

## ساخت و بررسی خواص لایه نازک $WO_{3-x}$

نعیمی، یعقوب<sup>۱</sup>؛ قاسمی، زهره<sup>۲</sup>؛ ساداتی، سیدمصطفی<sup>۳</sup>؛ عظیمی‌راد، روح‌اله<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup>دانشگاه آزاد اسلامی، واحد لامرد، گروه فیزیک، لامرد، ایران

<sup>۲</sup>دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران مرکز، تهران

<sup>۳</sup>دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

### چکیده

در این مقاله ساخت لایه های نازک  $WO_{3-x}$  و خواص نوری، ساختاری و سطحی این لایه ها مورد بررسی و مطالعه قرار می‌گیرد. در ابتدا لایه های نازک  $WO_3$  به ضخامت  $200\text{ nm}$  به روش تبخیر حرارتی در خلاء روی زیر لایه های لام شیشه ای رشد داده شدند. بعد از عملیات رشد، نمونه ها در هوا به مدت یک ساعت در دمای  $300^\circ\text{C}$  پخت و سپس در محیط هیدروژن خالص در دمای  $400^\circ\text{C}$  به مدت زمان های متفاوت از صفر تا  $480$  دقیقه احیاء گردیدند تا ترکیب  $WO_{3-x}$  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 AFM مورد مطالعه قرار گرفتند. طیف های XRD نشان داد که نمونه‌ها قبل از احیاء هیچ ساختار بلوری  $WO_{3-x}$  ندارند اما بعد از احیاء ساختار  $WO_{2.8}$  تشکیل می‌گردد. با افزایش زمان احیاء شدت بلوری شدن ساختار  $WO_{2.8}$  افزایش می‌یابد. اندازه‌گیری عبور و بازتاب نمونه‌ها در طول موج‌های  $500$  و  $1100\text{ nm}$  نشان داد که نمونه‌ها قبل از احیاء شفاف هستند ولی بعد از احیاء تیره می‌گردند و بازتاب در محدوده مادون قرمز افزایش می‌یابد.

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

Naimi, Yaghoob<sup>1</sup>; Ghasemi, Zohreh<sup>2</sup>; Sadati, Seyed Mostafa<sup>3</sup>; Azimirad, Rouhollah<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics, Lamerd Branch, Islamic Azad University, Lamerd, Iran

<sup>2</sup>Islamic Azad University, Tehran Center Branch, Tehran

<sup>3</sup>Malek-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  $400^\circ\text{C}$  for 1 h. After this, they were reduced under pure hydrogen environment at  $500^\circ\text{C}$  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 می‌توان به خواص الکتروکرومیک [۱]، گازکرومیک و خواص مغناطیسی [۲] آنها اشاره کرد. اخیراً طیف گسترده‌ای از نانومواد مانند نانو سیم ها، نانومیله

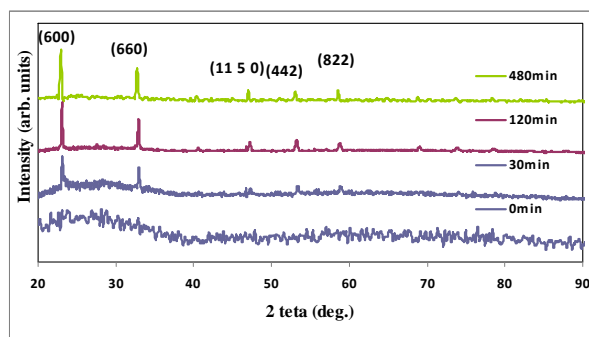
### مقدمه

در میان طیف وسیعی از اکسیدهای فلزی، اکسید فلزات واسطه در علوم شیمی، فیزیک و مواد در دهه‌های اخیر بسیار

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

### نتایج و بحث

شکل ۱ طیف XRD از نمونه‌های پخت شده در زمان‌های مختلف در محیط هیدروژن را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل دیده می‌شود نمونه بدون پخت در هیدروژن (صفر دقیقه)، هیچ گونه فاز  $WO_{3-x}$  نشان نمی‌دهد. اما با پخت نمونه به مدت ۳۰ دقیقه، قله‌هایی مربوط به فاز بلوری  $WO_{2.8}$  ظاهر می‌شود. با افزایش زمان پخت، این قله‌ها بلندتر می‌گردند که نشانگر افزایش فاز  $WO_{2.8}$  می‌باشد.



شکل ۱. طیف XRD از لایه‌های 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 ۵۰۰ nm (نور مرئی) و ۱۱۰۰ nm (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 محدوده نور مرئی و مادون قرمز

ها و نانولوله‌ها و نانوسوزن‌ها از اکسیدهای فلزی ساخته شده‌اند [۳،۴].

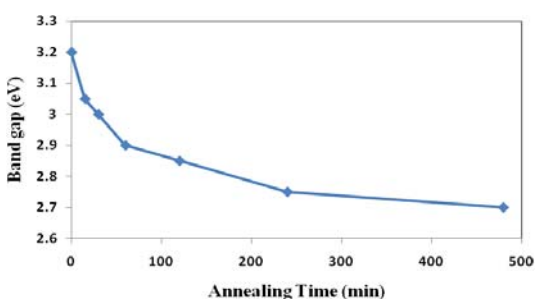
اکسید تنگستن نیمه رسانای نوع n، با گاف نواری غیر مستقیم و انرژی گاف ۲/۸-۲/۶ و با خواص جالب به عنوان ماده حساس شناخته شده است که نانو ساختارهای لایه نازک آن از حساسیت بالاتری نسبت به توده آن برخوردار است. لایه نازک اکسید تنگستن بسیار توجه دانشمندان را به خود جلب کرده است، زیرا دارای خواص کاربردی فوتوالکتروکرمیک در شیشه‌های هوشمند، حسگرهای گازی و فوتوکاتالستی می‌باشد [۵-۸].

خواص اپتیکی لایه‌های نازک اکسید تنگستن به شدت وابسته به استوکیومتری لایه می‌باشد، زیرا اگر اکسید تنگستن کمی اکسیژن از دست بدهد مقدار عبور آن به شدت کم می‌شود [۷]. در این تحقیق، چگونگی ساخت لایه‌های نازک  $WO_x$  روی زیر لایه‌هایی از جنس لام آزمایشگاهی به روش تبخیر حرارتی گزارش خواهد شد. خواص فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های ساخته شده با استفاده از تکنیک‌های اندازه‌گیری طیف سنج نور مرئی - ماورابنفش، پراش پرتو X (XRD) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) شناسایی و مشخصه‌یابی خواهند شد.

### جزئیات روش آزمایش

لایه‌های نازک  $WO_3$  به ضخامت ۲۰۰ nm به روش تبخیر حرارتی روی زیر لایه‌هایی از جنس لام آزمایشگاهی لایه نشانی شدند. برای این کار از پودر  $WO_3$  با خلوص بالا استفاده شد. برای تبخیر پودر  $WO_3$  آن را بصورت قرصی به قطر ۱۲ mm و ضخامت ۳ mm با قالب مخصوص پرس گردید. قبل از انجام لایه نشانی، زیر لایه‌ها توسط سود یک مولار و آب مقطر شستشو شدند سپس با نیتروژن خلوص بالا خشک گردیدند. فشار پایه محفظه لایه نشانی حدود  $1 \times 10^{-5}$  Torr بود. در نهایت لایه  $WO_3$  با ضخامت ۲۰۰ nm بدست آمد. سپس جهت ایجاد ترکیبات مختلفی از نانو ساختارهای اکسید تنگستن  $WO_x$  نمونه‌ها در محیط هیدروژن در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد در زمان‌های ۰، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۴۸۰ دقیقه پخت شدند.

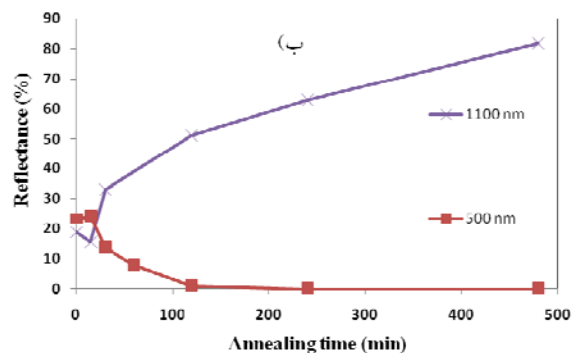
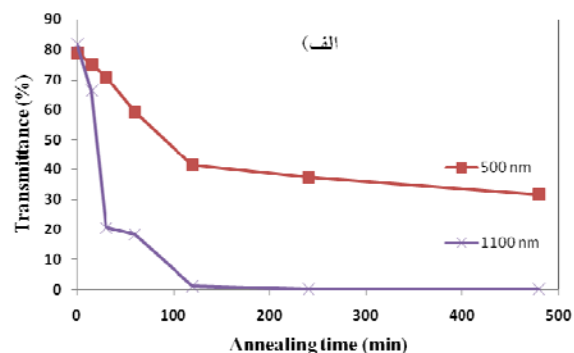
پخت شده در محیط هیدروژن بر حسب زمان پخت در شکل ۳ نشان داده شده است. این نمودار نشان می دهد که انرژی گاف نمونه بدون پخت در محیط هیدروژن  $3.2 \text{ eV}$  می باشد که مطابق  $\text{WO}_3$  می باشد. با افزایش زمان پخت، مقدار انرژی گاف کاهش می یابد، به طوریکه به حدود  $2.75 \text{ eV}$  بعد از پخت به مدت ۲۴۰ دقیقه می رسد. با افزایش زمان پخت، تغییرات انرژی گاف کاهش می یابد و به  $2.7 \text{ eV}$  می رسد. این روند نشان می دهد که با افزایش دمای پخت، مقدار  $\text{WO}_{3-x}$  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 لایه های نازک اکسید تنگستن پخت شده در محیط هیدروژن در مدت زمان های متفاوت.

تصویر AFM لایه نازک اکسید تنگستن قبل و بعد از پخت در محیط هیدروژن به مدت ۱۲۰ دقیقه در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که در شکل دیده می شود، نمونه بدون احیاء دارای ساختار مسطح و هموار با زبری متوسط حدود  $1 \text{ nm}$  و با دانه بندی بسیار کوچک در حدود  $35 \text{ nm}$  می باشد. اما بعد از فرایند احیاء، سطح لایه زبر می گردد (زبری متوسط =  $28 \text{ nm}$ ) و دانه های بزرگی در حدود  $350 \text{ nm}$  تشکیل می گردد. این فرایند نشانگر تغییر ساختار لایه بعد از فرایند احیاء می باشد که با نتایج قبلی سازگار می باشد.

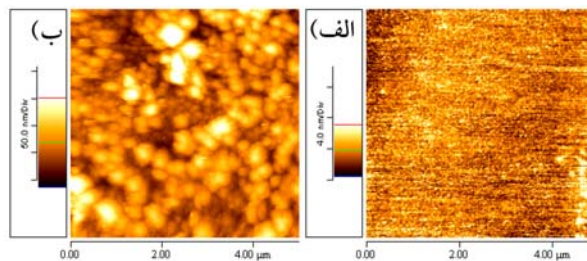
نزدیک می باشد. این مشخصات با خواص نوری لایه نازک  $\text{WO}_3$  مطابقت دارد. اما بعد از احیاء نمونه ها در محیط هیدروژن و افزایش زمان احیاء، مقدار عبور نمونه ها در هر دو ناحیه کاهش می یابد به طوریکه بعد از ۱۲۰ دقیقه مقدار عبور در طول موج  $1100 \text{ nm}$  به صفر می رسد. اما روند تغییرات بازتاب بر حسب زمان پخت در محیط هیدروژن، برای ناحیه مرئی و مادون قرمز متفاوت می باشد. با افزایش زمان پخت، بازتاب در طول موج  $500 \text{ nm}$  کاهش می یابد و بعد از ۱۲۰ دقیقه به صفر می رسد که نشانگر افزایش جذب نور مرئی توسط لایه می باشد. در حالیکه، با افزایش زمان پخت، بازتاب در طول موج  $1100 \text{ nm}$  افزایش می یابد و به بیش از ۸۰٪ بعد از پخت به مدت ۴۸۰ دقیقه می رسد. این تغییرات نشانگر کاهش شدن ترکیب شیمیایی  $\text{WO}_3$  در لایه و تشکیل ترکیب  $\text{WO}_{3-x}$  می باشد.



شکل ۲. الف) تغییرات عبور و ب) بازتاب طول موج های  $500 \text{ nm}$  و  $1100 \text{ nm}$  بر حسب زمان پخت لایه نازک اکسید تنگستن در محیط هیدروژن.

همانطور که می دانیم اکسید تنگستن یک نیمه هادی با گاف انرژی می باشد. با استفاده از لبه جذب در طیف عبور لایه می توان مقدار گاف انرژی لایه را حساب کرد. این مقدار برای نمونه های

- [۹] Y. Qingkai, W. Wei, Z. Jiaming, L. Biao and P. Shin-shem . *Material Letters* **63** (2009) 2267.
- [۱۰] E. Widenkvist, R.A. Quinlan, B.C. Holloway, H. Grennberg and U.Jansson. *Crystal Growth & Desugn* **10** (2008) 3750.
- [۱۱] 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.
- [۱۲] R. Hu, H. Wu, K. Hong. *J. Crystal Growth* , **306** (2007) 395.



شکل ۴. تصویر AFM لایه نازک اکسید تنگستن (الف) بدون پخت در محیط هیدروژن و (ب) پخت شده در محیط هیدروژن به مدت ۱۲۰ دقیقه.

### تبیجه گیری

در این مقاله ساخت لایه نازک  $WO_{3-x}$  با استفاده از عملیات حرارتی لایه نازک اکسید تنگستن در محیط هیدروژن در مدت زمان های متفاوت مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. طیف های XRD نشان داد که با پخت نمونه ها در محیط هیدروژن، ساختار بلوری  $WO_{2.8}$  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 ناحیه نور مرئی جاذب و در ناحیه 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 زیر می گردند.

### مرجع ها

- [۱] S-H. Lee , R. Deshpande , P.A. Parilla , K.M. Jones , B. To , A. Mahan and A.C. Dillon; *Adv. Mater* **18** (2006) 763.
- [۲] A. Shengelaya, S. Reich, Y. Tsabba, K.A. Muller, *Eur. Phys. J. B;* **12** (1998) 13.
- [۳] Y. Wei, L. L. Liu, P. Liu, L. Xiao, K. Jiang and S. Fan ; *Nanotechnology* **19** (2008) 47570.
- [۴] F. Lu, W. Cai, Y. Zhang, Y. Li, F Sun, S.H. Heo and S.O. Cho *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 13385.
- [۵] 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.
- [۶] C.S. Rout, M. Hegde and C.N.R. Rao, *Sensors and Actuators B* **128** (2008) 488.
- [۷] Granqvist,C.G.; *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials* , Elsevier publishers, Amsterdam, 1995, p.141
- [۸] H. Kim, K. Senthil, K. Young. *Material Chemistry an Physics* **120** (2010) 452-455.