

文章编号: 0258-7025(2001)10-0941-04

# 改变 VO<sub>2</sub> 薄膜光学性能的低注量 电子辐照方法\*

卢 勇<sup>1</sup> 林理彬<sup>1</sup> 邹 萍<sup>2</sup> 何 捷<sup>1</sup> 卢铁城<sup>1</sup>

(四川大学<sup>1</sup> 物理系辐射物理及技术教育部重点实验室; 分析测试中心 成都 610064)

**提要** 利用能量为 0.8 MeV, 注量为 10<sup>12</sup>/cm<sup>2</sup> 的低注量电子束辐照 VO<sub>2</sub> 薄膜, 发现低注量电子辐照显著提高 VO<sub>2</sub> 光学性能的温度响应速度, 并引起薄膜相变过程中的热滞回线宽度变窄, 但没有对相变温度点造成明显影响, 通过对比辐照前后样品 370~900 nm 的吸收和透射性能, 表明辐照后吸光度下降、透射率增加, 在相变过程中四方相附近出现透射、吸收特性的非稳变化现象, 利用 X 射线衍射(XRD)及拉曼光谱对辐照前后样品进行分析, 显示低注量电子辐照引起薄膜结构的变化, 并且引起拉曼振动峰位的改变。

**关键词** VO<sub>2</sub> 薄膜, 电子辐照, 光学特性

**中图分类号** TQ 135.1 ; O 571.33 ; O 484.4 **文献标识码** A

## Modification in the Optical Properties of VO<sub>2</sub> Thin Films by Low Fluence Electron Irradiation

LU Yong<sup>1</sup> LIN Li-bin<sup>1</sup> ZOU Pin<sup>2</sup> HE Jie<sup>1</sup> LU Tie-cheng<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Department of Physics, Irradiation Physics and Technology Key Lab of National Education Department, <sup>2</sup>Analysis and Testing Center, Sichuan University, Chengdu 610064)

**Abstract** VO<sub>2</sub> thin films prepared by vacuum annealing process were irradiated by 10<sup>12</sup>/cm<sup>2</sup> low fluence electron beam with energy of 0.8 MeV. Before and after irradiation the samples were characterized by XRD, UV-VIS and Raman spectroscopy analyses. After electron irradiation the optical response to temperature was increased dramatically, the hysteresis extend was reduced, and the phase transition point was not changed obviously. And the transmittance of 370~900 nm was increased and absorptivity was decreased. The abnormal change of optical properties at metallic boundary was introduced by low fluence electron. Obvious change of XRD patterns and vibration peak were observed in samples before and after irradiation by low fluence electron.

**Key words** VO<sub>2</sub> thin film, electron irradiation, optical property

## 1 引 言

VO<sub>2</sub> 在 68℃左右时经历了半导体态到金属态的相变, 同时相变过程中伴随有光学透射率、反射率的剧烈变化。由于 VO<sub>2</sub> 在相变过程中表现出快速、多次可逆的特性, 因此 VO<sub>2</sub> 可以作为一种性能优良的光学调制器、灵巧窗以及显示和光存储材料<sup>[1~4]</sup>。已利用多种物理化学方法制备出 VO<sub>2</sub> 薄膜, 并对其相变光学性能进行了研究<sup>[5~7]</sup>。研究发现, 降低 VO<sub>2</sub> 热致相变过程

中的热滞回线宽度、增加相变过程中的温度响应程度, 对 VO<sub>2</sub> 的应用有利。目前改变 VO<sub>2</sub> 相变过程中的温度响应通常采用控制制备工艺的方法。我们已通过控制制备过程中的工艺条件, 得到了制备结晶状态好、热致相变性能优良的 VO<sub>2</sub> 薄膜<sup>[8]</sup>, 并对 VO<sub>2</sub> 薄膜进行能量为 1.8 MeV, 注量为 10<sup>13</sup>/cm<sup>2</sup> ~ 10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup> 的电子辐照, 发现较大注量电子辐照在薄膜中引起金属离子价态以及薄膜结构的变化, 并使薄膜的相变特性变差<sup>[9]</sup>, 而 F. C. Case 利用低能 Ar<sup>+</sup> 离子辐照方法改善了 VO<sub>2</sub> 薄膜的相变特性<sup>[10]</sup>。因此, 低能、低注量电子辐照可在引起损伤较小的条件下, 改善薄膜的性能。本文利用能量为 0.8 MeV 的低注量电子束辐照所制备薄膜,

\* 国家自然科学基金(19928510)资助项目。

收稿日期 2000-07-31; 收到修改稿日期 2000-10-16

并利用拉曼光谱, X 射线衍射(XRD)谱, 紫外-可见(UV-VIS)光谱等手段对低注量电子对薄膜性能的影响进行研究, 结果表明低注量电子辐照显著地提高了相变过程中的温度响应程度, 降低了热滞回线宽度, 并且辐照后样品 370~900 nm 波段的光透射和光吸收出现了变化, 同时, 低注量电子辐照后的样品升降温过程中在四方相附近出现吸收和透射特性的非稳态变化现象。

## 2 实验

VO<sub>2</sub> 薄膜利用真空蒸发 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 然后在管式石英退火炉进行真空退火的方法制备, 衬底选用 0.8 mm × 25 mm × 75 mm 规格的载玻片, 真空退火时间为 5 h, 退火温度为 450℃。电子辐照在 JJ-2 型静电加速器上进行, 辐照能量为 0.8 MeV, 辐照注量率为  $6.25 \times 10^{10}$  s/cm<sup>2</sup>, 辐照注量为  $2.5 \times 10^{12}$ /cm<sup>2</sup>。对未辐照样品及辐照后样品都进行了 UV-VIS 光谱吸收和透射特性测试、XRD 测试及电学参数测试、拉曼光谱测试。VO<sub>2</sub> 薄膜光学特性测试在 SHIMADZU UV-2100 UV-VIS 分光光度计上进行, 测试波段为 200~900 nm, 在光谱仪测试过程中通过 SHIMADZU TCC-260 加热装置对样品进行加热。XRD 测量在 D/max-A X 射线衍射仪上进行, 入射 X 射线选用 CuK<sub>α</sub> 线。

## 3 结果和讨论

### 3.1 低注量电子辐照对 VO<sub>2</sub> 薄膜结构和振动性能的影响

#### 3.1.1 XRD 分析

首先对未辐照及低注量电子辐照样品进行了 X 射线衍射测试。图 1 为辐照前后样品的 XRD 谱, 由图可见, 未辐照样品存在较强的 VO<sub>2</sub>(110)面衍射峰, 同时存在 V<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 和 Na<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的衍射峰以及 VO<sub>2</sub> 其他晶面的衍射峰。样品经过 0.8 MeV 低注量电子束辐照后, 薄膜的各个衍射峰强度都下降, 其中 Na<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的衍射峰下降较显著。由于电子与物质相互作用时会对材料造成损伤<sup>[11]</sup>, 引起材料结晶状态变化, 因此, 薄膜衍射峰强度下降, 特别是 Na<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的衍射峰的显著降低的原因是由于电子辐照引起损伤造成的。

#### 3.1.2 拉曼光谱分析

图 2 给出未辐照和低注量电子辐照后 VO<sub>2</sub> 薄膜的拉曼光谱。未辐照薄膜在 127 cm<sup>-1</sup>, 208 cm<sup>-1</sup> 处有较

强的拉曼峰, 此外, 在 409 cm<sup>-1</sup> 处还有一个较弱的未知拉曼峰。在 Ramakant Srivastava 等对 VO<sub>2</sub> 晶体的拉曼光谱的研究中<sup>[12]</sup>, VO<sub>2</sub> 单晶的最强峰为 B<sub>1g</sub> 的 208 cm<sup>-1</sup> 峰, 这与我们测试的结果相符。经过低注量电子辐照后, VO<sub>2</sub> 薄膜的拉曼峰位发生一定程度的移动, 并且强度减弱, 127 cm<sup>-1</sup> 峰向低能方向移动到 126 cm<sup>-1</sup>, 208 cm<sup>-1</sup> 峰向高能方向移动到 209 cm<sup>-1</sup>, 这种位移现象是与晶格振动的变化相联系的, 由此也可见低注量电子辐照对 VO<sub>2</sub> 薄膜的结晶状态产生了影响。

### 3.2 低注量电子辐照对 VO<sub>2</sub> 热致相变光学特性的影响

#### 3.2.1 370~900 nm 波段相变前后的光透射、光吸收性能

VO<sub>2</sub> 薄膜在相变前后会出现光学性能的显著变化, 图 3 为辐照前后样品的光透射性能变化曲线, 测试波段为 370~900 nm。图 3(a) 为未辐照样品的相变前后透射变化曲线, 图中显示出 VO<sub>2</sub> 薄膜的透射性能在高、低温阶段有明显的变化, 900 nm 处的透光度从相变前的 2.4% 变化到相变后的几乎不透过。经过低注量电子辐照后(图 3(b)), VO<sub>2</sub> 的透射性能与辐照前相比出现显著的变化, 辐照后薄膜室温和 70℃ 的透光度较辐照前都有明显增加, 并且在高温的四方相附近出现透射性能的非稳变化, 表现为 68℃ 时的透光度低于 70℃ 时的透光度。由于在 XRD 测量中出现了 Na<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 衍射峰的显著下降, 因此透光度的增加是由于处于结晶态的杂质化合物减少的缘故。并且 VO<sub>2</sub> 薄膜相变过程中出现的透射性能变化还与材料中的自由电子有密切联系<sup>[6,7]</sup>, 因此, 低注量电子辐照引起的金属相透射性能的非稳变化是由于自由电子浓度的非稳变化引起的。

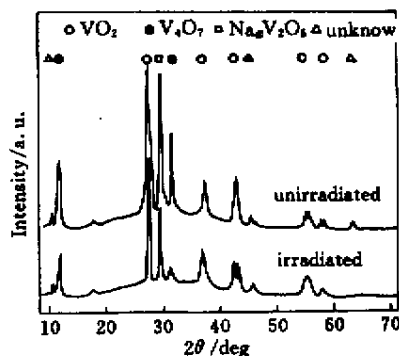


图 1 辐照及未辐照样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of irradiated and unirradiated thin films

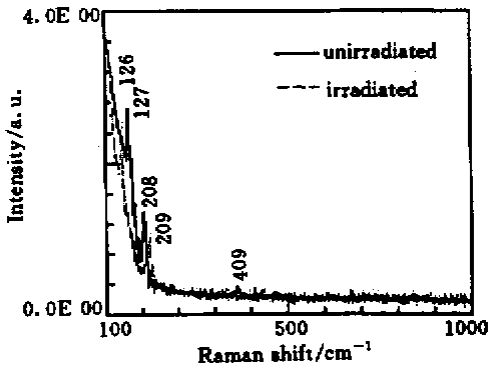


图 2 低剂量电子辐照及未辐照样品的拉曼光谱  
Fig.2 Raman spectra of before and after electron irradiated VO<sub>2</sub> thin films

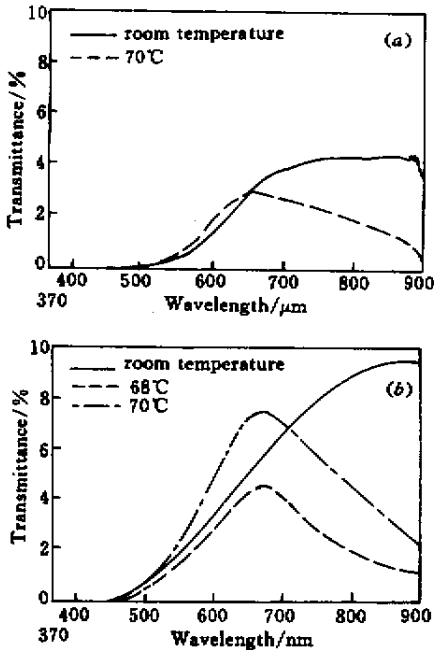


图 3 辐照及未辐照样品相变前后的透射变化曲线  
(a) 未辐照薄膜 (b) 低剂量电子辐照薄膜  
Fig.3 Transmittance curves of irradiated and unirradiated samples before and after phase transition  
(a) unirradiated thin film ;  
(b) low fluence electron irradiated thin film

### 3.2.2 900 nm 波长光学性能的热滞回线及光学特性的温度响应

由于 VO<sub>2</sub> 的热致相变过程是一个可逆过程,因此,VO<sub>2</sub> 在相变过程中表现出光学性能随温度变化的热滞回现象。通过热滞回线的测试可以得到相变温度点、相变热滞回线宽度等信息。图 4 为辐照及未辐照

样品的热滞回线曲线,图中表明辐照和未辐照样品都具有明显的热滞回线特性,辐照及未辐照样品的相变温度点分别为 68.9℃和 69℃,没有明显变化,而热滞回线宽度由辐照前的 15.3℃减小到辐照后的 10.3℃。同时,在热滞回线测试中也观察到样品在高温四方相附近的光透射非稳态变化。

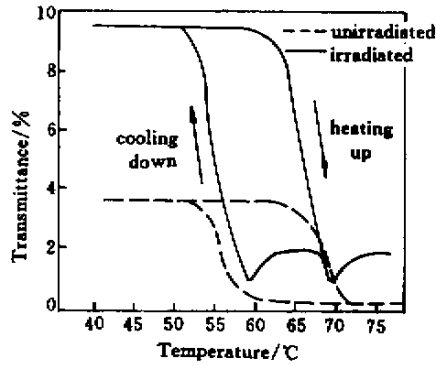


图 4 低剂量电子辐照及未辐照样品 900 nm 光透射与温度的变化关系  
Fig.4 Transmittance-temperature hysteresis curves of before and after electron irradiation samples

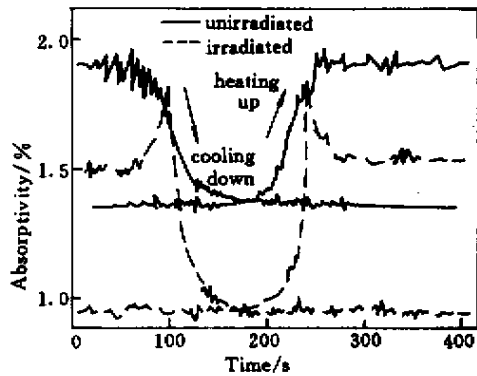


图 5 低剂量电子辐照前后样品 900 nm 光吸收的温度响应曲线  
Fig.5 Optical response to temperature at 900 nm of before and after low fluence electron irradiation samples

在实际应用中,降低热滞回线宽度对 VO<sub>2</sub> 的应用有利,同时增加热致相变过程中的光学响应,也能提高它的特性。图 5 为利用 900 nm 吸收光谱动力学测试得到的光吸收的温度响应曲线,图中温度变化范围为 40~70℃。升温过程中 VO<sub>2</sub> 光学性能的温度响应速度由辐照前的 0.3624Abs/min 提高到辐照后的 0.8562Abs/min,降温过程中的光学性能温度响应在辐照后也出现增加,由 0.3998Abs/min 增加到

0.8712Abs/min,显著地增加了 VO<sub>2</sub> 薄膜的光学响应速度。

## 4 结 论

本文研究了能量为 0.8 MeV,注量为  $2.5 \times 10^{12}/\text{cm}^2$  的电子辐照对 VO<sub>2</sub> 薄膜相变光学特性的影响,发现辐照后样品的 X 射线衍射峰出现显著减弱,  $B_{1g}$  位置的拉曼振动模式向高能方向位移,辐照后薄膜的吸光度下降、透光度增加,并且在相变过程中四方相附近出现透射、吸收特性的非稳变化现象,这种现象来源于电子辐照引起的金属相附近自由电子浓度的非稳态变化,相变光学特性测试结果表明低注量电子辐照引起薄膜的相变热滞回线宽度由辐照前的 15.3℃ 变化到辐照后的 10.3℃,热滞回线宽度变窄,同时低注量电子辐照后 VO<sub>2</sub> 光学性能的温度响应速度由 0.3624Abs/min 提高到 0.8562Abs/min,显著地增加了 VO<sub>2</sub> 薄膜的光学响应速度,这对 VO<sub>2</sub> 薄膜的实际应用有利。

## 参 考 文 献

- 1 S. M. Babulanam, T. S. Eriksson, G. A. Niklasson *et al.*. Thermochromatic VO<sub>2</sub> films for energy-efficient windows. *Solar Energy Materials*, 1987, **16**: 347 ~ 363
- 2 A. M. Smith. Optical storage in VO<sub>2</sub> films. *Appl. Phys. Lett.*, 1973, **23**(8): 437 ~ 438
- 3 O. P. Konovalova, I. I. Shaganov, A. I. Sidorov. Phase modulation of middle-IR radiation upon reflection from a VO<sub>2</sub> mirror. *Journal of Optical Technology*, 1998, **65**(4): 277 ~ 279
- 4 Jiao Qian, Lu Kecehng. Infrared spatial light modulators (SLM) applications in missile test. *Optoelectronic Technology & Information* (光电子技术与通讯), 1999, **12**(3): 16 ~ 18 (in Chinese)
- 5 Songwei Lu, Lisong Hou, Fuxi Gan. Preparation and optical properties of phase-change VO<sub>2</sub> thin films. *J. Materials Science*, 1993, **28**(8): 2169 ~ 2177
- 6 Cui Jingzhong, Da Daoan, Jiang Wanshun. Study of structural, electrical and optical properties of VO<sub>2</sub> thermochromic thin films. *Acta Physica Sinica* (物理学报), 1998, **47**(3): 454 ~ 460 (in Chinese)
- 7 Mitsuhiro Nagashima, Hideo Wada, Kumihiko Tanikawa *et al.*. The electronic behaviors of oxygen-deficient VO<sub>2</sub> thin films in low temperature region. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1998, **37**(8): 4433 ~ 4438
- 8 Lu Yong, Lin Libin, Zou Ping *et al.*. Control the optical and electrical properties of VO<sub>2</sub> thin films during preparation process. *Laser Journal* (激光杂志), 2000, **21**(5): 19 ~ 21 (in Chinese)
- 9 Lu Yong, Lin Libin, Zuo Ping *et al.*. Variation of structural, optical and electrical properties in VO<sub>2</sub> thin films induced by electron irradiation with energy of 1.7 MeV. *Jouenal of Functional Materials* (功能材料), (accepted) (in Chinese)
- 10 F. Cardillo Case. Modifications in the phase transition properties of predeposited VO<sub>2</sub> films. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1984, **A2**(4): 1509 ~ 1512
- 11 Florian Banhart. Irradiation effects in carbon nanostructures. *Reports on Progress in Physic*, 1999, **62**(8): 1181 ~ 1221
- 12 Ramakant Srivastava, L. L. Chase. Raman spectrum of semiconducting and metallic VO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 1971, **27**(11): 727 ~ 730