

文章编号:1000-582X(2002)05-0097-04

工业五氧化二钒制备 V_2O_5 半导体薄膜分析*

杨绍利¹, 徐楚韶¹, 陈厚生², 胡再勇¹

(1.重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044; 2.攀枝花钢铁研究院, 四川攀枝花 617000)

摘要:用攀钢工业 V_2O_5 为原料采用无机溶胶-凝胶法制备 V_2O_5 溶胶和凝胶,并用此胶体在不同衬底上制备出透明的半导体 V_2O_5 薄膜。研究了胶体粘度对涂膜的影响,以及薄膜电阻率与温度、烘干处理和厚度的关系。用扫描电子显微镜(SEM)研究了薄膜的微观形貌,用XRD研究了薄膜的成份及其变化。结果表明:胶体粘度对涂膜有较大影响;温度、湿份、薄膜厚度对薄膜电阻率均有较大影响; V_2O_5 薄膜由针状 V_2O_5 颗粒组成,在衬底上呈均匀分布,且结构比较密集,其颗粒径向尺寸为 $0.5 \sim 1.0 \mu m$, 长度方向为 $3.0 \sim 5.0 \mu m$ 。烘干处理后颗粒轮廓略有模糊、结构稀疏且尺寸有所长大,同时新生成了一些钒化合物。

关键词: V_2O_5 ; 溶胶-凝胶法; 薄膜; 电阻率

中图分类号: TB381

文献标识码: A

一个世纪以前,人们就已经知道了 V_2O_5 的存在。 V_2O_5 是最重要的钒氧化物,工业上用量很大,主要作为制取钒合金和催化剂的原料。

近年来,作为功能材料的 V_2O_5 薄膜研究受到了广泛的重视^[1-6]。溶胶-凝胶法(Sol-Gel法)制备 V_2O_5 技术也取得了较大进展^[1,6]。 V_2O_5 凝胶薄膜显示出有趣的电子、离子、电化学等性质。根据这些性质开展的应用研究也取得了长足的进步。例如, V_2O_5 可作普通离子吸收基质材料、湿敏传感器、微电池、电致变色显示材料,以及智能窗、滤色片、热辐射检测材料或光学记忆材料等^[7-9]。

V_2O_5 薄膜的应用前景非常广阔。主要作为 1) 透明导电材料; 2) 理想的热敏电阻材料; 3) 抗静电涂层; 4) 湿敏材料; 5) 离子吸收基质材料; 6) 化学传感器材

料。

V_2O_5 薄膜的制备方法有多种。主要有高频磁控溅射法^[2,8,10]、反应蒸发法^[3,4]、真空蒸发法^[5,9,11],以及溶胶-凝胶法^[1,6,12-14]等。有机溶胶-凝胶法是一种制备材料的湿化学方法中的一种有效方法^[12]。无机溶胶-凝胶法是近几年才发展起来的制备无机氧化物薄膜的一种崭新方法^[15]。文中以工业 V_2O_5 为原料用无机溶胶-凝胶法来制备 V_2O_5 溶胶和凝胶,并用此胶体在不同材质衬底上来涂制 V_2O_5 薄膜。

1 实验

1.1 实验原料、实验方法及实验工艺流程

采用攀钢工业 V_2O_5 为原料,其主要成份见表 1。

表 1 工业 V_2O_5 主要成份和物理状态

化学成份/%							物理状态
V_2O_5	Si	Fe	P	S	As	$Na_2O + K_2O$	
≤ 99	≥ 0.15	≥ 0.20	≥ 0.03	≥ 0.01	≥ 0.01	≥ 1.0	片状晶体

将片状工业 V_2O_5 加热到 $800 \sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$, 采用水淬法,制成 V_2O_5 溶胶和凝胶。采用旋涂法、浸涂法和喷涂法将 V_2O_5 溶胶或凝胶均匀地涂覆在普通玻璃和石

英玻璃衬底上,经自然干燥或烘干处理,制成 V_2O_5 溶胶或凝胶薄膜(简称 V_2O_5 薄膜,下同)。实验的工艺流程见图 1。

* 收稿日期:2002-01-26

作者简介:杨绍利(1963-),辽宁黑山人,男,副教授,重庆大学博士研究生,主要从事氧化钒薄膜材料、纳米材料和钒催化剂研究。

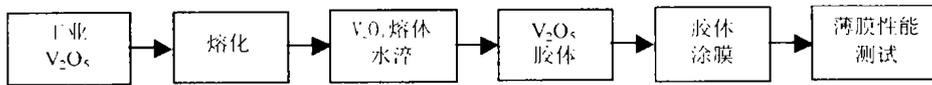
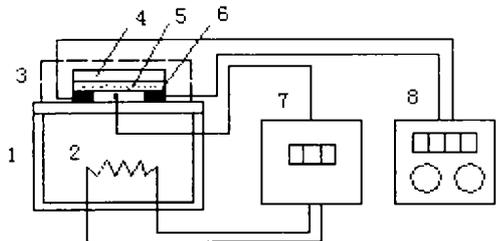


图1 实验工艺流程

1.2 V_2O_5 薄膜性能检测

采用两电极法在自制的温度-电阻测量装置(见图2)上测量薄膜的表面电阻,其主要性能参数为:可调温度范围为室温 $150\text{ }^\circ\text{C}$,温度控制精度为 $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ 。用四电极法(即四探针法)对测量的电阻值进行了校验,两者相差在 3% 以下,故所测电阻值比较可靠。用公式: $\rho = R \cdot L/b^{[6]}$,将 V_2O_5 薄膜的表面电阻换算为表面电阻率。式中 ρ 为表面电阻率, Ω ; R 为表面电阻, Ω ; L 、 b 分别为被测 V_2O_5 薄膜的宽度和长度。

采用 X 射线衍射法(XRD)分析测试 V_2O_5 薄膜的成份和状态;用日本产 KYKY AMRAY 型扫描电子显微镜(SEM)检测 V_2O_5 薄膜的微观结构和厚度。



1-外壳;2-发热体;3-盖子;4-衬底;5-薄膜;6-电极;7-热电偶及温度控制器;8-数字式测阻仪

图2 温度-电阻测量装置示意图

2 实验结果及分析

2.1 胶体粘度对涂膜的影响

采用旋转涂膜法(旋涂法)、浸渍涂膜法(浸涂法)和喷射涂膜法(喷涂法)在普通玻璃、石英玻璃以及其它衬底上涂制了大量 V_2O_5 薄膜,所得 V_2O_5 薄膜呈黄褐色且透明,与衬底间的附着性较好,厚度均匀且可控制。但是胶体粘度对涂膜性能和质量有较大的影响。

1) 溶胶粘度对涂膜的影响。因为溶胶的浓度较小(2.5%W 以下),其粘度变化范围也较小(在本实验所观察的时间内,一般小于 $0.1\sim 0.2\text{ Pa}\cdot\text{S}$),所以它对涂膜质量的影响比较小,可以很均匀地分布在各种材质的衬底上,基本上不受涂膜方法的限制,既可以采用旋涂法,又可以采用浸涂法,还可以采用喷涂法。

2) 凝胶粘度对涂膜的影响。因为凝胶的粘度及其变化范围均比较大(可以从几 $\text{Pa}\cdot\text{S}$ 到几十 $\text{Pa}\cdot\text{S}$),所以对涂膜质量有很大的影响。当凝胶的粘度较小时(如小于 $3.0\text{ Pa}\cdot\text{S}$ 时),可以很均匀地分布在各种材质的衬底上,基本上不受涂膜方法的限制,而且可以重复涂覆多层,可以选用前述 3 种方法当中的任何一种。

但是当凝胶的粘度较大(如 $3.0\text{ Pa}\cdot\text{S}$ 到几十 $\text{Pa}\cdot\text{S}$)时,则由于自身的粘滞力较大,大于使其均匀分布在衬底上的力(对于旋涂法此力为离心力,对于浸涂法和喷涂法此力为自身重力),所以不易使其均匀地分布在衬底上,也容易出现“花斑”现象,当然对于选用涂膜方法也有所限制(最好不选用喷涂法)。

从大量的涂膜实践中得出,最适宜的凝胶粘度应为 $1.0\sim 3.0\text{ Pa}\cdot\text{S}$,且当选用前述 3 种涂膜方法当中的任何一种时,均可在不同材质衬底上涂制出比较均匀的 V_2O_5 薄膜。

2.2 电阻率随温度的变化

图3为典型的 V_2O_5 薄膜电阻率随温度的变化关系。

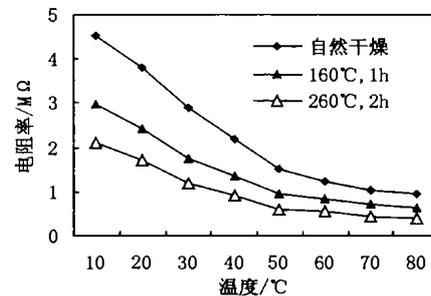


图3 烘干对薄膜电阻率的影响

从图3中可以看出:

1) 在所测量的温度范围内, V_2O_5 薄膜的电阻率随着温度的升高而降低,其变化幅度在 $28.4\sim 46.3\text{ k}\Omega/\text{C}$,符合一般半导体的电学性质。所以,此 V_2O_5 薄膜是一种对温度非常敏感的半导体薄膜。

2) 当温度在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 以下时, V_2O_5 薄膜的电阻率减小得较快;而在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时,则减小较缓慢。这是由于随着温度的升高水分逐渐失去,温度继续升高对失水速率的影响越来越小。

3) 在相同温度下,烘干后 V_2O_5 薄膜的电阻率比自然干燥的电阻率低。这是由于薄膜中含有物理水和结晶水,温度在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 以下时只能失去物理水。所以失去物理水后,薄膜的电阻率会减小^[11]。随着烘干温度的升高及烘干时间的延长, V_2O_5 薄膜的电阻率进一步减小。这主要是因为升高温度和延长烘干时间均有利于去除水分(物理水和结晶水)。另外,烘干过程中 V_2O_5 薄膜中新生成的其它一些钒化合物对其电阻率可能也会有一定影响,其影响的机理尚有待于研究。

大量的实验结果表明, V_2O_5 薄膜厚度对其表面电阻率有较大的影响。经扫描电子显微镜(SEM)测试,

V_2O_5 薄膜厚度在 $10 \sim 50 \mu m$ 。图 4 为自然干燥后 V_2O_5 薄膜厚度对电阻率的影响(烘干后与此类似)。

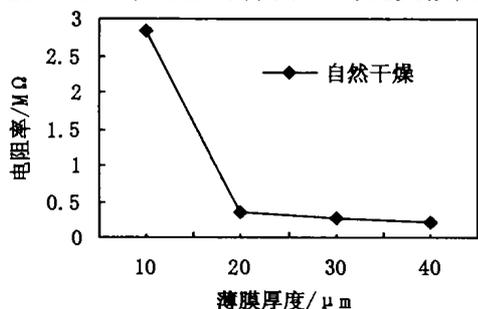


图 4 薄膜厚度对其电阻率的影响

从图 4 可以看出:随着薄膜厚度的增大,其表面电阻率总体上呈降低趋势,但当厚度小于 $20 \mu m$ 时,对电阻率的影响非常明显,而当厚度大于 $20 \mu m$ 时,对电阻率的影响已很不明显。这主要是因为薄膜厚度较小时,电子在 2 个界面之间散射作用增强,导致电阻率增加,反之薄膜厚度越大时则电阻率减小。所以在实际应用时应控制较小的薄膜厚度。

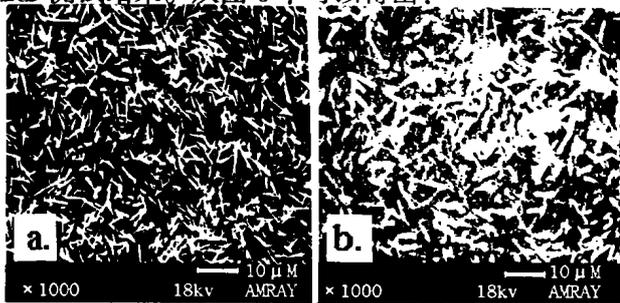
V_2O_5 薄膜厚度可由胶体浓度、粘度及涂膜次数控制。当其它条件相同时,胶体粘度越大则所涂薄膜的厚度越大,浓度越大则厚度越大,涂膜次数越多则厚度越大。否则相反。由以上分析可以得出, V_2O_5 薄膜是一种很好的热敏、湿敏半导体薄膜材料。

2.3 V_2O_5 薄膜微观形貌

图 5 为典型的 V_2O_5 薄膜微观形貌 SEM 测试结果。从图 5 中可以看出, V_2O_5 薄膜由针状颗粒组成,在衬底上呈均匀分布,且结构比较密集。其颗粒大小在径向约为 $0.5 \sim 1.0 \mu m$,长度方向约为 $3 \sim 5 \mu m$ 。自然干燥后的 V_2O_5 薄膜颗粒轮廓比较清晰,结构紧密,而经过烘干处理后则颗粒轮廓略有模糊,结构变得稀疏且尺寸有所长大。这主要是因为热处理过程中,薄膜中的 V_2O_5 分子通过热扩散而发生一部分重组和晶粒长大,并使局部区域的成份趋于相对均匀。

2.4 XRD 结果

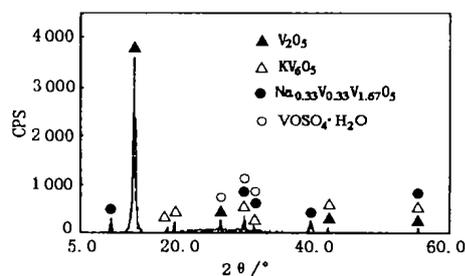
图 6 为经过自然干燥和烘干处理后 V_2O_5 薄膜的 XRD 测试结果。从图 6 中可以看出:



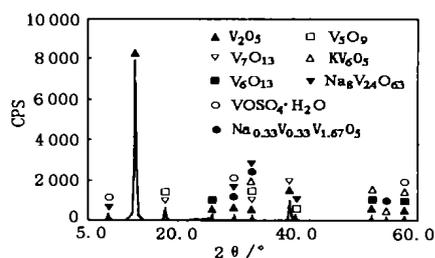
(a)自然干燥后 (b)烘干后(250 °C, 2 h)

图 5 V_2O_5 薄膜 SEM 测试结果

1) V_2O_5 衍射峰值特征非常明显,证明已经成为晶体,特别是经过烘干热处理后其特征就更加明显,衍射强度增加了近 1 倍。



(a)自然干燥后



(b)烘干后(250 °C, 2 h)

图 6 V_2O_5 薄膜 XRD 测试结果

2) V_2O_5 薄膜的主要成份为五氧化二钒,但也含有其它一些钒化合物,特别是经过烘干热处理后 V_2O_5 薄膜中又新生成了其它一些钒化合物。这些化合物主要是非分子计量钒氧化物及其钒与所含杂质形成的化合物。如 V_5O_9 , V_6O_{13} , V_7O_{13} , KV_6O_5 , $Na_{0.33}V_{0.33}V_{1.67}O_5$, $VOSO_4 \cdot H_2O$, $Na_8V_{24}O_{63}$ 等。

3 结 论

1) 以工业 V_2O_5 为原料、用无机溶胶-凝胶法可制备出 V_2O_5 溶胶和凝胶,用此溶胶和凝胶可在不同衬底上涂制出透明的、导电的半导体 V_2O_5 薄膜。

2) 胶体粘度大小对涂膜质量有较大影响。在本实验研究范围内,溶胶粘度对涂膜质量的影响比较小,但是凝胶粘度对涂膜质量有较大影响,最适宜的凝胶粘度应为 $1.0 \sim 3.0 Pa \cdot S$ 。

3) 温度、湿份对薄膜电阻率有较大影响。在所测量的温度范围内, V_2O_5 薄膜的电阻率随着温度的升高而降低,其变化幅度在 $28.4 \sim 46.3 k\Omega / ^\circ C$,但温度在 $50 ^\circ C$ 以下时电阻率降低得较快,而在 $50 ^\circ C$ 以上时则降低较缓慢;在相同温度下,烘干后的 V_2O_5 薄膜电阻率比自然干燥后的低,并随着烘干温度的升高及烘干时间的延长,电阻率会进一步降低。 V_2O_5 薄膜是一种很好的对温度和湿份都比较敏感的半导体薄膜材料。

4) V_2O_5 薄膜厚度对其表面电阻率有较大的影响,当厚度小于 $20 \mu m$ 时,对电阻率的影响比较明显,而厚

度大于 $20\ \mu\text{m}$ 时,对电阻率的影响很不明显。

5) V_2O_5 薄膜由针状 V_2O_5 颗粒组成,在衬底上呈均匀分布,且结构比较密集,其颗粒径向尺寸为 $0.5\sim 1.0\ \mu\text{m}$,长度方向为 $3.0\sim 5.0\ \mu\text{m}$,烘干处理后颗粒轮廓有所模糊、结构变得稀疏且尺寸有所长大,同时钒与一些杂质新生成了一些钒化合物。

致谢:实验研究过程中得到王万录、孙善长、张明照三位教师的帮助,在此表示感谢。

参考文献:

- [1] 梁振斌,郑顺旋,郭斯淦. 光纤传感用的 $\text{TiO}_2:\text{V}_2\text{O}_5$ 湿敏光学薄膜[J]. 仪表技术与传感器, 1977, (10): 17-19.
- [2] 王忠春,陈晓峰,李智勇,等. 溅射总压对氧化钒薄膜的结构及电致变色性质的影响[J]. 硅酸盐学报, 1999, 27(1): 28-33.
- [3] 吴广明,吴永刚,倪星元,等. V_2O_5 薄膜制备、结构及光学性质研究[J]. 功能材料, 1999, 30(4): 404-406, 413.
- [4] 吴广明,吴永刚,倪星元,等. 五氧化二钒薄膜结构与电致变色效应[J]. 太阳能学报, 1999, 20(4): 449-453.
- [5] 吴广明,吴永刚,倪星元,等. 锂离子注入对 V_2O_5 薄膜光吸收的影响[J]. 光学学报, 1999, 19(5): 640-646.
- [6] 董茂松,戴国瑞,高鼎三. 溶胶-凝胶法制备 V_2O_5 为基体的薄膜材料及其应用[J]. 功能材料, 2000, 31(3): 230-232.
- [7] 黄道鑫. 提钒炼钢[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000.
- [8] KOFFYBORG F P, BONKO F A. Optical behavior of sputter deposited vanadium pentoxide[J]. Philos Mag, 1978, B38: 357-366.
- [9] KENNEDY T N, HAKIM R, MACKENZIE J D. Optical and electrical properties of V_2O_5 thin films[J]. Mater Res Bull, 1967, (2): 193-201.
- [10] BENMOUSSA M, LBNOUELGHAZI E, BENNOUNA A, et al. Vanadium Dioxide Films Grown from Vanadium Tetra-isopoxide by Sol-Gel Process[J]. Thin Solid Films, 1995, 265: 22-25.
- [11] FUJITA Y, MIYAZAKI K, TATSUYAMA C. On the electrochromism of evaporated V_2O_5 films[J]. Jpn J Appl Phys, 1985, 24: 1028.
- [12] 黄传真,艾兴,侯志钢,等. 溶胶-凝胶法的研究和应用现状[J]. 材料导报, 1997, 11(3): 8-9, 13.
- [13] 陆松伟,侯立松,干福熹,等. 氧化钒薄膜成份及相转变的研究[J]. 硅酸盐学报, 1991, 19(2): 142-146.
- [14] OZER N. Electrochromic properties of spin-coated thin films thin[J]. Solid Films, 1997, 305: 80-83.
- [15] 尹大川,许念坎,刘正堂,等. 五氧化二钒凝胶薄膜加热过程研究[J]. 现代科技理论与应用, 1996, 663-667.
- [16] 谢希文,过梅丽. 材料科学基础[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1999. 199-200.

Preparation of V_2O_5 Semiconductor Thin Films From Industrial V_2O_5

YANG Shao-li¹, XU Chu-shao¹, CHEN Hou-Sheng², HU Zai-yong¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

2. Panzhihua Iron & Steel Research Institute, Sichuan, Panzhihua 617000, China)

Abstract: Employment Panzhihua Iron & Steel Corp. industrial V_2O_5 as material and V_2O_5 sol-gel is produced by a inorganic sol-gel method, and employment these colloid for preparation transparent semiconductor V_2O_5 thin films on different substrates. The influence of colloid viscosity on coating thin films is studied, and the influence of temperature and drying and thickness of films on resistivity is studied also. The microcosmic shape of thin films with scanning electron microscope (SEM), and its composition and change with XRD. The result is: the following colloid viscosity has greater influence on Coating films; Temperature, wet share and thickness of thin films have greater influence on resistance of thin films; V_2O_5 thin films' compositions form acicular V_2O_5 particle, it present even distribution on the substrate, and its structure is relatively dense, its particle diameter size is $0.5\sim 1.0\ \mu\text{m}$ and length size is $3.0\sim 5.0\ \mu\text{m}$. After drying handling particle outline is vague, its structure is sparse and its size grows up, at the same time, some new chemical compounds of vanadium form. V_2O_5 thin film is very sensitive to temperature and humidity, which is a good heat-sensing and humidity-sensing semiconductor film material.

Key words: V_2O_5 ; sol-gel method; thin film; resistivity

(责任编辑 陈移峰)