

文章编号: 1001-4322(2001)06-0706-05

电子束在VO₂薄膜中引起的价态相结构和光学性能的改变

卢勇, 林理彬, 卢铁城, 甘荣兵, 何捷

(四川大学物理系, 教育部辐射物理及技术重点实验室, 四川成都610064)

摘要: 利用能量为1.7 MeV, 注量分别为 $1.25 \times 10^{13}/\text{cm}^2$, $1.25 \times 10^{14}/\text{cm}^2$, $1.25 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 的电子束辐照VO₂薄膜, 采用XPS, XRD等测试手段对电子辐照前后的样品进行分析, 并研究了电子辐照对样品相变过程中光透射特性的影响。结果表明电子辐照引起VO₂薄膜中V离子出现价态变化现象, 并使薄膜的X射线衍射峰发生变化。电子辐照在样品中产生的这些变化显著改变了VO₂薄膜的热致相变光学特性。

关键词: VO₂薄膜; 变价; 相结构; 相变性能; 电子辐照

中图分类号: TQ 135.1; O 483; O 484.5 **文献标识码:** A

VO₂薄膜是一种具有独特性能的热致相变材料, 它在由低温半导体态变化到高温金属态的过程中, 伴随有显著的光学性能和电学性能的变化, 并且它发生相变的温度点较接近室温(约68 °C), 因此具有广泛的应用前景^[1,2]。目前已利用多种方法制备VO₂薄膜, 但是由于V离子的价态复杂, 并且这些价态所对应相结构的稳定条件又较为接近, 因此要得到严格化学配比的VO₂比较困难, 制备出的薄膜是以VO₂为主, 多种相共存的混合物, 这种多相共存的状态会对薄膜相变性能产生显著影响^[3,4]。本文采用电子束辐照样品, 对电子辐照诱导的化学态的变化、相结构的变化以及结晶状态的变化进行研究, 并对电子辐照影响VO₂薄膜热致相变光学特性的机理进行探讨。这对了解影响VO₂薄膜相变的因素以及利用电子辐照改善VO₂薄膜相变性能具有重要的应用价值。

1 实验

VO₂薄膜是利用真空蒸发V₂O₅, 然后真空退火还原的方法制备的, 制备工艺及条件见文献报道^[5]。制备所得薄膜厚度为190nm。电子辐照在本校静电加速器上进行, 辐照能量1.7 MeV, 辐照注量率为 $1.25 \times 10^{12}/(\text{s} \cdot \text{cm}^2)$, 辐照注量分别是 $1.25 \times 10^{13}/\text{cm}^2$, $1.25 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 和 $1.25 \times 10^{15}/\text{cm}^2$, 电子束入射方向垂直于样品表面, 辐照时采用铝板进行散热, 辐照过程中样品表面温度低于60 °C。

对辐照及未辐照样品的X射线光电子能谱(XPS), X射线衍射(XRD)测量和Raman光谱测试。XPS测试是在英国Kratos公司的XSAM 800上进行, 靶材为Mg靶, 为了消除表面污染造成的影响, 每次测试前都对样品进行60秒的Ar⁺离子刻蚀, 对各个样品分别进行0~1000eV宽程扫描分析, 成分分析, 510~535eV窄程扫描分析, 并对V_{2p2/3}峰进行了计算机解谱。样品的XRD测试在日本D/MaX-rA旋转阳极X射线仪上进行, 入射X射线为Cu K α 线, 测量时管压为50keV, 管电流为130mA, 采用连续扫描方式, 扫描范围为10~70°。Raman光谱测试在Spex1403拉曼光谱仪上进行。

2 实验结果及分析

2.1 X射线衍射(XRD)分析

对不同注量辐照, 以Si(100)面为衬底的薄膜进行XRD分析, 测试结果如图1所示。图中显示经过

收稿日期: 2001-05-15; 修订日期: 2001-06-25
基金项目: 国家自然科学基金资助课题(19928510)
作者简介: 卢勇(1972-), 男, 云南人, 四川大学博士生, 主要研究方向为光电子材料的制备及其辐照效应研究; E-mail: luyong_mail@263.net

不同注量电子辐照后薄膜的(111)晶面衍射峰消失,对于 10¹³/cm²注量辐照后的薄膜,其 XRD 谱图与辐照前相比出现明显下降;10¹⁴/cm²注量辐照后,薄膜(011)晶面的衍射峰强度与 10¹³/cm²注量辐照后相比没有明显变化,但其它晶面的衍射峰强度显著下降,(221)晶面的衍射峰以及衬底衍射峰在辐照后消失;经过注量为 10¹⁵/cm²的电子辐照后,薄膜的衍射峰强度得到一定程度的恢复,(011)晶面的衍射峰强度大于 10¹³~ 10¹⁴/cm²注量电子辐照后样品,(212)晶面的衍射峰重又出现,没有观察到衬底产生的衍射。由 Si(100)面为衬底的薄膜电子辐照后的结构变化可看出,10¹³~ 10¹⁴/cm²注量电子辐照在薄膜中产生损伤,导致薄膜结晶程度的下降。在 10¹⁵/cm²较大注量时,电子辐照在薄膜中产生明显的退火效应,恢复了部分损伤结晶态。

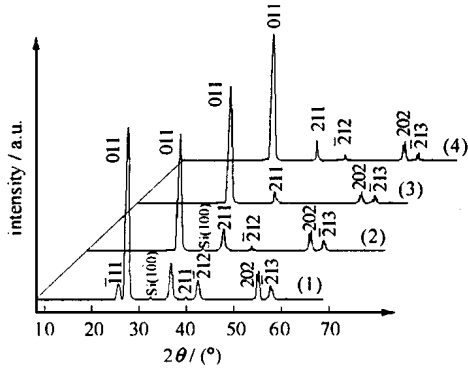


Fig 1 XRD patterns of VO₂ thin films (1) unirradiated; (2) 1.25 × 10¹³/cm²; (3) 1.25 × 10¹⁴/cm²; (4) 1.25 × 10¹⁵/cm²

图 1 VO₂ 薄膜的 X 射线衍射谱图

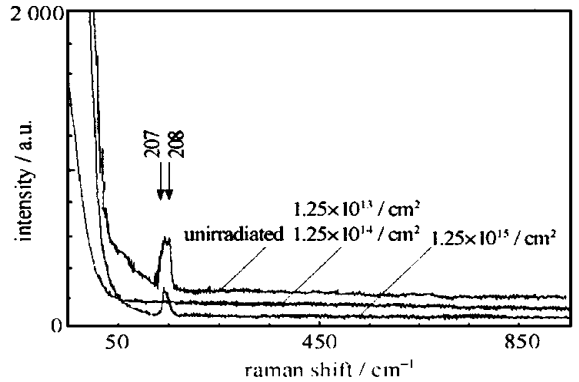


Fig 2 Raman spectra for the films before and after electron irradiation

图 2 VO₂ 薄膜辐照前后的激光 Raman 光谱

2.2 Raman 光谱测试

对辐照前后 VO₂ 薄膜进行 Raman 光谱测试,结果如图 2 所示。图中显示未辐照薄膜在 208cm⁻¹处有一个 VO₂ 的 Raman 振动峰存在(A_g 模式的振动)^[6,7],经过 10¹³~ 10¹⁴/cm²注量电子辐照后,该振动峰消失;增大注量到 10¹⁵/cm²,该振动峰又出现,但强度减弱。

通过 Raman 光谱测试也可看出,低注量电子辐照在薄膜中存在较为明显的损伤效应,而较高注量电子辐照可起退火的作用,能在一定程度上恢复部分低注量辐照条件下产生的损伤。由此表现出低注量时 Raman 特征峰消失,而高注量时 Raman 峰又重新出现的变化情况。

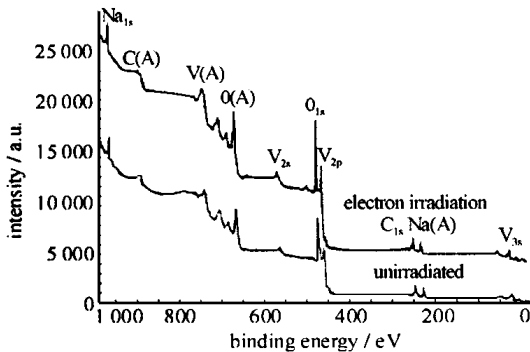


Fig 3 XPS survey curves for unirradiated and irradiated samples (0~ 1 000eV)

图 3 辐照及未辐照样品的 XPS 宽程扫描谱(0~ 1 000eV)

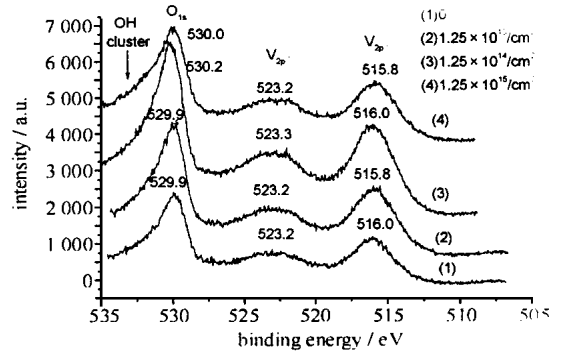


Fig 4 XPS peaks of O 1s and V 2p^{3/2} for samples unirradiated and irradiated by electron with different fluence

图 4 不同注量电子辐照下的 XPS 窄程扫描谱图(510~ 535eV)

2.3 X 射线光电子能谱(XPS)分析

对未经电子辐照及经不同注量电子辐照后样品进行 X 射线光电子能谱测量。图 3 为以载玻片为衬底制备薄膜未经电子辐照和经不同电子辐照后的宽程扫描谱。结果显示,辐照和未辐照样品中都存在 V 和 O 的特征峰,此外还有衬底扩散造成的 Na 峰和污染产生的 C_{1s}峰。

为了得到样品 XPS 的定量测试结果,分别对未经电子辐照以及经不同注量电子辐照后薄膜进行

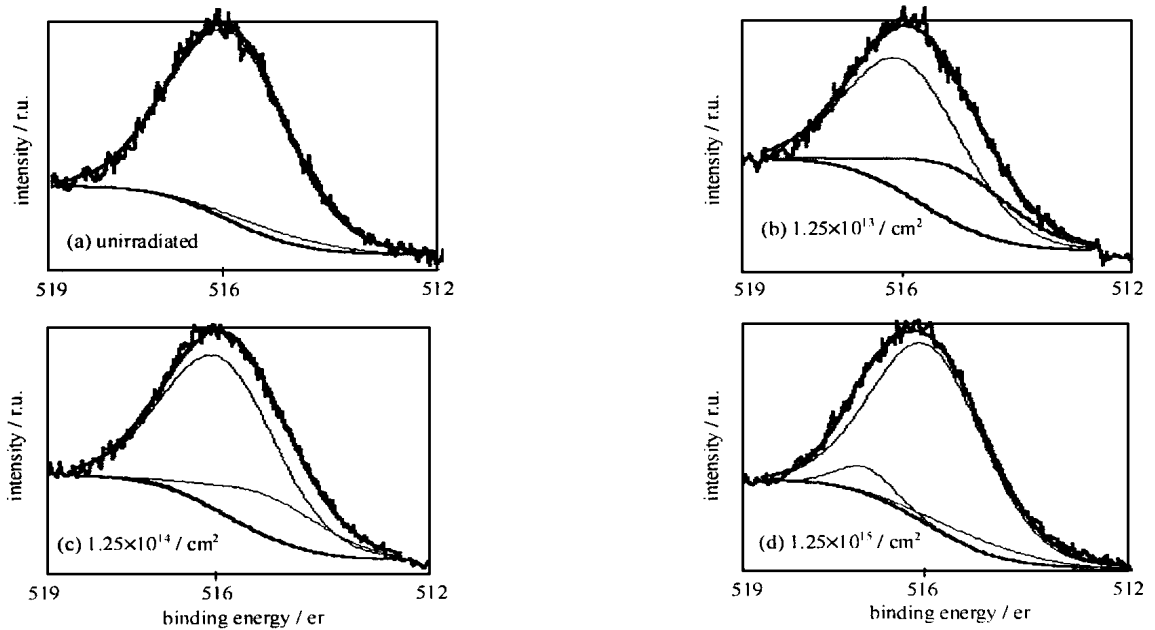
510~535eV 窄程扫描分析,结果如图 4,为了消除测试中荷电效应的影响,图中各个峰位的束缚能都由 C_{1s} 峰的束缚能(284.8eV)进行校正,图中显示出 O 的 $1s$ 和 V 的 $2p^{1/2}$ 和 $2p^{3/2}$ 的束缚能峰值。由图可见,未辐照样品的 $V_{2p^{3/2}}$ 峰主峰位于 516.0eV,随着电子辐照注量的增加,图中 $V_{2p^{3/2}}$ 峰主峰位置发生偏移,对应 $1.25 \times 10^{13}/\text{cm}^2$, $1.25 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 和 $1.25 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 注量辐照的样品,其主峰分别为 515.8eV, 516.0eV 和 515.8eV。这一结果显示电子辐照引起薄膜中 V 离子的 $V_{2p^{3/2}}$ 峰束缚能发生明显变化。由于 V 离子具有多价态特性,并且它们对应的 $2p^{3/2}$ 峰的束缚能是不一样的^[8],因此这种变化反映出 V 离子价态在电子辐照后出现了变价现象。

为了对电子辐照造成的 V 离子变价现象进行定量研究,利用不同价态对应的 $V_{2p^{3/2}}$ 束缚峰位置不同的特点,采用叠加拟合法对 $V_{2p^{3/2}}$ 峰进行计算机拟合,拟合的参数如表 1 所示^[8]。

图 5 为对未辐照以及不同注量电子辐照后样品 $V_{2p^{3/2}}$ 峰拟合所得结果,由图可以看出,不同注量电

表 1 $V_{2p^{3/2}}$ 峰定量分析解谱参数Table 1 XPS peak fitting parameters for the peak of $V_{2p^{3/2}}$

valence state	bind energy/eV	FWHM/eV
V^{5+}	517.3	1.5
V^{4+}	515.9	2.9
V^{3+}	514.8	3.0

Fig 5 XPS peak fitting for the peak of $V_{2p^{3/2}}$ 图 5 XPS 窄程扫描谱中 $V_{2p^{3/2}}$ 峰的拟合(拟合计算)表 2 不同注量电子辐照后薄膜 $V_{2p^{3/2}}$ 峰 V^{3+} , V^{4+} , V^{5+} 离子所占的面积百分比Table 2 Calculated area percentage for V^{3+} , V^{4+} , V^{5+} ions in films irradiated by electron with different fluence

irradiation fluence	V^{3+}	V^{4+}	V^{5+}
un-irradiated	4.04	95.76	0.2
$1.25 \times 10^{13}/\text{cm}^2$	19.7	80.3	0
$1.25 \times 10^{14}/\text{cm}^2$	12.9	87.1	0
$1.25 \times 10^{15}/\text{cm}^2$	5.6	87.8	6.6

子辐照引起薄膜中 V 离子价态出现显著变化,表 2 是通过拟合方法计算出的不同注量辐照后薄膜中 V^{3+} , V^{4+} , V^{5+} 离子含量百分比。表中显示未辐照薄膜中主要存在 V^{4+} 离子,其含量达 96% 左右,同时还有少量的 V^{3+} , V^{5+} 离子存在;经过不同注量电子辐照后,薄膜中不同价态的 V 离子含量出现显著变化。

根据电子与物质相互作用原理^[9],入射电子在材料中随着和晶格原子相互碰撞,引起晶格原子位移,导致薄膜结构变化;同时,电子辐照还通过能量交换以及化学反应等方式引起薄膜化学状态的变化。电子与物质相互作用,与晶格原子发生碰撞相互作用,导致部分入射电子被散射,发生慢化后沉积到薄

膜内,当慢化电子被 V 离子捕获后,会引起 V 离子价态降低,即转变为 3 价。同时,由于入射电子束与 VO₂ 薄膜相互作用,高能电子在金属离子外壳层发生散射作用,会使金属离子外壳层电子获得能量,脱离 V 离子原子核的束缚,出现 V³⁺ 到 V⁴⁺ 以及 V⁴⁺ 到 V⁵⁺ 的转变。在较高注量时,由于存在显著的退火效应,这也会引起薄膜中金属 V 离子价态向高价态转变。通过 XPS 测试结果可见,在较低注量条件下,薄膜中离子变价效应的产生主要通过入射电子在薄膜中慢化产生,因此低注量时 V 离子价态向 3 价转变;随着辐照注量的提高,电子入射产生的电离效应逐渐增强,导致 V 离子外壳层电子被散射的几率增加,因此向低价态转变的离子数目减少;当注量进一步增加时,除了以上效应外,还出现退火效应,因此价态向高价态转变。

2.4 电子辐照对 VO₂ 薄膜热滞相变光学特性的影响

对辐照及未辐照薄膜分别测试了 900nm 处光透射随温度的变化曲线,测试结果显示热滞回线宽度随辐照注量有明显变化。薄膜 900nm 处光透射特性的热滞回线宽度随辐照注量的变化关系如图 6 所示,由图可见,辐照前后样品的热滞回线宽度变化最为显著,热滞回线宽度在注量为 10¹³/cm² 时出现一个最大值。

利用 900nm 处光透射性能随温度的变化可以准确测量出 VO₂ 薄膜的相变温度点,辐照及未辐照样品的相变温度点随注量的变化关系如图 7。通过研究发现,辐照及未辐照薄膜的热致相变温度点有明显变化,未辐照薄膜发生热致相变的温度为 62.4,经过不同注量电子辐照后,薄膜的相变温度点随注量增加分别变为 63.4,65.2 和 62.3,在辐照注量为 1.25 × 10¹⁴/cm² 时出现相变温度的最大值。

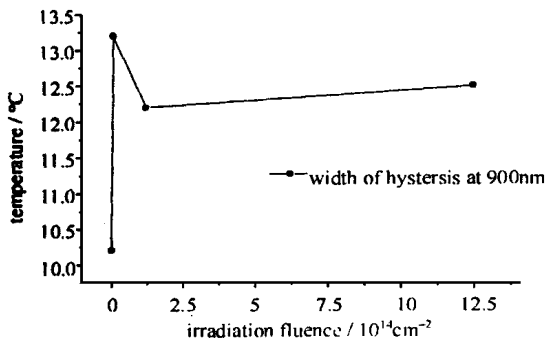


Fig. 6 Width of transmittance-temperature hysteresis for VO₂ thin films irradiated by electron with different fluence

图 6 不同注量电子辐照后 VO₂ 薄膜的相变过程中光透射特性热滞回线宽度

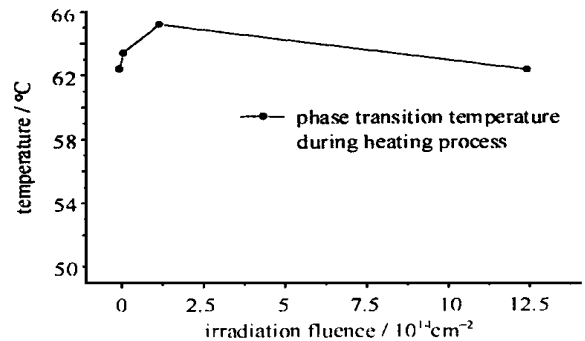


Fig. 7 Phase transition temperature for VO₂ thin films irradiated by electron with different fluence

图 7 不同注量电子辐照后 VO₂ 薄膜的相变温度点

由于 VO₂ 薄膜的 V 离子价态以及结晶状态会对薄膜的光透射热滞回线有显著的影响^[4,10]。当受到一定注量电子辐照后,薄膜中位移原子数目增多,同时还出现了 V 离子价态变化现象,导致样品中 VO₂ 含量减少。在注量为 10¹⁴/cm² 时电子辐照引起薄膜 XRD 峰的变化最大,即损伤最严重,因此,经过该注量电子辐照后薄膜的相变温度点最高;由于热滞回线宽度除了结构变化的影响外,也受到薄膜中非 4 价 V 离子的强烈影响,10¹³/cm² 注量电子辐照产生了较为显著的结构损伤,还出现比较大的 V 离子价态向低价态转变的现象,即薄膜中 V³⁺ 离子含量增大,于是在该注量电子辐照后出现了热滞回线宽度的最大值;随着辐照注量进一步增加,电子辐照产生的退火效应越来越显著,部分损伤的结晶态得到恢复,同时 V⁴⁺ 离子含量逐渐升高,这就引起薄膜相变温度点的下降和热滞回线宽度的减小。

3 结 论

本文利用能量为 1.7 MeV,注量分别为 1.25 × 10¹³/cm², 1.25 × 10¹⁴/cm² 和 1.25 × 10¹⁵/cm² 的电子束辐照 VO₂ 薄膜,在 VO₂ 薄膜中观察到 V 离子的价态变化现象:10¹³/cm² 注量电子辐照后薄膜中出现 V⁴⁺ 变化为 V³⁺ 的现象,随着辐照注量的增加,薄膜中的 V 离子价态向高价态转变,变价程度与辐照注量成正比。在 1.25 × 10¹³/cm² 和 1.25 × 10¹⁴/cm² 较低注量电子辐照后,由于辐照引起的损伤,使薄膜的 XRD 峰强度下降,Raman 特征峰消失;经过 1.25 × 10¹⁵/cm² 注量电子辐照,由于较大注量电子辐照产

生退火效应,使薄膜的XRD峰强度较低剂量辐照后增强,Raman特征峰重又出现。电子辐照在样品中产生的这些变化对VO₂的热致相变光学性能产生明显影响,900nm处光透射特性的热滞回线宽度在电子辐照后出现增加,并在辐照剂量为 $1.25 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ 时出现最大值; $1.25 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 剂量辐照后薄膜的相变温度点最高,在 $1.25 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 较大剂量电子辐照后,由于辐照产生的退火效应,其相变温度点出现一定程度下降。

参考文献:

- [1] Kivaisi R T, Samiji M. Optical and electrical properties of vanadium dioxide films prepared under optimized RF sputtering conditions[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1999, **57**(2): 141—145
- [2] Valmalette J C, Gavarrri J R. Vanadium dioxide/polymer composites: Thermochromic behaviour and modelling of optical transmittance[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1994, **33**(2): 135—140
- [3] Nagashima M, Wada H. Oxygen deficiency effect of VO₂ thin films prepared by laser ablation[J]. *Journal of Materials Research*, 1997, **12**(2): 416—419
- [4] Griffiths C H, Eastwood H K. Influx of stoichiometry on the metal-semiconductor transition in vanadium dioxide[J]. *Journal of Applied Physics*, 1974, **45**(5): 2201—2206
- [5] Lu Y, Lin L B, He J, et al. Effects of the structure and valence state on the properties of VO₂ thin films[J]. *Semiconductor photonics and Technology*, 2001, **7**(2): 98—102
- [6] Srivastava Ramakant, Chase L L. Raman spectrum of semiconducting and metallic VO₂[J]. *Physical Review Letters*, 1971, **27**(11): 727—730
- [7] Parker J C. Raman scattering from VO₂ single crystals: A study of the effects of surface oxidation[J]. *Physical Review B*, 1990, **42**(5): 3164—3168
- [8] Sawatzky G A, Post D. X-ray photoelectron and Auger spectroscopy study of some vanadium oxides[J]. *Physical Review B*, 1979, **20**(4): 1546—1555
- [9] Banhart F. Irradiation effects in carbon nanostructures[J]. *Reports on progress in physics*, 1999, **62**(8): 1183—1219
- [10] Petit C, Frigerio J M, Goldmann M. Hysteresis of the metal-insulator transition of VO₂: evidence of the influence of microscopic texturation[J]. *J Phy Condens Matter*, 1999, **11**: 3259—3262

Variations of valence state, phase-structure and optic properties of VO₂ thin films induced by electron irradiation

LU Yong, L N Li-bin, LU Tie-cheng, GAN Rong-bing, HE Jie

(Department of Physics, Sichuan University, Key Laboratory of Irradiation Physics and Technology for Ministry of Education, Chengdu 610064, China)

Abstract Vanadium dioxide thin films have been irradiated by electron beam with energy of 1 MeV and fluence of $1.25 \times 10^{13}/\text{cm}^2$, $1.25 \times 10^{14}/\text{cm}^2$, $1.25 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ respectively. Structure and V ion valence of the films have been studied by X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy before and after electron irradiation, and their phase-transition properties have been characterized by optical transmittance analysis methods. The results show that the valence variation of V ion and the changes of XRD patterns of the irradiated samples have been detected, and the optical properties during phase-transition process have been changed obviously by electron irradiation.

Key words VO₂ thin film; valence variation; phase structure; phase-transition properties; electron irradiation