微波等离子体增强法合成氮杂二氧化钒

陈金民, 黄志良, 刘 羽, 王升高

(武汉工程大学湖北省等离子体重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘 要: 选用 V_2O_5 为前驱物, 通过在玻璃片上镀膜, 利用高纯氢和高纯氮作为气源, 采用微波等离子体增强法, 在低温条件下合成了氮杂二氧化钒($VO_{2-x}N_y$)样品。通过 XRD 表征了样品的成分, 结果表明: 合成的样品为氮杂二氧化钒, 样品的结晶度较低, 颗粒尺寸较小; 相变温度测试结果表明: 通过氮掺杂可以有效降低二氧化钒薄膜的相变温度, 目前最低可以降低至 42 ℃。

关键词: 微波等离子体增强; 氮杂 $VO_{2-x}N_y$; 薄膜; 相变温度

中图分类号: TB43, 0614. 51+1 文献标识码: A 文章编号: 1004-7638(2007)02--

Synthesizing $VO_{2-x}N_y$ Thin Films by Microwave Plasma Enhanced Processes

Chen Jinmin, Huang Zhiliang, Liu Yu, Wang Shenggao

(Hubei Province Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advance Materials, Wuhan Institute of Chemical Technology, Wuhan 430074, Hubei, China)

Abstract: According to the character of VO_2 taking phase transition at near 68 ℃, using the mixture gas of high pure hydrogen and high pure nitrogen as precursor, $VO_{2-x}N_y$ thin films are synthesized at low temperature by microwave plasma enhanced procesesses using V_2O_5 as molecular precursors through coating film on glass slice. The components of synthesized samples are characterized by X-ray diffraction (XRD), the X-ray diffraction pattern indicates that the synthesized samples are nitrogen doped $VO_{2-x}N_y$, the crystallinity of synthesized sample is low and the particle size is small. The measurement of phase transition temperature indicates that the phase transition temperature of $VO_{2-x}N_y$ thin films is dropped due to doped nitrogen, the lowest phase transition temperature is 42 ℃.

Key words: microwave plasma enhanced; nitrogen doped $VO_{2-x}N_y$; thin film; phase transition temperatuee

0 引言

自 20 世纪 50 年代末, 贝尔实验室的 Morin[1] 首次报道了钒和钛氧化物具有半导体-金属相变特性以来, 人们纷纷对 VO_2 的结构与性能进行了分析研究。研究发现 VO_2 在 68 ℃左右发生一级相变[2], 温度高于 340 K 时, VO_2 具有四方金红石结构, 空间群为"P42/mnm"; 确认温度低于 340 K 时, VO_2 则具有单斜结构, 空间群为"P21/C"。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。

VO_2 的相变温度在 68 ℃左右, 其相变温度是所有具备 MIT 特性的钒和钛氧化物中最接近室温的, 但此相变温度仍然大大阻碍了 VO_2 的应用。到目

收稿日期: 2006-09-30

基金项目: 湖北省自然科学基金(2005ABA024), 湖北省科技厅重大攻关项目(2006AA101C45)。

作者简介: 陈金民(1981—), 男, 福建莆田人, 硕士研究生, 主要从事功能材料及其结构性能测试研究。

前为止, 人们还没有找到一种切实可行的办法来满足商业应用的需要。研究表明外延型的 VO_2 是一种在非掺杂情况下有效降低相变温度的方法[3]。

掺杂法是一种比较有前途、能有效改变 VO_2 相变温度的方法[4,5]。目前, 掺杂的方式有两种, 一是阳离子掺杂[6,7], 即钒位掺杂, 有较多的报道; 二是阴离子掺杂, 即氧位掺杂, 目前研究的较少。国内、外掺杂 VO_2 的制备方法主要有[6~9]: 溶胶- 凝胶掺杂法、水热合成掺杂法、溅射掺杂法、金属有机化合物气相沉积掺杂法、脉冲激光沉积工艺、无机溶胶-凝胶掺杂法等, 但是以上各种方法都有其各自的缺点。本研究在参考大量文献[4~9]的基础上, 提出了用微波等离子体增强法这一新思路对二氧化钒进行氮杂, 并对其结构和性能进行了表征。研究认为氮掺杂可以有效降低 VO_2 的相变温度, 拓宽其实际应用范围。此外, 该法具有操作简便, 原料价格低廉, 反应时间短, 能耗低, 反应参数可控性强, 可重复性高, 产品稳定性好等特性。

1　实验部分

1.1　原料及设备

实验所用的分析纯 V_2O_5 为湘中地质研究所生产, H_2 为高纯氢(99.999%), N_2 为高纯氮(99.999%), 台式匀胶机型号为 KW- 4A, 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。

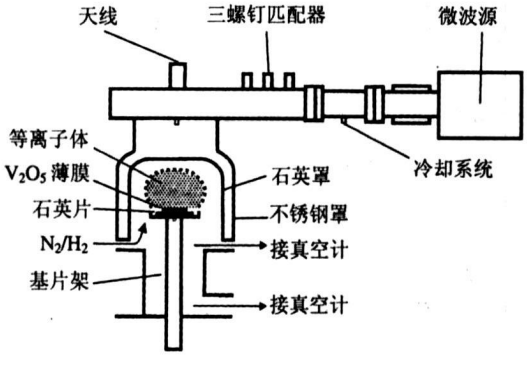

图 1　微波等离子体装置示意

Fig. 1　Schematic of the microwave plasma apparatus

1.2　$VO_{2-x}N_y$ 薄膜的制备

称取定量分析纯 V_2O_5 粉末放入坩埚, 置于马弗炉中在空气介质下加热至 900 ℃熔融, 保温 15 min 后, 迅速将熔融的氧化钒溶液倒入一定量剧烈搅拌的去离子水中急冷, 剧烈搅拌一段时间, 直至形成 V_2O_5 溶胶。使用台式匀胶机, 采用旋涂法, 在用 75% 的酒精和去离子水多次浸泡洗涤过的玻璃片上镀上已经制好的 V_2O_5 溶胶, 在通风处自然吹干, 即可以得到 V_2O_5 薄膜。将所制的 V_2O_5 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, 合成条件为: 氮气和氢气的通入流量分别为 0~ 30 mL/ min (标准状态下) 和 30 mL/ min (标准状态下), 微波输入功率为 200 W, 腔体内气压为 1.5 kPa, 反应时间为 20 min。经测试, 在上述条件下, 最后氮杂二氧化钒的合成温度约在 200 ℃。

1.3　$VO_{2-x}N_y$ 薄膜的结构及性能表征装置

利用日本公司生产的 XD- 5A XRD 衍射仪对氮杂二氧化钒薄膜进行了结构研究, 电压为 30 kV, 电流为 30 mA, 氮杂二氧化钒薄膜的相变温度性能测试为本实验室自制的相变温度测试装置, 其主体部分如图 2 所示。

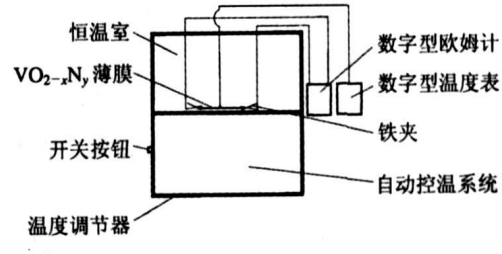

图 2　相变温度测试装置示意

Fig. 2　Schematic of the phase transitions temperature measurement apparatus

2　实验结果及 $VO_{2-x}N_y$ 薄膜氮掺杂相变

图 3 示出了合成的氮杂二氧化钒薄膜 XRD 衍射图谱, 从图 3 可知, 最强峰的位置 2θ 为 29.1°, 对照 JCPDF 标准卡片, 为二氧化钒的特征峰位置, 未见其他钒氧化物的特征峰出现, 其他产物含量较少, 合成的产物为氮杂二氧化钒。衍射峰出现宽化, 说明样品的结晶度较低, 晶粒尺寸较小。结晶度较低的主要原因可能有以下四个方面: 一是在制备 V_2O_5 热溶胶的时候采用急冷来制备, 使得 V_2O_5 晶体未能获得足够的能量来生长, 有一部分还处在无定形态, 颗粒的尺寸都比较小, 使得在此基础上合成的氮杂二氧化钒薄膜的颗粒粒径也比较小; 二是由于在等

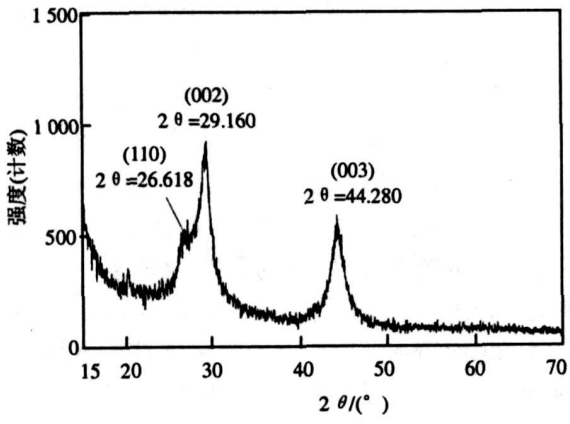

图 3 $VO_{2-x}N_y$ 薄膜的 XRD 衍射图谱

Fig. 3 The XRD spectra of $VO_{2-x}N_y$ thin film

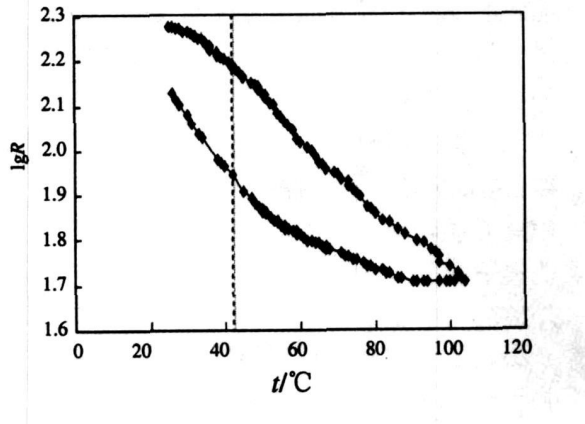

图 4 $VO_{2-x}N_y$ 薄膜的相变回滞曲线(电阻 R 的单位为 kΩ)

Fig. 4 Phase transition hysteresis loop of $V_{0.98}W_{0.02}O_{2-x}N_y$ thin films

离子合成时, 由 V_2O_5 氮杂还原成 VO_2, 晶型由原来 V_2O_5 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, 结晶度较低; 三是反应在约 200 ℃的条件下进行, 未能使薄膜在其合适的结晶温度下进行结晶, 故合成的 $VO_{2-x}N_y$ 薄膜结晶度较低, 晶体尺寸较小; 四是反应的时间很短, 一定程度抑制了氮杂二氧化钒晶体的生长。

根据 VO_2 在相变时会发生电阻率突变这一性质, 本实验采用自制的相变温度测试仪器对样品的电阻随温度变化而突变的特性进行表征, 如图 2 所示, 即用数显温度表和数显电阻表测量随环境温度变化而变化的二氧化钒薄膜的电阻值, 数据使用数码相机采集。首先将薄膜样品放入相变温度测试仪的恒温室中心样品架上, 将其固定在样品架中心, 将数显电阻表的导电铁夹固定在薄膜两端的刻度位置, 同时将数显温度表的热电偶固定接触在薄膜表面中心处, 打开数显温度表和数显电阻表, 开始计数, 打开升温设备, 以 5 ℃/min 的升温速度加热, 测量随环境温度变化的电阻变化, 采集数据, 升温致电阻变化趋于平衡, 关闭升温设备, 自然降温, 继续采集数据, 当温度降为室温即停止测试实验。以环境温度的变化为横坐标, 对电阻取对数作为纵坐标, 做出了样品的相变温度曲线, 如图 4 所示。从图 4 可知, 随着氮离子掺杂入薄膜晶格, 可以有效降低氮杂二氧化钒薄膜的相变温度, 显示出明显的热致相变特性。由晶体学可以知道, 在单斜相中钒离子沿 c 轴形成 $V^{4+}-V^{4+}$ 同极结合而显示半导体性, 在相变时具有(MIT) 特性, 而当部分氮离子取代了二氧化钒中的氧离子, 破坏了二氧化钒中原来存在的 $V^{4+}-V^{4+}$ 同极结合平衡, 且伴随 $V^{4+}-V^{4+}$ 同极结合的减少, VO_2 的半导体相变得不稳定, 从而使得所得的氮杂二氧化钒薄膜相变温度降低。目前相变温度最低可降至 42 ℃, 比 VO_2 的相变温度降低了约 26 ℃, 已经接近室温, 拓展了 VO_2 的实际应用范围。改变微波等离子增强法实验参数, 样品的相变温度可能进一步降低, 这将在下一阶段继续研究。

3 结语

以 V_2O_5 为前驱物, 采用微波等离子体增强法, 通过控制反应参数, 在约 200 ℃的温度条件下成功合成了氮杂二氧化钒薄膜($VO_{2-x}N_y$), 样品的结晶度较低, 颗粒尺寸较小。随着氮离子掺入薄膜晶格, 有效地降低了 VO_2 的相变温度, 目前最低可以降至 42 ℃, 已经接近室温, 拓宽了其应用范围。优化工艺参数, 进一步降低 $VO_{2-x}N_y$ 的相变温度, 将是下步研究目标。

参考文献:

[1] Morin F J. Oxide Which Show a Metal- to- Insulator Transition at the Neel Temperature [J]. Phys Review Leter, 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] Jin P, Yoshimura K, Tanemura S. Dependence of Microstructure and Thermochromism on Substrate- temperature for Sputter- Deposited VO_2 Epitxial Film [J]. J Vac. Sci. Technol. A- Vacuum Suf Films, 1997, 15(3): 1113- 1117.

(下转第 26 页)

析出铁素体,提高铁素体相变的形核率,因此对于这些粒子,还能起到诱导晶内铁素体形核,提高奥氏体/铁素体相变比率[3],细化铁素体晶粒的作用。而在铁素体中弥散析出的 V(C, N)粒子则进一步起到析出强化作用,在两类粒子对晶粒细化和析出强化的贡献下,CSP 带钢可能因此而获得良好的强度和韧性水平以及细小的晶粒度尺寸,最终获得优良的综合性能。

3 结论

V-N 微合金化 CSP 带钢生产时,连铸坯中首先析出的是 TiN 颗粒。在铸坯冷却过程中,V 开始从钢中析出,由于动力学和热力学原因,V(C, N)优先以 TiN 粒子为核心析出,也有部分 V(C, N)粒子不依附 TiN 而单独形核析出,但尺寸比复合粒子小一些。进入均热炉后,铸坯中大部分单独形核的 V(C, N)粒子重新溶解于钢中,一些没有溶解的 V(C, N)粒子开始长大。而均热使(Ti, V)(C, N)粒子中的外层 V 溶解,整个复合粒子的 V 含量降低,颗粒尺寸有所减小。连轧过程也会发生 V(C, N)粒子析出,而模拟卷曲过程则发现在铁素体中的 V(C, N)粒子弥散析出的情况。

参考文献:

[1] Liu Qinyou, Mao Xinpin, Lin zhengyuan, Yang Caifu. Study of Metallurgical Characteristics of V-N Microalloyed CSP, Strips [A]. National Engineering Research Center for Advanced Steel Technology. 2005 Symposium on Product and Process of Thin Slab Casting and Rolling [C]. Yangzhou, China, Apr. 2005. 65-71.
(刘清友,毛新平,林振源,杨才福. CSP 流程 VN 微合金钢冶金学特征研究[A]. 先进钢铁材料技术国家工程研究中心. 2005 年薄板坯连铸连轧品种与工艺技术研讨会论文集[C]. 扬州,2005. 65-71.)

[2] Mills A R, Thewlis G, Whiteman J A. Nature of Inclusions in Steel Weld Metals and Their Influence on Formation of Acicular Ferrite [J]. Mater. Sci. Technol., 1987, 3: 1051-1061.

[3] Lagneborg R, Siwecki T, Zajac S, *et al*. The Role of Vanadium in Microalloyed Steels[J]. Scandinavian Journal of Metallurgy, 1999, 28: 186-241.

编辑 杨冬梅

(上接第 8 页)

[4] 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.

[5] Muraoka Y, Ueda Y, Hiroi Z. Large Modification of the Metalinsulator Transition Temperature in Strained VO_2 Films Grown on TiO_2 Substrates[J]. J. Phys. Chem. Solids, 2002, 63(6): 965-967.

[6] Stanley A Lawton, Edward A Theby. 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.

[7] Lu S W, Can F X. Synthesis and Phase Transition of Cu^{2+} Ion Doped VO_2 Thin Film[J]. J. Mat. Sci. Lett, 1996, 15: 856.

[8] Burkhardt W, Christmann T, Franke S, *et al*. Tungsten and Fluorine Co-doping of Films[J]. Thin Solid Films, 2002, 402: 226-231.

[9] Xu Shiqing, Ma Hongping, Dai Shixun, *et al*. Switching Properties and Phase Transition Mechanism of Mo^{6+}-doped Vanadium Dioxide Thin Film[J]. Chin. Phys. Lett, 2003, 20(1): 148-150.

编辑 余文华

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net