

溶胶-凝胶制备二氧化钒薄膜的价态研究

江少群¹, 马欣新¹, 孙明仁²

(1. 哈尔滨工业大学 材料科学系, 黑龙江 哈尔滨 150001; 2. 哈尔滨工业大学 材料物理化学系, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 采用无机溶胶-凝胶法制备了VO₂热致变色薄膜, 利用XPS系统地研究了烘干温度、真空热处理温度以及溶胶浓度对VO₂薄膜中钒价态的影响。结果表明, 保持其它工艺参数不变, 薄膜中V⁵⁺被还原的程度随烘干温度和真空热处理温度升高而增大。当烘干温度、烘干时间和真空热处理时间以及真空气压相同时, 随溶胶浓度减小, VO₂薄膜中V⁵⁺被还原程度存在真空热处理温度临界点, 当溶胶浓度配比为1:4~1:3时, 临界温度为480℃; 溶胶浓度配比为1:3~1:2时, 临界温度为400℃。制备高纯VO₂薄膜的优化工艺参数组合为溶胶浓度配比1:3, 250℃干燥2 h后于450℃氢气还原3 h(保持真空度为0.5 Pa)。

关键词: VO₂薄膜; 热致变色; 溶胶-凝胶; XPS

中图分类号: O648

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2005)02-0039-05

Study on Chemical States of VO₂ Thin Films Prepared by Sol-gel Method

JIANG Shao-qun¹, MA Xin-xin¹, SUN Ming-ren²

(1. Department of Materials Science, Harbin Institute of Technology, Harbin Heilongjiang 150001; 2. Department of Material Physics and Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin Heilongjiang 150001)

Abstract: Thermochromic vanadium dioxide films were prepared by the inorganic sol-gel method. The effects of process parameters such as drying temperature, vacuum heat treatment temperature and the sol concentration on the vanadium valences in the VO₂ thin films were studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). It is shown that the extent of deoxidization of V⁵⁺ in the thin films becomes more severe with the increase of drying temperature and vacuum heat treatment temperature when the other process parameters are invariable. When the drying temperature, drying time, vacuum heat treatment time and vacuum pressure are same, there is a critical vacuum heat treatment temperature of the deoxidization extent of V⁵⁺ in the VO₂ films with the decrease of sol concentration. The critical temperature is 480℃ when the sol concentration is 1:4~1:3. The critical temperature is 450℃ when sol concentration is 1:3~1:2. The optimized process parameters to prepare high pure VO₂ thin films are sol concentration 1:3, drying at 250℃, 2 h, vacuum heat treatment at 450℃, 3 h and at the same time, keep the vacuum pressure 0.5 Pa.

Key words: VO₂ thin films; thermochromic; sol-gel; XPS

0 引言

自从1958年F. J. Morin^[1]发现VO, V₂O₃, VO₂等钒的氧化物具有半导体-金属的相变特性以来, 钒-氧体系得到了广泛的研究。其中VO₂因相变温度最接近室温而倍受关注。单晶VO₂在温度 $T_c \approx 68^\circ\text{C}$ 左右发生明显的相变, 由低温半导体态向高温金属态转变, 晶体结构从单斜金红石结构向四

角金红石结构转变。伴随着相变的发生, 电阻将发生4~5个量级的变化, 同时对红外光由高透射变为高反射^[2, 3]。

基于VO₂的电学和光学相变特性, 它们可用于太阳能温控装置、光电开关材料、可变反射率镜、光盘介质材料、全息存储材料、辐射测热装置、热敏电阻材料、激光致盲武器防护装置、节能涂层、气敏传感器等方面^[4, 5]。但由于VO₂单晶在半导体-金属相变(一级相变)过程中出现小的原子位移, 体积膨胀系数很大(约0.044%)^[6], 所以, 虽然VO₂单

收稿日期: 2004-10-15; 修回日期: 2005-01-07

作者简介: 江少群(1978-), 女(汉), 安徽安庆市人, 博士生。

晶具有优良的光学、电学相变特性，但伴随着晶相转变的体积变化会使VO₂体材料在多次相变后出现开裂。而对于VO₂薄膜却不存在这个问题，它可经受多次可逆相变^[6]。

VO₂薄膜的相变特性完全由制备条件决定，且由于钒的氧化物非常多，很难制备单一组分的VO₂薄膜。因此，如何制备性能好、成本低的氧化钒薄膜近来一直是研究的热点。VO₂薄膜的制备方法很多，主要有蒸发法、磁控溅射法、射频溅射法、脉冲激光沉积和溶胶-凝胶法等^[5-9]。无机溶胶-凝胶法是一种制作简便、价格低廉、适合大面积成膜的方法。文中利用XPS对无机溶胶-凝胶法制备的VO₂薄膜进行了分析，系统研究了工艺参数如烘干温度、真空热处理温度及溶胶浓度对薄膜中V价态的影响，为得到制备高纯VO₂薄膜的优化工艺参数组合提供了实验支持。

1 试 验

1.1 二氧化钒薄膜制备

将 3 g纯V₂O₅粉末放入陶瓷坩锅中，并置于加热炉中加热至 800 ~ 900 ,使V₂O₅粉末完全熔化，在炉中保温 10 ~ 25 min，然后将此熔体迅速倒入 200 ~ 300 ml蒸馏水中，充分搅拌，使沉淀颗粒完全溶化，形成黄褐色的V₂O₅溶胶。再将该溶胶与蒸馏水按不同比例进行配制，采用浸涂法将胶体溶液涂覆于严格清洗的普通载玻片上。浸涂后基片上形成V₂O₅溶胶膜，在大气中放置 2 天，可形成凝胶膜。在不同温度条件下(升温速率为 0.8 /min)对V₂O₅凝胶膜烘干 2 h，可得到制备VO₂薄膜的原始V₂O₅薄膜，然后将该膜放置在真空室中，真空气压为 0.5 Pa ,在 400 ~ 500 (升温速率 8 /min)时对膜进行真空H₂还原热处理 3 h。薄膜试样制备工艺参数如表 1 所示。

表 1 薄膜试样制备工艺参数

Table 1 Treatment parameters of the thin films						
试样 编号	溶胶浓 度配比	干燥温 度 /	干燥时 间 /h	真空热处 理温度 /	真空热处 理时间 /h	真空气 压 /Pa
1#	1:4	150	2			
2#	1:4	250	2	500	3	0.5
3#	1:4	150	2	500	3	0.5
4#	1:3	250	2	450	3	0.5
5#	1:3	250	2	480	3	0.5
6#	1:2	250	2	400	3	0.5

[注] :溶胶浓度配比指——原溶胶 :蒸馏水的体积份数比。
1# 试样为V₂O₅凝胶薄膜，用于对比。

1.2 分析与测试

利用PH5700 型X射线光电子能谱仪(XPS)对不同工艺参数制备的VO₂薄膜进行元素价态分析，采用Al K α 辐射源。利用傅立叶红外光谱仪IFS 66 v/s 对VO₂薄膜的透过率进行了测量。

2 试验结果与讨论

2.1 XPS 成分分析

图 1 所示的是薄膜 1# 的宽程扫描分析图谱。由图可知，薄膜中除存在 530 eV 附近的 O 和 517 eV 附近的 V 的特征峰外，还存在 284.6 eV 附近的 C 和 398 eV 附近的 N 元素，C、N 元素主要是由于在样品操作过程中污染所致。

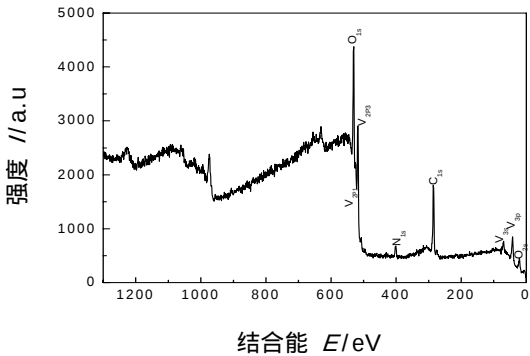


图 1 薄膜 1# XPS 宽程扫描谱

Fig. 1 The XPS survey scan spectra of 1# thin film

2.2 XPS 窄程扫描分析

图 2 给出了各薄膜的O1s和V2p_{3/2}的扫描分析图谱。1# 薄膜是V₂O₅凝胶薄膜，用于对比。2# - 6# 薄膜是经过真空热处理的VO₂薄膜(即VO₂为主要相的薄膜)。从图中很容易看出，薄膜试样经真空热处理后V2p_{1/2}和V2p_{3/2}的峰位均向低能方向移动，而O1s峰位均向高能方向移动。1# 薄膜中V2p_{3/2}的峰位于 517.2eV，说明凝胶膜中主要是五价钒存在。薄膜 2# - 6# 中V2p_{3/2}的峰位于 516.0eV附近相对更宽，说明在真空热处理后薄膜中V⁵⁺被还原，形成了低价钒的氧化物，或薄膜中存在多种价态的钒。这一结论与J. Mendialdua 所得结论一致^[10]。其中 2# 和 5# VO₂薄膜中V2p_{3/2}峰位结合能较其它VO₂薄膜试样低，可见VO₂薄膜中除四价钒以外，

还有三价或更低价的钒存在。

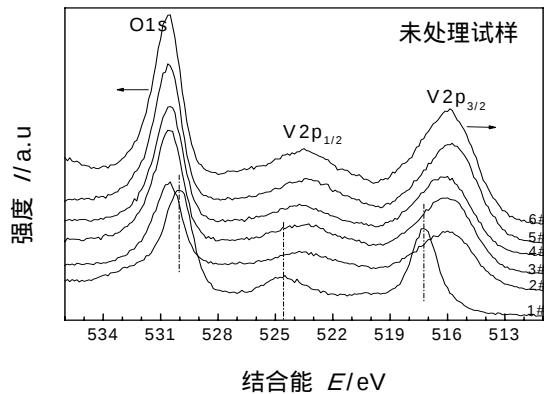


图 2 V₂O₅凝胶薄膜和VO₂薄膜XPS谱

Fig.2 The XPS spectra of V₂O₅ gel thin film and VO₂ thin films

从峰的面积利用下式可以定量计算薄膜中O和V的原子分数(%)比^[8]：

$$n_o:n_v=I_o/S_o:I_v/S_v$$

式中 $n_o:n_v$ 为薄膜中O/V原子比， I_o 和 I_v 分别为O和V的峰面积， S_o 和 S_v 为O和V的面积灵敏度因子。表 2 是从VO₂薄膜XPS谱中计算出的O1s和V2p_{3/2}的面积及O/V原子比(误差约为 15 %)。可见，VO₂薄膜中O/V原子比随工艺参数不同而存在差异。

表 2 VO₂原子分数(%)定量计算结果

Table 2 Calculated atom percents of V and O					
薄膜试样	元素	面积/个光子	面积灵敏度因子	原子分数/%	O/V原子比
2 #	O1s	25631	17.428	66.97	2.028±0.304
	V2p3/2	37492	51.699	33.03	
3 #	O1s	21686	17.428	67.54	2.081±0.312
	V2p3/2	30912	51.699	32.46	
4 #	O1s	24281	17.428	67.62	2.088±0.313
	V2p3/2	34489	51.699	32.38	
5 #	O1s	22834	17.428	65.49	1.898±0.285
	V2p3/2	35694	51.699	34.51	
6 #	O1s	20844	17.428	67.04	2.034±0.305
	V2p3/2	30404	51.699	32.96	

各薄膜中V2p_{3/2}的XPS谱峰分离图如图 3 所示，图中 1、2、3 所示的结合能分别为V以+5、+4、+3 价存在^[10~12]。由图 3a)可知，1 # 薄膜中V⁵⁺占钒总量的 91.20 %以上，其余的以V⁴⁺形式存在，即薄

膜主要成分为V₂O₅。图 3(b)中 2 # VO₂薄膜的V2p_{3/2}峰可分解成结合能为 515.0 eV的V³⁺曲线 3 峰和结合能为 516.0 eV的V⁴⁺曲线 2 峰。四价钒占钒总量的 92.18 %，由此可见，少量的四价钒被进一步还原成三价钒，这可通过稍微减少真空热处理时间来提高V⁴⁺的含量，进而改善VO₂薄膜的相变特性。图 3(c)、3(d)和图 3(f)的分峰结果显示，薄膜 3 #、4 # 和 6 # 中钒均以四价存在，而薄膜 5 # (如图 3(e)中V2p_{3/2}可分解成结合能为 516.00 eV的V⁴⁺曲线 2 峰和结合能为 515.10 eV的V³⁺曲线 3 峰。其中以V³⁺形式存在的钒达到总钒含量的 25.20 %。可见膜中钒的价态随工艺参数不同而发生变化。

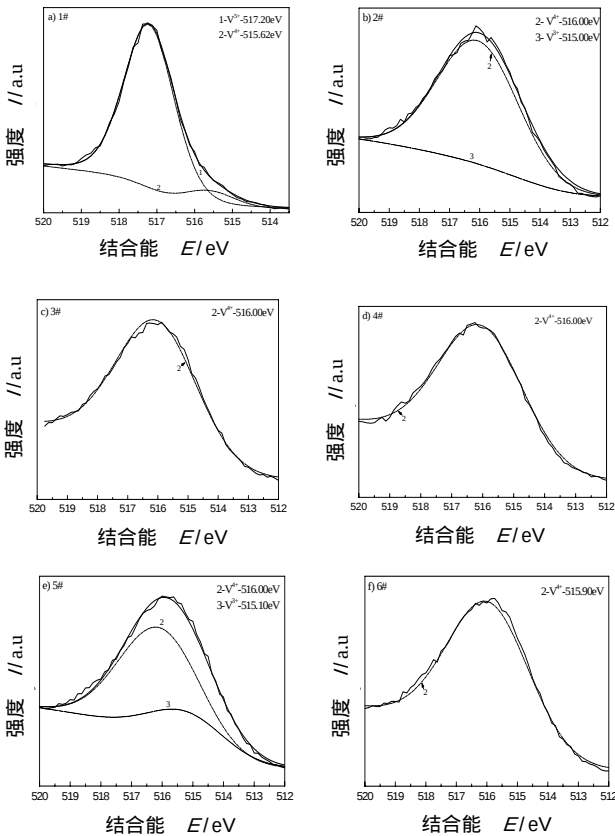


图 3 薄膜中V2p_{3/2}的XPS谱峰分离图

Fig. 3 The XPS spectra of V2p_{3/2} of the thin films

将各薄膜中V2p_{3/2}的XPS谱峰拟合结果列于表 3。由表可知，薄膜 2#中除V⁴⁺外还存在少量V³⁺，与薄膜 3 # 相比，还原程度变大，比较其制备工艺参数可知，除烘干温度由 150 上升至 250 外，其它条件均相同，由此说明，V₂O₅薄膜在烘干过程中发生小部分分解，这一点在薄膜 1 # 中可得到证

表 3 薄膜中V2p_{3/2}谱峰拟合结果

Table 3 The simulated results of V2p_{3/2} of the thin films

试样编号	V2p _{3/2}		
		V ⁵⁺	V ⁴⁺
1# (1:4-150 -2h)	BE (eV)	517.20	515.62
	百分含量(%)	91.20%	8.80%
	FWHM (eV)	1.58	1.60
2# (1:4-250 -2h+500 -3h-0.5Pa)	BE (eV)		516.0
	百分含量(%)		92.18%
	FWHM (eV)		3.20
3# (1:4-150 -2h+500 -3h-0.5Pa)	BE (eV)		516.0
	百分含量(%)		100%
	FWHM (eV)		3.18
4# (1:3-250 -2h+450 -3h-0.5Pa)	BE (eV)		516.00
	百分含量(%)		100%
	FWHM (eV)		3.20
5# (1:3-250 -2h+480 -3h-0.5Pa)	BE (eV)		516.00
	百分含量(%)		74.78%
	FWHM (eV)		3.15
6# (1:2-250 -2h+400 -3h-0.5Pa)	BE (eV)		515.90
	百分含量(%)		100%
	FWHM (eV)		3.20

[注]: 括号中工艺参数依次表示: 溶胶浓度配比 - 烘干温度 - 烘干时间 + 真空热处理温度 - 真空热处理时间 - 真空气压。

实,而且随烘干温度升高分解程度增大。因而,当薄膜烘干温度提高后,要适当减少后续真空热处理时间,以免V⁴⁺被进一步还原成V³⁺,而减少薄膜中V⁴⁺的含量。比较薄膜4#和薄膜5#可知,当其它制备参数一定,将真空热处理温度由450 升至480 ,薄膜中约有1/4的钒被还原成V³⁺,可见高的真空热处理温度可促进H₂气与钒氧化物的氧化还原反应的发生。当烘干温度、时间和真空热处理时间以及真空气压相同时,由薄膜2#、4#、5#和6#的V2p_{3/2}的谱峰拟合结果可知,随溶胶浓度的降低,H₂还原钒氧化物的程度并不随真空热处理温度升高而单调增大。薄膜2#中V⁵⁺还原程度大于薄膜4#,小部分V⁴⁺被还原成V³⁺,这主要是由于在相同的浸涂条件下,溶胶浓度小,薄膜厚度要薄一些,而且薄膜2#的真空热处理温度(500)高于薄膜

4#的真空热处理温度(450),所以相对来说薄膜的还原程度变大。当真空热处理温度升高至480 时,即薄膜5#,由表3拟合结果可知,薄膜2#的还原程度却小于薄膜5#。同样,在薄膜4#与薄膜6#之间也存在类似现象,薄膜6#中V2p_{3/2}峰位515.90 eV低于薄膜4#V2p_{3/2}峰位516.00eV,在拟合过程中,由于薄膜6#中存在的更低价的钒非常少所以未加考虑。由此可见,当其它工艺参数一定时,相对溶胶浓度低的薄膜而言,H₂对溶胶浓度大的薄膜中的V⁵⁺的还原程度存在临界真空热处理温度。高溶胶浓度薄膜中V⁵⁺在该温度点处的被还原程度大于低溶胶浓度薄膜在高于临界真空热处理温度条件下被还原程度。且还可以看出溶胶浓度为1 4~1 3时,临界温度位于480 ,而溶胶浓度为1 3~1 2时,临界真空热处理温度位于400 ,即随溶胶浓度升高,临界真空热处理温度有下降的趋势。由此可见,要制备高纯度VO₂薄膜时,需要在掌握真空热处理临界温度基础上选择合适的制备工艺参数。

总之,制备工艺参数组合不同时,薄膜中钒存在的价态及其所占比例将会发生变化。傅立叶红外光谱仪IFS 66v/S对VO₂薄膜试样透过率的测量结果表明,这种变化会进一步影响到薄膜的相变点及相变前后薄膜光学性质。溶胶浓度配比为1 3的薄膜(4#和5#),经450 真空热处理后,薄膜的相变点低于480 真空热处理后的样品,且相变前后在近红外波段范围对光的透过率变化程度大于后者。这主要是由于温度升高至相变点时,VO₂发生相变,由室温处半导体态向金属态转变,即由相变前对光的高透射变为相变后的高反射。根据前面的XPS分析结果,480 真空热处理后部分V⁴⁺被过还原成V³⁺,从而降低了薄膜中VO₂的含量。因而,相变前后透过率的变化程度小于450 处的薄膜样品,相变点高于450 处的薄膜样品。为增大相变前后光的透过率变化程度,可增加薄膜中VO₂含量。

3 结 论

(1) 在制备VO₂薄膜时,当其它工艺参数一定,薄膜中V⁵⁺被还原程度随真空热处理温度升高而升高。提高烘干温度可使V₂O₅薄膜在干燥过程中发生

分解的部分增多,因而可通过适当提高烘干温度来减少后续真空热处理时间,缩短VO₂制备周期,降低成本。

(2) 当烘干时间、温度和真空热处理时间以及真空气压相同时,随溶胶浓度降低,薄膜中V⁵⁺被还原程度并不随真空热处理温度升高而单调增大:

(i) 真空热处理温度存在临界点,溶胶浓度为 1 4~1 3 时,临界温度为 480 。溶胶浓度为 1 3~1 2 时,临界温度为 400 。低溶胶浓度薄膜经临界点以上的温度真空热处理后,其V⁵⁺的还原程度小于高溶胶浓度薄膜中V⁵⁺在临界点处的还原程度。(ii) 在真空度为 0.5 Pa 时,可制备高纯VO₂薄膜的工艺参数组合为:溶胶浓度 1 4, 150 干燥 2 h + 500 氢气还原 3 h;溶胶浓度 1 3, 250 干燥 2 h + 450 氢气还原 3 h 和溶胶浓度 1 2, 250 干燥 2 h + 400 氢气还原 3 h。

(3) 由于溶胶浓度为 1 2 时,薄膜表面易起泡,考虑到为降低VO₂薄膜制备成本,增大VO₂薄膜相变前后的光学性能变化程度,最佳工艺参数组合为:溶胶浓度 1 3, 250 干燥 2 h + 450 氢气还原 3 h(真空度为 0.5 Pa)。

参考文献:

- [1] Morin F J. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the Neel temperature [J]. Phys. Rev. Lett, 1959, 3: 34-36.
- [2] Lu Songwei, Hou Lisong, Gan Fuxi. Preparation and optical properties of phasechange VO₂ thin films [J]. Journal of Material Science, 1993, 28: 2169-2177.
- [3] 何琛娟, 李德华, 卢振中, 等. 相变前后VO₂薄膜光学性质的研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23(3): 417-419.
- [4] Xu S Q, Ma H P, Dai S X, et al. Switching properties and phase transition mechanism of Mo⁶⁺-doped vanadium dioxide thin films [J]. Phys. Lett, 2003, 20(1): 148.
- [5] Kivaisi R T, Samiji M. Optical and electrical properties of vanadium dioxide films prepared under optimized RF sputtering conditions [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 1999, 57: 141.
- [6] 袁宁一, 李金华, 林程鲁. 溶胶-凝胶VO₂薄膜转换特性研究 [J]. 物理学报, 2002, 51(4): 852-856.
- [7] Cardillo Case F. Modifications in the phase transition properties of predeposited VO₂ films [J]. Journal of

Vacuum Science and Technology A, 1984, 2(4): 1509-1512.

- [8] Christmann T, Felde B, Niessner W, et al. Thermochromic VO₂ thin films studied by photoelectron spectroscopy [J]. Thin Solid Films, 1996, 287: 134-138.
- [9] 尹大川, 许念坎, 刘正堂, 等. VO₂薄膜的主要制备工艺参数研究 [J]. 功能材料, 1997, 29: 52.
- [10] Mendialdua J, Casanova R, Barbaux Y. XPS studies of V₂O₅, V₆O₁₃, VO₂ and V₂O₃ [J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1995, 71: 253.
- [11] Demeter M, Neumann M, Reichelt W. Mixed-valence vanadium oxides studied by XPS [J]. Surface Science, 2000, 454-456: 41-44.
- [12] Chiarello G, Barberi R, Amoddeo A, Caputi L S, Colavita E. XPS and AFM characterization of a vanadium oxide film on TiO₂(100) surface [J]. Applied Surface Science, 1996, 99: 15-19.

作者地址: 哈尔滨工业大学 433 信箱 150001

Tel: (0451)86413935 E-mail: sqjhit@126.com

(上接第 38 页)

参考文献:

- [1] 李小刚, 徐滨士, 马世宁. 基体表面的分形维对电弧喷涂层结合强度的影响 [J]. 中国机械工程, 1999, 1:90-91.
- [2] 张济忠, 著. 分形 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1995.
- [3] B. B. Mandelbrot Fractal character of fracture surfaces of metal [J]. Nature, 1984,308:721-722.
- [4] 陈玉华, 王勇, 李新梅. 分形理论在材料表界面研究中的应用现状及展望 [J]. 表面技术, 2003,5:10.
- [5] 陈玉华, 王勇, 李新梅. 玻璃涂层与碳钢基材结合性能及界面分形研究 [J]. 硅酸盐通报, 2004,2: 81-82.
- [6] 王坚. 分形——它的应用与进展讲座第五讲 如何测量分形维数 [J]. 物理, 1992,21(12):747.

作者地址: 山东 东营 石油大学机电学院材料系 257061

Tel: (0546)8393907, 13793957052, 13563383424

E-mail: lixinmei128@sina.com