

V₂O₅ 样品的准分子激光表面改性

文小明 谢崇伟 林理忠 崔永杰
(云南大学物理系 昆明 650091) (云南省分析测试中心 昆明 650031)

提要 黄色 V₂O₅ 在一定能量密度紫外激光的作用下,导电性能发生了显著的变化,从原来的绝缘体转变为半导体,同时表面颜色也发生了变化。利用 X 射线衍射、X 射线光电子能谱及显微镜等多种测试方法进行了分析比较,确定了该过程是由于短脉冲的准分子激光作用,造成了 V₂O₅ 的快速升温熔化和快速冷凝重构,引起了化学配比偏离原先组份,即非化学配比所致。

关键词 V₂O₅, 准分子激光, 表面改性, 非化学配比

1 引言

利用准分子激光的作用来改变某些材料的导电性能及其它性能,具有极其广泛的应用前景,已引起了国内外科人员的重视。目前该领域的研究主要集中在高分子聚合物等材料^[1,2]。V₂O₅ 是一种常用的化工原料,广泛用于冶金、化工、陶瓷、颜料等工业中。通常情况下,其物理及化学性质较为稳定,在较低能量密度的可见或紫外光的辐照下不发生变化^[3,4]。V₂O₅ 也是一种常用的功能材料,用于制造多种功能半导体陶瓷。常温下纯净的 V₂O₅ 是一种绝缘体,一般使其半导化的方法主要有两种:在氮气或氢气等还原气氛中高温烧结而形成氧缺位型非化学配比缺陷,形成半导体;加入另一种不同化学成分的杂质,从而改变其晶体的微观结构状态,造成其物理化学性质的变化^[5~7]。

本文在实验观察准分子激光作用于 V₂O₅ 使其性能变化的基础上,运用多种分析测试方法进行了对比研究,发现 V₂O₅ 在一定的能量密度条件下,会造成表面导电性及颜色的显著变化,使其成为半导体。并得出了该过程是由于高功率密度的准分子激光作用于表面时,引起了表层物质的快速升温熔化及快速冷凝重构,造成化学配比偏离,产生晶格空位及剩余电子,导致了其导电性、颜色等发生变化。

2 实验与现象

用不同能量密度的准分子激光分别作用于实验样品表面,然后对比激光作用前后的变化。XeCl 准分子激光器为 LPX-105i 型,波长为 308 nm,脉宽为 20 ns,单脉冲能量为 200 mJ。由石英透镜进行光束会聚,通过调整样品表面的离焦量及准分子激光器的激发高压来改变作用于样品的能量密度。样品用优级纯 V₂O₅ 粉末(99.5%),经研磨、压片而成。实验在空气环境常温

条件下进行。

通过眼睛直接观察及光学显微镜观察,发现当作用样品表面的激光能量密度低于 100 mJ/cm^2 时,样品表面不发生变化;而能量密度高于 100 mJ/cm^2 时,表面颜色开始由黄变黑。当能量密度处于 $100 \sim 150 \text{ mJ/cm}^2$ 之间时,在一个脉冲的作用下,表面颜色变色较浅,多个脉冲作用时则逐步变深直至饱和;当能量密度超过 150 mJ/cm^2 时,在一个脉冲的作用下变色已较深,因而多个脉冲的继续作用使表面颜色变化不大。而能量密度继续加大到超过 1000 mJ/cm^2 时,伴随着激光的作用在样品表面出现等离子体,导致表面物质的脱落并损坏样品表面。

3 测试结果及分析

分别用 X 射线衍射(XRD)仪、X 射线光电子能谱(XPS)仪、金相显微镜和四探针测试仪对激光作用前后的样品进行对比测试。

3.1 X 射线衍射分析

用 X 射线衍射仪(日本理学 D/Max-8C 型,测量时管压 40 kV ,管流 800 mA , $\text{CuK } \alpha$ 辐射)对 V_2O_5 原样品和经 200 mJ/cm^2 的 308 nm 激光作用后的样品进行比较测试,图 1 是 XRD 图,上图为原样的,下图为经激光作用后的。从图 1 的 XRD 图可以看到,激光作用前后 V_2O_5 的特征衍射峰完全一致,经过对具体峰线的查对,确认均是典型的 V_2O_5 晶体特征衍射峰。表明激光的作用并未造成 V_2O_5 结构上的变化。

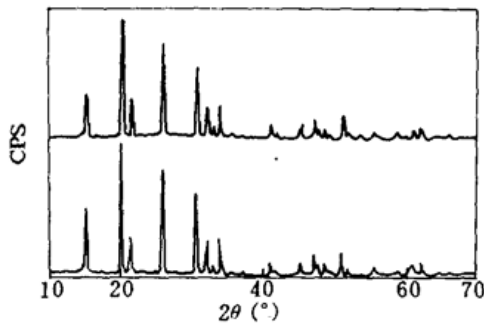


图 1 激光作用前后的 XRD 图

Fig. 1 XRD curve recorded before and after laser acting on the sample

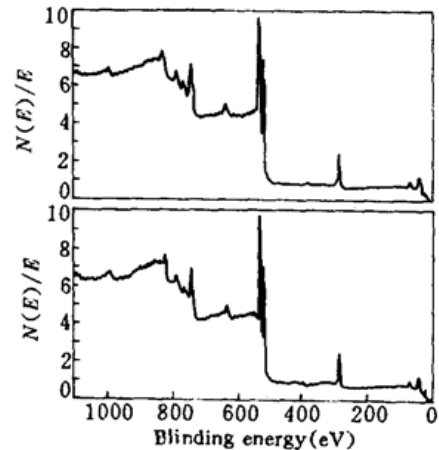


图 2 激光作用前后的 XPS 谱

Fig. 2 XPS spectra recorded before and after laser acting on the sample

3.2 X 射线光电子能谱分析

用 X 射线光电子能谱(PERKIN ELMER PHI5600 型,结合能以 C1s 的污染峰位于 284.8 eV 来扣除荷电的影响)分别对激光作用前后的样品进行测试比较,图 2 是 XPS 的全谱,其中上图为原样的,下图为经激光处理后的样品。仔细查对上下两图的谱线,可知 V 和 O 的结合能在激光作用前后完全一致。表明激光的作用并未造成光离解,也无钒或氧的变价发生,因此准分子激光对 V_2O_5 的作用是一种热作用,而不是化学作用。

对激光作用前后样品中 V 与 O 的原子数之比进行了定量测试,结果发现激光作用前后该

比例发生了显著的变化:

作用前 $N_V:N_O = 1:2.19$

作用后 $N_V:N_O = 1:2.05$

可见氧的相对含量在激光作用后显著降低,偏离了正常的化学配比,得到一种含有过剩钒的非化学配比组成 V_2O_{5-x} 。

3.3 表面形貌观测

用金相显微镜比较激光作用前后的样品表面。发现用能量密度低于 100 mJ/cm^2 的激光作用于样品表面时,表面颜色或形貌均无变化,能量密度超过 100 mJ/cm^2 时,表面的颜色由黄变黑,同时其表面形成熔化斑。能量密度低则颜色浅,对应的熔化斑较少而不均匀;能量密度较高则颜色深,对应的熔化斑较密而均匀。图 3 是激光作用区边缘的金相显微照片,其中左边部分已经激光作用。图 4 为激光作用区的金相显微照片。可以看到其中已形成了明显的熔化斑。

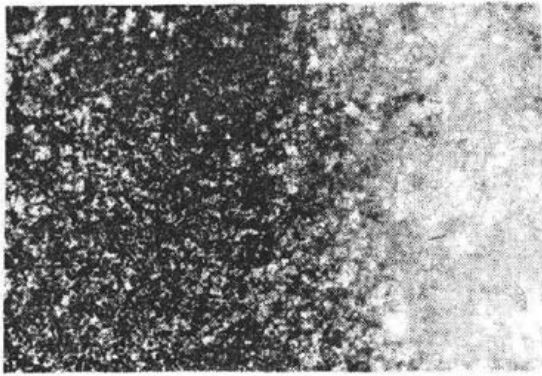


图 3 激光作用区边界的显微照片(400×)

Fig. 3 Metallograph (400×) of the edge area acted by laser

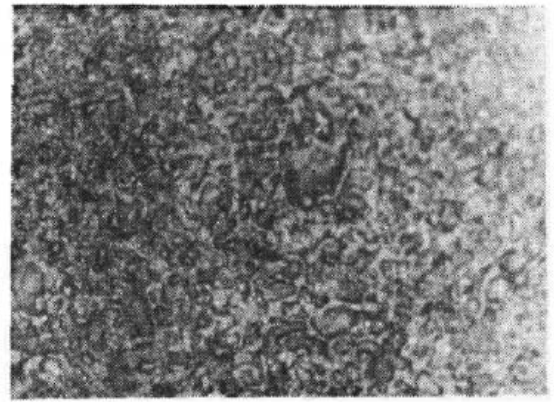


图 4 激光作用后样品的显微照片(1000×)

Fig. 4 Metallograph (1000×) of the area acted by laser

3.4 导电性测试

常温下纯净的 V_2O_5 是一种绝缘体。用兆欧表对原样品上相距 0.5 cm 的两电极点测量电阻(空气环境,温度 20°C),未观察到指针的偏转。用四探针测试仪在同样条件下对经激光作用变色后的样品进行表面电阻率测量。电源电压为 40 V ,微安表测得电流为 $47 \mu\text{A}$,数字电压表测得电压为 30.6 V ,由公式

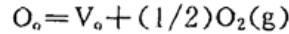
$$\rho = 2\pi \frac{V(\text{V})}{I(\text{mA})} = 4.08 \times 10^3 \text{ cm} \cdot \Omega$$

计算得其表面电阻率约为 $4.08 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 。用四探针测试仪对未经激光作用的样品进行表面电阻率测量,用数字电压表(mA)和精密检流计(nA)未能测出电流和电压。可见样品经激光处理后,其表面电阻率显著下降,已从绝缘体转变为半导体。

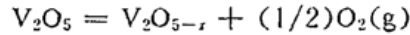
3.5 作用机理分析

综合上述各项测试结果可知,准分子激光作用于 V_2O_5 时,没有发生化学变化,而主要是一种热作用。激光脉冲作用于样品表面时,激光的能量被样品很薄的表层所吸收,吸收深度可由 $(2D\tau)^{1/2}$ 估计^[8],其中 D 为热扩散系数, τ 为激光脉宽。这些能量迅速转化为热能,使被作用区表面层的温度迅速升高。升高的温度随作用激光的能量密度大小而变化。如果该能量密度达到一定程度时,可使表面的温度超过熔点,从而导致样品表层快速熔化;而当激光脉冲消失时,表

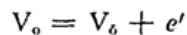
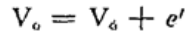
层的熔化区域的热能迅速向四周扩散,由于熔化层非常薄,因此温度下降极快,形成一种骤冷过程,瞬时冷凝重新固化。在这一过程中,升降温的速率均非常快,引起 V_2O_5 晶体中氧以气体形式逸出



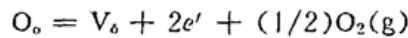
从而在晶体中形成了氧的空格点,使化学配比偏离



晶体中的氧空格电离



形成氧的电离缺位 V_o , V_o 和过剩电子 e' , 可表示为



得到一种含有过剩钒的特殊非化学配比组成 V_2O_{5-x} 。

常温下纯净的 V_2O_5 晶体由于具有比较宽的禁带宽度,因此是绝缘体。经激光作用后,在晶格周围产生了过剩电子,过剩电子被氧空格点所形成的正电中心所束缚,处于一种弱束缚状态,在导带下面形成附加的施主能级。该施主能级到导带底的距离较小,在常温下也可以把施主能级的一部分电子激发到导带中参加导电。因此, V_2O_5 的电阻率显著下降,形成 n 型半导体。其能带的畸变及表面颗粒度的变化导致了其光吸收特性的变化,变色就是其光吸收特性变化的综合反映。该情况与一些氧化物或化合物在特定的物质气氛中高温烧结而形成非化学配比的結果是比较相似的^[6,7,9]。

4 结 论

适当能量密度的准分子激光作用于 V_2O_5 时,将会造成其表面的快速升温熔化和快速冷凝固化。在快速的熔化和重新固化过程中,在快速变化的温度场的作用下,引起了结构中的氧缺位,使化学配比偏离,形成一种特殊的非化学配比组成 V_2O_{5-x} , 导致了表面的电阻率显著下降。

参 考 文 献

- 1 Schumann M., Sauerbrey R., Smayling M. C. Permanent increase of the electrical conductivity of polymers induced by ultraviolet laser irradiation. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, 58(5): 248~431
- 2 宁 东, 楼祺洪, 董景星等. 准分子激光改变 C_{60} 薄膜电导率. *科学通报*, 1996, 41(8): 695~698
- 3 稀有金属应用编写组. 稀有金属应用(上). 北京: 冶金工业出版社, 1974, 190~223
- 4 波良可夫 著. 饶渡崎 译. 钒冶金原理. 北京: 中国工业出版社, 1962, 4~28
- 5 莫以豪, 李林荣, 周国良 编著. 半导体陶瓷及其敏感元件. 上海: 上海科技出版社, 1983, 5~65
- 6 W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlman 等著. 清华大学无机非金属材料教研室 译. 陶瓷导论. 北京: 中国建筑工业出版社, 1987, 125~174, 852~914
- 7 F. A. Kroger, V. J. Vink. *Solid State Physics*, Vol. 3. New York: Academic Press, Inc., 1956, 307~435
- 8 王家金 主编. 激光加工技术. 北京: 中国计量出版社, 1992, 285
- 9 F. A. Kroger. *The Chemistry of Imperfect Crystals*. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1964, 11~86

Excimer Laser Induced Change of the Surface Character of a Pentoxide Vanadium Sample

Wen Xiaoming Xie Chongwei Lin Lizhong

(*Department of Physics, Yunnan University, Kunming 650091*)

Cui Yongjie

(*Yunnan Analysis Testing Center, Kunming*)

Abstract When a yellow pentoxide vanadium sample is explored to a proper fluence excimer laser, its electric conductivity changes remarkably. So, it changes from an insulator to a semiconductor, besides its color changes too. The pentoxide vanadium sample, before and after being acted, is analysed with the X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectronic spectrum (XPS), and microscopy. It can be determined that the procedure takes place because the proper fluence excimer laser illuminates the surface of the pentoxide vanadium sample, the temperature on the surface rises quickly, and a thin layer of the illuminated area is molten and then resolidifies quickly, which leads to the chemical ratios change of the sample surface.

Key words pentoxide vanadium, excimer laser, changing surface character, non-stoichiometry