

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده علوم پایه

گروه فیزیک

عنوان:

لایه‌نشانی و مطالعه‌ی خواص ساختاری، الکتریکی،
اپتیکی و الکتروکرومیک لایه‌های نازک نانوساختار
اکسید وانادیوم و اثر آلاینده‌ها (گوگرد و فلئوئور) بر
روی این خواص

ارائه شده جهت اخذ درجه دکتری در رشته فیزیک گرایش حالت جامد

نگارش:

بی بی ملیحه موسوی

اساتید راهنما:

دکتر احمد کمپانی

دکتر ناصر شاه‌طهماسبی

استاد مشاور:

دکتر محمد مهدی باقری محقق

زمستان ۱۳۹۲

تشکر و قدردانی

سپاس بیکران خدایی را که بر بندگانش منت نهاد و از نعمت آموختن دانش بهره‌مند ساخت.

با سپاس و تشکر از پدر عزیزم، مادر صبور و فداکارم و خانواده مهربانم که همیشه حافظ، پشتیبان، الهام‌بخش و راهنمای بنده در فراز و نشیب‌های زندگی بوده‌اند.

از همسر عزیزم که یار و راهنمای من بود، کمال تشکر و سپاسگزاری را دارم و همیشه خود را مرهون لطف، مهربانی و محبت ایشان می‌دانم.

به رسم ادب بر خود لازم می‌دانم در ابتدا از زحمات اساتید راهنمای گرامی‌ام جناب آقای دکتر احمد کمپانی و جناب آقای دکتر ناصر شاه طهماسبی به لحاظ راهنمائیهای ذیقیمتی که عرضه داشتند کمال تشکر و قدردانی را به‌جای آورم.

همچنین از استاد مشاور ارجمندم جناب آقای دکتر محمد مهدی باقری محقق که همواره از راهنمایی‌ها و دانش ایشان بهره برده‌ام ممنون و سپاسگزارم.

از جناب آقای دکتر سید محمد روضاتی و جناب آقای دکتر محمود رضایی رکن آبادی که زحمت داوری این رساله را به‌عهده داشتند و جناب آقای دکتر محمد بهدانی نماینده تحصیلات تکمیلی سپاس گزارم.

از مدیریت محترم گروه فیزیک جناب آقای دکتر ایزدی و سایر اساتید بزرگوار گروه فیزیک دانشگاه فردوسی مشهد که در طول این سال‌ها از محضر ایشان کسب فیض کرده‌ام متشکر و سپاسگزارم.

از سرکار خانم عصمت مدار و تمامی دوستان عزیزم در مرکز علوم و فناوری نانو دانشگاه فردوسی، آزمایشگاه مواد و الکتروسرامیک، آزمایشگاه مرکزی دانشگاه فردوسی، آزمایشگاه لایه نازک آنگستروم، شیمی تجزیه دانشگاه فردوسی کمال تشکر را دارم.

از مساعدت و همکاری بی‌دریغ دوستان و همکاران عزیزم، خانم دکتر شکوفه طباطبایی، خانم دکتر پروانه ایرانمنش، خانم سارا آل شیخ و آقایان حسین خرمی، مجتبی محمدی و آقای دکتر ایمان رضوی- پناه کمال تشکر و قدردانی را دارم و آرزوی کامیابی و سعادت، که اگر کمک و همدلی این عزیزان همراه راهم نبود این پروژه به سرانجام نمی‌رسید.

چکیده

در این پژوهش لایه های نازک اکسید وانادیوم روی بستر شیشه با استفاده از روش اسپری پیرولیز با انتخاب پارامترهای متفاوت دمای بستر (300°C ، 350°C ، 375°C ، 400°C ، 450°C)، غلظت محلول اولیه (0.05 ، 0.1 ، 0.15 mol/lit) و آهنگ لایه نشانی (3 ، 5 ، 7 ml/min) رشد یافتند. مطالعه و بررسی اثر پارامترهای لایه نشانی روی خواص ساختاری لایه های نازک اکسید وانادیوم نشان داد که برای تشکیل فاز بتا-پنتاکسید وانادیوم با ساختار چارگوشی، بهترین دمای بستر 450°C ، بهترین غلظت محلول اولیه 0.1 mol/lit و بهترین آهنگ لایه نشانی 5 ml/min است. مطالعه و بررسی کامل تر پارامترهای لایه نشانی بهینه نشان می دهد فاز آلفا-پنتاکسید وانادیوم در دمای بستر 450°C ، غلظت های بالاتر از 0.2 mol/lit و آهنگ اسپری 5 ml/min تشکیل می شود. مطالعه خواص اپتیکی نمونه ها نشان داد، گاف اپتیکی نمونه ها تغییر ناچیزی دارد و بیشترین عبور اپتیکی مربوط به نمونه تهیه شده در دمای 450°C و غلظت محلول اولیه 0.1 mol/lit و آهنگ 5 ml/min است. لایه تهیه شده با دمای 300°C و غلظت محلول اولیه 0.2 mol/lit و آهنگ اسپری 5 ml/min دارای الکتروکرومیسم یک مرحله ای و کمترین سطح چرخه ولتامتری است. در حالی که نمونه با دمای بستر 450°C و غلظت 0.1 mol/lit و آهنگ اسپری 5 ml/min بیشترین سطح چرخه ولتامتری با الکتروکرومیسم دو مرحله ای است. مطالعه وابستگی دمایی مقاومت لایه ها نشان می دهد که نمونه تهیه شده در دمای بستر 450°C و غلظت 0.1 mol/lit و آهنگ اسپری 5 ml/min دارای کمترین دمای گذار از حالت نیم رسانا به رسانا (حدود 278°C) است.

اثر آلاینده های گوگرد و فلئور نیز بر روی خواص فیزیکی پنتاکسید وانادیوم بررسی شد. برای این منظور نمونه های اکسید وانادیوم آلاینده با عناصر گوگرد و فلئور روی بستر شیشه با استفاده از روش اسپری پیرولیز در دمای بستر 400°C ، غلظت محلول اولیه 0.1 mol/lit و آهنگ لایه نشانی 5 ml/min با درصد های متفاوت تهیه شدند. حضور ناخالصی گوگرد در پنتاکسید وانادیوم سبب می شود که این لایه ها به سمت آمورف شدن میل کنند و همچنین باعث کوچک شدن اندازه نانوتسمه ها می شود. با افزایش ناخالصی S گاف اپتیکی، میزان عبور اپتیکی و مقاومت ویژه نمونه ها افزایش می یابد. این ناخالصی دمای- گذار نیم رسانا / فلز را در پنتاکسید وانادیوم کاهش می دهد و همچنین سبب قوی تر شدن و نزدیکتر شدن دو قله اکسایش و کاهش می شود. ناخالصی فلئور باعث کاهش بلورینگی در پنتاکسید وانادیوم می شود. همچنین نمونه های آلاینده دارای اندازه بلورک و نانوتسمه ی کوچکتری بوده که با افزایش در صد

ناخالصی فلئور اندازه آنها بزرگتر می‌شود. افزایش این ناخالصی سبب کاهش میزان عبور، گاف اپتیکی و مقاومت ویژه می‌شود. حضور فلئور در پنتاکسید وانادیوم سبب افزایش دمای گذار نیمرسانا / رسانا می‌شود. تنها دمای گذار نمونه پنتاکسید وانادیوم با ۶۰٪ فلئور (262°C) کمتر از نمونه پنتاکسیدوانادیوم خالص (278°C) است. این ناخالصی در V_2O_5 باعث قوی‌تر شدن قله‌های اکسایش و کاهش، برگشت-پذیری چرخه ولتامتری و تسهیل ورود و خروج یون لیتیم بین لایه الکتروکرومیک و الکتروولیت می‌شود.

فهرست مطالب

فصل اول: معرفی اکسیدهای وانادیوم، بررسی ویژگی‌ها و کاربردها

- ۱-۱ مقدمه ۲
- ۲-۱ اکسیدهای وانادیوم ۴
- ۳-۱ ویژگی‌های مختلف اکسیدهای وانادیوم ۶
- ۱-۳-۱ خواص الکتریکی ۶
- ۲-۳-۱ خاصیت الکتروکرومیک ۷
- ۱-۲-۳-۱ مواد الکتروکرومیک ۸
- ۲-۲-۳-۱ اجزای اصلی یک سلول الکتروکرومیک ۹
- ۳-۲-۳-۱ پیکربندی قطعات الکتروکرومیک ۱۱
- ۴-۲-۳-۱ کاربرد مواد الکتروکرومیک ۱۲
- ۴-۱ خواص ترموکرومیک ۱۳
- ۵-۱ روش‌های تهیه اکسیدهای وانادیوم ۱۴
- ۶-۱ مراجع ۱۶

فصل دوم: بررسی خواص لایه‌های پنتاکسید وانادیوم

- ۱-۲ مقدمه ۱۹
- ۲-۲ پنتاکسید وانادیوم (V_5O_2) ۱۹
- ۳-۲ خواص ساختاری پنتاکسید وانادیوم ۲۰
- ۴-۲ خواص الکترونی پنتاکسید وانادیوم ۲۳
- ۵-۲ مطالعه اثر پارامترهای موثر بر خواص فیزیکی لایه‌های اکسید وانادیوم ۲۵
- ۱-۵-۲ بررسی اثر غلظت محلول اولیه ۲۵
- ۲-۵-۲ اثر دمای بستر ۲۸

- ۳-۵-۲ اثر بازپخت روی خواص فیزیکی لایه‌های نازک پنتا اکسید وانادیوم..... ۳۰
- ۶-۲ کاربردهای پنتاکسید وانادیوم..... ۳۲
- ۷-۲ اثر آلاینده‌ها بر خواص پنتاکسید وانادیوم..... ۳۳
- ۸-۲ مراجع..... ۳۷

فصل سوم: کارهای آزمایشگاهی

- ۱-۳ مقدمه..... ۴۱
- ۲-۳ روش‌های ساخت لایه‌های نازک..... ۴۲
- ۳-۳ روش اسپری پیرولیز..... ۴۲
- ۱-۳-۳ جزئیات دستگاه اسپری پیرولیز..... ۴۳
- ۲-۳-۳ مزایای دیگر این روش..... ۴۴
- ۳-۳-۳ عوامل موثر بر فرایند اسپری پیرولیز..... ۴۵
- ۴-۳ ساخت لایه نازک اکسید وانادیوم به روش اسپری پیرولیز..... ۴۶
- ۱-۴-۳ آماده سازی محلول اسپری..... ۴۶
- ۲-۴-۳ مراحل تهیه لایه‌های اکسید وانادیوم بر اساس تغییر پارامترهای لایه نشانی..... ۴۶
- ۱-۲-۴-۳ آماده سازی بستر..... ۴۶
- ۲-۲-۴-۳ تهیه محلول های اسپری..... ۴۷
- ۳-۲-۴-۳ فرایند لایه نشانی..... ۴۸
- ۴-۲-۴-۳ بررسی اثر آهنگ اسپری، دمای بستر و غلظت محلول بر خواص لایه‌ها..... ۴۸
- ۳-۴-۳ روش تهیه و ساخت لایه‌های اکسیدوانادیوم برای بررسی خواص الکتروکرومیک..... ۵۰
- ۵-۳ فرایند تهیه لایه‌های نازک اکسید وانادیوم آرایش یافته با گوگرد..... ۵۱
- ۶-۳ فرایند تهیه لایه‌های نازک اکسیدوانادیوم آرایش یافته با فلئور..... ۵۱
- ۷-۳ الکتروگذاری لایه‌ها..... ۵۲

۵۲.....	۸-۳ مشخصه‌یابی ساختاری
۵۲.....	۱-۸-۳ طیف پراش پرتو X (XRD)
۵۳.....	۲-۸-۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۵۳.....	۳-۸-۳ آنالیز ترکیب عنصری (EDX)
۵۴.....	۹-۳ مشخصه‌یابی الکتریکی
۵۴.....	۱-۹-۳ مقاومت ویژه
۵۴.....	۲-۹-۳ اثر هال
۵۵.....	۳-۹-۳ فوتورسانش لایه‌های نازک
۵۶.....	۱۰-۳ مشخصه‌یابی اپتیکی
۵۶.....	۱-۱۰-۳ طیف‌های عبور و بازتاب اپتیکی
۵۶.....	۲-۱۰-۳ ضریب جذب
۵۷.....	۳-۱۰-۳ گاف اپتیکی
۵۷.....	۱۱-۳ آنالیز ولتامتری چرخه‌ای
۵۹.....	۱-۱۱-۳ اجزا دستگاه در آنالیز ولتامتری چرخه‌ای (CV)
۶۰.....	۱۲-۳ مراجع

فصل چهارم: نتایج مشخصه‌یابی و مطالعه لایه‌های نازک اکسید وانادیوم تهیه شده به روش

اسپری پایرولیز

۶۲.....	۴-۱ مقدمه
۶۲.....	۴-۲ بررسی تاثیر پارامترهای مختلف لایه نشانی بر روی خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید وانادیوم تهیه شده بر روی بستر شیشه
۶۲.....	۴-۲-۱ مطالعات ساختاری

۶۲ ۱-۱-۲-۴ آنالیز طیف‌های پراش پرتو X (XRD)
۶۹ ۲-۲-۴ خواص الکتریکی
۷۱ ۳-۲-۴ خواص اپتیکی
۷۱ ۱-۳-۲-۴ جذب و عبور اپتیکی لایه‌ها
۷۵ ۲-۳-۲-۴ گاف اپتیکی
۷۷ ۳-۴ مطالعات ساختاری
۷۷ ۱-۳-۴ پراش پرتو X (XRD)
۸۱ ۲-۳-۴ نتایج مربوط به آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۸۳ ۳-۳-۴ خواص الکتریکی: بستگی دمایی مقاومت
۸۴ ۴-۳-۴ خواص اپتیکی
۸۴ ۱-۴-۳-۴ جذب و عبور اپتیکی لایه‌ها
۸۶ ۲-۴-۳-۴ گاف اپتیکی
۸۸ ۴-۴ خواص الکتروکرومیک
۹۴ ۵-۴ جمع بندی
۹۶ ۶-۴ مراجع
	فصل پنجم: بررسی اثر آلاینده‌های گوگرد و فلئوئور بر خواص فیزیکی و الکتروشیمیایی پنتاکسید وانادیوم
۹۹ ۱-۵ مقدمه
۱۰۰ ۲-۵ مطالعه نقش گوگرد در خواص فیزیکی V_2O_5
۱۰۰ ۱-۲-۵ خواص ساختاری
۱۰۰ ۱-۱-۲-۵ پراش پرتو X
۱۰۲ ۲-۱-۲-۵ آنالیز ترکیب عنصری (EDX)
۱۰۳ ۳-۱-۲-۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

- ۱۰۵..... ۲-۲-۵ خواص الکتریکی: مقاومت الکتریکی
- ۱۰۶..... ۳-۲-۵ خواص اپتیکی
- ۱۰۶..... ۱-۳-۲-۵ طیف عبوری و ضریب جذب اپتیکی
- ۱۰۷..... ۲-۳-۲-۵ گاف اپتیکی
- ۱۰۹..... ۴-۲-۵ پاسخ نوری
- ۱۱۰..... ۵-۲-۵ خواص الکتروشیمیایی
- ۱۱۲..... ۳-۵ مطالعه نقش فلئور در خواص فیزیکی V_2O_5
- ۱۱۲..... ۱-۳-۵ خواص ساختاری
- ۱۱۲..... ۱-۱-۳-۵ پراش پرتو X
- ۱۱۴..... ۲-۱-۳-۵ آنالیز ترکیب عنصری (EDX)
- ۱۱۵..... ۳-۱-۳-۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
- ۱۱۷..... ۲-۳-۵ خواص الکتریکی: مقاومت الکتریکی
- ۱۱۸..... ۳-۳-۵ خواص اپتیکی
- ۱۱۸..... ۱-۳-۳-۵ طیف عبوری و ضریب جذب اپتیکی
- ۱۱۹..... ۲-۳-۳-۵ گاف اپتیکی
- ۱۲۰..... ۴-۳-۵ خواص الکتروشیمیایی
- ۱۲۳..... ۴-۵ جمع‌بندی
- ۱۲۴..... ۵-۵ پیشنهادات
- ۱۲۶..... ۶-۵ مراجع
- ۱۲۸..... پیوست: مقالات ارائه و چاپ شده در کنفرانس‌های داخلی و خارجی و مجلات بین‌المللی.

فصل اول:

معرفی اکسیدهای وانادیوم، بررسی
ویژگی‌ها و کاربردها

۱-۱ مقدمه

فلزات واسط بخاطر داشتن اوربیتال d ناکامل خواص متنوع و جالبی بصورت عنصری و یا ترکیبی از خود نشان می دهند. یکی از ویژگی های جالب توجه فلزات واسط، حالت های اکسیدی متنوع آنهاست که می توانند به صورت اکسیدهای تک ظرفیتی و چند ظرفیتی باشند. بخاطر این تنوع شیمیایی، اکسیدهای فلزات واسط تحت اثر عامل های خارجی گوناگون از جمله رفتار گرمایی می توانند گذار ساختاری و شیمیایی از خود نشان دهند [۱]. به علاوه، این اکسیدها قابلیت تاثیر در فرایندهای اکسایش- کاهش را داشته و به عنوان کاتالیزور به کار می روند [۲]. اکسیدهای فلزات واسط به عنوان الکتروود در دستگاه الکتروشیمیایی و هم چنین در صنعت الکترونیک به عنوان اکسیدهای رسانای شفاف یا لایه های نیم رسانای فعال کار برد دارند [۳].

در سال های اخیر اکسید وانادیوم به عنوان یک نیم رسانا، مخصوصاً به شکل لایه نازک، به علت گستره وسیع کاربردهای آن بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از میان اکسیدهای متعدد وانادیوم، که نتیجه شرایط ساخت و حالت های اکسیدی متنوع وانادیوم هستند، دو ترکیب VO_2 و V_2O_5 به دلیل داشتن ویژگی های منحصر به فرد توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. با تغییر دما در این اکسیدها گذار بین حالت فلزی و نیم رسانا رخ می دهد که نتیجه آن تغییر ناگهانی در خواص الکتریکی و اپتیکی آنهاست. به عنوان مثال، مقاومت ویژه الکتریکی تک بلور VO_2 با تغییر دما از ۰/۱ تا ۶۸ درجه سانتیگراد، تا مرتبه 10^5 تغییر می کند که این دلیل استفاده از آن در حسگر^۱ های دمایی و قطعات کلیدزنی^۲ است. ساختار لایه ای، گاف انرژی اپتیکی پهن، پایداری گرمایی و شیمیایی نسبتاً بالا و خواص ترموالکتریکی مناسب مشخصه هایی هستند که پنتاکسید وانادیوم را به کاندیدای خوبی برای ساخت قطعات میکروالکترونیکی، الکتروشیمیایی و الکترونیک نوری تبدیل می سازد [۴، ۵]. V_2O_5 که یک اکسید اشباع شده با بالاترین حالت اکسیدی است در سیستم V-O بیشترین پایداری و نیز خواص الکتروکرومیک قابل توجهی دارد. این ترکیب در دمای $257^\circ C$ دارای گذار برگشت پذیر نیم رسانا- فلز است. در هنگام گذار فاز، علاوه بر خواص الکترونیکی، خواص اپتیکی ماده نیز دچار تغییر می شود [۶]. خواص مختلف اکسیدهای وانادیوم و به ویژه پنتاکسید وانادیوم به تفصیل در این فصل و فصل دوم پایان نامه حاضر بیان شده اند.

امروزه نانو ساختارهای پنتاکسید وانادیوم به علت خواص ساختاری، فیزیکی و واکنش پذیری شیمیایی و هم چنین پتانسیل بالایی که از خود نشان می دهند به عنوان کاتالیزور، حسگر و قطعات الکتروکرومیک

¹ Sensor

² Switching devices

مورد توجه ویژه‌ای قرار دارند. بیشتر مطالعات و تحقیقات بر روی لایه‌های نازک این ترکیبات انجام شده است [۶]. در بین روش‌های مختلفی که برای تهیه لایه‌های پنتاکسید وانادیوم مورد استفاده قرار می‌گیرند، روش اسپری پایرولیز که یک روش ساده و اقتصادی با امکان لایه‌نشانی اغلب مواد در سطحی وسیع است، کمتر به کار گرفته شده است. در این روش پارامترهای لایه‌نشانی می‌توانند تأثیر زیادی بر ویژگی‌های ساختاری، الکتریکی و اپتیکی نمونه‌ها داشته باشند. با بررسی‌های انجام شده این پارامترها کمتر مورد توجه قرار گرفته و ما در این پروژه سعی کرده‌ایم اثر این پارامترها را بر خواص مختلف نمونه‌ها به‌طور سیستماتیک مطالعه و بررسی کنیم. لایه‌های تهیه شده مورد مطالعات ساختاری، الکتریکی، اپتیکی و به‌ویژه الکتروکرومیک قرار گرفتند. از میان اکسیدهای وانادیوم، پنتاکسید وانادیوم (V_2O_5) دارای فازهای گوناگون از جمله α و β است. با اینکه $\alpha - V_2O_5$ از میان فازهای مختلف این ترکیب پایدارترین فاز است و بیشتر مطالعات پیرامون اکسیدهای وانادیوم بر آن متمرکز است مطالعات نظری و تجربی سال‌های اخیر نشان داده است که فاز بتای این ترکیب دارای رسانندگی بهتر نسبت به فاز آلفا است، از این رو انتظار می‌رود $\beta - V_2O_5$ کاندیدای خوبی برای کاربردهای الکتروشیمیایی باشد [۸،۷]. در نتیجه در این تحقیق به مطالعه خواص ساختاری، فیزیکی، اپتیکی و الکتروشیمیایی این فاز می‌پردازیم.

از آنجا که پنتاکسید وانادیوم به عنوان یک نیم‌رسانا خواص برجسته دیگری نیز دارد، انتظار می‌رود که با افزودن ناخالصی نوری مانند گوگرد خاصیت فوتورسانش آن (جذب نور و تولید زوج حامل‌ها و در نتیجه افزایش رسانش) بهبود یابد. از طرفی پیش‌بینی می‌شود که با افزودن آلاینده نوع دهنده مانند فلئور و نشاندن آن به جای اکسیژن رسانندگی الکتریکی ترکیب V_2O_5 افزایش یابد. از آنجا که عواملی چون افزودن ناخالصی، تغییر میزان ناخالصی، ضخامت لایه، روش و شرایط لایه‌نشانی بر دمای گذار تأثیر می‌گذارد، پیش‌بینی می‌شود که با افزودن ناخالصی‌های مختلف دمای گذار ترکیب نیز دستخوش تغییر شود. بنابراین این پژوهش از دو بخش تجربی تشکیل شده است: پس از اینکه در فصل سوم مراحل تهیه لایه‌های نازک اکسید وانادیوم به روش اسپری پایرولیز^۱ و در شرایط لایه‌نشانی مختلف با هدف گزینش پارامترهای لایه‌نشانی بهینه بیان گردید، در فصل چهارم تأثیر پارامترهای لایه‌نشانی مختلف شامل دمای بستر، غلظت محلول اولیه و آهنگ اسپری بر خواص ساختاری، الکتریکی، اپتیکی و الکتروکرومیک لایه‌ها مطالعه شده است. نتایج مطالعه اثر آلاینده‌های گوگرد و فلئور بر خواص فیزیکی و الکتروشیمیایی پنتاکسید وانادیوم در فصل پنجم ارائه شده است.

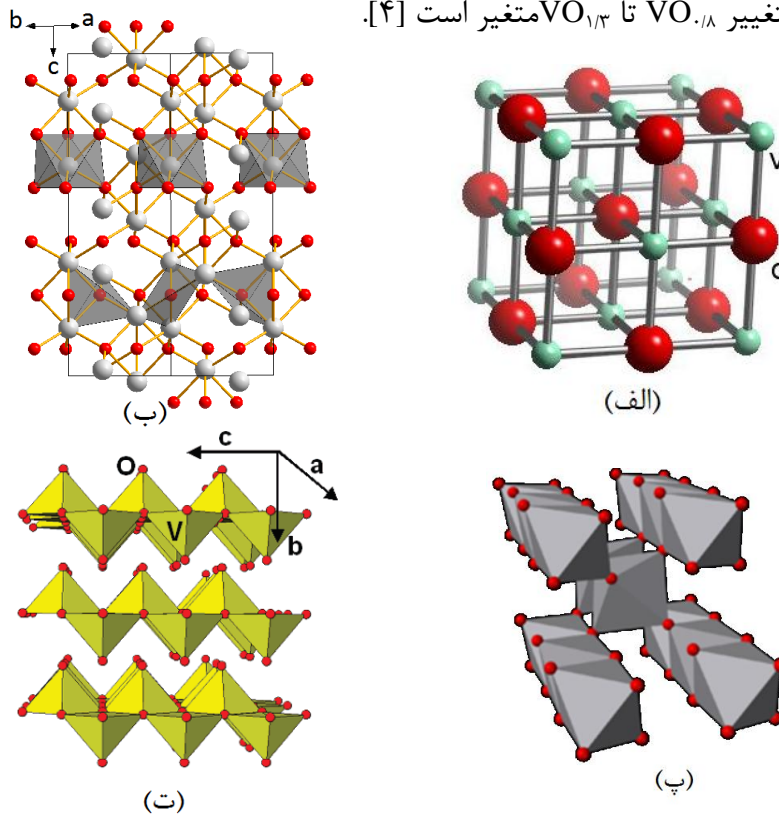
¹ Spray pyrolysis

۱-۲ اکسیدهای وانادیوم

نمودار فاز وانادیوم - اکسیژن شامل اکسیدهای وانادیوم تک ظرفیتی VO ، V_2O_3 ، VO_2 ، V_2O_5 ، با حالت های ظرفیت وانادیوم از V^{+2} تا V^{+5} است. علاوه بر اکسیدهای تک ظرفیتی، تعدادی اکسید با ظرفیت ترکیبی شامل حالت های دواکسیدی نیز وجود دارند، از جمله V_6O_{13} (V^{+4} ، V^{+5}) و یک تعداد از اکسیدهای بین VO_2 و V_2O_3 شامل V_8O_{15} ، V_7O_{13} ، V_6O_{11} که دارای ظرفیت های ترکیبی V^{+3} و V^{+4} هستند. این اکسیدهای چندظرفیتی که در نتیجه حضور تهی جاهای اکسیژن شکل می گیرند، را می توان با فرمول عمومی V_nO_{2n-1} و V_nO_{2n+1} با $2 \leq n \leq 9$ و فازهایی با فرمول $V_{2n}O_{\Delta n-9}$ کرد. اکنون به شرح بیشتری در مورد اکسیدهای تک ظرفیتی وانادیوم می پردازیم [۹].

اکسید وانادیوم با ظرفیت II: VO یکی از اکسیدهای وانادیوم با ظرفیت +۲ است که واکنش پذیر بوده و از نظر الکتریکی خنثی و به رنگ خاکستری براق است. ساختار آن مکعبی با گروه فضائی CF8 به هم-ریخته (شکل ۱-۱ الف) و دارای پیوندهای فلزی V-V ضعیف است. بر طبق نظریه نواری انرژی، VO به علت داشتن نوار رسانش نیمه پر و عدم استقرار الکترون ها در اربیتال های t_{2g} رسانای الکتریسیته است. VO یک ترکیب با تناسب عنصری کامل است ولی ترکیب اکسید وانادیوم اغلب به صورت ترکیب های با

تناسب عنصری متغییر $VO_{.18}$ تا $VO_{1.3}$ متغیر است [۴].



شکل ۱-۱ ساختار اکسید وانادیوم (الف) VO (ب) V_2O_3 (پ) VO_2 (ت) V_2O_5

اکسید وانادیوم با ظرفیت III: تری اکسید وانادیوم V_2O_3 یکی دیگر از فازهای اکسید وانادیوم است که از کاهش V_2O_5 با هیدروژن و منواکسید کربن بدست می آید و بصورت پودری سیاه رنگ است. V_2O_3 دارای ساختار تری گونال (شکل ۱-۱ ب) می باشد [۴]. این اکسید، آنتی فرومغناطیسی با دمای بحرانی 160K است. در این دما یک تغییر ناگهانی در رسانش از حالت فلزی به عایق اتفاق می افتد [۵].

اکسید وانادیوم با ظرفیت (IV): تتراکسید وانادیوم VO_2 با نام دیگر دی اکسید وانادیوم یک ترکیب آفوتریک است، به طوری که هم به عنوان اسید و هم به عنوان باز واکنش می دهد. در دمای اتاق VO_2 ساختار روتایل^۱ به هم ریخته (شکل ۱-۱ پ) دارد که در این ساختار کوتاهترین فاصله بین اتمی مربوط به جفت اتم های وانادیوم با پیوند فلزی است. روتایل دارای سلول واحد چارگوشی، با پارامترهای شبکه $a=4,585\text{\AA}$ و $c=2,953\text{\AA}$ است. ساختار این ترکیب در دمای 68°C به یک روتایل منظم تبدیل می شود. چنانکه در ادامه بیان خواهد شد، این گذار با یک گذار فلز-نیمرسانا همراه است [۴].

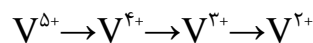
این اکسید می تواند مانند یک شاتر نوری بسیار سریع عمل کند. گذار فاز ترموکرومیک بین فاز نیمرسانای شفاف و رسانای بازتابنده که در دمای 68°C رخ می دهد، می تواند در زمانی کمتر از ۱۰۰ فمتو ثانیه اتفاق بیافتد. دی اکسید وانادیوم، به ویژه به صورت نانو بلوری در زمینه های مختلف از جمله شیشه گری، شاترهای نوری بسیار سریع، مدولاتورهای نوری، مدولاتورهای فرسرخ برای سیستم های هدایت موشکی، دوربین ها، ذخیره اطلاعات، کاربرد دارد [۱۰].

اکسید وانادیوم با ظرفیت V: پنتاکسید وانادیوم V_2O_5 که پایدارترین فاز وانادیوم است، یک ترکیب شیمیایی با ساختار راستگوشی با ثابت های شبکه $a=11,51\text{\AA}$ ، $b=3,559\text{\AA}$ و $c=4,371\text{\AA}$ می باشد. ساختار لایه ای این ترکیب در شکل ۱-۱ آورده شده است. در این ساختار اتم های اکسیژن (کره های کوچک) در بین لایه ها (به اصطلاح اکسیژن های وانادیل) هم دیگر را دفع می کنند. به دلیل ضعیف بودن برهم کنش های بین لایه ای، امکان داشتن تک لایه های مجزا از این ترکیب فراهم می آید. با توجه به اینکه مواد لایه ای خواص فیزیکی بسیار متفاوتی از مواد کپه ای دارند، امکان تهیه V_2O_5 به صورت تک لایه یا لایه نازکی متشکل از تنها چند لایه اتمی، یکی از جالب توجه ترین خواص آن محسوب می شود [۱۱، ۱۲، ۱۳].

این ترکیب با گرمادهی به راحتی اکسیژن از دست می دهد. در ارتباط با این قابلیت، V_2O_5 برای چندین واکنش اکسایش هوازی مفید و به عنوان کاتالیزور به کار می رود. بیشترین کاربرد آن در تولید اسید سولفوریک از دی اکسید گوگرد است. این اکسید یک جامد زرد-قهوه ای سمی است که به علت

¹ Rutile

وضعیت اکسایش بالای آن، هم اکسید آمفوتریک و هم یک عامل اکسید کننده است. برخلاف اغلب اکسیدهای فلزی، این ترکیب کمی در آب حل می‌شود که حاصل آن یک محلول اسیدی زرد کم‌رنگ است. هم‌چنین، این اکسید به راحتی در محیط اسیدی به گونه‌های پایدار وانادیوم به یون وانادیل آبی^۱ کاهش می‌یابد. این تبدیل نشان دهنده خواص اکسایش-کاهش V_2O_5 است. V_2O_5 جامد با اسید اکسالیک، منواکسید کربن و دی‌اکسید گوگرد کاهش می‌یابد و حاصل وانادیوم IV است که جامد آبی تیره است. کاهش بیشتر آن با استفاده از هیدروژن یا CO بیشتر می‌تواند منجر به تولید مخلوطی از اکسیدهای V_2O_5 و V_2O_4 ، قبل از تولید V_2O_3 سیاه شود. کاهش ترکیب های وانادیوم در محلول اسیدی توسط آلیاژ^۲ Zn-Hg، رنگ‌های جذابی را به وجود می‌آورد (شکل ۱-۲) [۱۱].



بنفش سبز آبی زرد



شکل ۱-۲ تغییر رنگ وانادیل در طول کاهش آن

۳-۱ ویژگی‌های مختلف اکسیدهای وانادیوم

۱-۳-۱ خواص الکتریکی

اکسیدهای وانادیوم خواص الکتریکی متفاوت از خود نشان می‌دهند. برخی از آنها از جمله V_2O_3 و V_7O_{13} مشخصه فلزی دارند، در حالیکه گروهی از اکسیدها از جمله V_2O_5 و V_2O_7 و V_4O_9 نیم‌رسانا هستند. علاوه بر این، برخی از اکسیدهای وانادیوم دستخوش یک گذار فاز برگشت پذیر فلز-نیم‌رسانا می‌شوند، که از میان آنها می‌توان از VO_2 و V_6O_{13} با دمای گذار به ترتیب 340K و 150K نام برد [۴]. گذار فلز به نیم‌رسانا در اکسیدهای وانادیوم با تغییری در ساختار بلوری آنها همراه است. برای مثال، با افزایش دما ضمن تغییر ساختار بلوری VO_2 از تک‌میل به چارگوشی، پیوندهای فلزی شکسته می‌شوند و این باعث افزایش رسانش الکتریکی و گذار فاز از حالت نیم‌رسانا به فلز می‌شود [۱۴]. هنگام گذار فاز،

^۱ Blue Vanadyl

^۲ Zinc Amalgam

علاوه بر تغییر در خواص الکترونیکی، خواص اپتیکی ماده نیز دچار تغییر می شود که به این ترتیب می تواند دری را به کلیدزنی اپتیکی باز کند [۱۵].

۱-۳-۲ خاصیت الکتروکرومیک

خاصیت الکتروکرومیک، که در بعضی مواد مشاهده می شود، اساس این خاصیت اشی از اعمال ولتاژ به ماده ای با این ویژگی، باعث تغییر رنگ، تغییر شدت نور عبوری یا بازتابی از آن می شود. که این ناشی از یک واکنش اکسایش-کاهش است. به طور دقیق تر می توان گفت که مواد الکتروکرومیک جذب اپتیکی برگشت پذیری از خود نشان می دهند به طوری که این فرایند را می توان به صورت الکتروشیمیایی کنترل نمود.

مواد الکتروکرومیک و کاربردهای آنها در قطعات نمایشگر پس از کشف پدیده الکتروکرومیسم در لایه های نازکی از اکسید تنگستن و تری اکسید مولیبدن توسط دب^۱ در سال ۱۹۶۹ مورد مطالعه قرار گرفتند [۱۶]. دب لایه های نازک WO₃ را به عنوان مواد رنگزا معرفی نمود. هر چند که اولین قطعه الکتروکرومیک که فرایند رنگینگی در آن به طور قابل قبولی به انجام رسید توسط فانن^۲ در سال ۱۹۷۵ ساخته شد. لذا سال های از ۱۹۶۶ تا ۱۹۷۵، دوره بسیار مهمی در توسعه و ساخت قطعات الکتروکرومیسم (ECD)^۳ اولیه بوده است. در ده سال بعد یعنی از ۱۹۷۶ تا ۱۹۸۵، به علت مشکلات عملی در ساخت این قطعات و عدم کفایتشان جهت استفاده های صنعتی یک وقفه ی نسبتاً طولانی در پیشرفت آنها ایجاد شد. اما از اواخر دهه ۸۰ تاکنون رشد روزافزونی در مباحث نظری و صنعتی ساخت این قطعات به وجود آمده است، زیرا محققین توانستند با استفاده از ترکیبات جدید (متشکل از مواد آلی-غیر آلی) و به کارگیری روش های نوین در ساخت قطعات الکتروکرومیک، پیشرفت های قابل ملاحظه ای کسب کنند. هم اکنون از این قطعات از جمله به عنوان نمایشگرهایی با قابلیت بالا، پنجره های هوشمند و آینه های الکتروکرومیک استفاده می شود. اجزای اصلی یک سیستم الکتروکرومیک عبارتند از الکتروود فعال، الکتروود مخالف و الکتروولیت. چنانکه در ادامه بیشتر توضیح داده خواهد شد، الکتروود فعال همان ماده الکتروکروم اصلی است که تغییر رنگ در آن روی می دهد. الکتروولیت محیطی است رسانا برای یون ها و الکتروود مخالف نیز برای کامل شدن سیستم جهت فعل و انفعالات شیمیایی تعبیه شده است که این از جنس یک ماده الکتروکرومیک ضعیف تر است [۱۷].

¹ Deb

² Faughnan

³ Electrochromic Devices

که M^+ معمولا Li^+ است. چون لایه نازک V_2O_5 به سرعت در اسید رقیق حل می‌شود معمولا الکترولیت‌های مختلفی از قبیل آب مقطر، $LiCl$ در متانول غیر آبدار یا کربنات پروپیلین $LiClO_4$ مورد استفاده قرار می‌گیرند.

برای لایه‌های تهیه شده به روش تبخیر، رنگی که توسط جریان الکتریکی با نفوذ کم یون‌های M^+ ایجاد می‌شود، آبی مایل به سبز است، در حالی که با درصد نفوذ بالاتر، رنگ آبی تیره مایل به سیاه به خود می‌گیرد و بالاخره اگر لایه با روش کندوپاش تهیه شود تغییر رنگ از ارغوانی به خاکستری انجام می‌پذیرد.

کاهش این لایه‌ها موجب تغییرات زیادی در طیف جذبی می‌شود، رنگ زرد کاملا از بین رفته و یک نوار پهن ولی نسبتاً ضعیف در نزدیکی ناحیه IR که مرکزیت آن در 1100 nm است ایجاد می‌شود. همچنین، لبه نوار اپتیکی حتی با درصد نفوذ پایین‌تر به سمت انرژی‌های بالاتر جابجا می‌شود [۱۷].

۱-۳-۲-۲ اجزای اصلی یک سلول الکتروکرومیک

در حالت کلی، یک سلول الکتروشیمیایی حداقل از دو الکترود، که هر کدام در یک حالت مثبت و منفی است تشکیل می‌شود. این دو حالت تنها در حضور یک پتانسیل اعمال شده به الکترود به حالت تعادل می‌رسند. اگر این پتانسیل اعمال شده به الکترودی که در تماس با هر دو حالت اکسایش-کاهش است با پتانسیل تعادل متفاوت باشد، آنگاه یکی از دو واکنش الکترون‌گیری (کاهش):



یا الکترون‌دهی (اکسایش، بر عکس واکنش بالا) صورت می‌گیرد. O و R زوج حالت‌های اکسایش-کاهش هستند و پتانسیل الکترود در تماس و در تعادل با دو حالت اکسایش-کاهش، E است. دو حالت اکسیداسیون O و R می‌توانند جامد، مایع یا گاز باشند.

در اینجا، اجزای اصلی یک سیستم الکتروکرومیک توضیح داده می‌شوند.

الکتروود فعال: الکتروود فعال در یک سلول الکتروکرومیک همان الکتروکروم اصلی است که تغییر رنگ را، در این الکتروود می‌توان مشاهده کرد. جنس این الکتروود معمولا از یک ماده الکتروکرومیک قوی (قوی از این جهت که تغییر رنگ آن شدید و کاملا محسوس باشد) انتخاب می‌شود. اکسید تنگستن به عنوان شناخته شده ترین و پرکاربردترین ماده الکتروکرومیک می‌تواند انتخاب خوبی برای الکتروود فعال در یک قطعه الکتروکرومیک باشد. البته مواد مختلف خواص متفاوتی دارند و با توجه به نیاز می‌توان از مواد دیگر

چه آلی و یا غیر آلی به عنوان الکترود فعال استفاده نمود. گاهی ترکیب چند ماده را می توان به عنوان الکترود کروم اصلی به کار برد. برگشت پذیری الکتروشیمیایی از خواص اساسی این الکترودها هستند.

بستری که معمولاً به عنوان الکترود شفاف اپتیکی^۱ (OTE) به کار می رود اکسید ایندیم قلع^۲ (ITO) است که به صورت لایه نازک بر روی بستر شیشه نشانده می شود. ضخامت لایه ITO در حدود $0.3 \mu\text{m}$ است. قابل توجه است که ضخامت و رسانندگی دقیق لایه ITO بر زمان پاسخ قطعه الکترود کرومیک تاثیر می گذارد [۱۷]. البته در تحقیق حاضر، از لایه های اکسید فلئور قلع^۳ (FTO) به عنوان بستر استفاده شد که در فصل سوم توضیح داده می شود.

الکترود مخالف: همان طور که گفته شد یکی از اجزای اصلی یک سلول الکترود کرومیک، الکترود مخالف است. این الکترود از لحاظ الکتروشیمیایی در مقابل الکترود فعال قرار می گیرد. الکترود مخالف در یک سیستم الکترود کرومیک باید برگشت پذیری الکتروشیمیایی و رسانش چندگانه خوبی داشته باشد و فقط به عنوان گیرنده یا دهنده ساده الکترون نباشد. صفحات پلاتین و الکترودهای شفاف مثل لایه های ITO این نیاز را برآورده می کنند. همچنین مخلوط تری اکسید تنگستن با یک ماده رسانای الکتریکی مثل کربن شرایط خوبی را به عنوان یک الکترود مخالف دارد.

الکترولیت: الکترولیت ها موادی هستند که محیط را برای انتقال یون ها فراهم می کنند. این مواد می توانند جامد و مایع باشند. لایه های الکترولیت جامد در یک قطعه الکترود کرومیک جامد، هم به عنوان رسانای یونی بین الکترودها و هم به عنوان چشمه و چاهک برای یون های متحرک در میان فصل مشترک الکترولیت-الکترود کروم در طی عبور الکترون، رفتار می کند. برای ECD های با الکترولیت مایع نیز وجود حامل های یون در ناحیه بین الکترودی ضروری است. تمام نمک های غیر فعالی که خواص زیر را داشته باشند، برای این منظور مناسب اند:

۱ - باید در یک حلال به خوبی یونیزه شود

۲ - نباید ماده الکترود کروم در آن ته نشین شود (به جز مواردی که نیاز به این کار باشد)

۳ - در مقابل نور کافت پایدار باشد^۴

نکته ای که در مورد انتخاب الکترولیت های جامد و مایع، بسیار اهمیت دارد این است که الکترولیت با توجه به الکترود کروم موجود در قطعه الکترود کرومیک بایستی انتخاب گردد.

¹ Optical transparent electro

² Indium thin oxide

³ Fluorine tin oxide

⁴ Photolysis