

تأثیر ماندگاری محلول بر خواص نوری و الکتروکرومیکی لایه‌های نازک WO_3 برای ساخت پنجره‌های هوشمند

افسانه ابارشی، حمید هراتی‌زاده

گروه فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود

(دریافت مقاله: ۱۳۹۲/۴/۴؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۳/۴/۳۱)

چکیده

در این مقاله، ما به دنبال روشی مناسب برای افزایش سطح مؤثر لایه‌های نازک اکسید تنگستن به روش الکتروانداخت هستیم، زیرا افزایش سطح مؤثر، باعث بهبود ویژگی‌های اپتیکی و الکتروکرومیکی در قطعات الکتروکرومیکی می‌شود. بنابراین لایه‌های اکسید تنگستن را بر حسب تابعی از زمان ماندگاری محلول (۰، ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت) بررسی می‌کنیم. آزمایشات نشان داد که ماندگاری محلول پروکسوتنگستیک اسید، باعث ایجاد تراکم‌های خوشه‌ای از ذرات در محلول می‌شود و بررسی‌هایی که بر اساس ویژگی‌های اپتیکی، مورفولوژیکی و چرخه ولتاژتری انجام شد نشان داد که، افزایش زمان ماندگاری محلول، باعث بهبود ویژگی‌های الکتروکرومیکی و اپتیکی لایه‌های اکسید تنگستن در الکترولیت $LiClO_4/PC$ یک مولار می‌شود. میزان تغییر عبور اپتیکی برای لایه اکسید تنگستن به روش الکتروانداخت با ماندگاری ۷۲ ساعت برابر ۷۱٪ به دست آمد. مزیت قطعه طراحی شده، استفاده هم‌زمان از دو ماده الکتروکرومیکی کاتدی و آندی است که باعث می‌شود میزان تغییرات عبور اپتیکی از قطعه افزایش یافته و نیز سبب زمان پاسخ کوتاه در قطعه می‌شود.

واژه‌های کلیدی: اکسید تنگستن، چرخه ولتاژتری، الکتروانداخت، الکتروکرومیک

۱. مقدمه

شناخته شده‌اند، که این مواد قادرند با اعمال یک محرک خارجی میزان عبور، جذب و بازتاب قابل کنترلی داشته باشند. کروموزنیک شامل الکتروکرومیسم^۲، گازوکرومیک^۳، ترموکرومیک^۴ و فوتوکرومیک^۵ است [۱]. این مواد دارای

مواد هوشمند نوری عبارت‌اند از موادی که تحت اعمال محرک‌های خارجی می‌توانند ویژگی‌های نوری‌شان را به طور قابل توجهی تغییر دهند. این محرک‌های خارجی می‌توانند: دما، رطوبت، میدان الکتریکی یا مغناطیسی، گرما و یا نورخورشید باشند. دسته بزرگی از مواد هوشمند با عنوان مواد کروموزنیک^۱

۲. Electrochromism

۳. Gasochromic

۴. Thermochromic

۵. Photochromic

۱. Chromogenic

ماده الکتروکروم، WO_3 و NiO پرداخته‌ایم، زیرا این دو ماده، بهترین مواد الکتروکرومیک هستند، که به دلیل بازه دینامیکی بالا (پتانسیل مصرفی کم)، برگشت‌پذیری دوره‌ای سریع (پایداری بالا)، ماندگاری، دوام و رنگ‌آمیزی خوبشان، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند و برای فناوری پنجره‌های هوشمند مفید واقع شده‌اند [۷-۹]. اکسید تنگستن به عنوان یک ماده الکتروکرومیک کاتدی و اکسید نیکل به عنوان یک ماده الکتروکرومیک آنودی بازده رنگی بالایی دارند، که می‌توانند به عنوان مکمل برای یکدیگر استفاده شوند، و از جمله موادی هستند که می‌توان آنها را با استفاده از روش‌های متفاوت لایه‌نشانی نمود. ما برای لایه‌نشانی اکسید تنگستن از روش الکتروانباشت و برای لایه‌نشانی اکسید نیکل از روش رسوب حمام شیمیایی استفاده کردیم، زیرا روش‌های کم هزینه‌ای هستند و لایه‌نشانی در سطوح بزرگ را برای ما امکان‌پذیر می‌کنند [۱۰].

۲. بخش تجربی

۲.۱. لایه‌نشانی FTO به روش افشانه پایرولیز

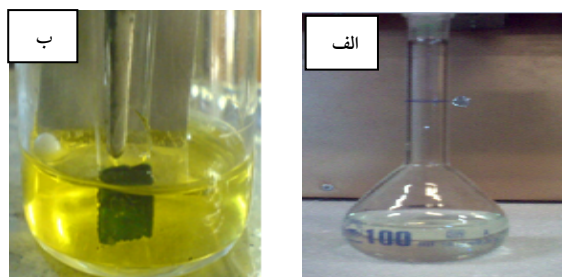
برای آماده‌سازی محلول، $4/512$ گرم پودر $SnClO_4 \cdot 2H_2O$ (خلوص ۹۹/۹ درصد) را در 10 ml آب مقطر و 10 ml اتانول در دمای 50°C توسط همزن مغناطیسی حل می‌کنیم. سپس $0/25\text{ gr}$ پودر NH_4F (با خلوص ۹۸٪) را به آن اضافه می‌کنیم. در پایان برای شفاف شدن محلول چند قطره HCl به آن اضافه می‌کنیم تا محلولی شفاف و مناسب برای استفاده در دستگاه افشانه به دست آید [۱۱].

از جمله عواملی که در لایه‌نشانی $SnO_2:F$ (FTO) به روش افشانه پایرولیز در نظر گرفته شده است عبارتند از: دمای لایه‌نشانی: 490°C ، آهنگ افشانه: 10 ml/min ، فاصله بین نازل و زیرلایه: 35 cm و فشار گاز حامل (هوا): $2/5\text{ bar}$.

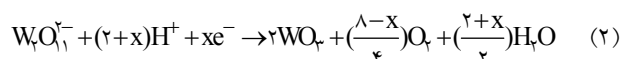
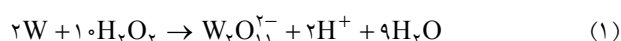
زیرلایه FTO که به این روش تهیه شد، دارای میزان عبور ۸۳٪ در طول موج 784 nm و مقاومت الکتریکی $15\ \Omega/\text{cm}^2$ است.

کاربردهای متعددی هستند. که از جمله این کاربردها می‌توان به استفاده از آن‌ها در ساخت پنجره‌ی ساختمان‌ها، اتومبیل‌ها و هواپیماها، نمایشگرها، عینک‌های آفتابی و آینه‌های الکتروکرومیک و ... اشاره کرد [۲ و ۳]. 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 دستگاه‌های گرمایشی، سرمایشی و تهویه ساختمان‌ها مصرف و از پنجره ساختمان‌ها به هدر می‌رود. بنابراین محققین برای پیشگیری از هدر رفتن انرژی به ویژه از پنجره‌ها در صدد ساخت پنجره‌های هوشمند با استفاده از مواد الکتروکروم برآمدند [۴].

الکتروکرومیک پدیده‌ای است که واکنش‌های نوری و الکتروشیمیایی را به طور همزمان به خود اختصاص می‌دهد. مواد الکتروکروم، موادی هستند که ویژگی‌های نوری به ویژه میزان شفافیت‌شان، بسته به ورود و خروج یون و الکترون، 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 [۳]. از جمله دلایلی که باعث شده تا مواد الکتروکرومیک نسبت به سایر مواد کروموزنیک بیشتر مورد توجه قرار گیرند، می‌توان به مصرف انرژی الکتریکی فقط در طول فرآیند سوئیچینگ (حافظه مدار باز)، ولتاژ سوئیچینگ (5 V - 1 V)، رنگ‌های متنوع (آبی، خاکستری، قهوه‌ای و ...)، شفافیت مداوم، بازده رنگی بالا، طیف عبور نوری 70% - 50% در حالت بی‌رنگ و 25% - 10% در حالت رنگی کامل در ناحیه مریی اشاره کرد [۱]. مواد الکتروکروم به دو صورت آلی و معدنی وجود دارند، ولی مواد معدنی به دلیل پایداری بالا و کاربردهای گسترده‌ای که دارند بیش از مواد آلی مورد استفاده قرار می‌گیرند تاکنون در بین مواد معدنی، بیشتر از اکسید فلزات واسطه استفاده می‌شود، که از جمله آنها می‌توان به اکسید فلزاتی از قبیل: Ni ، V ، W ، Ti ، Mo ، Ir و ... اشاره کرد [۵ و ۶]. در این مقاله، ما به ساخت قطعه الکتروکرومیک با استفاده از دو



شکل ۱. الف) محلول پرکسو تنگستیک اسید، ب) تصویری از لایه WO₃ در حین لایه‌نشانی.



در انتها لایه لایه‌نشانی شده را با آب دوبار تقطیر شسته و اجازه می‌دهیم که در هوا به مدت ۲۴ ساعت خشک شود [۱۲ و ۱۳]. مدل دستگاه لایه‌نشانی مربوطه، BHP2063+ (بهپژوه ۲۰۶۳) است.

۳.۲. لایه‌نشانی اکسید نیکل به روش رسوب حمام شیمیایی

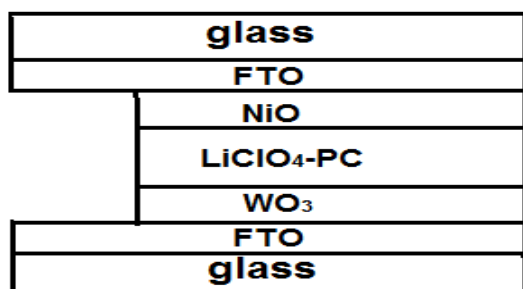
برای تهیه این محلول، ۸۰ ml پودر سولفات نیکل یک مولار را با ۶۰ ml پتاسیم پرسولفات ۰/۲۵ مولار و ۲۰ ml آمونیاک (۲۵٪) در بشر ۲۵۰ ml مخلوط کردیم. شیشه لایه‌نشانی شده با FTO را ابتدا با استون و آب مقطر در آلتراسونیک تمیز کرده و سمت غیررسانای آن را با چسب نواری می‌پوشانیم تا از لایه‌نشانی روی سمت غیررسانا جلوگیری کنیم. سپس نمونه را به طور عمودی در محلول تازه تهیه شده که تحت همزدن مداوم قرار دارد، به مدت ۲۰ min قرار دادیم. سپس آن را در ظرف محتوی آب دوبار تقطیر فرو برده تا ذرات شل را از روی سطح برداریم. حال چسب را از نمونه جدا کرده و آن را در دمای ۷۵ °C خشک کرده و به مدت ۹۰ min در دمای ۳۰۰ °C بازپخت می‌کنیم [۱۴].

۲.۴. ساخت قطعه الکتروکرومیک

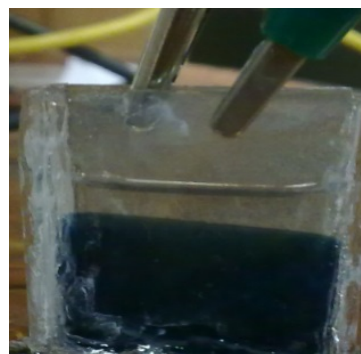
برای تهیه قطعه الکتروکرومیک، پس از لایه‌نشانی اکسید نیکل به روش رسوب حمام شیمیایی و اکسید تنگستن به روش

۲.۲. لایه‌نشانی اکسید تنگستن به روش الکتروانباشت

به منظور لایه‌نشانی لایه نازک WO₃ به روش الکتروانباشت، الکترولیت مورد استفاده باید حاوی یون‌های تنگستن باشد. جهت تهیه این الکترولیت لازم است که ۶/۵ گرم پودر تنگستن فلزی را توسط یک چرخنده مغناطیسی با ۴۰ ml هیدروژن پراکساید و ۴ ml آب مقطر یون‌زدایی شده به خوبی مخلوط کنیم. از آنجا که این واکنش شدیداً گرمازا است، تهیه محلول باید در یک حمام آب سرد با دمای کمتر از ۱۰ °C انجام گیرد. همان طور که در شکل ۱ الف) مشاهده می‌کنید محلول پرکسو تنگستیک اسید کاملاً شفاف حاصل می‌شود. سپس این محلول را ابتدا به مدت ۷ روز در یخچال در دمای کمتر از ۴ °C نگهداری می‌کنیم تا تمام پودر تنگستن در محلول حل شود. اما از آنجا که این محلول هنوز دارای مقدار اضافی هیدروژن پراکساید است، برای از بین بردن این مقدار اضافی باید محلول را به مدت ۵ روز دیگر در همین دما نگهداری کنیم. حال این محلول را به مدت ۰، ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت پس از تهیه، در یخچال با دمای کمتر از ۴ °C نگهداری می‌کنیم. سپس ۴۰ ml از این محلول را با ۴۰ ml اتانول مخلوط می‌کنیم. در نهایت محلول حاصله را به مدت ۲۰ min - ۱۵ در دمای ۶۰ °C حرارت می‌دهیم، تا محلولی زرد و شفاف حاصل گردد. این محلول در صورتی که در دمای پایین‌تر از ۱۰ °C نگهداری شود حداکثر برای مدت ۱۰ روز پایدار باقی می‌ماند. برای لایه‌نشانی WO₃، ابتدا زیرلایه‌های SnO₂:F (FTO) لایه‌نشانی شده بر روی لام شیشه‌ای از قبل تمیز شده را در محلول تهیه شده، تحت شرایط پتانسیل کاتدی ثابت ۰/۴۹۳- ولت، برای مدت ۱۰ دقیقه در دمای اتاق قرار می‌دهیم. پیکربندی سه الکترودی مورد استفاده، شامل: ورقه شیشه‌ای لایه‌نشانی شده با FTO به ابعاد ۲/۵ × ۲/۵ cm² به عنوان الکتروود کار، کالومل به عنوان الکتروود مرجع و پلاتین به عنوان الکتروود شمارنده است. در طول فرآیند لایه‌نشانی، لایه نازک آبی رنگی روی زیرلایه شکل می‌گیرد (شکل ۱ ب))، که فوراً پس از برداشتن زیرلایه از محلول محو می‌گردد. مطابق واکنش‌های ۱ و ۲، اکسید تنگستن بر روی زیرلایه شکل می‌گیرد:



شکل ۳. طرح اصلی یک قطعه الکتروکرومیک [۱۲].



شکل ۲. تصویری از قطعه الکتروکرومیک ساخته شده.

۳. بحث و نتیجه گیری

۳.۱. سازوکار عملکرد 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. 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 LiClO₄PC) است، که می‌تواند یک ماده آلی (پلیمر چسبناک) یا معدنی (اغلب لایه‌های 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 ذخیره‌ساز یونی قرار دارد. این لایه می‌تواند خصوصیات الکتروکرومیکی داشته باشد (عموماً با خصوصیات مکمل با لایه الکتروکرومیک اولیه استفاده می‌شود، مثل اکسید نیکل). ساختار این سه لایه مرکزی بین دو لایه رسانای شفاف الکتریکی (FTO) قرار می‌گیرد [۱۶]. پیکربندی عمومی برای یک قطعه الکتروکرومیک در شکل (۳) نشان داده شده است.

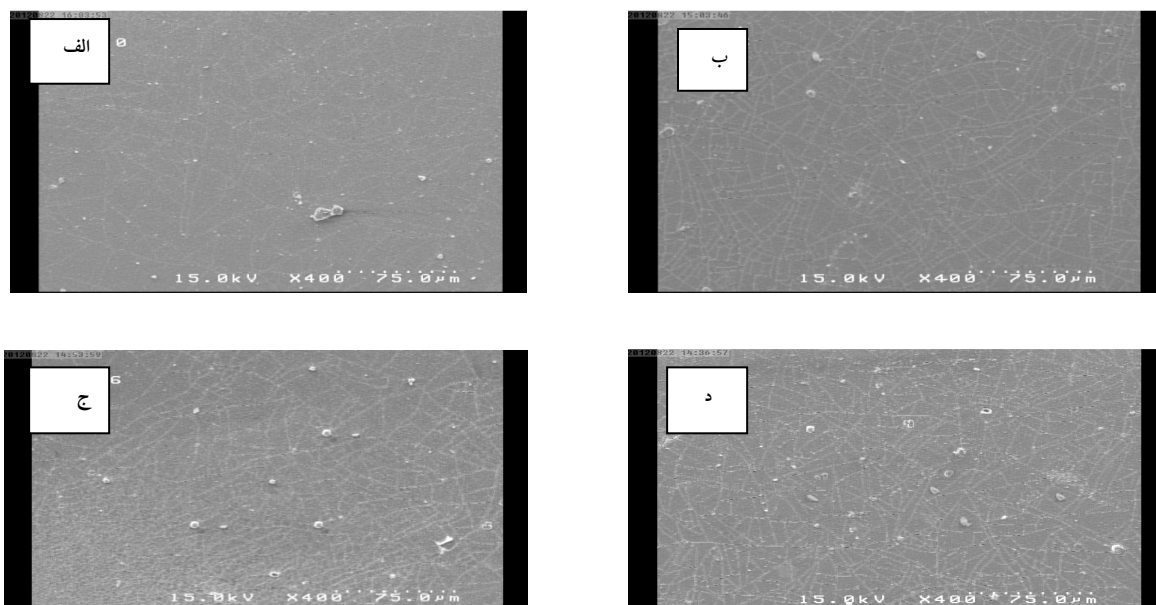
اکسید تنگستن از جمله موادی است که به دلیل ویژگی‌های الکتروکرومیک ممتاز و سهولت نسبی لایه‌نشانی (به وسیله اسپاترینگ، تبخیر، سل ژل، الکتروانباش و رسوب حمام شیمیایی و ...) توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است. ویژگی‌های نوری اکسید تنگستن تحت کاهش، تغییر

الکتروانباش بر روی زیرلایه‌های FTO لایه‌نشانی شده بر روی لام شیشه‌ای، آنها را توسط چسب مایع به صورت جعبه به هم متصل می‌کنیم و فضای بین این دو لایه را با الکترولیت LiClO₄ حل شده در پروپیلن کربنات یک مولار پر می‌کنیم [۱۵].

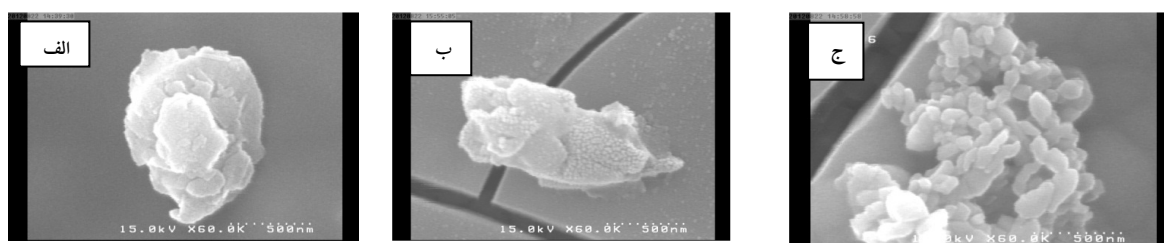
بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها از طریق طیف پراش پرتوی ایکس (XRD) توسط دستگاه مدل Buker AXS با طول موج $\lambda = 1/540 \text{ \AA}$ در بازه زاویه‌ای $2\theta = 20-70^\circ$ انجام گرفته است. مورفولوژی سطح نمونه‌ها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM; Hitachi S-4160) انجام شده است. ضخامت نمونه‌ها به وسیله دستگاه ضخامت سنجی فور پروب (TalyProfile Gold / Hobson 5.1.1.5374) اندازه‌گیری شد.

به منظور بررسی خواص نوری نمونه‌ها از طیف‌های عبوری اندازه‌گیری شده توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis مدل Shimadzu UV-۱۸۰۰ در گستره طول موجی ۳۰۰-۱۱۰۰ nm استفاده شده است.

برای اندازه‌گیری چرخه ولتاژمتری از دستگاه پای پتانسیل مدل ۲۰۶۳ شرکت بهپژوه استفاده شده است، که متشکل از یک یاخته سه‌الکترودی و یک دستگاه کامپیوتر شخصی است. یاخته سه‌الکترودی شامل: یک لام شیشه‌ای لایه‌نشانی شده با FTO با ابعاد $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ به عنوان الکترود کار، یک صفحه پلاتینی با ابعاد $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ به عنوان ذخیره‌ساز یونی است، که هیچ‌گونه واکنش شیمیایی با محلول انجام نمی‌دهد، و الکترود مرجع مورد استفاده ما، الکترود جیوه اشباع شده (SCE) است، که پتانسیل مورد استفاده نسبت به این الکترود سنجیده شده است.



شکل ۴. تصاویر SEM لایه‌های نازک WO₃ در مقیاس ۷۵ میکرومتر با ماندگاری (الف) ۰h، (ب) ۲۴ h، (ج) ۴۸ h، (د) ۷۲ h پس از تهیه محلول.



شکل ۵. تصاویر SEM لایه‌های نازک WO₃ در مقیاس ۵۰۰ نانومتر با ماندگاری (الف) ۰h، (ب) ۲۴ h، (ج) ۴۸ h، (د) ۷۲ h پس از تهیه محلول.

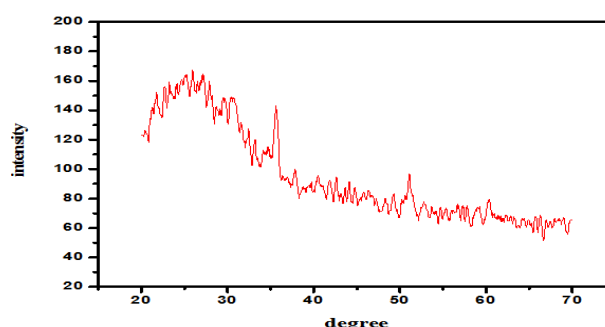
همچون هیدروژن و لیتیم استفاده می‌شود [۱۶ و ۱۷]. ناگای^۱ و همکارانش گزارش داده‌اند که ضریب انتشار یون‌های Li⁺ با کاهش تراکم لایه، افزایش می‌یابد [۱۸].

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 [۱۹]. لایه‌های اکسید نیکل در حالت کاهش رنگ خود را از دست می‌دهند و در حالت اکسایش به رنگ قهوه‌ای تیره تبدیل می‌شوند. در نتیجه می‌توانند به عنوان الکترود شمارنده در مقابل لایه رنگی کاتدی استفاده شوند. همان طور که در معادله (۴) می‌بینید واکنش مورد نظر برای الکتروکرومیسم اکسید نیکل به صورت زیر نشان داده می‌شود [۲۰]:

می‌کند (تغییر رنگ از بی‌رنگ یا زرد به آبی پررنگ) که شدیداً به ساختار لایه بستگی دارد. مثلاً 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. همان طور که در معادله (۳) می‌بینید واکنش مورد نظر برای الکتروکرومیسم اکسید تنگستن به شکل ساده زیر نمایش داده می‌شود:



هرچه اندازه ذراتی که بین دولایه مبادله می‌شوند بزرگ‌تر باشد، میزان پخش کاهش می‌یابد، زیرا میزان ضریب پخش شدیداً تحت تأثیر ساختار لایه قرار دارد. در نتیجه میزان تغییر نور نیز کاهش می‌یابد، بنابراین اغلب از یون‌های کوچکی



شکل ۶. طیف XRD لایه نازک اکسید تنگستن به روش الکتروانباشت.

شکاف‌ها و نیز افزایش سطح مؤثر نمونه می‌شود. می‌توان دلیل آن را این گونه بیان کرد که، افزایش ماندگاری محلول باعث می‌شود که تعدادی از ذرات محلول به یکدیگر متصل شوند. در هنگام لایه‌نشانی، ابتدا ذرات ریز از محلول بر روی سطح زیرلایه شیشه لایه‌نشانی می‌شوند و در انتها این ذرات بزرگ از محلول جدا شده و بر روی خارجی‌ترین سطح زیرلایه لایه‌نشانی می‌شوند. که این ذرات تراکم یافته پس از لایه‌نشانی، مکان‌هایی را روی سطح زیرلایه به خود اختصاص می‌دهند و باعث ایجاد خوشه‌هایی روی سطح زیرلایه می‌شوند (شکل ۵) و هرچه ماندگاری محلول بیشتر می‌شود، تعداد بیشتری از ذرات در محلول به یکدیگر متصل می‌شوند، در نتیجه تراکم و تعداد خوشه‌ها بر روی سطح افزایش می‌یابد.

آنالیز ساختاری لایه نازک اکسید تنگستن تهیه شده به روش الکتروانباشت با زمان ماندگاری ۷۲ ساعت، را در شکل ۶ می‌بینید. چون در طیف XRD این نمونه از لایه تنگستن با زمان ماندگاری ۷۲ ساعت، هیچ قله مشخصی ظاهر نشده است. بنابراین داده‌های XRD نشان دهنده ساختار آمورف برای لایه نازک اکسید تنگستن می‌باشد.

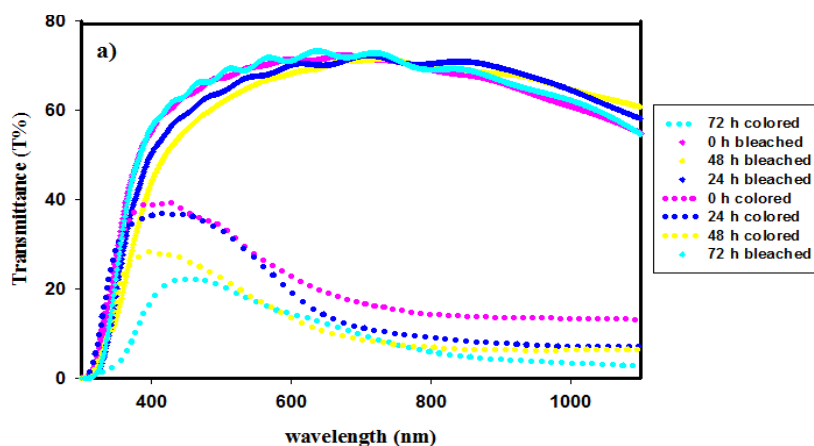
۳.۳. نتایج مطالعه خواص اپتیکی لایه‌ها

طیف عبور اپتیکی لایه‌های اکسید تنگستن روی زیرلایه FTO در شکل ۷ نشان داده شده است. این شکل تغییرات عبور اپتیکی را برای نمونه‌هایی با ماندگاری ۰h تا ۷۲h، در دو حالت رنگی و بی‌رنگ نشان می‌دهد. تغییر رنگ لایه در طول آزمایشات الکتروشیمی به دلیل ورود / خروج بار است. با توجه به این شکل می‌توان دریافت که با افزایش زمان ماندگاری محلول میزان تغییر عبور افزایش یافته است. زیرا مورفولوژی نمونه‌ها بیانگر این بود که با افزایش زمان ماندگاری، میزان شکاف‌های موجود در سطح نمونه افزایش یافته، بنابراین میزان مبادله بار و به دنبال آن میزان رنگی شدن نیز افزایش می‌یابد. در قله‌های آندی، بهترین جذب در بازه ۷۲۰nm تا ۱۱۰۰nm و بیشترین عبور در بازه طول موجی ۵۶۵nm تا ۶۳۰nm مشاهده شد. زیرا به دلیل ورود بار (الکترون‌ها و یون‌های لیتیم) پلارون‌های کوچک و

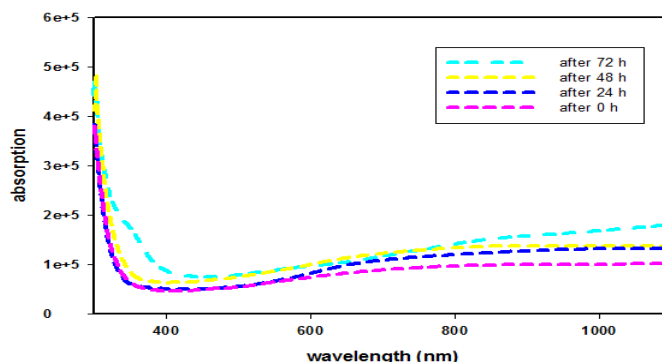
(۴) (بی رنگ) $\text{NiO}_x + y\text{Li}^+ + ye^- \leftrightarrow \text{Li}_y\text{NiO}_x$ (قهوه‌ای تیره)
امروزه قطعات الکتروکرومیک ساخته شده از دو ماده الکتروکرومیک اکسید تنگستن و اکسید نیکل به دلیل ویژگی مکملی که از خود نشان می‌دهند، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. بنابراین با توجه به این که اکسید تنگستن یک ماده الکتروکرومیک کاتدی و اکسید نیکل الکتروکرومیک آندی است، بنابراین در اثر اعمال ولتاژ هردو به طور هم زمان رنگی می‌شوند که این امر باعث افزایش، میزان تغییرات عبور و بازده رنگی نمونه می‌شود [۱۰ و ۱۷].

۳.۴. نتایج مطالعه ساختاری سطح لایه‌ها (XRD, FESEM)

به منظور مطالعه مورفولوژی سطح لایه‌ها از تصاویر SEM آنها استفاده شده است. شکل‌های (۴ و ۵) تصاویر SEM حاصل از این نمونه‌ها را برای زمان‌های ماندگاری ۰، ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت نشان می‌دهد. هدف ما از تهیه تصاویر SEM بررسی فرایند تشکیل شکاف‌ها و ایجاد خوشه‌هایی با تراکم بیشتر برای رسیدن به بازده رنگی بالاتر و زمان پاسخ کوتاه‌تر است. لذا شرایط رشد نمونه‌ها به کمک تصاویر SEM تهیه شده، قابل مقایسه با یکدیگر بوده و حالت بهینه رشد برای رسیدن به حداکثر بازده، از روی تصاویر SEM به دست می‌آید. به همین دلیل مقایسه نسبی فراوانی و ابعاد خوشه‌ها و نیز اندازه شکاف‌ها برای نتیجه‌گیری کفایت می‌کند. در شکل ۵ به وضوح مشاهده می‌کنیم که با افزایش ماندگاری محلول میزان تراکم خوشه‌ها بیشتر می‌شود. حضور این تراکم‌ها باعث بیشتر شدن



شکل ۷. (رنگی در نسخه الکترونیکی) طیف عبوری برای لایه‌های با ماندگاری ۰ تا ۷۲ ساعت، در دو حالت رنگی و بی‌رنگ، در بازه طول موجی ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر.



شکل ۸. (رنگی در نسخه الکترونیکی) تغییرات ضریب جذب برحسب طول موج (nm) برای لایه‌های نازک WO₃ در حالت رنگی، با ماندگاری ۰ تا ۷۲ ساعت پس از تهیه محلول.

نمونه با ماندگاری ۷۲ ساعت مشاهده شده است.

گاف نواری غیرمستقیم نمونه‌ها با رسم شیب نمودار $(\alpha h\nu)^{-1/2}$ برحسب طول موج و تقاطع (۲۱) آن با محور افقی مطابق رابطه (۶) به دست آمد (شکل ۹):

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_g) \quad (6)$$

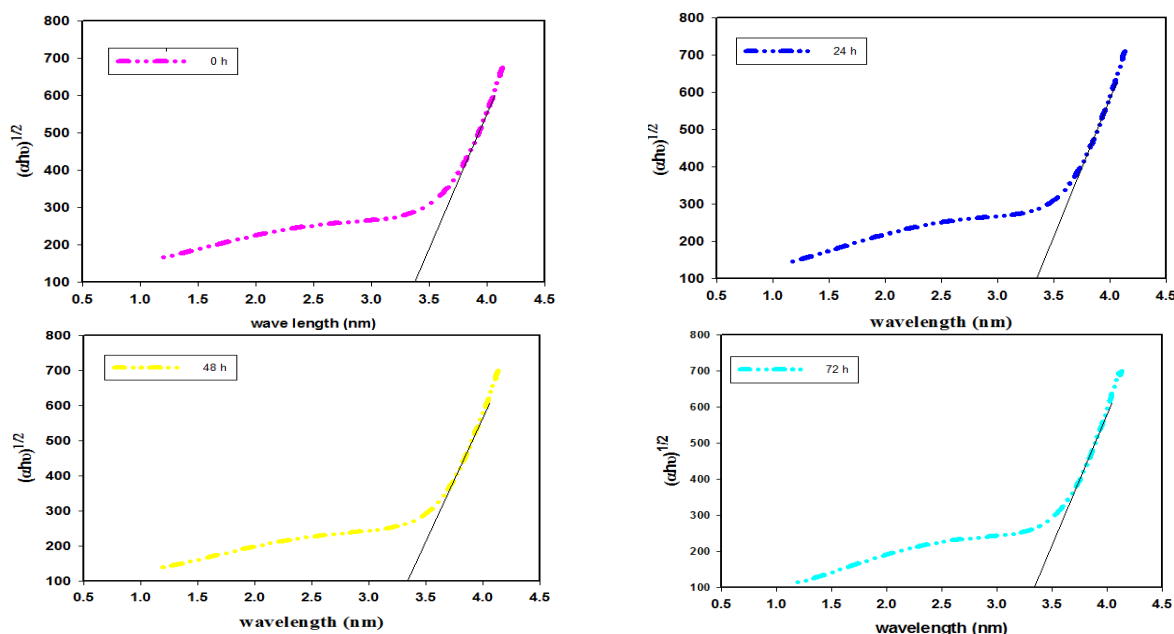
که در این رابطه E_g انرژی گاف نواری بین بالاترین قسمت نوار ظرفیت و انتهای پایینی نوار رسانش، $h\nu$ انرژی فوتون، α ضریب جذب و توان $1/2$ بیانگر گاف نواری غیرمستقیم می‌باشد [۲۱]. مشاهده می‌کنیم که با افزایش ماندگاری محلول، تراکم خوشه‌ها و میزان شکاف‌ها افزایش می‌یابد. بنابراین الکترون‌های بیشتری می‌توانند از طریق شکاف‌ها وارد شوند، در نتیجه گاف انرژی اندکی باریک‌تر می‌شود به طوری که برای نمونه‌ای با ماندگاری ۲۴ ساعت، 3.35 eV ، برای ۴۸ ساعت، 3.33 eV و برای ماندگاری ۷۲ ساعت، 3.24 eV به دست آمد.

الکترون‌های آزاد درود، شکل می‌گیرند [۹]، که باعث می‌شود تا جذب در این ناحیه اتفاق بیفتد، این حالت‌ها، حالت‌های رنگی نامیده می‌شوند. گرچه در قله کاندی به دلیل خروج بار، جذب در ناحیه طیف الکترومغناطیسی ظاهر می‌شود.

میانگین ضخامت نمونه‌های اندازه‌گیری شده توسط ضخامت‌سنج در حدود 200 nm به دست آمد. با اطلاع از داده‌های طیف عبوری نمونه‌ها در حالت رنگی (T) و مقادیر ضخامت نمونه‌ها (t)، می‌توان ضریب جذب را با استفاده از رابطه (۵) محاسبه نمود:

$$\alpha = \left(-\frac{1}{t}\right) \ln T \quad (5)$$

و شکل ۸ نیز نمودار ضریب جذب چهار نمونه را بر حسب طول موج نشان می‌دهد. با توجه به این شکل مشاهده می‌کنیم که با افزایش ماندگاری محلول، میزان ضریب جذب در حالت رنگی افزایش می‌یابد به طوری که بالاترین ضریب جذب برای



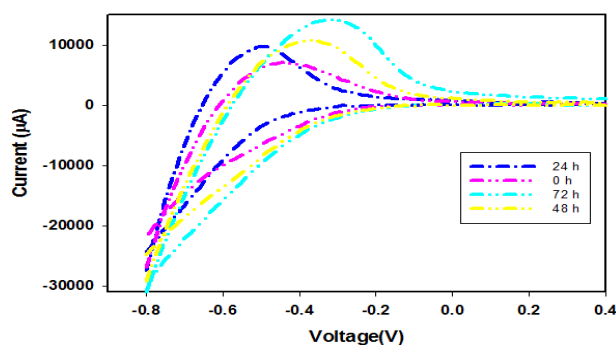
شکل ۹. نمودار $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بر حسب طول موج (nm) برای نمونه WO_3 با ماندگاری (الف) ۲۴ h، (ب) ۴۸ h، (ج) ۷۲ h پس از تهیه محلول.

الکتروکرومیک اتفاق می افتند بستگی دارد. با توجه به این شکل می توان دریافت که با ماندگاری محلول از ۰ تا ۷۲ ساعت، فعالیت های الکتروشیمیایی و تغییرات فیزیکی در لایه و به دنبال آن مساحت منحنی CV، افزایش می یابد. زیرا با افزایش زمان ماندگاری محلول، میزان ذرات و شکاف های موجود در سطح نمونه بیشتر می شود، بنابراین میزان مبادله بار و به دنبال آن میزان رنگی شدن نمونه ها نیز افزایش می یابد. از آنجا که مساحت چرخه ولتامتری، نشان دهنده میزان بار مبادله شده و میزان ظرفیت شارژ نمونه است، پس افزایش ماندگاری محلول باعث افزایش ظرفیت شارژ، بیشتر شدن مقدار بار مبادله شده و بهبود بازده رنگی نمونه می شود.

با استفاده از طیف عبوری نشان داده شده در شکل ۷، می توان تغییر چگالی اپتیکی و بازده رنگی نمونه ها را با استفاده از رابطه (۷) محاسبه کرد:

$$CE(\lambda) = \eta = \frac{\Delta OD(\lambda)}{q} = \frac{\log \frac{T_b}{T_c}}{q} \quad (7)$$

که در این معادله T_b و T_c به ترتیب معرف میزان عبور نمونه در حالت بی رنگ و رنگی است و $\Delta OD(\lambda)$ نشان دهنده تغییر



شکل ۱۰. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودار CV لایه های WO_3 با ماندگاری ۰ h تا ۷۲ h با آهنگ روبش 50 mv/s پس از ۳ چرخه.

۳.۴. مطالعه نتایج ویژگی های الکتروکرومیکی لایه ها با

استفاده از منحنی ولتامتر چرخه ای

با استفاده از دستگاه الکتروشیمیایی، منحنی ولتامتر چرخه ای (CV) را برای لایه های اکسید تنگستن با ماندگاری ۰ h، ۲۴ h، ۴۸ h و ۷۲ h، در شکل ۱۰ نشان داده ایم. بهترین بازه پتانسیلی در بازه بین -800 تا 400 میلی ولت به دست آمد. چرخه ولتامتری، حاکی از برگشت پذیری ولتاژ اعمال شده و یا فرآیند رنگی شدن و بی رنگ شدن در لایه های الکتروکرومیک است. مساحت منحنی ولتامتر چرخه ای، ارتفاع و موقعیت قله های آند و کاتد به فرایندهای الکتروشیمیایی که در لایه های

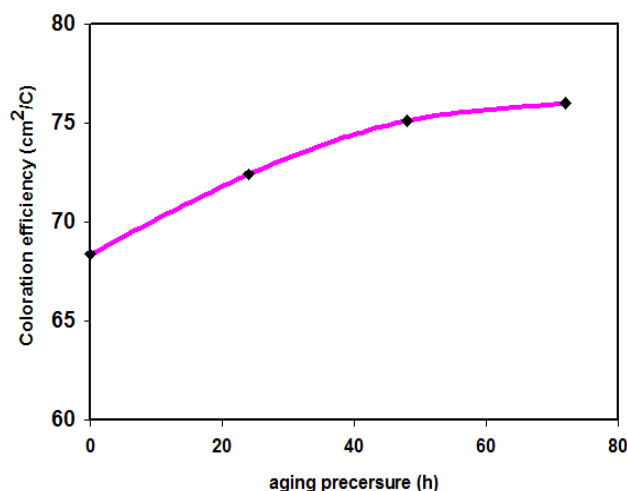
۱. Bleached

۲. Colored

الکترولیت لیتیم بازده رنگی $40 \text{ cm}^2/\text{C}$ را مشاهده کردند [۲۵]. مقایسه‌ها نشان داد که تغییرات عبور و بازده رنگی لایه‌های اکسید تنگستن لایه‌نشانی شده با استفاده از این روش بیشتر از مقادیر حاصله با استفاده از روش‌های شیمیایی دیگر گزارش شده است [۲۶ و ۲۷].

۴. نتیجه‌گیری

در این مقاله ما با موفقیت توانستیم، تغییرات عبور نوری زیاد و بازده رنگی بالایی را برای لایه‌های نازک اکسید تنگستن به روش الکتروانباشت و در طول موج ۶۳۳ نانومتر به دست آوریم، و مشاهده کردیم که در بین تمام لایه‌های اکسید تنگستن لایه‌نشانی شده، بیشترین تغییرات عبور ($\Delta T = 6.8/55\%$) و بالاترین بازده رنگی ($\eta = 78 \text{ cm}^2/\text{C}$) در زمان ماندگاری ۷۲ ساعت به دست آمد. طیف XRD نمونه اکسید تنگستن نشان دهنده ساختار آمورف برای این لایه است. مورفولوژی سطح لایه‌ها بیانگر این بود که با افزایش ماندگاری محلول، تراکم خوشه‌ها و نیز میزان شکاف‌ها افزایش می‌یابد. استفاده هم‌زمان از این دو لایه الکتروکرومیک (اکسید تنگستن و اکسید نیکل) در قطعه ساخته شده، با اعمال اختلاف پتانسیل مناسب باعث می‌شود که میزان تغییر عبور در قطعه الکتروکرومیک خیلی بیشتر از حالتی باشد که تنها از یک لایه الکتروکرومیک استفاده شده است، و به عنوان یک قطعه، از پتانسیل کاربردی مناسبی برای استفاده در پنجره‌های هوشمند برخوردار است. قطعه الکتروکرومیک ساخته شده به مدت ۵/۸۶ ثانیه رنگی و پس از مدت زمان ۳/۳۴ دقیقه بی‌رنگ می‌شود.



شکل ۱۱. نمودار بازده رنگی برحسب زمان ماندگاری محلول.

چگالی اپتیکی مواد در طول موج λ است که از بار منتقل شده در واحد سطح حاصل می‌شود [۱۶].

شکل ۱۱ بازده رنگی را برای زمان‌های ماندگاری ۰h، ۲۴h، ۴۸h و ۷۲h نشان می‌دهد. مشاهده می‌کنیم که با افزایش ماندگاری محلول، بازده رنگی نمونه‌ها افزایش یافته است. مقادیر موجود در این شکل نشان می‌دهد که بهترین بازده رنگی پس از ماندگاری ۷۲ ساعت در ناحیه مری (طول موج ۶۳۳ nm) مشاهده شد. چوی و همکارانش برای لایه‌های هیبریدی WO₃ / پلی اکریلیک اسید، بازده رنگی $40 \text{ cm}^2/\text{C}$ را مشاهده کردند [۲۲]. اشیریت نیز برای لایه‌های WO₃ لایه‌نشانی شده به روش تبخیر در خلأ، تغییر عبور ۴۵٪ را در ناحیه مری به دست آوردند [۲۳]. بازده رنگی لایه‌های اکسید تنگستنی که از الکترولیت $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ به روش الکتروانباشت در ولتاژ ۰/۴۶ V - لایه‌نشانی شده در طول موج ۶۳۳ nm، $66 \text{ cm}^2/\text{C}$ به دست آمد [۲۴] و برزنسینسکی برای لایه‌های اکسید تنگستن مزوپروز در

مراجع

1. C M Lampert, *Materials Today* **7** (2004) 28.
2. S K Deb, "Handbook of Inorganic Electrochromic Materials", *Appl. Opt. Suppl.* **3** (1969) 192.
3. P M S Monk, S P Akhtar, J Boutevin, and J R Duffield, *Electrochimica Acta* **46** (2001) 2091.
4. C G Granqvist, P C Lansaker, N R Mlyuka, G A Niklasson, and E Avendano, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93** (2009) 2032.
5. J N Yao, P Chen, and A Fujishima, *J. Electroanal. Chem.* **406** (1996) 223.

17. A Georg and A Georg, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93** (2009) 1329.
18. J Nagai, T Kamimori, and M Mizuhashi, "Transmissive Electrochromic Device", *Proc. SPIE*, **502** (1984) 59.
19. A Nemetz, A Temmink, K Bange, S C De Torresi, C Gabrielli, R Torresi, and A Hugot-Le Goff, *Solar Energy Mterials and Solar Cells* **25** (1992) 93.
20. 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, and P S Patil, *Applied Surfaced Science* **257** (2011) 2647.
21. D Calloway, *Chemical Education* **74**, 7 (1997) 744.
22. J H Choy, Y I Kim, B W Kim, N G Park, G Campet, and J D Grenier, *Chemistry of Materials* **12** (2000) 2950.
23. P V Ashrit, *Thin Solid Films* **385** (2001) 81.
24. T Pauporte, *Electrochemical Society* **149** (2002) C539.
25. T Brezesinki, D F Rohlfing, S Sallard, M Antonietti, and B M Smarsly, *Small* **2**, 10 (2006) 1203.
26. W Cheng and E Baudrin, B Dunn, and J I Zink, *Materials Chemistry* **11** (2001) 92.
27. S Badilescu, P V Ashrit, *Solid State Ionics* **158** (2003) 187.
6. J Vondrák, M Sedlaríková, and T Hodal, *Electrochimica Acta* **44** (1999) 3067.
7. F F Ferreira, M H Tabacniks, M C A Fantini, I C Faria, and A Gorenstein, *Solid State Ionics* **86-88** (1996) 971.
8. J Scarminio, A Urbano, and B J Gardes, and Gorenstein, *J. Mater. Sci. Letters* **562** (1992) 11.
9. S K Deb, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **92** (2008) 245.
10. <http://www.sage4ec.com> (Date accessed: 10 Feb 2012).
11. H Eshghi, A Z Biaram, and M Adelifard, *Modern Physics Letters B* **25** (2011) 1473 .
12. M Giannouli and G Leftheriotis, *Solar Energy Materials and Solar Cell* **95** (2011) 1932.
13. G. Leftheriotis and P Yianoulis, *Solid State Ionics* **179** (2008) 2192.
14. X H Xia, J P Tu, J Zhang, X L Wang, W K Zhang, and H Huang, *Solar Energy Material and Solar Cells* **92** (2008) 628.
15. H Huang, J Tian, W K Zhang, Y P Gan, X Y Tao, X H Xia, and J P Tu, *Electrochimica Acta* **56** (2011) 4281.
16. C G Granqvist, "Handbook of Inorganic Electrochromic Materials", Amsterdam, Elsevier (2002).