

اللَّهُ الرَّحْمَنُ الرَّحِيمُ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

عنوان:

بررسی خواص اپتیکی اکسیدهای فلزی نانو ساختار برای کاربردهای الکتروکرومیک

دانشجو:

افسانه ابارشی

استاد راهنما:

دکتر حمید هراتی زاده

شهریور ۱۳۹۱

تقدیم با تمام وجود

به پدر عزیزم:

او که بی دریغ کوشید تا دانش بجویم

به مادر مهربانم:

که فروغ محبتش شور انگیز و امید بخش است

و به دو خواهر و برادر کلم

که باد لکرمی با ایشان مریاری کردند

پاس بی کران خداوند متعال که مرا فرصت اندیشیدن داد.

بر خود لازم می دانم از استاد که تقدیرم

جناب آقای دکتر حمید مرآت زاده

و

استاد کرامی آقایان دکتر منصور عرب چم، جنجلی و دکتر مهدی عادل فرد که مرا راهنمایی کردند کمال تشکر و

قدردانی را داشته باشم.

# تعهد نامه

اینجانب افسانه ابارشی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه بررسی خواص اپتیکی اکسیدهای فلزی نانوساختار برای کاربردهای الکتروکرومیکی 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 اخلاقی انسانی رعایت شده است .

امضای دانشجو

تاریخ ۹۱/۶/۱۹

## مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است ) متعلق به دانشگاه صنعتی 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

پنجره‌های هوشمند نوری قطعاتی هستند که ویژگی‌های نوری آن‌ها به ویژه میزان شفافیت‌شان، تحت اعمال یک ولتاژ خارجی، به طور برگشت‌پذیر تغییر می‌کند. از جمله‌ی بهترین مواد برای ساخت پنجره‌های هوشمند، اکسیدهای تنگستن و نیکل هستند که مدت‌هاست به دلیل زمان سوئیچینگ سریع، تغییرات عبور و بازده رنگی بالا، توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده‌اند.

در این پایان‌نامه، به مطالعه‌ی مورفولوژی، خواص ساختاری، نوری و الکتروکرومیکی نمونه‌های اکسید تنگستن تهیه شده به روش الکتروانباشت و سل ژل و اکسید نیکل به روش رسوب حمام شیمیایی بر روی زیرلایه‌های ITO و FTO پرداخته‌ایم. در این مطالعه از، دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، پراش پرتو X، طیف سنجی UV-VIS و الکتروشیمیایی برای مشخصه‌یابی استفاده شده است.

برای لایه‌نشانی اکسید تنگستن به روش الکتروانباشت، از پودر تنگستن صنعتی، هیدروژن پراکساید، اتانول و آب دوبار یونیزه استفاده شده است. پارامترهای مورد مطالعه در این تحقیق عبارتند از: دمای بازپخت (  $65^{\circ}\text{C}$  تا  $400^{\circ}\text{C}$  )، زمان لایه‌نشانی (  $7\text{min}$  تا  $12\text{min}$  )، ماندگاری محلول (  $0$  تا  $72$  ساعت پس از تهیه‌ی محلول) و تأثیر ماندگاری محلول پس از بازپخت در حضور اتمسفر اکسیژن. در لایه‌نشانی اکسید نیکل به روش رسوب حمام شیمیایی از پودر سولفات نیکل (با خلوص ۹۹٪)، پودر پتاسیم پرسولفات (با خلوص ۹۹/۹٪) و آمونیاک ۲۵٪ استفاده شده است و پارامتر مورد مطالعه در این تحقیق زمان لایه‌نشانی (  $10\text{min}$  تا  $50\text{min}$  ) است.

در نمونه‌های اکسید تنگستن لایه‌نشانی شده به روش الکتروانباشت، تصویر FESEM نشان دهنده‌ی شکل‌گیری تخلخل و تراکم‌های خوشه‌ای بر روی سطح زیرلایه‌ها است. طیف‌های XRD آن نشان‌دهنده‌ی ساختار بی‌شکل برای این نمونه‌ها است. طیف عبوری بیانگر میزان تغییر عبور نمونه‌ها

در دو حالت رنگی و بی‌رنگ در الکترولیت یک مولار  $LiClO_4 - PC$  است و چرخه ولتامتری نمونه‌ها نشان‌دهنده‌ی میزان برگشت‌پذیری و ظرفیت شارژ ماده‌ی مورد نظر است.

با مقایسه‌هایی که برای لایه‌نشانی اکسید تنگستن به روش‌های الکتروانباشت و سل‌ژل انجام شد، مشاهده کردیم که میزان تخلخل‌های موجود در روش الکتروانباشت (با زمان ماندگاری محلول به مدت ۷۲h و زمان لایه‌نشانی ۱۰min) بسیار بیشتر از روش سل‌ژل است. از آنجایی که وجود تخلخل‌ها باعث افزایش میزان مبادله‌ی یون و الکترون‌ها می‌شود، در نتیجه در روش الکتروانباشت بازده رنگی نمونه بیشتر از روش سل‌ژل است.

برای لایه‌نشانی اکسید نیکل به روش رسوب حمام شیمیایی، مشاهده کردیم که بهترین ویژگی‌های نوری و الکتروکرومیکی در لایه‌نشانی به مدت ۵۰min و تحت عملیات باز پخت در دمای ۳۰۰°C حاصل شد.

## مقدمه

مواد هوشمند نوری عبارتند از موادی که تحت اعمال محرک‌های خارجی قادرند ویژگی‌های نوری‌شان را به طور قابل توجهی تغییر دهند. که این محرک‌های خارجی می‌توانند: دما، رطوبت، میدان الکتریکی یا مغناطیسی، گرما و یا نورخورشید باشند. دسته بزرگی از مواد هوشمند به عنوان مواد کروموزنیک<sup>۱</sup> شناخته شده‌اند که قادرند با اعمال یک میدان خارجی میزان عبور، جذب و بازتاب قابل کنترلی داشته باشند. کروموزنیک شامل الکتروکرومیسم<sup>۲</sup>، گازوکرومیک<sup>۳</sup>، ترموکرومیک<sup>۴</sup> و فوتوکرومیک<sup>۵</sup> است. این مواد کاربردهای متعددی دارند به عنوان مثال از آنها برای ساخت پنجره‌های ساختمان‌ها، اتومبیل‌ها، هواپیماها و نیز انواع متعددی از نمایشگرها، عینک‌های آفتابی و آینه‌های الکتروکرومیک استفاده می‌شود. در سال‌های اخیر به دلیل رشد جمعیت و گرم شدن کره زمین، نیاز به انرژی در جهان افزایش پیدا کرده است و از آن‌جا که قسمت عمده این انرژی در ساختمان‌ها، در سیستم‌های گرمایشی، سرمایشی و تهویه مصرف می‌شود. بنابراین محققین برای صرفه جویی در مصرف انرژی و نیز مقرون به صرفه بودن از نظر اقتصادی در صدد ساخت پنجره‌های هوشمند برآمدند.

از جمله دلایلی که باعث شده تا مواد الکتروکرومیک نسبت به سایر مواد کروموزنیک از توجه بیشتری برخوردار شوند می‌توان به موارد ذیل اشاره کرد:

- مصرف انرژی الکتریکی فقط در طول فرآیند سوئیچینگ

- ولتاژ سوئیچینگ کم (۵V-۱)

- رنگ‌های متنوع (آبی، خاکستری، قهوه‌ای و...)

---

<sup>1</sup> . Chromogenic  
<sup>2</sup> . Electrochromism  
<sup>3</sup> . Gasochromic  
<sup>4</sup> . Thermo chromic  
<sup>5</sup> . Photochromic



- شفافیت مداوم، قطعات الکتروکرومیک طیف عبور نوری ۷۰-۵۰٪ در حالت بی‌رنگ و ۲۵-۱۰٪ در حالت رنگی کامل در ناحیه مرئی دارند.

قطعات الکتروکرومیک ترکیبی از چندین عنصر هستند که به صورت لایه‌ای روی هم قرار گرفته‌اند. بدیهی است که یکی از این لایه‌ها یک فیلم الکتروکرومیک<sup>۱</sup> (EC) است که با یک فیلم ذخیره‌ساز یونی<sup>۲</sup> (IS) همراه است که این فیلم ذخیره ساز یونی می‌تواند رفتار الکتروکرومیکی داشته باشد. ناحیه بین این دو لایه توسط یک لایه الکتrolیت جامد یا مایع پر می‌شود. لایه‌های EC و IS عموماً لایه‌های نازک بی‌شکل یا اکسیدهای بلوری هستند که روی اکسید رسانای شفاف لایه‌نشانی شده بر روی شیشه یا ورقه پلاستیک لایه‌نشانی می‌شوند که می‌توانند به وسیله تکنیک‌های لایه‌نشانی متعددی تهیه شوند.

پایان‌نامه‌ی حاضر مبتنی بر روش‌های تجربی جهت "بررسی خواص اپتیکی اکسیدهای فلزی نانوساختار برای کاربردهای الکتروکرومیکی" می‌باشد که در این راستا ما به ساخت قطعه الکتروکرومیک با استفاده از دو ماده الکتروکروم،  $WO_3$  و NiO پرداختیم. کلیدی مراحل لایه‌نشانی نمونه‌ها و ساخت قطعه الکتروکرومیک، در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود به انجام رسیده است. نمونه‌های لایه‌نشانی شده به کمک SEM، XRD، CV و UV-VIS مورد مطالعه‌ی ساختاری قرار گرفتند که در این راه، از امکانات موجود در دیگر مراکز تحقیقاتی از جمله دانشگاه دامغان برای آنالیز XRD و دانشگاه تهران برای مطالعه‌ی SEM نمونه‌ها استفاده شده است.

این پایان‌نامه مشتمل بر پنج فصل است که در فصل اول به طور مفصل در مورد مواد الکتروکروم، روش‌های لایه‌نشانی آن‌ها، ساخت یک قطعه‌ی الکتروکرومیک و این‌که این قطعات چه کاربردهایی دارند و چه ویژگی‌هایی باید داشته باشند، صحبت می‌کنیم. در فصل دوم به معرفی خواص و ویژگی‌های دو ماده‌ی الکتروکروم اکسید تنگستن و اکسید نیکل و کاربردهای آن‌ها می‌پردازیم زیرا

<sup>1</sup>. Electrochromic

<sup>2</sup>. Ion Storage

این دو ماده، بهترین مواد الکتروکرومیکی هستند که به دلیل رنج دینامیکی بالا (پتانسیل مصرفی کم)، برگشت پذیری دوره‌ای سریع (پایداری بالا)، ماندگاری، دوام و رنگ‌آمیزی خوب‌شان، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند و برای تکنولوژی پنجره‌های هوشمند مفید واقع شده است. اکسید تنگستن به عنوان یک ماده الکتروکرومیک کاتدیک و اکسید نیکل به عنوان یک ماده الکتروکرومیک آندیک بازده رنگی بالایی دارند که می‌توانند به عنوان یک مکمل برای یکدیگر استفاده شوند. در پایان این فصل درباره برخی مقالات استفاده شده برای تهیه قطعه‌ی موردنظر صحبت می‌کنیم. در فصل سوم به معرفی روش‌های لایه‌نشانی به کار رفته در این پایان‌نامه می‌پردازیم.

با توجه به هدف اصلی این پایان‌نامه در استفاده از روش‌های نیمه‌صنعتی و ارزان‌قیمت جهت لایه‌نشانی نمونه‌ها و افزایش ویژگی‌های نوری و الکتروکرومیکی لایه‌های نازک  $WO_3$  و  $NiO$ ، در فصل چهارم به لایه‌نشانی لایه‌های نازک اکسید نیکل به روش رسوب حمام شیمیایی و اکسید تنگستن به روش‌های الکتروانباشت و سل ژل می‌پردازیم.

در فصل پنجم به بررسی نتایج حاصل از ویژگی‌های نوری، الکتروکرومیکی و ساختاری نمونه‌ها می‌پردازیم.

## فهرست مطالب

۱	فصل اول: پدیده الکتروکرومیک
۲	۱-۱- کروموزنیک
۲	۲-۱- الکتروکرومیسم
۵	۳-۱- قطعات الکتروکرومیک
۶	۴-۱- کاربردها
۸	۵-۱- مواد کاربردی در قطعات الکتروکرومیک
۸	۱-۵-۱- الکتروکرومیک شفاف (TCE)
۹	۲-۵-۱- لایه‌ی الکتروکرومیک
۱۰	۱-۲-۵-۱- اکسید تنگستن
۱۰	۲-۲-۵-۱- اکسید نیکل
۱۱	۳-۲-۵-۱- روش‌های لایه‌نشانی
۱۳	۳-۵-۱- الکتروکرومیک شماره‌ده یا لایه‌ی ذخیره‌ساز یونی
۱۴	۴-۵-۱- الکتروولیت
۱۴	۱-۴-۵-۱- الکتروولیت مایع
۱۵	۲-۴-۵-۱- الکتروولیت جامد
۱۶	۶-۱- انواع قطعات الکتروکرومیک
۱۷	۷-۱- ویژگی‌های یک قطعه‌ی الکتروکرومیک
۱۷	۱-۷-۱- بازده رنگی
۱۸	۲-۷-۱- تفاوت الکتروکرومیکی
۱۸	۳-۷-۱- سرعت سوئیچینگ
۱۹	۴-۷-۱- حافظه‌ی مدار باز و پایداری

۱۹	۸-۱- مزایای پنجره‌های الکتروکرومیک
۲۱	فصل دوم: اکسید تنگستن و اکسید نیکل
۲۲	۱-۲- مقدمه
۲۲	۲-۲- تنگستن
۲۳	۱-۲-۲- کلیاتی در مورد اکسیدهای تنگستن
۲۷	۲-۲-۲- لایه نازک اکسید تنگستن ( $WO_3$ )
۲۸	۳-۲-۲- کاربردهای لایه نازک اکسید تنگستن
۲۹	۴-۲-۲- خصوصیات فیزیکی لایه نازک اکسید تنگستن
۲۹	۱-۴-۲-۲- بررسی تأثیر گذشت زمان
۳۱	۲-۴-۲-۲- تأثیر دمای بازپخت
۳۴	۳-۲- نیکل
۳۵	۱-۳-۲- اکسید نیکل
۳۶	۲-۳-۲- کاربردهای اکسید نیکل
۳۷	۳-۳-۲- خصوصیات فیزیکی لایه نازک اکسید نیکل به روش رسوب حمام شیمیایی
۳۷	۱-۳-۳-۲- تأثیر دمای بازپخت
۳۹	۲-۳-۳-۲- تأثیر زمان لایه‌نشانی
۴۵	فصل سوم: تکنیک‌های لایه‌نشانی به کار رفته در این پروژه
۴۶	۱-۳- مقدمه
۴۶	۲-۳- لایه نازک
۴۸	۱-۲-۳- کاربرد لایه‌های نازک
۴۸	۳-۳- زیرلایه
۵۰	۴-۳- الکتروانباشت

۵۱	۳-۴-۱- ویژگی‌های دستگاه الکتروانباخت
۵۲	۳-۴-۱-۱- انواع الکترودها
۵۴	۳-۴-۱-۲- الکترولیت
۵۴	۳-۵- واکنش‌های شیمیایی
۵۵	۳-۶- فرآیندهای انتقال جرم و مبادله‌ی الکترون
۵۵	الف) مهاجرت
۵۵	ب) انتشار
۵۶	ج) همرفت
۵۶	۳-۷- نظریه جنبشی انتقال بار
۵۶	الف) بررسی یک واکنش الکتروشیمیایی
۵۷	ب) جریان کاتدی یا انتقال الکترون از کاتد به یونها
۵۷	۳-۸- روش رسوب حمام شیمیایی (CBD)
۵۸	۳-۹- روش اسپری پایرولیز
۵۹	۳-۱۰- روش سل-ژل
۶۱	۳-۱۱- ولتامتری چرخه‌ای (CV)
۶۲	۳-۱۲- طیف پراش پرتو X (XRD)
۶۴	۳-۱۳- میکروسکوپ روبشی الکترونی گسیل میدانی (FESEM)
۶۵	۳-۱۴- اسپکتروسکوپی uv-vis
۶۷	فصل چهارم: مراحل آزمایشگاهی رشد لایه‌های نازک و نانوساختارهای $WO_3$ به روش الکتروانباخت و NiO به روش رسوب حمام شیمیایی
۶۸	۴-۱- مقدمه
۶۸	۴-۲- لایه‌نشانی FTO به روش اسپری پایرولیز

۶۹	۳-۴- لایه‌نشانی اکسید تنگستن
۶۹	۳-۴-۱- روش الکتروانپاشت
۷۰	۳-۴-۱-۱- الکترولیت
۷۲	۳-۴-۲- روش سل-ژل
۷۳	۴-۴- تهیه‌ی لایه نازک اکسید نیکل به روش CBD
۷۳	۴-۵- ساخت قطعه‌ی الکتروکرومیک
فصل پنجم: نتایج و بحث در مورد مورفولوژی، خواص نوری، ساختاری و ویژگی‌های الکتروکرومیکی	
۷۵	نمونه‌ها
۷۶	۵-۱- مقدمه
۷۷	۵-۲- مشخصه‌یابی لایه‌های نازک $\text{SnO}_2:\text{F}$
۷۷	الف) میزان رسانندگی الکتریکی
۷۷	ب) مطالعه‌ی خواص نوری لایه‌ها با استفاده از طیف عبور نوری
۷۸	پ) مطالعه‌ی مورفولوژی سطح لایه
۷۹	۵-۳- مشخصه‌یابی لایه‌های نازک اکسید تنگستن
۷۹	۵-۳-۱- تأثیر ماندگاری محلول بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید تنگستن
۸۰	الف) مطالعه‌ی مورفولوژی سطح لایه‌ها
۸۱	ب) مطالعه‌ی خواص نوری لایه‌ها با استفاده از طیف عبور نوری
۸۳	پ) مطالعه‌ی ویژگی‌های الکتروکرومیکی لایه‌ها با استفاده از منحنی CV
۸۳	۵-۳-۲- تأثیر دمای بازپخت
۸۴	الف) مطالعه‌ی مورفولوژی سطح لایه‌ها

- ۸۴ (ب) مطالعه‌ی خواص نوری لایه‌ها با استفاده از طیف عبور نوری
- ۸۷ (پ) مطالعه‌ی ویژگی‌های الکتروکرومیکی لایه‌ها با استفاده از منحنی CV
- ۸۷ ۵-۳-۳- تأثیر مدت زمان لایه‌نشانی
- ۸۸ الف) مطالعه‌ی مورفولوژی سطح لایه‌ها
- ۸۸ (ب) مطالعه‌ی خواص نوری لایه‌ها با استفاده از طیف عبور نوری
- ۹۰ (پ) مطالعه‌ی ویژگی‌های الکتروکرومیکی لایه‌ها با استفاده از منحنی CV
- ۹۱ ۵-۳-۴- تأثیر بازپخت در حضور اکسیژن
- ۹۱ الف) مطالعه‌ی مورفولوژی سطح لایه‌ها
- ۹۲ (ب) مطالعه‌ی خواص نوری لایه‌ها با استفاده از طیف عبور نوری
- ۹۳ (پ) مطالعه‌ی ویژگی‌های الکتروکرومیکی لایه‌ها با استفاده از منحنی CV
- ۹۴ ۵-۳-۵- تأثیر لایه‌نشانی سل-ژل بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید تنگستن
- ۹۴ الف) مطالعه‌ی مورفولوژی سطح لایه‌ها
- ۹۵ (ب) مطالعه‌ی خواص نوری لایه‌ها با استفاده از طیف عبور نوری
- ۹۵ (پ) مطالعه‌ی ویژگی‌های الکتروکرومیکی لایه با استفاده از منحنی CV
- ۹۶ ۵-۴- مشخصه‌یابی لایه‌های نازک اکسید نیکل
- ۹۷ ۵-۴-۱- تأثیر زمان لایه‌نشانی بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید نیکل
- ۹۷ الف) مطالعه‌ی مورفولوژی سطح لایه‌ها
- ۹۷ (ب) مطالعه‌ی خواص نوری لایه‌ها با استفاده از طیف عبور نوری
- ۹۸ (پ) مطالعه‌ی ویژگی‌های الکتروکرومیکی لایه‌ها با استفاده از منحنی CV
- ۱۰۰ نتیجه‌گیری

## فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: طرح اصلی یک قطعه الکتروکرومیک ۵
- شکل ۲-۱: کاربردهای متنوع برای قطعات الکتروکرومیک ۶
- شکل ۳-۱: کاربردهای لایه‌نشانی الکتروکرومیک ۷
- شکل ۴-۱: قطعات الکتروکرومیک با نمایش انرژی گرمایی و نورخورشید در طول عملکرد آن ۸
- شکل ۵-۱: الکتروکرومیک: (a) نوع محلول، (b) نوع هیبریدی و (c) نوع شبیه باتری ۱۷
- شکل ۱-۲: به اشتراک گذاشتن گوشه‌های هشت وجهی در بلور اکسید تنگستن ۲۳
- شکل ۲-۲: تصاویر SEM لایه‌های  $WO_3$  با ماندگاری (a)  $0.1h$ ، (b)  $2.3h$ ، (c)  $4.8h$ ، (d)  $7.2h$  پس از تهیه‌ی محلول ۲۹
- شکل ۳-۲: نمودار چرخه‌ی ولتامتری لایه‌های  $WO_3$  با آهنگ اسکن  $50\text{ mV/s}$  پس از  $100$  چرخه ۳۰
- شکل ۴-۲: ضریب پخش ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) و چگالی بار مبادله شده ( $\text{mC cm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$ ) بر حسب زمان ماندگاری محلول ۳۱
- شکل ۵-۲: طیف XRD لایه‌های  $WO_3$  هنگام لایه‌نشانی و لایه‌های بازپخت شده در دمای (a)  $60^\circ\text{C}$ ، (b)  $100^\circ\text{C}$ ، (c)  $250^\circ\text{C}$ ، (d)  $400^\circ\text{C}$  و (e)  $500^\circ\text{C}$  ۳۲
- شکل ۶-۲: تصاویر TEM لایه‌های  $WO_3$  (a) در هنگام لایه‌نشانی و لایه‌های بازپخت شده در دماهای (b)  $60^\circ\text{C}$ ، (c)  $100^\circ\text{C}$ ، (d)  $250^\circ\text{C}$  و (e)  $400^\circ\text{C}$  ۳۳
- شکل ۷-۲: تصاویر CV لایه‌های  $WO_3$  (a) در هنگام لایه‌نشانی و لایه‌های بازپخت شده در دماهای (b)  $60^\circ\text{C}$ ، (c)  $100^\circ\text{C}$ ، (d)  $250^\circ\text{C}$  و (e)  $400^\circ\text{C}$  ۳۴



۳۵

شکل ۲-۸: ساختار بلوری NiO مکعبی

شکل ۲-۹: تصاویر SEM از (a) لایه NiO در هنگام لایه‌نشانی و لایه‌های بازپخت شده در دمای

۳۷

(b) ۳۰۰°C، (c) ۳۵۰°C، (d) ۴۰۰°C

شکل ۲-۱۰: طیف XRD از (a) لایه NiO هنگام لایه‌نشانی و لایه‌های بازپخت شده در دمای

۳۸

(b) ۳۰۰°C، (c) ۳۵۰°C، (d) ۴۰۰°C

۳۹

شکل ۲-۱۱: طیف عبور نوری لایه‌های NiO بازپخت شده در دماهای متفاوت

شکل ۲-۱۲: طیف XRD از لایه‌های اکسید نیکل (a) Ni<sub>10</sub>، (b) Ni<sub>20</sub>، (c) Ni<sub>30</sub>، (d) Ni<sub>40</sub>، (e) Ni<sub>50</sub>

۳۹

(f) Ni<sub>60</sub> پس از بازپخت در دمای ۳۰۰°C

شکل ۲-۱۳: تصویر SEM نمونه‌های NiO پس از: (a) ۱۰ min، (b) ۲۰ min، (c) ۳۰ min، (d) ۴۰ min،

۴۰

(e) ۵۰ min، (f) ۶۰ min

شکل ۲-۱۴: ولتامتر چرخه‌ای لایه‌های NiO: (a) ۱۰ min، (b) ۲۰ min، (c) ۳۰ min، (d) ۴۰ min، (e)

۵۰ min، (f) ۶۰ min در الکترولیت PC - LiClO<sub>4</sub> ۰/۵M و بازه‌ی پتانسیلی مورد استفاده از +۱/۴V

۴۱

تا -۰/۸V بر حسب SCE با آهنگ اسکن ۵۰ mv/s

شکل ۲-۱۵: طیف عبور نوری نمونه‌های NiO: (a) ۱۰ min، (b) ۲۰ min، (c) ۳۰ min، (d) ۴۰ min، (e)

۴۲

۵۰ min، (f) ۶۰ min در الکترولیت PC - LiClO<sub>4</sub> ۰/۵M

شکل ۲-۱۶: نمودار  $\alpha h\nu^2$  بر حسب تابعی از انرژی فوتون (hv) برای لایه‌های NiO لایه‌نشانی شده

روی زیرلایه‌ی شیشه‌ای ITO پس از زمان: (a) ۱۰ min، (b) ۲۰ min، (c) ۳۰ min، (d) ۴۰ min، (e)

۴۳

۵۰ min، (f) ۶۰ min

شکل ۲-۱۷: تغییر چگالی نوری و بازده رنگی بر حسب تابعی از زمان لایه‌نشانی در الکترولیت

۴۴

$0.15M LiClO_4 - PC$

۴۷

شکل ۳-۱: ساختمان لایه نازک بر روی یک زیرلایه

۵۲

شکل ۳-۲: ستاپ دستگاه الکتروانباشت

۵۳

شکل ۳-۳: نمایی شماتیک از الکتروود مرجع جیوه اشباع

۵۸

شکل ۳-۴: ستاپ دستگاه رسوب حمام شیمیایی

۵۹

شکل ۳-۵: طرح شماتیکی از دستگاه اسپری

۶۱

شکل ۳-۶: نمایی کلی از مراحل مختلف تکنیک غوطه وری

شکل ۳-۷: (a) دورنمایی از دستگاه پراش پرتو x مدل Bruker-AXS در دانشگاه دامغان، (b) محل

۶۲

قرار گرفتن نمونه‌ها

۶۳

شکل ۳-۸: پراکندگی پرتو X از صفحات بلوری با فاصله‌ی d

۶۳

شکل ۳-۹: نمایی شماتیک از سیستم پراش پرتو X

شکل ۳-۱۰: (a) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) به کار گرفته شده

۶۵

در دانشگاه تهران

۶۶

شکل ۳-۱۱: دستگاه اسپکتروفوتومتر (UV-1800 Shimadzu) دانشگاه صنعتی شاهرود.

شکل ۴-۱: دستگاه اسپری استفاده شده در این تحقیق (Spray coating system S.C.S.۸۶) در

۶۹

دانشگاه صنعتی شاهرود

- شکل ۴-۲: نمای سیستم الکتروانباشت مورد استفاده در دانشگاه صنعتی شاهرود ۶۹
- شکل ۴-۳: (a) محلول پرکسو تنگستیک اسید، (b) عکسی از لایه  $WO_3$  در حین لایه‌نشانی ۷۱
- شکل ۴-۴: نمایی از دستگاه سل - ژل غوطه‌وری در دانشگاه صنعتی شاهرود ۷۲
- شکل ۴-۵: قطعه‌ی الکتروکرمیک ساخته شده ۷۴
- شکل ۴-۶: عکسی از لایه‌های اکسید تنگستن و اکسید نیکل در دو حالت رنگی و بی‌رنگ ۷۴
- شکل ۵-۱: دستگاه four point probe موجود در آزمایشگاه STM دانشگاه صنعتی شاهرود ۷۷
- شکل ۵-۲: طیف عبوری برای لایه نازک  $SnO_2:F$  با مولاریته‌های ۱ و ۰/۱ مولار در بازه‌ی طول موجی ۳۰۰nm تا ۱۱۰۰nm ۷۸
- شکل ۵-۳: تصویر SEM لایه نازک  $SnO_2:F$  با مولاریته‌ی ۰/۱ مولار ۷۸
- شکل ۵-۴: طیف XRD لایه نازک اکسید تنگستن به روش الکتروانباشت ۷۹
- شکل ۵-۵: تصاویر SEM لایه‌های  $WO_3$  با ماندگاری (a) ۰ h، (b) ۲۳ h، (c) ۴۸ h و (d) ۷۲ h پس از تهیه‌ی محلول ۸۰
- شکل ۵-۶: تصاویر SEM لایه‌های  $WO_3$  با ماندگاری (a) ۰ h، (b) ۲۳ h، (c) ۴۸ h و (d) ۷۲ h پس از تهیه‌ی محلول ۸۱
- شکل ۵-۷: طیف عبوری برای لایه‌های  $WO_3$  با ماندگاری ۰h تا ۷۲h در دو حالت رنگی و بی‌رنگ در بازه‌ی طول موجی ۳۰۰nm تا ۱۱۰۰nm ۸۲
- شکل ۵-۸: نمودار CV لایه‌های  $WO_3$  با ماندگاری ۰h تا ۷۲h با آهنگ اسکن ۵۰mv/s پس از ۳ چرخه ۸۳

شکل ۵-۹: تصویر SEM از لایه‌های  $WO_3$  پس از بازپخت در دماهای (a)  $60^\circ C$ ، (b)  $100^\circ C$  و (c)  $400^\circ C$

شکل ۵-۱۰: طیف عبوری برای لایه‌های  $WO_3$  پس از بازپخت در دماهای  $60^\circ C$ ،  $100^\circ C$ ،  $250^\circ C$  و  $400^\circ C$  در دو حالت رنگی و بی‌رنگ در بازه‌ی  $300\text{ nm}$  تا  $1100\text{ nm}$

شکل ۵-۱۱: نمودار چرخه‌ی ولتاژمتری لایه‌های  $WO_3$  تحت عملیات بازپخت با آهنگ اسکن  $50\text{ mv/s}$  پس از ۴ چرخه

شکل ۵-۱۲: تصویر SEM لایه‌های  $WO_3$  با زمان لایه‌نشانی (a)  $480\text{ min}$ ، (b)  $600\text{ min}$ ، (c)  $660\text{ min}$  و (d)  $720\text{ min}$

شکل ۵-۱۳: طیف عبوری برای لایه‌های  $WO_3$  با زمان لایه‌نشانی  $480\text{ s}$ ،  $600\text{ s}$ ،  $660\text{ s}$  و  $720\text{ s}$  در دو حالت رنگی و بی‌رنگ در بازه‌ی  $300\text{ nm}$  تا  $1100\text{ nm}$

شکل ۵-۱۴: نمودار چرخه‌ی ولتاژمتری لایه‌های  $WO_3$  با زمان لایه‌نشانی  $480\text{ s}$ ،  $600\text{ s}$ ،  $660\text{ s}$  و  $720\text{ s}$  با آهنگ اسکن  $50\text{ mv/s}$  پس از ۴ چرخه

شکل ۵-۱۵: تصاویر SEM لایه‌های  $WO_3$  با ماندگاری (a)  $23\text{ h}$ ، (b)  $48\text{ h}$ ، (c)  $72\text{ h}$  پس از تهیه محلول

شکل ۵-۱۶: طیف عبوری لایه‌های  $WO_3$  با ماندگاری  $23\text{ h}$ ،  $48\text{ h}$  و  $72\text{ h}$  پس از بازپخت در حضور اکسیژن

شکل ۵-۱۷: منحنی CV لایه‌های  $WO_3$  با ماندگاری  $0\text{ h}$ ،  $23\text{ h}$ ،  $48\text{ h}$  و  $72\text{ h}$  پس از تهیه محلول

شکل ۵-۱۸: تصویر SEM لایه  $WO_3$  به روش سل-ژل در مقیاس (a)  $30\text{ }\mu\text{m}$ ، (b)  $100\text{ }\mu\text{m}$

شکل ۵-۱۹: طیف عبوری برای لایه‌های  $WO_3$  تهیه شده به روش سل-ژل در دو حالت رنگی و

بی‌رنگ در بازه  $300\text{ nm}$  تا  $1100\text{ nm}$  ۹۵

شکل ۵-۲۰: نمودار چرخه‌ی ولتامتری لایه‌های  $WO_3$  به روش سل-ژل با آهنگ اسکن  $50\text{ mV/s}$  پس

از ۳ چرخه ۹۶

شکل ۵-۲۱: طیف XRD لایه نازک اکسید نیکل به روش رسوب حمام شیمیایی ۹۶

شکل ۵-۲۲: تصویر SEM لایه‌های NiO با زمان لایه‌نشانی (a)  $10\text{ s}$ ، (b)  $20\text{ s}$ ، (c)  $30\text{ s}$ ، (d)  $40\text{ s}$  و

(e)  $50\text{ s}$  ۹۸

شکل ۵-۲۳: طیف عبوری برای لایه‌های NiO در زمان‌های لایه‌نشانی متفاوت در دو حالت رنگی و

بی‌رنگ در بازه طول موجی  $300\text{ nm}$  تا  $1100\text{ nm}$  ۹۸

شکل ۵-۲۴: تصویر CV از لایه‌های NiO با زمان لایه‌نشانی  $10\text{ s}$ ،  $20\text{ s}$ ،  $30\text{ s}$ ،  $40\text{ s}$  و  $50\text{ s}$  ۱۰۰

## فهرست جداول

- جدول ۱-۱: ویژگی اکثر مواد الکتروکرومیک آلی مورد مطالعه ۴
- جدول ۱-۲: تعدادی از الکتروولیت‌های جامد مورد استفاده در قطعات الکتروکرومیک ۱۶
- جدول ۱-۳: شرایط لازم برای پنجره‌های هوشمند مورد استفاده در اتومبیل‌ها ۲۰
- جدول ۱-۵: میزان تغییر عبور، تغییر چگالی نوری و بازده رنگی در طول موج ۶۳۳ nm، برای زمان ماندگاری ۰h، ۲۴h، ۴۸h و ۷۲h ۸۲
- جدول ۲-۵: میزان تغییر عبور، تغییر چگالی نوری و بازده رنگی در طول موج ۶۳۳ nm برای لایه‌های  $WO_3$  بازپخت شده در دماهای ۶۰°C، ۱۰۰°C، ۲۵۰°C و ۴۰۰°C ۸۶
- جدول ۳-۵: تغییرات عبور، تغییر چگالی نوری و بازده رنگی در طول موج ۶۳۳ nm برای نمونه‌های تهیه شده با زمان لایه‌نشانی ۴۸۰s، ۶۰۰s، ۶۶۰s و ۷۲۰s ۸۹
- جدول ۴-۵: تغییر عبور، تغییر چگالی نوری و بازده رنگی در طول موج ۶۳۳ nm برای نمونه‌های تهیه شده با ماندگاری ۲۴h، ۴۸h و ۷۲h پس از بازپخت در حضور اکسیژن ۹۲
- جدول ۵-۵: تغییرات عبور، تغییر چگالی نوری و بازده رنگی در طول موج ۶۳۳ nm برای نمونه‌های NiO با زمان لایه‌نشانی متفاوت ۹۹

## لیست مقالات مستخرج از پایان نامه:

نتایج حاصل از این تحقیق، ارائه چهار مقاله است که عنوان آن‌ها به شرح ذیل است:

کسب پوستر برتر در کنفرانس پژوهشگاه دانش‌های بنیادی (IPM) در سال ۱۳۹۱.

" تأثیر گذشت زمان بر ویژگی‌های اپتیکی فیلم‌های الکتروکرومیک " کنفرانس بهاره IPM، تهران،

سال ۱۳۹۱.

" طراحی و ساخت قطعه الکتروکرومیک برای استفاده در پنجره‌های هوشمند " هجدهمین گردهمایی

فیزیک ماده چگال، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، سال ۱۳۹۱.

" تأثیر دمای لایه‌نشانی بر ویژگی‌های اپتیکی فیلم‌های الکتروکرومیک " کنفرانس سالانه‌ی فیزیک،

دانشگاه یزد، صفحه ۸۴۲.

"The effect of annealing time on optical properties of electrochromic films" دهمین

سمینار دوسالانه الکتروشیمی ایران، دانشگاه رازی کرمانشاه، سال ۱۳۹۱، ۲۹-۲۷ تیر.

# فصل اول

## پدیدہ می الکٹروکروماتک



## ۱-۱- کروموزنیک

مواد کروموزنیک، موادی هستند که تحت اعمال یک محرک خارجی قادرند ویژگی‌های نوری‌شان را به طور برگشت‌پذیر تغییر دهند [۱]. بنابراین کروموزنیک بسته به انواع محرک‌های مورد استفاده، به چهار دسته کلی تقسیم می‌شود که عبارتند از [۲]:

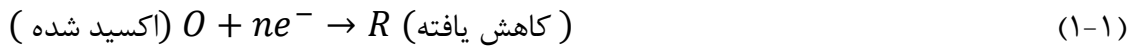
- ترموکرومیک: موادی هستند که ویژگی‌های نوری‌شان بر اثر تغییر دما تغییر می‌کند.
- مواد فوتوکرومیک: موادی هستند که ویژگی‌های نوری‌شان پس از قرار گرفتن در معرض نور خورشید تغییر می‌کند.
- مواد الکتروکرومیک: موادی هستند که ویژگی‌های نوری به ویژه میزان شفافیت‌شان، بسته به ورود و خروج یون و الکترون‌ها، تحت اعمال یک ولتاژ خارجی به طور برگشت‌پذیر تغییر می‌کند. این مواد می‌توانند حالت‌های اکسایش متفاوتی را از خود نشان دهند که تغییر رنگ از عدم استقرار الکترون بین این حالت‌های اکسایش حاصل می‌شود.
- مواد گازوکرومیک: موادی هستند که ویژگی‌های نوری‌شان بر اثر اکسایش و کاهش گاز تغییر می‌کند.

در این پایان‌نامه تنها به بررسی خواص مواد و قطعات الکتروکرومیک می‌پردازیم.

## ۱-۲- الکتروکرومیسم

الکتروکرومیسم عبارت است از ایجاد یک تغییر قابل مشاهده و برگشت‌پذیر در عبور و یا بازتاب نور، که به تولید واکنش‌های اکسایش - کاهش مربوط می‌شود و با ایجاد سوئیچینگ بین حالت‌های اکسایش و کاهش، باعث ایجاد نوارهای جذب الکترون در ناحیه‌ی مرئی می‌شود [۳].

فرم عمومی یک واکنش الکتروکرومیک به صورت فرمول (۱-۱) نوشته می‌شود [۴, ۵]:



پدیده‌ی الکتروکرومیسم در تعدادی از مواد آلی و معدنی مشاهده شده است. تقریباً تمام مواد معدنی مورد توجه به صورت اکسیدی هستند که به گروه عناصر واسطه از جدول تناوبی تعلق دارند، که نشان‌دهنده‌ی این است که الکتروکرومیسم وابستگی شدیدی به ساختار الکترونی مواد دارد [۶].

مواد الکتروکرومیک بسته به فرآیند انتقال الکترون که منجر به رنگی شدن نمونه می‌شود به دو دسته کاتدیک و آندیک تقسیم می‌شوند [۵].

مواد کاتدیک موادی هستند که در اثر ورود الکترون رنگی می‌شوند در حالی که مواد آندیک در اثر خروج الکترون رنگی می‌شوند [۵]. اکسیدهای تیتانیوم، نیوبیوم، مولیبدن، تالیوم و تنگستن (گروه VI-B) الکتروکرومیسم کاتدیک را نشان می‌دهند، در حالی که اکسیدهای سلنیوم، منگنز، آهن، کبالت، ایریدیوم، ربیدیوم و نیکل (گروه VIII - B) الکتروکرومیسم آندیک را نشان می‌دهند [۷]. اما وانادیوم بسته به اینکه در کدام یک از حالت‌های اکسایش یا کاهش قرار بگیرد هر دو الکتروکرومیسم کاتدیک و آندیک را از خود نشان می‌دهد [۷].

تعدادی از مواد الکتروکروم معدنی مورد استفاده در قطعات الکتروکرومیک در جدول (۱-۱) آورده شده است [۸].

جدول ۱-۱: ویژگی بیشتر مواد الکتروکرومیک آلی مورد مطالعه [۸].

اکسید	رنگی شدن: کاتدیک یا آندیک	در حالت اکسایش	در حالت کاهش
WO <sub>3</sub>	کاتدیک	بی رنگ	آبی
TiO <sub>2</sub>	کاتدیک	بی رنگ	آبی
Li <sub>x</sub> CoO <sub>2</sub>	آندیک	آبی تیره	آبی
MoO <sub>3</sub>	کاتدیک	بی رنگ	آبی
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	کاتدیک	زرد کم‌رنگ	آبی کم‌رنگ
IrO <sub>x</sub>	آندیک	آبی/خاکستری	بی رنگ
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	کاتدیک	بی رنگ	قهوه‌ای
NiO	آندیک	قهوه‌ای / مشکی	بی رنگ

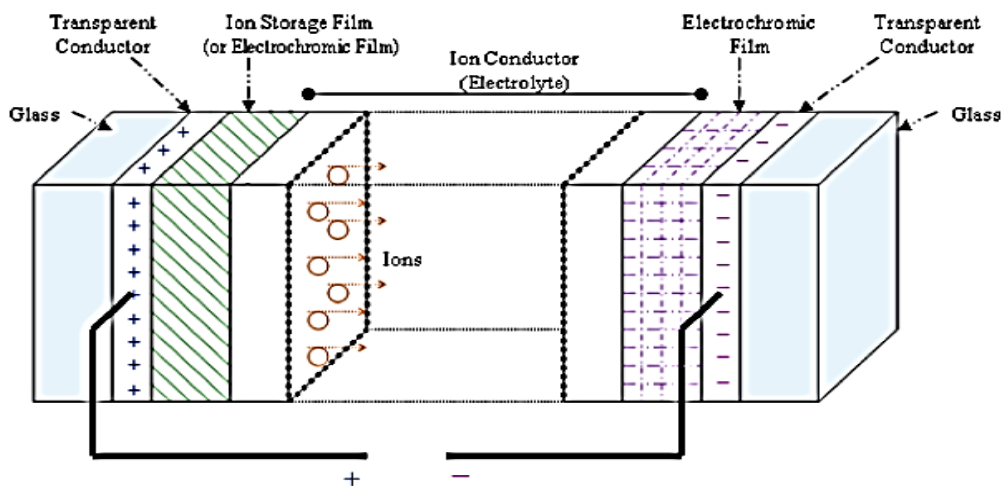
همه‌ی مواد الکتروکرومیک بیان شده در جدول (۱-۱) دارای فاز و عملکردهای رنگی و بی‌رنگ متفاوت هستند و ساختار بلور، بس بلور و بی‌شکل دارند. در بین تمام مواد الکتروکرومیک موجود در جدول ۱-۱، WO<sub>3</sub> و NiO به ترتیب نماینده مواد الکتروکرومیک کاتدیک و آندیک هستند که به دلیل رنگ‌آمیزی مکملی که از خود نشان می‌دهند در ساخت قطعات الکتروکرومیک کاربرد بسیار دارند. این مواد به دلیل توان مصرفی کم، بازده رنگی بالا و تأثیرات حافظه تحت شرایط مدار باز در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۸].

علاوه بر مواد الکتروکرومیک اکسید معدنی، تعداد جدیدی از مواد الکتروکرومیک معدنی غیراکسیدی نیز یافت شده است که از بهترین مواد موجود در این گروه می‌توان پروسین بلوها<sup>۱</sup> (PB) را نام برد [۸].

<sup>1</sup> . Prussian Blue

### ۱-۳- قطعات الکتروکرومیک

رفتار قطعات الکتروکرومیک استاندارد شبیه باتری‌های لایه نازک است که ویژگی‌های نوری‌شان بسته به آهنگ ورود بار در مواد الکتروکروم تغییر می‌کند. یک قطعه الکتروکرومیک کامل ترکیبی از پنج لایه است که روی یکدیگر قرار گرفته‌اند و این پنج لایه بین دو زیرلایه در یک پیکربندی لایه‌ای ساندویچ شده‌اند. عموماً زیرلایه‌ها از جنس شیشه یا ورقه‌های انعطاف‌پذیر شفاف انتخاب می‌شوند. قسمت مرکزی این پنج لایه شامل یک رسانای یونی شفاف (الکترولیت) است که می‌تواند یک ماده‌ی آلی (پلیمر چسبناک) یا معدنی (اغلب فیلم‌های اکسیدی استفاده می‌شوند) باشد. این رسانای یونی از یک طرف در تماس با یک لایه الکتروکرومیک قرار دارد (عموماً اکسید تنگستن) که قادر است الکترون‌ها و یون‌ها را به خوبی منتقل کند و از طرف دیگر، در تماس با لایه ذخیره ساز یونی قرار دارد که این لایه می‌تواند خصوصیات الکتروکرومیکی داشته باشد (عموماً با خصوصیات مکمل با فیلم الکتروکرومیک اولیه استفاده می‌شود مثل اکسید نیکل). ساختار این سه لایه‌ی مرکزی بین دو فیلم رسانای شفاف الکتریکی قرار می‌گیرد [۸]. پیکربندی عمومی برای یک قطعه الکتروکرومیک در شکل (۱-۱) نشان داده شده است.



شکل ۱-۱: طرح اصلی یک قطعه الکتروکرومیک [۸].

وقتی یک ولتاژ از مرتبه چند ولت بین رساناهای الکتریکی شفاف اعمال می‌کنیم یون‌ها بین لایه الکتروکرومیک و لایه ذخیره ساز یونی رفت و آمد می‌کنند و هم‌زمان با حرکت یون‌ها، الکترون‌ها نیز به (از) رسانای شفاف وارد می‌شوند (خارج می‌شوند) که باعث می‌شود ویژگی‌های نوری لایه و قطعات الکتروکرومیک تغییر کند و با اعمال ولتاژ در جهت معکوس، لایه الکتروکرومیک به ویژگی‌های اولیه‌اش باز می‌گردد [۸].

#### ۱-۴- کاربردها

قطعات الکتروکرومیک دارای کاربردهای متعددی هستند که از جمله این کاربردها می‌توان به: پنجره‌های هوشمند، فیلترها، آینه‌های جلو اتومبیل، نمایش‌دهنده‌ی اطلاعات و عینک‌های آفتابی هوشمند اشاره کرد [۸].



شکل ۱-۲: کاربردهای متنوع برای قطعات الکتروکرومیک [۸].

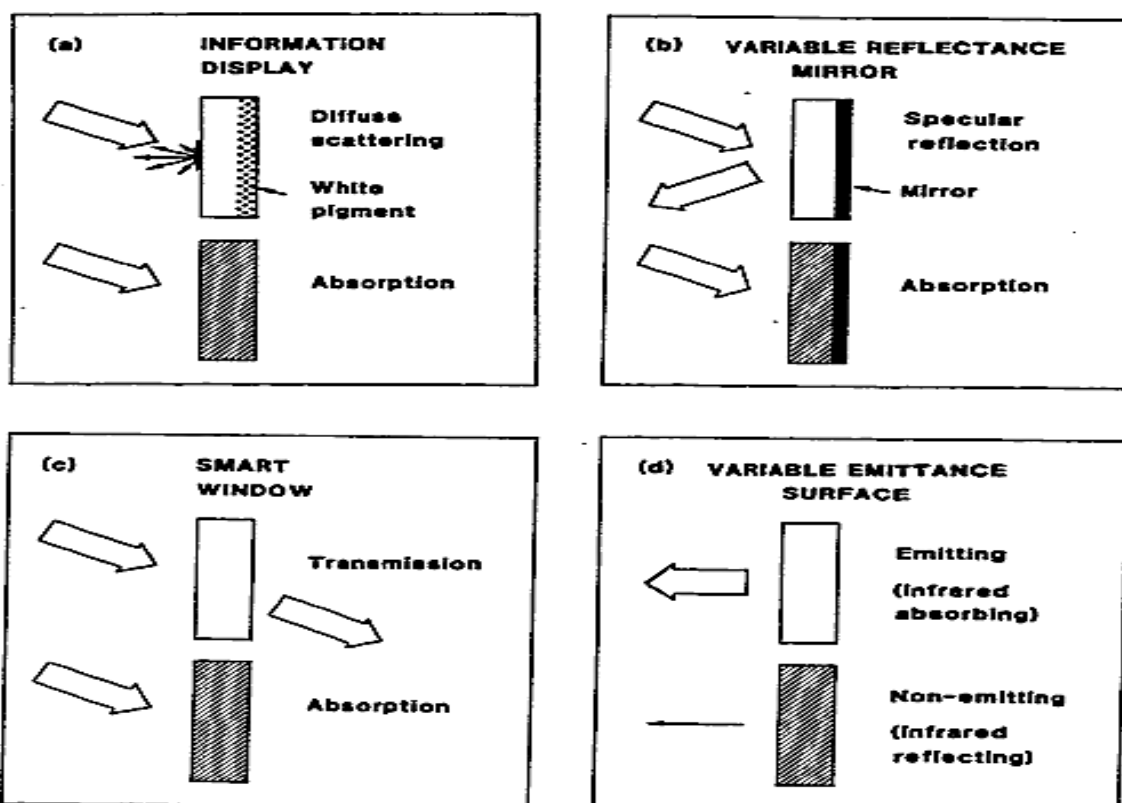
گرنکوویست<sup>۱</sup> و همکارانش کاربردهای ممکن برای لایه‌های الکتروکرومیک را به چهار دسته کلی تقسیم کرده‌اند [۶]:

الف) نمایش دهنده اطلاعات (شکل ۱-۳(a))، که از ترکیب یک رنگدانه سفید در لایه‌نشانی ایجاد می‌شود که می‌تواند برای علائم و برچسب‌ها کاربرد داشته باشد.

ب) آینه‌هایی با بازتاب‌های متغیر (شکل ۱-۳(b))، این آینه‌ها از جایگزینی یک الکتروود شفاف با یک آینه حاصل می‌شود. این قطعات در آینه‌های جلو و بغل اتومبیل و کامیون استفاده می‌شوند.

پ) پنجره هوشمند (شکل ۱-۳(c))، که می‌توانند از حالت عبوری به جاذب تغییر کنند.

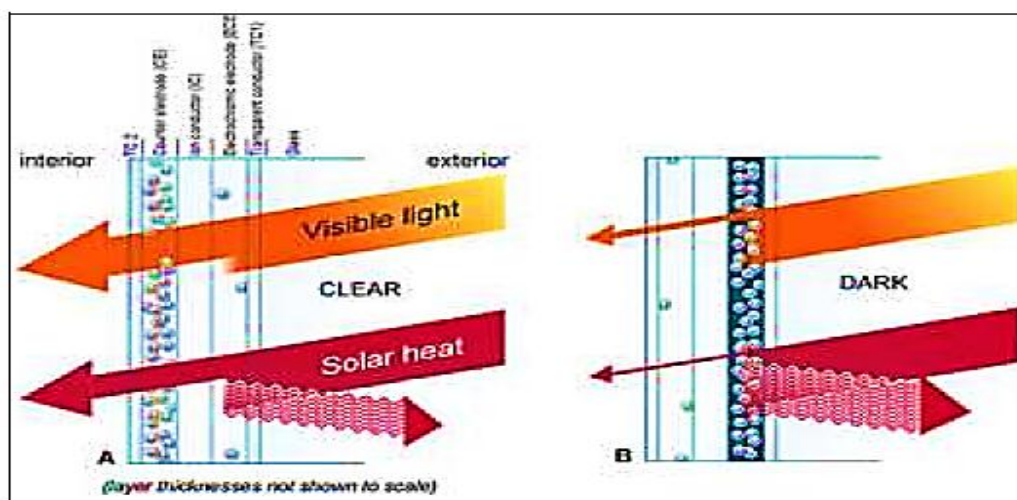
ت) سطح‌هایی با گسیل گرمایی متغیر (شکل ۱-۳(d)).



شکل ۱-۳: کاربردهای لایه‌نشانی الکتروکرومیک [۶].

<sup>1</sup>. Granqvist

مهمترین کاربرد قطعات الکتروکرومیک در پنجره‌های هوشمند، برای ذخیره انرژی در محیط ساختمان استفاده می‌شوند. یک پنجره الکتروکرومیک در شکل (۴-۱) نشان داده شده است، همانطور که در شکل سمت چپ نشان داده شده است وقتی پنجره الکتروکرومیک در حالت خاموش (شفاف) است، نور مرئی و قسمتی از انرژی گرمایی خورشید به داخل پنجره الکتروکرومیک نفوذ می‌کند، اما وقتی پنجره در حالت رنگی (تاریک) قرار دارد، میزان عبور نور مرئی (از خارج به داخل ساختمان) به کمترین مقدار خود می‌رسد [۸].



شکل ۴-۱: قطعات الکتروکرومیک با نمایش انرژی گرمایی و نور خورشید در طول عملکرد آن [۸].

## ۵-۱- مواد کاربردی در قطعات الکتروکرومیک

### ۵-۱-۱- الکتروکرومیک رسانای شفاف<sup>۱</sup> (TCE)

الکترودهای رسانای شفاف موادی با شفافیت بالا و مقاومت الکتریکی کم هستند که روی زیرلایه‌ی شیشه یا پلاستیک لایه‌نشانی می‌شوند. نقش اصلی این اکسیدهای رسانای شفاف، رسانایی یا هدایت الکترون‌ها به داخل و خارج از لایه الکتروکرومیک مجاور است. مقاومت این ورقه‌ها برای تمامی

<sup>۱</sup>. Transparent Conductive Electrode

سایزها باید کمتر از  $20 \Omega/\text{sq}$  باشد. موادی نظیر قلع آرایش شده با اکسید ایندیوم (ITO) و یا فلئور آرایش شده با اکسید قلع (FTO) به عنوان این الکترودها استفاده می‌شوند [۸].

تهیه ITO و FTO برای کاربردهای تجاری اغلب به وسیله روش‌های فیزیکی و تبخیر شیمیایی انجام می‌شوند. FTO در بین اکسیدهای رسانای شفاف کمترین قیمت را دارد که عموماً به وسیله اسپری پایرولیز بر روی شیشه در دمای  $550^\circ\text{C}$  تهیه می‌شود. بنابراین مقاومت ورقه با این دما پایدار باقی می‌ماند، بنابراین برای کاربردهایی که به دمای بالاتر از  $300^\circ\text{C}$  مورد نیاز است، FTO مورد مناسب‌تری نسبت به ITO گزارش شده است و از نظر الکتروشیمیایی نیز خیلی پایدارتر از ITO است. قابل ذکر است که در مقالات از اکسیدهای رسانای شفاف دیگری از قبیل: ZnO:Al و ZnO:Ga نیز استفاده می‌کنند [۸].

#### ۱-۵-۲- لایه الکتروکرومیک

یک لایه الکتروکرومیک، لایه اکسید فلزی انتقالی است که قادر است چندین حالت ظرفیت را تحت کاهش نمایش دهد. لایه الکتروکرومیک باید ویژگی‌های ذیل را دارا باشد:

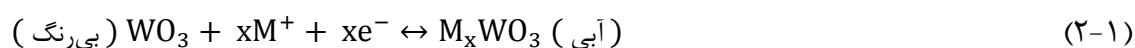
- تغییرات نوری بالایی داشته باشد تا به راحتی با چشم قابل تشخیص باشد.
- پاسخ زمانی خیلی سریع
- رسانایی یونی و الکترونی بالا
- دارای ساختار متخلخل یا نفوذپذیر باشد تا یون‌ها ( $\text{H}^+$  و  $\text{Li}^+$ ) بتوانند به آسانی وارد و خارج شوند [۱].

در ذیل به معرفی دو مورد از بهترین مواد الکتروکروم، اکسید تنگستن و اکسید نیکل می‌پردازیم.



## ۱-۵-۲-۱- اکسید تنگستن

اکسید تنگستن از جمله موادی است که به دلیل ویژگی‌های الکتروکرومیک ممتاز و سهولت نسبی لایه‌نشانی (به وسیله اسپاترینگ، تبخیر، سل ژل و رسوب حمام شیمیایی) توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است. ویژگی‌های نوری اکسید تنگستن تحت کاهش تغییر می‌کند (تغییر رنگ از بی‌رنگ یا زرد به آبی پررنگ) که شدیداً به ساختار لایه بستگی دارد. در اکسید تنگستن پلی‌کریستال میزان عبور نور به وسیله بازتاب (مخصوصاً در ناحیه نزدیک مادون قرمز) تغییر می‌کند در حالی که در حالت بی‌شکل، میزان عبور نور به وسیله جذب تغییر می‌کند [۹، ۱۰]. همان‌طور که در معادله‌ی (۲-۱) می‌بینید واکنش مورد نظر برای الکتروکرومیسم اکسید تنگستن به فرم ساده ذیل نمایش داده شده است.



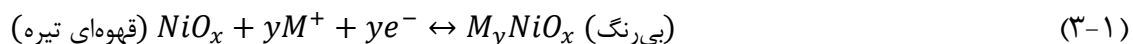
که در این معادله  $\text{M}^+$  می‌تواند یون‌های هیدروژن، لیتیم یا پتاسیم باشد [۱]. هرچه اندازه ذراتی که بین دو لایه مبادله می‌شوند بزرگ‌تر باشد، میزان پخش کاهش می‌یابد، در نتیجه میزان تغییر نور نیز کاهش می‌یابد و نیز میزان ضریب پخش شدیداً تحت تأثیر ساختار لایه قرار دارد. ناگای<sup>۱</sup> و همکارانش گزارش داده‌اند که ضریب انتشار یون‌های  $\text{Li}^+$  با کاهش چگالی (تراکم) لایه، افزایش می‌یابد [۱۱].

## ۱-۵-۲-۲-۱- اکسید نیکل

اکسید نیکل، NiO، از جمله موادی است که مطالعات زیادی روی آن انجام شده است و در همه قطعات لایه نازک حالت جامد که شامل ورود گروه‌های پروتون‌دار یا هیدروکسیل هستند استفاده شده است [۱۲].

<sup>1</sup>.Nagai

فیلم‌های اکسید نیکل در حالت کاهش رنگ خود را از دست می‌دهند و در حالت اکسایش به رنگ قهوه‌ای تیره تبدیل می‌شوند. در نتیجه می‌تواند به عنوان الکتروود شمارنده در مقابل لایه‌ی رنگی کاتدیک استفاده شود [۸]. همان‌طور که در معادله (۳-۱) می‌بینید واکنش مورد نظر برای الکتروکرومیسم اکسید نیکل به صورت زیر نشان داده شده است.



که در این معادله نیز همانند معادله‌ی (۲-۱)،  $M^+$  می‌تواند یون‌های هیدروژن، لیتیوم یا پتاسیم باشد [۱۲].

امروزه قطعات الکتروکرومیک ساخته شده از دو ماده الکتروکرومیک اکسید تنگستن و اکسید نیکل، به دلیل ویژگی مکملی که از خود نشان می‌دهند، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۸] که در زیر به بررسی روش‌های لایه نشانی این دو ماده می‌پردازیم.

### ۱-۵-۲-۳- روش‌های لایه‌نشانی

روش‌های لایه‌نشانی لایه‌های نازک اکسید تنگستن و اکسید نیکل به طور کلی به سه دسته تقسیم می‌شوند که عبارتند از:

روش‌های فیزیکی: کندوپاش [۸، ۱۳]، تبخیر [۸، ۱۴].

روش‌های شیمیایی: تبخیر [۸، ۱۵]، سل ژل [۸، ۱۶] و اسپری پایرولیزیز [۸، ۱۷].

روش‌های الکتروشیمیایی: روش الکتروانباشت [۸، ۱۸].

اما از آنجا که روش‌های فیزیکی بیان شده در بالا نیاز به خلأ بالایی دارند این امر باعث شده که این روش‌ها از جمله روش‌های گران‌قیمت به شمار روند، بنابراین برای تولید فیلم‌های نازک با سطح بزرگ اغلب از روش‌های شیمیایی استفاده می‌شود [۸].

گرنک‌ویست تکنیک‌های مورد نیاز برای تهیه‌ی لایه نازک الکتروکرومیک اکسید تنگستن را به طور مفصل به صورت ذیل بیان نموده است [۱۰].

الف) تبخیر<sup>۱</sup>: از این روش برای لایه‌نشانی اکسید تنگستن در محصولات تجاری از قبیل آینه‌های اتومبیل استفاده شده می‌شود. در لایه‌های  $WO_3$  میزان تخلخل موجود در هنگام لایه‌نشانی، بستگی زیادی به فشار گاز دارد. مخصوصاً لایه‌نشانی در حضور  $H_2O$  با فشار  $5 \times 10^{-4}$  Torr چگالی نسبی ۰/۶ ایجاد می‌کند در حالی که لایه‌نشانی در خلأ بالا لایه‌هایی با چگالی نسبی ۰/۸ تولید می‌کند. لایه‌های  $WO_3$  متخلخل می‌توانند با حرارت دادن متبلور شوند و ساختار مونوکلینیک آن، از لایه‌نشانی در دمای  $200^\circ\text{C}$  حاصل شده است که به دنبال آن باید زیرلایه را در دمای  $430^\circ\text{C}$  در حضور اکسیژن بازپخت کنیم و ساختار بلوری تری‌کلینیک، از بازپخت در دمای  $400^\circ\text{C}$ ،  $500^\circ\text{C}$  یا  $600^\circ\text{C}$  حاصل می‌شود.

ب) کندوپاش RF و DC<sup>۲</sup>: این تکنیک روش مناسبی برای تهیه لایه‌های الکتروکرومیک اکسید تنگستن با ویژگی‌های مطلوب است. پارامترهای موجود در فرآیند اسپاترینگ، تأثیر مهمی روی ویژگی‌های لایه حاصله دارند. دمای زیرلایه تأثیر مهمی روی میزان بلوری شدن لایه‌ها دارد و گزارش شده است که در دمای بین  $300-350^\circ\text{C}$  بلور شکل می‌گیرد. مشاهده شده است که اضافه کردن تیتانیوم به اکسید تنگستن باعث شده است که ویژگی‌های الکتروکرومیکی از قبیل میزان عبور در حالت بی‌رنگ، پایداری و ثبات رنگی و افزایش طول عمر بهبود پیدا کند.

ج) لایه نشانی بخار شیمیایی<sup>۳</sup> (CVD): از این روش برای لایه‌نشانی فیلم اکسید تنگستن در سطوح بزرگ استفاده می‌شود و مشاهده شده است که لایه الکتروکرومیکی که با نسبت  $\frac{O}{W}$  در بازه‌ی بین

<sup>1</sup>. Evaporation

<sup>2</sup>. DC and RF Sputtering

<sup>3</sup>. Chemical vapour deposition

۲/۷-۳/۲ به وسیله فشار اتمسفر در دمای پایین (۳۵۰°C-۱۰۰) تهیه شده‌اند دارای ساختار بی‌شکل هستند.

سل ژل: این روش فرصتی ایجاد می‌کند تا بتوانیم سایز ذرات و میکروساختار لایه را با قیمت پایین کنترل کنیم. در این روش از چندین محلول برای تهیه لایه‌های الکتروکرومیک اکسید تنگستن استفاده شده است تا بتوانند فیلم‌هایی با ریخت‌شناسی مناسب، ضخامت و کیفیت مطلوب تهیه کنند. این محلول‌ها شامل نمک‌های بازی تنگستن<sup>۱</sup>، محلول کلوئیدی تنگستیک اسید حاصله از روش مبادله یون و پروکسو پلی تنگستیک اسید<sup>۲</sup> هستند.

### ۱-۵-۳- الکتروود شمارنده یا لایه ذخیره ساز یونی

ویژگی‌هایی که یک الکتروود شمارنده باید داشته باشد عبارتند از: میزان عبور بالا در ناحیه مرئی، سینتیک سریع برای انجام واکنش الکتروشیمیایی و ظرفیت شارژ بالا برای ورود و خروج یون‌ها اشاره نمود. این الکتروود به عنوان یک فاکتور محدود کننده برای عملکرد قطعات الکتروکرومیک به‌شمار می‌رود [۱].

دو حالت برای انتخاب الکتروود شمارنده وجود دارد:

- حالتی که الکتروود شمارنده تأثیرپذیری نوری کمی داشته باشند، یعنی میزان عبور نور در طول فرایند ورود و خروج یون بدون تغییر باقی بماند تا از تداخل رنگی آن با لایه الکتروکرومیک جلوگیری کنند، آن‌ها را لایه ذخیره‌ساز یونی (IS) می‌نامند.
- حالتی که الکتروود شمارنده ویژگی‌های رنگی و بی‌رنگ مکمل با لایه الکتروکرومیک داشته باشد. در این حالت قطعه الکتروکرومیک، یک لایه الکتروکرومیک کاتدیک و یک الکتروود شمارنده الکتروکرومیک آن‌دیک دارد که هر دو به طور همزمان رنگی و بی‌رنگ می‌شوند [۱].

<sup>۱</sup>. tungsten alkoxides

<sup>۲</sup>. peroxopolytungstic acid

## ۱-۵-۴- الکترولیت

الکترولیتی که بین لایه ذخیره ساز یونی و لایه الکتروکرومیک قرار می‌گیرد باید دارای ویژگی‌های

ذیل باشد [۱۱]:

- داشتن نارسانایی الکتریکی و رسانایی یونی بالایی ( $10^{-7} < \sigma_i < 10^{-4} \text{ S/cm}$ )
- به طور طبیعی شفاف باشد.
- عدم انجام واکنش با دو الکترودی که در بین آن‌ها قرار گرفته
- پایداری شیمیایی در طول لایه‌نشانی و در تمام چرخه‌ها
- داشتن حالت پایدار، در بازه‌ی دمایی مشخص و تحت تابش نور خورشید
- داشتن یون‌های کوچک، تا بتوانند به راحتی حرکت کنند، که عموماً پروتون‌ها یا یون‌های لیتیم انتخاب می‌شوند.

در حالت کلی، الکترولیت مورد استفاده در قطعات الکتروکرومیک به دو دسته تقسیم می‌شوند: الکترولیت جامد و مایع.

## ۱-۵-۴-۱- الکترولیت مایع

برتری عمده‌ی استفاده از الکترولیت‌های مایع، توانایی بیشتر یون‌ها برای پخش است. ولی قطعات الکتروکرومیکی که با استفاده از این الکترولیت‌ها ساخته می‌شوند باید اندازه کوچکی داشته باشند به دلیل خطر انحلال لایه‌ی ذخیره ساز یونی و لایه الکتروکرومیک در این الکترولیت‌ها، که منجر به تخریب سریع قطعه می‌شود [۸].

## ۱-۵-۴-۲- الکترولیت های جامد

الکترولیت های جامد به دو دسته الکترولیت های آلی و معدنی تقسیم می شوند و الکترولیت های آلی نیز خود به دو دسته تقسیم می شوند: الکترولیت پلیمر و پلی الکترولیت ها [۸].

### • الکترولیت های جامد آلی

الکترولیت های پلیمری ماکرومولکول هایی هستند که در نمک Li یا اسید حل شده اند و به انتقال یون های مورد نظر بستگی دارد [۱۱].

پلی الکترولیت ها پلیمرهایی هستند که شامل گروه های ناپایدار یونی هستند که متداول ترین آن ها عبارتند از: اسید پلی پرفلورو سولفونیک (Nafion)، پلی متیل متاکریلیت (polyMMA)، پلی اتیلن سولفونیک اسید (polyESA) [۱۱].

### • الکترولیت های معدنی اساساً اکسیدی هستند که به طور میانگین برای رساناهای کاتیونی

از قبیل  $ZrO_2$  و  $Ta_2O_5$  استفاده می شوند [۱۱].

تعدادی از الکترولیت های جامد مورد استفاده در قطعات الکتروکرومیک در جدول (۱-۲) آورده شده است [۹].

## ۱-۶- انواع قطعات الکتروکرومیک

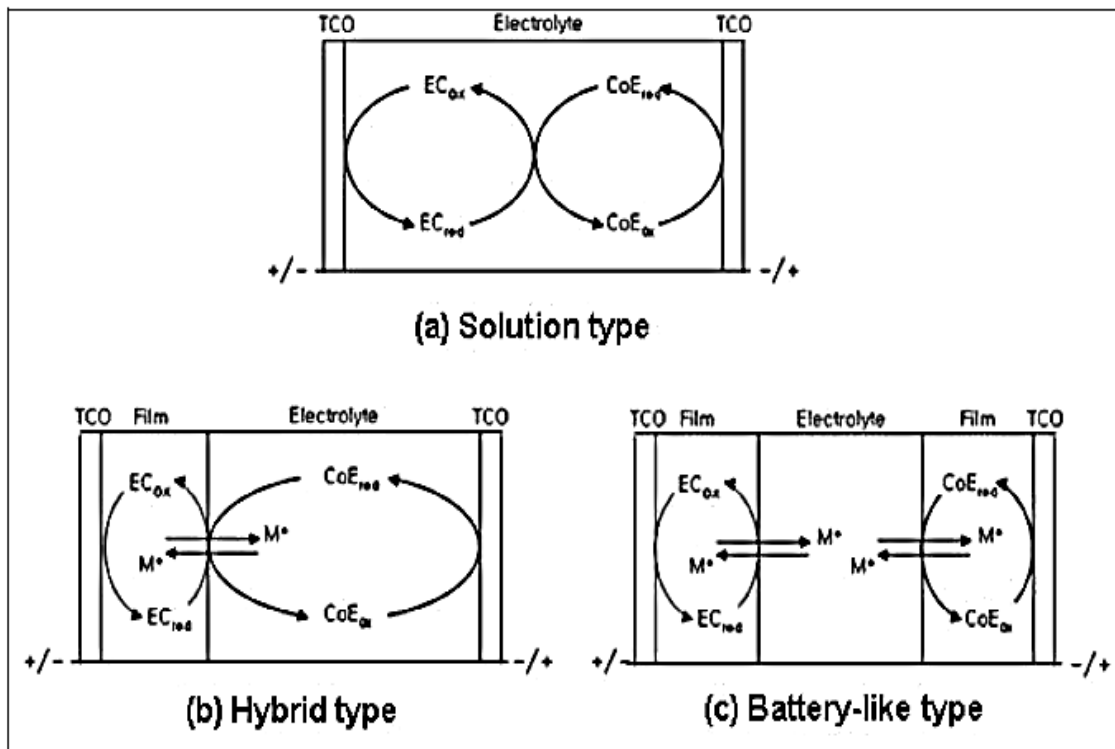
قطعات الکتروکرومیک به دسته تقسیم می شوند: محلول، هیبریدی و نوع شبیه باتری. که در شکل (۱-۵) نشان داده شده است.

برای قطعات نوع هیبرید و محلول، دست کم یک الکتروود محلول باید وجود داشته باشد یا الکترولیت مورد استفاده به صورت ژل باشد. قطعات الکتروکرومیکی که با استفاده از این روش تهیه می شوند تحت پتانسیل مدار باز، رنگ خود را از دست می دهند، اما قطعات الکتروکرومیک شبیه باتری

تحت پتانسیل مدار باز، حافظه خوبی دارند. ویژگی رنگی شدن دو الکتروود مکمل یکدیگر در قطعات الکتروکرومیک شبیه باتری، باعث برتری این قطعات نسبت به نوع هیبرید و محلول شده است [۸].

جدول ۱-۲: تعدادی از الکترولیت‌های جامد مورد استفاده در قطعات الکتروکرومیک [۸].

الکترولیت	
الکترولیت‌های معدنی	پلیمرهای آلی
$LiAlF_4$	Nafion
$LiNbO_3$	Poly(acrylic acid)
$Sb_2O_5$ (inc. $HSbO_3$ )	Poly(AMPS)
$Sb_2O_5$ based polymer	Poly(methyl methacrylate)
$Ta_2O_5$ (including $\ll TaO_x \gg$ )	PMMA( $\ll Perspex \gg$ )
$TiO_2$ (including $\ll TiO_x \gg$ )	Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)
$H_3UO_2(PO_4) \cdot 3H_2O$	Poly(ethylene oxide), PEO
$ZrO_2$	Poly(vinyl chloride), PVC



شکل ۱-۵: سه نوع از قطعات الکتروکرومیک: (a) نوع محلول، (b) نوع هیبریدی و (c) شبیه باتری [۸].

## ۷-۱- ویژگی‌های یک قطعه الکتروکرومیک

ویژگی‌هایی که یک قطعه الکتروکرومیک باید داشته باشد عبارتند از: (۱) بازده رنگی بالا، (۲) زمان پاسخ کوتاه، (۳) ثبات و پایداری خوب، (۴) حافظه‌ی مدار باز، (۵) تفاوت نوری بالا، (۶) رنگ یکنواخت [۲۰].

### ۷-۱-۱- بازده رنگی

یک پارامتر مهم برای مقایسه بازده لایه‌های الکتروکرومیک، بازده رنگی است که به آن بازده الکتروکرومیک می‌گویند و واحد آن  $\text{cm}^2/\text{C}$  است که به صورت معادله (۴-۱) تعریف می‌شود:

$$CE(\lambda) = \eta = \frac{\Delta OD(\lambda)}{q} \quad (4-1)$$



که در این معادله  $\Delta OD(\lambda)$  نشان‌دهنده‌ی تغییر در چگالی نوری مواد در طول موج  $\lambda$  است که از بار بار منتقل شده در واحد سطح حاصل می‌شود.

چگالی نوری بیانی از میزان عبور نور در یک طول موج خاص است که به صورت معادله (۵-۱) بیان می‌شود.

$$\Delta OD = \text{Log} \frac{T_b}{T_c} \quad (5-1)$$

که در این معادله  $T_b$  و  $T_c$  به ترتیب معرف میزان عبور نمونه در حالت بی‌رنگ و رنگی است [۸]. که دلیل اصلی این تغییر رنگ، گذار الکترون بین حالت‌های الکترونی موجود در گاف ممنوعه باعث تغییر رنگ مواد می‌شود.

### ۱-۷-۲- تفاوت الکتروکرومیکی

تفاوت الکتروکرومیکی، یک فاکتور مهم برای ارزیابی مواد الکتروکروم است که اغلب به صورت درصد تغییرات عبور در یک طول موج مشخص بیان می‌شود [۸]. بالا بودن مقدار تفاوت الکتروکرومیکی نشان‌دهنده تفاوت زیاد در میزان عبور است.

### ۱-۷-۳- سرعت کلیدزنی

سرعت کلیدزنی اغلب به صورت زمان مورد نیاز برای فرآیند رنگی / بی‌رنگ شدن یک ماده‌ی الکتروکروم بیان می‌شود. سرعت سوئیچینگ مواد الکتروکروم به چندین عامل بستگی دارد که عبارتند از: رسانندگی یونی الکترولیت، دسترسی یون‌ها به مکان‌های الکتروفعال (پخش یون در این فیلم‌ها)، مقدار پتانسیل اعمال شده، ضخامت فیلم و مورفولوژی لایه نازک [۲۰].

---

<sup>۱</sup>. Optical Density

<sup>۲</sup>. Bleached

<sup>۳</sup>. Colored

## ۱-۷-۴- حافظه مدار باز و پایداری

حافظه مدار باز عبارت است از، مدت زمانی که ماده‌ی الکتروکروم پس از قطع ولتاژ، در همان حالت جذبی خود، بدون تغییر باقی بماند [۲۰].

معمولاً پایداری الکتروکرومیک به پایداری الکتروشیمیایی مربوط می‌شود از این رو کاهش حالت‌های اکسایش و کاهش باعث کاهش کانتراست الکتروکرومیک می‌شود که کاهش عملکرد ماده‌ی الکتروکرومیک را به دنبال دارد [۲۰].

## ۱-۸- مزایای پنجره‌های الکتروکرومیک

کار به عنوان فیلترهای گرما و نور برای نمای خارجی ساختمان از کاربردهای مهم پنجره‌های هوشمند است. که منجر به کاهش مصرف سوخت‌های فسیلی می‌شود. این پنجره‌ها همانند قطعات الکتروکرومیک، ساختار پنج لایه‌ای دارند. فایده عمده‌ی پنجره‌های الکتروکرومیک، قابلیت کنترل دینامیکی میزان عبور نور از شیشه است. هدف استفاده از این پنجره‌ها این است که در تابستان میزان تابش IR را به درون منزل به حداقل برسانند، در حالی که در زمستان این پنجره‌ها باید مقدار زیادی از تابش IR را از خود عبور دهند تا محیط داخل منزل را گرم کنند. از دیگر فواید عمده‌ی این پنجره‌ها، قابلیت کنترل دینامیکی حالت‌های رنگی‌شان است که می‌توانند به عنوان پوشش و عایق در شب استفاده شوند و همچنین می‌توانند طوری تنظیم شوند که میزان درخشندگی و تشعشعات را کاهش دهند [۸].

تعدادی از شرایط لازم برای تهیه‌ی قطعات الکتروکرومیک به صورت زیر بیان می‌شود [۸]:

(۱) محدوده‌ی پیوسته‌ای در عبور، بازتاب و جذب نور و انرژی خورشید بین حالت‌های رنگی و بی‌رنگ باید وجود داشته باشد.

(۲) حداقل نسبت نورهای بازتابی باید ۵:۱ باشد.

- ۳) فاصله‌ی زمانی بین حالت‌های رنگی و بی‌رنگی (زمان سوئیچینگ) باید زمان کوتاهی باشد.
- ۴) دمای سطحی شیشه‌ی به‌کار گرفته شده باید بین ۲۰- تا ۸۰+ درجه سانتی‌گراد باشد.
- ۵) ولتاژ مورد نیاز برای سوئیچینگ V ۵-۱ است.
- ۶) رنگ طبیعی قابل قبولی داشته باشد.
- ۷) سطح بزرگ با وضوح نوری بسیار خوب.
- ۸) دارای بیش از ۲۰ سال قابلیت استفاده.
- ۹) قیمت قابل قبول.
- ۱۰) حافظه‌ی مدار باز برای چندین ساعت.

در جدول (۳-۱) خلاصه‌ای از شرایط خیلی مهم برای استفاده از در پنجره‌های اطراف اتومبیل بیان شده است [۸].

جدول ۳-۱: شرایط لازم برای پنجره‌های هوشمند مورد استفاده در اتومبیل‌ها [۸]

عبور نور در ناحیه مرئی	۴۱-۷۰٪ در حالت بی‌رنگ، ۱۰-۲۰٪ در حالت رنگی
بازتاب نور در ناحیه مادون قرمز	بیش از ۷۰٪ در حالت رنگی
زمان پاسخ	عموما کمتر از ۱۵ min، اما بهتر است کمتر از ۲ min باشد
طول عمر چرخه	حداقل بیشتر از $10^4 \times 2$ اما بهتر است بیشتر از $10^5$ چرخه باشد
طول عمر قطعه	بیش از ۵ سال اما بهتر است بیش از ۱۰ سال باشد
دمای به‌کارگیری	عموما بین $40^{\circ}\text{C}$ تا $100^{\circ}\text{C}$ +

# فصل دوم

## اکسید نمکسین و اکسید میکل

## ۲-۱- مقدمه

یکی از شاخه‌های مهم فیزیک که در سال‌های اخیر توسعه پیدا کرده، فیزیک لایه‌های نازک است. این شاخه از فیزیک با سیستم‌هایی سروکار دارد که فقط یک ویژگی مشترک دارند، یعنی آن‌هایی که یکی از ابعادشان بسیار کوچک است، در حالی که ممکن است سایر خواص چنین سیستم‌هایی و همچنین روش‌های بررسی آن‌ها متفاوت باشند. در عمل فیزیک و فناوری لایه‌های نازک، لایه‌هایی به ضخامت‌های یک دهم نانومتر تا چندین میکرومتر را مورد بحث قرار می‌دهد. کاربردهای گسترده لایه‌های نازک و جذابیت رفتاری آن‌ها سبب شده است که این لایه‌ها از نظر علمی و تکنولوژیکی توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کنند. در این فصل ابتدا مروری بر تاریخچه‌ی اکسید تنگستن و اکسید نیکل، خصوصیات ساختاری لایه‌های نازک این مواد و کاربردهای آن‌ها خواهیم داشت، سپس به مرور برخی تحقیقات انجام شده برای اکسید تنگستن به روش الکتروانباشت و برای اکسید نیکل به روش رسوب حمام شیمیایی می‌پردازیم.

## ۲-۲- تنگستن [۲۲]

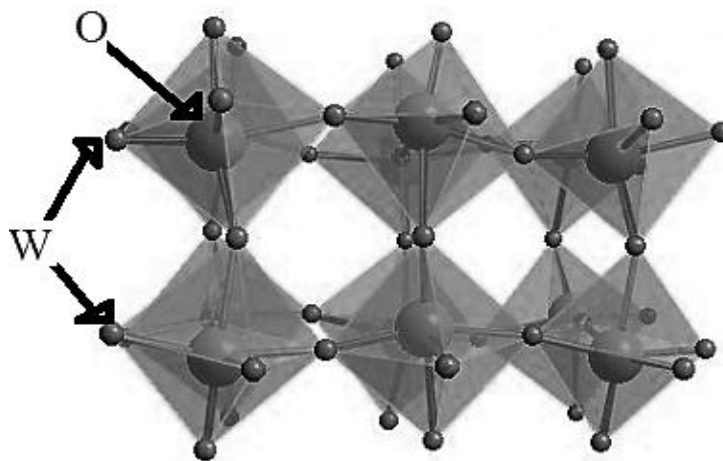
تنگستن خالص عنصری سفیدخاکستری با عدد اتمی ۷۴ و جرم اتمی ۱۸۳/۵ است که در سال ۱۷۸۳ توسط دانشمندان اسپانیایی<sup>۱</sup> کشف گردید. این عنصر، پایداری زیادی در برابر خوردگی دارد و فقط کمی در مقابل اسیدهای قوی تخریب می‌شود. تنگستن بالاترین نقطه ذوب و پایین‌ترین فشار بخار را نسبت به فلزات دیگر دارا است و در درجه حرارت بالای ۱۶۵۰°C بالاترین نیروی انبساط را دارد و در هوا اکسید می‌شود. تنگستن و آلیاژهای آن به طور گسترده برای رشته‌های لامپ‌های الکتریکی، لامپ‌های تلویزیون و نیز برای تبخیر سطحی فلز، اتصالات الکتریکی خودروها، هدف‌های اشعه‌ای، سیم پیچی و عناصر گرمایی برای کوره‌های الکتریکی و استفاده فضایی با درجه حرارت بالا به کار می‌رود.

<sup>۱</sup>. Fausto de Elhuyar and Juan José

## ۲-۱-۲- کلیاتی در مورد اکسیدهای تنگستن

تنگستن به دلیل داشتن اعداد اکسایش مختلف (۲, ۳, ۴, ۵, ۶)، تعداد زیادی از ترکیبات آن شناخته شده است. در میان سیستم‌های مختلف موجود بین تنگستن و سایر مواد، سیستم تنگستن - اکسیژن از اهمیت بیش‌تری برخوردار است. این سیستم تقریباً پیچیده بوده و علاوه بر اکسیدهای دوتایی استوکیومتری ( $WO_2$ ,  $WO_{2.72}$ ,  $WO_{2.9}$ ,  $WO_3$ ) محدوده وسیعی از ترکیبات غیراستوکیومتری نیز وجود دارد.

در حالت اکسایش کامل ( $W^{6+}$ )، مکان‌های اکتاهدرال غالب بوده که در آن اتم‌های تنگستن در مرکز اکتاهدرال قرار داشته و با ۶ اتم اکسیژن احاطه شده است ( $WO_6$ ) و تا زمانی که یون‌های تنگستن ۶ ظرفیتی باشد، تنها گوشه‌های اکتاهدرال به اشتراک گذاشته می‌شود که این حالت در شکل ۱-۲ دیده می‌شود. دایره‌های کوچک اتم تنگستن و دایره‌های بزرگ، اکسیژن می‌باشند.



شکل ۱-۲: به اشتراک گذاشتن گوشه‌های هشت وجهی در بلور اکسید تنگستن [۲۲].

با کاهش نسبت اکسیژن به تنگستن، که در طی کاهش رخ می‌دهد (تبدیل به اکسیدهای پایین-تر)، هشت وجهی بسیار بسیار پیچیده شده و ترکیبی از گوشه، لبه و وجوه را به اشتراک می‌گذارد. با از دست دادن هر اتم اکسیژن از شبکه اکسید، دو الکترون به باند هدایت اضافه شده که در نتیجه ترکیبات حاصل از احیا، نیمه‌هادی یا هادی می‌شوند. در کنار هشت وجهی تنگستن - اکسید، چهاروجهی  $WO_4$  نیز می‌تواند در ترکیبات کاملاً اکسید شده تشکیل شود. امروزه چند صد یا حتی هزاران اکسید سه‌تایی و چهارتایی شناخته شده است که در این بخش تنها تعدادی از آنها آورده شده است.

### اکسیدهای دوتایی تنگستن به دو دسته اصلی تقسیم می‌شوند:

- تری اکسید تنگستن که خود به سه دسته  $\alpha$ ،  $\beta$  و  $\gamma$  تقسیم شده است.
- دی اکسید تنگستن.

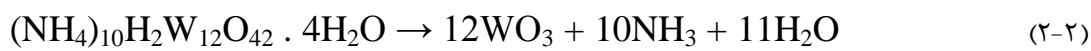
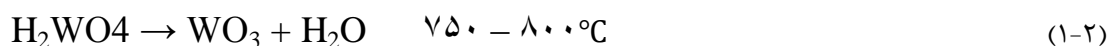
تری اکسید تنگستن به سه دسته آلفا، بتا و گاما تقسیم می‌شود:

#### • $\alpha$ -اکسید تنگستن $WO_3$

اکسید تنگستن ( $WO_3$ ) از جمله اکسیدهای فلزات واسطه است و جزء نیمرساناهای با گاف نواری پهن و غیرمستقیم قرار دارد [۲۲]. پهنای نواری این ماده تحت شرایط مختلف رشد می‌تواند از ۲/۴ eV تا ۳/۶ eV تغییر کند. بلور اکسید تنگستن ( $WO_3$ ) آرایش اتمی مکعبی شبه پروسکایت ( $ABO_3$ ) دارد که بر اساس به اشتراک گذاشتن گوشه هشت وجهی‌های منظم ( $WO_3$ ) با اتم‌های اکسیژن در گوشه‌ها و اتم‌های تنگستن در مرکز هشت وجهی شکل می‌گیرد. شکل بلوری در نتیجه چیدمان تناوبی صفحات O و  $WO_2$  در هر جهت اصلی بلوری نتیجه می‌شود. تقارن  $WO_3$  از ساختار ایده‌آل  $ABO_3$  به دلیل دو انحراف کاهش می‌یابد که شامل انحراف هشت وجهی  $WO_6$  و جا به جا شدن تنگستن از

مرکز هشت وجهی می‌باشد. این تغییرات به وجود آمده از این انحراف‌ها سبب ایجاد تغییرات ساختاری در  $WO_3$  می‌شود. میزان انحراف از ساختار مکعبی ایده‌آل شبه پروسکایت به دما وابسته است [۲۳]. انواع مختلف ساختارهای شکل یافته با کاهش دما از نقطه ذوب به ترتیب عبارتند از: تتراگونال، اورترومبیک، مونوکلینیک، تریکلینیک. از آن‌جا که عملاً در نمونه‌های تری اکسید تنگستن ذاتاً کمبودهایی از اتم اکسیژن وجود داشته و در نتیجه شرایط عدم تناسب عنصری وجود دارد مناسب است که با فرمول  $WO_{3-z}$  ( $Z > 0$ ) نشان داده شود. نکته قابل ذکر دیگر آن است که از بین رفتن این تقارن به وجود ناخالصی‌ها نیز بستگی دارد [۲۲]

این اکسید از کلسینه شدن اسید تنگستیک در حضور هوا یا اکسیژن به دست می‌آید:



در اکسیداسیون پودر تنگستن (برای ترکیب ریخت شناسی  $WO_3$ )، فشار جزیی اکسیژن می‌بایست بالاتر از هوا باشد. نقطه ذوب  $1427^\circ C$ ، شروع تصعید آن در دمای بسیار پایین‌تر از نقطه ذوب و بالاتر از  $750^\circ C$  بوده و نقطه جوش آن  $1837^\circ C$  می‌باشد. بخش‌های فرار آن تنها مولکول‌های پلی‌مریک می‌باشند [۲۳].

$WO_3$  در اسیدها به جز HF غیرقابل حل بوده اما به راحتی در محلول‌های هیدروکسیدی قلیایی آبی یا مذاب، هیدروکسیدهای قلیایی یا کربنات‌ها حل می‌شود.  $WO_3$  یکی از مهم‌ترین و خالص‌ترین بین فلزی‌ها در تولید سایر ترکیبات تنگستنی یا پودر تنگستن می‌باشد. هم‌چنین حجم زیادی از این اکسید در طی فرآیندی به اکسید آبی‌رنگ تنگستن تبدیل می‌شود [۲۳].



WO<sub>3</sub> به علت داشتن رنگ زرد کم‌رنگ، به عنوان رنگ‌دانه در رنگ‌های آبی یا روغنی به کار برده می‌شود. اخیراً از آن در کاتالیست‌های مختلفی به ویژه در کنترل آلودگی هوا و صنایع بهداشتی نیز استفاده می‌شود [۲۳].

#### • $\beta$ -اکسید تنگستن (WO<sub>2.9</sub> (W<sub>20</sub>O<sub>58</sub>))

این اکسید در طی فرآیند احیاء WO<sub>3</sub> به W به دست می‌آید. حالت خلوص بالای آن می‌تواند در دمای ۵۰۰-۵۵۰°C و فشار جزئی بخار آب ۰/۶ bar به دست آید. چگالی  $7/15 \text{ gr/cm}^3$ ، رنگ آبی یا آبی تیره و ساختار مونوکلینیکی داشته و اغلب به شکل سوزنی (محور b مونوکلینیک آن موازی محور سوزن) بلوره می‌شود. در حالت خالص به عنوان کاتالیست مهم صنعتی سنتز شیمیایی به کار می‌رود [۲۳].

#### • $\gamma$ -اکسید تنگستن (WO<sub>2.72</sub> (W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>))

این اکسید نیز در طی احیاء WO<sub>3</sub> به W حاصل می‌شود. نوع خلوص بالای آن می‌تواند در دمای ۹۰۰°C و فشار جزئی بخار آب ۰/۸ bar به دست آید. چگالی  $9/89/7-427/7 \text{ gr/cm}^3$ ، رنگ بنفش مایل به قرمز و ساختار مونوکلینیکی داشته و مشابه اکسید  $\beta$ ، سوزن‌های محور b آن موازی محور سوزن می‌باشد. این اکسید در دماهای بالا تجزیه شده و در محلول‌های قلیایی قابل حل می‌باشد [۲۳].

#### دی اکسید تنگستن (WO<sub>2</sub>)

این اکسید محصول میانی احیاء هیدروژنی اکسیدهای بالاتر تنگستن بوده که در دمای ۹۰۰°C تحت اتمسفر هیدروژن و فشار جزئی بخار آب ۵/۰ bar به دست می‌آید، علاوه بر این، در طی احیاء WO<sub>3</sub> به W نیز حاصل می‌شود. نکته دیگر آن است که اکسیداسیون مستقیم تنگستن با اکسیژن، روش مناسبی جهت سنتز آن نمی‌باشد زیرا که در این بین، اکسیدهای بالاتر نیز تشکیل

می‌شود. جرم مولی  $215/84 \text{ gr/mol}$  ، نقطه ذوب  $1530^\circ\text{C}$  و رنگ قهوه‌ای تا بنفش قهوه‌ای داشته

که تک بلورهای آن به رنگ برنزی می‌باشند و به همین علت درخشندگی و جلای فلزی دارند [۲۳].

این اکسید در اسیدهای معدنی غلیظ و گرم و محلول‌های هیدروکسیدی قلیایی غلیظ و در حال

جوش حل می‌شود. هم چنین در محلول آب اکسیژنه رقیق و غلیظ به سرعت حل شده و اسیدنیتریک

نیز منجر به اکسید شدن  $\text{WO}_2$  به  $\text{WO}_3$  می‌شود [۲۳].

### ترکیبات سه تایی تنگستن:

ترکیب های سه تایی تنگستن با اکسیژن عبارتند از:

- اسیدهای تنگستیک
- تنگستات کلسیم ( $\text{CaWO}_4$ )
- آمونیوم پاراتنگستات ( $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )
- تری اکسید تنگستن هیدراته (یک آب  $(\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  و  $(\text{WO}_2(\text{OH}_2))$ )

### ۲-۲-۲- لایه نازک اکسید تنگستن ( $\text{WO}_3$ )

مکانیسم تشکیل ساختارهای بلوری مختلف در لایه‌های نازک اکسید تنگستن بسیار پیچیده

است و کاملاً به جزئیات روش لایه‌نشانی، جنس زیرلایه، چگونگی عملیات گرمایی و سایر پارامترهای

رشد وابسته است. لایه‌های نازک این ماده پس از رشد دارای رسانندگی نوع n بوده که این امر ناشی

از عدم تناسب عنصری در ماده بر اثر تهی‌جا‌های اکسیژن به عنوان مراکز شبه بخشنده می‌باشند. برای

تهیه‌ی این لایه‌ها از روش‌های مختلف رشد فیزیکی، شیمیایی و الکتروشیمیایی نظیر اسپری

پایرولیزیز، سل ژل، کندوپاش، تبخیر و الکتروانباشت استفاده می‌شود. با استفاده از روش‌های گوناگون رشد و شرایط مختلف لایه‌نشانی می‌توان به ساختارهای متفاوتی از اکسید تنگستن دست یافت [۲۴].

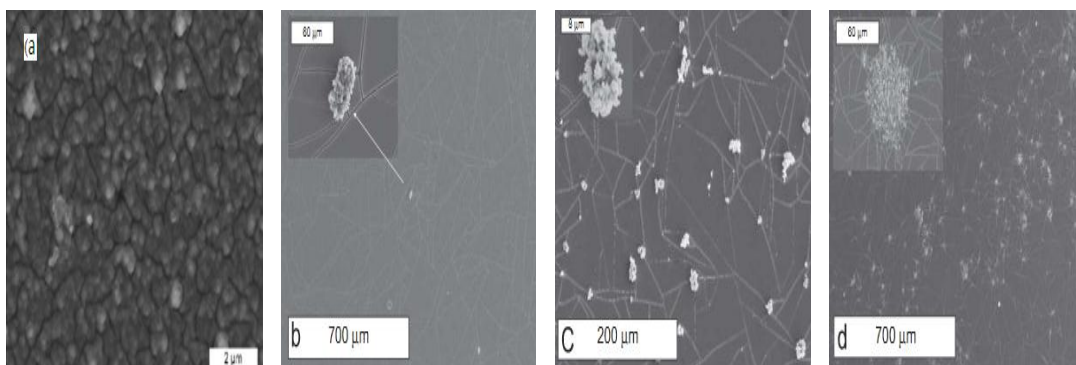
### ۲-۲-۳- کاربردهای لایه نازک اکسید تنگستن

اکسید تنگستن برای مقاصد زیادی در زندگی روزانه استفاده می‌شود. این ماده به طور مداوم در صنعت استفاده می‌شود تا بتوانیم تنگستات (نمک تنگستن اسید) را برای استفاده در محصولات اشتعال‌زا و حسگرهای گازی تولید کنیم [۲۵]. به دلیل رنگ زرد پر رنگ آن، اکسید تنگستن به عنوان رنگ‌دانه در سرامیک‌ها و رنگ‌ها استفاده می‌شود [۲۶]. از جمله کاربردهای دیگر اکسید تنگستن می‌توان به ساخت الکترودهای الکتروفعلال برای ذخیره انرژی در سلول‌های خورشیدی، حافظه‌ی نوری، قطعات قابل نوشتن و خواندن و پاک کردن و نمایشگرها اشاره کرد [۲۷]. خواص نوری و اپتوالکتریکی خانواده اکسید تنگستن در چند سال اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۲۷]. مطالعات اولیه در مورد خواص نوری و الکتروکرومیکی این ترکیبات در دهه‌ی هفتاد انجام شد. اکسید تنگستن به دلیل دارا بودن خواص فوتوکرومیکی، الکتروکرومیکی و ترموکرومیکی در دهه‌های اخیر به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، به طوری که از آن در ساخت پنجره‌های الکتروکرومیک یا پنجره‌های هوشمند، استفاده می‌شود [۲۸]. این پنجره‌ها قابلیت تنظیم تیره و روشن شدن را تحت اعمال ولتاژ الکتریکی دارند. این پنجره‌ها این امکان را برای استفاده کنندگان فراهم می‌کنند تا بتوانند میزان گرما و نور ورودی به ساختمان‌ها یا خودروها را کنترل کنند. در نتیجه استفاده از این پنجره‌ها هم باعث صرفه‌جویی در مصرف انرژی و هم از لحاظ اقتصادی به صرفه است [۲۸]. لایه‌های نازک بلوری این ماده انتخاب مناسبی برای کاربرد در حسگرهای گازی نیز هستند [۲۷]. حسگرهای گازی اکسید تنگستن به عنوان اولین حسگرگازی توسط شاور برای ردیابی گاز هیدروژن کشف شد. وی نشان داد که اگر لایه نازک اکسید تنگستن در معرض گاز هیدروژن قرار بگیرد تغییر زیادی در رسانندگی لایه نازک ایجاد می‌کند [۲۷].

## ۴-۲-۲- خصوصیات فیزیکی لایه‌ی نازک اکسید تنگستن به روش الکتروانباشت

### ۱-۴-۲-۲- بررسی تاثیر گذشت زمان

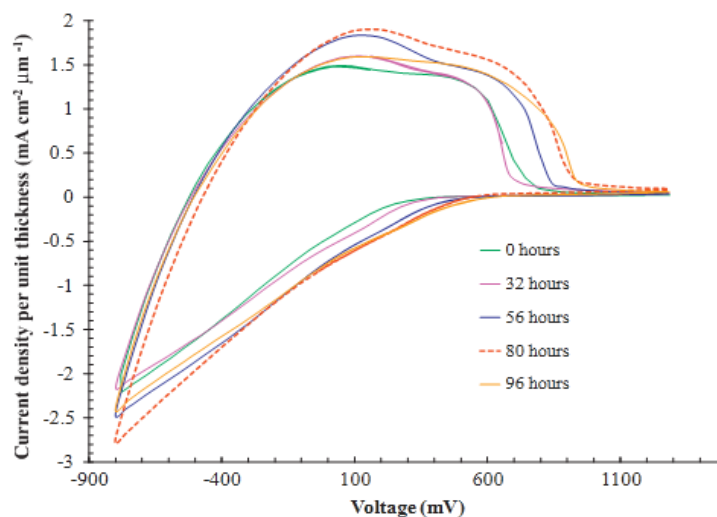
لایه‌های نازک اکسید تنگستن به روش الکتروانباشت توسط گروه‌های مختلف و با پارامترهای متفاوت مورد ساخت و بررسی قرار گرفته است. تصویر SEM (۲-۲) مربوط به لایه‌های نازک اکسید تنگستن که توسط جیانولی و همکارانش در سال ۲۰۱۱ [۲۹] از محلول پروکسوتنگستیک اسید<sup>۱</sup> با زمان ماندگاری ۰-۹۰h پس از تهیه‌ی محلول، بر روی زیر لایه  $\text{SnO}_2:\text{F}$  تحت پتانسیل  $-450\text{ mV}$  به مدت ۱۰ دقیقه بر حسب الکتروود مرجع  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  لایه نشانی شده است، بیانگر این است که گذشت زمان باعث شده است که میزان تراکم و فاصله‌ی بین خوشه‌ها بیشتر شود. حضور این تراکم‌ها باعث افزایش شکاف‌ها و نیز افزایش مساحت سطح موثر فیلم می‌شود.



شکل ۲-۲: تصاویر SEM لایه‌های  $\text{WO}_3$  با ماندگاری (a) ۰h، (b) ۲۳h، (c) ۴۸h، (d) ۷۲h پس از تهیه‌ی محلول [۲۹].

<sup>۱</sup>. Peroxytungstate acid

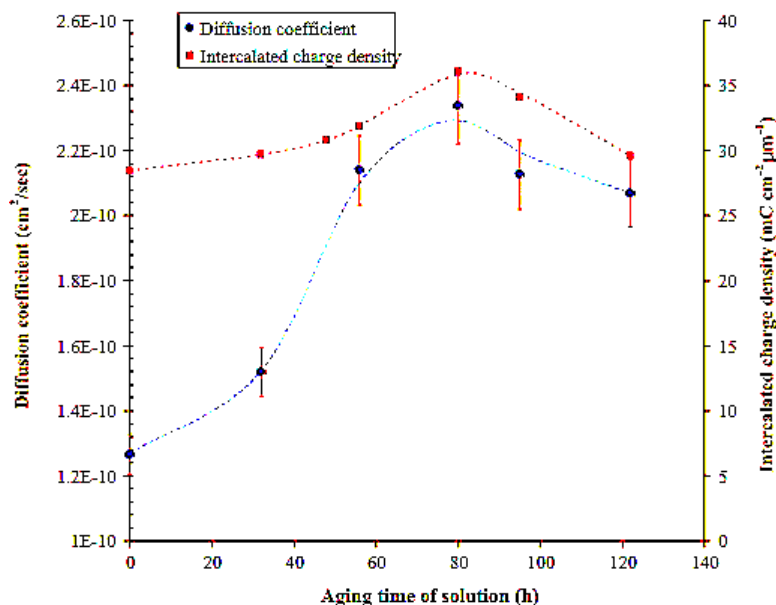
شکل (۳-۲) چرخه‌ی ولتامتری (CV) مربوط به فیلم لایه‌های لایه‌نشانی شده با ماندگاری ۰h، ۳۲h، ۵۶h، ۸۰h و ۹۵h پس از تهیه‌ی محلول، با آهنگ روبش ۵۰mv/s و پس از ۱۰۰ چرخه متوالی بین حالت‌های رنگی و بی‌رنگ را نشان می‌دهد. مساحت کل چرخه‌ی ولتامتری تعیین‌کننده‌ی مقدار بار مبادله شده بین لایه‌ها (ظرفیت بار) است که برای کاربردهای الکتروکرومیکی بسیار مناسب می‌باشد و فرآیند رنگی شدن، نشان‌دهنده‌ی سرعت ورود یون لیتیم در لایه‌ها است. شکل (۳-۲) نشان می‌دهد که لایه‌هایی با ماندگاری ۸۰h در مقایسه با دیگر زمان‌های لایه‌نشانی، مساحت چرخه‌ی ولتامتری بزرگ‌تری دارد، در نتیجه میزان بار مبادله شده و میزان رنگی شدن بیشتری دارد.



شکل ۳-۲: نمودار چرخه‌ی ولتامتری لایه‌های  $WO_3$  با آهنگ روبش ۵۰mv/s پس از ۱۰۰ چرخه [۲۹].

شکل (۴-۲) نمودار متوسط ضریب پخش یون  $Li$  ( $D_{Li}$ ) را برای فیلم‌های  $Li_xWO_3$  بر حسب زمان ماندگاری محلول نشان می‌دهد. مشاهده می‌کنیم که میزان ضریب پخش فیلم‌هایی با زمان ماندگاری ۵۶h و ۸۰h پس از تهیه محلول، به میزان ۱/۵ تا ۲ برابر بیشتر از فیلم‌هایی است که فوراً

پس از تهیه‌ی محلول لایه‌نشانی شده‌اند و بیشترین میزان ضریب پخش در زمان ماندگاری ۸۰h مشاهده شده است.

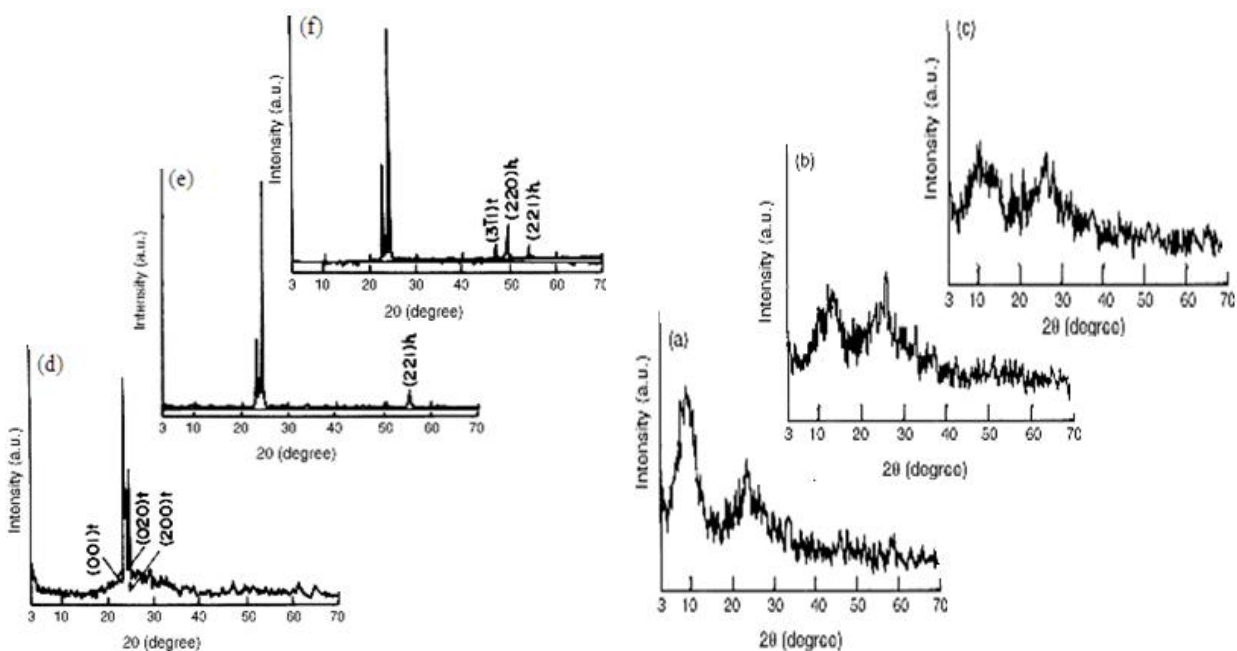


شکل ۲-۴: ضریب پخش ( $cm^2/s$ ) و چگالی بار مبادله شده ( $mC cm^{-2} \mu m^{-1}$ ) بر حسب زمان ماندگاری محلول [۲۹].

## ۲-۲-۴-۲- تأثیر دمای بازپخت

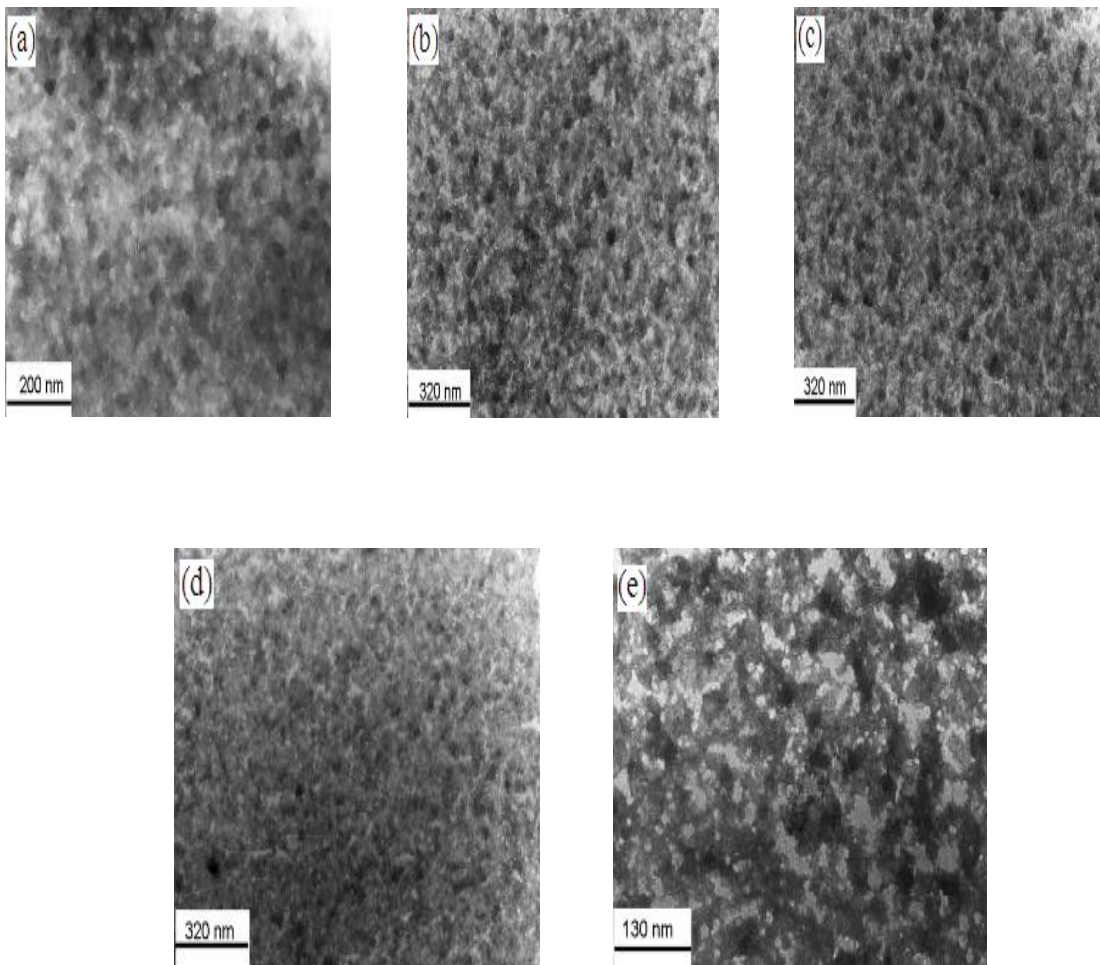
دپا و همکارانش در سال ۲۰۰۵ با استفاده از روش الکتروانباشت فیلم اکسید تنگستن را بر روی زیرلایه FTO با دمای بازپخت  $500-600^{\circ}C$  لایه‌نشانی کردند [۳۰].

شکل (۲-۵) ساختار لایه‌های نازک را قبل و بعد از بازپخت در دماهای  $250^{\circ}C$ ،  $400^{\circ}C$  و  $500^{\circ}C$ ،  $100^{\circ}C$ ،  $60^{\circ}C$  نشان می‌دهد. پیک پهن مشاهده شده در شکل (۲-۵ (a-c)) که در  $26^{\circ}$  ~  $2\theta$  قرار گرفته نشان‌دهنده‌ی ساختار بی‌شکل است و شدت پیک پهن موجود در  $10^{\circ}$  ~  $2\theta$  با افزایش دمای بازپخت کاهش می‌یابد درحالی‌که لایه‌های بازپخت شده در دمای  $250^{\circ}C$ ،  $400^{\circ}C$  و  $500^{\circ}C$  دارای ساختار بلوری تریکلینیک هستند.



شکل ۲-۵: طیف XRD لایه‌های  $WO_3$  هنگام لایه‌نشانی و لایه‌های بازپخت شده در دمای (a)  $25^\circ C$ ، (b)  $60^\circ C$ ، (c)  $100^\circ C$ ، (d)  $300^\circ C$  و (e)  $400^\circ C$  و (f)  $500^\circ C$ .

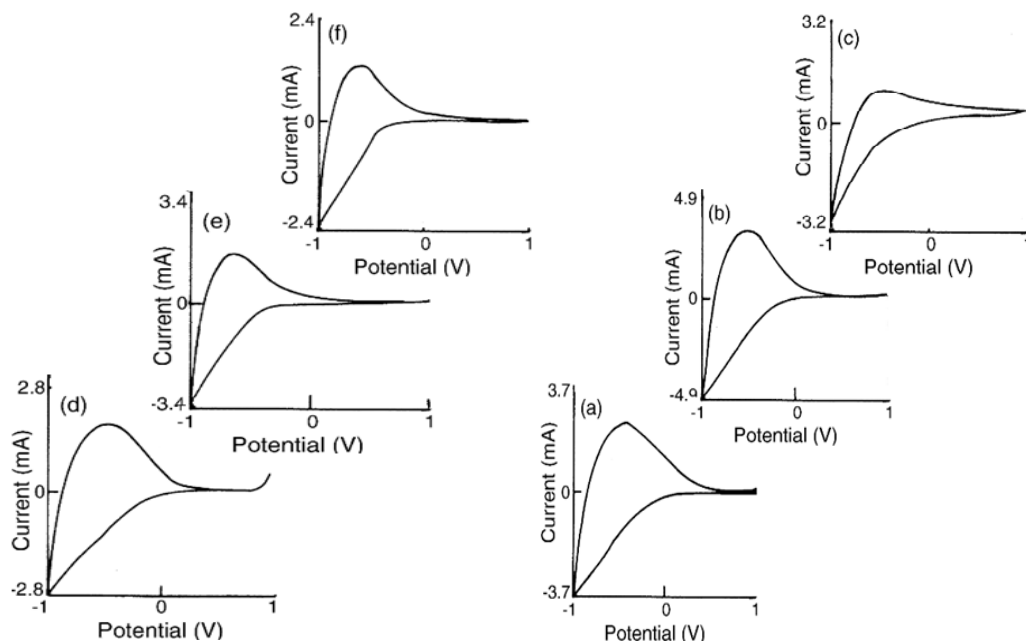
تصویر TEM نمونه‌ها بیانگر این است که: در بین تمام فیلم‌های بررسی شده، بیشترین توزیع غیر یکنواخت تخلخل‌ها و بیشترین تغییر در اندازه تخلخل‌های موجود (از ۲ تا ۲۵ نانومتر) برای لایه‌های قبل از بازپخت مشاهده شده است. شکل (۲-۶ (a-d)) نیز برای لایه‌های قبل از بازپخت و بعد از بازپخت در دمای  $25^\circ C$ – $60^\circ C$  به وضوح نشان می‌دهد که تعداد تخلخل‌های موجود با سایز نانو بیشتر از تخلخل‌هایی با سایز بزرگ‌تر است. و نیز افزایش دمای بازپخت تا  $250^\circ C$ ، باعث افزایش اندازه ذرات و کاهش اندازه‌ی تخلخل‌ها و پخش یکنواخت‌تر تخلخل‌ها می‌شود.



شکل ۲-۶: TEM لایه‌های  $WO_3$  را (a) در هنگام لایه‌نشانی و لایه‌های بازپخت شده در دماهای (b)  $60^\circ C$ ، (c)  $100^\circ C$ ، (d)  $250^\circ C$  و (e)  $400^\circ C$  [۳۰].

شکل (۲-۷) چرخه‌ی ولتامتری فیلم‌های اکسید تنگستن بازپخت شده را در دماهای متفاوت نشان می‌دهد. همان‌طور که قبلاً بیان کردیم، مساحت منحنی چرخه‌ی ولتامتری نشان‌دهنده‌ی ظرفیت بار است، مشاهده می‌کنیم که بیشترین مساحت چرخه‌ی ولتامتری مربوط به نمونه بازپخت شده در دمای  $60^\circ C$  است.





شکل ۲-۷: تصاویر CV لایه‌های  $\text{WO}_3$  را (a) در هنگام لایه‌نشانی و لایه‌های بازپخت شده در دماهای (b)  $60^\circ\text{C}$ ، (c)  $100^\circ\text{C}$ ، (d)  $250^\circ\text{C}$  و (e)  $400^\circ\text{C}$  [۳۰].

## ۳-۲- نیکل

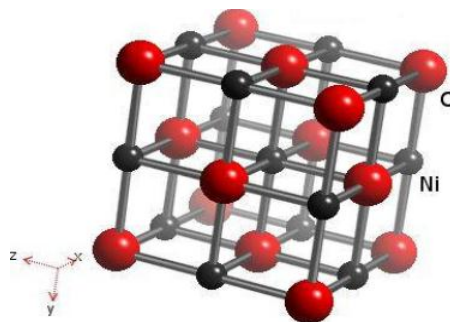
نیکل یک فلز واسطه است که به گروه VIII از جدول تناوبی تعلق دارد. عناصر واسطه نیز همانند همه فلزات، نرم و چکش‌خوار، انعطاف پذیر، رسانای گرما و الکتریسیته هستند. نکته‌ی قابل توجه این است که الکترون‌های موجود در نوار ظرفیت آن‌ها، الکترون‌هایی که از آن‌ها برای ترکیب با عناصر دیگر استفاده می‌شود، در بیش از یک پوسته قرار دارند. که این امر باعث شده است که بتوانند چندین حالت اکسایش را از خود نشان دهند. نیکل یکی از سه عنصر مورد توجه در گروه عناصر واسطه است (آهن، کبالت، نیکل)، که دارای ۲۸ اتم با ساختار الکترونی  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^8$  است. حال آن‌که نیکل می‌تواند حالت‌های اکسایش متفاوتی داشته باشد ( $4+$  و  $3+$ ،  $2+$ ،  $1+$ ). از دیگر ویژگی‌های اکسید نیکل می‌توان به جرم اتمی  $\frac{58.69}{\text{mol}}$  و نقطه ذوب  $1453^\circ\text{C}$  و نقطه جوش  $2732^\circ\text{C}$  اشاره کرد.

نیکل را به منظور بالابردن میزان سختی، افزایش استحکام و مقاومت در برابر خوردگی به فلزات دیگر اضافه می‌کنند، که از آلیاژهای بسیار مهم نیکل-آهن می‌توان به فولاد ضد زنگ اشاره کرد.

ترکیبات نیکل در قطعات الکتروکرومیک، سرامیک‌های رنگی، کاتالیست‌های واکنش شیمیایی و باتری‌ها کاربرد دارند [۸].

## ۲-۳-۱- اکسید نیکل [۸]

اکسید نیکل با فرمول شیمیایی NiO به صورت معدنی، ماده‌ای کمیاب است بنابراین باید سنتز شود. اکسید نیکل می‌تواند توسط چندین روش تهیه شود. در اثر حرارت دادن پودر نیکل در دمای بالای  $400^{\circ}\text{C}$ ، این ماده با اکسیژن واکنش داده و اکسید نیکل تولید می‌کند و نیز در برخی فرآیندهای تجاری، با حرارت دادن مخلوطی از آب و پودر نیکل در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  اکسید نیکل سبز رنگی تولید می‌شود، که سرعت واکنش با اضافه کردن اکسید نیکل افزایش می‌یابد. روش‌های زیادی برای سنتز اکسید نیکل وجود دارد که ساده‌ترین و موفق‌ترین روش تهیه‌ی آن، پایرولیز ترکیبات  $\text{Ni}^{2+}$  از قبیل نترات، کربنات و هیدروکسید است که پودر سبز روشنی حاصل می‌گردد. حرارت دادن تحت اتمسفر هوا یا اکسیژن باعث می‌شود پودر اکسید نیکل تیره رنگی حاصل گردد که نشان‌دهنده‌ی غیر استوکیومتری<sup>۱</sup> است. اکسید نیکل ساختاری مشابه NaCl با مکان‌های اکتاهدرال  $\text{O}^{2-}$  و Ni(II) دارد. این ساختار ساده به صورت ساختار نمک سنگی<sup>۲</sup> شناخته می‌شود. سلول واحد اکسید نیکل در شکل (۲-۸) نشان داده شده است.



شکل ۲-۸: ساختار کریستالی NiO مکعبی [۸].

<sup>۱</sup>. Non stoichiometry

<sup>۲</sup>. Rock salt

## ۲-۳-۲- کاربرد های اکسید نیکل

کاربردهای اکسید نیکل و ترکیبات آن مشاهده شده در:

- به عنوان یک ماده الکتروکرومیک در ساخت پنجره های هوشمند [۲].
- ماده کاتالیزور برای واکنش های متنوعی از قبیل: احیاء  $NO_x$ ، فرآیند آزادسازی سولفور از هیدروکربن ها، واکنش های اکسایش کامل و جزئی در چندین ماده آلی. از دیگر کاربردهای جالب اکسید نیکل می توان به، خاصیت الکتروکاتالیزوری و استفاده از  $NiO/TiO_2$  برای تولید فوتوکاتالیستی هیدروژن از آب اشاره کرد [۳۱، ۳۲].
- نیم سلول ها<sup>۱</sup> در باتری های هیدروژن دار فلز نیکل<sup>۲</sup> [۳۳].
- الکترودهای موجود در باتری های سوخت کربنات گداخته شده<sup>۳</sup>. این باتری ها از کربنات گداخته شده ای از قبیل  $Na_2CO_3$  به عنوان الکتrolیت استفاده می کنند [۳۴].
- سنسورهای گازی: این سنسورها می توانند الکتریکی یا نوری باشند. در سنسورهای نوری، رنگ سنسور با تغییر غلظت گاز نمایان شده تغییر می کند (مثلاً CO). در سنسورهای الکتریکی، مقاومت یا ولتاژ خروجی سنسور با غلظت گاز تغییر می کند [۳۵، ۳۶].
- آشکارساز تابش گاما. در این آشکارساز، مقاومت و رنگ فیلم اکسید نیکل پس از قرار گرفتن در معرض تابش گاما تغییر می کند. در حالت معمولی، تابش گاما باعث تغییر در ساختار اکسید نیکل می شود که می تواند ویژگی های آن را به طور شگفت انگیزی تغییر دهد [۳۷، ۳۸].
- مقاومت های وابسته به دما. در این مواد با افزایش دما مقاومت کاهش می یابد [۳۹].
- باتری یا خازن های الکتروشیمیایی [۴۰].

<sup>1</sup> . Half cells

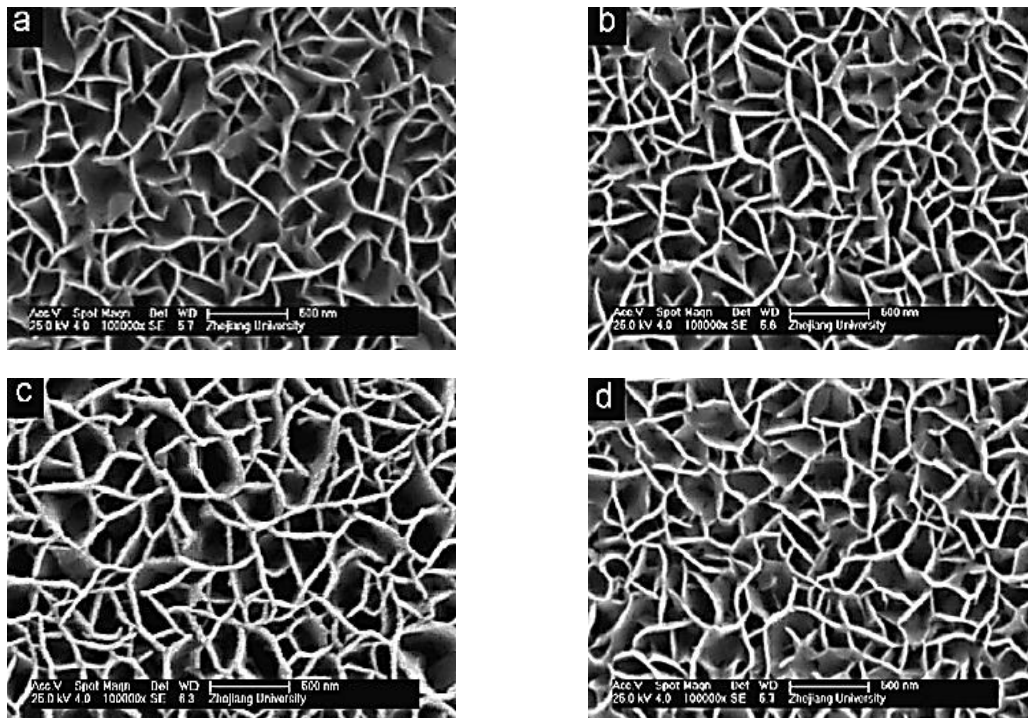
<sup>2</sup> . Nickel metal hydride

<sup>3</sup> . molten carbonate fuel cells

## ۳-۳-۲- خصوصیات فیزیکی لایه‌ی نازک اکسید نیکل به روش رسوب حمام شیمیایی

### ۳-۳-۲-۱- تأثیر دمای بازپخت

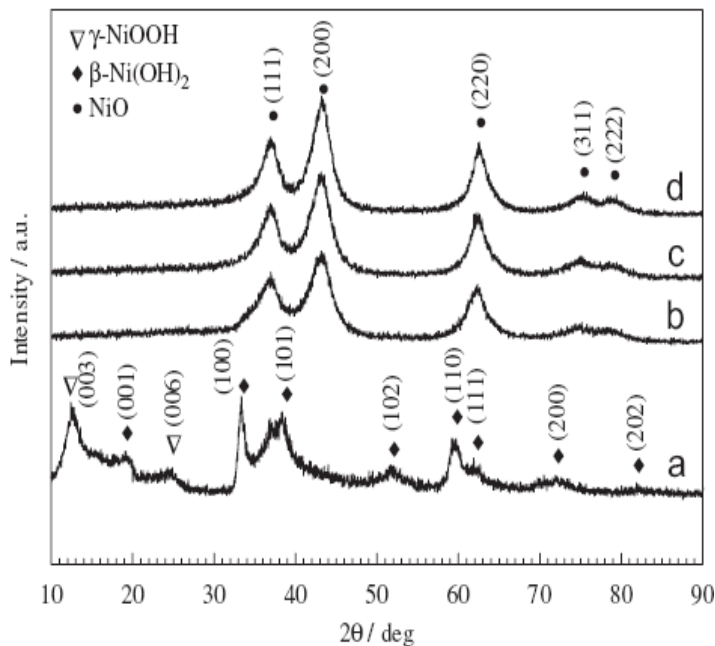
لایه‌های نازک اکسید نیکل به روش رسوب حمام شیمیایی توسط گروه‌های مختلف مورد ساخت و بررسی قرار گرفته است. تصویر SEM (شکل ۲-۹) مربوط به لایه‌های نازک اکسید نیکل که توسط ایکسیا و همکارانش [۴۱] از محلولی که حاوی سولفات نیکل یک مولار، پتاسیم پرسولفات ۰/۲۵ مولار و ۲۰ ml آمونیاک (۲۵-۲۸٪) است، بر روی زیرلایه‌ی ITO با مدت زمان لایه‌نشانی ۲۰ min و به ازای دمای بازپخت ۳۰۰-۴۰۰°C لایه‌نشانی شدند، بیانگر این است که پس از انجام عملیات بازپخت در بازه‌ی دمایی ۳۰۰-۴۰۰°C، مورفولوژی فیلم‌ها هیچ‌گونه تغییری نمی‌کند و نیز مشاهده می‌شود که فیلم‌های بازپخت شده دارای ساختار متخلخل هستند، که مشابه با گزارشات داده شده به وسیله‌ی Wu et al است.



شکل ۲-۹: تصویر SEM (a) لایه در هنگام لایه‌نشانی و لایه‌های بازپخت شده در دمای (b) ۳۰۰°C، (c) ۳۵۰°C،

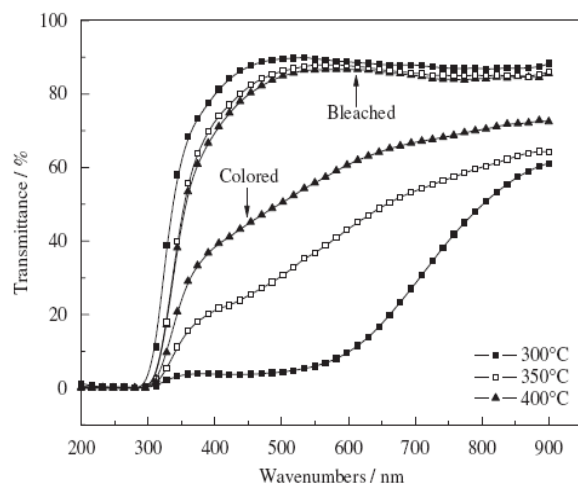
(d) ۴۰۰°C [۴۱].

در نمونه‌های b-d موجود در شکل (۲-۱۰)، فیلم‌های بازپخت شده پیک‌های متفاوتی را در  $37/2$ ،  $43/3$ ،  $62/8$ ،  $75/2$  و  $79/4$  نشان می‌دهند، که منطبق بر صفحات کریستالی (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) از فاز NiO مکعبی است و نیز نشان دهنده‌ی این است که پس از عملیات حرارتی فیلم‌های NiO پلی کریستال شکل گرفته است.



شکل ۲-۱۰: طیف XRD پودری از لایه NiO هنگام لایه‌نشانی و لایه‌های بازپخت شده در (b)  $300^{\circ}\text{C}$ ، (c)  $350^{\circ}\text{C}$ ، (d)  $400^{\circ}\text{C}$  [۴۱].

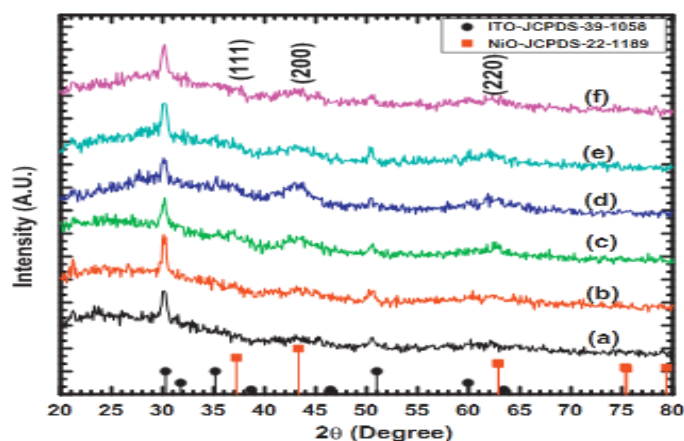
شکل (۲-۱۱) طیف عبوری را برای لایه نازک NiO بازپخت شده، در حالت‌های رنگی و بی‌رنگ نشان می‌دهد. مشاهده می‌کنیم که با افزایش دمای بازپخت، تغییرات عبور کاهش می‌یابد. فیلم‌های NiO بازپخت شده در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  الکتروکرومیسم قابل توجهی را نشان می‌دهند؛ تغییرات عبور بین حالت‌های رنگی و بی‌رنگ بیش از ۸۲٪ درصد در طول موج  $550\text{nm}$  است، در حالی که برای فیلم‌های بازپخت شده در دمای  $350^{\circ}\text{C}$  و  $400^{\circ}\text{C}$  میزان این تغییرات به ترتیب برابر ۵۱٪ و ۳۱٪ است.



شکل ۱۱-۲: طیف عبور نوری لایه‌های NiO بازپخت شده در دماهای متفاوت [۴۱].

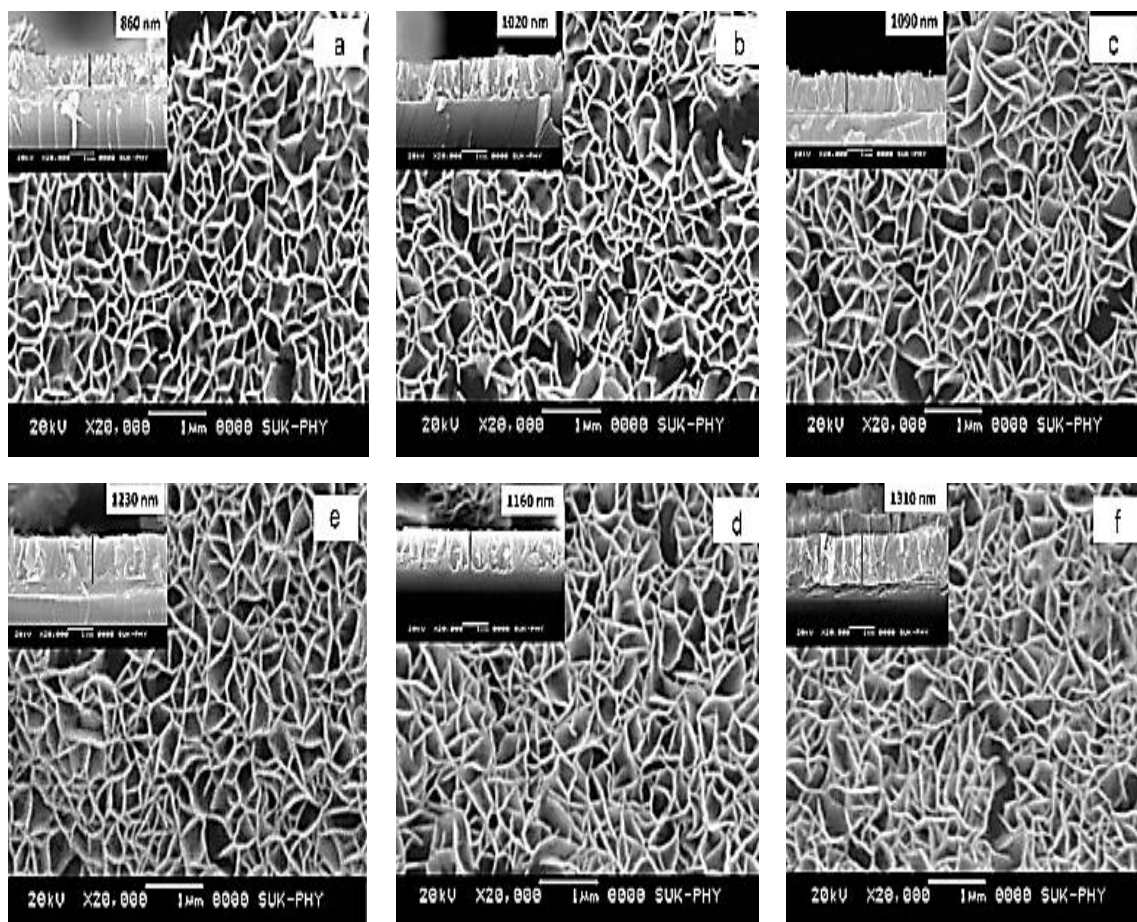
### ۲-۳-۳-۲- تأثیر زمان لایه‌نشانی

شکل (۱۲-۲) مربوط به طیف XRD این لایه‌ها را نشان می‌دهد. تمامی پیک‌های شارپ مربوط به ساختار ITO است، اما سه پیک پهن در  $2\theta = 37/24$ ،  $43/29$  و  $62/87$  در راستای صفحات (۲۲۰)، (۱۱۱)، (۲۰۰) وجود دارد که مطابق با فاز اکسید نیکل مکعبی است و تصاویر حاکی از آن است که ساختار لایه‌ها با افزایش ضخامت تغییر نمی‌کند و شدت ضعیف پیک‌ها نشان‌دهنده وجود تخلخل در فیلم‌ها است.



شکل ۱۲-۲: طیف XRD از نمونه‌های اکسید نیکل  $Ni_{10}$ (a)،  $Ni_{20}$ (b)،  $Ni_{30}$ (c)،  $Ni_{40}$ (d)،  $Ni_{50}$ (e)،  $Ni_{60}$ (f) پس از بازپخت در دمای  $300^\circ\text{C}$  [۴۲].

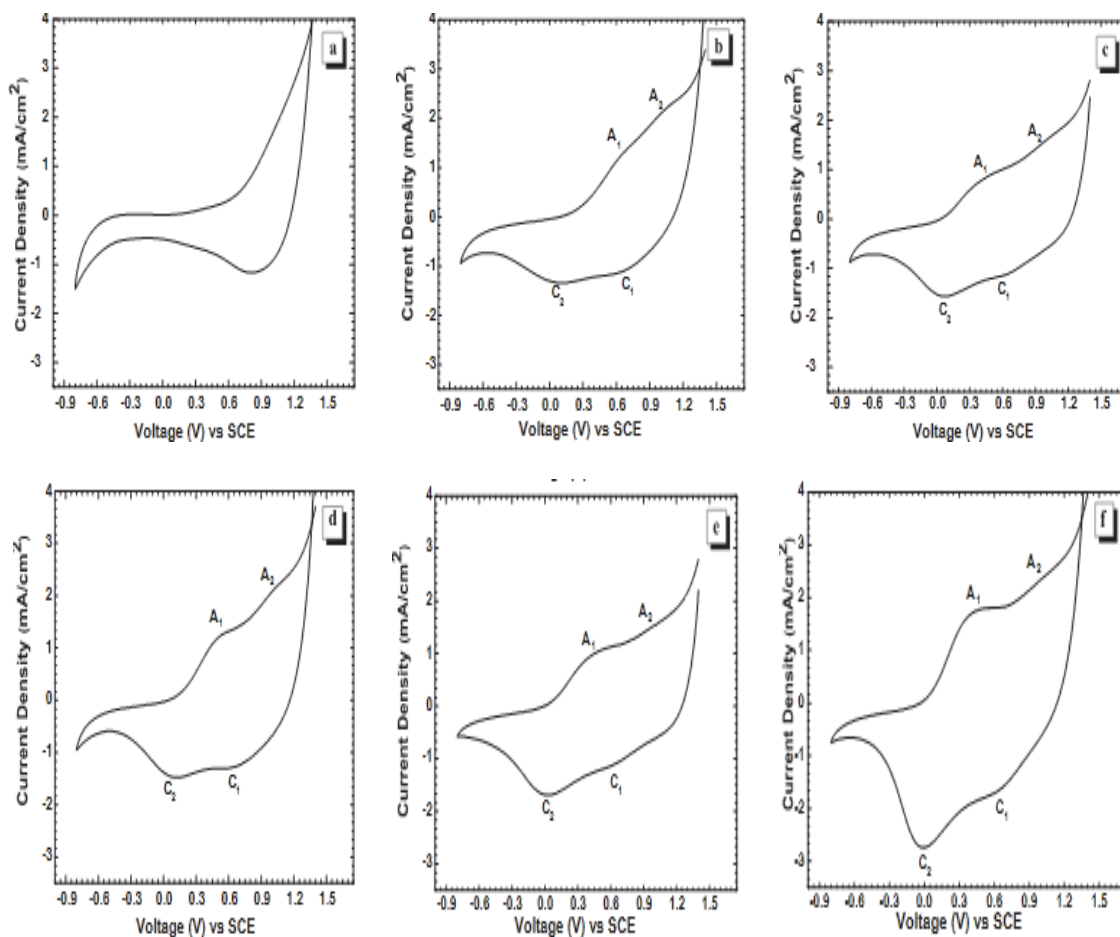
شکل (۲-۱۳) تصویر SEM نمونه‌های لایه‌نشانی شده در بازه‌ی زمانی ۶۰s-۱۰ را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌کنید به علت ساکن بودن محلول در طی فرآیند رشد، شکل تخلخل‌های نانویی ایجاد شده دچار تغییر نمی‌شود. هم‌چنین افزایش زمان لایه‌نشانی باعث افزایش در ضخامت فیلم و ایجاد ساختار متخلخل با کانال‌های عمیق‌تر می‌شود. ضخامت زیاد همراه با ساختار متخلخل باعث افزایش جرم موثر لایه‌نشانی شده می‌شود که این امر باعث پخش یون‌های لیتیم در طول آن و نیز بهبود ویژگی‌های نوری می‌شود.



شکل ۲-۱۳: تصویر SEM نمونه‌های NiO پس از: (a) ۱۰ min (b) ۲۰ min (c) ۳۰ min (d) ۴۰ min (e) ۵۰ min ،

(f) ۶۰ min [۴۲].

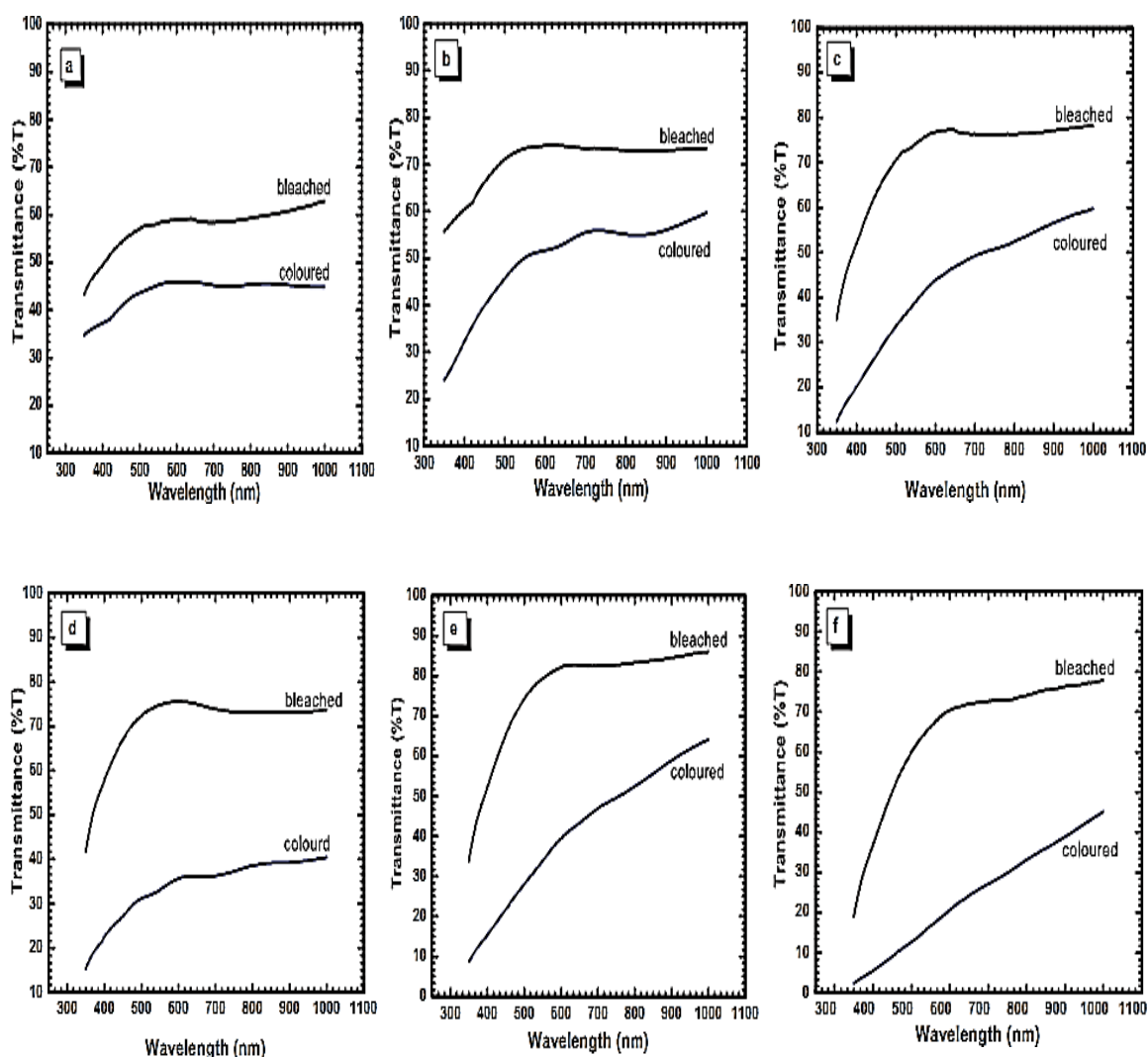
شکل (۲-۱۴) ولتامتر چرخه‌ای مربوط به این نمونه‌ها را با آهنگ روبش  $50\text{ mV/s}$  و در الکترولیت  $0.5\text{ M LiClO}_4 - \text{PC}$  در بازه‌ی پتانسیلی  $+1/4\text{ V}$  تا  $-0/8\text{ V}$  بر حسب الکتروکالومل (SCE) نشان می‌دهد. مشاهده می‌کنیم که با افزایش زمان لایه‌نشانی، اندازه‌ی پیک کاتدیک و آندیک چگالی جریان افزایش یافته است که این امر نشان‌دهنده‌ی افزایش در مساحت CV نمونه‌ها است. همان‌طور که قبلاً بیان شد مساحت کل چرخه‌ی ولتامتری تعیین‌کننده‌ی مقدار بار مبادله شده بین لایه‌ها (ظرفیت بار) است، در نتیجه بیشترین مقدار بار مبادله شده و بهترین ویژگی‌های الکتروکرومیکی در زمان لایه‌نشانی  $60\text{ s}$  حاصل می‌شود.



شکل ۲-۱۴: ولتامتر چرخه‌ای لایه NiO: (a)  $10\text{ min}$ ، (b)  $20\text{ min}$ ، (c)  $30\text{ min}$ ، (d)  $40\text{ min}$ ، (e)  $50\text{ min}$ ، (f)  $60\text{ min}$  در الکترولیت  $0.5\text{ M LiClO}_4 - \text{PC}$ . بازه‌ی پتانسیلی مورد استفاده از  $+1/4\text{ V}$  تا  $-0/8\text{ V}$  بر حسب SCE با آهنگ روبش  $50\text{ mV/s}$  [۴۲].

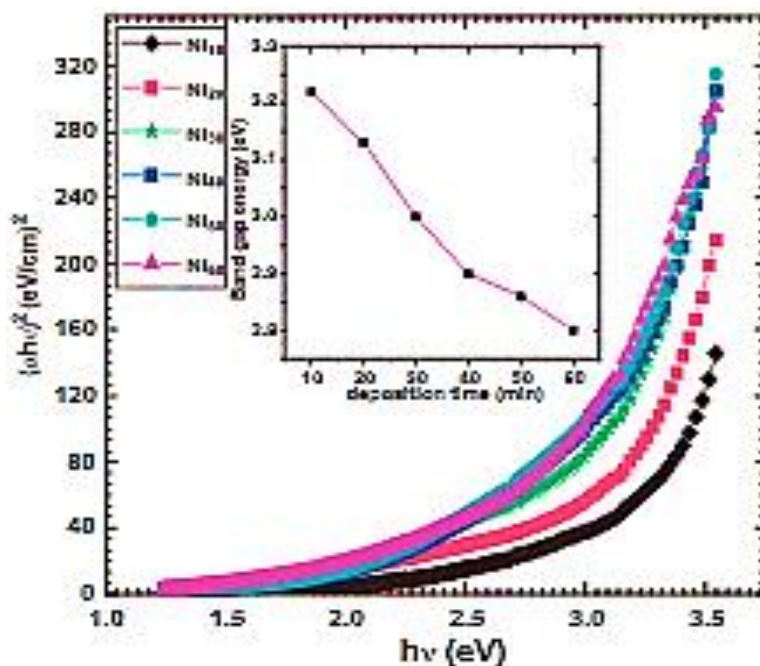


در شکل (۲-۱۵) طیف عبور نوری را برای همه‌ی نمونه‌های NiO در حالت‌های رنگی و بی‌رنگ در الکترولیت  $0.5M LiClO_4 - PC$  نشان می‌دهد. فیلم اکسید نیکل با زمان لایه‌نشانی ۱۰S به دلیل جرم موثر کم لایه‌نشانی شده روی زیرلایه‌اش، کمترین تغییرات عبور را از خود نشان می‌دهد. تغییرات عبور مشاهده شده برای تمامی نمونه‌ها در حالت‌های رنگی و بی‌رنگ و در طول موج ۶۳۰nm به ترتیب برابر ۱۳٪، ۲۲٪، ۲۹٪، ۳۹٪، ۴۱٪ و ۴۹٪ است که با افزایش زمان لایه‌نشانی افزایش یافته است.



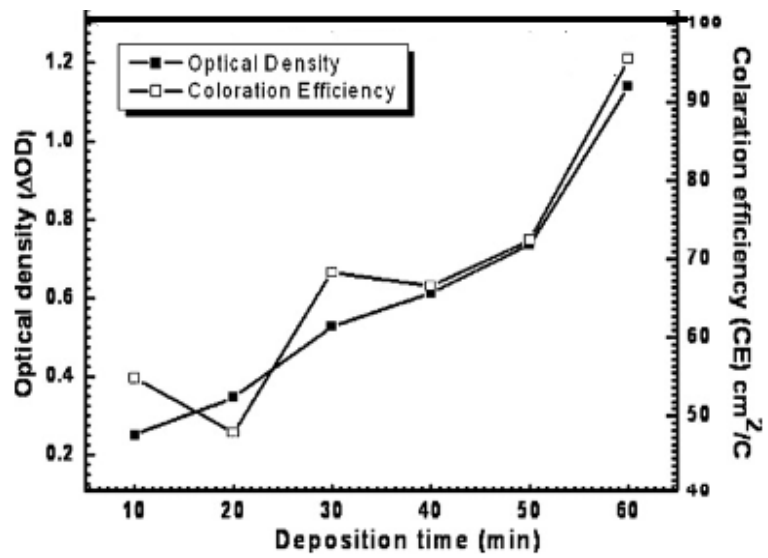
شکل ۲-۱۵: طیف عبور نوری نمونه‌های NiO (a: ۱۰ min, b: ۲۰ min, c: ۳۰ min, d: ۴۰ min, e: ۵۰ min, f: ۶۰ min) در حالت‌های رنگی و بی‌رنگ در الکترولیت  $0.5M LiClO_4 - PC$  [۴۲].

شکل (۲-۱۶) نشان‌دهنده‌ی وجود گذار نوری مستقیم برای فیلم NiO است و نیز مشاهده می‌کنیم که به تدریج با افزایش ضخامت فیلم، انرژی گاف نواری از ۳/۲۲ eV تا ۲/۸۰ eV کاهش می‌یابد، زیرا با افزایش ضخامت، تعداد اتم‌های قابل دسترس برای جذب انرژی فوتون زیاد می‌شود، پس مقدار جذب افزایش می‌یابد. اثر باریک شدن گاف نواری به وسیله‌ی تعداد زیادی از نویسندگان گزارش شده است.



شکل ۲-۱۶: نمودار  $\alpha hv^2$  بر حسب تابعی از انرژی فوتون ( $h\nu$ ) برای لایه‌های NiO لایه‌نشانی شده روی زیرلایه‌ی شیشه‌ای ITO پس از زمان: (a) ۱۰ min (b) ۲۰ min (c) ۳۰ min (d) ۴۰ min (e) ۵۰ min (f) ۶۰ min [۴۲].

در شکل (۲-۱۷) تغییر چگالی نوری ( $\Delta OD$ ) و بازده رنگی (CE) این نمونه‌ها بر حسب تابعی از زمان لایه‌نشانی در طول موج ۶۳۰ nm و در الکترولیت  $PC - LiClO_4 / 0.5M$  نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌کنید با افزایش زمان لایه‌نشانی تغییر چگالی نوری نیز به تدریج افزایش یافته و به دنبال آن بازده رنگی نیز زیاد می‌شود. بازده رنگی برای فیلم NiO با زمان لایه‌نشانی ۶۰ s و در این الکترولیت  $95 \text{ cm}^2/c$  مشاهده شده است.



شکل ۲-۱۷: بازده رنگی و تغییر چگالی نوری بر حسب تابعی از زمان لایه‌نشانی در الکترولیت  $LiClO_4 - PC$  [۴۲].

فصل سوم

تکنیک های لایه نشانی به کار رفته

### ۳-۱- مقدمه

روش‌های رشد از جمله عوامل کلیدی و موثر بر خواص و کیفیت لایه‌های نازک و نانوساختارها بوده به طوری که مورفولوژی، ویژگی‌های الکتروکرومیک، خواص ساختاری و نوری لایه‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد. همچنین در صورت استفاده از روش لایه‌نشانی یکسان می‌توان با ایجاد تغییر جزئی در پارامترهای لایه‌نشانی، لایه‌هایی با ویژگی‌های متفاوت تولید کرد. در این فصل با معرفی عبارتهایی مانند لایه‌نازک و زیرلایه، خواص فیزیکی و ساختاری مورد انتظار زیرلایه و عوامل فیزیکی که در فرآیند رشد لایه نازک تأثیر گذارند، مورد بررسی قرار خواهند گرفت. سپس به بررسی روش‌های الکتروانباشت، سل‌ژل، اسپری و رسوب حمام شیمیایی<sup>۱</sup> (CBD) برای تهیه لایه‌های نازک و نانوساختارهای اکسید نیکل و اکسید تنگستن می‌پردازیم و در پایان فصل با توجه به استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس<sup>۲</sup> (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی<sup>۳</sup> (FESEM)، طیف‌نگاری نوری و ولتامتر چرخه‌ای<sup>۴</sup> (CV) که در نمونه‌های تولید شده در این پایان‌نامه به کار گرفته‌ایم، به مطالعه‌ی آن‌ها می‌پردازیم.

### ۳-۲- لایه نازک

به طور معمول ساختمان لایه‌های نازک متشکل از یک زیرلایه و لایه نازک است که لایه‌ی نازک ماده مورد نظر توسط روش‌های مختلف لایه‌نشانی بر روی سطح آن زیرلایه نشانده می‌شود که این روش‌ها شامل: لایه‌نشانی فیزیکی بخار<sup>۵</sup> (PVD) لایه‌نشانی بخار شیمیایی<sup>۶</sup> (CVD)، لایه‌نشانی به وسیله پالس لیزری<sup>۷</sup> (PLD) و لایه‌نشانی به وسیله باریکه مولکولی<sup>۸</sup> (MBE) و الکتروانباشت می‌باشند.

---

<sup>۱</sup> . Chemical Bath Deposition

<sup>۲</sup> . X-ray diffraction

<sup>۳</sup> . Field Emission Scanning electron microscope

<sup>۴</sup> . Cyclic Voltamogram

<sup>۵</sup> . Physical Vapor Deposition

<sup>۶</sup> . Chemical Vapor Deposition

<sup>۷</sup> . Pulsed Layer Deposition

<sup>۸</sup> . Molecular Beam Epitaxy

به عبارت دیگر، ماده یا موادی، به صورت پوشش بر روی سطح زیرلایه نشانده خواهد شد به طوری که مجموعه این سیستم (زیرلایه + لایه نازک) سبب خواصی می‌گردد که ذاتاً متفاوت از خواص لایه و یا زیر لایه به تنهایی است. بنابراین زیر لایه به عنوان عامل نگهدارنده لایه (لایه نازک) عمل می‌نماید. شکل (۱-۳) موقعیت ساختمان زیرلایه و لایه نازک را نسبت به یکدیگر نشان می‌دهد [۴۳].



شکل ۱-۳: ساختمان لایه نازک بر روی یک زیرلایه [۴۳].

اصولاً لایه‌ها و پوشش‌های مختلف از نقطه نظر ضخامت به سه گروه تقسیم می‌شوند که عبارتند از [۴۳]:

الف- لایه‌های بسیار نازک با ضخامت  $t$  به طوریکه  $t < 50 \text{ \AA}$

ب- لایه نازک با ضخامت  $50 \text{ \AA} < t < 5000 \text{ \AA}$

پ- لایه‌های ضخیم با ضخامت  $t > 5000 \text{ \AA}$

طبق تعریف بالا، لایه‌های نازک لایه‌هایی هستند که ضخامت آن‌ها بین ۵۰ تا ۵۰۰۰ انگستروم می‌باشد. لایه‌های نازک، لایه‌های به دقت اتمی طراحی شده‌ای از انواع مواد اعم از فلزات، نارساناها، نیمه‌رساناها هستند. که می‌توان آن‌ها را در دسته‌ی پوشش‌های نانو ساختار دسته بندی کرد. کاربرد عمده این لایه‌های نازک در اصلاح خواص سطحی جامدات است. با توجه به رشد لایه نازک بر روی زیرلایه می‌توان دریافت که زیرلایه در لایه‌نشانی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۴۳].

### ۳-۲-۱- کاربرد لایه‌های نازک

لایه‌های نازک به دلیل خواص الکتریکی، نوری و مکانیکی ویژه‌ای که از خود نشان می‌دهند، نقش به‌سزایی در صنعت و تکنولوژی دارند. در حدود اواسط قرن بیستم، کاربرد لایه‌های نازک تنها محدود به ساخت تک لایه‌های نازک می‌شد. در سال ۱۹۵۰ از لایه نازک به عنوان محافظ خوردگی در فلزات استفاده شد. همچنین از لایه‌های نازک برای پوشش‌دهی اشیاء فلزی در مصارف خانگی و مقاصد تزئینی نیز به کار گرفته شد. دانش و تکنولوژی ساخت لایه‌های نازک به ضخامت کمتر از یک میکرون در دهه‌ی ۱۹۶۰ پیشرفت عظیمی کرد. همین‌طور پیشرفت تکنولوژی کامپیوتر احتیاج به ذخیره‌سازی اطلاعات با چگالی بسیار بالا را به وجود آورد و باعث شد که تحقیقات در زمینه‌ی خواص مغناطیسی لایه‌های نازک نیز به میزان زیادی افزایش پیدا کند. در سال ۱۹۷۰ به خاطر بحران انرژی نیاز به لایه‌های پوششی بر روی شیشه و بافت‌های پلیمری جهت حفظ انرژی احساس شد. در سال ۱۹۸۰ رساناهای شفاف و در سال ۱۹۹۰ پوشش‌های سخت در کارهای تزئینی از کاربردهای جدید لایه‌های نازک بودند. در سال‌های اخیر با پیشرفت علم و تکنولوژی ساخت لایه نازک به روش‌های نوین شاهد کاربردهای فراوان دیگری در زمینه‌های مختلف مکانیکی، نوری، الکترونیکی و میکروالکترونیکی و غیره شده است [۴۳].

### ۳-۳- زیر لایه

زیر لایه‌ها بسته به نوع کاربرد لایه‌های نازک می‌توانند از مواد مختلفی چون شیشه، سرامیک، نیمه هادی، فلز و غیره انتخاب شوند. زیر لایه‌ها دارای خواصی هستند که انتخاب صحیح آن‌ها در کیفیت و چگونگی عملکرد لایه‌های نازک نقش بسیار موثری ایفا می‌نمایند. از این رو برای رشد لایه-های نازک با کیفیت بسیار عالی از نقطه نظر ساختاری بالاخص وجود رونشانی<sup>۱</sup> آن‌ها بر روی سطح زیر لایه، آگاهی و شناخت کامل از خواص آن‌ها امری الزامی است. این موضوع برای رونشانی لایه‌های

---

<sup>۱</sup>. Epitaxy

نازک به خصوص برای هر دو گروه‌های (الف) و (ب) در تقسیم‌بندی بالا از اهمیت خاصی برخوردار است [۴۳]. مهمترین خواص زیرلایه‌ها عبارتند از:

**خواص سطحی:** از اصلی‌ترین مشخصه‌هایی است که برای یک زیرلایه بایستی در نظر گرفت اولاً لازم است که میزان تخلخل<sup>۱</sup> سطح زیرلایه به حداقل ممکن رسیده باشد. ثانیاً از آنجایی که اتصال لایه به زیرلایه از طریق اتم‌های سطح انجام می‌گیرد، لذا اتم‌های موجود در سطح بایستی عاری از هرگونه ناخالصی و ناهمگنی باشند. بنابراین به منظور تهیه و ساخت لایه‌های نازک مواد مختلف به صورت رونشانی، صاف و صیقلی بودن سطح زیرلایه (در ابعاد اتمی) و همچنین تک کریستال بودن زیرلایه‌ها ضرورت بسیار دارد [۴۳].

**خواص حرارتی:** در این جا سعی می‌شود ضریب انبساط گرمایی لایه نازک و زیرلایه مساوی بوده و یا حداقل بسیار نزدیک باشند. در همین زمینه لازم است که دمای تبلور مجدد زیرلایه از دمای رشد لایه نازک بیشتر باشد. متذکر می‌شویم که بالا بودن ضریب رسانایی حرارتی زیرلایه و همچنین مقاوم بودن زیرلایه در برابر شوک حرارتی از دیگر ویژگی‌های حرارتی زیرلایه به شمار می‌رود [۴۳].

**خواص شیمیایی:** در این مورد نیاز است که زیرلایه و لایه نازک از لحاظ شیمیایی نسبت به یکدیگر کاملاً خنثی بوده و هیچ گونه واکنشی از خود نشان ندهند (به خصوص در هنگام لایه نشانی). بدیهی است که احتمال واکنش بین لایه و زیرلایه با افزایش دما بیشتر خواهد شد [۴۳].

**خواص مکانیکی:** تحمل بار مکانیکی لایه پوششی اصولاً توسط زیرلایه صورت می‌گیرد. از این رو لازم است که زیرلایه از استحکام مکانیکی بالایی برخوردار باشد. بنابراین شکننده بودن زیرلایه باعث می‌شود که لایه‌های نازک تشکیل شده دستخوش مسائل ناخواسته گردند. این موضوع ممکن است قبل، بعد و یا در هنگام رشد لایه‌های نازک صورت گیرد [۴۳].

---

<sup>۱</sup>. Porosity



با توجه به مسائل بیان شده در بالا، تهیه و ساخت لایه‌های نازک با کیفیت بسیار عالی از نوع روش‌های رونشانی وقتی امکان دارد که پارامترهایی از قبیل خلأ بسیار زیاد UHV<sup>۱</sup>، پایین بودن آهنگ لایه‌نشانی و بالا بودن دمای زیرلایه، تک کریستالی بودن زیرلایه‌ها با اندیس‌های میلر پایین و حداقل ناسازگاری شبکه-ای<sup>۲</sup> بین لایه و زیرلایه در نظر گرفته شود [۴۳].

### ۳-۴- الکتروانباشت [۴۴]

الکتروانباشت یکی از ساده‌ترین و ارزان‌ترین روش‌ها برای ساخت لایه‌ها یا مواد بالک فلزی است که سرآغاز آن به کشف پیل ولتا یعنی تولید الکتریسیته به وسیله واکنش‌های شیمیایی در سال ۱۷۹۹ میلادی باز می‌گردد. اساس این روش بر پایه قانون فارادی است که مطابق آن مقدار واکنش-های شیمیایی که به موجب شارش جریان به وجود می‌آیند با مقدار الکتریسیته عبوری متناسب می‌باشند. الکتروانباشت روشی است که به کمک آن می‌توان فلز و یا آلیاژی نسبتاً خالص را با اعمال ولتاژ مناسب جهت احیای یون‌های فلزی موجود در یک الکترولیت انباشت کرد. الکتروانباشت روشی قوی و چند منظوره است که از آن جهت لایه‌نشانی، محافظت در برابر خوردگی و ساخت فیلم‌های نازک و بس‌لایه‌های فلزی با ضخامت‌هایی در حدود انگستروم استفاده شده است. سایز دانه‌ها و میکروساختار فیلم‌های الکتروانباشت با تنظیم پارامترهای لایه نشانی کنترل می‌شود. به علاوه، پارامترهای لایه-نشانی را می‌توان به طور مداوم یا به طور ناپیوسته تغییر داد تا بتوان مواد مورد نظر را تهیه کرد. چگالی، ضخامت و جهت‌یابی دانه‌های فیلم‌های لایه نشانی شده می‌تواند به شرایط زیرلایه نیز بستگی داشته باشد. احتمالاً اولین کاربرد این روش به احیاء  $Cu^{+2}$  از محلول‌های نمکی محدود بوده است. الکتروانباشت مدرن یعنی الکتروانباشت فیلم‌های فلزی نازک جهت حفاظت و تزئین پس از کشف مقدار سیانید برای حمام‌های انباشت انجام گرفت. اولین انباشت آلیاژی به صورت آلیاژ برنج و برنز نیز

---

<sup>۱</sup>. Ultra High Vacuum

<sup>۲</sup>. Lattice Mismatch

احتمالاً همزمان با آن انجام شده است. الکتروانباشت مانند هر روش دیگر فواید و محدودیت‌های خاص خود را دارد. چند مزیت این روش را می‌توان به صورت زیر بیان نمود:

- الکتروانباشت تحت فشار و دما متعارفی انجام می‌شود.
- تجهیزات مورد نیاز در این روش به طور نسبی ارزان است.
- لایه نشانی در مساحت‌های بزرگ.
- سازگار با زیرلایه‌های متنوع

فیلم‌های نازک ایجاد شده در این روش کاربرد زیادی در میکروالکترونیک، اپتیک و نانوتکنولوژی دارند. اما در کنار این فواید می‌توان از محدود بودن ترکیبات مواد انباشت شونده، لزوم داشتن زیرلایه رسانا یا نیم‌رسانا به عنوان الکتروود کار، عدم داشتن فصل مشترک بسیار تیز، آلودگی‌ها و مواد ناخالصی موجود در الکتروولیت به عنوان معایب این روش نام برد.

### ۳-۴-۱- ویژگی‌های دستگاه الکتروانباشت

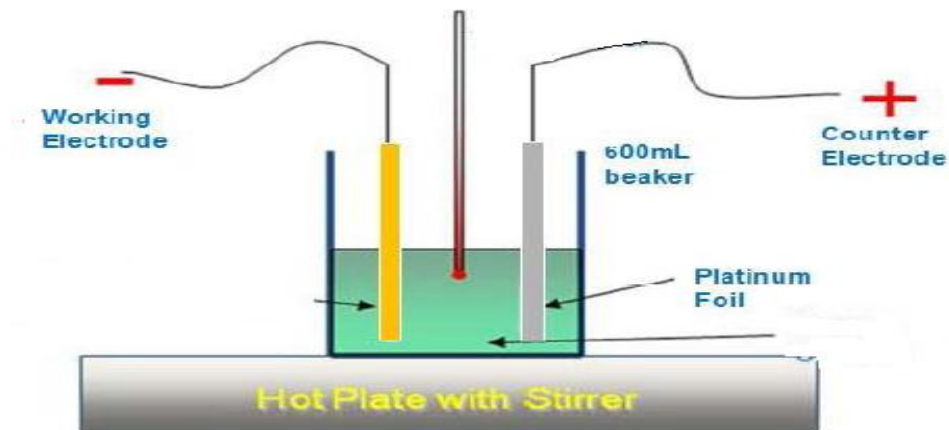
الکتروانباشت یکی از روش‌های کاربردی برای ساخت مواد نانو ساختار است. الکتروانباشت شامل لایه‌نشانی یک ماده روی یک زیرلایه رسانا به وسیله اعمال ولتاژ است. نوع لایه‌نشانی مواد در طول الکتروانباشت به پتانسیل کاربردی و محتوی الکتروولیت بستگی دارد. الکتروانباشت در یک سلول سه الکتروودی انجام شده است. یکی از این الکتروودها به عنوان آند (الکتروود ثانویه<sup>۱</sup> SE) و دیگری به عنوان کاتد (الکتروود کار<sup>۲</sup> WE) و سومی نیز به عنوان الکتروود مرجع<sup>۳</sup> (RE) در نظر گرفته می‌شود. الکتروودها در یک محلول آبی از یک نمک فلزی (الکتروولیت) قرار داده می‌شوند. الکتروولیت یا معمولاً آبی، غیر آبی یا ماده‌ی رسانای مذابی است که در آن جریان توسط حرکت یون‌های فلزی عناصر مورد انباشت در مدار ایجاد می‌گردد. الکتروودها معمولاً فلز، نیم‌فلز یا نیم‌رسانا هستند و می‌توانند جامد یا مایع

1

2. Working Electrode

3. Reference Electrode

باشند. در ادامه به جزئیات این سه الکتروود و الکتروولیت مورد استفاده خواهیم پرداخت. در شکل (۲-۴) ستاپ مورد بررسی نشان داده شده است [۴۴].



شکل ۲-۳: ستاپ دستگاه الکتروانباشت [۴۴].

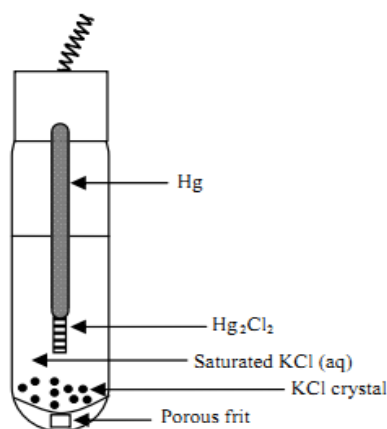
### ۳-۴-۱-۱- انواع الکتروودها

#### الکتروود کار

الکتروود کار می‌تواند یک ورقه‌ی فلزی یا یک لایه‌ی نازک فلزی نشانده شده روی یک نگهدارنده باشد که به پتانسیل منفی وصل می‌شود. در مجاورت این الکتروود یون‌های منفی با گرفتن الکترون از این چشمه‌ی سرشار از الکترون احیاء شده و بر روی آن انباشت شود. نکته مهم این است که الکتروود نباید به طور شیمیایی با حلال یا تشکیل دهنده‌های محلول وارد واکنش شود. اصولاً الکتروودها می‌توانند بزرگ یا کوچک باشند و سطح آن باید ترجیحاً صاف باشد زیرا در این صورت انتقال ماده بهتر انجام می‌شود. مطلوب این است که توزیع جریان و پتانسیل در الکتروود یکنواخت باشد و در نتیجه برای ستاپ مورد بررسی، همه نقاط روی سطح الکتروود کار از نظر هندسی نسبت به الکتروود کمکی یکسان خواهد بود [۴۴].

## الکتروود شاهد یا مرجع

به منظور کنترل اختلاف پتانسیل بین الکتروولیت و WE و نیز به دست آوردن انباشتی با کیفیت بالا از RE استفاده می‌شود. نقش این الکتروود فراهم ساختن پتانسیلی ثابت روی سطح الکتروود کار نسبت به محلول مجاورش است. در واقع این پتانسیل مستقل از جریان تولید شده بین SE و WE می‌باشد. از آنجا که هیچ جریانی از RE عبور نمی‌کند بنابراین پتانسیل آن نسبت به پتانسیل الکتروولیت تغییر نمی‌نماید و پلاریزه نمی‌شود. یک RE خوب باید پتانسیلش نسبت به دما و زمان ثابت و غیرقابل تغییر باشد. این الکتروود معمولاً در نزدیکی WE قرار می‌گیرد و رسالت آن تغییر در اختلاف پتانسیل بین WE و محلول مجاور آن است. RE به کارگرفته شده در این تحقیق الکتروود جیوه اشباع<sup>۱</sup> (SCE) می‌باشد که محلول داخل آن KCl اشباع است. شکل (۳-۴) نمایی شماتیک از این الکتروود مرجع را نشان می‌دهد [۴۴].



شکل ۳-۳: نمایی شماتیک از الکتروود مرجع جیوه اشباع [۴۴].

## الکتروود ثانویه

این الکتروود به پتانسیل مثبت باتری وصل می‌شود و به همراه WE جریان مورد نیاز را فراهم می‌کند. از طرفی SE باید چنان انتخاب شود که هیچ‌گونه واکنش شیمیایی با محلول نداشته باشد. در

<sup>۱</sup>. Saturated Calomel electrode

سلول‌های آزمایشگاهی، الکتروود ثانویه یک رسانای خوب مانند پلاتین است. این الکتروود سطحی برای تعادل واکنش‌هایی که در سطح الکتروود کار رخ می‌دهد، فراهم می‌کند. برای پشتیبانی جریان تولید شده در WE، سطح SE باید برابر یا بزرگ‌تر از سطح WE باشد. در حین هر آزمایش الکتروشیمیایی یک واکنش اکسایشی - کاهش در سطح الکتروود ثانویه رخ می‌دهد. محصولات این واکنش می‌تواند به WE نشر پیدا کند و مزاحم اکسایش - کاهش روی داده در آن ناحیه شود. برای جلوگیری از این مزاحمت باید فاصله‌ی بین WE و SE به اندازه‌ی کافی بزرگ باشد [۴۴].

### ۳-۴-۱-۲- الکتروولیت

الکتروولیت محلولی رسانا است که محیط بین الکتروودها را در درون پیل تشکیل می‌دهد و شامل تمام یون‌های فلزی عناصر مورد انباشت بر روی WE می‌باشد. الکتروولیت می‌تواند شامل یون‌های دیگری از جمله عوامل کمپلکس‌کننده و بافرها که باعث افزایش رسانایی محلول می‌گردد نیز باشد. بنابراین وجود این عوامل مقاومت الکتریکی بین WE و SE را کاهش می‌دهد که این امر منجر به کاهش افت پتانسیل بین این الکتروودها می‌گردد [۴۴].

### ۳-۵- واکنش‌های الکتروشیمیایی

واکنش‌های الکتروشیمیایی به بخش عمده‌ای از فرآیندهای مبادله الکترون اطلاق می‌شود که در سطح مشترک الکتروود و محلول انجام می‌گیرند. الکتروودها، اجزای رسانایی هستند که نقش دهنده یا گیرنده الکترون را در جریان واکنش‌های الکتروشیمیایی ایفا می‌کنند. هر الکتروودی که بتواند در نقش گیرنده الکترون عمل کند، در سطح آن واکنش احیا یا کاهش انجام می‌گیرد. چنین الکتروودی را بنا به قرارداد کاتد می‌نامند. برعکس، الکتروودی که بتواند نقش دهنده الکترون را ایفا کند، در سطح آن واکنش اکسیداسیون یا اکسایش انجام می‌گیرد و آند نامیده می‌شود [۴۵].

### ۳-۶- فرآیندهای انتقال جرم و مبادله الکترون

در بررسی واکنش های مبادله الکترون در الکترودها اصولاً با لایه ای از محلول که بسیار نزدیک به سطح الکتروده می باشد سروکار داریم. با این حال، باید به خاطر داشت که یک اکسید کننده و یا احیا کننده در محلول مجبور است به هر طریقی خود را به نزدیکی الکتروده برساند. راه های متعددی برای این کار وجود دارد که همگی تحت عنوان عمومی فرآیندهای انتقال جرم قرار دارند [۴۵]. این راه ها عبارتند از :

#### الف) مهاجرت

مهاجرت حرکت کاتیون ها در داخل محلول تحت تاثیر پتانسیل اعمال شده مابین الکترودهایی که در داخل محلول قرار گرفته اند. با این حال مهاجرت الزاماً شکل مهمی از انتقال جرم برای گونه های الکتروفعال نیست، حتی اگر گونه الکتروفعال باردار باشد. نیروهای هدایت کننده به مهاجرت کاملاً الکتروستاتیک است و در نتیجه بار می تواند به وسیله هریک از انواع یونی در محلول تامین شود. در نتیجه اگر الکترولیز در حضور غلظت زیادی از یک الکترولیت بی اثر در محلول انجام گیرد، این الکترولیت بخش اعظم بار را منتقل می کند و مقدار بسیار اندکی از گونه الکتروفعال با مهاجرت منتقل می شود [۴۵].

#### ب) انتشار

یک واکنش الکترودی غلظت های اکسیدکننده یا احیا کننده را در سطح الکتروده تغییر داده و موجب به وجود آمدن گرادیان غلظتی در آنجا می گردد. این عمل موجب حرکت گونه ها از غلظت بالا به سمت غلظت پایین می گردد برخلاف مهاجرت که تنها در مورد ذرات باردار انجام می گیرد، انتشار، هر دو نوع ذرات باردار و بدون بار را در بر می گیرد. واکنش الکترودی ماده اولیه (اکسایش) را به محلول (کاهش) تبدیل می کند و در نتیجه همواره در مجاورت سطح الکتروده یک لایه مرزی پدید

می‌آید که در آن غلظت‌های اکسایش و کاهش تابعی از فاصله از سطح الکتروود است. غلظت اکسایش در سطح الکتروود کمتر از درون محلول است؛ در صورتی که در مورد کاهش عکس این حالت وجود دارد در نتیجه اکسایش به سوی الکتروود و کاهش به دور از الکتروود منتشر خواهد شد [۴۵].

### ج) همرفت

همرفت تحرک یک گونه بر اثر نیروهای مکانیکی است. این عمل شامل اثرات حرارتی و به هم زنی است که از بیرون محلول به صورت ارتعاشی، ضربه و تغییرات دمایی کوچک و یا از طریق به هم زدن و یا تکان دادن کنترل شده انجام می‌گیرد و امکان تغییرات چشم‌گیر در سرعت‌های نسبی فرآیندهای انتقال جرم و مبادله الکترون وجود دارد [۴۵].

### ۳-۷- نظریه جنبشی انتقال بار

پس از این که یون‌ها با سه مکانیزم ذکر شده در بخش پیش به سطح کاتد می‌رسند با فرآیند انتقال الکترون از کاتد به یون‌های فلزی مواجه می‌شویم. در ادامه به تفضیل راجع به این موضوع بحث خواهد شد [۴۴].

### الف) بررسی یک واکنش الکتروشیمیایی

واکنش الکتروشیمیایی یک فرآیند شیمیایی است که در آن با اعمال یک پتانسیل یک یا چند الکترون به سطح الکتروود کار انتقال می‌یابند و از طرفی یون‌های مثبت فلزی به سمت این الکتروود روانه خواهند شد و با جذب این الکترون‌ها بر روی کاتد انباشت می‌شوند. واکنش‌های زیر در اطراف کاتد و آند رخ می‌دهند:





در روابط بالا  $M$  اتم یک عنصر فلزی،  $n$  تعداد الکترون‌ها،  $M^{n+}$  یون آبی فلزی و  $M_s$  اتم یک فلز را نشان می‌دهد. جریانی را که شامل شارش الکترون‌ها از یک الکتروود به الکتروولیت می‌باشد جریان کاتدی یا جریان احیاء می‌گویند ولی جریانی را که در اثر شارش الکترون‌ها از الکتروولیت به الکتروود صورت می‌گیرد جریان آندی یا جریان اکسیداسیون گویند. از آنجا که در الکترو انباشت جریان کاتدی از اهمیت بیشتری برخوردار است در ادامه این نوع جریان مورد بررسی قرار می‌گیرد [۴۴].

### ب) جریان کاتدی یا انتقال الکترون از کاتد به یون‌ها

برای درک بهتر الکترو انباشت باید فرآیند انتقال الکترون از کاتد به یون‌ها مورد مطالعه قرار گیرد. به عنوان مثال واکنشی شیمیایی را در اطراف الکتروود WE بررسی می‌کنیم:



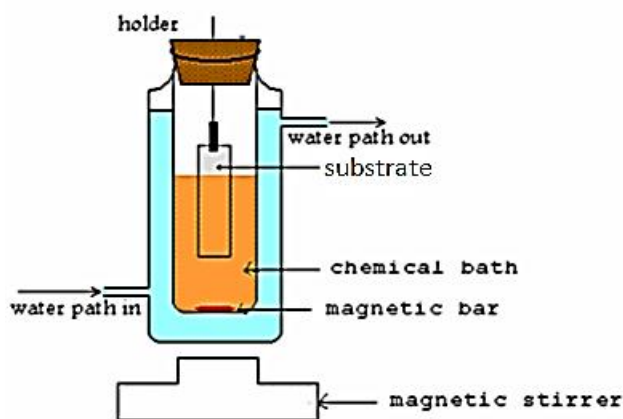
در این رابطه  $O$  یون فلزی،  $R$  اتم فلزی ( که  $O$  به  $R$  در محلول احیاء می‌شود) و  $n$  تعداد الکترون‌های مبادله شده می‌باشد. هنگامی که سلول از حالت تعادل خارج می‌شود، یک جریان داخلی به وجود می‌آید. اما هنگامی که هیچ جریانی از سلول عبور نمی‌کند پتانسیل کاتد به مقداری می‌رسد که به پتانسیل تعادلی معروف است [۴۴].

## ۳-۸- روش رسوب حمام شیمیایی

روش رسوب حمام شیمیایی یکی از ساده‌ترین روش‌ها برای لایه‌نشانی لایه نازک است که رشد فیلم‌های نازک شدیداً به شرایط رشد از قبیل مدت زمان لایه‌نشانی، مواد لازم برای تهیه محلول، دمای محلول و طبیعت شیمیایی زیرلایه بستگی دارد. هم‌چنین این روش از جمله روش‌های ارزان قیمت برای لایه‌نشانی فیلم‌های نازک و نانو مواد است زیرا به تجهیزات گران قیمتی نیاز ندارد و



تکنیکی است که به وسیله آن می‌توان سطوح با مساحت‌های بزرگ را لایه نشانی کرد. برای لایه نشانی به کمک این روش می‌توان از زیر لایه‌های متنوعی از قبیل: عایق، نیمرسانا و فلز استفاده کرد. ستاپ لازم برای لایه نشانی لایه نازک در شکل (۳-۴) نشان داده شده است که شامل محتوی حمام شیمیایی است، آب بدون یون را با مواد شیمیایی مورد نیاز مخلوط می‌کنیم، که برای ثابت نگه داشتن دمای این حمام شیمیایی آن را داخل یک حمام آب قرار می‌دهیم و در تمام طول لایه نشانی، حمام شیمیایی تحت همزدن ثابت قرار دارد. زیرلایه با ابعاد مورد نظر را به وسیله یک لایه نگهدارنده ثابت نگه داشته می‌شود. سپس زیرلایه را به طور عمود در محلول فرو برده و سر محفظه حاوی محلول را توسط چوب پنبه محکم می‌بندیم و پس از لایه نشانی، زیرلایه‌ی لایه‌نشانی شده را در آب دوبار تقطیر فرو برده و خشک می‌کنیم [۸].

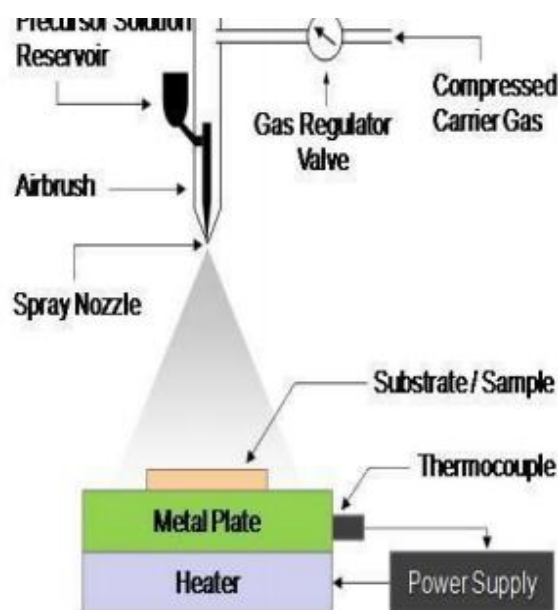


شکل ۳-۴: ستاپ دستگاه رسوب حمام شیمیایی [۸].

### ۳-۹- روش اسپری پایرولیزیز

دستگاه اسپری پایرولیزیز از لحاظ تکنولوژی نسبت به روش‌های لایه‌نشانی در خلأ، ارزان‌تر بوده و امکان لایه‌نشانی در سطوح بزرگ را دارند. این روش در کارهای صنعتی و تحقیقاتی روز دنیا به طور

گسترده مورد استفاده قرار گرفته است. در این روش برای تهیه‌ی لایه نازک از محلول شیمیایی استفاده می‌شود، که تحت فشار یک گاز حامل بر روی سطح زیرلایه اسپری می‌شود. از جمله‌ی اجزای اصلی دستگاه می‌توان به صفحه‌ی کنترل کننده‌ی دما، محفظه‌ی اسپری، فشار هوا و هود اشاره کرد [۴۶]. طرح شماتیکی از دستگاه اسپری در شکل (۳-۵) نشان داده شده است.



شکل ۳-۵: طرح شماتیکی از دستگاه اسپری [۴۶].

محلول اسپری توسط گاز داخل کمپرسور از ظرف حاوی محلول خارج شده و به صورت پودر بر روی سطح زیرلایه اسپری می‌شود. به علت دمای بالای زیرلایه، عمل تجزیه‌ی حرارتی پس از اسپری محلول بر اثر دما رخ می‌دهد و لایه‌ی مورد نظر بر روی زیرلایه رسوب می‌کند [۲۷].

### ۳-۱۰- روش سل-ژل

سل-ژل یک تکنیک چند کاربردی فوق العاده برای ساختن مواد است. در این روش ذرات در ابتدا در فرم نانومتری بوده و سپس به ذرات سه بعدی تبدیل می‌شوند. در این روش رفتارهای شیمیایی و فیزیکی مواد مورد تجزیه و تحلیل قرار می‌گیرد. این تکنیک به دانشمندان اجازه می‌دهد که موقعیت و ساختار مواد را در مقیاس نانومتری تغییر داده و خواص فیزیکی مواد را کنترل کنند. در مجموع به کمک این فرایند می‌توان پیش ماده‌های<sup>۱</sup> سل-ژل را به فرم‌های مختلفی مثل پودرهای کروی، فیلم‌های نازک، فیبرهای سرامیکی، پوسته‌های غیر آلی متخلخل، سرامیک‌ها<sup>۲</sup> و شیشه‌های یکپارچه تغییر داد. روش سل ژل دارای دو تکنیک اساسی است که عبارتند از: تکنیک غوطه‌وری و تکنیک چرخشی. که ما در این پایان نامه فقط روش غوطه‌وری را به طور مختصر توضیح می‌دهیم [۴۶].

**تکنیک غوطه‌وری:** در این روش زیرلایه به آرامی به داخل ظرف شامل سل غوطه ور شده و با یک سرعت یکنواخت، تحت دما و شرایط جوی کنترل شده از آن بیرون کشیده می‌شود. اسکریون<sup>۳</sup> این فرایند را مطابق به شکل (۳-۶) به پنج مرحله تقسیم بندی کرده است که عبارتند از:

۱- مرحله غوطه ور شدگی<sup>۴</sup> یا فرو بردن زیرلایه به داخل سل. در این قسمت سرعت فرو بردن اهمیتی ندارد.

۲- مرحله شروع بالا آوردن زیرلایه از داخل سل<sup>۵</sup>.

۳- مرحله رسوب گذاری، مرحله شروع انباشت است. در این مرحله سل به آرامی بر روی زیرلایه ته نشین می‌شود.

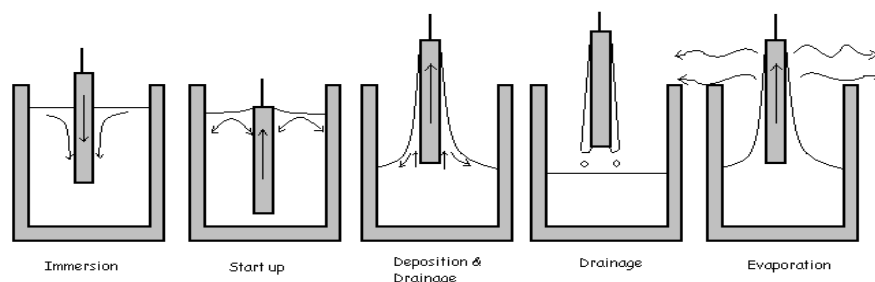
---

<sup>۱</sup>. Precursor  
<sup>۲</sup>. Monolithic  
<sup>۳</sup>. Scriven  
<sup>۴</sup>. Immersion  
<sup>۵</sup>. Start-up

۴- مرحله فروکشی<sup>۱</sup>، مرحله است که در آن زیرلایه بطور کامل از داخل سل بیرون کشیده می شود.

۵- مرحله تبخیر، برای از بین بردن مایعات (سل های) اضافی است.

لازم به ذکر است که عمل تبخیر از مرحله سه آغاز می گردد و باعث خشک شدن فیلم بر روی زیر لایه می گردد [۴۷].



شکل ۳-۶: نمایی کلی از مراحل مختلف تکنیک غوطه وری [۴۷].

## ۳-۱۱- ولتامتری چرخه‌ای (CV)<sup>۲</sup>

ولتامتری چرخه‌ای روشی است که دارای بیشترین کاربرد در دریافت اطلاعات کیفی درباره‌ی واکنش‌های الکتروشیمیایی می‌باشد. هرگاه جهت روبش پتانسیل را با رسیدن به پتانسیل انتهایی عوض کنند و روبش پتانسیل را در جهت عکس تا رسیدن به پتانسیل اولیه ادامه دهند، در صورت برگشت پذیر بودن فرآیند الکترودی، محصول واکنش که در مرحله روبش رفت پتانسیل بوجود آمده و در اطراف الکتروود قرار دارد، می‌تواند در مرحله روبش برگشت، در واکنش عکس وارد شود که علامت جریان آن عکس علامت جریان‌های ثبت شده در مرحله رفت است. این روش را، ولتامتری چرخه‌ای می‌نامند. در این روش که عمدتاً برای مطالعه مکانیسم واکنش‌ها و تبیین حدود برگشت پذیری فرآیندهای الکترودی به کار می‌رود، سرعت روبش پتانسیل را در دو مرحله رفت و برگشت، معمولاً یکسان انتخاب می‌کنند. نزدیک بودن پتانسیل دماغه‌های آندی و کاتدی در ولتاموگرم (ب) نشانه‌ای از برگشت پذیری کامل فرآیند الکترودی است و دور بودن پتانسیل دماغه‌ها از یکدیگر نشانه دور شدن از برگشت پذیری و قرار گرفتن در ردیف واکنش‌های شبه برگشت پذیر می‌باشد و بالأخره عدم مشاهده

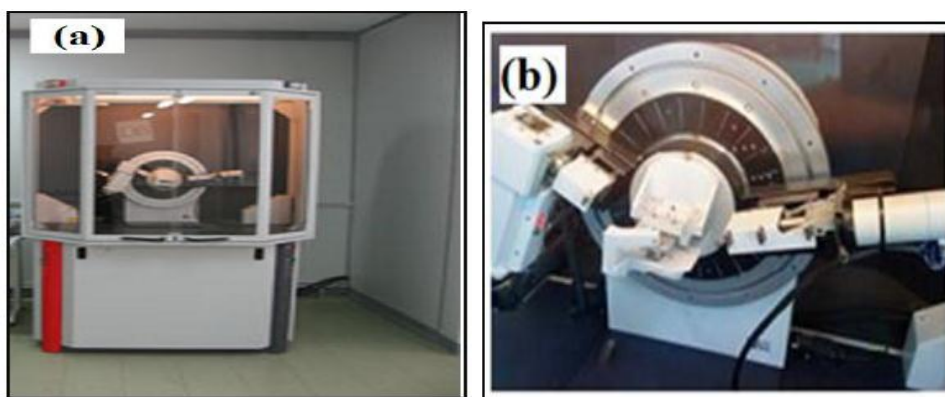
<sup>۱</sup>. Drainage

<sup>۲</sup>. Cyclic Voltamogram

دماغه برگشت به برگشت ناپذیر بودن فرآیند الکترودی مربوط می‌شود. گاهی ممکن است عدم مشاهده دماغه برگشت، از ناپایداری فرآیند رفت و یا شرکت آن در واکنش‌های شیمیایی و تولید محصولات غیر الکتروفعال به وجود آید. در چنین مواردی با افزایش سرعت روبش پتانسیل، دماغه برگشت ظاهر می‌شود [۴۷].

### ۱۲-۳- طیف پراش پرتو X

طیف پراش پرتو X روشی مرسوم است که برای شناسایی ساختار بلوری نانو ساختارها استفاده می‌شود. شکل (۷-۳) نمونه‌ای از دستگاه پراش پرتو X را نشان می‌دهد. نمونه در محل مورد نظر قرار گرفته و پرتویی با خط تابش  $\text{Cu K}\alpha$  با طول موج  $1/54$  انگستروم به سطح نمونه فرود می‌آید. از آنجا که نگهدارنده‌ی نمونه قابل چرخش است تابش فرودی می‌تواند با زوایای مختلف سطح نمونه را جاروب کند. پارامترهای مهمی از نانو ساختارها نظیر نوع ساختار بلوری (با توجه به موقعیت قله‌ها و مقایسه آن با کارتهای استاندارد<sup>۱</sup> JCPDS) و راستای رشد ترجیحی را یافت. هم‌چنین به کمک این داده‌ها می‌توان اندازه‌ی بلورکها و ثابت‌های شبکه‌ی ماده مورد نظر را به شرح ذیل محاسبه نمود [۴۹].

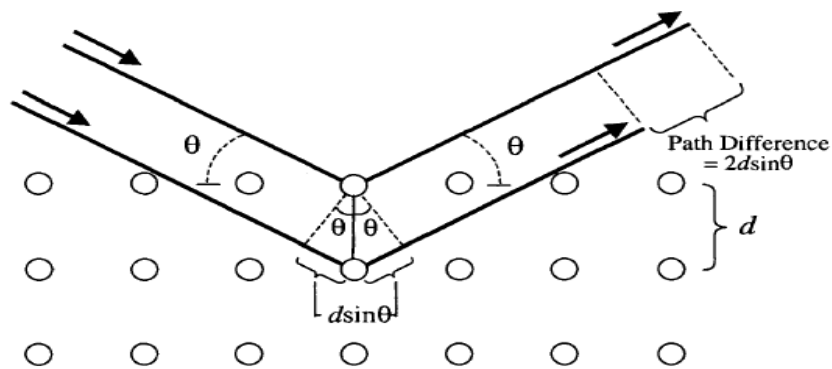


شکل ۷-۳: (a) دورنمایی از دستگاه پراش پرتو x مدل Bruker-AXS در دانشگاه دامغان، (b) محل قرار گرفتن نمونه‌ها.

<sup>1</sup>. Joint Committee of Powder Diffraction Society

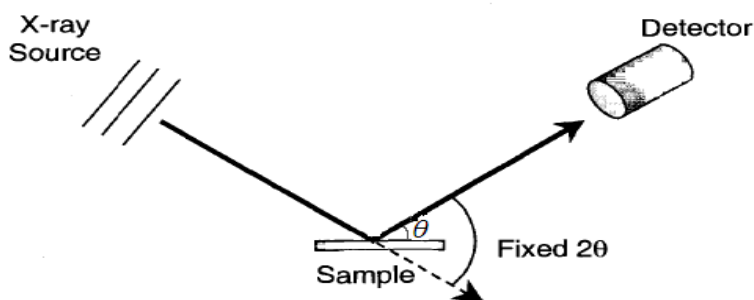
مطابق شکل (۸-۳) در اثر برخورد پرتوهای X با زاویه  $\theta$  به صفحات براگ، پراکندگی نیز با همان زاویه صورت می‌گیرد. اختلاف راهی را که پرتوی X در اثر برخورد به دو صفحه متوالی طی می‌کند برابر با  $2d_{hkl}\sin\theta$  می‌باشد. رابطه براگ برای تداخل سازنده به صورت زیر می‌باشد [۴۸]:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (۴-۳)$$



شکل ۸-۳: پراکندگی پرتو X از صفحات بلوری با فاصله  $d$  [۴۸].

که در این رابطه  $n$  عدد صحیح،  $d_{hkl}$  فاصله بین صفحات اتمی متوالی براگ و  $\lambda$  طول موج پرتوهای X و اندیس‌های میلر (hkl) نشان دهنده‌ی جهت رشد بلور می‌باشند. زاویه‌ی بین پرتوی پراکنده شده و امتداد پرتوی فرودی  $2\theta$  است که این زاویه از طریق آزمایش به سادگی قابل اندازه‌گیری است. بنابراین با تعیین زاویه‌ی  $\theta$  مربوط به پیک‌ها، با استفاده از رابطه‌ی براگ می‌توان فاصله‌ی بین صفحات را محاسبه کرد. شکل (۹-۳) دستگاه پراش پرتوهای X را به صورت شماتیک نشان می‌دهد.



شکل ۳-۹: نمایی شماتیک از سیستم پراش پرتو X [۴۹].

به منظور تعیین ثابت شبکه‌ای یک بلور (بس بلور)، با معلوم شدن  $d$  و با استفاده از رابطه‌ی زیر که برای ساختارهای شش گوشه‌ی به کار می‌رود،

$$\frac{1}{d^2(hkl)} = \frac{4}{3} \left[ \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (۵-۳)$$

که  $a$  و  $c$  می‌توانند ثابت‌های شبکه ماده مورد نظر باشند [۴۹].

دستگاه XRD پرتوهای X سفید با محدودی پیوسته‌ای از طول موج، از یک آند مولد پرتوهای X ساطع می‌شوند و به وسیله‌ی یک تک فام ساز فیلتر می‌گردند تا این که پرتوهای X مشخص با طول موج خاص عبور کرده و بر روی نمونه فرود آیند. پس از برهم کنش پرتوها با اتم‌های شبکه، پرتوها پراشیده شده و به وسیله‌ی آشکارساز دریافت می‌گردند [۴۹].

### ۳-۱۳- میکروسکوپ روبشی الکترونی گسیل میدانی (FESEM)

بر خلاف میکروسکوپ الکترونی روبشی که منبع باریکه آن الکترون‌های گسیلی (تفنگ الکترونی) بر اثر گسیل گرمایونی از فیلامان یا رشته‌ی تنگستنی حاصل می‌شود، در میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی گسیل میدانی از اعمال یک میدان الکتریکی برای تولید پرتو الکترونی مبتنی بر پدیده‌ی تونل زنی استفاده می‌شود. اعمال یک میدان قوی بر سطح فلز سبب کاهش سد پتانسیل الکترون شده و

احتمال پدیده‌ی تونل زنی از سطح فلز افزایش یافته و شار بزرگی از الکترون‌ها ایجاد می‌گردد. مقدار بار گسیل شده در این فرآیند به بزرگی میدان الکتریکی اعمال شده بستگی دارد. معمولاً برای به دست آوردن بهره‌ی هرچه بیشتر برای تولید جریان الکترونی لازم است از فلزی با نوک بسیار تیز استفاده کرد و برای جلوگیری از اکسید شدن نوک فلز به خلأ بسیار بالایی نیاز است. الکترون‌های ایجاد شده را می‌توان به کمک میدان‌های مغناطیسی (مرسوم به لنز مغناطیسی) کانونی کرده و باریکه‌ی الکترونی مناسبی تولید کرد. در اثر برخورد باریکه الکترونی با ماده الکترون‌های ثانویه تولید می‌شوند. علاوه بر الکترون‌های ثانویه، الکترون‌های پس پراکنده شده (بازگشتی) نیز وجود دارند. پرتو الکترون‌های ثانویه که از نزدیکی سطح ساطع می‌شوند، حاوی اطلاعاتی از مشخصات سطحی یا توپوگرافی سطح نمونه هستند، در صورتی که پرتو الکترون‌های پس پراکنده حاوی اطلاعاتی در رابطه با ترکیب شیمیایی ماده می‌باشند. در آماده سازی نمونه، در مواد غیر رسانا معمولاً سطح نمونه با لایه نازکی از کربن، طلا یا آلیاژ طلا پوشش داده می‌شوند. علت این امر آن است که باید بین نمونه و پایه اتصال الکتریکی برقرار شود و نمونه‌هایی ریز نظیر پودرها باید روی یک لایه نازک رسانا پخش شده و کاملاً خشک شوند. نمونه‌ها باید عاری از مایعاتی با فشار بخار بالا نظیر آب، محلول‌های پاک کننده‌ی آلی و فیلم‌های روغنی باقی مانده باشند [۵۱]. شکل (۳-۱۰) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM ; Hitachi S- 4160) به همراه طرح شماتیکی از آن را نشان داده است.



شکل ۳-۱۰: نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) به کار گرفته شده در دانشگاه تهران.



### ۳-۱۴- اسپکتروسکوپی uv-vis

از جمله مشخصات نوری لایه‌های نازک طیف عبور و بازتاب نوری آن‌ها می‌باشد. با استفاده از داده‌های طیف عبور نوری می‌توان پارامترهای مختلفی از جمله ضخامت لایه‌ها، ضریب جذب، ضریب شکست، ضریب خاموشی و گاف نواری را محاسبه کرد. اسپکتروسکوپی مرئی-فرابنفش<sup>۱</sup>، اسپکتروسکوپی فوتون‌ها در ناحیه مرئی-فرابنفش را شامل می‌شود. این دستگاه از نور در نواحی مرئی، نزدیک مادون قرمز و نزدیک فرابنفش استفاده می‌کند. در این ناحیه از طیف الکترومغناطیسی، مولکول‌ها متحمل عبور الکترونیکی می‌شوند. دستگاه اسپکتروفوتومتر را که ما در اندازه‌گیری نمونه‌های خود مورد مطالعه قرار داده‌ایم در شکل (۳-۱۱) نشان داده شده است. این دستگاه شامل دو جایگاه است، یکی برای نمونه زیرلایه (شاهد) و دیگری برای نمونه لایه‌نشانی شده می‌باشد. دستگاه پس از پردازش داده‌ها ضریب عبور نوری مرجع را نسبت به نمونه‌ی شاهد بر حسب طول موج محاسبه می‌کند. گستره‌ی طول موج طیف نگاری در این دستگاه nm ۱۱۰۰-۳۰۰ با گام‌های یک نانومتری می‌باشد [۲۷].



شکل ۳-۱۱: دستگاه اسپکتروفوتومتر (UV-1800 Shimadzu) دانشگاه صنعتی شاهرود.

<sup>۱</sup>. Ultraviolet-visible

# فصل چهارم

مراحل آزمایشگاهی رشد لایه های نازک و نانوساختارهای

$WO_3$  به روش الکتروانباشت و  $NiO$  به روش رسوب

حمام شیمیایی

#### ۴-۱- مقدمه

در این پروژه به دلیل این که تمام مراحل لایه‌نشانی  $WO_3$  و NiO باید بر روی زیرلایه‌های شفاف با رسانندگی بالا صورت بگیرد و به دلیل قیمت بالا و عدم دسترسی کافی به ITO، در صدد برآمدیم که برای تهیه‌ی این لایه‌ی رسانا بر روی زیرلایه‌ی شیشه از  $SnO_2:F$  (FTO) به روش اسپری پایرولیز استفاده کنیم و نیز برای لایه‌نشانی اکسید تنگستن از روش الکتروانباشت و سل ژل و برای لایه‌نشانی اکسید نیکل از روش رسوب حمام شیمیایی کرده‌ایم.

#### ۴-۲- لایه‌نشانی FTO به روش اسپری پایرولیز

برای آماده‌سازی محلول، ۴/۵۱۲ گرم پودر  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  (خلوص ۹۹/۹ درصد) را در ۱۰ ml آب مقطر و ۱۰ ml اتانول در دمای  $50^\circ C$  توسط همزن مغناطیسی حل می‌کنیم. سپس ۰/۲۵ gr پودر  $NH_4F$  (با خلوص ۹۸٪) را به آن اضافه می‌کنیم. در پایان برای شفاف شدن محلول چند قطره HCl به آن اضافه می‌کنیم تا محلولی شفاف و مناسب برای استفاده در دستگاه اسپری به دست آید. از جمله پارامترهایی که در لایه‌نشانی  $SnO_2:F$  (FTO) به روش اسپری پایرولیز در نظر گرفته شده است عبارتند از:

دمای لایه‌نشانی:  $490^\circ C$

آهنگ اسپری:  $10 \text{ ml/min}$

فاصله‌ی بین نازل و زیرلایه: ۳۵ cm

فشار گاز حامل (هوا): ۲/۵ bar

دستگاه اسپری استفاده شده در این پایان‌نامه در شکل (۴-۱) نشان داده شده است.



شکل ۴-۱: دستگاه اسپری استفاده شده در این پایان نامه (Spray coating system S.C.S. ۸۶) در دانشگاه صنعتی شاهرود.

### ۴-۳- لایه نشانی $WO_3$

#### ۳-۱- روش الکتروانباشت

در این پروژه به منظور رشد لایه نازک اکسید تنگستن از روش الکتروانباشت تحت پتانسیل ثابت استفاده کرده ایم و تکنیک پتانسیل ثابت را انتخاب کرده ایم. شکل سیستم الکتروانباشت مورد استفاده در این پروژه در شکل (۴-۲) نشان داده شده است.

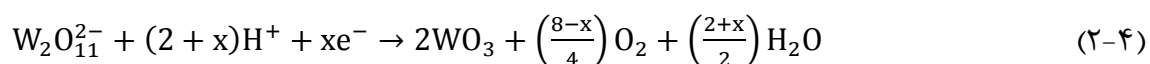


شکل ۴-۲: نمای سیستم الکتروانباشت مورد استفاده در دانشگاه صنعتی شاهرود.

این سیستم شامل یک دستگاه پای پتانسیل مدل ۲۰۶۳ شرکت بهپژوه، یک سل سه الکترودی و یک دستگاه کامپیوتر شخصی است. یک لام شیشه‌ای لایه‌نشانی شده با  $\text{SnO}_2:\text{F}$  (FTO) و یا  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO) با ابعاد  $2\text{ cm} \times 2\text{ cm} \times 2/5$  به عنوان WE استفاده می‌شود، SE یک صفحه‌ی پلاتینی با ابعاد  $2/5\text{ cm} \times 2/5\text{ cm}$  می‌باشد که هیچ‌گونه واکنش شیمیایی با محلول انجام نمی‌دهد و RE الکترودی جیوه‌ی اشباع شده (SCE) است که همه‌ی پتانسیل‌ها نسبت به این الکترودی سنجیده می‌شوند. RE در فاصله‌ی نزدیکی (حدود ۱ cm) نسبت به WE قرار می‌گیرد در حالی که SE در فاصله‌ی دورتری در حدود ۷ cm نسبت به WE واقع می‌باشد.

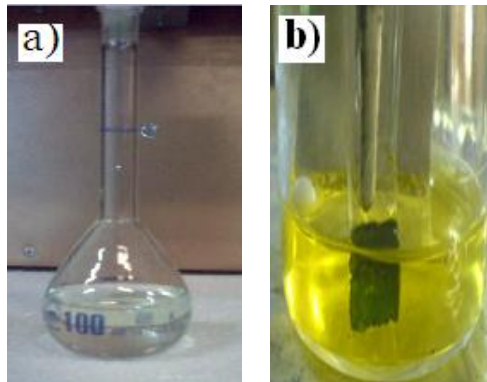
#### ۴-۳-۱-۱- الکترولیت

به منظور لایه‌نشانی لایه نازک  $\text{WO}_3$ ، الکترولیت مورد استفاده باید حاوی یون‌های تنگستن باشد. جهت تهیه‌ی این الکترولیت لازم است که ۶/۵ گرم پودر تنگستن فلزی (صنعتی) را توسط یک چرخنده‌ی مغناطیسی با ۴۰ ml هیدروژن پراکساید و ۴ ml آب مقطر یون زدایی شده به خوبی مخلوط می‌کنیم. از آن جا که این واکنش شدیداً گرمازا است، بنابراین تهیه‌ی محلول باید در یک حمام آب سرد با دمای کمتر از  $10^\circ\text{C}$  انجام می‌گیرد. همان‌طور که در شکل (۵-۳a) مشاهده می‌کنید محلول پرکسو تنگستیک اسید کاملاً شفاف حاصل می‌گردد. حال ۴۰ ml از این محلول را با ۴۰ ml اتانول مخلوط می‌کنیم. مطابق واکنش‌های زیر  $\text{WO}_3$  بر روی زیرلایه شکل می‌گیرد [۱۶]:



حال محلول حاصله را به مدت ۱۵-۲۰ min در دمای  $60^\circ\text{C}$  حرارت می‌دهیم تا یک محلول زرد شفاف حاصل گردد. این محلول در صورتی که در دمای پایین‌تر از  $10^\circ\text{C}$  نگهداری شود حداکثر برای مدت ۱۰ روز پایدار باقی می‌ماند. برای لایه‌نشانی  $\text{WO}_3$ ، ابتدا زیرلایه‌های از قبل تمیز شده را در

الکترولیت تهیه شده، تحت شرایط پتانسیل کاتدی ثابت  $V = -0.493$  برای مدت  $10 \text{ min}$  در دمای اتاق قرار می‌دهیم. در حین لایه‌نشانی فیلم اکسید تنگستن آبی رنگی تشکیل می‌گردد (شکل ۴-۳)، که با قطع ولتاژ فیلم اکسید تنگستن به رنگ شفاف تبدیل می‌شود. در انتها فیلم لایه‌نشانی شده را در آب مقطر فرو برده و اجازه می‌دهیم که در هوا به مدت  $24$  ساعت خشک گردد.



شکل ۴-۳: (a) محلول پرکسو تنگستیک اسید، (b) عکسی از فیلم  $WO_3$  در حین لایه‌نشانی.

### پارامترهای لایه‌نشانی در روش الکتروانباشت

ما در این تحقیق به بررسی عوامل گوناگون بر خواص نوری و الکتروکرومیکی لایه‌ها پرداخته‌ایم.

از جمله این پارامترها عبارتند از:

الف) دمای بازپخت:  $60^\circ\text{C}$  تا  $400^\circ\text{C}$

ب) ماندگاری محلول:  $0 \text{ h}$  تا  $72 \text{ h}$  پس از تهیه‌ی محلول

پ) زمان لایه‌نشانی:  $7 \text{ min}$  تا  $12 \text{ min}$

ت) شرایط بازپخت: در هوا، در حضور اکسیژن.

#### ۴-۳-۲- روش سل-ژل

۲/۶ gr پودر تنگستن فلزی را با توسط همزن مغناطیسی با ۱۶ ml هیدروژن پراکساید ۳۰٪ و ۱/۶ ml آب بدون یون مخلوط می‌کنیم تا محلول بدون رنگ پرکسو تنگستیک اسید حاصل شود. از آن جا که این واکنش شدیداً گرمازا است، بنابراین تهیه این محلول باید در یک حمام آب سرد در دمای بین ۰-۱۰ °C انجام گیرد. سپس ۱۶ ml اسید استیک به محلول روشن به دست آمده اضافه می‌کنیم. محلول حاصله را به مدت ۲۴ ساعت تحت رفلاکس در دمای ۵۵°C قرار می‌دهیم. محلول زرد رنگ به دست آمده را در کوره در دمای ۶۰°C تحت اتمسفر هوا خشک می‌کنیم تا پودر جامد استیلیت پروکسو تنگستیک اسید برفکی شکلی به دست آید. ۵ gr از پودر حاصله را توسط همزن مغناطیسی در ۱۵ ml اتانول حل می‌کنیم که در این صورت محلول روشنی به دست می‌آید. در پایان نیز ۴ wt% اگزالیک اسید دی‌هیدرات به محلول نهایی اضافه می‌کنیم تا سل مورد نظر آماده شود. برای لایه‌نشانی  $WO_3$  به روش سل ژل، زیرلایه‌ی شیشه لایه‌نشانی شده با  $SnO_2:F$  (در ابعاد  $2\text{cm} \times 3\text{cm}$ ) را که از قبل تمیز شده‌اند، با سرعت  $30\text{ cm/min}$  (در دمای اتاق) در سل تهیه شده فرو برده و به آرامی بیرون می‌آوریم. حال نمونه‌ی لایه‌نشانی شده را در کوره در دمای  $250^\circ\text{C}$  به مدت ۳h ساعت خشک می‌کنیم. سیستم سل ژل (لایه‌نشانی غوطه‌وری) مورد استفاده در این پروژه در شکل (۴-۴) نشان داده شده است.



شکل ۴-۴: نمایی از دستگاه سل ژل غوطه‌وری در دانشگاه صنعتی شاهرود.

#### ۴-۴- تهیه لایه نازک اکسید نیکل به روش CBD

برای تهیهی لایه نازک اکسید نیکل، ۴/۰۲۲ گرم پودر سولفات نیکل ( با خلوص ۹۹٪) را با ۱۴ ml آب مقطر در یک بشر ۲۵ ml توسط یک چرخنده مغناطیسی مخلوط می‌کنیم، سپس ۰/۸ gr پودر پتاسیم پرسولفات (برای آنالیز) را به آن اضافه می‌کنیم. پس از این‌که، این مواد به طور کامل در آب مقطر حل شدند، ۲ ml آمونیاک ۲۵٪ به محلول اضافه می‌کنیم. رنگ محلول بر اثر اضافه کردن آمونیاک از سبز روشن به رنگ آبی تیره تغییر می‌کند. حال سمت نارسانای زیرلایه FTO تمیز شده به ابعاد ۲/۵ cm × ۲/۵ cm را، با چسب نواری می‌پوشانیم تا از لایه‌نشانی در نواحی غیر رسانی جلوگیری کنیم. سپس زیرلایه‌ی FTO را به طور عمود در این محلول که تحت همزدن مداوم با سرعت ۷۵۰ rpm است به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۲۰°C قرار می‌دهیم. در نهایت زیرلایه را از محلول برداشته و در ظرفی که حاوی آب مقطر است فرو برده و بیرون می‌آوریم، چسب نواری را از زیرلایه جدا کرده و زیرلایه‌ی لایه‌نشانی شده را در کوره با دمای ۷۵°C به مدت ۱۰ دقیقه خشک کرده و در دمای ۳۰۰°C بازپخت می‌کنیم.

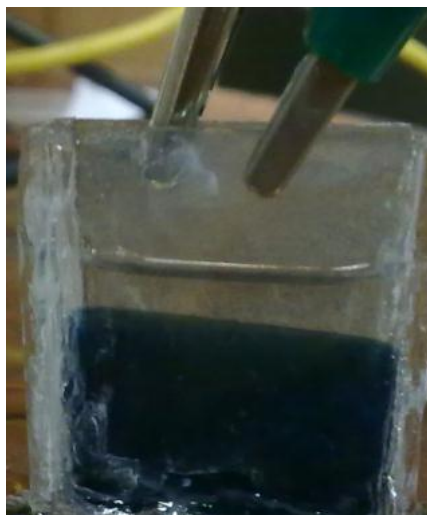
#### پارامترهای لایه‌نشانی

در روش رسوب حمام شیمیایی پارامترهای گوناگونی وجود دارند که می‌توان تغییر داد. پارامتر قابل تغییر در این تحقیق زمان لایه‌نشانی (۱۰ تا ۵۰ دقیقه) در نظر گرفته شده است.

#### ۴-۵- ساخت قطعه‌ی الکتروکرومیک

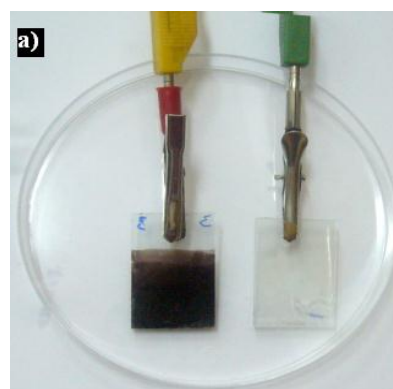
برای تهیهی قطعه‌ی الکتروکرومیک، پس از لایه‌نشانی اکسید نیکل و اکسید تنگستن بر روی زیرلایه‌ی FTO لایه‌نشانی شده بر روی زیرلایه‌ی لام، آن‌ها را توسط چسب مایع به صورت جعبه به هم متصل می‌کنیم و فضای بین این دو لایه را با الکترولیت  $\text{LiClO}_4$  حل شده در پروپیلن کربنات یک مولار پر می‌کنیم.





شکل ۴-۵: عکسی از قطعه‌ی الکتروکرومیک ساخته شده.

عکسی از لایه‌های NiO و  $WO_3$  را در دو حالت رنگی و بی‌رنگ به ترتیب در شکل‌های (۴-۶) (a) و (b) نشان می‌دهیم.



شکل ۴-۶: عکس لایه‌های (a) NiO و (b)  $WO_3$  در دو حالت رنگی و بی‌رنگ.

قطعه الکتروکرومیک ساخته شده به مدت ۵/۸۶ s رنگی و پس از مدت زمان ۳/۳۴ min بی‌رنگ می‌شود.

# فصل پنجم

نتیج و بحث در مورد مورفولوژی، خواص نوری، خواص

ساختاری و ویژگی‌های الکتروکرومیکی نمونه‌ها

## ۵-۱- مقدمه

تعیین مشخصات نوری، ساختاری، مورفولوژی و الکتروکرومیکی سطح لایه‌های نازک اکسید تنگستن و اکسید نیکل از اهمیت زیادی برخوردار می‌باشد. از این رو به بررسی این نوع از خواص فیزیکی برای لایه‌های نازک و نانو ساختارهای اکسید تنگستن تهیه شده به روش الکتروانباشت و سل ژل و اکسید نیکل به روش رسوب حمام شیمیایی پرداخته‌ایم. پارامترهای مورد بررسی در این تحقیق برای اکسید تنگستن به روش الکتروانباشت شامل دمای بازپخت، مقاومت زیرلایه، ماندگاری محلول و زمان لایه نشانی، و برای اکسید نیکل به روش رسوب حمام شیمیایی شامل دمای بازپخت، زمان لایه نشانی در دو حالت محلول ساکن و متحرک می‌باشند. بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها از طریق طیف پراش پرتو ایکس (XRD) توسط دستگاه مدل Buker AXS با طول موج  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  در بازه‌ی زاویه‌ای  $2\theta = 20-70$  انجام گرفته است و از جمله اطلاعاتی که می‌توان از داده‌های این طیف به دست آورد می‌توان به تعیین نوع ساختار، جهت‌گیری صفحات براگ، ثابت‌های شبکه و اندازه بلورک‌ها اشاره کرد. مورفولوژی سطح نمونه‌ها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (*FESEM; Hitachi S-4160*) انجام شده است.

به منظور بررسی خواص نوری نمونه‌ها از اندازه‌گیری طیف‌های عبوری توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-ViS مدل Shimadzu UV-1800 در گستره طول موج ۳۰۰-۱۰۰۰ nm برای نمونه‌های اکسید تنگستن و اکسید نیکل استفاده شده است. برای اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی زیرلایه شیشه‌ی لایه‌نشانی شده با  $\text{SnO}_2:\text{F}$  از دستگاه کاوه چهار سوزنی (four point probe) مدل JANDEL استفاده شده است.

## ۵-۲- مشخصه‌یابی لایه‌های نازک $\text{SnO}_2:F$

لایه نازک  $\text{SnO}_2:F$  را به روش اسپری بر روی زیرلایه‌ی لام شیشه‌ای لایه‌نشانی کردیم. در ادامه نتایج مربوط به مورفولوژی سطح توسط تصویر  $SEM$ ، ساختار نمونه توسط طیف  $XRD$ ، مشخصات نوری شامل طیف عبوری و رسانایی الکتریکی آن می‌پردازیم.

### الف) میزان رسانندگی الکتریکی

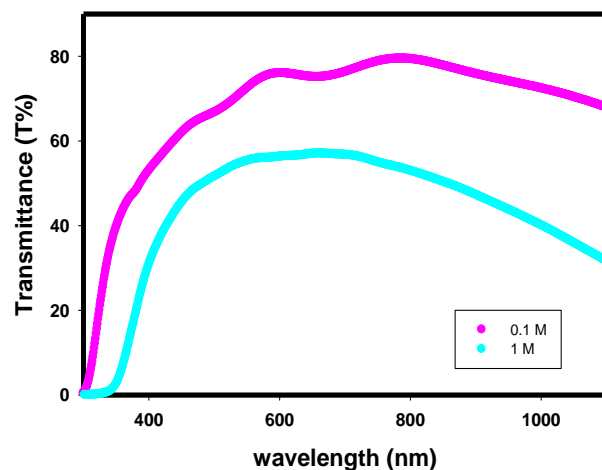
مقدار مقاومت الکتریکی اندازه‌گیری شده برای  $\text{SnO}_2:F$  لایه‌نشانی شده بر روی زیرلایه‌ی لام شیشه‌ای با مولاریته‌های ۱ و ۰/۱ مولار به ترتیب برابر با  $56 \Omega/\square$  و ۱۵ است.



شکل ۵-۱: دستگاه four point probe موجود در آزمایشگاه STM دانشگاه صنعتی شاهرود.

### ب) مطالعه‌ی خواص نوری لایه‌ها با استفاده از طیف عبور نوری

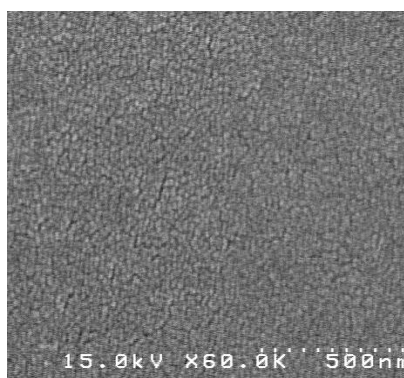
شکل (۵-۲) طیف عبوری را برای لایه نازک  $\text{SnO}_2:F$  با مولاریته‌های ۱ و ۰/۱ مولار نشان می‌دهد. مشاهده می‌کنیم که با کاهش مقدار مولاریته‌ی محلول  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  از ۱ مولار به ۰/۱ مولار، میزان عبور نمونه در طول موج ۷۸۸ nm به ترتیب از ۵۳/۵٪ به ۸۱/۶٪ افزایش می‌یابد.



شکل ۵-۲: طیف عبوری برای لایه نازک  $\text{SnO}_2:F$  با مولاریته‌های ۱ و ۰/۱ مولار در بازه‌ی ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر.

### پ) مطالعه‌ی مورفولوژی سطح لایه

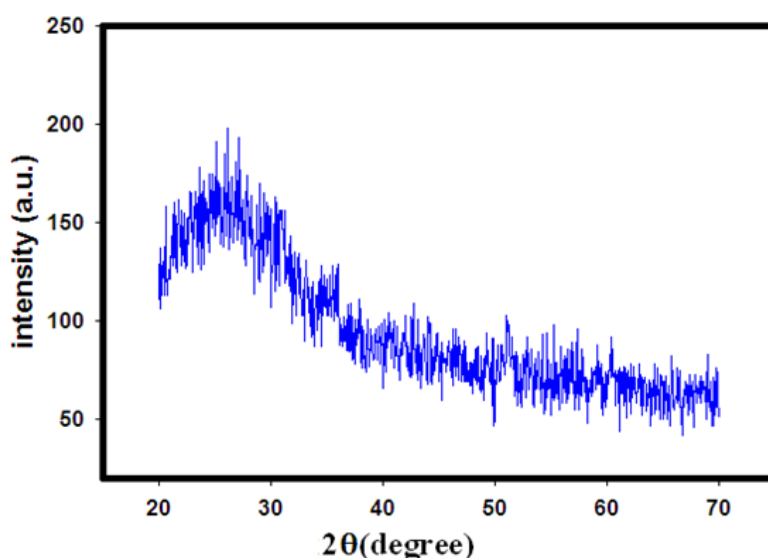
شکل (۵-۳) تصویر مورفولوژی را برای نمونه‌ی  $\text{SnO}_2:F$  با مولاریته‌های ۰/۱ مولار را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌کنید سطح این نمونه از نانو جزیره‌هایی در مقیاس  $22/5 \text{ nm}$  به طور کاملاً یکنواخت پوشیده شده است.



شکل ۵-۳: تصویر SEM لایه نازک  $\text{SnO}_2:F$  با مولاریته‌ی ۰/۱ مولار.

### ۵-۳- مشخصه‌یابی لایه‌های نازک اکسید تنگستن

آنالیز ساختار کریستالی لایه‌ی نازک اکسید تنگستن تهیه شده به روش الکتروانباشت که جزئیات مربوط به شرایط آزمایشگاهی آن‌ها در بخش ۴-۳-۱ آمده است، را به وسیله‌ی آنالیز XRD در شکل (۶-۱) می‌بینید. داده‌های XRD نشان دهنده‌ی ساختار کریستالی آمورف برای فیلم نازک اکسید تنگستن می‌باشد.



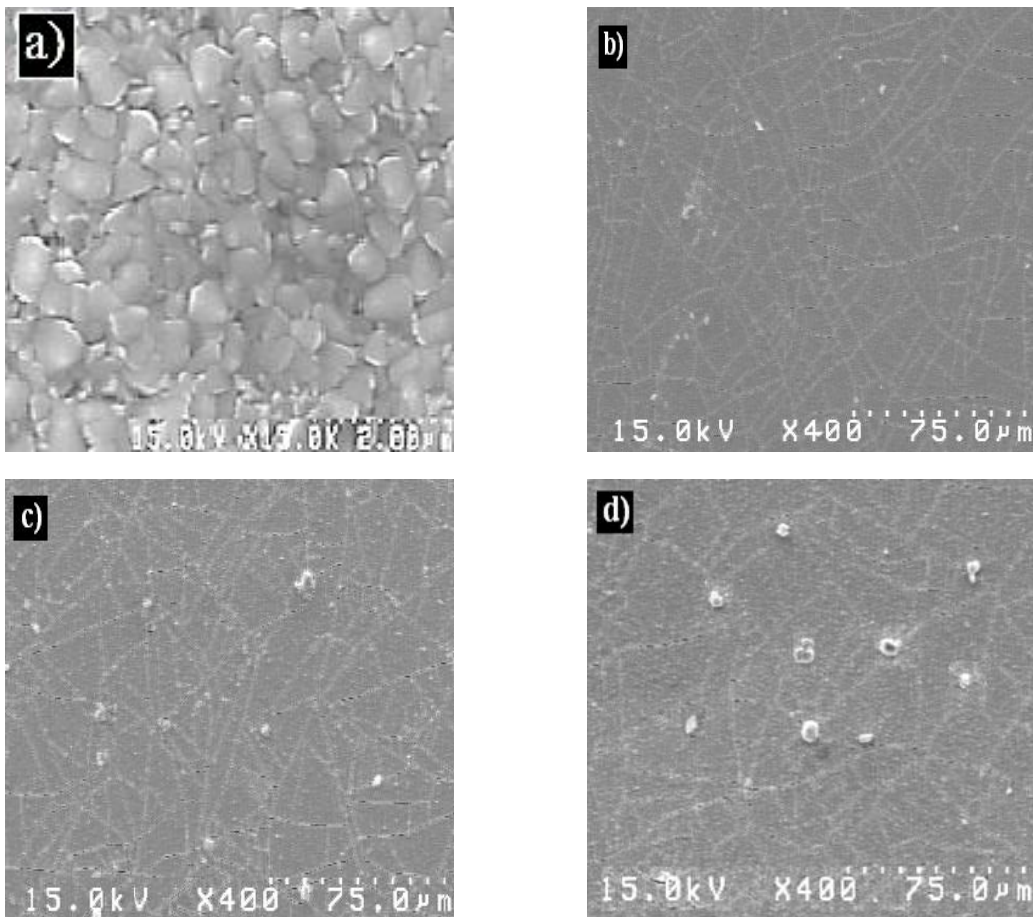
شکل ۵-۴: طیف XRD لایه نازک اکسید تنگستن به روش الکتروانباشت.

### ۵-۳-۱- تأثیر ماندگاری محلول بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید تنگستن

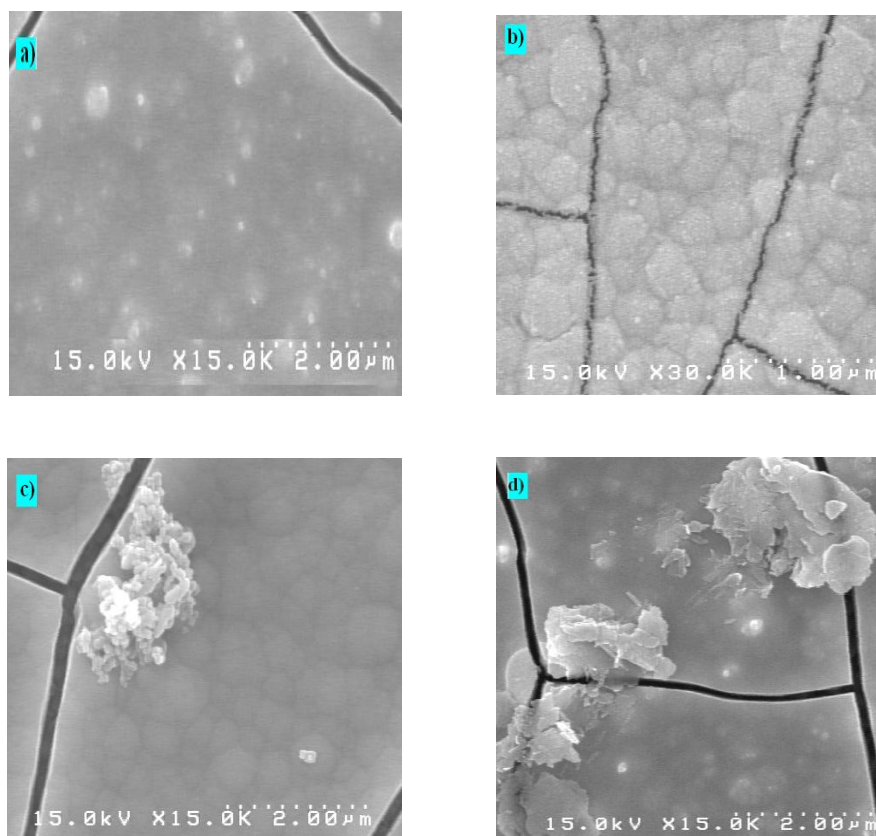
لایه‌های نازک اکسید تنگستن با ماندگاری صفر، ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت پس از تهیه‌ی محلول، به روش الکتروانباشت به مدت ۱۰ دقیقه بر روی زیرلایه‌ی شیشه لایه‌نشانی شده با ITO، لایه‌نشانی شدند (به ترتیب در نمونه‌های ۵-۵(a-d)). این مطالعه شامل بررسی‌های وابسته به مورفولوژی سطح توسط تصاویر SEM، مشخصات نوری آن‌ها شامل طیف‌های عبوری و ویژگی‌های الکتروکرومیکی شامل منحنی ولتاژ-چرخه‌ای می‌باشد.

## الف) مطالعه‌ی مورفولوژی سطح لایه‌ها

به منظور مطالعه‌ی مورفولوژی سطح لایه‌ها از تصاویر SEM آن‌ها استفاده شده است. شکل‌های (۵-۵) و (۶-۵) تصاویر SEM حاصل از این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. در شکل (۵-۵) به وضوح مشاهده می‌کنیم که با افزایش ماندگاری محلول میزان تراکم خوشه‌ها بیشتر می‌شود. حضور این تراکم‌ها باعث افزایش شکاف‌ها و نیز افزایش مساحت سطح موثر فیلم می‌شود (شکل ۶-۵).



شکل ۵-۵: تصاویر SEM لایه‌های  $WO_3$  با ماندگاری (a) ۰ h, (b) ۲۴ h, (c) ۴۸ h, (d) ۷۲ h پس از تهیه‌ی محلول.

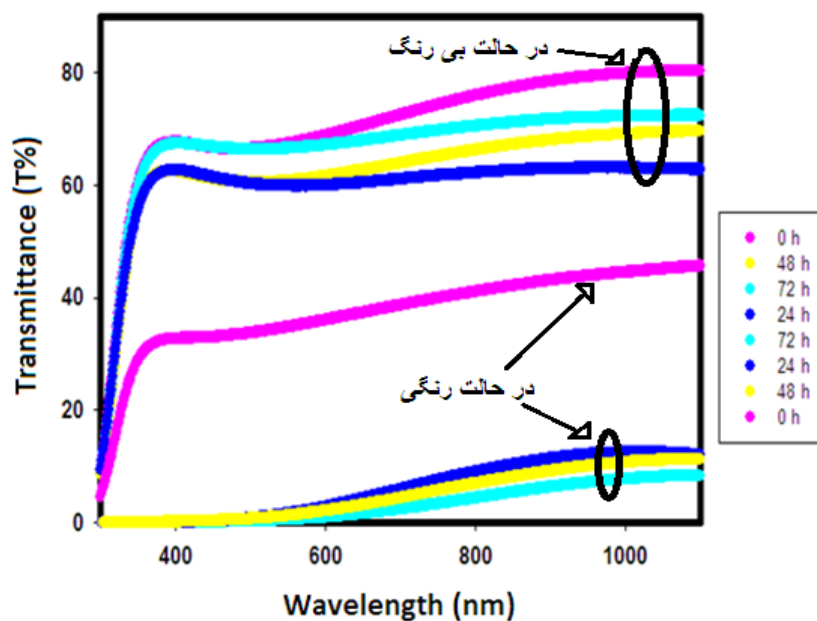


شکل ۵-۶: تصاویر SEM لایه‌های  $WO_3$  با ماندگاری (a) ۰ h (b) ۰,۲۴ h (c) ۰,۴۸ h (d) ۰,۷۲ h پس از تهیه‌ی محلول.

### ب) مطالعه‌ی خواص نوری لایه‌ها با استفاده از طیف عبور نوری

با استفاده از دستگاه طیف‌سنج نوری طیف عبوری نمونه‌ها را به دست آوردیم که در شکل (۵-۷) ارائه گردیده است. با توجه به این شکل می‌توان دریافت که با افزایش زمان ماندگاری محلول از ۰h تا ۰,۷۲ h میزان تغییر عبور نیز افزایش یافته است. زیرا مورفولوژی نمونه‌ها بیانگر این بود که با افزایش زمان ماندگاری، میزان شکاف‌های موجود در سطح نمونه افزایش یافته، بنابراین میزان مبادله‌ی بار و به دنبال آن میزان رنگی شدن نیز افزایش می‌یابد.





شکل ۵-۷: طیف عبوری برای لایه‌های  $WO_3$  با ماندگاری ۰ تا ۷۲ ساعت در دو حالت رنگی و بی‌رنگ در بازه‌ی طول موجی ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر.

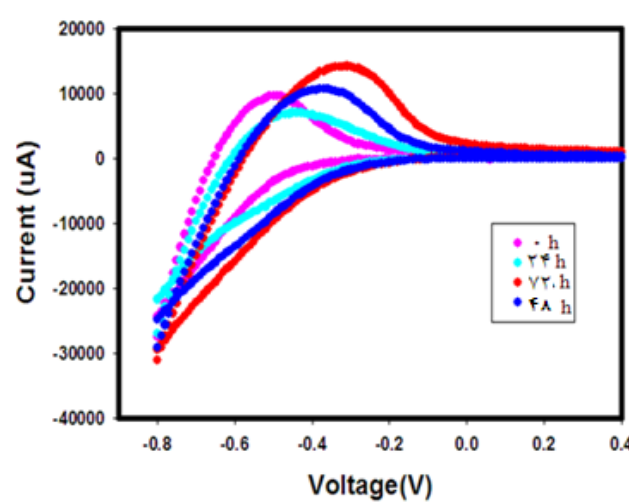
جدول (۱-۵) میزان تغییر عبور، تغییر چگالی نوری و بازده رنگی را برای زمان‌های ماندگاری ۰، ۲۴، ۴۸ h و ۷۲h نشان می‌دهد.

جدول ۱-۵: میزان تغییر عبور، تغییر چگالی نوری و بازده رنگی در طول موج ۶۳۳ nm، برای زمان‌های ماندگاری ۰، ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت.

زمان ماندگاری	۰h	۲۴h	۴۸ h	۷۲h
$\Delta T(\%)$	۴۰/۴	۵۷/۱۵	۶۰/۹۱	۶۸/۵۵
$\Delta OD$	۱/۰۲	۱/۳۳	۱/۳۵	۱/۷۱
$CE (cm^2 / c)$	۶۸/۳۷	۷۲/۴۲	۷۵/۱۳	۷۸

### پ) مطالعه‌ی ویژگی‌های الکتروکرومیک لایه‌ها با استفاده از منحنی CV

با استفاده از دستگاه الکتروشیمیایی، منحنی ولتامتر چرخه‌ای را برای فیلم‌های اکسید تنگستن با ماندگاری ۰ h، ۲۴ h، ۴۸ h و ۷۲ h، در شکل (۵-۸) نشان داده‌ایم. با توجه به این شکل می‌توان دریافت که با افزایش ماندگاری محلول از ۰ h تا ۷۲ h، مساحت منحنی CV افزایش یافته است.



شکل ۵-۸: نمودار CV لایه‌های  $WO_3$  با ماندگاری ۰ h تا ۷۲ h با آهنگ روبش  $50\text{ mV/s}$  پس از ۳ چرخه.

### ۵-۳-۲- تأثیر دمای بازپخت

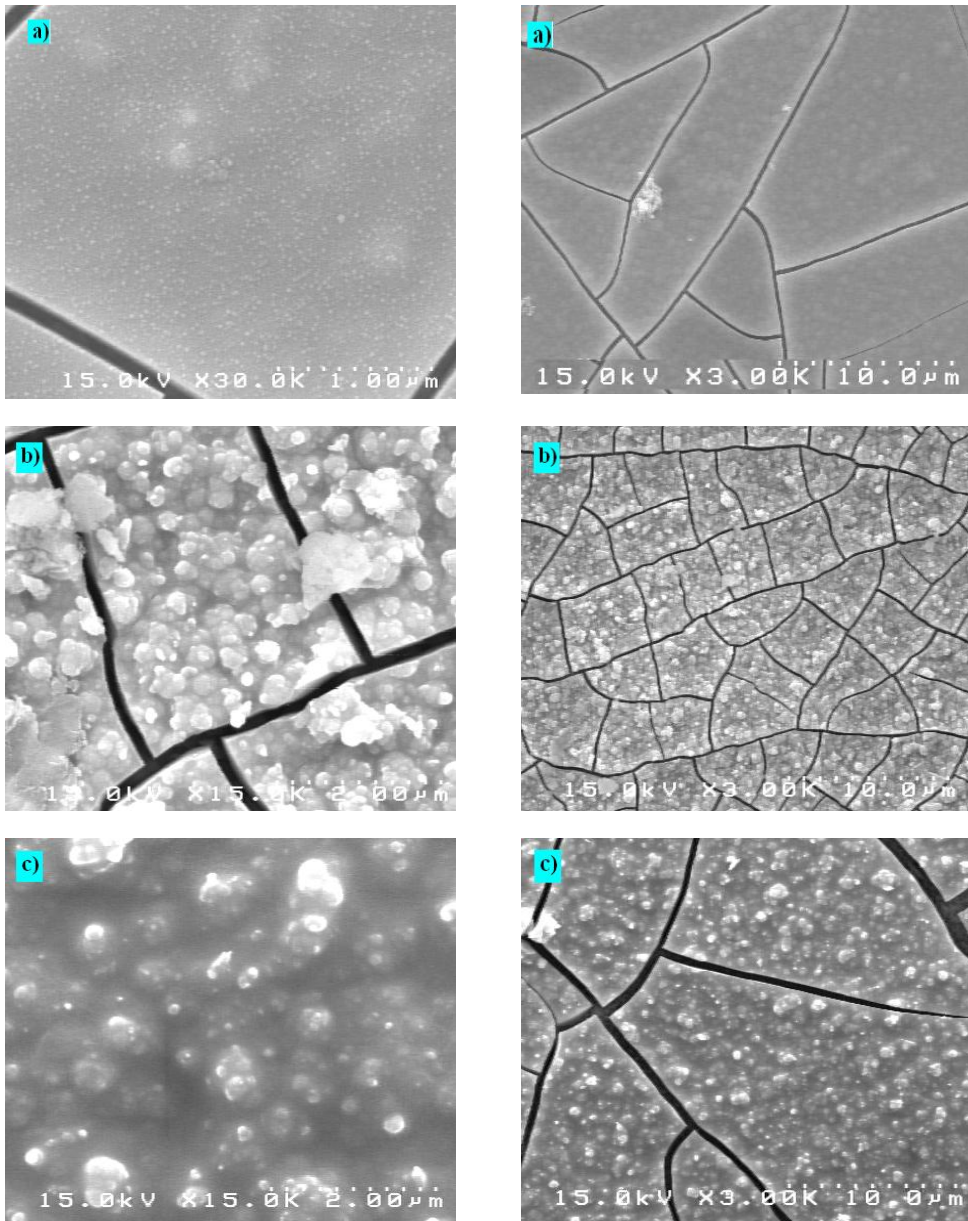
پس از لایه‌نشانی لایه‌های نازک اکسید تنگستن به روش الکتروانباشت با ماندگاری ۷۲ h (بخش ۴-۳-۱) بر روی زیرلایه‌ی FTO، سپس این نمونه‌ها تحت عملیات بازپخت در دمای  $60^\circ\text{C}$ ،  $100^\circ\text{C}$ ،  $250^\circ\text{C}$  و  $400^\circ\text{C}$  در شرایط هوا به مدت ۳ h قرار گرفت. در ادامه به بررسی‌های وابسته به مورفولوژی سطح توسط تصاویر SEM، مشخصات نوری آن‌ها شامل طیف‌های عبوری و ویژگی‌های الکتروکرومیک شامل منحنی ولتامتر چرخه‌ای می‌پردازیم.

## الف) مطالعه‌ی مورفولوژی سطح لایه‌ها

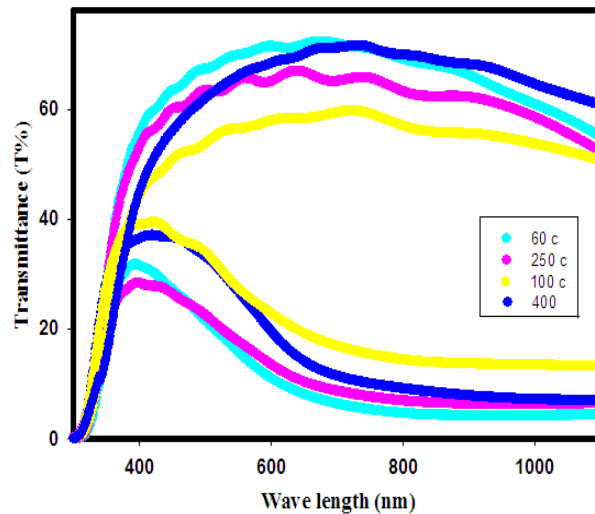
به منظور مطالعه‌ی مورفولوژی سطح لایه‌ها از تصاویر SEM آن‌ها استفاده شده است. شکل (۵-۹) تصاویر SEM حاصل از این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. تصاویر ستون سمت چپ مقیاس  $1\ \mu\text{m}$  را برای فیلم  $\text{WO}_3$  بازپخت شده در  $60^\circ\text{C}$  را نشان می‌دهد و برای فیلم‌های بازپخت شده در دماهای  $100^\circ\text{C}$  و  $400^\circ\text{C}$  مقیاس  $2\ \mu\text{m}$  را نشان می‌دهد و ستون سمت راست تصاویر را در مقیاس  $10\ \mu\text{m}$  نشان می‌دهد. مشاهده می‌کنیم که با افزایش دمای بازپخت اندازه‌ی دانه‌ها و میزان شکاف‌ها بزرگ‌تر می‌شود. زیرا افزایش دما باعث افزایش فشارهای گرمایی در فیلم می‌شود و این افزایش فشارهای گرمایی نیز باعث افزایش میزان تبخیر مولکول‌های محلول و آب موجود در فیلم می‌شود، به طوری که اندازه دانه‌ها در دماهای  $60^\circ\text{C}$ ،  $100^\circ\text{C}$  و  $400^\circ\text{C}$  به ترتیب برابر با  $23\ \text{nm}$ ،  $125\ \text{nm}$  و  $210\ \text{nm}$  محاسبه شد.

## ب) مطالعه‌ی خواص نوری لایه‌ها با استفاده از طیف عبور نوری

شکل (۵-۱۰) طیف عبوری نمونه‌ها را در دو حالت رنگی و بی‌رنگ نشان می‌دهد. با توجه به این شکل می‌توان دریافت که با افزایش دمای بازپخت، مقدار تغییرات عبور بین دو حالت رنگی و بی‌رنگ کاهش می‌یابد. به طوری که میزان تغییر عبور، تغییر چگالی نوری و بازده رنگی در طول موج  $\text{nm}$  ۶۳۳ برای نمونه‌های بازپخت شده در دماهای  $60^\circ\text{C}$ ،  $100^\circ\text{C}$ ،  $250^\circ\text{C}$  و  $400^\circ\text{C}$ ، در جدول ۵-۲ آورده شده است.



شکل ۵-۹: تصویر SEM لایه‌های  $WO_3$  پس از بازپخت در دماهای (a)  $60^\circ C$ ، (b)  $100^\circ C$  و (c)  $400^\circ C$ .



شکل ۵-۱۰: طیف عبوری برای لایه‌های  $WO_3$  پس از بازپخت در دماهای  $60^\circ\text{C}$ ،  $100^\circ\text{C}$ ،  $250^\circ\text{C}$  و  $400^\circ\text{C}$  در دو حالت رنگی و بی‌رنگ در بازه‌ی ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر.

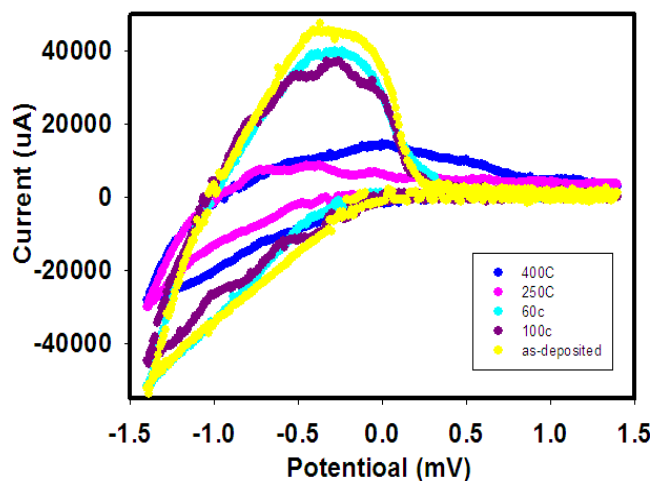
جدول ۵-۲: میزان تغییر عبور، تغییر چگالی نوری و بازده رنگی در طول موج ۶۳۳ nm برای لایه‌های  $WO_3$  بازپخت شده در دماهای  $60^\circ\text{C}$ ،  $100^\circ\text{C}$ ،  $250^\circ\text{C}$  و  $400^\circ\text{C}$ .

دمای بازپخت	$60^\circ\text{C}$	$100^\circ\text{C}$	$250^\circ\text{C}$	$400^\circ\text{C}$
$\Delta T(\%)$	۶۶/۱۷	۴۰/۴	۵۶/۴	۵۸/۴۸
$\Delta OD$	۱/۰۰۸۷	۰/۵۰۵۵	۰/۸۳۱	۰/۷۳۹
$CE(\text{cm}^2/\text{C})$	۶۰/۶۷	۳۰/۴	۴۹/۹۸	۴۴/۴۴

با توجه به جدول فوق مشاهده می‌شود که بیشترین بازده رنگی و تغییر عبور برای لایه‌های  $WO_3$  بازپخت شده در دمای  $60^\circ\text{C}$  به دست آمده است.

### پ) مطالعه‌ی ویژگی‌های الکتروکرومیک لایه‌ها با استفاده از منحنی CV

شکل (۵-۱۱) منحنی ولتامتر چرخه‌ای را برای لایه‌های اکسید تنگستن را در شرایط بدون بازپخت و پس از بازپخت در دماهای  $60^{\circ}\text{C}$ ،  $100^{\circ}\text{C}$ ،  $250^{\circ}\text{C}$  و  $400^{\circ}\text{C}$ ، نشان می‌دهد. با توجه به این شکل می‌توان دریافت که نمونه بدون بازپخت و نمونه‌ی بازپخت شده در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  در مقایسه با دیگر حالت‌های بازپخت شده دارای بیشترین مساحت هستند. بنابراین این نمونه‌ها دارای بیشترین ظرفیت شارژ و نیز بیشترین مقدار بار مبادله شده و بالاترین بازده رنگی هستند.



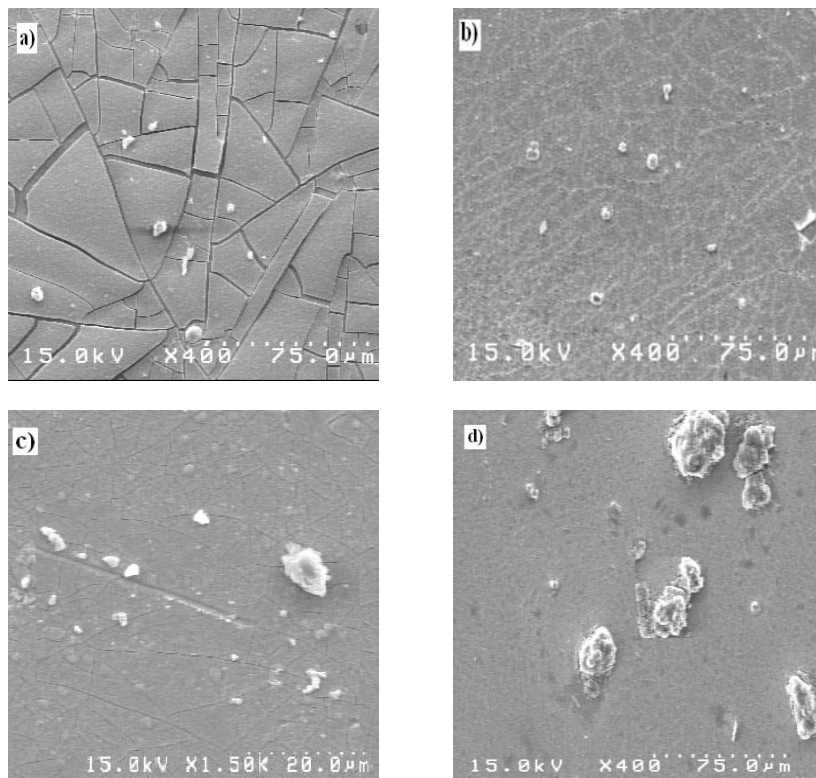
شکل ۵-۱۱: نمودار چرخه‌ی ولتامتری لایه‌های  $\text{WO}_3$  تحت عملیات بازپخت با آهنگ روبش  $50\text{mv/s}$  پس از ۴ چرخه.

### ۵-۳-۳- تأثیر مدت زمان لایه‌نشانی

در این حالت لایه‌های نازک اکسید تنگستن به روش الکتروانباشت (بخش ۴-۳-۱) با زمان لایه‌نشانی  $480\text{s}$ ،  $600\text{s}$ ،  $660\text{s}$  و  $720\text{s}$  بر روی زیرلایه‌ی FTO، لایه‌نشانی شد. در ادامه به بررسی ویژگی‌های وابسته به مورفولوژی سطح توسط تصاویر SEM، مشخصات نوری آن‌ها شامل طیف‌های عبوری و ویژگی‌های الکتروکرومیک شامل منحنی ولتامتر چرخه‌ای می‌پردازیم.

## الف) مطالعه‌ی مورفولوژی سطح لایه‌ها

شکل (۵-۱۲) تصاویر SEM حاصل از این نمونه‌ها را با زمان لایه‌نشانی متفاوت نشان می‌دهد. مشاهده می‌کنیم که با افزایش زمان لایه‌نشانی، تراکم خوشه‌ها افزایش یافته و میزان شکاف‌ها کاهش یافته است.

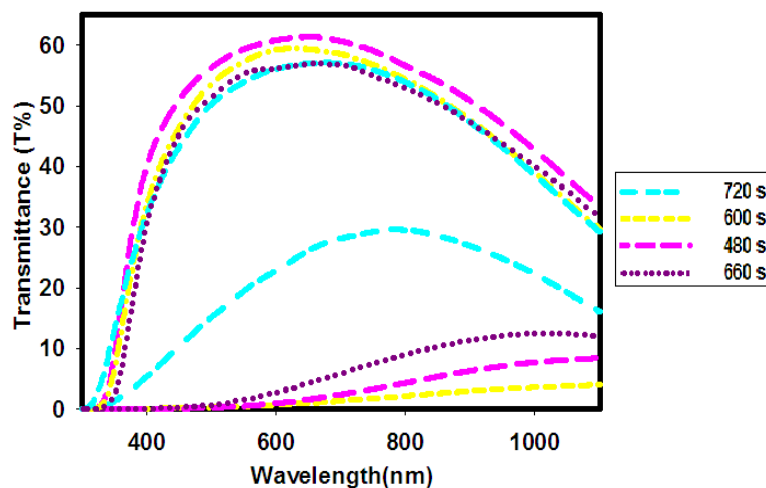


شکل ۵-۱۲: تصویر SEM لایه‌های  $WO_3$  با زمان‌های لایه‌نشانی (a) ۴۸۰ min، (b) ۶۰۰ min، (c) ۶۶۰ min و (d) ۷۲۰ min.

## ب) مطالعه‌ی خواص نوری لایه‌ها با استفاده از طیف عبور نوری

شکل (۵-۱۳) طیف عبوری نمونه‌ها را در دو حالت رنگی و بی‌رنگ نشان می‌دهد. با توجه به این شکل می‌توان دریافت که با افزایش زمان لایه‌نشانی، مقدار تغییرات عبور بین دو حالت رنگی و بی‌رنگ کاهش می‌یابد. به طوری که میزان تغییرات عبور، تغییر چگالی نوری و بازده رنگی در طول موج nm

۶۳۳ برای نمونه‌های لایه‌نشانی شده با زمان لایه‌نشانی ۷۲۰s، ۶۶۰s، ۶۰۰s، ۴۸۰s، در جدول ۳-۵ آورده شده است.



شکل ۳-۵: طیف عبوری برای لایه‌های  $WO_3$  با زمان لایه‌نشانی ۷۲۰s، ۶۶۰s، ۶۰۰s، ۴۸۰s در دو حالت رنگی و بی‌رنگ در بازه‌ی ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر.

جدول ۳-۵: تغییر عبور، تغییر چگالی نوری و بازده رنگی در طول موج ۶۳۳ nm برای نمونه‌های لایه‌نشانی شده با زمان لایه‌نشانی ۷۲۰، ۶۶۰، ۶۰۰، ۴۸۰ ثانیه.

زمان لایه‌نشانی	۴۸۰S	۶۰۰ S	۶۶۰S	۷۲۰S
$\Delta T(\%)$	۵۹/۸۱	۵۸/۲۶	۵۳/۰۹	۳۲/۸۶
$\Delta OD$	۱/۵۴	۱/۶۹	۱/۱۴	۰/۳۷
$CE (cm^2/c)$	۶۸/۶	۷۰/۳	۶۵/۱	۲۲/۲

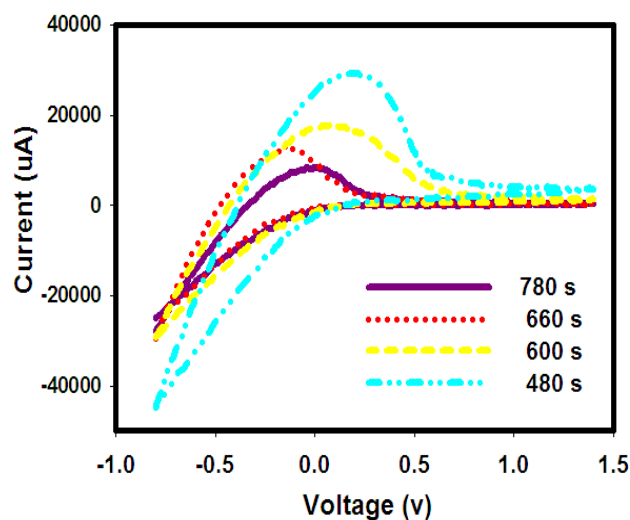
از جدول فوق مشاهده می‌کنیم که بهترین بازده رنگی برای لایه‌های  $WO_3$  که به مدت ۶۰۰s از لایه‌نشانی شده‌اند به دست آمده است. با افزایش زمان لایه‌نشانی از ۶۰۰s به بعد به دلیل افزایش



تراکم مواد لایه‌نشانی شده، میزان مبادله بار و میزان شارژ بار نیز کاهش یافته و در نتیجه بازده رنگی کاهش می‌یابد ولی در فیلم‌های تهیه شده با ۴۸۰s نسبت به زمان لایه‌نشانی ۶۰۰s، به دلیل کاهش زمان لایه‌نشانی، مقدار بار کمتری می‌توانند در گذار نوری شرکت کنند و در نتیجه، بازده رنگی کمتری دارند.

### پ) مطالعه‌ی ویژگی‌های الکتروکرومیک لایه‌ها با استفاده از منحنی CV

شکل (۵-۱۴) منحنی ولتامتر چرخه‌ای را برای لایه‌های اکسید تنگستن با زمان لایه‌نشانی ۴۸۰s، ۶۰۰s، ۶۶۰s و ۷۲۰s نشان می‌دهد. با توجه به این شکل می‌توان دریافت که با افزایش زمان لایه‌نشانی، مساحت منحنی CV کاهش یافته است. بنابراین افزایش زمان لایه‌نشانی، باعث کاهش مقدار بار مبادله شده و نیز افزایش زمان پاسخ نمونه می‌شود.



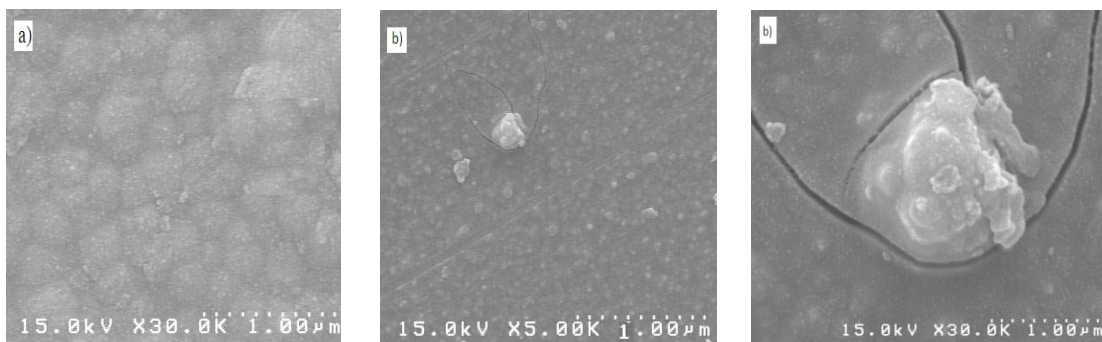
شکل ۵-۱۴: نمودار چرخه‌ی ولتامتری لایه‌های  $WO_3$  با زمان لایه‌نشانی ۴۸۰s، ۶۰۰s، ۶۶۰s و ۷۲۰s با آهنگ روبش ۵۰mv/s پس از ۴ چرخه.

#### ۵-۳-۴- تأثیر بازپخت در حضور اکسیژن

از دیگر پارامترهای موثر در مورفولوژی سطح لایه‌ها، بازپخت در حضور اتمسفر اکسیژن است. در این حالت لایه‌های نازک اکسید تنگستن تهیه شده به روش الکتروانباشت با ماندگاری ۲۴ h، ۴۸ h و ۷۲ h (بخش ۳-۴-۱) بر روی زیرلایه‌ی FTO، را تحت عملیات بازپخت در دمای ۶۰°C و در حضور اتمسفر اکسیژن با فشار ۱۶ ppm به مدت ۹۰ min قرار دادیم. در ذیل به بررسی ویژگی‌های وابسته به مورفولوژی سطح توسط تصاویر SEM، مشخصات نوری آنها شامل طیف‌های عبوری و ویژگی‌های الکتروکرومیکی شامل منحنی ولتاژ-چرخه‌ای می‌پردازیم.

#### الف) مطالعه‌ی مورفولوژی سطح لایه‌ها

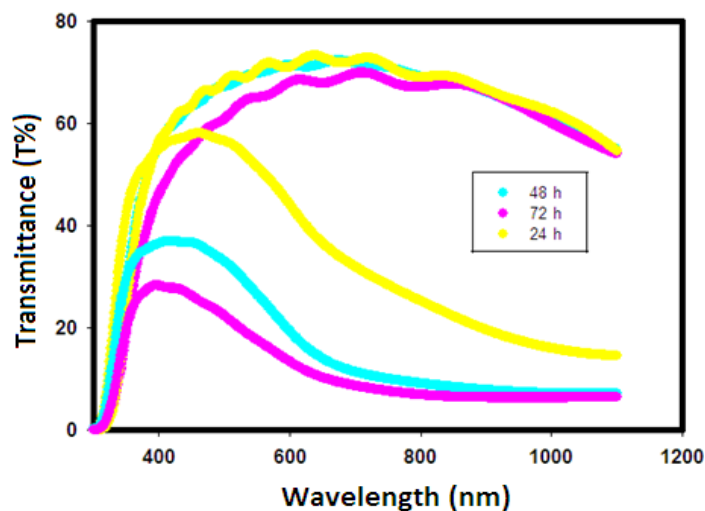
شکل (۵-۱۵) تصاویر SEM نمونه‌های را تحت اتمسفر اکسیژن نشان می‌دهد. مشاهده می‌کنیم که بازپخت تحت اتمسفر اکسیژن، باعث کاهش اندازه‌ی شکاف‌ها و بزرگ شدن اندازه‌ی دانه‌ها و خوشه‌ها می‌شود که بزرگ‌ترین دانه‌ها و بیشترین شکاف‌ها در زمان ماندگاری ۷۲h مشاهده شده است. زیرا حضور اکسیژن باعث می‌شود که اتم‌های تنگستن، اکسیژن کافی برای تشکیل نانوذرات اکسید تنگستن را کسب کنند و در نتیجه تعداد اتم‌های  $WO_3$  بیشتر و اندازه‌ی شکاف‌ها کاهش می‌یابد.



شکل ۵-۱۵: تصاویر SEM لایه‌های  $WO_3$  با ماندگاری (a) ۲۴ h، (b) ۴۸ h، (c) ۷۲ h پس از تهیه‌ی محلول.

## ب) مطالعه‌ی خواص نوری لایه‌ها با استفاده از طیف عبور نوری

شکل (۵-۱۶) طیف عبوری نمونه‌ها را در دو حالت رنگی و بی‌رنگ نشان می‌دهد. با توجه به این شکل می‌توان دریافت که با افزایش زمان ماندگاری محلول پس از بازپخت تحت اتمسفر اکسیژن، مقدار تغییرات عبور بین دو حالت رنگی و بی‌رنگ افزایش می‌یابد. به طوری که میزان تغییرات عبور، تغییر چگالی نوری و بازده رنگی در طول موج ۶۳۳ nm برای نمونه‌های بازپخت شده با ماندگاری ۲۴h، ۴۸h و ۷۲h، در جدول ۴-۵ آورده شده است.



شکل ۵-۱۶: طیف عبوری لایه‌های  $WO_3$  با ماندگاری (a) ۲۳ h، (b) ۴۸ h، (c) ۷۲ h پس از بازپخت در حضور اکسیژن.

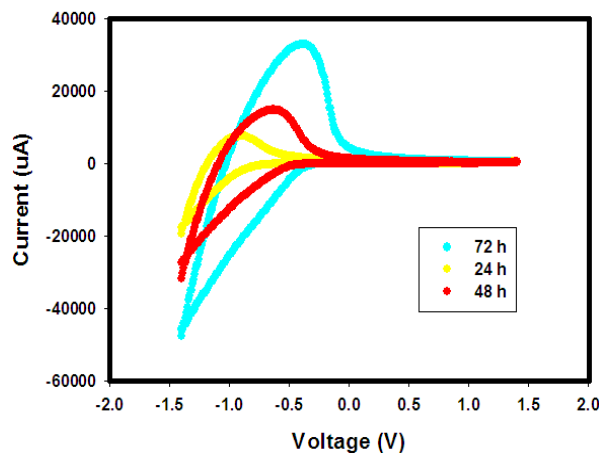
جدول ۴-۵: تغییر عبور، تغییر چگالی نوری و بازده رنگی در طول موج ۶۳۳ nm برای نمونه‌های بازپخت شده با ماندگاری ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت پس از بازپخت در حضور اکسیژن.

ماندگاری محلول پس از بازپخت در حضور اکسیژن	۲۴ h	۴۸ h	۷۲ h
$\Delta T(\%)$	۳۳/۰۴	۵۷/۷۴	۵۷/۷۵
$\Delta OD$	۰/۲۷	۰/۲۹	۰/۷۸
$CE (cm^2/c)$	۱۶/۳	۱۷/۴	۴۶/۹

از جدول (۴-۵) در می‌یابیم که بهترین و بالاترین تغییرات عبور و بازده رنگی، پس از ماندگاری ۷۲ ساعت و بازپخت در حضور اتمسفر اکسیژن به دست آمده است. از مقایسه جدول (۴-۵) با جدول (۱-۵) در می‌یابیم که بازپخت تحت اتمسفر اکسیژن باعث کاهش ویژگی‌های لایه‌های اکسید تنگستن تهیه شده به روش الکتروانباشت می‌شود.

### پ) مطالعه‌ی ویژگی‌های الکتروکرومیک لایه‌ها با استفاده از منحنی CV

منحنی ولتامتر چرخه‌ای برای فیلم‌های اکسید تنگستن با ماندگاری ۲۴h، ۴۸h و ۷۲h که تحت اتمسفر اکسیژن بازپخت شده‌اند در شکل (۱۷-۵) نشان داده شده است.



شکل ۱۷-۵: منحنی CV لایه‌های  $WO_3$  با ماندگاری (a) ۲۴ h، (b) ۴۸ h، (c) ۷۲ h پس از تهیه‌ی محلول.

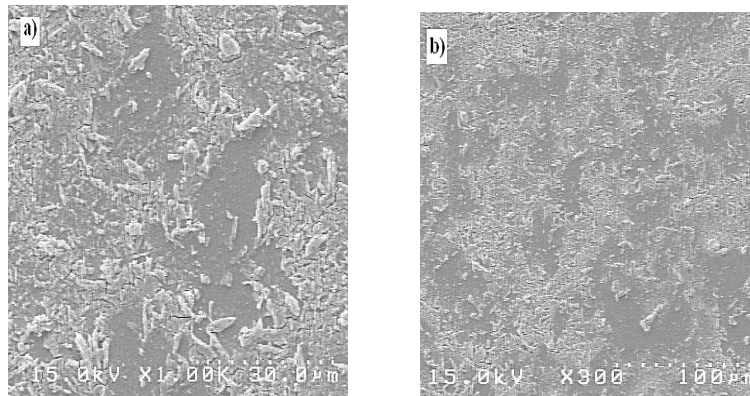
منحنی CV نمونه‌ها بیانگر این است که با افزایش زمان ماندگاری محلول مساحت منحنی افزایش یافته و بیشترین ظرفیت شارژ، برای لایه‌های تهیه شده با ماندگاری ۷۲h مشاهده شده است.

### ۵-۳-۵- تأثیر لایه‌نشانی سل ژل بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید تنگستن

در این حالت لایه‌های نازک اکسید تنگستن به روش سل ژل (بخش ۴-۳-۱) بر روی زیرلایه‌ی FTO، مورد مطالعه قرار گرفته است. این مطالعه شامل بررسی‌های وابسته به مورفولوژی سطح توسط تصاویر SEM، مشخصات نوری آنها شامل طیف‌های عبوری و ویژگی‌های الکتروکرومیکی شامل منحنی ولتاژ-چرخه‌ای می‌باشد.

#### الف) مطالعه‌ی مورفولوژی سطح لایه‌ها

به منظور مطالعه‌ی مورفولوژی سطح لایه از تصویر SEM آن استفاده شده است. شکل (۵-۱۸) تصویر SEM حاصل از این نمونه را در دو مقیاس ۳۰ و ۱۰۰ میکرومتر نشان می‌دهد.

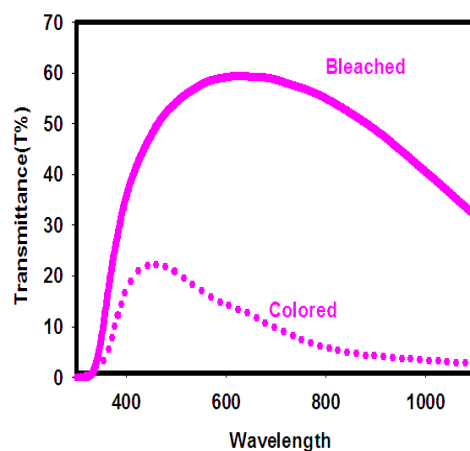


شکل ۵-۱۸: تصویر SEM نمونه‌ی اکسید تنگستن به روش سل-ژل (a) در مقیاس  $30\ \mu m$ ، (b)  $100\ \mu m$ .

با مشاهده‌ی تصویر SEM نمونه‌ها می‌بینیم ذرات به صورت غیر یکنواخت روی سطح قرار گرفته‌اند و میزان تخلخل موجود در این روش نسبت به روش الکتروانباشت خیلی کمتر است که این کاهش تخلخل باعث بالا رفتن زمان پاسخ نمونه می‌شود.

## ب) مطالعه‌ی خواص نوری لایه‌ها با استفاده از طیف عبور نوری

شکل (۵-۱۹) طیف عبوری نمونه را در دو حالت رنگی و بی‌رنگ نشان می‌دهد. با توجه به این شکل می‌توان دریافت که میزان تغییر عبور برای این نمونه در طول موج ۶۳۳ nm برابر با ۴۵/۵۸ است. مقدار تغییر چگالی نوری و بازده رنگی حاصل از این نمونه به ترتیب برابر با ۰/۶۴ و  $cm^2/c$  ۴۸/۴ محاسبه شد.

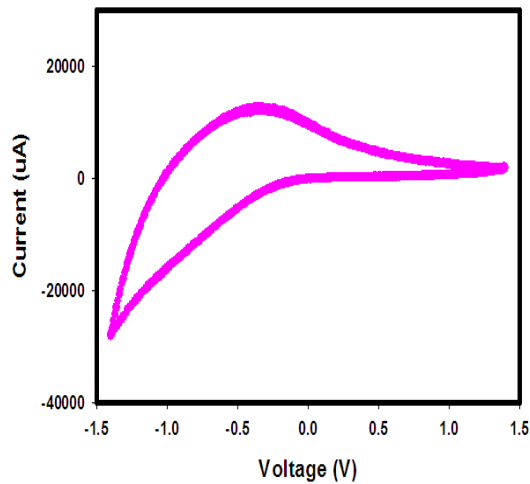


شکل ۵-۱۹: طیف عبوری برای لایه‌های  $WO_3$  تهیه شده به روش سل-ژل در دو حالت رنگی و بی‌رنگ در بازه‌ی ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر.

## پ) مطالعه‌ی ویژگی‌های الکتروکرومیک لایه با استفاده از منحنی CV

شکل (۵-۲۰) منحنی ولتامتر چرخه‌ای را برای لایه اکسید تنگستن لایه‌نشانی شده به روش سل-ژل را نشان می‌دهد.

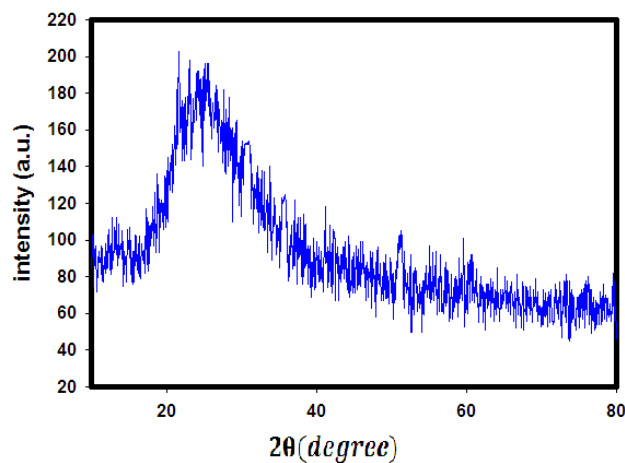
با مقایسه مساحت CV در این نمونه با نمونه‌های اسید تنگستن تهیه شده به روش الکتروانباشت مشاهده می‌کنیم که مساحت چرخه ولتامتری در این نمونه کمتر از روش الکتروانباشت است که نشان‌دهنده‌ی میزان کم شارژ بار و نیز زمان پاسخ بیشتر برای این نمونه است.



شکل ۵-۲۰: نمودار چرخه‌ی ولتامتری لایه‌های  $WO_3$  به روش سل-ژل با آهنگ روبش  $50\text{ mV/s}$  پس از ۳ چرخه.

#### ۵-۴- مشخصه‌یابی لایه‌های نازک اکسید نیکل

آنالیز ساختار کریستالی لایه‌ی نازک اکسید نیکل تهیه شده به روش رسوب حمام شیمیایی که جزئیات مربوط به شرایط آزمایشگاهی آن‌ها در بخش ۴-۴-۱ آمده است، را به وسیله‌ی آنالیز XRD در شکل (۵-۲۱) می‌بینید. داده‌های XRD نشان دهنده‌ی ساختار کریستالی مکعبی برای لایه نازک اکسید نیکل می‌باشد.



شکل ۵-۲۱: طیف XRD لایه نازک اکسید نیکل به روش رسوب حمام شیمیایی.

#### ۵-۴-۱- تأثیر زمان لایه‌نشانی بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید نیکل

لایه‌های نازک اکسید نیکل با زمان لایه‌نشانی ۱۰ min، ۲۰ min، ۳۰ min، ۴۰ min، ۵۰ min، به روش رسوب حمام شیمیایی بر روی زیرلایه FTO، لایه‌نشانی شدند. این مطالعه شامل بررسی‌های وابسته به مورفولوژی سطح توسط تصاویر SEM، مشخصات نوری شامل طیف‌های عبوری و ویژگی‌های الکتروکرومیکی شامل منحنی ولتاژ-چرخه‌ای می‌باشد.

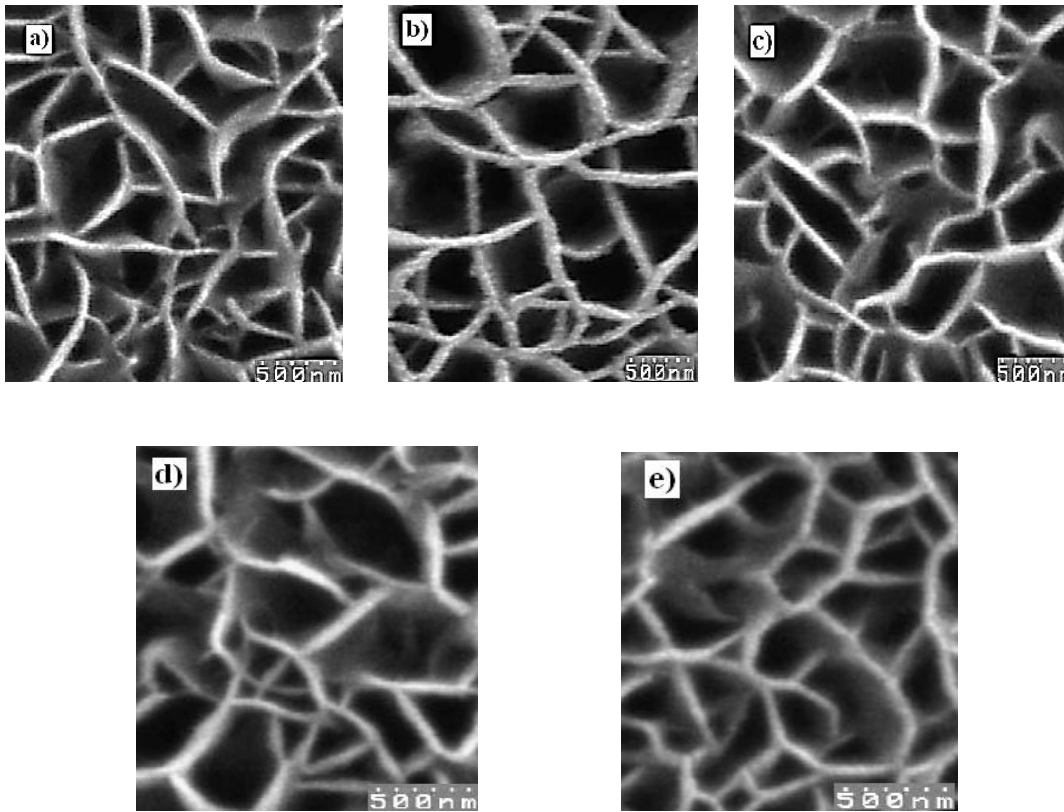
#### الف) مطالعه‌ی مورفولوژی سطح لایه‌ها

به منظور مطالعه‌ی مورفولوژی سطح لایه‌ها از تصویر SEM آن‌ها استفاده شده است. شکل (۵-۲۲) تصویر SEM نمونه‌های NiO را در مقیاس ۵۰۰ nm نشان می‌دهد. به دلیل اینکه لایه‌نشانی در شرایط محلول ساکن انجام شده است بنابراین مشاهده می‌کنیم که با افزایش زمان لایه‌نشانی تغییر محسوسی در مورفولوژی سطح نمونه‌ها مشاهده نشده است و تمامی نمونه‌ها دارای ساختار متخلخل هستند.

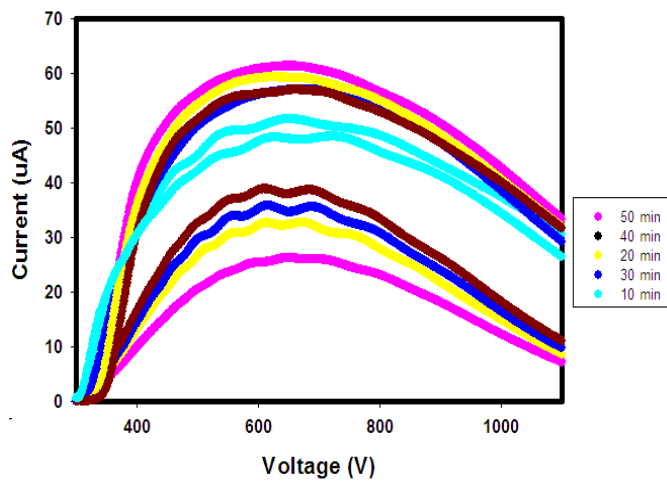
#### ب) مطالعه‌ی خواص نوری لایه‌ها با استفاده از طیف عبور نوری

شکل (۵-۲۳) طیف عبوری نمونه‌ها را در دو حالت رنگی و بی‌رنگ نشان می‌دهد. با توجه به این شکل می‌توان میزان تغییرات عبور، تغییر چگالی نوری و بازده رنگی برای این نمونه‌ها را با استفاده از فرمول‌های (۱-۴) و (۱-۵) محاسبه کنیم که نتایج حاصل از آن‌ها در جدول ۵-۵ نوشته شده است.





شکل ۵-۲۲: تصویر SEM نمونه‌های NiO با زمان لایه‌نشانی (a) ۱۰ min، (b) ۲۰ min، (c) ۳۰ min، (d) ۴۰ min و (e) ۵۰ min.



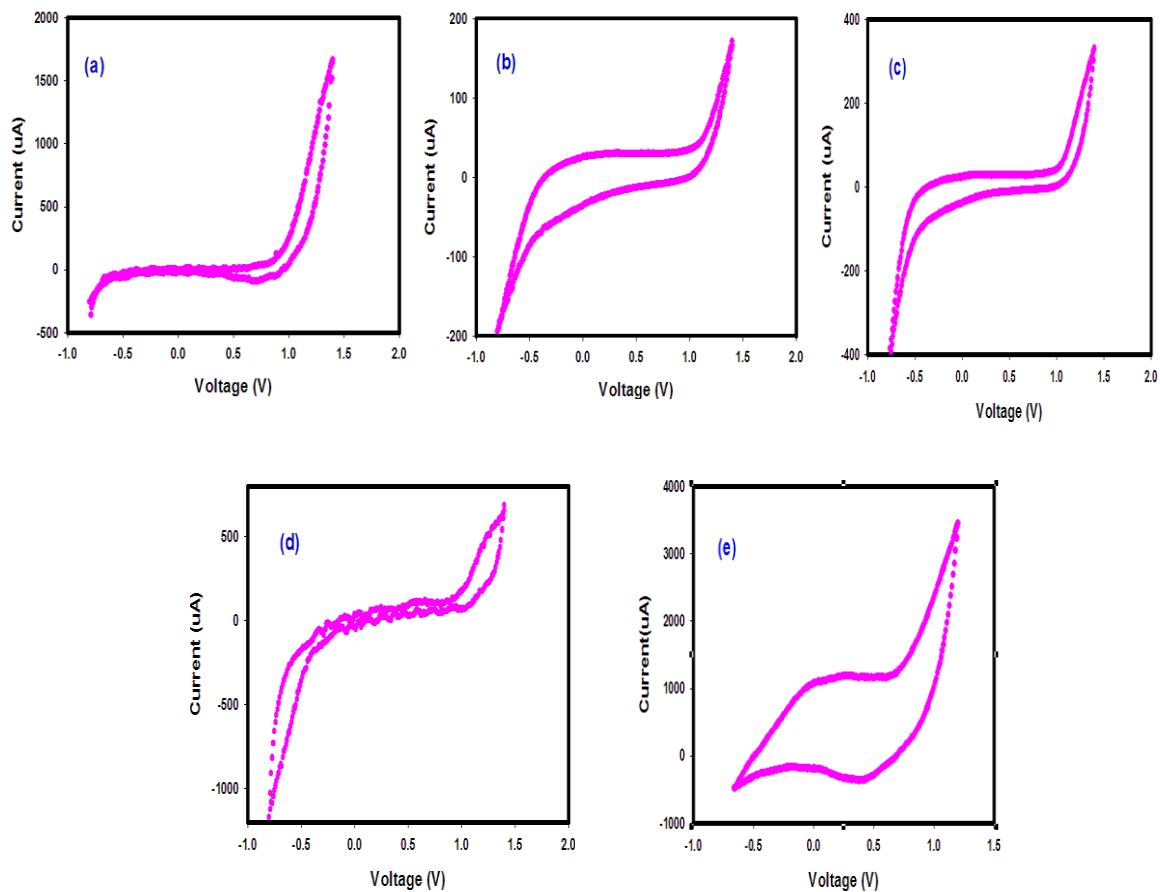
شکل ۵-۲۳: طیف عبوری برای لایه‌های NiO در زمان‌های لایه‌نشانی متفاوت در دو حالت رنگی و بی‌رنگ.

جدول ۵-۵: تغییرات عبور، تغییر چگالی نوری و بازده رنگی در طول موج ۶۳۳ nm برای نمونه‌های NiO با زمان‌های لایه‌نشانی متفاوت.

زمان لایه‌نشانی	۵۰ min	۴۰ min	۳۰ min	۲۰ min	۱۰ min
$\Delta T(\%)$	۳۴/۵۴	۲۶/۹	۲۱/۱۲	۱۸/۰۲	۴/۷۴
$\Delta OD$	۰/۳۶	۰/۲۶۳	۰/۲۰	۰/۱۶۸	۰/۰۴۱
$CE(\text{cm}^2/\text{c})$	۲۱/۶۵	۱۵/۸۲	۱۲/۰۲	۱۰/۱۱	۲/۵۷

#### پ) مطالعه ویژگی‌های الکتروکرومیکی لایه‌ها با استفاده از منحنی CV

شکل (۵-۲۴) منحنی ولتامتر چرخه‌ای را برای فیلم‌های NiO با زمان لایه‌نشانی ۱۰ min، ۲۰ min، ۳۰ min، ۴۰ min، ۵۰ min نشان می‌دهد. با توجه به این شکل می‌توان دریافت که با افزایش زمان لایه‌نشانی، مساحت منحنی ولتامتر چرخه‌ای با افزایش زمان لایه‌نشانی افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده میزان بار مبادله شده‌ی بیشتر است. در نتیجه میزان بازده رنگی نمونه با افزایش زمان لایه‌نشانی افزایش می‌یابد.



شکل ۵-۲۴: تصویر CV نمونه‌های NiO با زمان لایه‌نشانی (a) ۱۰ min ، (b) ۲۰ min (c) ۳۰ min (d) ۴۰ min و (e) ۵۰ min.

## نتیجه گیری:

ما در این پایان نامه به مطالعه‌ی مورفولوژی، خواص نوری، ساختاری و الکتروکرومیکی نمونه‌های NiO و  $WO_3$  که به ترتیب به روش‌های رسوب حمام شیمیایی و الکتروانباشت و سل-ژل رشد داده شده‌اند پرداخته‌ایم.

الف) نمونه‌های  $WO_3$  رشد داده شده به روش الکتروانباشت

تصویر XRD از نمونه‌ی  $WO_3$  نشان‌دهنده‌ی شکل‌گیری ساختار آمورف در این نمونه است.

### (۱) بررسی تأثیر دمای ماندگاری محلول

ابتدا لایه‌های اکسید تنگستن بر روی زیرلایه FTO با زمان ماندگاری ۰، ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت لایه‌نشانی شدند. تصاویر FESEM نمونه‌ها نشانگر ایجاد شکاف‌ها و شکل‌گیری خوشه‌ای در سطح نمونه‌ها است که با افزایش ماندگاری محلول، میزان شکاف‌های ایجاد شده و تراکم‌های خوشه‌ای افزایش یافته است. طیف عبور نوری لایه‌ها حاکی از روند افزایشی در تغییر میزان عبور نمونه‌ها در دو حالت رنگی و بی‌رنگ است. با استفاده از طیف عبوری نمونه‌ها، تغییر چگالی نوری و بازده رنگی را برای این نمونه‌ها به دست آوردیم و مشاهده کردیم که مقدار بازده رنگی و  $\Delta OD$  لایه‌ها نیز با افزایش ماندگاری محلول بیشتر می‌شود که در زمان ماندگاری ۷۲ ساعت مقدار آن‌ها به ترتیب برابر  $7.8 \text{ cm}^2/\text{c}$  و  $1/71$  محاسبه شد و نیز با افزایش زمان ماندگاری محلول تا ۷۲ ساعت، مساحت منحنی ولتامتر چرخه‌ای افزایش یافته است که نشان‌دهندی میزان مبادله‌ی بار بیشتر و ظرفیت شارژ بالاتر است.

### (۲) بررسی تأثیر دمای بازپخت در اتمسفر هوا

در آنالیز سطح نمونه‌های بازپخت شده در دماهای ۶۰، ۱۰۰، ۲۵۰ و ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، به طور کلی به نظر می‌رسد که در تصاویر بازپخت شده اندازه‌ی شکاف‌ها کاهش یافته و سایز ذرات

بزرگ‌تر می‌شود. با توجه به طیف عبور نوری نمونه‌ها مشاهده کردیم که با افزایش دمای بازپخت، میزان تغییرات عبور بین دو حالت نگی و بی‌رنگ کاهش می‌یابد و همچنین دریافتیم که مقدار بازده رنگی و تغییر چگالی عبور در این نمونه‌ها روند افزایشی داشته است و اندازه‌ی سطح چرخه‌ی ولتامتری لایه‌ها نیز سیر نزولی داشته است که این تغییرات می‌تواند به دلیل کاهش شکاف‌ها و اندازه‌ی بزرگ دانه‌ها باشد.

### ۳) تأثیر زمان لایه‌نشانی

به منظور بررسی تأثیر زمان لایه‌نشانی، نمونه‌ها در زمان‌های ۴۸۰، ۶۰۰، ۶۶۰ و ۷۲۰ ثانیه لایه‌نشانی شدند. تصاویر مورفولوژی سطحی روند افزایشی در شکل‌گیری خوشه‌ها و سیر نزولی در شکاف‌های ایجاد شده بر روی سطح لایه‌ها دارند. نتایج طیف عبور نوری حاکی از آن است که بیشترین میزان تغییر عبور بین دو حالت رنگی و بی‌رنگ در طول موج ۶۳۳ نانومتر در زمان لایه‌نشانی ۶۰۰ ثانیه مشاهده شده است. در نتیجه میزان  $\Delta OD$  و CE نیز برای زمان لایه‌نشانی ۶۰۰ ثانیه بیشتر از دیگر زمان‌های لایه‌نشانی محاسبه شد. مساحت چرخه‌ی ولتامتری نیز در زمان لایه‌نشانی ۶۰۰ ثانیه نیز در مقایسه با دیگر حالت‌ها، از همه بزرگتر است در نتیجه میزان مبادله‌ی بار نیز در این حالت بیشتر است.

### ۴) بررسی ماندگاری محلول پس از بازپخت در اتمسفر اکسیژن

به منظور بررسی تأثیر بازپخت نمونه‌ها تحت اتمسفر اکسیژن در دمای  $60^{\circ}\text{C}$ ، نمونه‌ها را برای ماندگاری محلول به مدت ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت لایه‌نشانی کردیم. تصاویر مورفولوژی نمونه‌ها نشان‌دهنده‌ی کاهش شکاف‌ها و افزایش تعداد ذرات اکسید تنگستن و نیز بزرگ‌تر شدن خوشه‌ها با افزایش ماندگاری محلول است. طیف عبور نوری نمونه‌ها نیز نشان‌دهنده‌ی افزایش میزان تغییر عبور نمونه‌ها است که با افزایش زمان ماندگاری محلول میزان تغییر عبور افزایش یافته و در نتیجه افزایش بازده رنگی و تغییر چگالی نوری را به دنبال دارد.

## ۵) مقایسه‌ی روش الکتروانباشت با روش سل-ژل

ابتدا لایه اکسید تنگستن به روش سل-ژل غوطه‌وری بر روی زیر لایه‌ی FTO لایه‌نشانی شد. تصاویر FESEM نمونه‌ها نشان‌دهنده‌ی یک توزیع رندم و غیر یکنواختی از ذرات و تخلخل‌ها است. که در این روش میزان تخلخل‌های موجود بر روی سطح نمونه‌ها کمتر از روش الکتروانباشت است. طیف ضریب عبور نمونه در دو حالت رنگی و بی‌رنگ در طول موج ۶۳۳ نانومتر برابر با  $45/58\%$  است. مقدار تغییر چگالی نوری و بازده رنگی حاصل از این نمونه به ترتیب برابر با  $0/64$  و  $48/4\text{ cm}^2/\text{c}$  محاسبه شد ولی مشاهده شد که مساحت چرخه‌ی ولتامتری در این روش کمتر از روش الکتروانباشت است که نشان‌دهنده‌ی این است که زمان سوئیچینگ در روش سل-ژل بیشتر از روش الکتروانباشت است.

بررسی تأثیر زمان لایه‌نشانی برای فیام‌های NiO تهیه شده به روش CBD:

در بررسی اثر زمان لایه‌نشانی معلوم شد که زمان لایه‌نشانی تأثیر فاحش و مشخصی بر مورفولوژی سطح لایه‌ها ندارد. طیف عبور نوری و تغییر چگالی نوری و بازده رنگی نمونه‌ها حاکی از روند افزایشی میزان تغییرات عبور آن‌ها در دو حالت رنگی و بی‌رنگ با افزایش زمان لایه‌نشانی است. مساحت منحنی ولتامتر چرخه‌ای نیز با افزایش زمان لایه‌نشانی سیر صعودی داشته است.

- [1]. C.M. Lampert, C.G. Granqvist (Eds.), Large-Area Chromogenics: Materials and Devices for Transmittance Control, vol. IS4, SPIE Opt. Engr. Press, Bellingham, 1990.
- [2]. Seeboth, A., Schneider, A., Patzak, A. Materials for intelligent sun protection glazing. *Solar Energy Mater. Solar Cells* 60 (2000), pp. 263–277.
- [3]. G.A. Niklassona, L. Berggren, A. Jonsson, R. Ahuja, N.V. Skorodumov, J. Backholm, M. Strømme, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90 (2006) 385.
- [4]. P.M.S. Monk, S.P. Akhtar, J. Boutevin, J.R. Duffield, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 2091.
- [5]. P.M.S. Monk, R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky, *Electrochromism: Fundamentals and Applications*. (1995) Weinheim, VCH.
- [6]. C.G. Granqvist, “Handbook of Inorganic Electrochromic Materials”. (2002) Amsterdam, Elsevier.
- [7]. E. Avendano, Uppsala Dissertation from the faculty of science and technology (56), (2004).
- [8]. Saleh AbuYaqoub. A. Y; Master of Science thesis “Electrochromic Properties of Sol gel NiO – based films”, in Physics, Faculty of Graduate Studies, An Najah National University, Nablus, Palestine. 2012
- [9]. S.F. Corgan, T.D. Plante, M.A. Parker, R.D. Rauh, *Solar Energy Materials*, 14 (1986) 185.
- [10]. C.G. Granqvist, *J Solar Energy Materials and Solar Cells*, 60 (2000) 201.
- [11]. A. Nemetz, A. Temmink, K. Bange, S.C. De Torresi, C. Gabrielli, R. Torresi, A. Hugot-Le Goff, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 25 (1992) 93.
- [12]. E. Avendano, L. Berggren, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, A. Azens; “Electrochromic materials and devices: Brief survey and new data on optical absorption in tungsten oxide and nickel oxide films”; *Thin Solid Films*, 496 (1) (2006) 30–36.

- [13]. Yang-Ming Lu , Ching-Pin Hu, “The colored and bleached properties of tungsten oxide electrochromic films with different substrate conductivities”, *Jornal of Alloys and compounds* 449 (2008) 389-392.
- [14]. R. Cerc Korošec, P. Bukovec, Sol-gel processing for conventional and alternative energy, *Thermochim. Acta*, 410 ( 2004) 65–71.
- [15] A. Agrawal, H. R. Habibi, R. K. Agrawal, J. P. Cronin, D. M. Roberts, R. S. Caron -Popowich, C. M. Lampert, Effect of deposition pressure on the microstructure and electrochromic properties of electron-beam-evaporated nickel oxide films, *Thin Solid Films*, 221 ( 1992) 239–253.
- [16]. M. Deepa, D.P. Singh, S.M. Shivaprasad, S.A. Agnihotry; “A comparison of electrochromic properties of sol-gel derived amorphous and nanocrystalline tungsten oxide films”; *Current Applied Physics* 7 (2007) 220-229.
- [17] P. S. Patil, L.D. Kadam, Preparation and characterization of spray pyrolyzed nickel oxide (NiO) thin films, *Appl. Surf. Sci*, 199 ( 2002) 211–221.
- [18]. A.C Sonavane, A.L. Lnamder, P.S. Shinde, H.P. Deshmukh, R.S. Patil, P.S. Patil, “Efficient electrochromic nicke oxide thin film by electrodeposition”, *Jornal of alloys and compounds* 489 (2010) 667-673.
- [19]. V.M.M. Mercier, P.V.Der Sluis, *Solid State Ionics*, 145 (2001) 17.
- [20]. P. M. S. Monk, R. J. Mortimer and D. R. Rosseinsky, “Electrochromism and Electrochromic Devices, Cambridge University Press”, (2007) 421.
- [21]. A. A. Argun, P.H. Aubert, B. C. Thompson, I. Schwendeman, C. L. Gaupp, J. Hwang, P. Jungseek, J. Nicholas, D. B. Tanner, A. G. MacDiarmid, J. R. Reynolds, *Chem. Mater* 16 (2004) 4401.
- [22]. N.Charlene , Y.Changhui , N. Yun Hau , A. Rose ,“Flower-Shaped Tungsten Oxide with Inorganic Fullerene-like Structure: Synthesis and Characterization” *Crystal Growth & Design* , 10(2010), 3794-3801.
- [23]. <http://www.wikipg.com/topic/8008/19011>



- [۲۴]. میمنت رحمانی، رشد و مشخصه یابی لایه‌های نازک و نانو ساختارهای اکسید تنگستن، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شاهرود، بهمن ۱۳۹۰.
- [25]. David E Williams et al, "Modelling the response of a tungsten oxide semiconductor as a gas sensor for the measurement of ozone", Meas. Sci. Technol. 13 923.
- [26]. P. Patnaik, "Handbook of Inorganic Chemical Compounds" McGraw Hill, (2003).
- [۲۷]. لودمیلا اکرثوا، ۱۳۸۵ "فیزیک لایه نازک" ویراست دوم، ترجمه‌ی دکتر هادی سوالونی، چاپ اول، مرکز نشر دانشگاهی، نشر تهران، ص ۲۱۳
- [28]. Lee, W. J. (2000). "Effects of surface porosity on tungsten trioxide(WO<sub>3</sub>) films' electrochromic performance". Journal of Electronic Materials 29: 183.
- [29]. M. Deepa, A.K. Srivastava, T.K. Saxena, S.A. Agnihotry, "Annealing induced microstructural evolution of electrodeposited electrochromic tungsten oxide films", Applied surface science 252 (2005) 1568-1580.
- [30]. <http://fr.wikipedia.org/wiki/Nickel> (Date accessed: 12 Feb 2012).
- [31]. H. Arakawa and K. Sayama, Catalysis Surveys from Japan 4(2000), 75-80.
- [32]. S.G. Lee, S. Lee and H.I. Lee, Applied Catalysis A 207(2001), 173-181.
- [33]. David Linden, Handbook of Batteries and fuel cells, McGraw-Hill, New York, 1984.
- [34]. M.J. Escudero X.R. Nóvoa, T. Rodrigo, L. Daza, Journal of Applied Electrochemistry 32(8) (2002), 929-936.
- [35]. M. Ando, J. Zehetner, T. Kobayashi, M. Haruta, Sensors and Actuators B 36(2003), 513-516.

[36]. I. Hotovy, V. Rehacek, P. Siciliano, S. Capone, L. Spiess, *Thin Solid Films* 418(2002), 9-15.

[37]. M. Hosseini, *Ceramics International*, 26(3) (2000), 245-249.

[38]. V. Múka, *Radiation Physics and Chemistry* 53(5) (1998), 483-489.

[39]. K. Park, D.Y. Bang, *J. Mat. Science: Materials in electronics* 14(2003), 81-87.

[40]. X.M. Liu, X.G. Zhang, *Electrochimica Acta* 49(2) (2004), 229-232.

[41]. D.S. Dalavi, M.J. Suryavanshi, D.s. Patil, S.S. Mali, A.V. Moholkar, S.S. Kalagi, S.A. Vanalkar, S.R. Kang, J. H. Kim, P.S. Patil, "NanoPorous nickel oxide thin films and its improved electrochromic performance: Effect of thickness", *Applied surfaced Science* 257 (2011) 2647-2656.

[42]. H. Huang, J. Tian, W.K. Zhang, Y.P. Gan, X.Y. Tao, X.H. Xia, J.P. Tu, "Electrochromic properties Of porous NiO thin film as a counter electrode for NiO/WO<sub>3</sub> complimentary electrochromic windows, *Electrochimica Acta* 56(2011), Pages 4281-4286.

[۴۳]. مهدی صالحی، فخرالدین اشرفی زاده، ۱۳۷۴ "متالوژی سطح و تریبولوژی" جلد اول، انجمن علوم و تکنولوژی سطح ایران، لیتوگرافی و چاپ کارور ۷۶۸۰۷۰، ص ۱۰۸

[۴۴]. مرجان ذاکرین، " ساخت و مطالعه‌ی نانوساختار فیلم‌های بس لایه‌ای Co-Cu/Cu تهیه شده به روش الکتروانباشت"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه شهید چمران اهواز، تیرماه ۱۳۸۶.

[۴۵]. د. آر. کراو. ۱۳۸۰، " اصول و کاربردهای الکتروشیمی"، ویرایش دوم، مترجم دکتر محمد تقی زعفرانی، میرهاشم ابطحی‌زاده.

[46] <http://en.wikipedia.org/wiki/Dip=coating> (Date accessed: 13 April 2010).

[۴۷]. جوزف وانگ، ۱۳۸۰ "الکتروشیمی تجزیه"، ویرایش دوم، ویرایش سید مهدی گلابی و میر رضا مجیدی، انتشارات دانشگاه تبریز.

[48]. Fultz B. and Howe J. "Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials", Springer, (2007).

[49]. B. Gates, B. Mayers, B. Cattle, Y. Xia, Adv. Funct. Mater., 2002, 12, 219.

[50]. Z. A. Hu, T. Xu, R. J. Liu, H. L. Li, Mater. Sci. Eng. A, 2004, 371, 236.

## Abstract

Smart windows are devices that change color in a persistent but reversible manner by an electrochemical reaction.  $WO_3$  and NiO are good candidates for smart windows applications because of high color efficiency, different transmittance and their fast response time.

In this thesis we have studied the morphological, structural, optical and electrochromic properties of industrial tungsten oxide ( $WO_3$ ) samples grown by electrodeposition and sol gel methods and pure nickel oxide ( $WO_3$ ) samples grown by chemical bath deposition method. Field emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD), UV-Vis spectroscopy and cyclic voltammetry (CV) have been employed for their characterization.

Metal tungsten powder,  $H_2O_2$  and deionized water have been used for synthesis of  $WO_3$  by electrodeposition method. In this method, some parameters such as annealing temperature (65-100-250 and 400 °C), time of deposition (420-600-660 and 720 min), aging of precursor (0 - 24 - 48 and 72 h) and finally the effect annealing under oxygen flow have been used for optimizing the end samples.

Nickel sulfate powder (99%), potassium persulfate (98%) and ammonia (25%), have been used for synthesis of NiO by chemical bath deposition method. In this method a parameter such as time of deposition (10-20-30-40 and 50 s) have been used for optimizing the end samples.

FESEM images exhibit the formation of cracks and nano flake and the XRD patterns indicate that confirm the amorphous phases in  $WO_3$  samples. Transmission spectra of the samples indicate that difference transmittance in bleached and colored states and cyclic voltammetry of the samples indicate that charge capacity and reversibility velocity.

NiO sample grown by chemical bath deposition method deposited after 50 min shows optimum conditions for transmittance, color efficiency and response time.



**Shahrood University of Technology**

**Faculty of Physics**

**Investigation of Optical Properties of Metal Oxide Nanostructures for  
Electrochromic Applications**

**Afsaneh Abareshi**

Supervision:

**Dr Hamid Haratizadeh**

Sep

2012