

化学浴沉积法制备高取向钒酸铋薄膜

刘晶冰* 汪 浩 张慧明 张文熊 严 辉

(北京工业大学材料学院, 北京 100022)

关键词: 钒酸铋(BiVO_4)薄膜; 化学浴沉积; 择优取向

中图分类号: O614.5; TB383

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)07-1299-04

Preparation of Oriented BiVO_4 Thin Film by Chemical Bath Deposition

LIU Jing-Bing* WANG Hao ZHANG Hui-Ming ZHANG Wen-Xiong YAN Hui

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022)

Abstract: Highly oriented BiVO_4 films were synthesized on glass substrates by modified chemical bath deposition (CBD). The influence of the deposition parameters as temperature and time of deposition on the rate of process and the quality of BiVO_4 films was studied by XRD, Raman Spectroscopy and SEM. The film deposited at 90 °C for 12 h was dense and uniform. The BiVO_4 thin film under this optimal depositing conditions was consisted of octagonal crystalline grains in a narrow size distribution with an average size of about 7 μm , showing a (004) preferential orientation.

Key words: BiVO_4 film; chemical bath deposition; orientation

从 20 世纪 70 年代起, 钒酸铋(BiVO_4)以其优越的性能受到越来越广泛的关注。 BiVO_4 不但具有铁弹性^[1,2], 同时还具有声光转换性、离子导电性以及光催化活性^[3]等特性。这使得 BiVO_4 在光催化剂以及离子导电陶瓷等领域都具有良好的应用前景。很多制备技术包括固态反应法^[4,5]、液相合成法^[3,6]、水热法^[7,8]、超声化学法^[9]等都曾用来制备 BiVO_4 粉体。然而关于其薄膜的制备和研究却鲜有报道。据文献检索, 只有金属有机物分解法^[10]和化学浴沉积技术^[11]用来制备 BiVO_4 薄膜。其中, 金属有机物分解技术需要昂贵的原材料, 较高的处理温度以及复杂的制备过程。因此探索一种更加简便有效、成本低廉、环境友好的低温技术制备高质量的 BiVO_4 薄膜具有重要的意义。

化学浴沉积技术 (Chemical Bath Deposition, 简称 CBD) 是指将经过表面活化处理的衬底浸在沉积液中, 不外加电场或其它能量, 在常压、低温(一般 30~90 °C)下通过控制反应物的络合和化学反应, 在衬底上沉积薄膜的一种薄膜制备方法。CBD 是沉积大面积薄膜的相对便宜, 简单的低温技术。目前 CBD 技术主要用于金属硫化物的制备, 而人们也逐渐探索将 CBD 技术用于金属氧化物薄膜的制备。近年来, 通过选择合适的金属配合剂及控制反应条件, 一些氧化物薄膜如 TiO_2 ^[12]、 SnO_2 ^[13]、 Fe_3O_4 ^[14]等已经成功地用 CBD 技术制备出来。

本工作改进了工艺流程, 以较容易获得的并且价格便宜的 V_2O_5 作为原材料, 采用 CBD 技术在玻璃衬底上沉积制备了高取向的 BiVO_4 薄膜, 同时研

收稿日期: 2007-04-10。收修改稿日期: 2007-05-30。

国家自然科学基金(No.50602002)和北京工业大学博士科研启动基金(No.52009011200503)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: liujingbing@bjut.edu.cn

第一作者: 刘晶冰, 女, 29 岁, 博士, 讲师; 研究方向: 无机功能材料。

究了反应条件对薄膜生长速度、取向性及形貌的影响。

1 实验部分

1.1 薄膜的制备

用普通载玻片作为衬底,实验之前依次采用甲苯、丙酮和乙醇清洗,并用蒸馏水冲洗,然后在氢氟酸中腐蚀 3 min,再用蒸馏水冲洗后,在空气中凉干。实验中所用的化学试剂均为分析纯。按 Na/V 物质的量的比为 2 的比例将 V_2O_5 和 NaOH 在蒸馏水中混合搅拌至澄清,获得 NaOH 过量的 $NaVO_3(0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 储备液。将 1.25 mmol 的 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 与 2.5 mmol 的 EDTA- Na_2 溶解于去离子水中搅拌形成牛奶状的悬浮液,然后向此悬浮液中缓慢加入 5 mL 的 $NaVO_3(0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 储备液。随着 $NaVO_3$ 溶液的加入与搅拌,混合液逐渐变得澄清,最终溶液 pH 值为 8。停止搅拌后,将经过预处理的玻璃衬底垂直放入到混合液中,并连同烧杯一起置于水浴锅内,在 80 °C 和 90 °C 下处理 3~12 h。待反应结束后,取出衬底,用蒸馏水浸洗后,在空气中凉干即得 $BiVO_4$ 薄膜。

1.2 测试表征

采用表面轮廓仪 (Tokyo Seimitsu Surfcom 480 A)、X 射线衍射仪 (Bruker Advance D-8, Cu $K\alpha$ 辐射, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$), 石墨单色器, 加速电压为 40 kV, 电源电流为 40 mA, 扫描范围 $2\theta: 10^\circ \sim 70^\circ$ 、拉曼分光光度计 (Spex 1403, 激发光源为 Ar^+ 激光的 488 nm 线, 输出功率为 100 mW)、扫描电镜 (Hitachi S-4500) 等手段对薄膜厚度、晶体结构、拉曼光谱、表面形貌等性能进行测试。

2 结果与讨论

图 1 和表 1 分别给出了水浴温度为 80 °C 和 90 °C 下薄膜厚度及平均沉积速率随沉积时间的变化关系。综合图和表可知,水浴温度为 80 °C 时,前 6 h 薄膜厚度呈线性增长,薄膜平均沉积速率均为 $0.50 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ 。随着沉积时间的延长,薄膜平均沉积速率有所降低,在 9~12 h 期间,平均沉积速率降为 $0.17 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ 。当水浴温度为 90 °C 时,前 3 h 薄膜平均沉积速率非常大 ($0.83 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$),同样随着沉积时间的延长,薄膜厚度增长缓慢,薄膜平均沉积速率有所下降,并且 9 h 以后,薄膜厚度停止增长。以上现象的产生是因为在反应开始阶段,外界提供的能量主

要用于提高反应体系的活化能,以满足成核的能量需要。随着沉积时间的延长,前驱液达到过饱和状态,此时沉淀相从溶液中逐步析出并长大,在衬底上形成薄膜。然而继续增加沉积时间,溶液中的 Bi^{3+} 离子和 VO_4^{3-} 离子的相互反应消耗,反应逐渐缓慢直至停止反应。从图表中,我们同时可以观察到,在相同的沉积时间条件下,提高反应温度有利于提高薄膜的平均沉积速率。这是由于温度的增加提高了阴阳离子的动能与它们内部的相互作用^[15],进而提高了平均沉积速率。

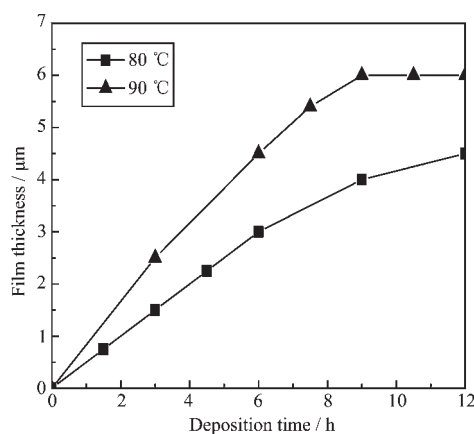


图 1 80 °C 和 90 °C 条件下制备的薄膜厚度与沉积时间的变化关系

Fig.1 Optical film thickness as a function of deposition time for films prepared at 80 °C and 90 °C

表 1 不同反应阶段的薄膜沉积速率

Table 1 Deposition rate for films prepared at different time periods

Temperature / °C	Deposition time / h	Average deposition rate / ($\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$)
80	0~1.5	0.50
80	1.5~3	0.50
80	3~4.5	0.50
80	4.5~6	0.50
80	6~9	0.33
80	9~12	0.17
90	0~3	0.83
90	3~6	0.67
90	6~7.5	0.60
90	7.5~9	0.40
90	9~10.5	0
90	10.5~12	0

水浴温度固定为 80 °C 和 90 °C 时不同沉积时间下所得薄膜的 XRD 图如图 2 所示。经与标准数

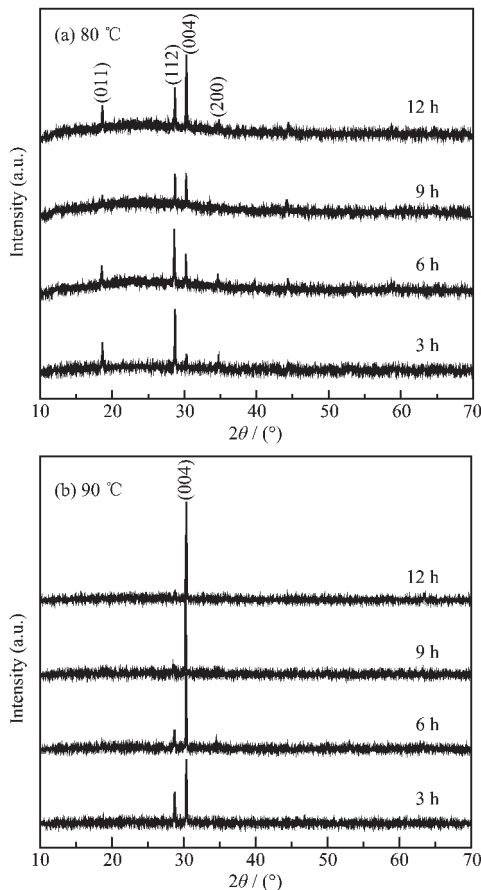


图 2 不同沉积时间下所得 BiVO₄ 薄膜的 XRD 图
Fig.2 XRD patterns of BiVO₄ films prepared with different deposition time

据(PDF-2 标准卡 No.14-0688)比较可知,图中所有的衍射峰 d 值均与标准谱一致,所得的样品均为 BiVO₄ 单斜相,并且结晶性良好。同时,从图中我们可以发现,在较高的温度或者较长的沉积时间条件下制备的 BiVO₄ 薄膜在(004)衍射峰表现出一定取向性。取向因子由 Lotgering 定义如下^[6]:

$$F = \frac{P - P_0}{1 - P_0}$$

其中, $P = \sum I(h00) / \sum I(hkl)$, P_0 为没有取向时样品的 P 值, P_0 是根据 BiVO₄ 粉末样品的 XRD 标准数据计算得出的, $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$ 的所有衍射峰都用于计算。表 2 给出了水浴温度为 80 °C 和 90 °C 时不同沉积时间下所得薄膜的取向因子。当水浴温度为 80 °C 时,在不同沉积时间 3、6、9、12 h 制备的薄膜的取向因子分别为 0.06、0.14、0.22 和 0.44。当水浴温度为 90 °C 时,沉积 3、6、9、12 h 制备的薄膜的取向因子分别为 0.58、0.68、0.81 和 0.87。以上计算结果表明,沉积温度与沉积时间对于 CBD 法制备 BiVO₄ 薄

膜的取向性有着重要的影响。在水浴温度为 90 °C 条件下沉积 12 h 所获得的薄膜样品取向性最高,这一点与 XRD 的结果相吻合。

表 2 水浴温度为 80 °C 和 90 °C 时不同沉积时间下所得薄膜的取向因子

Table 2 F values of the BiVO₄ thin films prepared at 80 °C and 90 °C by CBD method

Temperature / °C	Deposition time / h	F value
80	0~3	0.06
80	3~6	0.14
80	6~9	0.22
80	9~12	0.44
90	0~3	0.58
90	3~6	0.68
90	6~9	0.81
90	9~12	0.87

图 3 给出了水浴温度为 90 °C 条件下沉积 12 h 所获得的 BiVO₄ 薄膜样品的拉曼光谱测试结果。其拉曼光谱与文献^[10]报道的用金属有机分解法合成多晶 BiVO₄ 具有相同的特征。这些光谱中都在 820 cm⁻¹ 附近存在一个强吸收带,这表明样品中存在 V-O 对称拉伸模式。

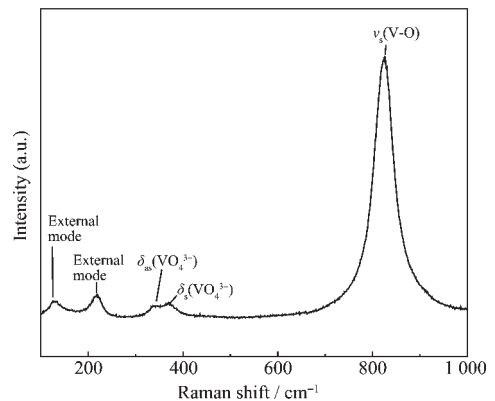


图 3 水浴温度 90 °C 条件下沉积 12 h 所获得的 BiVO₄ 薄膜样品的拉曼光谱

Fig.3 Raman spectrum of BiVO₄ thin film deposited at 90 °C for 12 h

图 4 给出了水浴温度为 80 °C 条件下沉积 3 h 和水浴温度为 90 °C 条件下沉积 3 h、12 h 所获得的 BiVO₄ 薄膜样品的扫描电子显微(SEM)图像。由图可见,不同的沉积温度与时间条件下制备的样品具有不同的晶粒尺寸与晶粒形状。在 80 °C 条件下,玻璃衬底上零星分散着平均粒径 1.5 μm 的规则球状晶粒。而在 90 °C 条件下沉积 3 h,玻璃衬底被平均粒径为 3.0 μm 的四方形晶粒所覆盖;沉积 12 h 后,薄

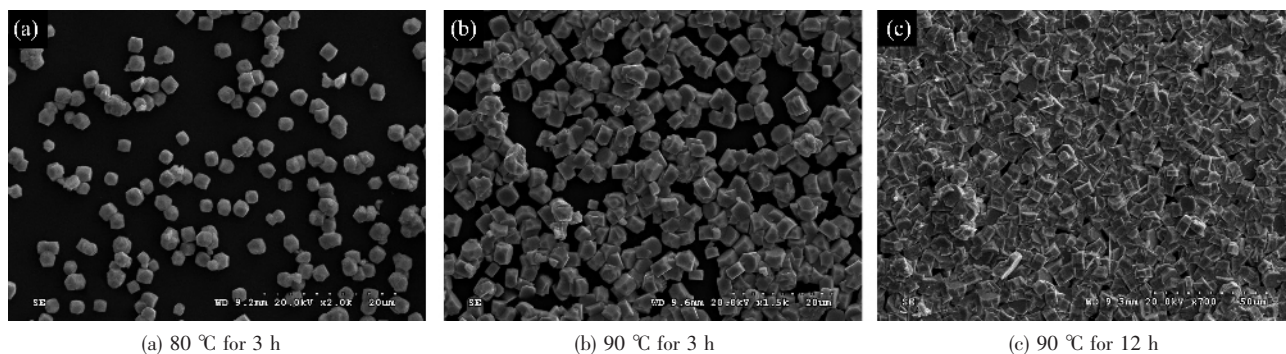


图4 所获得的 BiVO_4 薄膜样品的扫描电子显微图像

Fig.4 SEM images of BiVO_4 thin films

膜均匀密实,附着力强,没有裂纹,衬底表面被 $7.0 \mu\text{m}$ 的八角形晶粒所覆盖。由此可见,随着沉积温度的提高以及沉积时间的延长,薄膜晶粒发育更加完全,薄膜更加密实。由于工艺流程及实验参数的改变,我们可以采用 CBD 技术制备出与文献报道形貌不同的 BiVO_4 薄膜^[11]。

3 结 论

采用改进的 CBD 技术在温和的条件下制备出高取向性的 BiVO_4 薄膜。沉积温度与时间对所得产物的平均沉积速率、取相性及形貌起到了很重要的影响。本实验条件下,高的沉积温度及长的沉积时间均有利于制备高质量的 BiVO_4 薄膜。

参考文献:

- [1] Bierlein J D, Sleight A W. *Solid State Commun.*, **1975**,**16**: 69~70
- [2] Lim A R, Choh S H, Jang M S. *J. Phys. Condens. Matter*, **1995**,**7**:7309~7323
- [3] Kudo A, Omori K, Kato H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**,**121**: 11459~11467
- [4] Shantha K, Varma K B R. *Mater. Sci. Eng. B*, **1999**,**60**:66~75
- [5] Shantha K, Subbanna G N, Varma K B R. *J. Solid State Chem.*, **1999**,**142**:41~47
- [6] Tokunaga S, Kato H, Kudo A. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**:4624~4628
- [7] Liu J B, Wang H, Wang S, Yan H. *Mater. Sci. Eng. B*, **2003**, **104**:36~39
- [8] Yu J Q, Kudo A. *Chem. Lett.*, **2005**,**34**:850~851
- [9] Zhou L, Wang W Z, Liu S W, et al. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2006**,**252**:120~124
- [10] Galembeck A, Alves O L. *Thin Solid Films*, **2000**,**365**:90~93
- [11] Márcia C, Neves T T. *Thin Solid Films*, **2002**,**406**:93~97
- [12] Yamabi S, Imai H. *Chem. Mater.*, **2002**,**14**:609~614
- [13] Tsukuma K, Akiyama T, Imai H J. *Non-Cryst. Solids*, **1997**, **210**:48~50
- [14] Izaki M, Shinoura O. *Adv. Mater.*, **2001**,**13**:142~145
- [15] Mondal A, Chaudhuri T K, Pramanik P. *Sol. Energy Mater.*, **1983**,**7**:431~438
- [16] Ami T, Suzuki M. *Mater. Sci. Eng. B*, **1998**,**B54**:84~91