



لایه‌نشانی لیزر پالسی لایه‌های نازک $(MoO_3)_{1-x}(V_2O_5)_x$: ساخت، مشخصه‌یابی و بررسی

خواص فوتوکرومیکی

اشرفی، محمدامین؛ رنجبر، مهدی؛ عبدالحسینی، اسماعیل؛ سلامتی، هادی

دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ۸۴۱۵۶۸۳۱۱۱

چکیده

در این پژوهش لایه‌های نازک ترکیبی $(MoO_3)_{1-x}(V_2O_5)_x$ با نسبت‌های ترکیبی مختلف ($x=0, 0.17, 0.29$) به روش لایه‌نشانی لیزر پالسی با انرژی ۲۰۰ میلی-ژول بر روی زیرلایه شیشه، فشار جزئی اکسیژن در دمای اتاق تهیه شدند. سپس لایه‌های ایجاد شده تحت عملیات حرارتی در دمای $500^\circ C$ به مدت ۴ ساعت در هوا قرار گرفتند. ویژگی‌های ساختاری، اپتیکی و مورفولوژی سطح با استفاده از آنالیزهای $FE-SEM$ ، XRD و اسپکتروسکوپی UV/VIS مطالعه شد. نمونه اولیه آمورف بوده و پس از پخت، XRD تشکیل ساختار کریستالی اکسید مولیبدن و اکسید وانادیوم در فاز اورتورمبیکرا نشان داد. با استفاده از آنالیز $FE-SEM$ و برای آرایش $x=0.29$ توانستیم ضخامت لایه را 700 nm اندازه‌گیری کنیم. بررسی‌های فوتوکرومیکی لایه‌ها تحت تابش UV نشان داد که با افزایش آرایش تا میزان 0.17 ، تغییر عبور لایه‌ها در دو حالت رنگی و شفاف افزایش یافته است. در آرایش‌های بیشتر از 0.17 این تغییرات کاهش یافت.

Pulsed laser deposition of $(MoO_3)_{1-x}(V_2O_5)_x$ composite thin films: preparation, characterization and photochromic properties studies

Ashrafi, M.Amin; Ranjbar, Mehdi; Abdolhosseinisarsari, Ismaeil; Salamati, Hadi
Department of Physics, Isfahan University of Technology, Isfahan, 8415683111
Abstract

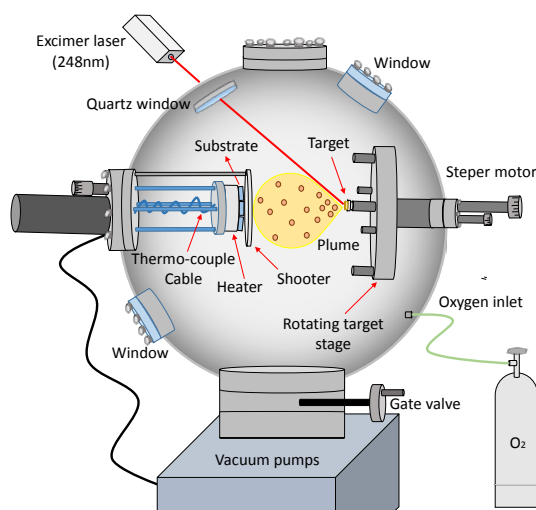
In this work, mixed oxide thin films of $(MoO_3)_{1-x}(V_2O_5)_x$ ($x=0, 0.17, \text{ and } 0.29$) were fabricated by pulsed laser deposition (PLD) method at oxygen partial pressure, on glass substrates and at room temperature. Deposited samples were then annealed at $500^\circ C$ for 4 hours in air. Structural, chemical and optical properties were characterized by following methods, XRD , $UV-Vis$ spectroscopy and $FE-SEM$. XRD confirmed the amorphous to orthorhombic structural transformation for MoO_3 and V_2O_5 after annealing. From the cross-sectional $FE-SEM$ images, the thickness of the prepared thin film ($x=0.29$) was measured to be about 700 nm . Photochromic investigations by UV irradiation revealed that the optical transmission difference increases with x up to 0.17 then decreases at high values of x .

شیشه‌های هوشمند می‌باشد. همچنین کاربردهای اپتیکی مانند عینک‌های فوتوکرومیک، شیشه‌های فوتوکرومیک در صنعت خودرو و غیره می‌تواند حاکی از اهمیت هرچه بیشتر این ترکیبات باشد [۱]. تاکنون ترکیبات مختلفی از قبیل $W-V-O$ و $W-Ti-O$ از

مقدمه

امروزه استفاده بهینه از انرژی باتوجه به نیاز روزافزون در دنیا بسیار مورد توجه محققان و دانشمندان قرار گرفته است، از جمله روش‌های مفید برای افزایش بهره‌وری در مصرف انرژی استفاده از

باتانول، التراسونیک و آب DI تمیز شده‌اند. برای لایه‌نشانی از سیستم PLD که به صورت طرح‌وار در شکل ۱ آورده شده است، با استفاده از لیزر Excimer با طول موج ۲۴۸nm، همچنین قرص‌های پرس شده $(V_2O_5)_x (MoO_3)_{1-x}$ با نسبت‌های مشخص (۰/۲۹)، (۰/۱۷، ۰) استفاده شده است. هدف‌ها با استفاده از روش تف-جوشی، بازپخت و در دمای 530°C به مدت ۱۲h تهیه شدند. لایه-نشانی در فشار محفظه $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ ، در حضور گاز اکسیژن با فشار $1 \times 10^{-1} \text{ Torr}$ با انرژی بر پالس ۲۰۰mJ و آهنگ رشد حدود $300 \text{ \AA}/\text{min}$ و در دمای اتاق انجام شده است.



شکل ۱. نموداری کلی از سیستم لایه‌نشانی، سیستم خلأ و محفظه آن

با توجه به ساختار اولیه آمورف لایه‌ها و به منظور بررسی ساختاری، لایه‌ها به مدت ۴h در دمای 500°C بازپخت شدند. ساختار بلوری نمونه‌ها توسط دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) با طول موج 1.5469 \AA از چشمه $\text{CuK}\alpha$ مدل (XPERT) استفاده شد. همچنین مورفولوژی سطح لایه‌های نازک و ضخامت آنها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل TESCAN-MIRA3 بررسی شد. ویژگی‌های اپتیکی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه طیف‌سنج اپتیکی UV-Vis مدل Perkin Elmer-Lambda25 مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت.

جهت این ویژگی‌های اپتیکی مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۲، ۳]، لذا افزایش بهره‌وری این ترکیبات از جمله اهدافی است که توجه محققان را به خود جلب کرده است. اکسید فلزات واسطه به دلیل ویژگی‌های ذاتی که دارند می‌توانند گزینه‌های مناسبی برای این دسته از کاربردها باشند. در پژوهش‌های صورت گرفته در این حوزه ویژگی‌های دیگری از جمله رفتارهای حسگری از این ترکیبات گزارش شده است، کاربردهای گسترده حسگرها توجه مناسبی برای پژوهش روی این ترکیبات و افزایش بهره‌وری آنها را فراهم می‌آورد.

در این پژوهش سعی داریم تا با استفاده از اکسیدهای ترکیبی، شامل اکسید مولیبدن و اکسید وانادیوم لایه‌های نازکی با خواص اپتیکی و ویژگی‌های فیزیکی بهبود یافته بدست آوریم. بر اساس مقالات، افزایش میزان وانادیوم اکساید می‌تواند تغییرات چگالی اپتیکی را برای ترکیبات W-V-O بهبود بخشد [۳]، همچنین اکسید مولیبدن در حالت لایه نازک خاصیت فوتوکرومیک قابل قبولی از خود نشان می‌دهد [۴]. روش‌های مختلفی مانند کندوپاش، سل-ژل، لایه‌نشانی تبخیر شیمیایی و لایه‌نشانی لیزر پالسی [۳] برای ساخت اکسیدهای ترکیبی استفاده شده است. انتظار می‌رود با استفاده از روش لایه‌نشانی لیزر پالسی (PLD) که امکان حفظ استوکیومتری و همچنین کنترل دقیق بر روی ضخامت لایه را برای ما فراهم می‌آورد بتوانیم این ویژگی را بهبود بخشیم و به نوعی خواص اپتیکی بهبود یابد.

به منظور بررسی ساختاری با توجه به اینکه لایه‌های ایجاد شده در دمای اتاق، آمورف هستند، لازم است تا با استفاده از عملیات حرارتی در دماهایی بالاتر از 500°C که موجب تأثیر بر روی اندازه بلورک‌ها و ساختار کریستالی لایه‌ها می‌شود، عیوب ساختاری کاهش یابد و بتوانیم ساختار کریستالی را مورد بررسی قرار دهیم [۵، ۶].

نحوه انجام آزمایش

در این مقاله، از زیرلایه‌های شیشه‌ای نازک (Corning) جهت لایه‌نشانی استفاده شده است. قبل از لایه‌نشانی، زیرلایه‌ها



دانشگاه مازندران

مقاله نامه هفتمین کنفرانس ملی خلأ ایران

دانشگاه مازندران

۲۰ و ۲۱ آبان ۱۳۹۴

نتایج و بحث

است، همچنین با توجه به اطلاعات ثابت شبکه کارت استاندارد MoO_3 (۰۰-۰۰۵-۰۵۰۸) که در شکل ۱ آورده شده است، بیانگر ساختار اورتورمبیک می‌باشد.

برای آلیش $x=0/17$ اندازه پارامتر شبکه در راستای b به کمترین میزان خود رسیده است، به عبارتی می‌توان این‌گونه بیان کرد که ساختار MoO_3 بر ساختار V_2O_5 غالب می‌شود و وانادیوم در ساختار مولیبدن اکساید جانشانی شده است.

جدول ۱. ثابت‌های شبکه محاسبه شده با استفاده از نرم‌افزار MAUD، اندازه بلورک محاسبه شده از طریق رابطه Scherrer برای هر سه آلیش و پارامترهای

شبکه برای کارت استاندارد MoO_3

| نمونه | ثابت‌شبکه | | | D (nm) |
|-------------|-----------|---------|--------|--------|
| | a | b | c | |
| x= ۰/۰ | ۳/۹۴۳۸ | ۱۳/۷۹۷۹ | ۳/۶۷۹۵ | ۵۷/۳ |
| x= ۰/۱۷ | ۳/۹۱۴۲ | ۱۳/۶۸۷۹ | ۳/۶۴۸۴ | ۲۳/۴ |
| x= ۰/۲۹ | ۳/۹۴۷۶ | ۱۳/۸۳۱۰ | ۳/۶۸۴۰ | ۵۵/۴ |
| ۰۰-۰۰۵-۰۵۰۸ | ۳/۹۶۲۰ | ۱۳/۸۵۸۰ | ۳/۶۹۷۰ | ---- |

با استفاده از رابطه شرر:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

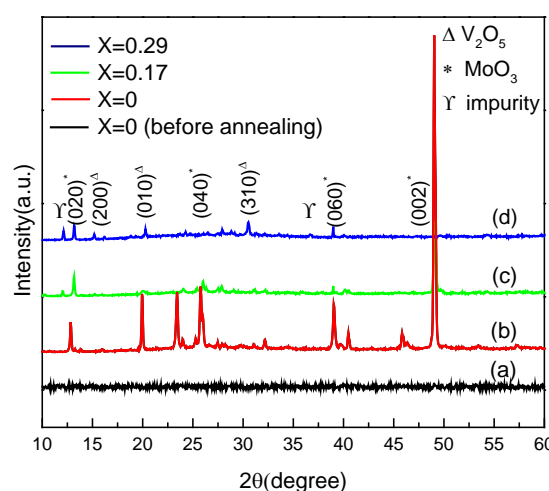
که در آن λ طول موج، β نیم‌پهنای قله پراش، θ زاویه پراش براگ و D اندازه بلورک است، توانستیم اندازه بلورک‌های تشکیل‌دهنده لایه‌های نازک را بدست آوریم که برهمن اساس اندازه بلورک‌ها در جدول ۱ مشاهده می‌شود. همانطور که مشخص است برای آلیش $0/17$ کمترین اندازه دانه بدست می‌آید که در ادامه، تصاویر FE-SEM همین ادعا را ثابت می‌کنند.

با توجه به تصاویر FE-SEM گرفته شده مشخص است که با گذر از تصویر (b) به (a) میزان تخلخل کاهش می‌یابد و به نوعی افزایش آلیش موجب کوچک شدن اندازه بلورک و افزایش تخلخل شده است. این تصاویر نتایج حاصل از محاسبه اندازه بلورک شرر و روند کلی ذکر شده در جدول ۱ را تأیید می‌کند.

طیف‌های XRD در شکل ۱ به لایه‌های نازک با سه آلیش مورد نظر پس از عملیات حرارتی مربوط می‌باشند.

بر اساس این الگوهای پراش و با توجه به کارت‌های استاندارد V_2O_5 (۰۰-۰۰۳-۰۲۰۶) و MoO_3 (۰۰-۰۰۵-۰۵۰۸) ساختار اورتورمبیک MoO_3 در حالت آلیش‌صفر و همچنین رشد ساختار V_2O_5 با افزایش آلیش، مشاهده می‌شود.

با توجه به شکل ۲ قله‌های اصلی MoO_3 و V_2O_5 مشاهده می‌شوند که نشان‌دهنده ساختار اورتورمبیک می‌باشد. با افزایش درصد V_2O_5 و رسیدن به آلیش حداکثری شدت قله‌های مربوط به ساختار اکسید وانادیوم در راستای (۲۰۰)، (۰۱۰) و (۳۱۰) بیشترین رشد را از خود نشان می‌دهد که برخی از این صفحات در MoO_3 نیز در همان موقعیت مشاهده می‌شود که شاید به جانشانی وانادیوم در جایگاه‌های مولیبدن مربوط باشد.



شکل ۲. الگوهای پراش پرتو ایکس لایه‌های نازک بازپخت شده با آلیش

 $x=0/29$ (d) $x=0/17$ (c) $x=0$ (b) $x=0$ before annealing (a)

با استفاده از نرم‌افزار MAUD و اطلاعات بدست آمده از XRD ثابت شبکه را برای نمونه‌ها محاسبه کردیم که نتایج آن در جدول ۱ مشاهده می‌شود.

با استفاده از نتایج بدست آمده از جدول ۱ مشاهده می‌شود که ثابت‌های شبکه در راستای b برای همه نمونه‌ها بیشترین مقدار



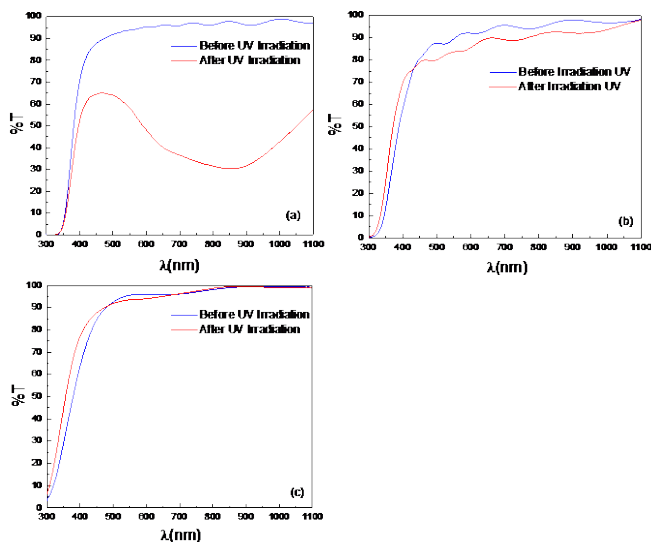
دانشگاه مازندران

مقاله نامه هفتمین کنفرانس ملی خلأ ایران

دانشگاه مازندران

۲۰ و ۲۱ آبان ۱۳۹۴

نشان می‌دهند که با افزایش آلایش این تخلخل نیز افزایش یافته است. طیف اپتیکی نمونه‌ها با استفاده از آنالیز اسپکتروسکوپی UV/Vis انجام گرفت که افزایش تغییرات عبور با افزایش آلایش و همچنین حالت بهینه آنرا برای آلایش $x=0.17$ نشان داد.

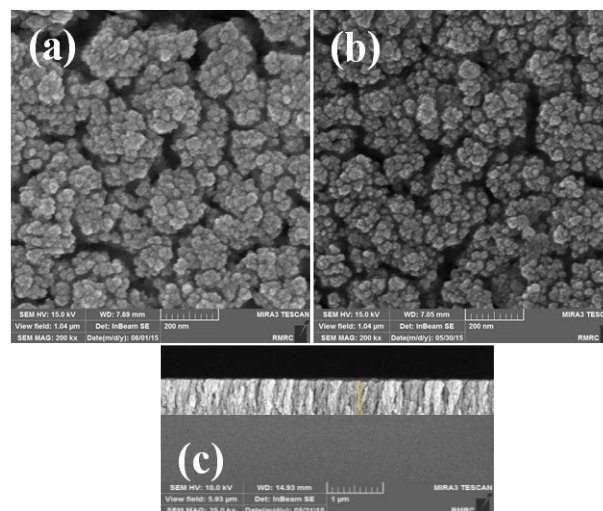


شکل ۴. طیف عبوری لایه‌های نازک قبل و بعد از تابش UV به مدت ۲h.

(a) $x=0$, (b) $x=0.17$, (c) $x=0.29$

مراجع

1. Granqvist, C.G., *Handbook of inorganic electrochromic materials*. 1995: Elsevier.
2. Somasundaram, S., et al., Composite WO_3-TiO_2 films: Pulsed electrodeposition from a mixed bath versus sequential deposition from twin baths. *Electrochemistry communications*, 2006. **8**(4): p. 539-543.
3. Ranjbar, M. and S. Mahdavi, Pulsed laser deposition of W-V-O composite films: preparation, characterization and gasochromic studies. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008. **92**(8): p. 878-883.
4. Rao, M., et al., Structural stoichiometry and phase transitions of MoO_3 thin films for solid state microbatteries. *Research Journal of Recent Sciences* 2013. **2277**: p. 2502.
5. Alam, M. and D. Cameron, Investigation of annealing effects on sol-gel deposited indium tin oxide thin films in different atmospheres. *Thin Solid Films*, 2002. **420**: p. 76-82.
6. Kandasami, A., G. Khan, and B.A. Bhat, Role of substrate effects on the morphological, structural and transport properties of V_2O_5 thin Films. *RSC Advances*, **5**(2015) 52602-52611



شکل ۳. تصاویر FE-SEM از نمونه های (a) $x=0$ ، (b) $x=0.29$ و سطح مقطع نمونه $x=0.29$ (c).

در قسمت (c) شکل ۳ ضخامت لایه برای آلایش 0.29 به میزان 700 nm اندازه‌گیری شده است.

طیف های عبور اپتیکی نمونه‌ها قبل و بعد از تابش نور UV در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به طیف‌های عبوری در شکل ۴ به وضوح مشاهده می‌شود که با تابش نور UV میزان عبور لایه‌ها کاهش می‌یابد و رنگی می‌شوند و در آلایش 0.17 این مقدار بیشینه است. در مورد نمودار (a) که به نمونه بدون آلایش مربوط می‌شود، اختلاف بین حالت شفاف و رنگی بسیار بیشتر است ولی میزان عبور در مجموع کمتر است و این رفتار، مطلوب کاربردهای فوتوکرومیک نیست.

نتیجه گیری

لایه‌های نازک ترکیبی $(MoO_3)_{1-x}(V_2O_5)_x$ با روش PLD ساخته شد. به منظور بررسی خواص ساختاری، ریخت‌شناسی و اپتیکی آنالیزهای XRD، FE-SEM، و اسپکتروسکوپی UV/Vis گرفته شدند. نتایج XRD ساختار اورتورمبیک را به ما نشان داد و همچنین با استفاده از رابطه (۱) اندازه بلورک‌ها در محدوده $23-57\text{ nm}$ بدست آمد. با استفاده از نرم‌افزار MAUD توانستیم ثابت‌های شبکه را بدست آوریم و ساختاری نزدیک به ساختار MoO_3 را تأیید کنیم. تصاویر FE-SEM مورفولوژی متخلخلی را