

# اثر افزودنی‌های آلی بر خواص ساختاری و الکتروکرومیک لای‌های نازک اکسید تنگستن

معصومه شربتداران ، حسن نورکجوری ، سید محمود محاطی ، عبدالجواد نوینی روز  
پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده کشاورزی، پزشکی و صنعتی، سازمان انرژی اتمی ایران

## چکیده

اکسید تنگستن یکی از مهمترین مواد برای تهیه لای‌های نازک الکتروکروم (EC) بخصوص در ساخت صفحات نمایش الکتروکروم (ECD) می‌باشد. در این کار تحقیقاتی، لای نازک اکسید تنگستن بر روی شیشه هادی اکسید ایندیم-قلع (ITO) انباشت شد. بدین منظور مشتق اسید پراکسوتانگستیک اسید (APTA) به روش سل-ژل سنتز شده و به عنوان پیش ماده برای لای نشانی با تکنیک پوشش دهی به روش غوطه‌وری استفاده شد. از آنجا که بسطی از خواص لای‌های نازک مانند خاصیت الکتروکرومیک به ساختار میکروسکوپی فظها وابسته است، لذا جهت بهینه‌سازی لای‌ها، مقادیر جزئی اسید اگزالیک دو آب (OAD) که یک ترکیب آلی می‌باشد، در محدوده (۰-۱۰) درصد نسبت به APTA به محلول پیش ماده افزوده شد. در این مطالعه خواص ساختاری و پارامترهای مربوط به ریخت شناسی سطح لای نازک و پاسخهای الکتروکرومیک آن بررسی شده است. رفتار حرارتی APTA و شفافیت لای‌ها پس از عملیات حرارتی در دماهای مختلف و غلظتهای متفاوت از OAD بررسی شد. محوری ترکها در لای‌های نازک، همراه با خواص الکتروکرومیک خوب از لحاظ های مهم در این تحقیق می‌باشند.

واژه های کلیدی:  $WO_3$ ، الکتروکرومیک، سل-ژل، پراکسوتانگستیک اسید، قطعات الکتروکروم.

## Effect of organic additives on the morphological and electrochromic properties of $WO_3$ films

M. Sharbatdaran, H. Nourkojouri, S. M. Mohati, A. J. Novinrooz

Agricultural, Medical and Industrial Research center. Nuclear Science and Technology  
Research Institute, AEOI

**Abstract** The  $WO_3$  film is the most important material for electrochromic (EC) layer especially in electrochromic display (ECD). In this project  $WO_3$  films were deposited on indium thin oxide (ITO) glass substrates. For this purpose peroxotungstic acid derivative (APTA) was synthesized by sol-gel method and was used as a precursor solution for depositing by dip coating technique. Whereas many properties of the films, including some of the EC properties, they were dependent on microstructure of the films, were found to be modified by the addition of small amount of oxalic acid dihydrate which is an organic compound, ranging from 0% to 10% by weight in PTA solution. In this report, The morphology of the film structure, and EC response were investigated. Heat treatment of APTA and transparency of layer were carried out in different temperatures and concentrations. The findings showed that the addition of oxalic acid to the precursor solution on the films resulted in excellent EC properties without micro cracks.

**Keywords:**  $WO_3$ , Electrochromic, Sol-gel, Peroxotungstic acid, ECD's.

## مقدمه

ماده الکتروکروم، ماده ای است که با تغیریات الکتروشیمیایی مانند یک واکنش اکسیداسیون و احیاء، دارای رنگ جدیدی می شود که در نتیجه آن نوارهای جذبی جدیدی را نشان می دهد [۱]. این مواد بصورت لایه های نازک الکتروکروم در صفحات نمایشگر، پنجره های هوشمند و آینه های دبی عقب اتومبیل به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته اند. داشتن شرایط مطلوب، مانند سهولت سریع، راندمان رنگی شدن خوب، دوام طولانی، زیبایی رنگ و قیمت کم، موجب گنجاندن چربی فیلیم ها درون یک صفحه نمایشگر می گردد [۲]. یکی از مواد الکتروکروم مناسب، تری اکسید تنگستن ( $WO_3$ ) است که لایه نازک آن به روشهای مختلف فیزیکی و شیمیایی تهیه می شود [۳ و ۴]. از میان روشهای مختلف، در سالهای اخیر تکنیک سول-ژل که یک روش شیمیایی است با توجه به مزایای آن مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [۵ و ۶]. یکی از پیش ماده های مورد استفاده برای تهیه لایه نازک  $WO_3$  پراکسوتانگستیک اسید (PTA) می باشد. فیلیم های انباشته شده با PTA پس از مراحل آب زدایی، اکسید زدایی و عمل پلیمریزاسیون تبدیل به لایه نازک  $WO_3$  می شود که دارای خاصیت الکتروکروم است. اما از آنجا که پیش ماده پراکسوتانگستیک اسید در دمای اتاق پایبندی کمی دارد و حتی در دمای کمتر از ۱۰ درجه سانتیگراد نفی به سرعت به ژل تبدیل می شود، لذا با تغییرات جزئی در این پیش ماده می توان بر پایبندی آن اضافه نمود [۷]. جهت نفی به این هدف مشتق اسید PTA به نام APTA تهیه می شود که دارای قابلیت انحلال عالی در حلال های قطبی همانند اتانول و آب می باشد سپس یک اسید آلی مانند اگزالیک اسید به محلول APTA اضافه می شود.

هدف از افزودن اسید آلی مانند اسید اگزالیک به محلول APTA تهیه پیش ماده پایدار جهت تهیه لایه های

نازک با ضخامتی در محدوده (۲۵۰-۱۵۰) نانومتر می باشد که پس از انجام عملیات حرارتی در ۲۵۰ درجه سانتیگراد فیلیم های بدون ترک با خواص الکتروکرومیک عالی تهیه می شود.

## روش تحقیق

## تهیه پیش ماده محلول اسیدی پراکسوتانگستیک اسید (APTA)

ابتدا ۱۳ گرم پودر فلز تنگستن (به ابعاد ۱۰۰ میکرون و خلوص ۹۹/۹۵٪ شرکت آلدرا بیج) در ۸۰ میلی لیتر محلول پراکسید هیدروژن (خلوص ۳۰٪ شرکت مرک) به همراه ۸ میلی لیتر آب یون زدا حل شد. به دلیل گرمای بودن واکنش، به وسیله حمام آب و یخ دمای محلول واکنش را در محدوده (۱۰-۰) درجه سلسیوس کنترل کرده و پس از مدت (۲۴-۲۰) ساعت محلول کدر به رنگ سفید شیری به دست آمد. پس از فیلتراسیون، محلول بی رنگ و شفاف پراکسوتانگستیک اسید (PTA) به دست آمد. در این مرحله ۸۰ میلی لیتر اسید استیک گلاس (خلوص ۱۰۰٪ شرکت مرک) به محلول مورد نظر اضافه شد و پس از ۶ ساعت رفلاکس در دمای ۶۰ درجه سلسیوس با استفاده از دستگاه رفلاکس شیشه ای واکنش کامل شد و مایع بی رنگ و بی کوز زرد رنگی تهیه شد و سپس با انجام فرآیند خشک کردن در خلأ در محدوده دمای ۵۵-۶۰ درجه سلسیوس، اسید پراکسوتانگستیک اسید (APTA) به شکل پولکهای زرد کم رنگ به دست آمد.

## تهیه محلول پوشش دهی

ابتدا ۳ گرم APTA در ۹ میلی لیتر اتانول (بسیار خلص شرکت مرک) همراه با اعمال حرارت ۵۰ درجه سلسیوس حل نموده، سپس با استفاده از دستگاه سانتریفوژ و سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۳۰

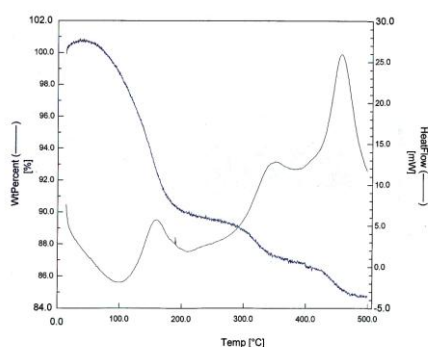
۲۵۰-۷۰۰ nm و میکروگراف لایه های تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Philips XL-30 ثبت شده است.

### بحث و نتایج

طی ف FT-IR است یک پراکسو تانگست یک اسپی (APTA) در فاصله  $4000-400 \text{ Cm}^{-1}$  ثبت شد، در این طیف نوارها ی مربوط به ارتعاشات کشش ی پیوند  $W=O$  و  $W(O_2)$  (پیوند دوگانه اکس نژن و تنگستن ) به ترتیب در فاصله  $537$  و  $901 \text{ Cm}^{-1}$  تعیین شد [۸].

APTA ترکیب جامد آمورف و زرد رنگ م ی باشد، که الگوی پراش اشعه X آن ه بیج فازی را در  $2\theta=10-90$  نشان نمی دهد.

آنالیز حرارتی - وزن سنج ی (DSC-TGA) نمونه APTA در شکل ۱، مشاهده م ی شود. ترموگرام TGA، کاهش وزن در سه مرحله را نشان م ی دهد. در مرحله اول کاهش وزن ۱۰٪ که ترموگرام DSC در ۱۰۰ درجه سلس یس یک فرآیند گرماگ ی و در ۱۵۰ درجه سلس یس یک فرآیند گرمازا را نشان م ی دهد. این دو فرآیند به ترتیب مربوط به ا ز دست دادن آب و سوختن مواد آلی می باشند. همچنین در مرحله دوم وسوم در ترموگرام TGA دو کاهش وزن ۴ و ۲ درصدی، در دماهای ۳۵۰ و ۴۵۰ درجه سلس یس مشاهده می شود که ترموگرام DSC دو فرآیند گرمازا لایه های نازک تهیه شده با محلول



شکل ۱- ترموگرام آنالیز حرارتی - وزن سنجی (DSC-TGA) نمونه APTA

ساعت، ذرات ناخالصی غیر قابل حل از محلول جدا گردید. در این مرحله با افزودن اسبی اگزالیک دو آبه در محدوده ۰، ۲/۵، ۵، ۷، ۱۰/۵ درصد وزن ی نسبت به APTA به محلول و حل کردن آن در دمای اتاق محلول های پوشش ده ی آماده شد.

### تهیه لایه های نازک

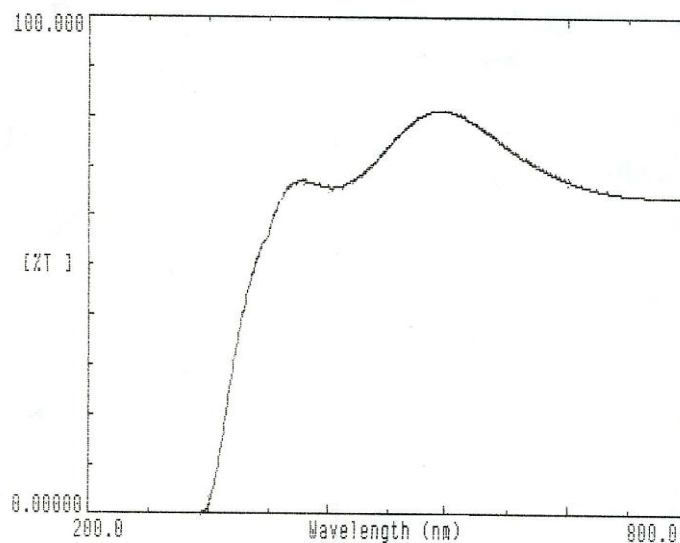
ابتدا زی لایه هایی از شیشه های هادی ITO با مقاومت مخصوص  $(\square/100\Omega)$  به ابعاد  $2/5 \times 5$  سانتی متر مربع آماده شد. پس از شستشوی زیر لایه در چند مرحله بوس طه دستگاه مافوق صوت، عملیات لایه نشانی بر سطح شیشه ها با استفاده از دستگاه پوشش ده ی به روش غوطه وورسازی، با سرعت غوطه وری  $1/3$  میلی متر بر ثانیه و ۵ مرتبه تکرار، انجام شد. قبل از هر بار غوطه وری اجازه داده شد تا سل نشانده شده بر سطح ز ی لایه با اعمال حرارت ۵۰ درجه سلس یس به ژل تبدیلی شود. نمونه های تهیه شده با غلظت های متفاوت از افزودنی OAD به همراه نمونه بدون OAD به مدت یک ساعت در دمای ۲۵۰ درجه سلس یس حرارت داده شدند.

### تکویکهای شناسایی

طیف مادون قرمز نمونه ها با استفاده از دستگاه FT-IR مدل Shimadzu-4600 و الگوی پراش اشعه X برای فیلیمهای تری اکسید تنگستن بوس طه د یفکومتور Philips PW 1840 با لامپ آند مسی ثبت شدند. ثبت ترموگرام وزن سنج ی - کالریتری (TGA-DSC) با دستگاه Rheometric STA-1500 و لتاموگرمهای چرخشی (CV) بوس طه دستگاه Trace Analyzer 746 VA انجام پذیرفت. میزان شفافیت نمونه ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر CARY-17D تعیین و ط یف گذرده ی در ناحی

بوده و میزان عبور حدود ۸۰٪ داشته اند (شکل ۲). این فیلیم ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفته اند. شکلها ی ۳a و ۳b به ترتیب میکروگراف فیلیم ها را با پیش ماده APTA و (OAD + APTA) نشان می دهد. ترکها

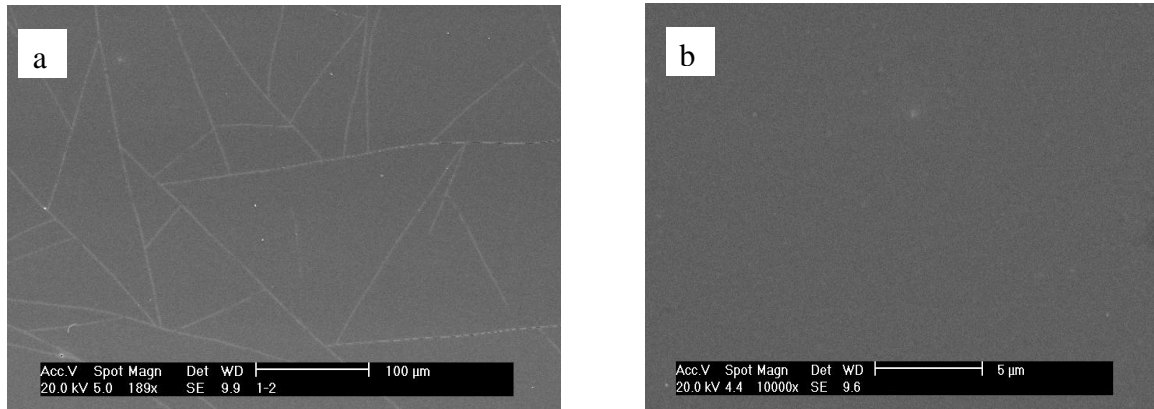
را که مربوط به سوختن نمونه و از دست رفتن اجزای آلی نمونه است تأیید می کند. به هم پی دلی در این کار تحقیقاتی تمام نمونه ها در دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس کلسین شده اند تا اثر جزء آلی اضافه شده به PTA در رفتار الکتروکرومیک و ساختاری لایه بررسی گردد. پیش ماده ها ی APTA و (OAD + APTA) با ضخامتهای ۲۵۰-۱۵۰ نانومتر در ناحیه مرئی بسط شفاف



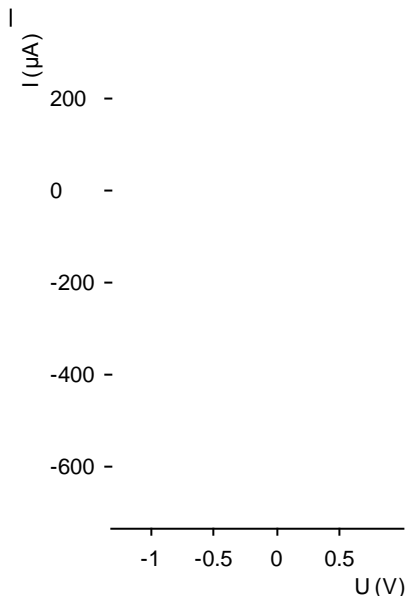
شکل ۲- طیف عبوری لایه نازک APTA + OAD حرارت داده شده در دمای ۲۵۰ °C

سیکلولتاموگرامها از الکترومد مرجع Ag/AgCl، الکترومد شمارشگر پلاتین و محلول یک مولار پرکلرات لیتیم در پروپیلن کربنات استفاده شد. با اعمال پتانسیل ۱/۵- تا ۱/۵+ نسبت به الکترومد مرجع با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت در ثانیه میزان ورود و خروج یون و جریان به لایه ثبت گردید. نتایج سیکلولتامتری نشان می دهد که مقادیر اندکی از OAD در پیش ماده موجب تغییرات موثرتر در سینتیک بی رنگ شدن نسبت به سینتیک رنگی شدن می شود [۱۱]. در میان همه فیلیمهای با ضخامتهای یکسان، فیلیمهای با ۵ درصد وزنی OAD حتی در دوره های تناوبی رنگی شدن - بی رنگ شدن بسیار سریع، برگشت پذیری خوبی دارند شکل ۴، سیکلولتاموگرام مربوط به

در فیلیمهای تهی شده بدون OAD شکل ۳a حتی در ضخامتهای کمتر از ۱۵۰ نانومتر و با بزرگنمایی حدود ۲۰۰ وجود دارند، در صورتی که با افزودن OAD در فیلیم های با ضخامت بیشتر، حتی با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ هج ترکی مشاهده نمی شود. این مساله به وضوح مزیت ی افزودنی آلی را برای تهی فیلیمهای بدون ترک با ضخامتهای بیشتر از ۲۰۰ نانومتر اثبات می کند (شکل ۳b). از آنجایی که می توان با افزودن OAD فیلیمهای بدون ترک ضخیمتر با شفافیت زیاد در ناحیه مرئی تهیه نمود، لذا مطالعات بیشتری در جهت تهیه فیلیمهای با مقادیر درصدی وزنی صفیو ۲/۵ و ۷/۵ و ۱۰ از OAD نسبت به APTA انجام شد [۹ و ۱۰]. رفتار رنگی شدن - بی رنگ شدن با افزودن درصد های وزنی مذکور نیز مطالعه گردید. جهت ثبت



شکل ۳- میکروگراف لایه های نازک (a) APTA (b) APTA + OAD



شکل ۴- سیکلو ولتاموگرام لایه نازک 5% OAD در ۱۰ سیکل APTA

لایه تهیه شده با ۵٪ وزنی OAD را پس از ۱۰ دوره تناوب نشان می دهد همچنین بررسی های پراش اشعه X انجام شده در مورد فیلمهای انباشت شده در حالت های با OAD و بدون OAD نشان می دهد که این فیلم ها آمورف هستند.

#### نتیجه گیری

مطالعات ما در باره ساختار، مورفولوژی و خواص الکتروکرومیکی فیلم های  $WO_3$  تهیه شده از پیش ماده های APTA و (APTA + OAD) نشان داده است که افزودن ۵ درصد وزنی OAD نسبت به APTA، برای تهیه فیلمهای  $WO_3$  در کاربردهای الکتروکرومیکی سبب افزایش پایداری شیمیایی همراه با تولید ضخامت قابل توجه و بدون ترک و خواص الکتروکرومیکی عالی می گردد.

#### منابع

1. M. Sharbatdaran, A. Novinrooz & H. Noorkojouri, *Preparation of  $WO_3$  electrochromic films obtained by the sol-gel Process*, Iran. J. Chem. Eng, 25(2) (2006) 25-29.
2. A. J. Novinrooz, M. Sharbatdaran & H. Noorkojouri, *Structural and optical properties of  $WO_3$  electrochromic layers prepared by the sol-gel method*, Central Eur. J. Phys, 3(3) (2005) 456-466.

- WO<sub>3</sub> films*, Thin Solid Films, 384 (2001) 298-306.
9. N. Sharma, M. Deepa, P. Varshney and S. A. Agnihotry, *Influence of organic additives on the electro chromic properties of sol-gel derived wo<sub>3</sub> coatings*, J. Sol-Gel Sci. & Technol., 18(2000)167-173.
  10. H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain & C. Jagadish, *Semi conducting Transparent Thin Films*, IOP, London, (1995).
  11. K. D. Lee, *Preparation and electrochromic properties of WO<sub>3</sub> coatings deposited by the sol-gel method*, Sol. Energy Mater, 57(1999)21-30.
  3. B. Krause, *Thin Film on Glass*, Springer, Berlin, (1997).
  4. M. Seman & C. A. Wolden, *Characterization of ion diffusion and transient electrochromic performance in PECVD grown tungsten oxide thin films*, Sol. Energy Mater. & Sol. Cells, 82(2004) 517-530.
  5. M. A. Aegerter, R. C. Mehrotra, I. Oehme, R. Reisfeld, S. Sakka, O. Wolfbeis & C. K. Jorgense, *Structure and Bonding, Optical and Electronic Phenomena in Sol-Gel Glasses and Modern Application*, Springer, Berlin, (1996).
  6. A. C. Pierre, *Introduction to Sol-Gel Processing*, Kluwer Academic Publisher, Boston, MA, (1998).
  7. J. P. Cronin, A. Agraval, D. J. Tarico and J. C. Tonazi, *Precursor solutions forming coatings*, US Patent # 5,525,246, 11, (1996).
  8. G. Lrftheriotis, S. Papaefthimiou, P. Yianoulis and A. Siokou, *Effect of tungsten oxidation states in the thermal coloration and bleaching of amorphous*