





دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده فیزیک

گروه نانو فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

خواص اپتیکی لایه‌های نانو کریستالی اکسیدهای فلزی (TiO_2 , V_2O_5 , In_2O_3)

دانشجو:

ادریس الاجه گردی

استاد راهنما:

دکتر حمید هراتی زاده

بهمن ۱۳۹۴

تقدیم بہ:

مادم کہ مرا از محبت و مہر سیراب کرد.

پدرم کہ بعد از آموختن الفبای زندگی بہوارہ یاورم بود.

خواہر و برادرم کہ وجودشان قوت است.

آموزگار کلاس اولم کہ الفبای خواندن و نوشتن را بہ من آموخت.

ہمہ آموزکاران و دبیرانی کہ اجتماعی بودن را بہ من آموختند.

ہمہ معلمان و اساتیدی کہ بہ دانشجویشان درس باہم بودن و برای ہم زندگی کردن را می آموزند.

دانشجویانی کہ آرزوہائی فراتر از کسب مدرک، ثروت و پول را در ذہن دارند.

دانشجویانی کہ جان و مردم جان را خاز و خانوادہ خویش می شمارند و در راہ ساختن خانہ امی آباد و خانوادہ امی موفق تلاش می کنند.

و تقدیم بہ ہمہ کسانی کہ می اندیشند و میکوشند و روزمرگی را نمی پذیرند.

پاسکزارم از اساتید بزرگوارم آقای صدیقی، خانم نردانیان، خانم جهانفر و دیگر اساتید محترم گروه فیزیک دانشگاه پیام نور نیشابور.
بسیار پاسکزار از اساتید گرانقدرم آقایان دکتر قاضی، دکتر عشقی، دکتر ایزدی فر، دکتر حسامی، دکتر موحیدیان و خانم دکتر مولاروی
در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود، بسم.

از جناب مهندس عسکری و دکتر عامریون که در امور آزمایشگاه صیقل‌یاری و راهنمایی کردند بسیار پاسکزارم و برای ایشان آرزوی
شادی و موفقیت دارم.

بسیار پاسکزار بسم از زحمات بی‌منت و سخاوتمندانه آقای دکتر هراتی زاده که مسئولیت راهنمایی این پایان نامه را بردوش کشیدند و
برای ایشان از ایزدیکتا، شادی، موفقیت و پیشرفت روز افزون را آرزو مندم. همچنین از ارجمندان، آقایان دکتر قاضی و
دکتر اردیانیان هم که زحمت داورى پایان نامه را بر عهده داشتند پاسکزارم.

تعهد نامه

اینجانب ادریس الاجه گردی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته علوم و فناوری نانو- فیزیک دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه خواص اپتیکی لایه‌های نانو کریستالی اکسیدهای فلزی (TiO_2 , V_2O_5 , In_2O_3) تحت راهنمایی جناب آقای دکتر حمید هراتی زاده متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « **Shahrood University of Technology** » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ: ۱۳۹۴/۱۱/۲۷

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

در این پایان نامه لایه‌ها اکسید فلزی نانو بلوری شده TiO_2 به روش کندوپاش-DC واکنشگری و NiO به روش الکتروانباشت بر روی زیرلایه FTO رشد داده شدند. TiO_2 یک ماده الکتروکرومیک بسیار خوب کاتدی است که هنگام ورود یون به درون آن رنگی می‌شود و NiO نیز یک ماده الکتروکرومیک بسیار خوبی است که هنگام خروج یون از آن رنگی می‌شود؛ به کارگیری این دو لایه در ساخت یک قطعه الکتروکرومیک سبب می‌شود که این دو هنگام تغییرات رنگ مکمل یکدیگر باشند. بررسی خواص ساختاری و اپتیکی این دو لایه ما را قادر می‌سازد تا با شناسایی خصوصیاتشان در ابعاد نانومتری بتوانیم از قابلیت آن‌ها در جهت ساخت پنجره‌ها هوشمند استفاده کنیم. مورفولوژی و خواص ساختاری و اپتیکی این لایه‌ها نانو بلوری شده توسط آنالیزها اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنجی اپتیکی (UV-Vis) و ولتامتری چرخه‌ای (CV) مورد ارزیابی قرار گرفتند.

کلید واژه‌ها : مواد اکسید فلزی، لایه نانو بلوری شده، کندوپاش، الکتروانباشت، خواص اپتیکی،

الکتروکرومیک.

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه:

1- E. Alajegerdi, H. Haratizadeh and M. Abbasi Firouzjah, (2015), “The Influence of Applying Constant Potential on the Optical Properties of Nickel Oxide Thin Films Deposited by Electrodeposition”, proceedings of 11th Annual Electrochemistry Seminar of Iran, 18-19 November, Page: 645-646.

فهرست مطالب

<u>عنوان</u>	<u>صفحه</u>
فصل اول: مواد هوشمند و پدیده کرومیک.....	۱
۱-۱ مقدمه.....	۲
۲-۱ مواد هوشمند.....	۳
۳-۱ مواد هوشمند و فناوری نانو.....	۳
۴-۱ انواع مولکول‌ها و نانو مواد هوشمند.....	۴
۵-۱ گونه‌هایی از مواد هوشمند نوع اول (ترکیبات کرومیک).....	۴
۶-۱ الکتروکرومیسم.....	۱۰
فصل دوم: ساختار قطعات الکتروکرومیک، مواد مورد استفاده در این صنعت و نقش نانو ساختارها.....	۱۳
۱-۲ ساختار یک قطعه الکتروکرومیک.....	۱۴
۲-۲ مواد قابل استفاده در ساخت قطعات الکتروکرومیک.....	۱۹
۳-۲ ویژگی‌های لازم برای یک قطعه الکتروکرومیک جهت ورود و ورود به صنعت.....	۲۰
۴-۲ برخی از کاربردهای صنعتی قطعات الکتروکرومیک.....	۲۱
۵-۲ راهکار نانو ساختارها برای ورود به صنعت الکتروکرومیک.....	۲۲
فصل سوم: مروری بر پژوهش‌های انجام شده در زمینه مواد نانو ساختار به منظور کاربری در قطعات الکتروکرومیک.....	۲۵
۱-۳ مقدمه.....	۲۶
۲-۳ دی اکسید تیتانیوم.....	۲۶

۲۸.....	۳-۳ اکسید نیکل.....
۳۱.....	۴-۳ مروری بر پژوهش‌های انجام شده در زمینه لایه‌های نانو ساختار اکسید فلزی.....
فصل چهارم: مراحل آزمایشگاهی رشد و مشخصه‌یابی لایه‌های نانو بلوری دی	
۵۱.....	اکسید تیتانیوم و اکسید نیکل.....
۵۲.....	۱-۴ مقدمه.....
۵۳.....	۲-۴ آماده سازی زیرلایه.....
۵۴.....	۳-۴ لایه نشانی TiO_2 به روش کندوپاش-DC واکنشگری.....
۵۶.....	۴-۴ آنالیز لایه‌های TiO_2 رشد داده شده روی FTO به روش کندوپاش.....
۸۳.....	۵-۴ لایه نشانی NiO به روش الکتروانباشت.....
۸۵.....	۶-۴ آنالیز لایه‌های NiO رشد داده شده روی FTO به روش الکتروانباشت.....
۹۰.....	نتیجه گیری.....
۹۲.....	پیشنهاداتی برای پژوهش‌های بعدی.....
۹۳.....	پیوست : مرور ثبت اختراعات مرتبط را موضوع پایان نامه.....
۱۰۳.....	مراجع.....

فهرست شکل‌ها

<u>عنوان</u>	<u>صفحه</u>
فصل اول: مواد هوشمند و پدیده کرومیک	۱
۱-۱ تغییر ساختار نانوکریستال های دی آرپل اتن در برابر اشعه ماوراء بنفش.....	۵
۲-۱ تغییر ساختار نانوذرات نقره پوشیده شده با دودسیل تیول در برابر حرارت و تغییر رنگ در این نانوذرات در اثر حرارت.....	۶
۳-۱ تغییر ساختار یک ماده مکانوکرومیک در برابر کشش.....	۷
۴-۱ تغییر رنگ مواد الکتروکرومیک با عبور جریان الکتریسته.....	۸
فصل دوم: ساختار قطعات الکتروکرومیک، مواد مورد استفاده در این صنعت و نقش نانو ساختارها.....	۱۳
۱-۲ طرح اصلی یک قطعه الکتروکرومیک. انتقال یون های مثبت در یک میدان الکتریکی مشخص شده است.....	۱۴
۲-۲ طرح حواری از چگونگی ساخت یک ECD کامل.....	۱۷
۳-۲ طرح حواری از یک نیم سلول.....	۱۸
۴-۲ چند مورد از کاربردها شیشه هوشمند.....	۲۲
فصل سوم: مروری بر پژوهش های انجام شده در زمینه مواد نانو ساختار به منظور کاربری در قطعات الکتروکرومیک.....	۲۵
۱-۳ ساختار TiO_2 در سه فاز به ترتیب از چپ به راست روتایل، آاناتاز و بروکیت.....	۲۷
۲-۳ ساختار هگزاگونال اکسید نیکل.....	۳۰
۳-۳ ساختار مکعبی اکسید نیکل.....	۳۰

- ۳-۴ تصاویر SEM لایه‌های WO_3 با ماندگاری محلول الف: h، ب: ۲۳h، ج: ۴۸h، د: ۷۲h پس از تهیه محلول..... ۳۲
- ۳-۵ چرخه ولتامتری لایه‌های WO_3 با آهنگ روبش 50 mv/s پس از ۱۰۰ چرخه متوالی..... ۳۳
- ۳-۶ تصویر SEM لایه‌های الف: ITO و لایه‌های WO_3 با PH محلول ب: ۱/۸، ج: ۱/۳ و د: ۸/۱..... ۳۴
- ۳-۷ طیف XRD. طیف سیاه رنگ متعلق به ITO و طیف قرمز رنگ متعلق به لایه WO_3 با PH=۰/۸ بعد از انباشت..... ۳۴
- ۳-۸ منحنی CV لایه‌های WO_3 انباشت شده با الف: PH=۱/۳ و ب: PH=۰/۸..... ۳۵
- ۳-۹ تصویر SEM الف: لایه بدون عملیات حرارتی و لایه‌ها بازپخت شده در دما ب: 300°C ، ج: 350°C ، د: 400°C ۳۶
- ۳-۱۰ طیف XRD از الف: لایه NiO بدون عملیات حرارتی و لایه‌ها بازپخت شده در دمای ب: 300°C ، ج: 350°C ، د: 400°C ۳۶
- ۳-۱۱ طیف عبور اپتیکی لایه‌ها NiO بازپخت شده در دماهای متفاوت..... ۳۷
- ۳-۱۲ تصویر SEM لایه‌های NiO انباشت شده در دمای الف: 25°C ، ب: 40°C ، ج: 60°C ، د: 80°C ۳۸
- ۳-۱۳ طیف XRD لایه‌های اکسید نیکل رشد یافته در دمای الف: 25°C ، ب: 40°C ، ج: 60°C ، د: 80°C ۳۹
- ۳-۱۴ منحنی CV لایه‌های NiO انباشت شده در دماهای الف: 25°C ، ب: 40°C ، ج: 60°C ، د: 80°C ۳۹
- ۳-۱۵ طیف XRD: الف) نانو پودر V_2O_5 و لایه‌ها V_2O_5 رشد داده شده بر سطح ITO در دما زیر لایه: ب) 373 K ، ج) 423 K ، د) 473 K ۴۰
- ۳-۱۶ تصاویر AFM لایه‌ها V_2O_5 انباشت شده بر سطح ITO در دما زیر لایه الف) 373 K ، ب) 423 K و ج) 473 K ۴۱
- ۳-۱۷ طیف عبور لایه‌ها V_2O_5 رشد داده شده روی ITO با دمای زیر لایه متفاوت 473 K

۴۲.....	۳۷۳K و ۴۲۳K
۴۲.....	۱۸-۳ الف) منحنی ولتامتری لایه V_2O_5 انباشت شده روی زیرلایه kapton پوشیده شده با ITO در دما ۴۷۳K ، ب) طیف‌ها عبور این لایه در دو حالت رنگی و بی رنگ
۴۳.....	۱۹-۳ طیف XRD لایه‌ها TiO_2 کندوپاش شده روی ITO با دما زیرلایه بین $300^\circ C$ - ۱۰۰
۴۴.....	۲۰-۳ منحنی ولتامتری لایه‌های TiO_2 کندوپاش شده روی زیرلایه ITO تحت فشار نهایی چمبر بین ۴۰mtorr - ۱۰
۴۵.....	۲۱-۳ طیف عبور و بازتاب لایه‌های TiO_2 کندوپاش شده با فشار نهایی چمبر بین ۴۰mtorr - ۱۰
۴۶.....	۲۲-۳ منحنی ولتامتری لایه‌ها TiO_2 انباشت شده بر ITO با ضخامت‌ها ۳۹۱nm ، ۲۹۱ ، ۱۸۱ ، ۱۰۲
۴۶.....	۲۳-۳ طیف‌های عبور و بازتاب لایه‌های TiO_2 با ضخامت‌های ۳۹۱nm ، ۲۹۱ ، ۱۸۱ ، ۱۰۲ . خط صورتی مربوط به زیرلایه ITO است
۴۷.....	۲۴-۳ تغییرات عبور بر حسب زمان در طول موج ۵۵۰nm برای لایه‌های TiO_2 با ضخامت متفاوت ۳۹۱nm ، ۲۹۱ ، ۱۸۱ ، ۱۰۲ در ۱۰ چرخه ولتامتری اول
۴۸.....	۲۵-۳ طیف XRD لایه‌ها TiO_2 الکتروانباشت شده تحت زمان و ولتاژ فعالسازی متفاوت
۴۹.....	۲۶-۳ تصاویر SEM لایه‌ها TiO_2 الکتروانباشت شده تحت زمان و ولتاژ فعالسازی متفاوت
۵۰.....	۲۷-۳ طیف عبور لایه‌ها TiO_2 الکتروانباشت شده با ولتاژ فعالسازی ۰/۷۷ با زمان انباشت‌های متفاوت ۱۰min ، ۲۰ ، ۳۰ ، ۴۰
۵۱.....	فصل چهارم: مراحل آزمایشگاهی رشد و مشخصه‌یابی لایه‌های نانو بلوری شده دی اکسید تیتانیوم و اکسید نیکل
۵۳.....	۱-۴ مراحل شکل‌گیری لایه نازک
	۲-۴ سامانه کندوپاش سه الکتروده موجود در مرکز تحقیق و توسعه نانو مواد پارک علم و

- ۵۵.....فناوری استان سمنان.....
- ۳-۴ نمایی از پلاسما تولید شده هنگام انجام فرآیند لایه نشانی TiO₂ روی زیر لایه FTO به روش کندوپاش DC-واکنشگری.....۵۶.....
- ۴-۴ طیف XRD لایه TiO₂ بدون عملیات حرارتی را نشان می‌دهد، A نشان دهنده فاز آاناتاز لایه TiO₂ است.....۵۷.....
- ۵-۴ طیف XRD لایه TiO₂ بازپخت شده در هوا و در دمای ۳۰۰°C را نشان می‌دهد، A بیانگر فاز آاناتاز لایه TiO₂ است.....۵۸.....
- ۶-۴ طیف XRD لایه TiO₂ بازپخت شده در هوا و در دمای ۴۰۰°C را نشان می‌دهد، A بیانگر فاز آاناتاز لایه TiO₂ است.....۵۹.....
- ۷-۴ طیف XRD لایه TiO₂ بازپخت شده در هوا و در دمای ۵۰۰°C را نشان می‌دهد، A بیانگر فاز آاناتاز لایه TiO₂ است.....۶۱.....
- ۴-۸ طیف XRD لایه‌های TiO₂ بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای ۵۰۰°C، ۴۰۰°C و ۳۰۰°C.....۶۲.....
- ۴-۹ طیف XRD لایه‌های TiO₂ بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای ۵۰۰°C، ۴۰۰°C و ۳۰۰°C در $2\theta = 35-40^\circ$۶۳.....
- ۴-۱۰ تصاویر SEM لایه‌ها (الف TiO₂) بدون عملیات حرارتی و بازپخت شده در دما متفاوت (ب) ۳۰۰°C، (ج) ۴۰۰°C، (د) ۵۰۰°C.....۶۵.....
- ۴-۱۱ طیف عبور لایه‌های TiO₂ بدون بازپخت و بازپخت شده در سه دما متفاوت ۳۰۰°C، ۴۰۰°C و ۵۰۰°C.....۶۷.....
- ۴-۱۲ طیف جذب لایه‌های TiO₂ بدون بازپخت و بازپخت شده در سه دما ۳۰۰°C، ۴۰۰°C و ۵۰۰°C.....۶۸.....
- ۴-۱۳ طیف بازتاب لایه‌های TiO₂ بدون بازپخت و بازپخت شده در سه دمای ۳۰۰°C، ۴۰۰°C، ۵۰۰°C.....۶۹.....

- ۱۴-۴ گاف نواری اپتیکی لایه‌ها TiO_2 : بدون بازپخت و بازپخت شده در سه دمای متفاوت
 ۳۰۰ °C، ۴۰۰ °C و ۵۰۰ °C..... ۷۰
- ۱۵-۴ طیف XRD لایه TiO_2 رشد داده شده روی FTO با توان پلاسما ۲۰۰W که به مدت
 یک ساعت در هوا و در دما ۵۰۰ °C بازپخت شده است..... ۷۲
- ۱۶-۴ تصاویر SEM لایه TiO_2 رشد داده شده روی FTO با توان الف (۲۰۰W، ب) ۵۰W
 و بازپخت شده در دما ۵۰۰ °C..... ۷۳
- ۱۷-۴ طیف عبور لایه‌های TiO_2 رشد داده شده روی FTO با توان‌ها ۵۰W و ۲۰۰W و
 بازپخت شده در دما ۵۰۰ °C..... ۷۴
- ۱۸-۴ طیف جذب لایه‌های TiO_2 رشد داده شده روی FTO با توان‌ها ۵۰W و ۲۰۰W و
 بازپخت شده در دما ۵۰۰ °C..... ۷۵
- ۱۹-۴ طیف بازتاب لایه‌های TiO_2 رشد داده شده روی FTO با توان‌ها ۵۰W و ۲۰۰W و
 بازپخت شده در دمای ۵۰۰ °C..... ۷۶
- ۲۰-۴ گاف نواری اپتیکی لایه TiO_2 رشد داده شده در توان ۲۰۰W و بازپخت شده در دما
 ۵۰۰ °C..... ۷۷
- ۲۱-۴ طیف XRD لایه TiO_2 رشد داده شده بر سطح Glass و بازپخت شده در دما ۵۰۰ °C
 به مدت یک ساعت در هوا..... ۷۸
- ۲۲-۴ تصاویر SEM لایه TiO_2 رشد داده شده روی الف (FTO، ب) Glass با توان ۲۰۰W
 و بازپخت شده در دما ۵۰۰ °C..... ۷۹
- ۲۳-۴ طیف عبور لایه‌های TiO_2 رشد داده شده روی زیرلایه Glass و FTO با توان ۲۰۰W
 و بازپخت شده در دما ۵۰۰ °C..... ۸۰
- ۲۴-۴ طیف جذب لایه‌های TiO_2 رشد داده شده روی زیرلایه Glass و FTO با توان ۲۰۰W
 و بازپخت شده در دما ۵۰۰ °C..... ۸۱
- ۲۵-۴ طیف بازتاب لایه‌های TiO_2 رشد داده شده روی زیرلایه Glass و FTO با توان ۲۰۰W
 و بازپخت شده در دما ۵۰۰ °C..... ۸۲

- ۴-۲۶ گاف نواری اپتیکی لایه TiO_2 رشد داده شده روی زیرلایه Glass با توان ۲۰۰W و بازپخت شده در دما 50°C ۸۳
- ۴-۲۷ سامانه الکتروانباشت موجود در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۸۵
- ۴-۲۸- طیف پراش پرتو ایکس لایه NiO رشد داده شده به روش الکتروانباشت بر سطح FTO تحت ولتاژ فعالسازی ۱/۵..... ۸۵
- ۴-۲۹ طیف عبور لایه‌های NiO الکتروانباشت شده تحت ولتاژ فعالسازی متفاوت ۱/۵V، ۱/۳، ۱/۱، ۰/۹..... ۸۶
- ۴-۳۰ طیف جذب لایه‌های NiO الکتروانباشت شده تحت ولتاژ فعالسازی متفاوت ۱/۵V، ۱/۳، ۱/۱، ۰/۹..... ۸۷
- ۴-۳۱ طیف بازتاب لایه‌های NiO الکتروانباشت شده تحت ولتاژ فعالسازی متفاوت ۱/۵V، ۱/۳، ۱/۱، ۰/۹..... ۸۷
- ۴-۳۲ گاف نواری اپتیکی لایه‌های NiO انباشت شده روی FTO تحت پتانسیل فعالسازی متفاوت الف) ۰/۹V، ب) ۱/۱V، ج) ۱/۳V، د) ۱/۵V..... ۸۸
- ۴-۳۳ منحنی ولتامتری لایه‌های NiO الکتروانباشت شده تحت ولتاژ فعالسازی متفاوت الف) ۰/۹V، ب) ۱/۱V، ج) ۱/۳V، د) ۱/۵V در محلول $1\text{M LiClO}_4\text{-PC}$ با نرخ اسکن 50mV/s ۸۹

فهرست جدول‌ها

<u>عنوان</u>	<u>صفحه</u>
فصل دوم: ساختار قطعات الکتروکرومیک، مواد مورد استفاده در این صنعت و نقش نانو ساختارها.....	۱۳
۱-۲ جدول تناوبی عناصر (بخشی از لانتانیدها و اکتینیدها).....	۲۰
۲-۲ مثال‌هایی از مواد الکتروکرومیک، تقسیم بندی شده بر اساس نوع رنگی شدن.....	۲۰
۳-۲ مقایسه چند روش لایه نشانی برای تولید لایه‌های نانو ساختار.....	۲۳
فصل سوم: مروری بر پژوهش‌های انجام شده در زمینه مواد نانو ساختار به منظور کاربری در قطعات الکتروکرومیک.....	۲۵
۱-۳ چند روش مختلف برای تولید لایه‌های TiO_2 و قیاس بازده الکتروکرومیک آنها.....	۲۸
فصل چهارم: مراحل آزمایشگاهی رشد و مشخصه‌یابی لایه‌ها نانو بلوری شده دی اکسید تیتانیوم و اکسید نیکل.....	۴۹
۱-۴ ویژگی‌ها ساختاری لایه TiO_2 بازپخت شده در دمای $300^\circ C$ به دست آمده از طیف XRD این لایه.....	۵۸
۲-۴ ویژگی‌های ساختاری لایه TiO_2 بازپخت شده در دمای $400^\circ C$ به دست آمده از طیف XRD.....	۶۰
۳-۴ ویژگی‌های ساختاری لایه TiO_2 بازپخت شده در دمای $500^\circ C$ به دست آمده از طیف XRD.....	۶۱
۴-۴ ویژگی‌ها ساختاری لایه‌های TiO_2 بدون عملیات حرارتی و بازپخت شده در دماهای $300^\circ C$ و $400^\circ C$ و $500^\circ C$	۶۲

فصل اول

مواد هوشمند و پدیده کرومیک

۱-۱- مقدمه

فناوری لایه‌های نازک، قدمتی چند هزار ساله دارد و امروزه نیز یکی از شاخه‌های علمی و فنی پیچیده و پرترفدار را به خود اختصاص داده است. این فناوری به طور همزمان، هم یکی از قدیمی‌ترین هنرها و هم یکی از جدیدترین علوم می‌باشد. زرکوبی و طلاکاری برای تزئین و مقاوم سازی سطوح، نمونه‌های بارزی از این هنر در گذشته است. صرف نظر از امکان استفاده از لایه‌های نازک، فناوری تولید لایه‌ی نازک از حدود ۳۰۰ سال پیش آغاز شد. اما امروزه کاربرد لایه نشانی در صنعت، جزء موضوع‌های پژوهشی بسیار توسعه یافته است و بخش بزرگی از پیشرفت در زندگی مدرن امروزی مدیون توسعه‌ی صنعت لایه نشانی است. اهمیت عمده‌ی لایه‌های نازک استفاده در صنایع الکترونیک، میکروالکترونیک و صنایع نوری می‌باشد که در سال‌های اخیر با پیشرفت فناوری نانو، رشد قابل ملاحظه‌ای را در اصلاح خواص سطحی مواد داشته و حجم وسیعی از تحقیقات را به خود اختصاص داده است.

به طور کلی یک لایه نازک که به صورت پوششی بریک سطح یا ماده می‌نشیند می‌تواند باعث ایجاد خواص الکتریکی، مکانیکی و فیزیکی سطحی جدید شود که خصوصیات سطحی زیر لایه را ارتقاء می‌دهد. معمولاً اگر ضخامت لایه نازک تشکیل شده کوچکتر از ۲۰۰-۱۰۰ nm باشد، خواص فیزیکی جدیدی از خود بروز می‌دهد که با خواص همان لایه به صورت توده‌ای متفاوت است و در فناوری‌های نوین کاربرد فراوانی پیدا می‌کند. چگالش ذرات اتمی، مولکولی یا یونی برای تشکیل لایه بر روی زیرلایه به وسیله فرآیندهای مختلف فیزیکی یا شیمیایی صورت می‌گیرد. اگر لایه نازک شامل تمام یا بخشی از خواص نظیر پایداری شیمیایی در محیط مورد استفاده، چسبندگی نسبتاً خوب به سطح زیرلایه، ضخامت یکنواخت و چگالی نقایص بلوری پایین باشد لایه‌ای کارآمد خواهد بود.

امروزه فناوری به سمت استفاده از موادی که دارای خواص بهینه و قابل کنترل در زمینه‌های مختلف باشند سوق پیدا کرده است. با این وجود رجوع به مواد نانوساختار به دلیل کنترل پذیری بالای خواص با توجه به عواملی مانند اثر محدودیت کوانتومی و اثر افزایش نسبت سطح به حجم و موارد

دیگر که منجر به پاسخ دهی سریع و دقیق نسبت به عوامل خارجی است در اولویت علم و فناوری امروزی قرار گرفته است [۱].

۱-۲- مواد هوشمند

موادی که شرایط و محرک‌هایی مانند محرک‌های مکانیکی، گرمایی، شیمیایی، الکتریکی، مغناطیسی و نوری را درک می‌کنند و نسبت به آن‌ها عکس العمل نشان می‌دهند به عنوان مواد هوشمند شناخته می‌شوند. نانوساختارهای مورد استفاده به عنوان مواد هوشمند مواردی همچون نانو الیاف کربن، نانو الیاف گرافیت، اکسیدهای فلزی، نانوساختارهای اکسید فلزات واسطه، کامپوزیت‌ها و نانوکامپوزیت‌های پلیمری فلزی و همچنین مواد آلی را شامل می‌شود. چنین نانو موادی در حال حاضر به طور گسترده در ساخت قطعات هوشمند مورد استفاده قرار می‌گیرند. برای مثال امروزه کاربرد عمده الیاف هوشمند در صنایع تولید پوشاک، عایق حرارتی، پزشکی و صنعت هواپیماسازی مشهود است. این مواد می‌توانند بسیاری از فناوری‌ها از جمله ارتباطات، نمایشگرها، پنجره‌ها، آینه‌های خودرو و غیره را نیز متحول نمایند که در حال حاضر مورد توجه و علاقه بسیاری از محققان و صنایع است. حسگرها، محرک‌ها و واحد کنترل سه بخش معمول در نانوساختارهای هوشمند هستند.

۱-۳- مواد هوشمند و فناوری نانو

اگر بتوان چیدمان اتمی مواد آلی و معدنی را در حد نانومتر به طور دقیق تعریف نمود، در آن صورت ساخت مواد هوشمند امکان پذیر می‌شود. قابلیت کار در مقیاس نانو - یعنی سطح بسیار بالایی از ظرافت - ما را به ایجاد موادی هوشمند با خواص بهتر و کارایی بیشتر از خواص مواد بزرگ مقیاس توانا می‌کند. حتی فناوری نانو می‌تواند تقلید از فرایندهای زیستی در ساخت مواد هوشمند را نیز فراهم آورد. واضح است که مواد هوشمند از طیف بسیار گسترده ساختارها و فعالیت‌ها تشکیل می‌شوند و بسیاری از آن‌ها در کانون توجه قرار دارند. کنترل ابعاد مواد در حد نانومتر، انتقال انرژی و پردازش

اطلاعات را به شکل بسیار مطلوبی امکان پذیر می سازد.

۴-۱- انواع مولکول‌ها و نانومواد هوشمند

با توجه به تعریف‌ها ارائه شده برای مواد هوشمند و خصوصیات منحصر به فرد این مواد، می توان آنها را به دو دسته مجزا تقسیم کرد:

دسته اول را اصطلاحاً مواد هوشمند نوع اول یا "مواد کرومیک"^۱ (رنگ‌زا) می نامند. این دسته از مواد در پاسخ به محرک‌های محیط خارجی (خصوصیات شیمیایی، الکتریکی، مغناطیسی، مکانیکی، حرارتی و نوری و غیره) دچار تغییر رنگ می شوند. این تغییر رنگ ناشی از تغییر خصوصیات نوری این مواد مانند ضریب جذب (کمیتی است بیانگر قدرت یک گونه شیمیایی در جذب نور در یک طول موج خاص)، قابلیت بازتاب و یا شکست نور است که در نتیجه تغییر در ساختار این مواد ایجاد می‌شوند. گروه دوم مواد هوشمند، قابلیت تبدیل انرژی را از حالتی به حالت دیگر دارا هستند. برای مثال ترکیبات فتوولتائیک^۲ زیر مجموعه مواد هوشمند نوع دوم هستند که انرژی نوری را به انرژی الکتریکی تبدیل می کنند و نیز مواد ترموالکتریک که در مقابل تغییرات دما توانایی تولید الکتریسیته را دارند. این ترکیبات امروزه به نحوی گسترده در فناوری‌های نوین همچون پیل‌های خورشیدی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲].

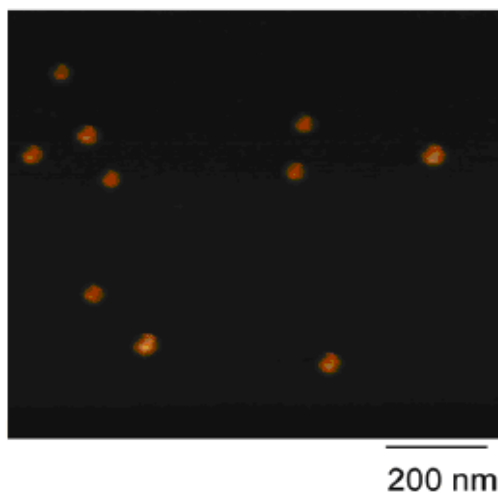
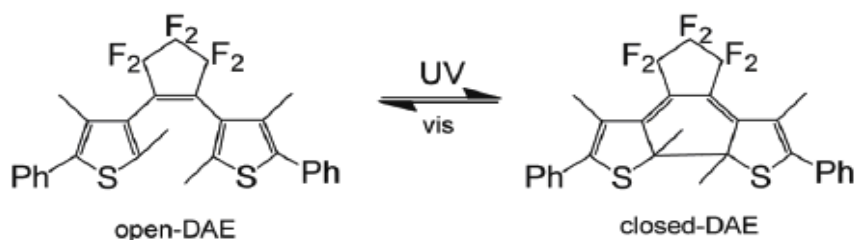
در این پروژه بررسی مواد هوشمند نوع اول یا همان رنگ‌زاها مد نظر است بنابراین در ادامه برخی از انواع این گونه مواد معرفی می‌شوند.

^۱- Chromic
^۲- Photovoltaic

۵-۱- گونه‌هایی از مواد هوشمند نوع اول (ترکیبات کرومیک)

▪ مواد فتوکرومیک^۳

بر اثر جذب فوتون تابشی، در ساختار شیمیایی مواد فتوکرومیک تغییر ایجاد شده و از ساختاری با یک میزان مشخص از جذب نور به ساختاری متفاوت و با جذب متفاوت، به طور برگشت پذیر، تبدیل می‌شوند. این به این معنی است که ساختار جدید، می‌تواند جذب نور را با شدت متفاوت و یا در طول موجی متفاوت انجام دهد (در هر حالت طیف‌های مختلفی از نور می‌توانند با شدت متفاوتی جذب شوند). به طور معمول از چنین موادی به صورت گسترده در ساخت عینک‌های طبی محافظ چشم که در مقابل شدت نور بالا تیره می‌شوند، استفاده می‌شود [۲].

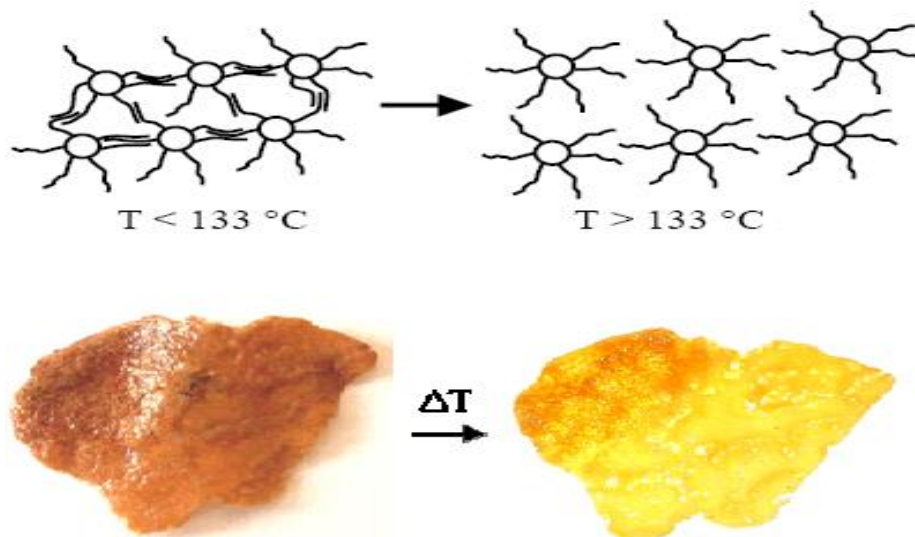


شکل ۱-۱- تغییر ساختار نانوکریستال های دی آریل اتن در برابر اشعه ماوراء بنفش [۲]

به عنوان مثال، در شکل (۱-۱) نانو بلورهای دی آریل اتن^۴ و خواص فتوکرومیک آن‌ها نشان داده شده است [۲] و تغییر ساختار این کریستال‌ها در حضور نور UV مشاهده می‌شود. بیشترین استفاده از این مواد در عینک‌ها و ساخت شیشه پنجره ساختمان‌ها می‌باشد.

▪ مواد ترموکرومیک^۵

این مواد در نتیجه جذب گرما در ساختار خود دچار تغییراتی می‌شوند. تغییرات ایجاد شده برگشت پذیر است و با از بین رفتن عامل ایجاد کننده تغییرات دمایی این مواد به حالت اولیه باز می‌گردند. همان طور که در شکل (۲-۱) نشان داده شده است، بر اثر گرم شدن یا سرد شدن، تغییر ساختاری در این نانوذرات ایجاد می‌شود که همین امر باعث تغییر رنگ در این ترکیبات می‌شود [۲].



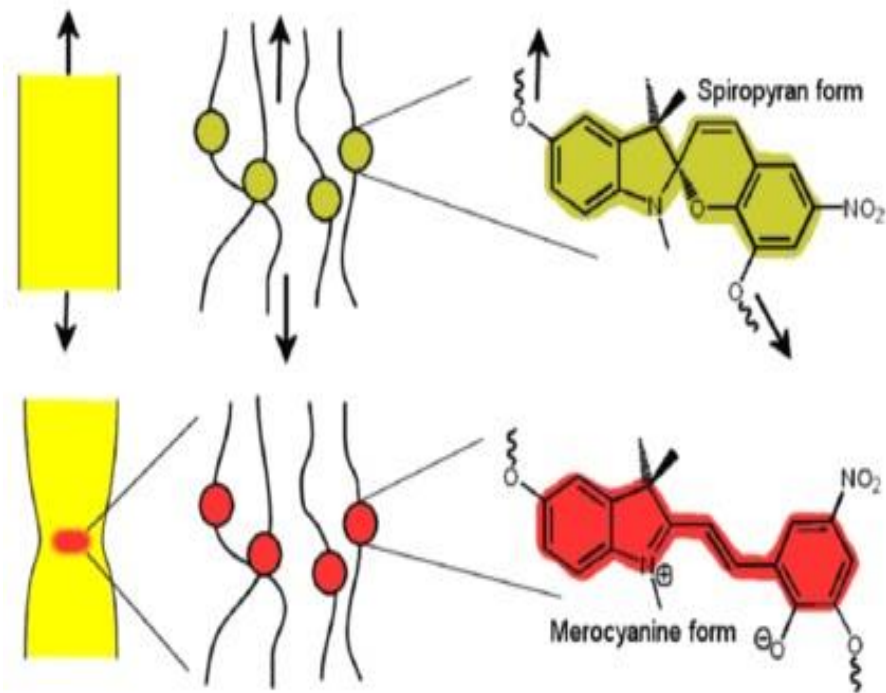
شکل ۲-۱- تغییر ساختار نانوذرات نقره پوشیده شده با دودسیل تیول در برابر حرارت و

تغییر رنگ در این نانوذرات در اثر حرارت [۲].

۴- Diarylethene
۵- Thermochromic

▪ مواد مکانوکرومیک^۶

در برخی از مواد در اثر ایجاد یک سری فعالیت مکانیکی تغییرات برگشت پذیر رخ می‌دهد؛ به‌عنوان مثال در برخی از محصولاتی که از این مواد ساخته شده اند با تغییر فشار، نوشته‌های مخفی شده در سطح به نمایش در خواهند آمد. در شکل (۱-۳) نمونه‌ای از ماده مکانوکرومیک که در اثر کشش دچار تغییر رنگ می‌شود نشان داده شده است [۲]. از نانو مواد دارای خاصیت مکانوکرومیک در ساخت نانوغشاها و نانو ربات‌ها استفاده می‌شود.



شکل ۱-۳- تغییر ساختار یک ماده مکانوکرومیک در برابر کشش [۲].

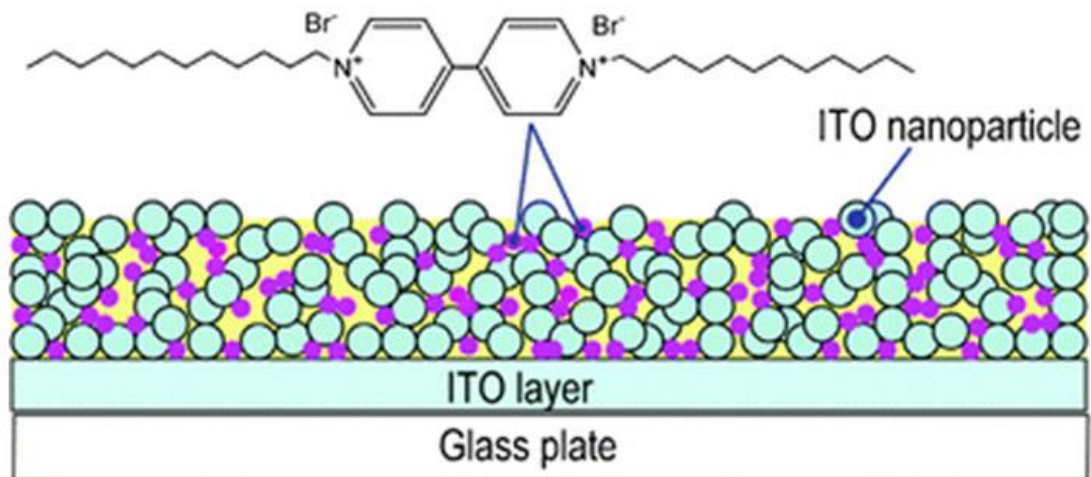
▪ مواد الکتروکرومیک^۷

این گروه از مواد هوشمند، موادی هستند که در اثر قرار گرفتن در یک میدان خارجی یا اختلاف پتانسیل الکتریکی، رنگ آن‌ها به صورت بازگشت پذیر تغییر می‌کند. برای مثال در شکل (۱-۴) نانوذرات

^۶ Mechanochromic

^۷ Electrochromic

اکسید قلع ایندیم^۸ و ۱،۱-دی دو دسیل-۴-۴-بای پیریدینویم دی برمید^۹ انباشت شده روی شیشه پوشیده شده با ITO نشان داده شده که خاصیت الکتروکرومیک دارند [۲].



شکل ۱-۴- تغییر رنگ مواد الکتروکرومیک با عبور جریان الکتریسته [۲].

امروزه تلاش زیادی برای صرفه جویی در مصرف انرژی با استفاده کردن از تمام انرژی موجود در اطراف و یا کاهش استفاده از انرژی تا حد امکان صورت می‌گیرد. گرم شدن کره زمین و راه کارها جلوگیری از مضرات آن مورد توجه دانشمندان، سیاستمداران و عموم مردم است. بنابراین تغییرات عمده در فناوری انرژی که ممکن است برای اقتصاد جهانی مضر نیز باشد لازم است ولی همزمان فرصت‌های کسب و کار جدید در عرصه "تکنولوژی پاک"^{۱۰} را ایجاد می‌کند.

از طرفی اتکا بر سوخت فسیلی که بر استفاده از انرژی در قسمت‌های مختلف جامعه اعم از صنعت، ساختمان و حمل و نقل تاثیر می‌گذارد باید کاهش یابد زیرا به تولید حجم بالایی از CO₂ منجر می‌شود. توجه خاص روی محیط ساختمان، نیز امری طبیعی است زیرا این بخش به اندازه ۳۰-۴۰ درصد از انرژی اولیه جهان را استفاده می‌کند. مطالعات جامع جدید انجام شده روی هزینه‌های حاشیه‌ای کاهش CO₂ این نکته را آشکار کرد که ذخیره انرژی در محیط ساختمان، انرژی و سرمایه را حفظ

^۸- Indium Tin Oxide- ITO
^۹- 1,1-di docil-4,4-bi pyridinium di bromide
^{۱۰}- Green technology

می‌کند، دلیل دیگر بر اهمیت محیط داخلی ساختمان این حقیقت است که افراد در کشورهای صنعتی ۸۰-۹۰ درصد وقت خود را در این مکان‌ها سپری می‌کنند [۳].

محرک افزایش تقاضا برای آسایش در محیط داخلی ساختمان منجر به عدم تمایل افراد برای پذیرفتن شرایط سخت دمایی با توجه به درجه حرارت متصور خیلی بالا یا پایین شده است. سطوح بزرگ شیشه‌ای حداقل در ساختمان‌های تجاری در بیشتر مناطق دنیا نیازمند خنک سازی فضا است اما از طرفی دیده شده که معمولا پنجره‌های کوچک به دلیل عدم راحتی برای محیط داخلی و بنابراین عدم رضایت شغلی و به دنبال آن به عملکرد شغلی نامناسب منجر می‌شود. یک راه برای بهبود این وضعیت با توجه به انرژی و آسایش محیط داخلی، داشتن پوشش‌هایی با گذردهی متغیر از نور مرئی و انرژی خورشیدی است. عبارت "پنجره‌های هوشمند" برای این نوع از پنجره در سال ۱۹۸۴ معرفی شد [۴].

پنجره‌های هوشمند^{۱۱} بر یکی از فناوری‌های رنگزا تکیه دارد که واژه "کروموزنیک یا رنگزایی" معرفی شده در سال ۱۹۹۰ به منظور اشاره به اینکه خصوصیات اپتیکی در پاسخ به برخی محرک‌های خارجی می‌توانند تغییر کنند استفاده شد [۴]. البته در اینجا بیشتر الکتروکرومیک مورد توجه ما است. برای الکتروکرومیسم که اولین بار در سال ۱۹۶۰ و سپس ۱۹۷۰ در اکسیدهای فلزات واسطه کشف شد، اولین بار کاربردهایی در زمینه نمایشگرهای اطلاعات دیده شد اما نمایشگرهای الکتروکرومیک به سرعت نمایشگرهای کریستال مایع رشد نکردند. هنگامی که "سبز" بودن این فناوری و توانایی افزایش بازده انرژی و راحتی در ساختمان‌ها آشکار شد تمرکز بر تحقیق روی مواد الکتروکرومیک در میانه ۱۹۸۰ به سمت پنجره‌ها تغییر کرد [۴].

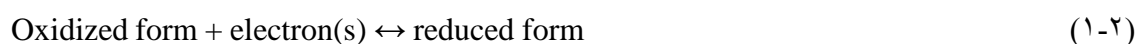
به طور کلی پتانسیل ذاتی ذخیره انرژی در فناوری رنگزاها به طورضعیفی درک شده است و

انتخاب‌هایی برای مطالعه بیشتر وجود دارد. به عنوان مثال ترکیب پنجره بندی رنگ‌زها و هدایت نور، مسیرهایی را با مفاهیم جدید مانند "تبادل نوری" به سمت انرژی بسیار موثر روشنایی روز باز می‌کند [۴]. در اینجا هدف بیشتر بررسی مواد الکتروکرومیک است اما موادی وجود دارند که هر دو خاصیت الکتروکرومیک و فتوکرومیک را همراه با هم دارند و در برخی موارد حتی برخی خواص کرومیک دیگر را نیز این مواد می‌توانند دارا باشند. نکته قابل توجه این است که استفاده از این خصوصیات بیشتر به نوع قطعه‌ی ساخته شده با این مواد و همچنین مواد و ساختار مورد استفاده، مربوط می‌شود که به طور کلی می‌توان گفت که به مهندسی این قطعات مرتبط است.

۱-۶- الکتروکرومیسم

عبارت الکتروکرومیسم اولین بار در سال ۱۹۶۱ به منظور توصیف خصوصیات الکتروکرومیک فیلم اکسید تنگستن استفاده شد [۵]. از آن زمان تحقیق روی اکسید تنگستن به عنوان یک ماده الکتروکرومیک به خوبی درک شده است [۲].

هر ماده الکتروکرومیک یک ماده الکترواکتیو است. یک گونه الکترواکتیو می‌تواند متحمل جذب الکترون یعنی کاهش (R) مانند معادله (۱-۲) یا آزادسازی الکترون یعنی اکسایش (O) مانند معادله برگشتی (۱-۲) در یک واکنش ریداکس (اکسایش-کاهش) که در یک الکتروود اتفاق می‌افتد، شود. یک الکتروود در اصل یک فلز یا رسانا دیگر با اتصالات خارجی است که با شکل‌ها O و R یک ماده الکترواکتیو در تماس می‌باشد و می‌تواند در یک نیم سلول دیده شود [۶]:



الکتروود فقط شامل رساناهای فلزی و شبه فلزی شود که از تعریف مقابل نشات می‌گیرد " یک الکتروود در اصل یک رسانای فلزی یا شبه فلزی است یا به طور خاص در الکترومیسم یک نیم‌رسانای رساننده که اغلب به عنوان یک فیلم نازک روی شیشه لایه نشانی شده است، می‌باشد." در یک سیستم هر

الکتروود باید به واسطه یک الکتروولیت با الکتروود دوم همراه شود تا یک سلول مجاز برای شار الکترون تصویر شده در معادله (۲-۱) را بسازد [۶].

یک ماده الکترواکتیو ممکن است یک اتم یا یون و یک مولکول یا رادیکال، در برخی موارد با پیوند چندگانه در یک فیلم جامد باشد. این ماده باید در تماس با زیرلایه الکتروود بتواند الکترون را انتقال دهد. این ممکن است در موردی که به زیرلایه الکتروود نزدیک و تحت تعدیل‌ها کمک کننده به انرژی فعالسازی (گاهی کم) همراه الکترون قرار داشته باشد در حلال حل و یا ترکیب شده باشد. در سایر سیستم‌ها ماده الکترواکتیو ممکن است یک جامد یا ماده پراکنده درون ماتریس جامد باشد، در اینصورت نسبت به عامل رنگی در تماس فیزیکی با زیرلایه الکتروود به سرعت دستخوش واکنش ریداکس می‌شود و در نتیجه مقدار ماده الکترواکتیو باقی مانده خیلی کم می‌شود.

رنگ‌ها گونه‌ها الکترواکتیو تنها ممکن است قبل و بعد از انتقال الکترون متفاوت باشد زیرا اغلب تغییرات هنگامی که طول موج‌ها درگیر خارج از گستره مرئی قرار می‌گیرند (به جز با طیف‌سنج مناسب) قابل دیدن نیستند. به عبارت دیگر اگر جذب اپتیکی با دو حالت واکنش ریداکس در فرابنفش یا نزدیک مادون قرمز قرار بگیرد تغییر طیفی همراه واکنش ریداکس به طور دیداری غیر قابل تمیز است.

هنگامی که تغییر در ناحیه مرئی است انتظار می‌رود یک تعریف عملی از الکتروکرومیسم به صورت زیر باشد: "الکتروکرومیسم یک تغییر، ظهور یا بی‌رنگ شدن رنگ، طی یک فرایند انتقال بار (ریداکس)^{۱۲} یا با یک پتانسیل الکتریکی کافی است که در بسیاری از کاربردها، لازم است برگشت پذیر باشد". به هر حال در موضوع فیلترهای تعدیل شدت برای پالس‌ها لیزر پیام رسان مادون قرمز در فیبر نوری، اصطلاح "کلید زنی یا تعدیل الکتروکرومیک" برای چنین اثرات غیر قابل مشاهده به طور مکرر استفاده می‌شود. در کل الکتروکرومیسم مشاهده پذیر تنها برای اهداف نمایشگری مفید است. اگر رنگ‌ها به اندازه کافی متفاوت و با شدت باشند، ماده الکتروکرومیک گفته می‌شود و گونه‌های متحمل یک تغییر

مفید، یک الکتروکروم خوانده می‌شوند [۶]. بسیاری از مواد آلی و غیر آلی الکتروکرومیک هستند، حتی برخی گونه‌های زیستی هم این پدیده را نشان می‌دهند.

فصل دوم

ساختار قطعات الکتروکرومیک، مواد مورد استفاده در

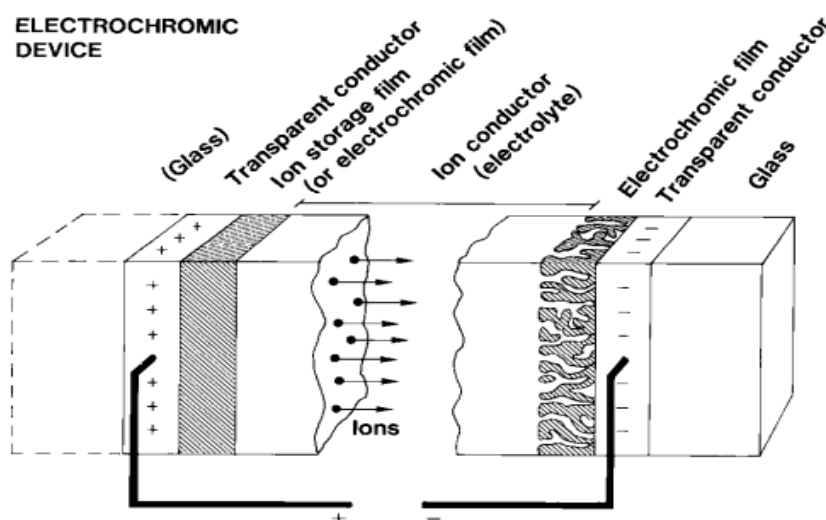
این صنعت و نقش نانو ساختارها

۱-۲- ساختار یک قطعه الکتروکرومیک

▪ طراحی عمومی پنچ لایه‌ای "باتری مانند"

در کل مواد الکتروکرومیک از منظر قطعاتی که در آنها استفاده شده‌اند شناخته می‌شوند. شکل

(۱-۲) طراحی استاندارد از یک قطعه الکتروکرومیک را نشان می‌دهد [۵].



شکل ۱-۲- طرح اصلی یک قطعه الکتروکرومیک. انتقال یون‌های مثبت در یک میدان الکتریکی مشخص شده است [۴].

در اینجا پنچ لایه وجود دارد که با یک زیر لایه پشتیبانی شده‌اند یا اینکه با استفاده از لایه سازی بین دو زیر لایه قرار گرفته‌اند. زیر لایه‌ها معمولاً شیشه‌ای هستند اما پلاستیک نیز استفاده می‌شود برای مثال با ورقه انعطاف‌پذیر PET^{۱۳} می‌توان به وسیله تکنیک‌ها ارزان قیمت رول به رول قطعات جالبی ساخت. قسمت مرکزی قطعه، رسانای یون‌ها است اما الکترون‌ها را انتقال نمی‌دهد. این ماده می‌تواند مانند یک الکترولیت پلیمری، شفاف یا مایع یونی ترجیحاً چسبنده باشد، همچنین می‌تواند یک لایه نازک مانند یک ترکیب یونی اکسید متخلخل باشد. یون‌ها باید به منظور حرکت آسان در یک میدان

^{۱۳}- Polyethylene

الکتریکی، کوچک باشند و در بیشتر موارد پروتون‌ها (H^+) و Li^+ و K^+ مورد توجه هستند.

رسانای یون در تماس با یک لایه الکتروکرومیک است که قادر به رسانندگی یون و الکترون می‌باشد (یعنی یک رسانای مخلوط است)، اکسید تنگستن یک مثال معروف از لایه‌ها الکتروکرومیک است. در طرف دیگر رسانای یون، یک لایه ذخیره کننده وجود دارد که این نیز رسانای مخلوط برای یون و الکترون است که در حالت ایده‌آل خصوصیات الکتروکرومیک مکمل لایه الکتروکرومیک اول را دارد. این توده سه لایه‌ای مرکزی بین دو لایه رسانای الکتریکی شفاف قرار دارد که $In_2O_3:Sn$ (شناخته شده به عنوان اکسید قلع ایندیم ITO) چون ترکیب خوبی از رسانایی الکتریکی و شفافیت اپتیکی است، اغلب ترجیح داده می‌شود. لایه‌های بر پایه SnO_2 خصوصا اگر با روشی ارزان قیمت مانند اسپری پاپرولیز روی شیشه گرم مستحکم در یک کارخانه شیشه مسطح تولید شوند نیز می‌توانند استفاده شوند. رساناهای شفاف پایه فلزی در اندازه‌های بزرگ آزموده نشده‌اند اما اگر مجبور به عبوردهی بالایی نباشند می‌توانند توجه زیادی را به خود جلب کنند. نانولوله‌های کربنی و گرافن مواد دیگری هستند که ممکن است در آینده مورد توجه زیادی باشند [۶].

هنگامی که ولتاژی بین رساناهای شفاف اعمال شود یون‌ها می‌توانند بین لایه الکتروکرومیک و لایه ذخیره کننده یون انتقال داده شوند. بار یون‌ها با الکترون‌هایی که به داخل یا خارج از لایه الکتروکرومیک و لایه منبع یون از طریق رساناهای شفاف تزریق می‌شوند، به تعادل می‌رسند و این الکترون‌ها باعث جذب اپتیکی هستند. برگشت ولتاژ یا اتصال کوتاه با مواد مناسب موجب برگشت به خصوصیات اصلی می‌شود. رنگی شدن می‌تواند در هر سطح میانی متوقف شود به این معنی که قطعه الکتروکرومیک دارای حافظه مدار باز است. اثر حافظه منوط به این واقعیت است که رسانای یون در میان قطعه الکتروکرومیک الکترون‌ها را انتقال نمی‌دهد، انتقالی که با لایه‌ای با ضخامت چند میکرون از انتقال در یک فیلم نازک آسان‌تر است. سطح ولتاژ لازم برای جابجایی یون‌ها در مرتبه $1V DC$ است که تعدادی از قطعات الکتروکرومیک مجتمع با تامین انرژی با سلول خورشیدی مورد بررسی قرار

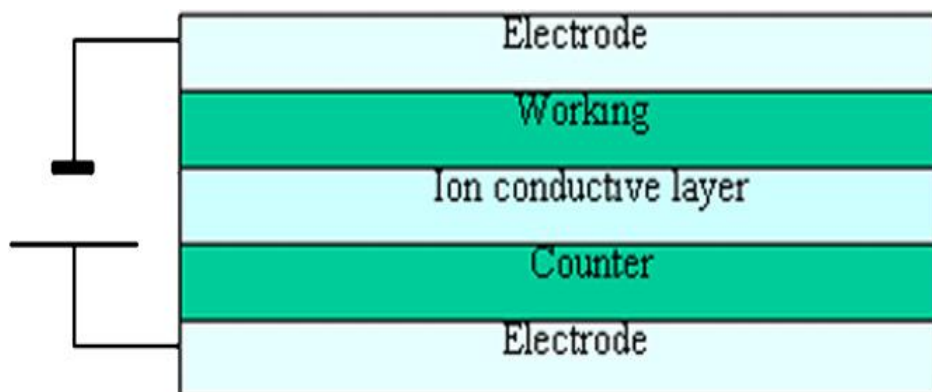
گرفته‌اند که ولتاژ لازم برای آن‌ها می‌تواند به آسانی با سلول‌های خورشیدی تامین شود [۷].

اکنون باید آشکار شده باشد که قطعات الکتروکرومیک مانند یک باتری الکتریکی با حالت شارژی متناظر با درجه‌ای از جذب اپتیکی است. قیاس این دو نوع از قطعات مفید است و بسیاری از مزایا و معایب را به اشتراک می‌گذارد. برای مثال هر دو آن‌ها اگر با شارژ یا گرم شدن بیش از حد بدرفتاری شوند به راحتی می‌توانند فرسوده شوند، همچنین خصوصیات "خود ترمیمی" معینی را به نمایش می‌گذارند که برای قطعات الکتروکرومیک و نیز باتری‌ها به طور ضعیفی درک شده است. هر دو نوع قطعه قادر به تغییر ناگهانی خصوصیات نیستند و در مورد یک قطعه الکتروکرومیک زمان برای رفتن از یک حالت کاملاً رنگی به حالتی کاملاً بی‌رنگ ممکن است از چند ثانیه (در قطعه‌ای با اندازه‌ی چند سانتی مترمربعی) تا یک دقیقه یا ده‌ها دقیقه (برای پنجره‌ای با اندازه یک متر مربعی) تغییر کند.

در یک تقسیم بندی دیگر هر قطعه الکتروکرومیک می‌تواند دارای یکی از پیکربندی‌های زیر باشد یا به عبارت دیگر هنگامی که نیاز به بررسی خاصیت الکتروکرومیکی یک ماده است، آن ماده باید در یکی از ساختارهای قطعه کامل یا نیم سلول مورد مطالعه قرار گیرد

▪ قطعه کامل

در یک قطعه کامل به ترتیب یک ماده الکتروکرومیک آندی و کاتدی روی هر زیر لایه نشانده می‌شود. طرحی از یک قطعه الکتروکرومیک کامل در شکل (۲-۲) و پیکربندی متفاوت لایه‌ها دیده می‌شود.



شکل ۲-۲- طرحواری از چگونگی ساخت یک ECD کامل.

Substrat(plast)/ITO/EC(anod)/Elektrolyt /EC(katod)/ITO/Substrat(plast)[3]

اولین لایه، زیر لایه است که با یک ماده رسانای شفاف (TC) مانند اکسید ایندیم قلع (ITO) پوشیده شده است. این امر برای توانایی اعمال ولتاژ در حال باقی بودن عبور نوری در ناحیه مرئی ضروری است. لایه ITO با مواد الکتروکرومیک لایه نشانی می شود (لایه شمارنده). در حالی که سمت کاتدی هنگام درج یون‌ها رنگی می‌شود سمت آندی به نوبه خود وقتی که یون‌ها از جای خود خارج می‌شوند رنگی می‌شود. برگشت پذیری این اثر در یک قطعه الکتروکرومیک برای کار کردن پنجره هوشمند لازم است [۳].

به منظور مناسب ساختن کارکرد قطعه کامل با پیوستن یون‌ها به الکترون‌ها، یک الکترولیت رسانای یون نیز نیاز است. چون الکترون‌ها توسط ITO و یون‌ها در جهت مخالف آن انتقال می‌یابند، الکترولیت رسانای یون به کمی رسانندگی الکتریکی نیاز دارد. الکترولیت یک کاتیون (X^+) و یک آنیون (X^-) را شامل می‌شود. یون‌ها لیتیوم و هیدروژن به علت اندازه کوچک آن‌ها که تحرک یون را افزایش می‌دهند کاتیون‌های رایجی هستند.

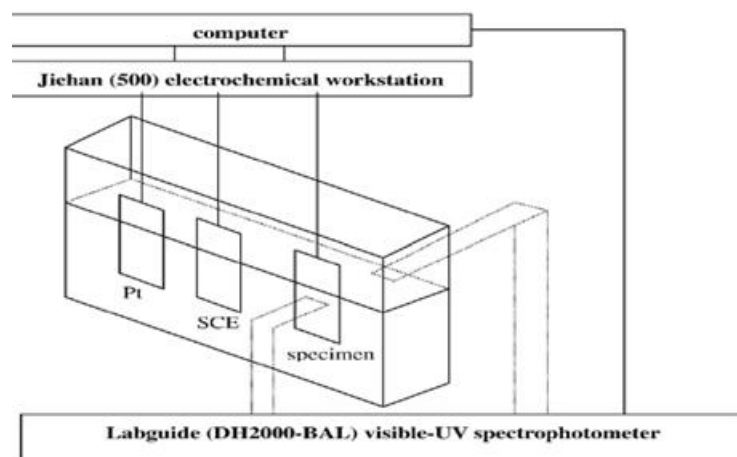
الکترولیت می‌تواند یک مایع، ژل یا در مورد رنگزها یک جامد باشد. این الکترولیت جامد پلیمری نیز نیازمند توانایی چسباندن دوماه هوشمند به هم به منظور مهیا کردن روش ساخت رول به رول است.

▪ نیم سلول

به دلایل عملی گاهی یک نیم سلول می‌تواند به جای قطعه کامل، هنگام تحقیق روی یک ماده الکتروکرومیک خاص استفاده شود یعنی به جای استفاده از یک الکترولیت جامد در یک قطعه کامل، یک الکترولیت مایع با نیم سلول می‌تواند استفاده شود.

به منظور قادر بودن به استفاده از یک نیم سلول استفاده از یک الکترود مرجع و یک الکترود همراه که در الکترولیت به خوبی غوطه‌ور است ضروری می‌شود. شمایی از یک نیم سلول با اکسید نیکل به عنوان یک ماده الکتروکرومیک در بالا و الکترولیت مایع احاطه کننده آن در شکل (۲-۳) نشان داده شده است [۸].

به منظور آنالیز الکترولیت‌های مدنظر، اندازه‌گیری‌ها الکتروشیمیایی همزمان با اندازه‌گیری عبور اپتیکی (T) انجام می‌شود. بعد از انجام آن، دو آنالیز طیف سنجی نوری و مادون قرمز از نمونه‌ها به ترتیب در حالت‌های رنگی و بی‌رنگ انجام می‌شود [۳].



شکل ۲-۳- طرحواری از یک نیم سلول.

همانطور که در بالا اشاره شد دلایل اساسی برای اینکه داشتن یک فیلم الکتروکرومیک و یک فیلم منبع یون با خصوصیات مکملی مطلوب است، اکسیدهایی با دو نوع خصوصیت الکتروکرومیک

وجود دارد: (i) آن‌ها که تحت درج یون رنگی می‌شوند و به عنوان "کاتدی" (لایه شماره‌دهنده) شناخته می‌شوند و (ii) آن‌ها که تحت خروج یون رنگی می‌شوند و به عنوان "آندی" (لایه کاری) شناخته می‌شوند. لغت شناسی به وضوح به ارتباط بین فناوری الکتروکرومیک و فناوری باتری یون لیتیومی اشاره دارد.

۲-۲- مواد قابل استفاده در ساخت قطعات الکتروکرومیک

جدول (۱-۲) اجزای فلزی که اکسید آن‌ها دو نوع رنگ‌پذیری دارد را نشان می‌دهد. از بین اکسیدها کاتدی اکسیدهای W، Mo و Nb و از بین اکسیدهای آندی آن‌ها که بر پایه Ir و Ni هستند جالب‌ترین‌ها هستند. به هر حال باید توجه داشت که Ir بسیار کمیاب و قیمتی است و بنابراین برای کاربردهای مقیاس بزرگ مقرون به صرفه نیست، هرچند که خواص آن می‌تواند بعد از رقیق شدن با عنصر ارزانتر Ta تقریباً بدون تغییر بماند [۵]. تنها فلز با خصوصیات نسبتاً متفاوت، وانادیم است که برای V_2O_5 ویژگی‌هایی خاص همچون رنگی شدن دوگانه را از نشان می‌دهد [۷]. در جدول (۲-۲) مواد بر اساس نوع رنگی شدن به سه دسته کلی کاتدی، آندی یا دوگانه (آندی/کاتدی) تقسیم می‌شوند. با ترکیب یک فیلم الکتروکرومیک کاتدی مانند اکسید تنگستن با یک منبع یون رنگ‌پذیر آندی مانند اکسید نیکل می‌توان قطعاتی تهیه کرد که هر دو فیلم هنگام خروج بار از یکی به دیگری تیره شوند و هنگامی که به حالت باردار اصلی برگردانده شود بی‌رنگ شوند [۳]. در صورتی که ترکیب دقیقی از فیلم های آندی و کاتدی استفاده شود، این ویژگی تکمیل کننده می‌تواند در ایجاد خنثی شدن رنگ نیز استفاده شود.

جدول ۲-۱- جدول تناوبی عناصر (بخشی از لانتانیدها و اکتینیدها). بسته‌های سایه خورده متفاوت، فلزات واسطه‌ای را مشخص می‌کند که اکسیدهای آن‌ها الکتروکرومسیم کاتدی یا آندی دارند [۳].

ELECTROCHROMIC OXIDES:

H																		He						
Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr							
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe							
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn							
Fr	Ra	Ac																						

Cathodic coloration

Anodic coloration

جدول ۲-۲- مثال‌هایی از مواد الکتروکرومیک، تقسیم بندی شده بر اساس نوع رنگی شدن [۳].

Cathodically coloring materials	WO ₃	Transparent/Dark blue
	MoO ₃	Transparent/Dark blue
	Nb ₂ O ₅	Transparent/Pale blue
	TiO ₂	Transparent/Pale blue
Anodically coloring material	NiO	Transparent/Dark bronze
	IrO ₂	Transparent/Black
	PB	Transparent/Dark blue
Colored both states	V ₂ O ₅	Grey/Yellow
	CoO _x	Red/Blue
	Rh ₂ O ₃	Yellow/Green

علاوه بر مواد الکتروکرومیک اکسید فلزی، تعداد جدیدی از مواد الکتروکرومیک آلی نیز یافت شده است که از بهترین مواد موجود در این گروه پروسین بلورها (PB) را می‌توان نام برد [۹].

۲-۳- ویژگی‌های لازم برای یک قطعه الکتروکرومیک جهت ورود به صنعت

در قطعات الکتروکرومیک از هر دو نوع اکسیدهای فلزی و پلیمرها آلی به عنوان ماده رنگزا استفاده می‌شود که اکسیدهای فلزی نسبت به پلیمرهای آلی فرآیند تولید پرهزینه و زمان پاسخ

کوتاه‌تری دارند. اما بطور کلی برای ساخت یک قطعه الکتروکرومیک با قابلیت ورود به صنعت باید ویژگی‌های خاصی را در نظر گرفت که از جمله می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۱۰]:

- ✓ مصرف انرژی پایین و نیاز به توان خارجی فقط در حین انجام تغییرات رنگی
- ✓ ولتاژ کاری پایین
- ✓ زمان پاسخ سریع
- ✓ فراوانی رنگ در دسترس
- ✓ قابلیت تکرار زیاد
- ✓ روش تولید آسان برای ابزار بزرگ مقیاس

۲-۴- برخی از کاربردهای صنعتی قطعات الکتروکرومیک

قطعات الکتروکرومیک دارای کاربردهای متعددی هستند که از جمله این کاربردها می‌توان به پنجره‌ها هوشمند، فیلترها، آینه‌های جلو اتومبیل، نمایش دهنده‌ی اطلاعات و عینک‌های آفتابی هوشمند اشاره کرد [۹].

گرنگویست^{۱۴} و همکارانش کاربردهای لایه‌های الکتروکرومیک را به چهار دسته کلی زیر تقسیم بندی کرده‌اند [۱۱]:

الف- نمایش دهنده اطلاعات، که از ترکیب یک رنگدانه سفید در لایه نشانی ایجاد می‌شود که می‌تواند برای علایم و برجسبها کاربرد داشته باشد.

ب- آینه‌هایی با بازتاب متغیر، این آینه‌ها از جایگزینی یک الکتروود شفاف با یک آینه حاصل می‌شود که این قطعات در آینه جلو و بغل اتومبیل استفاده می‌شوند.

ج- سطح‌هایی با گسیل گرمایی متغیر، که این تغییر بر اثر تغییر در میزان جذب و عبور نور در ناحیه

^{۱۴} Granqvist

امواج فرسرخ توسط این لایه‌ها رخ می‌دهد.

د- پنجره هوشمند که می‌تواند از حالت عبوری به جاذب تغییر کند.

مهمترین کاربرد قطعات الکتروکرومیک در پنجره‌های هوشمند که برای ذخیره انرژی در محیط ساختمان استفاده می‌شوند به این شکل است که وقتی پنجره الکتروکرومیک در حالت خاموش (شفاف) است، نور مرئی و قسمتی از انرژی گرمایی خورشید از پنجره هوشمند به داخل ساختمان نفوذ می‌کند اما وقتی پنجره در حالت رنگی (کدر) قرار دارد، میزان عبور نور مرئی (از خارج به داخل ساختمان) به کمترین مقدار خود می‌رسد. شکل (۲-۴) کاربرد شیشه هوشمند را در دو حالت رنگی و کدر نشان می‌دهد.



شکل ۲-۴- چند مورد از کاربردها شیشه هوشمند.

۲-۵- راهکار نانو ساختارها برای ورود به صنعت الکتروکرومیک

نانوساختارها برای مواد الکتروکرومیک به عنوان نتیجه‌ای از لایه نشانی لایه‌ها نازک مهم هستند، همچنین می‌تواند دیده شود که اغلب اکسیدهای الکتروکرومیک از واحدهای ساختمانی هشت‌وجهی^{۱۵} در چیدمان‌ها متفاوت درست شده‌اند. فضای بین این هشت‌وجهی‌ها به منظور جایگاهی برای اجازه جابجایی حداقل چند یون، به اندازه کافی بزرگ است. علاوه بر این خوشه‌ها هشت‌وجهی می‌توانند درون

^{۱۵}- Octahedra

خوشه‌ها بی‌نظم و کم‌تراکم با فضاهای داخلی دانه‌ای مشخص جمع شوند. بنابراین خصوصیات نانوساختاری در دو سطح وارد می‌شوند. بنابراین به نظر می‌رسد که تخلخل و پردازش فیلم روی سطوح دانه‌ها به طور برجسته‌ای مهم است [۳]. به طور ضمنی انتظار می‌رود هر فناوری لایه نازک با مشکلات بیش و کم خود مستعد کسب خصوصیات مورد نظر باشد [۴]. در جدول (۲-۳) چند روش رشد لایه نازک همراه با ویژگی‌ها آن‌ها که توانایی تولید لایه‌ها نانو ساختار را دارند آورده شده است [۱۲] که به ما این اجازه را می‌دهد تا بتوانیم آن‌ها را با یکدیگر مقایسه کنیم و روش مناسب برای رشد لایه مورد نظر را برگزینیم.

جدول ۲-۳- مقایسه چند روش لایه نشانی برای تولید لایه‌های نانو ساختار [۱۲].

روش	دما	ابعاد نانو ساختار		آهنگ رشد	یکنواختی	تکرار پذیری	هزینه
		طول (μm)	قطر (nm)				
الکتروانباشت	پایین	۷۰-۳۰۰	۱-۱/۶	پایین	ضعیف	متوسط	پایین
اسپری پیرولیز	بالا	۱۰۰-۵۰۰	۰/۵-۳	بالا	ضعیف	متوسط	پایین
هیدروترمال	پایین	۶۰-۲۰۰	۰/۵-۳	پایین	متوسط	خوب	پایین
تبخیر حرارتی	بالا	۲۰-۲۵۰	۱-۱۵	بالا	خوب	خوب	متوسط
CVD	بالا	۳۰-۱۰۰	۱-۲۰	بالا	خوب	خوب	متوسط
اسپاترینگ	پایین	۶۰-۱۵۰	۰/۵-۲	پایین	خوب	عالی	بالا

فصل سوم

مروری بر پژوهش‌های انجام شده در زمینه مواد نانو

ساختار به منظور کاربری در قطعات الکتروکرومیک

۳-۱- مقدمه

در زمینه ادوات الکتروکرومیک، مشکل داشتن همزمان زمان پاسخ کوتاه و کنتراست بالا سبب شده است که کاربردهای آنها در مواردی همچون نمایشگر و پنجره الکتروکرومیک محدود شوند؛ که این دو عامل توسط نفوذ یون کاهنده کنترل می‌شود؛ به این صورت که نفوذ بیشتر و سریعتر به ترتیب کنتراست و زمان پاسخ را بهبود خواهند داد. برای رفع این نقص‌ها، نانوساختارها انتخاب مطلوبی هستند زیرا سطح فعال گسترده‌ای را فراهم می‌آورند که میزان یون نفوذی را افزایش می‌دهد و نیز ابعاد کوچک آنها از طریق کاهش عمق نفوذ، زمان پاسخ را بهبود می‌بخشند.

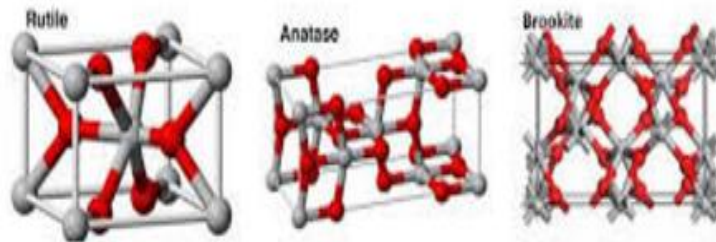
۳-۲- دی اکسید تیتانیوم

دی اکسید تیتانیوم که به عنوان اکسید تیتانیوم یا تیتانیا نیز شناخته می‌شود و با فرمولبندی TiO_2 معرفی می‌گردد. این ماده یکی از مهمترین ترکیبات غیر آلی است که به طور گسترده در صنایع رنگ، مواد آرایشی، پلاستیک، کاغذ و سرامیک مورد استفاده قرار می‌گیرد. نانو ساختارها دی اکسید تیتانیوم موادی نیم رسانا نوع-n و با هر دو نوع گاف نواری پهن مستقیم و غیر مستقیم در حدود $3-3.5 eV$ هستند لذا در ناحیه فرابنفش گسیل قابل توجهی داشته و در ناحیه مرئی و فرو سرخ شفاف هستند. این ماده از پایداری نوری و شیمیایی بالایی برخوردار است که باعث افزایش طول عمر سیستم‌ها مبتنی بر این ماده می‌شود و از آن جا که تیتانیوم در خانواده فلزات سنگین نیست ماده‌ای غیر سمی و زیست سازگار می‌باشد [۲۷].

▪ ساختار دی اکسید تیتانیوم

دی اکسید تیتانیوم دارای سه فاز روتایل (تتراگونال)، بروکیت (اورترومبیک) و آناتاز (تتراگونال) است که دو فاز بروکیت و آناتاز به صورت شبه پایدار بوده و فاز روتایل به عنوان فاز پایدار دی اکسید تیتانیوم شناخته می‌شود. همان گونه که در شکل (۴-۱) دیده می‌شود فاز آناتاز دارای ساختار تتراگونال و با دو واحد فرمول TiO_2 (شش اتم) در هر سلول واحد اولیه است و پارامترهای شبکه آن عبارتند

از $a=b=3/77\text{\AA}$ و $c=2/355\text{\AA}$. فاز روتایل دارای ساختار تتراگونال است که سلول واحد آن شامل اتم‌های Ti در مرکز می‌باشد که با شش اتم اکسیژن در گوشه‌ها یک هشت وجهی احاطه شده‌اند، پارامترهای شبکه آن عبارت‌اند از $a=b=4/593\text{\AA}$ و $c=2/959\text{\AA}$ و فاز بروکیت دارای ساختاری پیچیده‌تر و حجم یاخته بزرگتر و نیز دارای کمترین چگالی نسبت به دوساختار دیگر است، سلول واحد آن متشکل از هشت واحد فرمول TiO_2 با لبه‌های مشترک است، این فاز دارای ساختار ارترومبیک با پارامترهای شبکه $a=9/18\text{\AA}$ ، $b=5/44\text{\AA}$ و $c=5/14\text{\AA}$ است [۱۳، ۱۴].



شکل ۳-۱- ساختار TiO_2 در سه فاز به ترتیب از چپ به راست روتایل، آناتاز و بروکیت.

تفاوت در سه ساختار بلوری می‌تواند به فشار و حرارت‌ها مختلف به کار برده شده به واسطه‌ی سازندهای سنگی در زمین نسبت داده شود. در دماهای پایین فازها آناتاز و بروکیت پایدار هستند اما اگر در معرض دماها بالا (915°C برای فاز آناتاز و 750°C برای فاز بروکیت) قرار گیرند به فاز پایدار روتایل تبدیل می‌شوند [۱۳، ۱۴].

▪ کاربردهای دی اکسید تیتانیوم

هر سه فاز روتایل، آناتاز و بروکیت برای کاربردها فتوکاتالیزوری، فتوالکتروشیمیایی و حسگرها گازی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. TiO_2 برای کاربردهای فتوکاتالیزوری یکی از موثرترین و به لحاظ زیست محیطی بی خطرترین فتوکاتالیزورها شناخته شده و به طور گسترده در تخریب نوری آلاینده‌های مختلف استفاده می‌شود. توان اکسندگی بالای این ماده می‌تواند برای کشتن سلول‌های تومور و درمان سرطان استفاده شود. ساخت سلول‌ها فتوولتاییک بر پایه TiO_2 مورد مطالعه بسیاری قرار گرفته است و

دیده شده که الکترودها نانو بلورین TiO_2 در سلول‌های خورشیدی حساس شده به رنگ (DSSC) از قابلیت کاربردی شدن بالایی برخوردارند. در تجزیه فتوکاتالیستی آب به اکسیژن و هیدروژن با استفاده از نانو مواد TiO_2 این ماده کاربرد فراوانی دارد. لایه‌های نازک نانو ساختار این ماده نیز برای کاربردهای حسگری از جمله حسگری رطوبت و اکسیژن مورد علاقه بسیاری است و نیز به عنوان یک ماده کاتدی در ساخت پنجره‌های هوشمند جایگزین مناسبی برای اکسید تنگستن می‌باشد [۱۳، ۱۴].

جدول (۱-۳) شامل چند روش مختلف تولید لایه‌های TiO_2 است که در ساخت قطعات الکتروکرومیک مورد استفاده قرار گرفته‌اند و بازده کرومیک آن‌ها قابل قیاس است.

جدول ۱-۳- چند روش مختلف برای تولید لایه‌های TiO_2 و قیاس بازده الکتروکرومیک آنها [۱۴].

Preparation technique	η for Li^+ [cm^2/C]
Evaporation	~5
Sputtering (RF)	~5
Sputtering (DC)	9 (Li^+), 14 (H^+) 37 (for oxyfluoride)
Sol-gel	4-29 14-33 (H^+) 10-20 15
Chemical bath deposition	9-29 26 8 < 25 13
Anodization	16
Doctor blade technique	34

۳-۳- اکسید نیکل

اکسیدهای نیکل ممکن است به صورت‌ها گوناگونی مانند NiO ، NiO_2 ، NiO_4 ، Ni_2O_3 وجود داشته باشند [۱۵]. این اکسیدها به صورت پودرهای سیاه یا سبز موجود هستند که شکل سیاه آن‌ها از نظر شیمیایی واکنش‌پذیر است در حالی که شکل سبز آن‌ها بی‌اثر و دیر گداز می‌باشد.

NiO کپه‌ای، مقاومت ویژه و نقطه ذوب (حدود $2000^\circ C$) خیلی بالایی دارد بنابراین می‌تواند در کاربردهای دمای بالا استفاده شود [۱۵]. NiO یکی از معروف‌ترین مواد الکتروکرومیک بعد از اکسید

تنگستن است. این ماده به عنوان یک ماده الکتروکرومیک به سبب بازده الکتروکرومیک (η) بالا، برگشت پذیری دوره‌ای، پایداری و رنگ آمیزی خاکستری که در تکنولوژی پنجره‌های هوشمند مفید است مزایای ویژه‌ای دارد [۱۶]. NiO یک ماده الکتروکرومیک آندی است که می‌تواند در ترکیب با یک ماده الکتروکرومیک کاتدی مثل دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) به کار گرفته شود [۱۷].

اکسید نیکل بدون آرایش دارای گاف نواری مستقیم و پهن با انرژی در گستره $4/0 - 3/6$ eV و چگالی $66/7 \text{ g/cm}^3$ است. هنگامی که در حضور هوا گرم شود به خاطر تولید تهی جاهای Ni^{2+} در ساختار NiO، از خود نیمرسانایی نوع-p نشان می‌دهد [۱۵]. تناسب عنصری NiO^{16} تقریباً به وسیله رنگ نمونه نشان داده می‌شود. رنگ NiO تا حد زیادی به حضور حالت‌های ظرفیت بالاتر نیکل حساس است. تهی جاهای کاتیون و یا اکسیژن میانین در بلورک‌های NiO منجر به NiO_x غیر استوکیومتری می‌شود. NiO استوکیومتری یک عایق با مقاومت ویژه از مرتبه $10^{13} \Omega$ در دمای اتاق است و تا حد زیادی به اکسید شدن مقاوم است. پایداری شیمیایی بسیار خوب همراه با خواص اپتیکی، الکتریکی و مغناطیسی جالب NiO را گزینه بسیار خوبی برای ابزار الکتروکرومیک می‌سازد [۱۸].

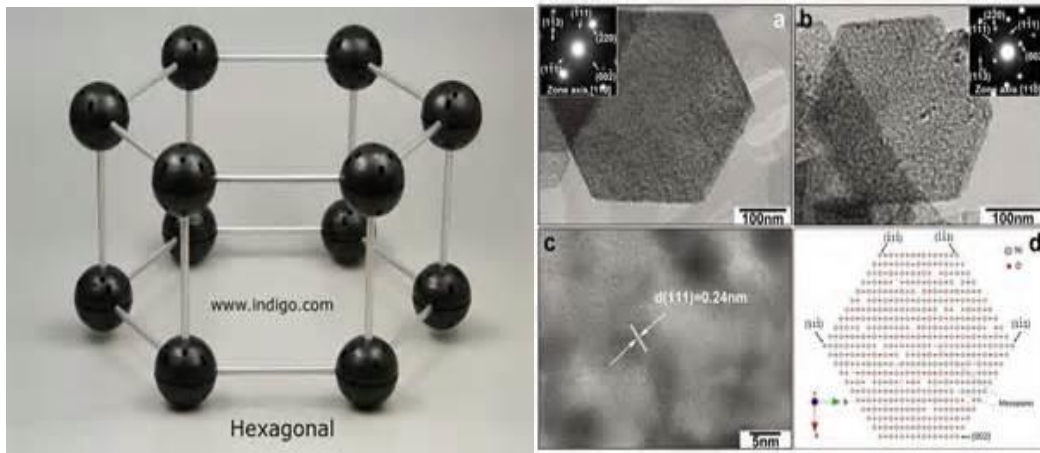
اکسید نیکل در اسیدها و محلول‌های هیدروکسید آمونیوم قابل حل است. در آب سرد و گرم و محلول‌های سوزان حل نمی‌شود. هنگامی که تا 400°C گرم شود می‌تواند اکسیژن را جذب کند و به Ni_2O_3 تبدیل شود.

■ ساختار اکسید نیکل

اکسید نیکل دارای ساختار آمورف و بلورین است که بسته به مکانیزم به کار رفته برای رشد و شرایط رشد، انواع مختلفی از ساختارهای بلورین برای اکسید نیکل شناسایی شده‌اند.

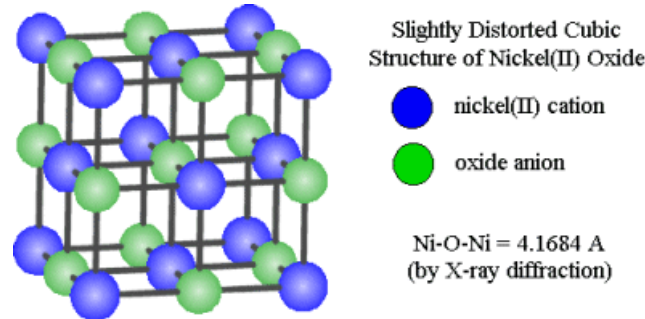
یکی از ساختارهای بلورین اکسید نیکل، ساختار هگزاگونال با ثابت‌ها شبکه $a = 0/295 \text{ nm}$ و

شکل ۳-۲) نشان داده شده است. این ساختار در شکل (۳-۲) نشان داده شده است. $c = 0.273 \text{ nm}$ است [۱۹].



شکل ۳-۲- ساختار هگزاگونال اکسید نیکل.

ساختار بلورین دیگریک ساختار مکعبی مانند ساختار کلرید سدیم (NaCl) با پارامتر شبکه $a = 4.195 \text{ \AA}$ می باشد [۱۶] که در شکل (۳-۳) نشان داده شده است.



شکل ۳-۳- ساختار مکعبی اکسید نیکل.

کاربردهای لایه نازک اکسید نیکل

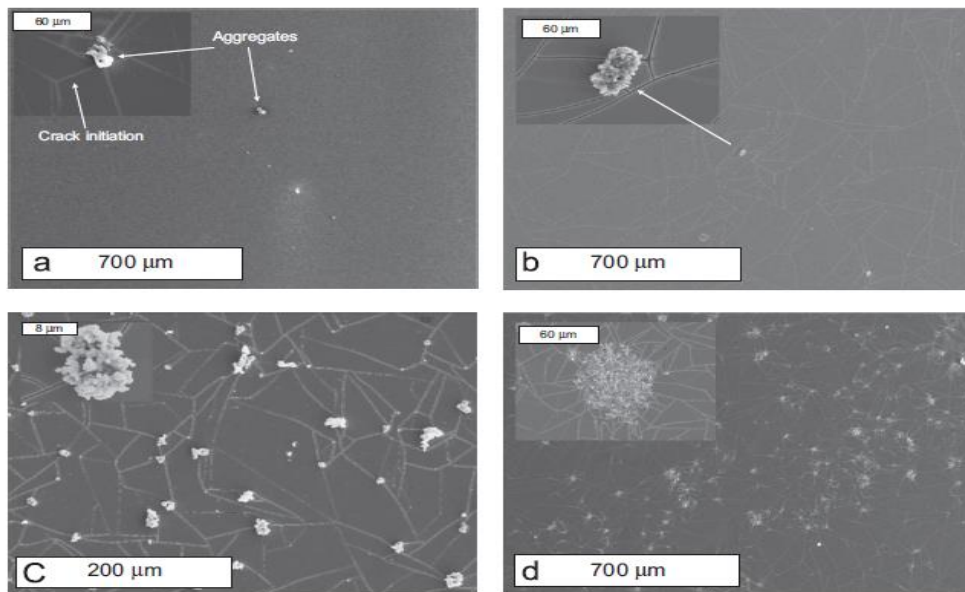
خواص الکتریکی لایه‌های نازک NiO نشان می‌دهد که آن‌ها نیم‌رساناهای نوع-p هستند. مقاومت ویژه این لایه‌ها می‌تواند با افزایش غلظت حفره‌ها کاهش پیدا کند. کاهش مقاومت ویژه به وسیله افزایش تعداد نقص‌های ذاتی مانند تهی‌جا‌های نیکل، اکسیژن میانین و یا به وسیله آرایش با یون‌های تک ظرفیت مانند لیتیم به دست می‌آید [۱۸]. این ویژگی‌ها اکسید نیکل آن را نماینده خوبی برای

کاربردهای زیر می‌کند: نیمرسانای نوع-p شفاف، کاتالیزورها، حسگرهای گازی، الکتروود در باتری‌های یون لیتیوم، لایه‌های الکتروکرومیک، لایه‌های آنتی‌فریومغناطیس، سلول‌های خورشیدی، سوپر خازن‌ها الکتروشیمیایی، دستگاه‌های فتوولتایی و پنجره‌های هوشمند [۲۰].

۳-۴- مروری بر پژوهش‌های انجام شده در زمینه لایه‌های نانو ساختار اکسید

فلزی

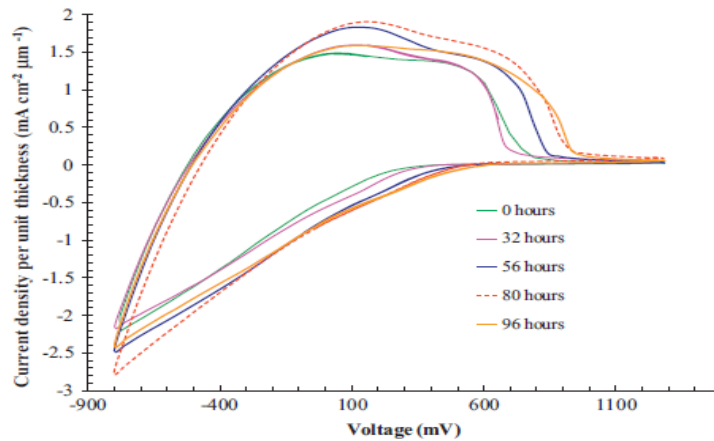
۱- جیایولی و همکارانش [۲۱] لایه‌ها نازک اکسید تنگستن را به روش الکتروانباشت رشد دادند، به این ترتیب که ابتدا محلول الکترولیت پروکسو تنگستنیک^{۱۷} اسید را ساختند سپس فرآیند لایه‌نشانی را بر روی زیرلایه FTO تحت پتانسیل -450 mV به مدت ۱۰ دقیقه بر حسب الکتروود مرجع Ag/AgCl درون محلول الکترولیت انجام دادند. آن‌ها اثر ماندگاری محلول الکترولیت در دمای پایین را به مدت h ۰-۹۰ پس از تهیه محلول مورد بررسی قرار دادند. شکل (۳-۴) تصویر SEM لایه‌های اکسید تنگستن با ماندگاری محلول h ۰-۹۰ است، این تصاویر بیانگر این است که گذشت زمان باعث شده که میزان تراکم و فاصله بین خوشه‌ها بیشتر شود. حضور این تراکم‌ها باعث افزایش شکاف‌ها و نیز افزایش مساحت سطح مؤثر لایه می‌شود.



شکل ۳-۴- تصاویر SEM لایه‌های WO_3 با ماندگاری محلول الف: ۰h، ب: ۲۳h، ج: ۴۸h، د: ۷۲h پس از تهیه محلول

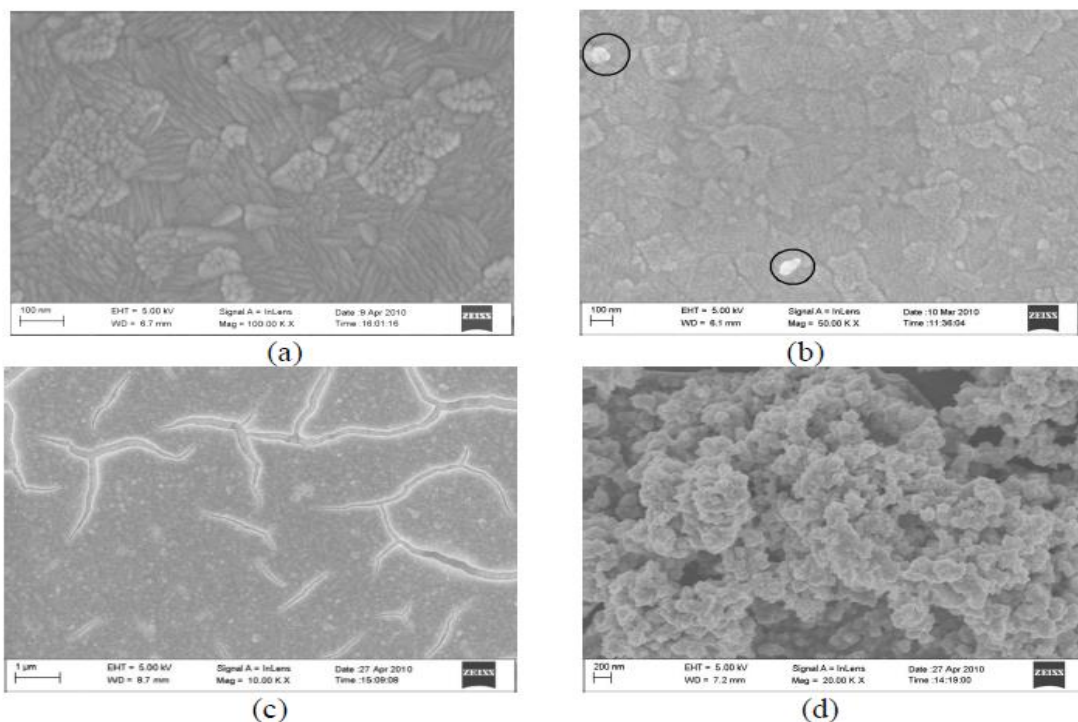
[۲۱].

شکل (۳-۵) چرخه ولتامتری (CV) مربوط به لایه‌ها اکسید تنگستن با ماندگاری محلول ۰h، ۳۲h، ۵۶h، ۸۰h و ۹۵h پس از تهیه محلول، با آهنگ روبش ۵۰ mv/s و پس از ۱۰۰ چرخه متوالی بین حالت‌های رنگی و بی‌رنگ را نشان می‌دهد. مساحت کل چرخه ولتامتری تعیین کننده مقدار بار مبادله شده بین لایه‌ها (ظرفیت بار) است که برای کاربردهای الکتروکرومیکی مناسب می‌باشد و فرآیند رنگی شدن، نشان دهنده سرعت ورود یون لیتیوم در لایه‌ها است. شکل (۳-۲) نشان می‌دهد لایه با ماندگاری ۸۰h در مقایسه با دیگر زمان‌های لایه‌نشانی میزان بار مبادله شده و میزان رنگی شدن بیشتری دارد که دلیل آن به همان مساحت چرخه ولتامتری بزرگتر نسبت به بقیه چرخه‌ها برمی‌گردد.



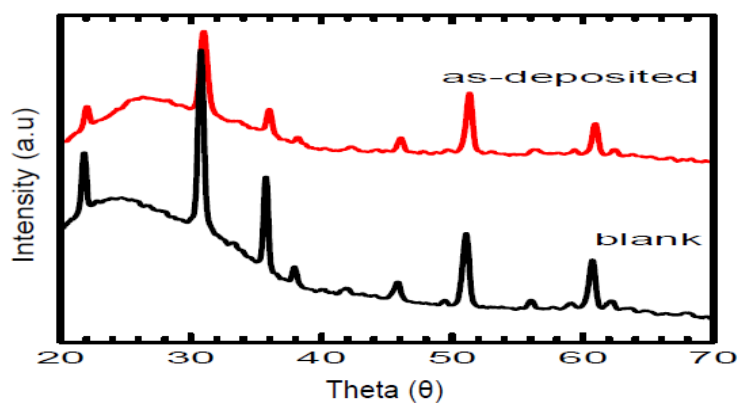
شکل ۳-۵- چرخه ولتامتری لایه‌های WO_3 با آهنگ روبش 50 mV/s پس از ۱۰۰ چرخه متوالی [۲۱].

۲- Yusairie Mohd و همکارانش [۲۲] لایه نازک WO_3 را روی زیرلایه ITO به روش الکتروشیمیایی انباشت کردند و اثر PH محلول را بررسی کردند. به این ترتیب که ابتدا محلول الکتrolیت تنگستنیک اسید را که شامل $0.05M Na_2WO_4.H_2O + 5 \text{ mL } H_2O_2$ بود را تهیه کرده و PH آن را با اضافه کردن HNO_3 کنترل کردند، آن‌ها برای انباشت لایه‌ها از سیستم سه الکترودی که تحت پتانسیل $V_{0/45}$ به مدت 300 s بر حسب الکتروود مرجع $Ag/AgCl$ که درون محلول الکتrolیت قرار داشت بهره بردند. شکل (۳-۶) تصاویر SEM نمونه‌ها را برای محلول‌ها الکتrolیت با PH متفاوت نشان می‌دهد، دیده می‌شود که دانه‌های کوچک و فیبرمانندی با اندازه دانه $10-100 \text{ nm}$ بر روی سطح شکل گرفته‌اند، همچنین از تصاویر مشخص است که با کاهش PH محلول از $1/8$ به $0/8$ ساختار بسیار متراکم‌تر شده و ضخامت لایه افزایش یافته است.



شکل ۳-۶- تصویر SEM لایه‌های الف: ITO و لایه‌های WO_3 با PH محلول ب: ۱/۸، ج: ۱/۳ و د: ۰/۸ [۲۲]

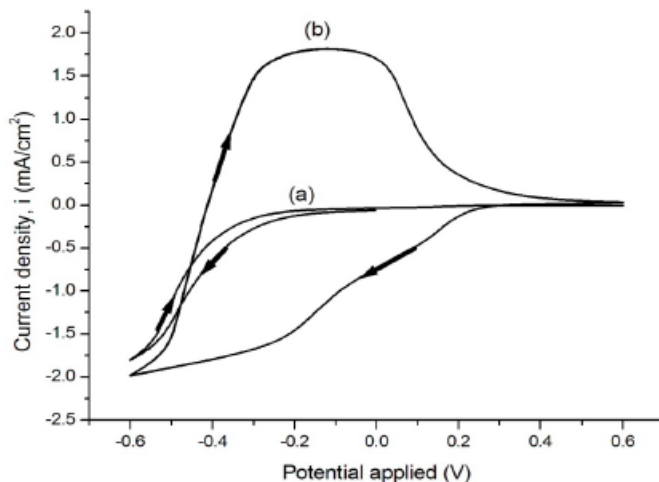
شکل (۳-۷) طیف XRD لایه اکسید تنگستن با $PH=0/8$ پوشیده شده روی ITO و ITO لایه‌نشانی نشده را نشان می‌دهد. یک قله تیز در طیف سیاه رنگ با $2\theta = 26^\circ$ دیده می‌شود که مربوط به ITO است و طیف قرمز رنگ مربوط به لایه WO_3 است که نشان دهنده ساختار آمورف این لایه می‌باشد که سبب تعدیل در شدت پیک مربوط به ITO نیز شده است.



شکل ۳-۷- طیف XRD. طیف سیاه رنگ متعلق به ITO و طیف قرمز رنگ متعلق به لایه WO_3 با $PH=0/8$ بعد

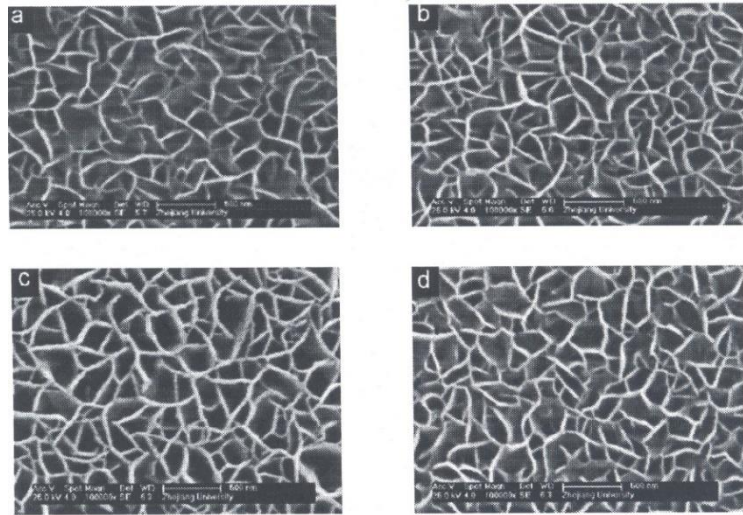
از انباشت [۲۲].

شکل (۳-۸) منحنی CV لایه‌های WO_3 انباشت شده با الف: $PH=1/3$ و ب: $PH=0/8$ را نشان می‌دهد. از شکل مشخص است که با کاهش PH محلول از $1/3$ به $0/8$ مساحت منحنی ولتامتری افزایش یافته است که خود بیانگر افزایش میزان بار مبادله شده در چرخه و تفاوت بیش‌تر بین حالت‌ها رنگی و بی‌رنگ است که برای کاربردهای الکتروکرومیک مناسب‌تر می‌باشد.



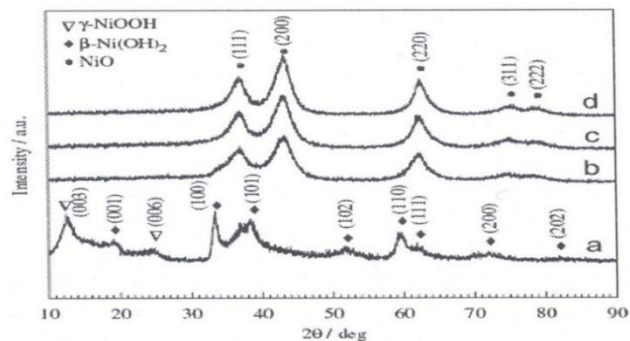
شکل ۳-۸- منحنی CV لایه‌های WO_3 انباشت شده با الف: $PH=1/3$ و ب: $PH=0/8$ [۲۲].

۳- X.H.Xia و همکارانش [۲۳] لایه‌ها نازک اکسید نیکل را به روش حمام شیمیایی رشد دادند، به این ترتیب که محلولی که حاوی سولفات نیکل یک مولار، پتاسیم پر سولفات $0/25$ مولار و 20 ml آمونیاک ($28-25\%$) تازه آماده کردند سپس بر روی زیر لایه ITO با مدت لایه نشانی 20 min و به ازای دمای بازپخت در بازه دمایی $300-400\text{ }^\circ\text{C}$ لایه نشانی کردند، نتیجه کارشان بیانگر این است که پس از انجام عملیات بازپخت در بازه دمایی $300-400\text{ }^\circ\text{C}$ ، مورفولوژی فیلم‌ها هیچ‌گونه تغییری نمی‌کند و نیز مشاهده می‌شود که فیلم‌های بازپخت شده دارای ساختار متخلخل هستند که مشابه گزارشات Wu et al است.



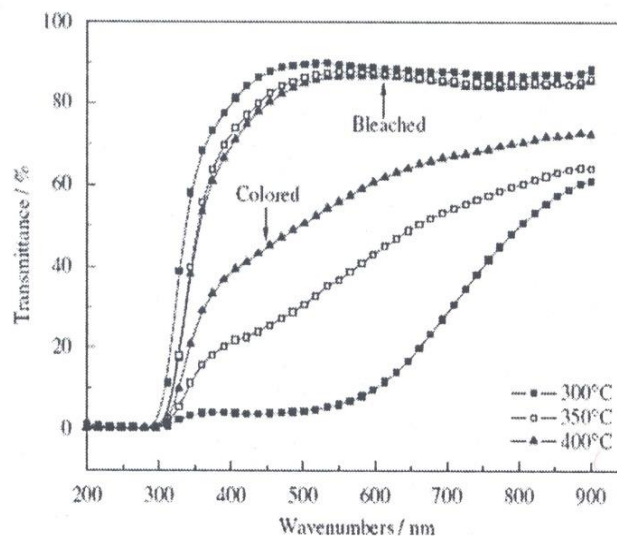
شکل ۳-۹- تصویر SEM الف: لایه بدون عملیات حرارتی و لایه‌ها بازپخت شده در دمای ب: ۳۰۰ °C، ج: ۳۵۰ °C، د: ۴۰۰ °C [۲۳].

شکل (۳-۱۰) طیف XRD لایه‌ها NiO را قبل و بعد از عملیات حرارتی نشان می‌دهد؛ در تصاویر "ب" و "د" لایه‌ها بازپخت شده پیک‌ها متفاوتی را در زوایا $37/2^\circ$ ، $43/3^\circ$ ، $62/8^\circ$ ، $75/2^\circ$ ، $79/4^\circ$ نشان می‌دهند، که منطبق بر صفحات کریستالی (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲) از فاز NiO مکعبی است و نیز نشان دهنده این است که پس از عملیات حرارتی فیلم‌های NiO پلی کریستالی شکل گرفته است. همچنین ملاحظه می‌شود که لایه بدون عملیات حرارتی "الف" دارای پیک مربوط به NiO نمی‌باشد.



شکل ۳-۱۰- طیف XRD از الف: لایه NiO بدون عملیات حرارتی و لایه‌ها بازپخت شده در دمای ب: ۳۰۰ °C، ج: ۳۵۰ °C، د: ۴۰۰ °C [۲۳].

شکل (۳-۱۱) طیف عبوری را برای لایه نازک NiO بازپخت شده، در حالت‌های رنگی و بی‌رنگ را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش دمای بازپخت، تغییرات عبور کاهش می‌یابد. لایه‌های NiO بازپخت شده در دمای 300°C الکتروکرومیسم قابل توجهی را نشان می‌دهند. تغییرات عبور بین حالت‌های رنگی و بی‌رنگ بیش از ۸۲٪ در طول موج ۵۵۰ nm است، در حالی که برای لایه‌ها بازپخت شده در دمای 350°C و 400°C میزان این تغییرات به ترتیب برابر ۵۱٪ و ۳۱٪ است [۲۳].

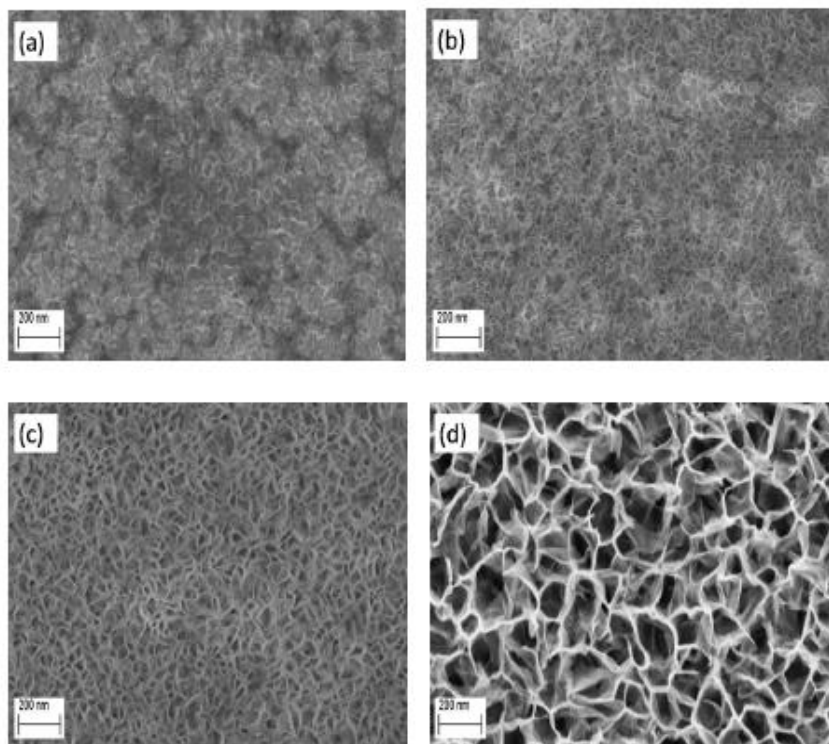


شکل ۳-۱۱- طیف عبور اپتیکی لایه‌ها NiO بازپخت شده در دماهای متفاوت [۲۳].

۵- Yusairie Mohd و همکارانش [۲۵] لایه نازک NiO را روی زیرلایه ITO به روش الکتروشیمیایی انباشت کردند و اثر دما در حین انباشت را بررسی کردند. به این ترتیب که ابتدا محلول الکترولیت شامل 0.1M sulfate nickel(6H2O), 0.1 M sodium acetate, 0.1M sodium sulfat را تهیه کردند، سپس برای انباشت لایه‌ها از سیستم سه الکترودی تحت پتانسیل $+1/1\text{V}$ به مدت ۳۰۰s بر حسب الکتروود مرجع Ag/AgCl که درون محلول الکترولیت قرار داشت بهره بردند.

شکل (۳-۱۲) تصویر SEM فیلم‌ها اکسید نیکل را نشان می‌دهد که در بازه دمایی 80°C – 25°C انباشت شده‌اند. این تصاویر نشان می‌دهند که لایه‌ها انباشت شده در دمای 25°C دارای ساختاری

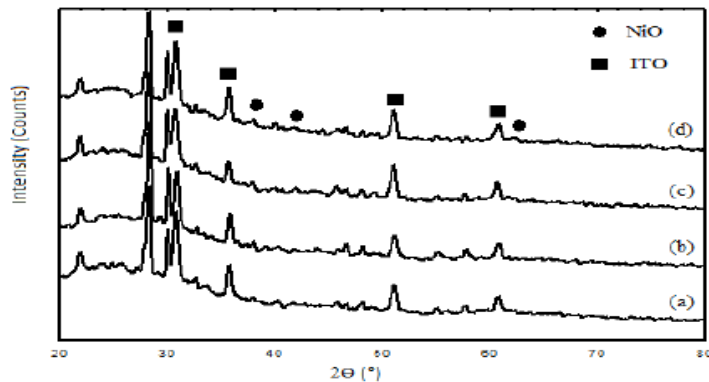
فشرده و کاملاً همگن هستند، با افزایش دمای لایه‌نشانی تا 40°C ، سطحی نانو متخلخل با سایز تخلخل کمتر از 40 nm ایجاد می‌شود، که با افزایش دمای انباشت این تخلخل‌ها دستخوش تغییراتی می‌شوند. با زیاد شدن دمای انباشت تا 60°C ، اندازه تخلخل تا 80 nm افزایش می‌یابد و وقتی که دمای انباشت به 80°C می‌رسد سایز تخلخل‌ها به حدود 200 nm می‌رسند.



شکل ۳-۱۲- تصویر SEM لایه‌های NiO انباشت شده در دمای الف: 25°C ، ب: 40°C ، ج: 60°C ، د: 80°C

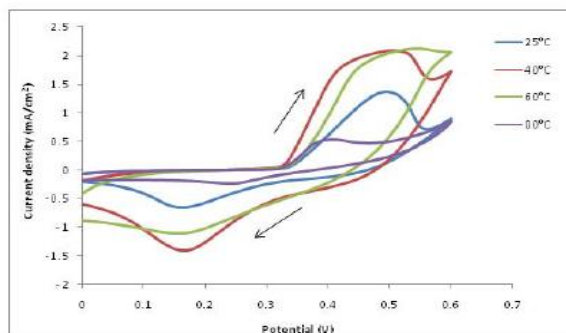
[۲۵].

شکل (۳-۱۳) طیف XRD نمونه‌های رشد یافته در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. طیف‌های XRD نشان می‌دهند که افزایش دمای حین انباشت تأثیر چندانی بر میزان بلوری شدن لایه‌های اکسید نیکل ندارد. سه قله پهن در $2\theta = 37^{\circ}$ ، 42° ، $62/8^{\circ}$ دیده می‌شود که بیان‌کننده بلورینگی کمی در ساختار NiO می‌باشد. به هر حال مقادیر پیک‌ها به اکسید نیکل مکعبی نزدیک هستند.



شکل ۳-۱۳- طیف XRD لایه‌های اکسید نیکل رشد یافته در دمای الف: ۲۵ °C، ب: ۴۰ °C، ج: ۶۰ °C، د: ۸۰ °C.
[۲۵].

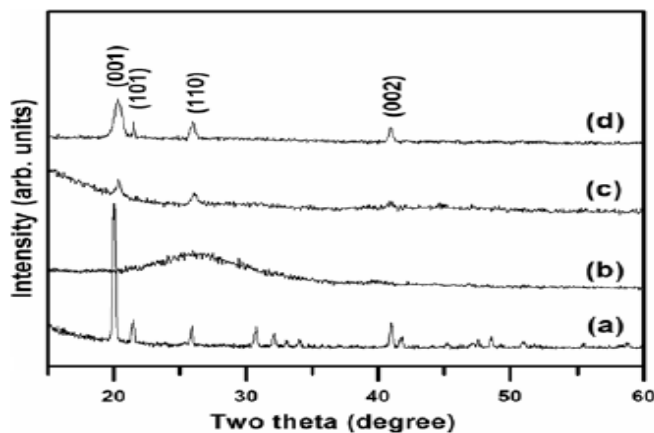
شکل (۳-۱۴) منحنی CV لایه‌های اکسید نیکل انباشت شده در دماهای الف: ۲۵ °C، ب: ۴۰ °C، ج: ۶۰ °C، د: ۸۰ °C در محلول 1M KOH با آهنگ اسکن ۵۰ mV/s را نشان می‌دهد. قله اکسیداسیون وابسته به فرآیند رنگی شدن و پیک کاهش متناظر با فرآیند بی‌رنگ شدن است. همان گونه که از شکل دیده می‌شود منحنی مربوط به دمای ۲۵ °C کوچک‌تر از منحنی‌ها ۴۰ °C و ۶۰ °C است که این بیانگر کم بودن رفتار الکتروشیمیایی این نمونه به خاطر ساختار متراکم و عدم فضای خالی کافی در آن می‌باشد؛ در حالی که نمونه‌های رشد یافته در دمای ۴۰ °C و ۶۰ °C رفتار الکتروشیمیایی خوبی دارند. لایه NiO انباشت شده در دمای ۸۰ °C کمترین رفتار الکتروشیمیایی را از خود نشان می‌دهد که به بزرگ بودن بیش از حد سایز تخلخل‌ها نسبت داده می‌شود.



شکل ۳-۱۴- منحنی CV لایه‌های NiO انباشت شده در دماهای الف: ۲۵ °C، ب: ۴۰ °C، ج: ۶۰ °C، د: ۸۰ °C.
[۲۵].

۶- Hari Krishna Koduru و همکارانش [۲۶] لایه نازک نانو بلوری V_2O_5 را روی زیرلایه منعطف kapton، که یک ماده پلیمری شفاف و مقاوم به دما است، پوشش داده شده با ITO به روش کندوپاش و اکنشگری انباشت کردند. این گروه ابتدا نانو پودر V_2O_5 را به یک روش شیمیایی سنتز کردند که آنالیز XRD آن نشان دهنده ساختاری به شکل ورقه‌های تری کلینیک و با اندازه بلورک حدود ۳۰ nm بود. از این پودر به عنوان ماده هدف در سامانه کندوپاش-DC استفاده کردند و لایه‌ای با ضخامت حدود ۳۵۰ nm در شرایط فشار اکسیژن 10^{-3} torr، توان پلاسما ۸ W و خلا اولیه 10^{-6} torr، بر سطح ITO رشد دادند و اثر دمای زیر لایه را بررسی کردند.

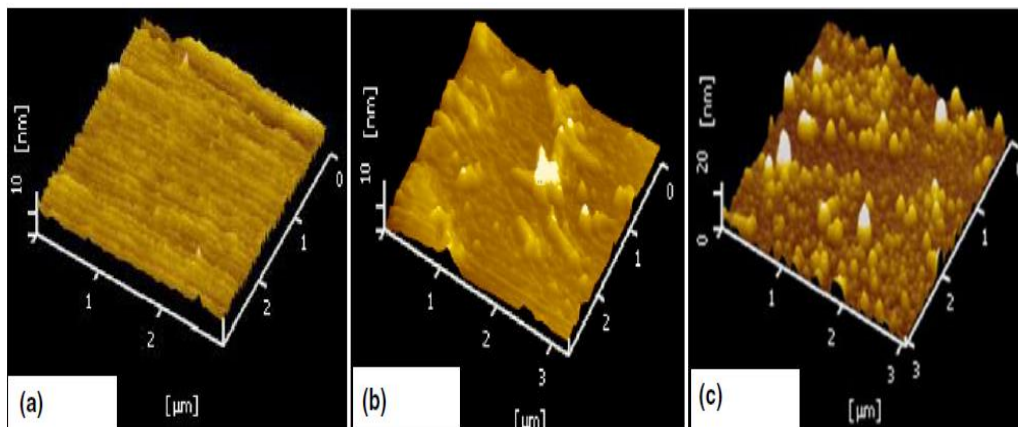
شکل (۳-۱۵) طیف XRD الف) پودر V_2O_5 که به عنوان ماده هدف استفاده شده است و نیز لایه‌های V_2O_5 که در دماهای زیرلایه متفاوت ب) ۳۷۳ K، ج) ۴۲۳ K، د) ۴۷۳ K رشد داده شده‌اند را نشان می‌دهد. همان گونه که این طیف‌ها نشان می‌دهند پودر V_2O_5 دارای ساختار بلوری با ثابت‌های شبکه $a=1/152\text{nm}$ ، $b=0/356\text{nm}$ و $c=0/443\text{nm}$ می‌باشد، طیف "ب" نشان دهنده لایه V_2O_5 با ساختار آمورف است که در دمای زیرلایه کمتر از ۴۲۳K رخ می‌دهد؛ با افزایش دما زیرلایه تا ۴۲۳K بلورینگی لایه‌ها آغاز می‌شود و با افزایش دما زیرلایه تا ۴۷۳K شدت پیک‌ها افزایش می‌یابد و بلورینگی در راستاها ترجیحی (001) ، (101) ، (110) و (002) به طور شاخصی مشاهده می‌گردند.



شکل ۳-۱۵- طیف XRD: الف) نانو پودر V_2O_5 و لایه‌ها V_2O_5 رشد داده شده بر سطح ITO در دما زیر لایه:

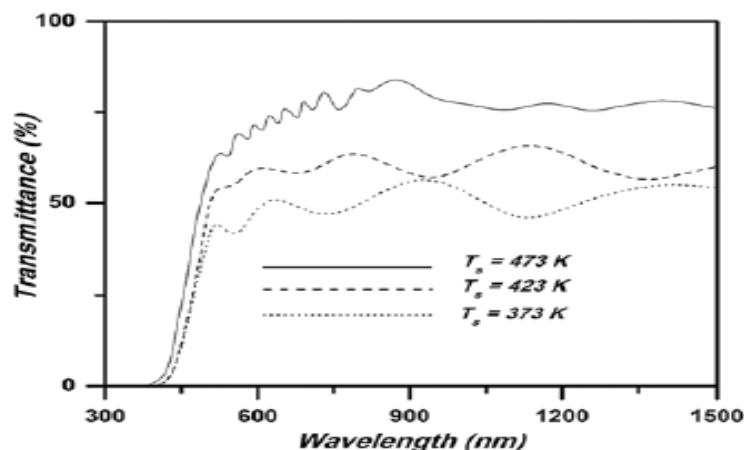
ب) ۳۷۳ K، ج) ۴۲۳ K، د) ۴۷۳ K [۲۶].

شکل (۳-۱۶) تصاویر AFM لایه‌ها V_2O_5 رشد داده شده بر سطح kapton پوشیده شده با ITO را در دمای زیرلایه الف (۳۷۳ K ، ب) ۴۲۳ K ، ج) ۴۷۳ K نشان می‌دهد. همان گونه که از این تصاویر پیدا است لایه "الف" به لحاظ توپوگرافی دارای سطحی هموار و یکنواخت است که متناظر با آمورف بودن این لایه نیز می‌باشد؛ با افزایش دما زیرلایه تا ۴۲۳K و ۴۷۳K به ترتیب ناهمواری سطح افزایش پیدا کرده است که متناظر با افزایش بلورینگی این لایه‌ها است.



شکل ۳-۱۶- تصاویر AFM لایه‌ها V_2O_5 انباشت شده بر سطح ITO در دما زیرلایه الف (۳۷۳K ، ب) ۴۲۳K و ج) ۴۷۳K. [۲۶].

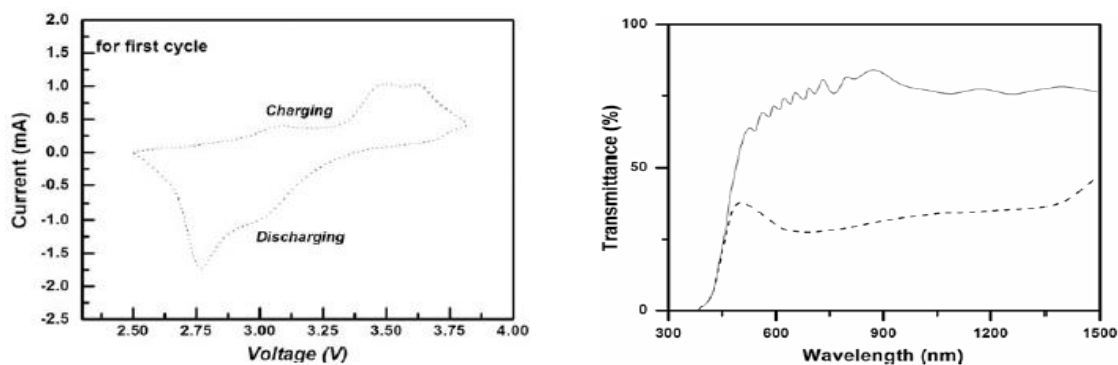
شکل (۳-۱۷) طیف عبور لایه‌ها V_2O_5 انباشت شده بر kapton پوشش داده شده با ITO را در سه دما متفاوت زیرلایه الف (۳۷۳K ، ب) ۴۲۳K و ج) ۴۷۳K در حین انباشت را نشان می‌دهد. همان گونه که از این طیف‌ها پیدا است لایه انباشت شده در دمای زیر لایه ۴۷۳K بیشترین شفافیت و گذردهی اپتیکی را دارد که با کاهش دما زیرلایه به ترتیب به ۴۲۳K و ۳۷۳K از میزان شفافیت لایه‌ها نیز کاسته می‌شود؛ به طور کلی نحوه تغییرات عبور هر سه این لایه‌ها مشابه است و یک جذب قوی در حدود ۴۷۰ nm تا ۴۵۰ nm را از خود بروز می‌دهند که افزایش دما زیر لایه در حین فرآیند انباشت، جابه جایی به سمت انرژی‌های بیشتر در لبه جذب اپتیکی این لایه‌ها را سبب می‌شود.



شکل ۳-۱۷- طیف عبور لایه‌ها V_2O_5 رشد داده شده روی ITO با دمای زیرلایه متفاوت $373K$ ، $423K$ و $473K$

[۲۶].

شکل (۳-۱۸-الف) منحنی ولتاژ-زمان چرخه‌ای لایه V_2O_5 نانو بلوری شده در دما زیرلایه $473K$ در حین انباشت را برای اولین چرخه نشان می‌دهد؛ برای بررسی خاصیت این لایه از روش بمباران لایه با لیتیوم خشک استفاده شده است، به این ترتیب که پودر $LiNbO_3$ در خلأ بالا تا دمای $1113K$ گرمادهی شده تا اتم‌ها لیتیوم بخار شوند و درون سطح لایه V_2O_5 نفوذ کنند. همان گونه که از این منحنی پیدا است دو مسیر رفت و برگشت وجود دارد که تغییرات رنگی شدن و بی رنگ شدن لایه در این دو مسیر رخ می‌دهد و نیز تغییرات در میزان شفافیت این لایه در اثر رنگی و بی رنگ شدن به راحتی از طیف عبور این لایه مشاهده می‌شود که در شکل (۳-۱۸-ب) نشان داده شده است.

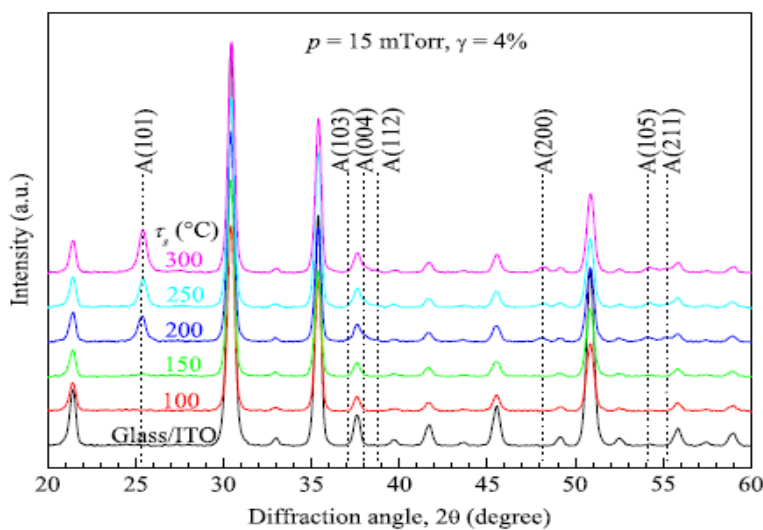


شکل (۳-۱۸-الف) منحنی ولتاژ-زمانی لایه V_2O_5 انباشت شده روی زیرلایه kapton پوشیده شده با ITO در دمای

$473K$ ، (ب) طیف‌ها عبور این لایه در دو حالت رنگی و بی رنگ [۲۶].

۷- Idris Sorar و همکارانش [۱۲] لایه نازک دی اکسید تیتانیوم را به روش کندوپاش جریان مستقیم بر روی زیر لایه Glass-ITO انباشت کردند. برای این کار از ماده هدف تیتانیوم با قطر ۵cm که با فاصله ۱۳cm از زیرلایه قرار گرفته بود استفاده شد به این ترتیب که ابتدا محفظه انباشت توسط پمپ‌های روتاری و دیفیوژن تا فشار تقریباً 10^{-7} torr خلا شد سپس گازهای آرگون و اکسیژن (با خلوص ۹۹/۹۹۸٪) با نسبت $0.4 \leq \gamma \leq 1.7$ وارد محفظه خلا شدند به طوری که فشار نهایی محفظه بین ۱۰-۴۰ mtorr بود و از جریان ثابت ۰/۷۵ A در دمای زیرلایه بین ۲۵-۳۰۰ °C استفاده شد، پس از ایجاد پلاسما ماده هدف به مدت ۵min پیش کندوپاش شد تا آلودگی‌ها موجود در سطح و نیز لایه اکسیدی روی سطح آن از بین بروند، سپس فرآیند کندوپاش شروع شد و تا هنگامی که ضخامت لایه به حدود ۲۰۰nm برسد ادامه یافت.

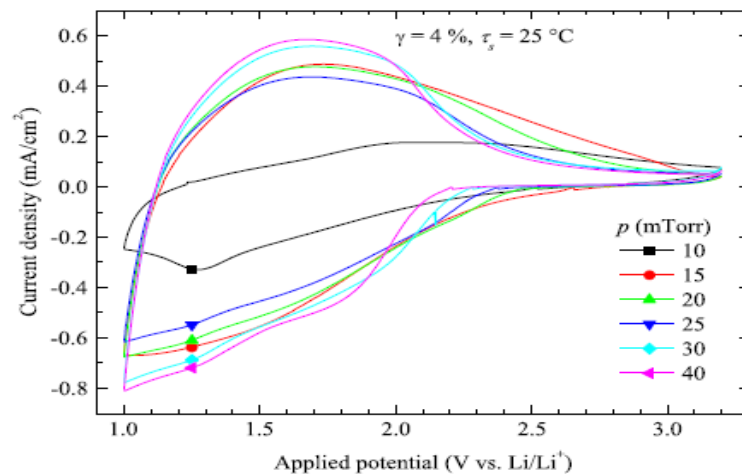
شکل (۳-۱۹) طیف XRD لایه‌ها TiO_2 انباشت شده روی ITO که با زیر لایه‌هایی با دما متفاوت، لایه نشانی شده‌اند را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود فاز آناتاز دی اکسید تیتانیوم با ساختار تتراگونال به خوبی تشکیل شده است، که در شکل با A در راستای خط چین‌های عمودی نشان داده شده است و طیف مشکی رنگ پایین مربوط به زیرلایه Glass-ITO قبل از لایه نشانی می‌باشد.



شکل ۳-۱۹- طیف XRD لایه‌ها TiO_2 کندوپاش شده روی ITO با دما زیرلایه بین ۱۰۰-۳۰۰ °C [۱۲].

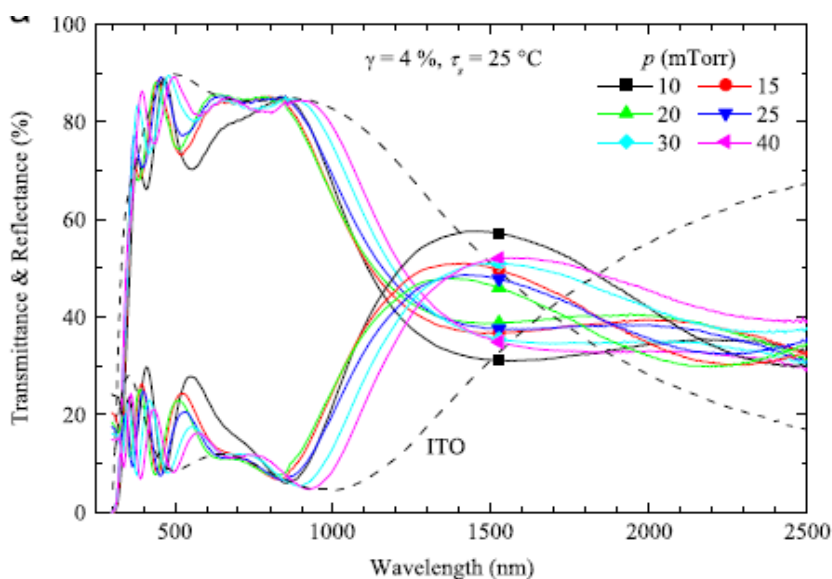
شکل (۳-۲۰) نشان دهنده منحنی‌های ولتاژمتری (CV) لایه‌ها TiO_2 کندوپاش شده در دمای

اتاق را در محلول $1\text{M LiClO}_4\text{-PC}$ با نرخ اسکن 20 mV/s نشان می‌دهد، همانگونه که مشاهده می‌شود با افزایش فشار نهایی محفظه از 10 mTorr تا 40 mTorr ، توسط افزایش فشار گاز کندوپاش در حین انباشت مساحت منحنی ولتامتری افزایش یافته است که این امر بیانگر افزایش ظرفیت بار و تغییرات رنگی بیشتر می‌باشد، همچنین دو پیک آندی و کاتدی در منحنی‌ها نشان دهنده ولتاژی است که در آن تغییرات رنگی رخ می‌دهند.



شکل ۳-۲۰- منحنی ولتامتری لایه‌های TiO_2 کندوپاش شده روی زیرلایه ITO تحت فشار نهایی چمبر بین 10 mTorr - 40 mTorr [۱۲].

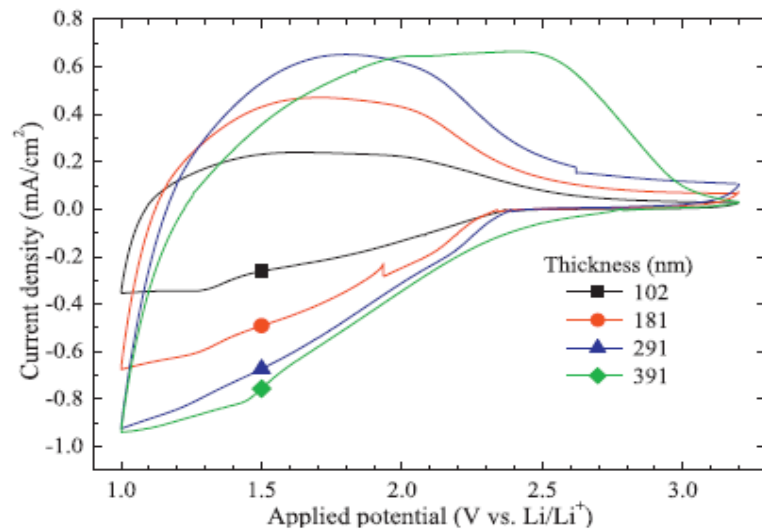
شکل (۳-۲۱) اثر فشار نهایی محفظه بین 10 mTorr - 40 mTorr را بر طیف عبور و انعکاس لایه‌های TiO_2 در بازه طول موجی 250 nm - 300 nm نشان می‌دهد. همانطور که از شکل مشاهده می‌شود تمامی نمونه‌ها شفاف‌اند و آن مقدار انعکاسی هم که مشاهده می‌شود ناشی از زیرلایه ITO می‌باشد و نیز مقداری از عبور نمونه‌ها در طول موج‌های کمتر از 400 nm کاهش یافته است که ناشی از جذب لایه TiO_2 در این ناحیه است. منحنی خط چین به زیرلایه ITO اشاره دارد.



شکل ۳-۲۱- طیف عبور و بازتاب لایه‌های TiO_2 کندوپاش شده با فشار نهایی چمبر بین ۴۰-۱۰ mtorr [۱۲].

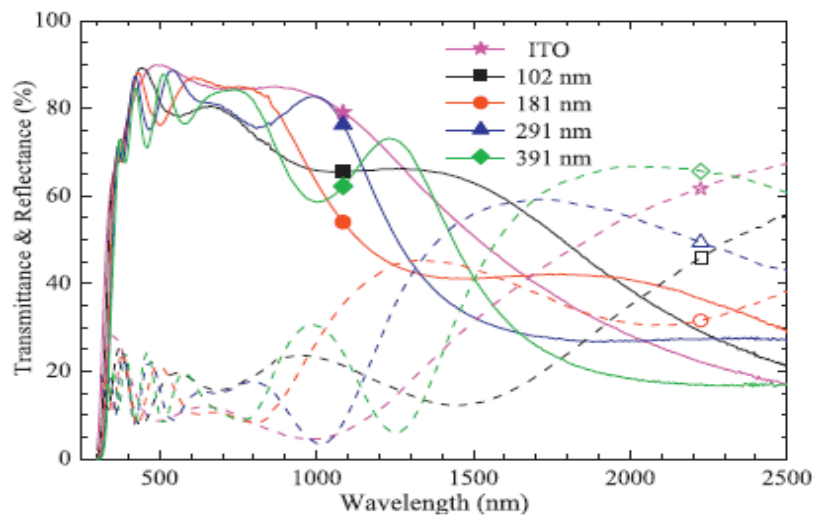
۸- کار دیگری مجدد توسط Idris Sorar و همکارانش [۲۷] در ادامه کار قبلیشان صورت گرفت. آن‌ها دوباره از روش کار قبلی خود استفاده کردند با این تفاوت که این سری در دما اتاق و فشار نهایی چمبر ۱۰ mtorr کار کردند و اثر ضخامت لایه TiO_2 بین ۳۹۰-۱۰۰ nm را مورد بررسی قرار دادند.

شکل (۳-۲۲) نشان دهنده منحنی ولتامتری (CV) لایه‌ها TiO_2 کندوپاش شده با ضخامت‌های ۱۰۲، ۱۸۱، ۲۹۱، ۳۹۱ nm در محلول ۱M $\text{LiClO}_4\text{-PC}$ است. همانطور که از این منحنی ملاحظه می‌شود با افزایش ضخامت لایه‌ها، مساحت منحنی ولتامتری نیز افزایش می‌یابد که دلیل آن افزایش فضای موجود برای ورود و خروج یون‌ها می‌باشد، این امر سبب افزایش ظرفیت بار و ایجاد تفاوت بیشتر بین حالت‌های رنگی و شفاف نیز می‌گردد. همچنین از محل دو پیک آندی و کاتدی ولتاژهایی که در آن فرآیند اکسایش - کاهش اتفاق می‌افتند نیز قابل مشاهده است.



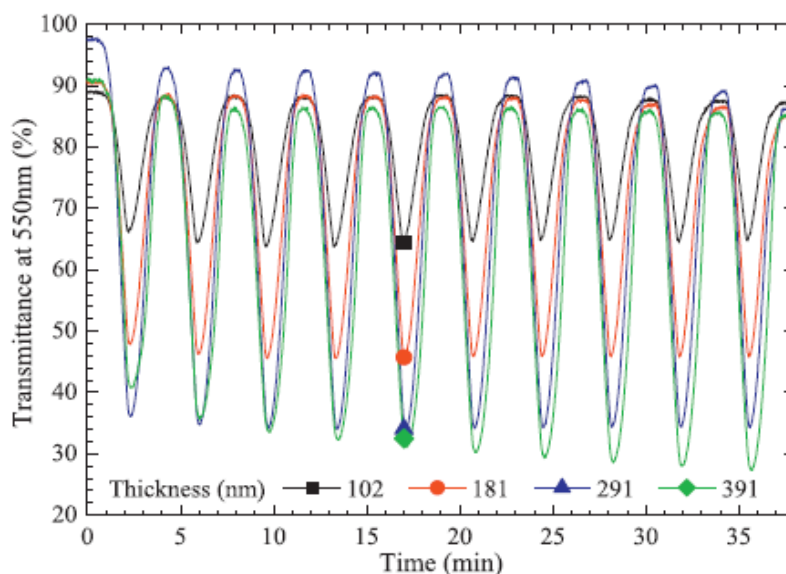
شکل ۳-۲۲- منحنی ولتامتری لایه‌های TiO_2 انباشت شده بر ITO با ضخامت‌ها ۱۰۲، ۱۸۱، ۲۹۱، ۳۹۱ nm [۲۷].

شکل (۳-۲۳) طیف‌های عبور و بازتاب لایه‌ها TiO_2 که با ضخامت‌های مختلف ۳۹۱، ۲۹۱، ۱۸۱، ۱۰۲ بر روی زیر لایه ITO انباشت شده‌اند را در بازه طول موج ۲۵۰۰-۳۰۰ nm نشان می‌دهد. همانگونه که از این طیف‌ها مشاهده می‌شود بازتاب لایه‌ها در ناحیه IR افزایش می‌یابد که دلیل آن از زیرلایه ITO منشأ می‌گیرد و لایه‌ها در محدوده نور مرئی تقریباً شفاف هستند.



شکل ۳-۲۳- طیف‌های عبور و بازتاب لایه‌های TiO_2 با ضخامت‌های ۱۰۲، ۱۸۱، ۲۹۱، ۳۹۱ nm خط صورتی مربوط به زیرلایه ITO است [۲۷].

شکل (۳-۲۴) تغییرات عبور بر حسب زمان را در طول موج ۵۵۰nm نشان می‌دهد که برای لایه‌های TiO_2 کندوپاش شده با ضخامت‌های متفاوت ۱۰۲، ۱۸۱، ۲۹۱، ۳۹۱nm در محلول LiClO_4 - ۱M PC و طی ۱۰ چرخه اول گرفته شده است. همانطور که مشاهده می‌شود نمونه‌های ضخیم‌تر تغییرات عبور بیشتری دارند. مدولاسیون اپتیکی بعد از ۱۰ چرخه CV به عنوان تغییرات بین بیشترین عبور و کمترین عبور بعدی تعریف شده است که برای ضخامت‌های ۱۰۲، ۱۸۱، ۲۹۱، ۳۹۱nm به ترتیب مقادیر ۵۸٪، ۵۵٪، ۴۱٪، ۲۳٪ بدست آمده است.

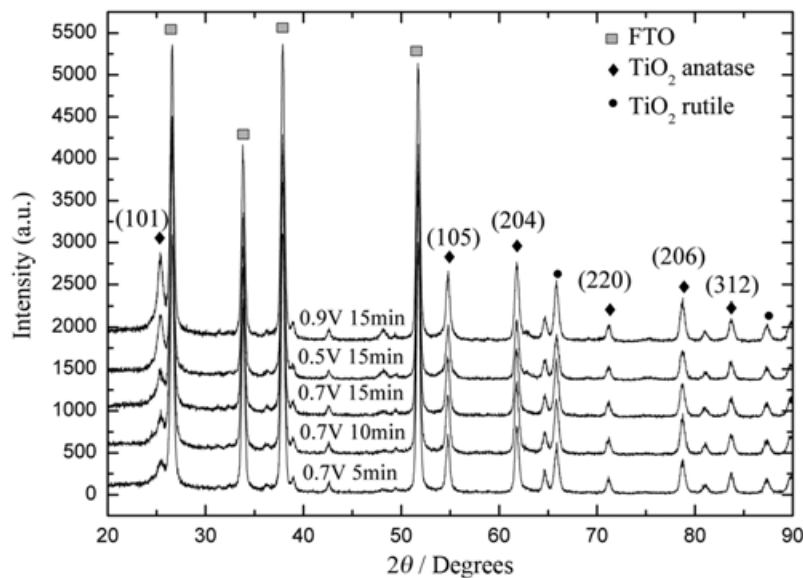


شکل ۳-۲۴- تغییرات عبور بر حسب زمان در طول موج ۵۵۰nm برای لایه‌های TiO_2 با ضخامت متفاوت ۳۹۱nm، ۲۹۱، ۱۸۱، ۱۰۲ در ۱۰ چرخه ولتامتری اول [۲۷].

۹- Kang Jang و همکارانش [۲۸] لایه TiO_2 را به روش الکترو انباشت بر روی زیرلایه Glass-FTO انباشت کردند. آن‌ها برای این کار از یک سیستم سه الکترودی شامل یک صفحه Pt به عنوان الکتروود شمارنده، شیشه رسانای FTO به عنوان الکتروود کار و Ag/AgCl به عنوان الکتروود مرجع استفاده کردند. محلول الکتروولیت به وسیله رقیق کردن ۱۶٪ TiCl_3 حجمی با آب دوبار یونیده تهیه شد، سپس PH محلول بین ۲/۲-۲/۱ تنظیم شد تا بازده انباشت افزایش یابد. در انتها برای انباشت از متد پتانسیواستات با پتانسیل ۱V-۰/۱ استفاده شد، بعد از انباشت نمونه‌ها توسط اتانول شسته شدند و به

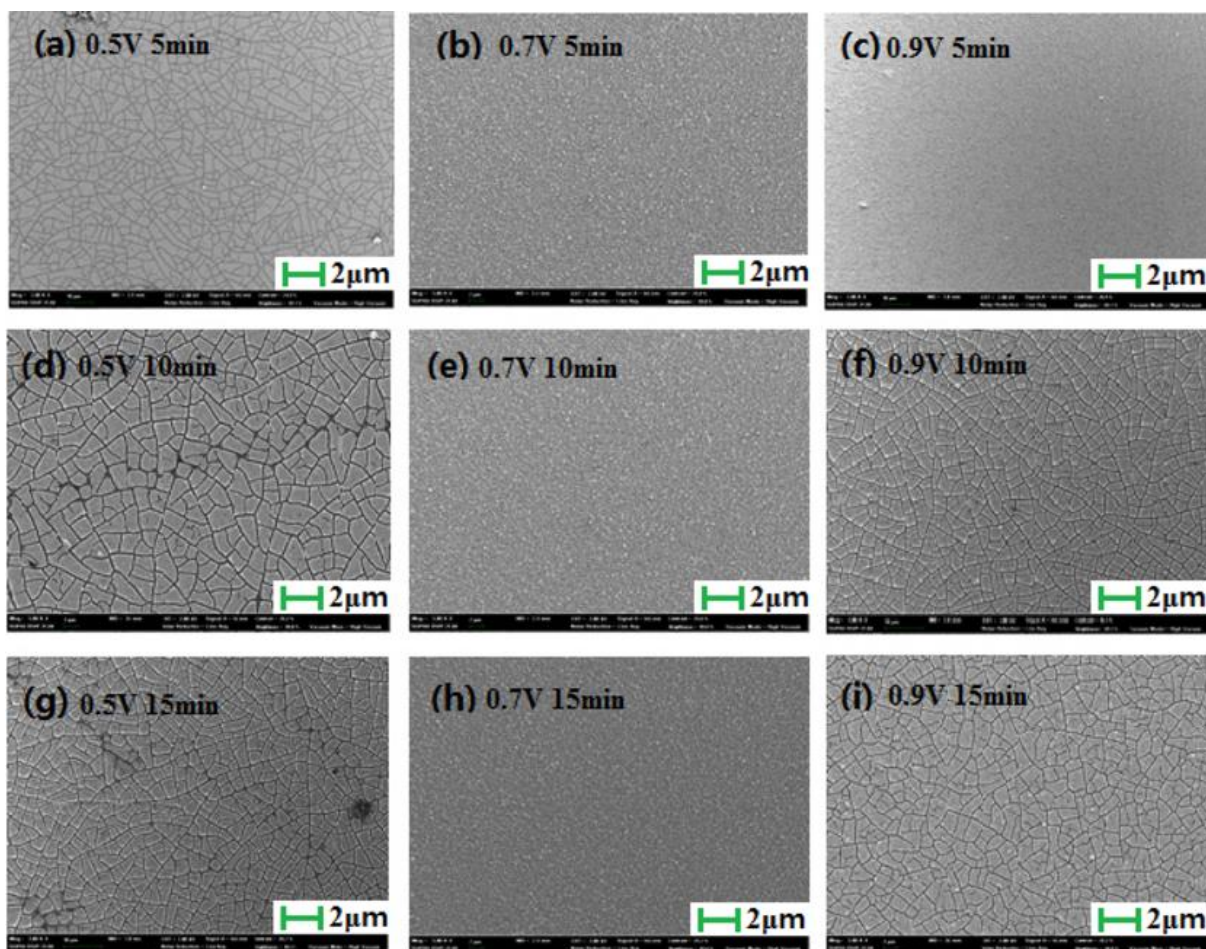
مدت ۳۰ min در دمای ۴۵۰°C قرار گرفتند.

شکل (۳-۲۵) طیف XRD لایه‌های TiO₂ الکتروانباشت شده را در ولتاژهای فعالسازی و زمان‌های انباشت متفاوت نشان می‌دهد. همانگونه که از این طیف‌ها مشاهده می‌شود پیک‌ها اغلب مربوط به فاز بلوری آناتاز هستند و در برخی موارد نیز فاز روتایل نیز دیده می‌شود. در $2\theta \approx 25/4^\circ$ قله‌ی تیزی مشاهده می‌شود و نشان دهنده این است که اندازه بلورک‌ها در فاز آناتاز و ساختار تتراگونال لایه TiO₂ افزایش یافته‌اند. اندازه‌ی بلورک‌ها برای لایه‌های ضخیم‌تر حدود ۱۵nm تخمین زده شده‌اند.



شکل ۳-۲۵- طیف XRD لایه‌ها TiO₂ الکتروانباشت شده تحت زمان و ولتاژ فعالسازی متفاوت [۲۸].

شکل (۳-۲۶) تصاویر SEM لایه‌های TiO₂ انباشت شده روی زیرلایه FTO با ولتاژ فعالسازی ۰/۵، ۰/۷، ۰/۹ و زمان انباشت ۵، ۱۰، ۱۵ min را نشان می‌دهد. همان گونه که از شکل دیده می‌شود تصاویر b,e,h دارای سطوحی یکنواخت و بدون ترک هستند که این بیانگر مشخص شدن شرایط بهینه در این روش انباشت است و همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش ولتاژ فعالسازی و زمان انباشت ضخامت لایه‌ها افزایش می‌یابد.



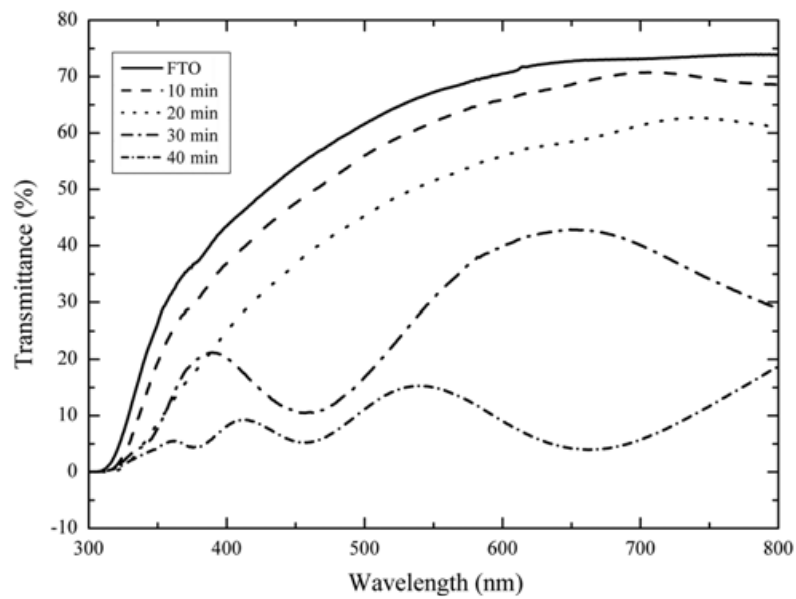
شکل ۳-۲۶- تصاویر SEM لایه‌ها TiO_2 الکتروانباشت شده تحت زمان و ولتاژ فعالسازی متفاوت [۲۸].

شکل (۳-۲۷) طیف عبور لایه‌های TiO_2 الکتروانباشت شده روی زیر لایه FTO در شرایط ولتاژ

فعالسازی ۰/۷V با زمان انباشت ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ min را نشان می‌دهد، همان گونه که مشاهده می‌شود

میزان عبور اپتیکی این لایه‌ها به شدت وابسته به ضخامت آن‌ها می‌باشد یعنی با افزایش ضخامت لایه‌ها

طیف عبور آن‌ها روند کاهشی پیدا می‌کند.



شکل ۳-۲۷- طیف عبور لایه‌های TiO_2 الکتروانپاشت شده با ولتاژ فعالسازی ۰/۷۷ با زمان انباشت‌های متفاوت

۴۰، ۳۰، ۲۰، ۱۰ min [۲۸].

فصل چهارم

مراحل آزمایشگاهی رشد و مشخصه‌یابی لایه‌های نانو

بلوری دی اکسید تیتانیوم و اکسید نیکل

روش‌های به کار گرفته شده در رشد لایه‌های نازک نقشی کلیدی را در تعیین خواص آنها ایفا می‌کنند به طوری که شیوه‌های متفاوت، لایه‌هایی با مورفولوژی، خواص ساختاری و اپتیکی متفاوت نتیجه می‌دهند. دستیابی به لایه‌های نازک با کیفیت مناسب به وسیله کنترل پارامترهای موثر در فرآیند رشد از قبیل دما (دمای رشد و بازپخت)، نوع زیرلایه (آمورف یا بلوری)، زمان فرآیند لایه‌نشانی می‌باشد و... امکان پذیر می‌باشد.

در فرآیند لایه نشانی هنگامی که ذره‌ای به سمت زیرلایه حرکت می‌کند، بسته به سرعت، انرژی و ساختار سطح زیرلایه پدیده‌های مختلفی ممکن است برای آن اتفاق بیفتد. در نتیجه چنین پدیده‌هایی فرآیند شکل‌گیری لایه نازک تحقق می‌یابد. برای تشکیل لایه، ماده اولیه سه مرحله اساسی را طی می‌کند؛ در مرحله اول ماده‌ی اولیه به ذرات اتمی، مولکولی یا یونی تبدیل می‌شوند و در مرحله دوم، فاصله بین منبع تا زیرلایه را طی کرده و در مرحله آخر چگالش ذرات بر روی زیرلایه و تشکیل یک لایه جامد صورت می‌گیرد. هنگامی که ذره به سطح زیرلایه برخورد می‌کند، چند حالت اتفاق می‌افتد:

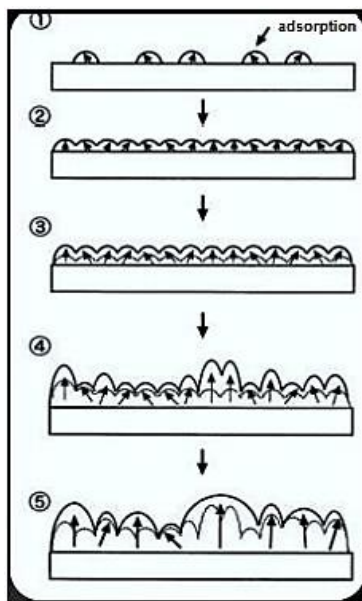
الف) ممکن است به دلیل سرعت عمودی زیاد، دوباره از سطح جدا شود.

ب) ذره ممکن است پس از برخورد به سطح، مولفه عمود بر سطح خود را از دست بدهد و بر روی زیرلایه جذب سطحی فیزیکی یا جذب سطحی شیمیایی شود؛ نام این نوع جذب‌ها بر اساس نوع پیوندها ایجاد شده بین ذره و سطح است که معمولاً در نوع فیزیکی، پیوندها از نوع واندروالس هستند و جذب سطحی شیمیایی از نوع پیوندهای یونی و قطبی می‌باشند. پس از جذب سطحی ذره شروع به حرکت بر سطح می‌کند، این حرکت را مهاجرت یا پخش سطحی می‌نامند. هنگامی که این ذره‌ها در حال حرکتند به یکدیگر برخورد کرده و خوشه‌های اتمی را تشکیل می‌دهند.

ج) با برخورد بیشتر ذره‌ها، خوشه‌ها بزرگتر می‌شوند تا در یک پایداری ترمودینامیکی که اندازه

خوشه از یک مقدار آستانه گذشت، هسته‌ها تشکیل می‌شوند. در مرحله هسته سازی، خوشه سازی کاهش می‌یابد و عمدتاً ذره‌ها به هسته‌ها می‌پیوندند و باعث بزرگتر شدن آن‌ها می‌شوند. با بزرگتر شدن هسته‌ها و به هم پیوستن آن‌ها، جزایر تشکیل می‌شوند.

د) پس از آنکه جزایر از نظر بزرگی به حد بحرانی خود رسیدند، مرحله به هم پیوستگی رخ می‌دهد که در آن جزایر به هم متصل می‌شوند. در این حالت، سطح قسمتی از زیرلایه که پوشیده نشده است، کاهش می‌یابد و فضاها کوچکی بین جزایر به هم پیوسته ایجاد می‌شود که حفره و کانال نامیده می‌شوند. این نوع لایه را لایه‌ی شبکه‌ای متخلخل می‌نامند که در ادامه با پر شدن این حفره و کانال‌ها، یک لایه پیوسته و یکنواخت حاصل می‌شود. شکل (۴-۱) مراحل مختلف تشکیل یک لایه را نشان می‌دهد [۲۹].



شکل ۴-۱: مراحل شکل‌گیری لایه نازک [۲۹].

۴-۲- آماده سازی زیرلایه

پیش از انجام لایه نشانی لازم است سطح زیرلایه از انواع آلودگی‌ها سطحی پاک شود. فرآیند تمیز سازی برای زیرلایه‌ها شیشه - FTO با مقاومت سطحی $15 \Omega\text{cm}^{-2}$ شامل مرحله‌ی به شرح زیر است:

۱- شستشوی زیرلایه‌ها با آب مقطر و مایع شوینده

۲- قرار دادن زیرلایه در محلول آب مقطر و جوشاندن به مدت ۱۰ دقیقه

۳- قرار دادن در حمام اولتراسون آب مقطر به مدت ۱۵ دقیقه

۴- قرار دادن در حمام اولتراسون اتانول به مدت ۱۵ دقیقه

۵- التراسونیک در استون به مدت ۱۵ دقیقه

۶- خشک کردن زیرلایه‌ها

۳-۴- لایه نشانی TiO_2 به روش کندوپاش-DC واکنشگری

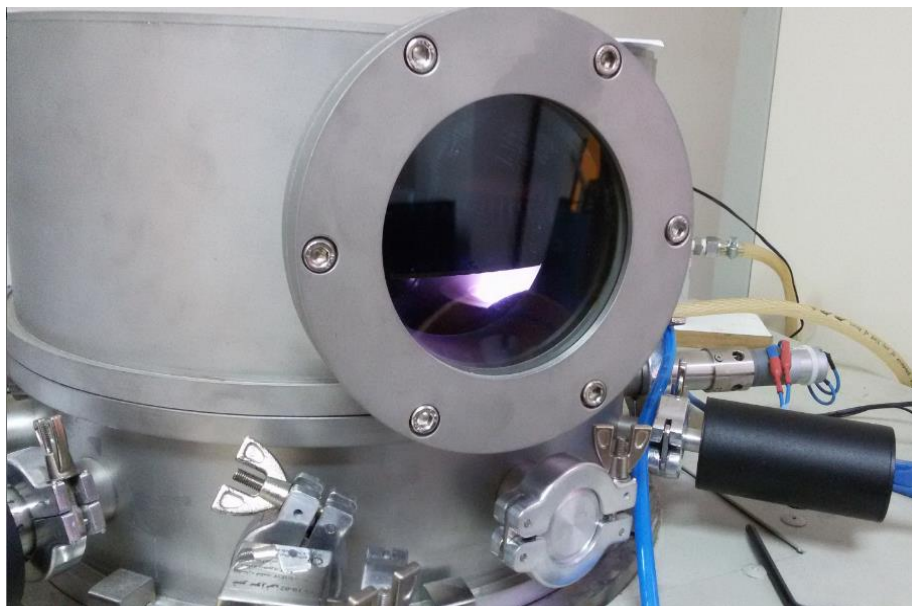
برای لایه نشانی لایه TiO_2 به روش کندوپاش-DC واکنشگری از سامانه کندوپاش سه کاتده یار نیکان صالح موجود در مرکز تحقیق و توسعه نانو مواد پارک علم و فناوری استان سمنان استفاده شد (شکل ۴-۲). برای انجام فرآیند کندوپاش هدف از یک ورقه تیتانیوم به قطر ۵cm و ضخامت ۰/۳mm به عنوان ماده هدف استفاده گردید. سامانه پمپاژی که برای ایجاد خلا در محفظه انباشت، مورد استفاده قرار گرفت متشکل از پمپ‌های چرخشی و پخشی بود و فشار درون محفظه توسط خلا سنج‌ها پیرانی و پنینگ کنترل گردید؛ با استفاده از این سامانه فشار درون محفظه تا حدود 5×10^{-5} torr پایین آورده شد و به عنوان فشار پایه در نظر گرفته شد؛ از دو گاز آرگون و اکسیژن (با خلوص ۹۹/۹۹٪) به ترتیب به عنوان گاز حامل، برای ایجاد پلاسما، و گاز واکنشگری، جهت انجام فرآیند اکسیداسیون، استفاده شد. فاصله زیرلایه تا ماده هدف تیتانیوم فلزی ۵cm تنظیم گردید و فرآیند انباشت در دمای حدود $30^\circ C$ انجام شد به این ترتیب که با استفاده از شیر سوزنی گاز آرگون به محفظه واکنش وارد گردید و گاز اکسیژن نیز با استفاده از کنترل گر شار جرمی (MFC) گاز وارد محفظه شد به طوری که نسبت اکسیژن به آرگون به ترتیب ۴ به ۱ باشد. هنگامی که فشار درون محفظه از پایداری قابل قبولی برخوردار شد منبع تغذیه DC روشن شد و پلاسمایی با توان حدود ۵۰ Watt تولید شد که دارای یکنواختی مناسبی بود. (شکل ۴-۳). فرآیند پیش کندوپاش به مدت ۵ دقیقه بر روی ماده هدف تیتانیوم فلزی توسط

مخلوطی از گازهای اکسیژن و آرگون انجام شد تا آلودگی‌های موجود در سطح تیتانیوم و نیز لایه اکسیدی روی آن از بین بروند، سپس فرآیند لایه نشانی TiO_2 بر روی زیرلایه FTO به مدت ۲ ساعت انجام شد. پس از انجام فرآیند لایه نشانی شار گازهای آرگون و اکسیژن قطع شده و خلأ محفظه به آرامی شکسته شد و نمونه‌های رشد داده شده از سامانه خارج شدند و مورد بررسی و مشخصه یابی قرار گرفتند.



شکل ۴-۲- سامانه کندوپاش سه الکتروده موجود در مرکز تحقیق و توسعه نانو مواد پارک علم و فناوری استان

سمنان



شکل ۴-۳- نمایی از پلاسمای تولید شده هنگام انجام فرآیند لایه نشانی TiO_2 روی زیر لایه FTO به روش کندوپاش-DC واکنشگری.

پارامترهای لایه نشانی بررسی شده لایه دی اکسید تیتانیوم:

✓ اثر دمای بازپخت لایه TiO_2 : 300°C ، 400°C ، 500°C

✓ اثر توان پلاσμα : ۵۰ W ، ۲۰۰ W

✓ اثر زیرلایه : FTO و شیشه

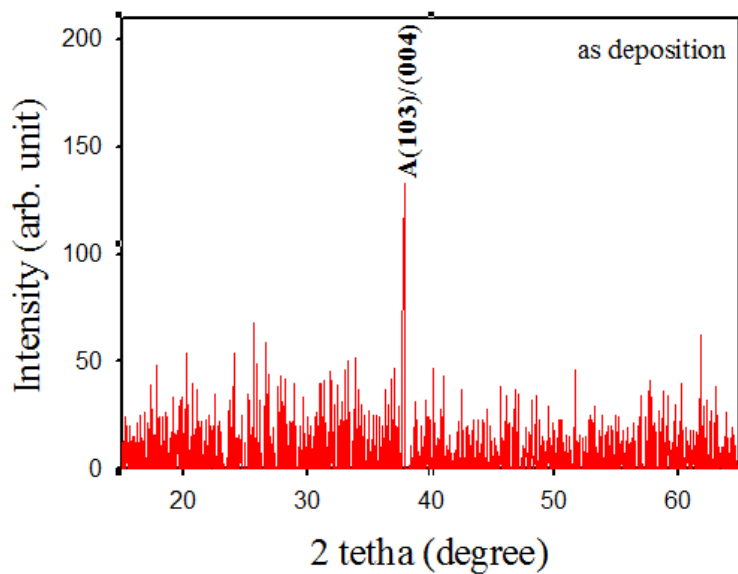
۴-۴ آنالیز لایه‌های TiO_2 رشد داده شده روی FTO به روش کندوپاش

▪ بررسی اثر دمای بازپخت بر ساختار بلوری لایه‌های TiO_2

در این بخش از کار آزمایشگاهی لایه‌ها TiO_2 انباشت شده روی FTO به روش کندوپاش-DC واکنشگری به مدت یک ساعت در دماها متفاوت 300°C ، 400°C و 500°C در هوا بازپخت شدند و از آنها توسط دستگاه پراش پرتو ایکس مدل HD8-Advance Bruker $\text{Cu K}\alpha 1$ موجود در دانشگاه

دامغان آنالیز XRD به عمل آمد.

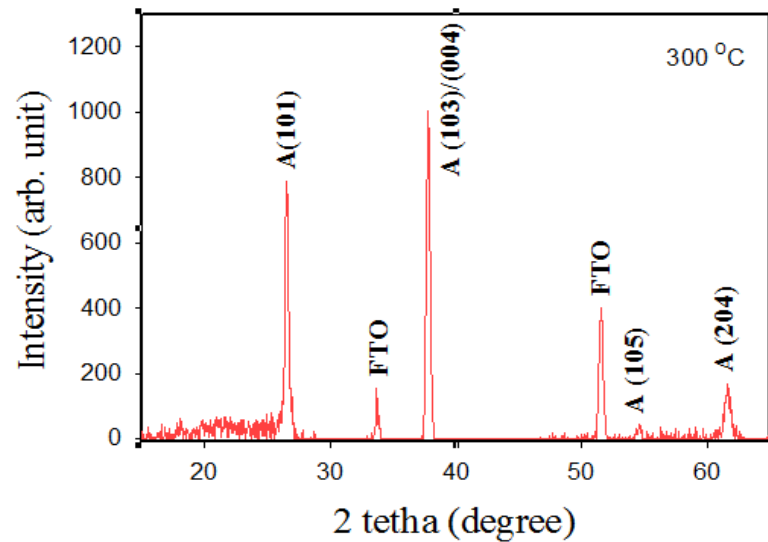
شکل (۴-۴) نشان دهنده طیف XRD لایه TiO_2 به محض انباشت و بدون انجام عملیات حرارتی است. همان گونه که از این طیف مشخص است در $2\theta \approx 37/81^\circ$ یک قله با شدت بسیار کم دیده می‌شود که می‌تواند نشان دهنده در حال شکل گیری بودن ساختار بلوری لایه TiO_2 در فاز آاناتاز و در راستای صفحه ترجیحی (۰۰۴) می‌باشد. اندازه بلورک‌ها با استفاده از رابطه دبای - شرر در حدود 20 nm تخمین زده شد، FWHM در حدود $0/472^\circ$ و نیز فاصله بین صفحات با استفاده از قانون براگ در حدود $2/4\text{ nm}$ تخمین زده شدند؛ چگالی در رفتگی‌ها در حدود $2/5 \times 10^{-3}\text{ nm}^{-2}$ و کرنش سطح سطحی نیز تقریباً $0/111$ تخمین زده شدند.



شکل ۴-۴- طیف XRD لایه TiO_2 بدون عملیات حرارتی را نشان می‌دهد، A نشان دهنده فاز آاناتاز لایه TiO_2 است.

شکل (۵-۴) نشان دهنده طیف XRD لایه TiO_2 است که به مدت یک ساعت، در هوا و در دما 300°C تحت عملیات حرارتی قرار گرفته است. همان گونه که از این طیف مشاهده می‌گردد لایه TiO_2 دارای ساختار بس بلوری تتراگونال در فاز آاناتاز است و نسبت به نمونه بدون عملیات حرارتی قله‌های شاخص بیشتری دارد و نیز شدت قله مشترک در صفحه ترجیحی (۰۰۴) به شدت افزایش یافته است؛ همچنین چهار قله متعلق به فاز آاناتاز در $2\theta \approx 26/50^\circ, 37/82^\circ, 54/68^\circ, 61/69^\circ$ مشاهده می‌شود که

به ترتیب جهت‌های رشد در صفحات ترجیحی (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۱۰۵) و (۲۰۴) را نشان می‌دهند و این قله‌ها بیانگر ساختاری بس بلوری در لایه TiO_2 هستند. اندازه بلورک‌ها این لایه در حدود 28nm ؛ چگالی در رفتگی‌ها در حدود $1/2 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ و کرنش سطح سطحی نیز تقریباً $0/190$ تخمین زده شدند. جدول (۱-۴) ویژگی‌های ساختاری این لایه را به طور خلاصه نشان می‌دهد.

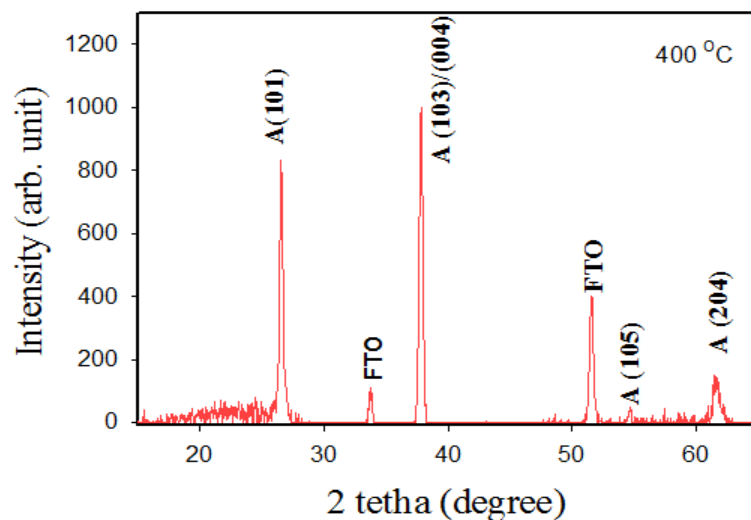


شکل ۴-۵- الگو پراش پرتو ایکس لایه TiO_2 بازیخت شده در هوا و در دمای 300°C را نشان می‌دهد، A بیانگر فاز آناتاز لایه TiO_2 است.

جدول ۴-۱- ویژگی‌های ساختاری لایه نازک TiO_2 بازیخت شده در دمای 300°C به دست آمده از طیف XRD این لایه.

$2\theta^\circ$	فاصله بین صفحات براگ d(nm)	شدت قله (واحد دلخواه)	FWHM (2θ)	کرنش	اندازه بلورک (nm)	اندیس میلر (hkl)
۲۶/۵۰	۳/۳۵	۷۸۷	۰/۲۹۸	۰/۰۷۲	۳۰	(۱۰۱)
۳۷/۸۲	۲/۳۷	۱۰۰۷	۰/۳۵۲	۰/۰۸۳	۲۳	(۰۰۴)
۵۴/۶۸	۱/۶۷	۵۴	۰/۱۷۱	۰/۰۳۸	۵۸	(۱۰۵)
۶۱/۶۹	۱/۵	۶۱	۰/۴۹۱	۰/۱۰۵	۲۱	(۲۰۴)

شکل (۴-۶) نشان دهنده الگو پراش پرتو ایکس لایه TiO_2 است که به مدت یک ساعت، در دمای 400°C و در هوا تحت عملیات حرارتی قرار گرفته است. همان گونه که از این طیف مشاهده می‌گردد لایه TiO_2 دارای ساختار بلوری تتراگونال در فاز آناتاز است و نسبت به نمونه بدون عملیات حرارتی قله‌ها شاخص بیشتری دارد و نیز شدت قله مشترک در (004) به شدت افزایش یافته است؛ همچنین چهار قله متعلق به فاز آناتاز در $2\theta \approx 26/56^\circ, 37/82^\circ, 54/68^\circ, 61/69^\circ$ که به ترتیب جهت‌های رشد در صفحات ترجیحی (101) ، (004) ، (105) و (204) را نشان می‌دهند، دیده می‌شود که بیانگر ساختار بس بلوری تتراگونال در لایه TiO_2 هستند و در مقایسه با نمونه بازپخت شده در دمای 300°C شدت قله‌ها تغییر اندکی داشته است به طوری که در $2\theta \approx 26/56^\circ, 37/82^\circ$ شدت پیک‌ها کاهش قابل شهودی داشته که به معنی کاهش بلورینگی در این دو راستا بر اثر افزایش دمای بازپخت است. اندازه بلورک‌ها در این لایه حدود 36nm چگالی در رفتگی‌ها در حدود $0.7 \times 10^{-3} \text{nm}^{-2}$ و کرنش سطحی نیز تقریباً حدود 0.270 تخمین زده شد، جدول (۴-۲) ویژگی‌ها ساختاری این لایه را به طور خلاصه نشان می‌دهد.

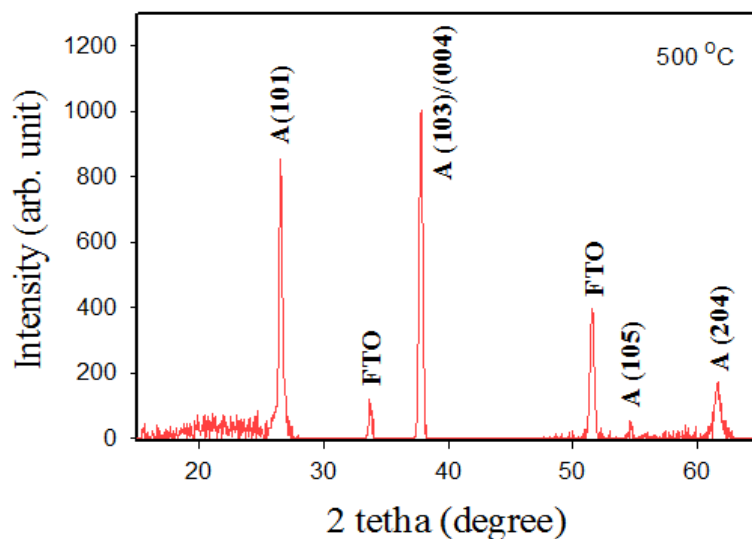


شکل ۴-۶- طیف XRD لایه TiO_2 بازپخت شده در هوا و در دمای 400°C را نشان می‌دهد، A بیانگر فاز آناتاز لایه TiO_2 است.

جدول ۴-۲- ویژگی‌های ساختاری لایه TiO_2 بازپخت شده در دمای 400°C به دست آمده از طیف XRD.

$2\theta^\circ$	فاصله بین صفحات براگ d(nm)	شدت قله (واحد دلخواه)	FWHM (2θ)	کرنش	اندازه بلورک (nm)	اندیس میلر (hkl)
۲۶/۵۶	۳/۳۵	۸۳۵	۰/۳۲۲	۰/۰۷۸	۲۳	(۱۰۱)
۳۷/۸۲	۲/۳۷	۹۹۸	۰/۳۳۳	۰/۰۷۸	۲۷	(۰۰۴)
۵۴/۶۸	۱/۶۷	۵۲	۰/۲۵۸	۰/۰۵۷	۳۲	(۱۰۵)
۶۱/۶۹	۱/۵	۶۱	۰/۵۵۰	۰/۱۱۷	۱۵	(۲۰۴)

شکل (۴-۷) نشان دهنده طیف XRD لایه TiO_2 است که به مدت یک ساعت، در دمای 500°C و در هوا تحت عملیات حرارتی قرار گرفته است. همان گونه که از این طیف مشاهده می‌گردد لایه TiO_2 دارای ساختار بلوری تتراگونال در فاز آناتاز است و نسبت به نمونه فاقد عملیات حرارتی قله‌ها شاخص بیشتری دارد و نیز شدت قله مشترک در (۰۰۴) به شدت افزایش یافته است؛ همچنین چهار قله متعلق به فاز آناتاز در $2\theta^\circ \approx 26/56, 37/82, 54/68, 61/69$ که به ترتیب جهت‌های رشد ترجیحی در صفحات (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۱۰۵) و (۲۰۴) را نشان می‌دهند، دیده می‌شوند که بیانگر ساختاری بس بلوری در لایه TiO_2 هستند و در مقایسه با نمونه بازپخت شده در دمای 300°C و 400°C شدت قله‌ها تغییر اندکی داشته است به طوری که در $2\theta^\circ \approx 26/56, 61/69$ شدت پیک‌ها افزایش قابل شهودی داشته که به معنی افزایش بلورینگی در این دو راستا بر اثر افزایش دمای بازپخت است. اندازه بلورک‌ها در این لایه حدود 40 nm ، چگالی در رفتگی‌ها در حدود $10^{-3} \times 10^3 \text{ nm}^{-2}$ و کرنش سطح سطحی نیز تقریباً $0/326$ تخمین زده شد، جدول (۴-۳) ویژگی‌ها ساختاری این لایه را به طور خلاصه نشان می‌دهد.



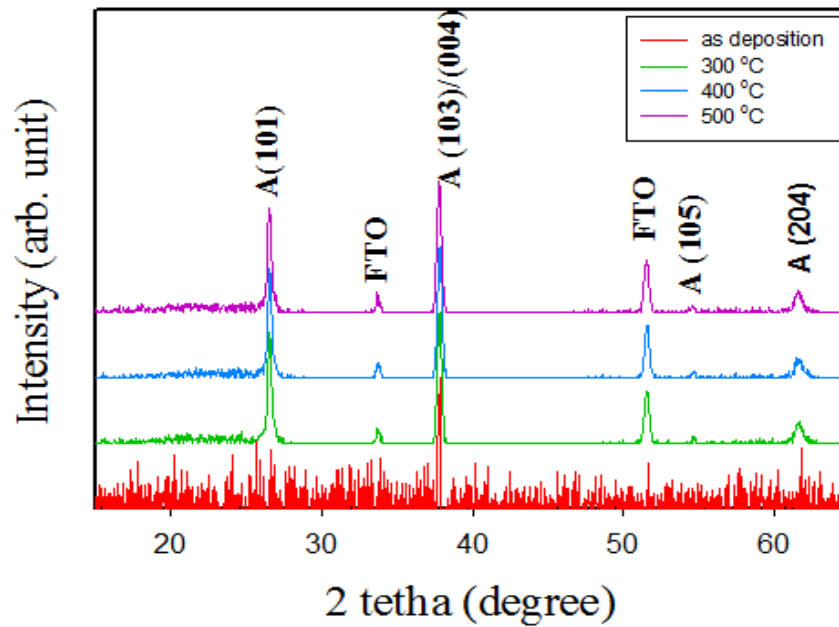
شکل ۴-۷- طیف XRD لایه TiO_2 بازپخت شده در هوا و در دمای 500°C را نشان می‌دهد، A بیانگر فاز آاناتاز لایه TiO_2 است.

جدول ۴-۳- ویژگی‌های ساختاری لایه TiO_2 بازپخت شده در دمای 500°C به دست آمده از طیف XRD.

$2\theta^\circ$	فاصله بین صفحات براگ d(nm)	شدت قله (واحد دلخواه)	FWHM (2θ)	کرنش	اندازه بلورک (nm)	اندیس میلر (hkl)
۲۶/۵۶	۳/۳۵	۸۵۸	۰/۳۳۶	۰/۰۸۱	۲۷	(۱۰۱)
۳۷/۷۶	۲/۳۷	۱۰۰۳	۰/۳۴۰	۰/۰۸۰	۲۷	(۰۰۴)
۵۴/۵۸	۱/۶۸	۵۴	۰/۴۱۱	۰/۰۸۹	۲۴	(۱۰۵)
۶۱/۵۸	۱/۵۰	۱۷۱	۰/۵۱۰	۰/۱۰۹	۱۸	(۲۰۴)

شکل (۴-۸) طیف XRD لایه‌های TiO_2 به محض انباشت و بازپخت شده در دماهای 500°C ، 400°C و 300°C را که به ۱ نرمال شده‌اند را با هم نشان می‌دهد تا به راحتی با یکدیگر قابل قیاس باشند. به طور کلی مشاهده می‌شود که لایه TiO_2 بدون انجام عملیات حرارتی دارای ساختار تتراگونال در فاز آاناتاز است و با انجام عملیات حرارتی در دما 300°C تبدیل به ساختاری بس بلوری با شدت بیشتر، در همان فاز آاناتاز می‌گردد و نیز با افزایش دما بازپخت تا 500°C کرنش سطحی لایه‌ها افزایش

یافته و نیز شدت قله‌ها تغییر می‌کنند که به معنای تغییر در اندازه بلورک‌ها در اثر تغییر دما بازپخت می‌باشد.



شکل ۴-۸- طیف XRD لایه‌ها TiO_2 بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای $300^\circ C$ و $400^\circ C$ و $500^\circ C$.

جدول (۴-۴) ویژگی‌های ساختاری لایه TiO_2 بدون عملیات حرارتی و بازپخت شده در دماها

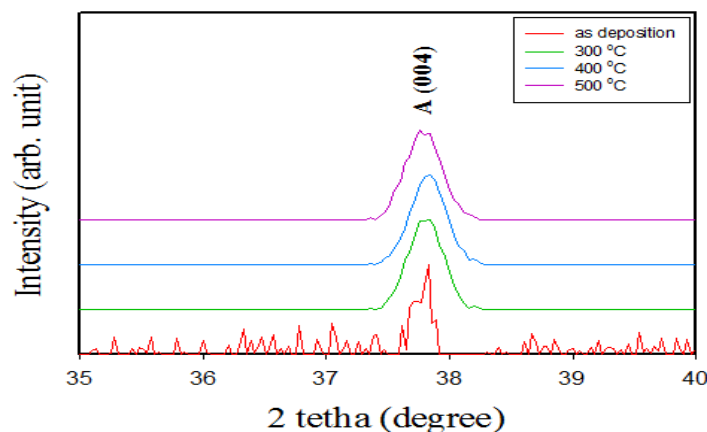
$300^\circ C$ و $400^\circ C$ و $500^\circ C$ را نشان می‌دهد که از طیف‌های XRD شکل (۴-۱۳) استخراج شده‌اند.

جدول ۴-۴- ویژگی‌های ساختاری لایه‌های TiO_2 بدون عملیات حرارتی و بازپخت شده در دماهای $300^\circ C$ ، $400^\circ C$ و

$500^\circ C$ و $300^\circ C$.

دما بازپخت ($^\circ C$)	اندازه بلورک (nm)	چگالی در رفتگی‌ها (nm^{-2})	کرنش
بدون بازپخت	۲۰	$2/5 \times 10^{-3}$	۰/۱۱۱
۳۰۰	۲۸	$1/2 \times 10^{-3}$	۰/۱۹۰
۴۰۰	۳۶	$0/7 \times 10^{-3}$	۰/۲۷۰
۵۰۰	۴۰	$0/6 \times 10^{-3}$	۰/۳۲۶

نکته قابل توجه، عدم تغییر در فاز آناناز بلورها در راستاهای رشد $2\theta \approx 26^\circ, 37^\circ / 38^\circ, 54^\circ, 62^\circ$ برای لایه‌ها بعد از بازپخت و نیز افزایش اندازه بلورک‌ها در اثر افزایش دمای بازپخت از حدود 20 nm به 28 nm و 36 nm و 40 nm به ترتیب برای نمونه بدون بازپخت و بازپخت شده در دماها 300°C ، 400°C و 500°C می‌باشد؛ اما نکته جالب‌تر در $2\theta \approx 37^\circ / 38^\circ$ است که برای بررسی آن طیف XRD لایه‌ها TiO_2 بهنجار شده به 1 در شکل (4-9) با بزرگنمایی بیشتر نشان داده شده است. همان گونه که از این طیف‌ها پیداست لایه TiO_2 بدون عملیات حرارتی در 2θ بین $37^\circ, 38^\circ$ دارای یک قله است که در قله آن یک انشقاق دیده می‌شود به طوری که قله بزرگتر آن به سمت 38° و قله کوچکتر به سمت 37° است، با بازپخت لایه در دما 300°C از شدت این انشقاق کاسته شده است اما همچنان وجود دارد و بازپخت در دما 400°C باعث از بین رفتن این انشقاق شده است اما بازپخت در دما 500°C باعث وجود آمدن مجدد این انشقاق شده است با این تفاوت که این بار قله بزرگتر به سمت 37° و قله کوچکتر به سمت 38° سوق پیدا کرده‌اند؛ این پدیده نشان دهنده یک انتقال به سمت 2θ کمتر است که باعث افزایش اندازه بلورک‌ها می‌شود و منشأ آن بازپخت و افزایش دما بازپخت لایه TiO_2 است. این پدیده در واقع نشان دهنده تغییر راستای رشد لایه TiO_2 از صفحه (004) به صفحه (103) در اثر افزایش دما بازپخت می‌باشد.



شکل 4-9- طیف XRD لایه‌های TiO_2 بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای 300°C ، 400°C و 500°C در 40° -

$$2\theta = 35$$

▪ بررسی اثر دمای بازپخت بر مورفولوژی سطح لایه‌ها TiO_2

در این بخش از کار آزمایشگاهی لایه‌ها TiO_2 رشد داده شده روی FTO به روش کندوپاش - DC واکنشگری، به مدت یک ساعت در دماهای متفاوت 300°C ، 400°C و 500°C در هوا بازپخت شدند و از آن‌ها به وسیله میکروسکوپ الکترون روبشی موجود در دانشگاه علم و صنعت ایران آنالیز SEM به عمل آمد.

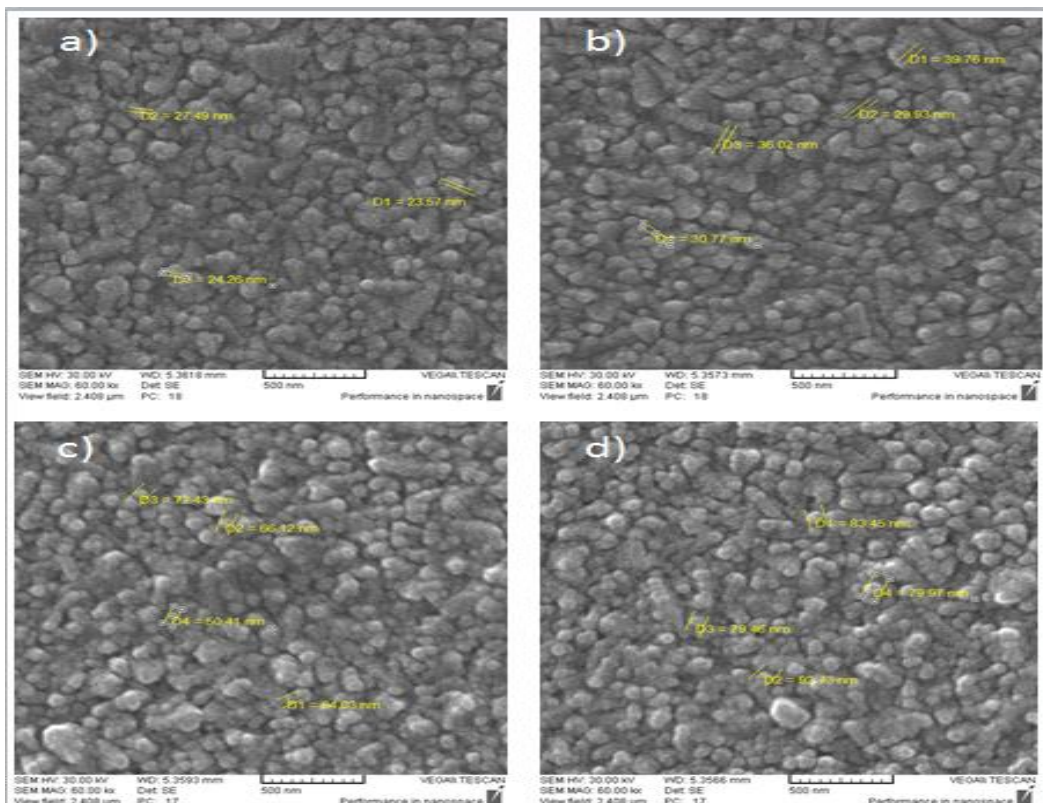
شکل (۴-۱۰) تصاویر SEM لایه‌ها TiO_2 رشد داده شده بر سطح FTO را به روش کندوپاش - DC واکنشگری نشان می‌دهد. این تصاویر حاصل از خروج پرتو الکترون‌ها ثانویه هستند که توسط آشکار ساز الکترون ثانویه آشکار سازی شده‌اند و اطلاعاتی در خصوص مورفولوژی و توپوگرافی لایه‌ها را تا عمقی در حدود 10 nm می‌دهند. تصویر "الف" متعلق به لایه TiO_2 بدون عملیات حرارتی می‌باشد و تصاویر "ب"، "ج" و "د" نیز تصاویر SEM لایه‌ها TiO_2 بعد از بازپخت به مدت یک ساعت در هوا و به ترتیب در دما 500°C ، 400°C و 300°C هستند؛ همانگونه که از این تصاویر پیدا است تمامی لایه‌های TiO_2 دارای ساختار بلوری یکنواخت هستند که با بازپخت و نیز افزایش دما بازپخت از 300°C تا 500°C شکل ساختاری کلی آن‌ها بدون تغییر باقی می‌ماند که با اطلاعات به دست آمده از طیف‌ها XRD این لایه‌ها مبنی بر عدم تغییر فاز آاناتاز تحت عملیات حرارتی در توافق است.

تصویر "الف" برای لایه بدون بازپخت، نشان می‌دهد که این لایه دارای ساختار بلوری تقریباً یکنواختی است که اندازه دانه‌ها آن در حدود 25 nm هستند و بر روی بستر FTO به طور تقریباً یکنواختی رشد کرده‌اند؛ فضاهایی خالی بین بلورها نیز مشاهده می‌گردد که برای ورود و خروج یون‌ها جهت انجام فرآیند ریداکس، رنگی و بی‌رنگ شدن لایه‌ها هنگام اعمال پتانسیل خارجی، مطلوب هستند. تصویر "ب" برای لایه بازپخت شده در دما 300°C ، نشان می‌دهد که این لایه نیز دارای ساختار بلوری است که به طور تقریباً یکنواختی بر روی سطح رشد کرده‌اند و نسبت به لایه بدون بازپخت اندازه

دانه‌ها تا حدود ۳۵nm افزایش یافته است و تراکم آن‌ها نیز بیشتر شده است.

تصویر "ج" برای لایه بازپخت شده در دما 400°C نشان دهنده لایه‌ای با ساختار متراکم‌تر نسبت به لایه‌ها قبل است که به طور تقریباً یکنواختی بر روی سطح رشد کرده‌اند و اندازه دانه‌ها نیز در حدود ۶۰nm می‌باشد و نسبت به دو لایه قبل ناهمواری سطح لایه به طور محسوسی افزایش یافته است.

تصویر "د" برای لایه بازپخت شده در دما 500°C نشان دهنده لایه‌ای یکنواخت و با تراکم بالا، بیشتر از لایه‌ها قبلی، است که اندازه دانه‌ها آن تا حدود ۸۰nm افزایش یافته است؛ فضا خالی بین بلورها نیز به طور قابل توجهی کاهش پیدا کرده است که با افزایش اندازه بلورها همراه است و نیز سطح این لایه نسبت به سایر لایه‌ها بیشترین مقدار ناهمواری را دارد.



شکل ۴-۱۰- تصاویر SEM لایه‌ها TiO_2 (الف) بدون عملیات حرارتی و بازپخت شده در دما متفاوت (ب) 300°C ، (ج)

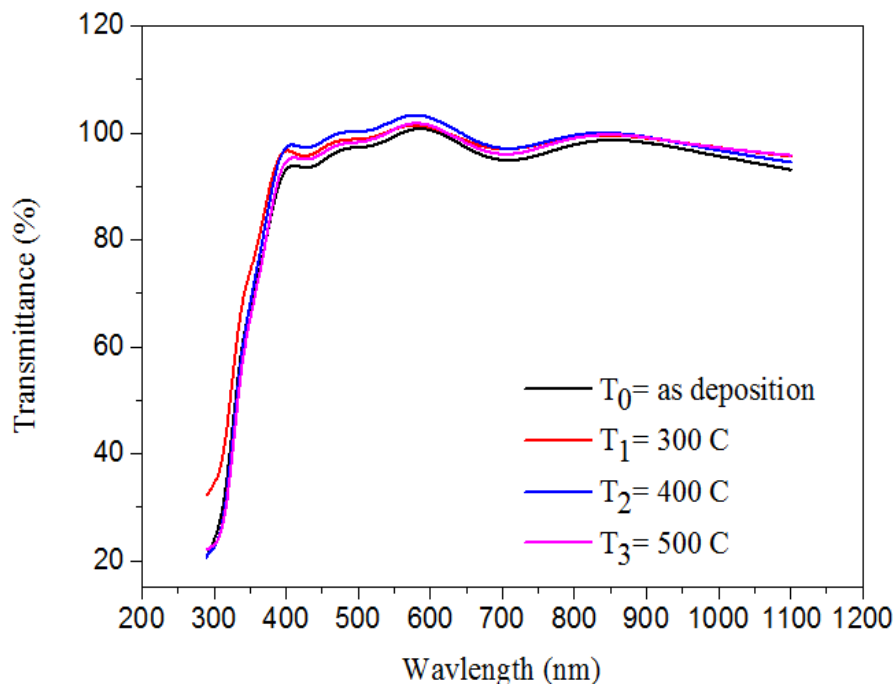
400°C ، (د) 500°C .

به طور کلی از این تصاویر SEM مشاهده می‌شود که تمامی لایه‌ها دارای ساختار بلوری یکنواختی هستند که با بازپخت آن‌ها و افزایش دما بازپخت اندازه دانه‌ها بزرگتر شده، فضای خالی بین آن‌ها کاهش پیدا کرده و ناهمواری سطح نیز افزایش یافته است که این پدیده‌ها را می‌توان بر اثر نزدیک شدن دانه‌ها روی سطح به یکدیگر و چسبیدنشان به هم دانست که سبب افزایش اندازه دانه‌ها و نیز کاهش فضای خالی بین آن‌ها می‌شود که به سبب افزایش دما بازپخت رخ می‌دهد.

▪ بررسی اثر دمای بازپخت بر خواص اپتیکی لایه‌های TiO_2

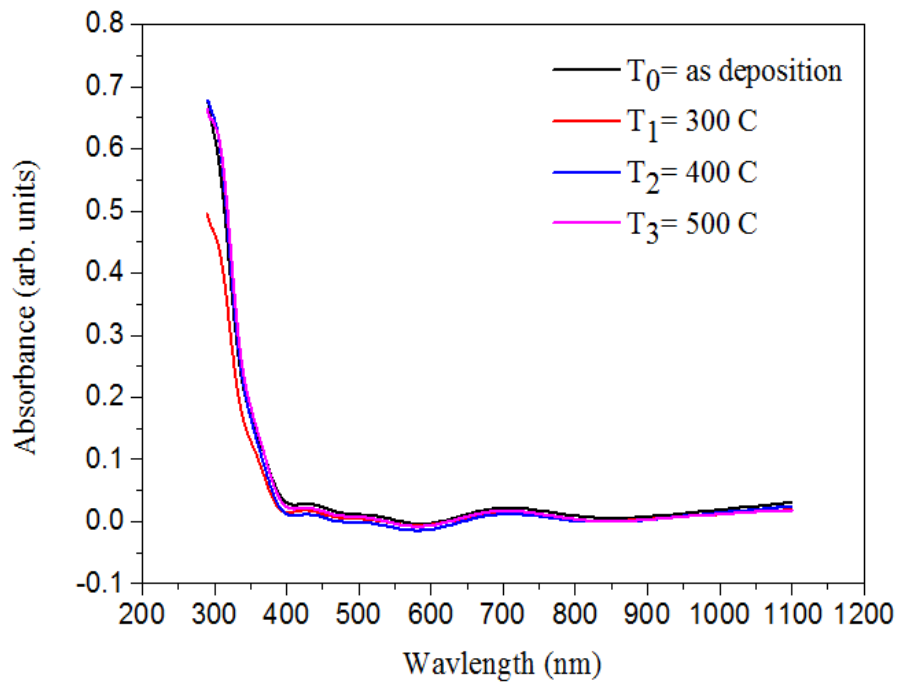
خواص اپتیکی لایه‌های TiO_2 انباشت شده به روش کندوپاش - DC واکنشگری، توسط دستگاه اسپکتروفتومتر Shimadzu (UV-1800) موجود در آزمایشگاه آنالیز اپتیکی دانشگاه صنعتی شاهرود مورد بررسی قرار گرفت.

شکل (۴-۱۱) طیف عبور لایه‌های TiO_2 انباشت شده به روش کندوپاش - DC واکنشگری که به مدت یک ساعت در هوا و در سه دمای متفاوت $300^\circ C$ ، $400^\circ C$ و $500^\circ C$ بازپخت شدند را در بازه‌ی طول موجی $1100\text{nm} - 290\text{nm}$ بر حسب درصد نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که تمام نمونه‌ها در محدوده طول موج $1100\text{nm} - 400\text{nm}$ (محدوده دیدگانی و فرو سرخ) از میزان عبور بالایی برخوردارند و شفاف هستند ولی در محدوده طول موجی $400\text{nm} - 290\text{nm}$ (محدوده فرابنفش) از میزان عبور نمونه‌ها به شدت کاسته می‌شود که نشان دهنده عدم شفافیت نمونه‌ها در این محدوده است. همچنین ملاحظه می‌شود که بازپخت نمونه‌ها به میزان بسیار اندکی بر عبور نمونه‌ها در محدوده طول موج $1100\text{nm} - 400\text{nm}$ اثر گذاشته است و نیز همه نمونه‌ها روند کلی تغییرات عبورشان یکسان است.



شکل ۴-۱۱- طیف‌های عبور لایه‌های TiO_2 بدون بازپخت و بازپخت شده در سه دمای متفاوت 300°C ، 400°C و 500°C

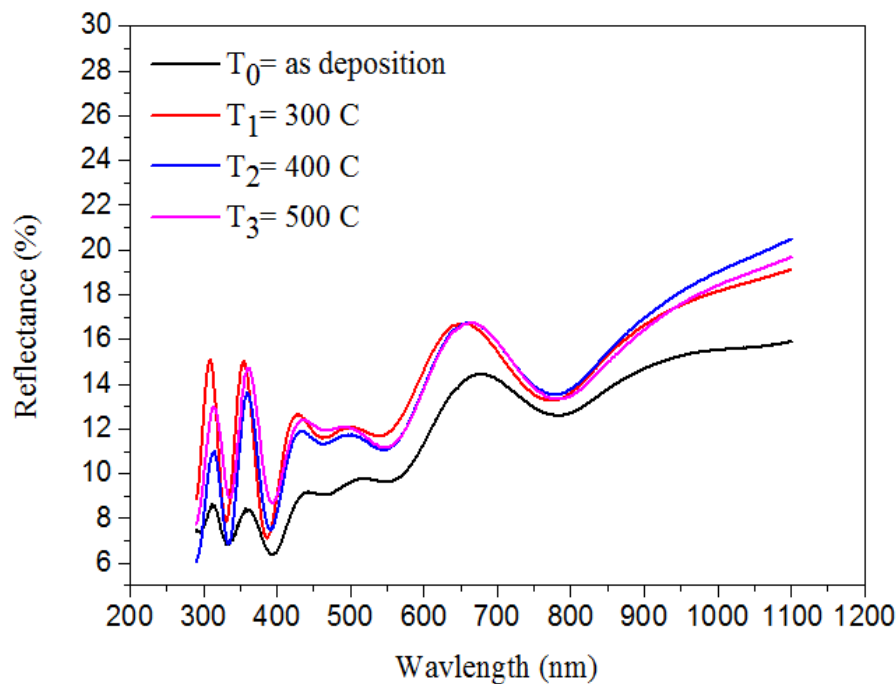
شکل (۴-۱۲) طیف جذب لایه‌های TiO_2 انباشت شده به روش کندوپاش-DC واکنشگری و بازپخت شده در سه دمای متفاوت 300°C ، 400°C و 500°C را در بازه طول موجی 1100nm - 290nm بر حسب واحد دلخواه نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که تمام لایه‌ها در محدوده طول موجی 1100nm - 400nm (محدوده مرئی و مادون قرمز) از جذب کمی برخوردارند و شفافیت بسیار بالایی دارند ولی در محدوده طول موجی 400nm - 290nm (محدوده فرابنفش) میزان جذب لایه‌ها به شدت افزایش می‌یابد که نشان دهنده عدم شفافیت نمونه‌ها به دلیل جذب بالا در این محدوده است. همچنین ملاحظه می‌شود که بازپخت لایه‌ها و افزایش دمای بازپخت آن‌ها 300°C ، 400°C و 500°C تاثیر چندانی بر میزان جذب لایه‌ها ندارد و نیز همه لایه‌ها روند کلی تغییرات جذبشان یکسان است. نتایج حاصل از تغییرات در طیف جذب لایه‌ها با نتایج حاصل از طیف عبور لایه‌ها (شکل ۴-۱۰) توافق بسیار خوبی دارند و مکمل یکدیگر هستند.



شکل ۴-۱۲- طیف‌های جذب لایه‌های TiO_2 بدون بازپخت و بازپخت شده در سه دمای 300°C ، 400°C و 500°C

۵۰۰

شکل (۴-۱۳) طیف بازتاب آینه‌ای لایه‌های TiO_2 انباشت شده به روش کندوپاش-DC واکنشگری و بازپخت شده در سه دمای متفاوت 300°C ، 400°C و 500°C را در بازه طول موجی $1100\text{ nm} - 290\text{ nm}$ بر حسب درصد نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که تمام نمونه‌ها روند بازتاب کلی یکسانی دارند و بازتاب همه آن‌ها کم بوده و به طور کلی زیر ۲۰٪ است. همچنین دیده می‌شود که بازپخت نمونه‌ها باعث افزایش میزان بازتاب لایه‌ها نسبت به حالت بازپخت نشده، گردیده است. کاهش در میزان بازتاب بیانگر شفافیت نمونه‌ها می‌باشد که هدف ما در این پروژه نیز همین است.

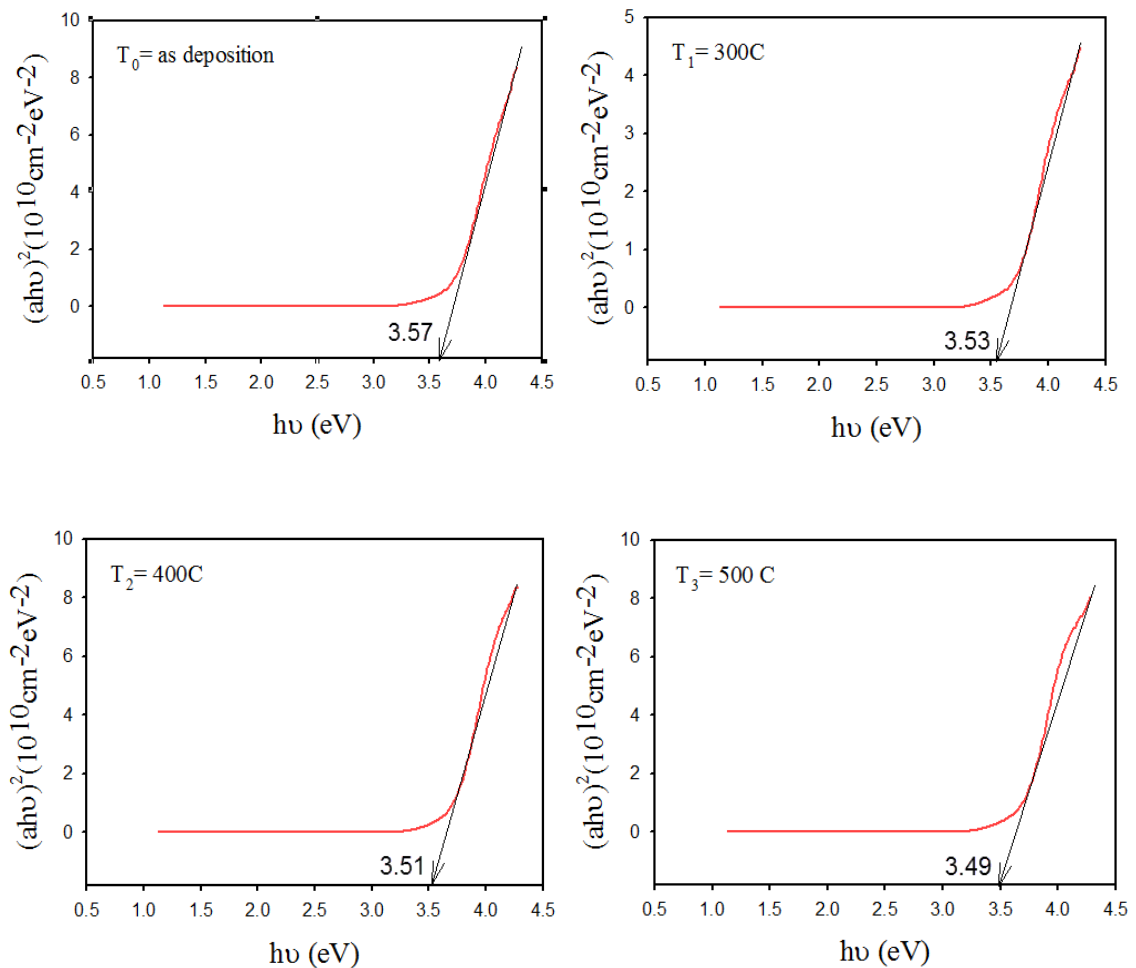


شکل ۴-۱۳- طیف‌های بازتاب لایه‌های FTO/TiO₂ بدون بازپخت و بازپخت شده در سه دمای ۳۰۰ °C، ۴۰۰ °C، ۵۰۰ °C

▪ بررسی اثر دمای بازپخت بر گاف نواری اپتیکی لایه‌ها TiO₂

شکل (۴-۱۴) گاف نواری اپتیکی لایه‌های TiO₂ انباشت شده به روش کندوپاش-DC واکنشگری را نشان می‌دهد که با استفاده از رابطه $(\alpha h\nu)^m = A(h\nu - E_g)$ رسم شده است، در این رابطه مقدار $m=2$ انتخاب شده است که دلیل آن مستقیم بودن گاف نواری لایه‌ها TiO₂ رشد داده شده می‌باشد. همان گونه که مشاهده می‌شود گاف نواری اپتیکی لایه‌ها TiO₂ انباشت شده و بازپخت شده در دماها ۳۰۰ °C، ۴۰۰ °C و ۵۰۰ °C تقریباً همگی در حدود ۳/۵eV هستند، با این حال با نگاهی دقیق‌تر به این مقادیر دیده می‌شود که با افزایش دمای بازپخت گاف نواری اپتیکی لایه‌های TiO₂ (از ۳/۵۷eV برای لایه بدون عملیات حرارتی به ۳/۵۳eV برای لایه بازپخت شده در دما ۳۰۰ °C و ۳/۵۱eV برای لایه بازپخت شده در دمای ۴۰۰ °C و ۳/۴۹eV برای لایه انباشت شده در دما ۵۰۰ °C) کاهش یافته است که این امر با نتایج بدست آمده از طیف‌های جذب و عبور لایه‌ها، اشکال (۴-۱۱، ۴-۱۲)، یعنی تغییر

بسیار کم در میزان جذب و عبور نمونه‌ها در توافق است. کاهش در میزان گاف نواری اپتیکی همراه با افزایش اندازه بلورک‌های به دست آمده از طیف‌های پراش پرتو ایکس می‌تواند بیانگر وقوع پدیده محدودیت کوانتومی باشد.



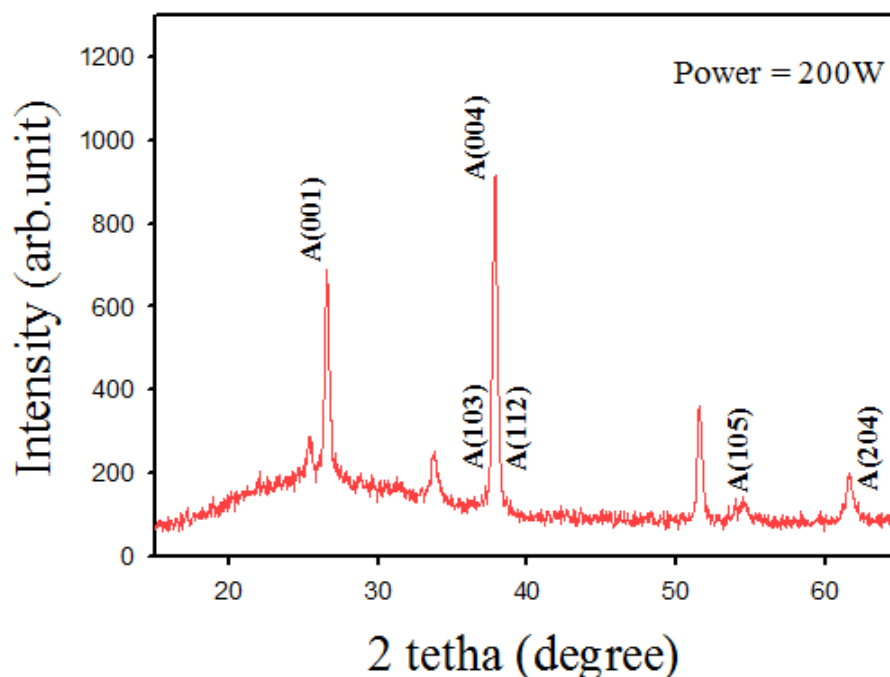
شکل ۴-۱۴- گاف نواری اپتیکی لایه‌ها TiO_2 : بدون بازپخت و بازپخت شده در سه دمای متفاوت 300°C ، 400°C و 500°C .

▪ بررسی اثر توان پلاسما بر لایه‌های TiO_2

در این بخش از کار آزمایشگاهی به منظور رشد لایه TiO_2 همانند آزمایشات قبلی از روش کندوپاش-DC واکنشگری و با نسبت اکسیژن به آرگون به ترتیب ۴ به ۱ و روندی که در قسمت قبل

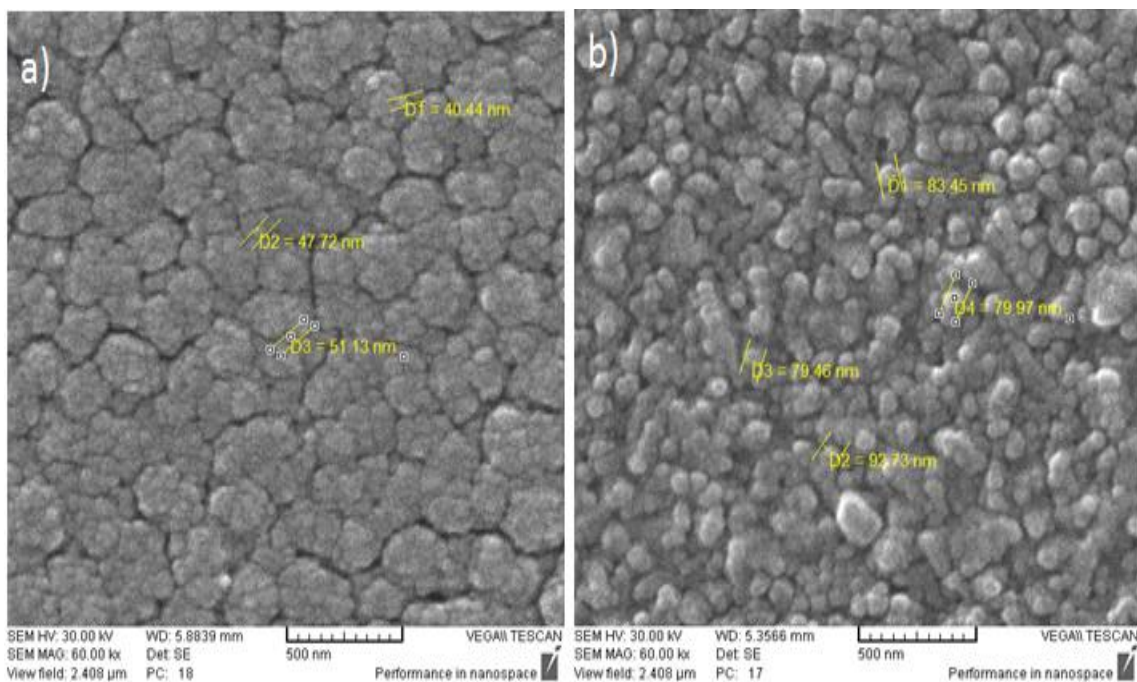
توضیح داده شد استفاده شد با این تفاوت که این بار به جای توان ۵۰W از توان ۲۰۰W استفاده شد و بعد از اتمام زمان انباشت (۲ساعت) نمونه‌ها در هوا به مدت یک ساعت و در دمای ۵۰۰°C بازپخت شدند و برای بررسی خواص این لایه‌ها از آن‌ها آنالیزها UV-Vis، XRD و SEM به عمل آمد.

شکل ۴-۱۵- طیف XRD لایه TiO_2 رشد داده شده روی زیرلایه FTO، با توان پلاسما ۲۰۰W که به مدت یک ساعت در هوا و در دما ۵۰۰ C° بازپخت شده است را نشان می‌دهد. همان گونه که در این طیف مشاهده می‌شود لایه TiO_2 با فاز آناتاز در راستای صفحات ترجیحی (۰۰۱)، (۱۰۳)، (۰۰۴)، (۱۱۲)، (۱۰۵) و (۲۰۴) بر روی سطح FTO رشد کرده است که وجود این راستاهای رشد بیانگر بس بلوری بودن این لایه هستند؛ همچنین این لایه دارای ساختار تتراگونال با ثابت‌های شبکه $a = b = ۳/۷۸$ و $c = ۹/۵$ و زوایای فضایی $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ می‌باشد. اندازه بلورک‌ها در حدود ۲۲nm، چگالی دررفتگی‌ها در حدود $۲ \times 10^{-۳} \text{ nm}^{-2}$ و کرنش سطحی لایه در حدود ۰/۳۳۰ تخمین زده شد. مقایسه این طیف با طیف XRD لایه TiO_2 رشد داده شده با توان ۵۰W و بازپخت شده در شرایط یکسان (شکل ۴-۷) به وضوح نشان می‌دهد که قله‌ها مربوط به $2\theta \approx 37^\circ, 38^\circ, 39^\circ$ با توان ۲۰۰W به تازگی به وجود آمده‌اند در صورتی با توان ۵۰W فقط یک پیک در $2\theta \approx 38^\circ$ مشاهده شد که دارای انشقاق بود.



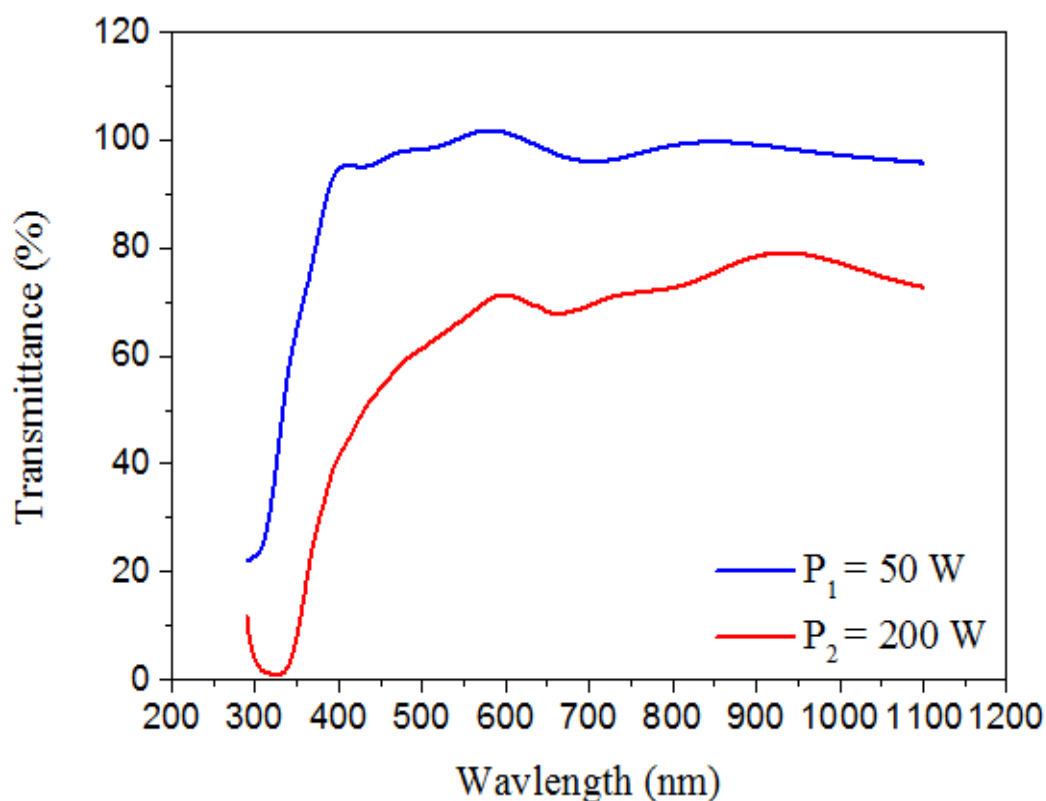
شکل ۴-۱۵- طیف XRD لایه TiO_2 رشد داده شده روی FTO با توان پلاسما ۲۰۰W که به مدت یک ساعت در هوا و در دما 500°C بازپخت شده است.

شکل (۴-۱۶) تصویر SEM لایه TiO_2 رشد داده شده در توان ۲۰۰W و بازپخت شده در دما 500°C را نشان می‌دهد. همانگونه که از این تصویر مشاهده می‌شود این لایه دارای سطحی یکنواخت و هموار می‌باشد و اندازه دانه‌ها در حدود ۴۵nm هستند. فضای خالی بین دانه‌ها بسیار کم است که این امر بیانگر وجود ساختاری فشرده است. با مقایسه این تصویر با تصویر لایه رشد داده شده با توان ۵۰W و بازپخت شده در دما 500°C به وضوح مشاهده می‌شود که سطح لایه تولید شده در توان ۲۰۰W دارای تعداد دانه‌ها بیشتر، یعنی چگالی ذرات بیشتر است که در اثر افزایش توان پلاسما رخ داده است و بازپخت لایه در دما 500°C سبب به هم پیوستگی آن‌ها شده و سطحی به مراتب هموارتر، یکنواخت‌تر و فشرده‌تر را به وجود آورده است. همچنین کاهش اندازه دانه‌ها را در مقایسه با لایه رشد داده شده با توان ۵۰W، می‌توان به افزایش نرخ انباشت نسبت داد که در اثر افزایش توان رخ می‌دهد و اتم‌های کندوپاش شده هنگام فرآیند نهشت روی سطح FTO زمان لازم برای ایجاد بلورها بزرگتر را ندارند.



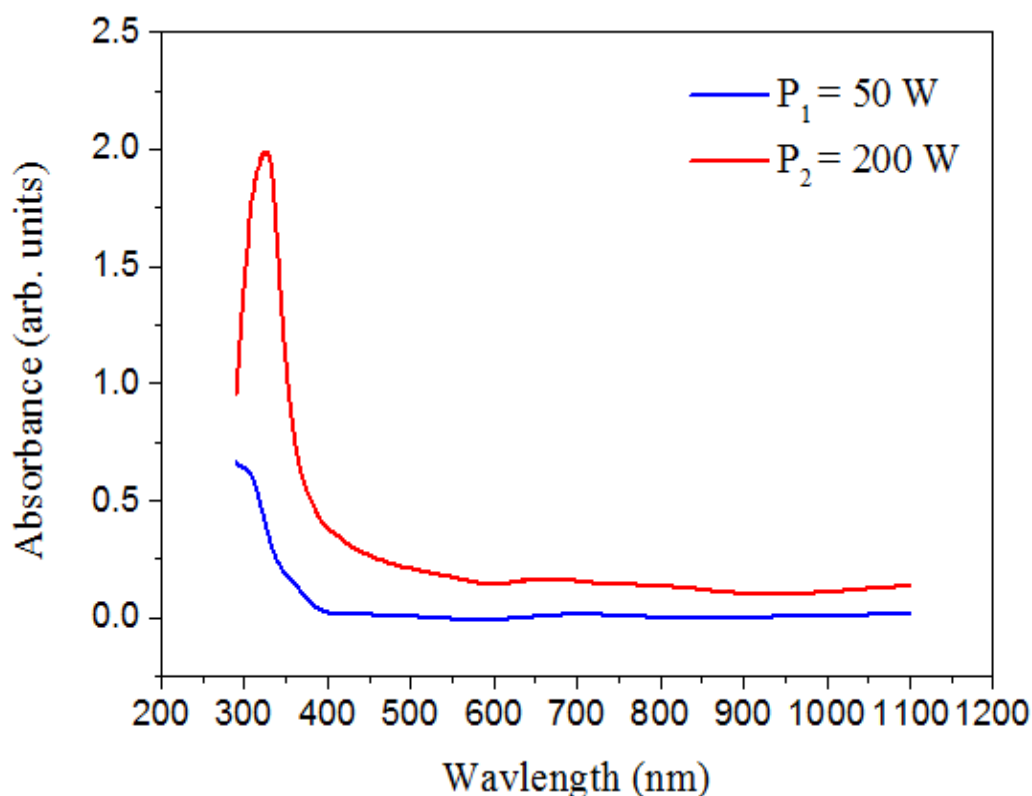
شکل ۴-۱۶- تصاویر SEM لایه TiO_2 رشد داده شده روی FTO با توان الف (200 W , ب) 50 W و بازپخت شده در دما 50°C .

شکل (۴-۱۷) طیف عبور لایه‌های TiO_2 رشد داده شده روی FTO با توان‌های 50 W و 200 W را نشان می‌دهد. همانگونه که از این طیف‌ها مشاهده می‌شود افزایش توان باعث کاهش شفافیت لایه‌ها به مقداری در حدود ۲۰٪ و نیز یک جا به جایی به سمت طول موج‌های بزرگتر شده است که به معنای کاهش لبه جذب اپتیکی می‌باشد، همچنین شیب تند کاهشی که در طیف عبور نمونه 50 W مشاهده می‌شود در نمونه 200 W تعدیل شده است؛ با این حال شکل کلی طیف‌ها که بیانگر نحوه تغییرات عبور این ماده در اثر افزایش توان می‌باشد تغییر نکرده است.



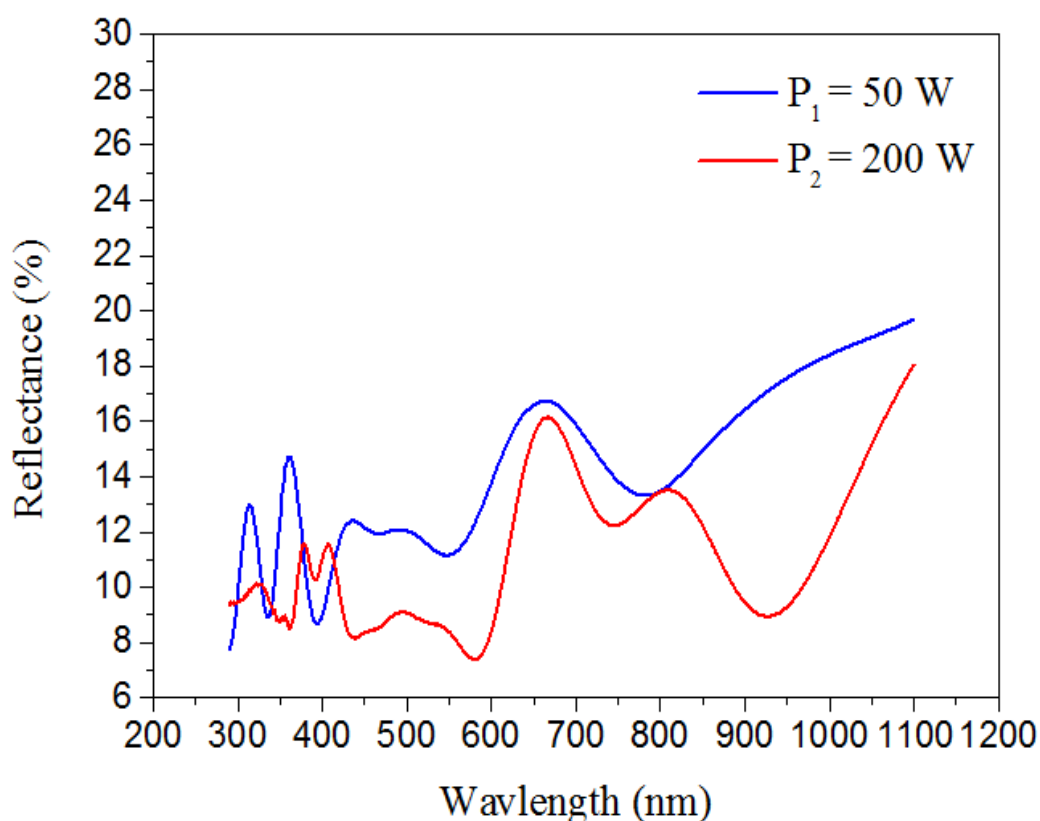
شکل ۴-۱۷- طیف‌های عبور لایه‌ها TiO_2 رشد داده شده روی FTO با توان‌ها 50 W و 200 W و بازپخت شده در دما 500°C .

شکل (۴-۱۸) طیف جذب لایه TiO_2 رشد داده شده روی FTO با توان‌ها 50 W و 200 W را نشان می‌دهد. همانگونه که از این طیف‌ها مشاهده می‌شود افزایش توان باعث افزایش مقدار جذب لایه‌ها و نیز یک جا به جایی به سمت طول موج‌های بزرگتر شده است؛ با این حال شکل کلی طیف‌ها که بیانگر نحوه تغییرات جذب این ماده در اثر افزایش توان می‌باشد تغییر نکرده است.



شکل ۴-۱۸- طیف‌های جذب لایه‌های TiO_2 رشد داده شده روی FTO با توان‌ها 50 W و 200 W و بازیخت شده در دما 500°C .

شکل (۴-۱۹) طیف بازتاب لایه TiO_2 رشد داده شده روی FTO با توان‌های 50 W و 200 W را نشان می‌دهد. همانگونه که از این طیف‌ها مشاهده می‌شود افزایش توان باعث کاهش مقدار بازتاب لایه‌ها و نیز یک جا به جایی به سمت طول موج‌ها بزرگتر شده است؛ با این حال شکل کلی طیف‌ها که بیانگر نحوه تغییرات بازتاب این ماده می‌باشد در اثر افزایش توان پلاسما تغییر نکرده است و روند کلی دو طیف یکسان است.

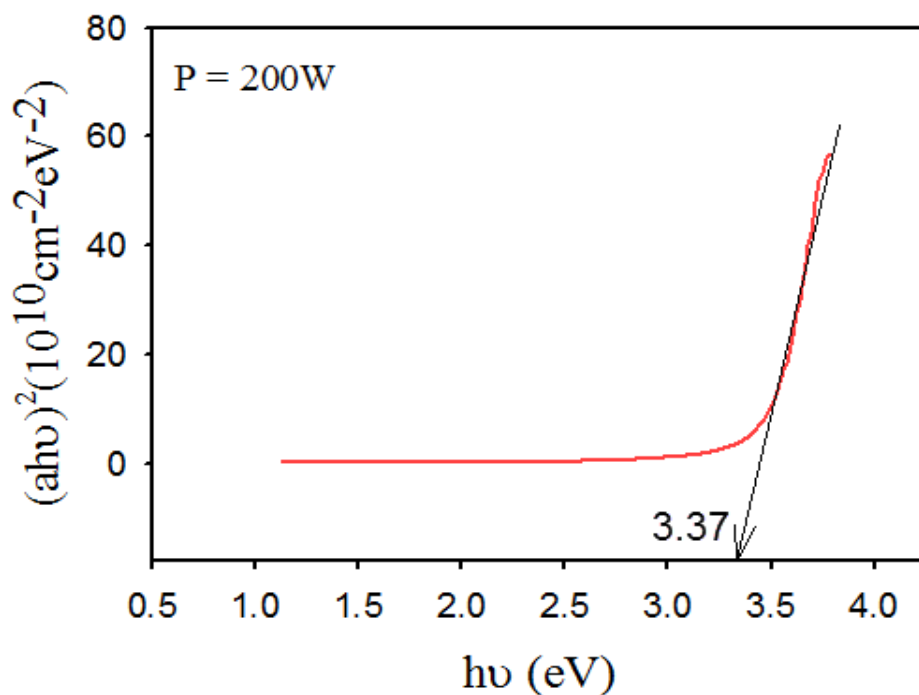


شکل ۴-۱۹- طیف‌های بازتاب لایه‌ها FTO/TiO₂ رشد داده شده با توان‌ها ۵۰W و ۲۰۰W و بازیخت شده در دمای ۵۰۰°C

به طور کلی با توجه عدم تغییر در شکل طیف‌های عبور، جذب و بازتاب لایه رشد داده شده با توان ۲۰۰W نسبت به لایه رشد داده شده با توان ۵۰W می‌توان اینگونه استنباط کرد که ساختار فازی لایه‌ها تغییری نکرده است که با نتایج حاصل از طیف پراش پرتو ایکس این لایه‌ها در تطابق است.

شکل (۴-۲۰) گاف نواری اپتیکی لایه TiO₂ انباشت شده به روش کندوپاش-DC واکنشگری با توان ۲۰۰W را نشان می‌دهد که با استفاده از رابطه $(\alpha h\nu)^m = A(h\nu - E_g)$ رسم شده است، در این رابطه مقدار $m=2$ انتخاب شده است که دلیل آن مستقیم بودن گاف نواری این لایه می‌باشد. همان گونه که مشاهده می‌شود گاف نواری اپتیکی لایه TiO₂ انباشت شده با توان پلاسما ۲۰۰W و بازیخت شده به مدت یک ساعت در هوا و در دما ۵۰۰°C در حدود ۳/۳۵eV است که نسبت به گاف نواری اپتیکی لایه TiO₂ انباشت شده با توان ۵۰W که در حدود ۳/۴۹eV تعیین شد کمتر است؛ این کاهش در مقدار

گاف نواری سبب کاهش انرژی لازم برای گذار الکترون از نوار رسانش به نوار ظرفیت می‌شود و به طبع آن افزایش در میزان جذب و کاهش در میزان عبور لایه‌ها را انتظار داریم که با نتایج به دست آمده از طیف‌ها جذب و عبور (شکل‌ها ۴-۱۸ و ۴-۱۷) در توافق است.

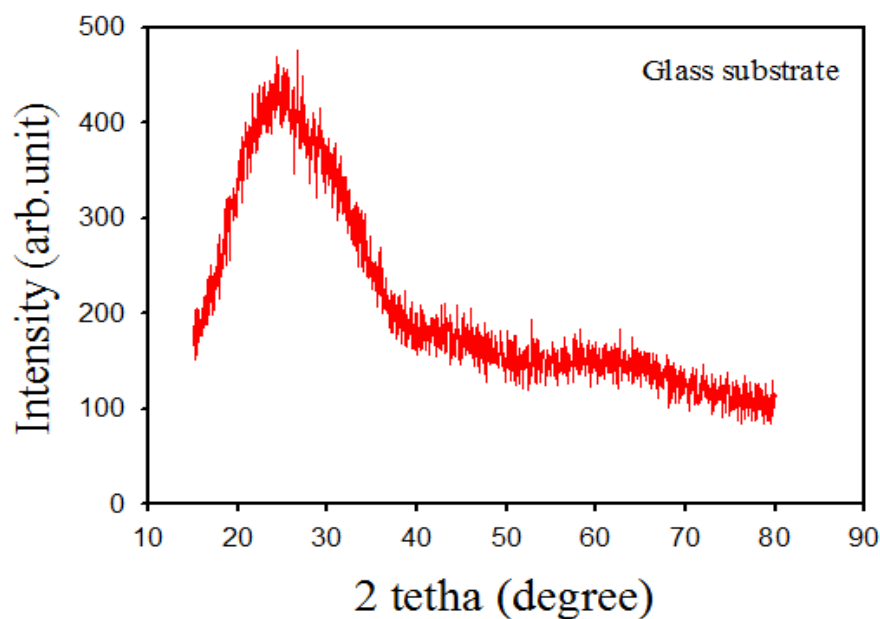


شکل ۴-۲۰- گاف نواری اپتیکی لایه TiO_2 رشد داده شده در توان 200 W و بازپخت شده در دما 500°C .

▪ بررسی اثر زیرلایه بر خواص لایه‌ها TiO_2

در این بخش از کار آزمایشگاهی به منظور رشد لایه TiO_2 همانند آزمایشات قبلی از روش کندوپاش-DC واکنشگری و با نسبت اکسیژن به آرگون به ترتیب ۴ به ۱ و روندی که در قسمت قبل توضیح داده شد استفاده گردید، با این تفاوت که این بار به جای زیر لایه FTO از زیرلایه شیشه (لام) استفاده شد و بعد از اتمام زمان انباشت (۲ساعت) با توان 200 W ؛ لایه‌ها به مدت یک ساعت در هوا و در دمای 500°C بازپخت شدند و برای بررسی خواص این لایه‌ها از آن‌ها آنالیزها UV-Vis، XRD و SEM به عمل آمد.

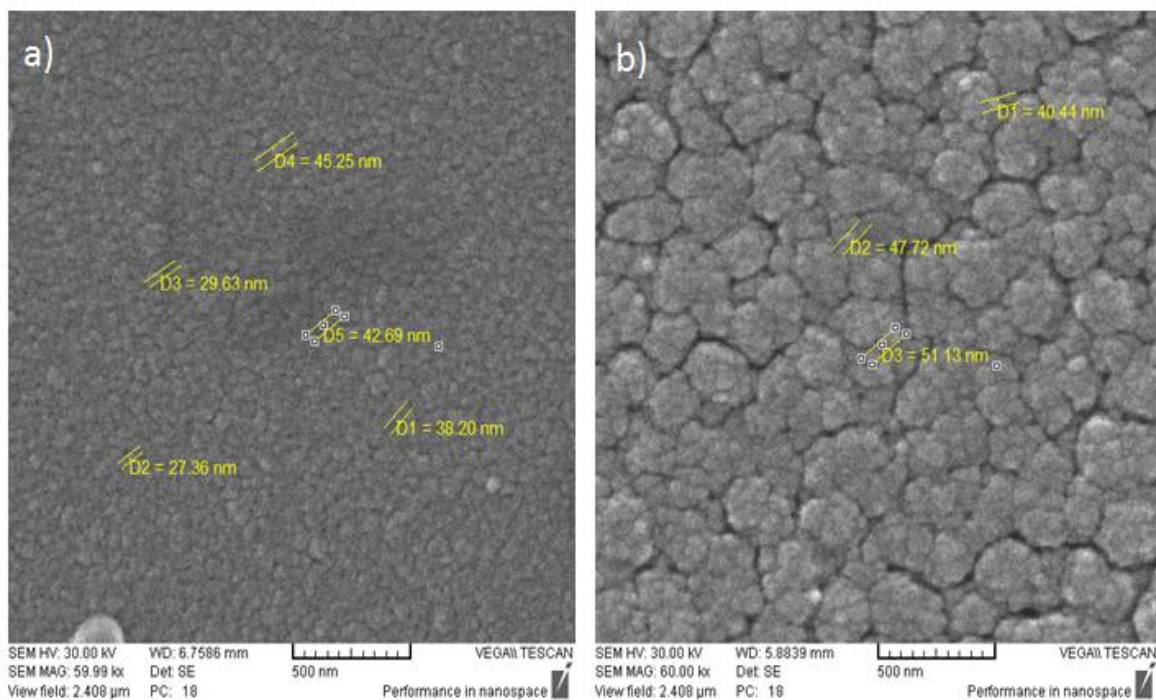
شکل (۴-۲۱) طیف XRD لایه TiO_2 رشد داده شده بر سطح شیشه با توان پلاسما 200W که به مدت یک ساعت در هوا و در دما 500°C بازپخت شده است را نشان می‌دهد. این طیف بیانگر این است که لایه TiO_2 دارای ساختاری آمورف می‌باشد؛ در مقایسه با ساختار بلوری لایه تشکیل شده بر سطح زیرلایه FTO که در شرایط یکسان رشد داده شده‌اند، منشا آمورف بودن این لایه را می‌توان به آمورف بودن زیرلایه نسبت داد.



شکل (۴-۲۱) طیف XRD لایه TiO_2 رشد داده شده بر سطح شیشه و بازپخت شده در دما 500°C به مدت یک ساعت در هوا.

شکل (۴-۲۲) تصاویر SEM لایه‌ها TiO_2 رشد داده شده با توان 200W بر روی سطوح شیشه و FTO که در دما 500°C و به مدت یک ساعت در هوا بازپخت شده‌اند را نشان می‌دهد. تصویر سمت چپ که متعلق به زیرلایه شیشه می‌باشد، نشان می‌دهد که لایه TiO_2 با سطحی یکنواخت، هموار و بدون ترک است و دانه‌ها با اندازه‌ای در حدود 38nm به طور منظم و متراکمی در کنار یک دیگر قرار گرفته‌اند. با مقایسه این لایه با لایه TiO_2 رشد داده شده روی سطح FTO، تصویر سمت راست، مشاهده می‌گردد که اندازه دانه‌ها تقریباً یکسان است و دلیل آن را می‌توان به یکسان بودن تمامی شرایط رشد

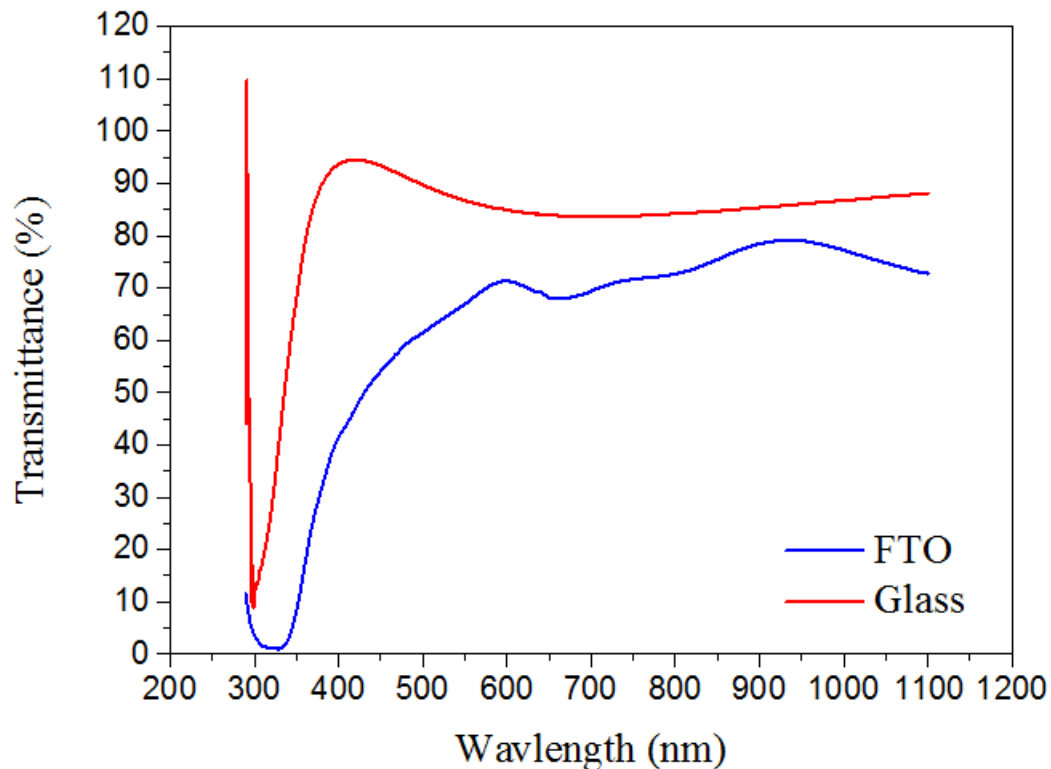
هر دو لایه هنگام فرآیند کندوپاش و بازپخت نسبت داد؛ با این حال از تصویر SEM مربوط به لایه TiO_2 رشد داده شده روی زیرلایه FTO پیدا است که در این مورد دانه‌ها به یکدیگر چسبیده‌اند و سطحی با دانه‌های به مراتب بزرگ‌تر از اندازه دانه‌ها موجود در سطح زیر لایه شیشه را تشکیل داده‌اند که دلیل این امر را می‌توان در متفاوت بودن ثابت شبکه زیرلایه FTO با لایه TiO_2 دانست که سبب کرنش لایه TiO_2 رشد داده شده بر روی آن و در نتیجه چسبیدن دانه‌ها به یکدیگر می‌شود و بازپخت لایه سبب تشدید این کرنش شده است؛ اما در مورد زیرلایه شیشه به دلیل آمورف بودن آن این اتفاق نمی‌افتد و دانه‌ها به طور منظمی کنار یکدیگر قرار گرفته و سطحی یکنواخت و هموار را به وجود می‌آورند؛ این نتایج با نتایج به دست آمده از طیف‌ها XRD این دو لایه نیز در انطباق است.



شکل ۴-۲۲- تصاویر SEM لایه TiO_2 رشد داده شده روی الف) شیشه و ب) FTO با توان ۲۰۰W و بازپخت شده در دما $۵۰۰^{\circ}C$.

شکل ۴-۲۳) طیف عبور لایه TiO_2 رشد داده شده روی زیرلایه شیشه با توان ۲۰۰W و بازپخت شده در دمای $۵۰۰^{\circ}C$ را نشان می‌دهد که با لایه TiO_2 رشد داده شده روی زیرلایه FTO تحت همین

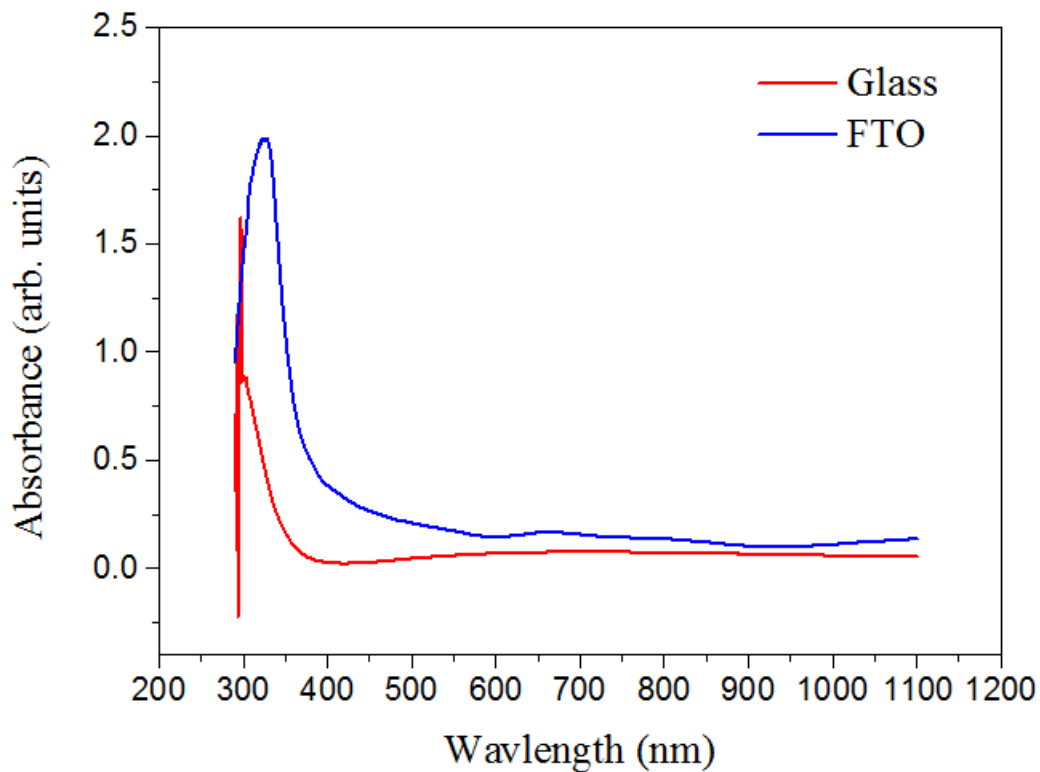
شرایط مقایسه شده است. همانگونه که از این طیف‌ها پیدا است لایه انباشت شده روی شیشه نسبت به FTO از شفافیت بیشتر برخوردار است؛ همچنین مشاهده می‌گردد که روند کلی تغییرات عبور لایه TiO_2 در هر دو زیرلایه تقریباً یکسان است با این حال در زیرلایه شیشه یک انتقال به سمت طول موج‌ها کوچکتر را نسبت به زیرلایه FTO شاهد هستیم.



شکل ۴-۲۳- طیف عبور لایه‌های TiO_2 رشد داده روی زیرلایه Glass و FTO با توان 200 W و بازپخت شده در دما 500°C .

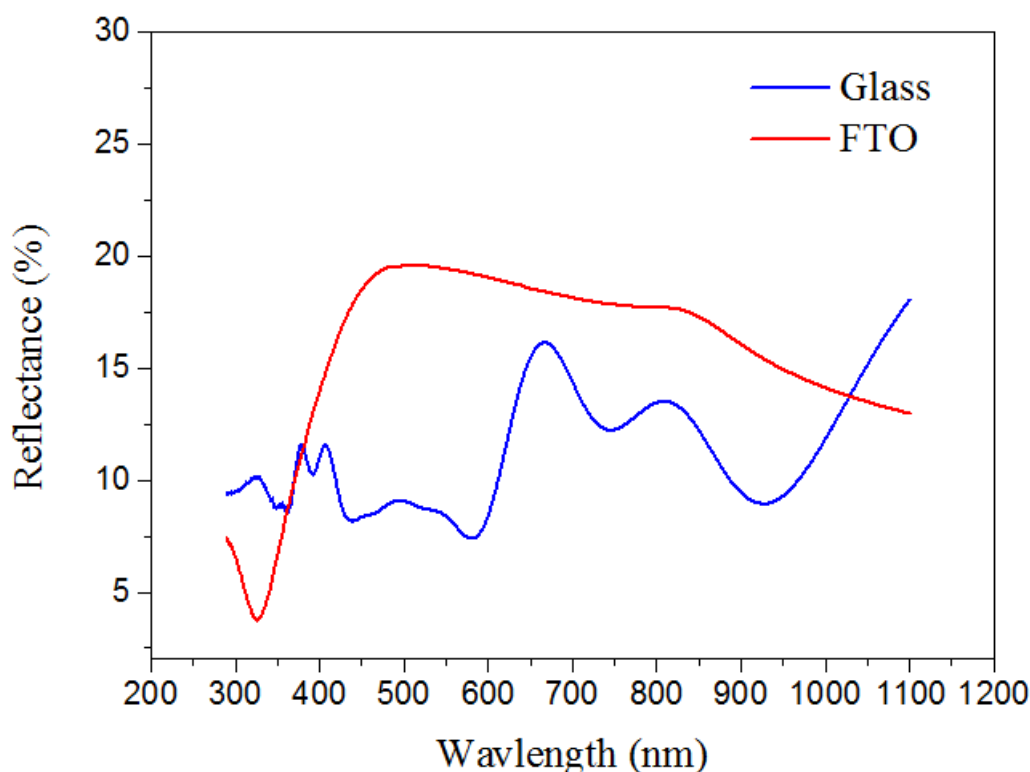
شکل (۴-۲۴) طیف جذب لایه TiO_2 رشد داده روی زیرلایه شیشه با توان 200 W و بازپخت شده در دمای 500°C را نشان می‌دهد که با لایه TiO_2 رشد داده روی زیرلایه FTO تحت همین شرایط مقایسه شده است. همانگونه که از این طیف‌ها مشاهده می‌شود لایه انباشت شده روی شیشه نسبت به FTO از جذب کمتری برخوردار است؛ همچنین مشاهده می‌گردد که روند کلی تغییرات عبور لایه TiO_2 در هر دو زیرلایه تقریباً یکسان است با این حال در زیرلایه شیشه یک انتقال به سمت طول

موج‌ها کمتر را نسبت به زیرلایه FTO شاهد هستیم.



شکل ۴-۲۴- طیف جذب لایه‌های TiO_2 رشد داده شده روی زیرلایه Glass و FTO با توان 200W و بازیخت شده در دما 500°C .

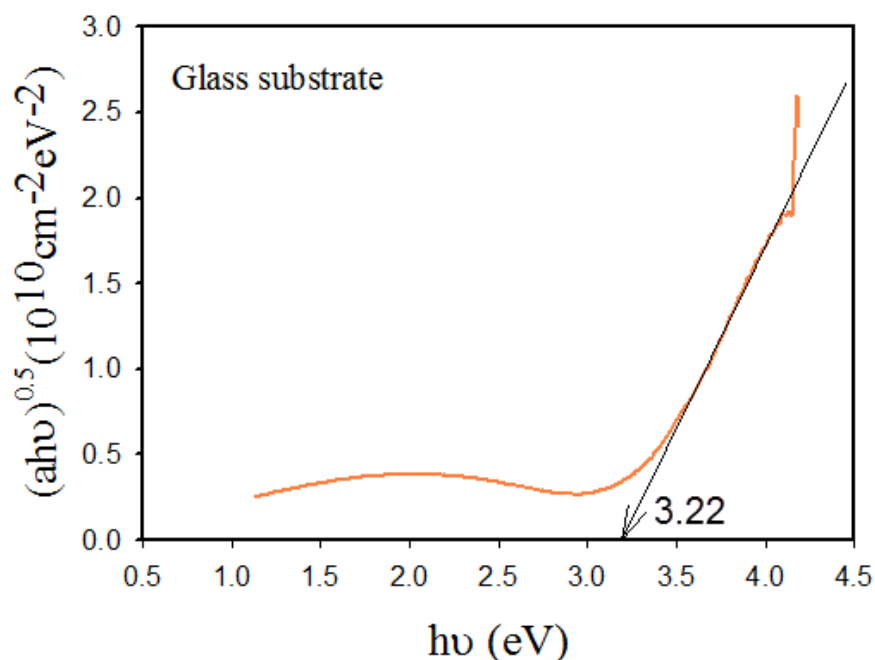
شکل (۴-۲۵) طیف بازتاب لایه TiO_2 رشد داده شده روی زیرلایه‌ها Glass و FTO، با توان 200W و بازیخت شده در هوا و دما 500°C به مدت یک ساعت را نشان می‌دهد. همانگونه که از این طیف‌ها مشاهده می‌شود روند کلی دو طیف تغییر یافته است و این تغییر را می‌توان به تغییر ساختار زیرلایه از بلوری برای FTO به آمورف برای شیشه نسبت داد.



شکل ۴-۲۵- طیف عبور لایه‌های FTO/TiO₂ رشد داده شده روی زیرلایه Glass و FTO با توان ۲۰۰ W و بازپخت شده در دما ۵۰۰°C.

شکل (۴-۲۶) گاف نواری اپتیکی لایه TiO₂ انباشت شده به روش کندوپاش DC-واکنشگری با توان ۲۰۰ W که بر روی زیرلایه Glass رشد داده شده و به مدت یک ساعت تحت عملیات حرارتی در دما ۵۰۰°C در هوا قرار گرفته است را نشان می‌دهد که با استفاده از رابطه $(\alpha h\nu)^m = A(h\nu - E_g)$ رسم شده است، در این رابطه مقدار $m=0.5$ انتخاب شده است که دلیل آن غیر مستقیم بودن گاف نواری این لایه می‌باشد. همان گونه که مشاهده می‌شود گاف نواری اپتیکی این لایه در حدود ۳/۲۲ eV است که نسبت به گاف نواری اپتیکی لایه TiO₂ انباشت شده با روی FTO که در حدود ۳/۳۷ eV تعیین شد کمتر است؛ این کاهش در مقدار گاف نواری به صورت نظری سبب کاهش انرژی لازم برای گذار الکترون از نوار رسانش به نوار ظرفیت می‌شود و به طبع آن افزایش در میزان جذب و کاهش در میزان عبور لایه‌ها را انتظار داریم اما با نتایج به دست آمده از طیف‌ها جذب و عبور (شکل‌ها ۴-۲۳ و ۴-۲۴)

در توافق نیست، منشا این پدیده را می‌توان به تغییر پیدا کردن گاف نواری لایه TiO_2 از مستقیم در زیر لایه FTO به گاف نواری غیر مستقیم در زیر لایه شیشه نسبت داد که با وجود کاهش گاف نواری به دلیل لزوم وجود فونون‌ها در فرآیند جذب از میزان آن کاسته شده است.



شکل ۴-۲۶- گاف نواری اپتیکی لایه TiO_2 رشد داده شده روی زیرلایه شیشه با توان 200W و بازپخت شده در دما 500°C .

۴-۵- لایه نشانی NiO به روش الکتروانباشت

به منظور لایه نشانی لایه NiO به روش الکتروانباشت الکترولیت مورد استفاده باید حاوی یون‌های نیکل باشد. برای تهیه محلول مورد نظر ابتدا سه محلول استات سدیم (CH_3COONa) با غلظت 0.1M ، سولفات سدیم (Na_2SO_4) با غلظت 0.1M و سولفات نیکل 6 آبه ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) با غلظت 0.1M با نسبت های $1=1=1$ به طور مجزا در حلال آب مقطر دو بار یون زدایی شده و در دمای اتاق توسط یک چرخنده مغناطیسی تهیه شد، به این ترتیب که ابتدا جرم پودرهای مورد استفاده از هر ماده را به نحوه زیر برای 100ml محلول 0.1M بدست آوردیم و هر یک از محلول‌های مورد نظر را

آماده کردیم:

جرم استات سدیم با غلظت ۰/۱M عبارت است از:

$$100ml : 0.1 \frac{mol}{1000ml} \times 100ml \times 82.033 \frac{gr}{mol} = 0.8203gr$$

جرم سولفات سدیم با غلظت ۰/۱M عبارت است از:

$$100ml : 0.1 \frac{mol}{1000ml} \times 100ml \times 142.042 \frac{gr}{mol} = 1.4204gr$$

جرم سولفات نیکل ۶ هیدراته با غلظت ۰/۱M عبارت است از:

$$100ml : 0.1 \frac{mol}{1000ml} \times 100ml \times 262.847 \frac{gr}{mol} = 2.6284gr$$

سپس هر سه محلول پس از حل کامل به هم اضافه شدند و تا مخلوط شدن کامل توسط یک چرخنده مغناطیسی فرآیند هم زدن ادامه پیدا کرد تا محلول سبز رنگ شفاف به وجود آید. در انتها PH محلول با اضافه کردن محلول KOH ۱M تا ۷/۷ کنترل شد.

بعد از تهیه محلول الکترولیت، برای انجام فرآیند لایه نشانی از سامانه الکتروانباشت موجود در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود (شکل ۴-۲۷) استفاده شد، به این ترتیب که زیر لایه‌های (FTO) از قبل تمیز شده به عنوان الکترود کار، ورقه پلاتینی به عنوان الکترود شمارنده و الکترود کالومل اشباع به عنوان الکترود مرجع درون محلول الکترولیت تحت شرایط پتانسیل آندی ثابت ۱/۱ V برای مدت ۵ min در دما ۶۰°C قرار گرفت. در حین لایه‌نشانی لایه اکسید نیکل خاکستری رنگی تشکیل می‌شود که با قطع پتانسیل این لایه بدون تغییر باقی می‌ماند. در انتها زیرلایه، لایه‌نشانی شده را از محلول الکترولیت خارج کرده درون آب مقطر فرو بردیم تا پیوندهای آویزان سطحی جدا شوند و فرآیند خشک سازی در هوا به مدت ۲۴ ساعت انجام شد.



شکل ۴-۲۷- دستگاه الکتروانباشت موجود در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود.

پارامترهای لایه نشانی بررسی شده مؤثر بر خواص فیزیکی لایه اکسید نیکل

✓ اثر ولتاژ فعالسازی: 0.9 V ، 1.1 V ، 1.3 V ، 1.5 V

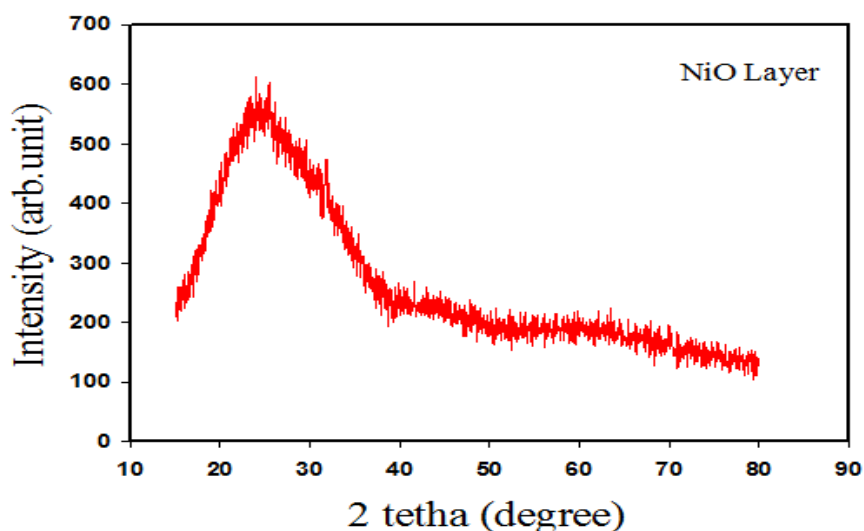
۴-۶- آنالیز لایه‌ها NiO رشد داده شده روی FTO به روش الکترو انباشت

▪ بررسی اثر ولتاژ فعالسازی بر خواص اپتیکی لایه‌ها NiO

شکل (۴-۲۸) طیف پراش پرتو ایکس لایه NiO را که به روش الکتروانباشت و تحت ولتاژ

فعالسازی 1.5 V بر زیرلایه FTO رشد داده شده و به مدت یک ساعت در هوا خشک شده است را

نشان می‌دهد. همانگونه که از این طیف مشاهده می‌گردد این لایه دارای ساختار آمورف است.

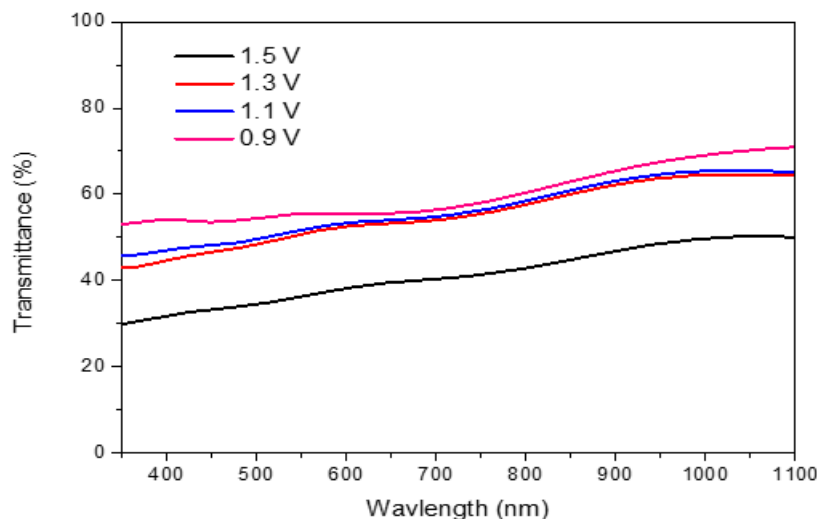


شکل ۴-۲۸- طیف پراش پرتو ایکس لایه NiO رشد داده شده به روش الکتروانباشت بر سطح FTO با ولتاژ

فعالسازی 1.5 .

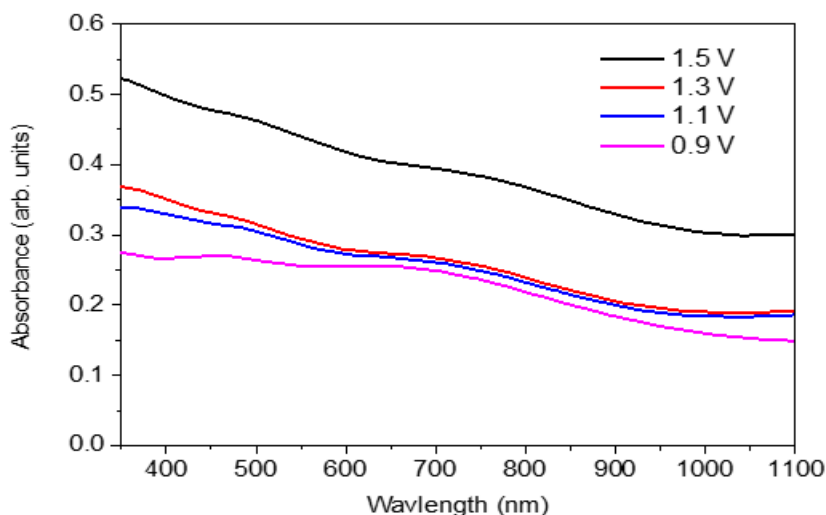
خواص اپتیکی لایه‌های NiO انباشت شده به روش الکتروانباشت توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر Shimadzu (UV-1800) موجود در آزمایشگاه آنالیز اپتیکی دانشگاه صنعتی شاهرود مورد بررسی قرار گرفت.

شکل (۴-۲۹) طیف عبور لایه‌های NiO انباشت شده تحت ولتاژها فعالسازی ۱/۵V، ۱/۳، ۱/۱، ۰/۹ را در بازه طول موج ۳۵۰-۱۱۰۰nm بر حسب درصد نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که در تمام نمونه‌ها با افزایش طول موج میزان عبور لایه‌ها افزایش پیدا می‌کند و نیز با افزایش ولتاژ فعالسازی از ۰/۹V به ۱/۵V مقدار عبور لایه‌ها به ترتیب کاهش می‌یابد و از شفافیت آن‌ها کاسته می‌شود یعنی افزایش ولتاژ فعالسازی با شفافیت لایه‌ها NiO نسبت عکس دارد.



شکل ۴-۲۹- طیف‌های عبور لایه‌های NiO الکتروانباشت شده تحت ولتاژ فعالسازی متفاوت ۱/۵V، ۱/۳، ۱/۱، ۰/۹.

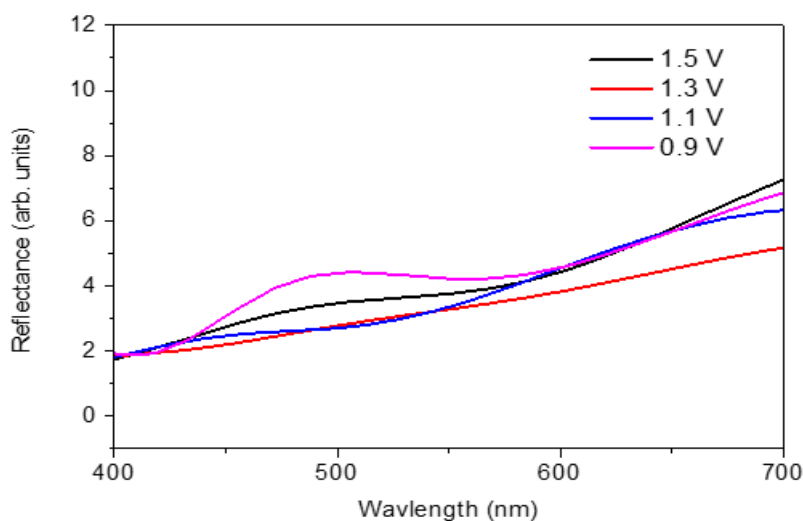
شکل (۴-۳۰) طیف‌های جذب لایه‌های NiO انباشت شده تحت ولتاژها فعالسازی ۱/۵V، ۱/۳، ۰/۹، ۱/۱ را در بازه‌ی طول موج ۳۵۰-۱۱۰۰nm بر حسب واحد دلخواه نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که در تمام نمونه‌ها با افزایش طول موج میزان جذب لایه‌ها افزایش پیدا می‌کند و نیز با افزایش ولتاژ فعالسازی از ۰/۹V به ۱/۵V مقدار جذب لایه‌ها به ترتیب افزایش می‌یابد و از شفافیت آن‌ها کاسته می‌شود یعنی افزایش ولتاژ فعالسازی با شفافیت لایه‌ها NiO نسبت عکس دارد که با طیف عبور نمونه‌ها در تطابق است.



شکل ۳۰-۴- طیف‌های جذب لایه‌های NiO الکتروانباشت شده تحت ولتاژ فعالسازی متفاوت ۰/۹، ۱/۱، ۱/۳، ۱/۵V.

شکل (۳۱-۴) طیف‌های بازتاب لایه‌های NiO انباشت شده تحت ولتاژها فعالسازی ۱/۳، ۱/۵V.

۱/۱، ۰/۹ را در بازه طول موج ۴۰۰-۷۰۰nm بر حسب واحد دلخواه نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که در تمام نمونه‌ها با افزایش طول موج میزان بازتاب نمونه‌ها افزایش می‌یابد.



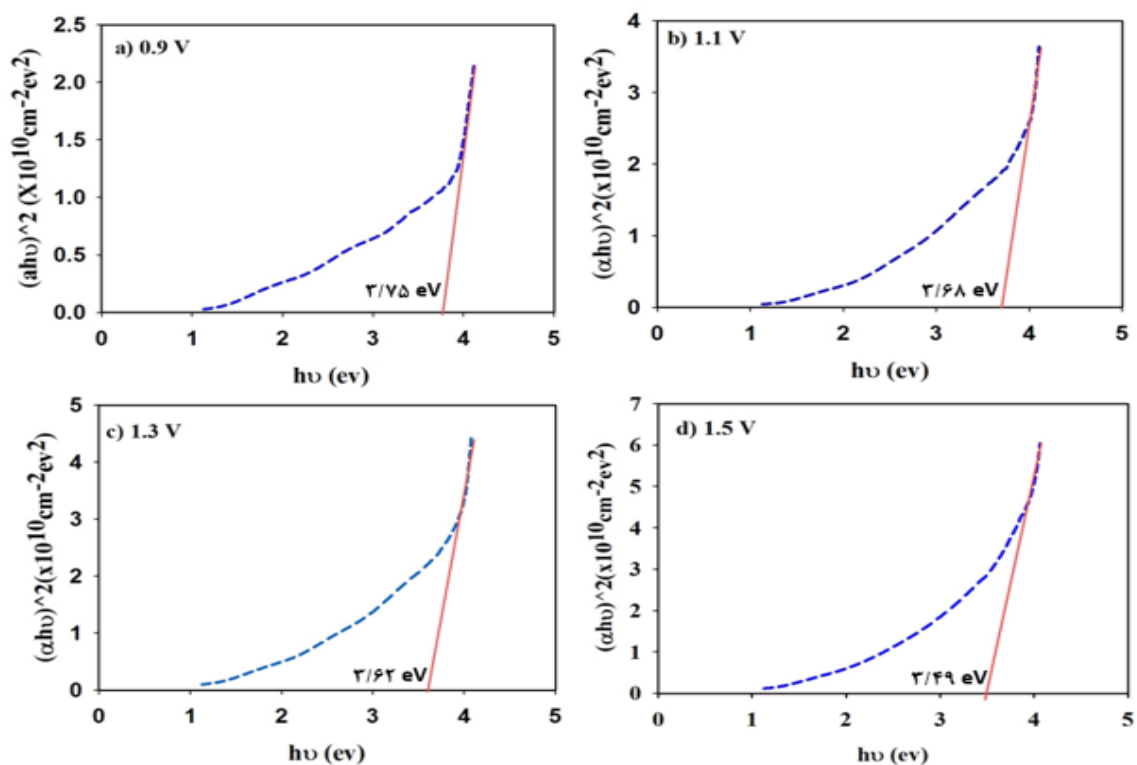
شکل ۳۱-۴- طیف‌های بازتاب لایه‌های FTO/NiO الکتروانباشت شده تحت ولتاژ فعالسازی متفاوت ۱/۳ V، ۱/۵V.

۰/۹ V، ۱/۱

▪ بررسی اثر ولتاژ فعالسازی بر گاف نواری اپتیکی لایه‌ها NiO

شکل (۳۲-۴) گاف نواری اپتیکی لایه‌های NiO انباشت شده روی زیرلایه FTO تحت، ولتاژ

فعالسازی متفاوت $0.9V$ ، $1.1V$ ، $1.3V$ ، $1.5V$ را نشان می‌دهد که با استفاده از رابطه $(\alpha h\nu)^m = A(h\nu - E_g)$ رسم شده است، در این رابطه مقدار $m=2$ انتخاب شده است که دلیل این انتخاب مستقیم بودن گاف نواری لایه‌های NiO انباشت شده می‌باشد. همان گونه که مشاهده می‌شود گاف نواری اپتیکی لایه‌های NiO انباشت شده تحت ولتاژ فعالسازی $0.9V$ ، $1.1V$ ، $1.3V$ و $1.5V$ به ترتیب مقادیر $3.75eV$ ، $3.62eV$ ، $3.68eV$ ، $3.75eV$ هستند. از این مقادیر دیده می‌شود که با افزایش ولتاژ فعالسازی، گاف نواری اپتیکی لایه‌های NiO کاهش یافته است لذا با این تغییر، انرژی فوتون فرودی برای جذب شدن به ترتیب افزایش ولتاژ فعالسازی کاهش پیدا می‌کند، در نتیجه مقدار جذب لایه‌ها افزایش یافته و از عبور آن‌ها کاسته می‌شود که با موارد بیان شده در آنالیز طیف‌ها اپتیکی عبور و جذب (اشکال ۴-۲۸ و ۴-۲۹) در تطابق است.

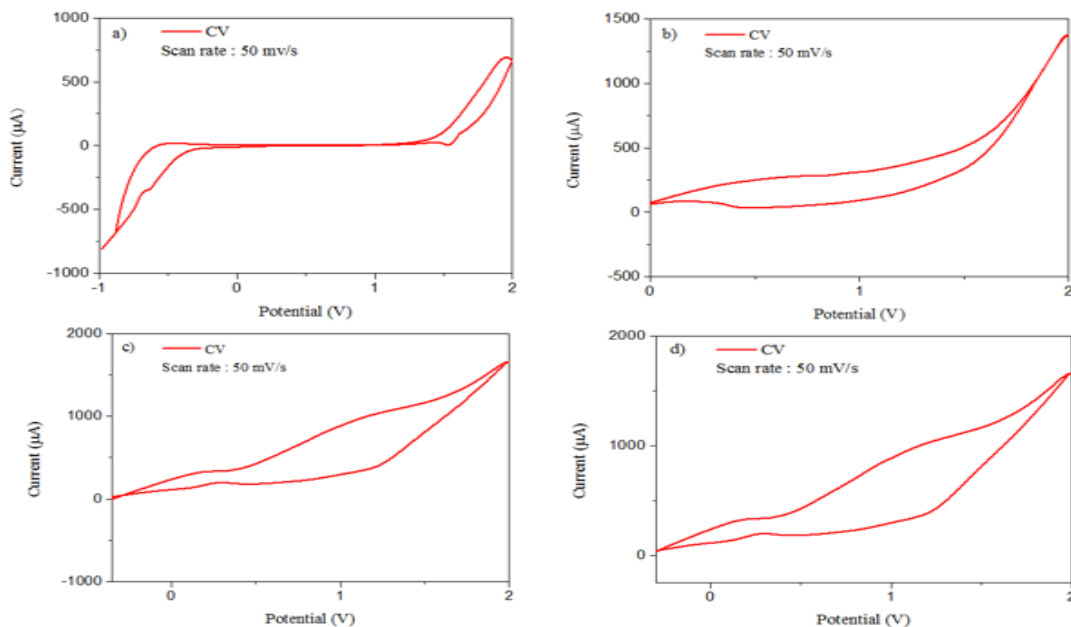


شکل ۴-۳۲- گاف نواری اپتیکی لایه‌های NiO انباشت شده روی FTO تحت پتانسیل فعالسازی متفاوت (الف) $0.9V$ ، (ب) $1.1V$ (ج) $1.3V$ ، (د) $1.5V$ که به ترتیب معادل $3.75eV$ ، $3.68eV$ ، $3.62eV$ و $3.75eV$ تخمین زده می‌شود.

▪ بررسی اثر ولتاژ فعالسازی بر منحنی ولتامتری لایه‌ها NiO

شکل (۴-۳۳) منحنی ولتامتری لایه‌های NiO انباشت شده روی FTO با ولتاژ فعالسازی متفاوت $0.9V$ ، $1.1V$ ، $1.3V$ ، $1.5V$ را نشان می‌دهد که با استفاده از سیستم سه الکترودی شامل یک صفحه پلاتینی به‌عنوان الکتروود شمارنده، لایه‌های NiO انباشت شده بر FTO به‌عنوان الکتروود کار و الکتروود کالومل اشباع به‌عنوان مرجع درون محلول $1M LiClO_4-PC$ با آهنگ اسکن $50mV/s$ گرفته شده است.

مشاهده می‌شود با افزایش ولتاژ فعالسازی از $0.9V$ تا $1.5V$ به ترتیب مساحت منحنی‌های ولتامتری افزایش یافته است که این به معنای افزایش در ظرفیت بار Li^+ لایه‌ها و در نتیجه تفاوت بیشتر بین حالت‌های رنگی و بی‌رنگ است، همچنین افزایش ظرفیت بار در اثر افزایش ولتاژ فعالسازی با افزایش میزان جذب اپتیکی نمونه‌ها که در طیف جذب و عبور نمونه‌ها (اشکال ۴-۲۷ و ۴-۲۸) مشاهده شد در تطابق است. از طرفی با توجه به قله‌های آندی و کاتدی، ولتاژ موثر تغییر رنگ برای هر نمونه به منظور کاربری الکتروکرومیک نیز قابل مشاهده است.



شکل ۴-۳۳- منحنی ولتامتری لایه‌های NiO الکتروانباشت شده تحت ولتاژ فعالسازی متفاوت الف) $0.9V$ ،

ب) $1.1V$ ، ج) $1.3V$ ، د) $1.5V$ در محلول $1M LiClO_4-PC$ با نرخ اسکن $50mV/s$.

نتیجه گیری

در این پایان نامه لایه‌های TiO_2 به روش کندوپاش-DC واکنشگری و NiO به روش الکتروانباشت روی زیرلایه FTO با هدف کاربری در قطعات الکتروکرومیک و پنجره‌ها هوشمند انباشت شدند. اثر پارامترهای دما بازپخت، توان پلاسما و جنس زیرلایه برای لایه TiO_2 و ولتاژ فعالسازی برای لایه NiO مورد بررسی قرار گرفتند که در زیر نتایج حاصل از آن به طور خلاصه بیان می‌گردد.

لایه TiO_2 رشد داده شده بر سطح FTO قبل از عملیات حرارتی دارای ساختار بلوری با اندازه بلورک حدود 20 nm می‌باشد که بازپخت لایه‌ها در دماها 300 °C، 400 °C و 500 °C سبب افزایش اندازه بلورک‌ها شده و به ترتیب تا 28 nm، 36 nm و 40 nm افزایش می‌یابند؛ با این وجود تمامی لایه‌ها قبل و بعد از عملیات حرارتی دارای فاز آناز هستند.

کلیه لایه‌ها دارای گاف نواری اپتیکی در حدود 3/5 eV هستند که سبب می‌شود در محدوده مرئی و فروسرخ شفاف باشند و در محدوده فرابنفش یک جذب بسیار قوی را از خود نشان دهند، با این حال بازپخت لایه‌ها و نیز افزایش دما بازپخت سبب کاهش اندازه گاف نواری اپتیکی این لایه‌ها می‌گردد و کاهش در اندازه گاف نواری اپتیکی سبب افزایش در میزان جذب و کاهش در میزان عبور اپتیکی این لایه‌ها می‌شود که به دلیل اندک بودن تغییرات گاف نواری از 3/5 eV برای لایه بدون عملیات حرارتی به 3/49 eV برای لایه بازپخت شده در دما 500 °C، تغییرات طیف‌ها اپتیکی نیز اندک است.

بازپخت لایه‌ها و افزایش دما بازپخت تا 500 °C سبب افزایش یکنواختی سطح، کاهش فضای خالی بین دانه‌ها و چسبیده شدن ذرات به یکدیگر و بزرگتر شدن اندازه دانه‌ها می‌گردد.

افزایش توان پلاسما در حین لایه نشانی سبب کاهش اندازه بلورک‌ها، تراکم بیشتر دانه‌ها در سطح و چسبیدنشان به یکدیگر می‌شود که سبب یکنواختی بیشتر سطح می‌گردد. گاف نواری اپتیکی این لایه‌ها نسبت به لایه‌ها تولید شده با توان پایین‌تر، کاهش پیدا می‌کند که این امر سبب افزایش در

میزان جذب و کاهش در میزان عبور لایه‌ها می‌گردد.

لایه‌ها رشد داده شده بر سطح FTO همگی دارای ساختار بلوری هستند در حالی که لایه رشد داده شده بر سطح Glass ساختاری آمورف دارد. لایه رشد شده بر سطح Glass نسبت به لایه‌ها رشد داده شده بر سطح FTO دارای گاف نواری اپتیکی کمتر اما غیر مستقیم است که سبب کاهش در میزان جذب و افزایش در میزان عبور آن‌ها می‌گردد.

در لایه‌ها NiO افزایش ولتاژ فعالسازی در حین انباشت سبب کاهش گاف نواری اپتیکی آن‌ها می‌شود که این امر سبب افزایش در میزان جذب اپتیکی و کاهش در میزان عبور اپتیکی آن‌ها می‌گردد. همچنین با افزایش ولتاژ فعالسازی مساحت منحنی ولتامتری آن‌ها افزایش می‌یابد که به سبب آن ظرفیت بار در حین فرآیند اکسایش کاهش افزایش پیدا می‌کند.

به طور کلی هر دو لایه نانو ساختار TiO_2 و NiO دارای خواص اپتیکی منحصر به فردی برای کاربری‌ها الکتروکرومیک هستند که به کارگیری آن‌ها در ساخت یک ابزار الکتروکرومیک سبب ایجاد اثر هم افزایی بین آن‌ها و افزایش بازده نهایی آن قطعه می‌گردد.

پیشنهاداتی برای پژوهش‌های بعدی

* بررسی سایر پارامترها اثر گذار در روش کندوپاش-DC بر ساختار و خواص لایه‌ها TiO_2 به منظور فراهم آوردن لایه‌ای با خواص بهینه از جمله تغییر نسبت شار گازها، تغییر فاصله زیرلایه تا ماده هدف، تغییر فشار کاری و

* استفاده از سایر مکانیزم‌ها کندوپاش همچون RF و نیز روش‌ها دیگر لایه نشانی برای تولید لایه TiO_2 مثل الکتروانباشت، هیدروترمال، سل ژل و

* بهینه سازی پارامترها اثر گذار بر ساختار و خواص لایه NiO در روش الکتروانباشت مثل غلظت محلول الکترولیت، دما حین انباشت، بازپخت لایه‌ها، زمان انباشت و

* استفاده از سایر روش‌ها تولید لایه‌ها NiO مثل اسپری پیرولیز، سل ژل، CVD و

* بررسی سایر کاربردها لایه‌ها TiO_2 و NiO تولید شده در این پایان نامه مثل سلول خورشیدی، حسگر گازی، قطعات لومینسانس و

* تولید نمونه‌ها بزرگتر به منظور امکان سنجی دقیق تولید صنعتی پنجره‌ها هوشمند بزرگ مقیاس.

* استفاده از سایر مواد دارای خاصیت الکتروکرومیک مثل اکسیدها فلزی Ir, W, V و مواد آلی مثل پلی آنیلین، پلی پیرول، پروسین و ... به منظور ساخت پنجره‌ها هوشمند.

* همراه کردن قطعات الکتروکرومیک تولید شده به این روش با یک سلول فتوولتاییک.

* استفاده از زیرلایه‌ها منعطف به منظور تولید قطعه الکتروکرومیک منعطف.

پیوست

مروری بر پتنت‌های مرتبط با موضوع پایان‌نامه

با توجه به ارزش و اهمیت پتنت‌ها و این که بر خلاف مقالات به صورت رایگان در دسترس می‌باشند، استفاده از دانش موجود در آن‌ها باید بیش از پیش مورد توجه قرار گیرد. از جمله دلایل اصلی جستجوی پتنت‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره نمود:

کسب اطلاعات فناورانه، تولید/ تکمیل و بهبود ایده، یافتن راه‌حل‌های موجود برای مسایل فنی، ثبت و حفاظت از نوآوری‌های جدید، جلوگیری از دوباره کاری، کاهش زمان، صرفه جویی در هزینه، کسب اطلاعات جهت تصمیم‌گیری راهبردی، یافتن محدودیت‌های زمانی و مکانی اطلاعات محافظت شده، مشخص شدن وضعیت حقوقی مالکیت طرح، وضعیت کنونی ایده، سیر تحول فناوری، شرکت‌های سرمایه‌گذار/ خریدار/ فروشنده و کشورهایی که پتنت در آن‌ها ثبت شده است.

بنابراین استفاده‌کنندگان و بهره‌برداران از دانش موجود در پتنت‌ها را می‌توان شامل گروه‌های صنعت و بخش بازرگانی، شرکت‌های بزرگ، دانشمندان، مخترعان، پژوهشگران، دانشجویان، دانش‌آموختگان مراکز تحقیقاتی و سرمایه‌گذاران دانست.

به طور اجمالی از اهداف جستجوی پتنت می‌توان به مواردی همچون قابلیت ثبت، تقلب، اعتبار سنجی و پیشینه‌یابی وضعیت فناوری اشاره کرد. بدون شک به منظور دستیابی به اسناد با ارزش پتنت‌های مرتبط با موضوع درخواستی، جستجوی پتنت از مهمترین فعالیت‌ها در این خصوص می‌باشد. برای صاحبان امر واضح است که جستجوی پتنت بر خلاف جستجوی مقالات یک فرآیند حرفه‌ای و پیچیده است.

به منظور جستجوی پتنت می‌توان از سه روش اصلی جستجوی کلیدواژه‌ای، جستجو بر اساس طبقه بندی پتنت و جستجو بر اساس اطلاعات حقوقی، استفاده کرد. به منظور دسترسی به این منابع می‌توان از دفاتر ثبت، کتابخانه‌های حاوی مدارک پتنت، اتاق‌های بازرگانی در کشورهای مورد نظر، خدمات تخصصی جستجوی پتنت در مراجع مالکیت فکری و پایگاه‌های اینترنتی استفاده نمود. واضح است که از مهمترین و در دسترس‌ترین این موارد، استفاده از پایگاه‌های اینترنتی است.

در مورد پایگاه‌های اینترنتی جستجوی پیشرفته و تخصصی پتنت‌ها را می‌توان به منابع رایگان و منابع غیر رایگان تقسیم بندی کرد که استفاده از منابع غیر رایگان منوط به پرداخت حق اشتراک می‌باشد. از جمله منابع رایگان می‌توان به پایگاه‌های اطلاعات:

- <http://www.wipo.int/pctdb/en>
- <http://www.uspto.gov/pstf/index>
- <http://ep.espacenet.com>
- <http://www.google.com/patents>
- <http://www.freepatentsonline.com>

و از جمله منبع غیر رایگان می‌توان به پایگاه‌های اطلاعات:

- <http://www.qpat.com>
- <http://www.derwent.com>
- <http://www.delphion.com>
- <http://www.wikipatents.com> اشاره کرد.

در این پایان نامه به منظور جستجوی پتنت‌های ثبت شده در مراکز بین المللی ثبت اسناد اختراعات و پتنت از منابع رایگان پایگاه‌های اینترنتی <http://www.freepatentsonline.com> و <http://www.google.com/patents> استفاده شده است. به این ترتیب که با ورود به بخش جستجوی پیشرفته در هر پایگاه کلید واژه‌های الکتروکرومیک، کندوپاش، دی اکسید تیتانیوم و نیز مترادف‌های آن‌ها به صورت لاتین جستجو شد. لازم به ذکر است که هنگام جستجو کلید واژه‌ها فقط پتنت‌های مربوط به ۵ سال گذشته مورد بررسی قرار گرفتند. در زیر ۵ مورد از پتنت‌هایی که با کار انجام شده در این پایان نامه متناسب بودند به صورت چکیده همراه با مشخصات پتنت آورده شده است و سپس به بررسی شباهت‌ها و تفاوت‌های میان کارهای انجام شده در پتنت و پایان نامه پرداخته شده است. در انتها استفاده‌هایی که از اطلاعات موجود در این پتنت‌ها جهت اجرای پایان نامه شده است به صورت اجمالی توضیح داده شده‌اند.

ریاست جمهوری

ستاد ویژه توسعه فناوری نانو

کارگروه توسعه سرمایه‌های انسانی

فرم گزارش

مرور ثبت اختراعات

مرتبط با موضوع پایان‌نامه

۱. عناوین و چکیده ثبت اختراعات مرتبط با موضوع پایان نامه خود را بیان کنید. (عناوین اختراعات در پنج سال اخیر)؛

پتنت ۱

Patent NO: WO 2010/039141 A1

Publication Date: 2010

Patent Title: FLEXIBLE PANEL BASED ON ELECTROCHROMIC
POLYMERS

عنوان پتنت: پنل‌ها منعطف مبتنی بر پلیمرهای الکتروکرومیک [۳۰]

Abstract:

A flexible electrochromic (EC) panel that is usable for a display device or for other applications in which at least a region of the panel is selectively caused to change opacity. An exemplary panel includes an EC working layer or electrode formed of a PProDOT-Me₂ polymer film that is deposited on an indium tin oxide (ITO)-coated polyethylene terephthalate (PET) flexible substrate. Similarly, a counter electrode is formed by depositing a vanadium oxide-titanium oxide (V₂O₅-TiO₂) composite film on another ITO PET coated flexible substrate. An ultraviolet light-cured film sealant is employed to seal the flexible panel and also serves as a spacer between the electrodes. The film sealant is patterned to define a volume for injecting an electrolyte solution through an inlet port provided in the film sealant. The inlet port is then closed. The EC panel can readily be flexed without .

چکیده:

پانل الکتروکرومیک منعطف برای ابزار نمایشگری یا سایر کاربردهایی که پانل به‌طور انتخاب پذیری سبب تغییر در کدر بودن اپتیکی می‌شود قابل استفاده است. یک پانل موردی شامل یک لایه الکتروکرومیک کاری یا الکتروود ساخته شده از لایه پلیمری PProDOT-Me₂ است که روی ITO پوشیده شده بر زیرلایه PET منعطف انباشت شده باشد. به‌طور مشابه الکتروود شمارنده به‌وسیله انباشت لایه کامپوزیتی V₂O₅-TiO₂ روی یک زیرلایه منعطف PET-ITO دیگر تولید می‌شود. یک

نور فرابنفش با قابلیت عملگری روی لایه درزگیر به کار گرفته می‌شود تا پانل منعطف درزگیری شود و به عنوان یک فضا دهنده بین الکترودها نیز عمل کند. لایه درزگیر به منظور ایجاد مجرای برای ورود محلول الکترولیت ماسک گذاری می‌شود، مجرای ورودی سپس بسته می‌گردد. پانل الکتروکرومیک نهایی بدون آسیب دیدن به راحتی می‌تواند خم شود.

پتنت ۲

Patent N0: US 2014/0177026 A1

Publication Date: 2014

Patent Title: Electrochromic Device Including Metal Lines

عنوان پتنت: ابزار الکتروکرومیکی حاوی خطوط فلزی [۳۱]

Abstract:

An electrochromic device includes: a first electrode unit including a first electrode layer, a plurality of spaced apart metal lines that are formed on the first electrode layer, and a plurality of insulator strips that cover the metal lines, respectively; a second electrode unit spaced apart from the first electrode unit and including a second electrode layer; and an electrochromic unit sandwiched between the first and second electrode units and including an electrochromic layer and an electrolyte layer. The electrochromic layer is formed on the first electrode layer. The electrolyte layer is disposed between the electrochromic layer and the second electrode layer.

چکیده:

ابزار الکتروکرومیک به طور کلی شامل این موارد می‌شود: واحد الکتروود اول شامل یک لایه الکتروود اول، تعداد زیادی خطوط فلزی با فواصل مجزا که روی لایه الکتروود اول ایجاد شده‌اند و تعداد زیادی نوارهای عایق که به ترتیب خطوط فلزی را پوشیده‌اند؛ واحد الکتروود دوم که با فاصله از واحد الکتروود اول تفکیک شده است و شامل یک لایه الکتروود دوم؛ و یک واحد الکتروکرومیک ساندویچ شده بین واحدهای الکتروود اول و دوم شامل یک لایه الکتروکرومیک و لایه الکترولیت می‌شود. لایه الکتروکرومیک روی لایه الکتروود اول تشکیل شده است. لایه الکترولیت بین لایه الکتروکرومیک و لایه

الکتروود دوم انباشت می شود.

پتنت ۳

Patent NO: US 2012/0140310 A1

Publication Date: 2012

Patent Title: PRINTABLE PHOTOVOLTAIC ELECTROCHROMIC DEVICE
AND MODULE

عنوان پتنت: مدول و ابزار الکتروکرومیک فتوولتاییک قابل چاپ [۳۲]

Abstract:

A printable photovoltaic electrochromic device is provided. The device includes a transparent substrate, at least one thin film solar cell on the transparent substrate, at least one single polarity electrochromic (EC) thin film, wherein the single polarity electrochromic thin film includes a single polarity electrochromic material and a polyelectrolyte. The thin film solar cell at least includes an anode layer, a cathode layer, and a photoelectric conversion layer between the anode layer and cathode layer, wherein a portion of the anode layer or a portion of the cathode layer is exposed from the thin film solar cell. The single polarity electrochromic thin film covers and contacts with both the cathode layer and the anode layer

چکیده:

یک ابزار الکتروکرومیک فتوولتاییک قابل چاپ آماده شده است. این ابزار شامل یک زیر لایه شفاف، یک لایه نازک بسیار کوچک سلول خورشیدی روی زیرلایه شفاف و حداقل یک لایه نازک الکتروکرومیک تک قطبی می باشد، که در آن لایه نازک الکتروکرومیک تک قطبی شامل ماده الکتروکرومیک تک قطبی و الکترولیت چندگانه می شود. لایه نازک سلول خورشیدی حداقل شامل یک لایه آندی، یک لایه کاتدی و یک لایه مبدل فتوالکتریک بین لایه آندی و لایه کاتدی است، که در آن بخشی از لایه آندی یا بخشی از لایه کاتدی در معرض لایه نازک سلول خورشیدی قرار داده شده است. لایه نازک تک قطبی الکتروکرومیک پوشش داده شده و در ارتباط با هر دو لایه کاتدی و لایه آندی قرار

گرفته است.

پتنت ۴

Patent NO: CN 201010186538

Publication Date: 2010

Patent Title: Method for preparing titania film by using gas flow reaction sputtering under middle gas pressure and method for preparing solar cell

عنوان پتنت: روشی برای تهیه لایه تیتانیا با استفاده از شار گاز واکنشی کندوپاش تحت فشار

گاز متوسط و روشی برای تهیه سلول خورشیدی [۳۳]

Abstract:

The invention discloses a method for preparing a titania film by using gas flow reaction sputtering under a middle gas pressure and a method for preparing a solar cell. The preparation method for the titania film comprises the following steps of: A), placing a glass substrate plated with a transparent conducting film into a reaction chamber of vacuum sputtering coating equipment and vacuumizing the reaction chamber; and B), introducing a working gas into a target chamber between a pair of titanium targets which is oppositely arranged in a cathode device of the vacuum sputtering coating equipment, and introducing oxygen outside the target chamber, wherein the sputtering gas pressure of the working gas is 10 to 100 Pa, and a TIO₂ film is formed on the transparent conducting film by sputtering deposition. The method improves the sputtering gas pressure, and prevents high-energy superoxide anions O⁻ and neutral argon particles from bombarding the substrate so as to reduce crystal defects and improve the electrical conductivity and the thermal stability of the TIO₂ film.

چکیده: این اختراع یک روش برای تهیه لایه تیتانیا با استفاده از جریان گاز کندوپاش تحت

فشار متوسط گاز و یک روش برای تهیه سلول خورشیدی را افشا می‌کند. روش تهیه فیلم تیتانیا شامل مراحل زیر است: الف) قرار دادن یک زیرلایه شیشه‌ای پوشیده شده با یک لایه رسانای شفاف در یک محفظه خلا که فرآیند پوشش دهی با استفاده از تجهیزات اسپاترینگ درون آن انجام می‌شود. ب) تهیه منبعی حاوی گاز اکسیژن و وارد کردن آن (گاز کاری) درون محفظه خلا و بین ماده هدف (تیتانیوم) و

زیرلایه با فشار $10-100 \text{ Pa}$. با این کار یک لایه TiO_2 روی زیرلایه شفاف با استفاده از فرآیند کندوپاش ایجاد می‌شود. فشار گاز کندوپاش این متد را بهبود می‌بخشد و مانع از بمباران سطح زیر لایه با آنیون‌های سوپر اکسید با انرژی بالا و ذرات خنثی گازآرگون می‌شود که این امر با کاهش نقایص بلوری سبب بهبود هدایت الکتریکی و پایداری حرارتی لایه TiO_2 می‌شود.

پتنت ۵

Patent NO: CN 201210516719

Publication Date: 2012

Patent Title: Energy-saving door/window base material with high oxidation resistance

عنوان پتنت: صرفه جویی انرژی با استفاده از مواد مقاومت بالا در برابر اکسید شدگی در ساخت

درب/ پنجره [۳۴]

Abstract:

The invention discloses an energy-saving door/window base material with high oxidation resistance. The energy-saving door/window base material comprises a base plate, and is characterized in that the upper surface of the base plate is sequentially provided with a TiO_2 dielectric layer, a NbO_x refracting layer, a CrN_x barrier layer, a ZrO anti-oxidation layer, a radiation reduction Ag-coated layer, a $(\text{CrNi})\text{N}_x\text{O}_y$ film layer and a SnO_2 protective layer from bottom to top. The energy-saving door/window base material has high oxidation resistance.

چکیده:

در این اختراع از درب/ پنجره‌هایی با مقاومت بالا در برابر اکسیداسیون پرده برداری شده است. موادی که برای بهبود در میزان صرفه جویی انرژی این درب/ پنجره‌ها استفاده می‌شوند در یک صفحه بالایی پوشش داده شده‌اند که به ترتیب عبارت‌اند از: لایه دی الکتریک TiO_2 ، لایه بازتاب کننده NbO_x ، لایه حامل CrN_x ، لایه ضد اکسیداسیون ZrO ، لایه کاهنده تابش Ag ، یک لایه $(\text{CrNi})\text{N}_x\text{O}_y$ و یک لایه محافظ SnO_2 از پایین تا بالا. این مواد با قرار گیری در ساختار پایه درب/ پنجره باعث صرفه جویی در مصرف انرژی و افزایش مقاومت در برابر اکسیداسیون می‌شود.

۲. ارتباط هر کدام از ثبت اختراعات با موضوع پایان نامه خود را شرح دهید.

پتنت ۱

در این پتنت مشابه پایان نامه مذکور هدف اصلی ساخت یک قطعه الکتروکرومیک بوده است و این دو در اصول اصلی طراحی و ساخت ابزار الکتروکرومیک و روش کندوپاش و نیز ماده الکترولیت $\text{LiClO}_4\text{-PC}$ مشابه هستند به طوری که نتیجه نهایی هر دو دارای کاربرد یکسانی هستند. در این پتنت برای ساخت قطعه الکتروکرومیک علاوه بر مواد اکسید فلزی از مواد آلی همچون PProDOT-Me_2 نیز استفاده شده است و نیز لایه TiO_2 به صورت کامپوزیتی با V_2O_5 ترکیب شده است و از PET-ITO نیز به عنوان زیر لایه استفاده شده است و دیگری این که ماده آندی NiO در این پتنت مورد استفاده قرار نگرفته است.

پتنت ۲

در این پتنت توجه خاصی به افزایش کیفیت و بهره وری قطعات الکتروکرومیک شده است. در این پتنت برای افزایش تغییرات عبور نور بین حالت‌های کدر و شفاف و استفاده از انرژی فعالسازی کمتر که نهایتاً منجر به افزایش بازده قطعه می‌شوند، رسانایی زیرلایه افزایش داده شده است به این ترتیب که تعداد زیادی خطوط فلزی (مس) بر روی سطح ITO ایجاد شده‌اند و روی آن‌ها با استفاده از نوارهایی عایق (تفلون) پوشش داده شده است. به هر حال این پتنت و پایان نامه مذکور هر دو در هدف ساخت ابزار الکتروکرومیک و نیز ساختار کلی و نحوه مونتاژ مشابه هستند.

پتنت ۳

در این پتنت مشابه کار پایان نامه مذکور یک قطعه الکتروکرومیک ساخته شده است با این تفاوت که قطعه ساخته شده در این پتنت علاوه بر یک قطعه الکتروکرومیک یک سلول فتوولتاییک نیز می‌باشد، به این ترتیب که با جذب نور انرژی لازم برای تغییر شفافیت، یعنی پدیده کرومیک، تولید می‌شود و نیازی به جریان یا پتانسیل خارجی ندارد اما قطعه ساخته شده در این پایان نامه برای تغییر رنگ نیاز

به یک پتانسیل خارجی مشخص دارد. با این حال کاربرد هر دو قطعه یکسان است و طراحی کلی سیستم هر دو نیز تا حدود زیادی مشابه هستند.

پتنت ۴

در این پتنت مشابه کار انجام شده در پایان نامه لایه‌ها TiO_2 با استفاده از روش کندوپاش و ماده هدف تیتانیوم با گاز واکنشی اکسیژن و کنترل آن تولید شده‌اند و همچنین در هر دو کار از زیرلایه شیشه پوشش داده شده که دارای دو خاصیت شفافیت و رسانایی می‌باشد استفاده شده است. به طور کلی می‌توان گفت که روند تولید لایه TiO_2 در پایان نامه و پتنت تقریباً مشترک است با این حال تفاوت اصلی این دو کار در هدف از تولید لایه TiO_2 می‌باشد که در پتنت برای ساخت سلول خورشیدی به کار گرفته شده است ولی در پایان نامه مذکور برای ساخت قطعه الکتروکرومیک مورد استفاده قرار گرفته است.

پتنت ۵

در این پتنت هدف صرفه جویی در مصرف انرژی در صنعت ساختمان دنبال شده است که هدف از طراحی و اجرای این پایان نامه نیز همین بوده است اما تفاوت‌ها در نگاه جزئی‌تر مشخص می‌شود، هدف این پتنت ساخت درب/ پنجره‌هایی با مقاومت بالا در برابر اکسید شدگی می‌باشد تا نهایتاً به کاهش مصرف انرژی منجر شود اما در پایان نامه مذکور هدف ساخت پنجره الکتروکرومیک است تا به وسیله کنترل نور ورودی به ساختمان در مصرف انرژی صرفه جویی شود و نیز این دو در لایه‌های به کار گرفته شده نیز با هم تفاوت عمده دارند.

۳. از اطلاعات کدام یک از ثبت اختراعات فوق در انجام پایان‌نامه خود استفاده کرده‌اید؟

لطفاً شرح دهید.

هر کدام از این پتنت‌ها حاوی مطالب مرتبطی بودند که از جنبه‌های مختلف برای مراحل انجام

پایان‌نامه مفید واقع شدند.

به طور موردی ایده‌ها زیر در هر کدام از پتنت‌ها مفید بوده است.

- در پتنت اول ایده‌ی نحوه کلی ساخت و مونتاژ قطعه مورد استفاده قرار گرفت.
- در پتنت دوم ایده‌ی مشبک کردن سطح زیرلایه که باعث افزایش رسانایی می‌شود، برای انجام کارها و پژوهش‌های بعدی می‌تواند گزینه مناسبی باشد.
- در پتنت سوم ایده ترکیب کردن قطعه الکتروکرومیک با سلول فتوولتاییک و استفاده از انرژی پاک و ارزان خورشیدی باعث صرفه جویی بیشتر مصرف انرژی می‌شود و می‌تواند برای پژوهش‌های بعدی مورد استفاده قرار گیرد.
- در پتنت چهارم ایده‌ی استفاده از روش کندوپاش برای تولید لایه‌های TiO_2 با کیفیت بالا و استفاده در ساخت قطعه الکتروکرومیک مورد استفاده قرار گرفت.
- در پتنت پنجم ایده کلی نگاه به مساله صرفه جویی در مصرف انرژی در صنعت ساختمان با استفاده از نانو فناوری مورد استفاده قرار گرفت.

References:

- [1] Rolf Enderlein, NommJ. M. Horing, (1999), "Fundamentals of Semiconductor Physics and Devices", *World Scientific Publishing Co. Re. Ltd.*
- [2] http://edu.nano.ir/index.php?actn=papers_view&id=58
- [3] Stenman. A. (2013). The Pineal Complex, pp 1-10, In:"Electrochromic properties of nickel oxide in different electrolytes electrolytes", *Teknisk- naturvetenskaplig fakultet UTH-enheten, Uppsala.*
- [4] Granqvist. C. (2010), The Pineal Complex, pp 435-451, In "Nanotechnology for the Energy Challenge ", Garcia-martinez. J. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [5] Granqvist. C. G. (2012) "Oxide electrochromics: An introduction to devices and materials," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 99, pp. 1–13.
- [6] Monk. P. M. S, Mortimer. R. J, and Rosseinsky. D. R, (2007), The Pineal Complex, pp 1-30, In "Electrochromism : Fundamentals and Applications", United States of America by Cambridge University Press, New York.
- [7] Koduru. H. K, Obili. H. M, and Cecilia. G,(2013), pp. 1–8 "Spectroscopic and electrochromic properties of activated reactive evaporated nano-crystalline V₂O₅ thin films grown on flexible substrates", *International Nano Letters.*
- [8] Lin, Y. S., & Tsai, C. W. (2008). Reactive sputtering deposition of V₂O₅ on flexible PET/ITO substrates for electrochromic devices. *Surface and Coatings Technology*, 202(22), 5641-5645.
- [9] Abu-Yaqoub, A. Y. S. (2012). Electrochromic Properties of Sol-gel NiO-based films (Doctoral dissertation, Faculty of Graduate Studies Electrochromic Properties of Sol-gel NiO-based films By Atheer Yousef Saleh Abu-Yaqoub Supervisors Dr. Iyad Saadeddin Co-Supervisor Hikmat Hilal This Thesis is Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Prof. Degree of Master of Science in Physics, Faculty of Graduate Studies, An-Najah National University).
- [10] Ma, C., Taya, M., & Xu, C. (2008). Flexible electrochromic device based on poly (3, 4-(2, 2-dimethylpropylenedioxy) thiophene). *Electrochimica Acta*, 54(2), 598-605.
- [11] Granqvist, C. G. (Ed.). (1995). *Handbook of inorganic electrochromic materials.* Elsevier.
- [12] Poortmans, J., & Arkhipov, V. (Eds.). (2006). *Thin film solar cells: fabrication, characterization and applications (Vol. 5).* John Wiley & Sons.

[۱۳] علی اکبرزاده، " سنتز نانو یاخترهای اکسید فلزی برای کاربردهای حسگری رطوبت و هیدروژن"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شاهرود، بهمن ۱۳۹۱.

- [14] Sorar, I., Pehlivan, E., Niklasson, G. A., & Granqvist, C. G. (2013). Electrochromism of DC magnetron sputtered TiO₂ thin films: role of deposition parameters. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 115, 172-180.
- [15] C. Barret, and T.B.Massalki " Structure of Metals " Clarendon Press, Oxford 1st edition, (1980).
- [16] Sawaby, A., Selim, M. S., Marzouk, S. Y., Mostafa, M. A., & Hosny, A. (2010). Structure, optical and electrochromic properties of NiO thin films. *Physica B: Condensed Matter*, 405(16), 3412-3420.
- [17] Maruyama, T., & Arai, S. (1993). The electrochromic properties of nickel oxide thin films prepared by chemical vapor deposition. *Solar energy materials and solar cells*, 30(3), 257-262.
- [18] Subramanian, B., Ibrahim, M. M., Senthilkumar, V., Murali, K. R., Vidhya, V. S., Sanjeeviraja, C., & Jayachandran, M. (2008). Optoelectronic and electrochemical properties of nickel oxide (NiO) films deposited by DC reactive magnetron sputtering. *Physica B: Condensed Matter*, 403(21), 4104-4110.
- [19] Williams, D. E., Aliwell, S. R., Pratt, K. F., Caruana, D. J., Jones, R. L., Cox, R. A., ... & Halsall, J. (2002). Modelling the response of a tungsten oxide semiconductor as a gas sensor for the measurement of ozone. *Measurement Science and Technology*, 13(6), 923.
- [20] Varghese, B., Reddy, M. V., Yanwu, Z., Lit, C. S., Hoong, T. C., Subba Rao, G. V., ... & Sow, C. H. (2008). Fabrication of NiO nanowall electrodes for high performance lithium ion battery. *Chemistry of Materials*, 20(10), 3360-3367.
- [21] Giannouli, M., & Leftheriotis, G. (2011). The effect of precursor aging on the morphology and electrochromic performance of electrodeposited tungsten oxide films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(7), 1932-1939.
- [22] Shahizuan, W. D., & Mohd, Y. (2012). Influence of pH Solution on the Electrodeposition of Tungsten Oxide (WO₃) Films onto Indium Tin Oxide (ITO)-glass Substrate. *Journal of Science and Technology*, 4(1).
- [23] Dalavi, D. S., Suryavanshi, M. J., Patil, D. S., Mali, S. S., Moholkar, A. V., Kalagi, S. S., ... & Patil, P. S. (2011). Nanoporous nickel oxide thin films and its improved electrochromic performance: effect of thickness. *Applied Surface Science*, 257(7), 2647-2656.
- [24] Huang, H., Tian, J., Zhang, W. K., Gan, Y. P., Tao, X. Y., Xia, X. H., & Tu, J. P. (2011). Electrochromic properties of porous NiO thin film as a counter electrode

- for NiO/WO₃ complementary electrochromic window. *Electrochimica Acta*, 56(11), 4281-4286.
- [25] Rodzi, S. Z. F., & Mohd, Y. (2012, June). The influence of deposition temperature on the electrodeposition of NiO films on ITO-glass substrate. In *Humanities, Science and Engineering Research (SHUSER), 2012 IEEE Symposium on* (pp. 531-535). IEEE.
- [26] Koduru, H. K., Obili, H. M., & Cecilia, G. (2013). Spectroscopic and electrochromic properties of activated reactive evaporated nano-crystalline V₂O₅ thin films grown on flexible substrates. *International Nano Letters*, 3(1), 1-8.
- [27] Sorar, I., Pehlivan, E., Niklasson, G. A., & Granqvist, C. G. (2014). Electrochromism of DC magnetron-sputtered TiO₂: Role of film thickness. *Applied Surface Science*, 318, 24-27.
- [28] Jang, K. I., Hong, E., & Kim, J. H. (2012). Effect of an electrodeposited TiO₂ blocking layer on efficiency improvement of dye-sensitized solar cell. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29(3), 356-361.
- [29] M.Ohring, (2002), "Material Science of Thin Films Deposition and Stracure", Second Edition, Academic press.
- [30] Kubo. Takaya, Toya. Tomohiro, Kobayashi. Yukio, (2010), "Electrode for electrochromic device and electrochromic device", *EUROPEAN PATENT APPLICATION*, Patent, EP 0 851 271 A2.
- [31] Chih-Jen Tsai, Shyh-Haur Su, (2014), "ELECTROCHROMIC DEVICE INCLUDING METAL LINES", *United States*, Patent Application Publication, US 2014/0177026 A1.
- [32] Lee-May Huang, Chi-Wei Hu, (2012), "PRINTABLE PHOTOVOLTAIC ELECTROCHROMIC DEVICE AND MODULE", *United States*, Patent Application Publication, US 2012/0140310 A1.
- [33] Guo Yu shot, (2010), "Method for preparing titania film by using gas flow reaction sputtering under middle gas pressure and method for preparing solar cell", *CN Application*, Patent, CN 201010186538.
- [34] BAO Fang Zha Zhu Zhenya, (2012), "Energy-saving door/window base material with high oxidation resistance", *CN Application*, Patent, CN 201210516719.

Abstract

In this thesis, metal oxide layers include of TiO₂ nanocrystalline layer with reactive DC-sputtering method and NiO layer with electrodeposition method deposited on FTO substrates. TiO₂ is a good cathodic electrochromic material, when ions into it become colored and NiO is also a very good anodic electrochromic material that colored when it is ion exit. Use from two complement each other when changing color. Structural and optical properties of these layers enables us to identify properties of nano scale features they can use to make smart windows. Morphology and structural and optical properties of nano crystalline layers by X-ray analysis (XRD), scanning electron microscopy (SEM), optical spectroscopy (UV-Vis) and cyclic voltamometry (CV) were evaluated.

Keywords: metal oxide materials, nano crystalline layer, sputtering, electrodeposition, optical properties, electrochromic



Faculty of Physics

Master of Science Thesis

Optical Properties of Metal Oxide Nanocrystalline Films

(TiO₂ , V₂O₅ , In₂O₃)

Student:

Edris Alajegerdi

Supervisor:

Dr. Hamid haratizadeh

Febuary 2016