

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری



دانشگاه دامغان
دانشکده فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد فیزیک (گرایش حالت جامد)

**لایه‌نشانی و مشخصه‌یابی خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک
نانوساختار اکسید تنگستن (WO_3) با ناخالصی وانادیوم**

توسط:

محمد رضا مطهری نژاد

استادان راهنما:

دکتر سید احمد کتابی

دکتر محمد مهدی باقری محقق

استاد مشاور:

مهندس حسن عظیمی جویباری

بهمن ماه ۱۳۹۱

اللهم ۞ الر ۞ حمز بن الر ۞ حم

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان

دانشکده فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد فیزیک (گرایش حالت جامد)

لایه‌نشانی و مشخصه‌یابی خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک
نانوساختار اکسید تنگستن (WO_3) با ناخالصی وانادیوم

توسط:

محمد رضا مطهری نژاد

استادان راهنما:

دکتر سید احمد کتابی

دکتر محمد مهدی باقری محقق

استاد مشاور:

مهندس حسن عظیمی جویباری

بهمن ماه ۱۳۹۱

به نام خدا

لایه‌نشانی و مشخصه‌یابی خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک نانوساختار اکسید تنگستن (WO_3) با ناخالصی وانادیوم

توسط:

محمد رضا مطهری نژاد

پایان نامه

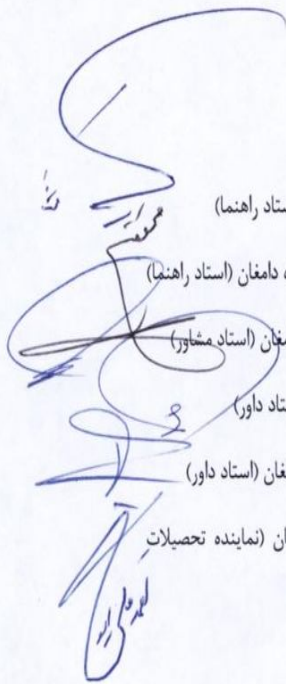
ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی
از فعالیت‌های تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته‌ی:

فیزیک (گرایش حالت جامد)

از دانشگاه دامغان

ارزیابی و تایید شده توسط کمیته‌ی پایان‌نامه با درجه‌ی: عالی



دکتر سید احمد کتابی، دانشیار رشته فیزیک، گرایش ماده چگال، دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان (استاد راهنما)

دکتر محمد مهدی باقری محقق، استادیار رشته فیزیک، گرایش ماده چگال، دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان (استاد راهنما)

مهندس حسن عظیمی جویباری، مربی رشته فیزیک، گرایش ماده چگال، دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان (استاد مشاور)

دکتر مهدی اردیانیان، استادیار رشته فیزیک، گرایش ماده چگال، دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان (استاد داور)

دکتر محمد رضا فدوی اسلام، استادیار رشته فیزیک، گرایش ماده چگال، دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان (استاد داور)

دکتر احمد قلی زاده، استادیار رشته فیزیک، گرایش ماده چگال، دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان (نماینده تحصیلات

تکمیلی)

بهمن ماه ۱۳۹۱

تقدیرم بہ:

روح پاک

مادر و پدرم

سپاسگزاری

اکنون که به یاری خدا تدوین و نگارش این پایان نامه به اتمام رسیده است، بر خود لازم می‌دانم از همه عزیزانی که در به ثمر رسیدن این تحقیق موثر بوده‌اند سپاسگزاری نمایم. در ابتدا از خانواده‌ام که همواره و در همه حال، حامی و پشتیبان من بودند، کمال تشکر و قدردانی را به جا می‌آورم. از استادان راهنمای عزیز و ارجمند جناب آقای دکتر کتابی و جناب آقای دکتر باقری محقق به خاطر راهنمایی‌ها، کمک‌های ارزشمند و دلسوزی‌هایشان، از استاد مشاور بزرگوارم جناب آقای مهندس عظیمی به خاطر حمایت‌ها و پشتیبانی‌هایشان، و همچنین به خاطر مطالب و نکاتی که بی‌منت به من آموختند، سپاسگزاری می‌نمایم. از همه دوستانم بویژه همکلاسی‌ها، به خاطر خلق تمام لحظاتی که همراه با تجربیات گرانبها برای من بود، سپاسگزارم.

مجموعه این عزیزان، بیادماندنی‌ترین خاطرات دوران تحصیلی‌ام را رقم زدند. خدا را شاکرم که افتخار آشنایی با این عزیزان نصیبم شد. نام، یاد و خاطره آنها هرگز از ذهنم پاک نخواهد شد.

برای همه آنهایی که نامشان برده شده یا نه، از صمیم قلب آرزوی سلامت و سعادت دارم و امیدوارم در تمامی مراحل زندگی‌شان موفق باشند.

چکیده

لایه‌نشانی و مشخصه‌یابی خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک نانوساختار اکسید تنگستن (WO_3) با ناخالصی وانادیوم

توسط:

محمد رضا مطهری‌نژاد

در این تحقیق لایه‌های نازک سیستم دوتایی اکسید تنگستن - اکسید وانادیوم بر روی بسترهای شیشه‌ای به روش شیمیایی اسپری پایرولیز تهیه شدند. اثر ناخالصی وانادیوم، دمای بستر و فرایند بازپخت بر روی خواص ساختاری، مورفولوژی سطحی و خواص اپتیکی لایه‌های نازک اکسید تنگستن بررسی شد. آنالیز XRD نشان داد که لایه‌ها قبل از بازپخت ساختاری آمورف دارند. فرایند بازپخت باعث بهبود نظم بلوری لایه‌ها می‌شود و لایه‌ها بعد از حرارت‌دهی ساختاری بس‌بلور دارند. این لایه‌ها شامل فازهای مختلفی از اکسید تنگستن و وانادیوم مانند WO_3 ، W_5O_{14} ، $W_{19}O_{55}W_{18}O_{49}$ ، $\beta-V_2O_5$ ، $VO_{1.27}$ و $V_6O_{13}V_2O_5$ می‌باشند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تشکیل ذرات در مقیاس نانو و به شکل نانو میله‌ها را نشان می‌دهد. این تصاویر نشان می‌دهد که با افزایش دمای بستر و بازپخت، اندازه‌ی ذرات بزرگ‌تر می‌شود. با افزایش دمای بستر، گاف نواری لایه‌ها در محدوده 3.31eV تا 4.07eV و 3.36eV تا 4.15eV ، قبل و بعد از بازپخت به دست آمد. همچنین در مورد بررسی اثر ناخالصی وانادیوم گاف انرژی لایه‌ها در گستره‌ی 3.02eV تا 3.34eV و 3.38eV تا 3.59eV قبل و بعد از بازپخت به دست آمد.

فهرست مطالب

عنوان و شماره	صفحه
فصل اول: تاریخچه، معرفی و مروری بر خواص فیزیکی و کاربردهای لایه‌های نازک اکسید تنگستن و اکسید وانادیوم.....	
۱-۱-۱- مقدمه.....	۱
۲-۱- معرفیتنگستن.....	۲
۳-۱- معرفی اکسید تنگستن.....	۴
۴-۱- ویژگی‌ها و کاربردهای لایه‌های نازک WO_3	۵
۱-۴-۱- فوتوکاتالیست‌ها و کاربردهای آنها.....	۶
۲-۴-۱- سنسورهای گازی.....	۸
۳-۴-۱- ابر رسانایی.....	۸
۴-۴-۱- الکتروکرومیک.....	۹
۱-۴-۴-۱- مزایای استفاده از مواد الکتروکرومیک.....	۱۱
۵-۱- وانادیوم.....	۱۲
۶-۱- اکسیدهای وانادیوم.....	۱۳
۱-۶-۱- معرفی خواص V_2O_5	۱۳
۲-۶-۱- فاز VO.....	۱۶
۳-۶-۱- فاز V_2O_3	۱۶
۴-۶-۱- فاز VO_2	۱۷
۵-۶-۱- فاز V_4O_9	۱۷
۷-۱- بررسی علل تغییر فاز در اکسیدهای وانادیوم.....	۱۷
فصل دوم: مروری بر روش‌های لایه‌نشانی و مطالعه خواص لایه‌های نازک اکسید تنگستن و اکسید وانادیوم با ناخالصی‌های مختلف.....	
۱-۲-۱- مقدمه.....	۱۹
۲-۲- روش‌های سنتز و لایه‌نشانی نانو ساختارها.....	۲۰
۱-۲-۲- لایه‌نشانی از بخار فیزیکی.....	۲۱
۱-۲-۲-۱- تبخیر حرارتی مقاومتی.....	۲۱
۲-۲-۲-۱- تبخیر حرارتی ستون الکترون.....	۲۲
۳-۲-۲-۱- تبخیر حرارتی با القای RF.....	۲۲
۲-۲-۲- اسپاترینگ (کندوپاش).....	۲۳
۳-۲-۲- روش‌های لیزری و قوس الکتریکی در محیط خلاء.....	۲۴
۴-۲-۲- جایگذاری از بخار و محلول شیمیایی.....	۲۴
۵-۲-۲- لایه‌نشانی بخار شیمیایی (CVD).....	۲۵
۱-۵-۲-۲- مزایای استفاده از روش CVD.....	۲۷

۲۸CVD استفاده از روش	۲-۵-۲-۲
۲۸روش چگالش بخار شیمیایی (CVC)	۶-۲-۲-۲
۲۹ژل	۷-۲-۲-۲
۳۱تکنیک غوطه وری	۸-۲-۲-۲
۳۱پوشش دهی چرخی	۹-۲-۲-۲
۳۱پایرولیز	۱۰-۲-۲-۲
۳۲روش های خود سامانی	۱۱-۲-۲-۲
مروری بر مقالات بین المللی در زمینه خواص ساختاریو اپتیکی لایه های	۳-۲-۲
۳۳نازک اکسید تنگستن- اکسید وانادیوم و تاثیر ناخالصی ها بر خواص فیزیکی آنها	۳۳
۳۳بررسی خواص لایه های نازک اکسید تنگستن	۲-۳-۲-۲
۳۳خواص لایه های نازک اکسید تنگستن تهیه شده به روش غوطه وری	۱-۲-۳-۲
۳۷خواص لایه های نازک اکسید تنگستن تهیه شده به روش CVD	۲-۲-۳-۲
۴۰بررسی خواص اکسیدهای وانادیوم	۱-۳-۲-۲
۴۰بررسی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک V_2O_5 تهیه شده به روش سل ژل	۱-۱-۳-۲
بررسی اثر غلظت وانادیوم بر روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک	۲-۱-۳-۲
۴۴اکسید وانادیوم تهیه شده به روش اسپری پایرولیز	۴۴
۵۷بررسی خواص لایه های نازک اکسید تنگستن با ناخالصی های مختلف	۳-۳-۲-۲
بررسی خواص الکتروکرومیک لایه های نازک اکسید تنگستن- وانادیوم	۱-۳-۳-۲
۵۷تهیه شده به روش لایه نشانی لیزر پالسی	۵۷
بررسی خواص اپتیکی و گازو کرومیک لایه های کامپوزیتی WVO	۲-۳-۳-۲
۵۰تهیه شده به روش لایه نشانی لیزر پالسی	۵۰
بررسی خواص ساختاری، اپتیکی و الکتروکرومیک لایه های نازک WO_3	۳-۳-۳-۲
۵۵با ناخالصی Nb_2O_5 تهیه شده به روش سل ژل و غوطه وری	۵۵
	فصل سوم: تهیه محلول های شیمیایی و لایه های نازک WO_3 با ناخالصی وانادیوم به روش اسپری پایرولیز	۵۹
۵۹مقدمه	۱-۳-۳
۶۰معرفی روش اسپری پایرولیز	۲-۳-۳
۶۰فرایند تهیه لایه ها و شرایط لایه نشانی	۳-۳-۳
۶۲شرایط تهیه لایه ها به منظور بررسی اثر ناخالصی وانادیوم	۱-۳-۳
۶۴شرایط تهیه محلول ها و لایه های نازک به منظور بررسی اثر دمای زیر لایه	۲-۳-۳
۶۴بازپخت لایه های نازک اکسید تنگستن با ناخالصی وانادیوم	۳-۳-۳
۶۵مشخصه یابی لایه های نازک $WO_3:V$	۴-۳-۳
۶۵مقدمه	۱-۴-۳
۶۵معرفی روش های مشخصه یابی	۲-۴-۳
۶۵مشخصه یابی خواص ساختاری	۱-۲-۴-۳
۶۷مشخصه یابی خواص سطحی	۲-۲-۴-۳
۶۸مشخصه یابی خواص اپتیکی	۳-۲-۴-۳

فصل چهارم: مشخصه‌یابی و مطالعه خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک اکسید تنگستن با ناخالصی وانادیوم.....	۶۹
۱-۴- مقدمه.....	۶۹
۲-۴- مطالعه اثر ناخالصی وانادیوم بر روی خواص ساختاری، میکروسکوپیکی و اپتیکی لایه‌های نازک WO ₃ :V.....	۶۹
۱-۲-۴- مطالعه خواص ساختاری و میکروسکوپیکی.....	۶۹
۲-۲-۴- مطالعه خواص اپتیکی لایه‌های نازک WO ₃ :V مربوط به بررسی اثر ناخالصی وانادیوم.....	۷۸
۱-۲-۲-۴- مطالعه شفافیت اپتیکی لایه‌ها قبل و بعد از بازپخت.....	۷۸
۲-۲-۲-۴- تعیین گاف نواری لایه‌های نازک WO ₃ :V با درصدهای مختلف ناخالصی وانادیوم، قبل و بعد از بازپخت.....	۸۱
۳-۴- مطالعه اثر دمای زیر لایه بر روی خواص ساختاری، میکروسکوپیکی و اپتیکی لایه‌های نازک WO ₃ :V(30 at.%).....	۸۷
۱-۳-۴- مطالعه خواص ساختاری و میکروسکوپیکی لایه‌های نازک WO ₃ :V(30at.%) مربوط به بررسی اثر دمای زیر لایه قبل و بعد از بازپخت.....	۸۷
۲-۳-۴- مطالعه خواص اپتیکی لایه‌های نازک WO ₃ :V(30 at.%) مربوط به بررسی اثر دمای زیر لایه.....	۹۲
۱-۲-۳-۴- مطالعه شفافیت اپتیکی لایه‌ها قبل و بعد از بازپخت.....	۹۲
۲-۲-۳-۴- مطالعه گاف انرژی مربوط به اثر دمای بستر، قبل و بعد از بازپخت.....	۹۴
فصل پنجم: جمع‌بندی و پیشنهادات.....	۹۶
۴-۴- جمع‌بندی.....	۹۶
۱-۴-۴- اثر ناخالصی وانادیوم.....	۹۶
۲-۴-۴- اثر دمای زیر لایه.....	۹۷
۵-۴- پیشنهادات.....	۹۸
مراجع.....	۱۰۰

فهرست جدول‌ها

عنوان و شماره	صفحه
جدول ۱-۱: برخی از خواص فیزیکی و شیمیایی تنگستن.....	۳
جدول ۱-۲: برخی از خواص فیزیکی و شیمیایی اکسید تنگستن.....	۴
جدول ۱-۲: شرایط فرایند CVD برای رسوب فلزات و نیمرساناها.....	۲۷
جدول ۲-۲: متوسط طیف عبوری لایه‌ها.....	۳۶
جدول ۳-۲: پارامترهای شبکه ی V_2O_5 و V_4O_9	۴۴
جدول ۱-۳: مقدار گرم کلرید وانادیوم در محلول پایه، برای لایه‌های مختلف $WO_3:V$	۶۳
جدول ۲-۳: پارامترهای لایه نشانی لایه های نازک $WO_3:V$	۶۳
جدول ۳-۳: پارامترهای لایه نشانی نمونه های تهیه شده در دماهای مختلف زیرلایه.....	۶۴
جدول ۱-۴: متوسط اندازه‌ی بلورک‌های تعدادی از فازهای مشاهده شده در نمونه‌های مربوط به اثر ناخالصی وانادیوم، بعد از بازپخت در دمای $500^\circ C$	۷۶
جدول ۲-۴: مقادیر گاف انرژی لایه‌های $WO_3:V$ قبل و بعد از باز پخت مربوط به بررسی اثر ناخالصی وانادیوم.....	۸۳
جدول ۳-۴: گاف نواری لایه‌های نازک $WO_3:V(30 \text{ at.}\%)$ قبل و بعد از بازپخت.....	۹۴

فهرست شکل‌ها

عنوان و شماره	صفحه
شکل ۱-۱- عنصر W در طبیعت.....	۳
شکل ۱-۲- طرح‌هایی از اکسید تنگستن و ساختار آن.....	۵
شکل ۱-۳- نمایش کشش سطحی: A: آب گریز ، B: معمولی و C: آبدوست.....	۶
شکل ۱-۴- دیاگرام ساده‌ی جذب انرژی که تجزیه آب توسط فوتوکالیست نیم‌رسانای نوع n را نشان می‌دهد.....	۷
شکل ۱-۵- محدوده ای از کاربرد های فوتوکاتالیست ها.....	۷
شکل ۱-۶- نموداری از مراحل آشکارسازی گاز توسط سنسور.....	۸
شکل ۱-۷- صفحه نمایش الکتروکرومیک قابل انعطاف.....	۱۰
شکل ۱-۸- (الف) ساختار فضایی V_2O_5 با اندیس میلر [۰۱۰] (ب) سلول واحد اورتورمییک V_2O_5	۱۴
شکل ۱-۹- طیف جذب بلایه‌نازک V_2O_5 تهیه شده از حجم محلول ۴۰CC در دماهای مختلف.....	۱۵
شکل ۱-۱۰- طیف عبور لایه‌نازک V_2O_5 تهیه شده از حجم محلول ۴۰CC در دماهای مختلف.....	۱۵
شکل ۱-۱۱- نمودار XRD مربوط به لایه‌های نازک V_2O_5 تهیه شده از حجم محلول ۴۰CC در دماهای مختلف.....	۱۶
شکل ۱-۱۲- طیف XRD برای غلظت های مختلف V_2O_5	۱۶
شکل ۱-۲- طرحی از دستگاه تبخیر.....	۲۲
شکل ۲-۲- طرح واره‌ای از لایه‌نشانی پراکنش (سمت چپ) و جدا شدن اتم‌ها از هدف، ناشی از بمباران یونی (سمت راست).....	۲۳
شکل ۲-۳- محفظه و طرحی از روش CVD.....	۲۶
شکل ۲-۴- روش انتخابی لایه رسوبی.....	۲۷
شکل ۲-۵- مراحل تشکیل لایه نازک در فرایند CVD.....	۲۸
شکل ۲-۶- طرح شماتیکی از دستگاه سنتز نانوذرات به روش CVC.....	۲۹
شکل ۲-۷- فرایند سل - ژل و تشکیل نانو ساختارهای لایه ای.....	۳۰
شکل ۲-۸- فرایندهایی که در تشکیل و توسعه سل تا مرحله ژله ای و چگالش برای سنتز نانو ذرات انجام می‌شود.....	۳۰
شکل ۲-۹- طرحی از دستگاه اسپری پایرولیزیز.....	۳۲
شکل ۲-۱۰- XRD لایه‌های گرماداده شده در دمای $350^\circ C$ (a) زیر لایه (b) FTO زیر لایه پوشش شده با WO_3	۳۴
شکل ۲-۱۱- تصویر SEM لایه‌های WO_3	۳۴
شکل ۲-۱۲- چرخه ولتاژمتری.....	۳۵
شکل ۲-۱۳- طیف عبوری برای لایه یکتای WO_3	۳۶
شکل ۲-۱۴- طیف عبوری برای سه لایه WO_3	۳۶
شکل ۲-۱۵- نمودار گاف انرژی لایه‌های WO_3 برای حالت‌های مختلف.....	۳۷

- شکل ۲-۱۶- طیف XRD لایه‌ی نازک WO₃ در دمای ۷۰۰°C..... ۳۸
- شکل ۲-۱۷- طیف‌های رامان لایه‌های تهیه شده در دمای (a) ۷۰۰°C، (b) ۵۰۰°C، (c) ۴۰۰°C و (d) ۳۰۰°C..... ۳۹
- شکل ۲-۱۸- تصویر AFM لایه‌ی WO₃ تهیه شده در دمای ۳۰۰°C..... ۳۹
- شکل ۲-۱۹- طیف XRD لایه‌های نازک V₂O₅ به روش sol-gel با آهنگ 2400 rpm در دماهای (a) ۱۵۰°C، (b) ۲۰۰°C، (c) ۳۰۰°C و (d) ۴۰۰°C..... ۴۱
- شکل ۲-۲۰- تصویر SEM لایه‌های نازک V₂O₅ به روش sol-gel در دمای ۱۵۰°C..... ۴۱
- شکل ۲-۲۱- نمودار ضخامت لایه‌ی V₂O₅ با دمای زیر لایه‌ی ۱۵۰°C..... ۴۲
- شکل ۲-۲۲- طیف عبور لایه‌ی نازک V₂O₅ لایه نشانی شده با آهنگ ۱۸۰۰ rpm..... ۴۲
- شکل ۲-۲۳- گاف انرژی لایه‌ی نازک V₂O₅ نازک..... ۴۳
- شکل ۲-۲۴- چرخه‌ی ولتاژ لایه‌ی نازک V₂O₅ با آهنگ چرخش 2400 rpm و سرعت تغییر ولتاژ (a) ۲ mV/s، (b) ۱۰ mV/s، (c) ۲۰ mV/s، (d) ۳۰ mV/s، (e) ۵۰ mV/s..... ۴۴
- شکل ۲-۲۵- (a) طیف XRD لایه‌ی نازک V₂O₅ برای غلظت ۰/۱ و ۰/۴ مولار VCl₃ (b) طیف XRD لایه‌ی نازک V₄O₉ با دمای زیر لایه‌ی ۲۰۰°C و غلظت ۰/۰۵ مولار VCl₃..... ۴۵
- شکل ۲-۲۶- تصاویر AFM لایه‌های نازک V₂O₅ و V₄O₉..... ۴۵
- شکل ۲-۲۷- (a) V₂O₅ (b) V₄O₉ (الف) طیف عبور (ب) ضریب جذب (ج) گاف انرژی..... ۴۷
- شکل ۲-۲۸- چرخه‌ی ولتاژ با سرعت تغییر ولتاژ ۵ mV/s..... ۴۹
- شکل ۲-۲۹- مقایسه‌ی بین چرخه‌ی ولتاژ H₃PO₄ ۰/۱ مولار: W-V-O (V=10%) و ۰/۱ Pt:H₃PO₄ مولار..... ۴۹
- مولار (V=۳۷٪) WO₃-V₂O₅-WO₃ با سرعت تغییر ولتاژ ۵ mV/s..... ۴۹
- شکل ۲-۳۰- عبور اپتیکی لایه‌ی نازک W-V-O در دمای اتاق و فشار ۱۰.1 mbar اکسیژن..... ۵۰
- شکل ۲-۳۱- تصاویر SEM لایه‌های نازک WV1، WV2، WV5 و WV5..... ۵۲
- شکل ۲-۳۲- منحنی عبور اپتیکی نمونه‌های WV1 و WV5..... ۵۳
- شکل ۲-۳۳- نمودار (a) عبور (b) بازتاب (c) گاف انرژی لایه‌های WV..... ۵۴
- شکل ۲-۳۴- طیف سنجی XPS: WO₃ و WV1 تا WV5 و مقایسه‌ی نسبت W⁵⁺/W⁶⁺ برای درصد های مختلف اکسید و انادایوم..... ۵۵
- شکل ۲-۳۵- دیاگرام تهیه‌ی سل-ژل WO₃ و Nb₂O₅..... ۵۵
- شکل ۲-۳۶- طیف XRD لایه‌ی نازک (a) بدون ناخالصی (b) ۵٪ ناخالصی (c) ۱۰٪ ناخالصی..... ۵۶
- شکل ۲-۳۷- تصاویر SEM (a) بدون ناخالصی (b) بدون ناخالصی و گرما دیده (c) ۵٪ ناخالصی (d) ۵٪ ناخالصی و گرما دیده..... ۵۸
- شکل ۲-۳۸- چرخه‌ی ولتاژ..... ۵۸
- شکل ۲-۳۹- طیف عبور برای ضخامت‌های مختلف بدون ناخالصی..... ۵۸
- شکل ۳-۱- دستگاه اسپری مورد استفاده برای تهیه لایه‌های نازک WO₃:V..... ۶۲
- شکل ۳-۲- بازتاب پرتو X از صفحات اتمی..... ۶۶
- شکل ۳-۳- دستگاه پراش پرتو- ایکس (XRD) مدل ADVANCE- BRUKER D8..... ۶۷
- شکل ۳-۴- دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Philips XL-30..... ۶۸
- شکل ۳-۵- دستگاه طیف‌سنجی UV-Vis مدل 4802 UNICO..... ۶۸
- شکل ۴-۱- طیف های XRD لایه‌های نازک WO₃:V مربوط به اثر ناخالصی و انادایوم قبل از بازپخت:

- ۰ at% (a) ، 5 at% (b) ، 10 at% (c) ، 15 at% (d) ، 20 at% (e) ، 30 at% (f) ، طیف‌های مقایسه‌ای..... ۷۰
- شکل ۴-۲- طیف های XRD لایه‌های نازک WO₃:V مربوط به اثر ناخالصی وانادیوم بعد از بازپخت: 0 at% (a) ، 5 at% (b) ، 10 at% (c) ، 15 at% (d) ، 20 at% (e) ، 30 at% (f) ، طیف‌های مقایسه‌ای..... ۷۵
- شکل ۴-۳- تصاویر SEM لایه‌های نازک WO₃:V مربوط به اثر ناخالصی وانادیوم (الف) WO₃undoped ، (ب) WO₃:V(10 at.%) ، (ج) WO₃:V(20 at.%) و (د) WO₃:V(30 at.%)..... ۷۹
- شکل ۴-۴- شفافیت اپتیکی لایه‌های نازک WO₃:V قبل از باز پخت با درصدهای مختلف ناخالصی وانادیوم، (a) 0.5% ، (b) 1.5% ، (c) 1.0% ، (d) 1.5% ، (e) 2.0% ، (f) 3.0% ، (g) طیفهای مقایسه‌ای..... ۷۹
- شکل ۴-۵- شفافیت اپتیکی لایه‌های نازک WO₃:V بعد از باز پخت با درصدهای مختلف ناخالصی وانادیوم (a) 0.5% ، (b) 1.5% ، (c) 1.0% ، (d) 1.5% ، (e) 2.0% ، (f) 3.0% ، (g) طیفهای مقایسه‌ای..... ۸۰
- شکل ۴-۶- تعیین‌گاف انرژی لایه‌های نازک WO₃:V قبل از باز پخت با مقادیر مختلف ناخالصی وانادیم، (a) 0.5% ، (b) 1.5% ، (c) 1.0% ، (d) 1.5% ، (e) 2.0% ، (f) 3.0% ، (g) نمودار مقایسه‌ای..... ۸۲
- شکل ۴-۷- تعیین گاف انرژی لایه‌های نازک WO₃:V بعد از باز پخت با مقادیر مختلف ناخالصی وانادیم، (a) 0.5% ، (b) 1.5% ، (c) 1.0% ، (d) 1.5% ، (e) 2.0% ، (f) 3.0% ، (g) نمودار مقایسه‌ای..... ۸۴
- شکل ۴-۸- نمودارهای مقایسه‌ای گاف انرژی لایه‌های نازک WO₃:V قبل (B) و بعد (A) از باز پخت با مقادیر مختلف ناخالصی وانادیم، (a) 0.5% ، (b) 1.5% ، (c) 1.0% ، (d) 1.5% ، (e) 2.0% ، (f) 3.0% ، (g) نمودار مقایسه‌ای..... ۸۵
- شکل ۴-۹- تغییرات گاف انرژی لایه‌های نازک WO₃:V با مقادیر مختلف ناخالصی وانادیم، قبل و بعد از باز پخت..... ۸۶
- شکل ۴-۱۰- طیف‌های XRD لایه‌های نازک WO₃:V(30 at.%) قبل از بازپخت، (a) 300°C ، (b) 400°C ، (c) 500°C ، (d) طیف‌های مقایسه‌ای..... ۸۷
- شکل ۴-۱۱- طیف‌های XRD لایه‌های نازک WO₃:V(30 at.%) بعد از بازپخت، (a) 300°C ، (b) 400°C ، (c) 500°C و (d) طیف‌های مقایسه‌ای..... ۸۹
- شکل ۴-۱۲- تصاویر SEM لایه‌های نازک WO₃:V(30 at.%) بعد از بازپخت با دمای زیر لایه (الف) T=300°C ، (ب) T=400°C و (ج) T=500°C..... ۹۱
- شکل ۴-۱۳- شفافیت اپتیکی لایه‌های نازک WO₃:V(30 at.%) بر حسب دمای زیر لایه، قبل از بازپخت، (a) T=300°C ، (b) T=400°C ، (c) T=500°C و (d) طیف‌های مقایسه‌ای..... ۹۳
- شکل ۴-۱۴- شفافیت اپتیکی لایه‌های نازک WO₃:V(30 at.%) بر حسب دمای زیر لایه، بعد از بازپخت، (a) T=300°C ، (b) T=400°C ، (c) T=500°C و (d) طیف‌های مقایسه‌ای..... ۹۳
- شکل ۴-۱۵- نمودار مقایسه‌ای $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ لایه‌های نازک WO₃:V(30 at.%) ، قبل از بازپخت..... ۹۴
- شکل ۴-۱۶- نمودار مقایسه‌ای $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ لایه‌های نازک WO₃:V(30 at.%) ، بعد از بازپخت..... ۹۵
- شکل ۴-۱۷- تغییرات گاف نواری لایه‌ها بر حسب دمای زیر لایه، قبل و بعد از بازپخت..... ۹۵

فصل اول

تاریخچه، معرفی و مروری بر خواص فیزیکی و کاربردهای لایه‌های نازک اکسید تنگستن و اکسید وانادیوم

۱-۱- مقدمه

در دو دهه‌ی اخیر اکسیدهای فلزی گوناگونی از جمله PbO , MnO , ZnO , MoO_3 , TiO_2 , WO_3 , V_2O_5 , Al_2O_3 , ZrO_2 , B_2O_3 و ترکیبات آنها به دلیل خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی برگشت‌پذیر و منحصر بفرد (در صورتی که به شکل لایه‌های نازک نانوساختار مورد استفاده قرار گیرند) از اهمیت خاصی برخوردار می‌باشند. در این میان نیمرساناها به دلیل خواص متفاوت و کاربردهای گوناگون، بیشتر مورد توجه قرار دارند. مهمترین ویژگی نیمرساناها گاف نواری بزرگتر آنها نسبت به رساناها است و ویژگی دیگر آنها تغییر چگالی حالات الکترونی در اثر تغییر در اندازه آنها است. این دو ویژگی زمانی دستخوش تغییرات اساسی می‌شوند که ابعاد نیمرسانا در مقیاس نانو باشد. این تغییرات می‌تواند منجر به تغییرات در خواص فیزیکی از جمله افزایش نسبت سطح به حجم، افزایش فعالیت کاتالیستی، افزایش استحکام مکانیکی، رسانندگی، دوام، سختی، تورق، شکل‌پذیری، تغییر رنگ و... گردد. گاف نواری بزرگ یک ماده باعث می‌شود که این ماده توانایی عملکرد در دماها و انرژی‌های بیشتر را داشته باشد. همچنین در حد کوانتومی نیز ویژگی‌های

لایه‌های نازک نانوساختار نسبت به لایه‌های با ضخامت بزرگتر در مقیاس نانو متفاوت می‌شود. به عنوان مثال، گاف نواری CdS از 2.5eV در حالت حجمی به 4.5eV در حالت نانوذره‌ای می‌رسد [۱]. این افزایش گاف به دلیل کم بودن تعداد ذرات است و نوارها و ترازهای انرژی از حالت پیوسته به گسسته تغییر می‌کند، به عبارت دیگر فاصله بین ترازهای انرژی افزایش می‌یابد. هم‌چنین دمای جوش از 1600°C به 400°C تغییر می‌کند [۲]. در این فصل به معرفی اکسید تنگستن، اکسید وانادیوم و خواص و کاربردهای آنان بویژه خواص الکتروکرومیک می‌پردازیم که از جمله موادی هستند که خواص فیزیکی منحصر بفردی را به صورت نانوساختار و لایه‌های نازک چه به صورت خالص و چه با افزودن ناخالصی از خود نشان می‌دهند.

۲-۱- معرفی تنگستن

اولین بار پیتر ولف^۱، تنگستن را در سنگ معدن ولف رامیت^۲ مشاهده کرد [۳]. این ماده جدید که خواص متفاوت با بقیه عناصر داشت بعدها ولفرام^۳ نامیده شد. تنگستن عنصری سنگین و سخت بوده که رنگ آن آبی مایل به سفید است و در گروه فلزات انتقالی قرار دارد. این فلز در گروه ۶ جدول تناوبی قرار دارد و عدد اتمی آن ۷۴ است. تنگستن در سنگ‌های معدنی گوناگونی یافت می‌شود و خواص فیزیکی آن دارای اهمیت است. از جمله، خواص الکتریکی آن قابل توجه است. آلیاژها و ترکیبات شیمیایی آن بدلیل دمای ذوب بالا، دارای کاربردهای گسترده‌ای می‌باشد. برخی از خواص فیزیکی و شیمیایی تنگستن در جدول ۱-۱ آورده شده است. این فلز را می‌توان به روش احیاء اکسید تنگستن به وسیله کربن یا هیدروژن تولید کرد. حالات اکسیداسیون تنگستن معمولاً بین ۲- تا ۶+ بسته به شرایط متغیر است. تنگستن طبیعی ۱۵ ایزوتوپ پایدار دارد که ۲۱ ایزوتوپ ناپایدار نیز برای آن شناسایی شده است. آلیاژهای آن کاربرد گسترده‌ای در لامپ‌های الکتریکی، اتصالات الکتریکی، هدف‌های پرتوی، کوره‌های الکتریکی و... دارد.

^۱ Peter Woulfe

^۲ Wolframite

^۳ Wolfram

جدول ۱-۱: برخی از خواص فیزیکی و شیمیایی تنگستن [۴]

۷۴	عدد اتمی
۱۸۳/۵	جرم اتمی
۳۴۰۷	نقطه‌ی ذوب (°C)
۵۶۵۵	نقطه‌ی جوش (°C)
۶، ۵، ۴، ۳، ۲	ظرفیت
سفید خاکستری	رنگ
۶، ۵، ۴، ۳، ۲	عدد اکسایش
۱۹،۲۵۰	چگالی (gr/cm ³)
۵۴×10^{-۷}	مقاومت ویژه (Ω.m)
۲،۰۲	شعاع اتمی (Å)
...، 4s ² ، 4p ⁶ ، 4d ¹⁰ ، 4f ¹⁴ ، 5s ² ، 5p ⁶ ، 5d ⁴ ، 6s ²	آرایش الکترونی
۰،۱۳	گرمای ویژه (j/g°K)



شکل ۱-۱- عنصر W در طبیعت [۵]

۱-۳- معرفی اکسید تنگستن

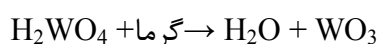
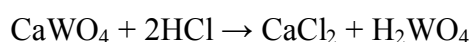
یکی از مهمترین ترکیبات تنگستن، تری اکسید تنگستن^۱ (WO₃) می‌باشد که شامل دو عنصر اکسیژن و تنگستن است. این ماده یک نیمرسانای نوع n با گاف انرژی حدود ۳ eV و رنگ آن زرد است که از واکنش الکل‌ها با سنگ معدن آن به دست می‌آید. در جدول ۱-۲ بعضی از خواص فیزیکی و شیمیایی اکسید تنگستن ذکر شده است.

^۱Tungsten trioxid

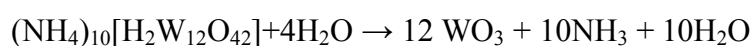
جدول ۱-۲- برخی از خواص فیزیکی و شیمیایی اکسید تنگستن [۵]

WO ₃	فرمول مولکولی
پودر زرد	ظاهر
۲۳۱٫۸۴	جرم مولکولی (g/mol)
مونوکلینیک	ساختار بلوری
۷٫۱۶	چگالی (gr/cm ³)
~۱۷۰۰	نقطه جوش (°C)
۱۴۷۳	نقطه ذوب (°C)

اکسید تنگستن را می‌توان به روش‌های گوناگون تهیه کرد. یکی از این روش‌ها حل کردن کانی شیلیت^۱ CaWO₄ در HCl است [۳].



روش رایج دیگر برای سنتز WO₃ کلسینه کردن پارا تنگستیت آمونیاک^۲ در شرایط اکسید کردن است [۶].



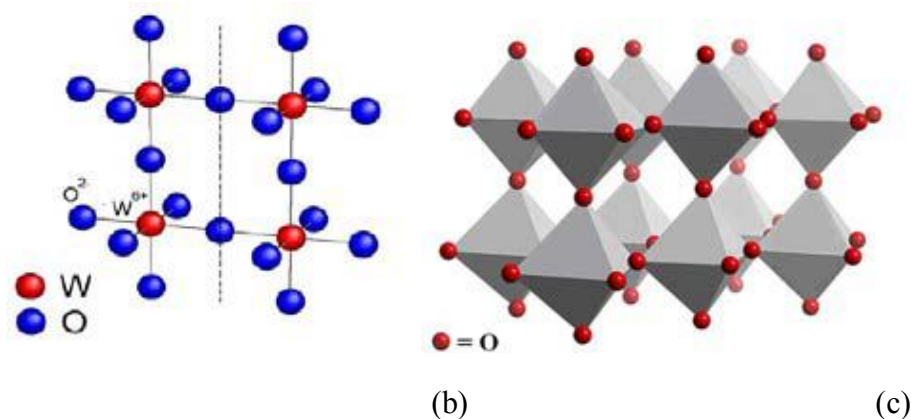
با افزایش دما ساختار بلوری اکسید تنگستن تغییر می‌کند به طوری که در دماهای ۵۰°C تا ۱۷۰°C ساختار سه‌گوشی، از ۱۷۰°C تا ۲۳۰°C ساختار مونوکلینیک، از ۳۳۰°C تا ۷۵۰°C ساختار ارتورمبیک دارد و در دماهای بالاتر چهار وجهی است. شکل ۱-۲ طرح‌هایی از اکسید تنگستن و ساختار آن را نشان می‌دهد [۷ و ۸].

^۱Scheelite

^۲Ammonium paratungstate



(a)



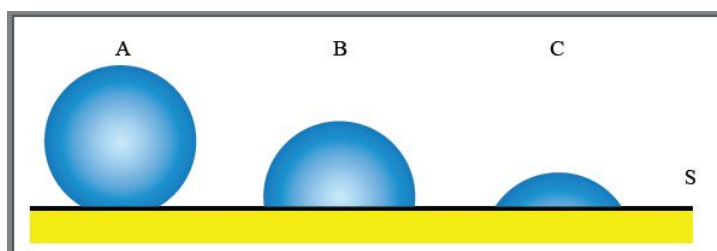
شکل ۱-۲- طرح‌هایی از اکسید تنگستن وساختار آن [۵]

۱-۴- ویژگی‌ها و کاربردهای لایه‌های نازک WO_3

لایه‌های نازک WO_3 به‌طور گسترده در صنعت مورد استفاده قرار گرفته و چشم انداز روشنی برای آن وجود دارد. لایه‌های نازک اکسید تنگستن دارای ویژگی‌ها و خواصی است که کاربرد آن را گسترش داده است. هم‌چنین با ساخت لایه‌های ترکیبی WO_3 با اکسیدهای فلزی دیگر مثل MoO_3 ، Fe_2O_3 ، V_2O_5 ، و... می‌توان خواص لایه‌های نازک WO_3 را بهبود بخشید. از جمله کاربردهای اکسید تنگستن در صنعت می‌توان به فیبرهای نسوز، فوتودیودها، وسایل الکتروکرومیک و پنجره-های هوشمند، رنگدانه‌های سرامیکی و نقاشی و... اشاره کرد [۵]. در ادامه به معرفی برخی از ویژگی‌های اکسید تنگستن می‌پردازیم.

۱-۴-۱- فوتوکاتالیست‌ها و کاربردهای آنها

در سال‌های اخیر تولید فوتوکاتالیست^۱‌های نانوذره‌ای، بازده کاتالیستی مواد خاص را به‌طور چشمگیری افزایش داده و تنوع کاربرد آنها را نیز توسعه داده است [۹].



شکل ۱-۳- نمایش کشش سطحی: A: آب گریز، B: معمولی و C: آبدوست [۹]

فوتوکاتالیست‌ها در تولید سطوح ضد بخار ضد میکروب و خود تمیز شونده گرفته و تا تصفیه آب و هوا و تولید هیدروژن بوسیله انرژی خورشیدی مورد استفاده قرار می‌گیرند. به عنوان مثال با تابش شدید نور ماوراء بنفش به سطوح پوشش داده شده با تیتانیوم اکسید، آبدوستی القا شده با نور ایجاد می‌شود. این سطوح از شکل‌گیری قطرات آب جلوگیری کرده و در عوض سطح با یک لایه نازک یکنواخت مرطوب پوشیده می‌شود که به زیر آلودگی‌های سطح نفوذ می‌کند. بنابراین سطوح آبدوست به راحتی می‌توانند با پاشیدن آب خالص تمیز شوند و آثار ضد بخار قابل توجهی را نشان دهند. به عنوان مثال رطوبت آینه‌های دید عقب در خودرو باعث کاهش وسعت دید راننده خواهد بود. با ترکیبی از این دو نتیجه، خواص خود تمیز شونده قابل ملاحظه‌ای تولید می‌شود. آلودگی‌های آلی به راحتی می‌توانند پاک شوند. برای مثال با شستشوی بعدی، سطوح پاک باقی می‌ماند و علاوه بر این دارای خواص ضد میکروبی می‌شوند. جهت‌گیری پژوهش‌ها به سمت تهیه پوشش‌های غیر چسبنده و دفع آلودگی و تجزیه مواد آلی می‌باشد. هنگامی که مواد نیم‌رسانا مانند فوتوکاتالیست‌ها در معرض نور خاصی قرار بگیرند واکنش‌های شیمیایی (مثل تجزیه مولکولهای آلی) را آغاز کرده و سرعت می‌بخشند به طوری که این امر بوسیله نانوذرات فوتوکاتالیست به دلیل سطح بزرگتر نسبت به حجم با کیفیت بهتری انجام می‌شود. این در حالی است که خود ماده

^۱Photo catalyst