

ساخت و مشخصه یابی لایه‌های نازک متخلخل BiVO_4 : تأثیر نقص‌های ساختاری بر خواص فوتوالکتروشیمیایی

ابولفضل رسولی اردلانی^۱، محمد زیرک^۲، مازیار کاظمی^۲، و علیرضا مشفق^{۱,۳*}

۱. دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

۲. دانشکده علوم، گروه فیزیک، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار

۳. پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

پست الکترونیکی: moshfegh@sharif.edu

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۶/۳۱؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۱۰/۲۱)

چکیده

در این تحقیق، لایه‌های نازک متخلخل BiVO_4 به ضخامت حدود $1/3$ میکرومتر به کمک روش افشانه پیرولیز پالسی بر روی بستر رسانای شفاف ITO تهیه شد. بررسی الگوی پراش پرتو X، نشان داده که این لایه‌ها ساختار چهار وجهی شیلایت داشته و میانگین اندازه بلورک‌های آن حدود 16 nm تخمین زده شد. بر اساس تحلیل نتایج طیف جذب اپتیکی در محدوده مرئی-فرابنفش، لایه‌های ساخته شده دارای شکاف نواری برابر با $2/47 \text{ eV}$ به دست آمد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به خوبی ساختار متخلخل لایه‌ها را نشان می‌دهد. اندازه متوسط تخلخل‌های سطح لایه برابر با 162 nm و قطر متوسط رگه‌های BiVO_4 برابر با 208 nm تعیین شد. با استفاده از عملیات احیای الکتروشیمیایی، نقص‌های اکسیژن در لایه‌ها ایجاد شده و تأثیر آن بر خواص الکترو/فوتوالکتروشیمیایی آنها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) نشان داد که در اثر عملیات احیا، ظرفیت خازنی مربوط به حالت‌های سطحی بیش از 6 برابر افزایش یافته که به معنی فرار الکترون‌های سطحی است. مقاومت انتقال بار و ظرفیت لایه هلمهولتز به ترتیب تقریباً 2 برابر و $0/4$ برابر مقادیر به دست آمده در مقایسه با حالت قبل از احیا به دست آمد، که مبین فرار الکترون‌ها از لایه متناظر با حالت‌های سطحی به لایه هلمهولتز است. با رسم نمودار منفی فاز بر حسب لگاریتم بسامد اعمالی و با توجه به بسامدی که نمودار بیشینه می‌شود، مشخص شد که طول عمر مؤثر حامل‌های بار بعد از عملیات احیای الکتروشیمیایی به حدود 25 ms رسیده که تقریباً به 2 برابر مقدار آن در حالت قبل از عمل احیا، افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: بیسموت وانادیت، لایه نازک، افشانه پیرولیز، متخلخل، نقص اکسیژن

۱. مقدمه

کمک نور خورشید، که دو منبع فراوان و ارزان در طبیعت هستند، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. بدین منظور، در سال‌های اخیر تحقیقات روی استفاده از فوتوکاتالیست‌ها و

با توجه به اهمیت هیدروژن به عنوان یک منبع حامل انرژی پاک و تجدید پذیر، تولید این ماده از طریق تجزیه آب و به

شد [۱۳].

تحقیقات بسیار زیادی در مورد استفاده از بیسموت وانادیت و ترکیبات آن بعنوان فوتوکاتالیست برای تجزیه فوتوالکتروشیمیایی آب [۱۶-۱۸] و تخریب آلاینده های زیست محیطی گزارش شده است [۱۹-۲۵]. علی‌رغم رشد روز افزون عملکرد بیسموت وانادیت و توجه ویژه‌ای که به این ماده شده است، تهیه لایه‌های نازک یکنواخت این ماده در مقیاس وسیع و با پایداری و بازدهی بالا جهت کاربردهای فوتوالکتروشیمیایی همچنان یک چالش بزرگ است [۲۶]. مرسوم‌ترین روش ایجاد لایه‌های نازک BiVO_4 استفاده از روش لایه نشانی فلز-آلی (MOD^2) است [۱۴، ۱۵ و ۲۷-۳۲]. در این روش لایه نشانی از محلول آلی حاوی چشمه‌های Bi^{+3} (عمدتاً $(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3)$ و V^{+5} (عمدتاً $\text{VO}(\text{acac})_2^3$ و $(\text{V}) \text{tri-i-propoxy oxide vanadium}$) با حالت اکسایش IV-V) به عنوان محلول لایه نشانی استفاده می‌شود. محلول پیش ماده نهایی با استفاده از روش‌های مختلف لایه نشانی مانند لایه نشانی چرخشی، افشانه پایرولیز، قطره چکانی و ... روی زیرلایه‌های مختلف به ویژه شیشه‌های شفاف رسانای اکسیدی (TCO^۴) مانند FTO^۵ و ITO^۶ لایه نشانی می‌شود. سپس لایه‌های به دست آمده در محدوده دمایی $^{\circ}\text{C}$ ۴۰۰-۵۰۰ حرارت داده می‌شوند تا گونه‌های فلز-آلی Bi و V تجزیه شده و BiVO_4 چندبلوری تشکیل شود [۳۳]. در این روش و در هنگام پخت لایه‌ها، پیش ماده‌ها کلوخه‌ای شده و ساختارهایی همانند حلقه فوهه بر سطح نمونه تشکیل می‌شود. لذا ایجاد یک لایه یکنواخت در مقیاس بزرگ با این رویکرد چالش بر انگیز است.

روش‌های فیزیکی نظیر کند و پاش [۳۴] و لایه نشانی لیزر پالسی (PLD)^۷ [۳۵] نیز برای تهیه لایه‌های نازک بیسموت وانادیت گزارش شده است، که به دلیل نیاز به تجهیزات گران قیمت، این گزارش‌ها بسیار محدود است. در تحقیقی ابتدا پودر

فوتوالکتروکاتالیست‌ها گسترش یافته است [۱-۴]. بعد از TiO_2 که به عنوان نخستین فوتوکاتالیست برای تجزیه آب شناخته شد [۵]، نیمه هادی‌های دیگری نیز به طور بسیار گسترده‌ای مورد بررسی قرار گرفتند [۶-۱۰]. هدف از تمام این بررسی‌ها برطرف کردن چالش‌هایی است که در مسیر رسیدن به یک فوتوکاتالیست پایدار و مقرون به صرفه با بازدهی مناسب، وجود دارد. علی‌رغم مطالعات زیادی که روی گستره وسیعی از نیمه هادی‌ها انجام شده است، در حال حاضر هیچ کدام از این مواد نتوانسته‌اند به معیارهای مناسب برای استفاده کاربردی در مقیاس وسیع دست یابند و تلاش‌ها در این زمینه همچنان ادامه دارد.

یکی از نیمه هادی‌هایی که اخیراً به شدت مورد توجه قرار گرفته است بیسموت وانادیت (BiVO_4) است. اولین بار خاصیت فوتوکاتالیستی این ماده برای اکسایش آب در سال ۱۹۹۸ کشف شد [۱۱]. با توجه به پایداری شیمیایی مطلوب، اندازه مناسب شکاف انرژی (۲/۵ eV - ۲/۴)، هزینه کم، خنثی بودن نسبت به محیط زیست و به ویژه بعد از این که مشخص شد فاز مونوکلینیک از این ماده می‌تواند یک فوتوکاتالیست با بازدهی بسیار خوب برای اکسایش آب باشد [۱۲]، به طور غیرمنتظره‌ای^۱ توجه‌ها به این ماده رو به افزایش نهاد [۱۳]. بیسموت وانادیت یک فوتوکاتالیست از نوع n با شکاف نواری ۲/۴ eV است. این شکاف نواری متناظر با طول موج ۵۱۶ nm بوده که راندمان نظری تبدیل نور خورشید به هیدروژن ۹/۲٪ را به ارمغان می‌آورد. افزون بر این، رسانندگی بالای حفره این ماده را برای اکسایش آب به ماده‌ای مناسب تبدیل می‌کند [۱۴ و ۱۵]. این ماده در حال حاضر بهترین عملکرد را در میان اکسید فلزات برای اکسایش آب به روش فوتوالکتروشیمیایی دارد [۱۳]. جالب توجه است که سریع‌ترین رشد نسبی عملکرد فوتوکاتالیستی در میان فوتوکاتالیست‌های رایج مانند TiO_2 ، ZnO ، WO_3 و متعلق به BiVO_4 و WO_3 است، کما این که در سال ۲۰۱۸ ماده BiVO_4 به حد نظری چگالی جریان نوری خود یعنی $7/5 \text{ mA/cm}^2$ نزدیک

۲. Metal organic deposition

۳. Vanadyl acetylacetonate

۴. Transparent conductive oxides

۵. Fluorine doped tin oxide

۶. Indium doped tin oxide

۷. Pulsed Laser Deposition

۱. Breakthrough

قطره چکانی نمی‌توانند باعث ایجاد چنین پوششی یکنواخت بر سطح بسترهایی مانند شیشه، ITO و FTO شوند. استفاده از روش افشانه پاپرولیز در این زمینه موفق‌تر عمل کرده است [۲۶]. اما بهینه‌سازی پارامترهای مهم این روش به منظور دستیابی به لایه‌های یکدست و همگون از بیسموت وانادیت روی بسترهای TCO به صورت مدون و کامل تا به حال گزارش نشده است.

علاوه بر چالش‌هایی که برای ایجاد لایه‌های نازک BiVO_4 به صورت یکنواخت و با چسبندگی خوب به زیرلایه وجود دارد، ذات این ماده رسانندگی الکتریکی ضعیفی برای الکترون‌ها دارد و همچنین از سینتیک کند برای اکسایش آب رنج می‌برد [۳۷]. رویکردهای مختلفی برای بهبود این نقطه ضعف‌ها مورد بررسی قرار گرفته است [۳۷]. یکی از این رویکردها ایجاد نقص‌های ساختاری به ویژه نقص‌های اکسیژن است. این نقص‌ها بر روی ترازهای سطحی، ترازهای عمیق بازترکیب کننده الکترون-حفره، چگالی حالت‌های دهنده و ... تأثیر گذاشته و در صورت کنترل بهینه آن، می‌تواند خواص فوتوالکتروشیمیایی نیمه هادی‌ها از جمله بیسموت وانادیت را افزایش دهد [۳۸-۴۱]. بنابراین توسعه راهکارهای مناسب که بتوان به صورت ایمن، پایدار و مقرون به صرفه نقص‌های اکسیژن را ایجاد و با دقت کنترل کرد، از اهمیت بالایی برخوردار است.

عملیات احیای الکتروشیمیایی یکی از رویکردهایی است که در سال‌های اخیر مورد توجه جدی قرار گرفته است [۴۲] و [۴۳]. در این روش پارامترهایی مانند نوع و pH الکتروولیت، ولتاژ اعمالی و مدت زمان اجرای آن به راحتی قابل تنظیم و کنترل هستند و بنابراین رویکردی مناسب برای بررسی تأثیر نقص‌های اکسیژن بر روی خواص فوتوالکتروشیمیایی BiVO_4 است.

با توجه به مطالب ذکر شده، دو چالش اساسی برای تهیه لایه‌های نازک بیسموت وانادیت با بازدهی فوتوالکتروشیمیایی بالا وجود دارد. یکی دستیابی به روشی که در مقیاس بزرگ و به صورت یکنواخت این لایه‌ها را با چسبندگی خوب به

BiVO_4 به روش هیدروترمال سنتز شده و پس از آن به کمک امواج فراصوت از این پودر تعلیقی در محیط آبی تهیه شده و در انتها به کمک فرایند الکتروفوریتیک لایه‌ای نازک از بیسموت وانادیت روی زیرلایه مش استیل^۱ ایجاد شد [۳۶]. مواد و تجهیزات استفاده شده در این روش ساده و مقرون به صرفه هستند، اما چند مرحله‌ای بودن این فرایند، آن را به روشی زمان‌بر تبدیل کرده است. همچنین این رویکرد در ایجاد لایه-های یکنواخت روی بسترهایی مانند ITO و FTO عملکرد چندان مناسبی نداشته است.

به تازگی رویکردی به نام روش احتراق درجا (COM^۲) توسط محققین گزارش شده است [۲۶]. در این روش از پیش ماده NH_4VO_3 و حلال اتیلن گلیکول استفاده می‌شود. پس از لایه نشانی با چنین پیش ماده‌ای و هنگام عملیات حرارتی، NH_3 از آمونیوم متاواندیت و اتیلن گلیکول اجزای کاهنده و NO_3^- از بیسموت (III) نترات ۵ آبه جزء اکسنده سوخت احتراق را تشکیل می‌دهند. چنانچه از پیش ماده فلز-آلی مرسوم یعنی $\text{VO}(\text{acac})_2$ به جای NH_4VO_3 استفاده شود احتراق رخ نخواهد داد. فرآورده‌های احتراق یعنی CO_2 ناشی از اکسایش اتیلن گلیکول، N_2 ناشی از اکسایش NH_3 یا کاهش NO_3^- است. بعد از فرایند احتراق درجا لایه بی شکل BiVO_4 در دماهای 450°C - 300°C پخت می‌شود تا به واسطه اکسایش اتیلن گلیکول باقیمانده نانوخلخل‌های اولیه منبسط شوند و یک فیلم بلورین با ریخت‌شناسی متخلخل سه بعدی به دست آید. فرایند احتراق، علاوه بر ایجاد ساختار متخلخل، با آزادسازی انرژی گرمایی زیاد در مدت کوتاهی اتصال پیش ماده به زیرلایه را بهبود می‌دهد. در نتیجه لایه‌ای یکنواخت و بدون ترک با چسبندگی بسیار خوب به زیرلایه ایجاد می‌شود. لازمه دستیابی به لایه‌های یکنواخت در این روش این است که ابتدا سطح زیرلایه به صورت یکدست و همگن توسط محلول پیش ماده پوشیده شود. با توجه به نوع حلال مورد استفاده (اتیلن گلیکول)، روش‌هایی مانند لایه نشانی غوطه وری، چرخشی و

۱. Stainless steel mesh

۲. In situ combustion method

زیرلایه ایجاد کند و دیگری استفاده از رویکردی که ضعف‌های ذاتی این ماده را در فرایندهای فوتوالکتروشیمیایی بهبود ببخشد. در این تحقیق، با بهره‌گیری از رویکرد احتراق درجا و دستیابی به پارامترهای بهینه روش افشانه پیرولیز، که منجر به روش لایه نشانی افشانه پیرولیز پالسی^۱ (P-SPD) شد، چالش اول برطرف شده و لایه‌های نازک متخلخل BiVO_4 به صورت یکنواخت و با چسبندگی مناسب به زیرلایه، بر روی بستر ITO تهیه شدند. سپس با استفاده از رویکرد آسان عملیات احیای الکتروشیمیایی، نقص‌های اکسیژن در لایه‌ها ایجاد شد، تا در راستای رفع چالش دوم گام برداشته شود. به طور ویژه، تأثیر این عملیات احیا بر روی خواص ترابرد الکتریکی مانند ظرفیت لایه فضای بار، مقاومت توده نیمه رسانا، ظرفیت متناظر با حالت‌های سطحی، مقاومت ترابرد بار، ظرفیت لایه هلمهولتز، طول عمر مؤثر حامل‌های بار و ... مورد بحث و بررسی قرار گرفت، که نشان از تأثیر مثبت این عملیات بر خواص فوتوالکتروشیمیایی لایه بیسموت وانادیت دارد. نتایج به دست آمده در جهت رسیدن به الکترودی بهینه از BiVO_4 برای اکسایش فوتوالکتروشیمیایی آب بسیار مفید و کاربردی خواهد بود.

۲. بخش تجربی

۲.۱. مواد

بیسموت (III) نیترات پنج آبه $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ، شرکت تیتراکم^۲ با خلوص بالای ۹۸/۵ درصد) به عنوان منبع Bi، آمونیوم متواندیت NH_4VO_3 ، شرکت تیتراکم با خلوص بالای ۹۹/۰ درصد) به عنوان منبع وانادیوم و اتیلن گلیکول (EG، شرکت تیتراکم با خلوص بالای ۹۹/۰ درصد) به عنوان حلال مورد استفاده قرار گرفتند. این مواد بدون هیچ گونه خالص سازی اضافی استفاده شدند. زیرلایه‌های ITO از مرکز تحقیقات پیشرفته نمایشگر (ADRC) دانشگاه کیانگ هی کره جنوبی خریداری شد. مقاومت الکتریکی زیرلایه‌ها حدود $10 \Omega/\text{sq}$

اندازه‌گیری شد.

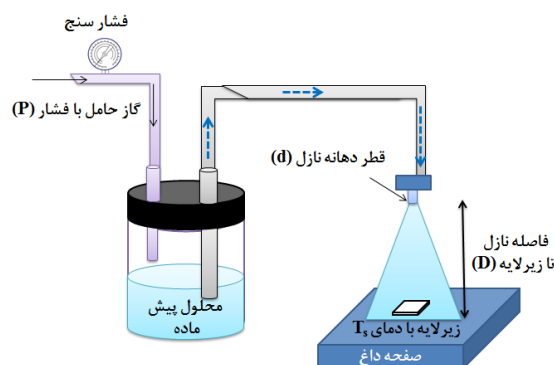
۲.۲. روش کار

برای تهیه محلول پیش ماده که برای ساخت لایه‌های نازک BiVO_4 به روش افشانه پیرولیز استفاده شد، به شیوه زیر عمل شد: مقدار ۰/۰۹۷۰ گرم از بیسموت نیترات پنج آبه و مقدار ۰/۰۲۳۳ گرم از NH_4VO_3 هر کدام در ظرف جداگانه ریخته شدند. به هر کدام از این ظروف مقدار ۲/۵ mL اتیلن گلیکول به عنوان حلال اضافه شد و روی همزن مغناطیسی قرار گرفتند. مدت زمان هم خوردن را شفافیت محلول‌ها تعیین می‌کند. برای مثال، محلول حاوی پیش ماده Bi در همان ابتدای هم خوردن به محلول شفاف بی‌رنگی تبدیل می‌شود. محلول حاوی پیش ماده V نیازمند به مدت زمان بسیار طولانی‌تری است. برای اطمینان و رعایت شرایط مساوی برای هر دو محلول Bi و V، اجازه داده شد تا هر دو محلول تا ۲۴ ساعت هم بخورند. بعد از ۲۴ ساعت محلول حاوی V نیز به محلول زردرنگ شفاف تبدیل شد. از ترکیب این دو محلول با یکدیگر، محلولی شفاف، زردرنگ مایل به نارنجی به دست می‌آید. از این محلول در تمام لایه نشانی‌ها استفاده شد. شیشه‌های رسانای ITO استفاده شده در این کار، ابتدا با آب و مایع کاملاً شسته می‌شوند. به منظور حذف گرد و غبار، چربی‌ها و سایر آلاینده‌ها، این شیشه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه، به ترتیب درون ظرف‌هایی حاوی آب یون زدایی شده (DI)، استن و اتانول تحت تابش امواج فراصوت قرار گرفتند. چیدمان مورد استفاده برای تهیه لایه‌های نازک بیسموت وانادیت به روش افشانه پیرولیز در شکل ۱ نشان داده شده است.

همان گونه که مشاهده می‌شود، محلول پیش ماده درون مخزنی قرار می‌گیرد، سپس یک گاز حامل تحت فشار بالا از یک سمت وارد مخزن شده و از سمت دیگر به همراه مقداری از محلول به سمت یک نازل هدایت می‌شود. در نوک نازل با قطر (d)، به دلیل فشار بالای گاز حامل (P)، محلول افشانه شده و از نازل خارج می‌شود. در فاصله معینی از نازل (D)، زیرلایه روی یک صفحه داغ با دمای T_s قرار گرفته است. افشانه ایجاد

۱. Pulsed-spray pyrolysis deposition

۲. Titrachem®



شکل ۱. طرحواره‌ای از چیدمان لایه نشانی به روش افشانه پیرولیز به همراه پارامترهای فیزیکی آن.

عمل احتراق در لایه رخ می‌دهد، که علاوه بر متخلخل کردن سطح منجر به اتصال خوب لایه به زیرلایه نیز می‌شود [۴۴]. پس از فرایند احتراق، لایه‌های تهیه شده به کوره منتقل شده و در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت در محیط هوا پخت شدند.

۳.۲. مشخصه یابی

با توجه به اهمیت ضخامت لایه‌های نازک در زمینه‌های کاربردی، ضخامت سنجی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ کانفوکال (NanoFocus) انجام شد (این میکروسکوپ پایه نگهدارنده پیزوالکتریکی دارد که می‌تواند با گام یک نانومتر در راستای عمود بر سطح لایه نازک تهیه شده جابه‌جا شود).

ساختار کریستالی لایه‌های تهیه شده با استفاده از تحلیل پراش پرتو ایکس (XRD, PANalytical X'Pert PRO MPD) (CuK α irradiation, $\lambda=1.54 \text{ \AA}$) تحلیل شد. خواص اپتیکی لایه‌ها به کمک اسپکتروفوتومتری در محدوده مرئی-فرابنفش (JascoV53۰ UV – Vis spectrophotometer) مورد بررسی قرار گرفت. از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE – SEM, TESCAN Mira 3 – XMU) برای تعیین ریخت‌شناسی سطح نمونه‌ها استفاده شد.

۴.۲. فرایندهای الکترو/فوتوالکتروشیمیایی

تمام فرایندهای الکترو/فوتوالکتروشیمیایی در یک سلول سه

شده روی زیرلایه پاشیده شده و در اثر حرارت زیرلایه، تجزیه و تبخیر شده و یک لایه جامد روی بستر ایجاد می‌شود. با تنظیم این پارامترهای مهم، یعنی فشار گاز حامل (در این تحقیق گاز حامل گاز هوا با رطوبت ۲۶٪ است)، قطر نازل، فاصله نازل تا زیرلایه، دمای زیرلایه و زمان لایه نشانی می‌توان لایه‌های نازک با ریخت‌شناسی و ضخامت مختلف به دست آورد. پس از بررسی مدون این پارامترها، در نهایت مقادیر بهینه آنها در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت. این پارامترها به گونه‌ای تنظیم شدند که لایه بیسموت وانادیت به صورت کاملاً یکنواخت روی تمام سطح زیرلایه قرار گیرد و در عین حال چسبندگی بسیار خوبی به زیرلایه داشته باشد. زمان لایه نشانی به صورت پیوسته نبوده بلکه با اعمال تغییراتی از روش افشانه پیرولیز پالسی (P-SPD) استفاده شد. دو پارامتر مهم در روش پالسی عبارتند از: زمان هر پالس (t_p) و فاصله زمانی بین دو پالس متوالی (t_{int}) یا همان زمان استراحت بین پالس‌ها. مقادیر پارامترهای تأثیرگذار در روش P-SPD از این قرار است: فشار گاز حامل (۳/۵ atm)، قطر نازل (۵/۱ mm)، فاصله نازل تا زیرلایه (cm)، دمای زیرلایه (۱۲۰°C)، مدت زمان پالس افشانه (۱ min) و مدت زمان برقراری بین هر دو پالس متوالی افشانه (۵/۵ min).

بعد از لایه نشانی به روش افشانه پیرولیز پالسی، نمونه‌های تهیه شده روی صفحه داغ قرار می‌گیرند تا دمای آنها با نرخ ۴°C/min به ۱۴۰°C برسد. با رسیدن به این دما اتیلن گلیکول شروع به تبخیر کرده و به سبب نوع خاص محلول پیش ماده،

ولتاژ متناوب ۱۰ میلی ولت بوده است. بازه بسامد ولتاژ متناوب اعمالی در آزمون EIS از ۱۰۰ kHz تا ۱۰ mHz است. برای انجام تحلیل های فوتوالکتروشیمیایی، از چشمه نور شبیه ساز خورشید استفاده شد. چیدمان لایه ها و فاصله آنها از چشمه به گونه ای تنظیم شد که تابش نور رسیده به سطح الکتروود مشابه کار با تابش AM 1.5 G باشد، که اصطلاحاً به آن "یک خورشید"^۲ گفته می شود.

۳. نتایج و بحث

۳.۱. مشخصات فیزیکی لایه های BiVO₄

به کمک پرو فایل متر دستگاه میکروسکوپ کانفوکال، ضخامت لایه های BiVO₄ تهیه شده 1300 ± 50 nm تعیین شد. به منظور بررسی درجه بلوریت این لایه ها، از طرح پراش پرتو X استفاده شد. طرح به دست آمده همراه با صفحات بلوری مربوط به قله های آن در شکل ۲ نشان داده شده است. قله ای در زوایای پراش حدود 15° منظر با صفحه (۰۰۲) که تنها در فاز مونوکلینیک شیلایت^۳ مشاهده می شود در این شکل مشاهده نمی شود. همچنین به جای خوشه قله ای در زوایای پراش 40° که مشخصه فاز مونوکلینیک شیلایت است، فقط یک قله مجرد رؤیت می شود [۴۸ و ۴۹]. بنابراین الگوی به دست آمده بایستی مربوط به فاز چهار وجهی شیلایت باشد. مکان و شدت این قله ها مطابقت خوبی با کارت مرجع شماره ۱۵۳۴-۰۷۸-۰۱ دارد. این کارت مربوط به فاز چهار وجهی بیسموت وانادیت است [۵۰]. قله های باقیمانده در زوایای پراش 28.9° ، 30.6° و 53.4° مربوط به زیر لایه ITO است. پس از برازش گوسی برای قله های طرح پراش شکل ۲ و به دست آوردن پهنا در نصف ارتفاع برای قله های این الگو و قرار دادن در رابطه شرر، متوسط اندازه بلورک های BiVO₄، برابر با 16 nm تخمین زده شد.

برای مشخصه یابی نوری لایه ها از دستگاه اسپکتروفوتومتر در محدوده مرئی-فرابنفش استفاده شد. طیف عبور اپتیکی^۴ (T)

الکتروودی متصل به دستگاه AUTOLABPGSTAT302، انجام گرفت. لایه بیسموت وانادیت به عنوان الکتروود کار استفاده شد. الکتروود پلاتین و Ag/AgCl نیز به ترتیب به عنوان الکتروود شمارنده و الکتروود مرجع استفاده شدند. عملیات احیای الکتروشیمیایی روی نمونه های BiVO₄ به دست آمده از روش P-SPD به مدت ۳۰ ثانیه در الکتروولت ۰/۵ مولار Na₂SO₄ با pH برابر با ۶/۳۵ و پتانسیل احیا گر منفی ۰/۸۰ ولت نسبت به الکتروود مرجع (به طور معادل منفی ۰/۲۲ ولت نسبت به الکتروود برگشت پذیر هیدروژن) انجام گرفت، تا نقص اکسیژن در این نمونه ها ایجاد شود. پارامترهای اصلی تنظیم میزان نقص اکسیژن در این روش عبارت اند از ولتاژ احیاگر [۴۵] و مدت زمان [۴۳ و ۴۶] اعمال این ولتاژ. در این پژوهش، ولتاژ بهینه از روی مقادیر نوعی که در سایر مقالات به کار شده بود (Ag/AgCl V -۰/۸) [۴۳، ۴۷-۴۵] بدون تغییر و بهینه سازی استفاده شد. ولی مدت زمان اعمال این ولتاژ در راستای بهینه سازی تغییر داده شد (مدت زمان ۳۰ ثانیه و ۵ دقیقه). مشاهدات نشان داد، مادامی که BiVO₄ درون الکتروولت باقی بماند و ولتاژهای مثبت به آن اعمال نشود، تغییر رنگ نمونه از زرد (قبل از احیا) به مشکی (بعد از احیا) حفظ می شود. از آنجا که برای انجام آزمون J-V بایستی رفتار فوتوآند در ولتاژهای مثبت حول ولتاژ شکست آب بررسی شود این تغییر رنگ از بین می رود و اثر عملیات احیا خنثی می شود. این موضوع مستقل از مدت زمان عملیات احیا است (با تغییر مدت زمان احیا از ۳۰ ثانیه به ۵ دقیقه نیز ناپایداری عملیات احیا حین اعمال ولتاژهای مثبت، پابرجا می ماند). لذا به جهت صرفه جویی در زمان و هزینه، زمان کمتر یعنی ۳۰ ثانیه به عنوان زمان عملیات احیای الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفت.

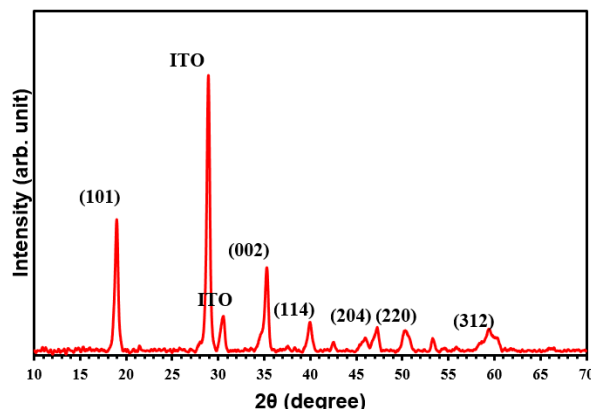
عمده تحلیل های الکتروشیمیایی نمونه های بیسموت وانادیت بر اساس تحلیل های امپدانس الکتروشیمیایی^۱ (EIS) انجام گرفت. آزمون EIS در شرایط اتاق و در الکتروولت نیم مولار Na₂SO₄ با pH = ۶/۳۵ انجام گرفت، که پتانسیل اعمال شده بر اساس مرجع Ag/AgCl برابر ۰/۱۲۸ - ولت با دامنه

۲. 1 Sun

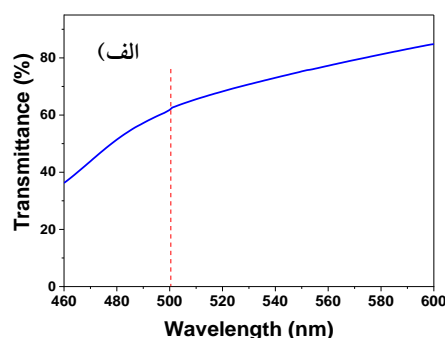
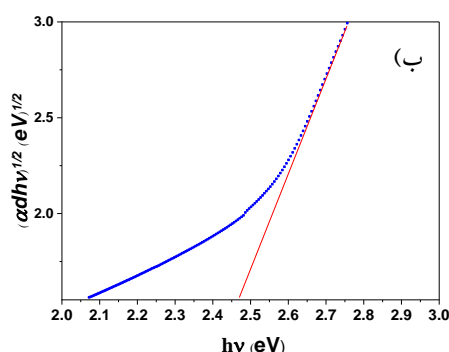
۳. Monoclinic scheelite

۴. Transmittance spectrum

۱. Electrochemical impedance spectroscopy



شکل ۲. الگوی پراش پرتو X مربوط به لایه های نازک BiVO₄ تهیه شده به روش افشانه پیرولیز پالسی (P-SPD).



شکل ۳. (الف) طیف عبور و (ب) نمودار تاک با فرض شکاف نواری غیر مستقیم بر حسب انرژی فوتون، مربوط به لایه های نازک BiVO₄ تهیه شده به روش P-SPD.

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} \Rightarrow \alpha d = -\ln(T), \quad (1)$$

ارتباط بین انرژی فوتون فرودی و انرژی شکاف نواری ماده (E_g) با استفاده از رابطه تاک چنین توصیف می شود:

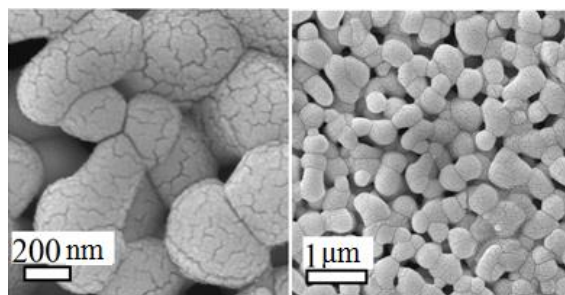
$$(\alpha d h\nu)^n = A(h\nu - E_g), \quad (2)$$

که A یک ثابت است. اگر $n = 2$ باشد، شکاف نواری مستقیم بوده و اگر $n = 0.5$ باشد، شکاف نواری غیر مستقیم خواهد بود. با به دست آوردن کمیت αd طبق رابطه (۱) ج و از روی طیف عبور، می توان نمودار $(\alpha d h\nu)^n$ را بر حسب انرژی فوتون ($h\nu$) رسم کرد، که نمودار تاک نامیده می شود. با برون یابی قسمت خطی نمودار و یافتن محل تقاطع آن با محور افق، می توان E_g را تعیین کرد. با استفاده از داده های طیف عبور و رسم نمودار تاک مربوطه، برآزش خطی مناسب برای شکاف نواری غیر مستقیم به دست ($n = 0.5$) آمد که در شکل ۳. ب

نشان داده شده در شکل ۳. الف بر اساس طیف عبور نمونه مرجع یعنی ITO/glass نسبت به مقدار عبور نمونه BiVO₄/ITO/glass حاصل شده است. همان گونه که مشاهده می شود، درصد عبور نمونه ITO/glass در طول موج ۵۰۱ nm (متناظر با انرژی ۲/۵ eV) شروع به افت قابل ملاحظه می کند، که از آن می توان به لبه جذب اپتیکی یاد کرد.

برای تعیین این که شکاف نواری از نوع مستقیم یا غیر مستقیم است از نمودارهای تاک^۱ کمک گرفته شد [۵۱ و ۵۲]. اگر I_0 شدت نور تابیده شده به نمونه و I شدت نور عبوری از آن باشد، ارتباط این دو بر طبق رابطه $I = I_0 e^{-\alpha d}$ بیان می شود. در این رابطه α و d به ترتیب ضریب جذب و ضخامت لایه نازک نمونه هستند. نسبت I/I_0 همان میزان عبور (T) نمونه است که توسط دستگاه اندازه گیری می شود. لذا می توان نوشت:

۱. Tauc



شکل ۴. تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ FESEM در دو بزرگ‌نمایی مختلف مربوط به لایه‌های BiVO_4 تهیه شده به روش P-SPD.

صورت تجزیه نشده درون لایه باقی مانده باشد. پس از لایه نشانی و هنگامی که لایه‌ها در دمای 400°C درجهٔ سلیسوس پخت می‌شوند، تجزیهٔ اتیلن گلیکول باقیمانده سبب می‌شود به طور موضعی دانه‌های BiVO_4 دچار انقباض و در نتیجه تنش در جهت انفصال آنها شود. این امر منجر به ایجاد ترک‌هایی در سطح دانه‌ها می‌شود [۲۶].

با محاسبهٔ آماری اندازهٔ تخلخل‌ها و فاصلهٔ میان آنها در لایهٔ BiVO_4 نهایی با استفاده از نرم افزار تحلیل تصاویر SEM یعنی ImageJ-win32، مشخص شد که اندازهٔ متوسط تخلخل‌های سطح لایه برابر با 162 nm است، لذا یک سطح ماکرومتخلخل به دست آمده است. همچنین فاصلهٔ میان تخلخلی که معیاری از قطر رگه‌های مادهٔ BiVO_4 است [۵۴] و [۵۵]، به طور متوسط برابر با 208 nm است که حدوداً سه برابر طول پخش حفره (70 nm) در BiVO_4 ذاتی است [۵۶]. مشخصات لایه‌های متخلخل به دست آمده با مقادیر گزارش شده توسط دیگران همخوانی دارد [۵۵].

۳. ۲. مشخصات الکترو/فوتوالکتروشیمیایی لایه‌های BiVO_4

نمودار نایکوئیست^۱ در شکل ۵ نشان داده شده است. مدار معادل این نمودارها نیز در درون هر کدام نمایش داده شده و مقادیر اجزای این مدار در جدول ۱ فهرست شده است. در مدار معادلی که در این شکل‌ها نمایش داده شده R_s مقاومت سری با زیرلایه، C_{sc} ظرفیت لایهٔ فضای بار، R_{bulk} مقاومت تودهٔ نیمه‌رسانا، C_{ss} ظرفیت متناظر با حالت‌های سطحی، R_{ct}

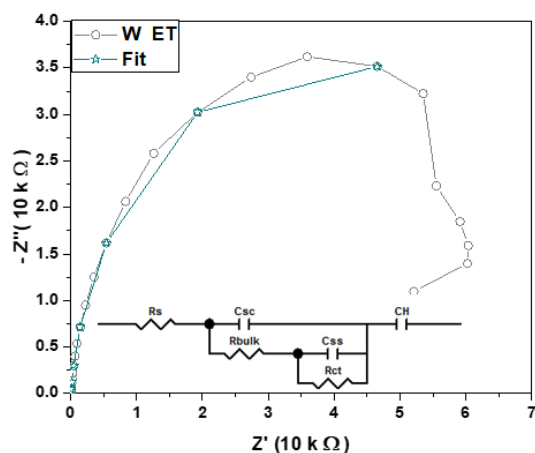
نشان داده شده است. طبق این نمودار شکاف نواری $2/47\text{ eV}$ \sim برای لایه‌های BiVO_4 به دست آمد، که تطابق خوبی با لبهٔ جذب به دست آمده از طیف عبور دارد. در تحقیقی، براساس تحلیل‌های متعدد از جمله طیف جذب UV-vis، طیف سنجی ایلپسومتری^۱، روش پرتو X سینکروترون و طیف سنجی پراکندگی ناکشسان مشدد پرتو X (RIXS^۲) نشان داده شده است که BiVO_4 دارای شکاف نواری غیرمستقیم با اندازهٔ $2/5\text{ eV}$ دارد و در عین حال نیز گذار مستقیمی با انرژی حدود $2/7\text{ eV}$ برای این ماده وجود دارد [۵۳]. لذا داده‌های به دست آمده برای نمونه‌های BiVO_4 ساخته شده به روش افشانهٔ پایرولیز، با نتایج این تحقیق تطابق بسیار خوبی دارد.

ریزساختار و ریخت‌شناسی لایه‌های BiVO_4 تهیه شده به روش P-SPD، به کمک تحلیل SEM بررسی شد. تصاویر به دست آمده در دو بزرگ‌نمایی مختلف در شکل ۴ نشان داده شده است. ریخت‌شناسی متخلخل لایه‌ها به وضوح در این شکل قابل مشاهده است. همچنین تصاویر گرفته شده در بزرگ‌نمایی‌های مختلف نشان می‌دهد که هیچ گونه ماکرو-ترک در سطح نمونه وجود ندارد. اگر چه روی دانه‌های BiVO_4 ترک‌های ریزی قابل رؤیت است. در حین ساخت لایه‌های نازک BiVO_4 بر اساس رویکرد احتراق درجا، دمای زیرلایه 120°C است که کمتر از دمای موردنیاز برای شروع احتراق درجا است (140°C) [۲۶]. در نتیجه این امکان وجود داشته است که مقدار قابل ملاحظه‌ای از اتیلن گلیکول (به عنوان یکی از دو کاهندهٔ واکنش احتراق و حلال پیش ماده‌ها) در این دما به

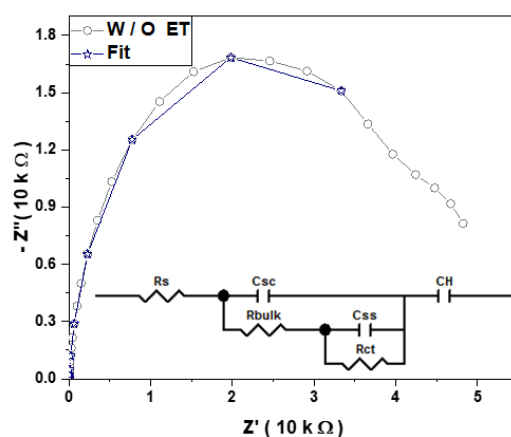
۱. Ellipsometry

۲. Resonant Inelastic X-ray Scattering

۳. Nyquist plot



ب



الف

شکل ۵. نمودار نایکوئیست برای نمونه BiVO_4 (الف) قبل و (ب) بعد از عملیات احیای الکتروشیمیایی به همراه مدار معادل توصیف گر سامانه نیمه رسانا-الکتrolیت.

جدول ۱. نتایج حاصل از برازش نمودارهای نایکوئیست مربوط به لایه BiVO_4 قبل و بعد از عملیات احیای الکتروشیمیایی.

$\tau_{ct} = R_{ct}$ (s)	$\tau_{bulk} = R_{bulk}$ C_{sc} (s)	C_{CH} (10^{-4} F)	R_{ct} (kΩ)	C_{ss} (10^{-5} F)	R_{bulk} (kΩ)	C_{sc} (10^{-5} F)	R_s (Ω)	BiVO_4
۰/۲۸۲	۰/۱۲۵	۴/۹۲	۲۵/۰	۱/۱۳	۸/۸۵	۱/۴۲	۴۵/۳۱	قبل از احیای الکتروشیمیایی
۳/۴۴۸	۰/۱۲۳	۱/۸۵	۴۷/۵	۷/۲۶	۸/۲۰	۱/۵۰	۴۵/۲۹	بعد از احیای الکتروشیمیایی

حالت های سطحی نیمه رسانا و در نتیجه آفت ظرفیت خازنی لایه هلمهولتز و به تبع آن افزایش راکتانس خازنی این لایه ارتباط داد [۵۷]. به تعبیر دیگر می توان بیان داشت که الکترون های آنیون های الکتrolیت، تعداد حالت های خالی کمتری در لایه هلمهولتز در دسترس خود می یابند و در نتیجه انتقال الکترون از الکتrolیت به نیمه رسانا از طریق حالت های الکترونی لایه هلمهولتز (انتقال بار غیرمستقیم) با دشواری مواجه می شود.

از مقایسه داده های جدول ۱ پیداست که مشهودترین تفاوت بین نمونه ها قبل و بعد از عملیات احیای الکتروشیمیایی، در کمیت C_{ss} است. این کمیت برای نمونه احیا یافته بیش از ۶ برابر بزرگتر از مقدار به دست آمده برای نمونه بدون احیا است. این به معنی فرار الکترون های سطحی است. دو کمیت دیگر که تفاوت های به نسبت قابل توجه تری نسبت به سایر

مقاومت ترابرد بار و در نهایت C_{CH} ظرفیت لایه هلمهولتز است. از روی نمودارهای نایکوئیست (شکل ۵) می توان دریافت که پس از عملیات احیای الکتروشیمیایی، هم بخش حقیقی امپدانس و هم بخش موهومی آن به لحاظ اندازه بزرگ تر شده است. اولی به مقاومت های موجود در مجموعه (فصل مشترک نیمه رسانا - زیر لایه، توده نیمه رسانا، فصل مشترک نیمه رسانا-الکتrolیت) و دومی به خازن های موجود مجموعه (لایه هلمهولتز، حالت های سطحی، لایه فضای بار) مرتبط است. دلیل بزرگ تر شدن بخش حقیقی را می توان به افزایش مقاومت در برابر انتقال بار از نیمه رسانا به الکتrolیت نسبت داد. علت افزایش بزرگی بخش موهومی امپدانس را نیز می توان به اشغال لایه هلمهولتز توسط الکترون های (به وجود آمده پس از ایجاد حالت های دهنده الکترونی V^{4+} ناشی از عملیات احیای الکتروشیمیایی به خصوص در سطح نمونه) فرار کرده از

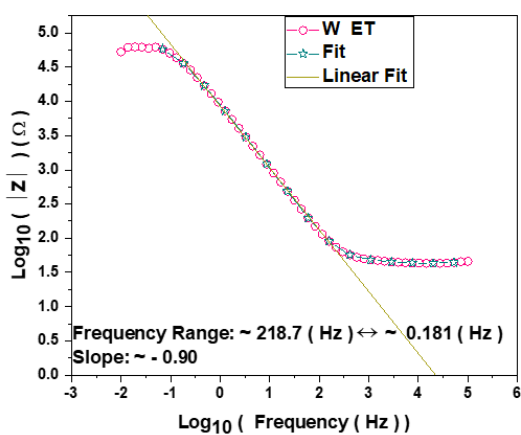
BiVO_4 ذاتی (بدون آلیش) خصوصاً وقتی ضخامت لایه بالا باشد، می‌تواند منجر به افزایش مقاومت توده شود. برای افزایش مقاومت انتقال بار از فصل مشترک نیز می‌توان علت را به نواقص پُر شمار موجود به طور موضعی در برخی نواحی از سطح نمونه‌های تهیه شده نسبت داد. این نواقص می‌توانند ناشی از نقص‌های اکسیژن بوده باشند؛ چرا که شرایط ساخت نمونه‌ها در محیط گازی تمام اکسیژنی انجام نگرفته است. این امر می‌تواند تعداد زیادی حالت الکترونی پُر یعنی V^{4+} با شعاع بزرگ‌تر نسبت به V^{5+} (هر نقص اکسیژن می‌تواند با جایگزیدگی دو الکترون در محل یک و/یا دو یون V^{5+} متناظر باشد [۶۱]) ایجاد کند که می‌تواند به طور قابل توجهی منجر به پراکندگی حامل‌های بار اقلیت یعنی حفره‌ها در مسیر انتقال به الکترولیت شوند [۴۶ و ۶۲]. این موضوع که تنها میزان بهینه نقص اکسیژن می‌تواند اثرات مطلوب روی عملکرد فوتوالکتروشیمیایی BiVO_4 بگذارد در گزارش‌های مختلفی نیز مطرح شده است [۶۳-۷۰].

برای انجام بسیاری از تحلیل‌های الکتروشیمیایی (مانند نمودار مات-شاتکی)، ابتدا باید بازهٔ بسامدی که به ازای آن مجموعه رفتار خازنی از خود نشان می‌دهد، تعیین شود و از داده‌های متناظر با این بازهٔ بسامدی استفاده شود [۷۱]. برای تعیین بازهٔ بسامدی که به ازای آن مجموعه رفتار خازنی از خود نشان می‌دهد، از نمودار لگاریتم امپدانس کل بر حسب لگاریتم بسامد موج سینوسی اعمالی (نمودارهای اندازه بُد) استفاده می‌شود. این نمودارها برای نمونه‌های احیا یافته و بدون احیا در ردیف اول شکل ۶ نشان داده شده است. طبق این نمودارها، احیای الکتروشیمیایی بر بازهٔ بسامد خطی تأثیری نداشته و هر دو نمودار در بازهٔ بین حدود ۰/۲ تا ۲۲۰ هرتز از خود رفتار خطی نشان می‌دهند. لذا از این بازهٔ بسامدی باید برای انجام آزمون مات-شاتکی استفاده کرد. نکتهٔ مهم دیگری که از این نمودارها نتیجه می‌شود این است که داده‌های مربوط به مدار معادل پیشنهاد شده (نشان داده شده در شکل ۵) خیلی خوب بر داده‌های تجربی منطبق شده‌اند که نشان دهندهٔ واقعی بودن مدار

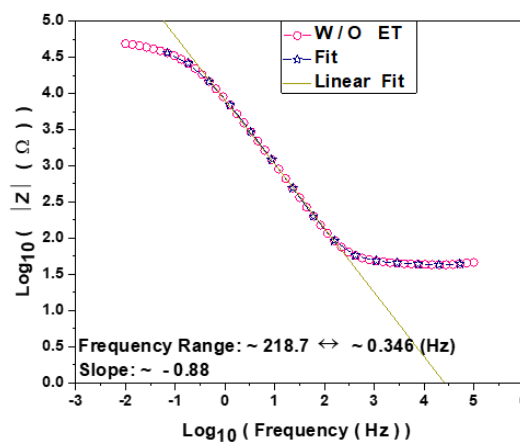
کمیت‌های باقیمانده دارند عبارت اند از مقاومت انتقال بار و ظرفیت لایهٔ هلمهولتز. کمیت اولی حدوداً ۲ برابر و کمیت دومی حدوداً ۰/۴ برابر مقادیر به دست آمده قبل از احیا هستند. کاهش کمیت دومی فرار الکترون‌ها از حالت‌های سطحی به لایهٔ هلمهولتز را تأیید می‌کند؛ چرا که کاهش ظرفیت این لایه حاکی از کاهش حالت‌های خالی آن به واسطهٔ اشغال الکترون‌ها است (این الکترون‌ها باید همان‌هایی بوده باشند که از حالت‌های سطح فرار کرده‌اند).

از تحلیل نتایج مندرج در جدول ۱ نیز می‌توان دریافت که احیای الکتروشیمیایی روی تودهٔ ماده اثر قابل ملاحظه‌ای نگذاشته است (تفاوت قابل اغماض τ_{bulk}). از طرف دیگر زمان پُر شدن حالت‌های خالی سطح توسط حفره‌ها (τ_{ct}) بیش از ۱۲ برابر بزرگ‌تر از حالت قبل از احیا شده است. علت را بایستی در فرار الکترون‌های سطح (متعلق به V^{4+}) به لایهٔ هلمهولتز پس از احیای الکتروشیمیایی دانست. در نتیجهٔ این رویداد، می‌توان انتظار داشت که آنیون‌های الکترولیت نتوانند به سهولت خود را به سطح نیمه رسانا نزدیک کنند تا انتقال الکترون از آنیون‌ها به حالت‌های سطحی نیمه‌رسانا و در پی آن انتقال حفره از نیمه رسانا به این حالت‌های سطحی روی دهد؛ چرا که دافعهٔ کولنی بین آنیون‌ها و الکترون‌های فرار کرده به لایهٔ هلمهولتز می‌تواند مانع شود. برای مقایسهٔ پارامترهای برازش به دست آمده با نتایج سایر تحقیقات، باید گفت که ظرفیت لایهٔ فضای بار و لایهٔ متناظر با حالت‌های سطحی خالی و همچنین مقاومت سری با زیرلایه به لحاظ مرتبهٔ بزرگی یکسان به دست آمده‌اند. این در حالی است که مقاومت‌های توده و انتقال بار از پیوندگاه الکترولیت-نیمه رسانا هر کدام یک مرتبهٔ بزرگی از نتایج دیگر مقالات بزرگ‌تر به دست آمده است [۵۸]. در رابطه با علت افزایش مقاومت توده، ضخامت بالای نمونه‌های تهیه شده به روش افشانهٔ پایرولیز (میکرو متری) می‌تواند یک دلیل قلمداد شود؛ چرا که مقاومت ویژه BiVO_4 ذاتی (بدون آلیش) بسیار بالا است ($\Omega \cdot \text{cm} \approx 5 \times 10^4 \sim 59$). از طرف دیگر طول پخش کوتاه حامل‌های بار یعنی حفره‌ها به میزان ۷۰ nm [۵۶] و الکترون‌ها به میزان ۱۰ nm [۶۰] در

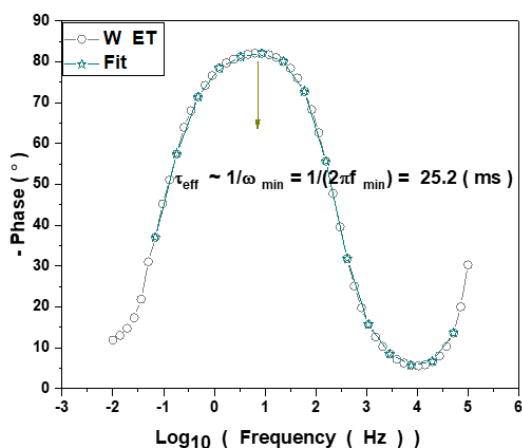
۱. Bode magnitude plots



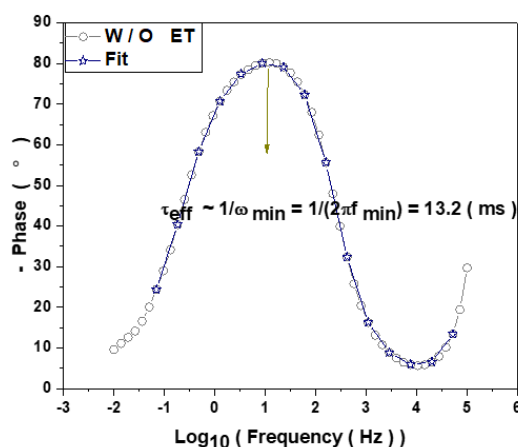
ب



الف



د



ج

شکل ۶. (الف) و (ب) نمودارهای لگاریتم امیدانس کل بر حسب لگاریتم بسامد موج سینوسی اعمالی برای لایه های بیسموت وانادیت به ترتیب قبل و بعد از احیای الکتروشیمیایی. (ج) و (د) نمودارهای منفی فاز جریان بر حسب لگاریتم بسامد موج سینوسی اعمالی برای نمونه ها به ترتیب قبل و بعد از احیای الکتروشیمیایی.

طول عمر را می توان مانند تأخیر در افت طیف PL مشاهده شده در سایر مقالات تصور کرد [۷۲].

فازهای نزدیک به 90° نشانگر نزدیک شدن رفتار مجموعه به رفتار خازنی است، لذا وارون بسامد در بیشینه نمودار منفی فاز می تواند معیاری از طول عمر الکترون-حفره باشد [۷۳]. از طرف دیگر، در مدارهای حاوی مقاومت، خازن و منبع تغذیه با ولتاژ متناوب، زمان مشخصه شارژ-دشارژی وجود دارد که می توان از آن به عنوان طول عمر حامل بار یاد کرد. برای مقایسه طول عمرهای به دست آمده با سایر مقالات منتشر شده چنین بر می آید که نتایج به لحاظ مرتبه بزرگی قابل مقایسه هستند. به

معادل پیشنهادی است.

با رسم نمودار منفی فاز بر حسب لگاریتم بسامد اعمالی و با توجه به بسامدی که نمودار بیشینه می شود، می توان طول عمر مؤثر حامل های بار (τ_{eff}) را تخمین زد. این نمودارها در ردیف دوم شکل ۶ نشان داده شده و نحوه محاسبه τ_{eff} نیز درون شکل ها نمایش داده شده است. در این نمودارها نیز مجدد می توان به تطابق خوب بین منحنی برازش شده با پارامترهای مدار معادل و منحنی داده های تجربی پی برد. علاوه بر این، همان گونه که مشاهده می شود طول عمر مؤثر حامل های بار بعد از احیای الکتروشیمیایی حدوداً ۲ برابر شده است. این افزایش

پتانسیل اکسایش آب انباشته شوند منجر به بازترکیب خواهند شد؛ چراکه به لحاظ انرژی دیگر قادر به انجام واکنش اکسایش آب نیستند. حفره‌هایی که در حالت‌های سطحی پر مثبت‌تر از پتانسیل اکسایش آب انباشته شوند همچنان احتمال دارد که علی‌رغم نرخ کند اکسایش آب، این واکنش را انجام دهند. الکترون‌ها با این حفره‌های انباشته مانده که دیگر قابلیت انجام اکسایش آب را ندارند به سرعت بازترکیب می‌شوند و در نهایت یک جریان پایا که تنها ناشی از اکسایش آب است بر جای می‌ماند. با قطع شدن تابش نور، الکترون‌هایی که در مسیر رفتن به مدار خارجی هستند برمی‌گردند و با حفره‌هایی که در حالت‌های سطحی پر انباشته شده‌اند ولی قادر به انجام واکنش با حالت‌های احیاگر الکترولیت هستند (هرچند به کندی)، باز ترکیب می‌کنند و یک گذار جهشی^۳ منفی در جریان ایجاد می‌شود که اصطلاحاً به آن جلوزدگی^۴ گفته می‌شود.

گذار جهشی جریان مثبت را شارژ آندی و گذار جهشی جریان منفی را شارژ کاتدی گویند. سطح زیر نمودار برای گذار جهشی جریان مثبت نشانگر تعداد حفره‌های انباشته شده و سطح زیر نمودار برای گذار جهشی جریان منفی نمایانگر تعداد حفره‌های بازترکیب شده پس از انباشته ماندن است [۵۸]. بر اساس رابطه پدیده شناختی (۳) می‌توان زمان مشخصه کاهش نمایی جریان را که معیاری از طول عمر حامل‌های بار است، به دست آورد [۷۵]. این زمان مشخصه را می‌توان به صورت عکس مجموع نرخ‌های بازترکیب و انتقال موفقیت‌آمیز به الکترولیت در نظر گرفت. علت این است که چگالی حفره‌ها بر حسب زمان (در یک نقطه از نیمه رسانا) با انتقال به الکترولیت یا بازترکیب کاهش می‌یابد. این کار براین فرض استوار است که انتقال حفره و بازترکیب حفره از قانون شبه مرتبه اول برحسب چگالی حفره پیروی می‌کند. پس نسبت جریان پایا به جریان اولیه گویای راندمان انتقال حفره است. از طرفی راندمان انتقال حفره را می‌توان به صورت نسبت نرخ انتقال به مجموع نرخ‌های انتقال و بازترکیب طبق رابطه (۴) بیان کرد [۵۴].

عنوان مثال، در تحقیق گزارش شده طول عمر حامل بار برابر با $72 \sim$ ms به دست آمد [۷۴] در حالی که در این تحقیق تا $25 \sim$ ms اندازه‌گیری شد.

در راستای تلاش برای بهبود فعالیت نوری نمونه‌های ساخته شده از طریق پوشاندن سوراخ‌های^۱ احتمالی لایه بیسموت وانادیت که به روش P-SPD تهیه شده بود، تصمیم گرفته شد تا با لایه نشانی مجدد بر روی این فیلم‌ها از غالب شدن رفتار فلز گونه قسمت‌های ناپوشیده زیرلایه، جلوگیری به عمل آید. لذا بر روی این لایه‌ها، مجدد به روش غوطه‌وری، سه بار لایه نشانی انجام شد. در هر بار لایه نشانی غوطه‌وری، نمونه روی صفحه داغ قرار می‌گرفت تا فرایند احتراق صورت گیرد، سپس لایه نشانی بعدی انجام می‌گرفت. در انتها و پس از لایه نشانی سوم، نمونه‌ها در کوره در دمای 400 درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت در محیط هوا پخت شدند. نمودارهای آمپرسنجی مقطعی^۲ (آمپرسنجی همراه با قطع و وصل شدن تابش نور) مربوط به نمونه BiVO_4 تهیه شده به روش P-SPD که روی آنها ۳ بار لایه نشانی مجدد به روش غوطه‌وری انجام گرفته است، در شکل ۷ نشان داده شده است. کمیت‌های مهمی همچون طول عمر حامل‌های بار [۷۵]، نسبت انباشت به بازترکیب حفره [۵۸] و راندمان انتقال یا همان جدایش بار [۵۴] استفاده از این آزمون قابل حصول است.

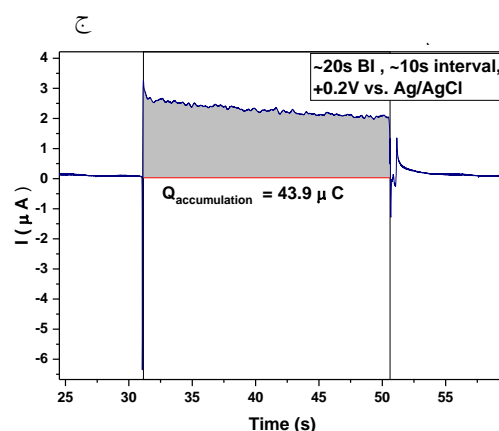
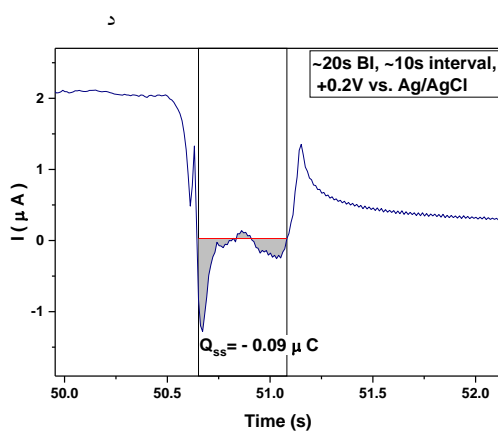
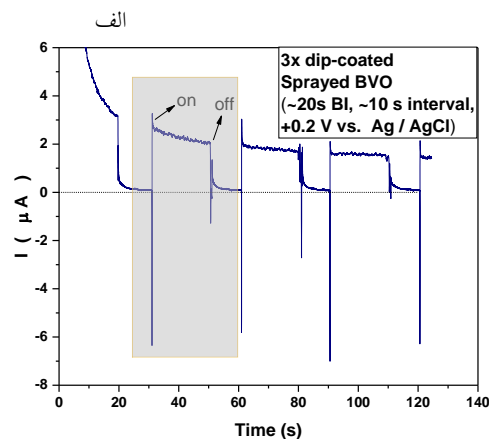
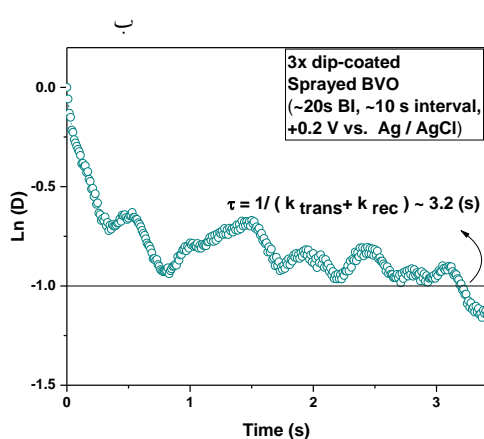
وقتی تابش نور به الکتروود آغاز می‌شود، حفره‌ها در حالت‌های پر سطحی (مثلاً یون های V^{4+} که در به تعادل رسیدن تراز فرمی بین الکترولیت و نیمه رسانا نقش نداشتند) انباشته شده (جریان غیر فاراده‌ای) و/یا مستقیماً در اکسایش آب شرکت می‌کنند (جریان فاراده‌ای). علت انباشته ماندن حفره‌ها در حالت‌های پر سطحی را می‌توان به نرخ کند اکسایش آب و/یا ناتوانی حفره‌ها در انجام واکنش اکسایش آب نسبت داد. باید در نظر داشت که این حالت‌های سطحی پر می‌توانند به لحاظ پتانسیل مثبت تر یا منفی تر از پتانسیل اکسایش آب قرار داشته باشند. حفره‌هایی که در حالت‌های سطحی پر منفی‌تر از

۳. Spike transient

۴. Overshooting

۱. Pinholes

۲. Chopped Chronoamperometry



شکل ۷. نمودارهای کروئوآمپرومتری مربوط به نمونه BiVO₄ تهیه شده به روش P-SPD که روی آنها ۳ بار لایه نشانی مجدد به روش غوطه‌وری انجام گرفته است (الف) نمودار جریان بر حسب زمان با قطع و وصل کردن نور تابیده شده به نمونه از عقب (Back illumination) (ب) لگاریتم Ln(D) بر حسب زمان برای تخمین طول عمر حامل بار. (ج) و (د) بخشی از کادر مستطیلی در نمودار (الف) که به ترتیب برای تخمین حفره‌های انباشته شده در سطح و الکترون‌هایی که به حالت‌های سطحی رفته‌اند استفاده شده است.

رابطه (۴) $\eta_{transfer}$ به دست می‌آید. در نهایت با استفاده از τ و $\eta_{transfer}$ به دست آمده و این که $1/\tau = k_{trans} + k_{rec}$ ، می‌توان نرخ انتقال موفقیت‌آمیز بار و نرخ بازترکیب را به دست آورد.

از روی نمودارهای شکل ۷ می‌توان رفتار شارژر آندی در هنگام وصل نور و شارژر کاتدی را در هنگام قطع نور که در فوتوالکترودها رواج دارد، ملاحظه کرد. داده‌های استخراج شده از این شکل در جدول ۲ فهرست شده است.

همان گونه که ملاحظه می‌شود، طول عمر به دست آمده برای حامل‌های بار برای این نمونه‌ها $\sim 3/2$ s است. در گزارش‌های دیگران برای BiVO₄ خالص، طول عمر حامل‌های بار $\sim 0/81$ s [۵۴] و $\sim 0/39$ s [۷۶] ذکر شده است. مقادیر به

$$D = e^{-\frac{t}{\tau}} = \frac{I(t) - I_{ss}}{I_{ini} - I_{ss}}, \quad (3)$$

$$\eta_{trans} = \frac{I_{ss}}{I_{ini}} = \frac{k_{trans}}{k_{trans} + k_{rec}}, \quad (4)$$

در رابطه (۳)، D یک پارامتر بهنجار شده، τ زمان مشخصه افت جریان نوری، I(t) جریان بر حسب زمان، I_{ss} جریان در حالت پایا و I_{ini} جریان درست در لحظه آغاز تابش نور است. در رابطه (۴) $\eta_{transfer}$ راندمان انتقال بار به فصل مشترک نیمه رسانا-الکترولیت، k_{trans} نرخ انتقال بار موفقیت‌آمیز به الکترولیت و k_{rec} نرخ بازترکیب بار است. با کمک داده‌های آمپرسنجی مقطعی و با استفاده از رابطه (۳) به راحتی D و در نتیجه τ به دست می‌آید. سپس با کمک داده‌های آمپرسنجی مقطعی و

جدول ۲. داده‌های استخراج شده از شکل ۷.

I_{ini} (μA)	I_{ss} (μA)	$\eta_{trans} = I_{ss}/I_{ini}$	$\tau = 1/(k_{trans} + k_{rec})$ (s)	k_{trans} (1/s)	k_{rec} (1/s)
۳/۲۶	۲/۰۴	۰/۶۲	۳/۲۰۹	۰/۱۹۵	۰/۱۱۵

با استفاده از عملیات احیای الکتروشیمیایی، نقص‌های اکسیژن در لایه‌ها ایجاد شد و تأثیر آنها بر خواص ترابرد لایه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به تحلیل‌های الکتروشیمیایی مشخص شد که عملیات احیا، ظرفیت خازنی مربوط به حالت‌های سطحی و همچنین مقاومت انتقال بار را افزایش داده و در عین حال ظرفیت لایه هلمهولتز را تقریباً نصف کرده است. به کمک نمودارهای EIS مشخص شد که طول عمر مؤثر حامل‌های بار بعد از احیای الکتروشیمیایی افزایش دو برابری داشته است. همچنین نتایج آزمون آمپرسنجی مقطعی نشان داد، که سه بار لایه نشانی مجدد به روش غوطه‌وری روی نمونه‌های بیسموت وانادیت تهیه شده به روش افشانه پیرولیز پالسی، راندمان انتقال بار را همانند وقتی که آلایش ۲۰٪ با مولیبدن انجام شود، بالا می‌برد. بهینه‌سازی پارامترهای عملیات احیای الکتروشیمیایی می‌تواند منجر به بهبود مؤثری در عملکرد فوتوالکترودهای $BiVO_4$ جهت اکسایش فوتوالکتروشیمیایی آب شود.

قدردانی

نویسندگان از شورای پژوهشی و فناوری دانشگاه صنعتی شریف و همچنین از معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه حکیم سبزواری سپاس‌گزاری می‌کنند. علیرضا مشفق از صندوق حمایت از پژوهشگران کشور (کرسی فیزیک سطح به شماره قرارداد ۹۴۰۰۰۹) تشکر و قدردانی می‌کند.

دست آمده برای نمونه‌های تهیه شده در این تحقیق حتی از مقدار $2/2s \sim$ که برای نمونه $BiVO_4$ آلایش یافته با مولیبدن ($20\% Mo:BiVO_4$) به دست آمده [۵۴] نیز بیشتر است، که نشانگر شرایط خوب جدایش بار در این نمونه‌ها است.

همین مطلب در مورد مقایسه اعداد به دست آمده برای نرخ‌های انتقال و بازترکیب بار با اعداد سایر تحقیقات [۵۴] صادق است. راندمان انتقال بار به دست آمده در این تحقیق ($0/62$) با عدد به دست آمده برای نمونه $BiVO_4$ آلایش یافته با مولیبدن ($20\% Mo:BiVO_4$) که $0/52 \sim$ در مرجع [۵۴] گزارش شده قابل قیاس است. این داده‌ها می‌تواند حاکی از آن باشد که احتمالاً نمونه‌های ساخته شده در این تحقیق آلایش ذاتی نقص اکسیژن زیادی دارند.

مجموعه تحلیل‌های الکتروشیمیایی نشان می‌دهد که عملیات احیای الکتروشیمیایی می‌تواند تأثیر مثبتی بر خواص فوتوالکتروشیمیایی $BiVO_4$ داشته باشد و در عین حال این عملیات باید کنترل شده اعمال شود تا از اثرات جانبی مخرب آن جلوگیری شود.

۴. نتیجه‌گیری

لایه‌های نازک بیسموت وانادیت به روش افشانه پیرولیز پالسی بر روی زیرلایه ITO تهیه شدند. تحلیل‌های ساختاری نشان داد که لایه‌ها سطح متخلخل داشته و ساختار بلوری غالب آن چهار وجهی شیلایت با متوسط اندازه بلورک‌های ۱۶ نانومتری است.

مراجع

1. M Tahir, S Tasleem, and B Tahir, *Int. J. Hydrog. Energy* **45**, 32 (2020) 15985.
2. M Faraji, *et al.*, *Energy Environ. Sci.* **12**, 1 (2019) 59.
3. A Naseri, *et al.*, *Iran. J. Phys. Res.* **20**, 2 (2020) 273.
4. A Arabkhorasani, E Saievar Iranizad, and A Bayat, *Iran. J. Phys. Res.* **21**, 2 (2021).
5. A Fujishima and K Honda, *Nature* **238**, 5358 (1972) 37.

6. M Samadi, *et al.*, *Thin Solid Films* **605** (2016) 2.
7. G W Zheng, *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **7**, 45 (2019) 26077.
8. M Zirak, *et al.*, *Sol. Energy Mater Sol. Cells* **141** (2015) 260.
9. A Naseri, *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **5**, 45 (2017) 23406.
10. M Zirak, H Alehdaghi, and A Moshfegh, *Iran. J. Phys. Res.* **19**, 2 (2019) 365.
11. A Kudo, *et al.*, *Catal. Lett* **53**, 3 (1998) 229.
12. K Sayama, *et al.*, *Chem. Comm.* **23** (2003) 2908.
13. J H Kim and J S Lee, *Adv. Mater* **31**, 20 (2019) 1806938.
14. F F Abdi, N Firet, and R van de Krol, *ChemCatChem* **5**, 2 (2013) 490.
15. F F Abdi and R van de Krol, *J. Phys. Chem. C* **116**, 17 (2012) 9398.
16. R Kumar, *et al.*, *J. Clean. Prod.* **297** (2021) 126617.
17. M Mousavi Kamazani, *J. Alloys Compd.* **823** (2020) 153786.
18. N Omrani and A Nezamzadeh Ejhieh, *Int. J. Hydrog. Energy* **45**, 38 (2020) 19144.
19. N Omrani and A Nezamzadeh Ejhieh, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **400** (2020) 112726.
20. S Fakhrafar, M Farhadian, and S Tangestaninejad, *J. Environ. Chem. Eng.* **8**, 5 (2020) 104136.
21. R Razi and S Sheibani, *Ceram. Intl.* **47**, 21 (2021) 29795.
22. N Jafari, *et al.*, *Toxin Rev.* (2021) 1.
23. A Yousefi, A Nezamzadeh Ejhieh, and M Mirmohammadi, *Environ. Technol. Innov.* **22** (2021) 101433.
24. A Dehdar, *et al.*, *J. Environ. Manage.* **297** (2021) 113338.
25. M Batool, *et al.*, *Nano-Struct. Nano-Objects* **27** (2021) 100762.
26. A Qayum, *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **8**, 21 (2020) 10989.
27. F F Abdi, *et al.*, *Nat. Commun.* **4**, 1 (2013) 1.
28. K Sayama, *et al.*, *Chem. Lett.* **39**, 1 (2010) 17.
29. K P S Parmar, *et al.*, *ChemSus Chem.* **5**, 10 (2012) 1926.
30. K Sayama, *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **110**, 23 (2006) 11352.
31. D K Zhong, S Choi, and D R Gamelin, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 45 (2011) 18370.
32. S K Pilli, *et al.*, *Energy Environ. Sci.* **4**, 12 (2011) 5028.
33. A Galembeck and O Alves, *J. Mater. Sci.* **37**, 10 (2002) 1923.
34. M M Momeni and Z Tahmasebi, *Inorg. Chem. Commun.* **125** (2021) 108445.
35. M Kölbach, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **124**, 8 (2020) 4438.
36. M Chahkandi and M Zargazi, *J. Hazard. Mater.* **389** (2020) 121850.
37. M Tayebi and B K Lee, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **111**(2019) 332.
38. Y Zhang, *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **403** (2017) 389.
39. F S Hegner, *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 21 (2019) 6672.
40. Y Zhang, *et al.*, *Electrochim. Acta.* **195** (2016) 51.
41. S M Esfandfard, *et al.*, *Iran. J. Phys. Res.* **19**, 1 (2019) 19.
42. S C Wang, *et al.*, *Angew. Chem. Int.Ed.* **56**, 29 (2017) 8500.
43. G Wang, *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **4**, 8 (2016) 2849.
44. A Qayum, *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **8**, 21 (2020) 10989.
45. Y Bu, *et al.*, *Adv. Mater. Interfaces* **4**, 10 (2017) 1601235.
46. S Wang, *et al.*, *Angew. Chem.* **129**, 29 (2017) 8620.
47. W Luo, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **116**, 8 (2012) 5076.
48. N Osterbacka and J Wiktor, *J. Phys. Chem. C* **125**, 2 (2021) 1200.
49. S Tokunaga, H Kato, and A Kudo, *Chem. Mater.* **13**, 12 (2001) 4624.
50. J Mariathasan, R Hazen, and L Finger, *Phase Transit.* **6**, 3 (1986) 165.
51. N F Mott and E A Davis, "Electronic processes in non-crystalline materials," Oxford university press (2012).
52. J Tauc, R Grigorovici, and A Vancu, *Phys. Status Solidi B* **15**, 2 (1966) 627.
53. J K Cooper, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **119**, 6 (2015) 2969.
54. M Rohloff, *et al.*, *Sustain. Energy Fuel.* **1**, 8 (2017) 1830.
55. W Luo, *et al.*, *Energy Environ. Sci.* **4**, 10 (2011) 4046.
56. F F Abdi, *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 16 (2013) 2752.
57. D Halliday, R Resnick, and J Walker, "Fundamentals of physics" John Wiley & Sons (2013).
58. Y Choi, *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **9** (2021) 13874.
59. A J Rettie, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 30 (2013) 11389.
60. J A Seabold, K Zhu, and N R Neale, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 3 (2014) 1121.
61. H Seo, Y Ping, and G Galli, *Chem. Mater.* **30**, 21 (2018) 7793.
62. Y Zhang, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 44 (2014) 24519.
63. X Zhao, *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.* **1**, 7 (2018) 3410.

64. S Wang, *et al.*, *Adv. Mater.* **30**, 20 (2018) 1800486.
65. J H Kim, *et al.*, *Nat. Commun.* **7**, 1 (2016) 1.
66. T W Kim, *et al.*, *Nat. Commun.* **6**, 1 (2015) 1.
67. J W Jang, *et al.*, *Energy Mater.* **7**, 22 (2017) 1701536.
68. G Wang, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **117**, 21 (2013) 10957.
69. J K Cooper, *et al.*, *Chem. Mater.* **28**, 16 (2016) 5761.
70. A P Singh, *et al.*, *Int. J. Hydrog. Energy* **40**, 12 (2015) 4311.
71. T W Kim and K S Choi, *Science* **343**, 6174 (2014) 990.
72. X Ning, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **58**, 47 (2019) 16800.
73. R Kern, *et al.*, *Electrochim. Acta* **47**, 26 (2002) 4213.
74. M Zhou, *et al.*, *ACS Nano* **8**, 7 (2014) 7088.
75. D Tafalla, P Salvador, and R Benito, *J. Electrochem. Soc* 137 (1990)1910.
76. S Bae, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 8 (2019) 7990.