

纳米 V_2O_5 薄膜的制备与特性

刘亚强¹, 刘雪芹²

(1. 商丘师范学院, 河南 商丘 476000)

(2. 兰州大学, 甘肃 兰州 730000)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法在 Si 和普通玻璃基底上制备 V_2O_5 纳米薄膜。在空气对样品进行不同温度的退火处理。利用 X 射线衍射、扫描电子显微镜和分光光度计对制备的 V_2O_5 薄膜的结构、形貌和光学特性进行研究。XRD 和 SEM 研究结果表明: 可以通过升高退火温度来提高薄膜的结晶程度、颗粒尺寸及其均匀程度, 并增强 V_2O_5 的择优取向性。透射谱和吸收谱的研究结果表明: 随着退火温度的升高, V_2O_5 薄膜的吸收边缘发生红移, 光学带隙逐渐变窄。

关键词: V_2O_5 薄膜; 溶胶-凝胶法; 微结构; 光学特性

中图分类号: TG146.4⁺13; O484

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)04-0691-05

V_2O_5 是一种具有层状结构的过渡金属氧化物, 属于钙钛矿结构, 斜方八面体($a=1.151$ nm, $b=0.356$ nm, $c=0.437$ nm)。每个钒原子有一个单独的末端氧原子, 相当于一个 V=O 双键(0.158 nm), 其余 4 个氧原子与钒原子桥式连接形成 V-O-V 键, 键长 0.178~0.202 nm, 可以看作由畸变的四方棱锥体 VO_5 连接而成。从另一层引入第 6 个氧原子, 距离 0.279 nm, 各层连接构成高度畸变的八面体 V_2O_5 晶体^[1~3]。

制备 V_2O_5 薄膜的方法很多, 如溶胶-凝胶^[4]、磁控溅射^[5]、金属-有机化学气相沉积^[6]和脉冲激光沉积^[7]等。由于不同方法得到的薄膜其化学组分和微结构有所不同, V_2O_5 薄膜的性能存在显著差异。因此, 如何制备性能好、成本低的 V_2O_5 薄膜一直是研究的热点。其中溶胶-凝胶法具有操作简单、成本低、便于大规模生产等优点。另外, 利用这种方法制备的 V_2O_5 薄膜具有纳米孔洞结构和有较大的比表面积, 这种性能可以用来提高 Mg^{2+} 离子嵌入/脱出的可逆性和电荷储存密度^[8,9]。

本实验采用溶胶-凝胶法制备 V_2O_5 薄膜, 并研究 V_2O_5 薄膜的形成机制、微观结构、表面形貌及其光学特性。

1 实 验

以分析纯 V_2O_5 为起始物质, H_2O_2 (30%) 为反应溶剂, 按一定比例配制溶胶: 在磁力搅拌器搅拌下向

盛有溶剂 H_2O_2 的容器中缓慢加入少量 V_2O_5 粉末, 同时取适量的冰块制成冰水混合物, 对容器进行冰水浴, 使溶液温度保持为 0 °C。开始溶液即呈黄色, 不停搅拌, 每隔一段时间再加入少量 V_2O_5 粉末, 经充分搅拌后, 无沉淀, 溶液颜色逐渐变深, 直至呈红褐色, 即得前驱物溶液。采用氨水、双氧水混合水溶液 ($NH_3 \cdot H_2O:H_2O_2=2:1$, 体积比) 对 Si 和玻璃基底作亲水处理。

采用离心旋转涂膜法, 分别在 Si 基底和普通玻璃基底涂膜。采用 300 r/min、5 s 的匀胶和 2500 r/min、25 s 的甩胶条件, 即涂出与 Si 基底、玻璃基底粘附很好的 V_2O_5 薄膜。首先将 V_2O_5 湿膜在空气中进行干燥, 然后在大气条件下分别在 300, 400 和 500 °C 温度下退火 60 min。用 RIGAKU D/Max-2400 X 射线衍射仪分析薄膜的晶体结构, 选用射线为 Cu K α 线。用 S-4800 场发射式扫描电子显微镜 (SEM) 观察薄膜的形貌。利用 TU-1900/TU1901 双光束紫外可见分光光度计分析薄膜的光学特性, 测量波长范围为 360~850 nm。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的结晶过程和表面形貌

2.1.1 XRD 分析

图 1 和图 2 分别为 Si 基底、玻璃基底上制备的样品在空气中经不同温度下退火后得到的 XRD 图谱。退火过程中发现, 随着退火温度的升高, 两种基底上

收到初稿日期: 2008-03-28; 收到修改稿日期: 2008-06-11

基金项目: 国家自然科学基金 (50272027)

作者简介: 刘亚强, 男, 1980 年生, 硕士, 助教, 商丘师范学院物理与信息工程系, 河南 商丘 476000, 电话: 0370-2594506, E-mail: Liuyq2004@126.com

的薄膜颜色变化基本一样,都是由浅灰色变为蓝黑色,最后变为 V_2O_5 的典型颜色橙黄色,这种现象与采用磁控溅射法制备的 V_2O_5 薄膜^[10,11]相类似。表明溶胶-凝胶法在基底上刚制备的湿膜容易产生氧缺位,成分比较复杂,含有钒的低价态氧化物,如 VO (浅灰色)、 V_2O_3 (灰黑色),经过空气中 300~500 °C 退火后,薄膜颜色变黄,退火处理使薄膜中的低价态钒氧化。

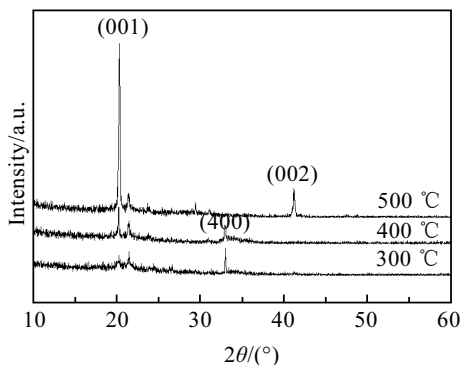


图 1 Si 基底上 V_2O_5 薄膜不同退火温度的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of V_2O_5 films at different temperatures on Si substrate

由图 1 可以看出,样品 300 °C 退火后有较弱的 (400) 晶面衍射峰,而 (001) 晶面衍射峰更弱,说明薄膜尚未结晶。样品 400 °C 退火后开始结晶,(001) 晶面衍射峰增强,(400) 晶面衍射峰反而减弱。样品 500 °C 退火后 (001) 晶面衍射峰最强,(001) 的平行面 (002) 晶面衍射峰次之,与之垂直的 (400) 晶面衍射峰消失。根据有关文献报道^[12], V_2O_5 不同晶面氧原子的面密度不同,($h00$) 面氧密度最大,其值为 0.79,而 (001) 面次之,为 0.73。 V_2O_5 薄膜的结晶面均属于这两个晶面族。但是随着退火温度的升高,(001) 面衍射峰逐渐增强,其他晶面衍射峰相对强度变小,氧密度最高的 (400) 面衍射峰消失。

图 2 为旋涂在玻璃基底上 V_2O_5 薄膜经过不同温度退火的 XRD 图谱。薄膜样品 300 与 400 °C 退火后,并没有明显的衍射峰,这与硅基底上制备的 V_2O_5 薄膜在同样温度退火后的情况相似。但是,样品经过 500 °C 退火后,出现了一个非常强的 (200) 晶面的衍射峰。这表明旋涂在玻璃基底上的薄膜结晶后是沿着氧密度最大的晶面生长。

退火对 V_2O_5 薄膜晶态结构的影响其他研究者也发现过。Özer^[13]使用溶胶-凝胶法制备的 V_2O_5 薄膜为非晶结构,经过 380 °C 退火后,薄膜开始结晶,其转变温度与本实验的结果基本相同。

晶体在形成过程中,总是沿着表面能、界面能以及应变能之和最小的方向生长,Ramana^[14]等人认为, V_2O_5 薄膜的择优生长与其层状晶体结构和不同位置 V-O 键的结合能相关, V_2O_5 的 (001) 面上形成之字弯曲的桥氧键 V-O-V 键,而间距约 0.44 nm 的层与层之间只有微弱的范德瓦尔斯键连接,很容易沿 (001) 面分离,故而 V_2O_5 薄膜优先沿 a , b 轴平行于衬底的方向层状生长。但是本实验结果发现生长在 Si 基底的薄膜是沿着 (001) 面生长,而生长在玻璃基底的薄膜却是沿着 (200) 面择优生长,这可能与基底表面的悬挂键和表面能等因素有关,它们影响着薄膜晶体生长方向和内部的晶格结构,另外还与溶胶-凝胶法的成膜机制有关。

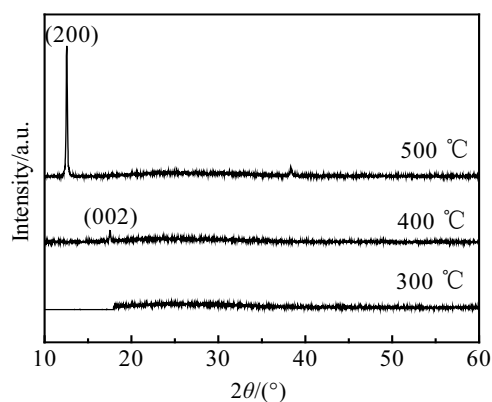


图 2 玻璃基底上 V_2O_5 薄膜不同退火温度的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of V_2O_5 films at different temperatures on commercial glass substrate

2.1.2 薄膜的表面形貌

图 3 为 Si 基底和玻璃基底上的样品不同退火温度下的 SEM 照片。从图 3 可知,当退火温度为 300 °C 时,样品表面平滑、均匀,颗粒较小。随着退火温度的升高薄膜结晶程度逐渐增强,Si 基底上粒子逐渐长大并呈鹅卵状,粒子直径平均为 60 nm,排布比较规则,几乎没有太大的孔洞存在,而玻璃基底上的样品表面粒子形状不规则。当退火温度达到 500 °C 时,样品已具有良好的结晶特性,不同基底样品的形貌区分也更加明显,Si 基底的样品粒子进一步长大并呈棒状,径向为 80~100 nm,长度为 200~400 nm;玻璃基底上的样品表面由大小不同板状粒子堆砌而成。结果表明,Si 基底和玻璃基底上的 V_2O_5 薄膜结晶后的表面形貌不相同,这与 XRD 结果相一致。不同的制备工艺和实验条件下制备出的 V_2O_5 薄膜,其形貌也不尽相同。例如,张辉等^[15]在采用磁控溅射在 200 °C Si 基底上制备 V_2O_5 薄膜时,形成少量 200 nm 的针状颗粒;当基

底温度为 300 °C 时, 针状颗粒增加, 但衬度有所降低; Hidetoshi^[11]等采用磁控溅射在 300 °C Si 基底上制备 V_2O_5 薄膜时, 其形貌为平行于 c 轴的平滑表面; 当基底温度为 400 °C 时, 形成了 500 nm 左右的片状颗粒; Katsunori 等^[16]采用溶胶-凝胶法在 Si 基底上制备的 V_2O_5 薄膜, 其形貌为平行于 c 轴的短棒颗粒, 这一结果与本实验得到的结果类似。

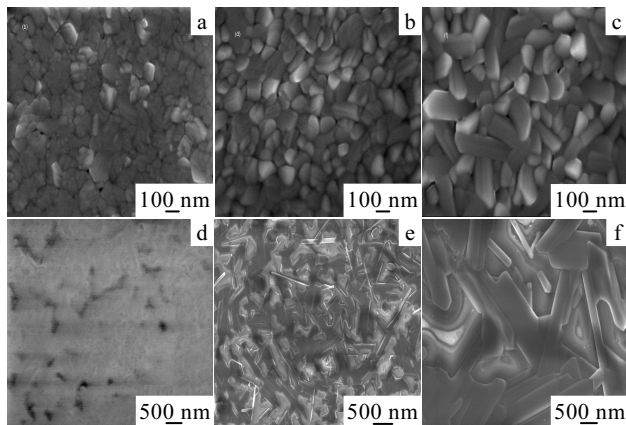


图3 Si 基底和玻璃基底上 V_2O_5 薄膜不同退火温度的 SEM 照片

Fig.3 SEM photos of V_2O_5 films at different temperatures: (a, b, c) on Si substrate, (d, e, f) on commercial glass substrate; (a, d) 300 °C, (b, e) 400 °C, and (c, f) 500 °C

2.2 薄膜的光学特性

图4为 V_2O_5 薄膜不同退火温度的透射谱。从图4可知, 薄膜在 300, 400 °C 退火后, 在近紫外光区透射率变化较小。对于 400 nm 波长, 透射率分别为 4.4%、2.1%。而 500 °C 退火后在近紫外光区透射率变化较

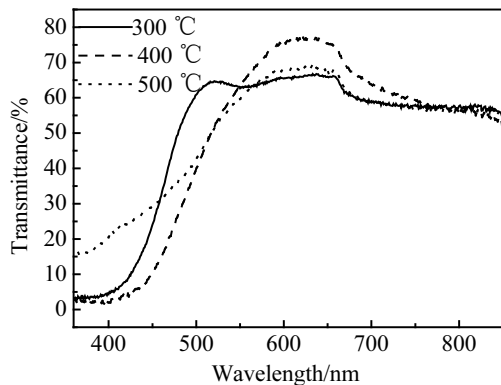


图4 不同温度退火后 V_2O_5 薄膜的透射谱

Fig.4 Specular transmittance of V_2O_5 films at different temperatures

大, 对 400 nm 波长, 透射率为 20.7%; 500 nm 以上长波区的透射率在不同温度退火后变化较小。

图5为 V_2O_5 薄膜不同退火温度的吸收谱。从图5可知, 近紫外区具有很强的吸收, 对应于 V_2O_5 薄膜的带间跃迁。在 630 nm 波长附近, 不同温度退火后薄膜的吸收强度都降到最低。

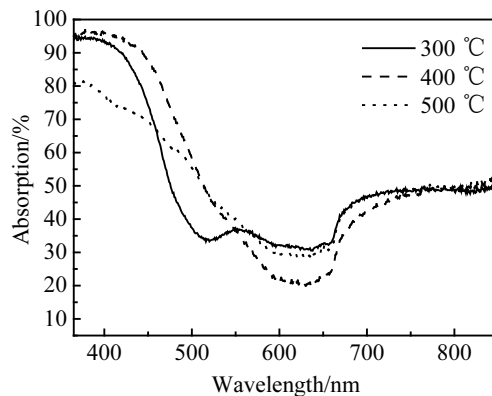


图5 不同温度退火后 V_2O_5 薄膜的吸收谱

Fig.5 The absorption spectra of V_2O_5 films at different temperatures

计算 V_2O_5 薄膜吸收边缘处的吸收系数, 采用了如下公式^[17]:

$$T = \frac{(1-R) + 4R \sin^2 \psi}{\exp(\alpha d) + R^2 \exp(-\alpha d) - 2R \cos 2(\Phi + \psi)} \quad (1)$$

$$\text{其中 } \alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda}, \quad \Phi = \frac{2\pi nd}{\lambda}, \quad \psi = \arctan \frac{2\kappa}{n^2 + \kappa^2 - 1},$$

式中, R , T 为反射和透射率, α 、 κ 、 n 分别为吸收系数、消光系数和折射率, d 为薄膜厚度 (约 900 nm)。

对于 V_2O_5 薄膜, 不具有长程的周期性, 假设其足够无序, 简约波矢 k 不再是很好的量子数, 电子从价带跃迁到导带不再需要满足动量守恒定律的限制, 因而采用 Tauc 的非晶半导体理论分析 V_2O_5 薄膜的吸收边缘^[18]。在这种情况下, 间接跃迁的吸收因数与光子能量 $h\nu$ 有如下关系:

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

式中, A 为常数, E_g 为光学带隙宽度。 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 的关系曲线如图6。将直线外推到 $h\nu$ 轴, 与 $h\nu$ 轴的交点为光学带隙 E_g 。从图6可知, V_2O_5 薄膜在空气中 300, 400, 500 °C 退火后的光学带隙宽度在分别为 2.43, 2.11, 2.06 eV。 V_2O_5 薄膜的光学带隙宽度随着制备方法和实验条件等不同而异, Parker 等人^[19]理论计算和 Aita 等^[20]的实验测试结果给出 E_g 在 1.90~2.18 eV, 这与本研究的实验结果基本一致。

吴广明等^[21]认为, V_2O_5 薄膜吸收因数与光子能量

的变化曲线存在着两个不同的变化区域, 在光子能量较高区域吸收因数 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与光子能量 E 具有线性关系, 在低能区域, 存在着吸收光谱的尾巴。低能区域吸收尾巴的形成可能与 V_2O_5 薄膜中自身杂质 V^{4+} 有关。Luksich^[22]等人的研究也证实低能区的吸收尾巴确实是由 V^{4+} 引起的, 吸收系数达 10^4 cm^{-1} , 随着 V^{4+} 的减少, 该区域的吸收系数明显降低。

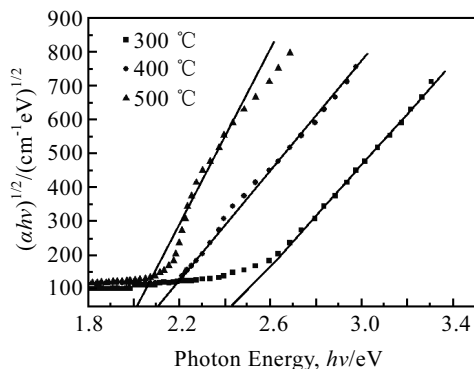


图 6 V_2O_5 薄膜吸收因子 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与光子能量 $h\nu$ 的关系

Fig.6 The dependence of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ on $h\nu$ for V_2O_5 films at different temperatures

在实验中发现, 退火后的 V_2O_5 薄膜的光谱特性有一定的差异。在近紫外区, 300 和 400 °C 时处理过的样品透射率基本不变, 温度升到 500 °C 时, 透射率明显增大。在 550 nm 以上的可见光长波长区, 随着退火温度升高, 透射率变化较小, 550 nm 附近透射率基本不变, 光学带隙逐渐减窄, 吸收边缘向长波方向移动, 发生红移。这种变化与 V_2O_5 薄膜中 V^{4+} 和结构水的含量减少有关。

3 结 论

1) 采用溶胶-凝胶法可以制备出具有纳米结构的 V_2O_5 薄膜。

2) 薄膜在 300~400 °C 由非晶结构转为多晶结构, 在 500 °C 退火后分别得到沿不同晶面生长相单一的 V_2O_5 薄膜。

3) Si 基底生长的 V_2O_5 薄膜表面为比较规整的棒状颗粒, 长度为 200~400 nm, 径向尺寸为 80~100 nm, 而玻璃基底的 V_2O_5 薄膜表面为不规则的板状。

4) 随着退火温度的升高, 样品中含有的 V^{4+} 被氧化为 V^{5+} , V_2O_5 薄膜的吸收边发生红移, 光学带隙由 2.43 eV 减小到 2.06 eV。

参考文献 References

- [1] Pan Mengxiao(潘梦霄), Cao Xingzhong(曹兴忠), Li Yangxian(李养贤) *et al. Acta Phy Sin*(物理学报)[J], 2004, 53: 1956
- [2] Ramana C V, Hussain O M. *Material Science and Engineering B*[J], 1998, 52: 32
- [3] Yuan Ningyi(袁宁一), Li Jinhua(李金华), Lin Chenglu(林成鲁). *Acta Phys Sin*(物理学报)[J], 2002, 51: 852
- [4] Huguenin F, Torresi R M, Buttry D A. *Electrochem Soc*[J], 2002, 149: 546
- [5] Ramana C V, Hussain O M, Naidu B S *et al. Thin Solid Films* [J], 1997, 305: 219
- [6] Watanabe H, Itoh K I, Matsumoto O. *Thin Solid Film*[J], 2001, 386: 281
- [7] Ramana C V, Smith R J, Hussain O M. *Mater Sci Eng B*[J], 2004, 111: 218
- [8] Passerini S, Ressler J J, Le D B *et al. Electrochimica Acta*[J], 1999, 44: 2209
- [9] Wu Guangming, Wang Jue, Shen Jun *et al. Journal of Non-crystalline Solids*[J], 2000, 275: 169
- [10] Wang Lixia(王利霞), Li Jianping(李建平), He Xiuli(何秀丽) *et al. Acta Phys Sin*(物理学报)[J], 2006, 55: 2846
- [11] Hidetoshi M, Hiroyasu S, Masayuki K *et al. Solid State Ionics*[J], 1999, 122: 223
- [12] Fang Guojia(方国家), Liu Zuli(刘祖黎), Wang Youqing(王又青) *et al. J Chin Ceram Soc*(硅酸盐学报)[J], 2001, 29: 13
- [13] Özer N. *Thin Solid Films*[J], 1997, 305: 80
- [14] Ramana C V, Hussain O M. *Applied Surface Science*[J], 2003, 207: 135
- [15] Zhang Hui(张辉), Liu Yingshu(刘应书), Liu Wenhai(刘文海) *et al. Acta Phys Sin*(物理学报)[J], 2007, 56: 7255
- [16] Katsunori Takahashi, Ying Wang, Guozhong Cao. *Appl Phys Lett*[J], 2005, 86: 53 102
- [17] Li Mingfu(李名复). *Semiconductor Physics*(半导体物理学)[M]. Beijing: Science Press, 1991: 164
- [18] He Yuliang(何宇亮), Chen Guanhua(陈光华), Zhang Fangqing(张仿清) *et al. Amorphous Semiconductor Physics*(非晶态半导体物理学)[M]. Beijing: Higher Education Press, 1989: 287
- [19] Parker J C, Lam D J, Xu Y N *et al. Phys Rev (B)*[J], 1990, 42(8): 5289
- [20] Aita C R, Liu Y L, Kao M L *et al. J Appl Phys*[J], 1986, 62: 749
- [21] Wu Guangming(吴广明), Wu Yonggang(吴永刚), Ni Xingyuan(倪星元). *Acta Optica Sinica*(光学学报)[J], 1999, 19: 643
- [22] Luksich J, Aita C R, Vac J. *Sci Technol A*[J], 1991, 9: 54

Preparation and Characteristics of V_2O_5 Thin Film

Liu Yaqiang¹, Liu Xueqin²

(1. Shangqiu Teachers College, Shangqiu 476000, China)

(2. Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: The V_2O_5 thin film was prepared on the substrates of Si glass and commercial glass by the sol-gel technique. The samples prepared were annealed in air atmosphere at different temperatures. The microstructure, the morphology and optical properties of V_2O_5 thin films were studied by XRD, SEM and spectrophotometer. The results of XRD and SEM indicate that the better crystalline states and orientation with V_2O_5 (001) and (200) after annealing can be obtained, and the grain homogeneity on nano- V_2O_5 film surface can be improved through proper increasing of annealing temperatures; The results of transmission and absorption spectra show that a red shift will occur at the absorption edges of V_2O_5 films, and optical band gaps are shortened gradually with the increase of annealing temperature.

Key words: V_2O_5 thin film; sol-gel; microstructure; optical property

Biography: Liu Yaqiang, Master, Assistant, Department of Physics and Information Engineering, Shangqiu Teachers College, Shangqiu 476000, P. R. China, Tel: 0086-370-2594506, E-mail: Liuyq2004@126.com