

复合掺杂 VO₂ (M) 的实验设计及光电特性研究

毕爱红, 朱金华, 李定国, 文庆珍
(海军工程大学理学院, 湖北 武汉 430033)

摘要:以 V₂O₅、钨酸铵、钼酸铵和草酸为原料, 采用高温热解前驱体的方法制备了复合掺杂 W⁶⁺ 和 Mo⁶⁺ 的 M 型 VO₂ 粉体。采用均匀设计 U₇(7²) 考察了钨酸铵和钼酸铵的加入量与产物的相变温度之间的关系, 建立了数学模型并进行了回归分析。结果表明钨和钼全部以离子形式进入了 VO₂ 的晶格, 热分解产物具有良好的光电开关性能。

关键词: VO₂; 复合掺杂; 均匀设计; 相变温度; 光电特性

中图分类号: TB381; O614.511

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)10-0053-03

Experimental design and electrophoto properties of co-doped VO₂ (M) powders

BI Ai-hong, ZHU Jin-hua, LI Ding-guo, WEN Qing-zhen

(College of Science, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China)

Abstract: By thermal decomposition with N₂ as protective atmosphere, the co-doped VO₂ powders doped with Mo⁶⁺ and W⁶⁺ ions are prepared from the precursor using V₂O₅, (NH₄)₆W₇O₂₄·6H₂O, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O and oxalic acid as sources. The relationships between the contents of (NH₄)₆W₇O₂₄·6H₂O and (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O and the value of phase transition temperature are analyzed by uniform design U₇(7²). Mathematical model is established and regression analysis is done. The XRD results show that the ions of W⁶⁺ and Mo⁶⁺ incorporate into the VO₂ framework and the electro-optical switch properties of the co-doped VO₂ powders are good.

Key words: VO₂; co-doped; uniform design; phase transition temperature; electro-optical properties

VO₂ 是一种在 68℃ 附近具有相变功能的氧化物, 在约 68℃ 时由低温的半导体、类似 MoO₂ 构型的畸变金红石型结构单斜相迅速转变到高温状态的金属、金红石型结构四方相^[1-4]。在发生相变时光学特性发生突变, 温度高于相变点时, 呈金属态, 可见区域保持透明, 红外区域高反射, 太阳辐射的红外部分被遮挡在室外, 对红外线的透过率小; 温度低于相变点时, 呈半导体态, 从可见到红外中等程度透明, 允许大部分的太阳辐射(包括可见光和红外部分)进入室内, 透过率大, 而且这种变化是可逆的^[5-8]。但 68℃ 的相变温度对于实际应用还是太高, 如何降低相变温度到室温是大家关心的一个问题, 有关资料显示降低相变温度最直接的办法就是掺杂。目前大多数制备掺杂的 VO₂ 的方法都是单掺杂, 即只掺杂钨或者钼, 关于同时掺杂 2 种元素的报道很少。范樵乔、黄维刚等^[9-10]公开了一种复合掺杂二氧化钒纳米粉体材料的制备方法, 同时掺杂了一种金属元素(Mo 或 W)和一种非金属元素(F)。笔者在前期工作的基础上制备了一种同时掺杂 2 种金属元素的复合掺杂的 VO₂ 粉体, 并利用均匀设计的方法得到了钨酸铵和钼酸铵的掺杂量与相变温度之间的

关系。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

V₂O₅、钨酸铵、钼酸铵、草酸均为分析纯。武汉亚华电炉有限公司 SK2-2-10 型管式电炉及配套设备; 日本 RIGAKU D/MAX-RB 转靶 X 射线衍射仪(XRD), Cu 靶; 美国 Thermo Nicolet 公司 Nexus 型傅里叶变换红外光谱仪(测定相变光开关特性); 自制的电阻温度测试仪(测定相变电开关特性)。

1.2 实验方法

按比例将 V₂O₅、钨酸铵、钼酸铵和草酸混合加入到一定量的去离子水中, 于 60℃ 下进行搅拌反应, 直到生成宝蓝色的澄清溶液后, 将溶液转入 80℃ 的烘箱中蒸干, 所得墨绿色产物即为掺杂 W⁶⁺ 和 Mo⁶⁺ 的草酸氧钒前驱体。将前驱体充分研磨后, 平铺在石英舟的底部, 再将石英舟放入管式电炉的中部, 采用三段升温制度, 在氮气气氛下于 380℃ (升温速率 5℃/min) 下保温 2 h, 自然冷却到室温, 即得复合掺杂 W⁶⁺ 和 Mo⁶⁺ 的相变 VO₂ 粉体。

收稿日期: 2010-06-07

基金项目: 总装预研基金项目

作者简介: 毕爱红(1980-), 女, 博士, 主要从事智能材料的研究, 通讯联系人, biahong@163.com。

2 实验设计

均匀设计是将数论理论成功运用于实验设计问题中创建的一种全新的实验设计方法^[11]。正交设计法挑选实验点时要求实验点“均匀分散,整齐可比”。均匀设计方法的思路是去掉“整齐可比”的要求,通过提高实验点均匀分散的程度,使得实验点具有更好的代表性^[12-14],能用较少的实验获得较多的信息。

2.1 均匀设计表的选择

在前期实验的基础上,规定实验中 V_2O_5 的质量为 2 g,确定了如下影响相变温度的因素及范围:钼酸铵的加入量(X_1):0~0.3 g;钨酸铵的量(X_2):0~0.12 g。将各因素的考察范围平均分成 7 个水平,列于表 1 中。

表 1 因素水平表

因素	水平						
	1	2	3	4	5	6	7
X_1/g	0	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30
X_2/g	0	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.12

每一因素均取 7 个水平,故选择均匀设计表 $U_7(7^6)$,因为在此实验中影响相变温度的因素为两因素,依据 $U_7(7^6)$ 的使用表,选择其中的 1、3 列并按照一定的顺序调整后组成 $U_7(7^2)$ 表,将对应各因素的各个水平填入表内,完成实验方案的设计。

2.2 实验方案及结果

按照表 2 中的添加量进行实验,在自制的电阻温度测试仪上测试电阻随温度的变化,计算得到产物的相变温度,如表 2 所示。

表 2 均匀设计 $U_7(7^2)$ 的实验方案及结果

实验号	列号			
	X_1/g	X_2/g	$M_{草酸}/g$	$T_c/^\circ C$
X-1	0.20	0.04	4.32	32.2
X-2	0.25	0.10	4.38	30.8
X-3	0.30	0.02	4.38	33.4
X-4	0	0.08	4.20	37.6
X-5	0.05	0	4.19	38.5
X-6	0.10	0.06	4.26	36.1
X-7	0.15	0.12	4.32	32.3

3 结果与讨论

利用多元线性回归计算得到的以相变温度 T_c

为考察目标的回归方程为式(1)。

$$T_c = 39.8036 - 22.7857X_1 - 32.8571X_2 \quad (1)$$

根据回归方程(1)计算得到的回归平方和 U 为 48.43464;残差平方和 Q 为 4.7139;复相关系数 R 为 0.9546; F 为 20.5496; $N=7$,查表可得 $F_{2,4}^{0.01}=18$, $F > F_{2,4}^{0.01}$,由于 F 相关,故回归方程有意义。

从方程(1)中可以看出, X_1 和 X_2 的系数均为负值,所以理论上随着 X_1 和 X_2 量的增加,材料的相变温度降低。但实际上,只有 W 和 Mo 是以离子的形式进入 VO_2 的晶格才能对 d 电子的激活能产生影响。如果掺杂量过大,就很难保证掺杂离子实现完全替位^[15],所以无效掺杂的过量离子就起不到改变其 d 电子激活能的作用;同时,掺杂量过大,产物的形貌也会发生很大的改变,进而产物的性质也会发生改变。所以掺杂量并不是越大越能降低相变温度,掺杂量应存在上限,这将是下一步的工作。

3.1 XRD 分析

图 1 为采用分段煅烧工艺制备的 X-3 号样品的 XRD 图谱。经与标准卡片比较,发现图 1 中样品的测试结果均与单斜相 $VO_2(M)$ (JCPDS NO. 44-252) 相吻合,所有样品的(011)、(200)、(210)和(220)等晶面已较显著,没有多余的杂峰出现,表明产物较纯净,并且未出现 MoO_3 和 WO_3 的特征峰,表明掺杂的钼和钨全部以离子形式进入了 VO_2 的晶格。但掺杂样品的衍射峰的强度较低,衍射峰较宽,表明生成的颗粒较小。

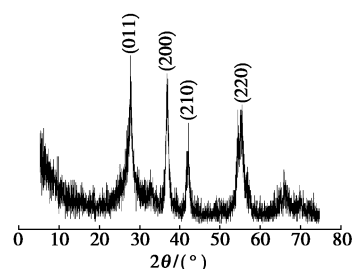


图 1 热分解产物的 XRD 谱图(X-3 号样品)

3.2 相变电开关性能

图 2 为实验测得的热分解产物 X-3 的电阻在升降温过程中随温度的变化曲线。从图 2 可以看出,随着温度的变化,该热分解产物的电阻具有突变现象,说明产物具有热致相变特性。这是由于在温度的变化过程中热分解产物完成了半导体相到金属相的转变而造成的,而且该相变具有可逆性,但升温 and 降温曲线的不重合,表明热分解产物具有热滞现象。根据电阻的升温 and 降温曲线,求出的平均相变

温度为 33.4℃,相变温度比无掺杂 VO₂(68℃)粉体的相变温度低 34.6℃。

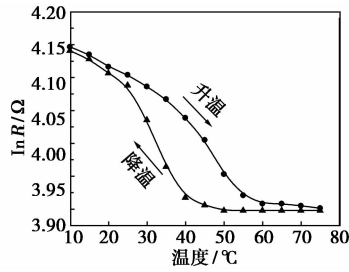


图2 热分解产物的电阻-温度曲线
(X-3号样品)

3.3 相变光开关性能

图3是热分解产物X-3分别在相变温度前后的2个温度点(20℃和60℃)在1000~4000 cm⁻¹测试得到的透过率曲线图。从图3可以看出,在高、低温下,试样的中红外光透过率发生了明显的变化,在60℃时光的透过率明显小于20℃时光的透过率,说明热分解产物在20~60℃已经发生了相变。这可以解释为:在20℃时热分解产物为半导体单斜相,对光的透过率大,在60℃时热分解产物为金属态,具有金属的某些特性,因此对光的反射和吸收作用变强,致使光的透过率降低;从图3中还可以看出,特别是在4000 cm⁻¹处,光透过率变化幅度能达到21%,而随着波长的增加,光透过率的变化幅度逐渐减小。

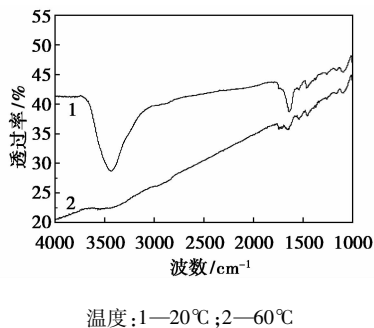


图3 热分解产物的相变光开关特性
(X-3号样品)

4 结语

①以偏钒酸铵、钨酸铵、钼酸铵和甲酸为原料通过水热反应合成了复合掺杂 Mo⁶⁺ 和 W⁶⁺ 的纳米 VO₂(M) 粉体, XRD 测试结果表明掺杂离子均进入了 VO₂ 的晶格; ②采用 U₇(7²) 均匀设计表, 考察了钨酸铵和钼酸铵的加入量与产物的相变温度之间的

关系,建立的数学模型为 $Y = 39.80357 - 22.7857X_1 - 32.8571X_2$, 回归分析表明 F 相关, 回归方程有意义; ③电开关性能测试结果表明: 实验制得的复合掺杂纳米 VO₂ 粉体在升降温过程中发生了相变, 其相变过程中电阻的突变特性明显, 具有典型的热致相变特征, 且相变温度明显降低; ④光开关性能测试结果表明: 在 1000~4000 cm⁻¹ 时, 低温 20℃ 时的光透过率明显高于高温 60℃ 时的光透过率, 说明在升温过程中复合掺杂纳米 VO₂ 粉体确实发生了半导体相到金属相的转变, 有较好的相变光开关性能。

参考文献

- [1] Manning T D, Parkin I P. Vanadium(IV) oxide thin films on glass and silicon from the atmospheric pressure chemical vapour deposition reaction of VOCl₃ and water[J]. Polyhedron, 2004, 23: 3087 - 3095.
- [2] Kim D H, Kwok H S. Pulsed laser deposition of VO₂ thin films[J]. Applied Physics Letters, 1994, 65(25): 3188 - 3190.
- [3] Burkhardt W, Christmann T, Franke S, et al. Tungsten and fluorine co-doping of VO₂ films[J]. Thin Solid Films, 2002, 402: 226 - 231.
- [4] 雷德铭, 何山. VO₂ 纳米粉体与纳米晶功能陶瓷的制备与特性[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2002, 7(6): 72 - 74.
- [5] Chen S, Yi X, Ma H, et al. A novel structural VO₂ micro-optical switch[J]. Optical and Quantum Electronics, 2003, 35: 1352 - 1355.
- [6] Greenberg C B. Optically switchable thin films: A review[J]. Thin Solid Films, 1994, 251: 81 - 93.
- [7] 周少波, 王双保, 陈四海, 等. 相变型 VO₂ 薄膜的制备及其特性的研究[J]. 红外与激光工程, 2003, 34(1): 27 - 30.
- [8] 宁永刚, 孙晓泉. 二氧化钒薄膜在激光防护上的应用研究[J]. 红外与激光工程, 2005, 34(5): 530 - 534.
- [9] 范樵乔. 掺钨二氧化钒纳米粉体的制备及其相变性能的研究[D]. 成都: 四川大学, 2006.
- [10] 黄维刚, 林华, 范樵乔, 等. 复合掺杂二氧化钒纳米粉体材料及其制备方法: 中国, 1693211A[P]. 2005 - 11 - 09.
- [11] 方开泰. 均匀设计: 数论方法在试验设计的应用[J]. 应用数学学报, 1980(4): 363 - 372.
- [12] Wan Yuan, Fang Kaitai. A note on uniform distribution and experimental design[J]. Chinese Science Bulletin, 1981(6): 485 - 489.
- [13] 方开泰. 均匀试验设计的理论、方法和应用: 历史回顾[J]. 数理统计与管理, 2004(3): 69 - 80.
- [14] 方开泰. 均匀设计及其应用[J]. 数理统计与管理, 1994(1): 57 - 63.
- [15] Pan M, Zhong H M, Wang S W, et al. Properties of VO₂ thin film prepared with precursor VO(acac)₂[J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 265(1/2): 121 - 126. ■