

退火工艺对微波等离子制备氮杂二氧化钒的影响

陈金民¹, 黄志良², 刘羽²

(1. 湄洲湾职业技术学院 化学工程系, 福建 莆田 351100; 2. 武汉工程大学 湖北省等离子体重点实验室, 武汉 430073)

摘要: 选用 V_2O_5 为前驱物, 通过在玻璃片上镀膜, 利用高纯氢作为气源、高纯氮作为掺杂物, 采用微波等离子体增强法, 在低温条件下合成了具有优良热致相变特性的氮杂二氧化钒 ($VO_{2-x}N_y$) 薄膜。经过退火工艺的处理, 采用 XRD、SEM、AFM 和相变温度测试对样品进行表征, 结果表明: 退火后 $VO_{2-x}N_y$ 薄膜的表面没有太大的变化, 但是退火后样品表面有裂纹出现, 薄膜的晶体颗粒大小呈现正态分布, 颗粒尺寸较均匀。退火有利于增加其纯度, 改善样品结晶度, 晶体尺寸长大, 并且样品的相变温度降低, 幅度约为 8 。

关键词: 微波等离子体; 氮杂二氧化钒; 退火工艺; 相变温度; 薄膜

中图分类号: TB43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-5868(2009)06-0888-05

Influence of Annealing Conditions on Properties of $VO_{2-x}N_y$ Thin Films Prepared by Microwave Plasma

CHEN Jin-min¹, HUANG Zhi-liang², LIU Yu²

(1. Department of Chemical Engineering, Meizhouwan Vocational Technology College, Putian 351100, CHN;

2. Hubei Province Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advance Materials, Wuhan Institute of Chemical Technology, Wuhan 430073, CHN)

Abstract: Using V_2O_5 as molecular precursors, high pure hydrogen as the gass supply and high pure nitrogen as adulterant, $VO_{2-x}N_y$ thin films with good thermal induced phase transition property were fabricated by synthesized at low temperature with microwave Plasma enhanced technology through coating films on glass slice. The yielded samples were characterized by X-ray Diffraction (XRD), SEM, AFM and transformation temperature test. The results show that after annealling, the surfaces of $VO_{2-x}N_y$ films do not have obvious change, while there are cracks appearing on the surfaces of the samples, the grains of thin films present normal distribution, and the dimension is quite uniform. Annealling can enhance the purity and advance the crystallinity of the thin films, meanwhile, the dimension of crystal grows up and the phase transition temperature of the samples decreases with a range of 8 .

Key words: microwave plasma; nitrogen doped $VO_{2-x}N_y$; anneal craftwork; phase transition temperature; thin films

0 引言

VO_2 是一种典型的过渡金属氧化物, 它在 68

^[1]左右发生一级相变^[2], 在相变过程中, VO_2 的电阻率、磁化率、光折射率、透射率和反射率发生了可逆突变。因此, 在智能窗材料、全息存储材料、静电涂层、激光致盲材料、红外光学调制材料、高灵敏度应变传感器、透明导电材料等^[3-13]领域, 具有广阔的应用前景, 但比室温高的相变温度仍阻碍了 VO_2 的

收稿日期: 2009-01-04.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50774055); 湖北省自然科学基金项目 (2005ABA024); 湖北省科技厅重大攻关项目 (2006AA101C45).

实际应用。

掺杂法是一种比较有前途、能有效改变 VO₂ 相变温度的方法^[14-15]。目前,掺杂的方式有两种:一是阳离子掺杂^[16-17],即钒位掺杂,有较多的报道;二是阴离子掺杂^[18],即氧位掺杂,目前研究较少。本研究提出了用微波等离子体增强法对二氧化钒进行氮杂,这是一种非常经济的新方法,对于实际应用来说具有重要的现实意义,因此对其进行工艺研究,显然是十分必要的。本文对制备氮杂二氧化钒薄膜的退火这一重要环节进行了初步的工艺研究。

试验表明,各阶段的退火工艺参数的控制对于薄膜最后的结构和性能起到重要的作用,只有严格控制退火工艺,才能获得具有优良热致相变特性的氮杂二氧化钒(VO_{2-x}N_y)薄膜。

1 实验

1.1 原料及设备

实验所用分析纯 V₂O₅ 为湘中地质研究所生产, H₂ 为高纯氢(99.999%), N₂ 为高纯氮(99.999%), 氮杂二氧化钒的合成装置为实验室自制的微波等离子体装置,其主体部分如图 1 所示。

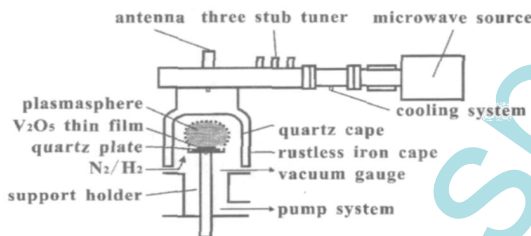


图 1 微波等离子体装置示意图

1.2 氮杂二氧化钒薄膜的制备

采用热溶胶法制备 V₂O₅ 薄膜。将 V₂O₅ 薄膜放入微波等离子体反应器腔体内基架的石英片上,进行等离子体增强法氮杂二氧化钒的合成,调整反应条件:氮气和氢气的通入流量比,微波输入功率,腔体内气压,反应时间,制备得到系列的 VO_{2-x}N_y 薄膜。本实验未采用任何其他的辅助加热装置,实验的反应温度是由微波的输入功率所产生的。

1.3 氮杂二氧化钒薄膜的结构表征及相变温度测试装置

利用日本岛津公司生产的 XD-5A XRD 衍射仪 JSM-5510LV 型扫描电子显微镜和广州中科院生产的本原 CSPM4000 的原子力显微镜对合成的氮杂二氧化钒进行了结构研究,氮杂二氧化钒的相

变温度性能测试采用实验室自制的相变温度测试仪器,其主体部分如图 2 所示。

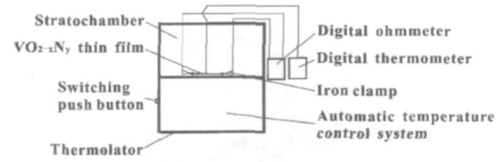


图 2 相变温度测试装置示意图

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 衍射表征

钒的氧化物有 V₂O₅、VO₂ 等 13 种不同的相。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,所以要想制得具有良好热致相变性能的 VO_{2-x}N_y 薄膜,就必须控制好退火温度、退火时间和气氛。在一定的条件下退火,可以使其结晶度、相变温度等发生较大的变化。本实验的退火是在空气介质下于马弗炉中进行。将薄膜样品置于坩埚中,升温速度为 10 /min,当温度到达实验目标温度时,根据要求保温一段时间,断开电源,自然降温到室温。

图 3 示出了 V₂O₅ 薄膜退火前后的 XRD 衍射图谱。V₂O₅ 薄膜未处理前的退火处理工艺可以增强 V₂O₅ 薄膜与玻璃片之间的作用力,避免在微波等离子处理样品的过程中,使薄膜起皮,因此该退火工艺是一个比较重要的工艺过程。从图 3(a) 可以看出,未退火时,薄膜的衍射图谱几乎为一条直线,没有任何的特征衍射峰,样品呈无定形态,无结晶态或只有极少量的晶体状态,以至于无法在衍射图谱中得到有效的体现;从图 3(b) 可以看见,经过在 200 退火 1 h 后,薄膜已经呈明显的结晶态,虽然衍射峰比较宽,结晶度较低,颗粒尺寸较小。从图 3(b) 还可以看到,在 20 附近的衍射峰作为 V₂O₅ 的特征峰很弱,而在 24 附近的衍射峰最强,这说明薄膜中不是单一的纯 V₂O₅,而是 V₂O₅ 以及其他的低价的钒的氧化物组成的。由于退火的过程是在空气的介质下进行的,而且温度较低,并不会引起 V₂O₅ 的缺氧,这说明了在制备 V₂O₅ 的过程中,由于 V₂O₅ 粉体的煅烧,发生了 V₂O₅ 粉体的分解反应,失去了部分的氧,使得所得到的胶体为 V₂O₅ 和其他低价钒氧化物的混合胶体。对照 JCPDS 卡片,24 附近的衍射峰为 V₃O₇ 或 V₂O₃ 的衍射峰,31 附近的衍射峰为 VO₂ 的衍射峰,而 40 附近的衍射峰则近似为 V₃O₇ 的衍

射峰,该衍射峰相对于其他几个衍射峰较为宽化,可能是几种低价的钒氧化物叠加的原因。

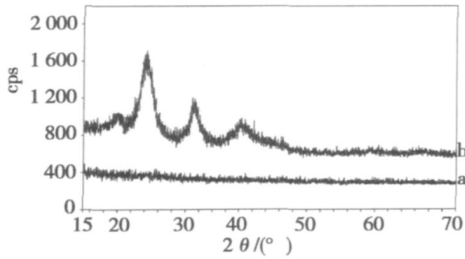


图3 V₂O₅薄膜的 XRD 衍射图谱(a. 未退火;b. 200 °C 退火 1 h)

图 4 示出了 VO_{2-x}N_y薄膜退火前后的 XRD 衍射图谱,对照 JCPDS(42 - 0876) 和文献[19-21]知,所得产品主晶相为多晶的 VO_{2-x}N_y,其他产物含量较少。图 4(a) 为退火前的 XRD 衍射图,可以看出薄膜的衍射峰强较弱,峰形比较宽化,合成的薄膜结晶度较低,晶体尺寸较小,并且含有少量的 VO_{1.87}。图 4(b) 为该薄膜样品在 350 °C 退火 1 h 后的 XRD 衍射图,可以看出 VO_{2-x}N_y薄膜退火后的晶相没有发生很大的变化,但衍射峰尖锐,半峰宽明显减小,原来的 VO_{1.87} 晶相没有在衍射图谱中出现,说明薄膜中含 VO_{1.87} 的量很少,或者是没有,这可能是因为在 350 °C 的空气介质下进行,使得 VO_{1.87} 被氧化,变成 VO₂,并且朝着 (220) 晶面优势生长。结果表明:退火有利于 VO_{2-x}N_y薄膜的形成,增加薄膜的纯度,有利于晶体的生长,结晶度得到改善,晶体颗粒长大。

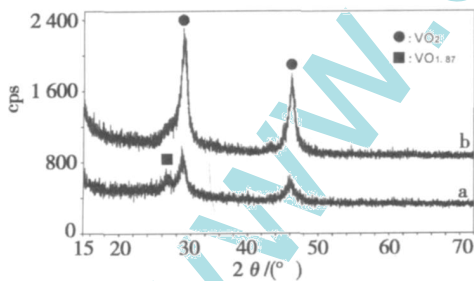


图4 VO_{2-x}N_y薄膜的 XRD 衍射图谱 (a. 未退火;b. 350 °C 退火 1 h)

2.2 样品的 SEM 衍射表征

图 5 示出了 VO_{2-x}N_y薄膜退火前后的 SEM 图谱^[22]。图 5(a) 为退火前的 SEM 图谱,从图中可以看到,薄膜的表面高度平整,未见明显的凹凸,颗粒尺寸较小,未见明显的颗粒存在;图 5(b) 为该薄膜样品经 350 °C 退火 1 h 后的 SEM 图谱,薄膜的表面

没有出现较大的变化,但是有裂纹出现,这可能是因为在退火的过程中,颗粒开始长大,形成了较大的应力,导致薄膜出现裂纹。

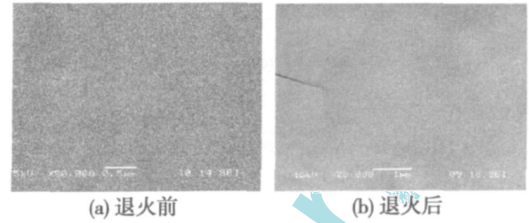
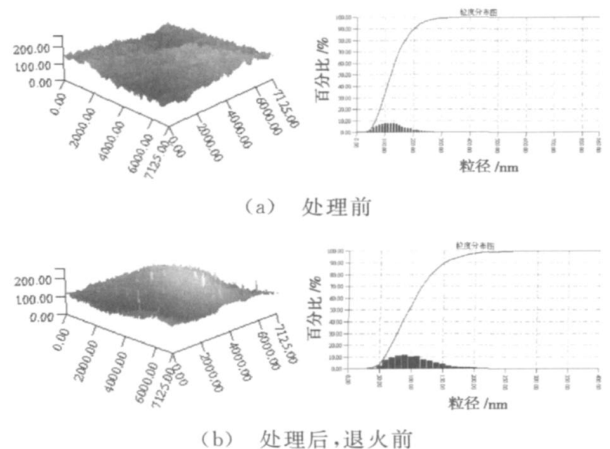


图5 VO_{2-x}N_y薄膜的 SEM 图谱

2.3 样品的 AFM 衍射表征

我们用原子力显微镜分别对薄膜在用微波等离子处理前、处理后且未退火,和处理后再退火的表面形貌进行了观察。图 6 是用原子力显微镜观察到的薄膜的表面形貌图和粒度分布图^[23-27],薄膜的晶体颗粒尺寸呈现正态分布,颗粒尺寸较均匀。可以看出,在未处理时,薄膜的表面比较均匀,颗粒的平均尺寸约为 127 nm,如图 6(a) 所示;当薄膜通过等离子氮杂以后,薄膜的表面更加均匀,表面平整度高,颗粒的平均尺寸 92 nm,如图 6(b) 所示。颗粒尺寸明显减小,这是由于在等离子合成时,由 V₂O₅ 氮杂还原成 VO₂,晶型由原来 V₂O₅ 的斜方晶系转变为氮杂二氧化钒薄膜的单斜晶系,离子进行重新排列,因此颗粒尺寸较小;氮杂二氧化钒薄膜样品退火后的 AFM 表面行貌图如图 6(c) 所示,可以看见,通过退火,颗粒明显长大,颗粒尺寸约为 146 nm,表面比未退火粗糙,并且有柱状的颗粒,可以推测出,颗粒朝着某个晶面优势生长,这与 XRD 衍射所得的结果薄膜的晶体有晶面 (220) 优势生长的结论相吻合。而且从图 6 的粒度分布图可以知道,薄膜的晶体颗粒大小呈现正态分布,颗粒尺寸较均匀。



(a) 处理前

(b) 处理后,退火前

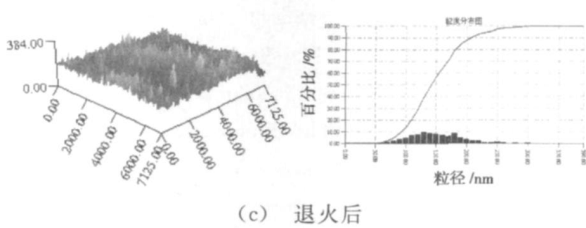


图6 不同处理样品的AFM表面形貌图

2.4 样品的相变温度测试表征

VO₂从低温的半导体相变为高温的金属相,两相的鉴别可用薄膜的电阻随温度的变化关系来确定。本文参考 G. Garry 等人^[28-31]的方法,以环境温度的变化为横坐标,对电阻取对数作为纵坐标,绘出了薄膜退火前后的相变回滞曲线,结果如图7所示。退火前的薄膜的相变温度约为55,而退火后的薄膜的相变温度约为47,相变温度降低了约8,相变前后的相变数量级并没有太大变化,但电阻比退火前有明显减小,从原子力形貌图得知,其主要原因是退火使晶体颗粒长大,减小了晶界总面积,降低了界面电阻,使薄膜的总电阻减小,所以退火有利于降低VO_{2-x}N_y薄膜的相变温度。

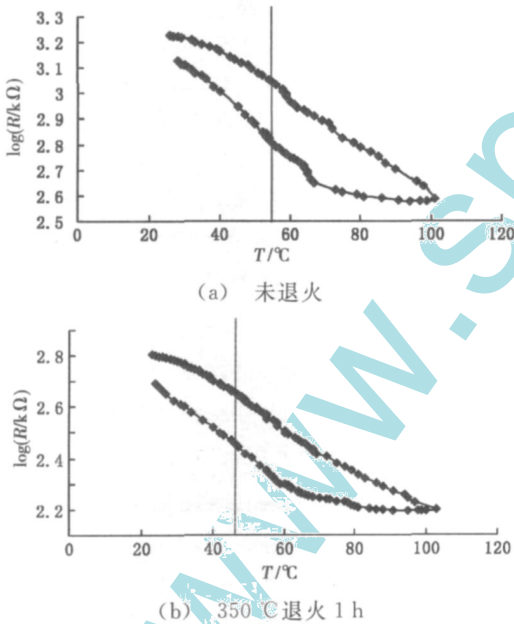


图7 VO_{2-x}N_y薄膜的相变温度回滞曲线

3 结论

(1) V₂O₅薄膜经200下退火1h的处理后可以避免在微波等离子处理过程中出现薄膜起皮,且样品由原来的无定形变成具有一定结晶度的样品;微波等离子处理后的样品在350退火1h,有利于

VO_{2-x}N_y薄膜的形成,增加其纯度,改善样品结晶度,晶体颗粒长大,并且颗粒朝着(220)晶面优势生长。

(2)通过SEM表征可知,退火前后VO_{2-x}N_y薄膜的表面没有太大的变化,但是因为退火形成了应力,退火后样品有裂纹出现。

(3)通过AFM表征可知,薄膜的晶体颗粒大小呈现正态分布,颗粒尺寸较均匀。在未处理前,薄膜的表面比较均匀,氮杂处理以后,薄膜的表面更加均匀,颗粒尺寸明显减小,通过在350退火1h,颗粒明显长大,表面粗糙,并且有柱状的颗粒存在,颗粒朝着(220)晶面优势生长相一致。

(4)微波等离子处理后的样品在350退火1h,有利于降低样品的相变温度,下降幅度约为8。

参考文献:

- [1] Morin FJ. Oxide which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature[J]. Phys. Review Lett., 1959, 3: 34-36.
- [2] Hubert J, Francis P, Denis V. Vanadium oxide films for optical switching and detection[J]. Opt. Eng., 1993, 32: 2092-2099.
- [3] 付伟.对致盲激光的防护技术[J].光电对抗与无源干扰, 1994(4): 33-37.
- [4] Glen A, Nyberg, Buhnnan R. Preparation and optical properties of reactively evaporated VO₂ thin films[J]. J. Vac. Technol., 1984, A2(2): 301-302.
- [5] GaIperin V L, Khakhaev I A. Optical memory device based on vanadium dioxide film and a fast thermocooler [J]. Proc. SPIE, 1996, 2969: 270-273.
- [6] Tang F, Gan F, Zhu C. Dye-doped optical storage films prepared by the sol-gel process[J]. Proc. SPIE, 1994, 2288: 350-355.
- [7] Grenishin A S, Kiselev V M, Krutova L I, et al. Crystalline passive shutter for iodine lasers[J]. Proc. SPIE, 1994, 2095: 180-183.
- [8] Blodgett D W, Elko M J, McNally P J, et al. Improved vanadium dioxide-based infrared spatial light modulator[J]. Proc. SPIE, 1994, 2223: 63-74.
- [9] 徐时清,赵康,魏建峰,等.二氧化钒超细粉末的制备技术及进展[J].稀有金属, 2001, 25(5): 360-363.
- [10] Kavanagh KL, Nagub H M. The preparation and characterization of VO₂ thick films[J]. Thin Solid Films, 1982, 91: 231-240.
- [11] Balber I S. High contrast optical storage in VO₂ films [J]. J. Appl. Phys., 1975, 46(5): 2111-2118.

- [12] Hale C C H, Orr J S, Gordon H, et al. Deposition and characterization of sputtered vanadium dioxide films[J]. Proc. SPIE, 1990, 1270: 222-234.
- [13] Roach W K, Balber J. Optical induction and detection of phase transition in VO₂ [J]. Solid State Commum., 1971, 19: 551-555.
- [14] Jin P, Nakao S, Tanemura S. Tungsten doping into vanadium dioxide thermochromic films by high-energy ion implantation and thermal annealing [J]. Thin Solid Films, 1998, 324(12): 151-158.
- [15] Muraoka Y, Ueda Y, Hiroi Z. Large modification of the metal-insulator transition temperature in strained VO₂ films grown on TiO₂ substrates[J]. J. Phys. Chem. Solids, 2002, 63(6): 965-967.
- [16] Lawton S A, Theby E A. Effect of tungsten and molybdenum doping on the semiconductor-metallic transition in vanadium dioxide produce by evaporation decomposition of solution and hydrogen reduction[J]. J. Am. Ceram. Soc., 1995, 78(1): 238-240.
- [17] Lu S W, Can F X. Synthesis and phase transition of Cu²⁺ ion doped VO₂ thin film [J]. J. Mat. Sci. Lett., 1996, 15: 856-857.
- [18] Burkhardt W, Christmann T, Franke S, et al. Tungsten and fluorine co-doping of films [J]. Thin Solid Films, 2002, 402: 226-231.
- [19] Schlag H J. New sputter process for VO₂ thin films and examination with MIS Elements and C-V-measurements[J]. Thin Solid Films, 2000, 366: 28.
- [20] Shishkin N Y, Komarov A A. Doped vanadium oxides phase transitions vapors influence [J]. Sensors and Actuators B, 2005, 108: 113-118.
- [21] Pan Mei, Liu Jie, Zhong Hongmei, et al. Raman study of the phase transition in VO₂ thin films[J]. J. Crystal Growth, 2004, 268: 178-183.
- [22] 周雪峰, 钱清华. 溶胶凝胶法制备平整 TiO₂ 薄膜及其表征[J]. 南京工业大学学报, 2006, 28(1): 22-28.
- [23] Chang Y J, Koo C H, Yang J S, et al. Phase coexistence in the metal-insulator transition of a VO₂ thin film[J]. Thin Solid Films, 2005, 486: 46-49.
- [24] Liu H, Lysenko S, Rua A, et al. Emission quenching by electron screening in VO₂ thin films[J]. J. Luminescence, 2006, 119/120: 388-394.
- [25] Gang Xu, Ping Jin, Masato T, et al. Thickness dependence of optical properties of VO₂ thin films epitaxially grown on sapphire (0001) [J]. Appl. Surface Science, 2005, 244: 449-452.
- [26] 许旻, 崔敬忠. 微测热辐射计氧化钒薄膜工艺研究[J]. 红外与毫米波学报, 2003, 22(6): 419-422.
- [27] Pan Mei, Zhong Hongmei. Properties of VO₂ thin film prepared with precursor VO(acac)₂ [J]. J. Crystal Growth, 2004, 265: 121-126.
- [28] Garry G, Durand O, Lordereau A. Structural, electrical and optical properties of pulsed laser deposited VO₂ thin films on R- and C- sapphire planes [J]. Thin Solid Films, 2004, 454: 427-430.
- [29] Yin Dachuan, Xu Niankan, Zhang Jingyu, et al. High quality vanadium dioxide films prepared by an inorganic sol-gel method [J]. Materials Research Bulletin, 1996, 34(2): 335-340.
- [30] Chen Sihai, Ma Hong. Optical switch based on vanadium dioxide thin films[J]. Infrared Physics & Technology, 2004, 45(44): 239-242.
- [31] Muraoka Y, amauchi T Y. Efficient photocarrier injection in a transition metal oxide heterostructure [J]. J. Phys. Condens Matter, 2002, 14: 757-763.

作者简介:

陈金民(1981 -),男,福建莆田人,硕士,助教,主要从事功能材料及其结构性能测试研究。

E-mail: chenjinmin001 @21cn.com

(上接第 887 页)

参考文献:

- [1] 陈世哲, 刘国栋, 胡涛, 等. IC 芯片视觉检测中快速图像匹配定位[J]. 光电子·激光, 2005, 16(11): 1346-1349.
- [2] 边肇祺. 模式识别[M]. 第二版. 北京: 清华大学出版社, 2000.
- [3] 苏芳, 洪文, 毛士艺. 贝叶斯融合在 SAR 图像分类中的应用[J]. 电子学报, 2003, 31(7): 1107-1101.
- [4] Raudys S J, Jain A K. Small sample size effects in statistical pattern recognition: recommendations for practitioners[J]. IEEE Trans. on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 1991, 13(3): 252-264.
- [5] 邢藏菊, 曲延锋, 王守觉. 静态灰度图像中的人脸快速检测[J]. 计算机辅助设计与图形学学报, 2002, 14(5): 401-403.

作者简介:

孙梁(1979 -),男,博士研究生,主要研究方向为机器视觉和人工智能。

E-mail: sunliang @china.com