

文章编号: 1005—8893 (2001) 04—0001—03

Sol—Gel V_2O_5 薄膜的成膜和取向研究^{*}

袁宁¹, 李金华¹, 林成鲁²

(1. 江苏石油化工学院 功能材料实验室, 江苏 常州 213016; 2. 中国科学院上海冶金研究所 信息功能材料国家重点实验室, 上海 200050)

摘要: 采用溶胶—凝胶法在 SiO_2/Si 衬底上沉积 V_2O_5 薄膜, 详细介绍了对衬底表面作亲水处理的方法。以不同浓度溶胶, 在不同温度和不同气氛下对薄膜进行热处理, 得到以〈001〉向为主取向的高取向薄膜, 从理论上解释了 V_2O_5 薄膜的取向机理, 并与相同衬底上的热蒸发和 PLD 氧化钒薄膜的取向作了比较。

关键词: 溶胶—凝胶法; V_2O_5 薄膜; 结晶取向

中图分类号: TB 43; O 484. 4; O 484. 4⁺2

文献标识码: A

长久以来制冷式红外成像系统的高昂成本一直阻碍它拓展军用以外的其它市场领域。从 90 年代中开始, 非制冷焦平面阵列的实用化成为红外成像领域中最引人注目的进展。凭借其相对简单的工艺、低成本和可接受的性能, 正在民用乃至军用领域得到越来越广泛的应用。目前研制的非制冷焦平面阵列 (UFPA) 的两大代表是以铁电陶瓷为敏感膜的热释电 UFPA 和以氧化钒薄膜为敏感膜的微测辐射热计 UFPA。与热释电 UFPA 相比, 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 $\mu m \sim 12 \mu m$) 是氧化钒薄膜微测辐射热计 UFPA 的突出优势^[1]。

氧化钒是一个复杂的体系, 存在多种不同状态的氧化钒, 其晶格结构和空间排列各不相同, 各种晶体结构的电学性能也差异很大。其中五氧化二钒晶体具有最稳定的结构。目前, 在 UFPA 上较多采用的 VO_x ($x \approx 2$) 薄膜可以从以不同方法形成的五氧化二钒薄膜转变形成。氧化钒薄膜的制备方法主要有溅射^[2]、蒸发^[3]、Sol—Gel^[4]、PLD^[5]、MOCVD 方法等, 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。基于溶胶—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, 本文采用此方法制备了高取向 V_2O_5 多晶薄膜, 并在不同温度和气氛下对薄膜进行结晶和后处理, 探讨各种条件对 V_2O_5 多晶薄膜的成膜和结晶取向的影响。

1 实 验

1. 1 溶胶制备

将一定量的 V_2O_5 粉末 (纯度 99.7%) 加热至 1 000 °C, 使其完全熔化, 再快速倒入一定量的去离子净水中, 充分搅拌、过滤, 形成氧化钒溶胶。制成溶胶的 pH 值在 2~3 左右。为了研究不同浓度溶胶的成膜情况, 我们配制了 (0.03~0.4) mol/L 的多种溶胶。

1. 2 成 膜

由于氧化钒溶胶是水溶性的, 为了在所选择的衬底上用旋转涂膜的方法能获得均匀的 V_2O_5 薄膜, 衬底必须具有亲水性。否则, 甩出的氧化钒溶胶在衬底表面收缩, 很难成膜。我们采用氨水、双氧水水溶液 ($NH_3 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O = 5:2:1$), 对 SiO_2/Si

* 收稿日期: 2001—03—02

基金项目: 该课题得到中科院上海冶金所离子束开放实验室资助

作者简介: 袁宁— (1966—), 女, 讲师, 博士生, 主要从事功能薄膜材料和红外成像器件研究。

Si 衬底作亲水处理。即：将待处理的硅片完全浸没在上述溶液中，煮沸 30 分钟，然后用去离子水冲洗干净，甩干，即可用旋转涂膜法在 SiO_2/Si 衬底上涂出与衬底粘附很好的氧化钒薄膜。对 0.1 mol/L 浓度的溶胶通常用 300 转/分、5 秒的匀胶和 3 000 转/分、40 秒的甩胶条件，每次可以获得约 7.5 nm 厚的干膜。不同的浓度、不同的转速可以获得不同的薄膜厚度。要获得较厚的薄膜，可以多次涂膜。湿膜每次用快速退火 (RTA) 在 300 °C~500 °C 退火 300 秒。

1.3 性能测试

用 X 射线衍射 (XRD) 来标记 V_2O_5 薄膜的结晶取向。X 射线衍射测试在 Philips PW1830X 射线衍射仪上采用 $\theta-2\theta$ 模式完成，X 射线管的加速电压为 40 kV、电流为 40 mA。X 射线为波长 1.54 埃 $\text{CuK}\alpha$ 。2 θ 的扫描范围为 10°~60°，扫描步长为 0.02°。薄膜厚度用 α -台阶仪测量，薄膜的表面形貌用 Olympus 光学显微镜和扫描电子显微镜 (SEM) 观察。

2 实验结果

图 1 是用 (0.03~0.4) mol/L 的不同溶胶浓度成膜后经 400 °C 热处理的 V_2O_5 薄膜的 XRD 谱。图 2 是经 300 °C~500 °C 不同温度结晶处理的 V_2O_5 薄膜的 X 射线衍射结果。图 3 显示了 Sol-Gel 法、热蒸发法和激光脉冲沉积 (PLD) 法在 SiO_2/Si 衬底上制备的 V_2O_5 薄膜的 X 射线衍射结果比较。

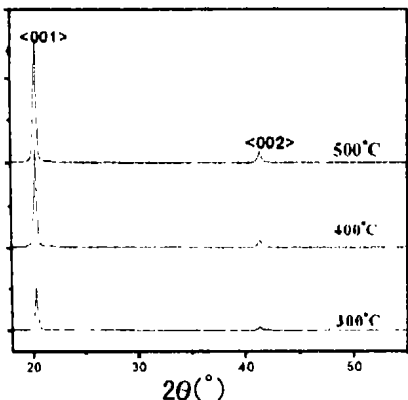


图 1 不同浓度溶胶成膜后的 XRD 谱

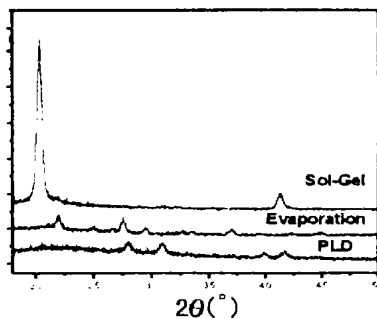


图 2 不同温度制备的 V_2O_5 薄膜的 XRD 谱

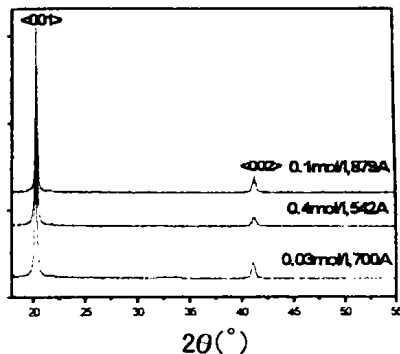


图 3 Sol-Gel、热蒸发和 PLD 法在 SiO_2/Si 衬底上制备的 V_2O_5 薄膜的取向比较

3 讨论

制备氧化钒溶胶的方法有多种，主要有钒酸酯水解和用 V_2O_5 粉末熔化后倒入水中的方法^[6]，我们使用后者。这实际上形成的是多钒酸 $\text{H}_x\text{V}_y\text{O}_z$ 的水溶胶，其中 x, y, z 的值可以改变。我们制备的不同浓度的溶胶，其 pH 值在 2~3。每个钒原子与 O 和 OH 键合，形成长短不同的分子链。当该溶胶在衬底上涂布时，溶胶中钒分子链的 OH 键与衬底的 OH 键藉范得瓦尔斯力结合，在随后的热处理过程中，多钒酸脱水，最终形成五氧化二钒薄膜。所以，为了在衬底上能用溶胶-凝胶法形成 V_2O_5 薄膜，很重要的条件之一是，衬底必须具有亲水性，即应有悬挂的 OH 键。

对硅和二氧化硅的亲水处理有多种方法。工业和实验室常用的方法有两种：①将待处理的材料片在 5:1~10:1 的硫酸:双氧水中煮 (~150 °C) 30 分钟；②将材料片在 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1.5:1.5:5$ 的溶液中煮沸 30 分钟。煮过的材料片用去离子水冲洗干净，用干氮或低温 (~60 °C) 烘干，注意烘烤温度不能过高，否则将会失去亲水性。已

处理过的材料片若长久放置也会失去亲水性。

从氧化钒溶胶的性质还可以看出, 如果溶胶中钒的分子链很长(如溶胶存放时间较长), 悬挂的 OH 键相对较少, 也不利于溶胶的涂布。这可以将溶胶用超声处理来弥补。

SEM 照片显示的 Sol-Gel V_2O_5 薄膜的形貌有凝胶收缩的裂痕, 但它并不严重。从 400 倍以下光学显微镜下观察, 薄膜表面平整, 均匀。用降低溶胶浓度、增加涂膜次数达到相同厚度的方法, 可以进一步减少裂痕。

从图 1 和图 2 可见, 用 Sol-Gel 法制备 V_2O_5 薄膜, 在实验条件下, 溶胶的浓度和热处理温度对薄膜的结晶取向都不会产生大的影响, 当溶胶浓度从 0.03 mol/L 增大到 0.4 mol/L, 或热处理温度从 300 °C 提高到 500 °C, V_2O_5 晶体都具有〈001〉的高度取向, 虽然薄膜中 V_2O_5 多晶体的结晶温度约 287 °C。同样是 Si/SiO₂ 衬底, 用 V_2O_5 为源(或靶), 热蒸发和 PLD 方法沉积的 V_2O_5 薄膜却是随机取向, 如图 3 所示。对此, 其原因还有待进一步研究, 暂时也未见相关的文献报道, 我们的看法是: 正如前面所述, V_2O_5 是氧化钒体系十几种结构中最稳定的, 且具有层状结构^[6]。当溶胶涂布时, 多钒酸 $H_xV_yO_z$ 的分子链与衬底以 OH—OH 键合后, 也呈层状分布^[6], 多钒酸经缩聚反应形成 V_2O_5 薄膜时, 层状分布理应具有生长优势, 而这种结构(对生长面为〈001〉取向)的结合能较低, 所以就可以解释在我们实验中 Sol-Gel 法形成的都为〈001〉高取向的原因。事实上, 如果溶胶很厚, 或多次涂胶一次退火, 形成的 V_2O_5 薄膜就会产生其它晶向, 这是因为破坏了层状分布的条件, 为此我们采用涂膜一次, 退火一次的方法来制

备 V_2O_5 薄膜。当用热蒸发法或 PLD 法沉积时, 由于源为 V_2O_5 , 具有一定动能的 V_2O_5 分子或分子团(其中有些不完整的分子)随机地沉积到衬底表面, 很难形成均匀的层状分布, 即使经后来的高温处理也很难形成象 Sol-Gel V_2O_5 薄膜那样的高取向。

4 结 论

在本文实验条件下用溶胶—凝胶法在 Si/SiO₂ 衬底上可以制备具有〈001〉为主取向的高取向 V_2O_5 薄膜, 即在衬底有很好的亲水性。溶胶 pH 在 2~3, 浓度不太大, 一次成膜不太厚时, 在不同的温度和不同的气氛下结晶, 都能得到〈001〉高取向的 V_2O_5 薄膜。

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—18.
- [2] Krishna M G, Debaug Y, Bhattacharya A K. X-ray Photoelectron Spectroscopy and Spectral Transmittance Study of Stoichiometry Vanadium Oxide Films [J]. Thin Solid Films, 1998, 312: 116—122.
- [3] Ramana C V, Hussain O M, Naidu B S, et al. Spectroscopic Characterization of Electron-beam Evaporated V_2O_5 Thin Films [J]. Thin Solid Films, 1997, 305: 219—226.
- [4] Partbw D P, Gurovich S R, Radford K C, et al. Switchable Vanadium Oxide Films by a Sol-Gel Process [J]. J Applied Physics, 1991, 70 (1): 443—452.
- [5] Kim D H, Kwok H S. Pulsed Laser Deposition of VO_2 Films [J]. Applied Physics Letters, 1994, 65 (22): 3 188—3 190.
- [6] 罗裕基. 无机化学丛书 [M]. 第八卷. 北京: 科学出版社, 1998. 224—267.

The Investigation of Growth of Sol-Gel V_2O_5 Films

YUAN Ning-yi¹, LI Jin-hua¹, LIN Chen-lu²

(1. The Functional Materials Laboratory, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China; 2. National Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Metallurgy, Chinese Academy of Science, Shanghai 200050, China)

Abstract: Highly orientated 〈001〉 V_2O_5 thin film was formed by Sol-Gel method on SiO₂/Si substrate. To prepare V_2O_5 film on SiO₂/Si substrate, the substrate was boiled in the solution of $NH_3 \cdot H_2O : H_2O = 3 : 10$ for hydrophilic treatment. The different orientation of vanadium oxide films grown by Sol-Gel, evaporation and Pulsed Laser Deposition (PLD) methods was compared.

Key words: Sol-Gel method; V_2O_5 thin film; crystalline orientation