



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده فیزیک

بررسی خواص رنگزایی شیمیایی در نانوساختارهای اکسید تنگستن

پایان نامه کارشناسی ارشد فیزیک ماده چگال

اعظم همتی

استاد راهنما

دکتر مهدی رنجبر

چکیده

اکسید تنگستن یک نیمه رسانای نوع n با گاف انرژی پهن است. این اکسید فلزی خواص و کاربردهای بسیاری از جمله خاصیت الکتروکرومیک، فوتوکاتالیست و حسگر گازی دارد. از این بین خواص رنگزایی آن در حضور گاز هیدروژن بسیار مورد توجه می‌باشد. هیدروژن گازی بدون بو، رنگ و طعم است که مولکول این گاز بسیار سبک بوده و قابلیت نفوذ بالایی دارد. امروزه گاز هیدروژن به عنوان سوخت تمیز در مصارف خانگی، صنعت و خصوصاً بخش حمل و نقل بسیار مورد توجه است. آنچه استفاده از این گاز را مشکل-ساز می‌نماید، قابلیت اشتعال زیاد آن در بازه ۴-۷۵٪ در ترکیب با هوا است. بنابراین آشکارسازی نشت این گاز برای جلوگیری از هرگونه اشتعال در صنعت امری مهم و ضروری است. خواص اپتیکی لایه‌های نازک اکسید تنگستن در معرض گاز هیدروژن تغییر کرده و ظاهر نسبتاً شفاف آنها به آبی تیره متمایل می‌گردد. این خاصیت، لایه‌های اکسید تنگستن را به عنوان حسگر اپتیکی گاز هیدروژن گزینه مناسبی می‌سازد. در این پژوهش ابتدا سل پروکسوپلی تنگستیک اسید به روش کودو ساخته شد. سپس سل نارنجی شفاف حاصل شده به روش دستگاه چرخان بر سطح زیر لایه شیشه لایه‌نشانی شد. به منظور بررسی تأثیر دمای بازپخت بر خواص مختلف لایه‌های بدست آمده، نمونه‌ها در دماهای ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ °C به مدت یک ساعت بازپخت شدند. به منظور حساس نمودن سطح لایه به گاز هیدروژن، از کاتالیست پالادیم استفاده شد. به این ترتیب که محلول PdCl_2 (۰/۲ g/lit) به روش احیای هیدروژنی به سطح لایه‌ها منتقل شد. در یک روش جدید به محض انتقال محلول PdCl_2 به سطح، نمونه‌ها در معرض گاز هیدروژن قرار گرفتند. با این روش نمونه‌های سل-ژل به شدت و به طور یکنواخت تیره شدند که از بین نمونه‌های مختلف، نمونه بازپخت شده در دمای ۴۰۰ °C پاسخ بهتری به گاز هیدروژن داشت. خواص مختلف ساختاری، شیمیایی، مورفولوژی سطح، اپتیکی و آبدوستی لایه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. طیف پراش پرتو ایکس (XRD) خواص ساختاری نمونه‌ها را مشخص نمود. مشاهده شد که ژل خشک شده و لایه اکسید تنگستن در ابتدا آمورف بوده و به ترتیب پس از بازپخت در دمای ۴۰۰ °C و ۵۰۰ °C فاز بلوری مونوکلینیک می‌یابد. خواص شیمیایی لایه‌ها از طریق آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز فوریه (FTIR) مطالعه شد. نتایج این آنالیز نشان داد که با افزایش دمای بازپخت، پیوندهای مربوط به مولکول‌های آب و گروه‌های هیدروکسیل از نمونه حذف خواهد شد، در حالی که پیک‌های مربوط به پیوند اکسیژن با فلز تنگستن تغییر نکرده و تنها شدت برخی از آنها افزایش می‌یابد. مورفولوژی سطح لایه‌ها با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این آنالیز نشان داد که با افزایش دمای بازپخت، کریستال‌های نانومتری بر سطح لایه‌ها تشکیل می‌شود و بنابراین درجه بلوری شدن لایه‌ها با افزایش دمای بازپخت، افزایش می‌یابد. خواص آبدوستی لایه‌ها از طریق دستگاه زاویه‌سنج مشخص گردید. نتایج نشان داد که با افزایش دمای بازپخت، زاویه قطره آب با سطح لایه کاهش و در نتیجه آبدوستی لایه‌ها افزایش می‌یابد. خواص اپتیکی لایه‌ها با دستگاه اسپکتروفوتومتر (UV-Vis) در محدوده ۱۱۰۰-۱۹۰ nm اندازه‌گیری شدند. مشاهده شد که با افزایش دمای بازپخت، عبور لایه‌ها و همچنین انرژی گاف آنها کاهش می‌یابد. این امر به چگالش لایه‌ها و بلوری شدن آنها با افزایش دمای بازپخت نسبت داده شد.

واژه‌های کلیدی: اکسید تنگستن، سل-ژل، خواص رنگزایی، کاتالیست پالادیم، دمای بازپخت، احیای هیدروژنی.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
چکیده	۱
فصل اول: مقدمه	
۱-۱ معرفی اکسید تنگستن	۳
۱-۱-۱ ساختار اکسید تنگستن و اکسید تنگستن برنزه	۳
۲-۱ خواص و کاربردهای WO_3	۴
۱-۲-۱ الکتروکرومیک	۴
۲-۲-۱ فوتوکاتالیست	۶
۳-۲-۱ حسگر گازی	۷
۳-۲-۱-الف) حسگر مقاومتی گاز هیدروژن	۸
۳-۲-۱-ب) حسگر اپتیکی گاز هیدروژن	۹
۴-۲-۱ گازوکرومیک	۹
۴-۲-۱-الف) فرایند گازوکرومیک اپتیکی	۱۰
۴-۲-۱-ب) فرایند گازوکرومیک دینامیکی	۱۰
۵-۲-۱ خواص آبدوستی لایه‌های WO_3	۱۳
۶-۲-۱ خواص اپتیکی لایه‌های WO_3	۱۴
۳-۱ روش‌های ساخت لایه نازک WO_3	۱۵
۴-۱ روش‌های رشد لایه کاتالیست	۱۶
فصل دوم: مروری بر سایر تحقیقات	
۱-۲ روش سل-ژل در ایجاد لایه‌های نازک اکسید تنگستن	۲۰
۱-۱-۲ روش پروکسو در ایجاد لایه‌های نازک اکسید تنگستن	۲۲
۲-۲ خصوصیات کلی P-PTA و لایه نازک اکسید تنگستن در روش سل-ژل	۲۳

- ۲۳..... ۱-۲-۲ مشخصه‌یابی ساختاری ژل و لایه‌های WO_3
- ۲۵..... ۲-۲-۲ مورفولوژی سطح لایه‌های WO_3
- ۲۸..... ۳-۲-۲ خواص شیمیایی لایه‌های WO_3
- ۲۹..... ۴-۲-۲ خواص اپتیکی لایه‌های WO_3
- ۳۰..... ۵-۲-۲ خواص آبدوستی لایه‌های WO_3
- ۳۱..... ۳-۲ رشد لایه کاتالیست.....
- ۳۲..... ۱-۳-۲ رشد لایه پالادیوم به روش سل-ژل.....
- ۳۲..... ۲-۳-۲ رشد لایه پالادیوم به روش اسپاترینگ.....
- ۳۳..... ۳-۳-۲ رشد لایه پالادیوم به روش الکترولس.....
- ۳۳..... ۲-۳-۳-الف) تأثیر فشار و دمای زیر لایه بر نحوه رشد لایه پالادیوم.....
- ۳۴..... ۲-۳-۳-ب) تأثیر زمان غوطه‌وری لایه در محلول کاتالیست بر نحوه رشد لایه پالادیوم.....
- ۳۵..... ۴-۳-۲ رشد لایه پالادیوم به روش احیای هیدروژنی.....
- ۳۶..... ۲-۳-۴-الف) تأثیر خصوصیات لایه اکسید تنگستن بر نحوه رشد پالادیوم در Pd/WO_3
- ۳۷..... ۴-۲ فرایند گازو کرومیک.....
- ۳۷..... ۱-۴-۲ پاسخ دینامیکی گازو کرومیک.....
- ۳۹..... ۲-۴-۱-الف) تأثیر غلظت گاز هیدروژن بر پاسخ گازو کرومیک.....
- ۴۰..... ۲-۴-۱-ب) تأثیر ضخامت لایه بر پاسخ گازو کرومیک.....
- ۴۱..... ۲-۴-۱-پ) تأثیر دمای بازپخت بر پاسخ گازو کرومیک.....
- ۴۲..... ۲-۴-۱-ت) تأثیر زمان غوطه‌وری لایه‌ها در محلول کاتالیستی بر پاسخ گازو کرومیک.....
- ۴۳..... ۲-۴-۱-ث) تأثیر غلظت کاتالیست بر پاسخ گازو کرومیک.....
- ۴۴..... ۲-۴-۱-ج) تأثیر نوع کاتالیست و روش ساخت آن، بر پاسخ گازو کرومیک.....
- ۴۵..... ۲-۴-۱-چ) تأثیر دمای زیر لایه بر پاسخ گازو کرومیک.....
- ۴۵..... ۲-۴-۲ پاسخ اپتیکی گازو کرومیک.....

- ۴۶ ۵-۲ تأثیر هیدروژن بر خواص مختلف لایه‌ها در فرایند گازوکرومیک
- ۴۶ ۱-۵-۲ تأثیر هیدروژن بر مورفولوژی سطح لایه‌های $\text{PdCl}_2/\text{WO}_3$ و Pd/WO_3
- ۴۷ ۲-۵-۲ تأثیر هیدروژن بر ساختار WO_3

فصل سوم: روش‌های اندازه‌گیری

- ۵۰ ۱-۳ مشخصه‌یابی ساختاری
- ۵۰ ۱-۱-۳ طیف پراش پرتو ایکس (XRD)
- ۵۲ ۲-۳ مورفولوژی سطح لایه‌ها
- ۵۲ ۱-۲-۳ میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)
- ۵۵ ۳-۳ خواص شیمیایی سطح
- ۵۵ ۱-۳-۳ طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)
- ۵۷ ۴-۳ طیف عبور لایه‌ها
- ۵۸ ۱-۴-۳ اسپکتروفتومتر ماوراء بنفش - مرئی (UV-Vis)
- ۶۱ ۵-۳ خواص آبدوستی لایه‌ها
- ۶۱ ۶-۳ فرایند گازوکرومیک

فصل چهارم: ساخت و نتایج

- ۶۴ ۱-۴ ساخت لایه نازک WO_3
- ۶۴ ۱-۱-۴ ساخت محلول اولیه پروکسو پلی تنگستیک اسید (P-PTA) به روش سل-ژل
- ۶۵ ۲-۱-۴ زیر لایه مورد استفاده به منظور ساخت لایه نازک WO_3
- ۶۵ ۳-۱-۴ لایه‌نشانی به روش زیر لایه چرخان
- ۶۷ ۴-۱-۴ بازیخت نمونه‌ها
- ۶۷ ۵-۱-۴ اندازه‌گیری ضخامت
- ۶۷ ۶-۱-۴ ساخت محلول کلرید پالادیوم برای لایه‌نشانی پالادیوم

- ۶۸ ۷-۱-۴ رشد لایه کاتالیستی پالادیوم
- ۶۸ ۲-۴ مشخصه یابی نمونه ها
- ۶۹ ۱-۲-۴ مشخصه یابی ژل خشک شده و لایه WO_3
- ۶۹ ۱-۲-۴ الف) تأثیر دمای بازپخت بر خواص ساختاری
- ۷۲ ۱-۲-۴ ب) تأثیر دمای بازپخت بر مورفولوژی سطح لایه های WO_3
- ۷۵ ۱-۲-۴ پ) تأثیر دمای بازپخت بر پیوندهای شیمیایی لایه WO_3 در بررسی FTIR
- ۷۹ ۱-۲-۴ ت) تأثیر دمای بازپخت بر خواص آبدوستی
- ۸۱ ۲-۲-۴ مشخصه یابی لایه های Pd/WO_3
- ۸۱ ۲-۲-۴ الف) تأثیر دمای بازپخت WO_3 بر نحوه رشد پالادیوم
- ۸۴ ۳-۴ نحوه رشد ذرات پالادیوم بر سطح لایه نازک WO_3
- ۸۵ ۴-۴ تأثیر هیدروژن بر خواص لایه های Pd/WO_3
- ۸۵ ۱-۴-۴ تأثیر هیدروژن بر مورفولوژی سطح (مقایسه لایه های Pd/WO_3 و $PdCl_2/WO_3$)
- ۸۶ ۲-۴-۴ تحول ساختار در مواجهه با هیدروژن
- ۸۷ ۵-۴ خواص اپتیکی نمونه ها
- ۸۷ ۱-۵-۴ تأثیر دمای بازپخت بر طیف عبور لایه های WO_3
- ۸۸ ۲-۵-۴ تأثیر دمای بازپخت بر انرژی گاف لایه های WO_3
- ۸۹ ۳-۵-۴ تأثیر هیدروژن بر طیف عبور و انرژی گاف لایه WO_3
- ۹۴ ۶-۴ فرایند گازو کرومیک

فصل پنجم: جمع بندی و پیشنهادات

- ۱۰۰ ۱-۵ جمع بندی
- ۱۰۲ ۲-۵ پیشنهادات
- ۱۰۴ مراجع

فصل اول

مقدمه

اکسید تنگستن یک نیمه رسانا با گاف انرژی پهن و خواص رنگ‌پذیری شناخته شده‌ای می‌باشد. این اکسید فلزی خواص و کاربردهای متفاوتی دارد که از این بین خواص رنگزایی آن به علت کاربردهای بسیار در زمینه‌های مختلف از جمله پنجره‌های هوشمند، حسگرها، صفحات نمایش، آینه‌های دید عقب خودروها و... بسیار مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. از این حیث بررسی خواص رنگزایی آن برای ما بسیار مهم است. برای ساخت لایه نازک WO_3 و رشد لایه کاتالیست بر سطح آن، روش‌های فیزیکی و شیمیایی مختلفی وجود دارد که هر یک از این روش‌ها مزایا و معایب خاص خود را دارد. در این فصل ابتدا به معرفی اکسید تنگستن پرداخته، خواص و کاربردهای مختلف آن بویژه خواص رنگزایی را توصیف می‌کنیم. در پایان به توضیح چند روش مختلف ساخت لایه نازک WO_3 و چگونگی رشد لایه کاتالیست بر سطح این لایه‌ها می‌پردازیم.

۱-۱ معرفی اکسید تنگستن

اکسید تنگستن یک نیمه رسانای نوع n بوده و در حالت حجمی^۱ یک نوار ممنوعه غیر مستقیم با انرژی ۲/۶ eV دارد که در طبیعت به صورت پودر زردرنگ موجود است [۱]. این ماده شماری از مواد چند ریختی^۲ (چند شکلی) می باشد و ساختار آن به حرارت بستگی دارد. در دمای بالاتر از ۷۴۰ °C ساختار چهار گوشه^۳، در محدوده دمایی ۱۷ °C تا ۳۳۰ °C ساختار راست گوشه^۴، از ۱۷ °C تا ۳۳۰ °C ساختار مونوکلینیک و در دمای ۵۰ °C- تا ۱۷ °C ساختار تری کلینیک دارد [۲]. بیشترین حالت معمول و مشاهده شده از این ماده که در دمای اتاق پایدار است، ساختار مونوکلینیک است.

به طور کلی اکسید تنگستن در دو حالت یافت می شود:

۱- اکسید تنگستن (WO_3)

۲- اکسید تنگستن برنزه یا آبی تیره^۵ ($WO_{3-x}M_x$)

در مورد دوم که اکسید تنگستن به حالت آبی تیره تبدیل می شود، در یک حالت استکیومتری لایه با اعمال شرایط مختلف تغییر یافته و اکسیژن موجود در ترکیب کاهش می یابد. در این حالت WO_{3-x} ایجاد می شود. در حالت دیگر یون تک ظرفیتی M^+ به ساختار WO_3 نفوذ کرده و M_xWO_3 تشکیل می شود (در این مورد در بخش ۱-۲-۱، توضیح داده می شود). نحوه آرایش اتم ها در هر حالت متفاوت است که در ادامه توضیح می دهیم.

۱-۱-۱ ساختار اکسید تنگستن و اکسید تنگستن برنزه

اکسید تنگستن شامل یک شبکه پروسکایتی است که یاخته واحد آن در شکل ۱-۱(a)، نشان داده شده است. اکسید تنگستن از هشت وجهی های WO_6 تشکیل شده که از گوشه، لبه یا صفحه به اشتراک در آمده اند. تفاوت اصلی بین فازهای مختلف اکسید تنگستن به علت تغییر موقعیت اتم های W داخل هشت وجهی و اختلاف طول پیوندهای W-O می باشد [۸]. همان طور که در شکل نشان داده شده است، یون های W گوشه های یک یاخته واحد ابتدایی را اشغال نموده و یون های اکسیژن بین لبه های یاخته واحد قرار گرفته اند. اتم M در M_xWO_3 در مرکز یاخته قرار می گیرد که اتم غایب نام گرفته است. هر یون W با شش یون اکسیژن در فواصل مساوی در هشت وجهی های متقارن احاطه شده است.

1 bulk

2 Polymorphs

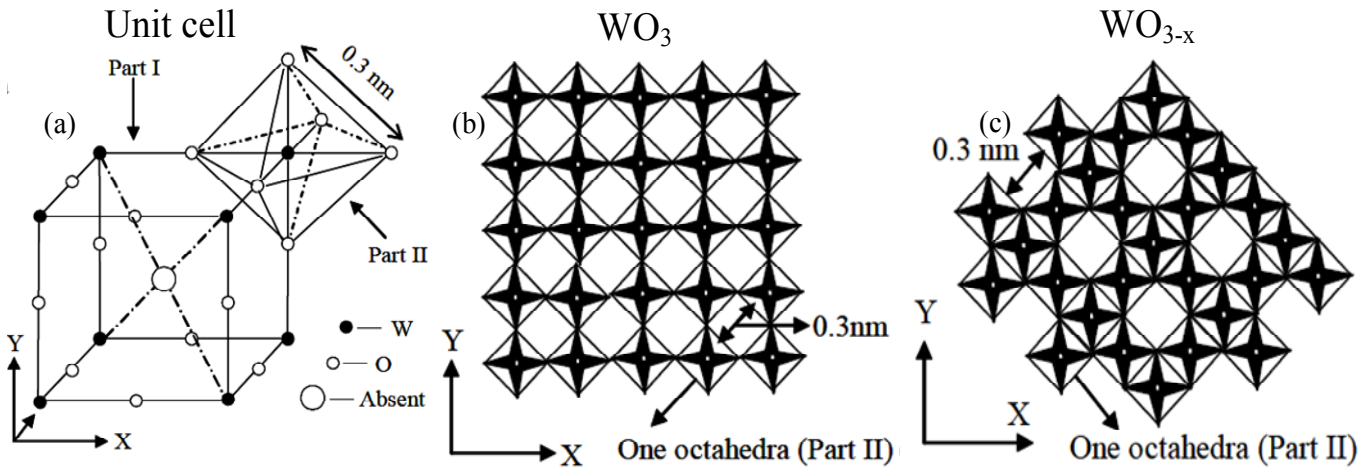
3 Tetragonal

4 Orthorhombic

5 Tungsten bronze

6 Octahedral

در حالتی که هشت وجهی‌ها از گوشه به اشتراک درآیند^۱، WO_3 مونوکلینیک پایدار (شکل ۱-۱(b)) و در حالتی که از لبه به اشتراک درآیند^۲، WO_{3-x} مونوکلینیک ایجاد می‌شود (شکل ۱-۱(c)).



شکل ۱-۱: (a) یاخنه واحد یک شبکه پروسکایتی (Part I) و هشت وجهی قرار گرفته در ساختار پروسکایتی (Part II)، (b) یک لایه از ساختار مونوکلینیک WO_3 (هشت وجهی‌های از گوشه مشترک) و (c) یک لایه از ساختار مونوکلینیک WO_3 (هشت وجهی‌های از لبه مشترک).

۲-۱ خواص و کاربردهای WO_3

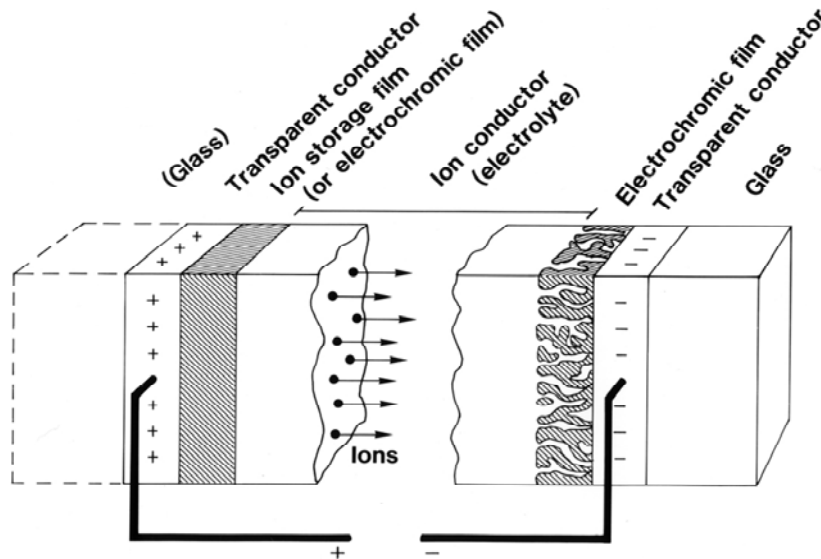
اکسید تنگستن خواص و کاربردهای بسیاری دارد. از آن جمله می‌توان به خاصیت الکتروکرومیک [۳, ۴] و استفاده از این خاصیت در ساخت پنجره‌های هوشمند [۵, ۶]، فوتوکاتالیست [۷]، حافظه‌های اپتیکی [۸]، حسگرهای گازی [۹-۱۱]، گازوکرومیک [۱۲-۱۵] و استفاده از این خاصیت در ساخت حسگرهای اپتیکی گازی [۱۶] نام برد که در ادامه به توضیح هر یک از این خواص و کاربردها می‌پردازیم.

۱-۲-۱ الکتروکرومیک

تغییرات اپتیکی در مواد مختلف از طریق فاکتورهای مختلفی از جمله: تابش فرابنفش در مواد فوتوکرومیک، تغییر دما در مواد ترموکرومیک، اعمال ولتاژ الکتریکی در مواد الکتروکرومیک، در معرض گذاری با گاز کاهنده یا اکسنده در مواد گازوکرومیک ایجاد می‌شود [۱, ۱۴]. رفتار الکتروکرومیک لایه‌های WO_3 در ابتدا توسط Deb در سال ۱۹۶۹ کشف شد [۸۷]، که در سال‌های اخیر مطالعات فراوانی بر آن صورت گرفته است. به طور کلی مواد الکتروکرومیک، موادی هستند که در اثر قرار گرفتن در یک جریان یا اختلاف پتانسیل الکتریکی رنگ آنها به طور

¹corner-sharing
²edge-sharing

برگشت پذیر تغییر می کند [۱۷]. در شکل ۱-۲، یک ساختار پنج لایه ای الکتروکرومیک و حرکت یون ها در اثر اعمال میدان الکتریکی نشان داده شده است.



شکل ۱-۲: سلول الکتروکرومیک پنج لایه ای [۴۴].

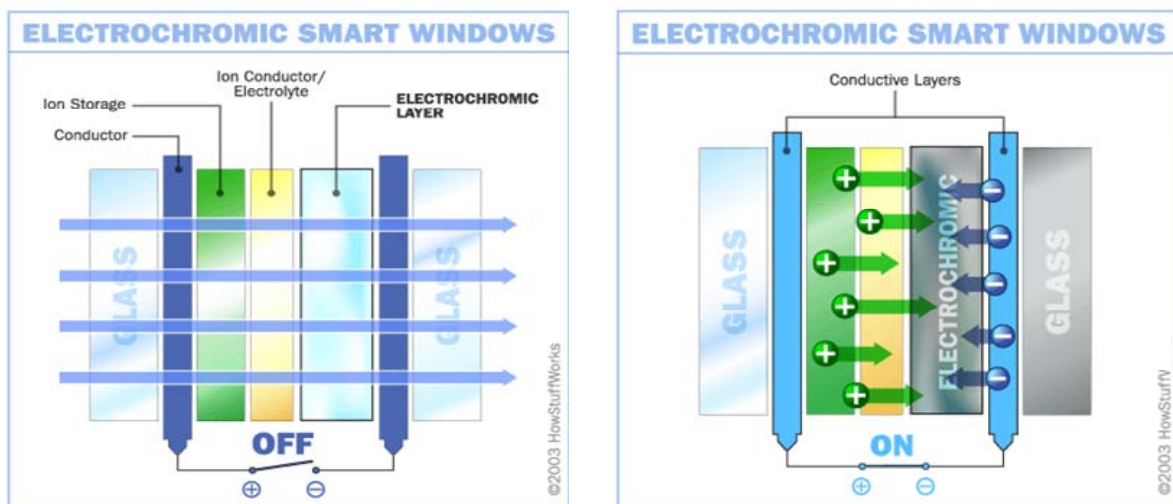
همان طور که در شکل نشان داده شده است مرکز لایه، الکترولیت قرار دارد که عامل انتقال یون ها است و معمولاً یک لایه پلیمر یا یک لایه نازک از اکسید آبدار است. در یک طرف الکترولیت، لایه الکتروکرومیک (مانند WO_3) و در طرف دیگر لایه ذخیره یونی قرار دارد. پس از آن در هر دو طرف، یک لایه رسانای پوشش داده شده روی سطوح شیشه ای که عموماً از جنس ITO می باشد، قرار دارد. در نهایت هم زیر لایه شیشه در دو طرف نشان داده شده است. با اعمال میدان الکتریکی و ایجاد جریان، یون ها از لایه ذخیره یونی به سمت الکترولیت و از آنجا وارد لایه الکتروکرومیک می شوند [۴۴]. با ورود یون ها به لایه الکتروکرومیک و انجام واکنش شیمیایی (۱-۱)، تغییر رنگ در لایه الکتروکرومیک صورت می گیرد و اکسید تنگستن شفاف به حالت آبی تیره تبدیل می شود. در این حالت M_xWO_3 ایجاد می شود که اکسید تنگستن آبی تیره یا برنزه نام دارد.



M در اینجا عناصر گروه اول جدول تناوبی مانند Li^+ ، Na^+ ، K^+ و غیره می باشد. این فرایند برگشت پذیر بوده و با قطع جریان یون ها به سمت لایه ذخیره یونی باز می گردند و لایه مجدداً شفاف می شود. یکی از ویژگی های مواد الکتروکرومیک قابلیت تنظیم آنها است به طوری که می توان شدت رنگ آنها را با تغییر مقدار جریان تنظیم نمود. وسایل الکتروکرومیک کاربردهای بسیاری در زمینه های مختلف از جمله: پنجره های هوشمند، صفحات نمایشگر

اطلاعات، آینه‌ها و شیشه‌های خودروها، عینک‌ها و ... دارند [۱۸, ۱۹]. در این بین استفاده از خاصیت الکتروکرومیک در ساخت پنجره‌های هوشمند بسیار مورد توجه است. در شکل ۱-۳، طرز کار پنجره هوشمند نشان داده شده است. زمانی که مدار باز باشد نور خورشید از لایه‌ها عبور می‌کند، در این هنگام رنگ لایه‌ها شفاف است. با بستن مدار و اعمال ولتاژ الکتریکی واکنش الکتروکرومیک مطابق آنچه در بالا توضیح داده شد، شکل می‌گیرد و به علت تیره شدن رنگ لایه‌ها از عبور نور خورشید به لایه‌ها جلوگیری می‌شود. در این پنجره‌ها نور عبوری یا انعکاسی توسط جریان الکتریکی کنترل می‌شود.

از مزایای این پنجره‌ها می‌توان به صرفه‌جویی در انرژی، تنظیم میزان نور داخل ساختمان، جلوگیری از پخش آلودگی‌ها و جلوگیری از تابش اشعه‌های مضر به پوست اشاره کرد [۲۰].



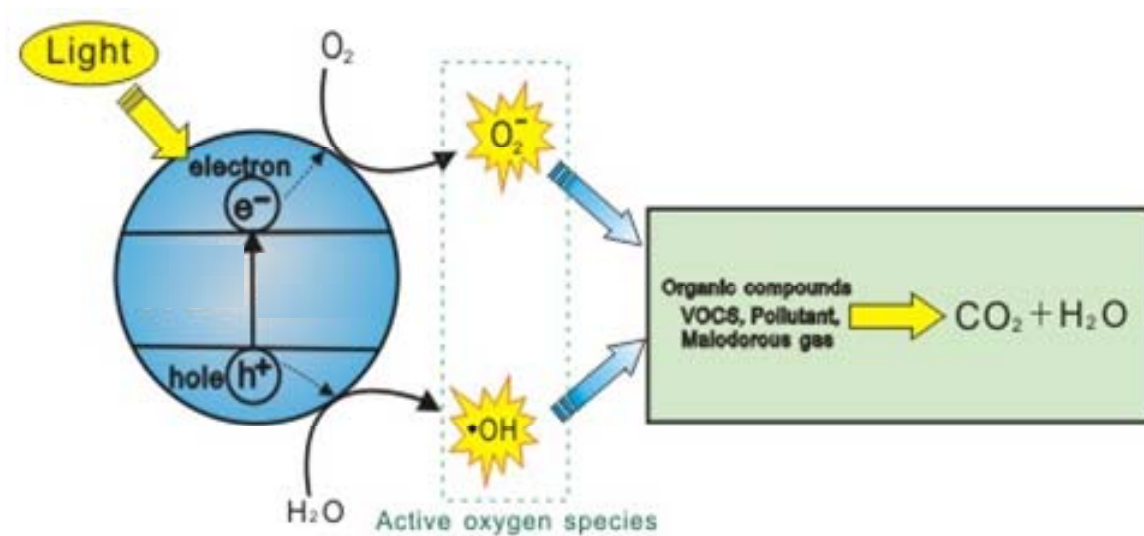
شکل ۱-۳. طرز کار پنجره‌های هوشمند.

۲-۲-۱ فوتوکاتالیست

بسیاری از مواد نیمه‌رسانا به عنوان فوتوکاتالیست برای تجزیه آب، آلودگی‌ها، باکتری‌ها و سایر ترکیبات آلی استفاده می‌شوند. از بین این مواد، اکسیدهای فلزی نیمه رسانا با گاف انرژی پهن به داشتن بیشترین فعالیت و پایداری در واکنش‌های فوتوکاتالیکی برای محدوده وسیعی از مواد آلی و معدنی، شناخته شده‌اند [۲۱, ۲۲]. یکی از اکسیدهای فلزی نیمه رسانا که به عنوان فوتوکاتالیست بسیار مورد استفاده واقع شده است، WO_3 می‌باشد.

در شکل ۱-۴، چگونگی واکنش فوتوکاتالیکی در مواد فوتوکاتالیست نشان داده شده است. با تابش پرتو فرابنفش به سطح لایه فوتوکاتالیست، الکترون اتم‌های سطحی با جذب فوتون برانگیخته شده، از تراز ظرفیت به تراز هدایت منتقل می‌شوند. در این حالت زوج الکترون-حفره در سطح این مواد ایجاد می‌شود. مولکول‌های اکسیژن هوا و آب در برخورد با سطح با این الکترون‌ها و حفره‌ها واکنش داده که در نتیجه رادیکال هیدروکسیل (OH) و آنیون

سوپراکسید (O_2^-) ایجاد می‌شود. در این حالت سطح ماده بسیار فعال شده و در برخورد با مولکول‌های آلوده کننده هوا که عموماً مولکول‌های آلی کربنی هستند، آنها را اکسید کرده به دی اکسید کربن، آب و غیره تبدیل می‌کند.



شکل ۱-۴: چگونگی انجام واکنش فوتوکاتالیکی در مواد فوتوکاتالیست.

۳-۲-۱ حسگر گازی

یکی دیگر از کاربردهای مهم لایه نازک WO_3 استفاده از این ماده در حسگرهای گازی است. این ماده به عنوان جزء حسگری برای گازهایی مانند NH_3 ، CH_4 ، O_3 ، H_2S ، NO_x و H_2 [۲۳-۲۷] استفاده می‌شود. با توجه به اهمیت گاز هیدروژن در صنعت، آشکارسازی این گاز توسط WO_3 را توضیح می‌دهیم. هیدروژن گازی بدون بو، رنگ و طعم است که مولکول این گاز بسیار سبک بوده و ضریب پخش بالای $0.61 \text{ cm}^2/\text{s}$ در هوا دارد. هیدروژن برخلاف سوخت‌هایی مانند گازوئیل یا دیزل، در هنگام سوخت هیچ نوع ترکیب کربنی و آلاینده وارد محیط زیست نمی‌کند، از اینرو این گاز به عنوان سوخت تمیز در مصارف خانگی و خصوصاً بخش حمل‌ونقل بسیار مورد توجه قرار گرفته است. با توجه به اینکه هیدروژن قابلیت اشتعال زیادی در بازه ۴-۷۵٪ در ترکیب با هوا دارد، آشکارسازی نشت این گاز برای جلوگیری از هرگونه اشتعال در صنعت امری مهم و ضروری است [۱۰، ۲۸، ۲۹]. ساخت یک حسگر هیدروژن ارزان با مصرف توان جزئی یک عنصر کلیدی برای استفاده از این گاز به عنوان سوخت تمیز است. حسگرهای اکسید فلزی تحت پیشرفت بوده و برای سال‌ها مطالعه شده‌اند. ساخت ساده، قیمت پایین، اندازه کوچک و میزان حساسیت بالا با پاسخ سریع از خواص مطلوب آنهاست [۱۱]. به منظور حساس کردن سطح لایه به گاز، کاتالیست‌های مختلف از جمله Pd ، Pt و Au به سطح اضافه می‌شود. از آنجائیکه لایه کاتالیست در تماس مستقیم با هوای محیط است، پایداری آن و کارایی‌اش به عنوان یک کاتالیست مهم‌ترین فاکتور در تعیین پایداری و

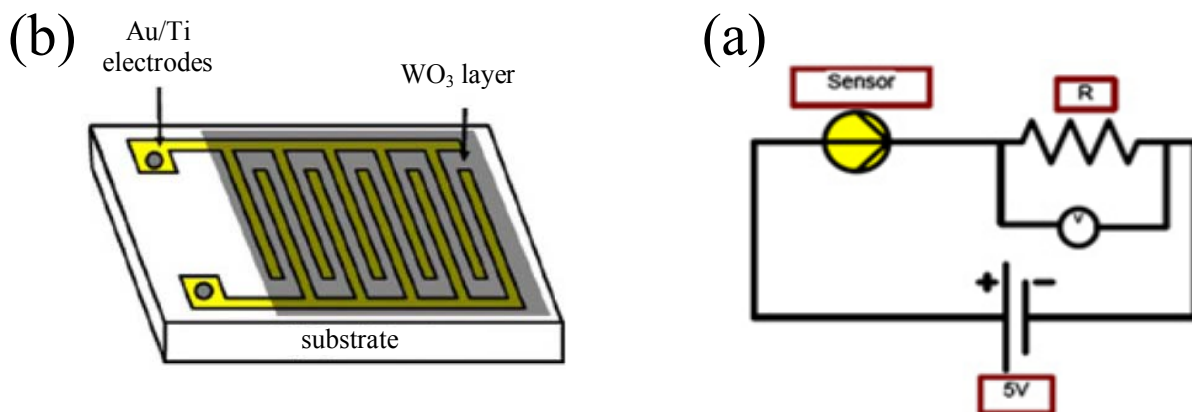
حساسیت حسگر هیدروژن است [۳۰]. لایه‌های اکسید تنگستن آلاینده شده با کاتالیست Pd, Pt به دلیل پاسخ سریع و حساسیت بالا به گازهای مختلف، از مهمترین ساختارهایی است که در حسگری گاز هیدروژن بکار می‌روند. در اینجا دو نوع حسگر گاز هیدروژن بر پایه لایه نازک WO_3 را معرفی می‌کنیم.

۲-۳-۱ الف) حسگر مقاومتی گاز هیدروژن

در این نوع حسگر لایه نازک در تماس با هدف گاز، پاسخ را با تغییر مقاومت نشان می‌دهد. به عنوان مثال در نوعی از این حسگرها، برای اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی و ایجاد اتصالات الکتریکی از الکترودهای شانه‌ای Ti/Au که به روش‌های مختلفی بر سطح نمونه لایه‌نشانی می‌شوند، استفاده شده است. برای بررسی حسگری، نمونه‌ها در سیستم گاز چندکاناله متصل به کامپیوتر قرار می‌گیرند. لایه‌ها بوسیله یک گرمکن که در پشت آنها قرار گرفته، گرم می‌شوند. از هوای خشک به عنوان گاز مرجع و از هیدروژن به عنوان گاز هدف استفاده می‌شود. مقدار حساسیت از رابطه (۲-۱)، محاسبه می‌شود.

$$S = \frac{V_{rg} - V_{ra}}{V_{ra}} \quad (2-1)$$

در این رابطه V_{ra} و V_{rg} به ترتیب، ولتاژ مقاومت در حضور و غیاب هیدروژن است. پس از در معرض گذاری نمونه با گاز هیدروژن، مقاومت ویژه سنسور کاهش می‌یابد، در نتیجه ولتاژ مقاومتی که با سنسور سری بسته شده، افزایش یافته و به یک مقدار اشباع می‌رسد. پس از خروج گاز هیدروژن، ولتاژ به مقدار ابتدایی‌اش در هوا نزدیک می‌شود [۱۱، ۳۱]. از این طریق می‌توان گاز هیدروژن را آشکارسازی نمود. در شکل ۵-۱(a)، مدار الکتریکی استفاده شده جهت اندازه‌گیری مقاومت و در شکل ۵-۱(b)، یک نمونه حسگر آماده شده جهت انجام تست نشان داده شده است.



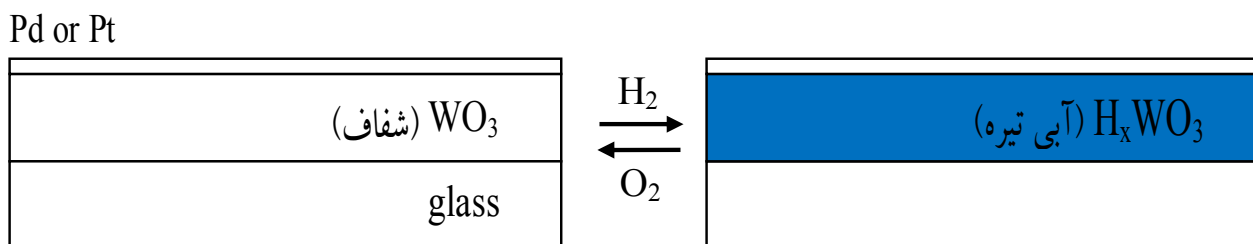
شکل ۵-۱: (a) مدار الکتریکی جهت اندازه‌گیری مقاومت، (b) نمونه حسگر آماده شده جهت انجام تست.

۱-۲-۳-ب) حسگر اپتیکی گاز هیدروژن

علاوه بر خواص الکتریکی، خواص اپتیکی لایه‌های نازک اکسید تنگستن در مواجهه با گاز هیدروژن تغییر می‌کند. وقتی که یک لایه نازک اکسید تنگستن در معرض گاز هیدروژن قرار می‌گیرد، رنگ لایه نسبتاً شفاف به آبی تیره تغییر می‌یابد و از این طریق می‌توان هیدروژن را آشکارسازی نمود. این واکنش برگشت پذیر است و با عبور گاز اکسیژن از روی لایه واکنش عکس شکل گرفته و رنگ لایه به حالت اولیه باز می‌گردد. استفاده از حسگرهای اپتیکی به منظور آشکارسازی هیدروژن با حذف جریان‌های الکتریکی و در نتیجه کاهش احتمال انفجار به علت جرقه‌های الکتریکی همراه است و این یک مزیت در جایگزینی این حسگرها به جای حسگرهای مقاومتی گاز هیدروژن است [۳۲-۳۴]. آشکارسازی گاز در حسگرهای اپتیکی بر اساس خاصیت گازوکرومیک لایه‌های نازک به کار برده شده در این حسگرها، انجام می‌شود. بنابراین در ادامه خاصیت گازوکرومیک لایه‌های نازک اکسید تنگستن را مورد بررسی قرار می‌دهیم.

۱-۲-۴ گازوکرومیک

همان‌طور که در بخش قبل توضیح داده شد یکی از کاربردهای مهم وسایل الکتروکرومیک، استفاده از این مواد در ساخت پنجره‌های هوشمند است. با توجه به ساختار پیچیده و اکثراً پنج لایه‌ای، این مواد به طور وسیع استفاده نشده‌اند. وسایل گازوکرومیک به دلیل ساختار ساده آنها، جایگزین مناسبی برای ساخت پنجره‌ها در نواحی بزرگ می‌باشد [۱۲، ۳۵]. لایه گازوکرومیک شامل یک لایه الکتروکرومیک مانند WO_3 و یک پوشش خیلی نازک از یک کاتالیست فعال مانند Pd، Pt و Au می‌باشد. در تماس با کاتالیست، گاز هیدروژن به اتم‌های H تجزیه می‌شود که لایه گازوکرومیک را رنگی می‌کند. در شکل ۱-۶، چگونگی رنگی شدن لایه WO_3 با گاز H_2 و شفاف شدن دوباره با گاز O_2 نشان داده شده است.



شکل ۱-۶: چگونگی رنگی شدن لایه گازوکرومیک.

در این فرایند لایه نازک اکسید تنگستن را به طور متوالی در معرض گاز هیدروژن و اکسیژن یا هوا قرار می‌دهیم. به رغم کارهای بسیاری که از WO_3 چاپ شده است، هنوز ارتباط بین ساختار و خواص گازوکرومیک به طور کامل شناخته نشده است. علاوه بر این یک عقیده مشترک و عمومی برای توصیف مکانیسم رنگی شدن گازوکرومیک در

لایه‌های WO_3 وجود ندارد. به طور متداول چهار مدل به منظور توضیح مکانیسم رنگ‌پذیری گازوکرومیک لایه-های WO_3 پیشنهاد شده است. این چهار مدل عبارتند از: رنگی شدن از طریق انتقال الکترون-بار به طور متناوب بین حالت‌های ظرفیت W^{6+}/W^{5+} (مدل ۱)، W^{5+}/W^{4+} (مدل ۲)، W^{6+}/W^{5+} و W^{5+}/W^{4+} به طور همزمان (مدل ۳) و رنگی شدن از طریق تهی‌جا‌های اکسیژن (مدل ۴) [۳۵، ۳۶]. در توضیح مدل‌های موجود و توجیه مکانیسم رنگ‌پذیری گازوکرومیک، این فرایند را از دو دید دینامیکی و اپتیکی بررسی می‌کنیم.

۱-۲-۴-الف) فرایند گازوکرومیک اپتیکی

در سه مدل اول، رنگ‌پذیری گازوکرومیک لایه‌های WO_3 توسط تئوری پلارون‌های کوچک بر اساس انتقال الکترون-بار در حالت‌های مختلف ظرفیت W به عنوان مثال W^{6+}/W^{5+} و W^{5+}/W^{4+} ، توضیح داده شده است و عقیده بر این است که ساختار اکسید تنگستن در حالت رنگی شده به تبدیل تنگستن برنزه (H_xWO_3) یا (H_xWO_{3-y}) مربوط به جهش (تزریق) دو گانه یون‌های هیدروژن و الکترون می‌باشد [۳۷-۳۹] که طبق معادله (۳-۱) با WO_3 واکنش می‌دهند.



این واکنش شمار جایگاه‌های W^{5+} را افزایش می‌دهد و از اینرو لایه‌ها رنگی می‌شوند. اسپایمر^۱ مشاهده کرد که جذب اپتیکی لایه‌ها و رنگی شدن آن‌ها نتیجه‌ای از گذار پلارون‌های کوچک بین حالت‌های مختلف ظرفیت اکسید تنگستن ($W^{6+}/W^{5+}, \dots$) می‌باشد.

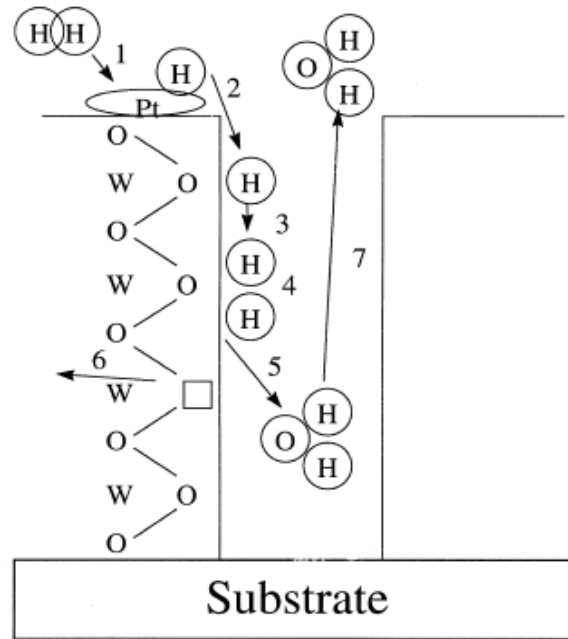


الکترون‌های ورودی به جایگاه‌های W^{5+} جایگزیده می‌شوند و جایگاه‌های شبکه اطراف را به شکل پلارون‌های کوچک قطبیده می‌کند. جهش الکترون بین این حالت‌ها با جذب فوتون‌های فرودی همراه است [۳۶]. این جذب در نزدیکی ناحیه IR اتفاق می‌افتد، از اینرو لایه‌ها آبی می‌شوند. این فرایند غالباً برگشت‌پذیر است، به طوری که وقتی لایه در معرض گاز اکسیژن قرار می‌گیرد، پلارون‌های کوچک آزاد شده و رنگ اولیه لایه حاصل می‌شود.

۱-۲-۴-ب) فرایند گازوکرومیک دینامیکی

در مدل آخر فرض شده است که تشکیل ساختار (WO_{3-x}) در نتیجه تشکیل آب و تهی‌جا‌های اکسیژن است. در شکل ۷-۱، چگونگی رنگی شدن گازوکرومیک لایه WO_3 به طور شماتیک نشان داده شده است.

¹Schirmer



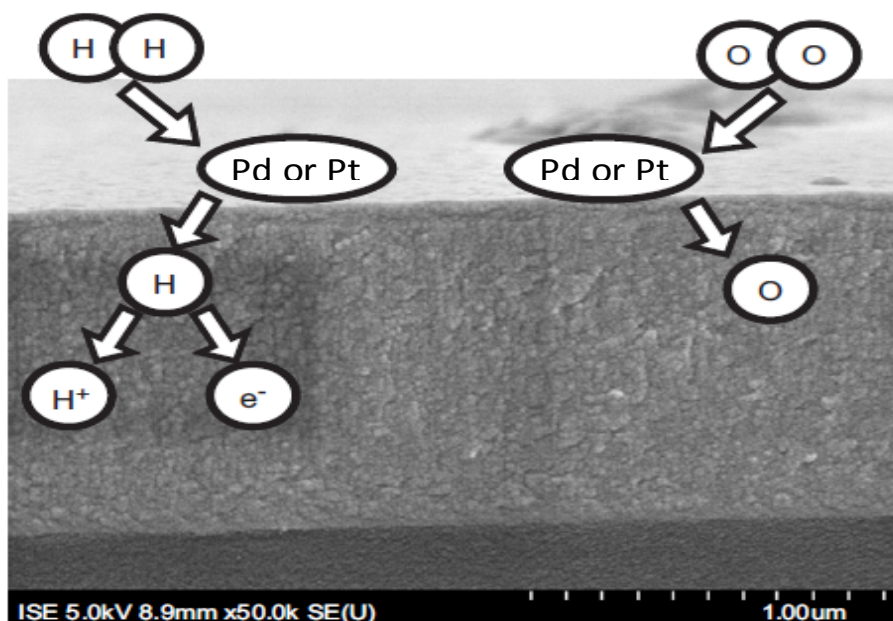
شکل ۱-۷: مکانیسم رنگ‌پذیری گازوکرومیک.

از دیدگاه دینامیکی و در توضیح این مدل، رنگی شدن لایه‌ها شامل ۷ مرحله می‌باشد [۱۴، ۴۰]:

۱. ابتدا گاز هیدروژن جذب لایه شده و توسط کاتالیست (Pd, Pt, Au, ...) به اتم‌های H تجزیه می‌شود.
 ۲. اتم‌های H توسط کاتالیست به سطح لایه WO_3 انتقال می‌یابد.
 ۳. اتم‌های H داخل حفره‌ها یا مرزخانه‌های WO_3 نفوذ می‌کند.
 ۴. یک حالت میانی از WO_3 و دو اتم H ایجاد شده و $W-O-H_2$ تشکیل می‌شود.
 ۵. اتم‌های H با اکسیژن روی سطح اکسید تنگستن واکنش می‌دهد که در اثر آن WO_2 و H_2O و در نتیجه تهی‌جا‌های اکسیژن ایجاد می‌شود.
 ۶. تهی‌جا‌های اکسیژن به عنوان مراکز رنگ درون لایه پخش می‌شود. به این مفهوم که مراکز (شفاف) W^{6+} در شبکه بلوری WO_3 به W^{5+} (آبی رنگ) کاهش می‌یابد و طبق معادله (۱-۳)، تنگستن برنزه (H_xWO_3) ایجاد می‌شود.
 ۷. در مرحله آخر آب به آهستگی از لایه خارج می‌شود.
- مراحل ۱-۳ سریع اتفاق می‌افتد، مراحل ۴-۶ آهسته و مرحله ۷ خیلی کند صورت می‌گیرد.

در دستگاه‌های گازوکرومیک یک لایه WO_3 با ضخامت نوعی حدود ۴۰۰ nm که لایه نازکی از کاتالیست فعال مانند Pt یا Pd با ضخامت حدود ۱-۵ nm، بر سطح آن لایه‌نشانی شده استفاده می‌شود. یک ساختار متخلخل به منظور پاسخ‌دهی سریع گازوکرومیک برای این لایه‌ها نیاز است. اغلب فرایندهای پوشش‌دهی خلأ مانند اسپاترینگ،

تبخیر یا رسوب بخار شیمیایی، ضخامت ۴۰۰ nm لایه WO_3 را ایجاد می‌کند. با این حال روش‌هایی مانند سل-ژل نیز ایجاد چنین ضخامتی را ممکن می‌سازد. (چگونگی ساخت لایه WO_3 به این روش‌ها در ادامه توضیح داده می‌شود). در همه این روش‌ها یک ساختار متخلخل که برای پاسخ سریع گازوکرومیک نیاز است، برای لایه‌ها ایجاد می‌شود [۴۱]. در شکل ۸-۱، تصویر SEM از لایه یک گازوکرومیک نوعی با ساختار متخلخل نشان داده شده است. با ایجاد فرایند گازوکرومیک و عبور گاز هیدروژن رقیق شده از لایه WO_3 گاز H_2 بر سطح لایه کاتالیست به اتم‌های H تجزیه شده و سپس در فواصل بین لایه WO_3 و کاتالیست، به الکترون‌ها و پروتون‌ها یونیزه می‌شود. الکترون‌ها منجر به کاهش تنگستن و در نتیجه رنگی شدن لایه می‌شوند. پروتون‌ها با اکسیژن واکنش داده و منجر به تشکیل آب و تهی‌جاها می‌گردند. شفاف شدن مجدد لایه با گاز اکسیژن و تجزیه آن به اتم‌های O در درون ساختار WO_3 و پر کردن تهی‌جاها توسط این اتم‌ها صورت می‌گیرد [۴۱].



شکل ۸-۱: تصویر SEM از لایه یک گازوکرومیک با ساختار متخلخل [۴۱].

به منظور بررسی پاسخ گازوکرومیک لایه‌ها، تغییرات زمانی شدت عبور یا چگالی اپتیکی لایه‌ها در نظر گرفته می‌شود. تغییرات چگالی اپتیکی طبق معادله (۵-۱) محاسبه می‌شود. در این رابطه T و T_0 به ترتیب عبور در زمان t و عبور اولیه می‌باشد. همچنین سرعت رنگ‌پذیری که مشتق چگالی اپتیکی است، از رابطه (۶-۱) محاسبه می‌شود [۳۹، ۴۰].

$$\Delta OD = -\ln \frac{T(t)}{T_0} \quad (5-1)$$

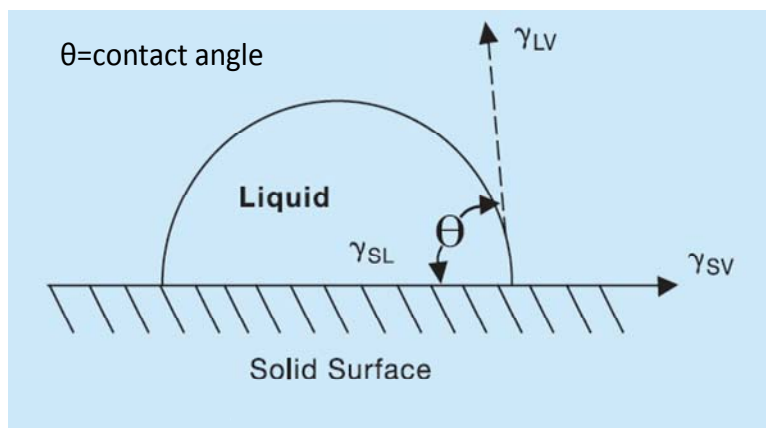
$$v(t) = \frac{d(OD)}{dt} = -\frac{dT}{Tdt} \quad (6-1)$$

با انجام فرایند گازوکرومیک و تیره شدن لایه‌ها، شدت عبور کاهش می‌یابد، همچنین چگالی اپتیکی لایه‌ها افزایش می‌یابد. با بررسی منحنی‌های مربوط به تغییرات زمانی شدت عبور و چگالی اپتیکی و سرعت رنگ‌پذیری، می‌توان درستی فرایند گازوکرومیک را بررسی کرده و اطلاعاتی در مورد سرعت و شدت رنگ‌پذیری لایه‌ها به دست آورد.

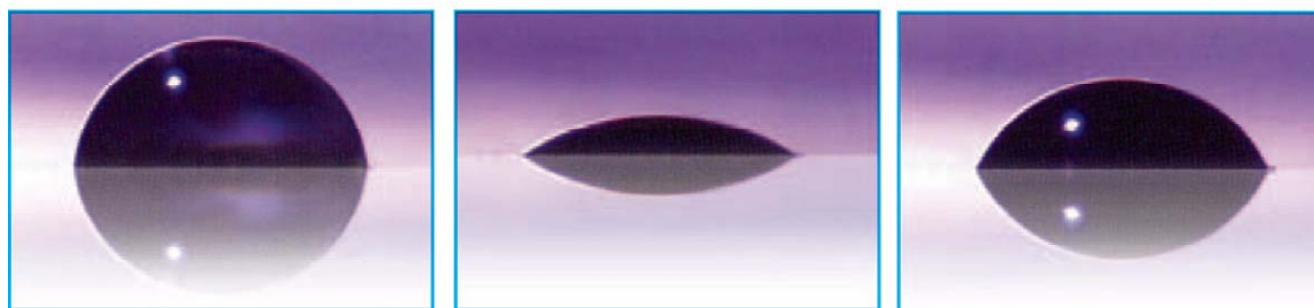
۱-۲-۵ خواص آبدوستی لایه‌های WO_3

از یک دیدگاه مواد به دو دسته آبدوست و آبگریز تقسیم می‌شوند. قطرات آب بر سطح ماده آبدوست پخش می‌شود، در صورتی که در یک ماده آبگریز آب بر سطح ماده پخش نخواهد شد و به صورت قطره‌ای بر سطح می‌ماند. برای تشخیص آبدوستی یا آبگریزی یک سطح، زاویه تماس^۱ قطره آب بر آن سطح اندازه‌گیری می‌شود (شکل ۱-۹). اگر این زاویه کمتر از ۳۰ درجه باشد سطح آبدوست و اگر بیش از ۹۰ درجه باشد سطح آبگریز است. البته مواد با خاصیت فوق آبدوست و فوق آبگریز نیز وجود دارند که زاویه تماس قطرات آب با سطح این مواد به ترتیب کمتر از ۵ درجه و بیشتر از ۱۵۰ درجه است [۴۲]. در شکل ۱-۱۰، سطوح مختلف و نحوه پخش قطرات مایع بر این سطوح نشان داده شده است. به طور کلی سطوح آبدوست پتانسیل بالایی برای کاربردهای عملی در آینه‌ها، شیشه‌های پنجره، شیشه جلوی اتومبیل‌ها و... دارند [۴۳]. در روش‌هایی که از محیط مایع به منظور رشد لایه کاتالیست بر سطح لایه نازک استفاده می‌شود (روش الکترولس و احیای هیدروژنی که در بخش‌های بعدی توضیح داده می‌شود)، خاصیت آبدوستی یک عامل بسیار مؤثر در پخش محلول کاتالیست و در نتیجه رشد بهتر و یکنواخت لایه کاتالیست بر سطح لایه نازک می‌باشد. بنابراین مطالعه خواص آبدوستی لایه‌ها به منظور رشد یکنواخت لایه کاتالیست بر سطح لایه نازک و بهبود پاسخ گازوکرومیک لایه‌ها مفید می‌باشد. لایه‌هایی با پوشش TiO_2 تحت تابش UV خواص فوق آبدوست از خود نشان می‌دهند و زاویه تماس آب در چنین سطوحی نزدیک صفر است. از این نظر پوشش‌های TiO_2 جهت کاربردهای عملی بسیار مناسب هستند. با این حال زاویه تماس آب در این پوشش‌ها با قطع تابش UV و در یک مکان تاریک، بالا می‌رود. در صورتی که برای کاربردهای عملی حفظ خاصیت فوق آبدوستی برای زمان طولانی و در مکان‌های تاریک، مطلوب است. از میان اکسیدهای فلزی، WO_3 خواص آبدوستی بالا (با زاویه تماس حدود ۱۵ درجه) بدون تابش UV دارد [۴۳، ۴۴]. از اینرو مطالعه روی خواص آبدوستی WO_3 و استفاده از این ماده در کاربردهای عملی مفید می‌باشد. علیرغم کاربردهای بسیار WO_3 ، این ماده برای کاربردهای فوق آبدوست مناسب نمی‌باشد. SiO_2 به دلیل طبیعت اسیدی که دارد بعضی خواص مانند خاصیت فوق آبدوستی پوشش‌های TiO_2 را افزایش می‌دهد [۴۵]. بنابراین با اضافه کردن SiO_2 به لایه‌های WO_3 می‌توان خواص آبدوستی این لایه‌ها را افزایش داد.

^۱Contact angle



شکل ۱-۹: زاویه تماس قطره آب بر سطح.



سطح آبگریز

سطح آبدوست

سطح معمولی

شکل ۱-۱۰: چگونگی پخش شدن قطره مایع بر سطوح مختلف.

۱-۲-۶ خواص اپتیکی لایه‌های WO_3

لایه نازک WO_3 در ابتدا شفاف است و عبور در ناحیه مرئی بالا و در حدود ۸۰٪ می‌باشد. بنابراین جذب در ناحیه مرئی در این ماده بسیار کم است. در اثر ایجاد خواصی مانند الکتروکرومیک، گازوکرومیک و در نتیجه تیره شدن لایه، خواص اپتیکی آن تغییر کرده و عبور در ناحیه مرئی و مادون قرمز بسیار کاهش می‌یابد. همین امر این لایه‌ها را برای کاربردهای مختلف از جمله پنجره‌های هوشمند مناسب می‌سازد. WO_3 یک نیمه‌رسانای نوع n با گاف انرژی پهن حدود ۲/۶ eV می‌باشد [۴۶]. مقدار انرژی گاف WO_3 در حالت حجمی و لایه نازک آن متفاوت است، به این دلیل که گاف انرژی به شکل کریستالی ماده بستگی دارد. بر طبق نظریه کوانتومی تحدید^۱ مقدار انرژی گاف نیمه‌رساناها به سائز بلوری آنها بستگی دارد و مقدار آن با کاهش اندازه بلوری، افزایش می‌یابد [۴۷]. مقدار انرژی گاف لایه‌های WO_3 در محدوده ۳-۴/۳ eV گزارش شده است [۱, ۴۸, ۴۹]. لایه نازک WO_3 ساخته شده به روش‌های مختلف معمولاً آمورف بوده که در اثر پخت بلوری می‌شود. بنابراین با افزایش دمای پخت و در نتیجه

^۱Quantum confinement theory

افزایش سایز بلوری مقدار انرژی گاف WO_3 کاهش می‌یابد. با استفاده از طیف عبور لایه‌ها می‌توان ثابت‌های اپتیکی از جمله: ضریب جذب (α)، ضریب شکست (n)، ضریب خاموشی (k)، ضخامت لایه (t) و انرژی گاف (E_g) را بدست آورد [۵۰]. ضریب جذب اپتیکی با استفاده از مقادیر عبور لایه‌ها طبق معادله (۷-۱) محاسبه می‌شود.

$$\alpha = -\frac{1}{t} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad (7-1)$$

در این رابطه، t ضخامت لایه، T عبور در زمان t و T_0 عبور اولیه می‌باشد. گاف انرژی لایه‌ها با محاسبه ضریب جذب α و با استفاده از معادله تائوک^۱ ($\lambda-1$)، به دست می‌آید.

$$\alpha = \frac{A}{hv} (hv - E_g)^\eta \quad (8-1)$$

در این رابطه A ثابت، hv انرژی فوتون ورودی و توان η به نوع عبور اپتیکی بستگی دارد. برای نیمه‌رساناهای بلوری، η بسته به نوع گذار، مقادیر $1/2$ و $3/2$ و 2 یا 3 را به ترتیب برای گذار مجاز مستقیم، ممنوع مستقیم، مجاز غیرمستقیم و ممنوع غیرمستقیم می‌تواند داشته باشد. با رسم منحنی $(\alpha hv)^{1/\eta}$ بر حسب hv و برون‌یابی خط مستقیم منحنی تا محور x ، انرژی گاف بدست می‌آید. در لایه‌های WO_3 مقدار $\eta=2$ برای گذار مجاز غیرمستقیم بهترین گراف خطی را می‌دهد [۵۰].

۳-۱ روش‌های ساخت لایه نازک WO_3

روش‌های فیزیکی و شیمیایی مختلفی جهت ساخت لایه نازک WO_3 وجود دارد. این روش‌ها عبارتند از: اسپاترینگ^۱ [۵۱]، تبخیر گرمایی [۵۲]، رسوب بخارشیمیایی [۲۲]، الکتروشیمیایی، اسپری [۵۳]، لایه نشانی لیزر پالسی [۵۴] و روش سل-ژل به منظور ساخت اکسید تنگستن به همراه تکنیک لایه‌نشانی چرخان^۲ [۱۱، ۵۵] و غوطه‌وری^۳ [۵۶]. هر کدام از این روش‌ها مزایا و معایب خاص خود را دارند. روش تبخیر پرتو الکترونی برای ساخت لایه‌های گازوکرومیک با خلوص بالا جهت استفاده در کاربردهای عملی روش مطلوبی است اما هزینه این روش بالا است، همچنین ساخت لایه‌هایی در ابعاد بزرگ و پیچیده با این روش مشکل است [۱۳]. روش‌هایی مانند اسپاترینگ و تبخیر گرمایی نیز به دلیل استفاده از محیط خلأ برای ساخت لایه‌ها، روش مناسبی برای لایه‌ها با خلوص بالا است. اما هزینه این روش‌ها نیز بالا است. در عوض روش‌هایی مانند اسپری و سل-ژل به علت عدم نیاز به محیط خلأ روش‌های ساده و کم‌هزینه‌ای می‌باشد. روش لایه‌نشانی لیزر پالسی (PLD) یک روش موفق برای

¹Tauc

²Spin-coating

³Dip-coating