

تاثیر دمای زیرلایه بر خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه‌های نازک نانوساختار V_2O_5 تهیه شده به روش اسپری پایرولیز

نیره دررودی؛ حسین عشقی

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود

چکیده - در این تحقیق لایه‌های نازک اکسید وانادیم در دماهای مختلف زیرلایه (300°C ، 350°C و 400°C) به روش اسپری پایرولیز رشد داده شدند. تصاویر SEM نشان می‌دهد که با افزایش دمای زیرلایه تراکم و ابعاد نانو دانه‌ها از 50 nm به 100 nm افزایش یافته است. همچنین آنالیز داده‌های EDX وجود عناصر اکسیژن و وانادیوم در لایه‌ها را تایید کرده به طوری که با افزایش دمای رشد تهی جاهای اکسیژن نیز بیشتر شده است. نتایج XRD حاکی از آن است که نمونه‌ها از فاز آمورف (در دمای رشد 300°C) به ساختار اورتورومبیک بسلبوری با جهتگیری ترجیحی (001) در دماهای بالاتر تغییر یافته اند. تحلیل طیف های جذب اپتیکی نشان داد با افزایش دمای زیرلایه، گاف نواری مستقیم نمونه‌ها از $2/59\text{ eV}$ به $2/41\text{ eV}$ کاهش یافته است. این تغییرات به خوبی با توجه به داده‌های EDX و همچنین $I-V$ ، مبتنی بر تغییرات پهنای دنباله نواری در این نمونه‌ها، سازگار است.

کلید واژه- وانادیوم پنتاکسید، اسپری پایرولیز، نانو-دانه ها، SEM، XRD.

Influence of substrate temperatures on the structural, optical and electrical properties of nanostructured V_2O_5 thin films prepared by spray pyrolysis technique

Nayere Darroudi; Hosein Eshghi

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

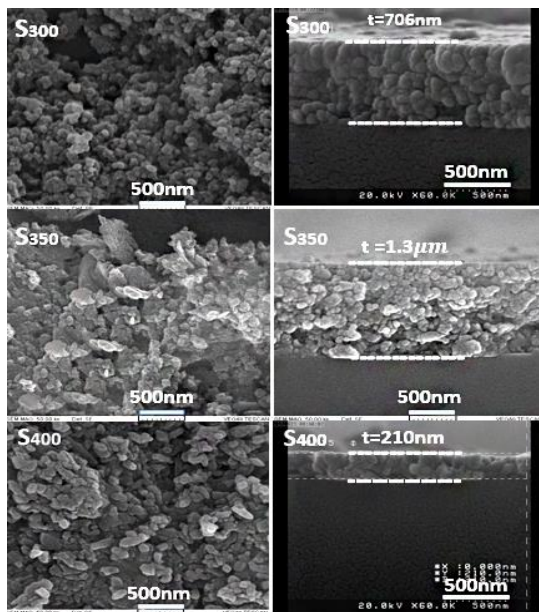
Abstract- In this research, vanadium pentoxide thin films were grown at various substrate temperatures (300°C , 350°C and 400°C) by spray pyrolysis technique. The SEM images showed that with increasing the substrate temperature, the density and the size of the nano-grains are increased from 50 nm to 100 nm . Also the analysis of EDX data confirmed the presence of oxygen and vanadium elements in layers in such a way that with increasing the growth temperature the oxygen vacancies also increased. The XRD results revealed that the samples have changed from amorphous phase (at the growth temperature of 300°C) to orthorhombic polycrystalline structure with preferred orientation of (001) at higher temperatures. The analysis of absorbance spectra showed that with increasing the substrate temperature the direct band gaps of the samples are decreased from 2.59 eV to 2.41 eV . These variations are well compatible with the EDX and also I-V data, based on the variations of band tail width, in these samples.

Keywords: Vanadium pentoxide, Spray pyrolysis, Nano-grains, SEM, EDX.

نتایج و بحث

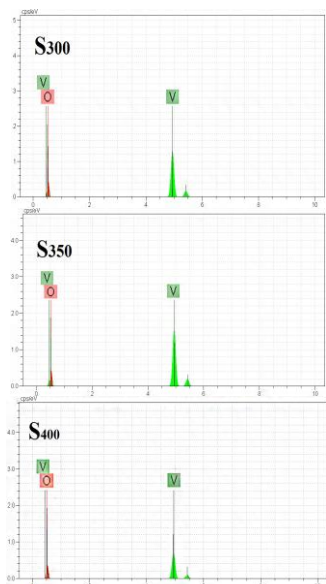
۱- مقدمه

۲-۱- مورفولوژی سطح



شکل ۱: تصاویر SEM لایه‌های نازک اکسید وانادیوم.

شکل ۱ تصاویر مورفولوژی سطح (سمت چپ) و نیز سطح مقطع عرضی (سمت راست) نمونه‌ها وابسته به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی را نشان می‌دهد. چنانچه پیداست با افزایش دمای رشد، نانو دانه‌ها متراکم تر و اندازه آنها بمرور از حدود ۵۰ nm به ۱۰۰ nm افزایش یافته‌اند. همچنین از تصاویر مقطع عرضی نمونه‌ها ملاحظه می‌شود که ضخامت لایه‌های S₃₀₀، S₃₅₀ و S₄₀₀ به ترتیب از ۷۰۶nm به ۱/۳μm و سرانجام به ۲۱۰nm رسیده است.



شکل ۲: آنالیز EDX (شدت بر حسب انرژی بستگی) نمونه‌ها.

اکسید فلزات واسطه یکی از جالب‌ترین گروه جامدات است. خواص خارق‌العاده اکسید فلزات واسطه به علت ماهیت منحصربه‌فرد الکترون‌های اوربیتال d است. از انواع اکسیدهای فلزی گذار می‌توان به عنصر وانادیوم اشاره کرد. یکی از ویژگی‌های جالب این ماده به صورت اکسیدی خواص اکسیدهای متنوع وانادیوم است که می‌تواند به صورت تک ظرفیتی یا چند ظرفیتی باشند. اکسیدهای وانادیوم تک ظرفیتی شامل VO، V₂O₃، VO₃ و V₂O₅ بوده است [۱] و ترکیبات چند ظرفیتی ما بین VO₂ و V₂O₃ به صورت فرمول V_nO_{2n-1} و ترکیبات بین VO₂ و V₂O₅ به صورت فرمول V_nO_{2n+1} وجود دارند، [۲]. از ترکیبات چند ظرفیتی می‌توان به V₃O₇ اشاره کرد.

از کاربردهای اکسید وانادیوم در صنعت الکترونیک و اپتوالکترونیک می‌توان به پنجره‌های هوشمند [۳] حسگرهای گازی [۴]، باتری‌های شیمیایی لیتیومی، آشکار سازهای نوری [۵]، قطعات سوئچینگ اپتیکی و ... اشاره کرد.

۲- روش انجام آزمایش

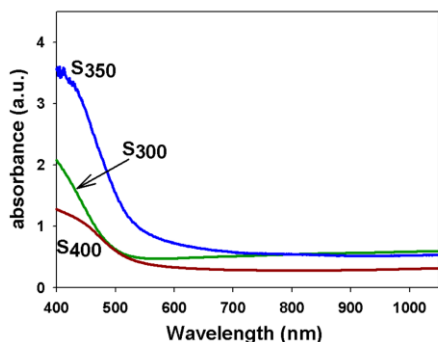
لایه‌های نازک V₂O₅ به وسیله روش اسپری پیرولیز بر روی زیرلایه شیشه تهیه شدند. قبل از تهیه نمونه‌ها، زیرلایه‌ها با مواد شوینده، اتانول و آب مقطر شسته شدند. محلول اسپری شامل مقدار مشخصی از پودر VCl₃ در ۵۰ ml آب دوبار تقطیر حل شد. غلظت محلول ۰/۱M، موقعیت نازل اسپری روبشی تا زیرلایه ۳۵cm و آهنگ اسپری ۵ml/min است. هوای فشرده با فشار ۱ bar به عنوان گاز حامل استفاده شد. پارامترهای لایه نشانی، به جز دمای زیرلایه (۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰°C) ثابت نگه داشته شدند. نمونه‌های مورد نظر به ترتیب با اسامی S₃₀₀، S₃₅₀ و S₄₀₀ نامگذاری شده‌اند.

تحلیل ساختاری نمونه‌ها توسط دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD; Stadimp) و مورفولوژی سطح نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM AIS-2100) انجام پذیرفت. خواص اپتیکی لایه‌ها با استفاده از طیف سنج نوری 1800 (Shimadzu UV-Vis) اندازه‌گیری شد. خواص الکتریکی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه آنالیز الکتروشیمیایی (PGS 2065) برای تهیه مشخصه جریان - ولتاژ بدست آمد.

جدول ۱: مشخصات ساختاری به ازای قله‌ی ترجیحی (۰۰۱).

نمونه	D (nm)	$\delta (\times 10^{-2} \text{nm}^{-2})$	$\varepsilon (\times 10^{-3})$
S ₃₅₀	۲۱/۶۰	۰/۲۱۴	۴/۰۷
S ₄₀₀	۲۵/۳۳	۰/۱۵	۳/۴۶۵

۲-۳- خواص اپتیکی



شکل ۴: طیف جذب اپتیکی لایه‌های نازک اکسید وانادیوم.

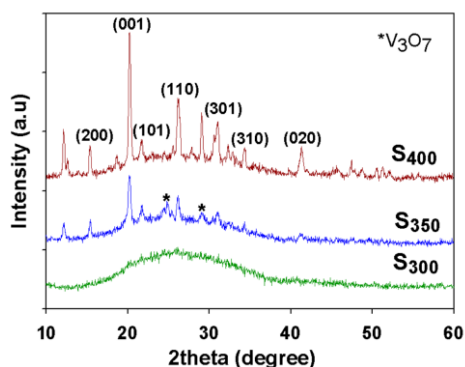
شکل ۴ طیف جذب اپتیکی نمونه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد. این شکل گویای آن است که جذب اپتیکی نمونه‌ها در طول موج‌های کوتاه متناسب با ضخامت لایه‌ها بوده به طوری که نمونه‌ی S₃₅₀ با بیشترین ضخامت (۱/۳ μm) از بیشترین جذب و نمونه‌ی S₄₀₀ با کمترین ضخامت (۲۱۰ nm) از کمترین جذب اپتیکی برخوردار می‌باشد. به کمک داده‌های جذب اپتیکی (a) می‌توان گاف نواری مستقیم نمونه‌ها را از معادله [۶]:

$$(ah\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (1)$$

و برون یابی داده‌ها در بخش خطی نمودار در ناحیه انرژی‌های بالا با محور افقی (a=0) محاسبه کرد. این محاسبات در شکل ۵ نشان داده شده است. در این رابطه B مقداری ثابت است. بر این اساس نمونه S₃₀₀ دارای بیشترین مقدار گاف نواری و نمونه S₄₀₀ از کمترین مقدار برخوردار است. این تغییرات با توجه به حضور ناراستی-های بلوری در این لایه‌ها (عمدتاً ناشی از تهی‌جای‌های اکسیژن در ماده)، که با نتایج طیف EDX و همچنین "خواص الکتریکی" نمونه‌ها مطابقت دارد، که منجر به شکل‌گیری دنباله نواری در داخل گاف نواری نمونه‌ها می‌شود سازگار است [۷].

شکل ۲ طیف EDX نمونه‌ها را نشان می‌دهد. این نتایج حضور عناصر اکسیژن و وانادیوم را در لایه‌های سنتز شده تایید می‌کند. با توجه به این نتایج ملاحظه می‌شود که در نمونه‌ی S₃₀₀ نسبت اکسیژن به وانادیوم متناظر با نسبت ۱/۹۰ به ۲، در نمونه‌ی S₃₅₀ ۱/۸۱ به ۲ و در نمونه‌ی S₄₀₀ ۱/۲ به ۲ است. بنابراین معلوم می‌شود که با افزایش دمای زیرلایه میزان تهی‌جای‌های اکسیژن، که منشاء تشکیل ترازهای شبه-بخشنده در نزدیکی لبه نوار رسانش می‌باشد، افزوده شده است. این نتایج با خواص الکتریکی که در "بخش ۲-۴" آمده است مطابقت دارد.

۲-۲- خواص ساختاری



شکل ۳: طیف XRD لایه‌های نازک اکسید وانادیوم.

شکل ۳ الگوی پراش XRD نمونه‌ها را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج بدست آمده نمونه‌ی S₃₀₀ به صورت آمورف، نمونه‌ی S₃₅₀ به صورت دو فازی شامل فازهای V₂O₅ و V₃O₇، و نمونه S₄₀₀ به صورت تک فاز (V₂O₅) رشد پیدا کرده است. در نمونه‌های S₄₀₀ و S₃₅₀ جهت ترجیحی رشد صفحه بازتابی (۰۰۱) متعلق به فاز اورتورومبیک V₂O₅ است که با فایل کارت استاندارد JCPDS به شماره ۱۴۲۶-۴۱ مطابقت دارد.

برای بررسی دقیق‌تر خواص ساختاری به محاسبه‌ی اندازه بلورکها (D)، چگالی دررفتگی‌ها (δ) و کرنش‌های بلوری (ε) برای نمونه‌های S₃₅₀ و S₄₀₀ پرداخته‌ایم. نتایج حاصل از این محاسبات در جدول ۱ ارائه شده‌اند. این نتایج گویای آن است که با افزایش دمای زیرلایه، ابعاد بلورک‌های تشکیل شده در این نمونه‌ها افزایش یافته و در مقابل میزان دررفتگی‌ها و کرنش‌های بلوری رو به کاهش گذارده‌اند.

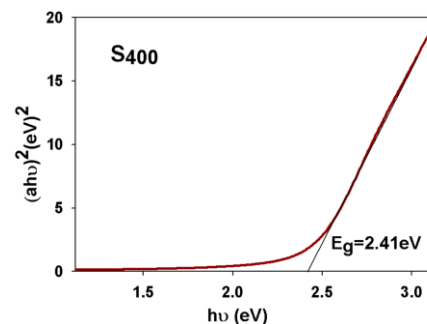
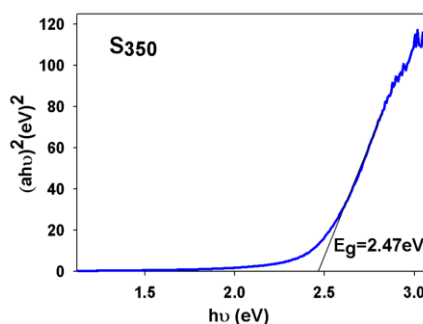
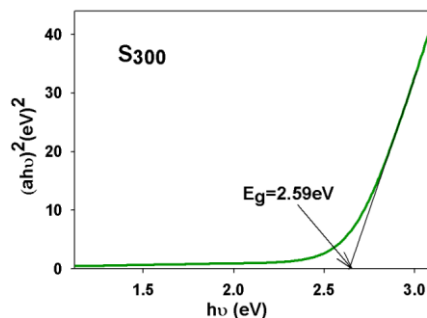
منشاء حامل های آزاد که در این ماده ناشی از تهی جاهای اکسیژن می باشد [۷] (مطابق با نتایج طیف EDX) انتظار می رود نمونه S₄₀₀ از بزرگترین پهنای دنباله نواری و نمونه S₃₀₀ از کوچکترین مقدار بهره‌مند باشند. این نتایج با تغییرات گاف نواری اپتیکی نمونه‌ها سازگار می‌باشد.

۳- نتیجه‌گیری

در این کار لایه‌های نازک وانادیوم اکسید با دماهای مختلف زیرلایه ۳۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰°C بر روی زیرلایه شیشه به روش اسپری پایرولیز لایه نشانی شدند. تصاویر SEM نشان می‌دهد که با افزایش دمای رشد، نانو دانه‌ها متراکم تر و اندازه آنها بمرور از حدود ۵۰ nm به ۱۰۰ nm افزایش یافته‌اند. الگوی پراش XRD نمونه‌ها بیانگر این است نمونه S₃₀₀ به صورت آمورف بوده و با افزایش دمای زیرلایه کیفیت بلوری فیلم‌ها در فاز اورتورومبیک با جهتگیری ترجیحی (۰۰۱) افزایش یافته است. و می‌تواند گویای تغییرات رسانندگی الکتریکی و همچنین گاف نواری مستقیم اپتیکی نمونه‌ها باشد. تحلیل داده‌های اپتیکی نمونه‌ها نشان داد که با افزایش دمای رشد گاف نواری مستقیم نمونه‌ها به علت حضور دنباله نواری وابسته به ترازهای ناراستی های بلوری کاهش پیدا کرده‌اند که با نتایج حاصل از طیف EDX و نیز مشخصه I-V نمونه‌ها کاملاً سازگار می‌باشد.

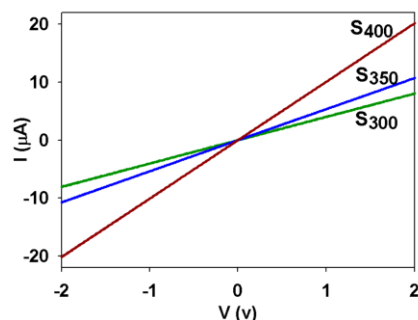
مراجع

- [1] S. Beke, "A review of the growth of V₂O₅ films from 1885 to 2010", Thin Solid Films, 519, No. 11, 1761-1771, 2011.
- [2] Y. Ueda and S. Yamazaki, "Synthesis, structure and magnetic properties of V₄O₉-A missing link in binary vanadium oxides", Solid State Chemistry, 183, No. 8, 1496-1503, 2010.
- [3] R. Binions, "Chemical vapour deposition of thermochromic vanadium dioxide thin Films for energy efficient glazing", Solid State Chemistry, 214, No. 14, 53-66, 2014.
- [4] M. Abbasi, S.M. Rozati, "Synthesis and gas sensing behavior of nanostructured V₂O₅ thin films prepared by spray pyrolysis", Materials Science in Semiconductor Processing, 29, No. 7, 132-138, 2015.
- [5] N.M. Abd-Alghafour, "Fabrication and characterization of V₂O₅ nanorods based metal-semiconductor-metal photodetector", Sensors and Actuators A, 250, No. 8, 250-257, 2016.
- [6] A. Bouzidia, N. Benramdanea, "X-ray and Raman study of spray pyrolysed vanadium oxide", thin films Vibrational Spectroscopy, 57, No. 5, 182-186, 2011.
- [7] A.A. Mane, A.V. Moholkar, "Physicochemical properties of sprayed V₂O₅ thin films: Effect of substrate temperature", Analytical and Applied Pyrolysis, 115, No. 9, 57-65, 2015.



شکل ۵: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ به منظور تعیین گاف نواری مستقیم نمونه‌ها.

۴-۲- خواص الکتریکی



شکل ۶: مشخصه جریان - ولتاژ در نمونه‌های مورد بررسی.

شکل ۶ نمودار جریان - ولتاژ (I-V) نمونه‌ها را در بازه +۲ تا -۲ V نشان می‌دهد. این نتایج نشان دهنده رفتار اهمی اتصالات و همچنین میزان رسانندگی الکتریکی در این نمونه‌ها می‌باشد. چنانچه پیداست با افزایش دمای زیرلایه رسانندگی نمونه‌ها افزایش یافته است. با توجه