



دانشکده: فیزیک

گروه: فیزیک حالت جامد

عنوان پایان نامه ارشد

رشد و مشخصه‌یابی لایه‌های نازک و نانو ساختارهای اکسید تنگستن ( $WO_3$ )

دانشجو: میمنت رحمانی

استاد راهنما:

دکتر حسین عشقی

استاد مشاور:

دکتر محمدباقر رحمانی

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ماه ۱۳۹۰

تقدیم به پدر و مادرم

برای جبران ذره‌ای از محبت‌های بی‌کرانشان.

# شکر و قدردانی

اینجانب بر خود لازم می‌دانم که در این چند خط محدود از تلاش ها و کمک های بی‌حد و حصر استاد راهنمای محترم دکتر حسین عشقی و استاد مشاور گرامی دکتر محمد باقر رحمانی کمال شکر را داشته باشم، که در مسیر تهیه و ارائه این پروژه کمال همکاری را با اینجانب داشته‌اند.

## تعهد نامه

اینجانب میمنت رحمانی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک حالت جامد دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه "رشد و مشخصه‌یابی لایه‌های نازک و نانو ساختارهای اکسید تنگستن (WO<sub>3</sub>)" 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 پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « SHAHROOD UNIVERSITY OF TECHNOLOGY » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده ( یا بافتهای آنها ) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

### تاریخ

### امضای دانشجو

### مالکیت نتایج و حق نشر

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

## چکیده

ما در این پایان نامه به مطالعه مورفولوژی، خواص ساختاری و اپتیکی نمونه‌های اکسید تنگستن خالص رشد داده شده به روش‌های اسپری پایرولیز و تبخیر حرارتی پرداخته ایم. برای این مشخصه‌یابی‌ها بترتیب از دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، پراش پرتو X (XRD)، طیف سنجی UV-Vis و فوتولومینسانس (PL) استفاده کرده ایم.

در نمونه‌های رشد یافته به روش اسپری پایرولیز از محلول تنگستات آمونیم، تهیه شده از پودر اکسید تنگستن خالص (۹۹/۹ درصد) استفاده شده است. پارامترهای متغیر در این تحقیق عبارتند از: دمای زیرلایه (۳۰۰ تا ۴۵۰ درجه سانتیگراد)، آهنگ اسپری (۱، ۵ و ۱۸ میلی لیتر بر دقیقه)، دمای بازپخت (۴۵۰ و ۵۰۰ درجه سانتیگراد)، نوع زیرلایه (شیشه، سیلسکون و FTO)، مولاریته محلول (۰/۰۳، ۰/۰۵ و ۰/۱۰ مولار)، حجم محلول (۱۰، ۳۰ و ۵۰ میلی لیتر) و اثر اضافه کردن متانول به عنوان حلال. در این نمونه‌ها تصاویر FESEM حاکی از شکل گیری نانوذرات، نانو و میکروسیم و رشته‌های در هم تنیده نسبتاً منظم بر روی سطح زیرلایه‌هاست. همچنین طیف‌های XRD نشانگر ساختارهای آمورف و بسپلوری است. طیف عبوری نمونه‌ها نشانگر شفاف بودن لایه‌ها در گستره نور مرئی با گاف نواری غیر مستقیم در حدود ۳/۵ الکترون ولت می باشد.

در نمونه‌های رشد یافته به روش تبخیر حرارتی بر روی ویفر سیلیکون، نانو ساختارهای  $WO_3$  با گرمایش پودر خالص  $WO_3$  در حضور گاز اکسیژن بدون استفاده از کاتالیست و یا افزاینده سنتز شده‌اند. در این کار تاثیر فاصله زیرلایه تا بوته مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر FESEM حاکی از شکل گیری نمونه‌ها به صورت دانه‌ای و میکرومیله‌ای با قطر نانومتری ( $\sim 400\text{nm}$ ) در فاز بسپلوری با ساختار مونوکلینیک است. طیف PL این نمونه‌ها در دمای اتاق عمدتاً در دو ناحیه فرابنفش (ناشی از گذار بین نواری) و آبی (وابسته به نقایص بلوری) متمرکز بوده است.

**کلید واژه‌ها:** اکسید تنگستن، اسپری پایرولیز، تبخیر حرارتی، لایه نازک، نانو ساختار، مورفولوژی، خواص ساختاری و اپتیکی، فوتولومینسانس.

## لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

۱. رحمانی، میمنت؛ عشقی، حسین؛ رحمانی محمد باقر، (۱۳۹۰) « ساخت لایه نازک اکسید تنگستن به روش افشانه پیرولیزیز و بررسی اثر حلال و عملیات بازپخت روی خواص اپتیکی آن»، کنفرانس سالانه فیزیک ایران، دانشگاه ارومیه.

## فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: مروری بر مقالات، مقدمه‌ای بر ویژگی‌های فیزیکی اکسید تنگستن و لایه نازک این

ماده

- ۱-۱- مقدمه ..... ۲
- ۲-۱- اکسید تنگستن ..... ۲
- ۱-۲-۱- ساختار بلوری اکسید تنگستن ..... ۳
- ۲-۲-۱- لایه‌های نازک اکسید تنگستن ..... ۵
- ۳-۲-۱- کاربردهای لایه نازک اکسید تنگستن ..... ۵
- ۳-۱- خصوصیات فیزیکی لایه نازک تهیه شده به روش اسپری پایرولیز ..... ۶
- ۱-۳-۱- بررسی اثر دمای زیرلایه ..... ۶
- ۲-۳-۱- بررسی اثر آهنگ اسپری ..... ۱۰
- ۳-۳-۱- بررسی اثر حجم محلول ..... ۱۱
- ۴-۳-۱- بررسی اثر دما و مدت زمان بازپخت ..... ۱۴
- ۵-۳-۱- لایه نشانی بر روی زیرلایه FTO ..... ۱۷
- ۴-۱- خصوصیات فیزیکی لایه نازک تهیه شده به روش تبخیر حرارتی ..... ۱۹
- ۱-۴-۱- بررسی اثر آهنگ شار گاز واکنش دهنده (اکسیژن) ..... ۱۹
- ۱-۴-۱- بررسی خواص ساختاری و اپتیکی نانوسیم‌ها و نانو ذرات اکسید تنگستن ..... ۲۵



## فصل دوم: معرفی روش‌های مشخصه‌یابی لایه‌های نازک اکسید تنگستن

- ۲-۱-۱- مقدمه..... ۲۹
- ۲-۲- مورفولوژی سطح..... ۲۹
- ۲-۲-۱- میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی (FESEM)..... ۲۹
- ۲-۳- طیف پراش پرتو ایکس (XRD)..... ۳۰
- ۲-۴- طیف نگاری عبور و بازتاب اپتیکی..... ۳۳
- ۲-۴-۱- ضخامت سنجی توسط نرم افزار پوما..... ۳۳
- ۲-۴-۲- ضریب جذب..... ۳۴
- ۲-۴-۳- گاف نواری..... ۳۴
- ۲-۵- طیف سنجی فتولومینسانس (PL)..... ۳۵

## فصل سوم: مراحل آزمایشگاهی رشد لایه‌های نازک و نانوساختارهای WO<sub>3</sub> به روش اسپری

### پایرولیز و تبخیر حرارتی

- ۳-۱- مقدمه..... ۳۸
- ۳-۲- روش‌های رشد لایه‌نازک اکسید تنگستن..... ۳۸
- ۳-۳- دستگاه اسپری پایرولیز..... ۴۰
- ۳-۳-۲- آماده سازی زیرلایه..... ۴۱
- ۳-۳-۳- تهیه محلول مورد نیاز در تهیه نمونه‌ها به روش اسپری پایرولیز..... ۴۱
- ۳-۳-۴- پارامترهای لایه نشانی در روش اسپری پایرولیز..... ۴۳
- ۳-۴- تهیه لایه نازک اکسید تنگستن به روش تبخیر حرارتی (CVD)..... ۴۴
- ۳-۴-۱- جزئیات دستگاه تبخیر حرارتی..... ۴۴
- ۳-۴-۲- آماده سازی زیرلایه..... ۴۶

۳-۴-۳- پارامترهای لایه نشانی..... ۴۷

## فصل چهارم: نتایج و بحث در مورد مورفولوژی، خواص ساختاری و اپتیکی لایه نازک اکسید

### تنگستن تهیه شده به روش اسپری پایرولیز و تبخیر حرارتی (CVD)

۴-۱: مقدمه..... ۴۹

۴-۲: بررسی تاثیر دمای زیرلایه بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید تنگستن..... ۵۰

الف) مطالعه مورفولوژی سطح لایه ها..... ۵۰

ب) مطالعه خواص ساختاری لایه ها با استفاده از طیف پراش پرتو ایکس..... ۵۱

ج) مطالعه خواص اپتیکی لایه ها با استفاده از طیف عبور و بازتاب اپتیکی..... ۵۲

د) مطالعه طیف فتولومینسانس لایه ها..... ۵۵

۴-۳) بررسی تاثیر آهنگ اسپری بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید تنگستن..... ۵۶

الف) مطالعه مورفولوژی سطح لایه های نازک اکسید تنگستن..... ۵۶

ب) بررسی خواص ساختاری لایه ها با استفاده از طیف پراش پرتو ایکس..... ۵۷

ج) مطالعه خواص اپتیکی لایه ها با استفاده از طیف عبور و بازتاب اپتیکی..... ۵۸

د) مطالعه و بررسی فتولومینسانس لایه های نازک اکسید تنگستن..... ۶۱

۴-۴: بررسی تاثیر بازپخت بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید تنگستن..... ۶۲

الف) مطالعه و بررسی مورفولوژی سطح لایه های نازک اکسید تنگستن..... ۶۳

الف) مطالعه خواص ساختاری لایه ها با استفاده از طیف پراش پرتو ایکس..... ۶۴

ب) مطالعه خواص اپتیکی لایه ها با استفاده از طیف عبور و بازتاب اپتیکی..... ۶۶

۴-۵: بررسی اثر نوع زیرلایه بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید تنگستن..... ۶۹

الف) بررسی خواص ساختاری لایه ها با استفاده از طیف پراش پرتو ایکس..... ۷۱

ب) بررسی خواص اپتیکی لایه ها با استفاده از طیف عبور اپتیکی..... ۷۲

- ۶-۴- بررسی اثر مولاریته بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید تنگستن..... ۷۵
- الف) مطالعه مورفولوژی سطح لایه‌ها..... ۷۵
- ب) مطالعه خواص ساختاری لایه‌ها با استفاده از طیف پراش پرتو ایکس..... ۷۷
- ج) مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها با استفاده از طیف عبور و بازتاب اپتیکی..... ۷۷
- ۷-۴: بررسی اثر حجم محلول بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید تنگستن..... ۸۰
- الف) مطالعه مورفولوژی سطحی لایه‌ها..... ۸۰
- ب) بررسی خواص ساختاری لایه‌ها با استفاده از طیف پراش پرتو ایکس..... ۸۱
- ج) مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها با استفاده از طیف عبور و بازتاب اپتیکی..... ۸۲
- ۸-۴) بررسی اثر متانول به عنوان حلال بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید تنگستن..... ۸۴
- الف) مطالعه خواص ساختاری لایه‌ها با استفاده از طیف پراش پرتو ایکس..... ۸۴
- ب) مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها با استفاده از طیف عبور و بازتاب اپتیکی..... ۸۵
- ۹-۴- خواص فیزیکی لایه‌های  $WO_3$  تهیه شده به روش تبخیر حرارتی..... ۸۸
- ۹-۴-۱- بررسی اثر فاصله زیرلایه تا بوته..... ۸۸
- الف) مطالعه مورفولوژی سطحی لایه‌ها..... ۸۸
- ب) مطالعه خواص ساختاری لایه‌ها با استفاده از طیف پراش پرتو ایکس..... ۹۰
- ج) مطالعه فتولومینسانس لایه‌ها..... ۹۱
- نتیجه‌گیری..... ۹۲
- پیوست..... ۹۶
- مراجع..... ۹۸

## فهرست شکل‌ها

شکل	صفحه
شکل ۱-۱: به اشتراک گذاشتن گوشه‌های اکتاهدرا در بلور اکسید تنگستن.....	۴
شکل ۱-۲: (a) تصاویر SEM لایه نازک اکسید تنگستن: (b) $T_s=300$ , (c) $T_s=350$ , (d) $T_s=400$ و $T_s=400$ (e) $T_s=500^\circ\text{C}$ .....	۷
شکل ۱-۳: توپوگرافی سه بعدی سطح نمونه.....	۷
شکل ۱-۴: طیف XRD لایه‌های رشد داده شده در دماهای مختلف زیرلایه.....	۸
شکل ۱-۵: طیف عبور و بازتاب نمونه‌های تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز در دماهای زیرلایه‌ای متفاوت.....	۹
شکل ۱-۶: طیف XRD برای نمونه‌های تهیه شده در دمای $300^\circ\text{C}$ با آهنگ اسپری (1) $2\text{ ml/min}$ , (2) $4\text{ ml/min}$ و (3) $6\text{ ml/min}$ . این نمونه‌ها در دمای $500^\circ\text{C}$ بازپخت شده‌اند.....	۱۰
شکل ۱-۷: طیف عبور و بازتاب برای نمونه‌های تهیه شده با آهنگ اسپری متفاوت.....	۱۱
شکل ۱-۸: مورفولوژی سطح لایه نازک $\text{WO}_3$ برای نمونه‌های (a) W10، (b) W20، (c) W30، (d) W40، (e) W50 و (f) W60.....	۱۲
شکل ۱-۹: طیف XRD نمونه‌های W10-W60 در دمای $450^\circ\text{C}$ .....	۱۳
شکل ۱-۱۰: طیف عبوری برای نمونه‌های با حجم‌های متفاوت.....	۱۳
شکل ۱-۱۱: توپوگرافی سه بعدی سطح نمونه‌ها قبل از بازپخت ( $S_0$ )، بازپخت شده در دمای $450^\circ\text{C}$ (S1) و $500^\circ\text{C}$ (S2).....	۱۴

شکل ۱-۱۲: طیف XRD در لایه‌های نازک اکسید تنگستن (a) در دمای زیرلایه  $400^{\circ}\text{C}$  (بدون بازپخت)، سپس بازپخت در  $450^{\circ}\text{C}$  (b) و  $500^{\circ}\text{C}$  (c) درجه سلسیوس..... ۱۵

شکل ۱-۱۳: تغییرات  $(\Delta hv)^2$  بر حسب  $hv$  در نمونه‌های قبل از بازپخت (a)، بازپخت در  $450^{\circ}\text{C}$  (b) و  $500^{\circ}\text{C}$  (c) درجه سلسیوس..... ۱۶

شکل ۱-۱۴: طیف XRD برای لایه نازک  $\text{WO}_3$  بازپخت شده در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  در مدت زمان‌های متفاوت..... ۱۷

شکل ۱-۱۵: مورفولوژی سطح لایه نازک اکسید تنگستن (a) SEM و (b) AFM..... ۱۸

شکل ۱-۱۶: طیف XRD نمونه لایه نازک  $\text{WO}_3$  بر روی زیرلایه FTO در دمای زیر لایه‌ای  $450^{\circ}\text{C}$  و آهنگ اسپری  $15\text{ml/min}$ ..... ۱۸

شکل ۱-۱۷: طیف غبور نمونه‌های لایه نازک  $\text{WO}_3$  تهیه شده بر روی دمای زیر لایه FTO..... ۱۹

شکل ۱-۱۸: تصاویر SEM نانوسیم‌های اکسید تنگستن در مقیاس‌های متفاوت (a)  $300$  و (b)  $100\text{nm}$  که با آهنگ شار گاز اکسیژن  $1\text{scm}$  تهیه شده‌اند..... ۲۰

شکل ۱-۱۹: تصاویر SEM نانوسیم اکسید تنگستن رشد داده شده با آهنگ شار گاز اکسیژن متفاوت: (a) صفر و (b)  $0.5\text{ sccm}$ ..... ۲۱

شکل ۱-۲۰: طیف XRD نانوسیم‌های اکسید تنگستن که با آهنگ شار گاز اکسیژن  $1\text{scm}$  تهیه شده‌است..... ۲۱

شکل ۱-۲۱: طیف کاتودولومینسانس نانوسیم‌های اکسید تنگستن..... ۲۲

شکل ۱-۲۲: تصاویر SEM نانوساختارهای  $\text{WO}_3$  رشد داده شده در آهنگ شار اکسیژن متفاوت (a)  $1/100$ ، (b)  $2/100$ ، (c)  $3/100$ ، (d)  $5/100$  و (e)  $50/100$ ..... ۲۴

شکل ۱-۲۳: طیف XRD نانوسیم‌های رشد داده شده روی زیرلایه ITO، برای نسبت  $1/100$  آهنگ شارش اکسیژن به آرگون..... ۲۵

- شکل ۱-۲۴: طیف XRD مربوط به ساختار بلوری نمونه‌های P و W، مطابق با الگوهای پراش  $WO_3$  و  $W_{18}O_{49}$ ..... ۲۶
- شکل ۱-۲۶: طیف فوتولومینسانس مربوط به نمونه p (خط ممتد) و نمونه W (خط چین)..... ۲۷
- شکل ۲-۱: الف) دستگاه میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل (S360MV2300) دانشگاه تهران، ب) تصویر شماتیک از اجزاء داخلی مسیر عبور باریکه الکترونی تا سطح نمونه..... ۳۰
- شکل ۲-۲: بازتاب اشعه ایکس و تعیین فواصل صفحات اتمی (قانون براگ)..... ۳۱
- شکل ۲-۳: دستگاه پراش پرتو X مدل Bruker-AXS در دانشگاه دامغان..... ۳۲
- شکل ۲-۴: الف) دستگاه اسپکتروفوتومتر (Shimadzu UV-1800) دانشگاه صنعتی شاهرود، ب) محل قرارگیری مرجع و شاهد..... ۳۳
- شکل ۲-۵: دستگاه اسپکتروفوتومتر (مدل Cary eclipse fluorescence spectrometer-varian) در دانشگاه صنعتی شریف..... ۳۶
- شکل ۳-۱: روش‌های گوناگون و زیرمجموعه‌های لایه نشانی شیمیایی و فیزیکی به منظور رشد لایه‌های نازک..... ۳۹
- شکل ۳-۲: الف) دستگاه اسپری (مدل ۸۶ Spray Coating System.S.C) استفاده شده در این تحقیق در دانشگاه صنعتی شاهرود ب) طرح شماتیک از دستگاه اسپری..... ۴۰
- شکل ۳-۳: الف) مرحله ی حل شدن پودر  $WO_3$  در حلال آمونیاک بر روی هیتر، ب) محلول تنگستات آمونیم بدست آمده..... ۴۳
- شکل ۳-۴: الف) دستگاه تبخیر حرارتی خلا استفاده شده در این تحقیق در دانشگاه شاهرود ب) طرح شماتیک از دستگاه تبخیر حرارتی خلا..... ۴۵
- شکل ۴-۱: مورفولوژی سطح نمونه ی رشد داده شده برای نمونه های S1، S2 و S4..... ۵۰

- شکل ۴-۲: طیف XRD نمونه های با دمای زیرلایه : (S1) ۳۰۰، (S2) ۳۵۰، (S3) ۴۰۰ و (S4) °C  
 ۴۵۰.....۵۲
- شکل ۴-۳: درصد عبور نوری لایه های نازک اکسید تنگستن برای نمونه های با دمای زیرلایه (S1)  
 ۳۰۰، (S2) ۳۵۰، (S3) ۴۰۰ و (S4) °C ۴۵۰.....۵۳
- شکل ۴-۴: منحنی ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه های با دمای زیرلایه (S1)  
 ۳۰۰، (S2) ۳۵۰، (S3) ۴۰۰ و (S4) °C ۴۵۰.....۵۴
- شکل ۴-۵: الف) تغییرات  $(\alpha hv)^{\frac{1}{2}}$  بر حسب  $hv$ ، و ب) تغییرات  $E_g$  بر حسب دمای زیرلایه.....۵۵
- شکل ۴-۶: طیف های PL با طول موج برانگیختگی ۲۵۶ nm برای نمونه های S1 (دمای زیرلایه = °C  
 ۳۰۰) و نمونه S4 (دمای زیرلایه = °C ۴۵۰).....۵۶
- شکل ۴-۷: مورفولوژی سطح نمونه ی رشد داده شده برای نمونه های S1، S2 و S4.....۵۷
- شکل ۴-۸: طیف XRD نمونه های با آهنگ اسپری (R1 ۱۸ ml/min، R2 ۵ ml/min و R3 ۱ ml/min).....۵۸
- شکل ۴-۹: درصد عبور نوری لایه های نازک اکسید تنگستن در نمونه های با آهنگ های اسپری  
 متفاوت.....۵۹
- شکل ۴-۱۰: طیف بازتاب لایه های نازک اکسید تنگستن برای نمونه های با آهنگ های اسپری  
 متفاوت.....۵۹
- شکل ۴-۱۱: منحنی ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه های با آهنگ اسپری  
 متفاوت.....۶۰
- شکل ۴-۱۲: الف) منحنی  $(\alpha hv)^{\frac{1}{2}}$  بر حسب  $hv$ ، و ب) تغییرات گاف نواری  $E_g$  در نمونه های رشد  
 یافته در شرایط آهنگ اسپری متفاوت.....۶۱
- شکل ۴-۱۳: طیف های PL با طول موج برانگیختگی ۲۶۵ nm برای نمونه های R1، R2 و R3.....۶۲
- شکل ۴-۱۴: مورفولوژی سطح نمونه های A، A1 و A2.....۶۳

- شکل ۴-۱۵: طیف XRD نمونه های نمونه های A، A1 و A2.....۶۵
- شکل ۴-۱۶: درصد عبور نوری لایه های نازک اکسید تنگستن برای نمونه های A، A1 و A2.....۶۶
- شکل ۴-۱۸: منحنی ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه های A، A1 و A2.....۶۷
- شکل ۴-۱۹: الف) منحنی  $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$  بر حسب  $h\nu$  و ب) تغییرات گاف نواری  $E_g$  برای نمونه های A، A1 و A.....۶۸
- شکل ۴-۲۰: مورفولوژی سطح نمونه ی رشد داده شده برای نمونه های رشد یافته بر روی زیرلایه های مختلف: شیشه (G)، ویفر سیلیکون (S) و شیشه پوشیده از اکسید قلع (F).....۷۰
- شکل ۴-۲۱: طیف XRD نمونه های رشد یافته بر روی زیرلایه های مختلف: شیشه (G)، ویفر سیلیکون (S) و شیشه پوشیده از اکسید قلع (F).....۷۱
- شکل ۴-۲۲: درصد عبور نوری لایه های نازک اکسید تنگستن برای نمونه های رشد یافته بر روی زیرلایه شیشه (G) و شیشه پوشیده از اکسید قلع (F).....۷۳
- شکل ۴-۲۳: طیف بازتاب لایه های نازک اکسید تنگستن برای نمونه های رشد یافته بر روی زیرلایه شیشه (نمونه G) و شیشه پوشیده از اکسید قلع (نمونه F).....۷۳
- شکل ۴-۲۴: منحنی ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه های G و F.....۷۴
- شکل ۴-۲۵: منحنی  $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$  بر حسب  $h\nu$  برای نمونه های G و F.....۷۵
- شکل ۴-۲۶: مورفولوژی سطح نمونه ی رشد داده شده برای نمونه های M1، M2 و M3.....۷۶
- شکل ۴-۲۷: طیف XRD نمونه های با مولاریته متفاوت.....۷۷
- شکل ۴-۲۸: درصد عبور نوری و طیف بازتاب مربوط به نمونه های M1، M2 و M3.....۷۸
- شکل ۴-۲۹: طیف جذبی لایه های مورد بررسی.....۷۸



- شکل ۴-۳۰: الف) منحنی  $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$  بر حسب  $h\nu$ ، و ب) منحنی تغییرات  $E_g$  بر حسب تغییرات مولاریته نمونه‌ها..... ۷۹
- شکل ۴-۳۱: مورفولوژی سطحی برای نمونه های V1، V2 و V3 با حجم های متفاوت..... ۸۰
- شکل ۴-۳۲: طیف XRD نمونه های V1، V2 و V3، رشد یافته در دمای زیرلایه  $400^\circ\text{C}$ ، با حجم های متفاوت..... ۸۱
- شکل ۴-۳۳: الف) طیف عبور نوری و ب) طیف بازتاب بر حسب طول موج، برای نمونه های رشد داده شده با حجم های متفاوت..... ۸۲
- شکل ۴-۳۴: منحنی ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه های با حجم های متفاوت..... ۸۳
- شکل ۴-۳۵: الف) منحنی  $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$  بر حسب  $h\nu$ ، و ب) تغییرات گاف نواری  $E_g$  برای نمونه های رشد داده شده با حجم های متفاوت..... ۸۳
- شکل ۴-۳۶: طیف XRD در نمونه های مختلف با میزان حلال مختلف..... ۸۴
- شکل ۴-۳۷: درصد طیف عبور نوری مربوط به نمونه های B1، B2 و B3..... ۸۵
- شکل ۴-۳۸: طیف جذبی لایه های مورد بررسی..... ۸۶
- شکل ۴-۳۹: منحنی  $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$  بر حسب  $h\nu$  و منحنی  $E_g$  بر حسب تغییرات آهنگ اسپری، (\* و # به ترتیب نماد آمونیم تنگستات و متانل می باشند)..... ۸۶
- شکل ۴-۴۰: تصاویر SEM نمونه های سنتز شده S1 و S2 در فواصل متفاوت تا بوته، در مقیاس های متفاوت..... ۸۹
- شکل ۴-۴۱: طیف XRD. (S1) نمونه زیرلایه سیلیکن در ۲۶ سانتی متر از بوته (S2) نمونه زیرلایه سیلیکن در ۳۰ سانتی متر از بوته ..... ۹۰

شکل ۴-۴۲: طیف PL نمونه S2..... ۹۴

## فهرست جدول

صفحه	جدول
۴.....	جدول ۱-۱- خواص تری اکسید تنگستن.....
۸.....	جدول ۲-۱: میانگین قطر بلورکها بر حسب دمای زیرلایه.....
۹.....	جدول ۳-۱: مقادیر ضریب جذب نمونه‌های با دمای زیرلایه متفاوت.....
۵۱.....	جدول ۴-۱: نتایج آنالیز XRD برای قله ارجح با جهت‌گیری (۰ ۱ ۰)، نمونه‌ی S4.....
۶۵.....	جدول ۴-۲: نتایج آنالیز XRD برای نمونه‌ی A1 و A.....
۷۲.....	جدول ۴-۳: نتایج آنالیز XRD برای نمونه‌ی F.....
۷۲.....	جدول ۴-۴: ضرایب عبور و بازتاب نور در ناحیه مرئی به همراه ضخامت نمونه‌های V1، V2 و V3.....
۸۲.....	جدول ۴-۵: مقادیر زاویه ای قله ارجح، فاصله صفحات، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورکها برای نمونه‌ها.....
۹۱.....	نمونه‌ها.....

# فصل اول

مروری بر مقالات، مقدمه ای بروشگری های فیزیکی

اکسید تنگستن ولایه نازک این ماده

## ۱-۱- مقدمه

یکی از شاخه های مهم و مستقل که در سال های اخیر توسعه یافته، فیزیک لایه های نازک است. کاربردهای بیشمار لایه های نازک و جذابیت رفتاری آن ها سبب شده که این لایه ها از نظر علمی و تکنولوژیکی توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کند. حد فیزیکی لایه نازک را ضخامت تعیین می کند که کمتر از آن بی هنجاریهایی ظاهر می شوند. در عمل فیزیک و فناوری لایه های نازک لایه های به ضخامت چند ده نانومتر و چندین میکرومتر را مورد بحث قرار می دهد [۱]. در این فصل ابتدا مروری بر تاریخچه اکسید تنگستن ( $WO_3$ ) و خصوصیات ساختاری و اپتیکی لایه نازک این ماده و کاربردهای آن خواهیم داشت و سپس به مرور برخی تحقیقات انجام شده در این مورد به روش های اسپری پیرولیز و نیز تبخیر حرارتی می پردازیم.

## ۱-۲ - اکسید تنگستن

اکسید تنگستن ( $WO_3$ ) یک ترکیب شیمیایی شامل اکسیژن و تنگستن می باشد. عنصر تنگستن با نماد W و عدد اتمی ۷۴ در سال ۱۷۸۱ به نام ولفرم<sup>۱</sup> شناسایی شد. سنگ های معدنی تنگستن شامل شیلیت<sup>۲</sup> (کلسیم تنگستن  $CaWO_4$ ) و ولف رامیت (تنگستن آهن - منگنز  $FeWO_4/MnWO_4$ ) می باشد. از نام های تری اکسید تنگستن می توان به تنگستن آبی<sup>۳</sup>، اکسید تنگستن<sup>۴</sup>، تری اکسید ولفرام<sup>۵</sup>، اکسید تنگستن (VI)<sup>۶</sup>، اکسید تنگستن (6)<sup>۷</sup> اشاره کرد. اکسید تنگستن در آب غیر قابل حل بوده و در آمونیاک داغ و اسیدها قابل حل می باشد [۲]. اولین شیوه برای تولید تری اکسید تنگستن و تنگستات سدیم در سال ۱۸۴۱ توسط رابرت اکسلند ارائه شد، که به او لقب بنیانگذار سیستماتیک شیمی تنگستن اعطا شد [۳]. خواص فیزیکی و اپتوالکتریکی خانواده اکسید تنگستن در چند سال اخیر با رشد سریع مورد توجه قرار گرفته است. مطالعات اولیه در مورد

<sup>1</sup> Wolfram

<sup>2</sup> Scheelite

<sup>3</sup> Tungsten blue

<sup>4</sup> Tungsten oxide

<sup>5</sup> Wolframtrioxid

<sup>6</sup> Tungsten(VI)oxide

<sup>7</sup> Tungsten(6) oxide

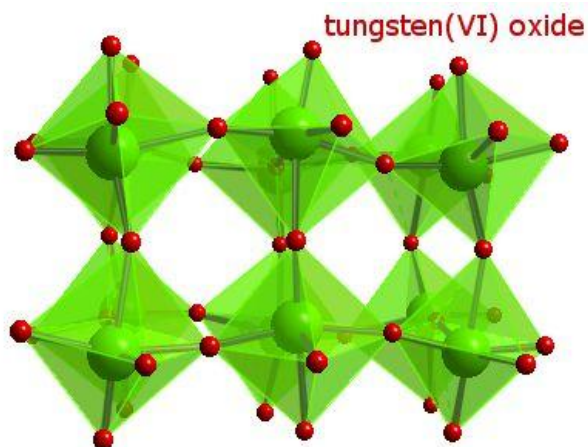
خواص ساختاری، اپتیکی و الکتروکرومیکی این ترکیبات در دهه هفتاد انجام شد. اکسید تنگستن به دلیل دارا بودن خواص فوتوکرومیکی، الکتروکرومیکی و ترموکرومیکی به طور گسترده در دهه اخیر مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.

### ۱-۲-۱- ساختار بلوری اکسید تنگستن

اکسید تنگستن از جمله اکسیدهای فلزات واسطه است و نیمرسانایی با گاف نواری پهن و غیر مستقیم محسوب می‌شود [۳، ۴، ۵، ۶]. پهنای نواری این ماده می‌تواند تحت شرایط مختلف رشد در بازه ۲/۴ تا ۳/۶ eV تغییر کند [۴، ۷]. بلور اکسید تنگستن ( $WO_3$ ) آرایش اتمی مکعبی شبه پرواسکایت ( $ABO_3$ ) دارد، که بر اساس به اشتراک گذاشتن گوشه هشت وجهی‌های منظم ( $WO_6$ ) با اتم‌های اکسیژن در گوشه‌ها و اتم‌های تنگستن در مرکز هشت وجهی شکل می‌گیرد. شبکه بلوری در نتیجه چیدمان تناوبی صفحات O و  $WO_2$  در هر جهت اصلی بلوری نتیجه می‌شود. تقارن  $WO_3$  از ساختار ایده‌آل  $ABO_3$  به دلیل دو انحراف<sup>۱</sup> کاهش می‌یابد که شامل انحراف هشت وجهی  $WO_6$  و جابجا شدن تنگستن از مرکز هشت وجهی می‌باشد (شکل ۱-۱). این تغییرات به وجود آمده از این انحراف‌ها سبب ایجاد تغییرات ساختاری در  $WO_3$  می‌شود. میزان انحراف از ساختار مکعبی ایده‌آل شبه پرواسکایت به دما وابسته است. انواع مختلف ساختارهای شکل یافته با کاهش دما از نقطه ذوب به ترتیب عبارتند از: تتراگونال، اورترومبیک، مونوکلینیک، تریکلینیک و مونوکلینیک. از آنجا که عملاً در نمونه‌های تری اکسید تنگستن ذرات کمبودهایی از اتم‌های اکسیژن وجود داشته و در نتیجه شرایط عدم تناسب عنصری<sup>۲</sup> وجود دارد مناسب است که با فرمول  $WO_{3-z}$  ( $Z > 0$ ) نشان داده شود. جدول ۱-۱ برخی خواص فیزیکی وابسته به این ماده را در شرایط کپه‌ای بیان می‌کند [۷].

<sup>۱</sup> Distortion

<sup>۲</sup> Stoichiometry



شکل ۱-۱: به اشتراک گذاشتن گوشه های هشت وجهی در بلور اکسید تنگستن [۸].

جدول ۱-۱- خواص تری اکسید تنگستن

مرجع		ساختار شیمیایی
[۹]	WO <sub>3</sub>	فرمول شیمیایی
[۴]	۳/۶-۲/۴ غیر مستقیم	گاف نواری (eV)
[۹]	۸۴/۲۳۱	جرم مولکولی
[۹]	۷/۱۶	چگالی (g/cm <sup>3</sup> )
[۹]	۱۴۷۵-۱۴۷۰	دمای ذوب (°C)
[۹]	۱۷۰۰	دمای جوش (°C)
[۹]	۱۱۰۰	دمای تصعید (°C)
[۱۰]	~ ۱۰ <sup>۱۹</sup>	تراکم الکترون (cm <sup>-3</sup> )

## ۱-۲-۲- لایه‌های نازک اکسید تنگستن

مکانیسم تشکیل ساختارهای بلوری مختلف در لایه‌های نازک اکسید تنگستن بسیار پیچیده است و کاملاً به جزئیات روش لایه‌نشانی، جنس زیرلایه، چگونگی عملیات گرمایی و سایر پارامترهای رشد وابسته می‌باشد [۱۱، ۱۲]. لایه‌های نازک این ماده پس از رشد دارای رسانندگی نوع n بوده و این امر مانند سایر نیم‌رساناهای اکسید فلزی ناشی از عدم تناسب عنصری در ماده بر اثر تهیج‌های اکسیژن به عنوان مراکز شبه‌بخشنده می‌باشد [۳، ۱۳، ۱۴].

برای تهیه این لایه‌ها از روش‌های مختلف رشد شیمیایی و فیزیکی نظیر اسپری پایرولیز، سل-ژل، کندوپاش و تبخیر حرارتی استفاده می‌شود [۱۲، ۱۵، ۱۶]. با استفاده از روش‌های گوناگون رشد و شرایط مختلف لایه نشانی می‌توان به ساختارهای متفاوتی از اکسید تنگستن دست یافت.

## ۱-۲-۳- کاربردهای لایه نازک اکسید تنگستن

از جمله کاربردهای اکسید تنگستن می‌توان به ساخت الکترودهای الکتروفعال<sup>۱</sup> برای ذخیره انرژی و سلول‌های خورشیدی، حافظه نوری و قطعات قابل نوشتن، خواندن، پاک کردن و نمایشگرها اشاره کرد [۱۳، ۱۵، ۱۶، ۱۷، ۱۸]. همچنین  $WO_3$  به عنوان ماده کرومیک<sup>۲</sup> شناخته شده است که قابلیت تغییر رنگ را به صورت الکترو، فوتو و ترموکرومیک دارد. از این خاصیت می‌توان برای تولید سیستم محافظ نور خورشید، که معمولاً با نام پنجره‌های هوشمند شناخته می‌شود که قابلیت تنظیم تیره و روشن شدن را با اعمال ولتاژ دارد [۱۹، ۲۰، ۲۱]. لایه‌های نازک بلوری این ماده انتخاب مناسبی برای کاربرد در حسگرهای گازی نیز هستند.  $WO_3$  اولین حسگر گازی برای ردیابی  $H_2$  می‌باشد که توسط شاور کشف شد [۲۲]. وی نشان داد اگر لایه نازک  $WO_3$  در معرض  $H_2$  قرار گیرد تغییر زیادی در رسانندگی لایه نازک ایجاد می‌کند. ثابت شده است که این نوع از لایه‌ها حتی برای

<sup>۱</sup>Electroactive<sup>۲</sup>Chromic material



غلظت کم گازهایی از قبیل  $\text{CO}$  و  $\text{O}_3$ ،  $\text{O}_2$ ،  $\text{H}_2$ ،  $\text{NH}_3$ ،  $\text{H}_2\text{S}$ ،  $\text{NO}_x$  نیز حساسیت بالایی دارند. حسگر گازی تهیه شده از اکسید تنگستن دارای کاربردهای متنوعی می‌باشد، از قبیل کنترل محیط<sup>۱</sup>، کنترل کننده آگروز اتومبیل، و اخیراً در عیوب شناسی پزشکی<sup>۲</sup> و ردیابی گازهای سمی برای بیمارانی که از ناراحتی قلبی و ریوی رنج می‌برند [۱۵، ۲۰]. از خصوصیات این حسگرهای گازی می‌توان به وزن کم، مستحکم بودن، داشتن طول عمر طولانی، حساسیت بالا و پاسخگویی سریع و همچنین ارزان تر بودن در مقایسه با دیگر قطعات، اشاره کرد [۲۲، ۲۳، ۲۴]

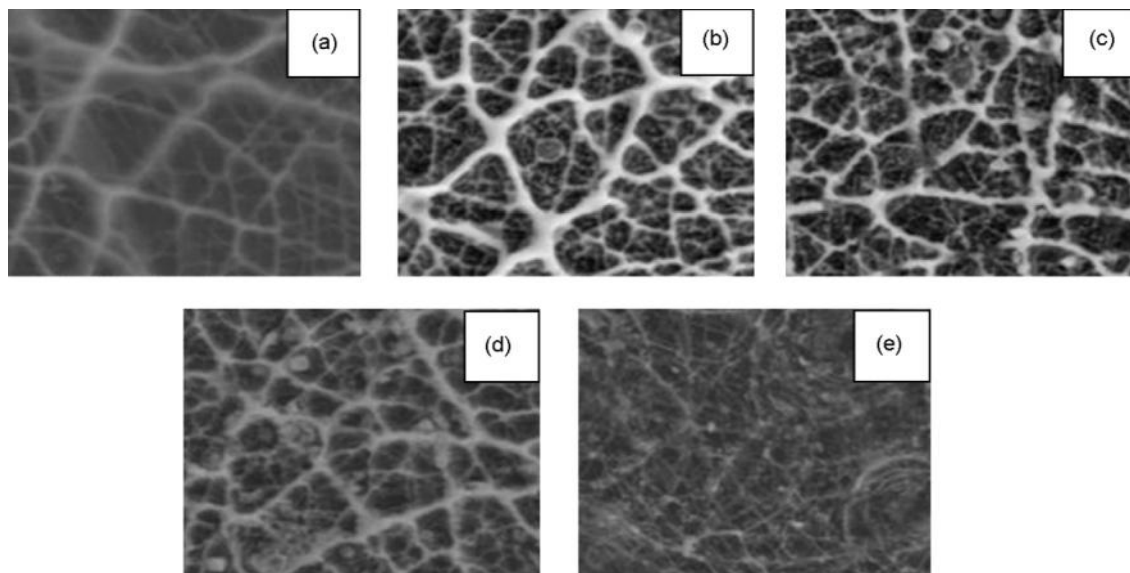
### ۱-۳- خصوصیات فیزیکی لایه نازک تهیه شده به روش اسپری پیرولیز

#### ۱-۳-۱- بررسی اثر دمای زیرلایه

لایه‌های نازک اکسید تنگستن به روش اسپری پیرولیز توسط گروه‌های مختلف و با پارامترهای متفاوت مورد ساخت و بررسی قرار گرفته است. تصاویر SEM (شکل ۱-۲) مربوط به لایه‌های نازک اکسید تنگستن که توسط داباس و همکاران [۱۱] از محلول آبی تنگستات آمونیم با غلظت ۰/۰۱ مولار و حجم ۵۰ ml، آهنگ اسپری ۴ ml/min و به ازای دمای زیرلایه‌های  $300^\circ\text{C}$  - ۵۰۰ بر روی زیرلایه شیشه لایه نشانی شده است، بیانگر حساسیت زیاد مورفولوژی و ابعاد ساختارهای تشکیل شده به دمای زیرلایه است. این تصاویر حاکی از حضور رشته‌های مشبک تنگستن با خوشه‌های دوار می‌باشند.

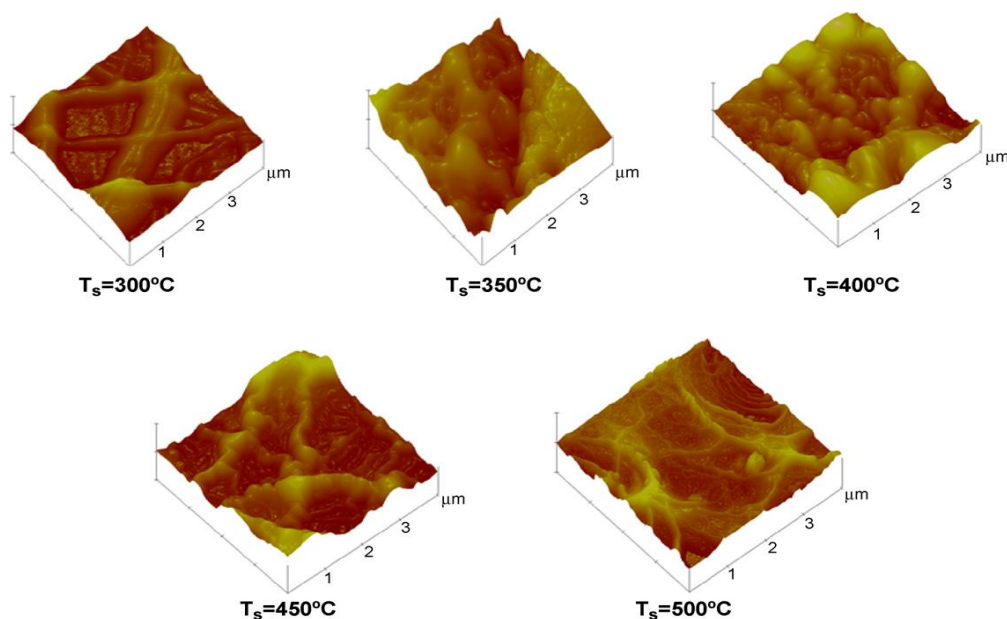
<sup>1</sup> Environmental monitoring

<sup>2</sup> Medical Diagnostics



شکل ۱-۲: (a) تصاویر SEM لایه نازک اکسید تنگستن در مقیاس  $6 \mu\text{m}$ : (b)  $T_s=300^\circ\text{C}$ ، (c)  $T_s=350^\circ\text{C}$ ، (d)  $T_s=400^\circ\text{C}$ ، (e)  $T_s=500^\circ\text{C}$  [۱۱].

تصاویر AFM سه بعدی از لایه های نازک اکسید تنگستن در شکل ۱-۳ نشا نگر رشته های شبکه مانندی است که از مشخصه های اکسید فلزی می باشند. با توجه به این تصاویر چگالی این رشته ها با افزایش دمای زیر لایه افزایش یافته و از زبری سطح کاسته است.

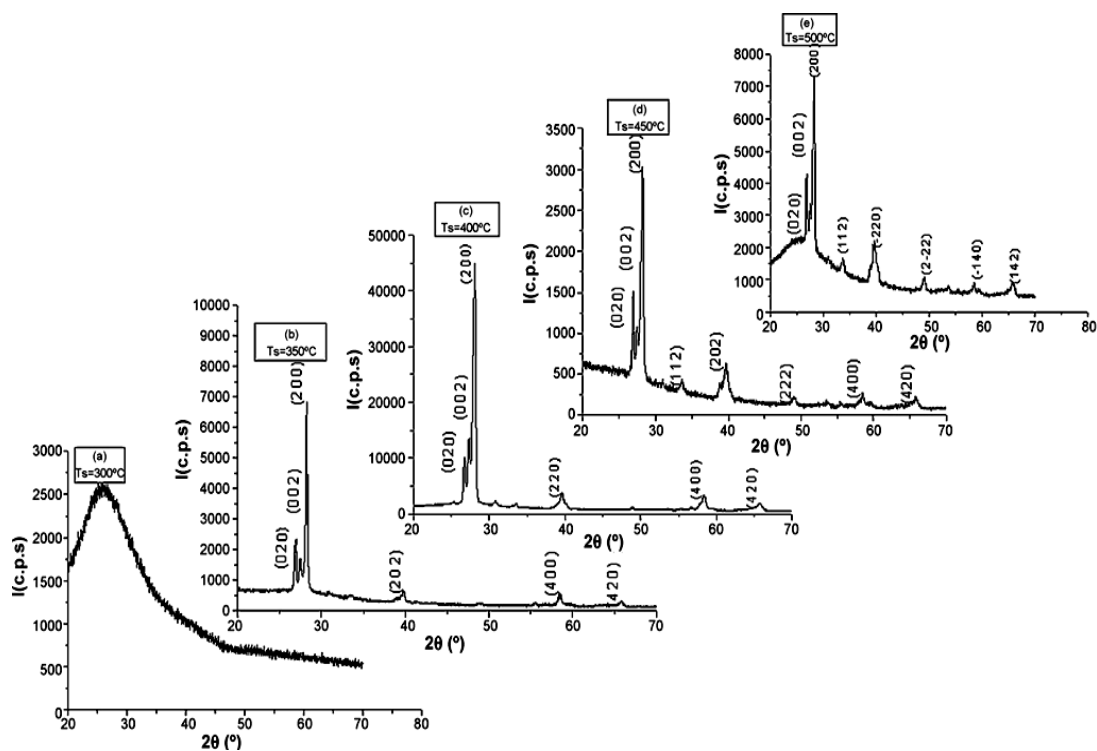


شکل ۱-۳: توپوگرافی سه بعدی سطح نمونه ها با استفاده از تصاویر AFM [۱۱].

شکل ۴-۱ مربوط به طیف XRD این لایه‌ها را نشان می‌دهد. تصاویر حاکی از آن است که ساختارهای متفاوت لایه‌ها به دمای زیرلایه بستگی دارد. تغییرات تدریجی مشاهده شده عبارت است از: در دمای پایین‌تر از  $300^{\circ}\text{C}$  ساختار آمورف، در  $350^{\circ}\text{C}$  ساختار مونوکلینیک، در  $400^{\circ}\text{C}$  ساختار ارترومبیک، در  $450^{\circ}\text{C}$  ساختار تریکلینیک و در  $500^{\circ}\text{C}$  تریکلینیک. این تصاویر همچنین گویای بسببوری بودن لایه‌ها با جهت ترجیحی (۲۰۰) می‌باشند. در جدول ۲-۱ اندازه بلورک‌های محاسبه شده توسط فرمول شرر (۱-۲) آورده شده است.

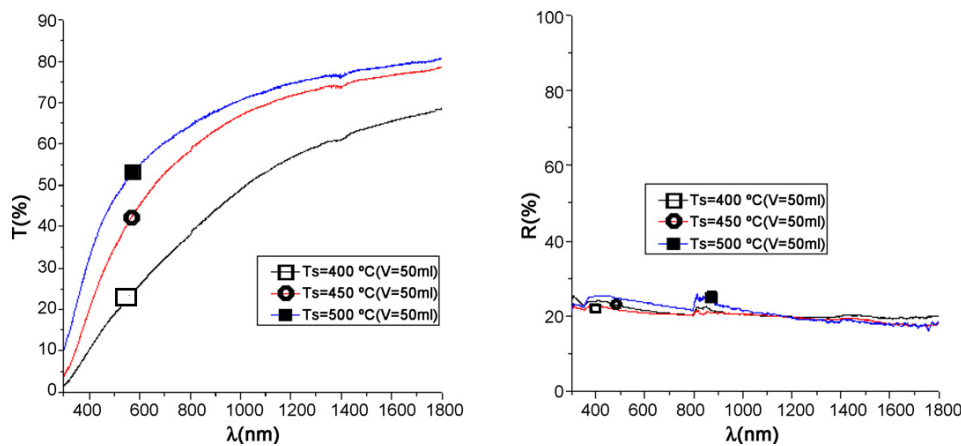
جدول ۲-۱: میانگین قطر بلورک‌ها بر حسب دمای زیرلایه [۱۱].

$T_s$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	350	400	450	500
$D$ (nm)	46.66	42.50	55.26	50.24



شکل ۴-۱: طیف XRD لایه‌های رشد داده شده در دماهای مختلف زیرلایه [۱۱].

همچنین مطالعات تناسب عنصری مربوط به لایه‌های رشد داده شده نشان می‌دهند در دمای زیرلایه  $350^{\circ}\text{C}$  و  $400^{\circ}\text{C}$  از بالاترین حالت تناسب عنصری ( $([\text{W}]:[\text{O}]) = 1:3$ ) برخوردار می‌باشند. طیف عبور و بازتاب مربوط به این لایه‌ها در شکل ۱-۵ نشان داده شده‌اند. اگرچه طیف بازتاب نمونه‌ها مشابه یکدیگر و در تمامی ناحیه طول موجی در حدود ۲۵٪ است لکن میزان طیف عبوری لایه‌ها با افزایش دما افزایش یافته است. نمونه‌های لایه نشانی شده در  $500^{\circ}\text{C}$  هم در ناحیه مرئی (۶۵٪) و هم در ناحیه فرورسرخ (۸۰٪) شفاف می‌باشند. برای نمونه  $T_s=400^{\circ}\text{C}$  عبور ضعیفی (۲۵٪) در ناحیه مرئی مشاهده می‌شود که به (۶۵٪) در ناحیه فرورسرخ می‌رسد. این نتایج تأکیدی بر شفاف بودن لایه‌های اکسید تنگستن بوده و می‌تواند برای قطعات اپتوالکترونیکی مناسب باشد.



شکل ۱-۵: طیف عبور و بازتاب نمونه‌های تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز در دماهای زیرلایه‌ای متفاوت [۱۱].

مقادیر ضریب جذب برای نمونه‌های با دمای زیرلایه متفاوت در طول موج  $\lambda = 1/790.3$  در

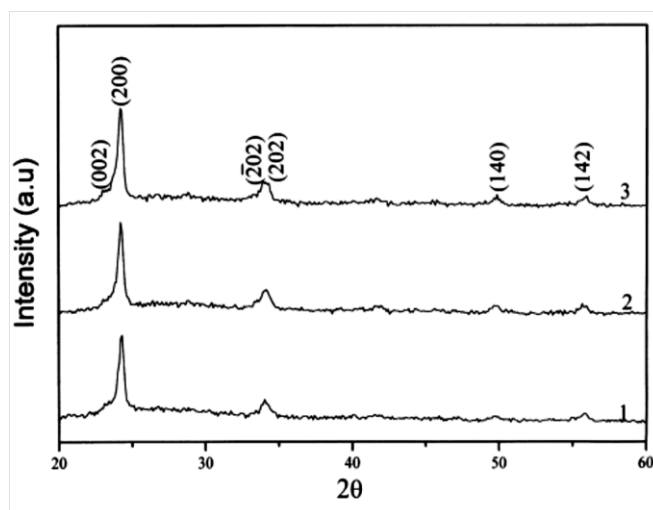
جدول ۱-۳ آورده شده است.

جدول ۱-۳: مقادیر ضریب جذب نمونه‌های با دمای زیرلایه متفاوت [۱۱].

$T_s$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	300	350	400
$\hat{\alpha}$ ( $\text{m}^{-1}$ )	$4.51 \times 10^6$	$3.98 \times 10^6$	$3.54 \times 10^6$

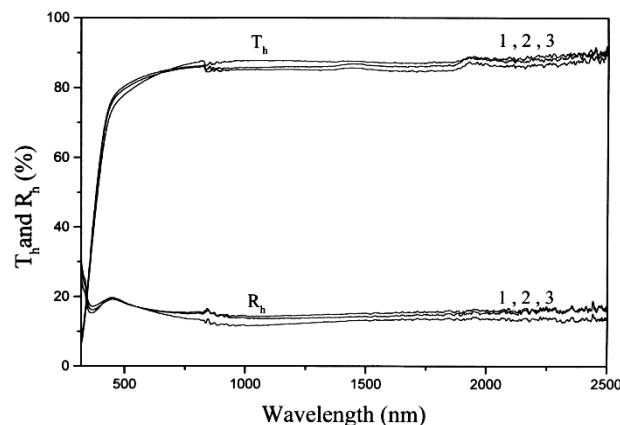
## ۱-۳-۲- بررسی اثر آهنگ اسپری

لایه های نازک اکسید تنگستن با حل کردن کلرید تنگستن ( $WCl_6$ ) در ۵۰ در صد آب و ۵۰ درصد اتانل با غلظت ۰/۰۱ M در دمای  $300^\circ C$  با آهنگ اسپری ۲، ۴ و ۶ ml/min توسط ریگراگی و همکاران [۲۵] لایه نشانی شده است. شکل ۱-۶ طیف XRD مربوط به این نمونه ها می باشد. نمونه های تهیه شده در دمای  $300^\circ C$  طبیعت آمورف داشتند که بعد از بازپخت در دمای  $500^\circ C$  ساختار بسپلوری در فاز مونوکلینیک متبلور شده اند. قله ترجیحی در همه آنها (۲۰۰) بوده و ثابت شبکه ای آنها  $a=7/41 \text{ \AA}$ ،  $b=7/63 \text{ \AA}$  و  $c=7/78 \text{ \AA}$  می باشد.



شکل ۱-۶: طیف XRD برای نمونه های تهیه شده در دمای  $300^\circ C$  با آهنگ اسپری (۱) ۲ ml/min، (۲) ۴ ml/min و (۳) ۶ ml/min. این نمونه ها در دمای  $500^\circ C$  بازپخت شده اند [۲۵].

طیف عبور مربوط به این لایه ها در شکل ۱-۷ نشان داده شده است. میزان عبور در ناحیه مرئی از حدود ۷۵-۸۵ درصد متغیر بوده و بزرگی گاف نواری گزارش شده برای این نمونه ها برابر  $3/5 eV$  می باشد.



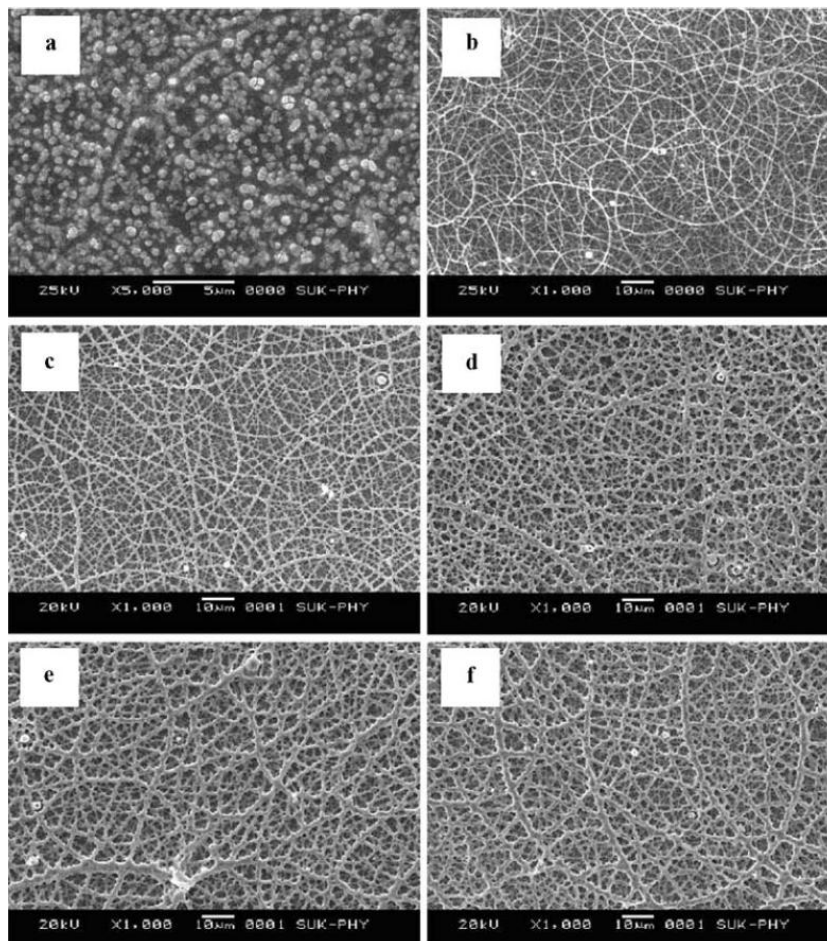
شکل ۱-۷: طیف عبور و بازتاب برای نمونه‌های تهیه شده با آهنگ اسپری متفاوت [۲۵].

نتایج بدست آمده برای نمونه‌های تولید شده با آهنگ اسپری متفاوت حاکی از آن است که تغییرات قابل توجهی در خواص ساختاری و اپتیکی به وجود نمی‌آید. فقط با کاهش آهنگ اسپری اندازه دانه‌ها افزایش می‌یابد، به طوری که برای نمونه‌های ۱، ۲ و ۳ به ترتیب اندازه دانه‌ها از فرمول شرر ۸۱۰، ۵۷۰ و ۵۳۰ Å تخمین زده شده است.

### ۱-۳-۳- بررسی اثر حجم محلول

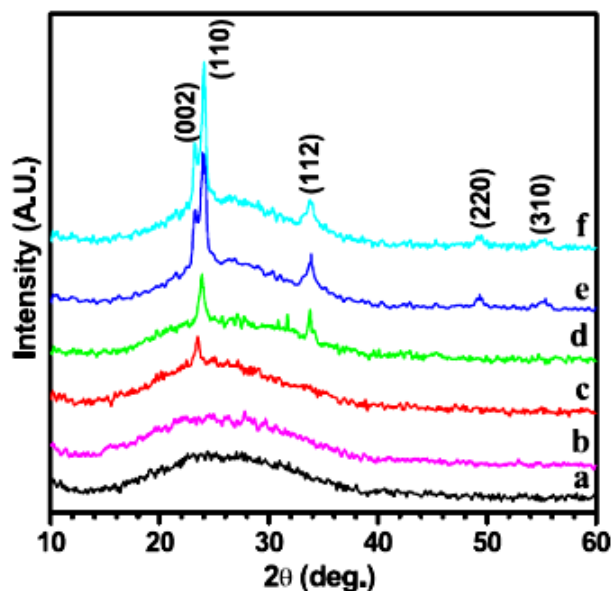
کادام و همکاران [۲۶]، تاثیر حجم محلول را بر مورفولوژی سطحی و خواص ساختاری لایه‌های نازک اکسید تنگستن مورد بررسی قرار داده‌اند. لایه‌ها از محلول اولیه تنگستات آمونیم در دمای  $450^{\circ}\text{C}$  تهیه شدند. شکل ۱-۸ تصاویر SEM مربوط به این نمونه‌ها را که بر روی زیرلایه شیشه در حجم‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ میلی‌لیتر تهیه شدند و به ترتیب با نماد W60-W10 مشخص گردید، نشان می‌دهد. با توجه به تصویر (a) برای نمونه W10 لایه متشکل از دانه‌هایی به ابعاد  $0.1$  تا  $0.3 \mu\text{m}$  در سطح نمونه W10 می‌باشد. در نمونه W20 (تصویر b) دانه‌ها به میکروسیم با ضخامت  $0.25 \mu\text{m}$  تبدیل شده‌اند. با افزایش حجم محلول از ۳۰-۶۰ میلی‌لیتر (تصویرهای c,d,e,f)

رشته‌های مشبک شکل گرفته‌اند. نتایج بیانگر آن است که افزایش حجم محلول موجب (۱) افزایش در عرض رشته‌ها از ۰/۵ تا ۳  $\mu\text{m}$  (۲) تشکیل شاخه‌های مشبک و (۳) رشته‌های منظم طولی شده است.



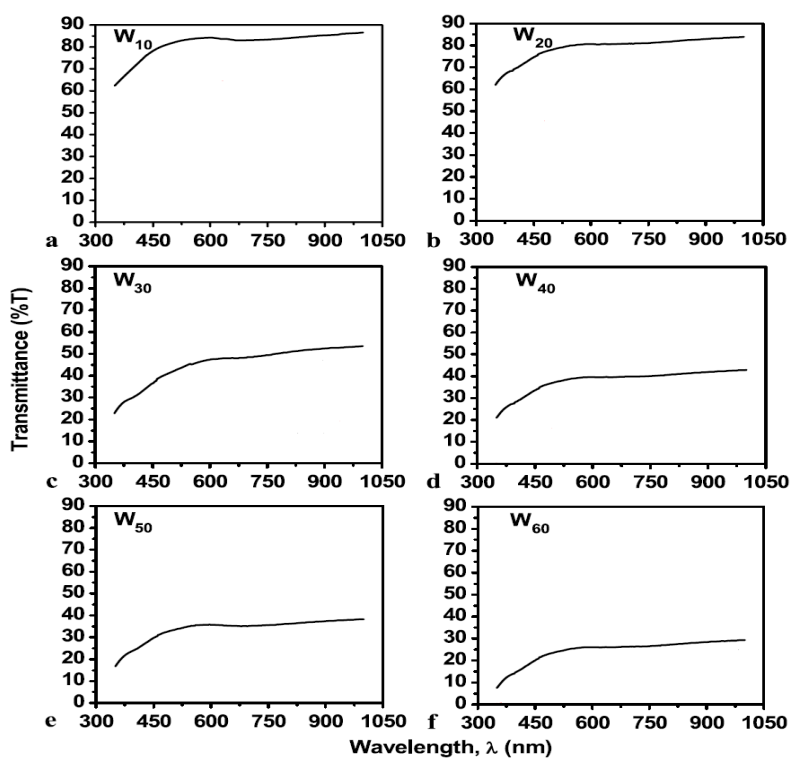
شکل ۱-۸: مورفولوژی سطح لایه نازک  $\text{WO}_3$  برای نمونه‌های (a) W10، (b) W20، (c) W30، (d) W40، (e) W50 و (f) W60 [۲۶].

طبق گزارش این محققین نمونه‌های W10 و W20 آمورف بوده و نمونه‌های W30-W60 ساختاری بسپلوری با فاز مونوکلینیک در راستای ترجیحی (۰ ۱ ۱) از خود نشان می‌دهند. طیف XRD نمونه‌ها در شکل ۱-۹ نشان داده شده است.



شکل ۱-۹: طیف XRD نمونه های W10-W60 در دمای ۴۵۰ [۲۶].

همان طور که در شکل ۱-۱۰ مشاهده می شود طیف عبور اپتیکی نیز با افزایش حجم کاهش یافته است.

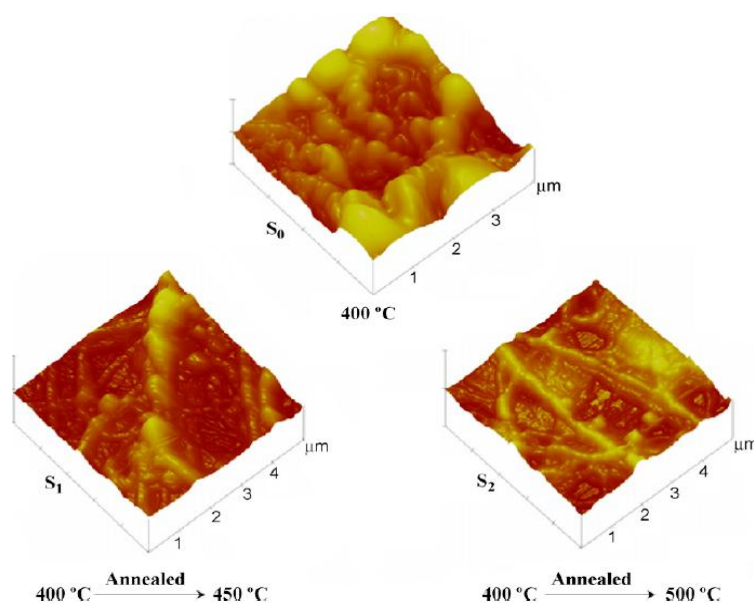


شکل ۱-۱۰: طیف عبوری برای نمونه های با حجم های متفاوت [۲۶].



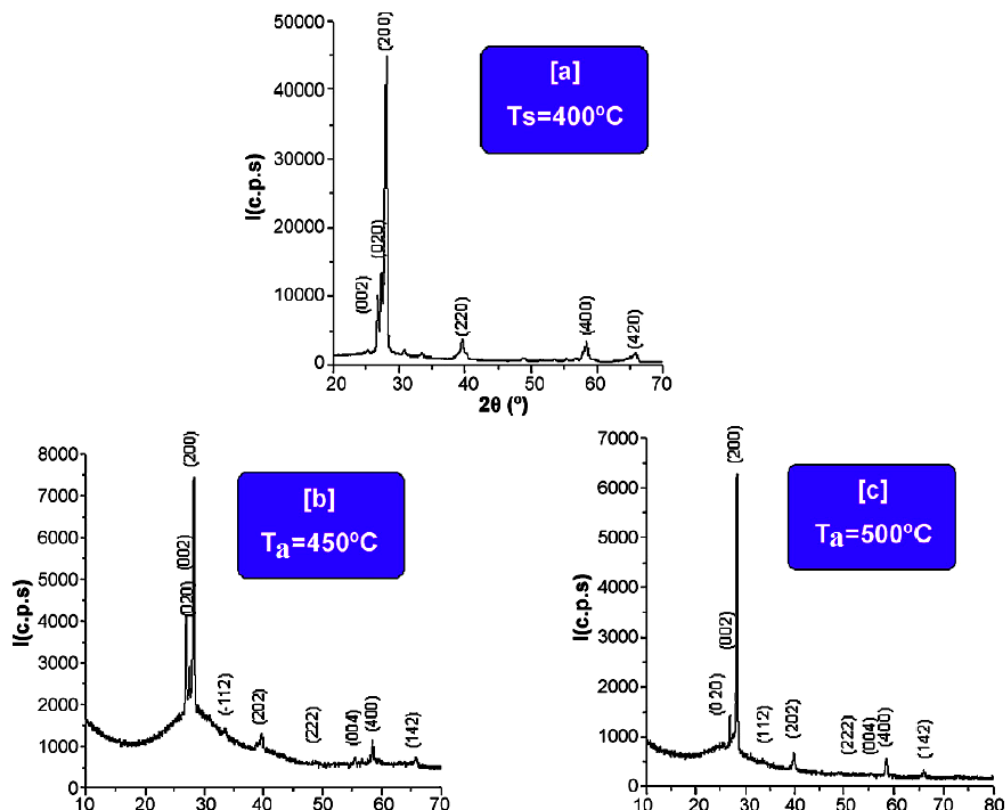
## ۱-۳-۴- بررسی اثر دما و مدت زمان بازپخت

بنا بر گزارش داباس و همکاران [۱۱] لایه نازک اکسید تنگستن لایه نشانی شده به روش اسپری پایرولیز با استفاده از محلول تنگستات آمونیم با زیرلایه شیشه در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  تحت عملیات بازپخت در دماهای  $450^{\circ}\text{C}$  و  $500^{\circ}\text{C}$  قرار گرفت. نمونه‌ها به ترتیب (a,b,c) نامگذاری شدند. تصاویر AFM سه بعدی از لایه‌های نازک اکسید تنگستن در شکل ۱-۱۱ نشانگر رشته‌های شبکه مانندی بعد از بازپخت می‌باشد.



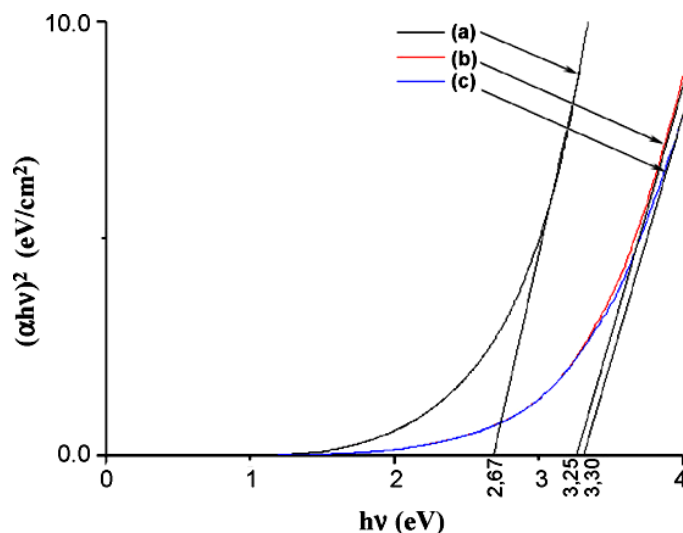
شکل ۱-۱۱: توپوگرافی سه بعدی سطح نمونه‌ها قبل از بازپخت ( $S_0$ )، بازپخت شده در دمای  $450^{\circ}\text{C}$  ( $S_1$ ) و  $500^{\circ}\text{C}$  ( $S_2$ ) [۱۱].

نتایج الگوهای پراش پرتو ایکس (شکل ۱-۱۲) در این نمونه‌ها نشانگر تغییر تدریجی ساختار لایه‌ها می‌باشد. به طوری که نمونه بدون بازپخت دارای ساختار ارترومبیک، نمونه بازپخت شده در دمای  $450^{\circ}\text{C}$  و  $500^{\circ}\text{C}$  به ترتیب دارای ساختار مونوکلینیک و تریکلینیک می‌باشند.



شکل ۱-۱۲: طیف XRD در لایه های نازک اکسید تنگستن (a) در دمای زیرلایه  $400^\circ\text{C}$  (بدون بازپخت)، سپس بازپخت در  $450^\circ\text{C}$  (b) و  $500^\circ\text{C}$  (c) درجه سلسیوس [۱۱].

اندازه گیری های اپتیکی این لایه ها بیانگر این است که طیف اپتیکی نمونه های a، b و c تقریباً روی هم قرار می گیرند به طوری که نمونه b کمی افزایش در ناحیه فرورسرخ (۰.۷۱) داشته است. طبق گزارش این محققین در ۲ ساعت بازپخت تغییر محسوسی در طیف عبور اپتیکی مشاهده نشده است. میزان طیف بازتاب در ناحیه مرئی و فرورسرخ حدود (۰.۲۵) می باشد. تحلیل داده ها در نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  و برون یابی مقادیر بدست آمده در ناحیه انرژی بالا با محور افقی بزرگی گاف نواری مستقیم را تعیین می کند (شکل ۱-۱۳). با توجه به اندازه گیری های بدست آمده گاف نواری با افزایش دمای بازپخت افزایش یافته است.



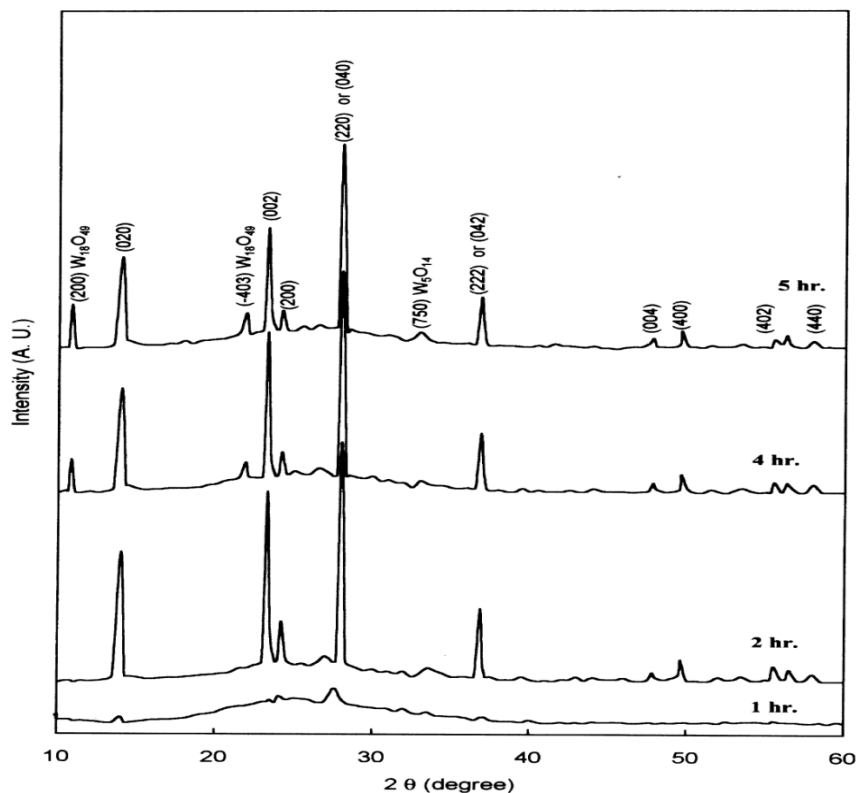
شکل ۱-۱۳: تغییرات  $(\alpha hv)^2$  بر حسب  $hv$  در نمونه‌های قبل از بازپخت (a)، بازپخت در  $450^\circ\text{C}$  (b) و  $500^\circ\text{C}$  (c)

درجه سلسیوس [۱۱]

پاتیل و همکاران [۱۰] نیز اثر مدت زمان بازپخت را برای نمونه‌ها مورد بررسی قرار داده‌اند. آنها لایه‌های نازک اکسید تنگستن را با استفاده از محلول آبی تنگستات آمونیم با غلظت ۰/۰۲ مولار و حجم ۱۰ ml، آهنگ اسپری ۱ ml/min و به ازای دمای زیرلایه‌های  $250^\circ\text{C}$  بر روی زیرلایه شیشه لایه نشانی کرده‌اند. بعد از لایه نشانی نمونه‌ها در دمای  $400^\circ\text{C}$  در هوا به مدت ۱-۵ ساعت بازپخت شدند. شکل ۱-۱۴ تصاویر XRD نمونه‌ها را نشان می‌دهد. این نتایج حاکی از آن است که لایه‌ای که به مدت یک ساعت تحت عملیات بازپخت قرار گرفته، قله‌هایی وابسته با صفحات بلوری ضعیف  $(020)$ ،  $(220)$  و  $(222)$  برای  $\text{WO}_3$  آبدار  $(\text{WO}_3 \cdot 0.33 \text{H}_2\text{O})^1$  با ساختار اورتورمبیک شکل گرفتند. با افزایش مدت زمان بازپخت قله‌ها شدت بیشتری پیدا کردند. در بازپخت در مدت زمان ۴ و ۵ ساعت قله‌های جدیدی در  $33^\circ$ ،  $21/8^\circ$ ،  $11^\circ$  ظاهر شده‌اند. این قله‌ها مربوط به  $\text{W}_5\text{O}_{14}$  و  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  مطابق با کارت استاندارد (JCPDS: ۳۶-۳۹۲، ۴۱-۷۴۵) می‌باشند. طبق گزارش این محققین با افزایش مدت زمان عملیات بازپخت محتویات آب و اکسیژن موجود در لایه نازک کاهش می‌یابد.

<sup>1</sup> Hydrate

انتقال ناچیز در موضع زاویه‌ای صفحه (۰۲۰) می‌تواند به دلیل تنش گرمایی در لایه نازک باشد. در این تحقیق دانه‌ها در اندازه ۱۰ تا ۲۰ nm رشد کرده‌اند.

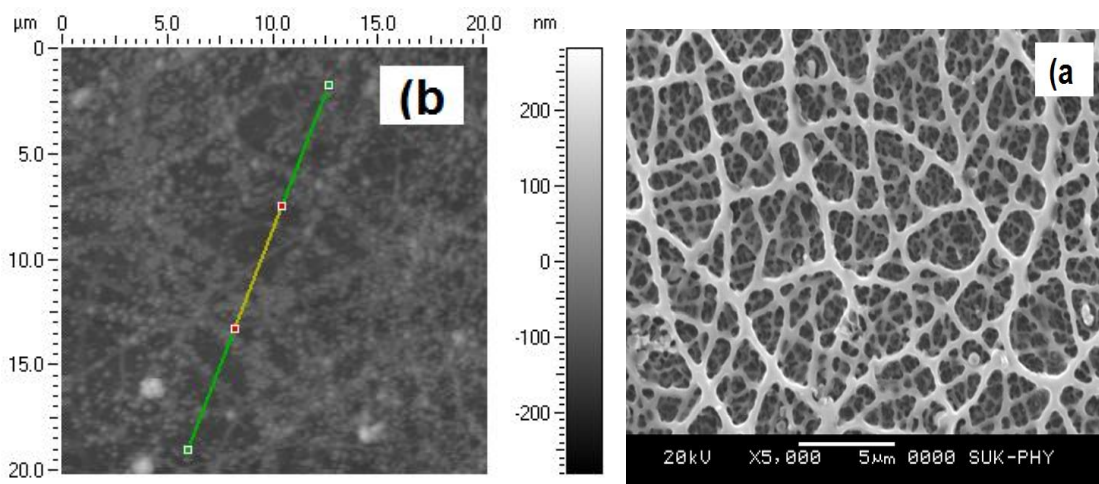


شکل ۱-۱۴: طیف XRD برای لایه نازک  $WO_3$  بازپخت شده در دمای  $400^\circ C$  در مدت زمان‌های متفاوت [۱۰].

### ۱-۳-۵- لایه نشانی بر روی زیرلایه $FTO^1$

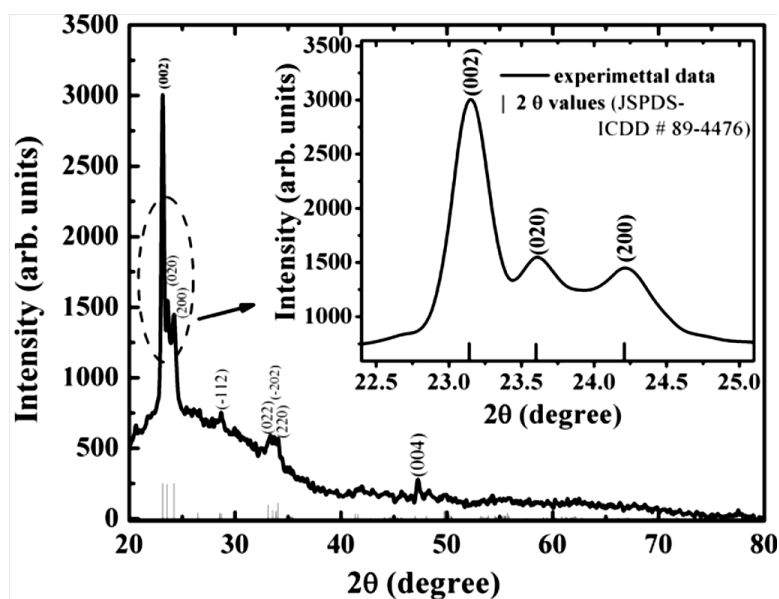
سوارنا و همکاران [۲۷] با استفاده از محلول اولیه تنگستات آمونیم با آهنک اسپری  $15\text{ ml/min}$  بر روی زیرلایه  $FTO$  با دمای  $450^\circ C$  لایه نازک اکسید تنگستن را تهیه کردند. این لایه شفاف با چسبندگی خوب و ضخامت  $200\text{ nm}$  بوده است. تصویر SEM در شکل ۱-۱۵ (a) بیانگر تشکیل میکرو رشته‌های مشبک می‌باشد و تصویر AFM در شکل ۱-۱۵ (b) تشکیل نانوساختارها را با نانوذرات در اندازه  $50\text{ nm}$  نشان می‌دهند.

<sup>1</sup>  $SnO_2:F$



شکل ۱-۱۵: مورفولوژی سطح لایه نازک اکسید تنگستن (a) SEM و (b) AFM [۲۷].

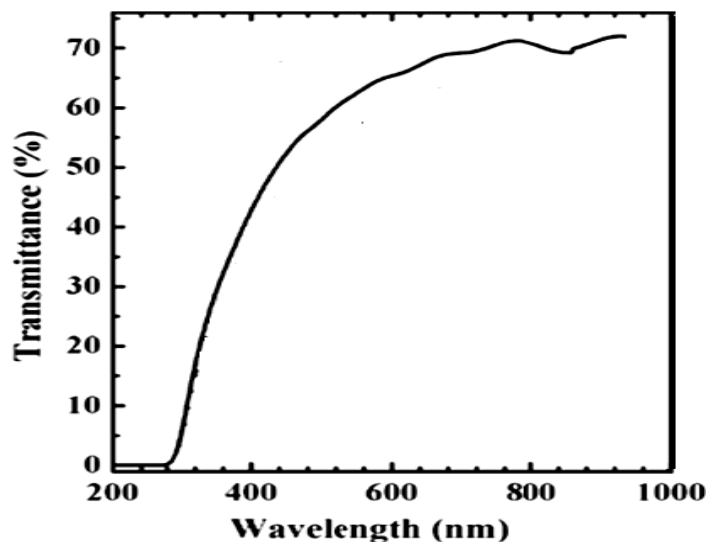
شکل ۱-۱۶: طیف XRD مربوط به این لایه نازک را نشان می دهد. این تصویر گویای بسبب بودن نمونه با جهت ترجیحی (۰۰۲) و ساختار مونوکلینیک می باشد. اندازه دانه ها طبق فرمول شرر برابر ۴۰ تا ۶۰ nm تخمین زده شده است.



شکل ۱-۱۶: طیف XRD نمونه لایه نازک  $WO_3$  بر روی زیرلایه FTO در دمای زیر لایه ای  $450^\circ C$  و آهنگ اسپری

[۲۷] ۱۵ml/min

طیف عبور مربوط به این لایه در شکل ۱-۱۷ نشان داده شده است. بیشترین میزان عبور به مقدار ۷۰ در صد در طول موج ۹۳۰ nm می‌باشد.



شکل ۱-۱۷: طیف عبور نمونه‌های لایه نازک WO<sub>3</sub> تهیه شده بر روی دمای زیر لایه FTO [۲۷].

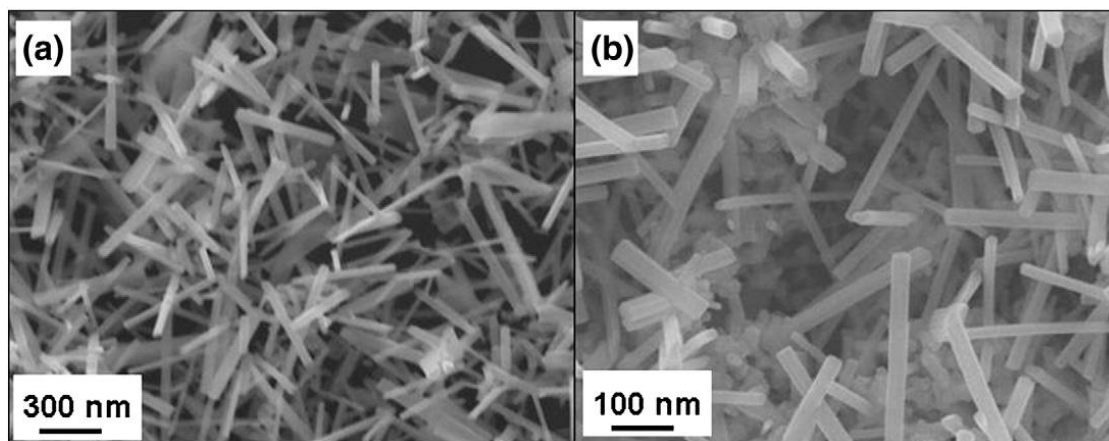
#### ۴-۱- خصوصیات فیزیکی لایه نازک تهیه شده به روش تبخیر حرارتی

معمولاً به دلیل دمای ذوب بالای WO<sub>3</sub> دماهای بیشتر از ۱۰۰۰ °C برای تولید بخار مناسب به منظور رشد نانوسیم‌ها اعمال می‌شود. در این بخش به اختصار برخی تحقیقات انجام شده بر روی WO<sub>3</sub> که با استفاده از تبخیر حرارتی تهیه شده‌اند، می‌پردازیم. در ادامه به بررسی تاثیر شار آهنگ گاز واکنش دهنده و همچنین تاثیر نوع نانو ساختار تشکیل شده بر خواص ساختاری و اپتیکی نمونه‌ها بررسی شده است.

#### ۴-۱-۱- بررسی اثر آهنگ شار گاز واکنش دهنده (اکسیژن)

یان تسانگ و همکاران [۴] و کای هانگ و همکاران [۲۸] از جمله محققینی هستند که مطالعاتی بر روی اثر آهنگ شار گاز واکنش دهنده (اکسیژن) بر روی نانوساختارهای اکسید تنگستن

به روش تبخیر حرارتی را انجام داده اند. برای رشد نانوساختارها از ۰/۰۵ گرم پودر تنگستن (W) و زیرلایه سیلیکون نوع p با جهت‌گیری (۰ ۰ ۱) و لوله کوارتز استفاده شده است. در این لایه نشانی دمای زیرلایه ۵۰۰°C و در فاصله ۱۰ سانتی متر از بوت، فشار خلاء  $10^{-2}$  Torr،  $4/6 \times 10^{-2}$  Torr، دمای رشد ۱۰۰۰°C، آهنگ شار گاز آرگون و اکسیژن به ترتیب ۱۰ و ۱ sccm<sup>۱</sup>، و زمان لایه نشانی یک ساعت گزارش شده است [۴]. تصاویر SEM مربوط به این نمونه‌ها در شکل ۱-۱۸ بیانگر یک سطح یکنواخت با چگالی بالا و نانوسیم‌ها با قطر یکنواخت در اندازه‌های ۱۵-۴۰ nm در حالی که طول آنها به چند صد نانومتر می‌رسد.

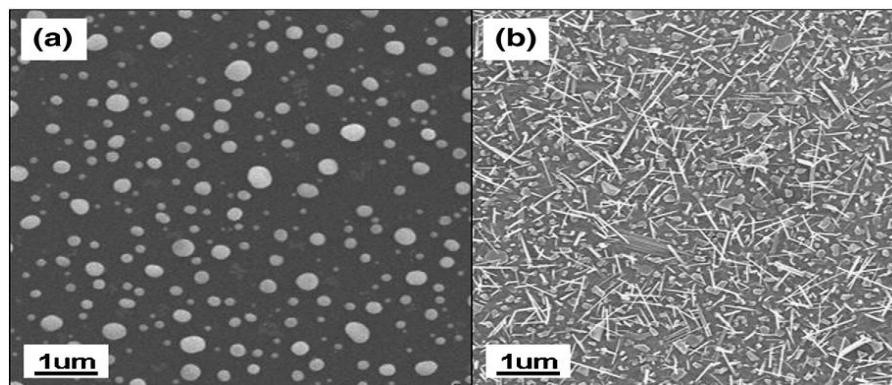


شکل ۱-۱۸: تصاویر SEM نانوسیم‌های اکسید تنگستن در مقیاس‌های متفاوت (a) ۳۰۰ و (b) ۱۰۰ nm که با آهنگ شار گاز اکسیژن ۱ sccm تهیه شده‌اند [۴].

تصاویر SEM مربوط به نانوساختارهای رشد داده شده با آهنگ شار گاز اکسیژن متفاوت (صفر و ۰/۵ sccm)، در شکل ۱-۱۹ نشان داده شده‌اند. با توجه به شکل ۱-۱۹ (a)، که در آن آهنگ شار گاز اکسیژن صفر می‌باشد نانو ذرات اکسید تنگستن بر روی سطح نمونه مشاهده می‌شوند. در حالی که برای نمونه رشد داده شده با آهنگ شار اکسیژن ۰/۵ sccm (شکل ۱-۱۹ (b) نانو سیم‌ها شکل

<sup>۱</sup> Standard cubic centimeters per minute (sccm)

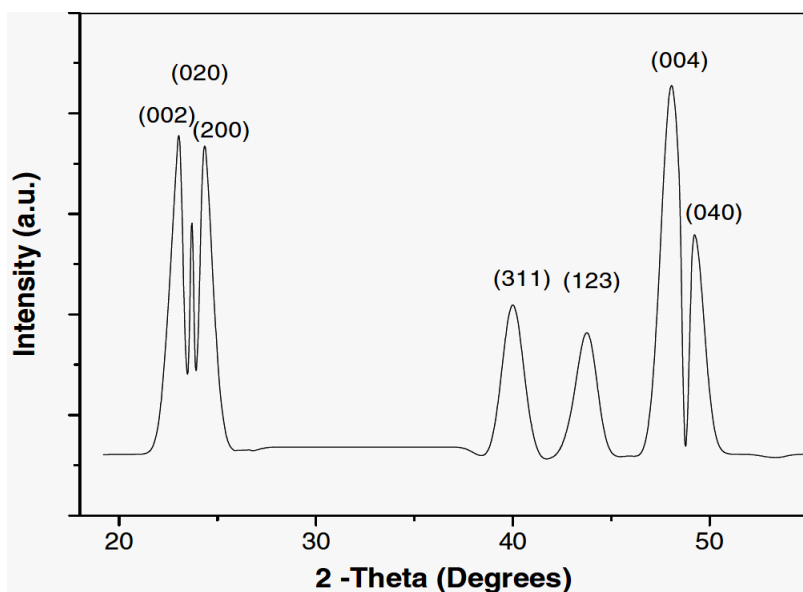
گرفته اند. این تصاویر بیانگر آن است که بدون حضور اکسیژن کافی امکان تشکیل نانوسیم ها امکان پذیر نمی باشد.



شکل ۱-۱۹: تصاویر SEM نانوسیم اکسید تنگستن رشد داده شده با آهنگ شار گاز اکسیژن متفاوت: (a) صفر و (b) ۱/۵ sccm [۴].

طیف XRD نانوساختاری که با آهنگ شار گاز اکسیژن ۱ sccm تهیه شده است در شکل ۱-۲۰

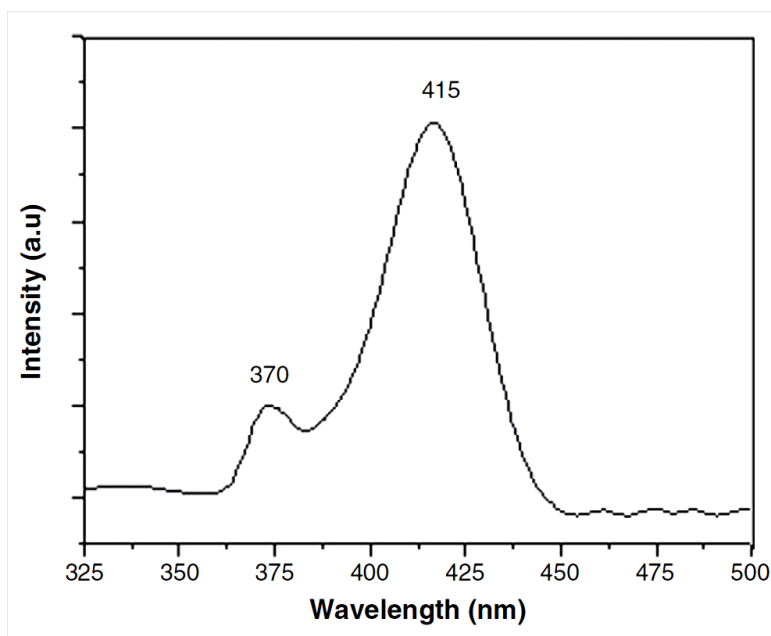
نشانگر این است که نمونه دارای ساختار تریکلینیک با ثابت شبکه  $a=7/3 \text{ \AA}$ ،  $b=7/5 \text{ \AA}$  و  $c=7/6$  می باشد.



شکل ۱-۲۰: طیف XRD نانوسیم های اکسید تنگستن که با آهنگ شار گاز اکسیژن ۱ sccm تهیه شده است [۴].



کاتودولومینسانس پدیده‌ای است که به موجب آن پرتویی از الکترون‌ها توسط یک تفنگ الکترونی به ماده اصابت کرده سبب برانگیخته شدن الکترون‌ها و به دنبال آن گسیل فوتون‌های نوری می‌شود. آنها با بررسی طیف کاتودولومینسانس نمونه‌های خود (شکل ۱-۲۱) دریافتند که در این طیف دو قله مشهود است، یک قله با شدت کم در ناحیه فرابنفش در طول موج  $370 \text{ nm}$  ( $3.35 \text{ eV}$ ) که ناشی از گذار بین نواری<sup>۱</sup> به دلیل اثر حبس کوانتومی<sup>۲</sup> در توزیع اندازه نانو ساختارهاست و دیگری با شدت زیاد به رنگ آبی در طول موج  $415 \text{ nm}$  ( $2.99 \text{ eV}$ ) که آن را به حضور میزان زیاد تهیج‌های اکسیژن در نانوسیم‌ها نسبت می‌دهند که اغلب در تهیه نیمرساناهای اکسیدی به آن اشاره می‌شود [۴]. وجود گسیل آبی با شدت بالا در این طیف اشاره به قابلیت بالای استفاده از این نمونه‌ها در LED های آبی دارد.



شکل ۱-۲۱: طیف کاتودولومینسانس نانوسیم‌های اکسید تنگستن [۴].

<sup>۱</sup> Band-band transition emission

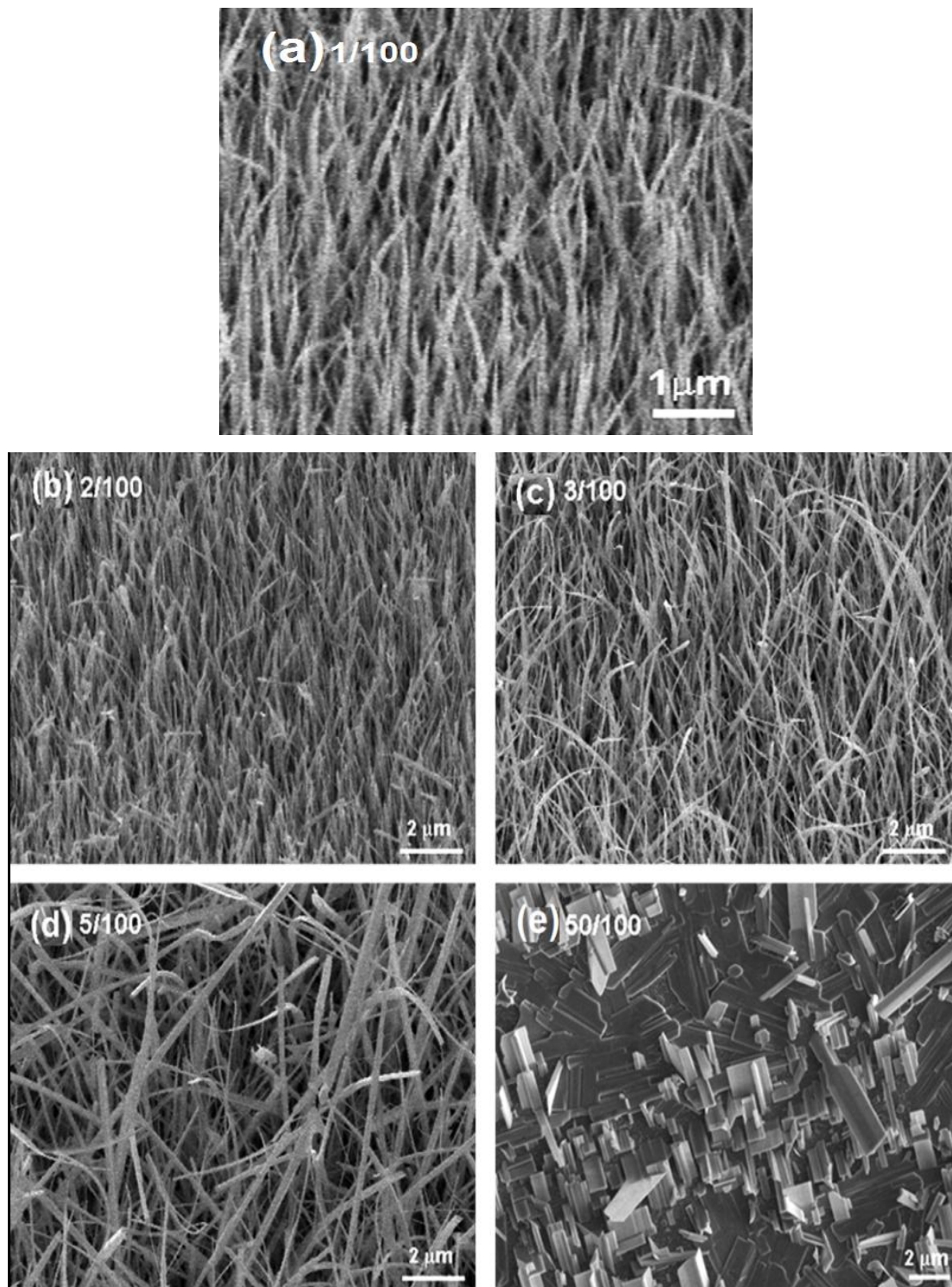
<sup>۲</sup> Quantum-confinement effects

کای هانگ و همکاران [۲۸] اثر آهنگ شار گاز اکسیژن را بر روی مورفولوژی نانو سیم‌های  $WO_3$  تهیه شده به روش تبخیر حرارتی مورد بررسی قرار داده‌اند. نانوساختارها توسط گرمایش پودر تنگستن (W) در حضور اکسیژن با آهنگ شار صفر تا ۵۰ sccm، در خلا  $10^{-3}$  Torr  $\times 2$ ، بر روی زیرلایه ITO، تحت شار گاز آرگون (گاز حامل) با آهنگ شار ۱۰۰ sccm در مدت زمان ۲ ساعت لایه نشانی شدند. زیر لایه در انتهای لوله در دمای  $500^\circ C$  و پودر W در مرکز لوله در دمای  $1100^\circ C$  قرار گرفتند. ابتدا پودر  $WO_3$  در  $1100^\circ C$  به W و  $WO_2$  تجزیه می‌شود سپس با اعمال اکسیژن عمل اکسایش برای W و  $WO_2$  اتفاق می‌افتد. سپس بخار اکسید تنگستن به ناحیه با دمای پایین‌تر منتقل می‌شود و روی زیرلایه ITO نانوساختارها را تشکیل می‌دهند.

نتایج مورفولوژی سطح نمونه‌های سنتز شده در شکل ۱-۲۲ ارائه شده است. با توجه به این تصاویر می‌توان دریافت در نسبت اکسیژن-آرگون ۱/۱۰۰ نانوسیم‌های اکسید تنگستن به صورت عمود بر سطح و جدا از هم با طول  $5 \mu m$  و قطر  $50$  تا  $100$  nm رشد پیدا کرده‌اند (شکل ۱-۲۰(a)). در نسبت ۲/۱۰۰ نانوسیم‌ها کمی خمیده شدند (شکل ۱-۲۰(b)). هنگامی که نسبت آهنگ شارش اکسیژن به آرگون به ۳/۱۰۰ و ۵/۱۰۰ افزایش یافته، نانوسیم‌ها نظم خود را از دست داده و قطر و طولشان افزایش و تراکم کاهش می‌یابد (شکل ۱-۲۰(c,d)). با افزایش آهنگ شارش به ۵۰/۱۰۰ نانوسیمه<sup>۱</sup> و نانورقه‌ها<sup>۲</sup> رشد می‌کنند (شکل ۱-۲۰(e)). همچنین طبق گزارش این محققین بدون حضور اکسیژن هیچ نانو سیمی تشکیل نشده است.

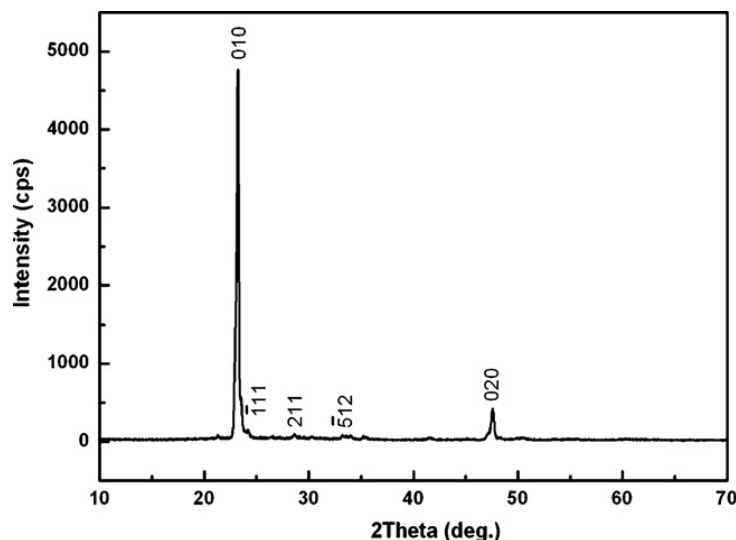
<sup>1</sup> Nanobelt

<sup>2</sup> Nanosheet



شکل ۱-۲۲: تصاویر SEM نانوساختارهای  $WO_3$  رشد داده شده در آهنگ شار اکسیژن متفاوت (a) ۱/۱۰۰ ، (b) ۲/۱۰۰ ، (c) ۳/۱۰۰ ، (d) ۵/۱۰۰ و (e) ۵۰/۱۰۰ [۲۸].

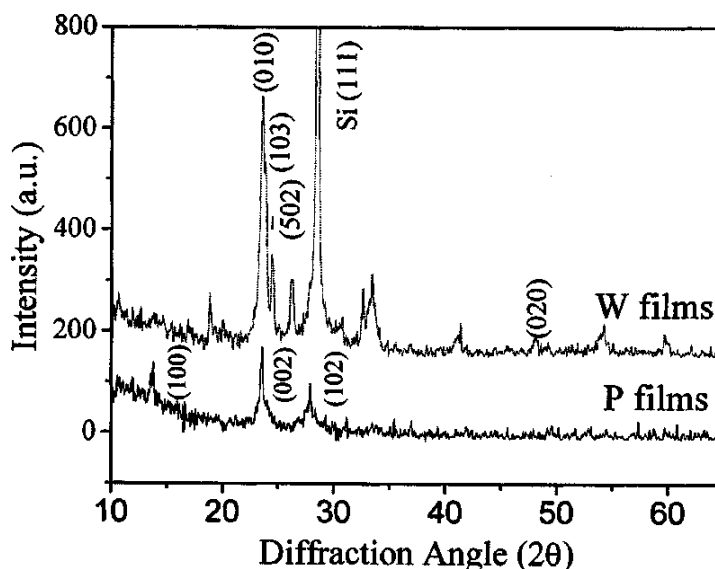
در طیف XRD نمونه رشد داده شده با آهنگ شارش اکسیژن به آرگون ۱/۱۰۰، قله‌ها در طیف منطبق با فازمونوکلینیک  $W_{18}O_{49}$  گزارش شده و دارای قله ترجیحی (۰۱۰) می‌باشند (شکل ۱-۲۳).



شکل ۱-۲۳: طیف XRD نانوسیم‌های رشد داده شده روی زیرلایه ITO، برای نسبت ۱/۱۰۰ آهنگ شارش اکسیژن به آرگون [۲۸].

#### ۱-۴-۲- بررسی خواص ساختاری و اپتیکی نانو سیم‌ها و نانو ذرات اکسید تنگستن

فنج و همکاران [۲۹]، با استفاده از روش تبخیر حرارتی در خلا  $10^{-3} \times 2$  و استفاده از سیم تنگستن به صورت سیم‌پیچ و اعمال جریان ۵ آمپر، تحت شرایط آزمایشگاهی کنترل شده دو نوع ساختار شامل نانو سیم و نانو ذرات (که به ترتیب با نماد W و P مشخص شده‌اند)، را بر روی زیرلایه سیلیکون با جهت‌گیری (۱۱۱) در دمای  $400^\circ\text{C}$  رشد دادند. طیف XRD نمونه‌ها در شکل ۱-۲۴ نشانگر بلوری بودن هر دو نمونه می‌باشد. طیف XRD نمونه P منطبق بر الگوی پراش  $WO_3$  و ساختار بلوری نمونه W بازتاب الگوی پراش  $W_{18}O_{49}$  می‌باشد.

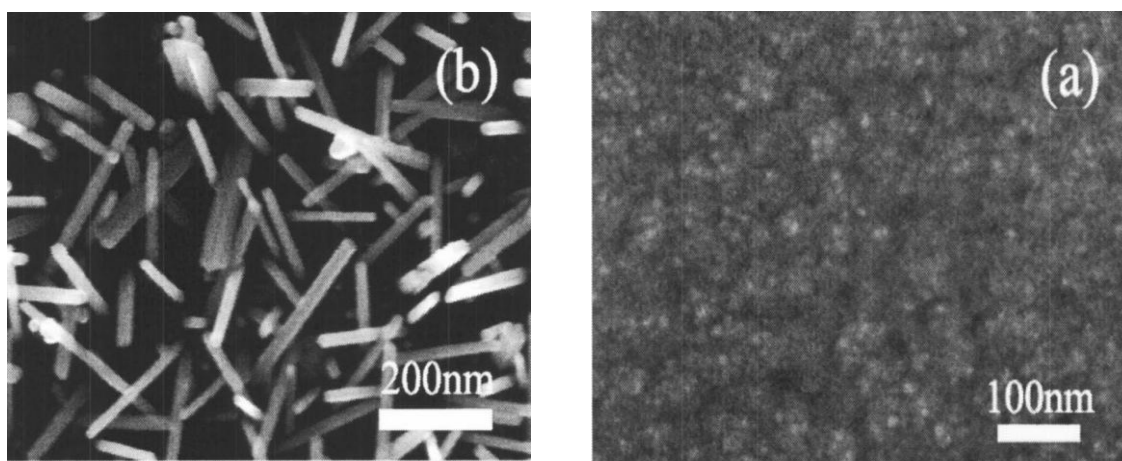


شکل ۱-۲۴: طیف XRD مربوط به ساختار بلوری نمونه‌های P و W، مطابق با الگوهای پراش  $WO_3$  و  $W_{18}O_{49}$  [۲۹].

تصاویر SEM نانوذرات (نمونه P) با ذرات در اندازه‌های ۱۰ nm (شکل ۱-۲۵(a))، و

نانوسیم‌های (نمونه W) اکسید تنگستن با قطر ۲۰ nm با طول‌های متفاوت (شکل ۱-۲۵(b))، را نشان

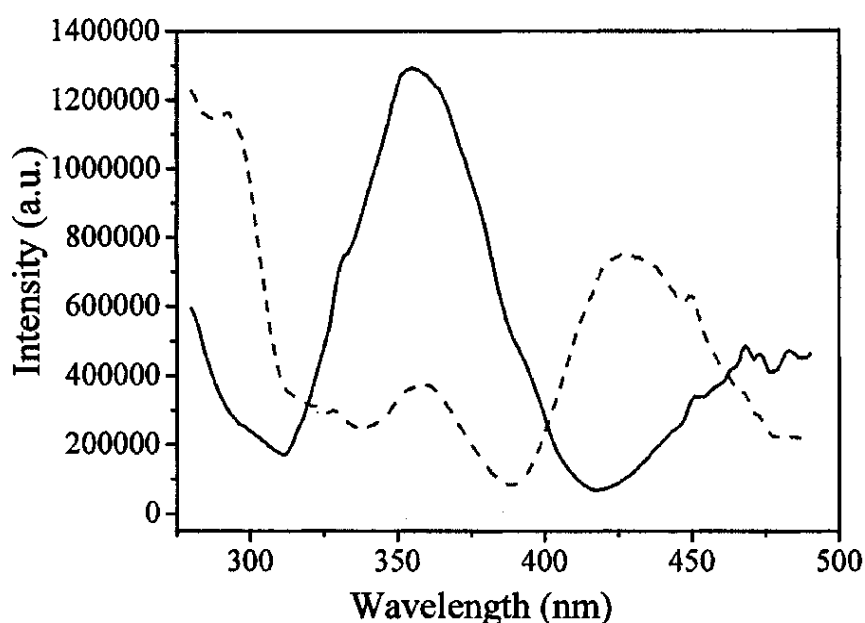
می‌دهند.



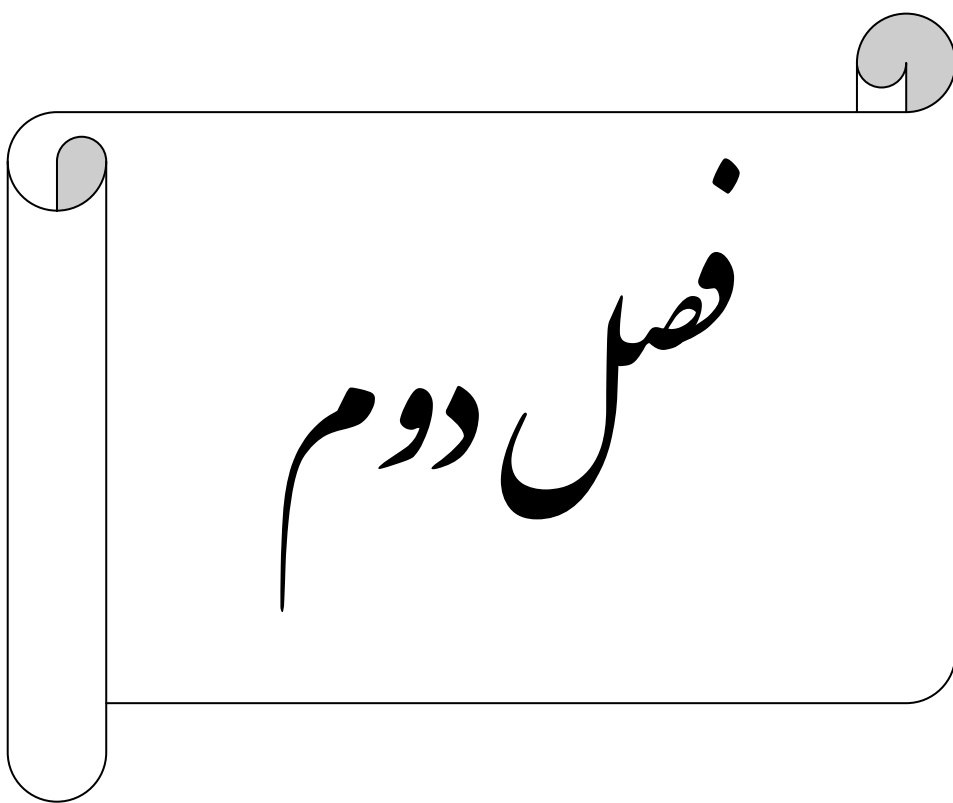
شکل ۱-۲۵: مورفولوژی و ساختار لایه نازک اکسید تنگستن تهیه شده. (a) تصاویر SEM مربوط به نانوذرات (نمونه P)

و (b) نانوسیم‌های (نمونه W) [۲۹].

شکل ۱-۲۶ طیف فوتولومینسانس نمونه‌ها را با طول موج برانگیختگی ۲۵۶ nm نشان می‌دهد. برای نمونه p (خط ممتد) یک قله در طول موج ۳۵۵ nm و برای نمونه W (خط چین) در طول موج ۳۵۵ nm و ۴۳۵ nm مشاهده شده است. برای نمونه P به دلیل کم بودن تهیج‌های اکسیژن گسیل آبی مشاهده نشد. طبق گزارش این محققین و همچنین لی و همکاران [۳۰] گسیل UV به گذار بین نواری و گسیل آبی به تهیج‌ها و ناکاملی‌های اکسیژن نسبت داده شده‌اند.



شکل ۱-۲۶ : طیف فوتولومینسانس مربوط به نمونه p (خط ممتد) و نمونه W (خط چین) [۲۹].



معرفی روش های مشخصه یابی لایه های نازک اکسید نیکستن

## ۲-۱- مقدمه

بررسی خواص فیزیکی ماده در طول صد سال اخیر پیشرفت بسیاری داشته است. بسیاری از محققین به دنبال یافتن ارتباط بین پارامترهای تجربی و خواص بدست آمده از لایه‌های نازک می‌باشند. بدین منظور شناخت روش‌های مشخصه‌یابی با دقت بالا ضروری می‌باشد. در این فصل به معرفی برخی از این روش‌ها از جمله میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی<sup>۱</sup>، پراش پرتو ایکس<sup>۲</sup>، طیف نگاری نوری و طیف نگاری فوتولومینسانس<sup>۳</sup> که ما در مطالعه نمونه‌های خود به کار گرفته‌ایم، می‌پردازیم.

## ۲-۲- مورفولوژی سطح

انواع گوناگونی از طیف‌نگاری‌های الکترونی و یونی برای بررسی ترکیبات شیمیایی لایه‌ها، تعیین مقدار ناخالصی‌ها و تحلیل سطح به کار می‌روند. ما در ادامه به معرفی میکروسکوپ الکترونی که ما را در ریخت شناسی لایه‌ها یاری می‌رساند، پرداخته‌ایم.

## ۲-۲-۱- میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی

شکل ۱-۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی استفاده شده در این تحقیق را به همراه طرح شماتیکی از آن نشان می‌دهد. در میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی گسیل میدانی از اعمال یک میدان الکتریکی قوی برای تولید پرتو الکترونی مبتنی بر پدیده تونل زنی استفاده می‌شود. با اعمال شدن میدان الکتریکی قوی بر سطح فلز به دلیل کاهش سد پتانسیل الکترون، احتمال پدیده تونل زنی از سطح فلز افزایش یافته و شار بزرگی از الکترون‌ها ایجاد می‌گردد. مقدار بار گسیل شده در

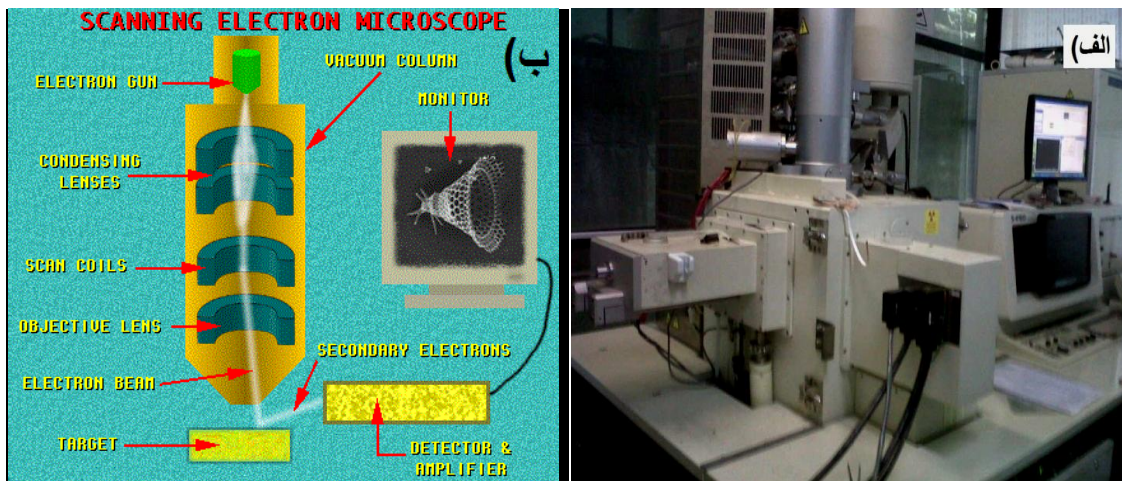
<sup>1</sup> Field Effect Scanning Microscope (FESEM)

<sup>2</sup> X-ray diffraction (XRD)

<sup>3</sup> Photoluminescence (PL)



این فرایند به بزرگی میدان الکتریکی اعمال شده بستگی دارد. برای تولید باریکه الکترونی مناسب می‌توان الکترون‌های ایجاد شده را به کمک میدان‌های مغناطیسی (موسوم به لنز مغناطیسی) کانونی کرد. الکترون‌های ثانویه در اثر برخورد باریکه الکترونی با ماده تولید می‌شوند. علاوه بر الکترون‌های ثانویه الکترون‌های پس‌پراکنده شده (بازگشتی) نیز وجود دارند. پرتو الکترون‌های ثانویه که از نزدیکی سطح ساطع می‌شوند، حاوی اطلاعاتی از مشخصات سطحی یا توپوگرافی سطح نمونه هستند، در صورتی که پرتو الکترون‌های پس‌پراکنده حاوی اطلاعاتی در رابطه با ترکیب شیمیایی ماده می‌باشند [۳۱]. برای برقراری اتصال الکتریکی بین نمونه و پایه معمولاً سطح نمونه‌هایی که رسانندگی الکتریکی پایینی دارند را با لایه نازکی از کربن، طلا یا آلیاژ طلا پوشش می‌دهند. اکسید تنگستن از جمله این مواد می‌باشد.



شکل ۲-۱: الف) دستگاه میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل (S360MV2300) دانشگاه تهران، ب) تصویر شماتیک از اجزاء داخلی مسیر عبور باریکه الکترونی تا سطح نمونه [۳۲].

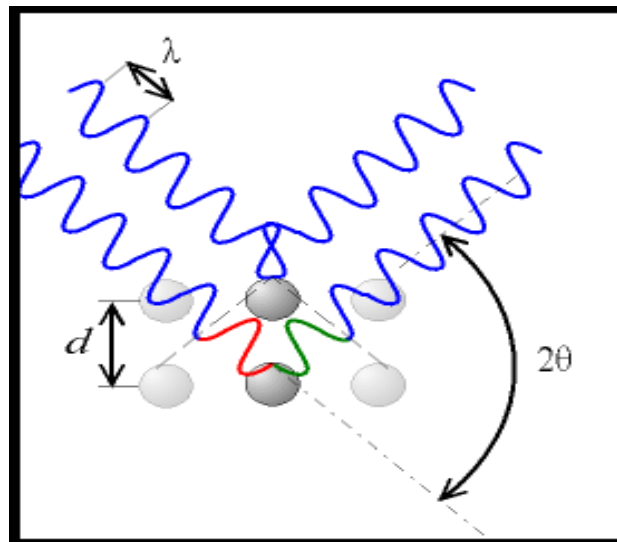
## ۲-۳- طیف پراش پرتو ایکس (XRD)

پراش پرتو X روشی برای مطالعه ساختار بلوری است که در سال ۱۹۱۳ توسط ویلیام هنری پدر) و ویلیام لورنس براگ (پسر) برای بررسی بلورها به کار گرفته شد. این روش بر پایه خواص طول

موجی اشعه ایکس استوار است. هسته اتم‌ها در یک شبکه بلوری به فاصله کمی (در فاصله چند آنگستروم) از یکدیگر قرار گرفته‌اند. بازتابش اشعه ایکس از این صفحات متوالی منجر به تداخل سازنده یا ویرانگر امواج می‌شود. در حالت تداخل سازنده، با استفاده از فرمول براگ می‌توان فاصله صفحات بلوری را بدست آورد [۳۳].

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

در این رابطه  $d_{hkl}$  فاصله بین صفحات مجاور در راستای  $hkl$  (شکل ۲-۲)،  $\theta$  زاویه برخورد پرتو تابشی با صفحات اتمی،  $n$  مرتبه پراش و  $\lambda$  طول موج پرتو  $x$  است.



شکل ۲-۲: بازتاب اشعه ایکس و تعیین فواصل صفحات اتمی (قانون براگ) [۳۴].

در فیزیک لایه‌های نازک از طیف پراش پرتو ایکس برای اندازه‌گیری دقیق پارامترهای وابسته به شبکه استفاده می‌شود. برای تعیین فازهای بلوری، جهت‌گیری صفحات بلوری، ثابت‌های شبکه‌ای، اندازه بلورک‌ها (در نمونه‌های بسبلوری) و همچنین شناسایی مواد مختلف می‌توان از بانک‌های

اطلاعاتی موجود نظیر کارت‌های JCDPS<sup>۱</sup> استفاده کرد. نمونه‌ای از دستگاه پراش به کار رفته در این تحقیق در شکل ۲-۳ نشان داده شده است.



شکل ۲-۳: دستگاه پراش پرتو X مدل Bruker-AXS در دانشگاه دامغان.

در این دستگاه لایه‌های مورد بررسی در محل معینی قرار گرفته و پرتوی با خط تابش  $\text{Cu K}\alpha$  برابر با طول موج  $1/54$  آنگستروم به آنها ساطع می‌شود. قابل چرخش بودن نگهدارنده لایه این امکان را فراهم می‌کند تا پرتوی فرودی در محدوده زاویه‌ای  $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$  سطح لایه نازک را جاروب کند.

اندازه بلورک‌ها در لایه‌های بسبیلوری را می‌توان از فرمول شرر طبق رابطه زیر از پهنای

خط‌های پراش به دست آورد [۱۲]:

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

<sup>۱</sup> Joint Committee of Powder Diffraction Society

که در آن  $\beta$  پهنای زاویه‌ای خط پراش در نصف ماکزیمم شدت،  $\lambda$  طول موج پرتو به کار رفته، و  $\theta$  زاویه پراش براگ است.

#### ۴-۲- طیف نگاری عبور و بازتاب اپتیکی

از جمله مشخصات اپتیکی لایه‌های نازک طیف عبور و بازتاب اپتیکی آنها می‌باشد. با استفاده از داده‌های طیف عبور اپتیکی می‌توان پارامترهای گوناگون از جمله ضخامت لایه‌ها، ضریب جذب، ضریب شکست، ضریب خاموشی و گاف نواری را محاسبه کرد. دستگاه اسپکتروفوتومتر که ما در اندازه‌گیری نمونه‌های خود مورد استفاده قرار داده‌ایم در شکل ۴-۲ نشان داده شده است. این دستگاه شامل دو جایگاه، یکی برای نمونه لایه‌نشانی شده (مرجع) و دیگری برای زیرلایه (شاهد) می‌باشد. دستگاه پس از پردازش داده‌ها ضریب عبور اپتیکی مرجع را نسبت به نمونه شاهد بر حسب طول موج محاسبه می‌کند. گستره طول موج طیف نگاری در این دستگاه ۳۰۰-۱۱۰۰ nm با گام‌های ۱ نانومتری می‌باشد.



شکل ۴-۲: الف) دستگاه اسپکتروفوتومتر ( Shimadzu UV-1800 ) دانشگاه صنعتی شاهرود. ب) محل قرارگیری

مرجع و شاهد.

۲-۴-۱- ضخامت سنجی توسط نرم افزار پوما<sup>۱</sup>

از جمله تحلیل‌های مهمی که بایستی روی لایه‌های نازک انجام شود، اندازه‌گیری ضخامت لایه نازک است. برای اندازه‌گیری ضخامت می‌توان از نرم افزار پوما (پیوست الف) نیز استفاده کرد. داده‌های ورودی این نرم‌افزار مجموعه‌ای از اطلاعات شامل مقادیر درصد طیف عبوری لایه بر حسب طول موج (این مقادیر باید بین ۰ تا ۱ باشند)، بازه طول موجی طیف‌نگاری و مقادیر حداقل و حداکثر حدسی برای ضخامت، ضریب شکست و ضریب خاموشی لایه‌ها به همراه گام تغییرات این مقادیر است.

## ۲-۴-۲- ضریب جذب

هنگامی که پرتو الکترومغناطیسی به یک جسم برخورد می‌کند، بخشی از پرتو از جسم عبور می‌کند، بخشی بازتاب می‌شود و بقیه به نسبت بزرگی ضریب جذب ماده ( $\alpha$ ) جذب جسم می‌شود. به کمک داده‌های طیف عبوری و با داشتن ضخامت نمونه‌ها که با استفاده از نرم افزار پوما (PUMA) بدست می‌آید می‌توان ضریب جذب نمونه‌ها را با استفاده از قانون لامبرت محاسبه کرد [۱۳].

$$\alpha = \left(-\frac{1}{t}\right) \ln T \quad (۳-۲)$$

که در آن  $T$  طیف عبوری و  $t$  ضخامت نمونه مورد بررسی می‌باشد.

## ۲-۴-۳- گاف نواری

هرگاه فوتونی که با انرژی  $h\nu$  بر ماده ای فرود می‌آید از انرژی برابر یا بیشتر از گاف نواری برخوردار باشد، فوتون جذب شده و انرژی آن صرف برانگیختگی الکترون از نوار انرژی ظرفیت به نوار رسانش می‌گردد. این فرایند جذب به مستقیم یا غیرمستقیم بودن نمونه‌ها وابسته می‌باشد. گاف نواری

<sup>۱</sup>Point Unconstrained Minimization Approach

نمونه‌ها را می‌توان با رسم شیب نمودار  $(\alpha h\nu)^m$  بر حسب  $h\nu$  و تقاطع آن با محور افقی مطابق فرمول زیر به دست آورد [۳۵، ۱۱]:

$$(\alpha h\nu)^m = A(h\nu - E_g) \quad (4-2)$$

که در آن انرژی گاف نواری بین بالاترین قسمت نوار ظرفیت و انتهای پایینی نوار رسانش،  $h\nu$  انرژی فوتون،  $\alpha$  ضریب جذب و توان  $m=2$  بیانگر گاف نواری مستقیم و  $m=0.5$  مربوط به گاف نواری غیرمستقیم می‌باشد.

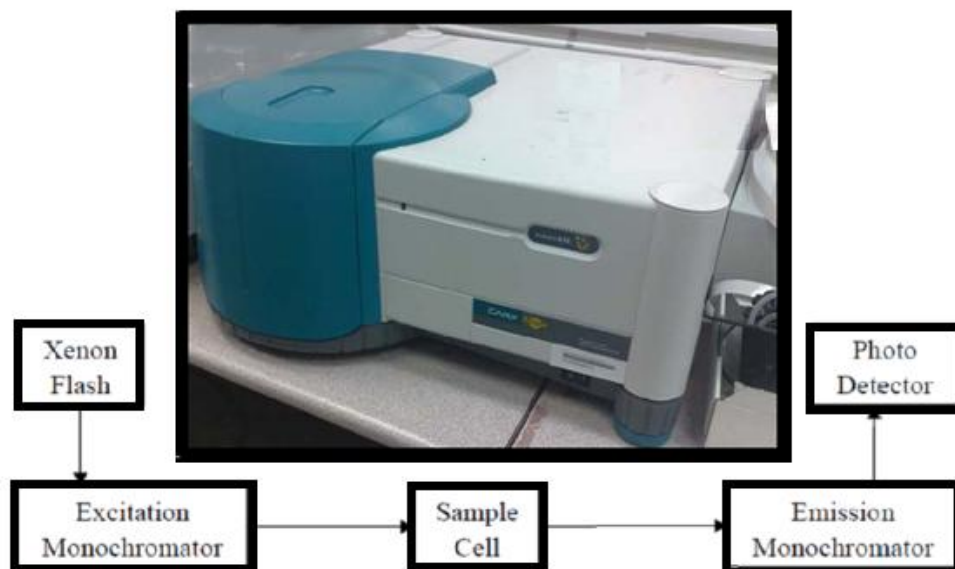
## ۲-۵- طیف سنجی فتولومینسانس<sup>۱</sup> (PL)

هرگونه تابش پرتو نورانی توسط یک کانی تحت تاثیر عوامل محرکه خارجی لومینسانس نامیده می‌شود [۳۶]. اگر لومینسانس بر اثر تحریک کانی‌ها با نور مرئی و یا پرتو فرابنفش پدیدار شود فتولومینسانس نامیده می‌شود. در واقع این پدیده فرایندی است که در آن نمونه جامد فوتون‌های تابش الکترومغناطیسی را جذب می‌کند و سپس فوتون‌هایی با انرژی کمتر را بازتابش می‌کند. بنابر گزارش یان تسانگ و همکاران [۴] مورفولوژی سطح، اثر محدودیت کوانتمی<sup>۲</sup> وجود ناخالصی‌ها و ناکاملی‌ها، که سبب ایجاد ترازهای انرژی در گاف انرژی ماده می‌گردند، نقش مهمی در چگونگی طیف فتولومینسانس در دمای اتاق دارند. این روش علاوه بر غیرمخرب بودن در مقایسه با سایر روش‌های آنالیز نوری حساسیت کمتری نسبت به مستقیم بودن تابش و یا صاف بودن سطح نمونه دارد و نیازی به محیط خاصی ندارد. طیف فتولومینسانس اطلاعات مفیدی را در مورد ساختار نواری و ترازهای انرژی در ماده به ما می‌دهد. نیمرساناهای با گاف انرژی غیر مستقیم مانند اکسید تنگستن به دلیل این‌که بسیاری از فرایندهای بازترکیبی در آنها غیرتابشی بوده و به صورت انرژی فوتونی آزاد میشوند، خاصیت تابش نوری ضعیفی دارند. بنابراین معمولاً نمی‌توان به راحتی با این روش مورد مطالعه قرار گیرند و تحقیقات کمی در این زمینه شده است [۴ و ۶]. با این حال ما در این تحقیق توانستیم به طیف

<sup>1</sup> Photoluminescence

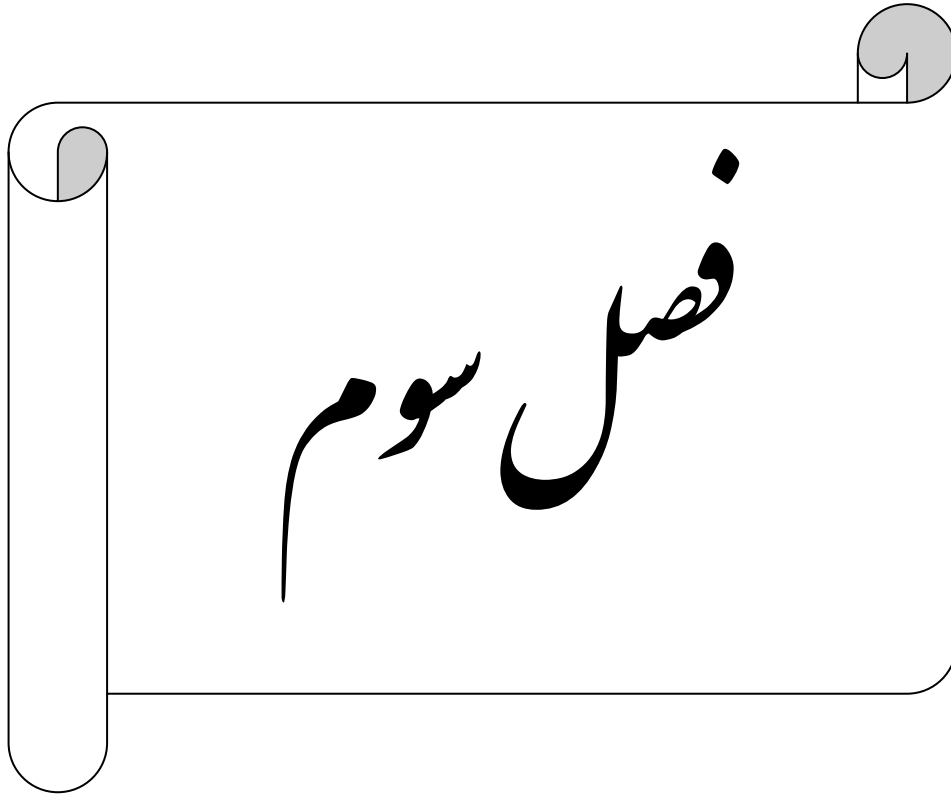
<sup>2</sup> Quantum-confinement effect

فتولومینسانس خوبی در دمای اتاق برای نمونه‌های اکسید تنگستن دست پیدا کنیم (بخش‌های ۲-۴, ۳-۴, ۵-۴, ۹-۴). شکل ۵-۲ دستگاه فتولومینسانس به کار رفته در این تحقیق را نشان می‌دهد. در این دستگاه لامپ زنون به عنوان منبع برانگیزش برای عبور از فیلتر تکفام‌ساز استفاده شده است. اندازه‌گیری نمونه‌ها با طول موج برانگیزش ۲۷۵ nm در دمای اتاق انجام گرفت.



شکل ۵-۲: دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل Cary eclipse fluorescence spectrometer-varian در دانشگاه صنعتی

شریف



مراحل آزمایشگاهی رشد لایه های نازک و نانوساختارهای

$WO_3$  به روش اسپری پیلو لیزر و تجزیه حرارتی

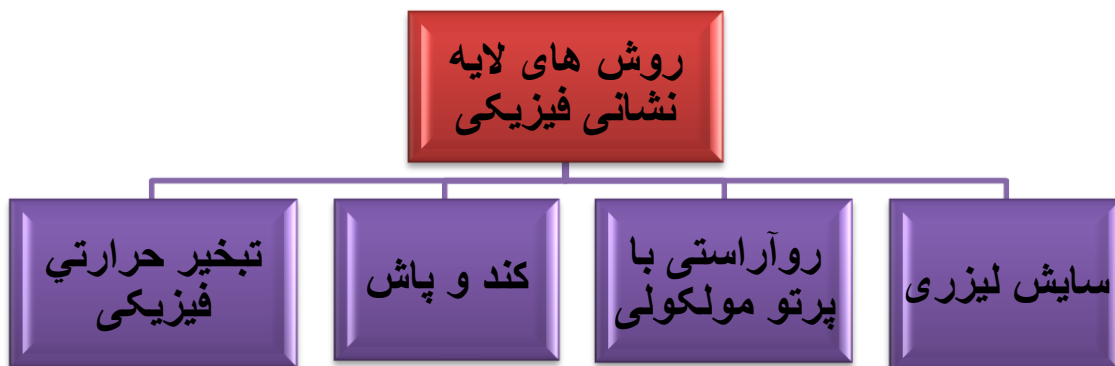
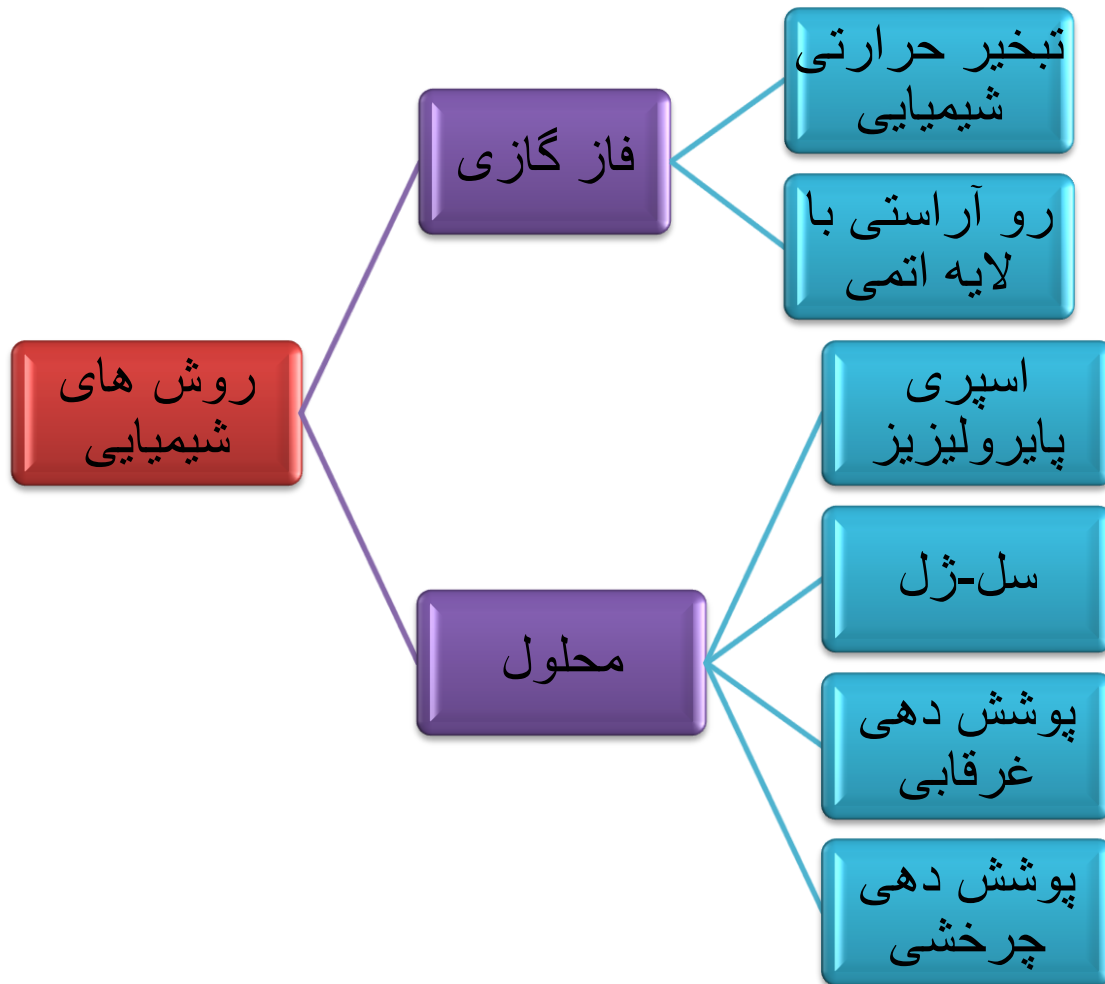


## ۳-۱- مقدمه

روش‌های رشد از جمله عوامل کلیدی و موثر بر خواص و کیفیت لایه‌های نازک و نانو ساختارها بوده به طوری که مورفولوژی، خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهد. همچنین در صورت استفاده از روش لایه نشانی یکسان می‌توان با ایجاد تغییر جزئی در پارامترهای لایه نشانی لایه‌هایی با خواص متفاوت تولید کرد. در این فصل پس از معرفی روش‌های گوناگون لایه نشانی به بررسی روش‌های اسپری پیلوولیز و تبخیر حرارتی برای تهیه لایه نازک و نانو ساختارهای اکسید تنگستن می‌پردازیم.

## ۳-۲- روش‌های رشد لایه نازک اکسید تنگستن

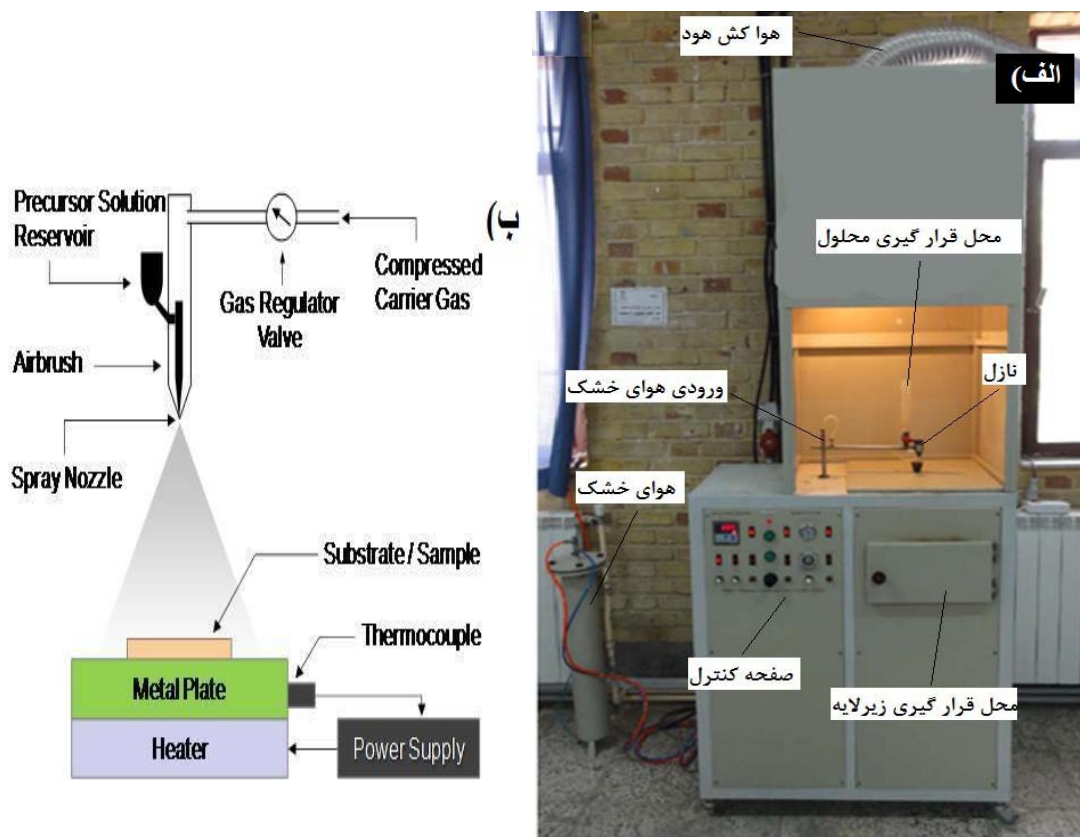
روش‌های تهیه لایه نازک را اساساً می‌توان به دو گروه، روش‌های شیمیایی و فیزیکی، تقسیم کرد (شکل ۳-۱). هر کدام از این روش‌ها از مزایا و معایب خاصی برخوردارند لذا با توجه به کاربرد لایه نازک مورد نظر باید روش خاصی را انتخاب نمود. در این میان الکتروانباشت، اسپری، هیدروترمال، و روش‌های الکتروشیمی و هم چنین برخی روش‌های فیزیکی از جمله روش‌های لایه نشانی هستند که به دلیل سهولت در انجام کار، هزینه کم و ایجاد ساختارهای بدیع بسیار حائز اهمیت می‌باشند. روش تبخیر حرارتی تا حد زیادی تکرار پذیر با آهنگ رشد بالا می‌باشد و لایه‌های تولید شده از یکنواختی خوبی برخوردارند. هزینه این روش نسبت به روش اسپری، بالاتر و نسبت به روش اسپاترینگ کمتر می‌باشد. روش اسپری از جمله روش‌های ساده و اقتصادی است که از امکان لایه نشانی در سطح وسیع برخوردار است، اما امکان کنترل مناسب بر پارامترهای لایه نشانی در آنها دشوار می‌باشد.



شکل ۳-۱: روش‌های گوناگون و زیرمجموعه‌های لایه نشانی شیمیایی و فیزیکی به منظور رشد لایه‌های نازک [۳۷].

## ۳-۳- دستگاه اسپری پایرولیز

دستگاه اسپری کوتینگ با توجه به تکنولوژی ساده‌تر نسبت به روش‌های فیزیکی در خلا، ارزان بوده و امکان لایه نشانی در سطوح بزرگ را دارد. این روش در کارهای تحقیقاتی و صنعتی روز دنیا به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته است. در این روش برای تهیه لایه نازک از محلول شیمیایی استفاده می‌شود، که تحت فشار یک گاز حامل بر روی سطح زیرلایه اسپری می‌شود. قسمت‌های مختلف دستگاه لایه نشانی اسپری پایرولیز استفاده شده در این تحقیق در شکل ۲-۳ نشان داده شده است.



شکل ۲-۳: الف) دستگاه اسپری استفاده شده در این تحقیق (۸۶). Spray Coating System.S.C.S) در دانشگاه صنعتی شاهرود ب) طرح شماتیک از دستگاه اسپری .

محفظه اسپری، به صورت عایق بندی شده، شامل افشانه و گرمکن زیرلایه است. صفحه کنترل کننده دما و هود و فشار هوا نیز از اجزای اصلی دستگاه می باشند. از جمله پارامترهایی که در این دستگاه قابلیت تنظیم را توسط کاربر دارند، عبارتند از: دمای زیرلایه، آهنگ افشاندن محلول بر روی زیرلایه، سرعت چرخش نازل، سرعت چرخش گرمکن زیرلایه، فشار گاز حامل و فاصله زیرلایه از نازل می باشد. محلول اسپری توسط کمپرسور هوای خشک تعبیه شده در این سیستم به ازای فشار تنظیم شده از استوانه بالایی نازل خارج و به صورت پودر بر روی سطح زیرلایه اسپری می شود. با تغییر میزان جریان الکتریکی عبوری از المنتهای تعبیه شده در قسمت زیرین دستگاه می توان دمای سطح صفحه داغ را تنظیم کرد. به علت دمای بالای زیرلایه عمل تجزیه حرارتی پس از اسپری محلول بر اثر دما رخ داده و لایه مورد نظر بر روی زیرلایه رسوب می کند. قبل از شروع اسپری باید کوره و دهانه نازل را توسط الکل کاملاً تمیز کرد تا ذرات مربوط به آزمایشهای قبلی پاک شود. برای جلوگیری از رسوب محلول می توان بعد از هر بار اسپری مقداری الکل اسپری نمود.

### ۳-۳-۱- آماده سازی زیرلایه

زیرلایه به عنوان نگهدارنده مکانیکی لایه نازک عمل می کند. در تهیه لایه نازک عدم حضور آلودگی امری ضروری می باشد. زیرلایه شیشه با ابعاد  $1 \times 25 \times 72 \text{ mm}^3$  برای لایه نشانی انتخاب شد. ابتدا زیرلایه ها را با آب و صابون تمیز نموده و در آب جوش، سپس در آب مقطر قرار می دهیم. بعد از انجام دادن این مراحل زیرلایه ها را با ۶۰ درصد الکل و ۴۰ درصد استون در دستگاه آلتراسونیک شسته و دوباره با آب مقطر با دقت شستشو می دهیم و با گاز بی اثر نیتروژن خشک می کنیم.

### ۳-۳-۲- تهیه محلول مورد نیاز در تهیه نمونه ها به روش اسپری پلورولیز

برای تهیه لایه های نازک اکسید تنگستن، از محلول تنگستات آمونیم  $(NH_4)_2WO_4$  استفاده شد. برای تهیه این ماده اولیه، پودر اکسید تنگستن خالص (۹۹/۹ درصد) و ۱۰ میلی لیتر آب مقطر را

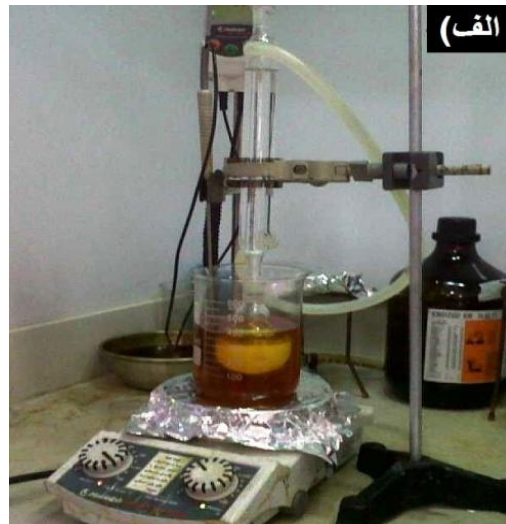
به آمونیاک در حال جوش اضافه می کنیم. دما را افزایش داده و در ۹۰°C ثابت می کنیم تا حل شود. در تمام این مراحل به دلیل فرار بودن آمونیاک باید از دستگاه رفلکس استفاده کرد. محلول حاصل را با اضافه کردن آب مقطر به حجم ۵۰ میلی لیتر می رسانیم و تنگستات آمونیوم به دست می آید. محلول باید به گونه ای اختیار شود که پس از انجام یک واکنش شیمیایی گرماگیر معین، بتواند ماده هدف را بدون ایجاد ناخالصی بر روی زیرلایه بنشانند. نتیجه افشاندن محلول تنگستات آمونیوم مطابق واکنش های زیر تولید اکسید تنگستن بر روی زیر لایه است [۳۸]:



مراحل تهیه محلول تنگستات آمونیوم در شکل ۳-۳ نشان داده شده است. همان گونه که در شکل مشاهده می شود محلولی کاملاً شفاف و مناسب برای استفاده در دستگاه اسپری بدست آمده است. برای آماده سازی محلول با یک مولاریته معین ابتدا باید جرم ماده پودری اولیه مورد نیاز را بدست آورد. برای مثال برای تهیه ۵۰ میلی لیتر محلول اولیه ۰/۰۱ مولار به ۰/۱۱۵ گرم پودر اکسید تنگستن نیاز داریم که به صورت زیر محاسبه می شود:

$$50 \text{ cc} \times (0.01 \text{ mol} / 1000 \text{ cc}) \times (231.84 \text{ g/mol} = \text{جرم مولی اکسید تنگستن}) = 0.115 \text{ gr}$$

در این تحقیق از مولاریته های متفاوت استفاده شده و برای همه آنها فرمول فوق برای تعیین جرم مورد نیاز به کار رفته است.



شکل ۳-۳: الف) مرحله ی حل شدن پودر  $WO_3$  در حلال آمونیاک بر روی هیتر، ب) محلول تنگستات آمونیم بدست آمده.

### ۳-۳-۳- پارامترهای لایه نشانی در روش اسپری پایرولیز

ما در این تحقیق به بررسی عوامل گوناگون بر خواص فیزیکی لایه ها پرداخته ایم. از جمله این

پارامترها عبارتند از:

الف) دمای زیرلایه: ۳۰۰ تا ۴۵۰ درجه سانتیگراد

ب) آهنگ اسپری: ۱، ۵ و ۱۸ میلی لیتر بر دقیقه

ج) دمای بازپخت: ۴۵۰ و ۵۰۰ درجه سانتیگراد

د) نوع زیرلایه: شیشه، سیلیکون،  $FTO^1$

ن) مولاریته محلول: ۰/۰۱، ۰/۰۳ و ۰/۰۵ مولار

و) حجم محلول: ۱۰، ۳۰ و ۵۰ میلی لیتر

ه) اثر اضافه کردن متانول به عنوان حلال

لازم به ذکر است که در کلیه موارد همواره پارامترهای زیر ثابت در نظر گرفته شدند:

<sup>1</sup>SnO<sub>2</sub>:F

۱. فاصله بین نازل و زیرلایه: ۳۰ cm
۲. فشار گاز حامل (هوا): ۲/۵ bar
۳. سرعت دوران صفحه داغ: ۱۵ دور بر دقیقه

### ۳-۴- تهیه لایه نازک اکسید تنگستن به روش تبخیر حرارتی<sup>۱</sup> (CVD)

از جمله شرایطی که پیشرفت قابل ملاحظه فیزیک لایه‌های نازک و کاربرد آن را در طول بیست سال گذشته ممکن ساخت پیشرفت و فناوری در رشد لایه‌ها در خلا بود. در شرایط آزمایشی مناسب می‌توان با استفاده از تبخیر در خلا لایه‌های بسیار خالص را تهیه کرد. فرایند تشکیل لایه‌ها به روش تبخیر شامل چندین مرحله فیزیکی است:

- (۱) تبدیل ماده‌ای که باید رونشانی شود به حالت گازی از طریق تبخیر یا تصعید
- (۲) انتقال اتم‌ها (مولکولها) از چشمه تبخیر به زیرلایه توسط گاز حامل
- (۳) رونشانی این ذره‌ها روی زیرلایه
- (۴) رسیدن به دمای مورد نظر و واکنش با گاز واکنش دهنده
- (۵) بازآرایی یا تغییرات پیوند اتم‌ها روی سطح زیرلایه.

### ۳-۴-۱- جزئیات دستگاه تبخیر حرارتی

دستگاه تبخیر حرارتی استفاده شده در این تحقیق در شکل ۳-۴ نشان داده شده است. این دستگاه شامل یک کوره الکتریکی، نیازمند به اتصال به برق تک فاز با ولتاژ ۲۲۰ / ۲۴۰ ولت و فرکانس ۵۰ / ۶۰ هرتز، با لوله‌ای از جنس کوارتز می‌باشد که فشار درون آن توسط سیستم خلأ کنترل می‌شود. بخشهای اصلی ایجاد خلا بالا به شرح زیر است:

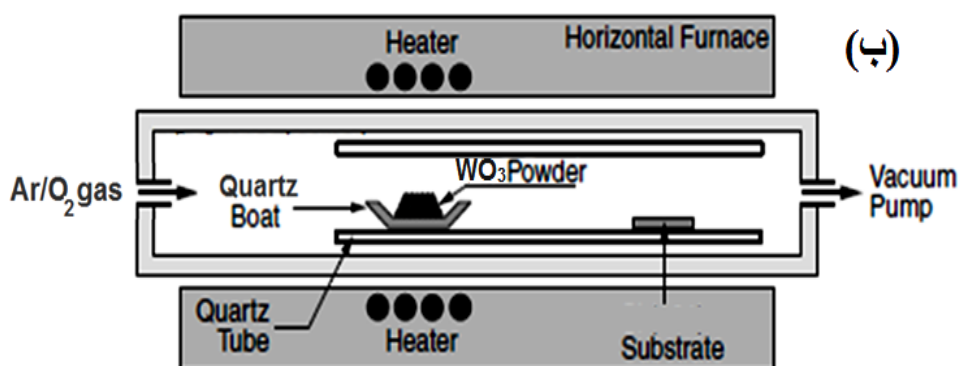
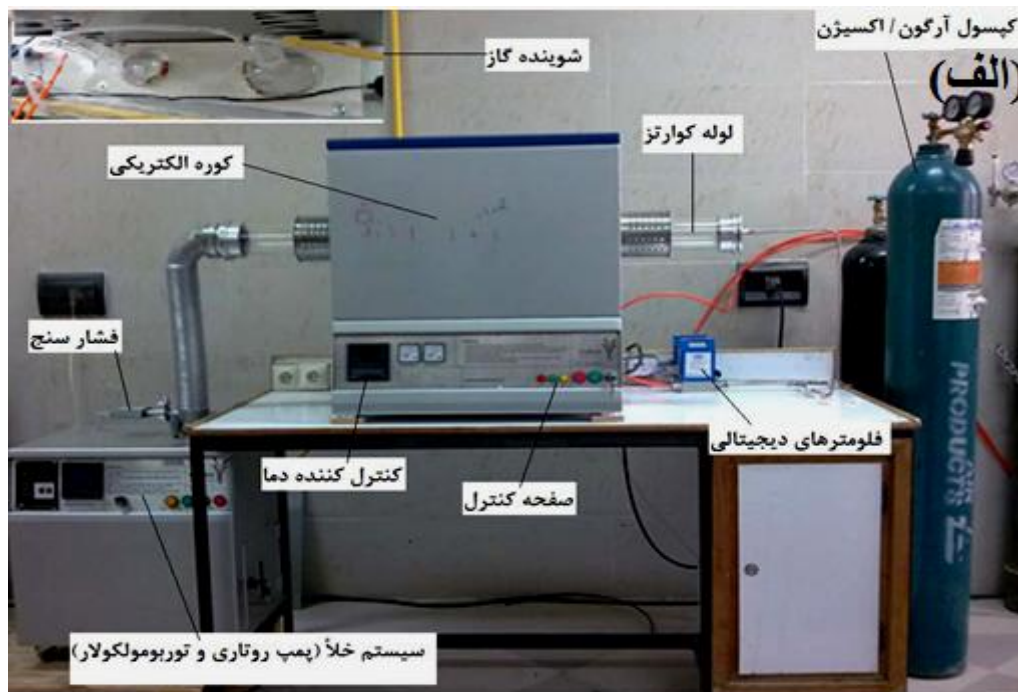
- (۱) پمپ خلا روتاری دو مرحله‌ای

<sup>۱</sup> Chemical Vapor Deposition (CVD)

(۲) پمپ توربومولکولار

(۳) کنترل کننده پمپ توربومولکولار

لازم به توجه است که ابتدا بایستی با استفاده از پمپ روتاری فشار محفظه را به  $10^{-2}$  میلی بار رساند و سپس در صورت نیاز به خلا بالا از پمپ توربومولکولار<sup>۱</sup> بهره‌برداری نمود.



شکل ۳-۴: (الف) دستگاه تبخیر حرارتی استفاده شده در این تحقیق در دانشگاه شاهرود (ب) طرح شماتیک از دستگاه تبخیر حرارتی.

<sup>1</sup> Turbo molecular



از اجزای دیگر دستگاه، سیستم‌های کنترل دما، فلومتر دیجیتالی (مشخص کننده شار گاز های ورودی بر حسب سانتی متر مکعب استاندارد بر دقیقه (sccm)، سیستم شوینده گاز (به منظور تصفیه گازهای خروجی از بخارهای خطرناک و مضر از طریق عبور آن از درون یک مایع مانند آب یا روغن)، سیستم خلأ شامل فشار سنج، پمپ روتاری (با خلأ نهایی Torr<sup>-3</sup> 10<sup>-3</sup>) و پمپ توربو مولکولار (با خلأ نهایی Torr<sup>-7</sup> 10<sup>-7</sup>) می باشد. همراه با این دستگاه از کپسول های حاوی گاز آرگون و گاز اکسیژن خالص (با خلوص بیشتر از ۹۹ درصد) استفاده می شود. لازم به ذکر است که دمای دستگاه توسط کنترل کننده به عنوان جزء اصلی کوره تنظیم می گردد. این دستگاه قابلیت برنامه ریزی برای ایجاد نرخ های گرمایشی / سرمایشی و همچنین تنظیم کوره در دماهای ماندگار را می تواند فراهم سازد.

### ۳-۴-۲- آماده سازی زیر لایه

در روش تبخیر حرارتی در خلا از زیر لایه های سیلیکون استفاده شد. زیر لایه ها را در الکل و استون در دستگاه آلتراسونیک شسته و به مدت ۵ دقیقه در محلول اسید نیتریک (HNO<sub>3</sub>) و آب مقطر به نسبت های مساوی، سپس در محلول آب، آب اکسیژنه و اسید کلریدریک HCl:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O (۴:۱:۱) به مدت ۱۰ دقیقه می جوشانیم. بعد از انجام این مراحل در آب مقطر قرار داده و با گاز بی اثر نیتروژن خشک می کنیم.

### ۳-۴-۳- پارامترهای لایه نشانی

در روش تبخیر حرارتی در خلا پارامترهای گوناگون وجود دارند، که با تغییر هر کدام می توان به نمونه ای با ساختاری متفاوت دست یافت. پارامترهای به کار رفته در این تحقیق به شرح زیر می باشند:

- (۱) مقدار پودر اکسید تنگستن: ۱ گرم
- (۲) دمای سنتز: ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد
- (۳) فاصله زیرلایه تا بوتله: ۲۶ و ۳۰ سانتیمتر
- (۴) نوع و نرخ شار گاز حامل: آرگون، ۱۰۰ sccm
- (۵) نوع و نرخ شار گاز واکنش دهنده: اکسیژن، ۱۵ sccm
- (۶) نرخ گرمایش: ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه
- (۷) نرخ سرمایش: ۵ درجه سانتیگراد بر دقیقه
- (۸) نوع زیرلایه: سیلیکون نوع p با جهت گیری (۱۰۰)
- (۹) زمان لایه نشانی: ۲ ساعت
- (۱۰) فشار خلا:  $10^{-3}$  Torr
- (۱۱) کاتالیست: استفاده نشد.

# فصل چهارم

نتیج و بحث در مورد مورفولوژی، خواص ساختاری و پستی لایه نازک اکسید منگن تنه شده به روش اسپری پیلرولیز و تجزیه حرارتی

تهیه شده به روش اسپری پیلرولیز و تجزیه حرارتی

## ۴-۱: مقدمه

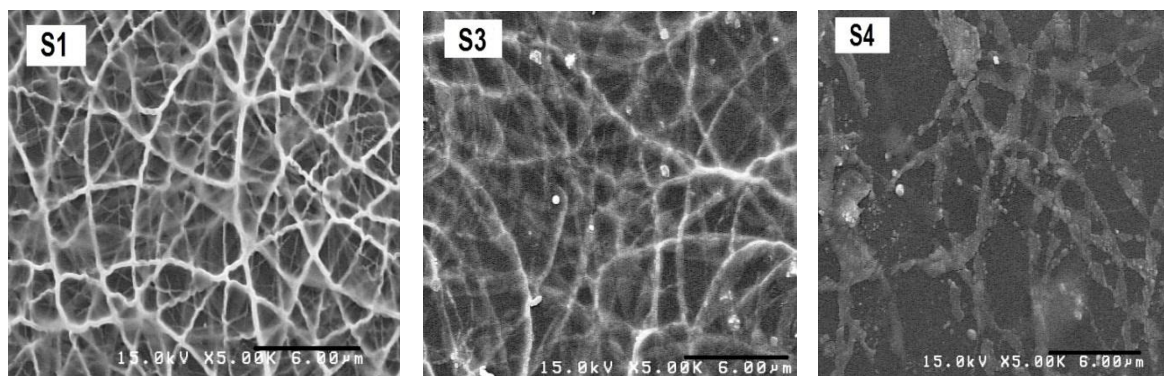
تعیین مشخصات اپتیکی و ساختاری و مورفولوژی سطح لایه نازک اکسید تنگستن ( $WO_3$ ) از اهمیت زیادی برخوردار می باشد. از این رو به بررسی این نوع از خواص فیزیکی برای لایه نازک و نانوساختارهای تهیه شده به دو روش اسپری پیلو لیز و تبخیر حرارتی پرداخته ایم. پارامترهای مورد بررسی در این تحقیق توسط دستگاه اسپری پیلو لیز شامل مطالعه اثر دمای زیرلایه، آهنگ اسپری، بازپخت لایه نازک، تغییر نوع زیرلایه، مولاریته محلول، حجم محلول و اثر اضافه کردن متانل به عنوان حلال می باشند. همچنین اثر فاصله زیرلایه از بوتله توسط دستگاه تبخیر حرارتی مورد مطالعه قرار گرفت. مورفولوژی سطح نمونه ها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM; Hitachi S-4160) انجام شده است. بررسی خواص ساختاری نمونه ها از طریق طیف پراش پرتو ایکس (XRD) توسط دستگاه مدل Buker AXS با طول موج ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ )  $CuK\alpha$  در بازه زاویه ای  $2\theta = 20-70$  درجه انجام گرفته است. از جمله اطلاعاتی که می توان از داده های این طیف بدست آورد شامل تعیین نوع ساختار، جهت گیری صفحات براگ، ثابت های شبکه و اندازه بلورک ها می باشد. به منظور بررسی خواص اپتیکی نمونه ها اندازه گیری طیف فوتولومینسانس (PL) در دمای اتاق توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر فلئورسانس مدل (Cary Eclipse fluorescence spectrophotometer) شامل قوس لامپ زنون با طول موج برانگیختگی  $256 \text{ nm}$  در گستره طول موج  $300-600 \text{ nm}$  و همچنین از اندازه گیری طیف های عبوری نمونه ها توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis مدل Shimadzu UV-1800 در گستره طول موج  $300-1000 \text{ nm}$  برای نمونه های اکسید تنگستن استفاده شده است. با استفاده از داده های حاصل از اندازه گیری طیف های عبوری می توان ضخامت و اندازه گاف انرژی را محاسبه کرد.

#### ۲-۴: بررسی تاثیر دمای زیر لایه بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید تنگستن

در این بخش به مطالعه لایه های نازک اکسید تنگستن که جزئیات مربوط به شرایط آزمایشگاهی آنها در بخش ۳-۳-۳ آمده است و با روش اسپری پایدولیز بر روی زیر لایه شیشه در دماهای  $300^{\circ}\text{C}$ ،  $350^{\circ}\text{C}$ ،  $400^{\circ}\text{C}$  و  $450^{\circ}\text{C}$  لایه نشانی شدند (به ترتیب نمونه های S1 - S4) می پردازیم. این مطالعه مشتمل بر بررسی وابسته به مورفولوژی سطح توسط تصاویر SEM، ساختار نمونه ها طیف XRD و مشخصات نوری آنها طیف های عبوری و جذبی و همچنین طیف فتولومینسانس (PL) می باشد.

#### الف) مطالعه مورفولوژی سطح لایه ها

به منظور مطالعه مورفولوژی سطح نمونه ها از تصاویر SEM آنها استفاده شد. شکل ۴-۱ تصاویر بدست آمده از نمونه های S1، S3 و S4 را نشان می دهد. تصاویر در مقیاس  $6\ \mu\text{m}$  نشان داده شده اند. تصویر مربوط به نمونه S1 نشانگر رشته های خمیده در هم تنیده (به ضخامت  $200\ \text{nm}$ ) هستند که به مرور با افزایش دما (نمونه های S3 و S4) پیوستگی و تراکم خود را از دست داده اند و به صورت لایه ای نازک درآمده اند.



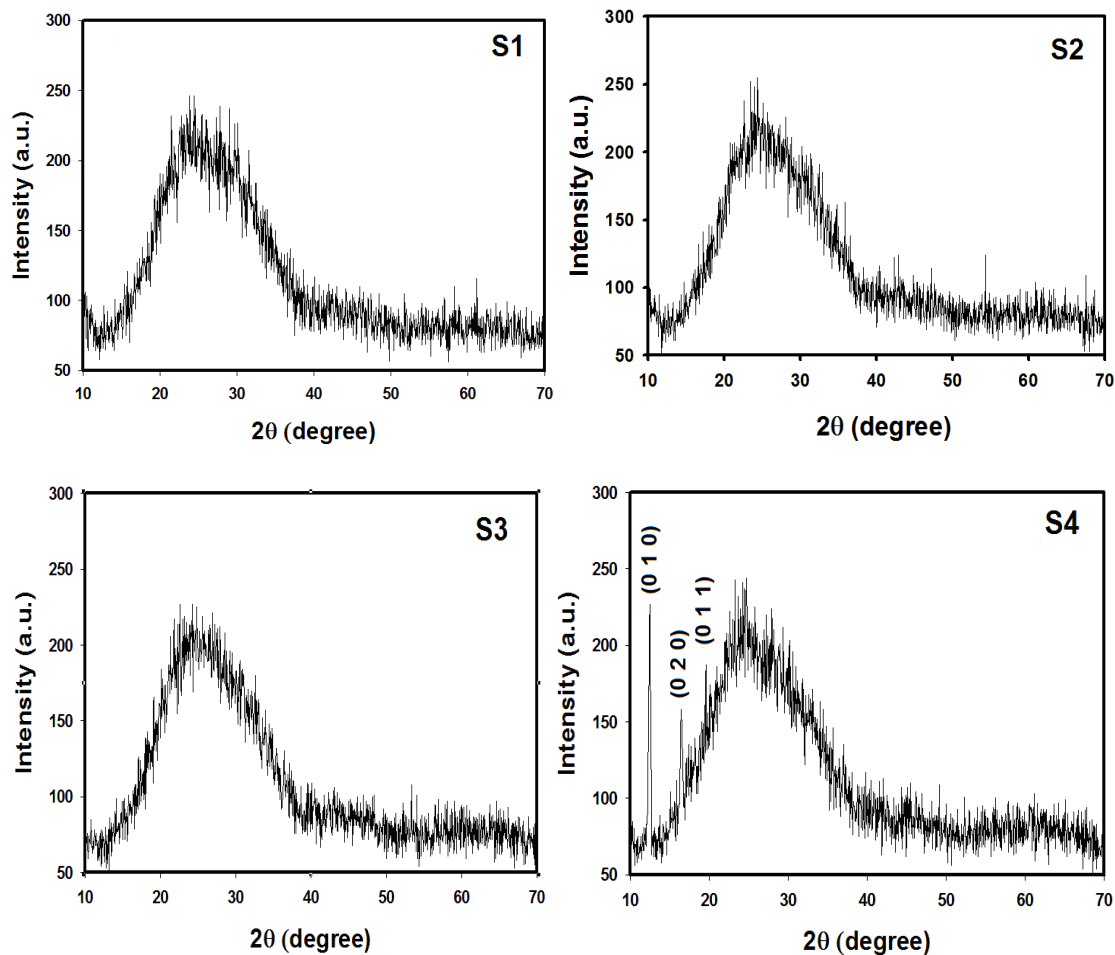
شکل ۴-۱: مورفولوژی سطح نمونه ی رشد داده شده برای نمونه های S1، S3 و S4.

ب) مطالعه خواص ساختاری لایه‌ها با استفاده از طیف پراش پرتو ایکس (XRD)

طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌ها در شکل ۴-۲ نشان داده شده است. طیف‌ها بیانگر این است که برای لایه‌های رشد داده شده در دماهای  $300^{\circ}\text{C}$ ،  $350^{\circ}\text{C}$  و  $400^{\circ}\text{C}$  قله مشخصی ظاهر نشده است که بیانگر طبیعت آمورف در این لایه‌ها می‌باشد. ولی با افزایش دمای زیرلایه به  $450^{\circ}\text{C}$  قله‌هایی وابسته با صفحات بلوری (۰۲۰) و (۰۱۱) با ساختار اورتورمبیک با ثابت شبکه‌های  $a=5/247$ ،  $b=10/785$ ،  $c=5/144$  آنگستروم تشکیل شده‌اند. علاوه بر این قله‌ای با صفحات بلوری (۰۱۰) در زاویه پراش  $12/43^{\circ}$  درجه  $2\theta$  مربوط به  $\text{W}_5\text{O}_{14}$  رشد پیدا کرده است. اطلاعات ساختاری مربوط به قله ارجح این نمونه شامل تمام پهنا در نیمه ماکزیمم ( $\beta$ ) در جدول ۴-۱ آمده است. با به کارگیری این داده‌ها در رابطه شرر، فرمول (۲-۲)، اندازه بلورک‌های نمونه بدست می‌آید، که در جدول ۴-۱ آورده شده است.

جدول ۴-۱: نتایج آنالیز XRD برای قله ارجح با جهت‌گیری (۱ ۱ ۰)، نمونه S4.

دمای زیرلایه ( $^{\circ}\text{C}$ )	۴۵۰
زاویه براگ وابسته به قله بیشینه (درجه)	۱۹/۵۰
تمام پهنا در نیمه ماکزیمم ( $\beta$ ) (رادیان)	۰/۰۰۴
اندازه بلورک‌ها (nm)	۳۵

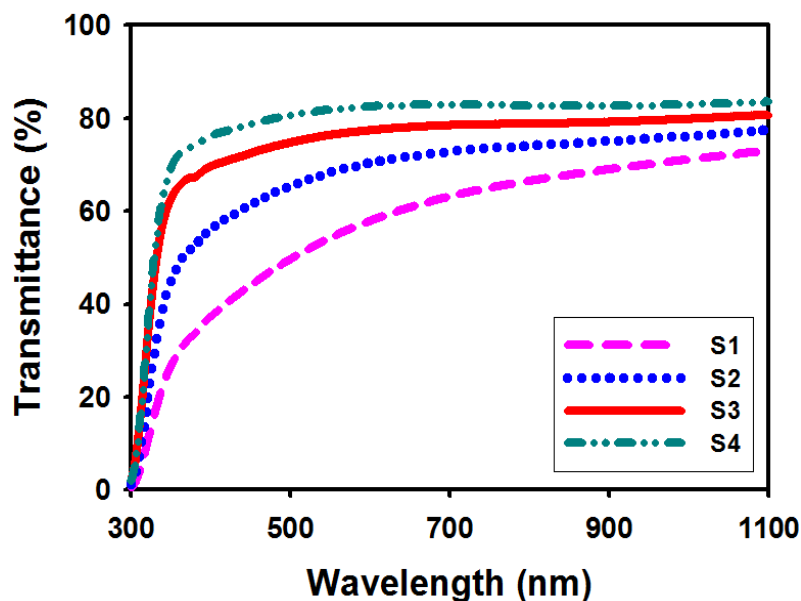


شکل ۴-۲: طیف XRD نمونه های با دمای زیرلایه: (S1)  $300^{\circ}\text{C}$ ، (S2)  $350^{\circ}\text{C}$ ، (S3)  $400^{\circ}\text{C}$  و (S4)  $450^{\circ}\text{C}$ .

### ج) مطالعه خواص اپتیکی لایه ها با استفاده از طیف عبور و بازتاب اپتیکی

با استفاده از دستگاه طیف سنج نوری طیف عبوری نمونه ها بدست آمد که در (شکل ۴-۳) ارائه گردیده است. با توجه به این نتایج می توان دریافت که با افزایش دمای زیرلایه، نمونه رشد یافته از میزان شفافیت بالاتری برخوردار می باشد؛ به طوری که میانگین عبور نور در ناحیه نور مرئی برای نمونه S1 در حدود ۵۰ درصد و در ناحیه فروسرخ به حدود ۶۵ درصد رسیده است. این درحالی است که میانگین عبور نور در ناحیه نور مرئی برای نمونه S4 در حدود ۸۰ درصد و در ناحیه فروسرخ به حدود ۸۳ درصد افزایش

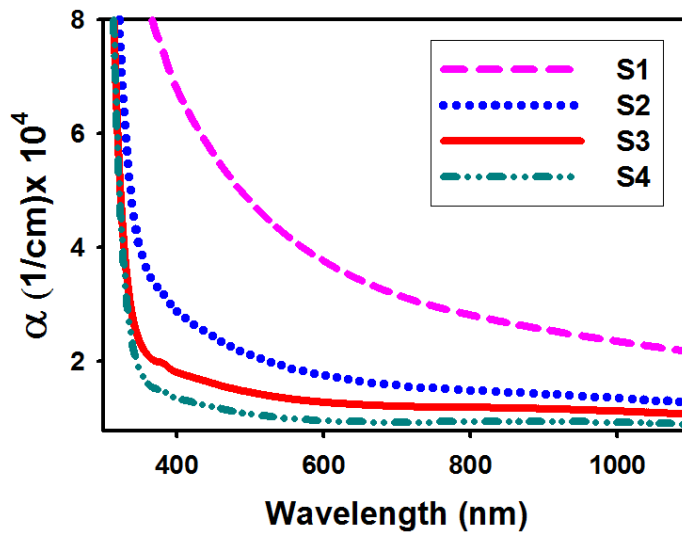
یافته است. علت این افزایش با توجه به نتایج XRD به دلیل کاهش پراکندگی فوتون‌ها از حالت آمورف به بلوری می‌باشد. لازم به ذکر است که میزان طیف عبوری در ناحیه مرئی در طول موج  $\lambda \approx 500 \text{ nm}$  بدست آمده در نمونه‌های ما به میزان ۲-۳ برابر بیشتر از نتایج گزارش شده (بخش ۱-۳-۱) می‌باشد.



شکل ۴-۳: درصد عبور نوری لایه‌های نازک اکسید تنگستن برای نمونه‌های با دمای زیرلایه (S1) ۳۰۰، (S2) ۳۵۰، (S3) ۴۰۰ و (S4) ۴۵۰°C.

ضخامت لایه‌ها (t) با استفاده از داده‌های طیف عبوری (T) توسط نرم‌افزار پوما تخمین زده شد. این ضخامت‌ها در نمونه‌های S1 - S4 به ترتیب برابر ۱۴۵، ۱۹۸، ۲۱۰ و ۲۶۹ nm بدست آمد. با استفاده از این کمیت و استفاده از قانون لامبرت (فرمول ۲-۳) ضریب جذب ( $\alpha$ ) نمونه‌ها محاسبه شد (شکل ۴-۴).

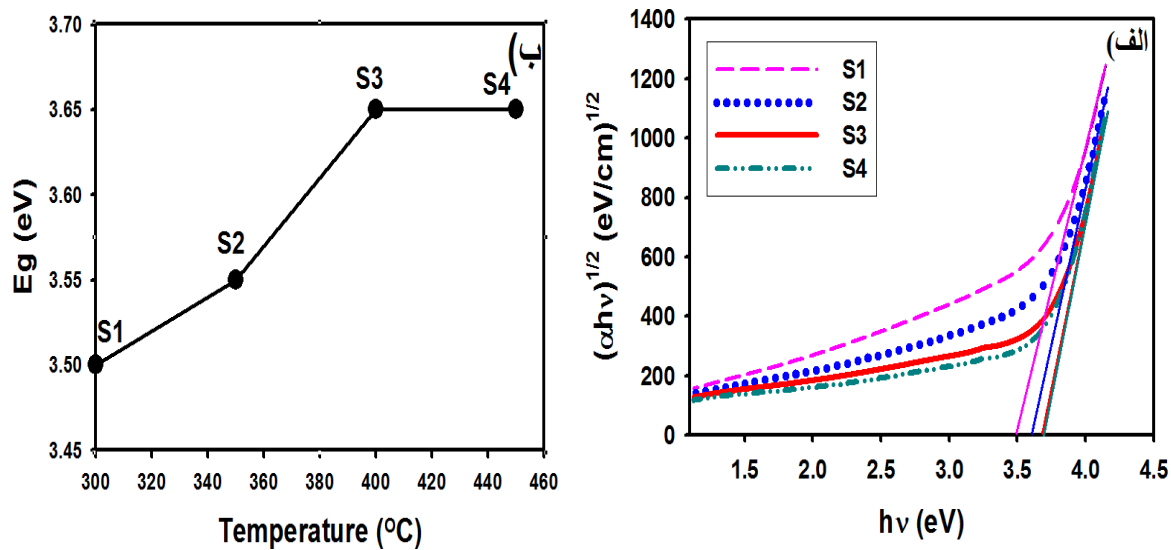




شکل ۴-۴: منحنی ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه‌های با دمای زیرلایه (S1) ۳۰۰، (S2) ۳۵۰، (S3) ۴۰۰ و (S4) ۴۵۰°C.

در طول موج‌های بلند ضریب جذب کاهش می‌یابد. این مشاهده بیانگر این است که در این ناحیه طول موجی، انرژی فوتون‌های فرودی کوچکتر از گاف نواری ماده بوده و در نتیجه جذب چندانی رخ نمی‌دهد. در حالی که در انرژی‌های بالاتر بر اثر گذار الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار رسانش ضریب جذب افزایش می‌یابد. این روند تغییرات در عبور اپتیکی لایه‌ها و همچنین کاهش در جذب بر حسب دمای زیرلایه با نتایج گزارش شده توسط داباس و همکاران [۱۱] که در شکل (۱-۶) و جدول (۱-۲) نشان داده شده است، مطابقت دارد.

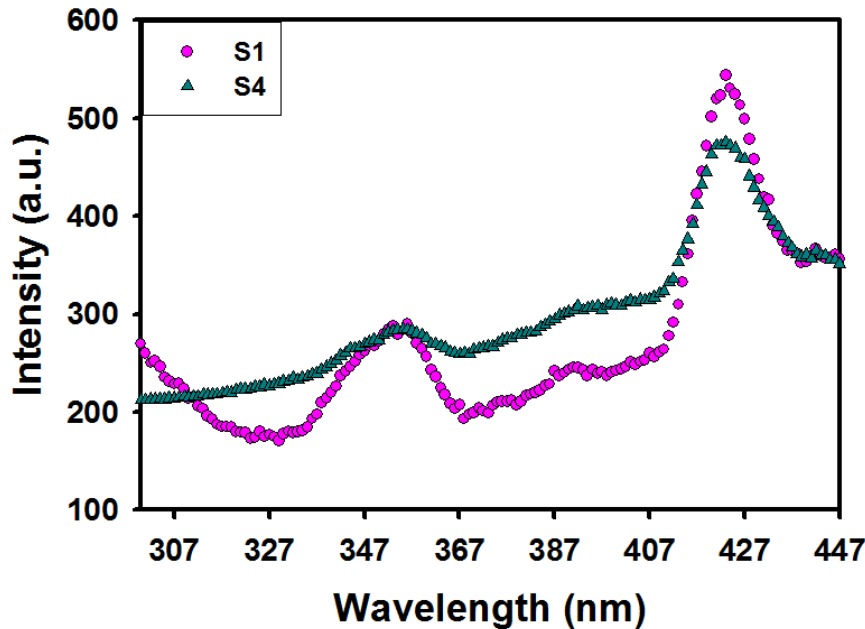
به منظور تعیین بزرگی گاف نواری غیر مستقیم (بخش ۲-۴-۳) در این نمونه‌ها از معادله (۲-۴) استفاده کرده‌ایم. این کار با تحلیل داده‌ها در نمودار  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  بر حسب  $h\nu$  و برونیابی مقادیر بدست آمده در ناحیه انرژی بالا با محور افقی امکانپذیر است (شکل ۴-۵ الف). نتایج حاصل از این عملیات در شکل (۴-۵ ب) نشان داده شده است. این مقادیر قابل مقایسه با دیگر گزارشات می‌باشد [۱۱، ۱۵] که در حدود ۳/۵ eV است.



شکل ۴-۵: الف) تغییرات  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  بر حسب  $h\nu$  و ب) تغییرات  $E_g$  بر حسب دمای زیر لایه.

#### د) مطالعه طیف فتولومینسانس لایه‌ها

خواص گسیلی اکسید تنگستن، به دلیل این که یک نیم‌رسانای با گاف نواری غیرمستقیم با بازده گسیل ضعیف می‌باشد، کمتر مورد توجه قرار گرفته است [۲۹،۶،۴]. اما در این نمونه‌ها توانستیم به فتولومینسانس (PL) با قله‌های با شدت قابل آشکار در دمای اتاق دست پیدا کنیم. شکل ۴-۶ طیف‌های PL بدست آمده که با طول موج برانگیختگی ۲۵۶ nm حاصل آمده است را برای نمونه‌های S1 و S4 نشان می‌دهد. قله‌های قابل تشخیص به ترتیب متناظرند با ۳/۵ eV (۳۵۵ nm)، در ناحیه UV، ۲/۹ eV (۲۷۷ nm) به رنگ آبی که به ترتیب به گذار بین نواری و ترازهای وابسته به ناکاملیهای بلوری و تهی‌جای اکسیژن مربوط می‌شوند [۳۰،۲۹،۴]. از مقایسه این طیف‌ها ملاحظه می‌شود که قله‌های وابسته به گسیل آبی در هر دو نمونه از شدت نسبی بیشتری نسبت به گسیل UV برخوردارند، و این در حالی است که گسیل آبی در نمونه S4 ضعیف‌تر از نمونه S1 می‌باشد. قله ضعیف وابسته به ناکاملیهای بلوری نشانگر کیفیت بلوری بهتر در این نمونه در قیاس با نمونه دیگر می‌باشد. این نتایج با داده‌های ساختاری این لایه‌ها مطابقت دارد.



شکل ۴-۶: طیف‌های PL با طول موج برانگیختگی ۲۵۶ nm برای نمونه‌های S1 (با دمای زیرلایه ۳۰۰ °C) و نمونه S4 (با دمای زیرلایه ۴۵۰ °C).

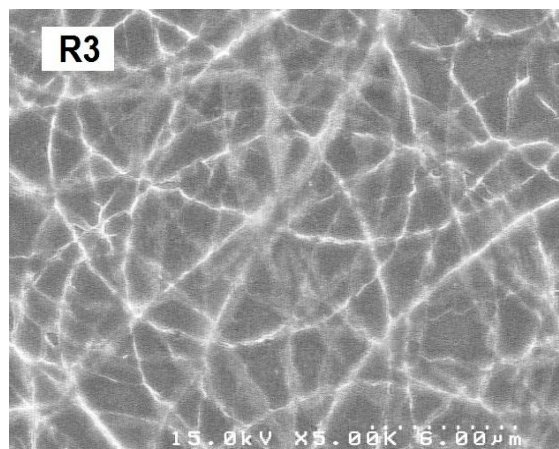
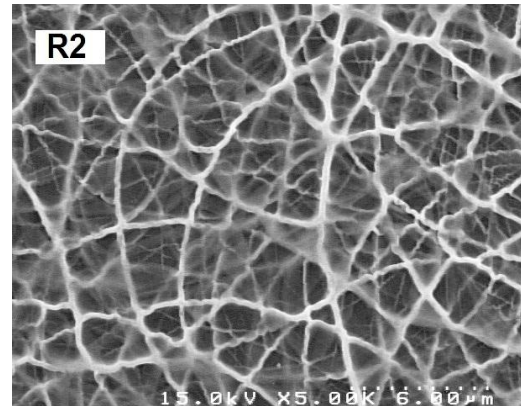
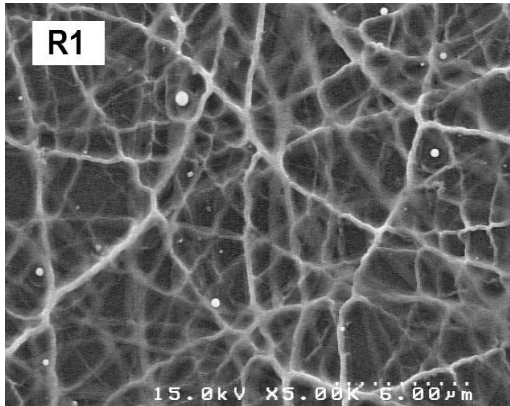
### ۴-۳) بررسی تاثیر آهنگ اسپری بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید تنگستن

لایه‌های نازک اکسید تنگستن از محلول اولیه تنگستات آمونیم با غلظت ۰/۰۱ مولار برای نمونه‌های R1، R2 و R3 به ترتیب با آهنگ‌های ۱۸ ml/min، ۵ ml/min و ۱ ml/min به روش اسپری پایدولیز بر روی زیرلایه‌های شیشه در دمای ۳۰۰°C لایه نشانی شدند. در ادامه به مطالعه مورفولوژی سطح این نمونه‌ها و نیز مشخصات ساختاری، طیف عبوری، طیف بازتاب و طیف فتولومینسانس آنها می‌پردازیم.

### الف) مطالعه مورفولوژی سطح لایه‌های نازک اکسید تنگستن

شکل ۴-۷ مورفولوژی سطح نمونه‌های R1، R2 و R3 را با مقیاس ۶ μm نشان می‌دهد. تصاویر هر سه نمونه نشانگر تشکیل نانو فیبرهای مشبک در اندازه‌های مختلف هستند که متناظر با کارهای

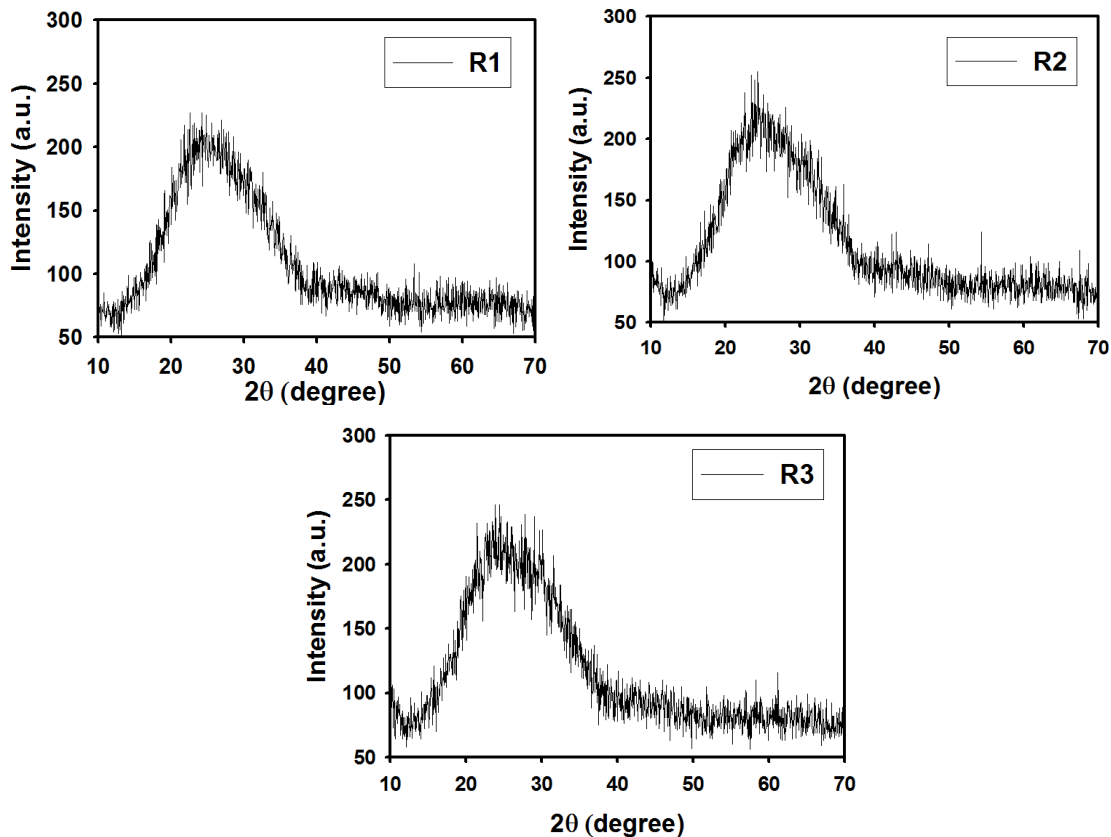
داباس و همکاران [۲۴]، پاتیل و همکاران [۱۷] می باشد. در نمونه R1 اندازه این فیبرها در حدود ۲۴۰ nm در نمونه R2 در حدود ۲۰۰ nm و در نمونه R3 حدود ۶۰ تا ۱۲۰ nm می باشد.



شکل ۴-۷: مورفولوژی سطح نمونه ی رشد داده شده برای نمونه های S1, S3 و S4.

(ب) بررسی خواص ساختاری لایه ها با استفاده از طیف پراش پرتو ایکس (XRD)

شکل ۴-۸ اثر تغییر آهنگ اسپری بر روی خواص ساختاری لایه های نازک اکسید تنگستن را نشان می دهد. تصاویر بیانگر این است که لایه های رشد داده شده همگی از یک طبیعت آمورف برخوردارند.

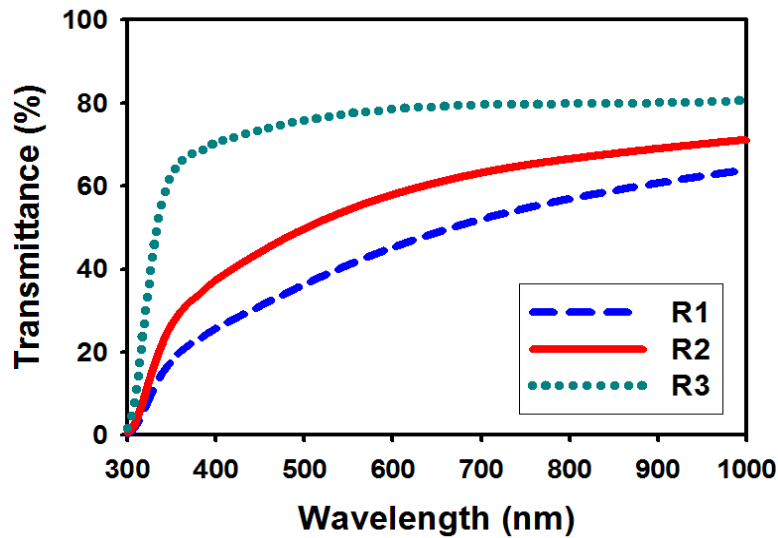


شکل ۴-۸: طیف XRD نمونه های با آهنگ اسپری (R1) ۱۸ ml/min، (R2) ۵ ml/min و (R3) ۱ ml/min.

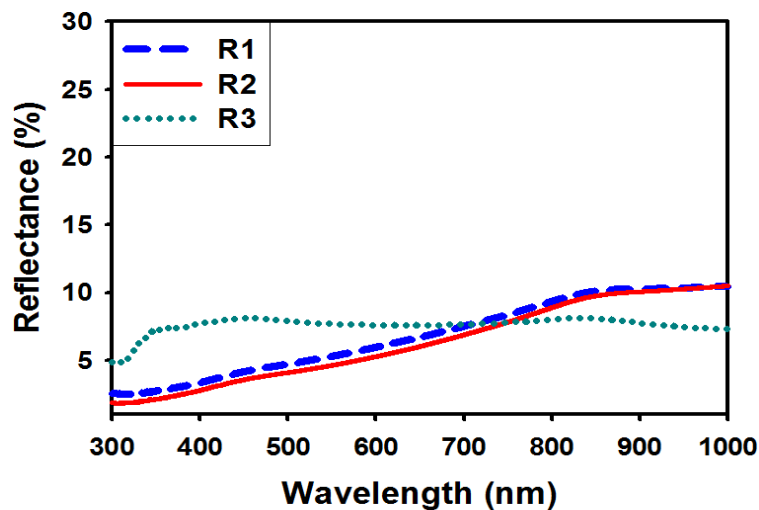
### ج) مطالعه خواص اپتیکی لایه ها با استفاده از طیف عبور و بازتاب اپتیکی

شکل های ۴-۹ و ۴-۱۰ به ترتیب طیف عبور اپتیکی و بازتاب را در این نمونه ها در بازه طول موجی ۳۰۰ تا ۱۰۰۰ nm نشان می دهند. همان گونه که مشاهده می شود با کاهش آهنگ افشاندن محلول اگرچه بازتاب لایه ها تغییر چندانی پیدا نکرده است (۷٪)، اما عبور اپتیکی آنها افزایش یافته است. به طوری که میزان طیف عبوری در ناحیه مرئی در طول موج  $\lambda \approx 500$  nm برای نمونه های R1، R2 و R3 به

ترتیب ۳۶، ۵۰ و ۷۶ درصد می باشد. این نتایج تاییدی بر شفافیت اکسید تنگستن در ناحیه مرئی است که آن را برای قطعات اپتوالکترونیکی مناسب می سازد [۲۴].



شکل ۴-۹: درصد عبور نوری لایه های نازک اکسید تنگستن در نمونه های با آهنگ های اسپری متفاوت.

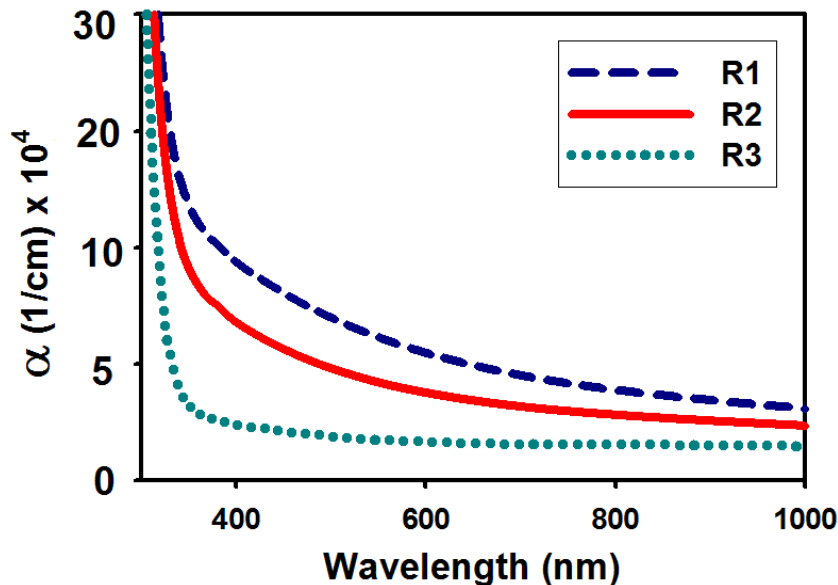


شکل ۴-۱۰: طیف بازتاب لایه های نازک اکسید تنگستن برای نمونه های با آهنگ های اسپری متفاوت.

ضخامت لایه ها (t) با استفاده از داده های طیف عبوری (T) در سه نمونه توسط نرم افزار پوما

محاسبه شد. ضخامت نمونه های R1، R2 و R3 به ترتیب برابر ۱۴۵، ۱۵۰ و ۱۹۰ nm بدست آمد. با

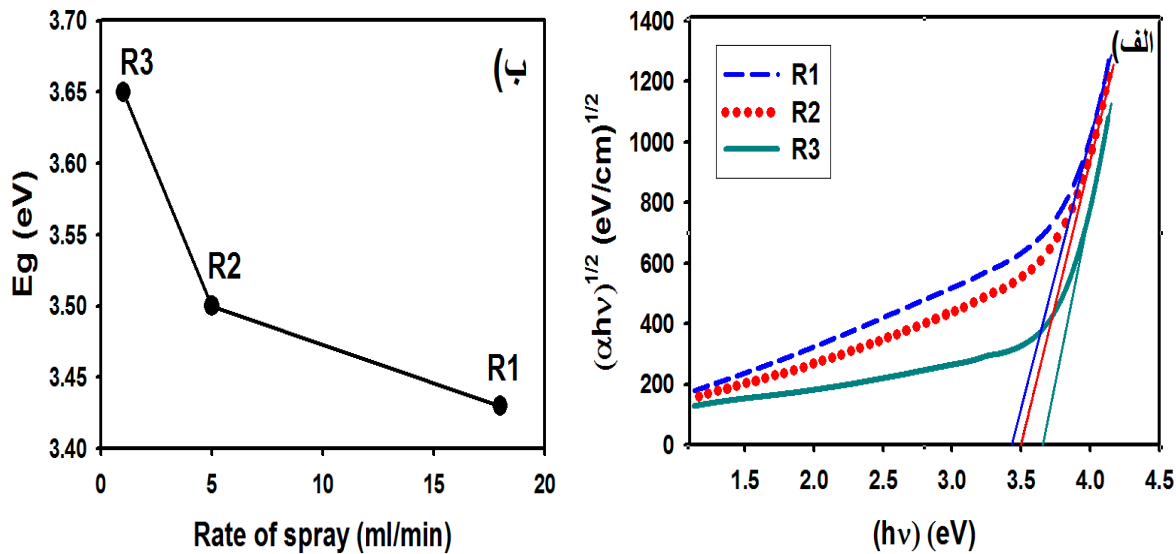
اطلاع از داده های طیف عبوری نمونه ها (شکل ۴-۹)، مقادیر ضخامت نمونه ها و به کمک قانون لامبرت (فرمول ۲-۳) می توان ضریب جذب لایه ها را بدست آورد. شکل ۴-۱۱ نشانگر این است که نمونه ها از جذب بالا ( $\approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) در ناحیه طول موجی فرابنفش برخوردار می باشند.



شکل ۴-۱۱: منحنی ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه های با آهنگ اسپری متفاوت.

با معلوم شدن طیف جذب لایه ها می توان بزرگی گاف نواری غیرمستقیم نمونه ها را با کمک نمودار  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  بر حسب  $h\nu$  به روش شرح داده شده در بخش (۲-۴-۳)، به دست آورد (شکل ۴-۱۲). نتایج بدست آمده حاکی از آن است که با کاهش آهنگ افشاندن گاف نواری پهن تر شده است به طوری که برای نمونه R1 برابر  $3/43 \text{ eV}$ ، برای نمونه R2 برابر  $3/50 \text{ eV}$  و برای نمونه R3 برابر  $3/65 \text{ eV}$  می باشد. افزایش گاف نواری با توجه به شواهد بدست آمده در طیف PL، که در ادامه به بررسی آن می پردازیم، می تواند حاصل کاهش حالت های جایگزیده در گاف نواری ناشی از وجود نقایص ساختاری وابسته به تهیج های اکسیژن و باشد. انرژی های گاف نواری بدست آمده برای لایه نازک تنگستن مشابه

گاف نواری گزارش شده توسط داباس و همکاران [۱۱] و پاتیل و همکاران [۱۲] ریگرایی و همکاران [۲۵] می‌باشد.

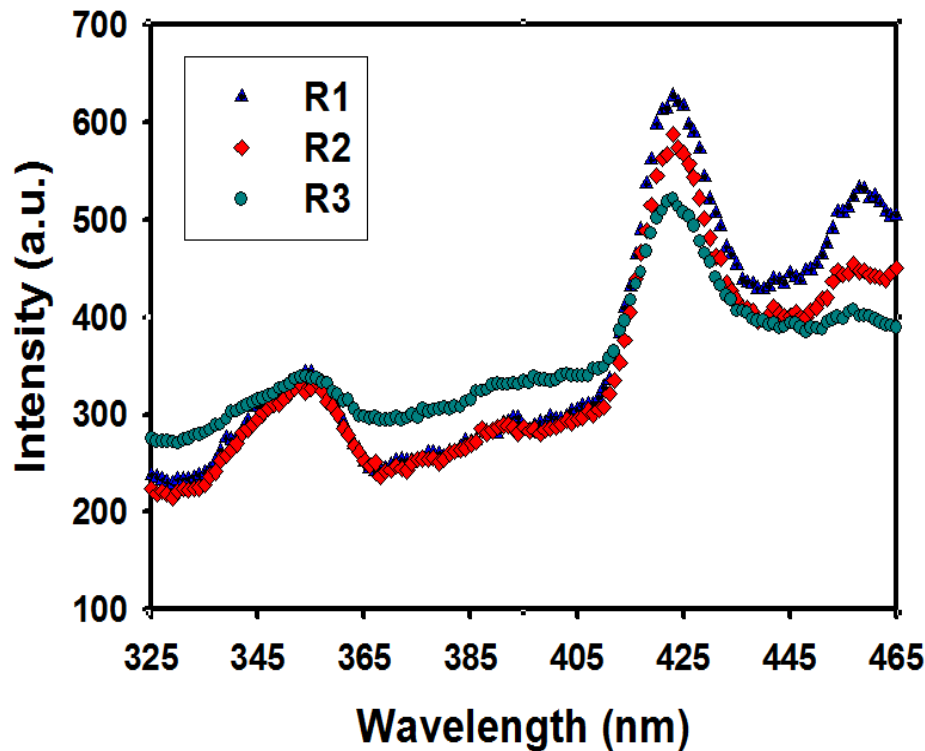


شکل ۴-۱۲: الف) منحنی  $(\alpha hv)^{1/2}$  بر حسب  $hv$  و ب) تغییرات گاف نواری  $E_g$  در نمونه‌های رشد یافته در شرایط آهنگ اسپری متفاوت.

#### د) مطالعه و بررسی فتولومینسانس لایه‌های نازک اکسید تنگستن

شکل ۴-۱۳ طیف‌های PL بدست آمده که با طول موج برانگیختگی ۲۵۶ nm حاصل آمده است را برای هر سه نمونه نشان می‌دهد. قله‌های قابل تشخیص به ترتیب با ۳/۵ eV (۳۵۴ nm)، در ناحیه UV، ۲/۹ eV (۴۲۳ nm) به رنگ آبی متناظرند. طبق گزارش‌های فنچ و همکاران [۱۴] و لی و همکاران [۱۶]، نشر UV نمونه‌ها می‌تواند مربوط به گذار بین نواری و نشر آبی نمونه‌ها می‌تواند ناشی از تهیج‌های اکسیژن باشد. از مقایسه این طیف‌ها ملاحظه می‌شود که قله‌های وابسته به گسیل آبی در هر دو نمونه از شدت نسبی بیشتری نسبت به گسیل UV برخوردارند. گسیل آبی با کاهش اسپری کاهش یافته است که این بیانگر کم شدن میزان تهیج‌های اکسیژن می‌باشد.





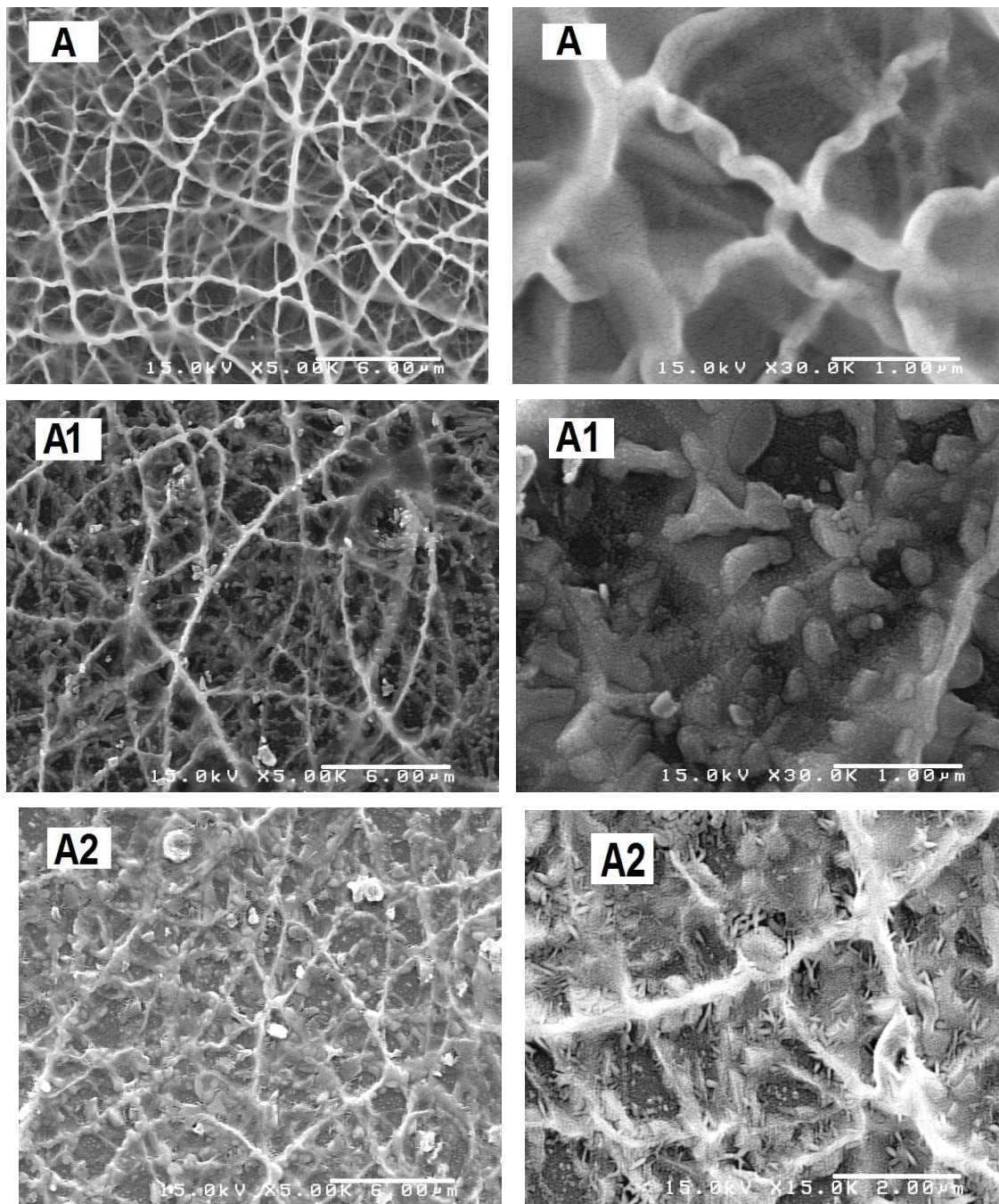
شکل ۴-۱۳: طیف‌های PL با طول موج برانگیختگی ۲۵۶ nm برای نمونه‌های R1، R2 و R3

#### ۴-۴: بررسی تاثیر بازپخت بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید تنگستن

لایه نازک اکسید تنگستن از محلول اولیه تنگستات آمونیم (بخش ۳-۳-۳) در دمای  $300^{\circ}\text{C}$ ، به روش اسپری پایدولیز لایه نشانی شد، که نمونه A نام گرفت و سپس تحت عملیات بازپخت در دماهای  $450^{\circ}\text{C}$  و  $500^{\circ}\text{C}$  در شرایط هوا به مدت دو ساعت قرار گرفت، که به ترتیب A1 و A2 نامگذاری شد. در ادامه نتایج مربوط به مورفولوژی سطح، خواص ساختاری و اپتیکی نمونه‌ها پرداخته‌ایم.

#### الف) مطالعه و بررسی مورفولوژی سطح لایه‌های نازک اکسید تنگستن

مورفولوژی سطح نمونه‌های A، A1 و A2 در شکل ۴-۱۴ مورد بررسی قرار گرفت.



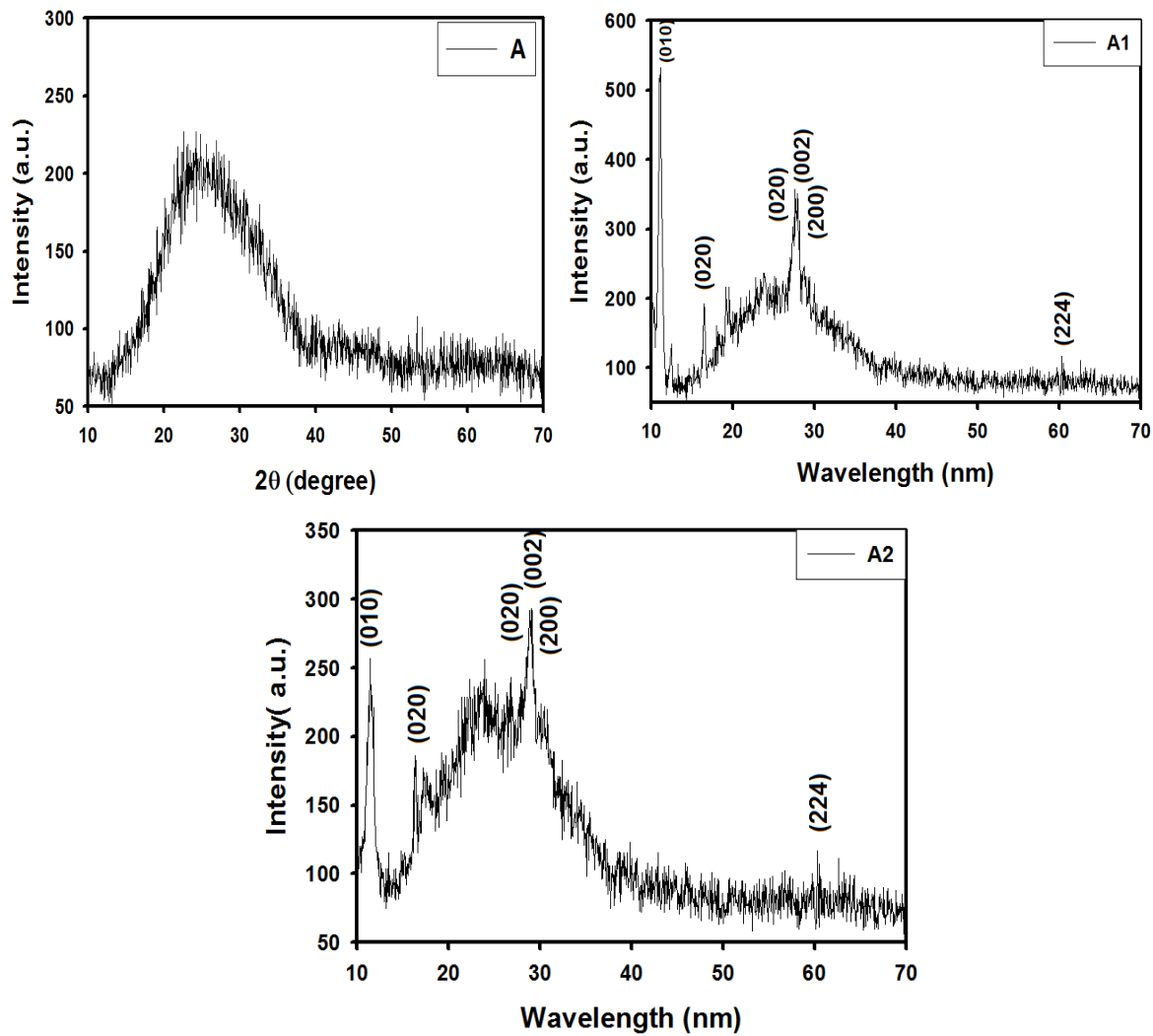
شکل ۴-۱۴: مورفولوژی سطح نمونه های A، A1 و A2.

تصاویر ستون سمت چپ مقیاس  $6 \mu\text{m}$  و ستون سمت راست تصاویر را در مقیاس کوچکتر نمایش می‌دهند. مورفولوژی سطح نمونه ها فیبرهای به هم پیچیده‌ای را نشان می‌دهد. قطر فیبرهای

نمونه A حدود ۲۰۰ nm تخمین زده شده است. در سطح نمونه A1 علاوه بر فیبرهای در اندازه ۱۰۰ nm دانه های حدود ۸۰ nm نیز رشد پیدا کرده اند. در نمونه A2 شاخه های ریزی با قطر ۴۰ nm در تصویر مشاهده می شود. به طور کلی به نظر می رسد در تصاویر بازپخت شده فیبرهای شکل گرفته به مرور ناپدید شده و سطح زمینه زیرتر شده است.

### ب) مطالعه خواص ساختاری لایه ها با استفاده از طیف پراش پرتو ایکس (XRD)

شکل (۴-۱۵) ساختار لایه های نازک را قبل و بعد از بازپخت نشان می دهد. نمونه قبل از بازپخت دارای ساختار آمورف بوده و پس از بازپخت ساختاری بسببوری بدست آورده است. به طوری که در آنها قله هایی وابسته به صفحات (۰۱۰)، (۰۲۰)، (۰۰۲)، (۲۰۰) و (۲ ۲ ۴) تشکیل شده اند. در نمونه A1 قله مربوط به  $W_5O_{14}$  با صفحات بلوری (۰ ۱ ۰) در زاویه پراش  $2\theta = 11/08$  درجه، مشاهده می شود. در نمونه A1 و A2 قله با صفحات بلوری (۰۰۲) به ترتیب در زاویه پراش  $2\theta = 27/61$  و  $2\theta = 29/07$  درجه، مرتبط با فاز  $WO_3$  ساختار مونوکلینیک، نسبت به سایر قله ها شدت بیشتری دارند. این نتایج نشانگر آن است که در مقایسه با نمونه های گزارش شده توسط داباس و همکاران [۱۱] (بخش ۱-۳-۴) از سمتگیری مشابهی برخوردارند. اطلاعات ساختاری مربوط به این نمونه ها شامل تمام پهنا در نیمه ماکزیمم ( $\beta$ ) در جدول ۲-۴ آمده است. با به کارگیری این داده ها در رابطه شرر، فرمول (۲-۲)، اندازه بلورک های نمونه نیز بدست می آید. نتایج حاکی از آن است که با افزایش دمای بازپخت علاوه بر متبلور شدن، منجر به افزایش در اندازه بلورک ها شده است.



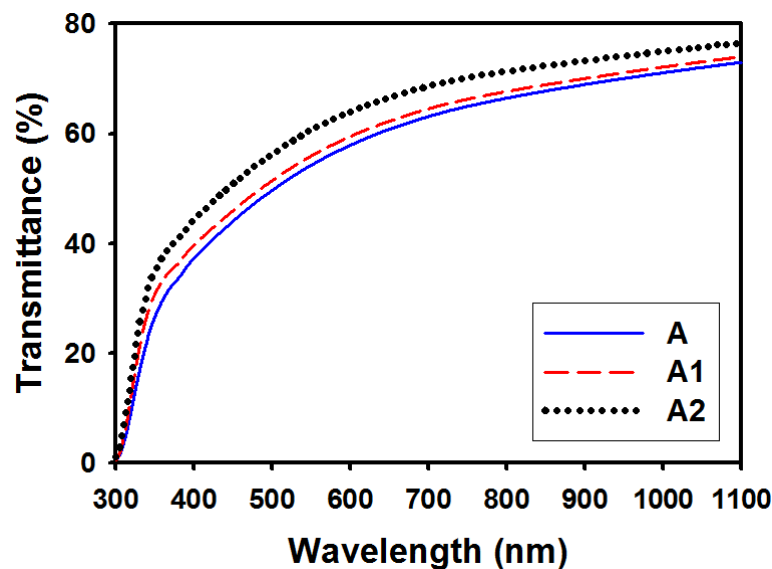
شکل ۴-۱۵: طیف XRD نمونه های نمونه های A، A1 و A2

جدول ۴-۲: نتایج آنالیز XRD برای نمونه های A1 و A2..

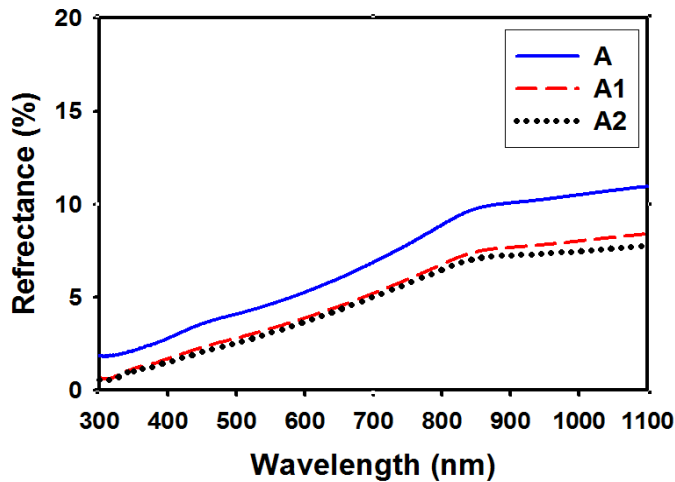
دمای بازپخت	۴۵۰°C	۵۵۰ °C
زاویه (۲θ) قله بیشینه جهت گیری (۱۱۲)	۲۷/۶۱	۲۹/۰۷
تمام پهنا در نیمه ماکزیمم (β)، رادیان	۰/۰۱۲۸	۰/۰۱۱
اندازه بلورکها (nm)	۱۱	۱۵

ج) مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها با استفاده از طیف عبور و بازتاب اپتیکی

شکل های (۴-۱۶) و (۴-۱۷) طیف عبوری و بازتاب نمونه‌ها را در شرایط قبل و بعد از بازپخت نشان می‌دهند. با توجه به این نتایج می‌توان دریافت که با افزایش دمای بازپخت، نمونه از میزان شفافیت بالاتر برخوردار شده است، به طوری که عبور نور در ناحیه نور مرئی ( $\lambda \approx 550 \text{ nm}$ ) برای نمونه A، در حدود ۵۴ درصد، برای نمونه A1، ۵۶ درصد و برای نمونه A2، ۶۱ درصد می‌باشد. این درحالی است که در طی فرایند بازپخت بازتاب کاهش می‌یابد، به طوری که ضریب بازتاب در ناحیه مرئی در نمونه A به حدود ۴/۵ درصد، برای نمونه A1 به حدود ۳/۴ درصد و در نمونه A2، به حدود ۳/۱ درصد می‌رسد. این روند افزایشی تغییرات در عبور اپتیکی لایه‌ها با افزایش دمای بازپخت با نتایج گزارش شده توسط داباس و همکاران [۱۱] که در بخش (۱-۳-۴) نشان داده شده است، مطابقت دارد. این تغییرات می‌تواند ناشی از بهبود ساختار بلوری لایه (افزایش در ابعاد بلورک‌ها) پس از بازپخت باشد.

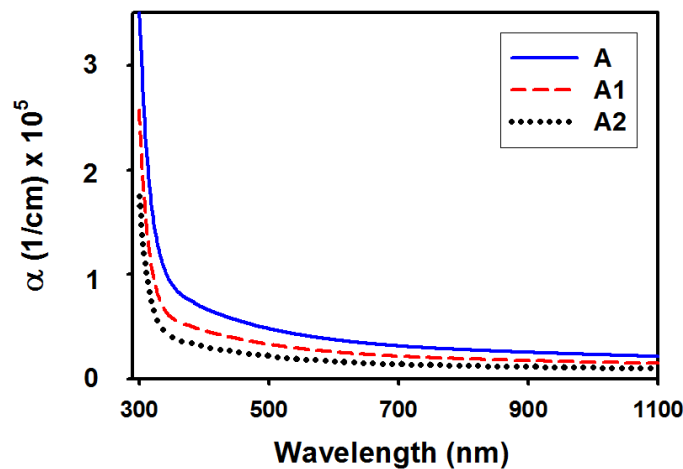


شکل ۴-۱۶: درصد عبور نوری لایه‌های نازک اکسید تنگستن برای نمونه‌های A، A1 و A2.



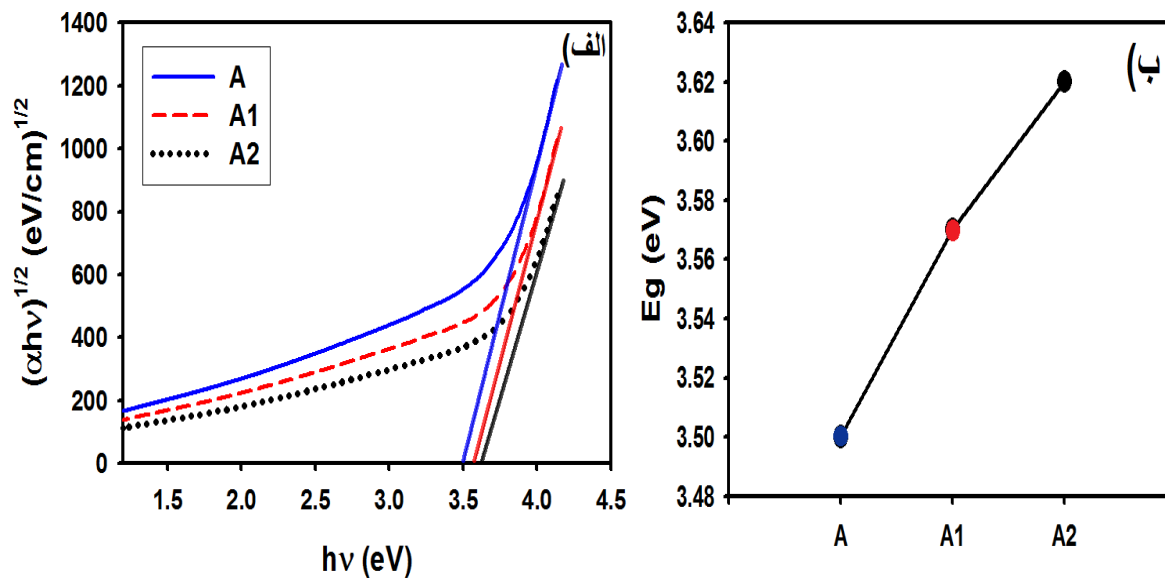
شکل ۴-۱۷: طیف بازتاب برای لایه‌های نازک A، A1 و A2

ضخامت لایه ها (t) همچون بخش‌های قبلی با استفاده از داده‌های طیف عبوری (T) توسط نرم افزار PUMA محاسبه شد. نتایج بدست آمده حاکی از آن است که ضخامت نمونه‌ها به ترتیب در حدود ۱۴۵nm، ۲۰۰ nm و ۲۶۰ nm هستند. به این ترتیب ضریب جذب ( $\alpha$ ) از قانون لامبرت (رابطه ۲-۳) محاسبه و در شکل ۴-۱۸ رسم شد. نتایج بیانگر این است که با افزایش دمای بازپخت، ضریب جذب کاهش می‌یابد. نمونه‌ها در ناحیه طول موجی فرابنفش ( $\lambda \leq 400$  nm) از جذب بالا ( $\approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) برخوردارند.



شکل ۴-۱۸: منحنی ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه‌های A، A1 و A2.

با جایگذاری مقادیر ضریب جذب در فرمول (۲-۴) با توجه به بخش (۲-۴-۳)، گاف نواری غیرمستقیم با رسم شیب نمودار  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  بر حسب  $h\nu$  و تقاطع آن با محور افقی بدست آمد، که در شکل ۴-۱۹ نشان داده شده است.



شکل ۴-۱۹: الف) منحنی  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  بر حسب  $h\nu$  و ب) تغییرات گاف نواری  $E_g$  برای نمونه‌های A، A1 و A2.

گاف نواری برای نمونه A، ۳/۵۰ eV، برای نمونه A1، ۳/۵۷ eV و برای نمونه A2، ۳/۶۲ eV مشاهده می‌شود. افزایش گاف نواری در این نمونه‌ها با توجه به ابعاد دانه‌بندی فیبرهای تشکیل شده که در شکل (۴-۱۴) نشان داده شده است می‌تواند ناشی از وقوع حبس کوانتومی باشد.

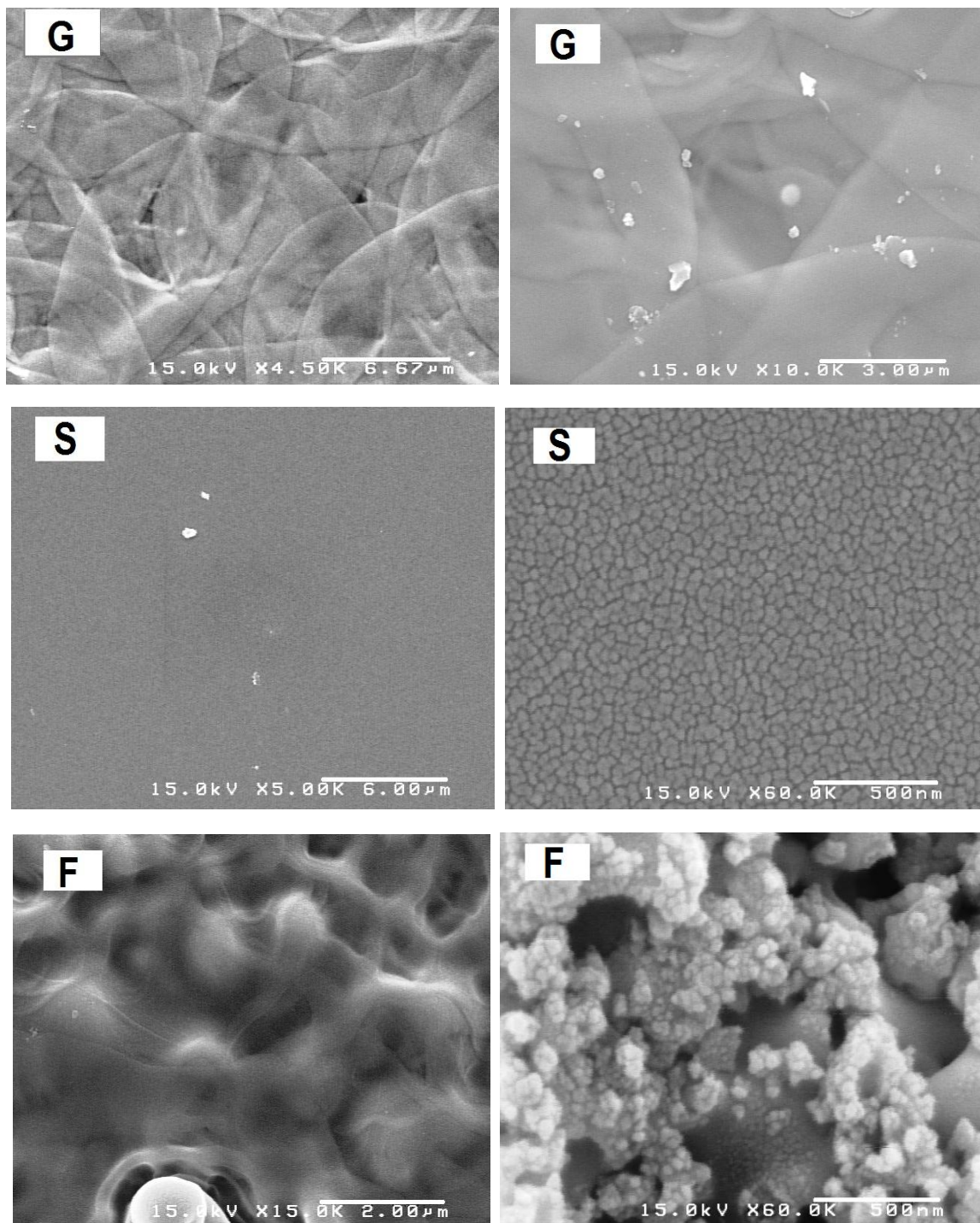
#### ۴-۵: بررسی اثر نوع زیرلایه بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید تنگستن

به منظور بررسی اثر نوع زیرلایه، محلول اولیه تنگستات آمونیم بر روی زیرلایه شیشه، ویفر سیلیکن نوع p با جهت‌گیری (۱۰۰) و شیشه پوشیده از اکسید قلع (FTO)، در دمای  $450^{\circ}\text{C}$ ، با آهنگ یک میلی‌لیتر بر دقیقه لایه نشانی شد. نمونه‌ها به ترتیب S، G و F نامگذاری شده‌اند. در ادامه به بررسی مورفولوژی سطحی، مشخصات ساختاری نمونه‌ها (XRD)، طیف عبوری، طیف بازتاب و طیف فتولومینسانس (PL) نمونه‌ها می‌پردازیم.

#### الف) مطالعه مورفولوژی سطح لایه‌های نازک اکسید تنگستن

در شکل ۴-۲۰ مورفولوژی سطحی برای نمونه‌های S، G و F مورد بررسی قرار گرفت. مورفولوژی سطحی نمونه با زیرلایه شیشه به صورت لایه‌هایی نازک که با هم همپوشی کرده و به صورت گلبند درآمده‌اند. این در حالی است که نمونه با زیرلایه سیلیکون و FTO از سطحی کاملاً متفاوت برخوردارند. سطح نمونه S از نانو جزیره‌هایی در مقیاس  $30\text{nm}$  به صورت کاملاً یکنواخت پوشیده شده است. لایه‌های تشکیل شده بر روی زیرلایه FTO به صورت نانو ذرات در ابعادی حدود  $50\text{nm}$  به صورت پراکنده رشد یافته‌اند. همچنین خلل و فرج در شکل‌های هندسی متفاوت در اندازه‌های بین  $150$  تا  $200\text{nm}$  نیز مشاهده می‌شود. این نتایج گویای این حقیقت است که در روش اسپری پایرولیز نوع زیرلایه تاثیر بسزایی در مورفولوژی سطحی نمونه‌ها دارد.



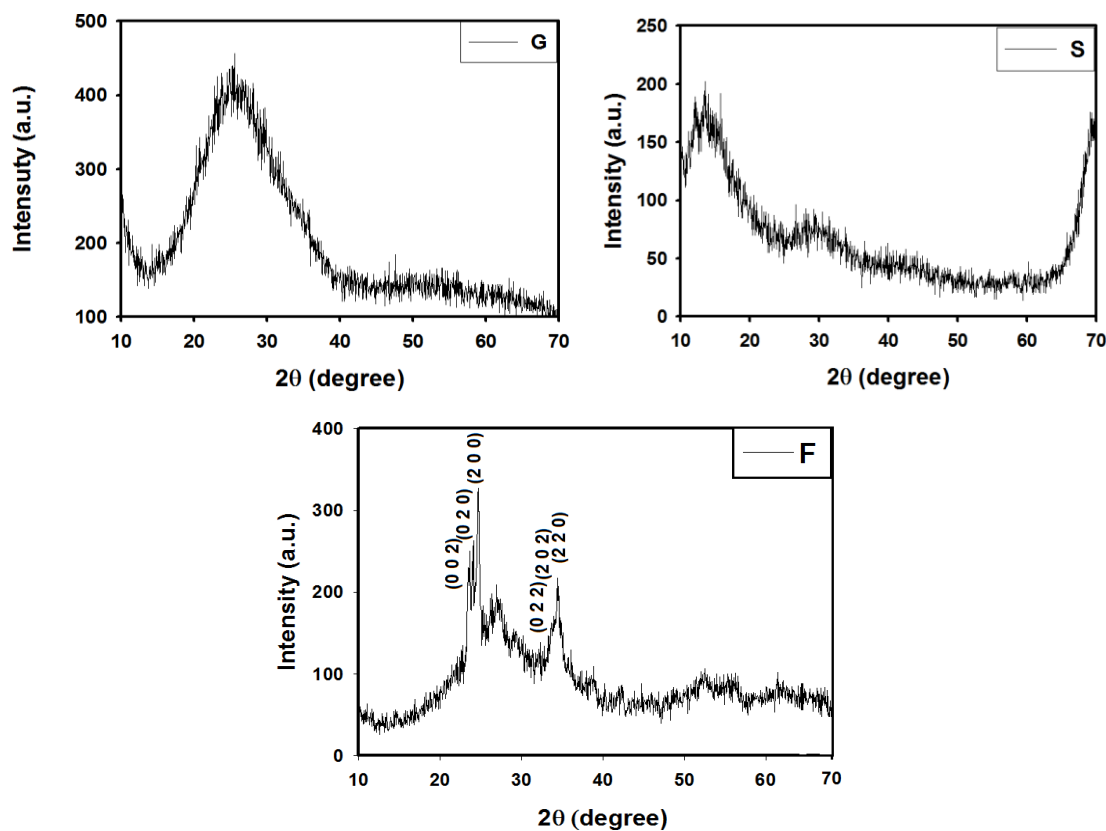


شکل ۴-۲۰: مورفولوژی سطح نمونه رشد داده شده برای نمونه های رشد یافته بر روی زیرلایه های مختلف: شیشه (G)، ویفر

سیلیکون (S) و شیشه پوشیده از اکسید قلع (F).

ب) بررسی خواص ساختاری لایه‌ها با استفاده از طیف پراش پرتو ایکس (XRD)

شکل ۴-۲۱ نشانگر تصاویر لایه‌های رشد داده شده بر روی زیرلایه‌های مورد بررسی است. با توجه به این نتایج می‌توان دریافت که نمونه‌های رشد یافته بر روی شیشه و سیلیکون طبیعت آمورف داشته در حالی که نمونه رشد یافته بر روی زیرلایه FTO از شرایط بسپلوری با ساختار مونوکلینیک از جهت گیری ترجیحی (۰ ۰ ۲) برخوردار است. در این نمونه می‌توان با استفاده از رابطه شرر (فرمول ۱-۲) مقدار میانگین برای اندازه بلورک ها بدست آورد. مقادیر مربوط به موقعیت ترجیحی (۰ ۰ ۲) به همراه تمام پهنا در نیمه بیشینه و ابعاد بلورک ها در جدول (۴-۳) ارائه شده است. این نتایج با گزارش سوارنا و همکاران [۲۷] که روی زیرلایه FTO لایه نشانی انجام دادند، مطابقت دارد.



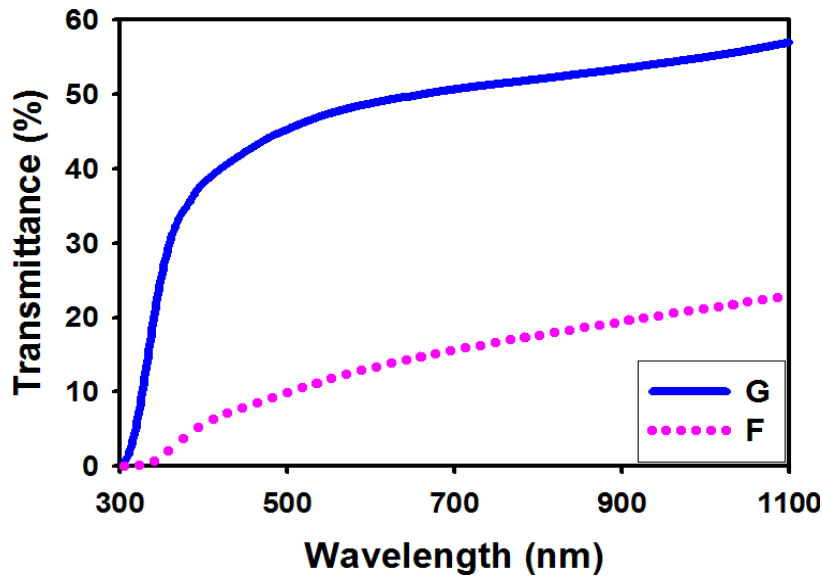
شکل ۴-۲۱: طیف XRD نمونه های رشد یافته بر روی زیرلایه‌های مختلف: شیشه (G)، ویفر سیلیکون (S) و شیشه پوشیده از اکسید قلع (F).

جدول ۴-۳: نتایج آنالیز XRD برای نمونه‌ی F.

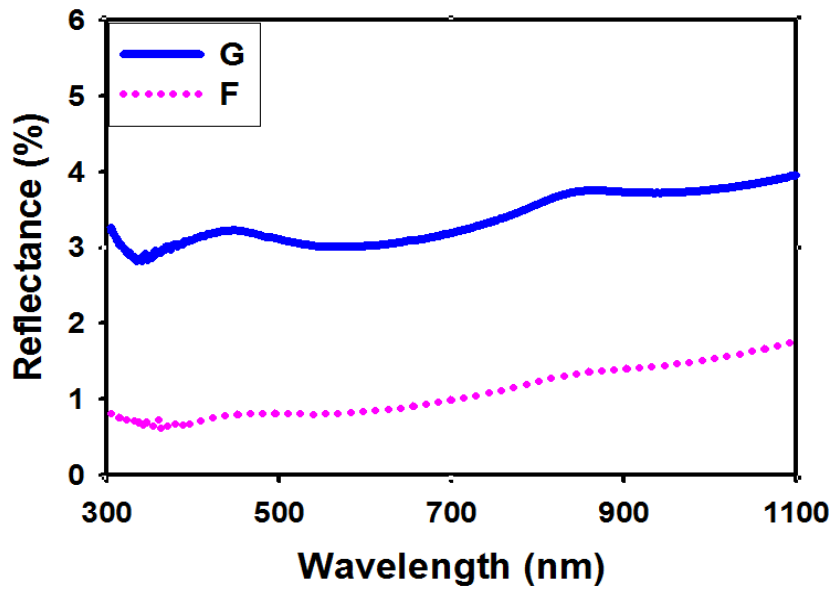
FTO	نوع زیر لایه
۲۴/۷۱	ماکزیمم پیک ( $2\theta$ )
۰/۰۰۵۷	تمام پهنا در نیمه ماکزیمم ( $\beta$ )، رادیان
۲۴/۸۲	اندازه بلورکها (nm)

### ج) بررسی خواص اپتیکی لایه‌ها با استفاده از طیف عبور و بازتاب اپتیکی

(شکل ۴-۲۲) و (شکل ۴-۲۳) به ترتیب طیف عبور اپتیکی و بازتاب را برای نمونه‌های G و F در بازه طول موجی ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ nm نشان می‌دهند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود نمونه G در ناحیه مرئی از میانگین عبور اپتیکی در حدود ۵۰ درصد و بازتابی در حدود ۳ درصد برخوردار است. برای نمونه F میانگین عبور و بازتاب در ناحیه مرئی به ترتیب ۱۰ و ۰/۸ درصد می‌باشند. برای حذف طیف عبوری زیر لایه FTO و بدست آوردن طیف عبوری خالص نمونه لایه نشانی شده ( $WO_3$ )، از لایه نازک FTO خالص به عنوان شاهد برای نمونه F استفاده شد (توضیح بیشتر در بخش ۲-۴-۱ آمده است).

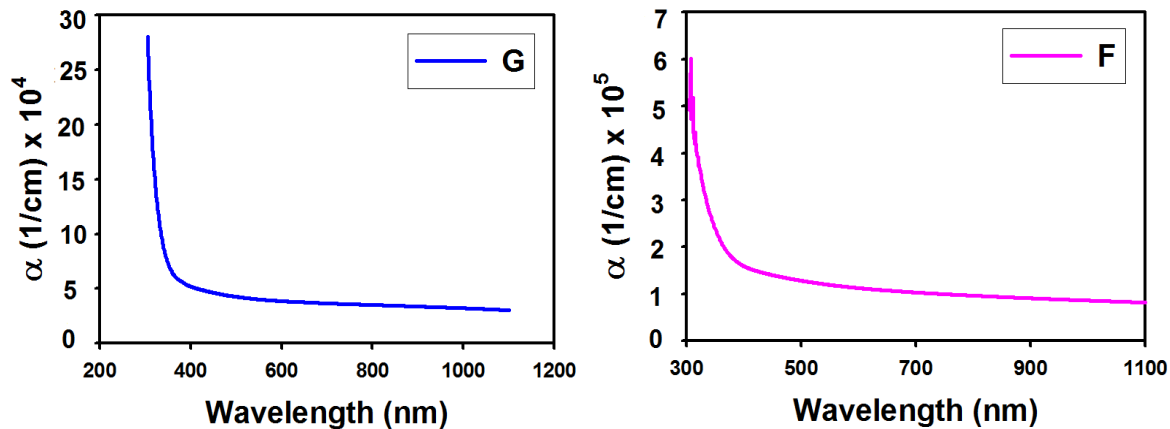


شکل ۴-۲۲: درصد عبور نوری لایه‌های نازک اکسید تنگستن برای نمونه‌های رشد یافته بر روی زیرلایه شیشه (G) و شیشه پوشیده از اکسید قلع (F).



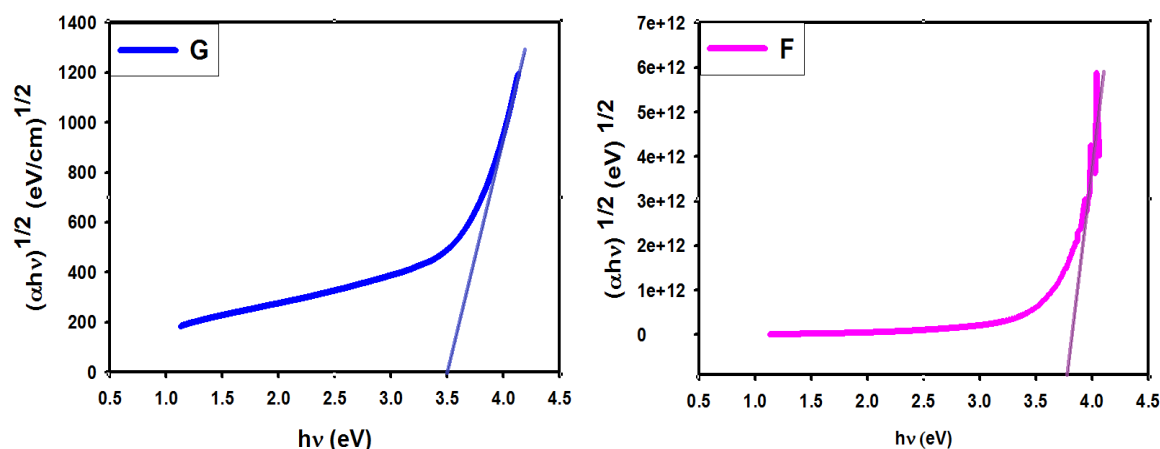
شکل ۴-۲۳: طیف بازتاب لایه‌های نازک اکسید تنگستن برای نمونه‌های رشد یافته بر روی زیرلایه شیشه (نمونه G) و شیشه پوشیده از اکسید قلع (نمونه F).

ضخامت لایه ها (t) با استفاده از داده‌های طیف عبوری (T) در سه نمونه توسط نرم‌افزار PUMA محاسبه شد. ضخامت نمونه ی G و F در حدود ۱۸۰ و ۲۱۱ nm بدست آمد. ضخیم‌تر بودن نمونه F می‌تواند علت کمتر بودن عبور اپتیکی در این نمونه در مقایسه با نمونه G در شکل (۴-۲۲) باشد. به کمک داده های طیف عبوری نمونه‌ها، شکل ۴-۲۲، و نیز ضخامت آنها می‌توان ضریب جذب لایه ها را به کمک قانون لامبرت (فرمول ۲-۳) تعیین نمود. با توجه به شکل ۴-۲۴ نتایج حاکی از جذب بالا ( $\text{cm}^{-1}$ ) در نمونه F ( $\approx 10^4$ ) و در نمونه G در ناحیه طول موجی فرابنفش می‌باشد.



شکل ۴-۲۴: منحنی ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه‌های G و F.

با معلوم شدن طیف جذب لایه‌ها می‌توان بزرگی گاف نواری غیرمستقیم نمونه‌ها (بخش ۲-۴-۴) را با رسم شیب نمودار  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  بر حسب  $h\nu$  و تقاطع آن با محور افقی مطابق با فرمول (۲-۲) به دست آورد (شکل ۴-۲۵). گاف انرژی برای نمونه F (۳/۷۸ eV) پهن‌تر از نمونه G (۳/۵۰ eV) می‌باشد. این افزایش در گاف نواری نمونه‌ها با توجه به ابعاد نانوذرات تشکیل شده می‌تواند ناشی از وقوع حبس کوانتومی باشد.



شکل ۴-۲۵: منحنی  $(\alpha hv)^{1/2}$  بر حسب  $hv$  برای نمونه های G و F.

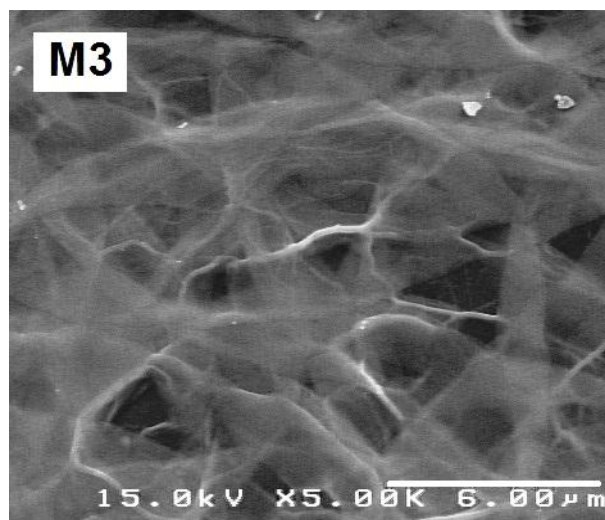
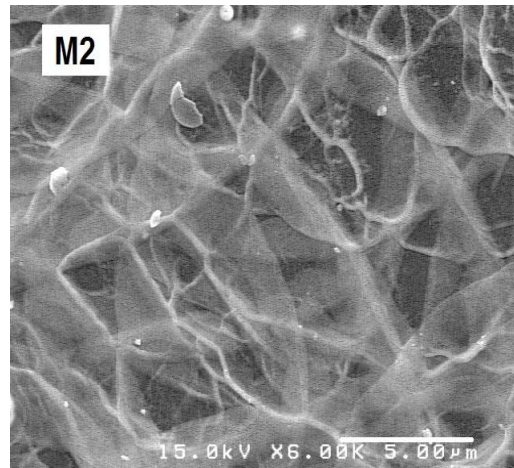
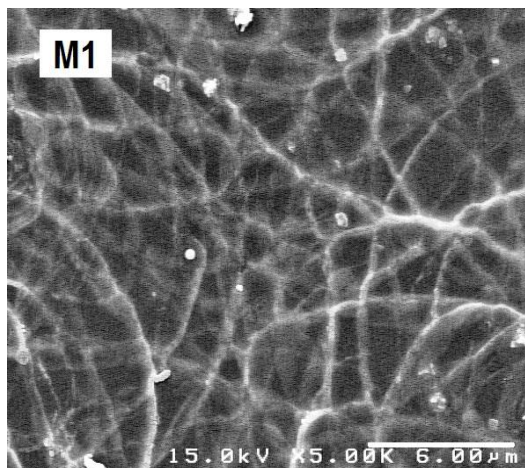
#### ۴-۶: بررسی اثر مولاریته بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید تنگستن

لایه های نازک اکسید تنگستن از محلول اولیه تنگستات آمونیم بر روی زیرلایه شیشه در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  لایه نشانی شد. عملیات افشاندن  $50^{\circ}\text{C}$  محلول آمونیوم تنگستات برای نمونه های M1، M2 و M3 با مولاریته به ترتیب،  $0/01$ ،  $0/03$  و  $0/05$  مولار با آهنگ  $5\text{ ml/min}$  انجام شد. در ادامه به منظور مطالعه ی خواص فیزیکی این نمونه ها به بررسی مورفولوژی سطحی، مشخصات ساختاری نمونه ها (XRD)، طیف عبوری، طیف بازتاب و طیف جذبی پرداخته شده است.

#### الف) مطالعه مورفولوژی سطحی لایه ها

شکل ۴-۲۶ تصاویر مورفولوژی سطحی برای نمونه های M1، M2 و M3 را نشان می دهد. در تصویر مربوط به نمونه M1 شکل گیری رشته های خمیده در هم تنیده را در اندازه های  $100$  تا  $150\text{ nm}$  مشاهده می کنیم. در نمونه M2 رشته ها ضخیم تر شدند و به اندازه ی  $180\text{ nm}$  رشد یافتند. به علاوه تصاویر

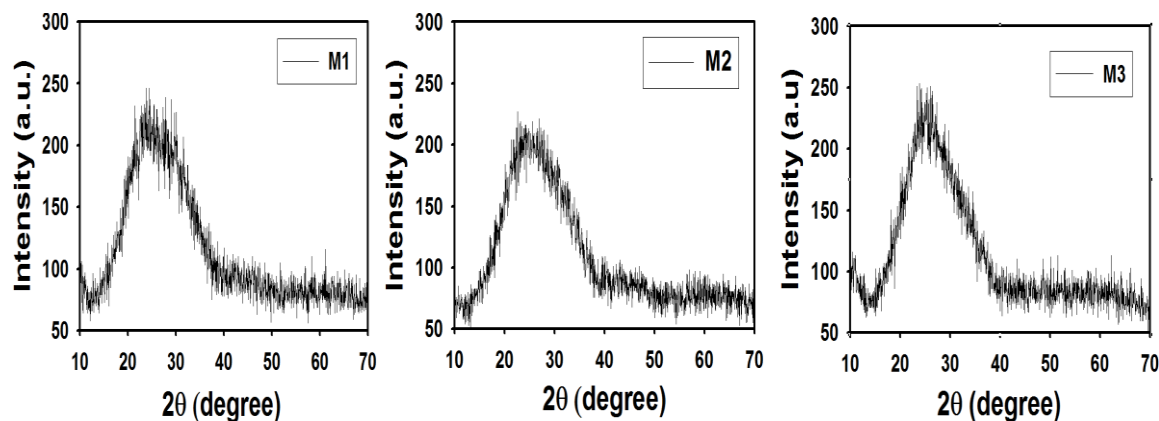
لایه‌های موج ماندی را نشان می‌دهند که هرچه بیشتر پخش شده‌اند و ضخامت رشته‌ها به ۲۰۰ nm رسیده است.



شکل ۴-۲۶: مورفولوژی سطح نمونه‌ی رشد داده شده برای نمونه‌های M1، M2 و M3.

ب) مطالعه خواص ساختاری لایه‌ها با استفاده از طیف پراش پرتو ایکس (XRD)

طیف پراش پرتو ایکس لایه‌ها در شکل ۴-۲۷ نشان داده شده است. تصاویر بیانگر این است که لایه‌های رشد داده شده M1، M2 و M3 پیک مشخصی ظاهر نشد که این بیانگر طبیعت آمورف این نوع از لایه‌های نازک می‌باشد.

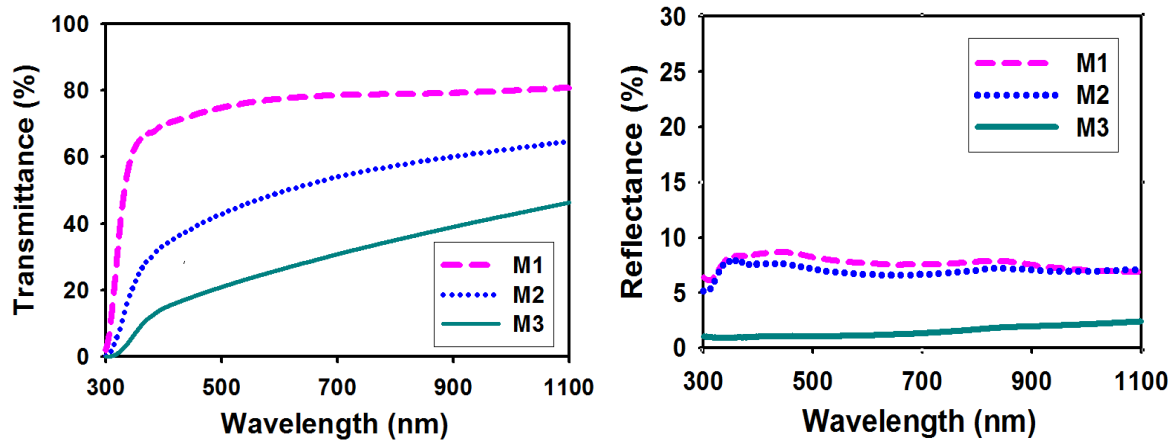


شکل ۴-۲۷: طیف XRD نمونه‌های با مولاریته متفاوت.

ب) مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها با استفاده از طیف عبور و بازتاب اپتیکی

(شکل ۴-۲۸) طیف عبور اپتیکی و بازتاب برای این سه نمونه را در بازه طول موجی ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ nm نشان می‌دهد. میانگین عبور نور در ناحیه مرئی در نمونه M1، در حدود ۷۰ درصد، در نمونه M2، ۵۰ درصد و در نمونه M3، ۳۰ درصد است. این نتایج نشانگر آن است که با افزایش میزان مولاریته محلول اولیه نمونه رشد یافته کدرتر شده است. طیف بازتاب برای نمونه M1، M2 و M3 به ترتیب در حدود ۸، ۷ و ۲ درصد تخمین زده می‌شود.





شکل ۴-۲۸: درصد عبور نوری و طیف بازتاب مربوط به نمونه های M1، M2 و M3.

ضخامت لایه ها (t) با استفاده از داده‌های طیف عبوری (T) در سه نمونه توسط نرم‌افزار PUMA

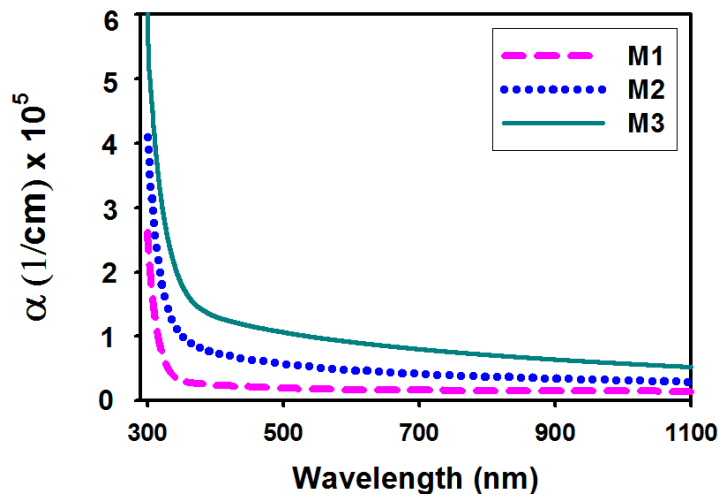
محاسبه شد. ضخامت نمونه های M1، M2 و M3 به ترتیب برابر ۱۹۸، ۱۴۷ و ۱۴۹ nm بدست آمد. اکنون

به کمک داده‌های وابسته به طیف عبور لایه ها و نیز ضخامت آنها می توان ضریب جذب نمونه‌ها را به

کمک قانون لامبرت (معادله ۲-۳) تعیین نمود. شکل ۴-۲۹ ضریب جذب نمونه‌ها را بر حسب تابعی از

طول موج نشان میدهد. این نتایج حاکی از جذب بالا ( $\approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) نمونه‌ها در ناحیه طول موجی

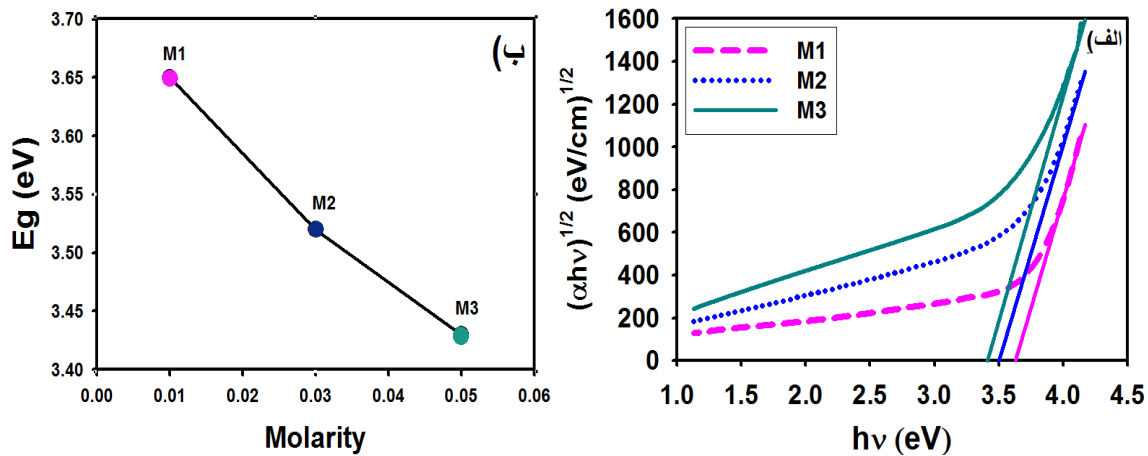
فرابنفش ( $\lambda \leq 400 \text{ nm}$ ) می‌باشد.



شکل ۴-۲۹: طیف جذبی لایه‌های مورد بررسی

همچنین همان گونه که پیداست نمونه رشد یافته با مولاریته ۰/۰۱ در طول موج  $\lambda \sim 340$  nm دارای لبه جذب بسیار تیز بوده و با افزایش مولاریته ضمن انتقال منحنی جذب به سوی بالا، لبه جذب به طرف طول موجهای بلندتر جابجا شده اند. این تغییرات میتواند نشانگر تشکیل دنباله نواری در داخل گاف نواری باشد. که به نوبه خود بر مقدار گاف نواری ماده، که در ادامه به آن پرداخته ایم، تأثیر بگذارد.

با معلوم شدن طیف جذب لایه ها می توان بزرگی گاف نواری غیرمستقیم نمونه ها (بخش ۲-۴-۴) را با رسم شیب نمودار  $(\alpha hv)^{1/2}$  بر حسب  $hv$  و تقاطع آن با محور افقی مطابق با فرمول (۲-۲) به دست آورد. (شکل ۴-۳۰).



شکل ۴-۳۰: الف) منحنی  $(\alpha hv)^{1/2}$  بر حسب  $hv$ ، و ب) منحنی تغییرات  $E_g$  بر حسب تغییرات مولاریته نمونه ها.

نتایج بدست آمده حاکی از آن است که گاف نواری این نمونه ها با افزایش میزان مولاریته محلول از ۳/۶۵ الکترون ولت به ۳/۴۳ الکترون ولت کاهش می یابد. این کاهش پهنای گاف نواری با افزایش میزان مولاریته با توجه به شواهد بدست آمده در طیف ضریب جذب نمونه ها می تواند حاصل تشکیل حالت های جایگزیده در گاف نواری ناشی از وجود نقایص ساختاری وابسته به تهیج های اکسیژن و یا سایر نا کاملی های بلوری در ماده باشد [۳۹].

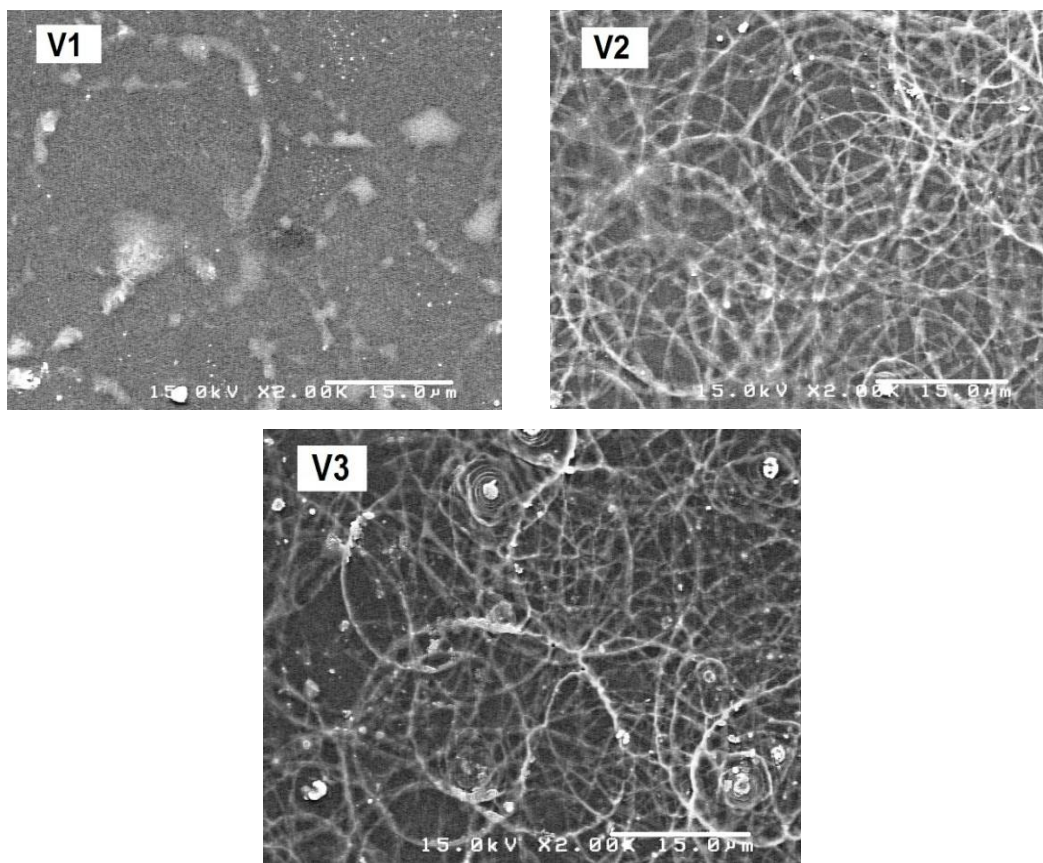
۷-۴: بررسی اثر حجم محلول بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید تنگستن

لایه‌های نازک اکسید تنگستن از محلول اولیه تنگستات آمونیم برای نمونه‌های V1, V2 و V3 به ترتیب با حجم‌های ۱۰، ۳۰ و ۵۰ میلی لیتر لایه نشانی شدند. در این تحقیق از زیرلایه شیشه در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس استفاده شد. در ادامه تغییرات ساختاری و مورفولوژی سطح لایه‌ها و تغییرات به وجود آمده در خواص اپتیکی وابسته به آن مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

#### الف) مطالعه مورفولوژی سطحی لایه‌ها

شکل ۴-۳۱ تصاویر مورفولوژی سطحی برای نمونه‌های V1, V2 و V3 را در مقیاس ۱۵ نانومتر

نشان می‌دهد.



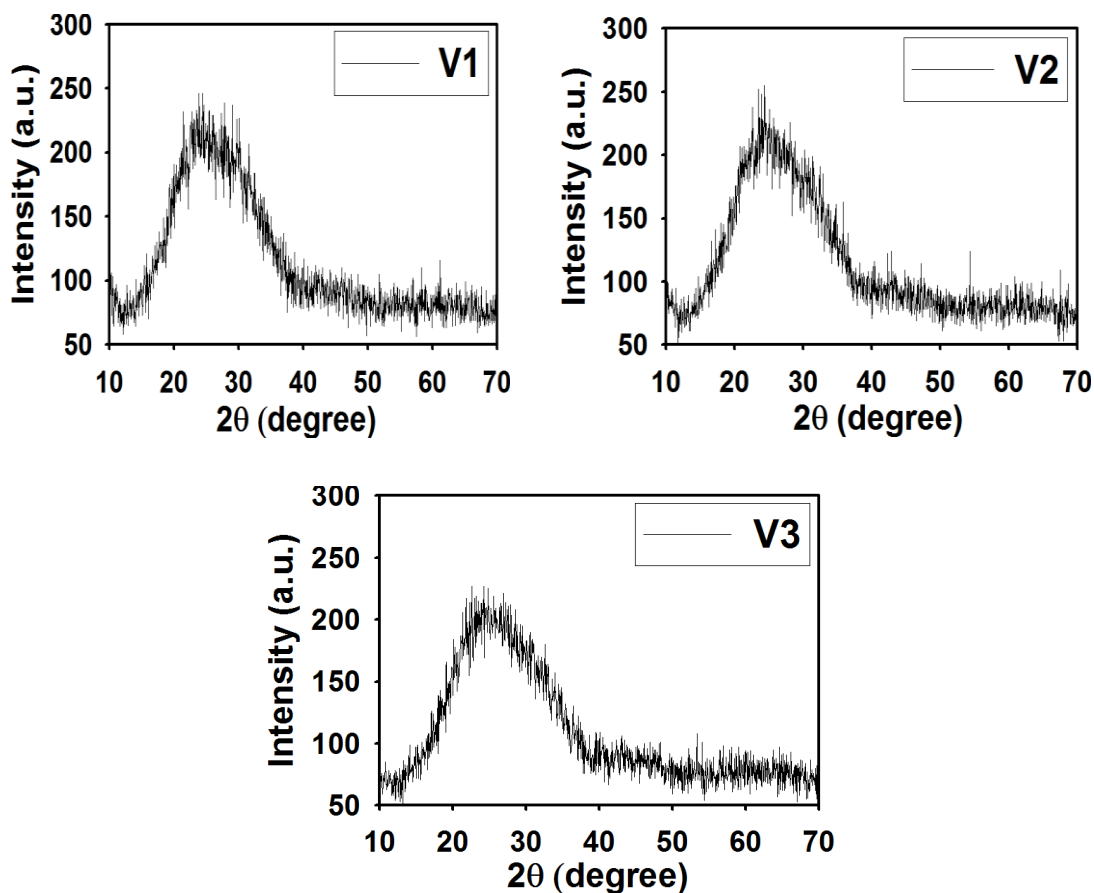
شکل ۴-۳۱: مورفولوژی سطحی برای نمونه‌های V1, V2 و V3 با حجم‌های متفاوت.

روی سطح نمونه V1. هسته<sup>۱</sup> هایی وجود دارند که شاخه‌های حلقوی کوچکی به واسطه آنها در حال شکل‌گیری می‌باشند، اما به دلیل حجم کم محلول شکل کاملی ندارند. نمونه V2 اجتماع هسته‌ها و شکل‌گیری آنها را به صورت نانوسیم‌های شبکه مانند نشان می‌دهد. این نانوسیم‌ها توده‌های با چگالی کم می‌باشند که قطر آنها به حدود ۱۰۰ nm می‌رسد. این در حالی است که برای نمونه V3 ساختار سیمی شکل چگال‌تر شده و ضخامت حلقه‌ها به ۲۰۰ nm افزایش یافته‌است. این نتایج با گزارش کادام و همکاران [۲۰] (بخش ۱-۳-۳) مطابقت دارد.

(ب) بررسی خواص ساختاری لایه‌ها با استفاده از طیف پراش پرتو ایکس (XRD)

شکل ۴-۳۲ طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌ها را نشان می‌دهد. این طیف‌ها بیانگر طبیعت

آمورف این لایه‌ها می‌باشند.

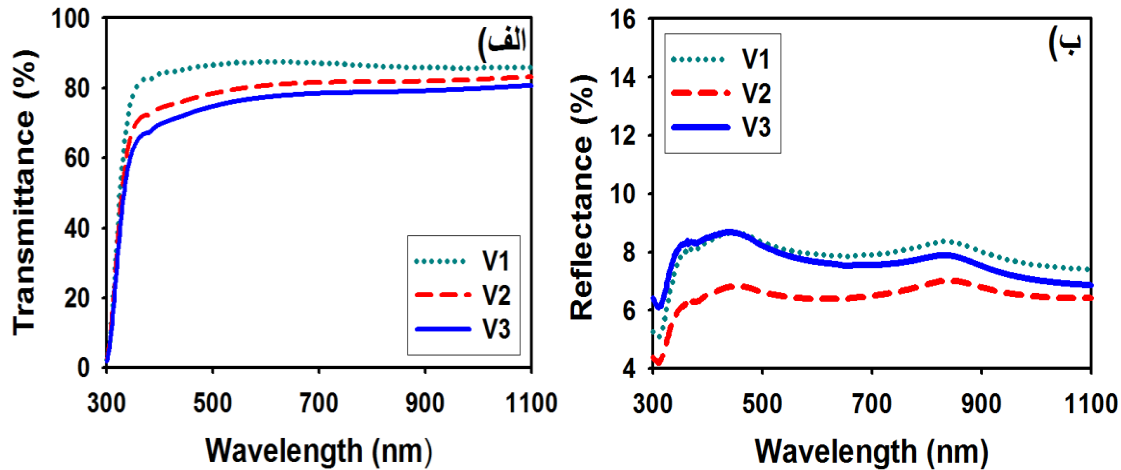


شکل ۴-۳۲: طیف XRD نمونه‌های V1، V2 و V3، رشد یافته در دمای زیر لایه ۴۰۰ °C با حجم‌های متفاوت.

<sup>۱</sup> Nucleation

ج) مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها با استفاده از طیف عبور و بازتاب اپتیکی

طیف عبوری و بازتاب این سه نمونه در شکل ۴-۳۳ نشان داده شده است.



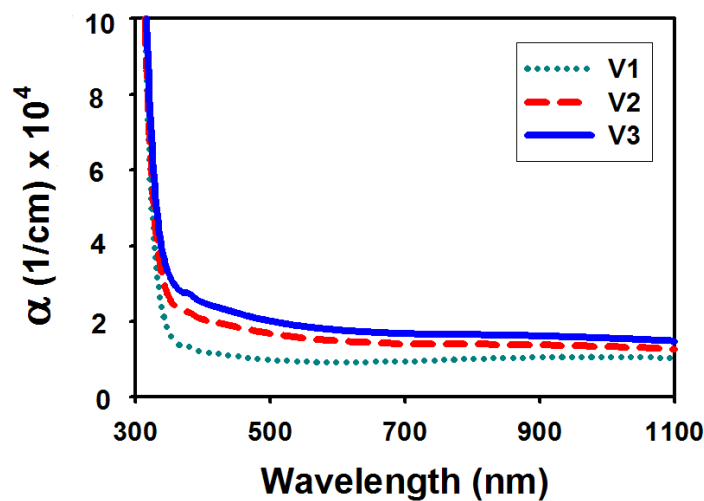
شکل ۴-۳۳: الف) طیف عبور نوری و ب) طیف بازتاب بر حسب طول موج، برای نمونه‌های رشد داده شده با حجم‌های متفاوت.

با توجه به این نتایج ملاحظه می‌شود که با افزایش حجم محلول اسپری شده طیف عبوری لایه‌ها به دلیل افزایش در ضخامت کاهش می‌یابد. ضریب عبور و ضریب بازتاب نمونه‌ها در ناحیه مرئی و همچنین ضخامت لایه‌ها، که به صورت نظری به کمک داده‌های طیف عبوری (T) و استفاده از نرم‌افزار PUMA تخمین زده شده است، در جدول ۴-۴ آمده است. این نتایج نشانگر افزایش ضخامت لایه‌ها (از حدود ۱۵۱ به ۲۱۰ nm) با افزایش حجم است.

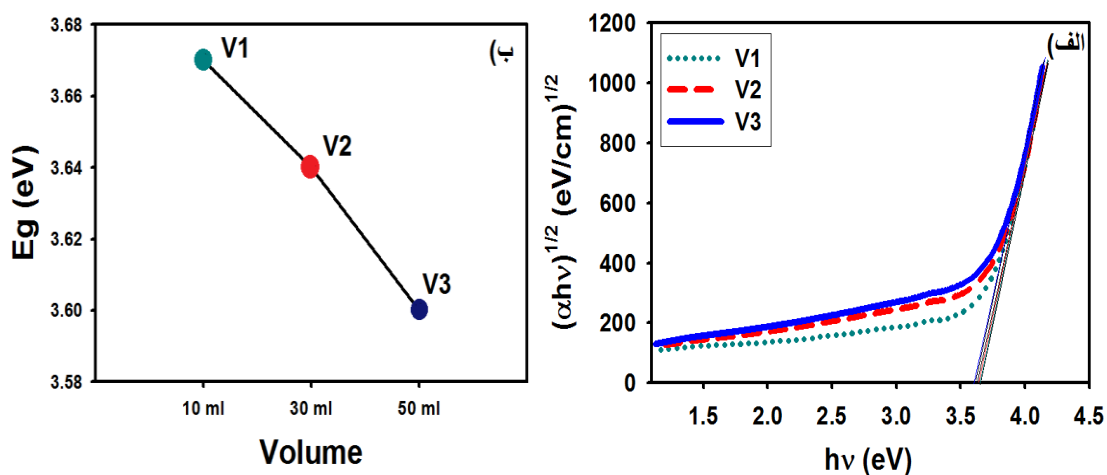
جدول ۴-۴: ضرایب عبور و بازتاب نور در ناحیه مرئی به همراه ضخامت نمونه‌های V1، V2 و V3.

حجم (ml)	۱۰	۳۰	۵۰
ضریب عبور در طول موج ۵۵۰ nm	۸۳	۷۸	۷۵
ضریب بازتاب در طول موج ۵۵۰ nm	۸	۶	۷
ضخامت (nm)	۱۵۱	۲۰۰	۲۱۰

اکنون به کمک طیف عبوری لایه ها در شکل ۴-۳۳ و نیز ضخامت (t) آنها می توان ضریب جذب ( $\alpha$ ) نمونه ها را به کمک قانون لامبرت (فرمول ۲-۲) تعیین نمود. به این ترتیب می توان بزرگی گاف نواری را با استناد بخش (۲-۴-۴) و با رسم شیب نمودار  $(\alpha hv)^{\frac{1}{2}}$  بر حسب  $hv$  و یافتن تقاطع آن با محور افقی به دست آورد. شکل ۴-۳۴ نشانگر این است که نمونه ها از جذب بالا ( $\approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) در ناحیه طول موجی فرابنفش ( $\lambda \leq 400 \text{ nm}$ ) برخوردار می باشند.



شکل ۴-۳۴: منحنی ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه های با حجم های متفاوت.



شکل ۴-۳۵: الف) منحنی  $(\alpha hv)^{\frac{1}{2}}$  بر حسب  $hv$ ، و ب) تغییرات گاف نواری  $E_g$  برای نمونه های رشد داده شده با

حجم های متفاوت

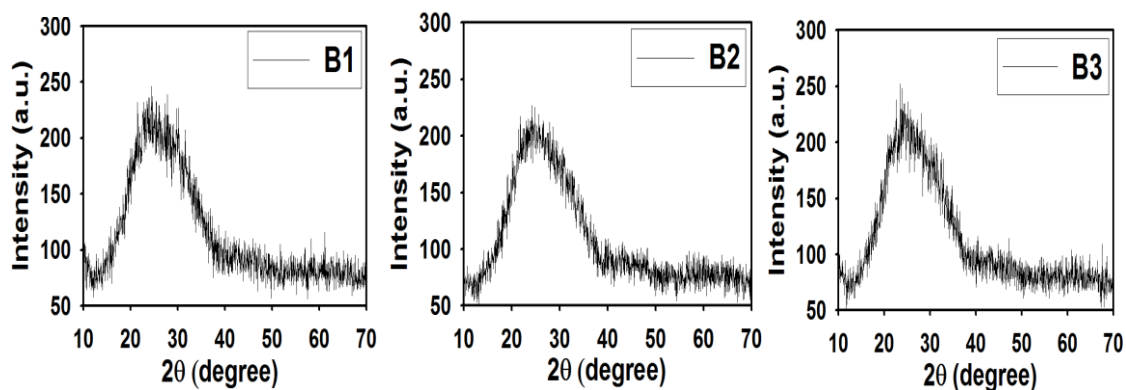
همان گونه که در شکل ۴-۳۵ مشاهده می شود، گاف انرژی با افزایش میزان حجم محلول کاهش یافت. به طوری که برای نمونه های V1، V2 و V3 به ترتیب، ۳/۶۷، ۳/۶۴ و ۳/۶۰ الکترون ولت به دست آمد.

#### ۴-۸) بررسی اثر متانول به عنوان حلال بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید تنگستن

به منظور بررسی اثر حلال متانول بر روی لایه های نازک اکسید تنگستن سه نمونه تهیه شد. نمونه اول (B1) شامل ۱۰ میلی لیتر محلول آمونیوم تنگستات، نمونه دوم (B2) شامل ۱۰ میلی لیتر محلول آمونیوم تنگستات به اضافه ۵ میلی لیتر متانول، نمونه سوم (B3) شامل ۱۰ میلی لیتر محلول آمونیوم تنگستات به اضافه ۱۰ میلی لیتر متانول می باشد. زیر لایه ها تا دمای  $300^{\circ}\text{C}$  گرمادهی شدند و سپس عملیات افشاندن محلول با آهنگ ۱۸ ml/min انجام شد. در ادامه به منظور مطالعه خواص فیزیکی این نمونه ها به بررسی مشخصات ساختاری (XRD) و اپتیکی آنها پرداخته شده است.

#### الف) مطالعه خواص ساختاری لایه ها با استفاده از طیف پراش پرتو ایکس (XRD)

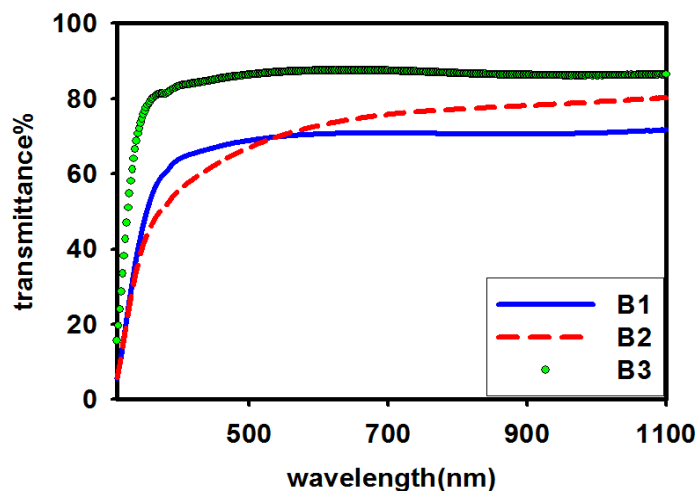
طیف پراش پرتو ایکس لایه ها در شکل ۴-۳۶ نشان داده شده است. تصاویر بیانگر این است که در لایه های رشد داده شده B1، B2 و B3 پیک مشخصی ظاهر نشد که این بیانگر طبیعت آمورف این نوع از لایه های نازک می باشد.



شکل ۴-۳۶: طیف XRD در نمونه های مختلف با میزان حلال مختلف.

ب) مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها با استفاده از طیف عبور و بازتاب اپتیکی

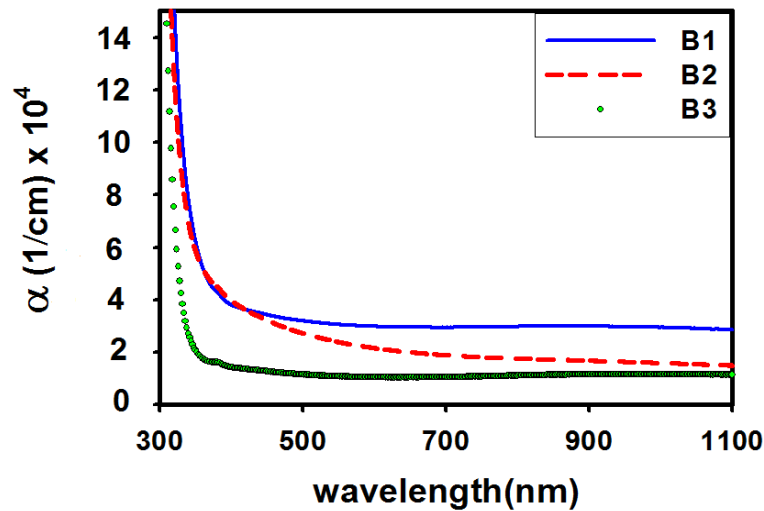
طیف عبوری حاصل از دستگاه طیف‌سنج نوری در شکل ۴-۳۷ برای سه نمونه آورده شده است. رفتار کلی در این داده‌ها حاکی از وابستگی ضریب عبور لایه‌ها به مقدار متانل اضافه شده به محلول می باشد با توجه به این شکل افزایش متانول (در نقش حلال) در محلول اولیه باعث شفاف‌تر شدن نمونه‌های ساخته شده گردید؛ به طوری که میانگین عبور نور در ناحیه مرئی در نمونه B1، ۶۹ درصد، در نمونه B2، ۷۰ درصد و در نمونه B3، ۸۶ درصد مشاهده می‌شود. متانول نسبت به تنگستات آمونیم دمای جوش کمتری دارد ( $\approx 65^\circ\text{C}$ ). در روش اسپری پایرولیزی هنگامی که دمای ذوب ماده‌ای پایین باشد سریعتر تجزیه می‌شود بنابراین با اضافه کردن متانول محلول رقیق‌تر شده، در نتیجه نمونه شفافتر می‌شود.



شکل ۴-۳۷: درصد طیف عبور نوری مربوط به نمونه های B1، B2 و B3.

ضخامت لایه ها (t) با استفاده از داده‌های طیف عبوری (T) در سه نمونه توسط نرم‌افزار PUMA محاسبه شد. ضخامت نمونه های B1، B2 و B3 به ترتیب برابر ۱۱۸، ۱۳۳ و ۱۵۴ nm بدست آمد. به کمک طیف عبور لایه ها در شکل ۴-۳۷ و نیز ضخامت آنها می توان ضریب جذب نمونه ها را به کمک قانون لامبرت (فرمول ۲-۲) تعیین نمود. شکل ۴-۳۸ ضریب جذب نمونه ها را بر حسب تابعی از طول موج نشان می‌دهد.



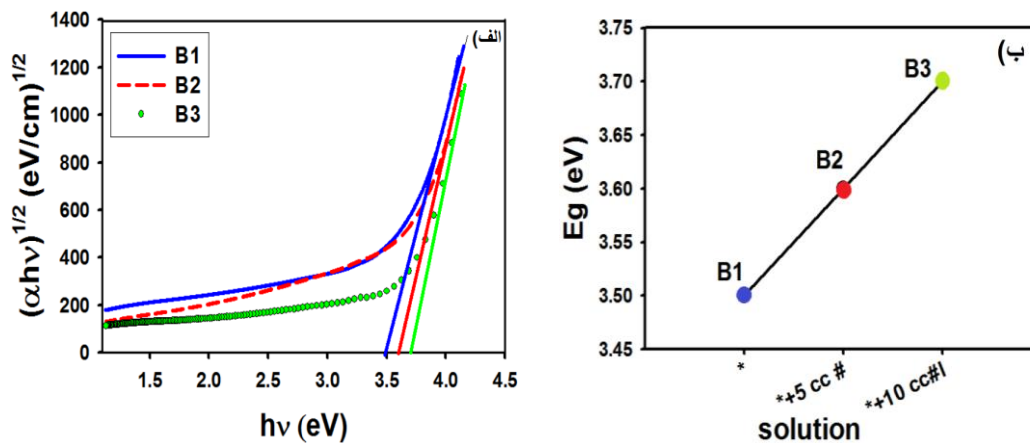


شکل ۴-۳۸: طیف جذبی لایه‌های مورد بررسی.

همان‌گونه که پیداست نمونه B3 در  $\lambda \approx 335 \text{ nm}$  دارای لبه جذب بسیار تیز بوده و با کاهش مقدار متانل در نمونه‌های B2 و همچنین B1 (بدون متانول)، ضمن انتقال منحنی جذب به سوی بالا، لبه جذب به طرف طول موجهای بلندتر جابجا شده است. این تغییرات می‌تواند ناشی از تشکیل دنباله نواری در ساختار نواری و در نتیجه تاثیر آن بر بزرگی گاف نواری ماده باشد.

با معلوم شدن طیف جذب لایه‌ها می‌توان بزرگی گاف نواری غیرمستقیم نمونه‌ها (بخش ۲-)

۴-۳) را با رسم شیب نمودار  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  بر حسب  $h\nu$  و تقاطع آن با محور افقی مطابق با فرمول (۲-۴) به دست آورد. (شکل ۴-۳۹).



شکل ۴-۳۹: منحنی  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  بر حسب  $h\nu$  و منحنی  $E_g$  بر حسب تغییرات آهنگ اسپری، (\* و # به ترتیب نماد

آمونیم تنگستات و متانل می‌باشند).

نتایج بدست آمده حاکی از آن است که گاف انرژی با افزایش متانول پهن تر شد به طوری که برای نمونه B1، B2 و B3 به ترتیب ۳/۵، ۳/۶ و ۳/۷ الکترون ولت به دست آمد. این افزایش پهنای گاف نواری با مقدار متانول با توجه به شواهد بدست آمده در طیف ضریب جذب نمونه‌ها می‌تواند حاصل کاهش حالت‌های جایگزیده در گاف نواری ناشی از وجود نقایص ساختاری وابسته به تهیج‌های اکسیژن و یا سایرناکاملیهای بلوری در ماده باشد.

#### ۹-۴- خواص فیزیکی لایه‌های WO<sub>3</sub> تهیه شده به روش تبخیر حرارتی (CVD)

##### ۹-۴-۱- بررسی اثر فاصله زیر لایه تا بوته

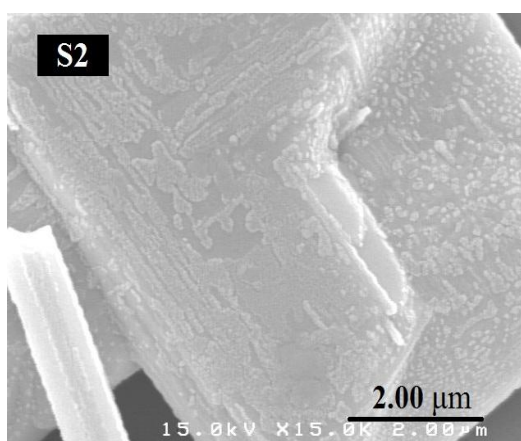
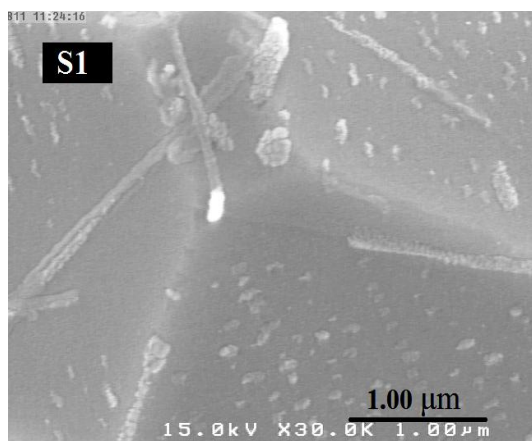
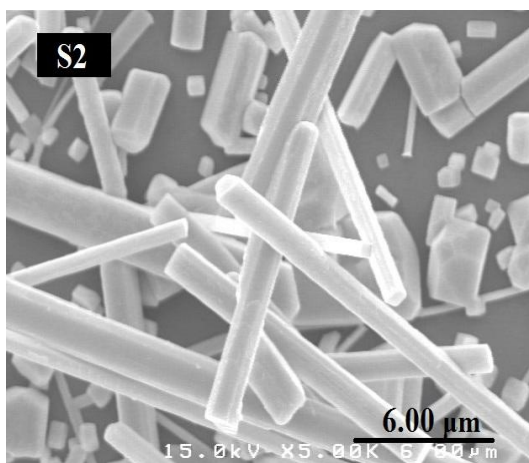
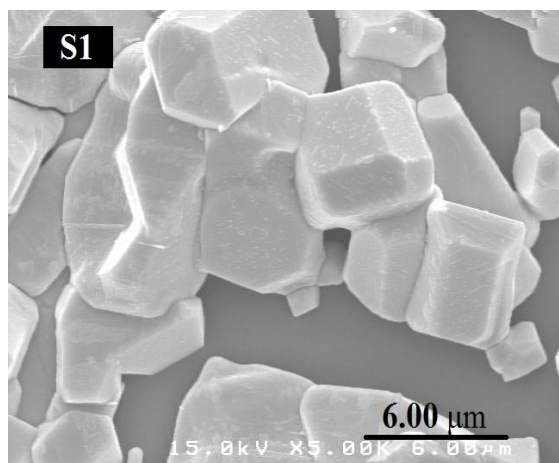
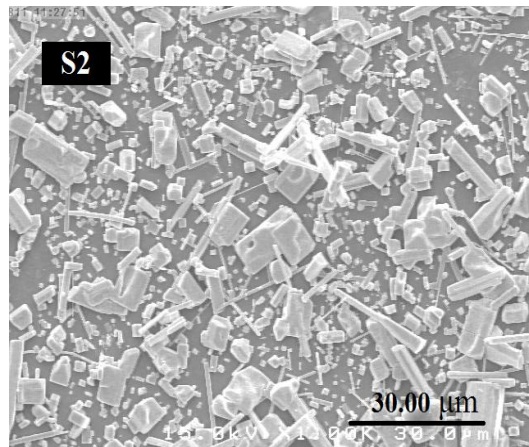
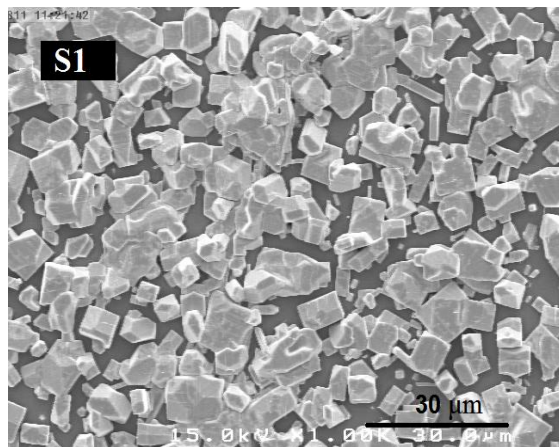
خواص ساختاری، مورفولوژی سطحی نانو ساختارهای اکسید تنگستن خالص همچنین خواص نوری نمونه‌ها که به روش تبخیر حرارتی تهیه می‌شوند می‌تواند متأثر از عوامل مختلفی از جمله فاصله زیر لایه از بوته، نوع زیر لایه، دمای زیر لایه، انجام عملیات بازپخت، شار گاز واکنش دهنده (اکسیژن)، شار گاز حامل (نیتروژن یا آرگون)، مدت زمان حرارت دادن و سرد کردن و . . . باشد [۱۴ و ۲۴ و ۴۰ و ۴۲] ما در این بخش به بررسی اثر فاصله زیر لایه تا بوته بر خواص فیزیکی لایه‌ها و نانو ساختارهای تشکیل شده می‌پردازیم. لایه‌های اکسید تنگستن از پودر خالص (۹۹/۹ درصد) WO<sub>3</sub> در دمای C ° ۱۱۰۰ بر روی زیر لایه سیلیکون (Si(۱۰۰)) نوع P لایه نشانی شد. زیر لایه S1 و S2 به ترتیب در فاصله ۲۶ و ۳۰ سانتیمتر از بوته قرار داده شدند.

##### الف) مطالعه مورفولوژی سطحی لایه‌ها

تصاویر مربوط به مورفولوژی سطح نمونه‌های S1 و S2 در شکل (۴-۴۰) نشان داده شده است. در این تصویر همان‌گونه که پیداست ساختارهایی با مقطع چند گوشه بر روی زیر لایه سیلیکون شکل گرفته‌اند. نمونه S1 حاکی از شکل‌گیری بلورهایی در اندازه ۳ μm می‌باشد. این در حالی است که برای نمونه S2 علاوه بر بلورک‌های با ابعاد حدود ۲ μm میکرومیله‌هایی پراکنده با قطر میانگین ۴۰۰ nm و طول ۲۰ μm تشکیل شده‌اند. طبق گزارش یانگ تسانگ و همکاران [۲۴] (بخش ۱-۴-۱) تشکیل نشدن مجموعه یکنواختی از نانو سیم‌ها و وجود خوشه‌ها<sup>۱</sup> را می‌توان به دلیل نبود اکسیژن کافی در طول رشد دانست. وجود بی‌نظمی‌ها در ساختار بلوری لایه رشد یافته بر خواص ساختاری ماده تأثیر دارد، که در این مورد در بخشهای مربوط به مطالعات ساختاری آنها که در ادامه آمده است

<sup>۱</sup> Cluster

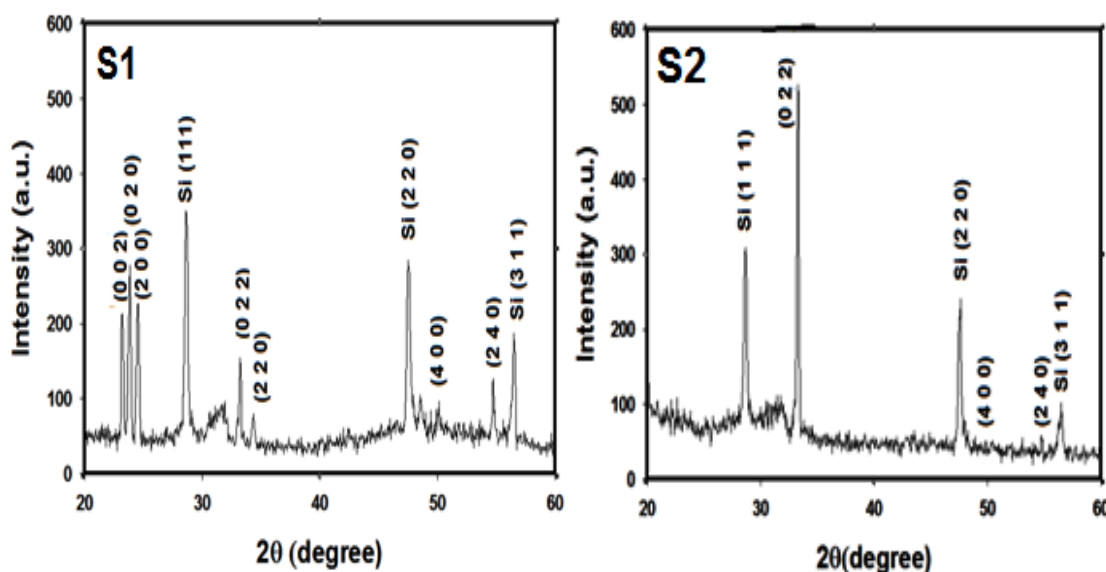
میپردازیم. این تصاویر گویای این حقیقت است که فاصله زیرلایه از بوته بر مورفولوژی سطح لایه تشکیل شده تاثیر زیادی دارد.



شکل ۴-۴۰: تصاویر SEM نمونه های سنتز شده S1 و S2 در فواصل متفاوت تا بوته، در مقیاس های متفاوت.

(ب) مطالعه خواص ساختاری لایه‌ها با استفاده از طیف پراش پرتو ایکس (XRD)

شکل ۴-۴۱ طیف پراش پرتو ایکس مربوط به نانوساختارهای اکسید تنگستن را در فواصل متفاوت زیرلایه از بوته نشان می‌دهد. بر خلاف نمونه‌های رشد یافته به روش اسپری پیرولیز (بخش‌های قبل)، در این روش فاز غالب در هر دو نمونه بسلوری می‌باشد. نمونه S1 دارای صفحات بلوری (۰۰۲)، (۰۲۰)، (۲۰۰)، (۰۲۲)، (۲۲۰)، (۴۰۰) و (۲۴۰) با ساختار مونوکلینیک با ثابت‌های شبکه‌ای  $a=7/3$ ،  $b=7/5$  و  $c=7/6$  می‌باشد. از مقایسه این طیف‌ها می‌توان دریافت که در نمونه S2 قله (۰ ۲ ۲) به طور نسبی رشد پیدا کرده و از شدت سایر قله‌ها کاسته شده است. با استفاده از رابطه شرر (فرمول ۱-۲) می‌توان اندازه بلورک‌ها را در این نمونه‌ها محاسبه کرد. مقادیر مربوط به موقعیت ترجیحی (۰۲۰) برای نمونه S1 و قله (۰۲۲) مربوط به نمونه S2 به همراه تمام پهنا در نیمه بیشینه و ابعاد بلورک‌ها در جدول (۴-۴) ارائه شده است. این نتایج با گزارش یانگ و همکاران [۲۴] (بخش ۱-۴-۱) مطابق است.



شکل ۴-۴۱: طیف XRD. (S1) نمونه زیرلایه سیلیکون در ۲۶ سانتی‌متری از بوته (S2) نمونه زیرلایه سیلیکون در ۳۰

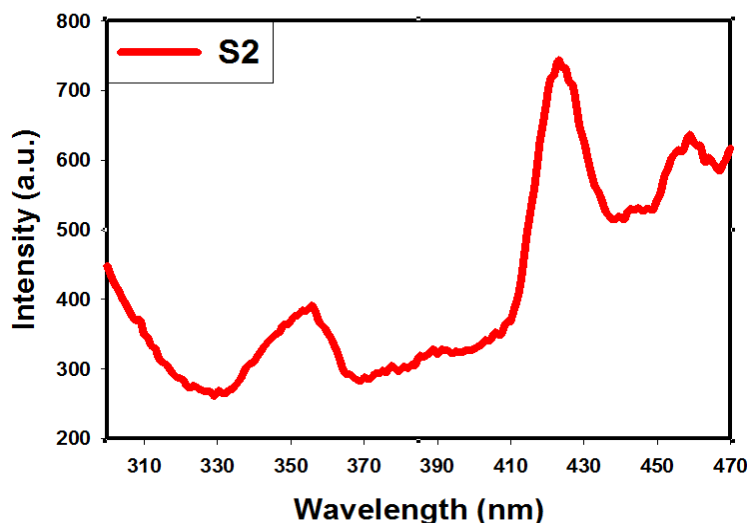
سانتی‌متری از بوته

جدول ۴-۵: مقادیر زاویه ای قله ارجح، فاصله صفحات، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورکها برای نمونه ها.

نوع نمونه	S1	S2
ماکزیمم پیک (2θ)، درجه	۲۳/۸۰	۳۳/۲۷
تمام پهنا در نیمه ماکزیمم (β)، رادیان	۰/۰۰۴	۰/۰۰۳
اندازه بلورکها (nm)	۳۲	۴۲

### ج) مطالعه فوتولومینسانس لایه‌ها

به منظور بررسی جزئیات وابسته به ساختار نواری مواد بلورین می توان از طیف فوتو لومینسانس آنها در دمای اتاق استفاده کرد. نتایج بدست آمده از این اندازه گیری برای نمونه S2، با طول موج برانگیختگی ۲۵۶ nm اندازه گیری و در (شکل ۴-۴۲) رسم شد. در عین حال که در پودر WO<sub>3</sub> هیچ گسیلی مشاهده نمی شود [۱۴]، برای لایه های اکسید تنگستن یک گسیل فرابنفش (UV) در طول موج ۳۵۵nm (۳/۵ eV) مشاهده می شود که شدت کمتری نسبت به گسیل های آبی در طول موج های ۴۲۳ nm (۲/۹ eV) و ۴۵۹ nm (۲/۷ eV) دارد. گسیل UV مربوط به گذار بین نواری و گسیل آبی ناشی از ناراستی یا تهیج‌های اکسیژن می باشد. این نتایج با گزارش های فنچ و همکاران [۲۹]، لی و همکاران [۳۰] و یانگ تسانگ و همکاران [۴] مطابقت دارد.



شکل ۴-۴۲: طیف PL نمونه S2.

## نتیجه گیری:

ما در این رساله به مطالعه مورفولوژی، خواص ساختاری و اپتیکی نمونه‌های اکسید تنگستن خالص رشد داده شده به روش‌های اسپری پایرولیز و تبخیر حرارتی پرداخته ایم.

### الف) نمونه‌های رشد داده شده به روش اسپری پایرولیز

#### ۱- بررسی تاثیر دمای زیرلایه

ابتدا لایه‌های اکسید تنگستن بر روی زیرلایه شیشه در دماهای ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰°C لایه نشانی شده است. تصاویر FESEM نشانگر شکل‌گیری رشته‌های خمیده در هم تنیده (به ضخامت ۲۰۰ nm) هستند که به مرور با افزایش دما پیوستگی و تراکم خود را از دست داده‌اند و به صورت لایه‌ای نازک درآمده‌اند. طیف XRD نمونه‌ها برای لایه‌های رشد داده شده در دماهای ۳۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰°C بیانگر طبیعت آمورف در این لایه‌ها بوده و با افزایش دما به ۴۵۰°C قله‌هایی وابسته با صفحات بلوری (۰۲۰) و (۰۱۱) با ساختار اورتورمبیک تشکیل شده‌اند. طیف ضریب عبور اپتیکی و محاسبات مربوط به گاف نواری لایه‌ها حاکی از روند افزایشی آنها با افزایش دمای زیرلایه است. این افزایش می‌تواند به ترتیب ناشی از افزایش خاصیت بلورینگی نمونه‌ها و کاهش در میزان ناکاملیهای بلوری و تهیج‌های اکسیژن و در نتیجه کاهش در دنباله نواری در ساختار نواری ماده باشد که با نتایج طیف فوتولومینسانس نیز مطابقت دارد. در این نمونه‌ها توانستیم به فوتولومینسانس (PL) با قله‌های با شدت قابل آشکار در دمای اتاق دست پیدا کنیم. قله‌های قابل تشخیص به ترتیب متناظرند با ۳/۵ eV (۳۵۵ nm)، در ناحیه UV، ۲/۹ eV (۴۲۳ nm) به رنگ آبی که به ترتیب به گذار بین نواری و ترازهای وابسته به ناکاملیهای بلوری و تهیج‌های اکسیژن مربوط می‌شوند.

#### ۲- بررسی تاثیر آهنگ اسپری

در بررسی اثر تاثیر آهنگ اسپری معلوم شد سطح زیرلایه‌ها پوشیده از نانو فیبرهای مشبک هستند به طوری که اندازه این فیبرها از حدود ۲۴۰ nm به ۸۰ nm کاهش یافته است. تصاویر XRD بیانگر این است که لایه‌های رشد داده شده همگی از یک طبیعت آمورف برخوردارند. اندازه‌گیری‌های

اپتیکی حاکی از آن است که با کاهش آهنگ افشاندن محلول اگرچه بازتاب لایه‌ها تغییر چندانی پیدا نکرده است ( $\sim 7\%$ )، اما عبور اپتیکی آنها افزایش یافته است. با کاهش آهنگ افشاندن گاف نواری نمونه‌ها از  $3/43\text{eV}$  به  $3/65\text{eV}$  افزایش یافته است. افزایش گاف نواری با توجه به شواهد بدست آمده در طیف PL می‌تواند حاصل کاهش حالت‌های جایگزیده در گاف نواری ناشی از وجود نقایص ساختاری وابسته به تهیج‌های اکسیژن باشد.

### ۳- بررسی تاثیر بازپخت

در آنالیز سطح نمونه‌های بازپخت شده در دماهای  $450^\circ\text{C}$  و  $500^\circ\text{C}$ ، به طور کلی به نظر می‌رسد در تصاویر بازپخت شده فیبرهای شکل گرفته به مرور ناپدید شده و سطح نمونه زبرتر شده است. همچنین ملاحظه گردید که نمونه قبل از بازپخت فاقد ساختار بلوری (آمورف) بوده و پس از بازپخت ساختاری به صورت بسبلوری مرتبط با ساختار مونوکلینیک شکل گرفته است. تحلیل داده‌های طیف‌های XRD نمونه‌ها حاکی از آن است که با افزایش دمای بازپخت علاوه بر متبلور شدن، منجر به افزایش اندازه بلورک‌ها شده است. با توجه به طیف عبور اپتیکی نمونه‌ها دریافتیم با افزایش دمای بازپخت، نمونه‌ها از میزان شفافیت بالاتری برخوردار شده‌اند. این تغییرات می‌تواند ناشی از بهبود ساختار بلوری و نیز تغییر در جهت‌گیری ترجیحی لایه‌ها پس از بازپخت باشد. همچنین دریافتیم گاف نواری در این نمونه‌ها روندی افزایشی از  $3/50$  به  $3/62\text{eV}$  داشته است. این افزایش با توجه به ابعاد دانه‌بندی فیبرهای تشکیل شده می‌تواند ناشی از وقوع حبس کوانتومی باشد.

### ۴- بررسی اثر نوع زیرلایه

به منظور بررسی اثر نوع زیرلایه، زیرلایه‌های شیشه، ویفر سیلیکون نوع p با جهت‌گیری (100) و شیشه پوشیده از اکسید قلع (FTO)، در دمای  $450^\circ\text{C}$ ، با آهنگ یک میلی‌لیتر بر دقیقه لایه‌نشانی شدند. نتایج گویای این حقیقت است که در روش اسپری پایرولیزیز نوع زیرلایه تاثیر بسزایی در مورفولوژی سطحی نمونه‌ها دارد. سطح نمونه با زیرلایه شیشه به صورت لایه‌هایی نازک و به صورت گلبزرگ درآمده‌اند. این در حالی است که سطح نمونه با زیرلایه سیلیکون از نانو جزیره‌هایی



در مقیاس ۳۰ nm به صورت کاملاً یکنواخت پوشیده شده است. لایه‌های تشکیل شده بر روی زیرلایه FTO به صورت نانو ذرات در ابعادی حدود ۵۰ nm به صورت پراکنده رشد یافته‌اند. طیف XRD بیانگر این است که نمونه‌های رشد یافته بر روی شیشه و سیلیکون طبیعت آمورف داشته در حالی که نمونه رشد یافته بر روی زیرلایه FTO از شرایط بسببوری با ساختار مونوکلینیک از جهت‌گیری ترجیحی (۲۰۰) برخوردار است. میانگین عبور اپتیکی برای نمونه با زیرلایه شیشه ۵ برابر بیشتر از نمونه با زیرلایه FTO مشاهده شده است. گاف انرژی برای نمونه F (۳/۷۸ eV) پهن‌تر از نمونه G (۳/۵۰ eV) می‌باشد. این افزایش در گاف نواری نمونه‌ها با توجه به ابعاد نانوذرات تشکیل شده می‌تواند ناشی از وقوع حبس کوانتومی باشد.

#### ۵- بررسی اثر مولاریته

در بررسی اثر مولاریته، نمونه‌ها با غلظت‌های ۰/۰۱، ۰/۰۳ و ۰/۰۵ مولار در دمای ۴۰۰ °C با آهنگ ۵ ml/min لایه نشانی شدند. تصاویر مورفولوژی سطحی روند افزایشی در ضخامت رشته‌های خمیده در هم تنیده را از ۱۰۰ nm تا ۲۰۰ nm با افزایش مولاریته نشان می‌دهد. طیف پراش پرتو ایکس لایه‌ها بیانگر طبیعت آمورف این نوع از لایه‌های نازک می‌باشد. نتایج طیف عبور اپتیکی حاکی از آن است که با افزایش میزان مولاریته در محلول اولیه نمونه رشد یافته کدرتر شده است. گاف نواری این نمونه‌ها نیز با افزایش میزان مولاریته از ۳/۶۵ الکترون ولت به ۳/۴۳ الکترون ولت کاهش می‌یابد. این کاهش پهنای گاف نواری با افزایش میزان مولاریته با توجه به شواهد بدست آمده در طیف ضریب جذب نمونه‌ها می‌تواند حاصل تشکیل حالت‌های جایگزیده در گاف نواری ناشی از وجود نقایص ساختاری وابسته به تهیج‌های اکسیژن و یا سایرناکاملیهای بلوری در ماده باشد.

#### ۶- بررسی اثر حجم محلول

در بررسی اثر حجم محلول، حجم‌های ۱۰، ۳۰ و ۵۰ میلی لیتر در دمای ۴۰۰ °C بر روی زیرلایه شیشه لایه نشانی شدند. تصاویر مورفولوژی نمونه‌ها حاکی از تبدیل هسته‌ها به نانوسیم‌های شبکه مانند با افزایش حجم محلول می‌باشد. طیف‌های XRD بیانگر طبیعت آمورف این لایه‌ها می‌باشد.

باشند. کاهش در طیف عبوری نمونه‌ها با افزایش حجم می‌تواند ناشی از افزایش ضخامت لایه‌ها باشد. گاف انرژی نیز با افزایش میزان حجم محلول از  $3/67$  به  $3/60$  کاهش یافته است.

## ۷- بررسی اثر متانل به عنوان حلال

به منظور بررسی اثر حلال متانول بر روی لایه‌های نازک اکسید تنگستن سه نمونه تهیه شد. نمونه اول شامل  $10$  میلی لیتر محلول آمونیوم تنگستات، نمونه دوم شامل  $10$  میلی لیتر محلول آمونیوم تنگستات به اضافه  $5$  میلی لیتر متانول و نمونه سوم شامل  $10$  میلی لیتر محلول آمونیوم تنگستات به اضافه  $10$  میلی لیتر متانول می‌باشد. طیف پراش پرتو ایکس بیانگر طبیعت آمورف این سه نوع از لایه‌های نازک می‌باشد. افزایش متانول (در نقش حلال) باعث رقیق‌تر شدن محلول اولیه و در نتیجه شفاف‌تر شدن نمونه‌ها گردیده است. افزایش پهنای گاف نواری با مقدار متانول با توجه به شواهد بدست آمده در طیف ضریب جذب نمونه‌ها می‌تواند حاصل کاهش حالت‌های جایگزیده در گاف نواری ناشی از وجود نقایص ساختاری وابسته به تهیج‌های اکسیژن و یا سایرناکاملیهای بلوری در ماده باشد.

ب) نمونه‌های رشد داده شده به روش تبخیر حرارتی (CVD)

### ۱- بررسی اثر فاصله زیرلایه تا بوته در دستگاه تبخیر حرارتی

به منظور بررسی اثر فاصله زیرلایه تا بوته، لایه‌های اکسید تنگستن از پودر خالص  $WO_3$  (۹۹/۹ درصد) در دمای  $1100^\circ C$  بر روی زیرلایه سیلیکون ( $Si(100)$ ) نوع P لایه نشانی شد. زیرلایه‌ها (S1 و S2) به ترتیب در فواصل  $26$  و  $30$  سانتیمتر از بوته قرار داده شدند. تصاویر مربوط به مورفولوژی نمونه‌ها نشانگر ساختارهایی با مقطع چند گوشه بر روی زیرلایه سیلیکون می‌باشد. تصویر نمونه S1 حاکی از شکل‌گیری بلورهایی در اندازه  $3\ \mu m$  می‌باشد. این در حالی است که برای نمونه S2 علاوه بر بلورک‌های با ابعاد حدود  $2\ \mu m$  میکرومیله‌هایی پراکنده با قطر میانگین  $400\ nm$  و طول  $20\ \mu m$  تشکیل شده‌اند. در هر دو نمونه بسبب بلوری فاز غالب با ساختار مونوکلینیک بوده به طوری که در نمونه S1 جهت‌گیری ترجیحی ( $020$ ) برای نمونه S2 جهت‌گیری ترجیحی ( $022$ ) می‌باشد. طیف

---

فوتولومینسانس برای لایه‌های اکسید تنگستن یک گسیل فرابنفش (UV) در طول موج ۳۵۵nm (eV) ۳/۵) مربوط به گذار بین نواری و گسیل‌های آبی در طول موج‌های ۴۲۳ nm (۲/۹ eV) و ۴۵۹ nm) (۲/۷eV ناشی از ناراستی یا تهیج‌های اکسیژن را نشان می‌دهد.

## ساخت لایه نازک اکسید تنگستن به روش افشانه پائرولیزیز و بررسی اثر حلال و عملیات بازپخت روی خواص اپتیکی آن

رحمانی، میمنت؛ عشقی، حسین؛ رحمانی، محمدباقر  
دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

### چکیده

لایه های نازک اکسید تنگستن از محلول اولیه تنگستات آمونیم با روش مقرون به صرفه افشانه پائرولیزیز بر روی زیرلایه شیشه در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  لایه نشانی شد. تاثیر حلال متانول و اثر عملیات بازپخت در دو دمای  $400^{\circ}\text{C}$  و  $500^{\circ}\text{C}$  روی لایه های نازک مورد بررسی قرار گرفت. خواص اپتیکی با استفاده از اندازه گیری طیف عبوری، ضریب جذب، ضریب شکست، وگاف نواری نمونه ها مطالعه شد. بررسی ها نشان داد که افزایش متانول موجب افزایش عبور اپتیکی می شود. پراش پرتو X (XRD) بلوری شدن نمونه ها را بعد از عملیات بازپخت نشان می دهد. پس از عملیات بازپخت گاف نواری نسبت به قبل از عملیات بازپخت افزایش یافت.

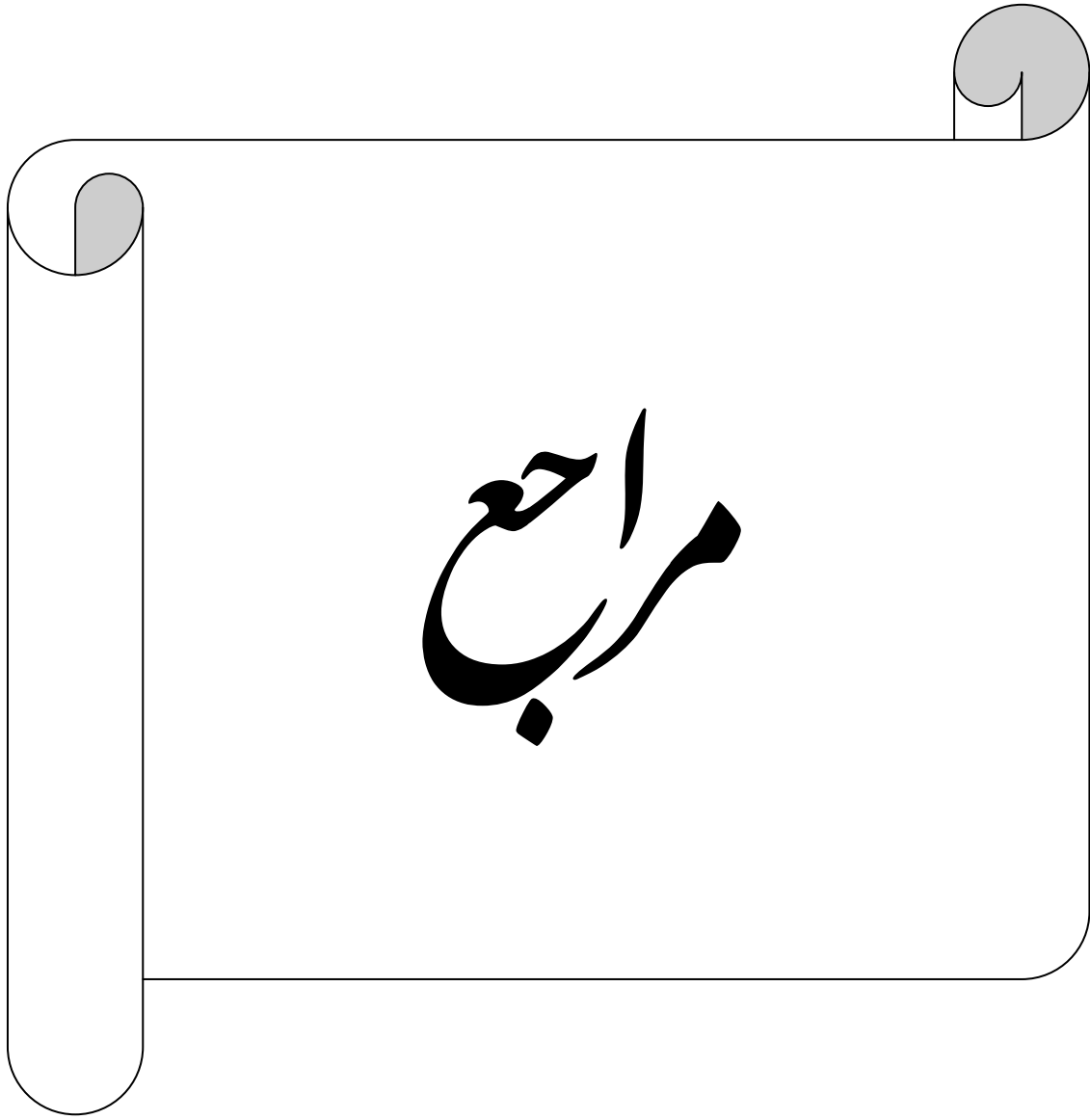
### **Preparation of tungsten oxide thin film by spray pyrolysis technique and investigating the effects of solvent and annealing on optical properties**

Rahmani, Meimanat; Eshghi, Hossein; Rahmani, Mohammad Bagher

Department of Physics, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

### Abstract

Tungsten trioxide ( $\text{WO}_3$ ) thin films were prepared by economic spray pyrolysis technique on glass substrates at  $300^{\circ}\text{C}$ , using ammonia tungstate precursor solution. In this study effect of methanol as a solvent and the effect of annealing at two temperatures of  $400^{\circ}\text{C}$  and  $500^{\circ}\text{C}$  have been investigated. Optical properties including transmittance spectra, absorbance coefficient, refractive index, and band gap of samples were studied. By increasing the amount of methanol, an increasing in optical transmittance was observed. X-ray diffraction (XRD) analysis confirmed crystallinity of the samples after annealing. Band gap of samples increased after annealing.



مراجعة

[۱] لودمیلا اکرتوا، ۱۳۸۵ " فیزیک لایه نازک " ویراست دوم ، ترجمه دکتر هادی سوالونی، چاپ اول،

مرکز نشر دانشگاهی، نشر تهران، ص ۲۱۳

[2] Patnaik P. (2003) "Handbook of Inorganic Chemical Compounds" McGraw Hill.

[3] Lassner E. and Wolf D. S. (1999) "Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds" Springer, 256.

[4] Hsieh Y. T. and Huang M. W and Chang Ch. and Chen U. S. and Shih H. C. (2010) "Growth and optical properties of uniform tungsten oxide nanowire bundles via a two-step heating process by thermal evaporation" Thin Solid Films, 519, 1668–1672.

[5] Soliman H. M. A. and Kashyout A. B. and Nouby S. El and Abosehly A. M. (2010) "Preparation and characterizations of tungsten oxide electrochromic nanomaterials" J Mater Sci: Mater Electron, 21, 1313–1321.

[6] Charlene N. and Changhui Y. and Yun Hau N. and Rose A. (2010) "Flower-Shaped Tungsten Oxide with Inorganic Fullerene-like Structure: Synthesis and Characterization" Crystal Growth & Design, 10, 3794-3801.

[7] Granqvist C. G.; (2002) "Hand book of Inorganic Electrochromic Materials", 2<sup>nd</sup> edition, Elsevier 633.

[8] Airdy A. and Domeneghettiz M. C. and Mazziz F. and Tazzoliz V. and Salje E. K. H. (1998) "Sheet superconductivity in  $WO_3-x$ : crystal structure of the tetragonal matrix", J. Phys. Condens. Matter, 10, 569–574.

[9] [http://en.wikipedia.org/wiki/Tungsten\(VI\)\\_oxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Tungsten(VI)_oxide)

[10] Patila P.S. and Patil P.R. and E.A. Ennaouiç (2000) "Characterization of ultrasonic spray pyrolyzed tungsten oxide thin films" Thin Solid Films, 370, 38-44.

[11] Dabbous S. and Nasrallah T. and Ouerfelli J. and Boubaker K. and Amlouk M. and Belgacem S. (2009) "Study of structural and optical properties of sprayed  $WO_3$  thin films using enhanced characterization techniques along with the Boubaker Polynomials Expansion Scheme (BPES)" Journal of Alloys and Compounds, 487, 286–292.

[12] Suvarna R. and Patil P. S. (2007), "Influence of Nb doping on the electrochromic properties of  $WO_3$  films", J. Phys. D: Appl. Phys, 40, 7423–743.

[13] Patel K.J. and Panchal C.J. and Kheraj V.A. and Desai M.S. (2009) "Growth, structural, electrical and optical properties of the thermally evaporated tungsten trioxide ( $WO_3$ ) thin films" Materials Chemistry and Physics, 114, 475–478.

- [14] Miyauchi M. and Shibuya M. and Zhao Z. G. and Zhifu L. (2009) "Surface Wetting Behavior of a WO<sub>3</sub> Electrode under Light-Irradiated or Potential-Controlled Conditions", *J. Phys. Chem. C*, **113**, 10642–10646.
- [15] Lethy K. J. and Beena D. and Pillai V. P and Ganesan V. (2008) "Bandgap renormalization in titania modified nanostructured tungsten oxide thin films prepared by pulsed laser deposition technique for solar cell applications", *Applide physics*, **104**, 033515.
- [16] Suvarna R and P.S. Patil (2008) "Titanium doping effects in electrochromic pulsed spray pyrolysed WO<sub>3</sub> thin films" *Solid State Ionics*, **179**, 314–323.
- [17] Bathe S.R. and Patil P.S. (2007) "Electrochromic characteristics of fibrous reticulated WO<sub>3</sub> thin films prepared by pulsed spray pyrolysis technique"; *Solar Energy Materials & Solar Cells*; **91**, 1097–1101.
- [18] Heieh Y. T. and Huang M. W. (2010) "Growth and Optical Properties of Uniform Tungsten Oxide Nanowires Bundles via a Two-Step Heating Process by Thermal Evaporation"; *Thin solid films*, **519**, 1668-1672.
- [19] Avendan E. and Berggren L. and Niklasson G.A. and Granqvist C.G. and Azens A. (2006) "Electrochromic materials and devices: Brief survey and new data on optical absorption in tungsten oxide and nickel oxide films", *Thin Solid Films*, **496**, 30 – 36.
- [20] Rao M. C. (2011) "Effect of substrate tempreture on the structural and electrical conduction behaviour of vacuum evaporated WO<sub>3</sub> thin films", *Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials*, **3**, 45 – 50.
- [21] Wang Y.D. and Chen Z. X. and Feng L. Y. and Zhou Z. L. and Wu X. H. (2001) "electrical and gas-sensing properties of wo<sub>3</sub> semiconductor material", *Solid-state Electronics*, **45**, 639-644.
- [22] George F. Fine, Leon M. Cavanagh, Ayo Afonja and Russell Binions (2010) "Metal Oxide Semi-Conductor Gas Sensors in Environmental Monitoring", *Sensors*, **10**, 5469-5502.
- [23] Patil P.S. and Patil P.R. (1994) "Photoelectrochemical characterization of sprayed tungsten oxide thin films", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **33**, 293-300.
- [24] Ruben B. and Bjorn P.J. and Gustavsen A. (2010), "Properties, requirements and possibilities of smart windows for dynamic daylight and solar energy control in buildings: A state-of-the-art review", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **94**, 87–105.

- [25] Regraguia M. and Addoua M. and Outzourhitb A. and Berneadec J.C. and Idrissia E. and Benseddikb E. and Kachouane A. (2000) "Preparation and characterization of pyrolytic spray deposited electrochromic tungsten trioxide films", *Thin Solid Films*, **358** 40-45.
- [26] Kadam P.M. and Tarwal N.L. and Shinde P.S. and Patil R.S. and Deshmukh H.P. and Patil P.S. (2009) "From beads-to-wires-to-fibers of tungsten oxide: electrochromic response", *Appl Phys A*, **97**,323–330.
- [27] Suvarna. B. R. and Patil P. S. (2009) "Electrochromic characteristics of pulsed spray pyrolyzed polycrystalline WO<sub>3</sub> thin films", *Smart Mater. Struct.*, **18**, 025004,pp 7.
- [28] Kai H. and Qingtao P. and Feng Y. and Shibi N. and Deyan H. (2008) "The catalyst-free synthesis of large-area tungsten oxide nanowire arrays on ITO substrate and field emission properties", *Materials Research Bulletin* **43** 919–925
- [29] Feng M and Pan A. L. and Zhang H. R. and Li Z. A and Liu F. and Liu H. W. and Shi D. X. and Zou B. S. and Gaoa H. J. (2005), "Strong photoluminescence of nanostructured crystalline tungsten oxide thin films", *Applied physics letters*, **86**, 141901.
- [30] Lee K. and Won S. S. and Park J. T. (2003) "Synthesis and Optical Properties of Colloidal Tungsten Oxide Nanorods", *J. AM. CHEM. SOC*, **9,125**, 3409.
- [31] Kaufmann E. N. and Wiley J. & Sons, Inc. (2003).
- [32] <http://materialsscience.uoregon.edu/ttsem/SEMbasics.html>.
- [33] Fultz B. and Howe J. "Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials", Springer, (2007).
- [34] <http://fa.wikipedia.org/>
- [35] Ravindra N.M. and Ganapathy P. Choi J. (2007) "Energy gap–refractive index relations in semiconductors" *Infrared Physics & Technology*, **50**, 21–29.
- [36] IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed, Online corrected version: (2006).
- [37] Peredins D. Gauckler L. J. (2005), *Journal of Electroceramics*, **14**, 103-111.
- [38] Sivakumar R. and Moses A. E.R. and Subramanian B. and Jayachandran M. and Trivedi D. C. and Sanjeeviraja C. (2004) "Preparation and characterization of spray deposited n-type WO<sub>3</sub> thin films for electrochromic devices", *Materials Research Bulletin*, **39**, 1479-1489.



- 
- [39] Islam M.R. and Podder J. (2009) "Optical properties of ZnO nano fiber thin films grown by spray pyrolysis of zinc acetate precursorCryst", Res. Technol. **44**, 286.
- [40] Ahalapitiya H. J. and Chengb S.T. and Gupta T. (2004) "Annealing effect on the formation of nanocrystals in thermally evaporated tungsten oxide thin films", Materials Science and Engineering B, **109**, 269–275.
- [41] Rong H. and Huasheng W. and Kunquan H. (2007) "Growth of uniform tungsten oxide nanowires with small diameter via a two-step heating process", Journal of Crystal Growth, **306**, 395–399.
- [42] Tannera R. E. and Szekeresc A. and Gogovad D. and Gesheva K. (2003) "Study of the surface roughness of CVD-tungsten oxide thin films", Applied Surface Science, **218**, 162–168.

---

## پیشنهادات و کارهای آینده

۱ - تحقیق بر روی خاصیت الکتروکرومیکی لایه های نازک اکسید تنگستن استفاده از ناخالصی های مختلف در روش اسپری پایرولیزیز برای بهبود خواص الکتروکرومیکی (مانند اکسید وانادیم  $V_2O_5$ )

۲ - تغییر پارامترهای دیگر در روش CVD از جمله:

- اثر دمای کوره
- اثر آهنگ شار گاز واکنش دهنده (اکسیژن)
- اثر نوع زیرلایه

۳ - استفاده از روش های دیگر لایه نشانی از جمله سل-ژل و اسپاترینگ برای دستیابی به دیگر نانوساختارها

---

## Abstract

In this thesis we have studied the morphological, structural and optical properties of pure tungsten oxide ( $\text{WO}_3$ ) samples grown by spray pyrolysis and thermal evaporation methods. For these characterizations we have used field emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD), UV-Vis spectroscopy and photoluminescence (PL), respectively.

In the grown samples by spray pyrolysis method, ammonium tungstate solutions, using pure tungsten oxide powder (99.9%), have been used. Variable parameters are including: substrate temperature (300-350-400 and 450 ° C), spray rate (1, 5 and 18 ml/min), annealing temperature (450 and 500 °C), substrate type (glass, silicon and FTO), molarity of the solution (0.01, 0.03 and 0.05 M), volume of the solution (10, 30 and 50 ml) and finally the effect of adding methanol as a solvent. FESEM images of the samples indicate the formation of nanoparticles, nano and micro wires and fairly regular intertwined strings. The XRD patterns indicate that the structures of samples are in amorphous and polycrystalline phases. Transmission spectra of the samples indicate that all the grown samples are transparent in the visible range with an indirect band gap of about 3.5 eV.

In samples grown on silicon wafer by thermal evaporation method, nano-structures of pure  $\text{WO}_3$  are grown using  $\text{WO}_3$  powder (without catalyst or additive) in the presence of oxygen gas. In this work we have investigated the influence of the distance between the substrate and boat. FESEM images indicate the formation of the grains and micro-rods with nanometer diameters (~400 nm) in monoclinic phase. PL spectra of the samples shows two main peaks in the ultraviolet (due to band to band transition) and the blue region (due to crystal defect transitions) at room temperature.

**Keywords:** tungsten oxide, spray Pyrolysis, thermal evaporation, thin film, nano-structure, morphology, structural and optical properties, photoluminescence.



**Shahrood University of Technology**

**Faculty of Physics**

**Synthesis and characterization of WO<sub>3</sub> thin films and nano-structures**

**Meimanat Rahmani**

**Supervision:**  
Dr. Hossein Eshghi

**Consultant:**  
Dr. Mohammad Bagher Rahmani

**January**  
**2012**