

308 nm 激光作用下 V_2O_5 非晶薄膜的变异^{*}

文小明 谢崇伟 崔永杰¹⁾ 王云美 林理忠

(云南大学物理系, 昆明 650091)

1) (云南省分析测试中心, 昆明 650031)

(1997 年 1 月 31 日收到; 1997 年 6 月 9 日收到修改稿)

研究了在 308 nm 准分子激光辐照下, V_2O_5 非晶薄膜性质的变化. 利用 X 射线衍射、X 射线光电子能谱及扫描电子显微镜等多种测试方法进行了分析比较, 确定 V_2O_5 非晶薄膜性质的变化是由于高功率密度的准分子激光作用, 造成 V_2O_5 薄膜的快速升温熔化和快速冷凝重构, 使其中的氧产生缺位, 引起化学配比偏离所致.

PACC: 6180B; 4255G; 7280N; 7360

1 引 言

准分子激光用于材料的表面改性具有许多独到的优点. 利用准分子激光的作用直接改变某些材料的导电性及其他性能, 具有极其广泛的应用前景, 已引起科研人员的重视. 目前该领域的研究主要集中在高分子聚合物等材料^[1-4]. 无机非金属材料的研究是当今材料科学中最热门的领域之一^[5]. 因而研究准分子激光对它的表面改性对进一步开展这一领域的研究具有重要意义.

本文利用准分子激光辐照 V_2O_5 非晶薄膜, 在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. 发现准分子激光作用于 V_2O_5 非晶薄膜时, 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. 我们认为, V_2O_5 非晶薄膜的表面性质变化是由于高功率密度的准分子激光辐照薄膜表面时, 引起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, 导致其导电性、光吸收特性等性能发生变化.

2 实 验

2.1 实验装置

用不同能量密度的准分子激光分别对实验样品表面辐照, 然后测试对比激光作用前后样品的变化. 准分子激光器为 LPX-105I 型, 充 XeCl 气, 波长为 308 nm, 脉冲宽度为

^{*} 云南省教育委员会科学研究基金资助的课题.

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辐照样品的能量密度. 实验在空气环境常温条件下进行.

2.2 样品的制备

用光学玻璃薄片经清洁、干燥作为基片, 用优级纯 V_2O_5 (99.5%) 为原料蒸镀. 在蒸镀过程中, 不对玻璃片加热. 镀上一层 V_2O_5 膜后, 原来无色的玻璃片带上了黄色.

2.3 实验现象

用光学显微镜对比观察激光辐照前后实验样品的宏观变化. 发现当辐照样品表面的激光能量密度低于 100 mJ/cm^2 时, 无论作用的脉冲个数多少, 样品表面的颜色、表面形貌均不发生变化. 而当激光能量密度高于 100 mJ/cm^2 时, 表面颜色开始由黄变黑. 当能量密度处于 $100\text{—}150 \text{ mJ/cm}^2$ 时, 在一个脉冲的作用下, 表面颜色变色较浅(呈灰色); 多个脉冲继续辐照同一区域时则颜色逐步变深直至饱和. 当能量密度超过 150 mJ/cm^2 时, 在一个脉冲的辐照下变色已较深, 因而多个脉冲继续辐照时样品表面颜色几乎不变. 当能量密度继续加大到超过 800 mJ/cm^2 时, 激光的辐照使样品表面出现等离子体, 导致膜层的脱落, 并损坏样品表面.

2.4 电导率变化

为监测激光辐照过程中的电阻率变化, 在样品表面镀上了一对间隔 5 mm 的银电极, 用最大量程为 $20 \text{ M}\Omega$ 的数字万用表监测电阻的变化. 当能量密度低于 100 mJ/cm^2 时, 在多个脉冲的作用下没有观察到兆欧表的变化 ($R > 20 \text{ M}\Omega$); 而当能量密度大于 100 mJ/cm^2 时, 在数个脉冲的作用下电阻迅速降低到十几千欧姆的水平.

3 测试结果及分析

分别用 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)和四探针测试仪等对激光辐照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, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射)对 V_2O_5 薄膜原样品和经 200 mJ/cm^2 的 308 nm 激光 2 个脉冲辐照后的样品进行比较测试, 图 1 是激光辐照前后样品的 XRD 衍射图, 其中曲线 a 为原样品的 XRD 图, 曲线 b 为经激光辐照后样品的 XRD 图, 从图 1 的 XRD 图可以看出, 激光作用前后 V_2O_5 薄膜均是非晶的, 激光作用前后没有明显的变化, 也未观察到激光作用后样品晶化的现象. 表明准分子激光的作用并未在结构上引起 V_2O_5 薄膜的变化, 也无对非晶薄膜的晶化作用.

3.2 X 射线光电子能谱分析

用 X 射线光电子能谱仪(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)分别对激光辐照前后的样品进行测试比较,图 2 是 XPS 的全谱,其中图 2(a)为原样品,图 2(b)为经激光辐照后的样品.仔细查对图 2(a)及(b)的谱线,可知 $V2p$ 和 $O1s$ 的结合能在激光辐照前后完全一致.表明激光的辐照并未造成光离

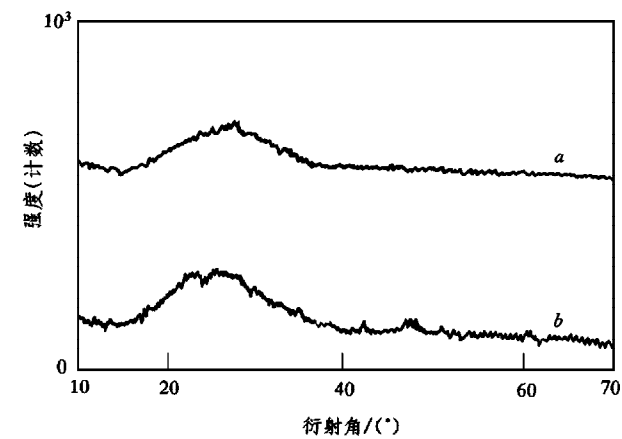


图 1 激光辐照前后样品的 XRD 图 曲线 a 为辐照前,曲线 b 为辐照后

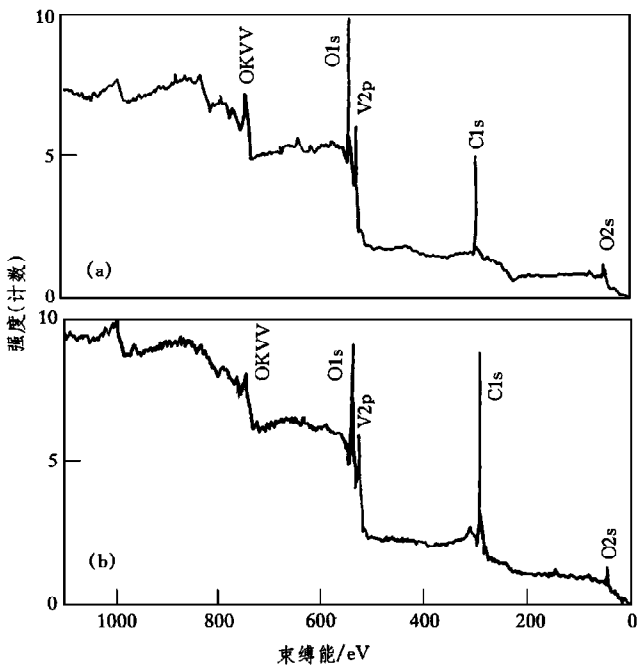


图 2 激光辐照前后样品的 XPS (a)为辐照前,(b)为辐照后

解,也未造成钒或氧的变价.因此准分子激光对 V_2O_5 的作用主要是一种热作用. 对激光辐照前后样品中 V 与 O 的原子数之比进行了定量测试,结果发现激光辐照前

后该比例发生了显著的变化,

$$N_V : N_O = 1 : 2.53 \quad (\text{辐照前}),$$

$$N_V : N_O = 1 : 2.38 \quad (\text{辐照后}).$$

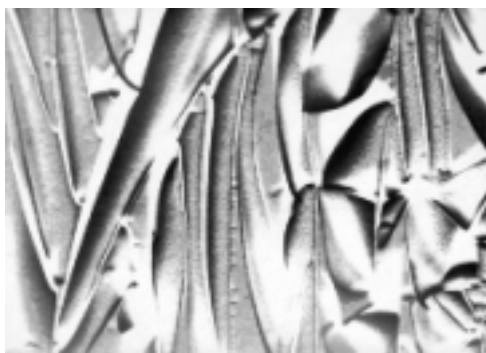
可见氧的相对含量在激光作用后显著降低,偏离了正常的化学配比,得到一种含有过剩钒的非化学配比组成 V_2O_{5-x} .

3.3 表面形貌观测

用 BSM-25 型扫描电子显微镜对激光辐照前后的样品表面进行比较观察.样品用能量密度为 200 mJ/cm^2 的 308 nm 激光辐照 2 个脉冲.图 3 是一组激光辐照区边缘的 SEM 照片.图 3(a)是在激光辐照区外,在原来很均匀的薄膜表面上产生的裂纹.图 3(b)是进入辐照区域内边缘,裂纹比较密集,裂片有一定的形变,但基本是平整的.图 3(c)是辐照区域内部的照片,裂片很密集,且各裂片上面布满了均匀颗粒.图 3(d)是图 3(c)的局部放大照片.可明显地看到上面布满了均匀的颗粒.



(a) 激光辐照区外边缘(1000 倍)



(b) 激光辐照区内边缘(500 倍)



(c) 激光辐照区内部(500 倍)



(d) 激光辐照区内部(1500 倍)

图 3 激光辐照区及边缘的 SEM 照片

3.4 导电性测试

用四探针法对经激光辐照变色后的样品进行表面电阻率测量(测试在空气环境,

20 ℃ 条件下进行), 电源电压 40 V, 微安表测得电流 48 μ A, 数字电压表测得电压 30.1 V. 由

$$\rho = 2\pi V(V)/I(\text{mA}),$$

计算得其表面电阻率约为 $3.94 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$. 用同样方法对原始样品进行测量, 由于电流太小而无法测出, 可见样品经激光处理后, 其表面电阻率显著下降.

3.5 光谱透射率测试

用光学多道分析仪(OMA-III)对激光辐照前后的样品进行了光谱透过率对比测试, 结果如图 4 所示, 激光辐照后样品的光谱透过率在整个可见光区显著下降.

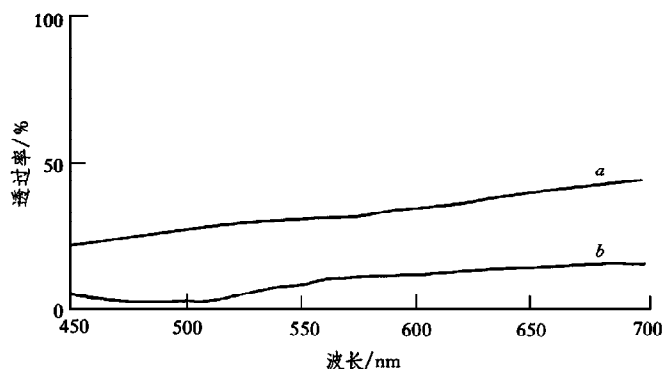
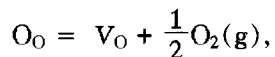


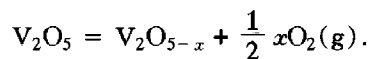
图 4 激光辐照前后样品的光谱透过率 曲线 *a* 为辐照前, 曲线 *b* 为辐照后

3.6 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, 没有发生光致离解、光致变价, 而主要是一种热作用. 激光脉冲作用于薄膜表面时, 激光的能量被薄膜所吸收, 吸收的激光能量被迅速转化为热能, 使辐照区薄膜层的温度迅速升高. 升高的温度随激光的能量密度大小而变化. 该过程进行得非常快, 因而在薄膜和玻璃基底之间瞬时形成很大的温差. 薄膜的快速热膨胀导致了薄膜开裂, 能量密度较大时膨胀较大因而裂纹比较密集, 而且裂纹有可能向激光辐照区外延伸, 引起激光辐照区外也出现少量的裂纹. 辐照区边缘的裂纹不均匀表明激光的能量密度在辐照区边缘是不均匀的. 当激光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, 表层上熔化区内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, 可引起 V_2O_5 晶体中的部分氧以气体形式逸出,



从而在晶体中形成了氧的空格点 V_O , 使化学配比偏离,



晶体中的氧空格 V_O 电离,

$$V_O = V_O^\bullet + e',$$

$$V_O^\bullet = V_O^{\bullet\bullet} + e',$$

形成氧的电离缺陷 $V_O^\bullet$, $V_O^{\bullet\bullet}$ 和过剩电子 e' , 可表示为

$$O_O = V_O^{\bullet\bullet} + 2e' + \frac{1}{2}O_2(g).$$

得到一种含有过剩钒的特殊非化学配比组成 V_2O_5-x .

常温下纯净的化学配比 V_2O_5 晶体由于具有比较宽的禁带宽度, 因此是绝缘体. 经激光辐照后, 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中的一部分电子激发到导带中, 成为载流子. 因此, 激光辐照后 V_2O_5 的电阻率显著下降. 其光吸收特性的变化与其能带的畸变及表面颗粒度的变化有关. 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, 并导致导电性、光吸收特性变化的情况是比较相似的^[6-8].

4 结 论

适当能量密度的准分子激光辐照 V_2O_5 非晶薄膜时, 将会造成其表面的快速升温熔化和快速凝固固化. 快速的熔化和重新固化过程中, 在快速变化的温度场作用下, 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 , 导致表面的电阻率显著下降. 光吸收特性和颜色也随之发生变化.

对云南大学物理系陈尔刚、陈学全、李德修教授的帮助, 在此表示衷心的感谢.

- [1] M. Schumann, R. Sauerbrey, M. C. Smayling, *Appl. Phys. Lett.*, **58**(1991), 248.
- [2] T. Feurer, R. Sauerbrey, M. C. Smayling *et al.*, *Appl. Phys.*, **A56**(1993), 275.
- [3] H. M. Phillips, Yunjun Li, Binglin Zhang, *Proc. SPIE.*, **2888**(1996), 404.
- [4] 宁 东、楼祺洪、董景星等, 科学通报, **41**(1996), 695.
- [5] 严东生, 世界科技研究与发展, (3)1996, 27.
- [6] 莫以豪等编, 半导体陶瓷及其敏感元件(上海科学技术出版社, 上海, 1983), 第 5—65 页.
- [7] W. D. 金格瑞等著, 陶瓷导论, 清华大学无机非金属材料教研室译(中国建筑工业出版社, 北京, 1987), 第 125—174, 852—914 页.
- [8] F. A. Kroger, V. J. Vink, *Solid State Physics*, Vol. 3 (Academic Press Inc., New York, 1956), pp. 307—435.

VARIATION OF THE CHARACTERISTICS OF V_2O_5 AMORPHOUS FILM WITH 308 nm UV LASER

WEN XIAO-MING XIE CHONG-WEI CUI YONG-JIE¹⁾ WANG YUN-MEI LIN LI-ZHONG

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

1) (*Yunnan Analysis Testing Center, Kunming 650031*)

(Received 31 January 1997; revised manuscript received 9 June 1997)

ABSTRACT

Its electric conductivity, spectral transmissivity and color change markedly when V_2O_5 amorphous film is irradiated by 308 nm laser pulse if the fluence is over the threshold. The films before and after being irradiated are surveyed with XRD, XPS and SEM methods, etc. It can be determined that the change of the film is due to irradiation by high fluence excimer laser pulse, the film temperature rises and melts quickly, and then the temperature lowers and the film resolidifies quickly. The quick melting and resolidifying procedure leads to oxygen deficiency in the film, so its stoichiometry changes.

PACC: 6180B; 4255G; 7280N; 7360