سم الثر الرحمن الرحم

تهیه و مطالعه خواص فیزیکی لایه های نانوساختار V₂O₅

از:

روشنک ایرانی

استاد راهنما:

دکتر سید محمد روضاتی

استاد مشاور: **الهام شادمانی**

حانواده عزيزم، که وجود ثان شادی بخش ومایه آرامش من است

•••• لفل کم بہ • • •

بی شک بدون زحات و حایت مای شاعزیزانم این مسیر بیمودنی نبود.

سپاس خدای بزرگم راکه مرا در این مسیر قرار داد و بمواره راه را بر من بموار ساخت. سپاس فراوان از اساد را بهای عزیز م جناب آقای دکتر روضاتی، که بارا بهایی و پشتیانی پای به جانبه ایشان انجام این پایان نامه میسرشد. سخنان و رفتار ایشان چه در زمینه علمی و چه در زمینه اخلاقی چراغ راہم خوامد بود. از اساد مثاور عزیز م خانم شادمانی مشکرم که شروع کار رابر من آسان ساخت و در مراحل کار بمراہم بود. از آقای دکتر Szabolcs Beke که در ترویح علم می کوشدوبدون حتی ذره ای دیغ علم خود را در اختیار دیکران قرار می دہد، بسیار مشکرم وامیدوارم رفتار علمی را از ایثان آموختہ باشم. از اساتید داور این پایان نامه جناب آقای دکتر اسمعیلی قدسی و جناب آقای دکتر فرجامی شایسة بسیار میونم که زحمت داوری و اصلاحات این پایان نامه را بعهده کرفتند. از دوستان عزیزم در آ زمایشگاه ماده چگال وخلاء بسیار ممنونم که بمواره باصبرو شکیبایی برای کحک رسانی و حل مسائل آمادی دارند (خانم ، ملکی، فلاحکمر، جعفری، عباسی، امسری، نیل کار و آقایان باقری، مظلوم، بوستانی و منعم جو). از کاد مهربان دانسگاه کیلان و مردم خوب رشت تشکر می کنم که این دوره رابرای من به یادماندنی ساختند.

صفحه	فهرست مطالب
س	چکیدہ فارسی
ش	چکیدہ انگلیسی
١	فصل اول مقدمه ای بر لایه نازک و کاربردهای آن
٢	۱ + مقدمه
٣	۱ – ۲ فلزات، نیمه رساناها، عایقها
۵	۲ ۲ لایه نازک
c	۱–۴لایه های نیمه رسانا
7	۱–۵جهت گیری لایه های نازک
٧	۱ ۶ ساخت لایه نازک ۱ ۲ کاربردهای لایه های نازک ۱-۲-۱اکسیدهای رسانای شفاف (TCO)
١.	۱-۷-۲ آینه حرارتی
	۱–۷–۳ سیستم های جفت بازتابنده- جاذب
١٢	V_2O_5 ساختار شبکه ای V_2O_5
١۴	۹ کاربردهای لایه های نازک پنتاکسید وانادیوم
۱۵	۱-۹-۱ کاربردهای میکروالکترومکانیکی پنتاکسید وانادیوم ۱-۹-۲ کاربرد پنتاکسید وانادیوم در وسایل الکتروکرومیکی
18	۱ –۹–۳ کاربرد خواص ترموالکتریکی پنتاکسید وانادیوم
١٧	۱-۹-۴ کاربردهای وسایل پتانسیلی
۱۸	۱–۹–۵ کاربرد در سنسورهای گازی

۱۹	۱-۹-۶ کاربرد در سلول های خورشیدی
۲.	فصل دوم روش های لایه نشانی
۲۱	۲–۱مقدمه
	۲-۱-۱ تاریخچه تهیه لایه نازک
77	۲-۱ روش های لایه نشانی
74	۲-۲-۱ تبخیر در خلاء
79	۲-۲-۲ کندوپاش
	T-T-T کندو پاش DC
	۲-۲-۲ کندوپاش RF
۲۸	۲-۲-۲ کندوپاش مگنترون
29	۲-۲-۳ پالس ليزر
٣.	۲-۲-۲ انباشت یونی
٣١	۲-۲-۵ لایه نشانی بخار شیمیایی
	۲-۲-۶ سل- ژل
٣٢	۲-۲-۶ روش غوطه وری
	۲-۲-۶-۲ چرخشی
٣٣	۲-۲-۲ اسپری پایرولیزز
٣۶	۲-۳ روش های آنالیز سطح

فصل سوم مروری بر کارهای انجام شده

۳۸	۳-۱ مقدمه ۲-۳ مروری بر کارهای گذشته
٣٩	۱-۱-۱ لایه نشانی بخار سیمیایی (۷۷۵)
	۲−۳–۱−۱ تهیه لایه های نازک پنتاکسید وانادیوم به روش CVD
<i>k1</i>	۳–۲–۲ پالس لیزر
	۳-۲-۲-۲ تهیه لایه های نازک پنتاکسید وانادیوم به روش پالس لیزر
<i>¢<i>¢</i></i>	۳-۲-۳ کندوپاش
	۳-۲-۳ تهیه لایه های نازک پنتاکسید وانادیوم به روش کندوپاش
۴۸	۳-۲-۳ تبخیر در خلاء
ſω	۳-۲-۴ تهیه لایه های نازک پنتاکسید وانادیوم به روش تبخیر در خلاء
49	۳–۲–۵ سل– ژل
	۳-۲-۵-۱ تهیه لایه های نازک پنتاکسید وانادیوم به روش Spin coating
۵۰	۲-۳-۶ روش اسپری پایرولیزز
۵۱	۳-۲-۶ تهیه لایه های نازک پنتاکسید وانادیوم به روش اسپری پایرولیزز
	فصل چهارم آزمایش ها، نتایج و بحث
۵۳	
	۱-۴ مقدمه
	۴-۲ لایه نشانی با دستگاه اسپری پایرولیزز
۵۴	۴-۳ آماده سازی محیط و زیرلایه
	۴–۴ لایه نشانی

۵۵	۴-۴-۱ تغییر نرخ شارش گاز حامل
	۴-۴-۱-۱ تاثیر تغییر نرخ شارش گاز حامل در خواص اپتیکی
۵۶	۴-۴-۱-۲ تاثیر تغییر نرخ شارش گاز حامل در خواص ساختاری
۵۹	۴-۴-۱-۳ تاثیر تغییر نرخ شارش گاز حامل در خواص الکتریکی
۶.	۴-۴-۲ تغییر دمای زیرلایه
۶۱	۴–۴–۲–۱ تاثیر تغییر دمای زیرلایه در خواص اپتیکی
	۴-۴-۲-۲ تاثیر دمای زیرلایه در خواص ساختاری
۶۵	۴–۴–۲–۳ تاثیر تغییر دمای زیرلایه در خواص الکتریکی نمونه ها
۶۷	۴-۴-۲-۴ بررسی خواص مورفولوژی سطح لایه های نازک تهیه شده در دماهای متفاوت به روش: Field Emission Scanning Electron Microscopy
<i>۶</i> ۹	۴–۴–۲–۵ بررسی دمای بالای زیرلایه با لایه نشانی بر روی زیرلایه های سیلیکونی
٧٢	۴–۴–۳ تغییر غلظت ماده اولیه
	۴-۴-۳ تاثیر تغییر غلظت ماده اولیه در خواص اپتیکی
٧٣	۴-۴-۳-۲ تاثیر تغییر غلظت ماده اولیه در خواص ساختاری
	۴-۴-۳ تاثیر تغییر غلظت ماده اولیه در خواص الکتریکی
۷۶	۴-۴-۳-۴ بررسی خواص مورفولوژی سطح لایه های نازک تهیه شده در غلظت های متفاوت به روش FESEM:
۷۸	۴-۴-۴ تغییر زمان لایه نشانی
	۴-۴-۴ تاثیر تغییرزمان لایه نشانی در خواص اپتیکی
٧٩	۴-۴-۴ تاثیر تغییر زمان لایه نشانی در خواص ساختاری
٨٢	۴-۴-۴ تاثیر تغییر زمان لایه نشانی در خواص الکتریکی
٨٣	۴-۴-۴-۴ بررسی خواص مورفولوژی سطح لایه های نازک تهیه شده در زمان های متفاوت به روش FESEM:
٨۵	۴–۵ تعیین شرایط مناسب لایه نشانی

۴-۵-۱ محاسبه گاف نواری برای لایه نازک تهیه شده در شرایط بهینه

۴-۵-۲ بررسی سطح لایه نازک در شرایط بهینه و محاسبه اندازه دانه ها

۲-۶ انیلینگ	٩٠
۴-۶-۱ تاثیر انیلینگ در خواص اپتیکی	٩١
۴-۶-۲ تاثیر انیلینگ در خواص ساختاری	٩٢
۴-۶-۳ تاثیر انیلینگ در خواص الکتریکی	۹۵
۴-۶-۴ بررسی اثر هال برای لایه های نازک انیل شده در محیط های متفاوت	٩٧
۲-۲ کاربرد	
۴-۷-۱ رفتار در عملیات حرارتی	
۲-۷-۲ کاربرد در سنسور گازی	• •
۴-۸ خلاصه و نتیجه گیری	11
۴-۹ پیشنهاد برای ادامه کار	1
براجع	1.7
بيوست	1.8

صفحه	فهرست جدول ها
٩	جدول ۱-۱: کاربردهای لایه نازک [۸]
۳۶	جدول ۲-۱: روش های آنالیز لایه نازک [۳۱]
۵۹	جدول ۴–۱: تاثیر تغییر نرخ شارش گاز حامل در تغییرات مقاومت سطح لایه های نازک
<i>99</i>	جدول ۴-۲: تاثیر تغییر دمای زیرلایه در تغییرات مقاومت سطحی لایه های نازک
۲۶	جدول ۴–۳: تاثیر تغییر غلظت پیش ماده در تغییرات مقاومت سطح لایه های نازک
٨٢	جدول ۴–۴: تاثیر تغییر زمان لایه نشانی در تغییرات مقاومت سطح لایه های نازک
٨۵	جدول ۴-۵: تغییر ضخامت لایه های نازک با تغییر زمان لایه نشانی
٩٠	جدول ۴-۶: اندازه بلورک ها برای لایه نازک تهیه شده در شرایط بهینه لایه نشانی
٩۶	جدول ۴-۷: تاثیر انیلینگ در تغییرات مقاومت سطح لایه های ناز ک
٩٧	جدول ۴–۹: نتایج بدست آمده از اثر هال
	جدول ۴–۱۰: روند تغییر مقاومت با تغییر دما و بررسی لایه در چند روز متوالی

	شکل ۳-۱۳: فیت ثابت جذب بدست آمده با قانون تاک [۳۵]
	شکل ۳-۱۴: پراش اشعه ایکس لایه های نازک تهیه شده با غلظت های محلول اولیه ۰/۱ و ۰/۴ مولار [۳۶]
۵١	شکل ۳–۱۵: طیف تراگسیل لایه های ناز ک V_2O_5 [۳۶]
۵۲	شکل ۳-۱۶: نمودار $(lpha h v)^2$ بر حسب hv برای فیلم های $V_2 O_5$ [۳۶]
۵۵	شکل ۴-۱: طیف درصد تراگسیل لایه های نازک تهیه شده در نرخ شارش های متفاوت
	شکل ۴-۲: نمودار XRD برای نمونه تهیه شده با غلظت ماده اولیه ۰/۰۵ مولار در دمای C° ۴۰۰ و با نرخ
۵۶	شارش گاز حامل lit/min.
	شکل ۴–۳: نمودار XRD برای نمونه تهیه شده با غلظت ماده اولیه ۰/۰۵ مولار در دمای C° ۴۰۰ و با نرخ
	شارش گاز حامل lit/min.
	شکل ۴−۴: نمودار XRD برای نمونه تهیه شده با غلظت ماده اولیه ۰/۰۵ مولار در دمای C° ۴۰۰ و با نرخ
۵۷	شارش گاز حامل lit/min .
	شکل ۴−۵: نمودار XRD برای نمونه تهیه شده با غلظت ماده اولیه ۰/۰۵ مولار در دمای C° ۴۰۰ و با نرخ
	شارش گاز حامل Iit/min.
	شکل ۴-۶: طرح پراش اشعه ایکس برای بررسی تاثیر تغییرات نرخ شارش گاز حامل در ساختار لایه های
۵۸	نازک.
۶.	شکل ۴-۲: مقاومت سطح لایه های نازک تهیه شده در نرخ شارشهای متفاوت گاز حامل
۶۱	شکل ۴–۸: طیف درصد تراگسیل لایههای نازک تهیه شده در دماهای متفاوت زیرلایه
	شکل ۴–۹: نمودار XRD برای نمونه تهیه شده با غلظت ماده اولیه ۰/۰۵ مولار در دمای ^C ° ۳۰۰ و با نرخ
	شارش گاز حامل lit/min ۱۴
	شکل ۴-۱۰: نمودار XRD برای نمونه تهیه شده با غلظت ماده اولیه ٪۰/۰ مولار در دمای [°] C ۳۵۰ و با
97	نرخ شارش گاز حامل lit/min.
	شکل ۴–۱۱: نمودار XRD برای نمونه تهیه شده با غلظت ماده اولیه ٪۰/۰۵ مولار در دمای [°] C ۴۰۰ و با
	نرخ شارش گاز حامل lit/min.
	شکل ۴-۱۲: نمودار XRD برای نمونه تهیه شده با غلظت ماده اولیه ٪۰/۰ مولار در دمای [°] C ۴۵۰ و با
۶۳	رخ شارش گاز حامل lit/min .

شکل ۴-۴۶: توزیع قطر نانومیله های لایه نازک پنتاکسید وانادیوم شکل ۴۷-۴ دستگاه CVD شکل ۴–۴۸ دستگاه خلاء ۹١ شکل ۴-۴۹: طیف درصد تراگسیل لایه های نازک یخته شده در دمای ℃ ۲۰۰ در محیطهای متفاوت شکل ۴-۵۰: نمودار XRD برای لایه نازک پیش از بازپخت با غلظت ماده اولیه ۵۰۰۵ مولار در دمای ℃ ۵۰۰ و با نرخ شارش گاز حامل ۱۸ lit/min. ٩٢ شکل ۴–۵۱: نمودار XRD برای لایه نازک با غلظت ماده اولیه ۰/۰۵ مولار در دمای ℃ ۵۰۰ و با نرخ شارش گاز حامل ۱۸ lit/min بازیخت شده در ℃ ۲۰۰ و در محیط اکسیژن به مدت یک ساعت. شکل ۴–۵۲: نمودار XRD برای لایه نازک با غلظت ماده اولیه ۲۰۵۵ مولار در دمای ℃ ۵۰۰ و با نرخ شارش گاز حامل ۱۸ lit/min بازیخت شده در ℃ ۲۰۰ و در محیط هوا به مدت یک ساعت. ٩٣ شکل ۴–۵۳: نمودار XRD برای لایه نازک با غلظت ماده اولیه ۲۰۵۰ مولار در دمای [°]C ۵۰۰ و با نرخ شارش گاز حامل lit/min بازیخت شده در °C و در خلاء به مدت یک ساعت. ٩۴ شکل ۴-۵۴: نمودار XRD برای لایه نازک با غلظت ماده اولیه ۲۰۰۵ مولار در دمای [°]C ۵۰۰ و با نرخ شارش گاز حامل ۱۸ lit/min بازیخت شده در ℃ ۲۰۰ و در محیط های متفاوت به مدت یک ساعت. ۹۵ شکل ۴-۵۵: تاثیر بازپخت در محیط های اکسیژن، هوا و خلاء به مدت ۱ ساعت در دمای ℃ ۲۰۰ روی مقاومت الكتريكي لايه هاي نازك. ٩۶ شکل ۴-۵۶: فرآیند گرم و سردسازی لایه نازک و روند تغییر مقاومت سطحی آن

چکیدہ

 V_2O_5 تهبه و مطالعه خواص فيزيكي لايه هاي نانو ساختار روشنک ایرانی

در این تحقیقات لایه نازک های پنتاکسید وانادیوم روی زیرلایه های سودالایم به روش اسپری پایرولیزز با استفاده از محلول اولیه پودر کلرید وانادیوم (III) در ۴۰ سیسی آب مقطر دوبار تقطیر تهیه شدند. تاثیر پارامترهای دمای لایه نشانی، نرخ شارش و غلظت محلول اولیه روی خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی به ترتیب توسط پراش اشعه ایکس، طیف سنجی ناحیه مرئی و فرابنفش اسپکتروفوتومتر و روش دو پروب بررسی شدند. نتایج نشان میداد با بهینه شدن شرایط لایه نشانی، جهت گیری ها در راستای (۲۰۱) ترجیحی شده اند. لایه های نازک V2O₅ پلی کریستال هایی با ساختار سلول واحد اور تورومبیک بودند. همچنین با استفاده از روش FESEM تصویر سطحی لایه ها مشاهده گردید. این تصویر نانو میله هایی با قطر بطور میانگین ۵۵ نانومتر را برای لایه های تهیه شده در شرایط بهینه، نشان می داد. باند نواری نیز برای این لایه نازک ها محاسبه گردید که مقدار ۲/۱ الکترون ولت بدست آمد. همچنین تغییرات خواص فیزیکی لایه ها پس از انیل کردن در محیط های متفاوت (هوا، اکسیژن و خلاء) بررسی شد که جواب های نسبتا خوبی را برای لایه هایی که در خلاء پخته شده بودند، نشان می داد. کاربرد

Abstract

Preparing and studying physical properties of V₂O₅ nanostructure thin films

Rowshanak Irani

 V_2O_5 thin films were prepared on glass substrates by spray pyrolysis technique using precursor solution VCl₃ in 40 CC double distilled water. The influence of temperature on structural, optical and electrical properties were examined by X-ray diffraction (XRD), UV-visible spectrophotometer and Two-probe method. The results showed that by improving the deposition parameters, the orientations are going to be preferred along (001) direction. V₂O₅ thin films were polycrystalline with orthorhombic unit cell structure. Also the image of the films were seen using FESEM, which showed that, for the films deposited at optimal deposition conditions, nanorods with the average diameters of 55 nm were formed. The band gap was also calculated for the films prepared at this conditions, which had the value of 2.1 eV. The influence of annealing on the physical properties of the films at different environments (air, O₂ and vacuum) were studied, revealed that the properties of the films improve by annealing in vacuum environment. The thermoelectric application of the films prepared at optimal conditions was studied with a simple experiment.

فصل اول

مقدمهای بر لایه نازک و کاربردهای آن

۱–۱ مقدمه

همه خواص یک قطعه از ماده حجیم با تعداد و نوع اتمهای تشکیل دهنده آن و ترتیب قرار گرفتن آنها در فضا نسبت به یکدیگر تعیین میشود. برخی از خواص می توانند، هم از نظر تئوری و هم از نظر عملی، به ترکیب شیمیایی و به ساختار کریستالی با استفاده از شناخت جسم حجیم که با تئوری باند جامدها فراهم می شود، بستگی داشته باشند. بنابراین برای مثال، تقسیم بندی جامدهای کریستالی به عایق-ها، نیمه رساناها و رساناها، تعریف رابطه بین خواص گرمایی و الکتریکی و وجود هر دو اثر هال و مقاومت مغناطیسی می توانند همگی بطور رضایتبخشی در چارچوب تئوری باند جامدها شرح داده شوند. نسبت دادن بقیه ی خواص به مدل تئوری یک جامد دشوار است، و سیر تجربی باید پذیرفته شود. یک مثال برای چنین خواصی، خاصیت فرومغناطیسی برخی فلزات است که به تفاوتهای کوچک بین اثرات متقابل بزرگ در جامدات بستگی دارد، و برای توضیح به یک تئوری پیشرفته و سخت احتیاج دارد. به همین دلیل ایـن خـواص هنـوز با قوانینی که از ترکیب و ساختار ماده بدست آمده، تعیین میشوند.

موضوع فیزیک سطح به مطالعه ی ترکیبات شیمیایی و ترتیب اتمی در سطح جامدات و تئوری و مشاهده ی خواص مکانیکی، الکترونیکی و شیمیایی آنها میپردازد و همانند مطالعهی جامدات حجیم، هدف نهایی برقراری رابطه بین خواص، ترکیب و ساختار می باشد. دلایل زیادی برای اینکه از یک سطح جامد انتظار داشته باشیم که خواص متفاوتی از ماده ی حجیم داشته باشد، وجود دارد، و این انگیزهای برای فیزیکدانان برای تحقیق و تلاش در جهت فهمیدن آنها فراهم میکند.

می توان سطح را بعنوان لایه های کوچک بالایی یک جامد در نظر گرفت. در بسیاری از کتاب های قدیمی راجع به شیمی سطح یا متالورژی، سطح جامد را بعنوان ۱۰۰ m یا در همین حدود می گرفتند [۱].

لایههای نازک با لایه نشانی اتمههای مجزا روی یک زیر لایه ساخته میشوند. ضخامت معمولا کمتر از چندین میکرون است. لایههای نـازک با لایههای ضخیم تفاوت دارند. یک لایه ی ضخیم بعنوان مادهای با ابعاد کوچک که با نازک کردن سه بعد ماده یا جمع کـردن خوشـهها، با لایههای ضخیم تفاوت دارند. یک لایه ی ضخیم بعنوان مادهای با ابعاد کوچک که با نازک کردن سه بعد ماده یا جمع کـردن خوشـهها، تودهها یا دانههای بزرگ انواع اتمی، مولکولی یا یونی ساخته میشود، تعریف میشود. در گذشته، لایه های نازک به مدت بیشتر از نیم قـرن برای ساخت وسایل الکترونیکی، پوششهای ایتیکی، پوششهای سخت ابزارها، و وسایل تزئینی استفاده میشدند. اگرچـه، تکنولـوژی لایـه برای ساخت وسایل الکترونیکی، پوششهای ایتیکی، پوششهای سخت ابزارها، و وسایل تزئینی استفاده میشدند. اگرچـه، تکنولـوژی لایـه نازک بعنوان کلیدی در توسعه ی مواد جدید مانند مواد در ابعاد نانومتر هنوز بطور روزانه در حال گسترش است. نظر به اینکه کمیت مـورد استفاده به سطح یا لایه ی فیلم نازک محدود میشود، از آن مواد و وسایل لایه نازک برای مینیم کردن مواد سمی نیز استفاده میشود.