

ينجمين كنفرانس ملى خلاً ايران پژوهشكد، علوم و صنايع غذايي مشهد مقدس ۱۰ و ۱۱ اسفند ۹۰

ساخت و بررسی خواص لایه نازک WO_{3-x}

نعیمی، یعقوب'؛ قاسمی، زهره' ؛ ساداتی، سیدمصطفی"؛ عظیمیراد، روحاله"

^ادانشگاه آزاد اسلامی، واحد لامرد، گروه فیزیک، لامرد، ایران ^۲دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران مرکز، تهران ۲دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

چکیدہ

در این مقاله ساخت لایه های نازک x.eW و خواص نوری، ساختاری و سطحی این لایه ها مورد بررسی و مطالعه قرار می گیرد. در ابتدا لایه های نازک WO3 به ضخامت nm روش تبخیر حرارتی در خلاء روی زیر لایه های لام شیشه ای رشد داده شدند. بعد از عملیات رشد، نمونه ها در هوا به ملت یک ساعت در دمای C*** به مدت زمان های متفاوت از صفر تا ٤٨٠ دقیقه احیاء گردیدند تا ترکیب x.eW تشکیل محمای C*** به مدت زمان های متفاوت از صفر تا ٤٨٠ دقیقه احیاء گردیدند تا ترکیب x.eW تشکیل دمای C**** به مدت زمان های متفاوت از صفر تا ٤٨٠ دقیقه احیاء گردیدند تا ترکیب x.eW تشکیل گردد. نمونه ها در موا به ملت یک ساعت در محمای C**** به مدت زمان های متفاوت از صفر تا ٤٨٠ دقیقه احیاء گردیدند تا ترکیب x.eW تشکیل گردد. نمونه های مختلف پخت شده در زمان های متفاوت در محیط هیدروژن توسط آنالیز های مختلفی از قبیل XRD طیف سنجی نور مرئی و ماواری بنفش و مرد محمای AFM مورد مطالعه قرار گرفتند. طیف مای متفاوت در محیط هیدروژن توسط آنالیز های مختلفی از قبیل XRD طیف سنجی نور مرئی و ماواری بنفش و محال AFM مورد مطالعه قرار گرفتند. طیف های متفاوت در محیط هیدروژن توسط آنالیز های مختلفی از قبیل XRD طیف سنجی نور مرئی و ماواری بنفش و AFM مورد مطالعه قرار گرفتند. طیف های متفاوت در محیط هیدروژن توسط آنالیز های مختلفی از قبیل XD طیف سنجی نور مرئی و ماواری بنفش و می محرف در دید از احیاء هیچ ساختار بلوری x.eW0 ندارند اما بعد از احیاء ساختار w02.8 می محرف می مرد. با افزایش رو بازتاب نمونه ها در طول موجهای ۵۰۰ و No.ew می گردد. با افزایش زمان احیاء شدت بلوری شدن ساختار W02.8 افزایش می یابد. اندازه گیری عبور و بازتاب نمونه ها در طول موجهای ۵۰۰ و No.ew می گردد. با افزایش زمان احیاء شدن ولی بعد از احیاء تیره می گردند و بازتاب در محدودهٔ مادون قرا فزایش می یابد.

Synthesis and properties of WO_{3-x} thin films

Naimi, Yaghoob¹; Ghasemi, Zohre²; Sadati, Seyed Mostafa³; Azimirad, Rouholah³

¹Department of Physics, Lamerd Branch, Islamic Azad University, Lamerd, Iran ² Islamic Azad University, Tehran Center Branch, Tehran ³Malek-Ashtar University of Technology, Tehran

Abstract

In this paper, synthesis of WO_{3-x} thin films and their optical, structure and surface properties have studied. First, WO_3 thin films were deposited by thermal evaporation under vacuum condition on glass substrates. Then, the deposited samples were annealed under atmosphere at 400 °C for 1 h. After this, they were reduced under pure hydrogen environment at 500 °C for different time duration of 0-480 min to produce WO_{3-x} composition. The samples with different reduction time under H_2 were analyzed by XRD, UV-Visible spectrophotometer and AFM. XRD spectra showed that the samples before the reduction process do not have any WO_{3-x} structure, but after the reduction process, $WO_{2.8}$ crystalline phase was formed. By increasing the reduction time, the intensity of $WO_{2.8}$ phase was increased. Transmittance and reflectance measurements of the samples at 500 and 1100 nm wavelength indicated that before the reduction process the samples were transparent, while after the reduction process they become dark and their reflectance were increased in IR region.

PACS No. 81.15.Ef

مورد توجه قرار گرفته است که از آن جمله می توان به خواص الکتروکرمیک [۱]، گازکرمیک و خواص مغناطیسی [۲] آنها اشاره کرد. اخیراً طیف گستردهای از نانومواد مانند نانو سیم ها، نانومیله

مقدمه در میان طیف وسیعی از اکسیدهای فلزی، اکسید فلزات واسطه در علوم شیمی، فیزیک و مواد در دهـههای اخیـر بسیار

ها و نانولولهها و نانوسوزنها از اکسیدهای فلزی ساخته شـدهانـد [۳،٤].

اکسید تنگستن نیمه رسانای نوع n با گاف نواری غیر مستقیم و انرژی گاف ۲/۲–۲/۱ و با خواص جالب به عنوان ماده حساس شناخته شده است که نانوساختارهای لایه نازک آن از حساسیت بالاتری نسبت به توده آن برخوردار است. لایه نازک اکسید تنگستن بسیار توجه دانشمندان را به خود جلب کرده است، زیرا دارای خواص کاربردی فوتوالکتروکرمیک در شیشههای هوشمند، حسگرهای گازی و فوتوکاتالیستی می باشد [٥-٨].

خواص اپتیکی لایه های نازک اکسید تنگستن به شدت وابسته به استوکیومتری لایه می باشـد، زیـرا اگـر اکسـید تنگسـتن کمـی اکسیژن از دست بدهد مقدار عبور آن به شدت کم می شود [۷].

در این تحقیق، چگونگی ساخت لایه های نازک WO_x روی زیر لایه هایی از جنس لام آزمایشگاهی به روش تبخیر حرارتی گزارش خواهد شد. خواص فیزیکی و شیمیایی نمونه های ساخته شده با استفاده از تکنیک های اندازه گیری طیف سنج نور مرئی – ماوراءبنفش ، پراش پرتو X (XRD) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) شناسایی و مشخصه یابی خواهند شد.

جزئيات روش آزمايش

لایه های نازک WO₃ به ضخامت ۲۰۰ mm به روش تبخیر حرارتی روی زیر لایه هایی از جنس لام آزمایشگاهی لایه نشانی شدند. برای این کار از پودر WO₃ با خلوص بالا استفاده شد. برای تبخیر پودر WO₃. آن را بصورت قرصی به قطر mm ۱۲و ضخامت mm ۲ با قالب مخصوص پرس گردید. قبل از انجام لایه نشانی، زیر لایه ها توسط سود یک مولار و آب مقطر شستشو شدند سپس با نیتروژن خلوص بالا خشک گردیدند. فشار پایه محفظه لایه نشانی حدود Torr ^{٥-} ۱×۱ بود. در نهایت لایه WO₃ با ضخامت ۲۰۰ مسیس جهت ایجاد ترکیبات مختلفی از نانو ساختار های اکسید تنگستن xWo نمونهها در محیط هیدروژن در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد در زمانهای ۰، ۱۵، ۳۰، ۲۰، ۲۰، ۲۰، ۲۵۰ دقیقه پخت شدند.

به منظور بررسی خواص نوری نمونه ها (طیف عبور و بازتاب) در زمان های مختلف پخت در محیط هیدروژن، از دستگاه طیف سنج نورمرئی- ماورای بنفش در بازهٔ ۱۱۰۰-۲۰۰ نانومتر استفاده شد. ساختار بلوری نمونه ها توسط روش پراش پرتو ایکس XRD مشخص گردید. ساختار سطحی نمونه با استفاده از دستگاه AFM از نوع تماسی با سوزن سیلیکونی مشخص گردید.

نتايج و بحث

شکل ۱ طیف XRD از نمونه های پخت شده در زمان های مختلف در محیط هیدروژن را نشان می دهد. همانطور که در شکل دیده می شود نمونه بدون پخت در هیدروژن (صفر دقیقه)، هیچ گونه فاز WO₂₋₈ نشان نمی دهد. اما با پخت نمونه به مدت ۳۰ دقیقه، قله هایی مربوط به فاز بلوری WO₂₋₈ ظاهر می شود. با افزایش زمان پخت، این قله ها بلندتر می گردند که نشانگر افزایش فاز WO₂₋₈ می باشد.



شکل ۱. طیف XRD از لایه های نازک اکسید تنگستن پخت شده در محیط هیدروژن در مدت زمانهای متفاوت.

جهت بررسی تغییر خواص نوری نمونهها، در شکل ۲ تغییرات عبور و بازتاب برحسب زمان پخت در محیط هیدروژن برای طول موجهای ۰۰۰ (نور مرئی) و ۱۱۰۰ (مادون قرمز نزدیک) نشان داده شده است. همانطور که از شکل مشخص است، نمونه بدون احیاء (زمان صفر) دارای عبور و بازتاب به ترتیب حدود ٪۸۰ و ٪۲۰ در محدودهٔ نور مرئی و مادون قرمز

نزدیک میباشد. این مشخصات با خواص نوری لایه نازک WO₃ مطابقت دارد. اما بعد از احیاء نمونه ها در محیط هیدروژن و افزایش زمان احیاء، مقدار عبور نمونه ها در هر دو ناحیه کاهش مییابد به طوریکه بعد از ۱۲۰ دقیقه مقدار عبور در طول موج مییابد به صفر میرسد. اما روند تغییرات بازتاب بر حسب زمان پخت در محیط هیدروژن، برای ناحیهٔ مرئی و مادون قرمز متفاوت میباشد. با افزایش زمان پخت، بازتاب در طول موج منازگر افزایش جذب نور مرئی توسط لایه میباشد. در حالیکه، با افزایش زمان پخت، بازتاب در طول موج MN مییابد و به بیش از ٪۸۰ بعد از پخت به مدت ۵۰۸ دقیقه میرسد. این تغییرات نشانگر کاهیده شدن ترکیب شیمیایی WO در لایه و تشکیل ترکیب می-WO



nm شکل ۲.الف)تغییرات عبور و ب) بازتاب طول موج های ۵۰۰ و nm ۱۱۰۰ بر حسب زمان پخت لایه نازک اکسید تنگستن در محیط هیدروژن.

همانطور که میدانیم اکسید تنگستن یک نیمه هادی با گاف انرژی میباشد. با استفاده از لبهٔ جذب در طیف عبور لایه می توان مقدار گاف انرژی لایه را حساب کرد. این مقدار برای نمونههای

پخت شده در محیط هیدروژن بر حسب زمان پخت در شکل ۳ نشان داده شده است. این نمودار نشان می دهد که انرژی گاف نمونه بدون پخت در محیط هیدروژن VP ۲/۲ می باشد که مطابق می باشد. با افزایش زمان پخت، مقدار انرژی گاف کاهش می یابد، به طوریکه به حدود ۲/۷۵ و ۲/۷۵ بعد از پخت به مدت ۲٤۰ دقیقه می رسد. با افزایش زمان پخت، تغییرات انرژی گاف کاهش می یابد و به VP ۷۲ می رسد. این روند نشان می دهد که با افزایش دمای پخت، مقدار x-۵۵ بیشتری تولید می شود، اما در زمان های طولانی این مقدار به حد اشباع می رسد و افزایش زمان پخت، تاثیر چندانی روی کاهش انرژی گاف ندارد.



شکل ۳. تغییرات انرژی گاف لایههای نازک اکسید تنگستن پخت شده در محیط هیدروژن در مدت زمانهای متفاوت.

تصویر AFM لایه نازک اکسید تنگستن قبل و بعد از پخت در محیط هیدروژن به مدت ۱۲۰ دقیقه در شکل ٤ نشان داده شده است. همانطور که در شکل دیده می شود، نمونه بدون احیاء دارای ساختار مسطح و هموار با زبری متوسط حدود nm ۱ و با دانه بندی بسیار کوچک در حدود m ۳۵ می باشد. اما بعد از فرایند احیاء، سطح لایه زبر می گردد (زبری متوسط = nm ۲۸) و دانه های بزرگی در حدود m۳ ۳۵۰ تشکیل می گردد. این فرایند نشانگر تغییر ساختار لایه بعد از فرایند احیاء می باشد که با نتایج قبلی سازگار می باشد.

Archive of SID

- [4] Y. Qingkai, W. Wei, Z. Jiaming, L. Biao and P. Shin-shem . Material Letters 63 (2009) 2267.
- [1] E. Widenkvist, R.A. Quinlan, B.C. Holloway, H. Grennberg and U.Jansson. Crystal Growth & Desugn 10 (2008) 3750.
- [11] Y.Q. Zhu, W.B. Hu, W.K Hsu, M. Terrones, N. Grobert, J.P. Hare, H.W. Kroto, D.R.M. Walton and H. Terrons, *Chem. Phys. Lett.* **390** (1999) 327.
- [1Y] R. Hu, H. Wu, K. Hong, J. Crystal Growth, **306** (2007) 395.



شکل ٤. تصویر AFM لایه نازک اکسید تنگستن الف) بدون پخت در محیط هیدروژن و ب) پخت شده در محیط هیدروژن به مدت ۱۲۰ دقیقه.

تيجه گيري

در این مقاله ساخت لایه نازک _{۵۰}یWO با استفاده از عملیات حرارتی لایه نازک اکسید تنگستن در محیط هیدروژن در مدت زمان های متفاوت مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. طیفهای XRD نشان داد که با پخت نمونه ها در محیط هیدروژن، ساختار بلوری 802 تشکیل می گردد و با افزایش زمان پخت شدت بلوری شدن آن افزایش می یابد. خواص نوری نمونه ها نشان داد که با افزایش زمان پخت، لایه ها در ناحیهٔ نور مرئی جاذب و در ناحیهٔ مادون قرمز بازتابنده هستند و انرژی گاف لایه ها کاهش می یابد. تصاویر AFM نشان می دهد که لایه ها قبل از پخت در محیط هیدروژن، سطحی هموار دارند ولی بعد از احیاء بسیار زبر می گردند.

مرجعها

- S-H. Lee , R. Deshpande , P.A. Parilla , K.M. Jones , B. To ,
 A. Mahan and A.C. Dillon; *Adv. Mater* 18 (2006) 763.
- [Y] A. Shengelaya, S. Reich, Y. Tsabba, K.A. Muller, *Eur. Phys. J. B*; **12** (1998) 13.
- [٣] Y. Wei, L. L. Liu, P. Liu, L. Xiao, K. Jiang and S. Fan; Nanotechnology 19 (2008) 47570.
- [1] F. Lu, W. Cai, Y. Zhang, Y. Li, F Sun, S.H. Heo and S.O. Cho J. Phys. Chem. C 111 (2007) 13385.
- [o] S.J. Yooa, Y.H. Jungb, J.W. Lima, H.G. Choib, D.K. Kimb and Y.-E. Sung, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 179.
- [1] C.S. Rout, M. Hegde and C.N.R. Rao, *Sensors and Actuators* B 128 (2008) 488.
- [v] Granqvist,C.G.; Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Elsevier publishers, Amesterdam, 1995, p.141
- [A] H. Kim, K. Senthil, K. Young. *Material Chemistry an Phisics* **120** (2010) 452-455.