

ساخت آندهای لایه نازک نانوساختار اکسید قلع آلیبده شده با فلز روی برای میکروباتری‌های یون-لیتیومی

محمد رضا رحیمی پور^{۱*} و محمد رضا واعظی^۲

۱- پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج
۲- پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۱/۰۸/۰۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۱/۱۱/۱۴، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۲/۰۲/۱۲

چکیده

در این تحقیق، لایه‌های نازک نانوساختار اکسید قلع خالص و آلیبده شده با فلز روی به روش لایه‌نشانی اشعه الکترونی لایه‌نشانی شدند. پراش اشعه ایکس از لایه‌های نازک ایجاد شده وجود اکسید قلع آمورف با ترکیب شیمیایی (SnO) را نشان داد. سیکل عملیات حرارتی در دمای °C ۵۰۰ و به مدت ۱۰ ساعت بر روی فیلم‌های نازک تشکیل شده انجام شد که منجر به ایجاد ساختار تتراگونال دی اکسید قلع (SnO₂) نانوساختار شد. تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) نشان دادند که مورفولوژی فیلم‌های نازک ایجاد شده بعد از لایه‌نشانی بسیار صاف و ریز می‌باشد، اما با اعمال عملیات حرارتی بر روی آنها مورفولوژی فیلم‌ها به تدریج خشن می‌شود. علاوه بر این تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان دادند که ساختار فیلم‌های نازک ایجاد شده همگن و فشرده می‌باشد. همچنین نقشه عنصری از فیلم‌های نازک، توزیع همگن عنصر روی در ساختار دی اکسید قلع را اثبات کرد. در انتها ارزیابی الکتروشیمیایی لایه‌های نازک دی اکسید قلع خالص و آلیبده شده به عنوان آند به صورت گالوانوستاتیکی در محدوده پتانسیل صفر تا ۱/۷ ولت انجام شد. نتایج نشان دادند که در طول فرآیند شارژ/دشارژ ظرفیت ویژه لایه‌های نازک اکسید قلع خالص از $69/5 \mu Ahcm^{-2} \mu m^{-1}$ به $137/6 \mu Ahcm^{-2} \mu m^{-1}$ برای لایه‌های نازک اکسید قلع آلیبده با فلز روی افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: آند، لایه نازک، اکسید قلع نانوساختار، میکروباتری.

۱- مقدمه

انواع ادوات الکترونیکی به عنوان منبع ذخیره انرژی مورد استفاده قرار گرفته‌اند، اما اخیراً کاربرد آنها در ادوات میکروالکترونیک با محدودیت مواجه شده است، چرا که این باتری‌ها قابلیت کوچک‌سازی تا هر اندازه‌ای را ندارند [۱]. از همین رو برای رفع مشکل باتری‌های لیتیومی با الکترولیت مایع نسل جدیدی از باتری‌های لیتیومی به نام باتری‌های لیتیومی حالت جامد بوجود آمد [۲]. مکانیزم این باتری‌ها همانند باتری‌های لیتیومی با الکترولیت مایع

در عصر امروز با توجه به توسعه سریع در حیطه ابزارهای الکترونیکی چون کارت‌های هوشمند، مدارهای منطقی و غیره، درخواست برای کوچک‌تر کردن آنها بطور گسترده‌ای رو به افزایش است [۱، ۲]. از مهمترین اجزاء ادوات الکترونیکی می‌توان به منبع ذخیره انرژی اشاره کرد. باتری‌های لیتیومی با الکترولیت‌های مایع بطور وسیع در

* عهده‌دار مکاتبات: محمد رضا رحیمی پور

نشانی: کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی

تلفن: ۰۲۶۳-۶۲۸۰۰۴۶، دورنگار: ۰۲۶۳-۶۲۸۰۰۴۶، پست الکترونیکی: m-rahimi@merc.ac.ir

می‌روند تقریباً همان موادی هستند که در باتری‌های با الکترولیت مایع به کار می‌روند. از جمله این مواد می‌توان به اکسید قلع اشاره کرد که به علت چگالی ظرفیت بالا و حفظ ظرفیت به عنوان آن‌د در باتری‌ها به کار می‌رود [۵،۶]. از مهمترین مشکلات اکسید قلع به عنوان آن‌د در باتری‌ها می‌توان به کاهش شدید ظرفیت آنها، ناشی از تغییرات حجم شدید، به دلیل داخل و خارج شدن یون لیتیم در فرآیند شارژ/دشارژ اشاره کرد.

در مطالعات گذشته نشان داده شده است با فرآیند آلییدن و یا استفاده از نانوتکنولوژی می‌توان این مشکل را حل کرد [۷،۸]. از اینرو اکسید قلع نانو ساختار آلییده شده با فلز روی می‌تواند به عنوان یک ماده مناسب برای آن‌د در میکروباتری‌های لیتیم-یونی مورد استفاده قرار گیرد.

هدف اصلی در این تحقیق ساخت آندهای اکسید قلع (SnO_x) نانو ساختار به کمک روش لایه‌نشانی با اشعه الکترونی و بررسی خواص الکتروشیمیایی آن به عنوان آن‌د می‌باشد.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه

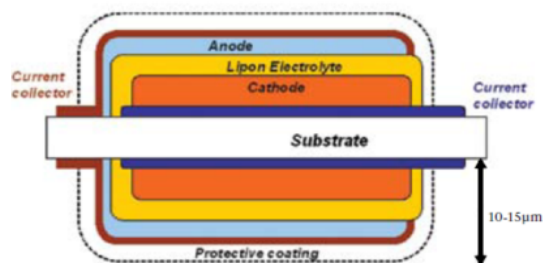
برای لایه‌نشانی هر یک از دو دسته آندهای لایه نازک اکسید قلع خالص و آلییده شده به ترتیب از پودرهای اکسید قلع (SnO_2) و اکسید قلع به همراه ۱ wt.% اکسید روی (ZnO) خریداری شده از شرکت Merck با خلوص بالا و اندازه دانه کمتر از $5 \mu\text{m}$ استفاده شد. برای لایه‌نشانی فیلم‌های نازک در ابتدا زیرلایه‌هایی از جنس شیشه که قابلیت عملیات حرارتی تا دمای 500°C را داشت به ابعاد $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ برش خورد.

۲-۲- روش انجام کار

قبل از فرآیند لایه‌نشانی مراحل آماده‌سازی زیرلایه‌ها طبق استاندارد RCA به صورت زیر انجام شد.

- شستشوی زیرلایه‌ها با آب و صابون
- آلتراسونیک زیرلایه‌ها در محلول اتانول به مدت ۱۵ دقیقه

می‌باشد. به این ترتیب که از سه جزء اصلی: آن‌د، کاتد و الکترولیت تشکیل شده‌اند. تنها تفاوت این نوع باتری‌ها با نسل قبلی باتری‌های لیتیمی استفاده از الکترولیت‌های جامد به جای الکترولیت‌های مایع می‌باشد [۴]. تنها عیب موجود در باتری‌های لیتیمی حالت جامد این است که سرعت نقل و انتقال یون لیتیم در الکترولیت‌های جامد در مقایسه با الکترولیت‌های مایع بسیار پایین می‌باشد. خوشبختانه تکنولوژی ساخت لایه‌های نازک این امکان را فراهم ساخته است که با کاهش ضخامت الکترولیت‌های جامد سرعت نقل و انتقال یون لیتیم به طور چشمگیری افزایش یابد [۴]. در این راستا نسل جدیدی از باتری‌های حالت جامد به نام میکروباتری‌های لایه نازک حالت جامد بوجود آمدند. از مهمترین ویژگی‌های باتری‌های لایه نازک حالت جامد می‌توان به این نکته اشاره کرد که در این نوع باتری‌ها از آنجا که می‌توان از مواد مختلفی چون شیشه، سرامیک و پلیمر در اشکال مختلف به عنوان زیرلایه استفاده کرد آزادی عمل بسیار زیادی برای ساخت باتری وجود دارد [۳]. شماتیک این باتری‌ها به صورت شکل ۱ می‌باشد.



شکل ۱: شماتیک یک میکروباتری لایه نازک حالت جامد [۳].

همانطور که از شکل ۱ مشخص است اجزاء این نوع باتری‌ها (کاتد، آن‌د و الکترولیت) می‌تواند به صورت لایه به لایه در یک سوی زیرلایه یا در دو سوی آن لایه‌نشانی شود، بطوریکه معمولاً ضخامت تمام اجزاء، روی هم رفته در حدود ۱۰-۱۵ میکرومتر می‌باشد [۴].

علاوه بر این، از آنجا که کاتد و آندهای بکار رفته در این باتری‌ها هادی جریان نیستند از یک لایه هادی به نام جمع کننده جریان استفاده می‌شود که معمولاً از جنس یک فلز مانند نیکل، مس و غیره می‌باشد. موادی که برای آن‌دها در میکروباتری‌های لایه نازک حالت جامد به کار

فرآیند پیش تیخیر انجام گرفت. سپس فرآیند تیخیر در خلا 9×10^{-4} torr به ترتیب برای اکسید قلع به مدت ۱۰ min با اعمال ولتاژ ۴ kV و جریان ۳۰ mA و برای مخلوط اکسید قلع و اکسید روی به مدت ۶/۵ min با اعمال ولتاژ ۴ kV و جریان ۴۰ mA انجام شد، که منجر به ایجاد لایه‌ای از اکسید قلع به ضخامت تقریبی $1 \mu\text{m}$ شد. شکل ۲ به طور ساده، شماتیک مقطع جانبی زیرلایه و لایه‌های نازک ایجاد شده را نشان می‌دهد.

آند از جنس اکسید قلع
جمع کننده جریان از جنس مس
زیرلایه شیشه‌ای

شکل ۲: شمایی از زیرلایه، لایه مس و اکسید قلع.

بعد از لایه‌نشانی بر روی هر کدام از دو دسته لایه‌های نازک اکسید قلع خالص و آلاینده با فلز روی عملیات حرارتی ۱۰ ساعت در دمای 500°C در کوره و در مجاورت هوا انجام شد.

۲-۳- روش‌های آنالیز

برای مشخصه‌یابی ریزساختار لایه‌های نازک ایجاد شده از تفرق اشعه ایکس استفاده شد. در این پژوهش از دستگاه پراش اشعه ایکس مدل Unisuntis XMD 300 استفاده شد. به منظور بررسی توپوگرافی لایه‌های ایجاد شده از میکروسکوپ نیروی اتمی مدل Autoprobe CP استفاده شد. برای بررسی‌های بیشتر از ریزساختار فیلم‌های نازک ایجاد شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل TESCAN, VEGA استفاده شد. ارزیابی‌های الکتروشیمیایی آندهای لایه نازک ایجاد شده در سل تست باتری که شامل الکتروکد شمارنده لیتیم، محلول ۱ M LiBF_4 ، کربنات اتیلن (ED) و دی اتیل کربنات (DEC) به نسبت حجمی یک به یک در حضور گاز آرگون در گلاوباکس آماده شد، انجام گرفت. سل‌ها به صورت گالوانواستاتیکی در دانسیته جریان $10 \mu\text{Acm}^{-2}$ و در محدوده پتانسیل صفر تا $1/7 \text{ V}$ تست شدند. برای

- آلتراسونیک زیرلایه‌ها در محلول استون به مدت ۱۵ دقیقه

- شستشو زیرلایه با آب دیونیزه شده

- خشک کردن نمونه‌ها با هوای گرم

بعد از هر مرحله از شستشو، فیلم‌ها مورد بازرسی چشمی قرار می‌گرفت تا اطمینان از تمیزی آنها حصول گردد بطوریکه بعد از هر مرحله اگر لکه‌ای بر روی زیرلایه بود تمامی مراحل از ابتدا تکرار می‌شد. به منظور لایه‌نشانی ابتدا لازم بود که برای هر کدام از دو دسته آندها قرص‌هایی به ضخامت ۸ mm و ارتفاع ۱ mm از اکسید قلع و مخلوط اکسید قلع و اکسید روی برای منبع لایه‌نشانی اشعه الکترونی آماده می‌شد. برای تهیه قرص‌های پودر اکسید قلع ابتدا پودرها گرانوله شدند و سپس توسط پرس تک محوره فولادی با فشار ۲۰ MPa پرس شد. بعد از انجام عملیات پرس به منظور استحکام بیشتر، قرص‌ها در کوره و در مجاورت هوا به مدت ۳ ساعت در دمای 1400°C زینتر شدند. برای تهیه قرص‌های مخلوط پودر اکسید قلع و اکسید روی ابتدا به مقدار ۱ درصد وزنی پودر اکسید روی به پودر اکسید قلع اضافه شد. به منظور اختلاط کامل پودرها و تسهیل عملیات زینترینگ، مخلوط پودرها در محلول الکل به مدت ۴ ساعت در آسیاب سیاره‌ای با سرعت ۱۸۰ rpm آسیاب شد. بعد از انجام عملیات آسیاکاری مخلوط بدست آمده به مدت ۳ ساعت در دمای 120°C خشک شد. در این مرحله نیز مانند مرحله قبل برای تهیه قرص‌های نهایی لایه‌نشانی، ابتدا پودرها گرانوله و سپس توسط دستگاه پرس فولادی تک محوره با فشار ۲۰ MPa پرس شدند. سپس برای استحکام‌دهی بیشتر قرص‌های پرس شده به مدت ۳ ساعت در دمای 1400°C زینتر شدند.

در تحقیق حاضر برای لایه‌نشانی اشعه الکترونی از دستگاه Edward 306 General Purpose Vacuum Coater استفاده شد. ابتدا فلز مس با خلوص بسیار بالا به عنوان جمع کننده جریان (Current Collector) بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای لایه‌نشانی شد. بعد از لایه‌نشانی فلز مس، بدون شکستن خلا منبع لایه‌نشانی عوض گردید و قرص‌های اکسید قلع برای لایه‌نشانی استفاده شدند. خلا اولیه برای لایه‌نشانی در حدود 4×10^{-5} torr بود. برای اطمینان از عدم وجود ناخالصی بر روی منبع لایه‌نشانی

رومارکیت (Romarchite) با شماره کارت ۰۶-۰۳۹۵ نسبت داد.

الگوی پراش اشعه ایکس در دمای 500°C نشان داد که در این دما تقریباً SnO_2 بطور کامل تشکیل شده است بطوریکه تمامی پیک‌های تشکیل شده کاملاً منطبق با ساختار تتراگونال دی اکسید قلع (SnO_2) با شماره کارت ۱۴-۱۴۴۵ است. همانطور که از شکل ۳ مشخص است در دمای 500°C هنوز مقداری SnO عملیات حرارتی نشده در لایه‌های نازک وجود دارد. با نگاه دقیق‌تر به شکل ۳ می‌توان متوجه شد که فرآیند آلییده شدن تاثیری بر روی ساختار دی اکسید قلع ندارد که علت آن به خاطر وجود غلظت بسیار کم فلز روی می‌باشد. اما مشخص است که شدت پیک‌های موجود در فیلم‌های نازک اکسید قلع آلییده شده از شدت پیک‌های فیلم‌های نازک اکسید قلع خالص کمتر می‌باشد که این نشانه اندازه دانه کوچکتر در این فیلم‌های نازک می‌باشد.

اندازه دانه‌های دی اکسید قلع (SnO_2) خالص و آلییده شده به ترتیب برابر با $49/5$ و 28 nm بود که بر طبق فرمول شرر طبق رابطه ۱ بدست آمد.

$$d = k\lambda/B\cos\theta \quad (1)$$

که در آن d اندازه متوسط دانه، k مقدار ثابتی است که مقدار آن معمولاً $0/9$ می‌باشد، λ طول موج $\text{CuK}\alpha$ است که مقدار آن برابر با $1/5404$ Å و B عرض پیک در نصف شدت پیک ماکزیمم به رادیان می‌باشد.

علاوه بر این الگوی پراش اشعه ایکس فیلم‌های نازک SnO_2 آلییده شده به مقدار ناچیزی به سمت چپ شیفت پیدا کرده‌اند که علت آن افزایش اندک شبکه کریستالی دی اکسید قلع آلییده شده به علت جانشین شدن بعضی از یون‌های بزرگ Zn^{2+} ($0/74$ Å) به جای یون‌های Sn^{4+} ($0/69$ Å) می‌باشد.

شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از لایه نازک اکسید قلع خالص ایجاد شده را نشان می‌دهد.

همانطور که از روی شکل مشخص است لایه نازک ایجاد شده، لایه‌ای یکنواخت، فشرده و بدون هیچگونه ترک و تخلخلی است. علیرغم ساختار یکنواخت فیلم نازک ایجاد

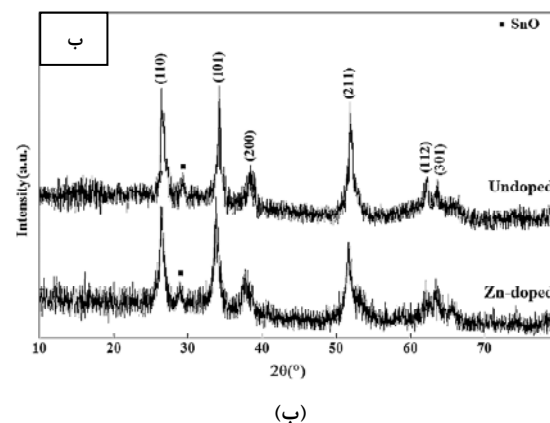
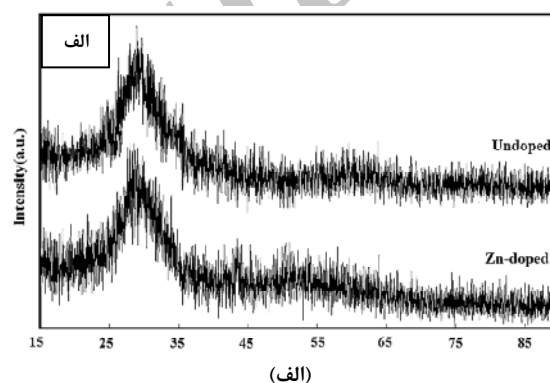
ارزیابی‌های الکتروشیمیایی از دستگاه پتانسیو/گالوانواستات Autolab PGSTAT 128N استفاده شد.

همچنین برای تست باتری‌ها از سل تست باتری مدل CR2016 coin-type استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ریزساختار فیلم‌های نازک

شکل ۳ الگوی پراش اشعه ایکس از لایه نازک اکسید قلع خالص و آلییده شده با فلز روی بعد از لایه‌نشانی و بعد از عملیات حرارتی در دمای 500°C به مدت ۱۰ ساعت را نشان می‌دهد.

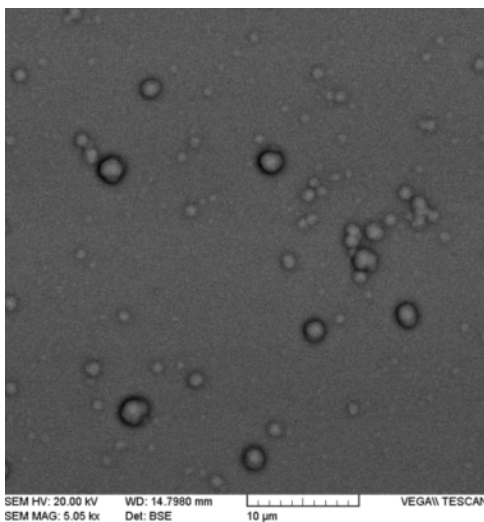


شکل ۳: الگوی پراش اشعه ایکس از لایه نازک اکسید قلع خالص و آلییده شده با فلز روی، الف) بدون عملیات حرارتی و ب) بعد از عملیات حرارتی.

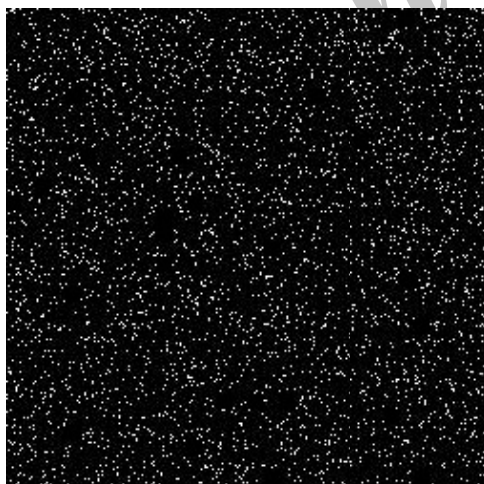
همانطور که مشخص است ساختار فیلم‌های نازک اکسید قلع خالص و آلییده شده بعد از لایه‌نشانی آمورف است، اما در زاویه 30° درجه یک پیک بسیار پهن قابل تشخیص است که می‌توان آن را به رشد ترجیحی اکسید قلع (SnO)

می‌دهد. انجام عملیات حرارتی در دمای 500°C همانطور که از روی شکل مشخص است منجر به ایجاد یک مورفولوژی جدید در فیلم نازک می‌شود. همانطور که قبلاً در الگوی پراش اشعه ایکس در دمای 500°C گفته شد در این دما دی اکسید قلع (SnO_2) تشکیل می‌شود که این مورفولوژی جدید دیده شده در تصویر SEM مربوط به تشکیل SnO_2 می‌باشد.

شکل ۸ تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی از لایه‌های نازک اکسید قلع خالص ایجاد شده قبل و بعد از عملیات حرارتی را نشان می‌دهد.



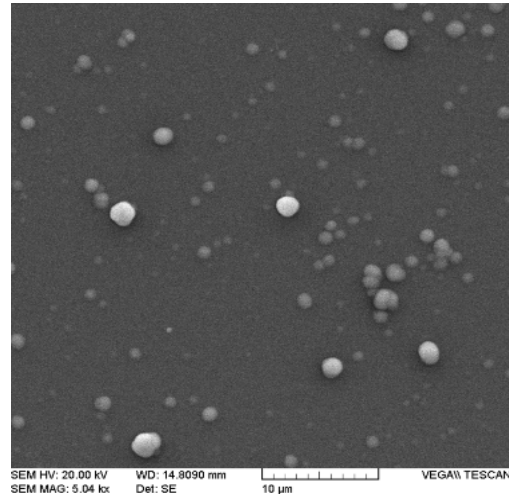
(a)



(b)

شکل ۵: تصاویر مربوط به، (a) میکروسکوپ الکترونی برگشتی و (b) نقشه عنصری فلز قلع از لایه نازک اکسید قلع خالص بعد از لایه‌نشانی.

شده تعدادی برآمدگی‌هایی (Blister) در لایه نازک مشاهده می‌شود که در فرآیند لایه‌نشانی با اشعه الکترونی بسیار رایج است.

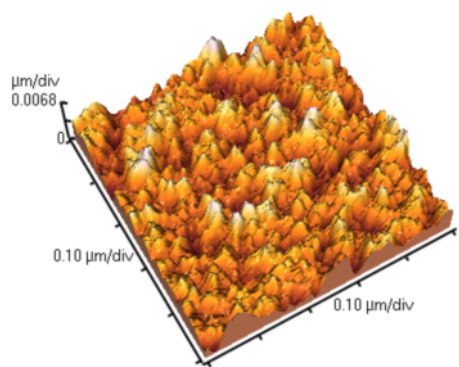


شکل ۴: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از لایه نازک اکسید قلع خالص بعد از لایه‌نشانی.

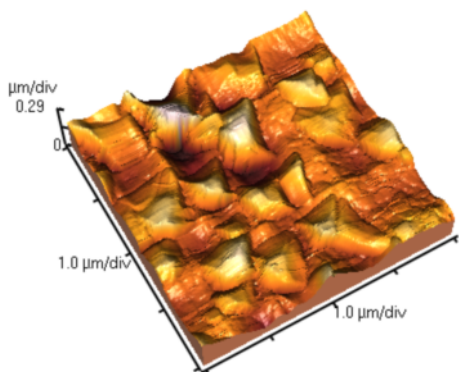
برای بررسی‌های بیشتر در مورد توزیع عنصر قلع در فیلم‌های نازک ایجاد شده از نقشه عنصری (Elemental mapping) و تصویر الکترون برگشتی (Backscattered Electron: BSE) استفاده شد. شکل ۵ تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی برگشتی و نقشه عنصری فلز قلع از لایه نازک ایجاد شده را نشان می‌دهد. همانطور که از شکل ۵ مشخص است توزیع عنصر قلع به صورت یکنواخت بر روی سطح بوده و تفاوت زیادی در توزیع عنصر قلع در برآمدگی‌ها با سطح وجود ندارد که تاییدی بر این موضوع است که مکانیزم نشست و رشد کاملاً همگن بوده است.

شکل ۶ تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی از فیلم نازک اکسید قلع آلائیده شده با فلز روی بعد از لایه‌نشانی را به همراه نقشه عنصری فلز روی نشان می‌دهد. نقشه عنصری فلز روی نشان داد که فلز روی آلائیده شده به صورت یک محلول جامد کاملاً همگن با ترکیب شیمیایی $\text{Sn}_{0.99}\text{Zn}_{0.01}\text{O}$ در سراسر لایه نازک وجود دارد.

شکل ۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی از فیلم نازک اکسید قلع آلائیده شده با فلز روی را که در دمای 500°C به مدت ۱۰ ساعت عملیات حرارتی شده است را نشان



(a)

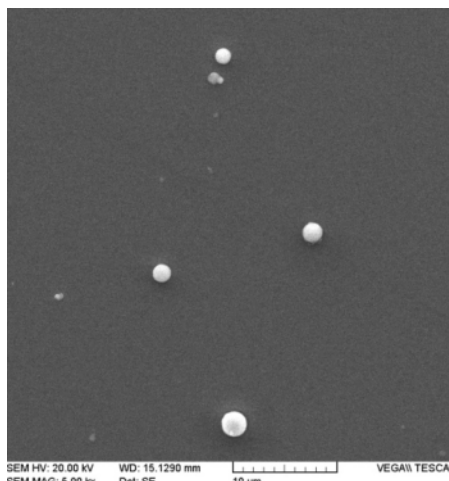


(b)

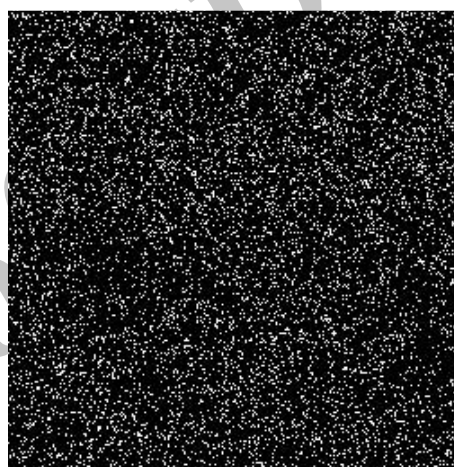
شکل ۸: تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی از لایه‌های نازک اکسید قلع خالص، (a) بدون عملیات حرارتی و (b) بعد از عملیات حرارتی در دمای ۵۰۰ °C به مدت ۱۰ ساعت.

همانطور که از شکل ۸ مشخص است، ساختار فیلم نازک ایجاد شده بدون عملیات حرارتی از مناطقی با ساختار ریز، کروی و همگن تشکیل شده است بطوریکه اندازه این مناطق کمتر از ۱۵-۳۰ می‌باشد. همچنین زبری سطح و مقدار پیک تا دره به ترتیب برابر با ۲/۱ و ۱۸/۷ nm است. علاوه بر این از شکل میکروسکوپ نیروی اتمی فیلم‌های عملیات حرارتی شده مشخص است که عملیات حرارتی انجام گرفته روی فیلم‌های نازک ایجاد شده منجر به افزایش زبری سطح فیلم‌های نازک شده است. مقدار زبری سطح و مقدار پیک تا دره برای فیلم‌های عملیات حرارتی شده به ترتیب برابر با ۸۸/۶ و ۷۲۴/۳ nm می‌باشد.

شکل ۹ تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی از فیلم‌های نازک اکسید قلع آلاینده شده قبل و بعد از عملیات حرارتی را نشان می‌دهد.

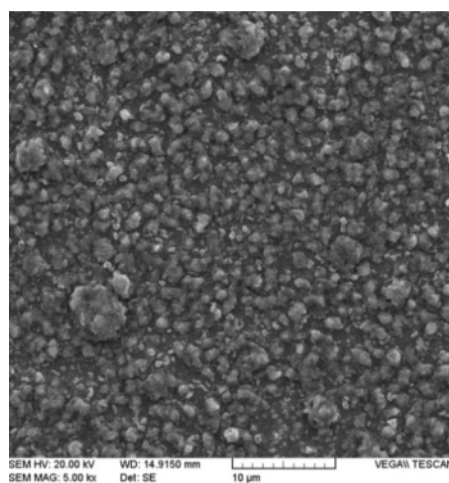


(a)



(b)

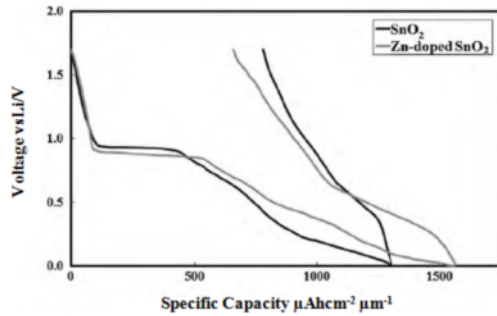
شکل ۶: تصاویر مربوط به، (a) میکروسکوپ الکترونی از فیلم نازک اکسید قلع آلاینده شده با فلز روی و (b) نقشه عنصری فلز روی.



شکل ۷: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از فیلم نازک عملیات حرارتی شده اکسید قلع آلاینده شده در دمای ۵۰۰ °C به مدت ۱۰ h.

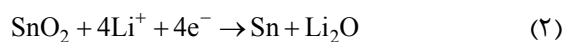
۳-۲- ارزیابی های الکتروشیمیایی

شکل ۱۰ منحنی های سیکل اول شارژ/دشارژ فیلم های نازک دی اکسید قلع خالص و آلییده شده با فلز روی در پتانسیل بین صفر تا ۱/۵ V را نشان می دهد.

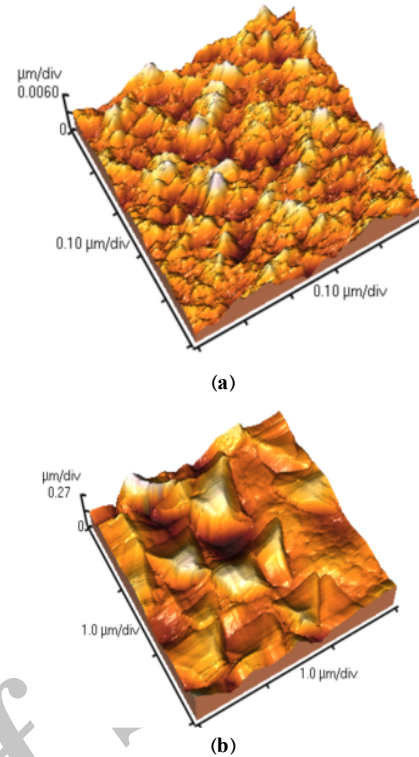


شکل ۱۰: منحنی های سیکل اول شارژ/دشارژ در پتانسیل بین صفر تا ۱/۵ ولت.

طبق شکل ۱۰ ظرفیت برگشت ناپذیر فیلم نازک نانوساختار اکسید قلع آلییده شده با فلز روی در سیکل اول برابر با $660/25 \mu\text{Ahcm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$ می باشد. بنابراین ذخیره سازی یون Li^+ در لایه های نازک اکسید قلع آلییده شده بیشتر از لایه های نازک اکسید قلع بدون آلییده می باشد. علاوه بر این با توجه به شکل ۱۰ می توان به این نتیجه رسید که کارایی اولیه کولومی در لایه های نازک اکسید قلع آلییده شده برابر با $57/78\%$ می باشد که به طور محسوسی بیشتر از لایه های نازک اکسید قلع خالص (40%) می باشد. علت این امر را می توان اینگونه توجیه کرد که سطح صاف تر و اندازه دانه کوچکتر در لایه های نازک اکسید قلع آلییده شده منجر به ایجاد فضاهای واکنش پذیر بیشتر و کاهش طول مسیر نفوذ یون لیتیم می شود. همچنین از شکل ۱۰ مشخص است که برای لایه نازک اکسید قلع خالص در پتانسیل حدود $0/9 \text{ V}$ منحنی به صورت افقی درآمده که می توان آنرا به تشکیل Li_2O و تجزیه الکترولیت ناشی از واکنش یون لیتیم (Li^+) با دی اکسید قلع (SnO_2) طبق رابطه ۲ نسبت داد [۹]:



تشکیل Li_2O و تجزیه الکترولیت در طول سیکل اول شارژ/دشارژ منجر به افزایش ظرفیت برگشت ناپذیر در



شکل ۹: تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی از لایه های نازک اکسید قلع آلییده شده، (a) بدون عملیات حرارتی و (b) بعد از عملیات حرارتی در دمای 500°C به مدت ۱۰ ساعت.

با توجه به شکل ۹ مشخص است که در این حالت نیز فیلم های نازک ایجاد شده بعد از لایه نشانی از مناطق بسیار ریز، کروی و همگن تشکیل شده است بطوریکه اندازه این مناطق کمتر از $15-25 \text{ nm}$ می باشد. با مقایسه اندازه مناطق تشکیل شده از فیلم های نازک اکسید قلع آلییده شده با اندازه مناطق تشکیل شده از فیلم نازک اکسید قلع خالص می توان نتیجه گرفت که اضافه کردن مقدار ناچیزی از فلز روی در هنگام لایه نشانی منجر به تشکیل مناطق ریزتری شده است. زبری سطح و مقدار پیک تا دره برای فیلم های نازک اکسید قلع آلییده شده با فلز روی به ترتیب برابر با 2 و $13/8 \text{ nm}$ است که تاییدی بر ریزتر بودن ساختار فیلم های نازک اکسید قلع آلییده شده با فلز روی می باشد. اعمال عملیات حرارتی بر روی فیلم های نازک منجر به خشن تر شدن ساختار فیلم های نازک می شود، بطوریکه زبری سطح و مقدار پیک تا دره برای دی اکسید قلع (SnO_2) آلییده شده با فلز روی (عملیات حرارتی شده در دمای 500°C) به ترتیب برابر با 74 و 589 nm می باشد.

فرآیند آلاینده شدن بدون تغییر می‌مانند [۱۱]. اگر یون Zn^{2+} به صورت بین‌نشین در ساختار دی اکسید قلع قرار گیرد باعث ایجاد رسانایی نوع n می‌شود [۱۱]. بنابراین وجود جاهای خالی اکسیژن که در فرآیند آلاینده شدن بدون تغییر می‌مانند و افزایش رسانایی نوع n ناشی از جانشین شدن یون Zn^{2+} با یون Sn^{4+} باعث بهبود انتقال یون و به طبع باعث افزایش سیکل‌پذیری در لایه‌های نازک دی اکسید قلع آلاینده شده با فلز روی می‌شود.

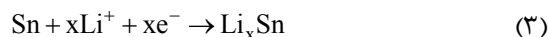
۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، لایه‌های دی اکسید قلع خالص و آلاینده شده با فلز روی بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای توسط روش لایه‌نشانی اشعه الکترونی لایه‌نشانی شدند.

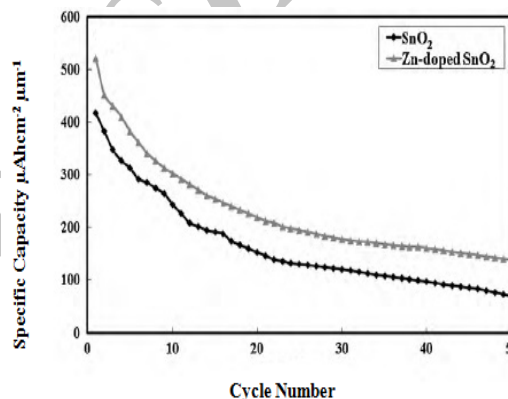
نتایج الگوی پراش اشعه ایکس از لایه‌های اکسید قلع بعد از لایه‌نشانی نشان دادند که ساختار لایه‌های ایجاد شده همگی SnO آمورف بود که در زاویه 30° درجه اکسید قلع رومارکیت رشد ترجیحی داشت. برای رسیدن به ساختار مورد دلخواه بر روی هر دو دسته از لایه‌های نازک (اکسید قلع خالص آلاینده با فلز روی) عملیات حرارتی در مجاورت هوا در دمای $500^\circ C$ به مدت ۱۰ ساعت انجام شد. نتایج الگوی پراش اشعه ایکس از لایه‌های نازک تشکیل شده نشان دادند که اندازه دانه لایه‌های نازک اکسید قلع آلاینده شده با فلز روی کوچکتر از اندازه دانه لایه‌های نازک اکسید قلع خالص می‌باشد. تصاویر SEM از لایه‌های نازک اکسید قلع آلاینده شده با فلز روی نشان دادند که فیلم‌های نازک ایجاد شده دارای ساختاری پیوسته و صاف هستند و عنصر روی به صورت کاملاً همگن در سراسر فیلم نازک پخش شده است. تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی نشان دادند که توپوگرافی سطح لایه‌های نازک اکسید قلع آلاینده شده با فلز روی بسیار ریزتر و یکنواخت‌تر از توپوگرافی سطح لایه‌های نازک اکسید قلع خالص می‌باشد که این امر منجر به بهبود کارایی اولیه کولومی در این فیلم‌های نازک شده است.

تست‌های باتری از لایه‌های نازک تشکیل شده نشان دادند که ظرفیت برگشت‌ناپذیر لایه‌های نازک اکسید قلع آلاینده شده با فلز روی حدود دو برابر بیشتر از لایه‌های نازک اکسید قلع خالص می‌باشد.

آندهای دی اکسید قلع خالص می‌شود. همچنین پیک‌های اکسایش و کاهش دیگری در پتانسیل‌های پایین‌تر چون $0.7V$ و $0.6V$ نیز در سیکل دشارژ وجود دارند که می‌توان آنها را به تشکیل Li_xSn که طبق رابطه ۳ بوجود می‌آید نسبت داد [۹]:



شکل ۱۱ سیکل‌پذیری فیلم‌های نازک اکسید قلع آلاینده شده و خالص را در یک سیکل ثابت شارژ/دشارژ در دانسیته جریان $10 \mu Acm^{-2}$ و در محدوده پتانسیل صفر تا $1.7V$ نشان می‌دهد.



شکل ۱۱: سیکل‌پذیری فیلم‌های نازک اکسید قلع نانوساختار آلاینده شده و خالص در دانسیته جریان $10 \mu Acm^{-2}$.

همانطور که از شکل ۱۱ مشخص است ظرفیت برگشت‌پذیر فیلم‌های نازک دی اکسید قلع خالص و آلاینده شده با افزایش تعداد سیکل‌های شارژ/دشارژ کاهش می‌یابد، بطوریکه مقدار آن به $69/50 \mu Ahcm^{-2} \mu m^{-1}$ برای دی اکسید قلع نانوساختار خالص و $137/61 \mu Ahcm^{-2} \mu m^{-1}$ برای دی اکسید قلع نانوساختار آلاینده شده می‌رسد.

در مطالعات گذشته اثبات شده است که افزایش رسانایی در مواد آلاینده شده منجر به بهبود سیکل‌پذیری می‌شود. در اینجا رسانایی نوع n دی اکسید قلع ناشی از وجود همزمان جاهای خالی اکسیژن و اتم‌های بین‌نشین قلع می‌باشد [۱۰]. فرآیند آلاینده شدن فلز روی در لایه‌های نازک اکسید قلع منجر به جایگزین شدن یون Zn^{2+} با یون Sn^{4+} می‌شود، بطوریکه جاهای خالی اکسیژن در این

مراجع

- [6] J.O. Besenhard, J. Yang, *J. Power Sources*, **68**, 1997, 87.
- [7] T. Wang, C. Yu, B. Tu, Z. Jiang, D. Zhao, *Adv. Mater.*, **16**, 2004, 1432.
- [8] S. Han, B. Jang, T. Kim, S.M. Oh, T. Hyeon, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 2005, 1845.
- [9] N. Li, C.R. Martin, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, 2001, A164.
- [10] C. Kilic, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 2002, 095501.
- [11] I. Saadeddin, H.S. Hilal, B. Pecquenard, J. Marcus, A. Mansouri, C. Labrugera, M.A. Subramanian, G. Campet, *Solid State Sci.*, **8**, 2006, 7.
- [1] J.L. Souquet, M. Duclot, *Solid State Ionics*, **148**, 2002, 375.
- [2] R.M. Gnanamuthu, C.W. Lee, *Materials Science and Engineering B*, **176**, 2011, 1329.
- [3] J.F. Oudenhoven, L. Baggetto, P.H. Notten, *Adv. Energy Mater.*, **1**, 2011, 10.
- [4] N.J. Dudney, *ECS Interface*, **17**, 2008, 44.
- [5] Y.N. Nuli, S.L. Zhao, Q.Z. Qin, *J. Power Sources*, **114**, 2003, 113.

Archive of SID