

# 氧化钒-氧化石墨烯复合薄膜的制备及其光电特性

李欣荣, 王蒙, 谷雨, 连宇翔, 王福, 许向东\*

(电子科技大学 光电科学与工程学院 电子薄膜与集成器件国家重点实验室 光电探测及传感集成教育部重点实验室, 成都 610054)

**摘要:** 基于溶胶凝胶法, 采用旋涂和喷涂相结合的工艺, 制备了氧化钒( $\text{VO}_x$ ,  $1 \leq x \leq 2.5$ )-氧化石墨烯(GO)复合薄膜。利用 SEM、XRD、椭偏仪、紫外可见分光光度计、FTIR 及高阻仪对所制薄膜的形貌、晶相、光学及电学性能进行了系统的表征测试。结果表明, 加入 GO 之后,  $\text{VO}_x$ -GO 复合薄膜的电阻率由  $108.78 \Omega \cdot \text{cm}$  下降至  $68.64 \Omega \cdot \text{cm}$ , 而薄膜的电阻温度系数(TCR)则由  $-1.98\% \cdot \text{K}^{-1}$  提高至  $-2.60\% \cdot \text{K}^{-1}$ 。此外,  $\text{VO}_x$ -GO 复合薄膜还具有更高的光吸收率和工作稳定性, 说明 GO 的加入增强了  $\text{VO}_x$  薄膜作为非制冷红外探测器热敏材料的综合性能。本研究为探索基于  $\text{VO}_x$  的新型红外热敏材料提供了参考, 同时也对非制冷红外探测器的发展有促进作用。

**关键词:** 红外探测器; 氧化钒-氧化石墨烯; 复合薄膜; 热敏电阻; 光学性能; 电学性能

中图分类号: TB43; TN215

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2018)07-1903-09

## Preparation and optoelectronic properties of vanadium oxide-graphene oxide composite films

LI Xinrong, WANG Meng, GU Yu, LIAN Yuxiang, WANG Fu, XU Xiangdong\*

(State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, Ministry of Education Key Laboratory of Photoelectric Detection & Sensor Integration Technology, School of Optoelectronic Science and Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

**Abstract:** Vanadium oxide ( $\text{VO}_x$ ,  $1 \leq x \leq 2.5$ )-graphene oxide (GO) composite films were prepared by the combination of spin-coating of  $\text{VO}_x$  sol-gel and spray-coating of GO dispersion. The physical morphologies, crystallinities, optical and electrical properties of the as-prepared films were systematically characterized by SEM, XRD, ellipsometry, UV-visible spectrometer, FTIR and high resistance meter. The results indicate that the resistivity of the composite film decreases from  $108.78 \Omega \cdot \text{cm}$  for the pristine  $\text{VO}_x$  film to  $68.64 \Omega \cdot \text{cm}$  after GO addition, while the temperature coefficient of resistance(TCR) increases from  $-1.98\% \cdot \text{K}^{-1}$  to  $-2.60\% \cdot \text{K}^{-1}$ . In addition,  $\text{VO}_x$ -GO composite film exhibits a higher light absorption. These suggest that the GO addition can significantly improve the performance of  $\text{VO}_x$  films as thermistor materials. The results present in this work not only provide valuable information for the exploration of novel  $\text{VO}_x$ -based infrared thermistor materials, but also promote the development of uncooled infrared detectors.

**Keywords:** infrared detectors; vanadium oxide-graphene oxide; composite films; thermistor materials; optical properties; electrical properties

红外探测器在夜视、无损检测等军事和民用领域有着极其广泛的应用前景<sup>[1-3]</sup>。非制冷红外探测器按其敏感元的不同, 可分为热敏电阻型、热电堆

型和热释电型三类<sup>[4]</sup>。电阻型红外探测器主要使用氧化钒( $\text{VO}_x$ )、Si、Si-Ge、Bi、Te、Ni-Co-Mn 等材料作为热敏电阻材料。其中, 由于  $\text{VO}_x$  具有良好

收稿日期: 2017-06-18; 录用日期: 2017-08-26; 网络出版时间: 2017-09-11 13:32

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170911.003>

基金项目: 国家自然科学基金(61377063; 61071032; 61421002)

通讯作者: 许向东, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为光电探测器材料与器件 E-mail: xdxu@uestc.edu.cn

引用格式: 李欣荣, 王蒙, 谷雨, 等. 氧化钒-氧化石墨烯复合薄膜的制备及其光电特性[J]. 复合材料学报, 2018, 35(7): 1903-1911.

LI Xinrong, WANG Meng, GU Yu, et al. Preparation and optoelectronic properties of vanadium oxide-graphene oxide composite films[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(7): 1903-1911 (in Chinese).

的稳定性和较高的热敏系数<sup>[5]</sup>而备受学术界和工业界的青睐。目前,VO<sub>x</sub>薄膜的传统制备方法主要有磁控溅射、电子束或电阻蒸发、化学气相沉积等,然而这些薄膜制备手段需要昂贵的系统和复杂的工艺。此外,通过这些方法制备的VO<sub>x</sub>薄膜中钒元素的价态难以控制,往往呈混合价态(如V<sup>2+</sup>、V<sup>3+</sup>、V<sup>4+</sup>、V<sup>5+</sup>)<sup>[6]</sup>,导致难于对相关材料的性能进行精确控制。溶胶-凝胶法是制备VO<sub>x</sub>薄膜的又一重要方法。1991年,俄罗斯半导体物理研究所成功地将溶胶-凝胶法制备的VO<sub>x</sub>用作非制冷微测辐射热计的热敏电阻材料<sup>[7]</sup>,这项成果表明,溶胶-凝胶法能够制备满足探测器要求的VO<sub>x</sub>热敏电阻材料。与其它薄膜制备技术相比较,溶胶-凝胶法有如下优点<sup>[8-9]</sup>:设备简单、无需复杂昂贵的高真空系统、适合于制备大面积、厚度均匀的器件薄膜。此外,溶胶-凝胶法在制备VO<sub>x</sub>薄膜的过程中还容易掺入其它成分,对薄膜进行定量、均匀的掺杂或改性,是许多其它方法难以实现的。

尽管VO<sub>x</sub>薄膜具有较高的稳定性和较大的电阻温度系数(TCR),但通常溶胶-凝胶法直接制备的VO<sub>x</sub>薄膜电阻率较高(100~1 000 Ω·cm)<sup>[10]</sup>,由此导致较大的器件噪声和较低的灵敏度,影响其在红外探测器中作为热敏材料的应用。为了提高VO<sub>x</sub>薄膜的性能,前人对VO<sub>x</sub>复合薄膜进行了大量的探索。其中,Goodenough<sup>[11]</sup>通过对VO<sub>2</sub>薄膜掺杂W与F元素,发现同时掺入两种元素比单独掺入能更好地降低VO<sub>2</sub>的相变温度,但作者未对掺杂所引起的电学性能的改变进行深入探讨。李金华等<sup>[12]</sup>利用V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和WO<sub>3</sub>粉末的混合靶,制备了掺钨的VO<sub>x</sub>多晶薄膜,有效提升了薄膜的TCR,但由此带来的问题是,作者制备的复合薄膜的电阻明显大于纯V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的电阻,不利于探测器应用。与上述方法不同,温粤江等<sup>[13]</sup>和He等<sup>[14]</sup>则通过将碳纳米管加入VO<sub>x</sub>中,制备VO<sub>x</sub>-碳纳米管复合材料,由此明显地降低VO<sub>x</sub>薄膜电阻。遗憾的是,虽然碳纳米管的引入降低了VO<sub>x</sub>的薄膜电阻,提高了其导电性能,但同时也使薄膜的TCR降低<sup>[14]</sup>,不利于获得灵敏度高的红外热敏材料。因此,如何制备光电性能更加优异的VO<sub>x</sub>复合材料仍有待探索。

石墨烯是由单原子层(厚度仅为0.3354 nm)构成的新型二维纳米材料,这种特殊的结构赋予了石墨烯许多优异的物理和化学性质<sup>[15-17]</sup>。例如,石墨

烯的禁带宽度几乎为零,载流子迁移率比Si高100倍,达 $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。它还具有优良的热导率( $\sim 3\,000 \text{ W}(\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ )及良好的力学强度(110 GPa)。这些奇特的性能使石墨烯在电化学、能量储存、纳米光电器件及复合材料等方面具有广泛的应用前景。周宏等<sup>[18]</sup>将氧化石墨烯(GO)纳米片和环氧树脂复合,通过调节GO的填充量,使复合材料的冲击强度和抗弯性能等获得明显改善。李琛等<sup>[19]</sup>将GO和呋喃树脂相复合,GO的加入明显提升了呋喃树脂的热学性能和力学性能。值得注意的是, Ji等<sup>[20]</sup>通过对石墨烯透明导电膜掺杂VO<sub>x</sub>,不仅提高了薄膜的功函数,还降低了薄膜方阻。Zhang等<sup>[21]</sup>通过将石墨烯与VO<sub>x</sub>复合,使复合薄膜具有更快的电致变色响应速率。虽然上述研究报道了一些相关内容<sup>[20-21]</sup>,但是由于其侧重领域不同,这些成果不包含与红外探测器热敏电阻材料相关的光电性能的系统研究。因此,与传统的VO<sub>x</sub>薄膜相比较,VO<sub>x</sub>-石墨烯复合薄膜是否合适于红外探测器应用,目前为止,国内外还未有定论。为此,本文利用GO对VO<sub>x</sub>(其中, $1 \leq x \leq 2.5$ )薄膜进行改性,采用旋涂VO<sub>x</sub>和喷涂GO相结合的方法制备VO<sub>x</sub>-GO复合薄膜。对所制备VO<sub>x</sub>-GO复合薄膜的形貌、光学、电学性能等进行了系统的研究,探索了VO<sub>x</sub>-GO复合薄膜在非制冷红外探测器的应用前景。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 VO<sub>x</sub>的制备

实验所用V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉末、苯甲醇、异丁醇和无水乙醇均购自Sigma公司,纯度均为分析纯。称取3.28 g V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉末、7.5 mL苯甲醇和52.5 mL异丁醇倒入圆底烧瓶中,用玻璃棒搅拌使其均匀混合。然后,采用油浴加热的方法,将盛有混合溶液的圆底烧瓶在110℃下磁力搅拌回流反应4 h。反应完成后,取出反应液,并以2 500 r/min离心20 min。提取离心获得的上清液,静置24 h后进行二次离心分离,再取上清液得到VO<sub>x</sub>溶胶。

### 1.2 GO分散液的制备

GO的分散均匀性是影响喷涂法制备薄膜的关键,为此,本文选用购自南京先丰纳米材料科技有限公司的含—OH等官能团的GO试剂。与GO在去离子水中的情况相比,GO在无水乙醇中具有更好的分散性,且分散液稳定、不易发生沉降现

象。此外, 由于乙醇的沸点为  $78^{\circ}\text{C}$ , 在气体喷涂过程中能够很快挥发, 不会凝结成液滴, 从而有利于提高复合薄膜的成膜均匀性。而且, 本实验采用溶胶-凝胶法制备  $\text{VO}_x$  溶胶, 在制备复合薄膜的过程中, 需要避免水对  $\text{VO}_x$  的影响。鉴于以上几点, 本文采用乙醇作为分散剂制备 GO 分散液。称取 50 mg GO 粉末缓慢加入盛有 50 mL 乙醇的烧杯中, 搅拌, 并在  $70^{\circ}\text{C}$  水浴环境下超声 4 h, 得到分散均匀的 GO 分散液, 备用。

### 1.3 $\text{VO}_x$ -GO 复合薄膜的制备

本文采用旋涂和喷涂相结合的方法制备复合薄膜: 利用旋涂方法制备  $\text{VO}_x$  薄膜, 通过喷涂方法将 GO 复合到  $\text{VO}_x$  薄膜中。 $\text{VO}_x$  溶胶的旋涂条件为: 初转 5 s, 转速为 1 000 r/min, 二级旋转 40 s, 转速为 2 500 r/min。每次旋涂  $\text{VO}_x$  溶胶之后, 均在  $180^{\circ}\text{C}$  温度下加热 20 min, 使溶胶初步固化, 以便下次旋涂。GO 喷涂条件为: 喷笔气压为 0.15 MPa, 距离衬底高度为 20 cm, 通过控制喷涂时间来调节复合薄膜中 GO 的含量。实验中,  $\text{VO}_x$  溶胶旋涂与 GO 喷涂交替进行,  $\text{VO}_x$  溶胶共旋涂 3 次, GO 共喷涂 2 次, 控制所掺 GO 在复合薄膜中的质量比约为 5%。最后, 将复合薄膜在  $310^{\circ}\text{C}$  下退火 1 h。作为参照, 在相同条件下, 制备了未加入 GO 的纯  $\text{VO}_x$  薄膜。

### 1.4 $\text{VO}_x$ 薄膜和 $\text{VO}_x$ -GO 复合薄膜的表征测试

首先, 利用 SEM 分别对采用本文方法制备的纯  $\text{VO}_x$  薄膜和  $\text{VO}_x$ -GO 复合薄膜的形貌进行表征。进一步采用 XRD 对  $\text{VO}_x$  薄膜和  $\text{VO}_x$ -GO 复合薄膜进行了表征, 以获取薄膜的晶体结构信息。然后, 对所制的纯  $\text{VO}_x$  薄膜和  $\text{VO}_x$ -GO 复合薄膜采用五振子 Tauc-Lorentz 模型进行了椭圆测试。本研究中还利用紫外可见分光光度计和 FTIR 对所制备的  $\text{VO}_x$  和  $\text{VO}_x$ -GO 复合薄膜的光学性能进行了测试。此外, 为了评价 GO 的加入对薄膜电学性能的影响, 进一步采用高阻仪对  $\text{VO}_x$  和  $\text{VO}_x$ -GO 复合薄膜的电阻温度特性进行了测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{VO}_x$ 薄膜和 $\text{VO}_x$ -GO 复合薄膜的微观形貌

图 1 为  $\text{VO}_x$  薄膜和  $\text{VO}_x$ -GO 复合薄膜的 SEM 图像。由图 1(a) 可见,  $\text{VO}_x$  薄膜由大量杆状晶粒组成, 其平均宽度约为 100 nm、长度约为 400 nm。此外, 在薄膜中分散着一些空隙, 表明该  $\text{VO}_x$  薄膜

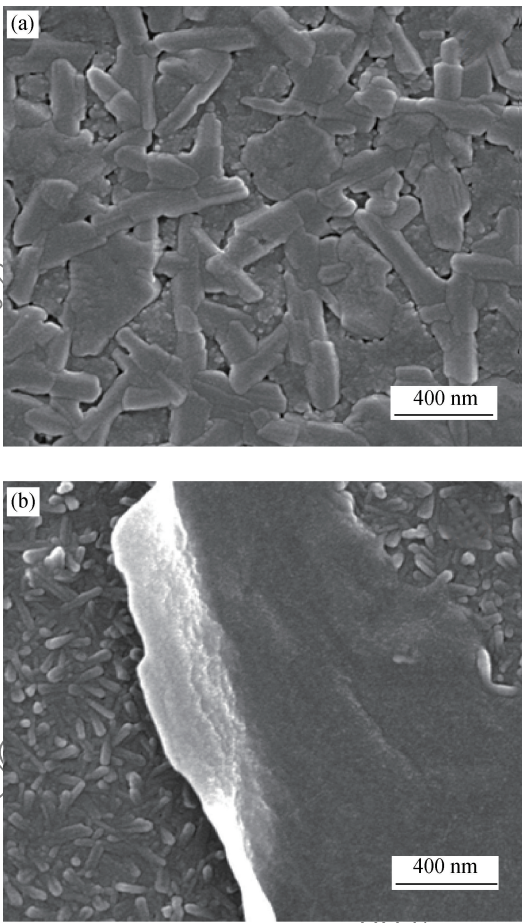


图 1  $\text{VO}_x$  薄膜(a)和  $\text{VO}_x$ -氧化石墨烯(GO)复合薄膜(b)的 SEM 图像

Fig. 1 SEM images of  $\text{VO}_x$  film (a) and  $\text{VO}_x$ -graphene oxide (GO) composite film (b)

的致密度低。这样的低致密度会降低薄膜的综合性能。与之不同的是, 当向  $\text{VO}_x$  薄膜中加入 GO 形成复合薄膜后 (如图 1(b) 所示), 薄膜中的杆状晶粒明显变小, 其平均宽度和长度仅分别约为 30 nm 和 100 nm。这说明,  $\text{VO}_x$  与 GO 之间不是单纯的物理复合, 而是存在一定的化学作用。这种相互作用, 导致  $\text{VO}_x$  薄膜的结晶度降低, 同时薄膜的结构也发生变化。值得注意的是, GO 在复合薄膜中仍然以二维状态均匀分布, 说明所采取的旋涂  $\text{VO}_x$  和喷涂 GO 乙醇分散液的方法能够制备均匀的  $\text{VO}_x$ -GO 复合薄膜, 这种结构上的均匀性能够保证复合薄膜在电学、光学、热学及力学上的均匀性, 有利于其作为热敏电阻材料在探测器中应用。此外还发现, 在  $\text{VO}_x$ -GO 复合薄膜 (如图 1(b) 所示) 中, 没有出现纯  $\text{VO}_x$  薄膜 (如图 1(a) 所示) 中的空隙。这说明, GO 的加入提高了薄膜的致密度, 更加有



利于探测器应用。

2.2 VO<sub>x</sub> 薄膜和 VO<sub>x</sub>-GO 复合薄膜的晶相结构

图 2 为 VO<sub>x</sub> 薄膜和 VO<sub>x</sub>-GO 复合薄膜的 XRD 图谱。结合 PDF 卡片，由图 2(a)可以看出，纯 VO<sub>x</sub> 薄膜在 12.6°和 8.16°分别出现了对应于 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (200)面和 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (001)面的强衍射峰<sup>[5]</sup>，表明 VO<sub>x</sub> 薄膜呈高结晶态，且薄膜的主要成分为 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。在 VO<sub>x</sub>-GO 复合薄膜中(如图 2(b)所示)，位于 12.6°的衍射峰(对应于 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (200)面)明显减弱，位于 8.16°的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (001)面的衍射峰几乎消失，说明复合薄膜中 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 结晶度降低，这与 SEM 结果(如图 1 所示)一致。温粤江等<sup>[13]</sup>和 He 等<sup>[14]</sup>的结果表明，当向 VO<sub>x</sub> 中加入功能化的碳纳米管形成复合薄膜时，碳纳米管与 VO<sub>x</sub> 之间的相互作用将破坏 VO<sub>x</sub> 本身的有序结构，从而降低 VO<sub>x</sub> 薄膜的结晶度，产生部分低价态的 VO<sub>x</sub>。本研究中，在 VO<sub>x</sub>-GO 复合薄膜中也观察到了类似现象(如图 2 所示)。这说明，VO<sub>x</sub> 与 GO 之间也存在相互作用，该作用破坏了 VO<sub>x</sub> 本身的层状结构，从而导致其结晶度降低。值得注意的是，复合薄膜在 8.8°、9.7°、17.7°、30°和 40°还分别出现了对应于 V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> (001)面、V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (200)面、V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (301)面、

VO<sub>2</sub> (002)面和 VO<sub>2</sub> (302)面的明显的新衍射峰(如图 2(b)所示)。这些低价态(VO<sub>2</sub>)及混合价态(V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>、V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>)的 VO<sub>x</sub> 衍射峰的出现，说明 VO<sub>x</sub> 与 GO 之间发生了氧化还原反应，导致部分 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 被还原。这主要是由于，当 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 GO 复合之后，在 310℃退火温度下，V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和石墨烯相互作用<sup>[14]</sup>，导致电子从石墨烯转移到 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>，使体系发生氧化还原反应。同时也说明，本文实验采用的不全部都为 GO，而是同时含有石墨烯和 GO 的 GO 试剂。XRD 结果(如图 2 所示)表明，对于纯 VO<sub>x</sub> 薄膜而言，薄膜中主要成分为 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 结晶，虽然 GO 与 VO<sub>x</sub> 复合之后，V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 结晶仍然存在，但部分 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 被还原成了一些低价态(如 VO<sub>2</sub>、V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>、V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>)VO<sub>x</sub>。这些低价态 VO<sub>x</sub> 及 GO 成分将使复合薄膜具有更高的电导率，提升薄膜的电学性能。

SEM 和 XRD 结果显示，采用旋涂 VO<sub>x</sub> 溶液和喷涂 GO 分散液的方法可以制备均匀的 VO<sub>x</sub>-GO 复合薄膜。在该复合薄膜中，GO 与 VO<sub>x</sub> 通过化学反应紧密地结合在一起，提高薄膜的致密度和均匀性，同时还生成部分低价 VO<sub>x</sub>，改变薄膜的光电性能。

2.3 VO<sub>x</sub> 薄膜和 VO<sub>x</sub>-GO 复合薄膜的光学参数

2.3.1 椭圆模型的建立

由于本文所制备的 VO<sub>x</sub>-GO 复合薄膜含有多晶相的 VO<sub>x</sub> 以及 GO 和石墨烯等成分，这给椭圆建模造成很大的困难。事实上，目前为止，还未见利用椭圆技术表征 VO<sub>x</sub>-GO 复合薄膜的国内外文献公开报道。但是，我们注意到，Jellison 等<sup>[22]</sup>于 1996 年提出的 Tauc-Lorentz 模型目前已被证实可用于描述具有非晶、多晶以及晶体/非晶体混合相的结构材料的光学性质<sup>[23]</sup>，有望适用于描述像 VO<sub>x</sub>-GO 这类物相形式复杂材料的色散关系。当然，Tauc-Lorentz 模型中振子的选取对建模及拟合结果会有很大的影响。本文作者曾对 VO<sub>x</sub>-碳纳米管复合薄膜的椭圆表征进行研究<sup>[24]</sup>，结果表明：在使用椭圆技术对 VO<sub>x</sub> 薄膜及 VO<sub>x</sub>-碳纳米管复合薄膜进行表征时，如果采用五振子 Tauc-Lorentz 模型，样品的各拟合数据均能很好地逼近实测数据，而且 VO<sub>x</sub> 薄膜和 VO<sub>x</sub>-碳纳米管复合薄膜拟合运算的均方差(MSE)值较小，仅为 1.08~2.00<sup>[24]</sup>。据此，本文也类似地采用五振子 Tauc-Lorentz 模型进行拟合计算。

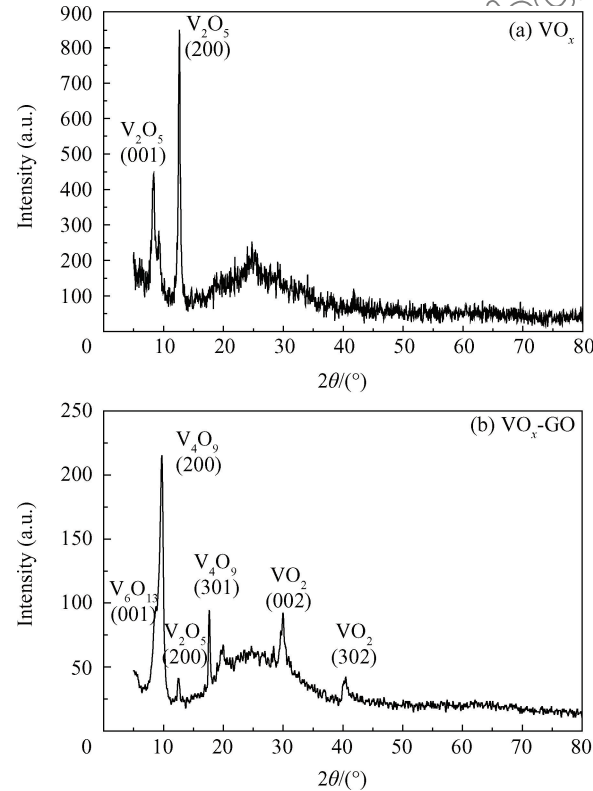


图 2 VO<sub>x</sub> 薄膜和 VO<sub>x</sub>-GO 复合薄膜的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD patterns of VO<sub>x</sub> film and VO<sub>x</sub>-GO composite film



2.3.2 椭圆偏测试结果

图 3 为 VO<sub>x</sub> 薄膜和 VO<sub>x</sub>-GO 复合薄膜的椭圆偏拟合结果。可见, 两种薄膜的拟合数据均能很好地逼近实测数据, 且拟合计算的 MSE 值均优于 1.0, 甚至优于本文作者近期对 VO<sub>x</sub>-碳纳米管复合薄膜的拟合结果(1.08~2.00)<sup>[24]</sup>。这说明, 本文采用的椭圆偏拟合模型能够较好地反映 VO<sub>x</sub>-GO 复合薄膜。此外, 椭圆偏测试结果显示, 本文制备的 VO<sub>x</sub> 薄膜和 VO<sub>x</sub>-GO 复合薄膜的厚度分别为 62.7 nm 和 61.2 nm, 说明与 VO<sub>x</sub> 薄膜相比, VO<sub>x</sub>-GO 复合薄膜的厚度稍微薄些。椭圆偏测量得到的 VO<sub>x</sub> 薄膜和 VO<sub>x</sub>-GO 复合薄膜的折射率 *n* 和消光系数 *k* 如图 4 所示, 两者有类似的变化趋势。

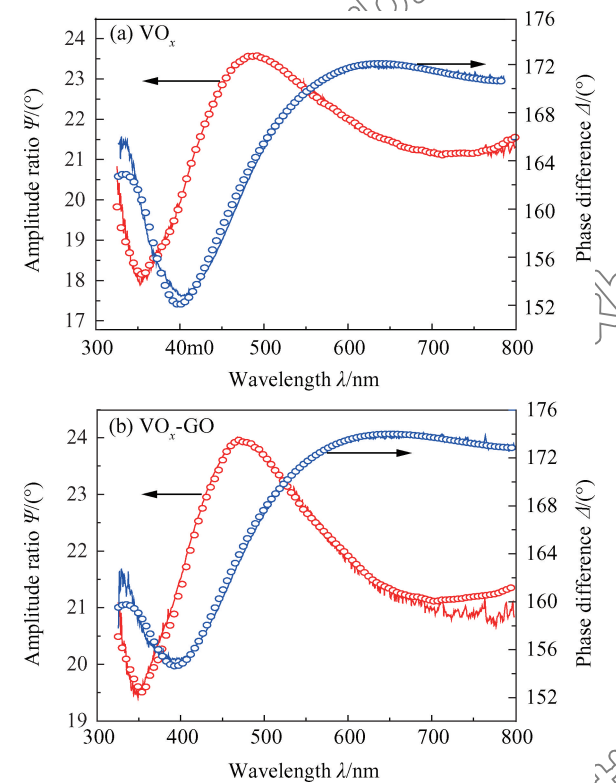


图 3 VO<sub>x</sub> 薄膜和 VO<sub>x</sub>-GO 复合薄膜的椭圆偏参数实测及拟合结果

Fig. 3 Measured and fitted results of ellipsometric parameters of VO<sub>x</sub> film and VO<sub>x</sub>-GO composite film

2.3.3 光学带隙

吸收系数  $\alpha$  与光子能量和光学带隙之间满足下式关系<sup>[25]</sup>:

$$ahv = B(hv - E_g)^n \tag{1}$$

式中:  $\alpha$  为光吸收系数;  $h$  为普朗克常量;  $B$  为比例

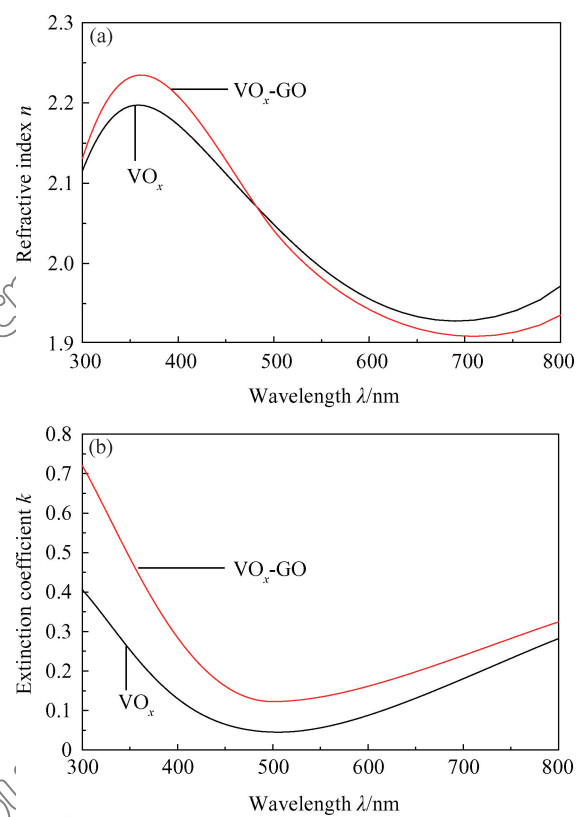


图 4 VO<sub>x</sub> 薄膜和 VO<sub>x</sub>-GO 复合薄膜的椭圆偏测量的折射率和消光系数

Fig. 4 Refractive index and extinction coefficient of VO<sub>x</sub> film and VO<sub>x</sub>-GO composite film measured by ellipsometry

系数;  $\nu$  为入射光子的频率;  $E_g$  为光学带隙。吸收系数  $\alpha$  满足下式<sup>[25]</sup>:

$$\alpha = 4\pi/k \tag{2}$$

式中,  $k$  为消光系数。VO<sub>x</sub> 作为一种直接带隙半导体材料, 其导带和价带分别由 V 的 3d 带和 O 的 2p 带形成, 式(1)中  $n$  取  $3/2$ <sup>[25]</sup>。绘出以  $(ah\nu)^{2/3}$  为纵轴, 光子能量  $h\nu$  为横轴的关系曲线, 然后延长曲线的直线部分, 可以从直线部分与横轴的交点处所对应的横坐标推算出薄膜的光学带隙<sup>[26]</sup>。

图 5 为椭圆偏测得的纯 VO<sub>x</sub> 薄膜与 VO<sub>x</sub>-GO 复合薄膜的光学带隙。其中, 纯 VO<sub>x</sub> 薄膜的光学带隙为 2.47 eV(如图 5(a)所示), 与本文作者近期的测量结果相近<sup>[24]</sup>。值得注意的是, VO<sub>x</sub>-GO 复合薄膜的光学带隙为 2.40 eV(如图 5(b)所示)。VO<sub>x</sub>-GO 复合薄膜的光学带隙稍微小于纯 VO<sub>x</sub> 薄膜, 归因于在复合膜中生成了部分低价的 VO<sub>x</sub><sup>[13]</sup>, 如 XRD 结果所示(如图 2 所示)。

2.4 VO<sub>x</sub> 薄膜和 VO<sub>x</sub>-GO 复合薄膜透光率

图 6 为 VO<sub>x</sub> 薄膜和 VO<sub>x</sub>-GO 复合薄膜的紫外-

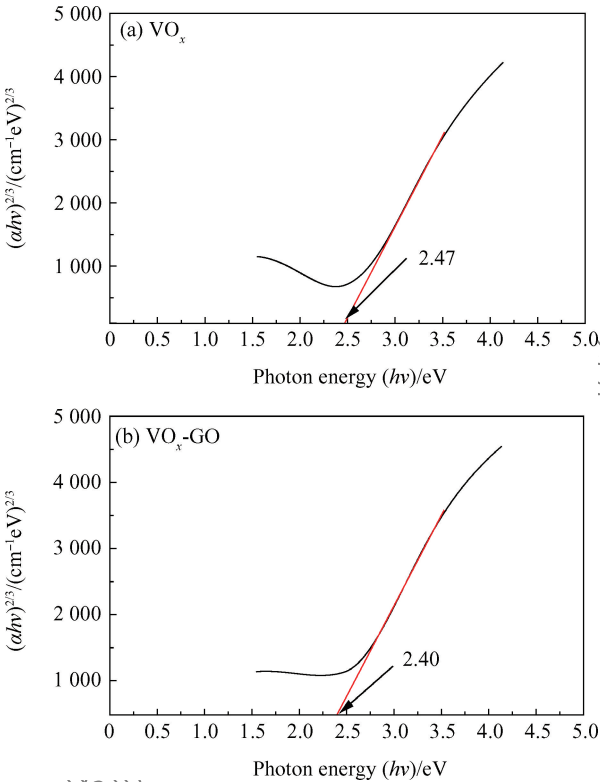


图5 椭圆测量的 VO<sub>x</sub> 薄膜和 VO<sub>x</sub>-GO 复合薄膜的光学带隙

Fig. 5 Optical band gaps of VO<sub>x</sub> film and VO<sub>x</sub>-GO composite film measured by ellipsometry

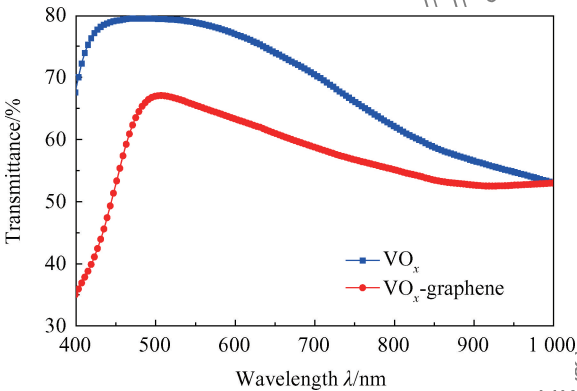


图6 VO<sub>x</sub> 薄膜和 VO<sub>x</sub>-GO 复合薄膜的紫外-可见光光谱

Fig. 6 UV-visible spectra of VO<sub>x</sub> film and VO<sub>x</sub>-GO composite film

可见光光谱。可以看出，VO<sub>x</sub> 薄膜在 500~1 000 nm 范围内的透过率较高，平均光透过率约为 66.5%。当加入 GO 形成 VO<sub>x</sub>-GO 复合薄膜后，其平均光透过率明显地降低至约 57.9%，说明复合薄膜在该波段具有更强的光吸收。更强的光吸收可能由几个因素引起，一方面复合薄膜中存在一定量的低价态

VO<sub>x</sub>，这样的低价 V 离子可以作为自发杂质在 VO<sub>x</sub> 能级中形成杂质能级从而引起杂质吸收<sup>[14]</sup>。另一方面，正如 SEM 结果所示，当 GO 与 VO<sub>x</sub> 复合之后能够提高薄膜的致密度，由此降低复合薄膜的光透过率，提高光吸收率。

2.5 VO<sub>x</sub> 薄膜和 VO<sub>x</sub>-GO 复合薄膜的结构分析

图 7 为 VO<sub>x</sub> 和 VO<sub>x</sub>-GO 复合薄膜的红外光谱。从图 7(a)中可以看出，纯 VO<sub>x</sub> 薄膜在 3 218 cm<sup>-1</sup>和 1 623 cm<sup>-1</sup>处有明显吸收带，对应于—OH 的弯曲振动<sup>[14]</sup>，这主要是由于在 VO<sub>x</sub> 中含有未分解的 R—OH。而在 VO<sub>x</sub>-GO 复合薄膜中，这两处的吸收明显增强，说明本文所使用的 GO 含有较多的一OH。同样，在 1 428 cm<sup>-1</sup>处对应于一OH 的弯曲振动，VO<sub>x</sub>-GO 复合薄膜比纯 VO<sub>x</sub> 薄膜的更强，进一步说明 GO 含有较多的一OH。此外，在 1 275 cm<sup>-1</sup>处，VO<sub>x</sub>-GO 复合薄膜还出现了明显的吸收峰，该峰是 C—O 的弯曲振动，归属于 GO 中的 C—O 键<sup>[19]</sup>。从图7(b)中可以看出，在 1 000 cm<sup>-1</sup>和 959 cm<sup>-1</sup>处有明显的吸收峰，分别为 V<sup>5+</sup>=O 和 V<sup>4+</sup>=O 的伸缩振动峰<sup>[14]</sup>。值得注意的是，与纯 VO<sub>x</sub> 薄膜相比较，VO<sub>x</sub>-GO 复合薄膜在 959 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰强度更强，而后者在

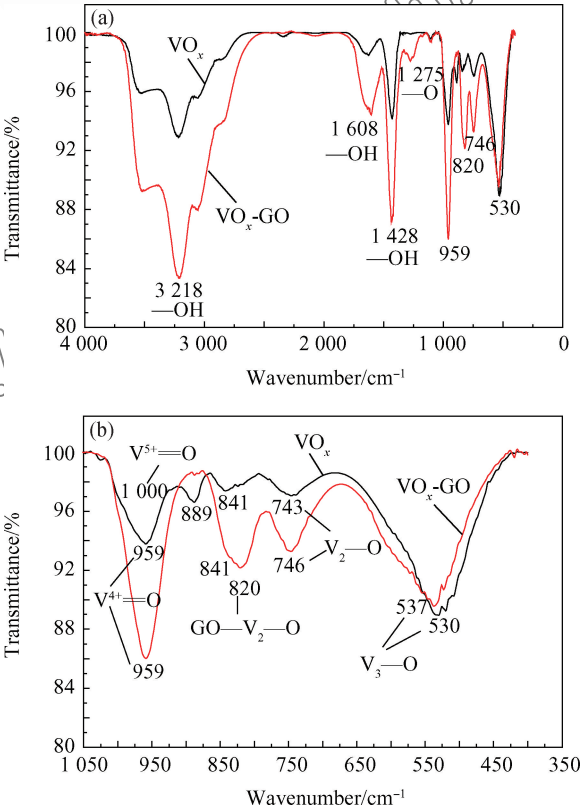


图7 VO<sub>x</sub> 薄膜和 VO<sub>x</sub>-GO 复合薄膜的红外光谱

Fig. 7 FTIR spectra of VO<sub>x</sub> film and VO<sub>x</sub>-GO composite film

1 000  $\text{cm}^{-1}$  处的峰相对强度明显减弱(如图 7(b)所示), 这再次证明: 复合薄膜中的  $\text{V}^{5+}$  含量有所减少, 产生了更多的  $\text{V}^{4+}$ , 与 XRD 表征结果(如图 2 所示)一致。FTIR 及 XRD 结果均证明, 在 GO 试剂中, 与 GO 并含的石墨烯与  $\text{V}_2\text{O}_5$  之间发生了氧化还原反应, 导致低价态的 V 形成以及部分石墨烯被氧化成 GO。另一方面, 与  $\text{VO}_x$  薄膜中的  $\text{V}_2\text{—O}$  的伸缩振动吸收峰( $743\text{ cm}^{-1}$ )及  $\text{V}_3\text{—O}$  的伸缩振动吸收峰( $530\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[14, 27]</sup> 相比较,  $\text{VO}_x\text{—GO}$  复合薄膜的这些振动对应的吸收峰均相应地向高波数(分别为  $746\text{ cm}^{-1}$  和  $537\text{ cm}^{-1}$ )的方向移动(如图 7(b)所示)。不仅如此, 在  $\text{VO}_x\text{—GO}$  复合薄膜中, 还出现了  $\text{V}_2\text{—O}$  与 GO 相互作用形成的新化学键  $\text{GO—V}_2\text{—O}$  的伸缩振动峰( $829\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[27]</sup>。这说明: 在复合薄膜中,  $\text{VO}_x$  主要通过其  $\text{V—O—V}$  中的 V 与 GO 中的 O 相互作用, 使  $\text{VO}_x$  与 GO 复合在一起。概括来讲, 通过将混有石墨烯的 GO 复合到  $\text{VO}_x$  中, 石墨烯会使部分高价态的 V( $\text{V}^{5+}$ )还原为低价态的 V( $\text{V}^{4+}$ ), 从而使复合薄膜中同时存在  $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\text{VO}_2$ 。在复合薄膜中, 除了试剂中含有的石墨烯与  $\text{V}_2\text{O}_5$  发生氧化还原反应生成更多的 GO, GO 中的 O 还会和  $\text{VO}_x$  中的 V 相互作用, 形成新的  $\text{GO—V}_2\text{—O}$  键, 因此形成更为致密的复合薄膜, 提高薄膜的综合性能。

2.6  $\text{VO}_x$  薄膜和  $\text{VO}_x\text{—GO}$  复合薄膜的电学性能

$\text{VO}_x$  薄膜和  $\text{VO}_x\text{—GO}$  复合薄膜的电学性能如图 8 所示。纯  $\text{VO}_x$  薄膜的室温方阻约为  $17.26\text{ M}\Omega/\square$ , 根据椭圆测量得到的该薄膜的厚度( $62.7\text{ nm}$ ), 可计算得到其电阻率约为  $108.78\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ , 该值与文献报道的  $\text{V}_2\text{O}_5$  电阻率接近<sup>[28]</sup>, 说明  $\text{VO}_x$  薄膜主要成分为 XRD 所显示的  $\text{V}_2\text{O}_5$ 。由图 8 可知, 随着温

度的升高, 薄膜的方阻呈指数下降, 显示负 TCR。当温度升至  $357\text{ K}$  时,  $\text{VO}_x$  薄膜的方阻降低为  $7.24\text{ M}\Omega/\square$ 。计算表明, 该  $\text{VO}_x$  薄膜在  $300\sim 357\text{ K}$  范围的 TCR 约为  $-1.98\%\cdot\text{K}^{-1}$ , 这与前人采用磁控溅射法制备的  $\text{VO}_x$  薄膜的 TCR ( $-2.00\%\cdot\text{K}^{-1}$ )<sup>[20]</sup> 相近。但是, 其较高的方阻 ( $17.26\text{ M}\Omega/\square$ )将带来较大的噪声, 阻碍其作为热敏电阻材料应用在红外探测器中。当 GO、石墨烯与  $\text{VO}_x$  复合形成  $\text{VO}_x\text{—GO}$  复合薄膜之后, 薄膜的室温方阻明显降低至  $11.21\text{ M}\Omega/\square$ , 根据椭圆测量得到的该复合薄膜的厚度( $61.2\text{ nm}$ ), 计算得其电阻率约为  $68.64\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ , 比纯  $\text{VO}_x$  薄膜的电阻率降低了约  $36.9\%$ 。说明与纯  $\text{VO}_x$  薄膜相比较,  $\text{VO}_x\text{—GO}$  复合薄膜具有更高的导电性能。根据图 2 的 XRD 结果, 薄膜导电性能的提高是由于复合薄膜中导电性更强的 GO、石墨烯和低价态  $\text{VO}_x$  共同引起的。值得注意的是,  $\text{VO}_x\text{—GO}$  复合薄膜的 TCR 约为  $-2.60\%\cdot\text{K}^{-1}$ , 比纯  $\text{VO}_x$  薄膜的 TCR 提高了约  $31.8\%$ 。这是由于 GO 具有较高的温度敏感性<sup>[29]</sup>, 使  $\text{VO}_x\text{—GO}$  薄膜具有更高的 TCR。TCR 的增大, 能够进一步提高器件的灵敏度, 因此  $\text{VO}_x\text{—GO}$  复合薄膜具有作为红外探测器热敏电阻材料的前景。

采用溶胶-凝胶制备的  $\text{VO}_x$  薄膜, 其主要成分为  $\text{V}_2\text{O}_5$  晶体, 具有较高的电阻和较低的薄膜均匀性, 不利于将其直接作为热敏材料应用在红外探测器中。采用旋涂和喷涂相结合的方法能够将 GO、石墨烯与  $\text{VO}_x$  相复合, 制成新型的  $\text{VO}_x\text{—GO}$  复合薄膜, 提高了薄膜的致密度, 为其实际应用带来薄膜质量的提高。此外, 石墨烯与  $\text{VO}_x$  通过相互作用, 使  $\text{V}_2\text{O}_5$  被还原成一定量的低价态  $\text{VO}_x$ 。这些低价态  $\text{VO}_x$  与 GO 共同作用, 使复合薄膜具有更高的电导率。当然, 我们注意到, 与形成  $\text{VO}_x\text{—碳纳米管}$ 复合薄膜的情况相比较<sup>[14]</sup>, 形成  $\text{VO}_x\text{—GO}$  复合薄膜导致的阻值减小幅度并不大。因为本文采用的主要是 GO, 不是导电性更强的纯石墨烯(纯石墨烯与  $\text{VO}_x$  的复合效果差)。而且, 二维石墨烯由于尺寸及表面张力的原因, 无法如碳纳米管一样在复合薄膜中形成大量交错的导电通路。因此,  $\text{VO}_x\text{—GO}$  复合薄膜电导率的提高程度不如  $\text{VO}_x\text{—碳纳米管}$ 复合薄膜的明显。但是, 由于 GO 具有较高的 TCR<sup>[29]</sup>, 从而使  $\text{VO}_x\text{—GO}$  复合薄膜的 TCR 明显优于  $\text{VO}_x\text{—碳纳米管}$ 复合薄膜。另一方面, 与采

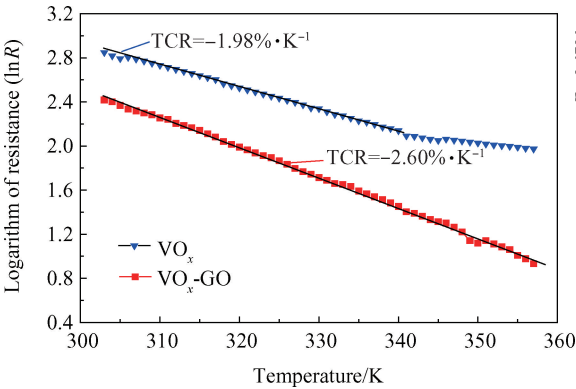


图 8  $\text{VO}_x$  和  $\text{VO}_x\text{—GO}$  复合薄膜的电阻温度关系

Fig. 8 Electrical measurements of  $\text{VO}_x$  film and  $\text{VO}_x\text{—GO}$  composite film at different temperatures



用类似方法制备的纯  $\text{VO}_x$  薄膜相比较,  $\text{VO}_x$ -GO 复合薄膜具有较低的薄膜电阻和较高的 TCR(图 8), 因此后者的综合电学性能获得提高。不仅如此, GO、石墨烯与  $\text{VO}_x$  的相互作用还使复合薄膜具有更高的光吸收性能(图 6)。还可以猜测, 由于 GO 还具有较高的导热性和力学特性, 当将具有此优良性质的石墨烯二维材料均匀地复合到  $\text{VO}_x$  中形成复合薄膜时, 可能还将提高薄膜整体的热学和力学等性能。因此, 本文制备的  $\text{VO}_x$ -GO 复合薄膜具有更优的综合性能, 适合应用到非制冷红外探测器。

### 3 结 论

(1) 氧化石墨烯(GO)加入到氧化钒( $\text{VO}_x$ , 其中  $1 \leq x \leq 2.5$ )中形成复合薄膜之后, GO 试剂中含有的石墨烯会与  $\text{VO}_x$  中含有的  $\text{V}_2\text{O}_5$  发生氧化还原反应, 生成部分低价态的 V; 而且, GO 中的 O 还会与  $\text{VO}_x$  中的 V 作用生成新的 GO— $\text{V}_2$ —O 键, 从而改变  $\text{VO}_x$  的形貌、组分、晶相、电学及光学性能。

(2)  $\text{VO}_x$ -GO 复合薄膜除了具有较高的致密度和均匀性之外, 还具有较低的方阻( $11.21 \text{ M}\Omega/\square$ )和较高的电阻温度系数( $-2.60\% \cdot \text{K}^{-1}$ ), 以及更强的光吸收性能。这些物理性质的提高, 能够促进  $\text{VO}_x$  薄膜作为热敏电阻材料在非制冷红外探测器中的应用。

(3) 本文结果不仅有助于促进对  $\text{VO}_x$  材料的进一步改性, 而且有助于对相关复合薄膜的深入研究和探索。

### 参考文献:

- [1] BECKER L. Influence of IR sensor technology on the military and civil defense[C]//RAZEGHI M, BROWN G J. Quantum Sensing and Nano Photonic Devices III. Los Angeles: Proceedings of SPIE, 2006: 61270S1-61270S15.
- [2] 熊宗龙, 杨坤涛, 张南洋生. 室内人体表面红外辐射探测模型[J]. 光学学报, 2009, 29(12): 3379-3384.  
XIONG Z L, YANG K T, ZHANG N Y S. Detecting model of infrared radiation of human body indoors[J]. Acta Optica Sinica, 2009, 29(12): 3379-3384 (in Chinese).
- [3] ROGALSKI A. Recent progress in infrared detector technologies[J]. Infrared Physics & Technology, 2011, 54(3): 136-154.
- [4] 邢素霞, 张俊举, 常本康, 等. 非制冷红外热成像技术的发展与现状[J]. 红外与激光工程, 2004, 33(5): 441-444.
- XING S X, ZHANG J J, CHANG B K, et al. Recent development and status of uncooled IR thermal imaging technology[J]. Infrared and Laser Engineering, 2004, 33(5): 441-444 (in Chinese).
- [5] HAN Y H, CHOI I H, KANG H K, et al. Fabrication of vanadium oxide thin film with high-temperature coefficient of resistance using  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{V}/\text{V}_2\text{O}_5$  multi-layers for uncooled microbolometers[J]. Thin Solid Films, 2003, 425(1): 260-264.
- [6] MALLMANN G. Mantle redox state and its effect on trace-element partitioning during basalt petrogenesis[D]. Canberra: Australian National University, 2008.
- [7] PARTLOW D P, GURKOVICH S R, RADFORD K C, et al. Switchable vanadium oxide films by a sol-gel process[J]. Journal of Applied Physics, 1991, 70(1): 443-452.
- [8] BRINKER C J, SCHERER G W. Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing[M]. New York: Academic Press, 1990.
- [9] DISLICH H, HUSSMANN E. Amorphous and crystalline dip coatings obtained from organometallic solutions: Procedures, chemical processes and products [J]. Thin Solid Films, 1981, 77(1-3): 129-140.
- [10] SANCHEZ C, HENRY M, GRENET J C, et al. Free and bound polarons in vanadium pentoxide[J]. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1982, 15(35): 7133-7141.
- [11] GOODENOUGH J B. The two components of the crystallographic transition in  $\text{VO}_2$ [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1971, 3(4): 490-500.
- [12] 李金华, 袁宁一, 谢太斌, 等. 超高温度系数  $\text{V}_{0.97}\text{W}_{0.03}\text{O}_2$  多晶薄膜的制备研究[J]. 物理学报, 2007, 56(3): 1790-1795.  
LI J H, YUAN N Y, XIE T B, et al. Preparation of polycrystalline  $\text{V}_{0.97}\text{W}_{0.03}\text{O}_2$  thin films with ultra high TCR at room temperature[J]. Acta Physica Sinica, 2007, 56(3): 1790-1795 (in Chinese).
- [13] 温粤江, 许向东, 何琼, 等. 氧化钒-碳纳米管复合薄膜的制备及特性[J]. 光学学报, 2012, 32(5): 297-302.  
WEN Y J, XU X D, HE Q, et al. Preparation and properties of vanadium oxide-carbon nanotube composite films[J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(5): 297-302 (in Chinese).
- [14] HE Q, XU X D, WANG M, et al. Chemical structures and physical properties of vanadium oxide films modified by single-walled carbon nanotubes[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(3): 1422-1428.
- [15] KOTOV N A. Materials science: Carbon sheet solutions[J]. Nature, 2006, 442(7100): 254-255.
- [16] KIM H, ABDALA A A, MACOSKO C W. Graphene/polymer nano composites[J]. Macromolecules, 2010, 43(16): 6515-6530.
- [17] AL M L, SHIN K, KALANTAR Z K, et al. Graphene/

- polyaniline nano composite for hydrogen sensing[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(39): 16168-16173.
- [18] 周宏, 朴明昕, 李芹, 等. 氧化石墨烯纳米片/环氧树脂复合材料的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2015, 32(5): 1309-1315.
- ZHOU H, PU M X, LI Q, et al. Preparation and properties of graphene oxide nanosheets/epoxy resin composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(5): 1309-1315 (in Chinese).
- [19] 李琛, 晏石林, 杨亚运, 等. 氧化石墨烯/呋喃树脂复合材料的制备及其性能[J]. 复合材料学报, 2017, 34(2): 278-283.
- LI C, YAN S L, YANG Y Y, et al. Preparation and properties of graphene oxide/furan resin composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(2): 278-283 (in Chinese).
- [20] JI Q, SHI L, ZHANG Q, et al.  $\text{VO}_x$  effectively doping CVD-graphene for transparent conductive films[J]. Applied Surface Science, 2016, 387(8): 51-57.
- [21] ZHANG X, SUN H, LI Z, et al. Synthesis and electrochromic characterization of vanadium pentoxide/graphene nanocomposite films[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2013, 160(9): H587-H590.
- [22] JELLISSON J G E, MODINE F A. Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region[J]. Applied Physics Letters, 1996, 69(3): 371-373.
- [23] AMANS D, CALLARD S, GAGNAIRE A, et al. Ellipsometric study of silicon nanocrystal optical constants[J]. Journal of Applied Physics, 2003, 93(7): 4173-4179.
- [24] HE Q, XU X D, GU Y, et al. Vanadium oxide-carbon nanotube composite films characterized by spectroscopic ellipsometry[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2016, 49(40): 405105.
- [25] RAMANA C V, HUSSAIN O M, UTHANNA S, et al. Influence of oxygen partial pressure on the optical properties of electron beam evaporated vanadium pentoxide thin films[J]. Optical Materials, 1998, 10(2): 101-107.
- [26] SAMANO E C, MACHORRO R, SOTO G, et al. In situ ellipsometric characterization of  $\text{SiN}_x$  films grown by laser ablation[J]. Journal of Applied Physics, 1998, 84(9): 5296-5305.
- [27] BENMOUSSA M, IBRAHIM ELGHAZI E, BENNOUNA A, et al. Structural, electrical and optical properties of sputtered vanadium pentoxide thin films[J]. Thin Solid Films, 1995, 265(1-2): 23-33.
- [28] LIVAGE J. Vanadium pentoxide gels[J]. Chemistry of Materials, 1991, 3(4): 578-593.
- [29] XU X D, SUN Z Q, FAN K, et al. Conversion of 4-N, N'-dimethylamino-4'-N'-methyl-stilbazolium tosylate (DAST) from a simple optical material to a versatile optoelectronic material[J]. Scientific Reports, 2015, 5: 12269.