهیه شده در ۴۵۰°C طول نانو میله ها بزرگتر شده و به حدود ۲۰۰nm و قطرشان به ۴۰ nm رسیده است. تصاویر سطح مقطع عرضی لایه ها نشان می دهد که ضخامت نمونه ها در گستره ۲۴۰ تا ۳۰۰ nm بوده است.



شکل ۴-۱: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه های مورد بررسی در دماهای مختلف زیرلایه (۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰°C) و تصاویر مقطع عرضی نمونه های مورد بررسی با مقیاس ۲۰۰nm.

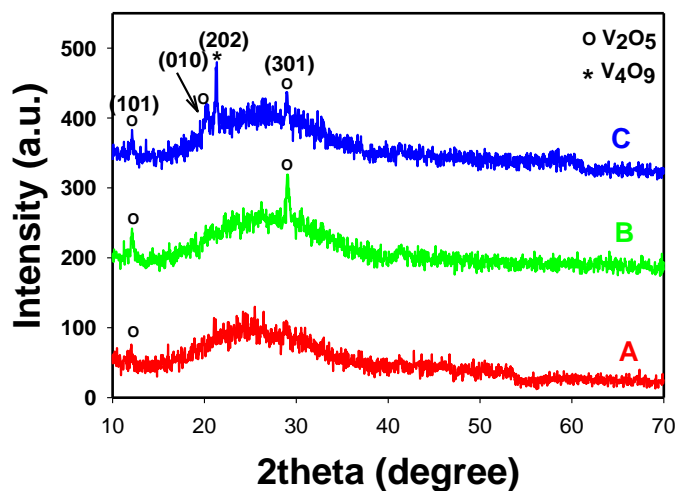
شکل ۴-۲ نمودار هیستوگرام مربوط به توزیع طول نانومپله های تشکیل شده در نمونه B و C را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود در نمونه B طول نانومپله ها از ۱۰۰ تا ۱۸۰ nm متفاوت است و متوسط طول در حدود ۱۳۰ nm و قطری در حدود ۲۰ nm می باشد. در نمونه C طول نانومپله ها از ۱۳۰ تا ۲۴۰ nm متفاوت است و متوسط طول در حدود ۲۰۰ nm و قطری در حدود ۴۰ nm می باشد.



شکل ۴-۲: نمودارهای هیستوگرام، توزیع طول نانوسیم های تشکیل شده در نمونه های سنتز شده در دمای ۴۰۰ و ۴۵۰°C را نشان می دهد.

۲-۲-۴ مطالعه خواص ساختاری لایه ها

شکل ۴-۳ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) را برای نمونه های مورد مطالعه نشان می دهد. این نتایج گویای آن است که نمونه های A و B در شرایط بس بلوری V_2O_5 شامل قله ای در موقعیت $12/51^\circ$ وابسته به صفحات بلوری (۱۰۱) و قله ی دیگر در موقعیت 28° وابسته به صفحات بلوری (۳۰۱)، با ساختار راستگوشه رشد پیدا کرده اند. در نمونه ی C نتایج بدست آمده نشانگر شکل گیری ترکیبی از فازهای بس بلوری V_2O_5 با ساختار راستگوشه (شماره کارت استاندارد ۲۴۲۲-۰۸۵-۰۱)؛ JCPDS و JCPDS: ۰۰-۰۰۱-۰۳۵۹ همراه با فاز ثانوی (V_4O_9) می باشد.



شکل ۴-۳: طیف های XRD نمونه های V_2O_5 سنتز شده در دماهای مختلف زیرلایه (۳۵۰، ۴۰۰ و $450^\circ C$).

جدول ۴-۱: مقادیر حاصل از تحلیل داده های پراش پرتو ایکس وابسته به قله ی (۱۰۱) در نمونه های مورد بررسی تهیه شده در دماهای زیرلایه ای مختلف ۳۵۰، ۴۰۰ و $450^\circ C$.

نمونه	2θ (۱۰۱)	FWHM (degree)	D (nm)	$\varepsilon(\times 10^{-3})$	$\delta(\times 10^{-3})$ (nm) ⁻²	d_{hkl} (Å) محاسبه شده	$d_{stand.}$ (Å) استاندارد	$\Delta d/d_{stand.}$ (%)
A	۱۲/۴۵	۰/۳۵۳	۲۲/۸۵	۶/۴	۱/۹۲	۷/۱۰۱	۷/۰۶۶	۰/۵
B	۱۲/۴۹	۰/۳۶۸	۲۱/۷۸	۶/۷	۲/۱۰	۷/۰۷۸	۷/۰۶۶	۰/۲
C	۱۲/۴۹	۰/۲۶۵	۳۰/۳۱	۴/۸	۱/۰۹	۷/۰۷۸	۷/۰۶۶	۰/۲

جدول ۴-۲: مقادیر حاصل از تحلیل داده های پراش پرتو ایکس وابسته به قله ی (۳۰۱) در نمونه های مورد بررسی تهیه شده در دمای زیرلایه مختلف ۳۵۰، ۴۰۰ و $450^\circ C$.

نمونه	2θ (۳۰۱)	FWHM (degree)	D (nm)	ε ($\times 10^{-3}$)	δ ($\times 10^{-2}$) (nm) ⁻²	d_{hkl} (Å) محاسبه شده	$d_{stand.}$ (Å) استاندارد	$\Delta d/d_{stand.}$ (%)
B	۲۸/۴۳	۰/۳۴۸	۲۳/۸۳	۲/۶	۰/۱۷	۳/۱۳۶	۳/۱۴۸	۰/۴
C	۲۸/۵۲	۰/۳۰۹	۲۶/۴۸	۲/۳	۰/۱۴	۳/۱۲۶	۳/۱۴۸	۰/۷

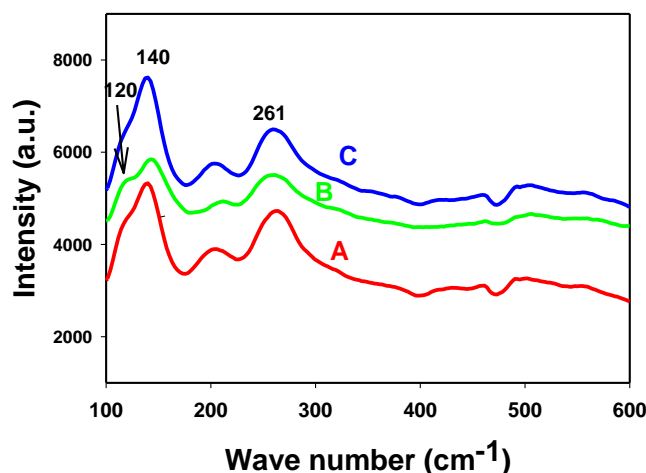
برای بررسی دقیق تر خواص ساختاری به محاسبه ی اندازه بلورکها (D) معادله (۲-۲)، کرنش های بلوری (ε) معادله (۳-۲)، چگالی دررفتگی ها (δ) معادله (۴-۲) و فاصله بین صفحات بلوری از رابطه براگ (۱-۲) پرداخته ایم. نتایج این محاسبات در جداول ۴-۱ و ۴-۲ ارائه شده اند. از مقایسه این نتایج به ویژه بررسی تغییرات نسبی فاصله بین صفحات بلوری در جهت های (۱۰۱) و (۳۰۱) نشان می دهد نمونه B در مقایسه با نمونه های A و C به شرایط استاندارد نزدیک تر است. در ادامه با توجه به وجود قله های پراش متعدد در نمونه C، مقادیر ثابت های شبکه مربوط به این نمونه و ثابت های شبکه ای استاندارد شبکه ی راستگوشه و اختلاف نسبی آنها وابسته به این نمونه در جدول ۴-۳ ارائه شده است. این نتایج حاکی از آن است که ثابت شبکه در امتداد محور a تغییرات کاهشی (کرنش انقباضی) و در امتداد محورهای b و c تغییرات افزایشی (کرنش انبساطی) داشته است.

جدول ۴-۳: مقادیر محاسبه شده و استاندارد ثابت شبکه در نمونه C و اختلاف نسبی آنها با مقادیر استاندارد.

ثابت های شبکه	مقادیر محاسبه شده ثابت های شبکه راست گوشه (Å)	مقادیر استاندارد ثابت های شبکه راست گوشه (Å)	اختلاف نسبی (%)
a	۹/۶۶۸	۹/۹۴۶	-۲/۸
b	۴/۴۰۰	۴/۳۶۰	۰/۹
c	۱۰/۵۴۳	۱۰/۰۴۲	۵

۴-۲-۳ طیف رامان

شکل ۴-۴ طیف رامان نمونه های سنتز شده را در محدوده ی $1000-100 \text{ cm}^{-1}$ نشان می دهد. قله واقع در 120 cm^{-1} وابسته به مد ارتعاش کششی V-O، قله واقع در 140 cm^{-1} وابسته به مد ارتعاش کششی V-O-V است و مؤید ساختار راستگوشه لایه V_2O_5 بوده و قله واقع در 261 cm^{-1} وابسته به مد ارتعاش خمشی V=O می باشد [۴۴-۴۶].

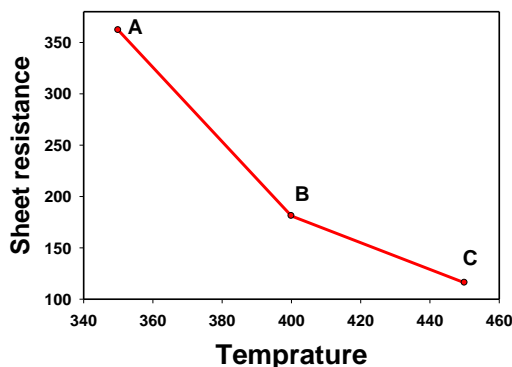


شکل ۴-۴: طیف های رامان لایه های تهیه شده در دماهای مختلف زیر لایه (۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰°C).

۴-۲-۴ مطالعه خواص الکتریکی لایه ها

جدول ۴-۴ نتایج آزمایش اثر حال مربوط به مقادیر مقاومت سطحی و مقاومت ویژه، و شکل ۴-۵ نمودار تغییرات مقاومت سطحی، در این نمونه ها را نشان می دهد. چنانچه ملاحظه می شود با افزایش دمای زیر لایه مقدار مقاومت سطحی لایه ها بمرور از $362 \text{ k}\Omega/\text{sq}$. در نمونه ی A به $116 \text{ k}\Omega/\text{sq}$. در نمونه ی C کاهش یافته است. منشا این افزایش رسانندگی و تغییرات کاهش در مقاومت سطحی نمونه ها می تواند ناشی از وجود ترازهای شبه-بخشنده^۱ وابسته به نواقص بلوری (عمدتا تهی جاهای اکسیژن) در نزدیکی لبه نوار رسانش باشد [۱۰] که به افزایش تراکم حامل ها (الکترون ها) می انجامد، و نیز با توجه به تغییرات افزایشی ابعاد بلورکها (جداول ۴-۱ و ۴-۲)، افزایش تحرک پذیری حامل ها نیز باشد.

1- Donor like



شکل ۴-۵: تغییرات مقاومت سطحی در نمونه های مورد بررسی.

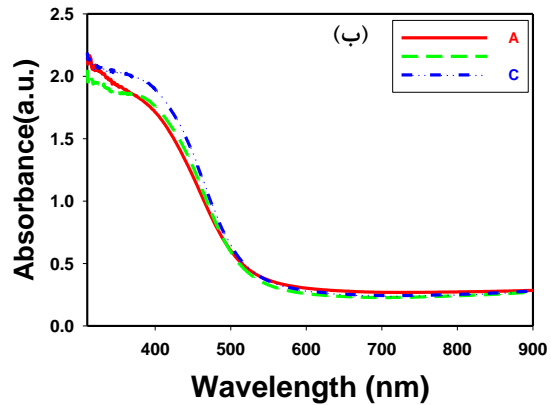
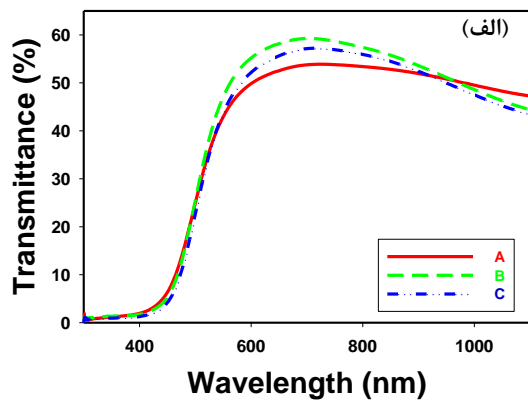
جدول ۴-۴: مقادیر مقاومت ویژه و مقاومت سطحی در نمونه های مورد بررسی.

نمونه	مقاومت ویژه ($\Omega.cm$)	مقاومت سطحی ($k\Omega/sq.$)
A	۱۰/۹	۳۶۲
B	۴/۹	۱۸۱
C	۲/۸	۱۱۶

۴-۲-۵ مطالعه خواص اپتیکی لایه ها

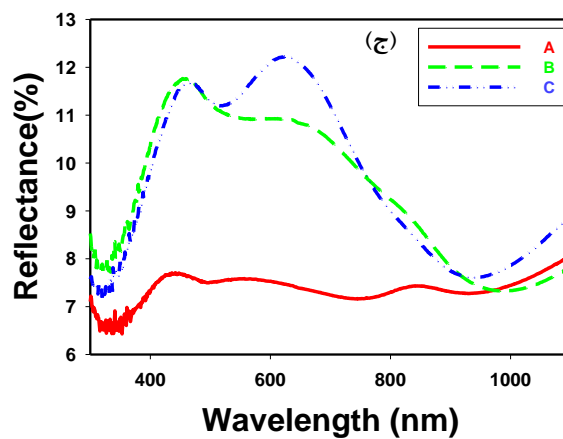
شکل های ۴-۶ (الف)، (ب) و (ج) طیف های عبور (T)، جذب (a) و بازتاب (R) نمونه های مورد بررسی را نشان می دهند. همان طور که از طیف های عبور و جذب لایه ها پیداست با افزایش دمای زیرلایه، عبور اپتیکی نمونه ها در گستره ی حدود ۵۵۰ تا ۹۰۰ nm افزایش یافته است، این تغییرات می تواند ناشی از تفاوت در ضخامت لایه ها (شکل ۴-۱) باشد. همانگونه که در طیف جذب لایه ها پیداست در طول موج های بلند (بزرگتر از ۵۰۰ nm یا تقریباً معادل انرژی های کمتر از ۲/۵ eV) جذب ناچیز بوده و در طول موج های کوتاهتر رو به افزایش گذارده است. این تغییرات با در نظر گرفتن

این موضوع که در ناحیه ی انرژی های بالا، فوتون های فرودی انرژی بزرگتر از گاف نواری ماده داشته و در نتیجه بر اثر گذار الکترون ها از نوار ظرفیت به نوار رسانش جذب می شوند قابل انتظار است. تغییرات ظاهر شده در طیف بازتاب نمونه ها می تواند ناشی از تفاوت در مورفولوژی سطح و میزان خلل و فرج های موجود در آنها و همچنین تفاوت در میزان فلز گونی نسبی نمونه ها، که بر ضریب شکست



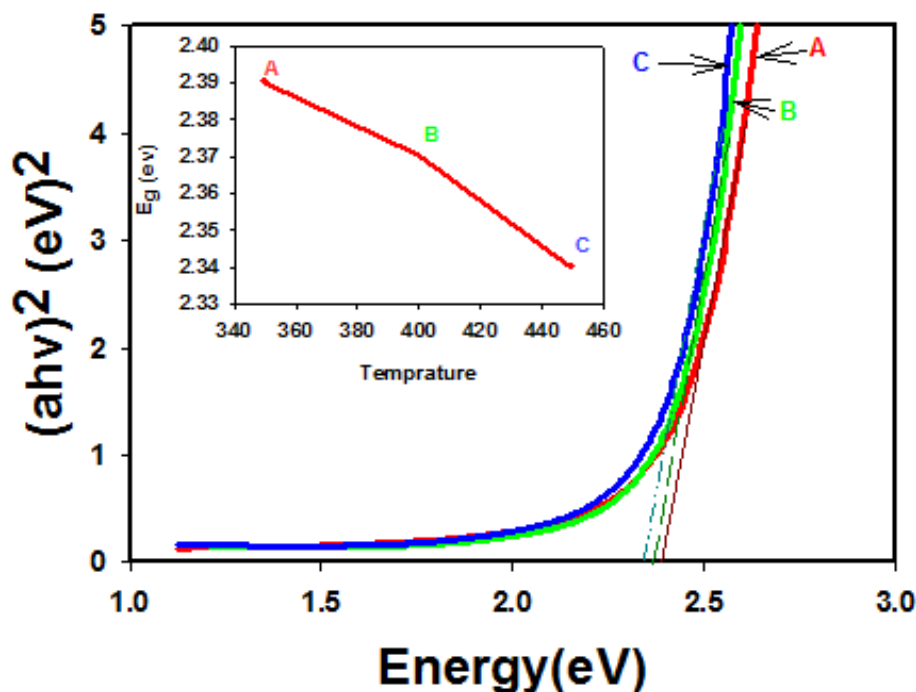
لایه تاثیر گذار است، باشد.

(الف) عبور، (ب) جذب و مورد بررسی تهیه شده زیرلایه (۳۵۰، ۴۰۰ و



شکل ۴-۶: طیف های: (ج) بازتاب نمونه های در دماهای مختلف (۴۵۰°C).

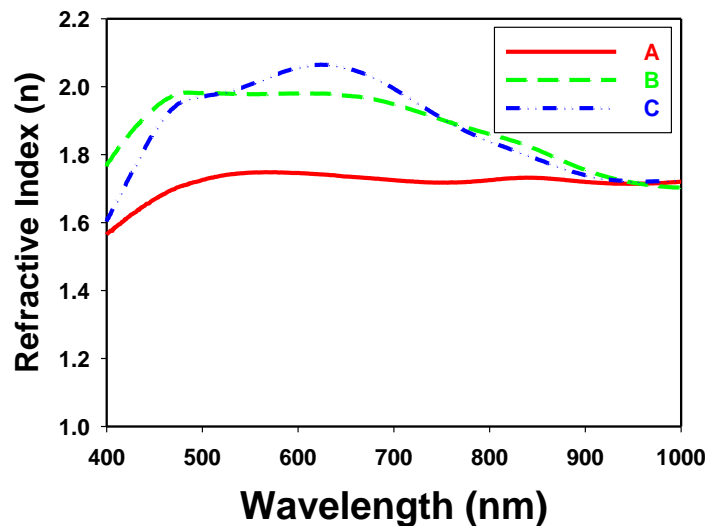
با داشتن طیف جذب لایه ها (a) می توان بزرگی گاف نواری اپتیکی مستقیم آنها را به کمک معادله ی (۸-۲) تعیین نمود. شکل ۷-۴ نتایج این محاسبات را نشان می دهد. نتایج حاکی از آن است که گاف نواری مستقیم نمونه ها با افزایش دمای زیرلایه بترتیب از ۲/۳۹ به ۲/۳۷ و سرانجام به ۲/۳۴ کاهش یافته است. این تغییرات می تواند متاثر از وجود فاز های ثانوی در نمونه ها، همچنین شکل گیری دنباله نواری در لبه نوار رسانش متاثر از میزان نواقص بلوری ناشی از وجود دررفتگی ها و نیز نواقص بلوری لایه ها لایه ها باشد.



شکل ۷-۴: تحلیل داده های طیف جذب به منظور تعیین گاف نواری نمونه ها. نمودار ضمیمه روند تغییرات گاف نواری نمونه ها را نشان می دهد.

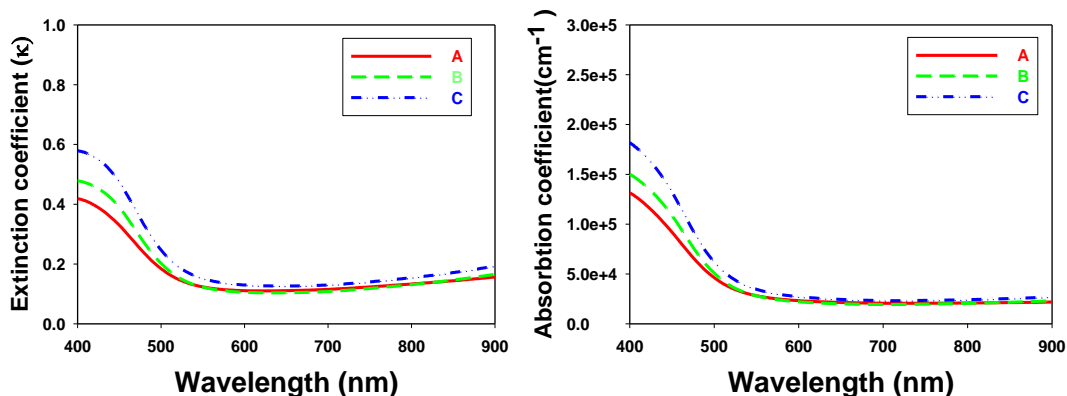
شکل ۸-۴ نمودار تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج نمونه ها با توجه به رابطه ی (۷-۲) را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود با افزایش دمای زیرلایه، ضریب شکست افزایش پیدا کرده است. این تغییرات می تواند ناشی از افزایش حامل های بار آزاد (کاهش مقاومت الکتریکی) در

این لایه ها و در نتیجه با توجه به معادله ۲-۷ تفاوت در طیف بازتاب نمونه ها (شکل ۴-۶ ج) باشد. محدوده ی تغییرات ضریب شکست لایه ها با نتایج مریگال و همکاران [۲۹] مطابقت دارد.



شکل ۴-۸: تغییرات ضریب شکست برحسب طول موج برای نمونه‌های تهیه شده در دماهای مختلف زیرلایه.

با استفاده از رابطه (۲-۵) می توان ضریب جذب (α) و با استفاده از رابطه (۲-۶) ضریب خاموشی (k) لایه ها را پیدا کرد (شکل ۴-۹). این نتایج حاکی از آن است که با افزایش دمای زیرلایه ضرایب خاموشی و جذب در طول موج های کوتاهتر از لبه جذب ($\lambda < 500 \text{ nm}$) افزایش قابل توجهی یافته است. این تغییرات می تواند ناشی از برآورده شدن شرط برانگیختگی حامل ها در عرض گاف نواری ($h\nu > E_g$) و نیز پراکندگی فوتونها تحت تاثیر نواقص شبکه ای (نظیر تهی جاهای اکسیژن) و نیز مرز بلورکها در حین انتشار در لایه ها باشد.



شکل ۴-۹: ضریب جذب و ضریب خاموشی در نمونه‌های مورد بررسی، تهیه شده در دماهای مختلف زیرلایه.

نتیجه گیری

در این بخش تاثیر دمای زیرلایه (۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰°C) بر خواص فیزیکی لایه های اکسید وانادیوم مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر FESEM نشان داد که با افزایش دمای زیرلایه، بمرور دانه های تشکیل شده به یکدیگر پیوسته و تشکیل نانومیله های با طول ۱۰۰ تا ۲۰۰ nm و قطری در حدود ۲۰ تا ۴۰ nm را داده اند. طیف های XRD نمونه ها نشان داد که لایه های رشد یافته، بسته به دمای رشد، در فاز بلوری V_2O_5 به صورت بس بلوری با ساختار راستگوشه با جهنگیری های (۱۰۱) و (۳۰۱) و رشد پیدا کرده اند و با افزایش دمای زیرلایه تا ۴۵۰°C با فاز ثانوی (V_4O_9) همراه است. تحلیل داده های خواص الکتریکی نمونه ها نشان داد که با افزایش دمای زیرلایه رسانندگی الکتریکی نمونه ها افزایش یافته است به طوری که نمونه ی C از کوچکترین مقاومت الکتریکی سطحی ($116k\Omega$) و نمونه A از بزرگترین مقدار ($362k\Omega$) برخوردار است. طیف عبور، بازتاب و جذب اپتیکی لایه های نازک مورد مطالعه نشان داد که با افزایش دمای زیرلایه تحت تاثیر ضخامت و نیز نواقص بلوری در نمونه ها عبور اپتیکی افزایش و جذب لایه ها کاهش یافته است. از بررسی خواص نوری نمونه ها همچنین ملاحظه شد که گاف نواری مستقیم نمونه ها با افزایش دمای زیرلایه از ۲/۳۹ به ۲/۳۴ eV کاهش یافته است. این تغییرات می تواند ناشی از وجود فاز های ثانوی و نیز تفاوت در پهنای دنباله ی نواری ناشی از نواقص بلوری در لایه ها باشد.

۳-۴ مطالعه تاثیر بازپخت بر خواص فیزیکی لایه های نازک نانو ساختار

اکسید وانادیم

طبق گزارشات منتشر شده توسط محققین بازپخت تاثیر زیادی بر خواص فیزیکی و ساختاری لایه های نازک اکسید وانادیم داشته است [۳۳]. با توجه به این امر، نمونه های A، B و C را در حضور گاز اکسیژن با شار جریان ۲۰ sccm در سه وضعیت مختلف تحت بازپخت قرار دادیم:

(۱) بازپخت نمونه ها در دمای 400°C به مدت ۲h، موسوم به A400-2، B400-2 و C400-2

(۲) بازپخت نمونه ها در دمای 400°C به مدت ۳h، موسوم به A400-3، B400-3 و C400-3

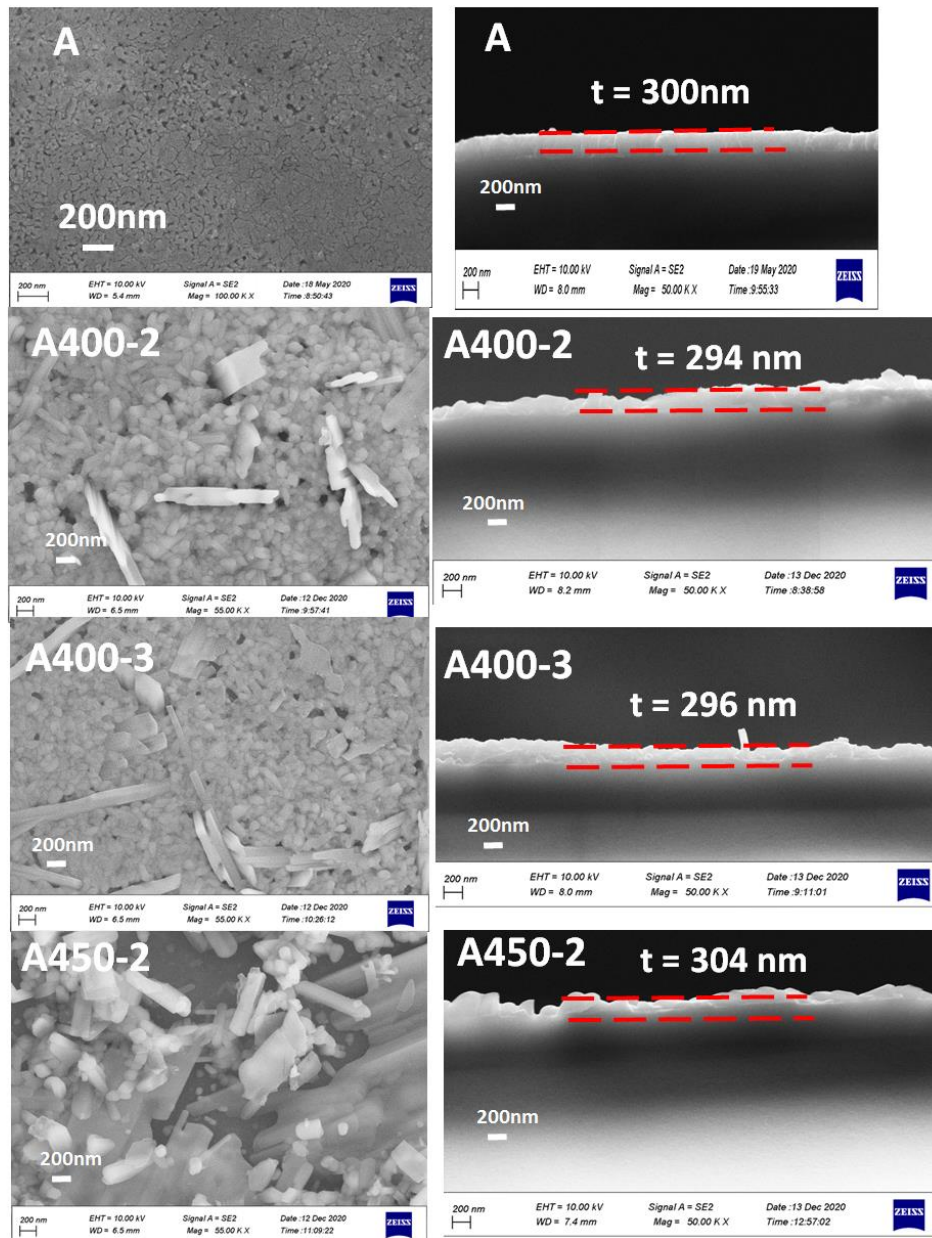
(۳) بازپخت نمونه ها در دمای 450°C به مدت ۲h، موسوم به A450-2، B450-2 و C450-2.

در ادامه به تاثیر این شرایط بازپخت بر مورفولوژی، خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی هر یک از نمونه ها و مقایسه ی آنها با یکدیگر پرداخته ایم.

۱-۳-۴ مطالعه مورفولوژی سطح لایه ها

شکل ۴-۱۰ تصاویر FESEM نمونه ی A، شکل ۴-۱۱ تصاویر نمونه ی B و شکل ۴-۱۲ تصاویر نمونه ی C قبل و بعد از بازپخت را از نگاه بالا و تصاویر مقطع عرضی (در مقیاس ۲۰۰nm) را نشان می دهد. با توجه به این تصاویر عملیات بازپخت در حضور گاز اکسیژن منجر به تخلخل سطحی لایه ها گردیده است. در نمونه A (شکل ۴-۱۰) سطح نمونه اولیه پوشیده از دانه هایی نسبتاً یکنواخت است و پس از بازپخت (نمونه ی A400-2) تبدیل به نانومیله هایی نسبتاً فشرده به قطر ۱۱۰ nm شده اند. از مقایسه نمونه های بازپخت شده ملاحظه می شود که با افزایش مدت بازپخت (نمونه ی A400-3) نانومیله ها فشرده شده اند، در حالیکه با افزایش دمای بازپخت (نمونه ی A450-2) به فشردگی نانومیله ها افزوده شده، همچنین طول و قطر نانومیله ها در نمونه های A400-2، A400-3 و A450-2 به

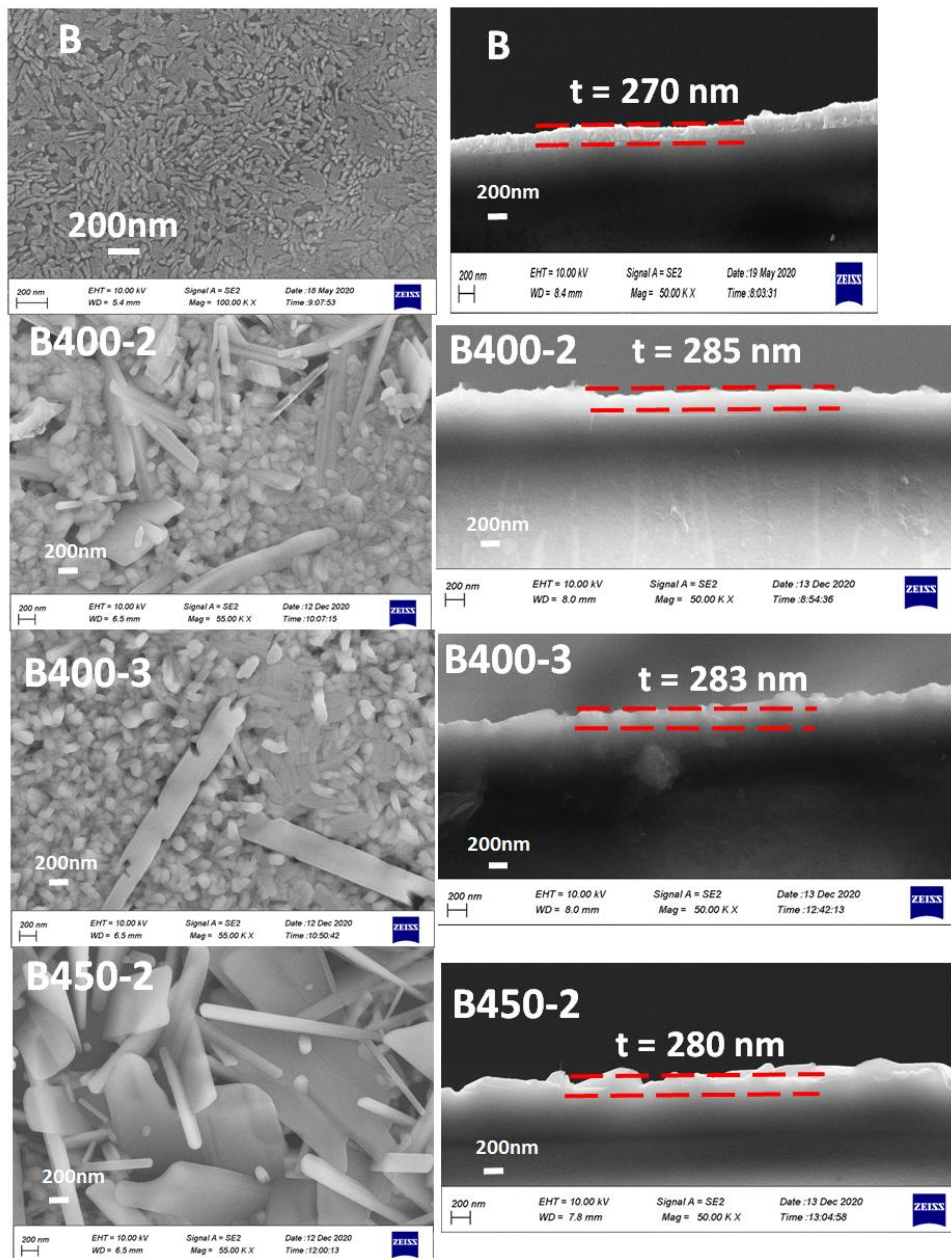
ترتیب در حدود ۱۱۰، ۱۲۰ و ۱۳۶ nm افزایش یافته است. چنانچه از تصاویر مقطع عرضی پیداست عملیات بازپخت در نمونه ی A، تاثیر چندانی بر ضخامت لایه مورد بررسی نداشته است.



شکل ۴-۱۰: تصاویر FESEM مربوط به نمونه ی A قبل و بعد از بازپخت به همراه تصاویر مقطع عرضی لایه ها.

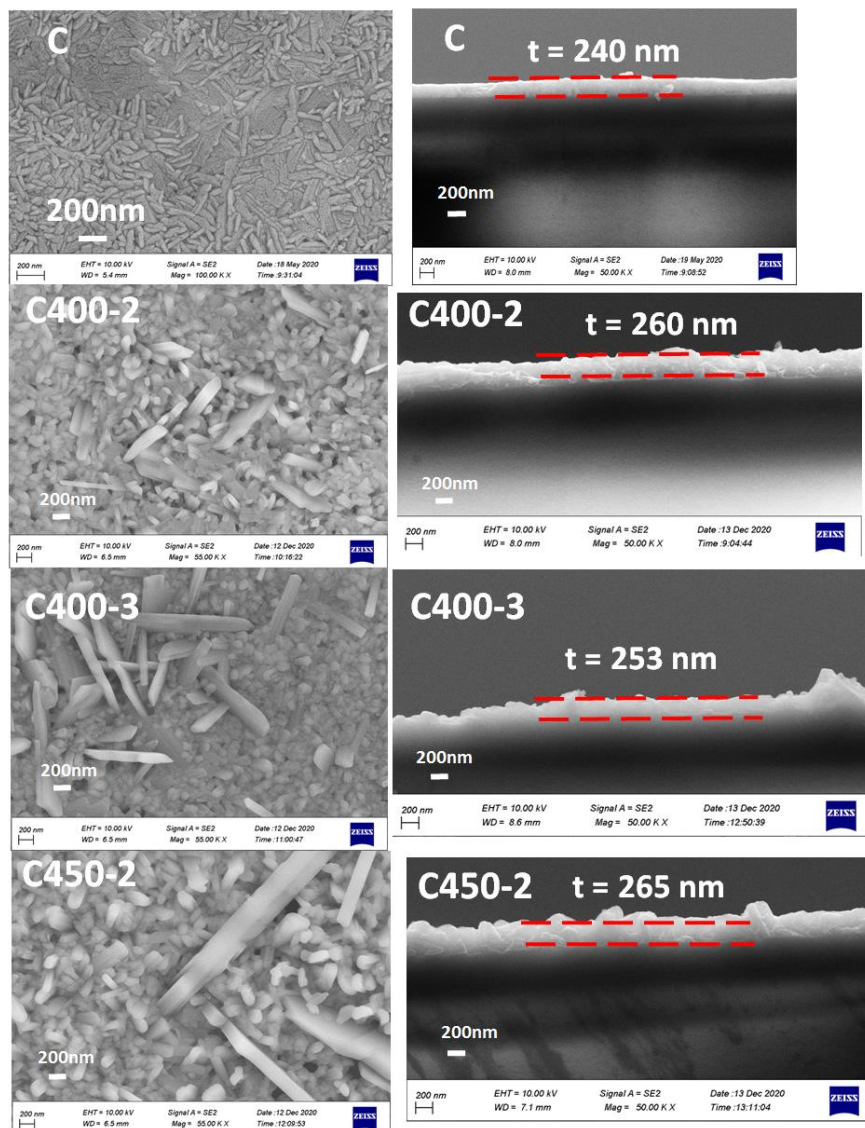
در نمونه B (شکل ۴-۱۱) سطح نمونه اولیه پوشیده از نانوميله هایی عمدتاً واقع در سطح لایه است و پس از بازپخت (نمونه ی B400-2) به نانوميله هایی برجسته با سمتگیریهایی مختلف تبدیل شده اند. از مقایسه نمونه های بازپخت شده ملاحظه می شود که با افزایش مدت بازپخت (نمونه ی B400-

3) علاوه بر تشکیل نانوصفحات، نانومیله ها نسبتاً فشرده تبدیل شده اند، در حالی که با افزایش دمای بازپخت (نمونه ی B450-2) سطح لایه عمدتاً از نانوصفحات با پهنای نسبتاً زیاد (در حدود 500 nm) و با تراکم زیاد تشکیل شده اند. چنانچه از تصاویر مقطع عرضی پیداست عملیات بازپخت در نمونه ی B منجر به افزایش ضخامت لایه ناشی از افزایش طول نانو میله ها و نانوتسمه ها شده است.



شکل ۴-۱: تصاویر FESEM مربوط به نمونه ی B قبل و بعد از بازپخت به همراه تصاویر مقطع عرضی لایه ها.

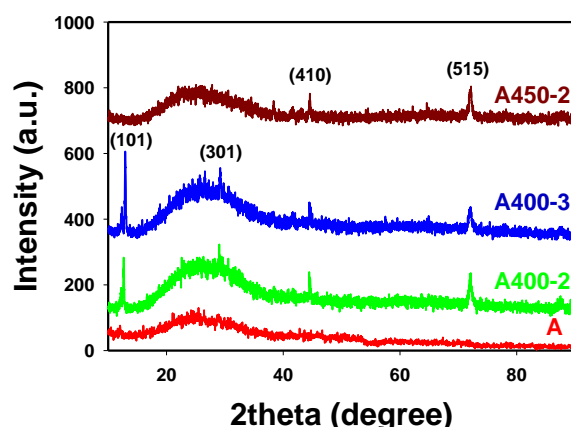
در نمونه C همانطور که در شکل ۴-۱۲ پیداست سطح لایه در شرایط قبل از بازپخت از نانومیله هایی مسطح پوشیده شده که بعد از بازپخت سطح لایه به صورت ناهموار و از نانومیله ها و نانوصفحاتی برجسته تشکیل شده است. قطر این نانومیله ها برای نمونه های C400-2، C400-3 و C450-2 به ترتیب در حدود ۱۰۷، ۱۱۲ و ۱۴۳ nm است. چنانچه ملاحظه می شود، با افزایش دمای بازپخت قطر نانومیله ها و نانوصفحات افزایش پیدا کرده و سطح از زبری بیشتری برخوردار شده است. تصاویر مقطع عرضی نشانگر افزایش ضخامت لایه ها پس از عملیات بازپخت تحت تاثیر شکل گیری نانومیله های برجسته و افزایش طول آنهاست.



شکل ۴-۱۲: تصاویر FESEM مربوط به نمونه C قبل و بعد از بازپخت به همراه تصاویر مقطع عرضی و ضخامت لایه ها

۲-۳-۴ مطالعه خواص ساختاری لایه ها

شکل های ۱۳-۴ الی ۱۵-۴ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) (با شماره کارت استاندارد ۲۴۲۲-۰۸۵-۰۱ : JCPDS) را بترتیب برای نمونه های A، B و C را قبل و بعد از بازپخت نشان می دهد.



شکل ۴-۱۳: طیف XRD نمونه A قبل و بعد از بازپخت.

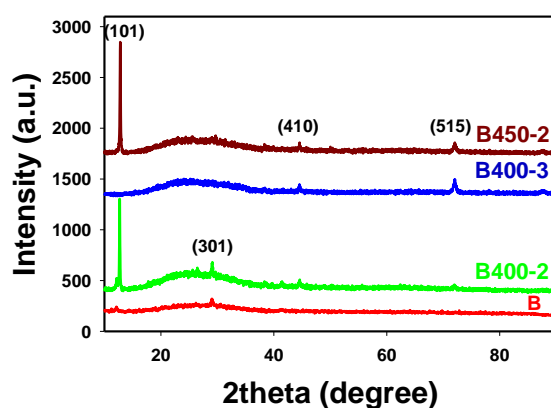
نمونه A قبل از بازپخت (بخش ۴-۲) که به صورت بسبیلوری با ساختار راستگوشه و تک فاز V_2O_5 که در مقایسه با دیگر نمونه ها از قله های با شدت نسبتا پایینتری، وابسته به جهتگیری های (۱۰۱) و (۳۰۱) برخوردار است، پس از بازپخت (نمونه ی A400-2) تغییری در ساختار آن رخ نداده لکن بر تعداد قله های پراش افزوده شده و در این شرایط علاوه بر قله های (۱۰۱)، به عنوان جهتگیری ترجیحی، سایر قله ها شامل (۳۰۱)، (۴۱۰) و (۵۱۵) بترتیب در موقعیت های زویه ای $12/5^\circ$ ، 28° ، 44° و 71° ایجاد شده است. از مقایسه نمونه های بازپخت شده با یکدیگر ملاحظه می شود که با افزایش مدت بازپخت (نمونه ی A400-3) قله ی (۱۰۱) از شدت بیشتری برخوردار شده، در حالی که با افزایش دمای بازپخت (در نمونه ی A450-2) قله های (۱۰۱) و (۳۰۱) ناپدید و تنها جهتگیری های (۴۱۰) و (۵۱۵) باقی مانده اند.

برای بررسی خواص ساختاری از روابط (۲-۲)، (۲-۳) و (۲-۴) به ترتیب برای اندازه بلورکها (D)، کرنش‌های بلوری (ε) و چگالی دررفتگی‌ها استفاده شده و نتیجه ی این محاسبات در جدول ۴-۵ ارائه شده است. این نتایج در خصوص قله ی ترجیحی (۱۰۱) حاکی از آن است که با افزایش مدت زمان بازپخت از ۲ به ۳h مقدار ابعاد بلورک ها افزایش و در مقابل تراکم دررفتگیها و همچنین کرنش های بلوری کاهش پیدا کرده اند.

جدول ۴-۵: مقادیر حاصل از تحلیل داده‌های پراش پرتو ایکس وابسته به جهتگیری ترجیحی (۱۰۱) نمونه ی A قبل و بعد از بازپخت.

نمونه	FWHM (درجه)	D (nm)	$\varepsilon (\times 10^{-3})$	$\delta (\times 10^{-2})$ (nm) ²
A	۰/۳۵۳	۲۲/۸۵	۶/۴	۰/۱۹
A400-2	۰/۳۱۵	۲۵/۳۵	۵/۵	۰/۱۵
A400-3	۰/۲۶۶	۳۰/۳۱	۴/۶	۰/۱۱

نمونه B که در شرایط قبل از بازپخت به صورت بسبیلوری همراه با قله های (۱۰۱)، و نیز قله ی ترجیحی (۳۰۱) در فاز V_2O_5 با ساختار راستگوشه (بخش ۴-۲) رشد یافته است، پس از بازپخت (نمونه ی B400-2) همچنان به صورت بسبیلوری با ساختار راستگوشه و تک فاز V_2O_5 بوده اما در این شرایط قله ی ترجیحی از (۳۰۱) به (۱۰۱) و با شدت نسبتاً زیاد تغییر پیدا کرده است. از مقایسه نمونه های بازپخت شده ملاحظه می شود که با افزایش مدت بازپخت (نمونه ی B400-3) قله ی (۱۰۱) ناپدید شده و قله (۵۱۵) به عنوان جهتگیری ترجیحی در آمده، اما با افزایش دمای بازپخت (نمونه ی B450-2) مجدداً جهتگیری (۱۰۱) به عنوان قله ی ترجیحی است.



شکل ۴-۱۴: طیف XRD نمونه ی B قبل و بعد از بازپخت.

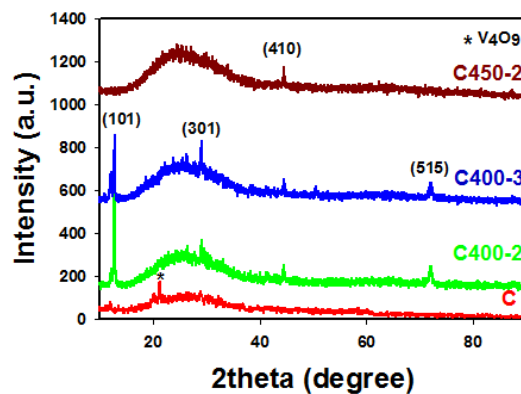
برای بررسی خواص ساختاری از روابط $(2-2)$ ، $(2-3)$ و $(2-4)$ به ترتیب برای اندازه بلورکها (D)، کرنشهای بلوری (ε) و چگالی دررفتگیها استفاده شده و نتیجه ی این محاسبات در جدول ۴-۶ ارائه شده است. این نتایج حاکی از آن است که نمونه ی B400-2 با توجه به نتایج بدست آمده (ابعاد بلورکی بزرگتر همچنین تراکم دررفتگی و نیز میکروکرنش های بلوری کوچکتر) در مقایسه با دیگر نمونه ها در این گروه از بلورینگی بهینه برخوردار است.

جدول ۴-۶: مقادیر حاصل از تحلیل دادههای پراش پرتو ایکس وابسته به جهتگیری ترجیحی (۱۰۱) مربوط به نمونه ی B قبل و بعد از بازپخت.

نمونه	FWHM (درجه)	D (nm)	$\epsilon(\times 10^{-3})$	$\delta(\times 10^{-2})$ (nm) ⁻²
B	۰/۳۶۸	۲۱/۷۸	۶/۷	۰/۲۱
B400-2	۰/۱۳۸	۵۸/۰۹	۲/۴	۰/۰۲۹
B450-2	۰/۱۵۵	۵۱/۶۴	۲/۷	۰/۰۳۷

نمونه C رشد یافته در شرایط بسبلوری همراه با قله هایی وابسته به فاز V_2O_5 با ساختار راستگوشه و نیز فاز ثانوی V_4O_9 (بخش ۴-۲)، پس از بازپخت به طور کلی فاز ثانوی ناپدید شده به طوری که در نمونه ی C400-2 به صورت بسبلوری با ساختار راستگوشه و تک فاز V_2O_5 با قله ترجیحی (۱۰۱)

است. از مقایسه نمونه های بازپخت شده ملاحظه می شود که با افزایش مدت بازپخت (نمونه ی C400-3) موقعیت قله های تشکیل شده تغییر چندانی پیدا نکرده اما با افزایش دمای بازپخت (نمونه ی C450-2) جهتگیری بلوری تنها منحصر به قله ی (۴۱۰) است.



شکل ۴-۱۵: طیف XRD نمونه ی C قبل و بعد از بازپخت.

برای بررسی خواص ساختاری از روابط (۲-۲)، (۲-۳) و (۲-۴) به ترتیب برای اندازه بلورکها (D)، کرنش های بلوری (ε) و چگالی دررفتگی ها استفاده شده و نتیجه ی این محاسبات در جدول ۴-۷ ارائه شده است. این نتایج حاکی از آن است که شرایط بازپخت در نمونه ی C400-3 بمراتب از بلورینگی مناسبتری در مقایسه با دیگر شرایط برخوردار است.

جدول ۴-۷: مقادیر حاصل از تحلیل داده های پراش پرتو ایکس وابسته به جهتگیری ترجیحی (۱۰۱) مربوط به نمونه C قبل و بعد از بازپخت

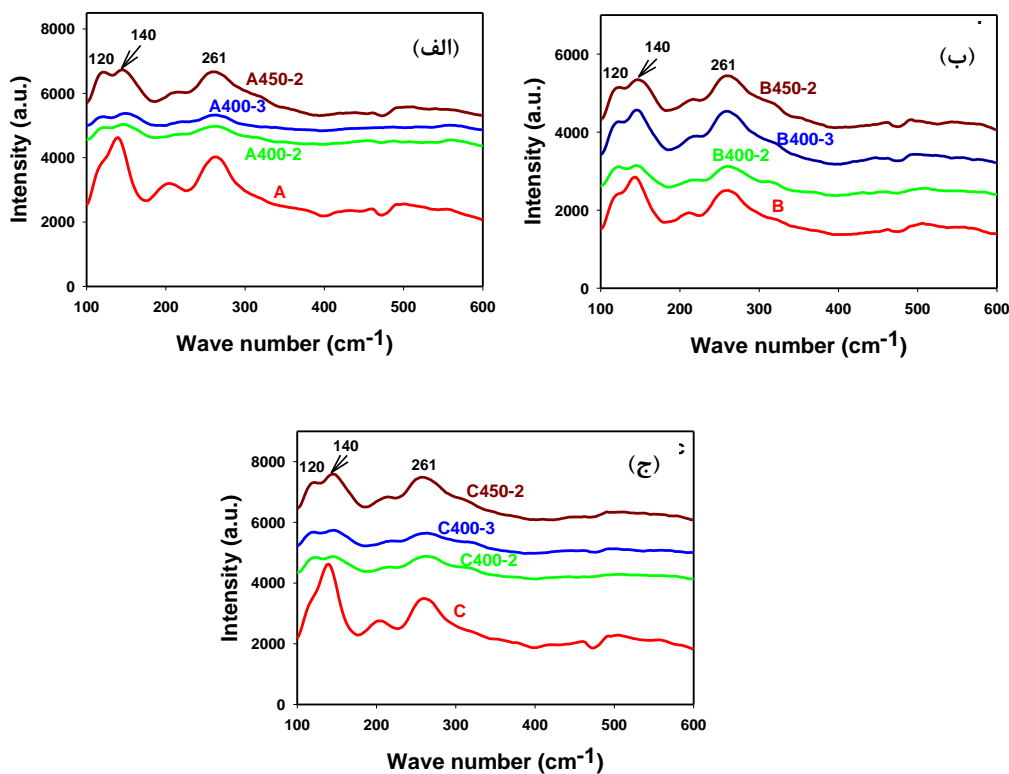
نمونه	FWHM (درجه)	D (nm)	$\epsilon(\times 10^{-3})$	$\delta(\times 10^{-2})$ (nm) ²
C	۰/۲۶۵	۳۰/۳۱	۴/۸	۰/۱۱
C400-2	۰/۲۰۰	۳۹/۸۴	۳/۵	۰/۰۶۳
C400-3	۰/۱۷۲	۴۶/۴۸	۳	۰/۰۴۶

با توجه به تحلیل داده ها در این بخش می توان دریافت که عملیات بازپخت (افزایش مدت زمان و افزایش دمای بازپخت) در نمونه های مختلف یکسان عمل نکرده و بسته به شرایط رشد نمونه اولیه

رفتارهای متفاوتی بروز می کند. روند کلی نتایج ساختاری بدست آمده حاکی از آن است که عملیات بازپخت در تمامی نمونه ها علاوه بر بهبود بلورینگی لایه ها (افزایش اندازه بلورک ها و کاهش مقدار چگالی دررفتگی ها و نیز میکرو کرنش های بلوری) به خلوص فاز بلوری لایه (حذف فازهای ثانوی) منجر شده است.

۳-۳-۴ طیف رامان

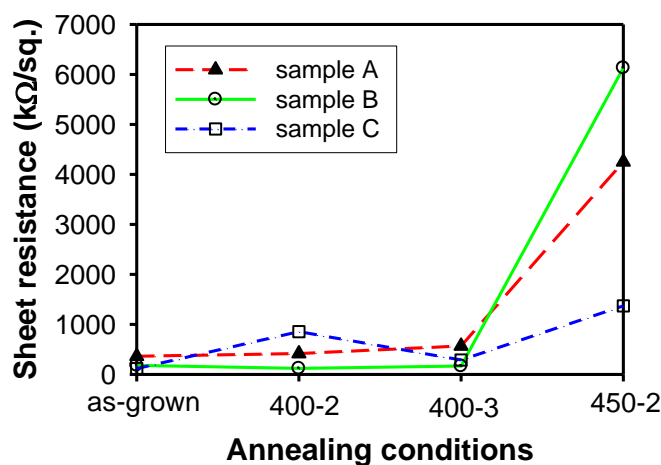
شکل ۴-۱۶ طیف رامان نمونه های سنتز شده را در محدوده ی $1100-100 \text{ cm}^{-1}$ نشان می دهد. قله واقع در 120 cm^{-1} وابسته به مد ارتعاش کششی V-O، قله واقع در 140 cm^{-1} وابسته به مد ارتعاش کششی V-O-V و قله واقع در 261 cm^{-1} وابسته به مد ارتعاش خمشی V=O می باشد [۴۴-۴۶]. وجود این قله ها مؤید تشکیل ساختار راستگوشه V_2O_5 در لایه های سنتز شده است.



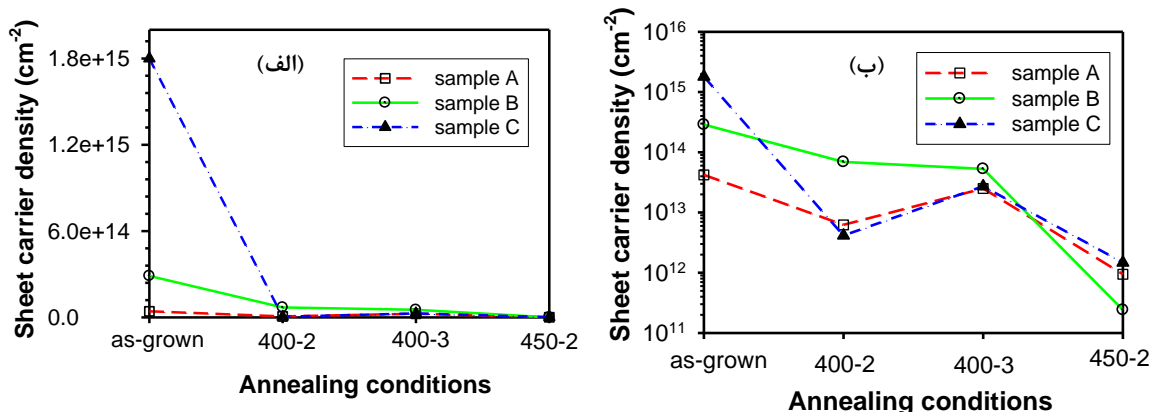
شکل ۴-۱۶: طیف رامان نمونه های A، B و C قبل و بعد از بازپخت.

۴-۳-۴ مطالعه خواص الکتریکی لایه ها

شکل ۴-۱۷ نتایج وابسته به اندازه گیری مقاومت سطحی نمونه ها را در دمای اتاق در حالت تازه رشد یافته و بعد از بازپخت (در شرایط مختلف) نشان می دهد. چنانچه پیداست اگرچه بازپخت نمونه ها در دمای 400 C در زمان های ۲ و ۳ h تاثیر چندانی بر مقاومت الکتریکی لایه نداشته است اما بازپخت در دمای 450 C در مدت ۲ h منجر به افزایش نسبتا قابل توجهی در مقاومت الکتریکی نمونه ها گردیده است. این تغییرات می تواند متأثر از تغییر در میزان نواقص بلوری (تهی جاهای اکسیژن) لایه ها که این خود سبب تغییر در تراکم حاملهای بار در نمونه ها می گردد (شکل ۴-۱۸) باشد. این نتایج نشانگر آن است که می توان از طریق بازپخت در شرایط خاص و تحت تاثیر قرار دادن تناسب عنصری لایه ها تراکم حاملها و نیز مقاومت الکتریکی نمونه ها را کنترل کرد.



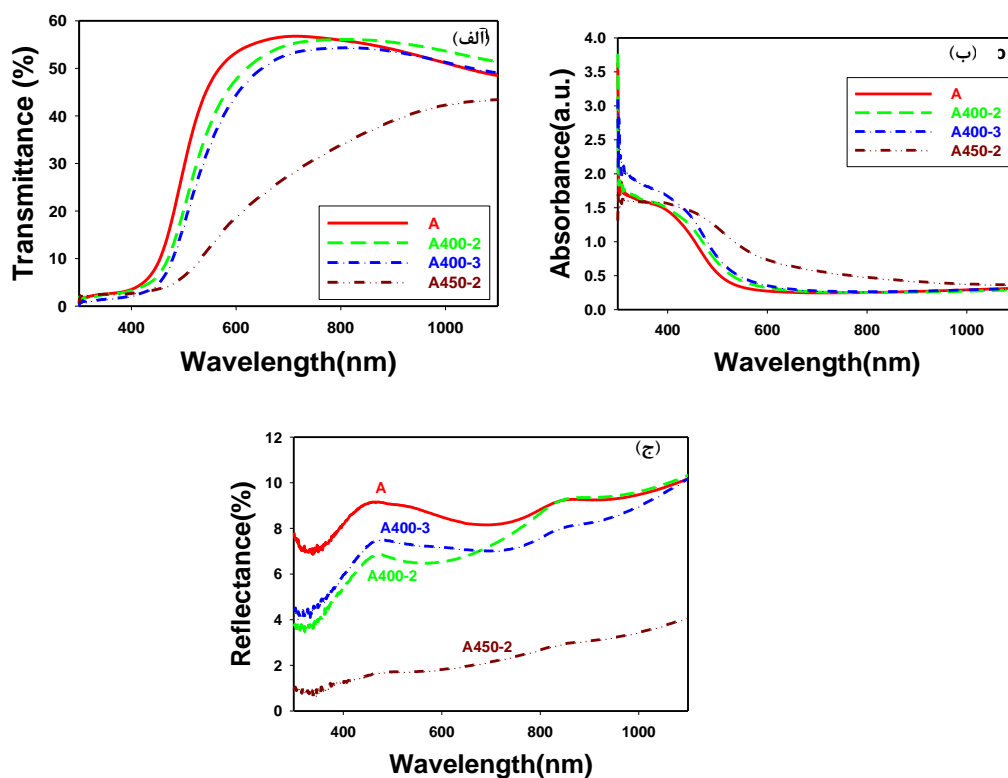
شکل ۴-۱۷: تغییرات مقاومت سطحی در نمونه های مورد بررسی A، B و C قبل و بعد از بازپخت در شرایط مختلف.



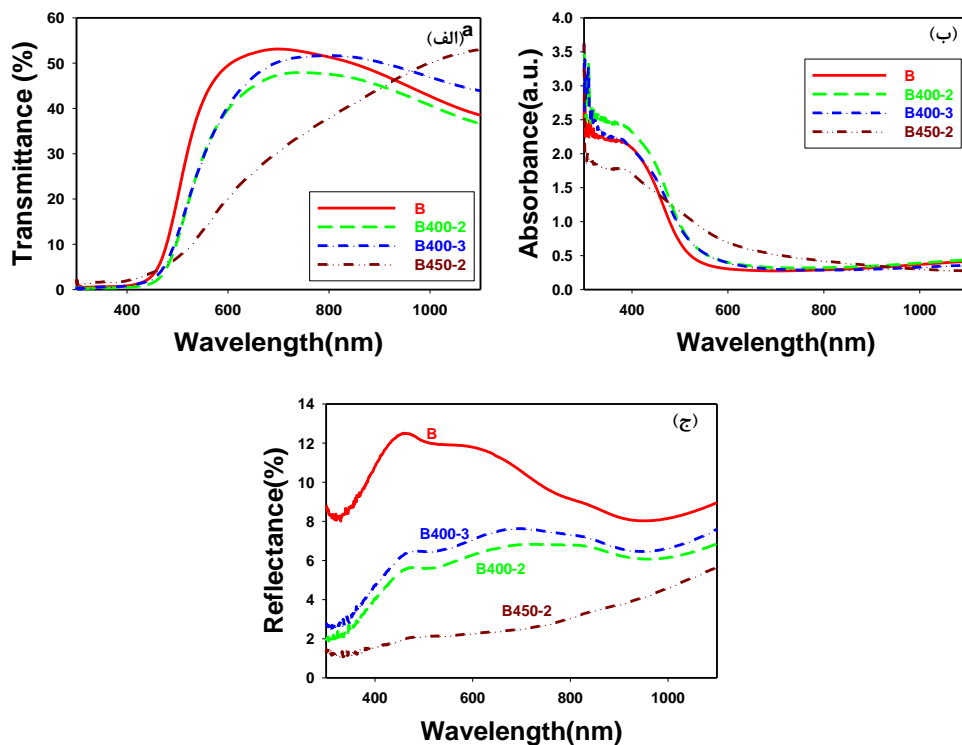
شکل ۴-۱۸: تغییرات تراکم حامل‌های سطحی (الف) نمودار خطی و (ب) نمودار نیم لگاریتمی، در نمونه‌های مورد بررسی قبل و بعد از بازپخت در شرایط مختلف.

۴-۳-۵ مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها

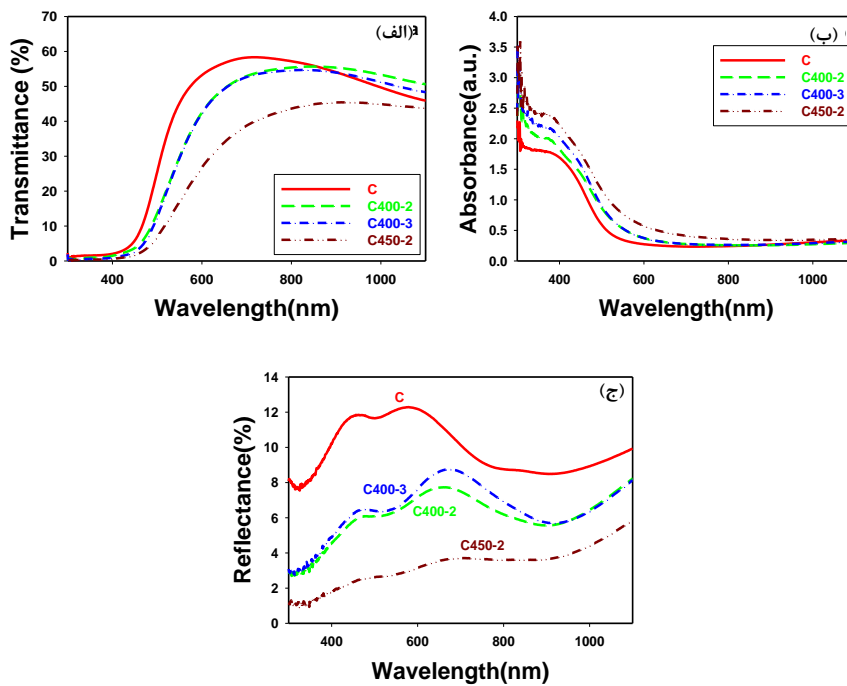
شکل ۴-۱۹ تا ۴-۲۱ طیف عبور (T) و طیف جذب (a) و طیف بازتاب (R) نمونه‌های A، B و C را قبل و بعد از بازپخت نشان می‌دهد. همان‌طور که از طیف عبور (جذب) نمونه‌های A، B و C قبل و بعد از بازپخت پیداست به‌طور کلی عمل بازپخت باعث کاهش (افزایش) میزان عبور (جذب) اپتیکی در نمونه‌ها شده است که این تغییرات می‌تواند ناشی از تفاوت در مورفولوژی لایه‌ها قبل و بعد از بازپخت باشد.



شکل ۴-۱۹: (الف) طیف عبور، (ب) طیف جذب و (ج) طیف بازتاب مربوط به نمونه A قبل و بعد از بازپخت.

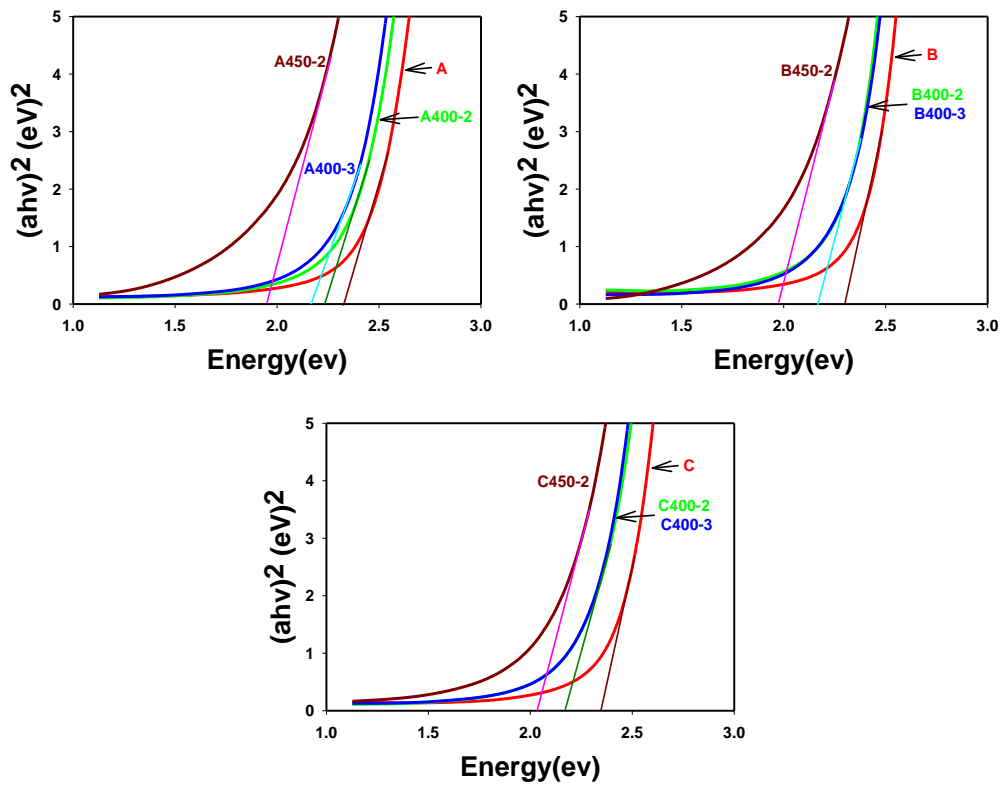


شکل ۴-۲۰: (الف) طیف عبور، (ب) طیف جذب و (ج) طیف بازتاب مربوط به نمونه B قبل و بعد از بازپخت.



شکل ۴-۲۱: (الف) طیف عبور، (ب) طیف جذب و (ج) طیف بازتاب مربوط به نمونه C قبل و بعد از بازپخت.

با استفاده از داده های مربوط به طیف جذب (a) می توان بزرگی گاف نواری اپتیکی مستقیم آنها را به کمک معادله ی (۲-۸) تعیین نمود. شکل ۴-۲۲ نتایج این محاسبات را نشان می دهد.



شکل ۴-۲۲: انرژی گاف نواری مربوط به نمونه های A، B و C قبل و بعد از بازپخت.

جدول ۴-۸: مقادیر گاف نواری مربوط به نمونه A، B و C قبل و بعد از بازپخت

نمونه	گاف نواری (E_g) (eV)	نمونه	گاف نواری (E_g) (eV)	نمونه	گاف نواری (E_g) (eV)
A	۲/۳۹	B	۲/۳۷	C	۲/۳۴
A400-2	۲/۲۵	B400-2	۲/۱۸	C400-2	۲/۱۷
A400-3	۲/۱۸	B400-3	۲/۱۸	C400-3	۲/۱۷
A450-2	۱/۹۵	B450-2	۱/۹۷	C450-2	۲/۰۳

چنانچه در جدول ۴-۸ پیداست گاف نواری نمونه ها بعد از بازپخت نسبت به حالت قبل اولیه روندی کاهشی دارند. این تغییرات می تواند متاثر از تغییرات وابسته به تراکم دررفتگیها و نیز ابعاد بلورک ها پس از فرایند بازپخت باشد.

نتیجه گیری

نمونه های مورد بررسی در شرایط مختلف زمانی و دمایی مورد بازپخت قرار گرفتند. تصاویر FESEM نشان داد که عملیات بازپخت منجر به زبری بیشتر در سطح و تشکیل نانومیله هایی برجسته در هر سه نمونه شده است. همچنین تصاویر مقطع عرضی لایه ها حاکی از آن است که با بازپخت کردن نمونه ها، ضخامت نمونه A تغییر چندانی نداشته است و ضخامت نمونه B های C تحت تاثیر تغییر در برجستگی نانومیله ها قدری افزایش یافته است. تحلیل الگوهای پراش XRD نشان داد که بلورینگی نمونه ها پس از بازپخت بهبود پیدا کرده اند. خواص الکتریکی نمونه ها به روش اثر هال نشان داد که مقاومت سطحی، و نیز تراکم حامل های آزاد، در نمونه ها تا حد زیادی تحت تاثیر شرایط بازپخت بوده و در این نمونه ها در شرایط دمایی C ۴۵۰ بر اثر بهبود در تناسب عنصری لایه ی مورد نظر می تواند

به افزایش مقاومت الکتریکی لایه ها منجر شود. خواص اپتیکی نمونه ها نشان داد گاف نواری نمونه ها بعد از بازپخت نسبت به حالت قبل از بازپخت روندی کاهشی دارند. این تغییرات می تواند متأثر از میزان دررفتگیهای بلوری و ابعاد بلورک ها در لایه ها باشد.

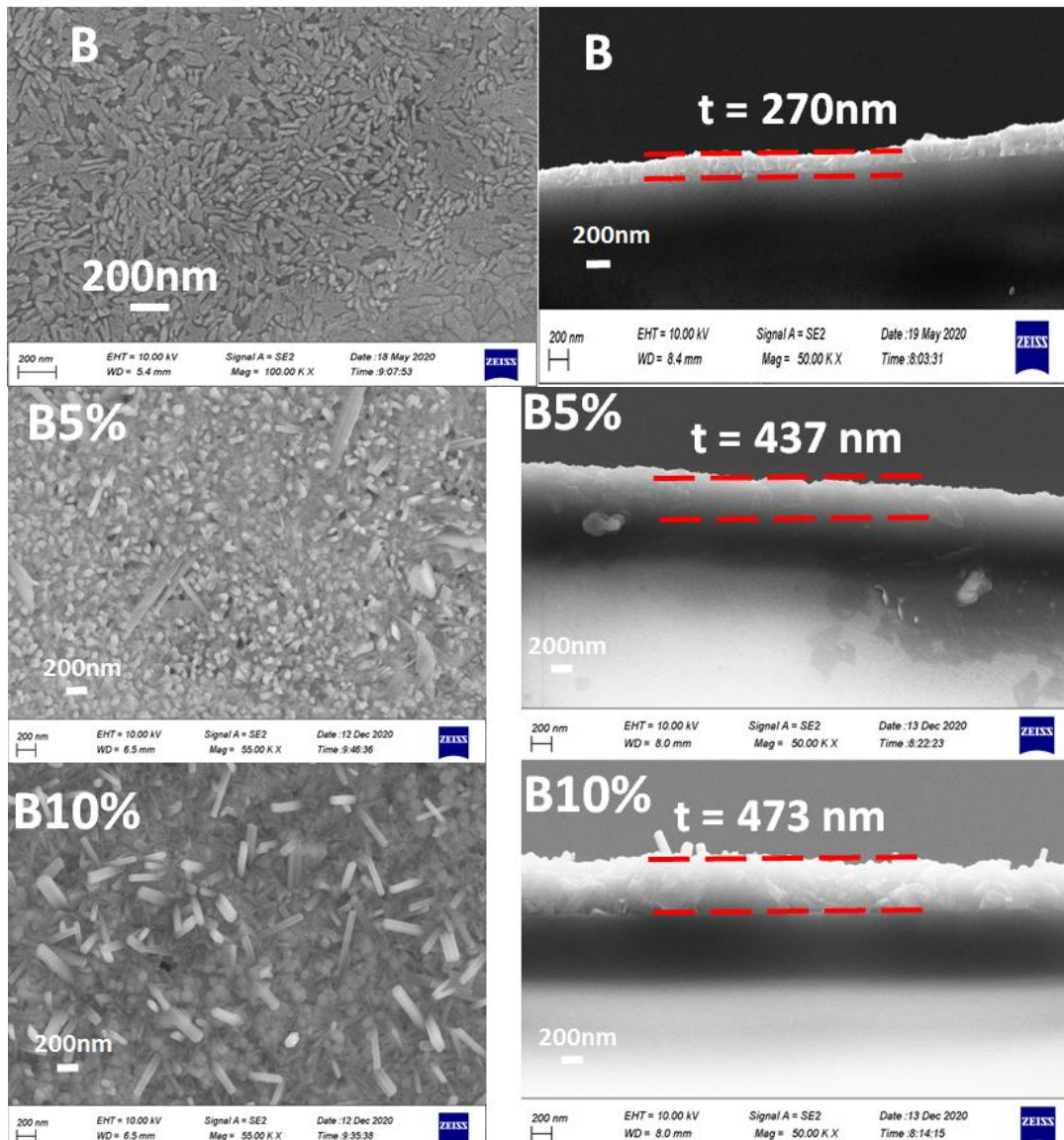
۴-۴ بررسی تاثیر آلایش روی (Zn) بر خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی لایه های نازک نانو ساختار V_2O_5 تهیه شده به روش اسپری پایرولیز

طبق گزارشات منتشر شده توسط محققین، آلایش لایه های اکسید وانادیم توسط اتم های روی بر خواص فیزیکی و ساختاری اکسید وانادیم تاثیر داشته است [۳۴]. با توجه به نتایج بخش ۴-۲ ملاحظه شد که نمونه B با فاز V_2O_5 از ابعاد بلورک بزرگتری نسبت به دو نمونه ی دیگر برخوردار است. با توجه به این امر از شرایط سنتز این نمونه برای بررسی تاثیر آلایش اتم های Zn به میزان ۵ و ۱۰٪ وزنی کلرید روی ($ZnCl_2$) استفاده شده و نمونه های آلایشی به ترتیب با اسامی B5% و B10% نام گذاری شدند. در ادامه به بررسی تاثیر آلایش روی بر مورفولوژی، خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی نمونه های سنتز شده پرداخته ایم.

۴-۴-۱ مطالعه مورفولوژی سطح لایه ها

شکل ۴-۲۳ تصاویر FESEM نمونه ها را از نگاه بالا و مقطع عرضی در مقیاس 200nm نشان می دهد. این تصاویر حاکی از آن است که اگرچه در نمونه ی بدون آلایش نانومیله ها به صورت فشرده و خوابیده در صفحه هستند اما پس از آلایش نانومیله ها به صورت عمود بر سطح رشد پیدا کرده اند. قطر نانومیله ها در نمونه های B5% و B10% به ترتیب در حدود 50nm و 70nm است که نشان می

دهد با افزایش میزان آرایش، قطر آنها افزایش یافته است.

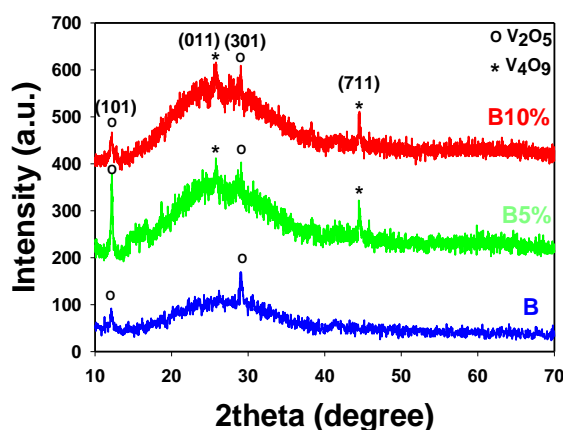


شکل ۴-۲۳: تصاویر FESEM مربوط به نمونه های بدون آرایش و آرایش یافته با روی و تصاویر مقطع عرضی که ضخامت لایه ها را نشان می دهد.

نتایج حاصل از تصاویر مقطع عرضی لایه ها حاکی از آن است که با افزودن ناخالصی روی، ضخامت لایه ها افزایش پیدا کرده و برای نمونه های B5% و B10% به ترتیب در حدود ۴۳۷ و ۴۷۳nm می باشد. علت این افزایش می تواند ناشی از شکل گیری نانومیله های برجسته و عمود بر سطح زیرلایه باشد.

۴-۲ مطالعه خواص ساختاری لایه ها

شکل ۴-۲۴ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) را برای نمونه های آلایش یافته نشان می دهد. این نتایج گویای آن است که نمونه های آلایش یافته به صورت ترکیبی از فاز های بس بلوری V_2O_5 با ساختار راستگوشه (شماره کارت استاندارد JCPDS: ۰۱-۰۸۵-۲۴۲۲) و نیز فاز ثانوی V_4O_9 رشد پیدا کرده است که با نتایج آکیلا و همکاران [۳۴] مطابقت دارد. نکته ی قابل ذکر آنکه با وجود آلایش روی در این لایه ها هیچ قله ای مرتبط با روی و یا اکسید روی در این طیف ها مشاهده نشده است. این موضوع نشانگر توزیع اتم های روی در جایگاه ها و یا موقعیت های بین جایگاهی در شبکه بلوری این نمونه هاست.



شکل ۴-۲۴: الگوهای XRD نمونه ها در شرایط بدون آلایش و آلایش یافته با تراکم های مختلف اتم های روی.

برای بررسی دقیق تر خواص ساختاری به محاسبه ی اندازه بلورکها (D) معادله (۲-۲)، کرنش های بلوری (ε) معادله (۳-۲)، چگالی دررفتگی ها (δ) معادله (۴-۲) و فاصله بین صفحات بلوری از رابطه براگ (۱-۲) پرداخته ایم. نتایج این محاسبات در جداول ۴-۸ و ۴-۹، بترتیب برای جهتگیری های (۱۰۱) و (۳۰۱)، ارائه شده اند. چنانچه پیداست در مورد نمونه ی B5% با افزایش ابعاد بلورکی شرایط

بلورینگی لایه بهبود یافته لکن با افزایش تراکم ناخالصی از بلورینگی لایه کاسته شده است. علت این امر می تواند ناشی از افزایش نقایص بلوری به سبب اختلال در شبکه بلوری ماده باشد.

جدول ۴-۹: مقادیر حاصل از تحلیل داده‌های پراش پرتو ایکس وابسته به قله ی (۱۰۱) در نمونه‌های آلایشی مورد بررسی.

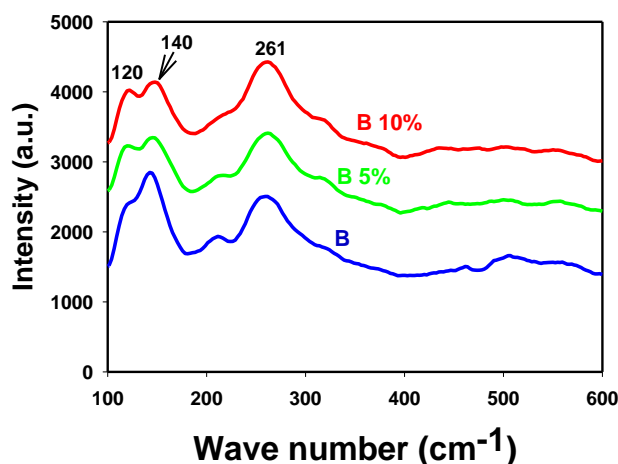
نمونه	2θ (101)	FWHM (degree)	D (nm) (101)	$\epsilon(\times 10^{-3})$	$\delta(\times 10^{-2})$ (nm) ²	d_{hkl} (Å) محاسبه شده	d_{hkl} (Å) استاندارد
B	۱۲/۴۹	۰/۳۶۸	۲۱/۷۸	۶/۷	۰/۲۱	۷/۰۷۸	۷/۰۶۶
B5%	۱۲/۴	۰/۲۵۰	۲۷/۸۸	۵/۲	۰/۱۲	۷/۱۲۹	۷/۰۶۶
B10%	۱۲/۴	۰/۴۸۱	۱۶/۵۹	۸/۷	۰/۳۶	۷/۱۲۹	۷/۰۶۶

جدول ۴-۱۰: مقادیر حاصل از تحلیل داده‌های پراش پرتو ایکس وابسته به قله ی (۳۰۱) در نمونه‌های آلایشی مورد بررسی.

نمونه	2θ (301)	FWHM (degree)	D (nm) (301)	$\epsilon(\times 10^{-3})$	$\delta(\times 10^{-2})$ (nm) ²	d_{hkl} (Å) محاسبه شده	d_{hkl} (Å) استاندارد
B	۲۸/۴۳	۰/۳۴۸	۲۳/۸۳	۲/۶	۰/۱۷	۳/۱۳۶	۳/۱۴۸
B5%	۲۸/۴۸	۰/۴۰۱	۲۰/۴۳	۲/۸	۰/۲۴	۳/۱۳۰	۳/۱۴۸
B10%	۲۸/۵	۰/۴۷۹	۱۷/۲۳	۳/۵	۰/۳۳	۳/۱۲۸	۳/۱۴۸

۴-۴-۳ طیف رامان

شکل ۴-۲۵ طیف رامان نمونه های سنتز شده را در محدوده ی $100-1100 \text{ cm}^{-1}$ نشان می دهد. قله ی واقع در 120 cm^{-1} در نمونه های آلایشی وابسته به مد ارتعاش کششی V-O، قله ی واقع در 140 cm^{-1} وابسته به مد ارتعاش کششی V-O-V و وجود آن ها مؤید ساختار راستگوشه لایه V_2O_5 است. همچنین قله واقع در 261 cm^{-1} وابسته به مد ارتعاش خمشی V=O می باشد [۴۴-۴۶].



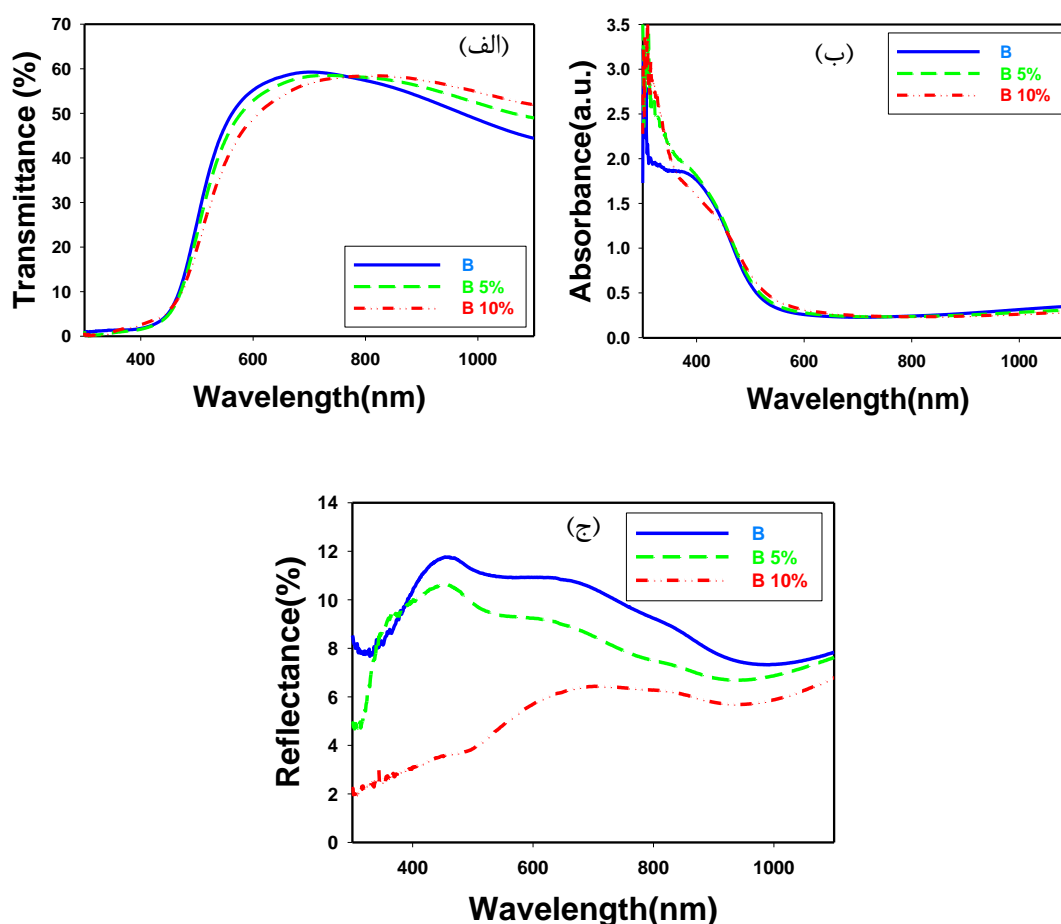
شکل ۴-۲۵: طیف های رامان لایه های بدون آلیش و آلیش یافته.

۴-۴-۴ مطالعه خواص الکتریکی لایه ها

با اندازه گیری اثر هال در این نمونه ها مشخص شد که مقاومت سطحی در نمونه خالص برابر $k\Omega/sq$ و 181 بوده، لکن بر اثر آلیش (نمونه ی $B5\%$) مقاومت سطحی به بیشینه ی خود یعنی $860 k\Omega/sq$ و سپس در نمونه ی $B10\%$ رو به کاهش گذارده است ($410 k\Omega/sq$). این نتایج حاکی از آن است که پس از آلیش، مقاومت سطحی لایه ها به طور کلی افزایش پیدا کرده است. این روند افزایشی با توجه به نتایج آکیلا و همکاران [۳۴] مبنی بر نقش ناخالصی روی در شبکه اکسید وانادیم در جایگاه های وانادیم به عنوان اتم "پذیرنده" مطابقت دارد. این روند تغییرات افزایشی در مقاومت الکتریکی می تواند متأثر از کاهش ابعاد بلورک ها در نمونه های آلیشی در مقایسه با نمونه ی بدون آلیش و نیز میزان جانمایی اتم های Zn در جایگاه های صحیح شبکه ای و یا بین جایگاهی باشد.

۴-۴-۵ مطالعه خواص اپتیکی لایه ها

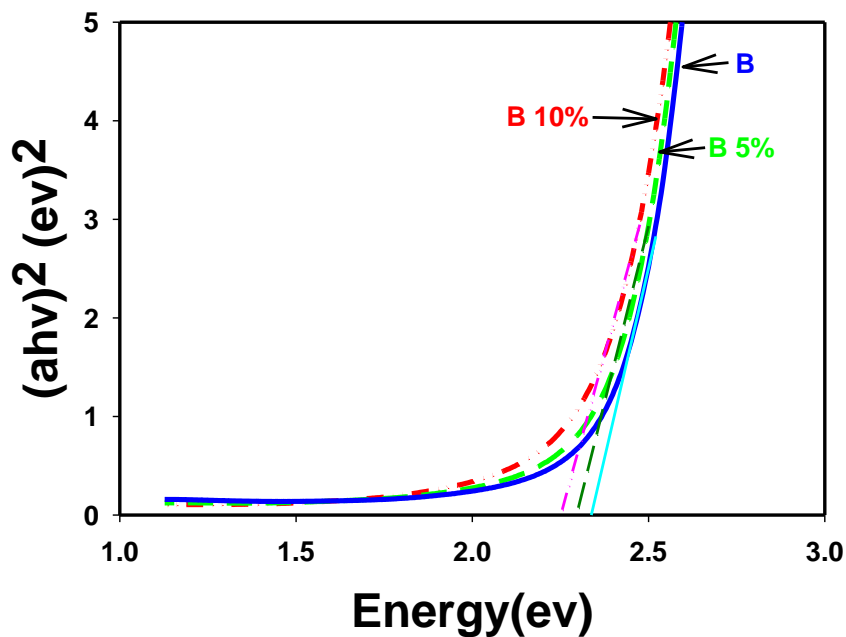
شکل ۴-۲۶ (الف)، (ب) و (ج) طیف های عبور (T)، جذب (a) و بازتاب (R) نمونه های مورد بررسی را نشان می دهند. همان طور که پیداست آرایش اتم های روی بر کلیه خواص اپتیکی نمونه ها تاثیر گذاشته است. تغییرات کاهشی (افزایشی) عبور (جذب) اپتیکی لایه ها با مورفولوژی سطح نمونه ها (شکل ۴-۲۳) و همچنین افزایش میزان بلورینگی و ضخامت لایه ها مطابقت دارد. روند کاهشی بازتاب لایه ها می تواند متأثر از افزایش ناهمواری سطح لایه های آرایش شده باشد.



شکل ۴-۲۶: طیف های (الف) عبور و (ب) جذب (ج) بازتاب نمونه های آرایش یافته و بدون آرایش.

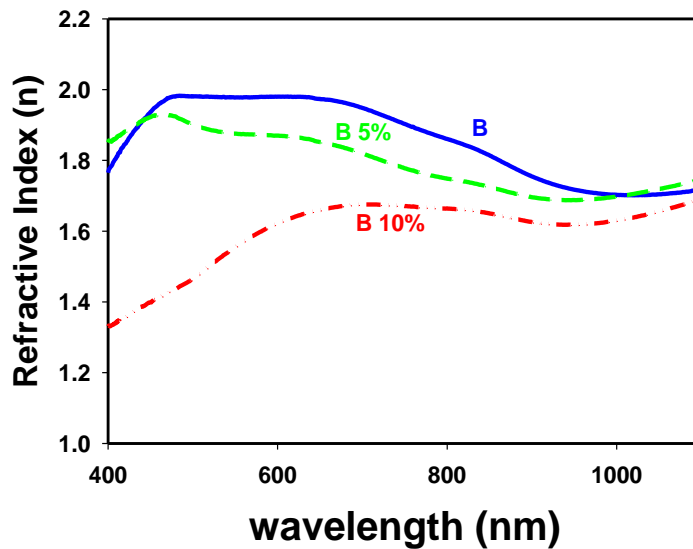
با داشتن طیف جذب لایه ها (a) می توان بزرگی گاف نواری اپتیکی مستقیم آنها را به کمک معادله ی (۲-۸) تعیین نمود. شکل ۴-۲۷ نتایج این محاسبات را نشان می دهد. چنانچه پیداست با

افزودن آلاینده روی، گاف نواری نمونه‌ها نسبت به حالت بدون آلاینده روندی کاهشی دارند. این تغییرات می‌تواند متأثر از وجود فازهای ثانوی (شکل ۴-۲۴) در نمونه‌ها، همچنین وجود ترازهای وابسته به نواقص بلوری و ناخالصی‌ها در گستره گاف نواری نمونه‌ها باشد.



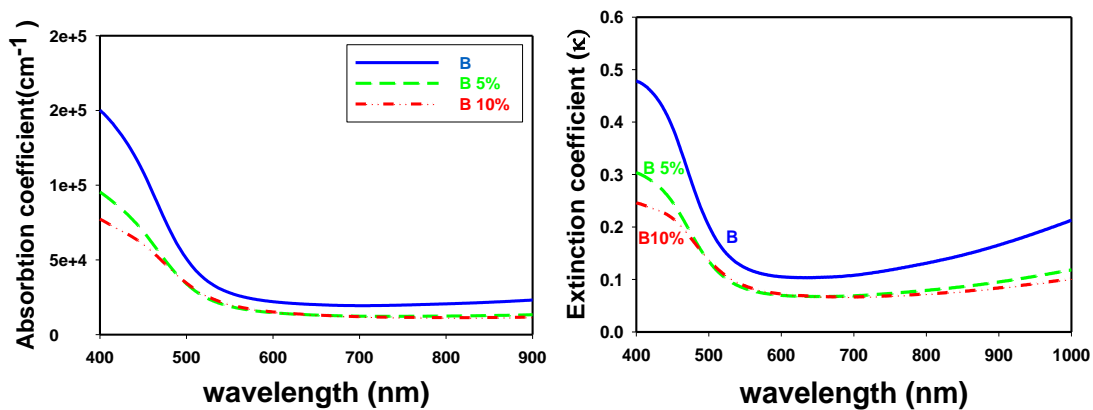
شکل ۴-۲۷: تحلیل داده‌های طیف جذب به منظور تعیین گاف نواری نمونه‌ی مورد بررسی قبل و بعد از آلاینده.

شکل ۴-۲۸ نمودار تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج با توجه به رابطه (۲-۷) مربوط به نمونه‌های آلاینده یافته و بدون آلاینده را نشان می‌دهد. همانگونه که پیداست در نمونه آلاینده یافته مقدار ضریب شکست در ناحیه مرئی کوچکتر از ضریب شکست در نمونه بدون آلاینده است. این تغییرات می‌تواند ناشی از میزان رسانندگی الکتریکی در این نمونه‌ها در مقایسه با نمونه بدون آلاینده و همچنین میزان نواقص بلوری در لایه‌های سنتز شده باشد.



شکل ۴-۲۸: ضریب شکست برحسب طول موج برای نمونه‌های آلیش یافته و بدون آلیش

با در اختیار داشتن طیف جذب و با استفاده از رابطه (۲-۵) می توان ضریب جذب (α)، و با معلوم شدن این کمیت و با کمک رابطه (۲-۶) ضریب خاموشی (k) لایه ها را پیدا کرد. نتایج این محاسبات در شکل ۴-۲۹ نشان داده شده اند. با توجه به این نتایج هم ضریب جذب و هم ضریب خاموشی در نمونه های آلیشی در مقایسه با نمونه ی بدون آلیش کاهش یافته اند. علت این کاهش می تواند متاثر از کاهش تراکم حامل ها و نیز با توجه به گزارش سان و همکاران [۳۵] وجود تخلخل زیاد در لایه ها پس از آلیش باشد.



شکل ۴-۲۹: ضریب جذب و ضریب خاموشی برحسب طول موج برای نمونه ی مورد بررسی قبل و بعد از آلیش.

نتیجه گیری

در این بخش به بررسی تاثیر آرایش اتم های روی (Zn) بر خواص فیزیکی لایه های سنتز شده پرداختیم. تصاویر FESEM نشان داد که اگرچه در نمونه ی بدون آرایش نانومیله ها به صورت فشرده و خوابیده در صفحه هستند اما پس از آرایش نانومیله ها به صورت عمود بر سطح و برجسته شده اند به طوری که با افزایش میزان ناخالصی قطر نانومیله ها در نمونه های 5% B و 10% B به ترتیب به حدود ۵۰ و ۷۰ nm رسیده است. طیف XRD نمونه ها نشان داد که نمونه های آرایش یافته به صورت ترکیبی از فاز بس بلوری V_2O_5 با ساختار راستگوشه همراه با فاز ثانوی V_4O_9 رشد پیدا کرده اند. از بررسی خواص نوری نمونه ها دریافتیم که با افزودن اتم های روی، گاف نواری نمونه ها متأثر از وجود فاز های ثانوی، همچنین وجود ترازهای وابسته به نواقص بلوری و ناخالصی ها در گستره گاف نواری کاهش یافته اند. سرانجام خواص الکتریکی نمونه ها نشان داد که با افزودن ناخالصی به علت رفتار اتم های روی به عنوان اتم های پذیرنده در شبکه بلوری اکسید وانادیوم مقاومت لایه ها افزایش یافته است.

پیشنهادات

مطالعات تکمیلی که در این پایان نامه میسر نگردید. برای ادامه پژوهش در خصوص لایه های نازک اکسید وانادیم پیشنهاد می شود:

۱. بررسی تاثیر زیرلایه های مختلف بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید وانادیم
۲. مطالعه ی خواص حسگری لایه های نازک اکسید وانادیم
۳. سنتز لایه های نازک دی اکسید وانادیم به منظور مطالعه خواص ترموکرومیکی آن به روش اسپری پایرولیز
۴. بررسی تاثیر سایر ناخالصی های پذیرنده نظیر قلع (Sn) و ایندیوم (In) بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید وانادیم
۵. مطالعه ناخالصی های مغناطیسی نظیر Mn و Cr بر خواص مغناطیسی لایه های نازک اکسید وانادیم به روش اسپری پایرولیز

- [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. A., & Castleman, A.W. (2002) "Studies of metal oxide clusters: Elucidating reactive sites responsible for the activity of transition metal oxide catalysts. **6136-6148**
- [3] Irani, R., Rozati, S.M., Beke, S., (2013) "Structural and optical properties of nanostructural V₂O₅ thin films deposited by spray pyrolysis technique: Effect of the substrate temperature", Materials Chemistry and Physics, 139, **489-493**.
- [4] 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." Adv. Manuf. 1: **320-328**.
- [5] Akl, A., (2010) "Thermal annealing effect on the crystallization and optical dispersion of sprayed V₂O₅ thin films", J Phys Chem Solids, **223-229**.
- [6] 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", Phys. Scr, 88 065701 , **1-6**.
- [7] Mahesh Margoni, M., Mathuri, S., Ramamurthi, K., Ramesh Babu, R., Sethuraman, K., (2016) "Investigation on vanadium oxide thin films deposited by spray pyrolysis technique", American Institute of Physics, **020272**.
- [8] Fujita, Y., Miyazak, K., & Tatsuyama, C. (1985). "On the electrochromism of evaporated V₂O₅ films." Japanese journal of applied physics, 24(8R), **1082**.
- [9] Mane, A.A., & Moholkar, A.V. (2017) "Effect of film thickness on NO₂ gas sensing properties of sprayed orthorhombic nanocrystalline V₂O₅ thin films." Applied surface science, 416, **511-520**
- [10] Mane, A.A., Suryawanshi, M.P., Kim, J.H., & Moholkar, A.V. (2017) "Fast response of sprayed vanadium pentoxide (V₂O₅) nanorods towards nitrogen dioxide (NO₂) gas detection." Applied Surface science, 403, **540-550**
- [11] Cheng, K.C., Chen, F.N., & Kai, J.J (2006) "V₂O₅ nanowires as a functional material for electrochromic device." Solar energy materials and solar cells, 90(7-8), **1156-1165**

- [12] Dautremont-Smith, W.C., (1982) "Transition metal oxide electrochromic materials and displays", a review, *Displays*, **3**, 3-22.
- [13] Cogan, S. F., Plante, T. D., Parker, M. A., Rauh, R. D., (1986) "Electrochromic solar attenuation in crystalline and amorphous Li_xWO_3 ", *Solar Energy Mater*, **14**, 185-193.
- [14] Louloud, D., Vernardo, 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
- [15] Abd-Alghafour, N. M. Ahmed, Z. Hassan (2016) "Fabrication and characterization of V_2O_5 nanorods based metal-semiconductor-metal photodetector" *Sensors and Actuators A Physical*, **250**, 250-257
- [16] Aita, CR., Liu, YL., Kao, ML., (1986) "Optical behavior of sputter-deposited vanadium pentoxide", *J Appl Phys*, **749-753**.
- [17] Mandouh, ZS. El., Selim, MS., (2000) "Physical properties of vanadium pentoxide sol-gel films", *Thin Solid Films*, **371**, 259-263.
- [18] Shimizu, Y., Nagase, K., Miura, N., Yamazoe, N., (1992) "Electrochromic properties of spin-coated V_2O_5 thin films", *Solid State Ionics*, **490-495**.
- [19] Zhang, JG., McGraw, JM., Turner, J., (1997) "Charging capacity and cycling stability of VO_x films prepared by pulsed laser deposition", *J Electrochem Soc*, **144** . 1630-1634.
- [20] Mohamed, H. A., (2009) "Sintering process and annealing effect on some physical properties of V_2O_5 thin films", *Optoelectronics and adanced materials*, **3**, 693 – 699.
- [21] Darling, R.B., & Iwanaga, S. (2009) "Structure, properties, and MEMS and microelectronic applications of vanadium oxides." *Sadhana*, **34(4)**, 531
- [22] Fujita, Y., Miyazaki, k., & Tatsuyama, C. (1985) "On the electrochromism of evaporated V_2O_5 films." *Japanese journal of applied physics*, **24(8R)**,1082
- [23] Jiang, M., ShanhuBao, XunCao, YameiLia,b, ShaotangLi, Zhou, H., HongjieLuO, PingJin, (2013) "Improved luminous transmittance and diminished yellow colorin VO_2 energy efficient smarthin films by Zn doping ." *CeramicsInternational*. *Ceramics International*, **40**, 6331-6334
- [24] Zakharova, G.S., Volkov, V.L., Taschner, C., Hellmann, I., Leonhardt, A., Kilingeler, R., & Buchner, B. (2009) " synthesis and characterization of $\text{V}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nanobelts." *Solid state communications* **149(19-20)**, 814-817

- [25] Li, C., Isobe, M., Ueda, H., Matsushita, Y., & Ueda, Y., (2009). Crystal growth and anisotropic magnetic properties of V₃O₇. *Journal of Solid State Chemistry*, 182(12), **3222-3225**
- [26] Burstein, E., (1954) "Anomalous Optical Absorption Limit in InSb." *Phys. Rev.* 93, **632-633**.
- [27] Moss, T.S., (1954) "The interpretation of the properties of indium antimonide." *Journal of Physics A: Mathematical and General* **775-782**.
- [28] Tewari, S., Bhattacharjee, A., (2011) "Structural, electrical and optical studies on spray deposited aluminium-doped ZnO thin films." *Pramana, J. Phys.* 76, **153-163**.
- [29] Mrigal, A., Gana, L.E., Addou, M., Bahedi, Kh., Tamsamani, R., Cherrad, H., Jouad, Z., Zimou, J., (2020) "Temperature effect on structural and optical properties of V₂O₅ thin films prepared by spray pyrolysis technique." *MATEC Web of Conferences* **307, 01033**
- [30] Abd-Alghafour, N. M., Ahmed, N. M., Hassan, Z., M. Mohammad, S., Bououdina, M., (2015) "Growth and characterization of V₂O₅ nanorods deposited by spray pyrolysis at low temperatures." *AIP Conf. Proc.* 1733, **020026-1-020026-5**.
- [31]. Liu, Y., Jia, C., Wan, Z., Weng, X., Xie, J., Deng, L., (2015) "Electrochemical and electrochromic properties of novel nanoporous NiO/V₂O₅ hybrid film." *Solar Energy Materials & Solar Cells* 132, **467-475**.
- [32] Ayadi, Z. B., Mir, L. El, Djessas, K., Alaya, S., (2008) "The properties of aluminum-doped zinc oxide thin films prepared by rf-magnetron sputtering from nanopowder targets." *Materials Science and Engineering C* 28 **613-617**
- [33] Abd-Alghafour, N. M. Ahmed, Z. Hassan, D. Abubakar† and M. Bououdina (2016) "Influence of annealing duration on the growth of V₂O₅ nanorods synthesized by spray pyrolysis technique." *Surface Review and Letters* 23, **61650057**
- [34] Akkila, T., Basha, I. M., (2018) "Study of Structural, Morphological and Optical Properties of Nano-Structured Zinc doped V₂O₅ Thin Films." *Journal of Pure and Applied Science & Technology*, **18-33**
- [35] Sun, Y., Xiao, X., Xu, G., Dong, G., Chai, G., Zhang, H., Liu, P., Zhu, H., Zhan; Y., (2013) "Anisotropic vanadium dioxide sculptured thin films with superior thermochromic properties", *Sci Rep* 3, **2756**.
- [36] Moshfegh, A.Z., Ignatiev, A., (1991) "Formation and characterization of thin film vanadium oxides: Auger electron spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and optical reflectance studies", *Thin Solid Films*, 198(1-2), **251-268**.

- [37] Ramana, C.V., Hussain, O.M., Naidu, B.S., Reddy; P.J., (1997) "Spectroscopic characterization of electron-beam evaporated V₂O₅ thin films", Thin sold films,. 305(1-2), **219–226**.
- [38] Vijayakumar, Y ., Mani, G. K., Ponnusamy, D., Shanker, P ., Kulandaisamy, A. J., Tsuchia, K., & Reddy, M.R. (2018) "V₂O₅ Nanofibers Potential contestant for high performance xylene sensor ." Journal of Alloys and Compounds , 731 , **805_812**.
- [39] Ashcroft, Neil W., and N. David Mermin (2005). "Solid state physics (Holt, Rinehart and Winston , New york, 1976)
- [40] 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**.
- [41] Raj, P. D., Gupta, S., & sridharam, M. (2015). "Nanostructured V₂O₅ thin films deposited at low sputtering power ." Materials Science in semiconductor processing, 39,**426_432**
- [42]. Fox, M.(2016). Optical properties of solids, (Oxford Master Series in Physics, 3).
- [43] Mane, A.A., Ganbavlec, V.V., Gaikwada, M.A., Nikama, S.S., Rajpurec, K.Y., Moholkara, A.V. (2015)" Physicochemical properties of sprayed V₂O₅thin films: Effect ofsubstrate temperature" Journal of Analytical and Applied Pyrolysis".
- [44] Se-Hee Leea, Hyeonsik M. Cheongb, Maeng Je Seonga, Ping Liua, C. Edwin Tracy, Angelo Mascarenhasa, J. Roland Pittsa, Satyen K. Deb (2003) "Raman spectroscopic studies of amorphous vanadium oxide thin films" Solid State Ionics 165 **111 – 116**
- [45] Jia Chu, ZhenzhenKong, DengyuLu, WenlongZhang, XianshanWang, YifanYu, Sai Li, XiaoqinWang, ShanxinXiong, JingMab(2016) "Hydrothermal synthesis of vanadium oxide nanorods and their electrochromic performance" MaterialsLetters166, **179–182**
- [46] Mauger, A., Julien, C.M. (2018) " V₂O₅ thin films for Energy strange and conversion". AIMS Materials Science,5 ,**349-401**

Abstract

In this research, we have investigated the surface morphology, structural, electrical and optical properties of nanostructured vanadium pentoxide (V_2O_5) thin films grown on glass substrate by spray pyrolysis method. For preparation of V_2O_5 thin films, we have used vanadium trichloride (VCl_3) as the chemical composition. The variable parameters in this study are including: substrate temperature (section 4-2), annealing effect (section 4-3) and zinc doping (section 4-4). For characterization of the synthesized samples we have used various methods: Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, Hall effect, and Ultraviolet-Visible (UV-Vis) spectroscopy.

Through the study of substrate temperature, in the range of 350-450 C, it is found that with increasing the growth temperature the surface of the layers are covered with nanorods. XRD results showed that most of the synthesized layers have orthorhombic structure in V_2O_5 phase and in some cases are together with additional V_4O_9 crystalline phase. Also the characteristic peaks in Raman spectra indicated the formation of the V_2O_5 phase. Optical and electrical properties showed that with increasing the substrate temperature, the band gap of the layers had a decreasing trend and electrical conductivity of the samples had an increasing trend.

For annealing process, annealing temperature (400 and 450 C) and time interval (2 and 3 h) have been investigated. It is found that annealing process has led not only to higher amounts of nanorods on the surface of the samples, but also has improved the crystallinity of the layers. Electrical properties of the samples showed that annealing at 450 C for 2h tend to increase the electrical resistance of the layer.

In the study of the influence of doping of the sample by zinc (Zn) atoms, it was revealed that through this process the diameter of the nonorods are increased. Electrical and optical properties of the synthesized samples showed that with increasing the doping level, due to the role of zinc atoms as the acceptors in the crystalline lattice of vanadium oxide, the electrical resistance of the layers are increased and their band gaps are decreased.

Keywords: Vanadium pentoxide (V_2O_5), Thin films, Nanostructure, Spray pyrolysis, Zinc-doped, Annealing.



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics and Nuclear Engineering

M.Sc. Thesis in Nanophysics

Synthesis and characterization of vanadium oxide (V_2O_5) nanostructured thin films, effect of doping and annealing

By: Zahra Yahyaei

Supervisor:

Dr. Hosein Eshghi

June 2021