

# 质子辐照 $\text{VO}_2$ 薄膜的损伤机理研究

曹 驰, 黄泓睿, 吉彦达

南京航空航天大学物理学院, 江苏 南京

收稿日期: 2025年12月25日; 录用日期: 2026年1月21日; 发布日期: 2026年1月30日

## 摘要

$\text{VO}_2$ 由于其可逆的金属-绝缘体相变(MIT)与可控的红外光学响应能力而被作为一种性能优异的表面智能热控材料应用在航天领域, 然而航天环境中的宇宙射线可通过电离与产生位移缺陷改变 $\text{VO}_2$ 薄膜的缺陷谱与晶格结构, 进而影响 $\text{VO}_2$ 的性能。本文对于宇宙射线中的主要组分粒子 $\text{H}^+$ 系统考察了其在20~160 keV能量区间内对外延生长于 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001)的 $\text{VO}_2$ 薄膜的辐照影响, 首先采用SRIM模拟软件进行入射模拟, 结果表明质子的核阻挡功率与空位密度总是与其能量呈负相关。后续的物性表征结果与模拟结果基本一致, 质子能量越低,  $\text{VO}_2$ 所受的质子辐照影响越显著。范德堡电阻测试表明辐照能够使得 $\text{VO}_2$ 在升温过程中的相转变发生提前, 其MIT温度从347 K最大降低至341 K; XRD结果表明辐照能够使得 $\text{VO}_2$ 的面外晶格发生膨胀, 其沿出射方向的晶面间距 $d(010)$ 从4.502 Å最大提高至4.514 Å; AFM测量表明辐照能够使得 $\text{VO}_2$ 表面不平整度增加, 其表面均方根粗糙度从1.257 nm最大提高至1.896 nm; 变温拉曼光谱测量的光学与声子表征显示空位增多会削弱 $\text{VO}_2$ 的室温拉曼特征峰并使得峰的升温衰减提前; 傅里叶变换红外谱的结果表明辐照能够破坏 $\text{VO}_2$ 的智能热控能力。

## 关键词

$\text{VO}_2$ , 金属-绝缘体相变, 质子辐照, 热控材料, 空位

# Research on the Damage Mechanism of $\text{H}^+$ Irradiated $\text{VO}_2$ Films

Qian Cao, Hongrui Huang, Yanda Ji

College of Physics, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing Jiangsu

Received: December 25, 2025; accepted: January 21, 2026; published: January 30, 2026

## Abstract

$\text{VO}_2$  owing to its reversible metal-insulator transition (MIT) and tunable infrared optical response, has been proposed as an attractive surface smart thermal control material for aerospace applica-

tions. However, cosmic rays in the space environment can modify the defect spectra and lattice structure of  $\text{VO}_2$  via ionization and displacement processes, thereby degrading  $\text{VO}_2$  functional properties. This work systematically examines the effects of the dominant cosmic-ray constituent, the proton in the 20~160 keV energy range on epitaxial  $\text{VO}_2$  films grown on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001). SRIM simulations of the incident protons indicate that nuclear stopping power and the resulting vacancy density are inversely correlated with ion energy. Subsequent physical characterizations corroborate the simulation results: lower proton energies produce more pronounced irradiation effects in  $\text{VO}_2$ . Van der Pauw resistivity measurements show that irradiation advances the phase transition on the heating branch, with the MIT temperature decreasing from 347 K to as low as 341 K. X-ray diffraction reveals an out-of-plane lattice expansion. The interplanar spacing along the out-of-plane (010) direction  $d$  (010) increases from 4.502 Å to a maximum of 4.514 Å. Atomic force microscopy indicates an increase in surface roughness, with root-mean-square roughness rising from 1.257 nm to 1.896 nm. Temperature-dependent Raman spectroscopy shows that an increased vacancy concentration weakens the characteristic room-temperature Raman modes and causes their thermal attenuation to occur at lower temperatures. Fourier-transform infrared measurements demonstrate that irradiation degrades the infrared switching capability of  $\text{VO}_2$ .

## Keywords

$\text{VO}_2$ , Metal-Insulator Phase Transition, Proton, Thermal Control Material, Vacancy

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

$\text{VO}_2$  在发生相变时伴随着电阻、光学反射率和红外发射率的明显跃变[1][2]，这使得其能通过可逆地切换自身相状态达成对热辐射与透射的自适应调控。因此， $\text{VO}_2$  薄膜近年来被广泛当做智能热控材料的代表，可用于航天器外表面的被动热管理以降低对主动温控系统的依赖、减小功耗并提升器件在轨稳定性[3][4]。与地面环境不同，航天器表面长期暴露于太空辐射场中，这个辐射场由不同能谱与起源的带电粒子与电磁辐射组成，其中带电粒子主要包括太阳与银河源的质子、氦离子、电子以及较重核种，在近地轨道还存在被地磁场困捕的辐射带粒子以及短时强烈的太阳粒子事件[5]。因此，研究宇宙空间辐照效应对  $\text{VO}_2$  性能的影响十分重要。近年来人们通过离子注入技术对各种离子辐照  $\text{VO}_2$  的影响进行了研究，Jin 等人早在 1998 年使用高能(1.0 MeV)钨离子注入到溅射制备的多晶  $\text{VO}_2$  薄膜，通过 RBS、XRD、AFM 与光学透射谱等手段探究了在不同注入通量条件下掺杂  $\text{VO}_2$  的表面形貌与热致光学响应，发现高能重离子注入可导致薄膜出现局域无定形化，并且伴随着热致变色丧失与表面平整化[6]。M. Zzaman 等人的 Fe/Ni 辐照研究报告了随离子剂量增加， $\text{VO}_2$  中氧空位数量增加，载流子浓度显著上升且 MIT 温度明显向低温偏移的规律，并指出 Ni 相比于 Fe 质量更大，由于较高的核能量损失在同等条件下会产生更多位移缺陷与空位，表现出比 Fe 更强烈的去绝缘化效应[7]。除了重离子，一些学者展开了对轻离子辐照  $\text{VO}_2$  的研究。Rebeca M. Gurrola 等人评估了低能(10 keV)一价氦离子( $\text{He}^+$ )辐照  $\text{VO}_2$  薄膜电输运性质的选择性调制能力。研究发现，在所研究的 He 离子剂量范围内  $\text{VO}_2$  的单斜相与金红石相各自的电阻发生显著可控变化，量级差幅在 50% 至 200% 之间，但相变温度在不同 He 离子剂量下基本保持稳定，变化小于约 4°C，即辐照能在不实质移动相变温度的前提下调节两相的导电性[8]。本文研究空间辐照效应的主要离子  $\text{H}^+$  对  $\text{VO}_2$  的辐照影响，注入剂量固定为  $10^{16}/\text{cm}^2$ ，这对于评估  $\text{VO}_2$  的在轨稳定性以及制定防护策略具有

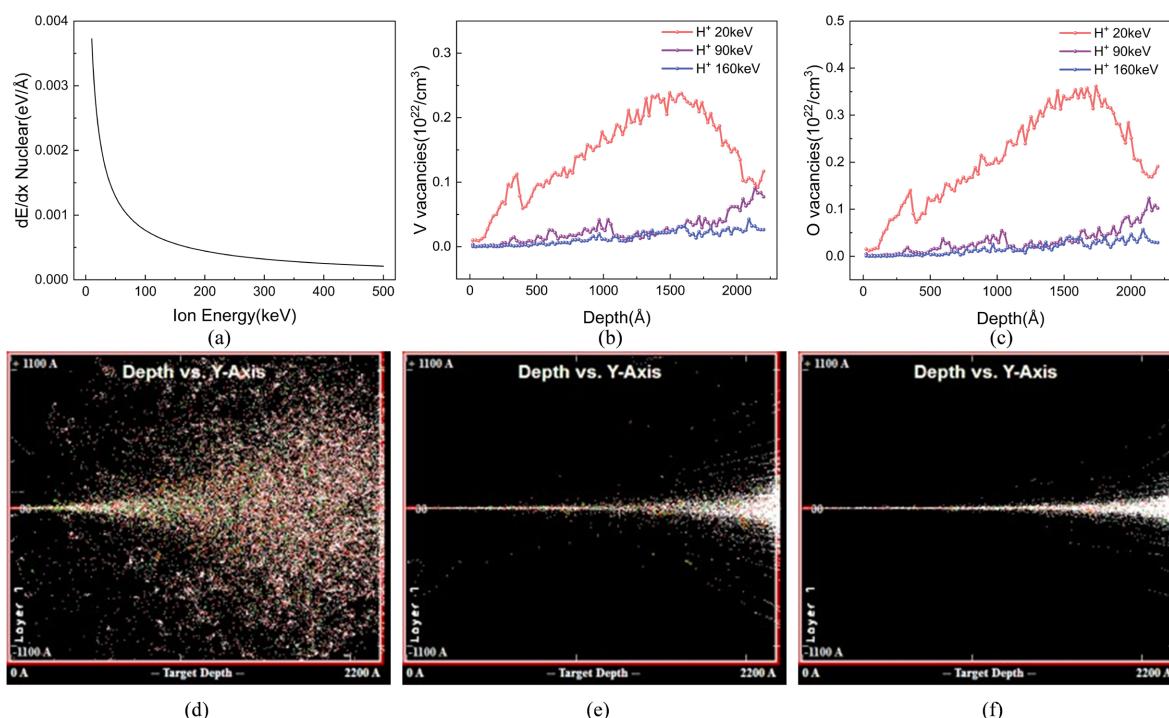
现实的指导意义。

## 2. VO<sub>2</sub>薄膜制备

我们采用 PLD 方法在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)衬底上生长 VO<sub>2</sub>薄膜，首先对衬底进行清洗，在烧杯中倒入 40 ml 乙醇进行超声清洗 5 分钟，超声清洗频率为 25 kHz，重复 2 次。之后清洗溶液依次选用异丙醇、丙酮和去离子水，重复上述操作。使用去离子水清洗完毕后用高纯氮气吹干，保持衬底亮面清洁干燥。在衬底托上均匀涂抹银胶，将衬底的反面粘在衬底托上，置于温度为 150°C 的加热台上加热 5 分钟，然后取下等待衬底与银胶自然冷却。通常脉冲激光沉积设备用来输送衬底的副腔压力小于 0.01 pa，此时关闭副腔的分子泵并打开副腔的空气阀门直至压力等同于大气压后，再次关闭空气阀门。将 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 靶材表面用砂纸稍作打磨，去除表面受空气氧化的杂质后置于副腔输送臂的靶材托上，关闭副腔门，打开副腔分子泵直至副腔压力重新降低至 0.01 pa 以下，将 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 靶材通过输送臂转移到主腔靶材托上。重复以上步骤将衬底托插入位于靶材托上方的槽位，将衬底对准靶材。打开控制面板的加热程序，设置衬底温度为 530°C，为确保靶材消耗的均匀性，设置靶材自转周期为 10 s。通常主腔的压力低于 2\*10<sup>-4</sup> pa，此时关闭主腔主真空泵，打开侧真空泵，并打开氧气阀，直至主腔氧气压力稳定在 1.6 pa。打开控制面板上的激光程序，先用激光探测器测试激光能量密度，调整电压直至激光能量密度约为 1.6 J/cm<sup>2</sup>。设置激光频率为 5 Hz，打开激光开关，沉积过程中维持羽辉形态稳定。激光脉冲持续 30 分钟后关闭激光，维持衬底温度在 530°C 持续 5 分钟后取出，薄膜生长完成。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. SRIM 质子入射模拟



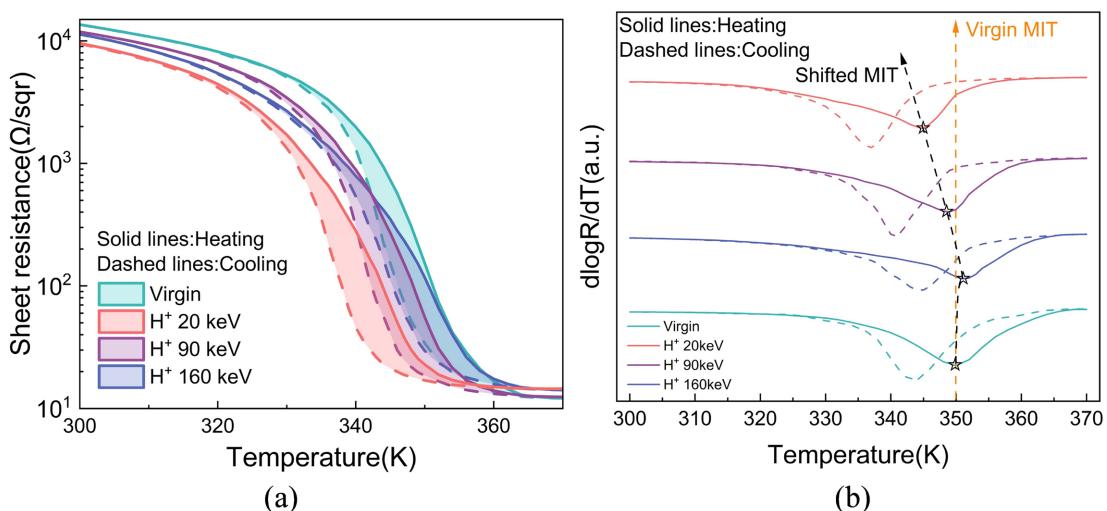
**Figure 1.** (a) Nuclear stopping power of  $H^+$  as a function of ion energy; (b, c) Depth-distribution profiles of V and O vacancies induced by  $H^+$ ; (d~f) Schematic trajectories of  $H^+$  incident on VO<sub>2</sub> at 20, 90, and 160 keV, respectively

**图 1.** (a)  $H^+$ 的核阻挡功率与离子能量的关系；(b, c)  $H^+$ 造成的 V 和 O 原子空位深度分布曲线；(d~f) 离子能量分别为 20 keV、90 keV、160 keV 的  $H^+$ 入射 VO<sub>2</sub>的轨迹示意图

核阻挡功率是指离子直接将动量传给靶原子而产生反冲原子，并可能引发位移级联，因此核阻挡是位移损伤和晶格畸变的主要驱动因子。图 1(a)给出了  $H^+$ 入射  $VO_2$  时核阻挡功率随离子能量的变化规律，可以发现离子能量越低，核阻挡功率越高。离子能量决定其运动速度，速度较低时会增加单次碰撞的能量转移概率与散射截面，从而使核阻挡功率在低能区达到较大的值。空位深度谱由核阻挡产生的位移级联所决定[9]，图 1(b)~(c)展示了  $H^+$ 在  $VO_2$  中 V 与 O 空位的深度分布谱，氧空位的绝对浓度总是高于钒空位。随着离子能量的降低，薄膜内的空位产额显著增大。核阻挡在低能区附近达到峰值时，单位深度的动量和能量传递最大，因而产生最多的位移事件与空位。

图 1(d)~(f)分别展示了不同能量的  $H^+$ 垂直入射厚度为  $2200\text{ \AA}$  的  $VO_2$  的轨迹示意图。图中有三种颜色的像素点，其中白色表示入射离子，红色表示被击出原始位置的 V 原子，绿色表示被击出原始位置的 O 原子。当能量较高时，入射离子的行进轨迹较为集中，在  $VO_2$  的前半部分几乎不发生散射，直到行进至末端时路线发生了少量偏移。此时像素点以白色为主，很少有 V 和 O 原子被击出晶格的情况。当离子能量降低时，穿透深度降低， $H^+$ 有更多机会与  $VO_2$  晶格交互，这一现象在图 1(d)中最为明显。可以看出，当离子能量为  $20\text{ keV}$  时，不仅  $H^+$ 发生了较强的散射，由红色和绿色像素点代表的 V 和 O 原子数量也大量增加，指示出高密度的位移损伤区域。除了平均穿透深度低于  $VO_2$  厚度之外，较高的核阻挡功率也是主要的影响因素。通过将自身大量的能量传递给  $VO_2$  晶格，V 和 O 原子被击出晶格的概率更高， $VO_2$  内部更容易出现空位。

### 3.2. 质子辐照 $VO_2$ 的电阻 - 温度曲线



**Figure 2.**  $VO_2$  under proton irradiation at different energies: (a) Resistance-temperature curves; (b) Temperature derivative of the logarithm of the resistance

**图 2.** 不同能量质子辐照下  $VO_2$  的(a) 电阻 - 温度曲线和; (b) 电阻对数  $\log R$  对温度的微分曲线

图 2 给出了通过范德堡测电阻法得出的不同能量质子辐照  $VO_2$  薄膜的温度依赖电阻曲线及其一阶差分( $d\log R/dT$ )曲线[10] [11]，其中实线和虚线分别表示升温和降温过程，清晰展现了材料在加热和冷却过程中的金属 - 绝缘体相变行为。未辐照样品在低温绝缘相与高温金属相之间的电阻变化接近三个数量级，且升温与降温曲线存在明显滞回，表明相变具有显著的热力学与动力学非对称性。相转变温度  $T_{MIT}$  的计算方法为：

$$T_{MIT} = \frac{1}{2} (T_{heating} + T_{cooling}) \quad (1)$$

其中  $T_{heating}$  与  $T_{cooling}$  分别为加热曲线和冷却曲线中  $d\log R/dT$  的极值位置对应的温度。未辐照时, 相转变温度为 347 K。同样的方法可以计算出, 当  $\text{VO}_2$  接受 20 keV  $\text{H}^+$ 、90 keV  $\text{H}^+$ 、160 keV  $\text{H}^+$  辐照时, 相转变温度分别为 341、345、347.5 K, 如表 1 所示。质子辐照能够降低  $\text{VO}_2$  的相转变温度, 离子能量越低导致的相转变温度降幅越大。辐照对相转变温度的影响可从辐照引发的微观缺陷演化与其对金属性的影响来解释, SRIM 模拟表明, 质子能量较低时表现出更高的核阻挡功率和更强的位移产额, 从而在薄膜中诱发高密度的空位及缺陷簇。这类空位及其簇化会破坏  $\text{VO}_2$  的晶格周期性, 使局域电子态更易形成并促进金属性通道的提前出现。因此, 离子辐照降低  $\text{VO}_2$  的相转变温度的程度应与其核阻挡功率呈正相关, 但从表 1 中发现 160 keV  $\text{H}^+$  辐照反而使得  $\text{VO}_2$  的相转变温度微量提高。 $\text{H}^+$  由于体积小且迁移性强, 更容易进入晶格间隙并与原生氧空位发生化学结合, 可部分钝化原有施主态并降低有效自由载流子浓度, 从而减弱金属性趋向。这种对氧空位的钝化作用在  $\text{H}^+$  能量较高时尤为明显, 尽管此时  $\text{H}^+$  也能在  $\text{VO}_2$  中产生少量空位, 但对相转变温度的最终影响取决于两种效应的竞争结果。160 keV  $\text{H}^+$  辐照对氧空位的钝化作用相比空位效应占据优势, 这解释了其在本实验中反而使相转变温度微量提高的原因。

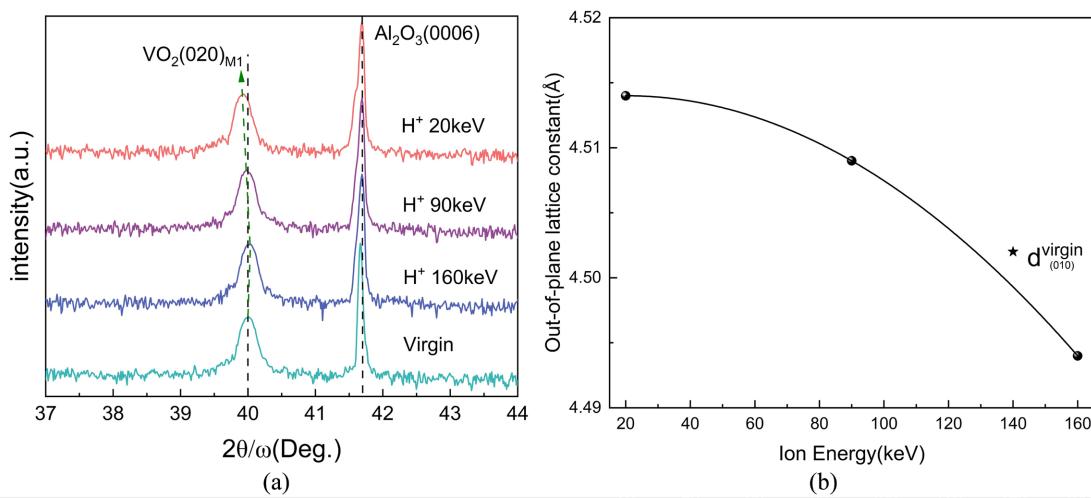
**Table 1.** Phase-transition temperatures of  $\text{VO}_2$  under proton irradiation at different energies

**表 1.** 不同能量质子辐照下  $\text{VO}_2$  的相转变温度

辐照条件	$T_{heating}$ (K)	$T_{cooling}$ (K)	$T_{MIT}$ (K)
Virgin	350	344	347
20 keV $\text{H}^+$	345	337	341
90 keV $\text{H}^+$	349	341	345
160 keV $\text{H}^+$	351	344	347.5

### 3.3. 质子辐照 $\text{VO}_2$ 的 XRD 测试

采用高分辨  $2\theta-\omega$  扫描系统表征了不同质子辐照条件下  $\text{VO}_2$  薄膜的晶格响应, 测得的 XRD 图谱如图 3(a) 所示。未辐照样品在  $2\theta = 40.014^\circ$  处出现  $\text{VO}_2(020)_{\text{M}1}$  的衍射峰, 伴随衬底  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  在  $2\theta = 41.691^\circ$  的峰。随着辐照条件由高能向低能转变,  $\text{VO}_2(020)_{\text{M}1}$  峰呈现出系统性向低角度偏移。在  $\text{H}^+$  辐照下, 20 keV、90 keV、160 keV 对应峰位分别为  $2\theta = 39.936^\circ$ 、 $39.975^\circ$ 、 $40.04^\circ$ 。如图 3(b) 所示, 未辐照样品的  $d(010)_{\text{M}1} = 4.502 \text{ \AA}$ , 略小于单斜相  $\text{VO}_2$  ( $P2_1/c$ ,  $b = 4.5263 \text{ \AA}$ ) 的标准值, 这是薄膜在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基底上承受外延应变的结果。根据布拉格定律, 衍射峰位的左移表明  $\text{VO}_2$  沿着出射方向的晶面间距发生膨胀。 $\text{VO}_2$  接受  $\text{H}^+$  辐照时, 离子能量越低, 面外晶格常数越大, 20 keV  $\text{H}^+$  辐照使得  $\text{VO}_2$  的面外晶格常数从初始的  $4.502 \text{ \AA}$  增加至  $4.514 \text{ \AA}$ 。这种晶格变化来自于辐照引起的位移缺陷累积与随后的局域松弛过程, 20 keV  $\text{H}^+$  在薄膜体相内沉积更多的核能量, 诱导更强的动量传递与位移级联, 并形成高密度的 Frenkel 对与空位簇, 使局域原子间距松弛并向外扩展, 从而在 XRD 中表现为面外晶格常数最大增加。相反, 较高能的质子更易穿透薄膜, 薄膜内的初生位移产额较低。但从图 3(b) 中发现, 当 160 keV  $\text{H}^+$  辐照  $\text{VO}_2$  时,  $\text{VO}_2(020)_{\text{M}1}$  的衍射峰发生了右移, 此时晶格不膨胀反而紧缩, 表明该体系中存在额外的界面效应, 使得辐照引起的总体结构响应不再单一由空位膨胀主导。尽管高能  $\text{H}^+$  也可以在  $\text{VO}_2$  中产生少量的空位, 但由于其穿透力更强, 其一部分氢原子可到达薄膜深处并发生扩散。当这些氢占据原有的氧空位发生局部氢化时, 可部分钝化空位引起的局域体积膨胀, 进一步通过改变局部化学键长和产生界面层的应力重分布使得面外间距出现收缩。此时面外晶格的最终变化方向取决于二者的竞争结果。这种消缺陷与应力重分配效应, 可以在数量级上抵消并且超过由弹道损伤引起的膨胀效应, 从而导致最终观测到的面外晶格微幅收缩。

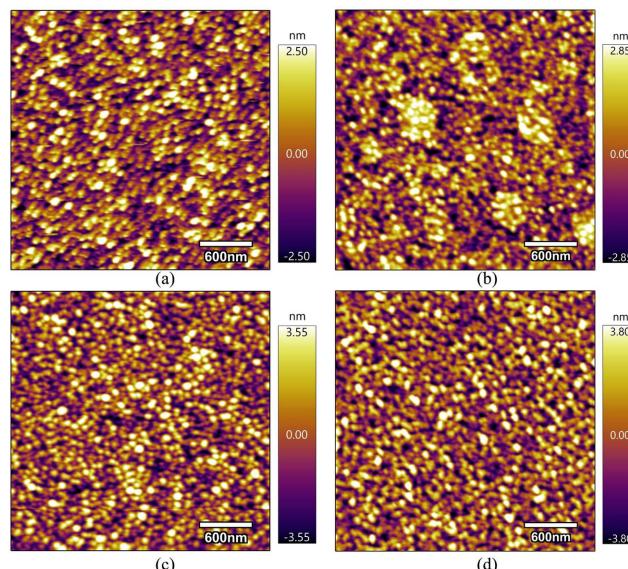


**Figure 3.** (a)  $2\theta$ - $\omega$  scans of VO<sub>2</sub> after proton irradiation at different energies; (b) Out-of-plane lattice constant of VO<sub>2</sub> as a function of proton energy

**图 3.(a)** 不同能量质子辐照 VO<sub>2</sub> 的  $2\theta$ - $\omega$  扫描结果; **(b)** 不同能量质子辐照 VO<sub>2</sub> 的面外晶格常数

### 3.4. 质子辐照 VO<sub>2</sub> 的 AFM 测试

通过原子力显微镜对 VO<sub>2</sub> 薄膜表面进行了测试。从图 4 可以看出, 不同能量质子辐照对 VO<sub>2</sub> 表面形貌的影响具有一定规律性。当观察视野为  $3 \times 3 \mu\text{m}$  时, 未辐照的 VO<sub>2</sub> 薄膜表面均方根粗糙度为  $R_q = 1.257 \text{ nm}$ 。在 H<sup>+</sup> 辐照下, 20 keV、90 keV、160 keV 对应均方根粗糙度分别为 1.896 nm、1.783 nm、1.421 nm, VO<sub>2</sub> 接受质子辐照后的表面粗糙度普遍较原始薄膜增大, 且能量越低, 粗糙度越大。高核阻挡功率使得 20 keV H<sup>+</sup> 在薄膜近表层也能沉积较多的能量, 产生高密度的位移级联和空位簇。随着注入能量增加, H<sup>+</sup> 的平均穿透深度增大, 初生位移产额下降, 这使得 160 keV H<sup>+</sup> 辐照对 VO<sub>2</sub> 的粗糙度影响最小。AFM 测量反映的表面粗糙度的变化既受表层空位密度直接影响, 也受深层缺陷通过应力耦合引起的间接影响。因此 SRIM 预测的薄膜内总空位浓度与薄膜表面粗糙度有相似的规律。

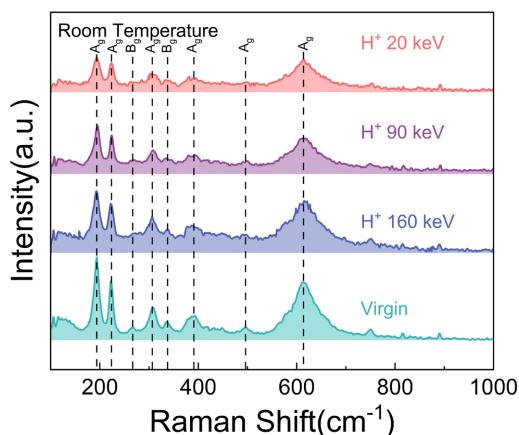


**Figure 4.** AFM characterization of VO<sub>2</sub> following proton irradiation at different energies

**图 4.** 不同能量质子辐照 VO<sub>2</sub> 的 AFM 表征结果

### 3.5. 质子辐照 $\text{VO}_2$ 的拉曼光谱

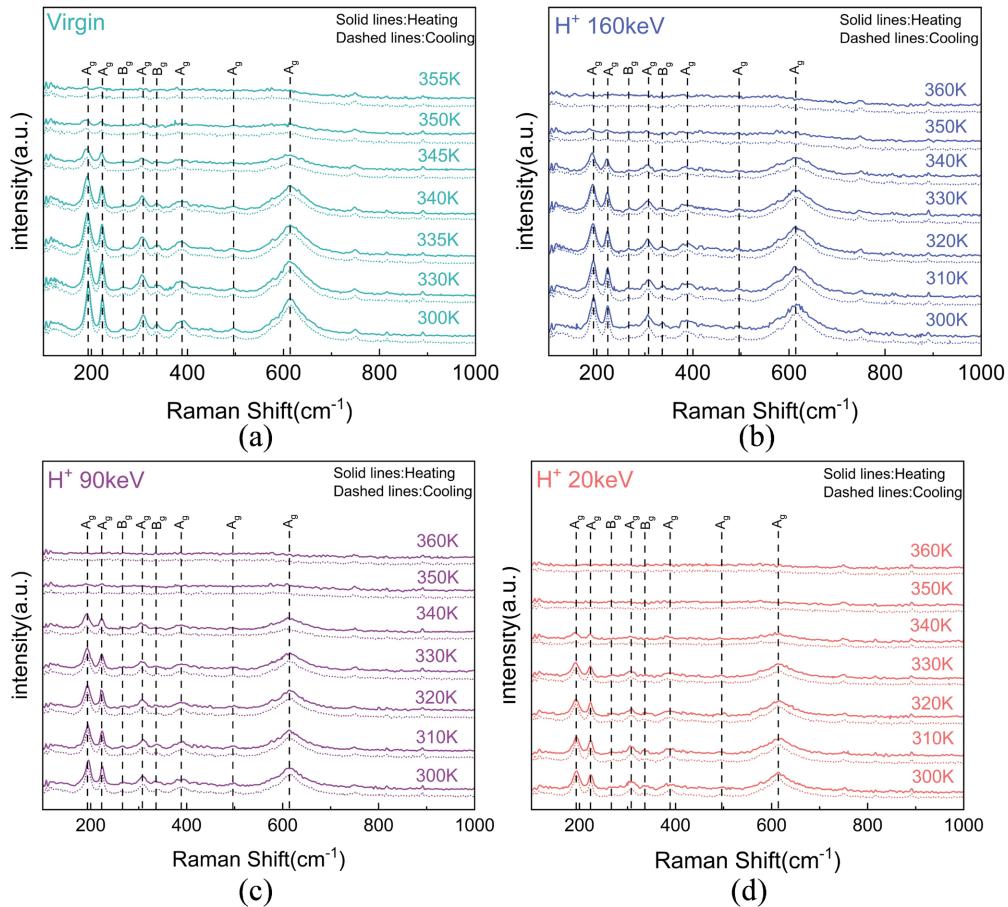
我们使用波长为 532 nm 的绿光在 100~1000  $\text{cm}^{-1}$  的波数范围内对  $\text{VO}_2$  进行了拉曼测试。如图 5 所示, 首先在室温下对不同能量质子辐照的  $\text{VO}_2$  进行拉曼测试, 因晶格声子 - 光子耦合, 拉曼谱中可见位于约 194、222、265、308、337、390、499 和 614  $\text{cm}^{-1}$  的特征峰, 其中  $\text{A}_g$  和  $\text{B}_g$  分别对应两种拉曼活性振动[12]。 $\text{A}_g$  为在点群操作如二重轴旋转与反演下完全对称或保持符号的振动, 通常对应晶胞内沿主对称轴或对称方向的对称伸缩或弯曲。 $\text{B}_g$  则在某些对称操作如绕主轴的  $\text{C}_2$  旋转下符号发生改变, 但因对反演操作仍为偶而同样拉曼活性, 通常表现为与  $\text{A}_g$  不同的原子相对位移模式。在接受辐照前这些峰的强度最高, 质子辐照使得室温下  $\text{VO}_2$  的拉曼特征峰有着不同程度的衰减, 离子能量越低, 衰减越严重。20 keV  $\text{H}^+$  在薄膜体相内沉积最多的核能量, 产生高密度的位移级联与空位簇, 既增加自由载流子浓度, 又增强电子 - 声子散射。Drude-like 自由载流子可以屏蔽有序声子 - 光子耦合, 降低拉曼散射截面, 而电子 - 声子散射缩短声子寿命并导致谱线展宽与淬灭。此外, 高密度的局域无序破坏长程晶格周期性, 进一步抑制相干拉曼信号。



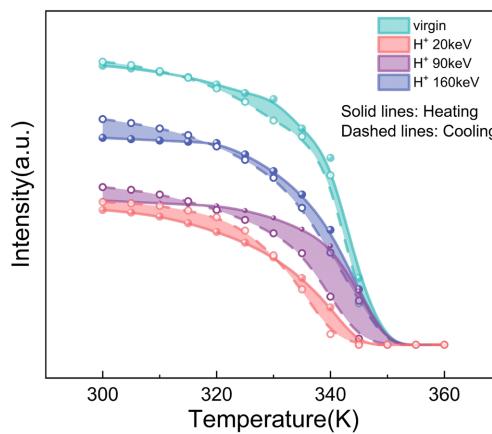
**Figure 5.** Room-temperature Raman spectra of  $\text{VO}_2$  after proton irradiation at different energies  
**图 5.** 室温时不同能量质子辐照  $\text{VO}_2$  的拉曼光谱

接着对各样品进行了温度依赖拉曼测量以追踪相变过程中的声子响应演变。图 6(a)给出接受辐照前  $\text{VO}_2$  的变温拉曼光谱, 实线和虚线分别表示升温和降温过程中的拉曼强度。可以发现随温度升高多数拉曼特征峰逐步减弱并最终淬灭, 表明晶格光学声子在金属相中丧失相干散射能力。图 6(b~d)给出了不同能量质子辐照  $\text{VO}_2$  的温度依赖拉曼谱, 相较于未辐照样品, 各辐照组的拉曼特征峰均出现不同程度的提前衰减。为便于定量比较, 我们对 530~680  $\text{cm}^{-1}$  波数区间的谱强进行积分以得到位于 614  $\text{cm}^{-1}$  的特征峰面积, 并将升温与降温过程的积分值分别以实心点与空心点表示, 结果绘于图 7。峰面积随温度的变化与电阻 - 温度曲线呈高度一致的趋势, 在升温过程中, 峰面积在某一温度区间迅速衰减至基线, 表明金属性区域的占比达到足以屏蔽光学声子的阈值。在降温过程中, 谱峰的复现滞后于升温时的衰减温度, 形成明显的热滞回。加热过程中当金属相连通至渗流阈值时宏观导电性骤增且等离子体屏蔽显著, 致使拉曼声子信号被淬灭。冷却时, 绝缘相的形核和生长需克服更高的自由能壁垒, 因而拉曼峰的恢复发生在更低温度。图中清晰表明, 离子能量越低, 特征峰的衰减越早越快。这一序列性变化与辐照引起的位移损伤与载流子生成密切相关, 20 keV  $\text{H}^+$  在薄膜体相内沉积最多核阻挡能量, 引发密集的位移级联与空位簇化, 产生大量局域自由载流子并与空位形成复合体或簇。这些缺陷既通过 Drude 型自由载流子屏蔽削弱入射光与光学声子的耦合, 又通过增强电子 - 声子与声子 - 声子散射缩短声子寿命。因此在宏观上表

现为拉曼峰在更低温度率先消失, 即在较低温度下金属性域就已通过载流子驱动的连通达到能够屏蔽声子的临界占比。拉曼光谱学观测与 SRIM 对核阻挡功率与空位深度分布的预测高度一致, 从而在微观-宏观层面上建立了辐照条件、缺陷生成与金属性演化之间的因果联系。



**Figure 6.** Temperature-dependent Raman spectra of  $\text{VO}_2$  following proton irradiation at different energies  
**图 6.** 不同能量质子辐照  $\text{VO}_2$  的变温拉曼光谱



**Figure 7.** Temperature dependence of the integrated area of the Raman peak at  $614 \text{ cm}^{-1}$  for  $\text{VO}_2$  under proton irradiation at different energies

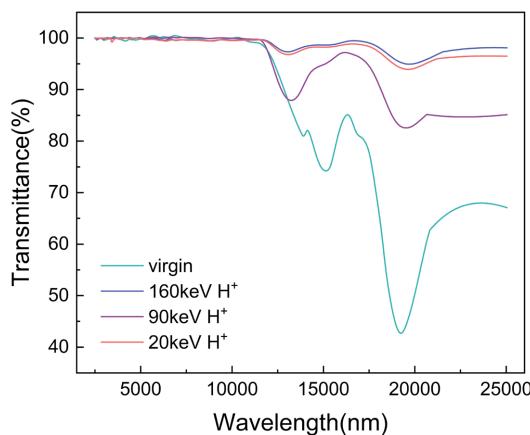
**图 7.** 不同能量质子辐照下  $\text{VO}_2$  在不同温度时位于  $614 \text{ cm}^{-1}$  的拉曼特征峰面积

### 3.6. 质子辐照 $\text{VO}_2$ 的傅里叶变换红外透过率光谱

图 8 展示了辐照前后  $\text{VO}_2$  的傅里叶变换红外透过率光谱(FTIR)，所测试的红外光的范围为 2500~25,000 nm，测试模式选择全反射 ATR 模式。未辐照时， $\text{VO}_2$  表现出显著的热控能力。在较接近红光的 2500~10,000 nm 范围内，红外透过率为 100%，而在 10,000~25,000 nm 范围内，红外透过率在 40%~100% 之间波动，当红外光波长在 16,000 nm 附近时，红外透过率出现极大值 85%。当红外光波长在 19,000 nm 附近时，红外透过率出现极小值 42%。任何不处于绝对零度的物体都会向外辐射电磁波，根据维恩位移定律：

$$\lambda T = b \quad (2)$$

其中  $b = 0.002897 \text{ m}\cdot\text{K}$  为维恩常量，物体温度越高，其热辐射的主波长越小。当热辐射主波长分别为 2500、10,000、16,000、19,000、25,000 nm 时，物体温度分别为 1159、290、181、152、116 K。可以看出， $\text{VO}_2$  面对高温物体时表现出 100% 的红外透过率，从而帮助物体更快速散热。当  $\text{VO}_2$  面对低温物体时红外透过率急剧下降，从而降低物体的热辐射散失速度。这种智能热控能力使得  $\text{VO}_2$  能够将物体的温度稳定在一定区间，而不同条件的辐照会在不同程度上破坏这一特性。从图 8 可以发现，辐照均不改变  $\text{VO}_2$  对于 2500~10,000 nm 范围的红外光具有 100% 透过率的特点，但是提升了  $\text{VO}_2$  对于 10,000~25,000 nm 范围内的红外光的透过率，离子能量为 160 keV 时提升最显著，90 keV 时提升最小。 $\text{VO}_2$  在 16,000 nm 附近红外透过率出现极大值，在 19,000 nm 附近出现极小值的特点在所有辐照条件下都被保留了下来。10,000~25,000 nm 区域属于远红外频段，在该波段材料的吸收由低频的自由载流子贡献与由点缺陷、界面态或簇状缺陷引入的中低能级吸收决定。原始  $\text{VO}_2$  薄膜含有一定量的原生氧空位，这些空位可作为施主增加自由电子浓度，从而在远红外产生显著的 Drude 吸收并降低透过率，这与未辐照样品在本区段透过率最低是一致的。其次，不同能量的  $\text{H}^+$  辐照通过两种相互竞争的途径影响远红外响应。高能阻挡功率倾向于产生大量位移缺陷和空位，这通常会增加低频吸收。当较高能氢离子注入时，由于大部分离子穿透薄膜并可在晶格内迁移，更多地表现为氢原子对空位的钝化，从而降低由氧空位引起的自由载流子浓度并减弱 Drude 吸收。图 8 表明 160 keV  $\text{H}^+$  辐照时净效为远红外吸收最大程度减弱、透过率提高最多。



**Figure 8.** Infrared transmittance spectra of  $\text{VO}_2$  after proton irradiation at different energies  
**图 8.** 不同能量质子辐照  $\text{VO}_2$  的红外透过率

## 4. 结论

本文针对空间辐照效应中主要组成离子  $\text{H}^+$ ，从利用 SRIM 进行入射模拟，到对接受离子辐照的  $\text{VO}_2$  进行各种物性表征，系统研究了不同能量(20 keV、90 keV、160 keV)下  $\text{H}^+$  辐照对外延生长于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001)

衬底上的  $\text{VO}_2$  薄膜的缺陷分布、微观结构、声光响应以及金属 – 绝缘体相变行为的耦合影响。首先通过 SRIM 对质子入射  $\text{VO}_2$  进行了系统模拟, 结果表明离子能量越低, 质子的核阻挡功率越高, 其在  $\text{VO}_2$  内部产生的空位数量越多, 20 keV  $\text{H}^+$  带来的空位效应最为显著。通过范德堡法对  $\text{VO}_2$  的电阻 – 温度关系进行测试, 图像结果显示辐照可以使得  $\text{VO}_2$  在升温过程中发生相变提前, 且离子能量越低, 降低的幅度越大。20 keV  $\text{H}^+$  可以将  $\text{VO}_2$  的  $T_{\text{MIT}}$  从 347 K 降低至 341 K, 这表明缺陷可以提前促成金红石相局部域连通。160 keV  $\text{H}^+$  辐照  $\text{VO}_2$  时由于其对氧空位的钝化作用使得  $T_{\text{MIT}}$  略微提高。通过 XRD 结果可以看出, 辐照能够引起  $\text{VO}_2$  面外方向的晶面间距膨胀, 且离子能量越低, 这个效应越明显。而 160 keV  $\text{H}^+$  辐照  $\text{VO}_2$  使其面外晶格常数略微减小的原因同样来自于  $\text{H}^+$  的氢化效应对氧空位的钝化。通过 AFM 表征从宏观上研究辐照对薄膜平整度的影响, 结果显示空位密度很大程度上影响薄膜表面均方根粗糙度, 辐照带来的空位与缺陷越多, 薄膜表面将越不平整。通过对拉曼光谱的分析, 发现辐照不仅降低了  $\text{VO}_2$  处于室温时在各波数的拉曼特征峰强度, 而且加速了升温过程中拉曼特征峰的衰减速度, 自由载流子对声子 – 光子耦合的屏蔽效应变得更加迅速。辐照产生的空位越显著, 这个结果越明显。通过对红外透过率光谱的分析, 发现离子辐照不同程度地提高了  $\text{VO}_2$  在 10,000~25,000 nm 范围内对红外光的透过率, 这种影响破坏了  $\text{VO}_2$  原本的智能热控能力。虽然其仍然可以在物体温度过高时帮助散热, 但无法再对低温物体的热量流失作出像原本那样的低红外透过响应。这些结果对于人们在航天器热控器件设计中如何提高器件耐久性提供了指导。

## 参考文献

- [1] Pouget, J. (2021) Basic Aspects of the Metal-Insulator Transition in Vanadium Dioxide  $\text{VO}_2$ : A Critical Review. *Comptes Rendus. Physique*, **22**, 37-87. <https://doi.org/10.5802/crphys.74>
- [2] Kim, A., Lim, S.Y., Park, J.H., Chung, J., Cheong, H., Ko, C., et al. (2022) Nanoscale Mapping of Temperature-Dependent Conduction in an Epitaxial  $\text{VO}_2$  Film Grown on an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Substrate. *RSC Advances*, **12**, 23039-23047. <https://doi.org/10.1039/d2ra02803d>
- [3] Haddad, E., Kruzelecky, R.V., Murzionak, P., Jamroz, W., Tagziria, K., Chaker, M., et al. (2022) Review of the  $\text{VO}_2$  Smart Material Applications with Emphasis on Its Use for Spacecraft Thermal Control. *Frontiers in Materials*, **9**, Article 1013848. <https://doi.org/10.3389/fmats.2022.1013848>
- [4] Larciprete, M.C., Centini, M., Paoloni, S., Fratoddi, I., Dereshgi, S.A., Tang, K., et al. (2020) Adaptive Tuning of Infrared Emission Using  $\text{VO}_2$  Thin Films. *Scientific Reports*, **10**, Article No. 11544. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-68334-2>
- [5] Jun, I., Garrett, H., Kim, W., Zheng, Y., Fung, S.F., Corti, C., et al. (2024) A Review on Radiation Environment Pathways to Impacts: Radiation Effects, Relevant Empirical Environment Models, and Future Needs. *Advances in Space Research*. <https://doi.org/10.1016/j.asr.2024.03.079>
- [6] Jin, P., Nakao, S. and Tanemura, S. (1998) High-Energy W Ion Implantation into  $\text{VO}_2$  Thin Film. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **141**, 419-424. [https://doi.org/10.1016/s0168-583x\(98\)00177-3](https://doi.org/10.1016/s0168-583x(98)00177-3)
- [7] Zzaman, M., Dawn, R., Aabdin, Z., Shahid, R., Meena, R., Kandasami, A., et al. (2023) Ion Irradiation Induced Modification in the Electrical Properties and the Electronic Structures of Vanadium Dioxide Thin Films. *Ceramics International*, **49**, 27641-27650. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.06.055>
- [8] Gurrola, R.M., Cain, J.M., Oh, S., Brown, T.D., Jardali, F., Schoell, R.M., et al. (2024) Selective Modulation of Electronic Transport in  $\text{VO}_2$  Induced by 10 keV Helium Ion Irradiation. *Journal of Applied Physics*, **135**, Article ID: 125109. <https://doi.org/10.1063/5.0189562>
- [9] Lin, Y., Zinkle, S.J., Ortiz, C.J., Crocombette, J., Webb, R. and Stoller, R.E. (2023) Predicting Displacement Damage for Ion Irradiation: Origin of the Overestimation of Vacancy Production in SRIM Full-Cascade Calculations. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **27**, Article ID: 101120. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2023.101120>
- [10] Oliveira, F.S., Cipriano, R.B., da Silva, F.T., Romão, E.C. and dos Santos, C.A.M. (2020) Simple Analytical Method for Determining Electrical Resistivity and Sheet Resistance Using the Van Der Pauw Procedure. *Scientific Reports*, **10**, Article No. 16379. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-72097-1>
- [11] Matsuo, S. and Sottos, N.R. (2021) Single Carbon Fiber Transverse Electrical Resistivity Measurement via the Van Der

---

Pauw Method. *Journal of Applied Physics*, **130**, Article ID: 115105. <https://doi.org/10.1063/5.0060126>

[12] Dzhagan, V.M., Valakh, M.Y., Isaieva, O.F., Yukhymchuk, V.O., Stadnik, O.A., Gudymenko, O.Y., *et al.* (2024) Raman Fingerprints of Different Vanadium Oxides as Impurity Phases in VO<sub>2</sub> Films. *Optical Materials*, **148**, Article ID: 114894. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.114894>