بهبود رفتار ترشوندگی سل حاوی تنگستن برای تهیه لایه‌های نازک اکسید تنگستن

محمد علی بهره‌ور*، یداله گنج خانلو، محمود کاظم‌زاد، هوشنگ عزیزی

پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده نیمه هادیها، کرج، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۳/۲/۱۴، **تاریخ دریافت نسخهٔ اصلاح شده:** ۱۳۹۳/۱۲/۳، **تاریخ پذیرش قطعی:** ۱۳۹۳/۱۲/۳

چکیده: در این کار لایه‌های اکسید تنگستن بر روی الکترود شفاف اکسیدی و همچنین شیشه نوری با استفاده از روش فروبری در سُل‌های پایه آبی و الکلی آماده و سپس در ۴۰۰ درجه عملیات حرارتی گردیدند. ترشوندگی لایه‌های مورد استفاده توسط سُل‌های آماده شده نیز با مشاهدات چشمی و تصویربرداری بررسی شد. لایه‌های آماده شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش اشعه X و همچنین ولتامتری چرخه‌ای در محلول اسیدسولفوریک مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج نشان می‌دهد که زیرلایه‌های مورد استفاده توسط سُل‌های آبی آماده شده، ترشوندگی نامطلوبی دارند در حالی که سل‌های پایه آبی - الکلی به خوبی دو زیر لایه مورد استفاده را تر می‌کنند. ترشوندگی زیر لایه حین خشک کردن در صورت استفاده از اتانول در سل‌های مخلوط آبی - الکلی کاهش می‌یابد این مشکل با استفاده از یک الکل سنگین (لوریک الکل) مرتفع گردید که این کار به عنوان روش بهینه تهیه سل برای لایه نشانی اکسید تنگستن با استفاده ازاسید هیدروکسی تنگستیک تهیه شده از پیش‌ماده سدیم تنگستات تعیین گردید. نتایج نشان می‌دهد که حضور لوریک الکل اندازه دانه‌ها و بلورک‌ها را از حدود ۴۰ نانومتر تا زیر ۲۰ نانومتر کاهش می‌دهد و فاز لایه نیز از مونوکلینیک به تریکلینیک تبدیل می‌شود. داده‌های ولتامتری چرخشی نیز خواص بهبود یافته الکتروکرمیک لایه اکسید تنگستن آماده شده را تایید می‌کند.

کلمات کلیدی: اکسید تنگستن، الکتروکرومیزم، سل- ژل، ترشوندگی، لایه نازک.

On the substrate wettability of a tungsten sol for the preparation of WO_3 thin films

Mohammad Ali Bahrevar*, Yadolah Ganjkhanlou, Mahmood Kazemzad, Houshang Azizi

Materials and Energy Research Center, Semiconductor dept, Karaj, Iran

Abstract: In this work, WO_3 thin films have been deposited on optical glass and transparent conducting oxide substrates using aqueous and organic sols by means of dip coating followed by post annealing at 400 ^oC. The wetting of applied substrates by the prepared sol has been simply studied by observation and photography. The prepared thin films were also studied by various techniques including scanning electron microscopy, X-ray diffraction, and cyclic voltammetry in H_2SO_4 solution. The results showed that aqueous sols showed undesired wetting while aqueous-alcoholic sols could splendidly wet both glass and TCO substrates. However, the use of ethyl alcohol resulted in the degradation of the films during the drying process whereas this problem could be overcome by the introduction of heavy alcohols.Aqueous-alcoholic sols prepared from Lauryl Alcohol andperoxytungstic acid which was previously synthesized from sodium tungstate precursors were optimized as the dipping sol. Results showed that the presence of Lauryl alcohol reduces the size of the crystallites and grains in the prepared thin films. The monoclinic phase of $WO_3$was transformed to triclinic phase by the addition of Lauryl alcohol to the prepared sol. The cyclic voltametery analyses also verified the improved electrochromic properties of the prepared layers in the presence of Lauryl alcohol.

Keywords: Tungsten oxide, Sol-Gel, wetting, thin films.

*عهده‌دار مکاتبات

نشانی: کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده نیمه هادیها،

تلفن: ۰۹۱۲۱۰۵۵۴۹۳، دورنگار: ۶۲۸۰۰۳۰ ۰۲۶۲، پیام‌نگار:mabahrevar@gmail.com

۱– مقدمه

الکتروکرومیزم تغییر برگشت‌پذیر رنگ مواد با اعمال پتانسیل می‌باشد. الکتروکرومیزم در اکسیدتنگستن با تغییر رنگ آن طی وارد و خارج شدن یون‌ها و یا الکترون‌ها اتفاق می‌افتد که طی معادله (۱) نشان داده شده است [۱, ۲].

معادله (۱) $WO_3 + xe^- + M^+ \leftrightarrow M_xWO_3$ (آبی)

که کاتیون M^+ می‌تواند H^+، Li^+، Na^+، K^+ و ... باشد و مقدار X می‌تواند بین ۰ تا ۱ تغییر کند.

اکسید تنگستن یک نیمه‌هادی نوع n با گاف انرژی غیرمستقیم می‌باشد که به دلیل خواص فوق‌العاده آن برای کاربردهای الکتروکاتالیستی، فوتوکاتالیستی [۳]، سنسورهای گازی [۴] و الکتروکرومیزم [۵, ۶] بسیار مناسب است.

. گاف انرژی آن بین ۲/۴–۲/۸eV می‌باشد بنابراین برای کاربردهای فوتوکاتالیستی به دلیل همخوانی گاف انرژی آن با طیف انرژی نور مرئی در مقایسه با TiO_2 مناسب‌تر می‌باشد [۷]. تاکنون بیشترین مطالعه برای کاربردهای الکتروکرومیزم بر روی اکسید تنگستن صورت گرفته است و شرکت‌های بزرگی مانند شرکت اتومبیل سازی فورد از اکسیدتنگستن برای آماده سازی پنجره‌های هوشمند در اتومبیل‌های لوکس به شکل صنعتی استفاده کرده‌اند. روش‌های متفاوتی برای آماده سازی لایه‌های اکسید تنگستن گزارش شده است در این میان یکی از روش‌هایی که قابلیت تولید اکسید تنگستن نانوساختار با تخلخل کنترل شده را دارد استفاده از روش سل–ژل می‌باشد [۸]. با ایجاد تخلخل با اندازه و توزیع کنترل شده می‌توان لایه اکسید تنگستن را باسطح ویژه بسیار بالا بدون از دست دادن خواص اپتیکی آن آماده کرد. الکتروکرومیزم با سطح ویژه مواد ارتباط دارد و با افزایش سطح ویژه، مسیر نفوذ یون‌ها برای رنگی شدن کوتاه شده و ساختار کمتر تخریب می‌شود و زمان رنگی شدن و روشن شدن کوتاه شده و طول عمر افزایش می‌یابد. هدف کار حاضر در واقع پیدا کردن یک پروسه بهینه برای لایه نشانی اکسید تنگستن یکنواخت بر روی زیر لایه‌های الکترودهای شفاف (معمولاً لایه اکسید قلع آلاییده شده با فلوئور یا لایه اکسید ایندیم آلاییده شده با قلع) می‌باشد. باید در نظر داشت که گرچه مقاله‌های زیادی تهیه لایه اکسید تنگستن را به روش سل–ژل و فروبری گزارش کرده‌اند ولی با وجود مزایای روش سل–ژل این روش مشکلاتی از قبیل زمان پروسه طولانی، قیمت نسبتاً بالاتر مواد اولیه، انقباض بسیار زیاد طی خشک کردن، در نتیجه ترک و غیریکنواختی در محصول نهایی و وجود گروه‌های آلی و هیدروکسیل در محصول نهایی از این دسته می‌باشند [۹]. در این کار سعی شده است تا کیفیت، یکنواختی و تکرارپذیری پوشش آماده شده با افزایش ترشوندگی زیرلایه با سل آماده شده بهبود یابد.

اکسید تنگستن هیدراته معمولاً محصول روش سل–ژل می‌باشد و عملیات حرارتی بعدی برای رسیدن به اکسید تنگستن لازم می‌باشد. مطالعاتی که توسط Senato و همکارانش [۸] توسط تکنیک طیف‌سنجی رامان بر روی محصول اولیه حاصل از سل–ژل و تاثیر عملیات حرارتی بر آن انجام داده‌اند، نشان می‌دهد که اکسید تنگستن هیدراته کریستاله در محصول اولیه فرایند سل–ژل وجود دارد ولی این فازهای کریستاله را نمی‌توان به شبکه کریستالی هیدراته اکسید تنگستن ارتباط داد. پیک‌های رامان مربوط به اکسید تنگستن هیدراته حتی در بالای ۳۰۰ درجه وجود دارند در حالی که بعد از ۴۰۰ درجه کاملاً حذف شده و فاز اکسید تنگستن مونوکلینیک به راحتی قابل تشخیص است. پیش‌ماده‌های نسبتاً وسیعی برای تولید سل در دسترس است ولی اسیدتنگستیک و اسید پرواکسی تنگستیک دو محلول پرکاربرد برای تهیه سل می‌باشند.

معمولاً از اسیدی کردن سدیم تنگستات برای تهیه اسید تنگستیک [۱۰, ۱۱] استفاده می‌شوند. اسیدپروکسی تنگستیک [۱۲–۱۵] از حل کردن تنگستن فلزی در آب اکسیژنه تهیه می‌شود [۱۶]. این فرایند یک پروسه گرمازا بوده و ممکن است نیاز به کاهش دما باشد که کمپلکس $[WO_2(O_2)H_2O].nH_2O$ بعد از حل کردن حاصل می‌شود [۱۷]. با زمان دادن به اسید تنگستیک ذرات بلورین $WO_3.nH_2O$ تشکیل می‌شوند. از سوی دیگر ژلاسیون اسید پرواکسی تنگستیک با افزایش دما یا افزودن اسیدهای آلی در ۵۰ تا ۶۰ درجه شروع می‌شود که در نهایت منجر به تشکیل $WO_3.nH_2O$ می‌شود [۱۸].

مورفولوژی WO_3 توسط روش سل–ژل می‌تواند با استفاده از کنترل نحوه ورود پیش‌ماده‌ها و پروسه زمان‌دهی (ژلاسیون) به سمت دلخواه تغییر داده شود. Breedon و همکارانش [۱۶] به تازگی یک روش جدید برای تهیه

اسیدتنگستیک از Na_2WO_4 و HNO_3 با استفاده از کنترل جریان این دو به جای هم زدن محلول این دو گسترش داده‌اند و ساختار صفحه‌ای مانند در سرعت جریان‌های بسیار پایین بدست آورده‌اند رطوبت نیز در طی ژلاسیون و زمان‌دهی نقش شگرفی بر مورفولوژی دارد و ساختار متخلخل‌تری در محیط‌های مرطوب قابل دسترس است.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مشخصات مواد اولیه

بیشتر مواد اولیه استفاده شده محصول شرکت Merck می‌باشد. جدول (۱) مشخصات این مواد را نشان می‌دهد.

۲-۲- نحوه تهیه سل برای لایه نشانی

در ابتدا سدیم تنگستات در آب پخش گردیده و سپس با افزودن محلول ۱ مولار حاوی نسبت ۱ به ۱ اسید کلریدریک و نیتریک با استفاده از جایگزینی کاتیونی محتوی سدیم پیش‌ماده حذف گردیده و هیدروژن جایگزین آن گردید. در این مرحله رنگ پودرهای سدیم تنگستات معلق در آب از سفید به زرد کمرنگ تغییر می‌یابد. رسوبات زرد رنگ حاصل پس از چندین بار با دکانته کردن محلول بالایی و اضافه کردن آب مقطر شستشو داده شد تا درنهایت pH محلول به محدوده خنثی (بالای ۶) برسد. در مرحله بعد باید اسید هیدروکسی تنگستیک آماده شده به روش فوق، در یک محلول حل شود تا بتوان از آن در مراحل بعدی روش سل-ژل استفاده کرد. در این مرحله دو مسیر ممکن می‌باشد : اول این‌که اسید هیدروکسی تنگستیک در محیط قلیایی حاوی آمونیاک به شکل آمونیوم تنگستات قابل حل می‌باشد بنابراین به سوسپانسیون حاوی ذرات اسید هیدروکسی تنگستیک آمونیاک افزوده می‌شود و دما نیز تا ۵۰ درجه سلسیوس افزایش می‌یابد که در نتیجه ذرات اسیدهیدروکسی تنگستیک کم‌کم به شکل آمونیوم تنگستات حل می‌شوند که در نهایت محلول کاملاً شفافی بدست می‌آید. محلول آبی حاصل می‌تواند برای لایه‌نشانی استفاده شود. با توجه به نتایج و دلایلی که در بخش‌های بعدی ارائه خواهد شد، سل‌های پایه آبی برای لایه نشانی روی شیشه و زیرلایه‌های دیگر مناسب نبودند و ترشوندگی نامطلوبی داشتند بنابراین برای افزایش ترشوندگی تلاش شد تا الکل به محلول آمونیوم تنگستات اضافه گردد ولی نتیجه دیگری که از انجام این کار بدست آمد در ادبیات علمی این زمینه کمتر مورد توجه قرار گرفته است. افزودن اتانول به عنوان یک الکل برای افزایش ترشوندگی باعث رسوب سفید آمونیوم تنگستات می‌شود، به عبارت دیگر الکل‌ها و بخصوص اتانول به عنوان ضدحلال آمونیوم تنگستات عمل می‌کنند. حتی افزودن سورفکتانت‌هایی مانند پلی‌اتیلن‌گلیکول نیز با زمان کمی طولانی‌تر اثر مشابهی دارند، بنابراین بهبود ترشوندگی با الکل‌ها و سورفکتانت‌ها در سل‌های آمونیوم تنگستاتی امکان‌پذیر نمی‌باشد. با لایه نشانی این سل به روش فروبری عملاً قطرات و جزیره‌هایی روی زیر لایه شیشه‌ای تشکیل شد که نشان از عدم ترشوندگی مناسب بود. تلاش گردید تا ضد حلال (antisolvent) بودن الکل به عنوان یک روش برای لایه نشانی استفاده گردد بدین ترتیب که زیرلایه شیشه‌ای به محلول آمونیوم تنگستات آغشته و سپس به سرعت در اتانول فرو برده شد تا رسوب آمونیوم تنگستات بر روی زیرلایه شیشه‌ای

جدول ۱. مشخصات مواد اولیه به کار رفته در این تحقیق.

Name	Molar mass g/mol	Densityg/cm³(20 °C)	Form
$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	۲۵۵	۴,۱۸	solid
W filament	۱۸۳,۸۴	۱۹,۲۵	solid
Ammonia	----	۰,۹۱	liquid
Poly Ethylene Glycol	----	۲۰۰۰	Solid
Oxalic acid	۹۰,۰۳	۱,۹۰	Solid
Lauryl alcohol	۱۸۳,۳۴	۰,۸۳۱	solid
Ethanol	۴۶,۰۶	۰,۷۸	Liquid

تشکیل شود که با عملیات حرارتی به اکسید تنگستن تبدیل شد ولی نتایج منجر به تشکیل یک لایه غیریکنواخت و با ناهمواری بسیار بالا بود. البته این روش می‌تواند برای گسترش روش‌هایی همچون میکروامولسیون برای تولید نانوذرات اکسید تنگستن با مورفولوژی کاملاً کروی و محدوده باریک توزیع اندازه ذرات استفاده گردد ولی با توجه به نتایج برای لایه نشانی روش مناسبی نیست.

مسیر دیگر برای حل کردن اسید هیدروکسی تنگستیک استفاده از اسیدهای آلی مانند اسیداگزالیک است. اضافه کردن اسیداگزالیک به سوسپانسیون حاوی اسید هیدروکسی تنگستیک باعث حل شدن آن به شکل کمپلکس می‌شود که محلول حاصل می‌تواند برای لایه‌نشانی استفاده شود. خوبی محلول آماده شده در این مرحله این است که اضافه کردن الکل‌ها (مانند اتانول) و سورفکتانت‌ها (مانند PEG) باعث رسوب در آن نمی‌شود و می‌توان ترشوندگی را با آنها بهبود داد. نتایج مشاهدات نشان می‌دهد که اضافه کردن الکل‌ها مانند اتانول بهتر از PEG ترشوندگی را بهبود می‌دهد ولی مشکل در زمان خشک شدن به وجود می‌آید. درحین خشک شدن، الکل‌های سبک مانند اتانول زودتر از آب تبخیر شده که باعث کاهش تر شوندگی حین خشک شدن و کم کم قطرات مجزایی تشکیل و درنهایت لایه مناسبی تشکیل نمی‌شود. برای حل این مشکل با توجه به تبخیر زودتر الکل‌های سبک، الکل سنگین‌تری مانند لوریک الکل را انتخاب کردیم که دیرتر از آب تبخیر شده و لذا ترشوندگی حین لایه نشانی حفظ شود. در نهایت این مسیر به عنوان روش بهینه برای لایه نشانی تعیین گردید.

۲-۳- روش‌های شناسایی و بررسی نمونه‌ها

لایه‌های آماده شده با استفاده از تکنیک‌های پراش اشعه X، مشاهدات چشمی، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی FE-SEM و همچنین سنجش‌های الکتروشیمیایی بررسی گردیدند. پراش اشعه X با استفاده از پراش‌سنج Philips DW3710 با تابش Cu Kα و ولتاژ و آمپراژ به ترتیب ۵۰ kV و ۲۵۰mA و در محدوده 2θ، ۵–۷۰ درجه ثبت گردید. همچنین از دستگاه ZEISS برای ثبت تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با بیم الکترونی ۳۰ kV و طیف نگار تفکیک انرژی (EDS) و برای بررسی‌های الکتروشیمیایی نیز دستگاه Ivium Stat استفاده شد. برای بررسی‌های الکتروشیمیایی و الکتروکرومیزم لایه WO_3 آماده شده بر روی الکترود شفاف در محلول ۱ مولار H_2SO_4 قرار گرفت و ولتامتری چرخه‌ای در محدود ۰/۱ تا -۰/۶ ولت و با سرعت ۵۰ mV/S ثبت گردید. در اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی با سیستم ۳ الکترودی الکترود مرجع Ag/AgCl، الکترود کاری لایه و الکترود کمکی (مقابل) از جنس پلاتین بود.

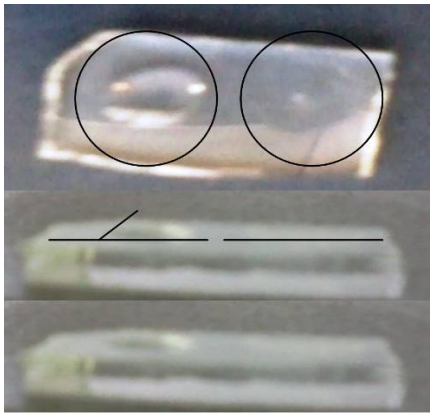
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی لایه نازک اکسید تنگستن بر روی زیرلایه شیشه‌ای و ITO

مشاهدات چشمی لایه‌های نشانده شده با استفاده از سل آبی آمونیوم تنگستات و همچنین سل حاوی کمپلکس اسید اگزالیک با اسید تنگستیک و افزودنی لوریک الکل نشان می‌دهد که لایه حاصل از سل آبی آمونیوم تنگستات کاملاً غیریکنواخت است در حالی که لایه‌های حاصل از لایه‌نشانی با استفاده از سل حاوی کمپلکس اگزالیک کاملاً یکنواخت می‌باشد دلیل اصلی عمدتاً به تر شوندگی زیر لایه باز می‌گردد.

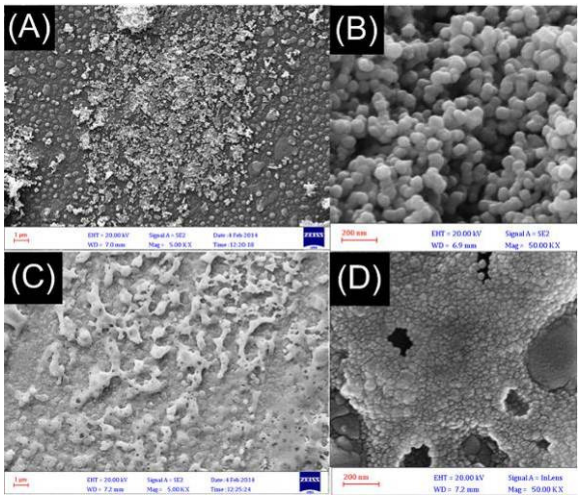
الکل‌ها یک سر قطبی و یک سر غیرقطبی دارند و می‌توانند به عنوان یک سورفکتانت عمل کرده و حلالیت بالایی نیز در آب دارند. در مقایسه با سورفکتانت‌هایی همچون PEG که معمولاً در روش سل-ژل برای بهبود ترشوندگی استفاده می‌شود وزن کمتری داشته و راحت‌تر حل می‌شوند. سل حاصل نیز یکنواخت‌تر بوده و مهمتر این‌که سوختن آنها نیز راحت‌تر است و به دلیل داشتن اکسیژن در ساختارشان، حین سوختن کمتر کربونیزه می‌شوند در حالی که لایه حاوی PEG به آسانی نمی‌سوزد و رنگ سیاه ناشی از کربونیزه شده PEG در لایه حاوی از سل‌های PEG در دمای ۴۵۰ درجه قابل مشاهده است.

شکل (۱) تصویر قطرات سل‌های آماده شده برای لایه نشانی WO_3 بر روی زیرلایه الکترود شفاف را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود زاویه تماس پس از افزودن لوریک الکل به صفر کاهش پیدا کرده درحالی که در سل بدون لوریک الکل زاویه تماس بیشتر از ۶۰ درجه بوده که نشان از ترشوندگی نامطلوب می‌باشد.



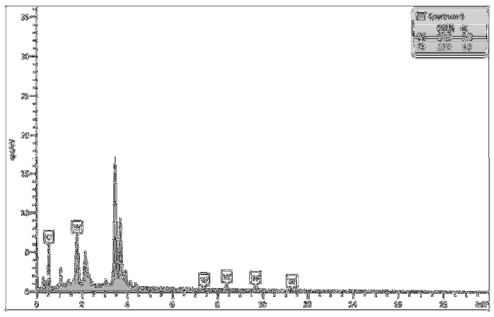
شکل ۱. ترشوندگی سل حاوی کمپلکس اگزالیک اسید با تنگستن در حضور لوریک الکل (سمت راست) و عدم حضور آن(سمت چپ).

شکل (۲) تصاویر SEM نمونه‌های لایه نازک آماده شده با استفاده از روش بهینه یعنی سل حاوی کمپلکس اسید اگزالیک با و بدون حضور لوریک الکل را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود لایه در حضور لوریک الکل یکنواخت‌تر می‌باشد درحالی که بدون حضور لوریک الکل عملاً جزیره‌هایی مجزا تشکیل شده و سطح بسیار ناصاف است. مشاهدات اولیه نیز حاکی از چسبندگی نامطلوب لایه WO_3 بدون حضور لوریک الکل می‌باشد. نکته دیگر اندازه دانه‌ها است که از حدود ۴۰–۵۰nm در نمونه آماده شده از سل بدون لوریک الکل به زیر ۲۰ nm پس از استفاده از لوریک الکل کاهش می‌یابد. تخلخل‌ها و حفراتی نیز در لایه پس از افزودن لوریک الکل مشاهده می‌شود. سوختن لوریک الکل و گازهای حاصل از آن، از رشد دانه جلوگیری کرده و حفراتی نیز در لایه ایجاد می‌کند. در محل‌هایی از تصاویر، دانه‌های درشت‌تر مشاهده می‌شوند که احتمالاً به دلیل گرمای موضعی حین سوختن در بعضی مناطق و تراکم بالاتر رشد بیشتری در این مناطق افتاده است. کاهش اندازه دانه‌ها و افزایش سطح ویژه لایه به شرطی که چسبندگی لایه کاهش نیابد برای کاربردهای الکتروکرومیزم مطلوب می‌باشد زیرا همان‌طور که در مقدمه گزارش گفته شد الکتروکرومیزم پدیده‌ای سطحی بوده و با افزایش سطح ویژه و کوتاه شدن مسیر نفوذ یون هیدروژن زمان پاسخ دهی رنگی بهبود می‌یابد. نتایج ولتامتری چرخه‌ای که در سرعت‌های مختلف ثبت گردیده موید این مطلب می‌باشد (با افزایش سرعت روبش ولتاژ ولتامتری لایه آماده شده از سل حاوی سوختن لوریک الکل محل پیک کمتر جابجا می‌شود).

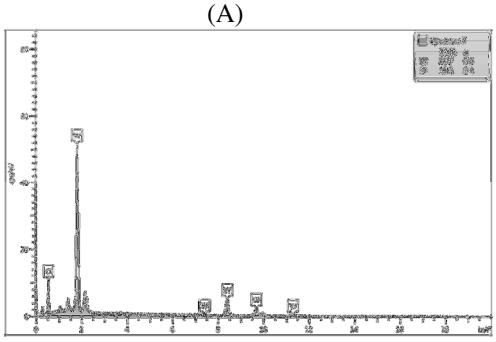


شکل ۲. تصاویر نمونه‌های لایه نازک آماده شده با استفاده از سل حاوی کمپلکس اسید اگزالیک را بدون حضور لوریک الکل (A, B)و با حضور آن (C, D).

نتایج EDS نمونه‌ها نیز در شکل (۳) مشاهده می‌شود در الگوی EDS نمونه تهیه شده از سل حاوی لوریک الکل میزان اکسیژن بیشتر و پیک‌های دیگری نیز مشاهده می‌شود که مربوط به قلع در زیر لایه الکترود شفاف می‌باشند. چون در این نمونه لایه یکنواخت بوده و ضخامت کمی دارد عناصر زیرلایه نیز مشاهده شده اند در حالی که در مورد نمونه اول چون قسمتی از لایه (که ضخامت زیادی دارد) آنالیز شده است و ترکیب شیمیایی زیر لایه مشاهده نشده است.

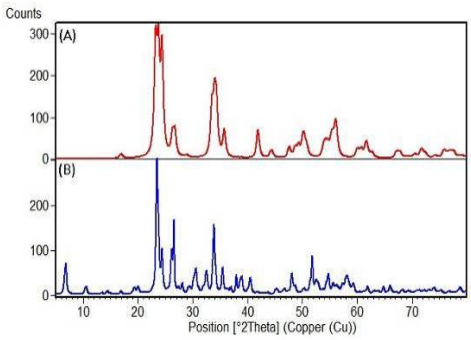


(A)



(B)

شکل ۳. الگوی طیف نگار تفکیک انرژی (EDS) نمونه‌های لایه نازک آماده شده با استفاده از سل حاوی کمپلکس اسیداگزالیک باحضور (A) و بدون حضور لوریک الکل (B).



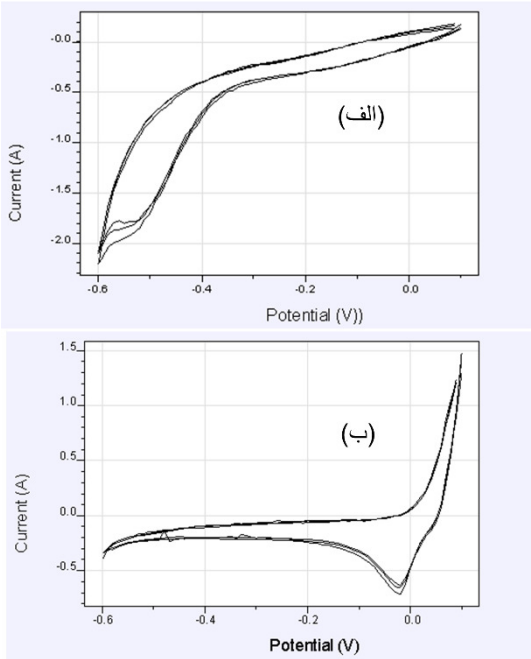
شکل ۴. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های لایه نازک آماده شده با استفاده از سل حاوی کمپلکساسید اگزالیک با حضور لوریک الکل (A) و بدون آن (B).

شکل (۴) نیز الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ها را نشان می‌دهد. نکته قابل توجه این است که تنگستن با ساختار تری- کلینیک (گروه فضایی p-1) طی پروسه به کار گرفته شده در حضور لوریک الکل حاصل می‌گردد در حالی که در عدم حضور لوریک الکل تنگستن با فاز مونوکلینیک (گروه فضایی p 1 2/m 1) تشکیل می‌شود پیک‌های مربوط به زیرلایه FTO نیز قابل مشاهده است. سایز بلورک‌ها نیز با استفاده از رابطه شرر برای نمونه‌ها محاسبه گردید که به ترتیب برابر با ۴۰ و ۱۵ نانومتر برای نمونه‌های آماده شده از سل کمپلکساسید اگزالیک بدون و با حضور لوریک الکل می‌باشد. نتایج موید این مطلب است که پایداری فازهای مختلف اکسید تنگستن به اندازه دانه‌ها در آن وابسته است و با کاهش اندازه آنها فازهای دما بالاتر در دمای اتاق پایدار می‌شوند و چنین مشاهده‌ای در سیستمها و ترکیبات دیگر نیز گزارش شده است به عنوان مثال فاز آناتاز که فاز دما بالای تیتانیا می‌باشد با کاهش اندازه ذرات و بلورک‌های تیتانیا جایگزین فاز روتایل می‌شود. در ترکیب ایتریا نیز فاز مونوکلینیک دما بالا جایگزین فاز مکعبی با کاهش اندازه بلورکها تا ۷ نانومتر می‌شود..

شکل (۵) تصویر لایه WO_3 بهینه را پس از رنگی شدن در محلول اسید سولفوریک با اعمال میدان نشان می‌دهد. تیره شدن قسمتی از لایه که در محلول قرار گرفته است به خوبی مشهود است.

شکل ۵. تصویر لایه WO_3 پس از رنگی شدن با اعمال ولتاژ در محلول اسید سولفوریک.

شکل (۶) ولتامتری چرخه‌ای لایه‌های آماده شده را در محلول اسیدسولفوریک نشان می‌دهد. حین اعمال ولتاژ منفی بر الکترود شفاف (الکترود کاری) لایه WO_3 آماده شده از سل حاوی لوریک الکل به سرعت تیره گردیدکه به دلیل نفوذ یون هیدروژن درساختار WO_3 می‌باشد درحالی که در نمونه دیگر رنگی شدن اتفاق نمی‌افتد که احتمالاً به دلیل عدم چسبندگی و تماس لایه WO_3 با زیرلایه می‌باشد. ولتاموگرام‌ها نیز چنین ایده‌ای را تایید می‌کنند. همان‌طور که مشاهده می‌شود در نمونه آماده شده از سل حاوی لوریک الکل با منفی شدن ولتاژ، جریان با شیب نسبتاً زیادی افزایش یافته و پیکی در محدوده ۰ تا ۰,۱- ولت دیده می‌شود درحالی که در نمونه دیگر چنین پیکی مشاهده نمی‌شود و پیکی که در ولتاموگرام این نمونه در ولتاژهای منفی‌تر (۰,۵ v-) دیده شد، می‌تواند به آزاد شدن گاز هیدروژن نسبت داده شود.



شکل۶. ولتامتری چرخه‌ای لایه آماده شده از سل حاوی کمپلکس اسید اگزالیک با تنگستن در الف) عدم حضور ب) حضور لوریک الکل در محلول اسید سولفوریک.

۴- نتیجه گیری

نتایج این کار نشان می‌دهد که سل‌های آبی برای لایه نشانی اکسید تنگستن بر روی شیشه و الکترود شفاف اکسیدی در روش شیمیایی مناسب نمی باشند درحالی که سل آبی-آلی آماده شده در محلول اسید اگزالیک و حاوی لوریک الکل زیر لایه شیشه‌ای و الکترود شفاف مورد استفاده را به خوبی تر می‌کند و می‌تواند برای لایه نشانی اکسید تنگستن استفاده شود. به عنوان نتیجه جانبی مشاهده گردید الکل‌ها و سورفکتانت‌ها ضدحلال (antisolvent) آمونیوم تنگستات در آب می‌باشند که این نتیجه می‌تواند به عنوان پایه برای ابداع روش‌های جدید سنتز اکسیدتنگستن مورد استفاده قرار گیرد. نتایج آنالیزها نشان می‌دهد اندازه دانه‌ها و بلورک‌ها لایه‌های نازک آماده شده به روش فروبری از سل کمپلکس اسید اگزالیک با تنگستن با افزودن لوریک الکل کاهش می‌یابد و فاز اکسید تنگستن نیز از مونوکلینیک به تری کلینیک تغییر می‌کند. داده‌های ولتامتری چرخشی نیز خواص بهتر الکتروکرومیک لایه آماده شده در حضور لوریک الکل را تایید می‌کند.

مراجع

1. Granqvist, C.G, Handbook of inorganic materials; Elsevier Science, Oxford, 1995.
2. Deb, S. K., Opportunities and Challenges in Science and Technology of WO_3 for Electrochromic and Related Applications,*Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2008, 92, 245.
3. Guo, Y., Quan, X., Lu, N., Zhao, H., Chen, S., High Photocatalytic Capability of Self-Assembled Nanoporous WO_3 with Preferential Orientation of (002) Planes,*Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41, 4422.
4. Nimittrakoolchai, O., Supothina, S., High-Yield Precipitation Synthesis of Tungsten Oxide Platelet Particle and its Ethylene Gas-Sensing Characteristic,*Mater. Chem. Phys.*, 2008, 112, 270.
5. Wang, W., Pang, Y. Hodgson, S. N. B., preparation, Preparation,Characterization and Electrochromic Property of Mesostructured Tungsten Oxide Films Via a Surfactant Templated Sol-Gel Process from Tungstic Acid,*J. Sol Gel Sci. Technol.,*2010, 54,
6. Bathe, S. R., Patil, P. S., Electrochromic Characteristics of Pulsed Spray Pyrolyzed Polycrystalline WO_3 Thin Films,*Smart Mater. Struct.,* 2009, 18
7. Santato, C., Ulmann, M., Àugustynski, J., *Photoelectrochemical Properties of Nanostructured* Tungsten Trioxide Films,*J Phys Chem B*, 2001, 105, 936.
8. Santato, C., Odziemkowski, M., Ulmann, M., Augustynski, J., Crystallographically Oriented Mesoporous WO3 Films: Synthesis, Characterization, and Applications,*J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 10639.
9. Mackenzie, J. D., Applications of the Sol-Gel Process,*J. Non Cryst. Solids,* 1988, 100, 162.
10. Bica, E., Mureşan, L. E., Barbu-Tudoran, L., Indrea, E., Popescu, I. C., opovici, E., Studies on WO_3 Thin Films Prepared by Dip-Coating Method,*Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia*, 2009, 3, 15.
11. Wang, W., Pang, Y., Hodgson, S. N. B., On Key Factors for the Fabrication of Mesoporous Tungsten Oxide Films from Tungstic Acid,*J. Sol Gel Sci. Technol.*, 2011, 58, 135.
12. Deepa, M., Saxena, T. K., Singh, D. P., Sood, K. N., Agnihotry, S. A., Spin Coated Versus Dip Coated Electrochromic Tungsten Oxide Films: Structure, Morphology, Optical and Electrochemical Properties, *Electrochim. Acta*, 2006, 51, 1974.
13. Deepa, M., Singh, P., Sharma, S. N., Agnihotry, S. A., Effect of Humidity on Structure and Electrochromic Properties of Sol-Gel-Derived Tungsten Oxide Films,*Solar Energy Mater. Solar Cells,*2006, 90, 2665.
14. Fang, Y., Sun, X., Cao, H., Influence of PEG Additive and Annealing Temperature on Structural and Electrochromic Properties of Sol-Gel Derived WO_3 Films,*J. Sol Gel Sci. Technol.,* 2011, 59, 145.
15. Srivastava, A. K., Agnihotry, S. A., Deepa, M., Sol-Gel Derived Tungsten Oxide Films with Pseudocubic Triclinic Nanorods and Nanoparticles,*Thin Solid Films,* 2006, 515, 1419.
16. Breedon, M., Spizzirri, P., Taylor, M., Plessis, J. D., McCulloch, D., Zhu, J., Yu, L., Hu, Z., Rix, C., Wlodarski, W., Kalantar-zadeh, K., Synthesis of Nanostructured Tungsten Oxide Thin Films: A Simple, Controllable, Inexpensive, Aqueous Sol-Gel Method,*Cryst. Growth Des.,* 2010, 10, 430.
17. Livage, J., Ganguli, D., Sol-Gel Electrochromic Coatings and Devices: A Review,*Solar Energy Mater. Solar Cells,*2001, 68, 365.
18. Yang, B., Zhang, Y., Drabarek, E., Barnes, P. R. F., Luca, V., Enhanced photoelectrochemical Activity of Sol-Gel Tungsten Trioxide Films through Textural Control,*Chem. Mater.,* 2007, 19, 5664.