

文章编号: 1001 - 2486(2003) 06 - 0035 - 04

纳米氧化钒薄膜的制备*

许 静, 龙永福, 谢 凯, 毛仙鹤

(国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘 要: 以钒醇盐为原料, 采用溶胶—凝胶法制备了具有纳米结构的氧化钒薄膜, 对影响氧化钒溶胶稳定性的因素进行了系统研究, 并初步探讨了焙烧工艺条件对氧化钒薄膜价态的影响。

关键词: 纳米氧化钒薄膜; 溶胶—凝胶法; 钒醇盐

中图分类号: TB320 文献标识码: A

Preparation of Vanadium Oxides Thin Films with Nanostructure by Sol-gel Method

XU Jing, LONG Yong-fu, XIE Kai, MAO Xian-he

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Vanadium oxide thin films with nanostructure have been prepared on slide glass by sol-gel method. The resulting films are characterized by using scanning electron microscopy (SEM) and XRD. The influence of solvent and H₂O on the Sol-gel process is studied. And the effect of heat treatment condition on the valence of the films is also discussed.

Key words: vanadium alkoxide; Sol-gel method; VO_x thin film

20 世纪 90 年代以来, 非制冷红外焦平面阵列 (UFPA) 技术在实用化方向上取得了引人注目的进展, 用于非制冷红外焦平面阵列 (UFPA) 的氧化钒薄膜也逐渐成为研究的热点。与以铁电陶瓷为敏感膜的热释电 UFPA 相比, 以氧化钒薄膜为敏感膜的微测辐射热计 UFPA 具有不需要调制器、不需要极化、容易实现阻抗匹配、低温工艺 (500 °C) 和宽广的红外波段 (3 ~ 12 μm) 等突出优势^[1]。由美国 Honeywell 技术中心以及 Amber 公司制造的 320 × 240 或 336 × 240 元的 VO₂ 微测辐射热红外焦平面阵列已引起世人瞩目, 而国内对这一领域的研究才刚刚起步。氧化钒薄膜的制备是制造 VO₂ 微测辐射热红外焦平面阵列的关键工艺之一。由于氧化钒材料有多于 13 种的点阵结构和间隔相异的不同位相, 其复杂的晶格结构致使制备氧化钒薄膜比较困难。目前, 氧化钒薄膜的制备方法主要有蒸发法^[2]、磁控溅射法^[3]、Sol-gel^[4]、脉冲激光沉积 PLD^[5] 等方法, 不同方法以及在不同衬底上制备的氧化钒薄膜的电学、光学性质有显著的差异。其中, 溶胶—凝胶法具有组分均匀易控, 可大面积成膜, 设备简单便宜等优点。

1 实验部分

1.1 溶胶制备

将钒丁醇盐 (VO(OCH₂CH₃)₃) 与适当的溶剂、水以一定比例混合, 搅拌均匀后即可获得不同浓度的氧化钒溶胶, 溶胶的稳定性与所选溶剂种类、溶胶浓度、加水量等因素有关。

1.2 薄膜的制备

选用普通载玻片为衬底, 将衬底浸渍在氧化钒溶胶中以一定速度均匀向上提拉, 随溶剂挥发, 衬底上形成一层均匀的薄膜, 在空气中干燥 10min 左右, 再将衬底浸入溶胶中, 再进行提拉……如此重复多次, 可在衬底上获得一定厚度的薄膜。然后将涂有薄膜的衬底在 450 ~ 500 °C 的空气中焙烧 2 ~ 3h, 可获

* 收稿日期: 2003 - 08 - 30

基金项目: 国家部委基金项目资助

作者简介: 许静 (1971 -), 女, 副教授。

得具有 V_2O_5 晶格结构的薄膜; 将薄膜在 $350 \sim 550 \text{ }^\circ\text{C}$ 的惰性气氛中焙烧, 则随焙烧温度和时间不同而得到不同价态的氧化钒薄膜。

1.3 结构表征

用德国 D8 Advance X 射线衍射仪测试 VO_x 薄膜的晶格结构及取向; 薄膜的表面形貌用扫描电子显微镜 (SEM) 观察。

2 结果与讨论

2.1 溶胶—凝胶工艺研究

钒醇盐的溶胶—凝胶过程是制备氧化钒薄膜的第一步。溶胶—凝胶过程中两种基本反应——水解反应和缩聚反应的相对速度以及反应程度对生成的溶胶和凝胶的稳定性、网络结构、粒子尺寸分布等具有重要影响。由于本文采用提拉法制备氧化钒薄膜, 提拉工艺必须在溶胶的液体状态进行, 因此必须保证在完成提拉工序前溶胶不发生凝胶或沉淀等现象, 即溶胶在一定时间内相对稳定, 且溶胶要保持一定的粘度。为此, 本文对影响溶胶稳定性和凝胶时间的因素如钒醇盐种类、溶剂种类及用量、加水量等进行了系统研究。

2.1.1 钒醇盐种类的选择

通常, 可用于溶胶—凝胶工艺的钒醇盐有钒的乙醇盐、丙醇盐和丁醇盐等多种。根据金属醇盐化学^[6]的一般规律, 金属醇盐的化学活性与金属中心原子半径、电负性大小以及烃基碳链的长度和构型有关, 钒的电负性较小, 故其醇盐的活性一般都较高, 在空气中极易生成沉淀, 水解过程也难以控制, 很难得到稳定的溶胶, 但随烃基碳链增大, 空间位阻增大, 反应活性将降低。因此, 本研究中选用烃基碳链较长的钒的丁醇盐为先驱体, 并通过有效调控溶胶—凝胶过程的水解速度, 获得了稳定均匀的溶胶体系。

2.1.2 溶剂的影响

为了保证水解缩聚反应在分子均匀的水平上进行, 必须选用合适的溶剂, 使醇盐与水在均相溶液中反应。本文选用了无水乙醇和丙酮两种溶剂, 并比较研究了溶剂种类对钒醇盐溶胶—凝胶过程的影响。经研究发现, 以无水乙醇为溶剂, 在一定的浓度范围内能生成稳定的溶胶; 当体系中水/钒丁醇盐摩尔比为 3, 乙醇/钒丁醇盐摩尔比小于 150 时, 溶液会产生沉淀; 当乙醇/钒丁醇盐摩尔比大于 150 时, 可形成稳定的溶胶体系, 稳定保存 2 天甚至更长时间, 但溶胶粘度过低, 无法满足拉制氧化钒薄膜的需要。选用丙酮作为溶剂, 则溶胶的稳定性有显著改善, 当水/钒丁醇盐摩尔比为 3, 丙酮与钒醇盐的摩尔比在 100 ~ 450 的范围内时, 可形成稳定的氧化钒溶胶体系, 且凝胶时间可通过加水量、丙酮用量加以调控。

图 1 所示是丙酮用量对凝胶时间的影响。可见, 随丙酮用量增大, 凝胶时间有延长的趋势: 当丙酮/钒丁醇盐摩尔比在 50 ~ 210 之间时, 凝胶时间变化不显著增加, 凝胶均在 20min 以内发生; 丙酮/钒丁醇盐摩尔比在 220 ~ 250 之间时, 凝胶时间有较大幅度的增加, 即从几十分钟增加到 2h; 摩尔比在 250 ~ 350 之间时, 凝胶时间趋于稳定, 都在 2h 左右; 当丙酮/钒丁醇盐摩尔比超过 350, 凝胶时间开始大幅增加。在其他条件相同的情况下, 丙酮的用量越小, 溶胶的浓度越大, 则凝胶时间较短, 这是由于浓度大则溶胶体粒子的碰撞几率大, 容易连成大粒子簇; 随丙酮的用量增大, 溶胶浓度降低, 溶胶粒子的碰撞几率减小, 凝胶时间延长, 且在外界条件干扰下很容易发生新的溶胶现象。由上述研究结果可知, 选用丙酮为溶剂, 将丙酮/钒丁醇盐摩尔比控制在 250 ~ 350 之间, 可保证溶胶在 1 ~ 2h 内不凝固。与此同时, 为提高薄膜中金属钒的含量, 又须增大溶胶浓度, 降低丙酮含量, 因此选择丙酮/钒丁醇盐摩尔比在 200 ~

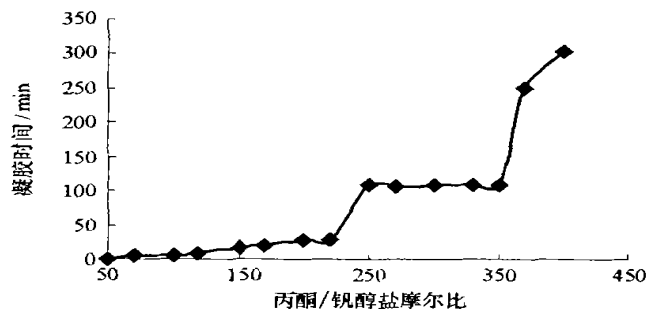


图 1 丙酮量对凝胶时间的影响(水/钒丁醇盐摩尔比 3:1)
Fig. 1 Effect of quantity of acetone on gel time
(molar ratio of water and alkoxide is 3:1)

250 之间比较合适, 既可得到稳定的溶胶, 又可保证金属钒的含量适度。

2.1.3 加水量的影响

加水量一般用水 / 钒醇盐的摩尔比 R 来表示, 加水量直接影响水解和缩聚反应的速度和程度, 从而对形成的溶胶、凝胶的稳定性和结构有重要影响。加水量对凝胶形成时间的影响如图 2 所示, 当加水量不足钒醇盐水解所需的化学计量比 ($R = 3$) 时, 随着加水量的增加, 缩聚物的交联度和聚合度随之增大, 凝胶时间逐渐缩短; 当水 / 钒丁醇盐摩尔比为 3 时, 凝胶时间最短; 当水 / 钒丁醇盐摩尔比超过 3 时, 随水量的增加, 缩聚物的浓度被过量的水冲淡, 凝胶时间又变长。当水 / 钒丁醇盐摩尔比超过 5 后, 会形成不稳定的颗粒, 溶胶—凝胶体系存在固液两相界面, 体系不稳定, 容易产生沉淀。因此水 / 钒丁醇盐摩尔比宜控制在 3~5 左右, 以控制凝胶时间及胶体粒子大小, 形成稳定的聚合溶胶。

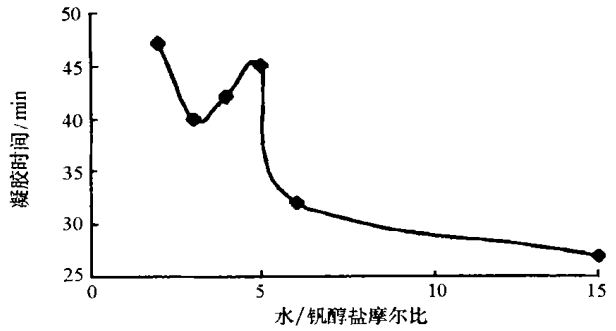


图 2 加水量对凝胶时间的影响
Fig. 2 Effect of quantity of water on gel time

2.2 氧化钒薄膜的焙烧工艺

通过 XRD 法测试了氧化钒薄膜在不同焙烧工艺条件下的结晶相结构与价态, 研究了焙烧气氛、温度、时间等工艺参数对氧化钒薄膜结构和性能的影响。

表 1 焙烧工艺对薄膜晶体结构的影响

Tab. 1 Effect of heat treatment condition on the structure of thin films

| 标号 | 焙烧气氛 | 焙烧温度 | 时间 | 薄膜颜色 | 晶体结构 |
|----|------|--------|----|------|-----------------------------------|
| 0 | 空气 | 500 °C | 2h | 橙黄色 | V_2O_5 |
| 1 | 氮气 | 500 °C | 8h | 黑色 | VO_2, V_6O_{11}, V_3O_5 |
| 2 | 氮气 | 550 °C | 7h | 黑色 | VO_2, V_5O_9, V_6O_{11} |
| 3 | 氮气 | 500 °C | 7h | 黑色 | VO_2, V_3O_7, V_6O_{11} |
| 4 | 氮气 | 550 °C | 5h | 黑色 | $VO_2, V_4O_9, V_6O_{11}, V_3O_7$ |
| 5 | 氮气 | 500 °C | 5h | 黑色 | VO_2, V_3O_7, V_4O_9 |
| 6 | 氮气 | 450 °C | 5h | 黄黑色 | V_2O_5, VO_2, V_3O_7 |
| 7 | 氮气 | 350 °C | 7h | 黄绿色 | V_2O_5 为主, V_4O_9, V_3O_7 |

从研究结果(表 1) 可知, 经空气焙烧处理后薄膜以 V_2O_5 结晶相为主; 而在氮气气氛中高温焙烧, 薄膜中钒的价态显著降低, 可降至 +4 或 +3 价, 且随焙烧时间延长、焙烧温度升高, 低价态氧化钒的含量有增大趋势。这可能是在氮气气氛中焙烧使薄膜中一些较弱的 V-O 键断开, 氧从薄膜中析出, 从而出现氧空位, 导致氧钒比降低的缘故。但是, 经氮气焙烧处理后的薄膜中钒的结构与价态非常复杂, 多为不同价态(+3、+4、+5) 的氧化钒的混合相, 包括 $V_3O_5, V_3O_7, VO_2, V_6O_{11}, V_4O_9, V_2O_5$ 等等, 难以得到纯 VO_2 的单相结构。这表明采用氮气气氛焙烧工艺能够降低氧化钒薄膜的价态至 +4 价左右, 但要完全控制氧化钒的价态, 得到纯的二氧化钒薄膜, 其还原工艺条件还有待于进一步的研究。

2.3 氧化钒薄膜的形貌及结构表征

图 3 是本文采用溶胶—凝胶法制备的 2 个氧化钒薄膜样品的 SEM 照片。由图可见, 薄膜中的晶粒粒径在 30~100nm 的范围内, 是典型的具有纳米级结构的薄膜材料, 且随制备工艺条件不同, 颗粒的大小和形貌有所差别。氧化钒薄膜这种纳米级结构主要是由溶胶—凝胶制备工艺的特点所决定的。众所周知, 纳米结构材料往往与常规结构材料的性质大不相同。细粒度 VO_2 粉体就因可显著减少材料相变时的应力而在近年来受到重视, 但纳米级结构对氧化钒薄膜的光、电、相变等特性还有何影响, 尚有待

于深入的研究和探索。

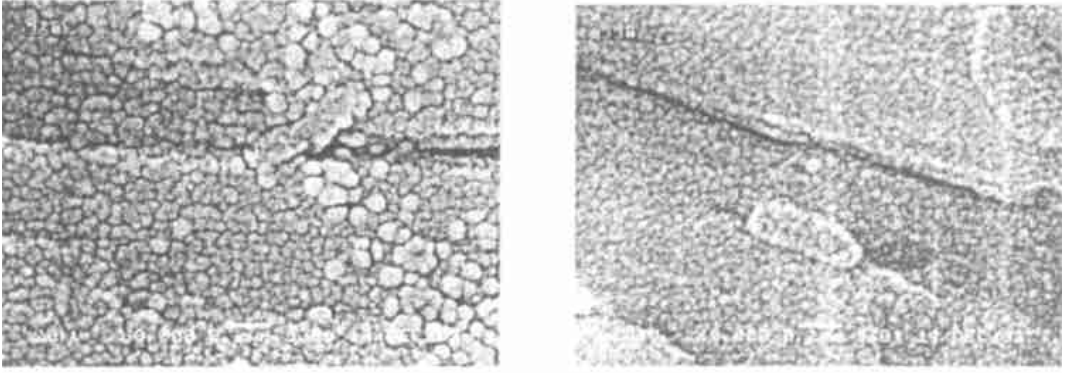


图3 氧化钒薄膜的 SEM 照片(放大 60 000倍)

Fig.3 SEM photograph of VO_x thin films

3 结论

在本实验室条件下采用溶胶—凝胶法制备了氧化钒纳米薄膜,通过系统研究溶胶—凝胶过程及薄膜的焙烧工艺,发现以钒丁醇盐为原料,以丙酮为溶剂,控制水/钒丁醇盐摩尔比在3~5,丙酮/钒丁醇盐摩尔比在200~250左右可获得稳定的溶胶体系;在氮气气氛焙烧可显著降低薄膜中钒的价态,但相的结构和价态相当复杂。

参考文献:

- [1] 冯生荣,张毓荣.非制冷焦平面成像技术[J].应用光学,1999,20(3):11-181.
- [2] Ramana C V, Hussain O M, Naidu B S, et al. Spectroscopic Characterization of Electron-beam Evaporated V_2O_5 Thin Film [J]. Thin Solid Film, 1997, 305: 219.
- [3] Kusano K. Deposition of Vanadium Oxide Films by Direct-current Magnetron Reactive Sputtering[J]. J Vac Sci Techno., 1988, A6(3): 1663.
- [4] Deki S, Aoi Y. A Novel Wet Process for the Preparation of Vanadium Oxide Thin Films[J]. Thin Solid Films, 1997, 305: 80.
- [5] Nagashima M, Wada H. Near Infrared Optical Properties of Laser Ablated VO_x Thin Films by Ellipsometry[J]. Thin Solid Films, 1998, 312: 61.
- [6] 杨南如,余桂郁.溶胶—凝胶法基本原理与过程[J].硅酸盐通报,1992,(2):56.