

سنتز و مشخصه‌یابی ساختاری و اپتیکی اکسید فلزی شفاف وانادیوم پنتاکساید

نجفی آشتیانی، حامد*؛ منتظری، فاطمه؛ بهاری، علی

دانشکده علوم پایه دانشگاه مازندران، بابلسر

چکیده

در این تحقیق اکسید فلزی شفاف وانادیوم پنتاکساید با استفاده از روش سل-ژل و از پیش ماده‌ی آمونیوم وانادات سنتز شده است. اکسید فلزی بدست آمده از روش سل-ژل مورد بررسی ساختاری با استفاده از تحلیل طیف پراش پرتوی ایکس (XRD) و طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) قرار گرفته است و همچنین آزمون آنالیز حرارتی (TGA) نیز برای بررسی ظرفیت حرارت دهی لایه‌ها انجام شده است. سپس با کمک دستگاه لایه نشانی در خلأ، لایه نازک شفاف این اکسید فلزی، لایه نشانی شده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی و میکروسکوپ نیروی اتمی از سطح نمونه‌های لایه نازک امکان بررسی سطح نمونه‌ها را فراهم آورده است. تعیین ویژگی‌های اپتیکی این لایه‌ها نظیر گاف اپتیکی و ثابت‌های اپتیکی ضریب شکست و خاموشی با کمک طیف‌سنجی جذبی در محدوده‌ی مرئی بررسی امکان استفاده از این لایه‌ها را در صنایع اپتیکی و پنجره‌های هوشمند تخمین می‌زند.

Synthesis and characterization of structural and optical transparent metal oxide of vanadium pentoxide

Najafi_Ashiani, Hamed*; Montazeri, Fatemeh; Bahari, Ali

Department of Basic Sciences, University of Mazandaran, Babolsar

Abstract

In this study, transparent metal oxide of vanadium pentoxide is synthesized by using sol-gel method and the ammonium vanadate precursor. Metal oxide powder obtain from sol-gel method is studied by X-ray diffraction (XRD) analysis and Fourier transform infrared spectrum (FTIR), and thermogravimetric analysis (TGA) was performed to evaluate the heat capacity of the layers. Then with the help of a physical vapor deposition apparatus (PVD), a thin layer of transparent metal oxide is deposited. Ability to review and study of the thin films using a scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) have been possible. In order to investigate the possibility of using these layers in the field of optics applications, and smart windows, their optical properties such as refraction and extinction indexes and optical gap are studied using absorption spectroscopy in the range of visible light.

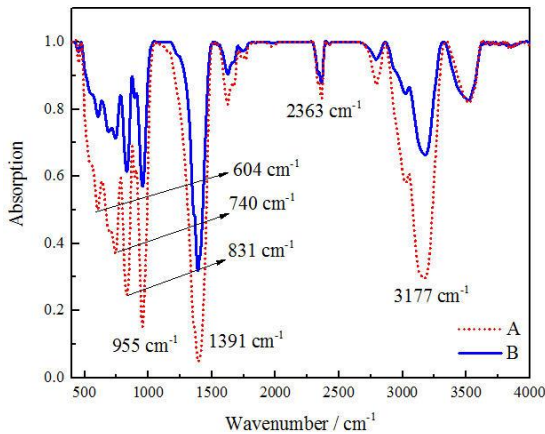
PACS No. 68.35

مقدمه

باشد، بنابراین روش‌های مختلف سنتز و کنترل نانوساختار اکسیدهای فلزی بسیار مهم و موثر خواهد بود [۳]. اکسید وانادیوم به روش‌های مختلفی سنتز و لایه نشانی می‌شود. روش سل-ژل به علت آسانی فرایند و کم هزینه‌تر بودن آن همواره یکی از پیشنهادات اولیه برای سنتز ذرات می‌باشد [۴]. از آنجائی که یکی از پرکاربردترین موارد استفاده‌ی اکسید وانادیوم مدولاسیون اپتیکی آن است، در سال‌های اخیر بهره‌گیری از خاصیت الکتروکرومیکی آن به عنوان یک ماده‌ی الکتروکرومیک دوگانه در فناوری پنجره‌های هوشمند رواج یافته است [۵،۶].

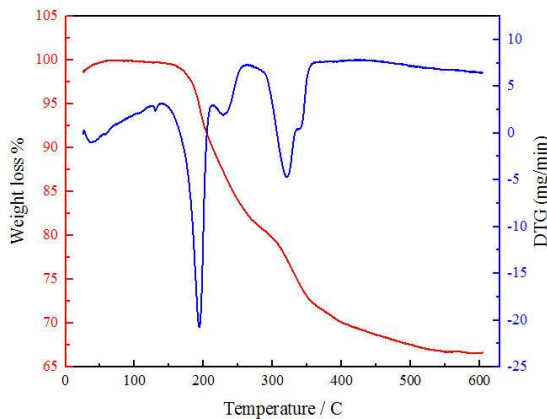
۱. سنتز و لایه نشانی

اکسیدهای فلزی شفاف به علت دارا بودن خواص فیزیکی منحصر بفرد در دهه‌های گذشته مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته‌اند. از آن جمله می‌توان به اکسید تنگستن (WO_3)، اکسید نیکل (NiO)، اکسید مولیبدن (MoO_3) و اکسید وانادیوم (V_2O_5) اشاره داشت که کاربردهایی در صنایع امروزی نظیر پنجره‌های هوشمند، سنسورهای شیمیایی، سلول‌های خورشیدی، باتری‌های یون لیتیومی و سوئیچ‌های الکترونی و اپتیکی دارند [۱ و ۲]. از آنجا که ویژگی‌های فیزیکی و واکنش‌پذیری شیمیایی این اکسیدهای فلزی به شدت وابسته به اندازه نانوساختارها می-



شکل ۱. طیف FTIR اکسید وانادیوم برای نمونه‌های A و B

شکل ۲ نیز آزمون ظرفیت حرارتی اکسید وانادیوم سنتز شده را در بازه‌ی دمایی تا ۶۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، در دمای ۲۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به علت از دست دادن آب موجود در نمونه مقداری از جرم ماده از دست می‌رود و در دمای ۳۳۰ درجه‌ی سانتی‌گراد نیز پیوندهای مقداری از پیش ماده‌ی اولیه‌ی آمونیوم وانادات که در واکنش شرکت نکرده است شکسته می‌شوند. از دمای ۴۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق خاصی برای نمونه نمی‌افتد و بنابراین نمونه‌ی سنتز شده از دمای ۴۰۰ تا ۶۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد پایداری حرارتی دارد که برای لایه نشانی به روش تبخیر حرارتی محدودیتی را موجب نمی‌شود.



شکل ۲. طیف TGA اکسید وانادیوم سنتز شده

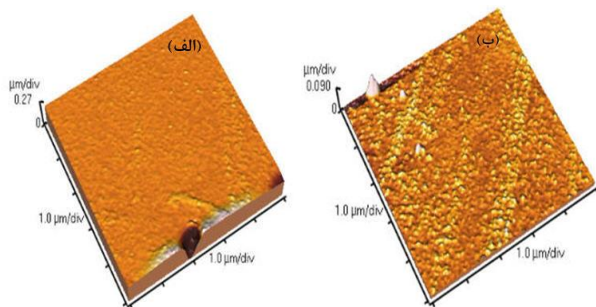
شکل ۳ طیف‌های پراش پرتوی ایکس اکسید وانادیوم سنتز شده را در سه دمای بدون بازپخت و دماهای ۲۵۰ و ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد.

به منظور سنتز اکسید وانادیوم از پیش ماده‌ی آمونیوم وانادات و از روش سل-ژل استفاده شده است. ۱/۵۶ گرم آمونیوم وانادات را به ۵۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه اضافه کرده و به مدت ۱۰ دقیقه در حمام فراصوت در دمای محیط قرار می‌دهیم تا پودر سفید رنگ آمونیوم وانادات کاملاً حل شود. مقدار ۲/۵ میلی‌لیتر هیدروژن پروکساید ۳۵٪ (H₂O₂, %35) را به محلول اضافه می‌کنیم. رنگ محلول به زرد شفاف کم‌رنگ تغییر می‌یابد. سپس به مقدار کافی و به صورت قطره قطره اسید نیتریک غلیظ را به محلول حاصل اضافه می‌کنیم تا pH محلول به ۲ کاهش یابد، این فرآیند با تغییر رنگ محلول به نارنجی پرتغالی همراه است. محلول حاصل به مدت ۲۴ ساعت تحت دوران مغناطیسی و در دمای آزمایشگاه قرار گرفته و سپس با افزایش دما به ۷۰ درجه سانتی‌گراد پودر نارنجی رنگ اکسید وانادیوم حاصل می‌شود. این پودر برای لایه‌نشانی بر روی زیر لایه‌های شیشه‌ای توسط دستگاه تبخیر حرارتی در خلاء مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای این منظور زیر لایه‌ها به ترتیب با مایع شوینده، اتانول و استون هر یک به مدت ۱۰ دقیقه در حمام فراصوت شستشو داده شده و سپس با هوادهی در محیط خشک شده‌اند. آهنگ لایه‌نشانی ۰/۲ آنگستروم بر ثانیه در طول فرآیند لایه نشانی ثابت نگه داشته شد و ضخامت ۲۰۰ نانومتر لایه نشانی بر روی زیر لایه‌ها انجام پذیرفت. یک نمونه در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت حرارت دهی شده است. نمونه‌ی بدون بازپخت نمونه‌ی A و نمونه‌ی بازپخت شده در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد، نمونه‌ی B نامیده می‌شوند.

۲. بررسی ساختاری

شکل ۱ طیف FTIR نمونه‌های سنتز شده‌ی اکسید وانادیوم را برای نمونه‌های A و B در بازه‌ی عدد موج از ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm⁻¹ را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود قله‌های جذبی در عدد موج‌های ۶۰۴، ۷۴۰، ۸۳۱ و ۹۵۵ cm⁻¹ که در دو طیف بر هم منطبق هستند، پیوندهای ارتعاشی کششی بین اکسیژن و وانادیوم را نشان می‌دهند و عدد موج‌های ۱۳۹۱ و ۲۳۶۳ cm⁻¹ مربوط به پیوندهای تقارنی و غیر تقارنی کربن و اکسیژن و عدد موج ۳۱۷۷ cm⁻¹ مربوط به پیوند اکسیژن و هیدروژن در مولکول آب موجود در نمونه است.

در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد سطح به سمت دانه‌ای شدن پیش می‌رود و از یکنواختی و همواری سطح کاسته می‌شود. شکل ۵ تصاویر سه بعدی AFM دو نمونه‌ی لایه‌نازک اکسید وانادیوم را نشان می‌دهد. مورفولوژی سطحی نمونه‌ها حاکی از آن است که دمای بازپخت ساختار سطحی لایه‌ها را تحریک و ناهموار می‌سازد. این ناهمواری در بسیاری از موارد کاربرد لایه‌های اکسیدی می‌تواند باعث بهبود عملکرد سطح گردد. به عنوان مثال افزایش سطح موثر در سلول‌های خورشیدی و پنجره‌های هوشمند باعث افزایش بهره‌وری و ارتقاء خواص الکتروکرومیکی می‌گردد.

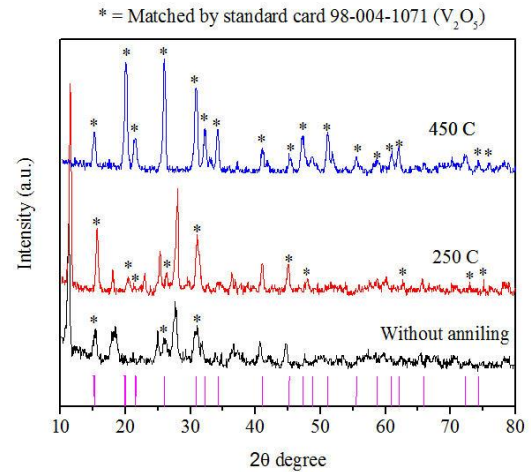


شکل ۵. تصاویر AFM (الف) نمونه‌ی A و (ب) نمونه‌ی B

۴. بررسی گاف اپتیکی و خواص اپتیکی لایه‌ها

به منظور تخمین خواص اپتیکی لایه‌ها از طیف‌سنجی نور مرئی جذبی استفاده شده است. شکل ۶ طیف جذب اپتیکی لایه‌ها را در بازه‌ی طول‌موج ۳۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر نشان می‌دهد. میزان جذب اپتیکی لایه‌های بدست آمده برای هر دو نمونه جزئی بوده که نشان از شفافیت بالای لایه‌های نازک اکسید وانادیوم لایه‌نشانی شده با این روش دارد. همچنین لبه‌ی جذب اپتیکی این لایه‌ها در طول موج ۳۰۰ نانومتر واقع گردیده است. همان‌طور که در این شکل‌ها مشخص است با افزایش دما، لایه‌ها عبور اپتیکی خود را کمی از دست داده و میزان جذب آنها در این بازه‌ی طول‌موج افزایش می‌یابد.

شکل ۷ منحنی $(\alpha h\nu)^{1/n}$ برای n برابر با ۰/۵ را برحسب انرژی فوتون مربوط به ضرایب جذب نمونه‌های تهیه شده را نشان می‌دهد. در این منحنی شیب نمودار معرف گاف اپتیکی و ضریب n نوع گذار را مشخص می‌کند که برای لایه‌ی اکسید وانادیوم مجاز مستقیم است. همان‌طور که مشاهده می‌شود گاف انرژی نمونه‌های

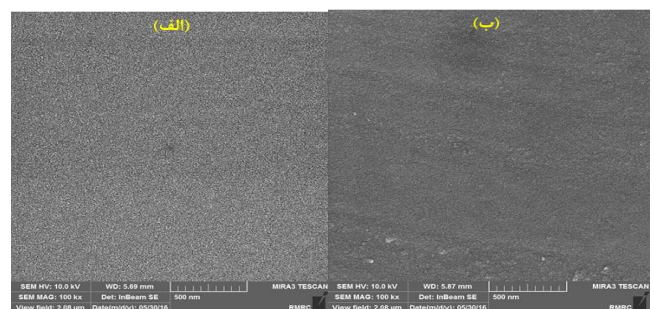


شکل ۳. طیف پراش پرتو ایکس اکسید وانادیوم در سه دمای مختلف

همان‌طور که در این طیف‌ها ملاحظه می‌شود در نمونه سنتز شده قله‌های مربوط به اکسید وانادیوم به همراه آمونیوم وانادات دیده می‌شوند که با افزایش دمای بازپخت قله‌های آمورف اکسید وانادیوم مشخص‌تر و در نهایت در دمای ۴۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد تنها قله‌های مربوط به اکسید وانادیوم منطبق با کارت استاندارد این اکسید مشاهده می‌شوند. این نتایج در تایید طیف گرایان دمایی TGA است که در آن تخریب پیوندهای آمونیوم وانادات باقی‌مانده، در دماهای ۳۳۰ تا ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق افتاده است.

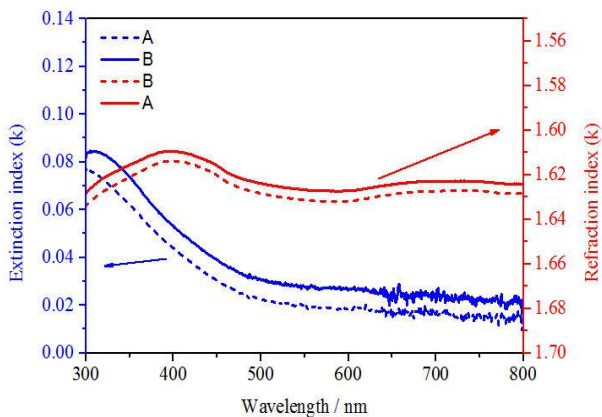
۳. بررسی سطح لایه‌ها

به منظور بررسی ساختار سطحی و مورفولوژی دو نمونه‌ی لایه نشانی شده‌ی A و B، تصاویر SEM و AFM آنها مورد مطالعه قرار گرفت.



شکل ۴. تصاویر SEM (الف) نمونه‌ی A و (ب) نمونه‌ی B

شکل ۴ تصاویر SEM نمونه‌های مذکور را در مقیاس ۵۰۰ نانومتر نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصاویر SEM دیده می‌شود، در حالت بدون بازپخت سطح کاملاً یکنواخت بوده و پس از بازپخت



شکل ۸. طیف‌های ضریب شکست و خاموشی لایه‌های نازک A و B

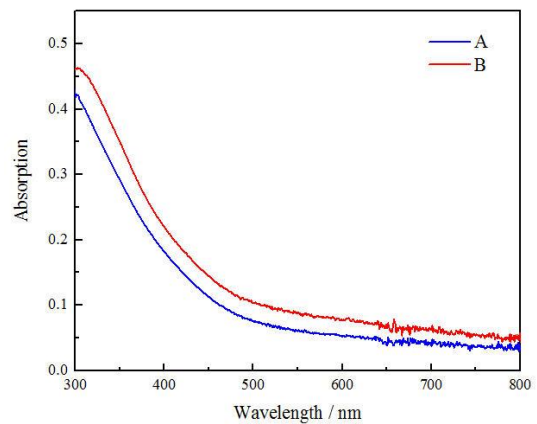
نتیجه گیری

اکسید وانادیوم سنتز شده به روش سل-ژل در این تحقیق قابلیت لایه‌نشانی با استفاده از روش تبخیر حرارتی در خلاء را داشته و لایه‌های حاصل دارای ضرائب شکست در حدود $1/62$ و خاموشی کمتر از $0/08$ در بازه‌ی طول موج نور مرئی می‌باشند. گاف اپتیکی بدست آمده برای این لایه‌ها $3/4$ eV الکترون بوده و دارای ناهمواری سطحی اندک می‌باشند که پس از بازپخت در دمای 250 درجه سانتی‌گراد به $3/2$ eV کاهش یافته و ناهمواری سطحی آن افزایش میابد. بنابراین نمونه‌ی بازپخت شده به علت مورفولوژی سطحی بهتر و گاف انرژی پایین‌تر برای استفاده در قطعات اپتیکی پنجره‌های هوشمند مناسب خواهد بود.

مرجع‌ها

- [1] Raj, A. Dhayal, P. Suresh Kumar, Q. Yang, and D. Mangalaraj. "Synthesis and gas sensors behavior of surfactants free V_2O_5 nanostructure by using a simple precipitation method." *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **44**, no. 7 (2012): 1490-1494.
- [2] Najafi-Ashtiani, Hamed, Ali Bahari, and Shahram Ghasemi. "A dual electrochromic film based on nanocomposite of aniline and o-toluidine copolymer with tungsten oxide nanoparticles." *Organic Electronics* **37** (2016): 213-221.
- [3] Liu, Huaping, Daisuke Takagi, Shohei Chiashi, and Yoshikazu Homma. "Transfer and alignment of random single-walled carbon nanotube films by contact printing." *ACS nano* **4**, no. 2 (2010): 933-938.
- [4] Avellaneda, César O. "Electrochromic performance of sol-gel deposited V_2O_5 : Ta films." *Materials Science and Engineering: B* **138**, no. 2 (2007): 118-122.
- [5] Mjejri, I., Laura Maria Manceri, Manuel Gaudon, Aline Rougier, and Faouzi Sediri. "Nano-vanadium pentoxide films for electrochromic displays." *Solid State Ionics* **292** (2016): 8-14.

A و B به ترتیب برابر با $3/4$ و $3/2$ eV می‌باشد که با افزایش دمای بازپخت، گاف اپتیکی اندکی کاهش یافته است.

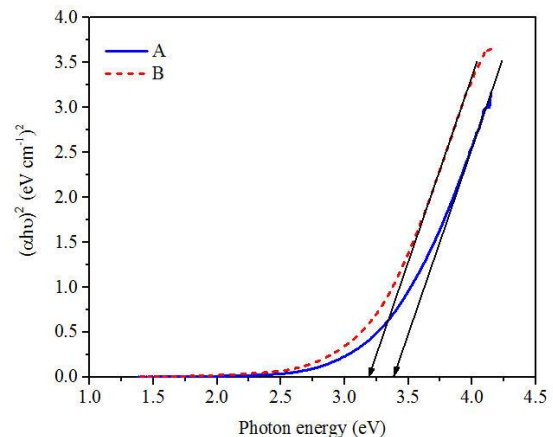


شکل ۶. طیف جذب اپتیکی لایه‌های نازک A و B

بر پایه‌ی نتایج اپتیکی جذب، عبور و بازتاب لایه‌های شفاف اکسید فلزی وانادیوم و معادلات ذیل می‌توان پارامترهای اپتیکی ضریب شکست و خاموشی را بر حسب طول موج تعیین کرد.

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (1)$$

$$n = \left(\frac{1+R}{1-R} \right) + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (2)$$



شکل ۷. نمودار $(\alpha h\nu)^2$ برحسب انرژی فوتون لایه‌های نازک A و B

شکل ۸ طیف‌های اپتیکی ضریب شکست و خاموشی لایه‌ی اکسید وانادیوم را در دو دمای بازپخت (نمونه A و B) نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ضریب شکست در طول موج‌های مختلف ناحیه‌مرئی برای هر دو نمونه مقداری ثابت دارد که بیان می‌دارد عبور طول‌موج‌های مختلف نور مرئی دستخوش تجزیه نخواهند شد. همچنین میزان اندک ضریب خاموشی مشاهده شده نشان از میرایی جزئی نور مرئی در این ناحیه است.