

Síntesis, caracterización estructural y eléctrica de películas de $V_2O_5 \cdot nH_2O^*$

Synthesis, structural and electrical characterization of films $V_2O_5 \cdot nH_2O$

**César Leandro Londoño C.,
Carlos Vargas Hernández J., Fabián Jurado**

Resumen

Se caracterizó estructural, vibracional y eléctricamente películas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ sintetizadas por el método de enfriamiento rápido (quenching). Las películas sometidas a tratamientos térmicos de 100 °C y 200 °C durante 24 horas presentaron ligeras variaciones en la estructura cristalina, con orientación preferencial a lo largo de [a00]. La conductancia eléctrica mostró un comportamiento tipo Arrhenius propio de materiales semiconductores, con energías de activación de $(0.246 \pm 0.001)eV$ para el material en polvo (sprinkle) y $(0.262 \pm 0.002)eV$ para la película tratada térmicamente a 200°C por 24 horas. Estos valores de energía son muy cercanos a los reportados para el pentóxido de vanadio en bloque. Los espectros μ -Raman a temperatura ambiente, confirmaron la presencia de modos vibracionales propios del óxido de vanadio.

Palabras clave: $V_2O_5 \cdot nH_2O$, XRD, conductancia eléctrica, espectroscopia μ -Raman.

Abstract

$V_2O_5 \cdot nH_2O$ films were characterized structurally, vibrationally, and electrically, as well as synthesized by the method of rapid cooling or quenching. The films submitted to thermal treatment among 100°C and 200°C during 24 hours showed slight variations in the crystal structure with a preferred orientation along [a00]. The electrical conductance showed an Arrhenius type behavior, typical of semiconductor materials, with activation energies of $(0.246 \pm 0.001)eV$ for the sprinkle and $(0.262 \pm 0.002)eV$ for the film submitted to thermal treatment at 200°C for 24 hours. These energy values are very close to those reported for vanadium

• Fecha de recepción del artículo: 15 de abril de 2009 • Fecha de aceptación: 21 de agosto de 2009

CÉSAR LEANDRO LONDOÑO C. Ingeniero físico. Docente-investigador del Departamento de Física y Matemáticas de la Universidad Autónoma de Manizales, Caldas - Colombia. Laboratorio de Propiedades Ópticas de los Materiales (POM), clondonoc@unal.edu.co. **CARLOS VARGAS HERNÁNDEZ. J.** Doctor en Ciencias Físicas. Docente-investigador de la Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales, Caldas - Colombia. Laboratorio de Propiedades Ópticas de los Materiales (POM), cvargash@unal.edu.co. **FABIÁN JURADO.** Doctor en Ciencias Físicas. Docente-investigador de la Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales, Caldas - Colombia. Laboratorio de Propiedades Ópticas de los Materiales (POM), jfurado@unal.edu.co

* Este artículo es un producto del proyecto de investigación: Síntesis y caracterización del compuesto Poly (ethylene glycol) (PEG)/ V_2O_5 .

pentoxide. μ -Raman spectra at room temperature confirmed the presence of vibrational modes, typical of vanadium oxide.

Keywords: $V_2O_5 \cdot nH_2O$, XRD, electrical conductance, spectroscopy μ -Raman.

Introducción

El pentóxido de vanadio (V_2O_5) y sus formas hidratadas ($V_2O_5 \cdot nH_2O$) poseen la propiedad de cristalizar en una estructura laminar; ésta característica brinda una potencialidad de aplicaciones tecnológicas como: catalizador en reacciones químicas (Haber, J., 2009), cátodo para baterías de estado sólido (Ban, C. *et al.*, 2009), transistores de efecto campo de compuerta extendida (EGFET) (Guerra, E.M., *et al.*, 2009), dispositivos electrocrómicos (Fang, G.J., *et al.*, 2000), interruptores electrónicos y ópticos, entre otras. Cuando estos materiales en forma de películas amorfas son expuestos a diferentes atmósferas (metanol, etanol, acetona e isopropanol), sus propiedades físicas y aplicabilidad son aún más interesantes (Seo, C., *et al.*, 2008).

El V_2O_5 policristalino es un material semiconductor de baja movilidad y conductividad predominante tipo n ; cristaliza en una estructura ortorrómbica de grupo espacial P_{mmm} , con parámetros de red $a = 11.510 \text{ \AA}$, $b = 3.563 \text{ \AA}$ y $c = 4.369 \text{ \AA}$, donde b y c son intercambiados frecuentemente (Alaa, A.A., 2007).

El V_2O_5 , puede ser sintetizado por muchos métodos entre los cuales se destacan: sol-gel (Mandouh, Z.S. *et al.*, 2000, pp. 259-263), (Livage, J. 1991, pp. 578-593), (Benmoussa, A. *et al.* 2003, pp. 245-256); sputtering-rf (Benmoussa, M., *et al.*, 1995, pp. 22-28); depósito químico de vapor (Zörenyi, T. *et al.*, 1981, pp. C4 997-1000), entre otros.

Para el método sol-gel es frecuente obtener películas delgadas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ que preservan la estructura cristalina. Sin embargo, son muy pocos los reportes disponibles en la literatura en torno a estudios sistemáticos de películas gruesas por este método.

El objetivo principal de este trabajo es presentar resultados previos de un estudio sistemático de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ preparado por el método de enfriamiento rápido (sol-gel), para investigar la estructura cristalina, los modos de vibración y transporte eléctrico en función de la temperatura por encima del ambiente.

Detalles experimentales

En el desarrollo experimental de obtención del V_2O_5 en forma de película se siguieron dos procedimientos. El primer procedimiento consistió en obtener una capa fina de V_2O_5 (sprinkle) sobre un sustrato de vidrio previamente tratado y humedecido con agua destilada, el cual se dejó secar durante cinco días (etiquetada como VO). El segundo procedimiento consistió en obtener películas de V_2O_5 por el método de sol-gel. Para este procedimiento, el V_2O_5 se calienta a $690 \text{ }^\circ\text{C}$ en un horno tabular, por 20 minutos, e inmediatamente se mezcla con agua destilada. El resultado de este procedimiento es un sol de V_2O_5 de color rojizo. La viscosidad de este sol está directamente relacionada con la cantidad de V_2O_5 respecto al volumen de agua. Sustratos de vidrio que fueron tratados previamente se sumergen durante unos minutos en el sol. Los sustratos-película se dejaron secar a temperatura ambiente durante cinco días. Para estos materiales obtenidos se decide hacer dos tratamientos térmicos a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ y $200 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas.

La nomenclatura adoptada para identificar las diferentes metodologías fue: VO-P (sin tratamiento térmico), VO-P100 (tratada térmicamente a 100

$^{\circ}C$) y VO-P200 (tratada térmicamente a $200^{\circ}C$). Para todos los procedimientos se partió del precursor pentóxido de vanadio de la casa comercial Acros Organics, con pureza del 99.6%.

La cristalinidad del material a temperatura ambiente fue determinada con difracción de rayos-X (XRD), con un equipo A8 Advance Buker AXS, fuente de radiación monocromática $CuK\alpha$. La conductancia eléctrica en función de la temperatura fue medida utilizando el método de cuatro puntas convencional de Van der Pauw, (1958, pp. 1-9), en el rango de temperatura entre 300 K y 500 K. Para determinar la variación del ordenamiento vibracional a temperatura ambiente, se utilizó un equipo LabRam HR800 de la marca Horiba Jobin Yvon de alta resolución, con fuente de radiación monocromática de 473 nm, potencia de 5.5 mW, área de exposición $2 \mu m$, en el rango espectral entre 100 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} .

Resultados

Difracción de rayos-X

La Figura 1 muestra el difractograma a temperatura ambiente de las películas obtenidas. Los parámetros cristalográficos obtenidos fueron refinados

utilizando la interfaz gráfica EXPGUI del programa GSAS (General Structure Analysis System) (Toby, B.H., 2001, pp. 210-221), con el método Equally Weighted. El patrón de calibración empleado fue silicio (Si) (Kasper, J.S. *et al.*, 1964, pp. 752-755). Se utilizó como patrón teórico el reportado por Shklover, Haibach, Ried, Nesper y Novak (Shklover, V. *et al.*, 1996, pp. 317-323). Los resultados de estos cálculos se muestran en la Tabla 1.



Que trata de la condición y ejercicio del famoso hidalgo Don Quijote de la Mancha.

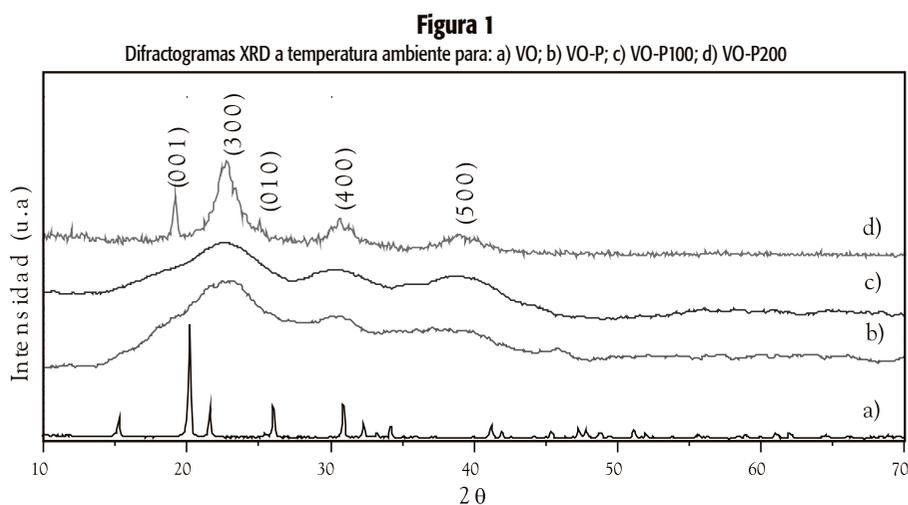


Tabla 1
Parámetros de red calculados

Muestra	a (Å)	±Da (Å)	b (Å)	±Db (Å)	c (Å)	±Dc (Å)
VO	11.53	0.02	3.57	0.02	4.38	0.02
VO-P	12.10	0.02	-	-	-	-
VO-P100	11.97	0.07	-	-	-	-
VO-P200	11.86	0.02	3.55	0.02	4.60	0.02

Para la película etiquetada como VO se encontraron los parámetros estructurales: $a = 11.53 \text{ \AA}$, volumen de la celda unidad de 180.504 \AA^3 ; densidad, 3.346 g/cm^3 ; tamaño de cristalito (Cullity, B.D. 1956), 1974.13 \AA , el cual se infiere en forma esférica. Para la película VO-P se observan picos localizados en 22.53° , 30.78° y 39.98° correspondientes a los índices de Miller (300), (400) y (500) respectivamente. Estos valores están en concordancia con los reportados para el pentóxido de vanadio hidratado (Alonso, B. *et al.*, 1999, pp. 16-19). De los resultados cristalográficos se puede aseverar que el material crece en la dirección preferencial $[a00]$, con parámetros de red mayor que el del polvo. Ésta tendencia se debe posiblemente a la inserción de moléculas de agua en la red sobre el eje cristalográfico a .

Cuando las películas fueron sometidas a tratamientos térmicos ($100 \text{ }^\circ\text{C}$ y $200 \text{ }^\circ\text{C}$) los difractogramas mostraron una reducción y atenuación en el ancho de los picos, acompañado de un ligero corrimiento, infiriendo un mejoramiento cristalino, procesos de re-cristalización y disminución de las micro-macro tensiones. De igual forma el parámetro de red a disminuye para cada uno de los tratamientos, lo que sugiere que los procesos de liberación de agua relajan la red y no generan modificaciones sobre la estructura en la dirección $[a00]$.

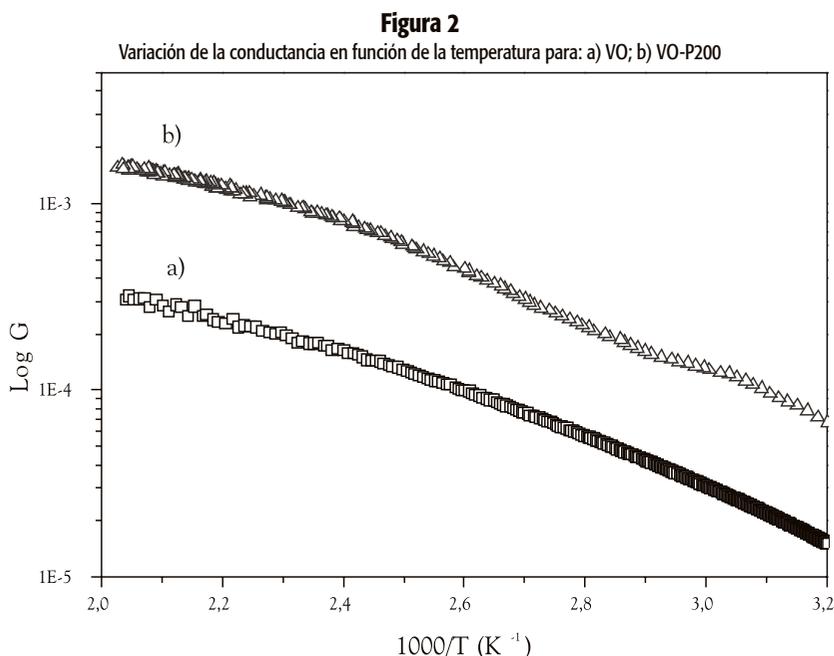
Para VO-P200 se observa el surgimiento de dos nuevos picos localizados en: 19.3° y 25.1° con índices (001) y (010) respectivamente, de los cuales se infieren que los tratamientos térmicos sobre la red generan un ordenamiento

de nuevos planos cristalográficos. Como una conclusión parcial, podemos inferir lo siguiente: El proceso de termalización a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ suministra al material la energía térmica necesaria para evaporar agua que está dentro de la matriz del compuesto pudiendo pasar de una estructura monocristalina a una estructura policristalina.

De acuerdo con lo mostrado en la Tabla 1, la inserción de moléculas de agua aumenta el valor numérico de los parámetros de red a y c respecto al material puro, mientras que en la dirección b permanece aproximadamente constante, lo cual sugiere que las moléculas de agua no están presentes en esta dirección en particular. Además, se infiere que el proceso térmico disminuye las deformaciones en la red por la ausencia de iones H^+ y OH^- , los cuales abandonan la matriz y reducen el valor de estas distancias inter-planares.

Conductancia eléctrica

La Figura 2 muestra la variación de la conductancia eléctrica en función de la temperatura, $[G(T)]$, para la película espolvoreada (sprinkle) y la sometida a tratamiento térmico de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas. Para los dos materiales se observó una pequeña histéresis en los procesos de calentamiento y enfriamiento. Esto posiblemente se deba al proceso de absorción y desorción de H_2O por parte del material. También mostró un comportamiento tipo Arrhenius el cual está en concordancia con lo reportado en la literatura (Benmoussa, M. *et al.*, 1965, pp. 22-28).



Los valores de $G(T)$ para VO son menores comparados con los del VO-P200. Este comportamiento indica que la inserción de moléculas de agua sobre la matriz del material mejora las propiedades eléctricas, beneficiando con ello el transporte de carga eléctrica, lo cual está correlacionado con los resultados obtenidos por XRD. Los valores de las energías de activación calculados para los dos materiales se listan en la Tabla 2.

De los valores de energías de activación podemos deducir que la energía necesaria para activar térmicamente los portadores de carga en películas sometidas a tratamiento térmico es menor que para el material en polvo, debido principalmente al papel prioritario que desempeñan las moléculas de H_2O insertadas dentro de la matriz y la ausencia de las mismas lo cual beneficia el transporte de carga eléctrica. Las energías de activación determinadas en estos materiales son muy cercanas a las reportadas para el pentóxido de vanadio en bloque (Freyland, W. *et al.*, 1983) y difieren de las películas delgadas para las cuales se reportan de 0.1 eV (Benmoussa, A. *et al.*, 2003, pp. 245-256), (Benmoussa, M. *et al.*, 1995, pp. 22-28).

Tabla 2
Energías de activación

MUESTRA	E_a (eV)	$\pm DE_a$ (eV)
VO	0.246	0.001
VO-P200	0.234	0.002

Espectroscopia μ -Raman

En la Figura 3 se muestra los espectros μ -Raman a temperatura ambiente para VO y VO-P200. Los modos normales de vibración están localizados en: 145 cm^{-1} (V-O-V...), 284 cm^{-1} (V=O), 406 cm^{-1} (V=O), 701 cm^{-1} (V-O-V) y 991 cm^{-1} (V=O) (Benmoussa, M. *et al.*, 1995, pp. 22-28), (Freyland, W. *et al.*, 1983), (Ramana, CV., *et al.*, 1997, pp. 219-226). Al compara los dos registros se pueden inferir que los modos asociados con las vibraciones de red localizados en 198 cm^{-1} y 525 cm^{-1} no son tan evidentes para el caso del VO y sí lo son cuando en el material se produce el proceso de re-cristalización.

La Figura 4 muestra dos fotografías tomadas con el microscopio Raman con una resolución de 50x, para las películas VO y VO-P200.

Figura 3
Espectros μ -Raman a temperatura ambiente para a) VO; b) VO-P200

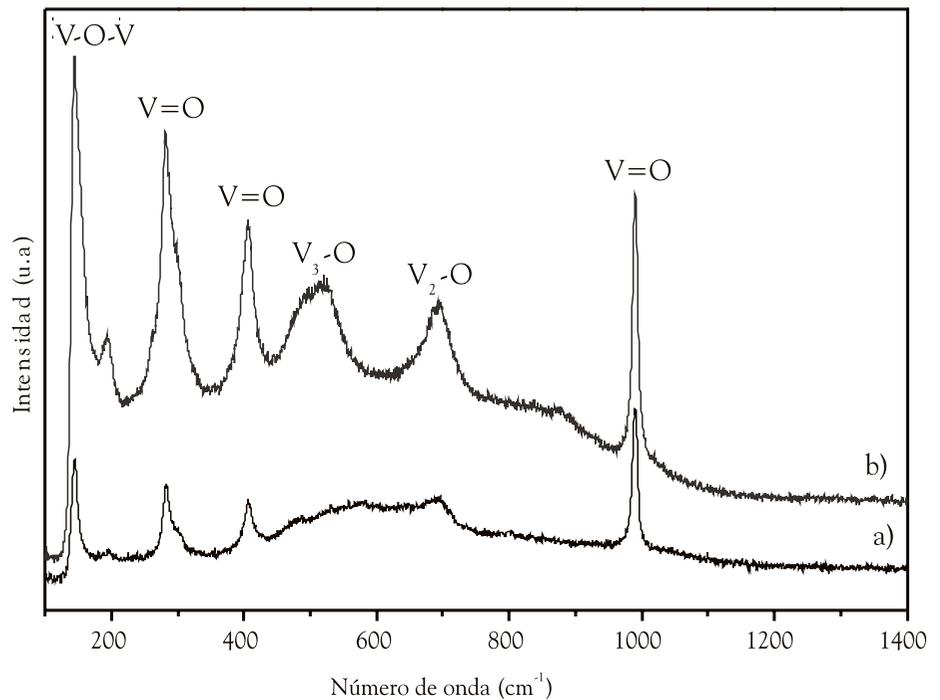
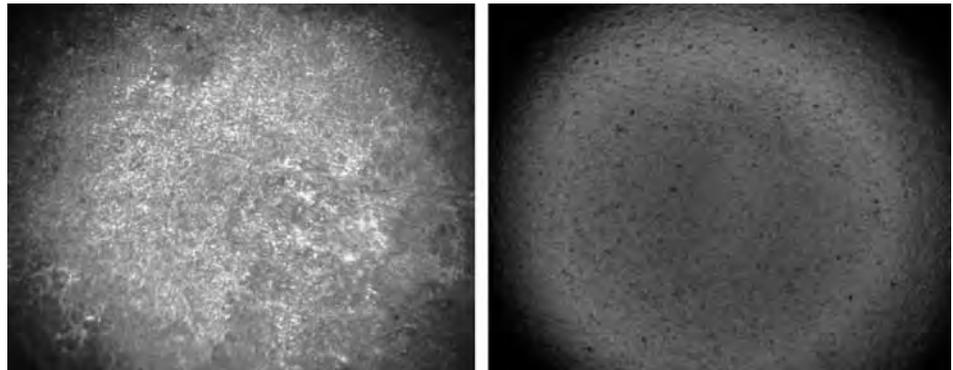


Figura 4
Fotografías micro-Raman de: Izq. VO; Der. VO-P200



Conclusiones

Las películas de pentóxido de vanadio hidratado sintetizadas por sol-gel presentaron un crecimiento preferencial [100]. También se evidenciaron procesos de relajación de la estructura y crecimiento de nuevos granos, acompañados por un aumento de los parámetros de red a y c , con un valor aproximadamente constante del parámetro b respecto al V_2O_5 en polvo. Estos cambios son asociados a la inserción de moléculas de agua.

La conductancia en función de la temperatura mostró cómo la presencia o ausencia de las moléculas de agua debido al tratamiento térmico influye en los valores de dicha propiedad y las energías de activación son cercanas entre ellas y a las reportadas para el pentóxido de vanadio en bloque.

Igualmente, los registros μ -Raman mostraron cómo las vibraciones moleculares no se ven afectadas con la temperatura del tratamiento y están

correlacionados con la re-cristalización del material.

Agradecimientos

Agradecemos al laboratorio de Química de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales por las mediciones de Difracción de Rayos-X.

Bibliografía

- ALAA, A. A. (2007). *Crystallization and electrical properties of V_2O_5 thin films prepared by rf-sputtering*. *Applied surface science*, 253 pp. 7094-7099.
- ALONSO, B. y LIVAGE, J. (1999) *Synthesis of vanadium oxide gels from peroxovanadic acid solutions: A ^{51}V NMR study*. *Journal of solid state chemistry*, 148 pp. 16-19.
- BAN, C.; CHERNOVA N. y WHITTINGHAM, S. M. (2009). *Electrospun nano-vanadium pentoxide cathode*. *Electrochemistry communications*, 11 pp. 522-525.
- BENMOUSSA, M. et. al. (1995). *Structural electrical and optical properties of sputtered vanadium pentoxide thin films*. *Thin solid films*, 265 pp. 22-28.
- BENMOUSSA, A., et. al. (2003). *Properties of sol-gel V_2O_5 thin films. Active and passive electronic components*, 26 (4) pp. 245-256.
- CULLITY, B. D. (1956). *Elements of x-ray diffraction*. United States of America: Addison-Wesley Publishing Company. Inc.
- FANG, G. J. et. al. (2000). *Oriented growth of electrochromic thin films on transparent conductive glass by pulsed excimer laser ablation technique*. *Journal of physics D: Applied physics*, 33 pp. 3018-3021.
- FREYLAND, W. et. al. (1983). *Landolt-Börnstein numerical data and functional relationships in science and technology*. Group III: Crystal and solid state physics. Volume 17. Semiconductors. New York; Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- GUERRA E. M.; SILVA, R. G. y MULATO, M. (2009). *Extended gate field effect transistor using V_2O_5 xerogel sensing membrane by sol-gel method*. *Solid state sciences*, 11 pp. 456-460.
- HABER, J. (2009). *Fifty years of my romance with vanadium oxide catalysts*. *Catalysis today*, 142 pp. 100-113.
- KASPER, J. S. y RICHARDS, S. M. (1964) *The crystal structures of new forms of silicon and germanium*. *Acta crystallographica*, 17 pp. 752-755.
- LARSON, A. C. y VON DREELE, R. B. (2000). *General structure analysis system (GSAS)*. *Los alamos national laboratory report LAUR*, 86-748.
- LIVAGE, J. (1991). *Vanadium pentoxide gels*. *Chemistry of materials*, 3 (4) pp. 578-593.
- MANDOUH, Z. S. y SELIM, M. S. (2000). *Physical properties of vanadium pentoxide sol gel films*. *Thin solid films*, 371 pp. 259-263.
- RAMANA, C. V. et. al. (1997) *Spectroscopy characterization of electron-beam evaporated V_2O_5 thin films*. *Thin solid films*, 305 pp. 219-226.
- SEO, C.; CHEONG, H. y LEE, S. H. (2008) *Color change of V_2O_5 thin films upon exposure to organic vapors*. *Solar energy materials & solar cells*, 92 pp. 190-193.
- SHKLOVER, V. et. al. (1996). *Crystal structure of the product of Mg^{2+} insertion into V_2O_5 single crystals*.

- Journal of solid state chemistry*, 123 pp. 317-323.
- SZÖRENYI, T.; BALI, K. y HEVESI, I. (1981). *Amorphous vanadium oxides by CVD preparation, electrical and magnetic properties*. *Journal de physique*, 10 (42) pp. C4 997-1000.
 - TOBY, B. H. (2001). *A graphical user interface for GSAS*. *Journal of Applied Crystals*, 34 pp. 210-221.
 - VAN DER PAUW, L. J. (1958). *A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape*. *Philips research reports*, 13 pp. 1-9.