

文章编号: 0258-7025(2006)Supplement-0327-03

ZnSe 基片上氧化钒薄膜的制备及热非线性吸收特性

田雪松, 刘金城, 李连江, 王 骥

(哈尔滨工业大学光电子技术研究所, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要 ZnSe 晶体在红外波段 $10.6 \mu\text{m}$ 附近透射率为 70%, 可作二氧化钒薄膜的基片应用于激光防护领域。VO₂ 薄膜用磁控溅射法制备, 针对薄膜与 ZnSe 结合不好的特点, 先对基片进行特殊的清洗。制备时基片温度为 450 °C, 氧氩流量比在 0.104~0.117 范围进行了多次实验。结果表明, 氧氩流量比为 0.11 时有利于 VO₂ 的生成, 此条件下制备的 VO₂ 含量为 51.7%, 远高于其他比值下制备的薄膜。ZnSe 基片上制备的 VO₂ 薄膜在常温下波长 $10.6 \mu\text{m}$ 时透射率可达 60% 以上。

关键词 薄膜; 二氧化钒; 激光防护; 磁控溅射; ZnSe

中图分类号 O484 **文献标识码** A

Vanadium Dioxide Thin Films Depositing on ZnSe Substrate and Thermo Nonlinear Absorption Character Research

TIAN Xue-song, LIU Jin-cheng, LI Lian-jiang, WANG Qi

(Institute of Opto-Electronics, Harbin Institute of Technology, Harbin, Heilongjiang 150001, China)

Abstract The ZnSe crystal in the infrared wave band $10.6 \mu\text{m}$ neighbor transmissibility is 70%, is a suitable substrate for vanadium dioxide thin films used in the laser protection domain. The VO₂ thin films are deposited by magnetron sputtering methods, the films and the ZnSe bond not well, the substrate need special clean. The deposit temperature was 450 °C. The ratio of O₂ and Ar is a key parameter, lots of experiments were done between 0.104 and 0.117. The results showed that when the ratio is 0.11, the VO₂ is easily deposited. The VO₂ content is 51.7%, is higher than films prepared by other methods. The transmittance can be higher than 60% at $10.6 \mu\text{m}$.

Key words thin films; vanadium dioxide; laser protection; magnetron sputtering; ZnSe

1 引 言

用作激光武器的激光光谱日益增多, 基于线性光学原理的激光防护已不能满足需要, 人们开始探索新的激光防护原理、方法和材料, 基于相变原理的激光防护方法已成为目前的一个研究热点。钒作为过渡金属元素, 可以和氧结合形成以 V_xO_y 状态存在的多种氧化物, 而其中的 VO₂ 相变温度点 (68 °C) 最接近室温, 是相变材料中最有希望用于红外探测器激光防护的。国外从 20 世纪 80 年代开始将 VO₂ 用于激光防护的研究, 而国内则始于 20 世纪 90 年代^[1]。伴随相变的发生, VO₂ 的许多物理性质, 如折射率 n , 反射率 R 以及电阻率等均发生突

变。跃迁幅值与膜系结构和镀膜工艺密切相关。作为功能材料, VO₂ 在温度传感、光存储、可变反射率镜和激光防护等领域有广泛的应用前景^[2~9]。

应用于非制冷红外微测辐射热计的 VO₂ 薄膜通常制备在锗、硅、石英或者玻璃基片上, 这些载体在中红外波段透射率较低, 不太符合激光防护器件的要求; ZnSe 晶体在红外波段 $10.6 \mu\text{m}$ 附近透射率为 70% 以上, 适于作 VO₂ 薄膜的基片。但 ZnSe 基片与 VO₂ 薄膜结合不好, 如何在 ZnSe 基片上获得纯度更高、性能更好的薄膜是首先要面对的问题。本文所要报道的是采用直流磁控溅射方法在 ZnSe 基片上制备相变 VO₂ 薄膜的一些探索。

基金项目: 国防科技预研跨行业综合技术(413010201-5)资助课题。

作者简介: 田雪松(1977-), 男, 哈尔滨工业大学光电子研究所博士研究生, 主要从事激光防护方面的研究。

E-mail: cedar@hit.edu.cn

2 制 备

VO₂ 薄膜在 JGP560C8 型超高真空多功能磁控镀膜机上制备,钒靶直径 60 mm,厚度 3 mm; ZnSe 基片直径 15 mm,厚度 3 mm。针对 VO₂ 薄膜与 ZnSe 基片结合不好的特点,在预处理室内对基片进行了特殊的清洗。基片温度 450 °C,靶与基片距离在 79 mm 较好,薄膜厚度 200 nm。在薄膜制备过程中,氧气含量较低时,观察到反应颜色为紫色,溅射出的 V 离子氧化不充分;氧气含量过高时,反应颜色为黄沙色,V 离子氧化充分但与基片结合度不好,沉积速度慢。当氧氩流量比为 0.11 时为砖红色。氧氩流量比是薄膜制备的关键参量,选择氧氩流量比 0.104~0.117 范围内进行了多次实验。样片 2 制备参量为:溅射前气压 4.8×10^{-4} Pa,氧氩流量比为 $1.7/16.3=0.104$,溅射时气压 2.0 Pa,溅射电流 0.5 A,电压 320 V,功率 160 W,溅射时间 120 s。对薄膜进行了 X 射线电子能谱(XPS)测试。通过拟合来分析薄膜表面各种不同相的组成情况,有 Shirley 类背景噪声的 XPS 峰一般用一个或多个高斯曲线的组合来拟合^[10]。一般情况下,制备的氧化钒薄膜中主要含有 V₂O₅,V₂O₃,VO 和 VO₂,其他价态的钒氧化物所占比例可以忽略。所以拟合只考虑 V₂O₅,V₂O₃,VO 和 VO₂,即把氧化钒薄膜看成只含有+2,+3,+4 和+5 价钒的氧化物,用高斯-洛伦兹曲线进行了数值拟合,拟合图如图 1 所示。

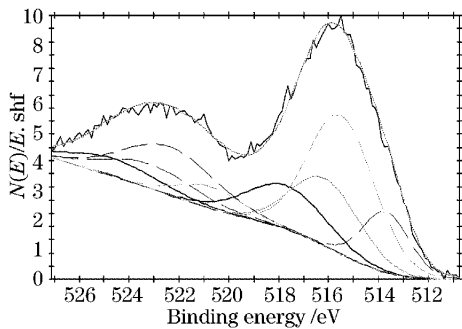


图 1 VO₂ 薄膜 XPS 谱线的高斯拟合(样片 2)
Fig. 1 VO₂ XPS chart fitted using a combination of Gaussian like curves (#2)

拟合得到的薄膜表面各种成分比例: V⁴⁺ 为 22.8%,V³⁺ 为 45.97%,V²⁺ 为 14.12%,V⁵⁺ 为 17.22%。改变氧氩流量比,样片 6 参量为:溅射前气压 3.8×10^{-4} Pa,氧氩流量比为 $1.8/16.3=0.11$,溅射时气压 2.2 Pa,溅射电流 0.5 A,电压 330 V,功率 165W,溅射时间 180 s。得到的薄膜内各种成

分比例:V⁴⁺ 为 51.7%,V³⁺ 为 20.73%,V²⁺ 为 4%,V⁵⁺ 为 23.57%,拟合图如图 2 所示。该样片的 V⁴⁺ 钒含量大大高于样片 2 的含量,说明氧氩流量比在 0.11 附近有利于 VO₂ 的形成。

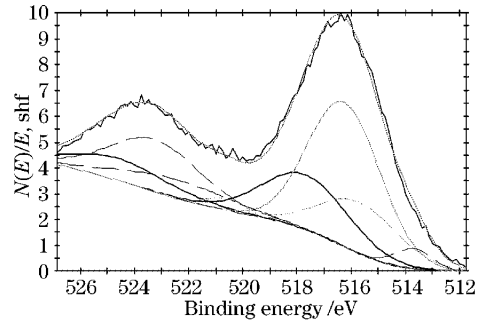


图 2 VO₂ 薄膜 XPS 谱线的高斯拟合(样片 6)
Fig. 2 VO₂ XPS chart fitted using a combination of Gaussian like curves (#6)

3 实 验

对 VO₂ 薄膜相变前后的光学特性进行了测试,采用的光源是 CO₂ 激光器(10.6 μm),实验装置图如图 3 所示。

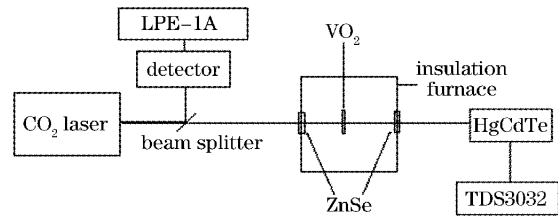


图 3 实验装置图
Fig. 3 Experimental setup

首先测试了 VO₂ 薄膜在室温下对 10.6 μm CO₂ 激光的透射率,即为 VO₂ 薄膜的冷态、半导体态的透射率。然后加热测量不同温度点 VO₂ 薄膜的透射率,如图 4 所示。

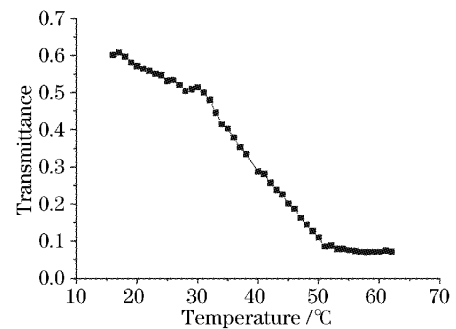


图 4 透射率随温度的变化(样片 6)
Fig4 Variation of transmittance with temperature (#6)

不包含 ZnSe 基片对入射光衰减,VO₂ 薄膜对波长 10.6 μm 的 CO₂ 激光透射率从 16 °C 时的 60.23% 变化为 62 °C 时的 7.30%。透射率变化较大,说明确实发生了从低温半导体态到高温金属态的相变。

4 结 论

利用 ZnSe 在红外波段 10.6 μm 附近透射率较高的特点,制备了以其为基片的 VO₂ 薄膜。针对薄膜与 ZnSe 结合不好的特点,先对基片进行特殊的清洗,探索了基片温度和氧氩流量比等制备的关键参量,用 XPS 测试及数值拟合得到了薄膜表面的组份。最后对 VO₂ 薄膜的光学特性进行了测试,发现在 ZnSe 基片上制备的 VO₂ 薄膜在常温下对波长 10.6 μm 的 CO₂ 激光透射率可以达到 60% 以上,在激光防护方面具有一定的应用价值。

参 考 文 献

- 1 Zha Zizong, Wang Qi, Li Xuechun *et al.*. Experimental study of response properties of VO₂ films to TEA CO₂ laser [J]. *Acta Optica Sinica*, 1996, **16**(8): 1173~1176
查子忠,王 骐,李学春等. VO₂ 薄膜对 TEA CO₂ 激光响应特性的实验研究 [J]. *光学学报*, 1996, **16**(8): 1173~1176
- 2 A. Lavacchi, B. Cortigiani, G. Rovida *et al.*. Composition and structure of tin/vanadium oxide surfaces for chemical sensing applications [J]. *Sensors and Actuators B*, 2000, **71**(1~2): 123~126
- 3 D. D. Eden. Some application involving the semiconductor-to-metal phase transition in VO₂[C]. *SPIE*, 1979, **185**: 97~102
- 4 Ch. Fabjan, J. Garche, B. Harrer *et al.*. The vanadium redox-battery: an efficient storage unit for photovoltaic systems [J]. *Electrochimica Acta*, 2001, **47**(5): 825~831
- 5 Liu Jincheng, Lu Jianye, Tian Xuesong *et al.*. Recent progress in research on VO₂ thin film research [J]. *J. Harbin Institute of Technology*, 2002, **34**(4): 570~572
刘金城,鲁建业,田雪松等. 二氧化钒薄膜研究的最近进展 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2002, **34**(4): 570~572
- 6 Liu Jincheng, Lu Jianye, Tian Xuesong *et al.*. The study of optimizing parameters in preparing VO₂ films by magnetron sputtered method [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(1): 65~67
刘金城,鲁建业,田雪松等. 磁控溅射法制备二氧化钒薄膜最佳参量的研究 [J]. *光子学报*, 2003, **32**(1): 65~67
- 7 Tian Xuesong, Liu Jincheng, Zhang Yundong *et al.*. Appealing component changes and optical properties study of VO₂ thin films [J]. *Laser Technology*, 2005, **29**(3): 332~333, 336
田雪松,刘金城,掌蕴东等. 二氧化钒薄膜的退火组分变化及光学特性研究 [J]. *激光技术*, 2005, **29**(3): 332~333, 336
- 8 Wang Hongchen, Yi Xinjian, Chen Sihai *et al.*. Preparation of VO₂ thin film and study on its optical and electrical properties [J]. *Chinese J. Lasers*, 2003, **30**(12): 1107~1110
王宏臣,易新建,陈四海等. 氧化钒薄膜的制备及其光电特性研究 [J]. *中国激光*, 2003, **30**(12): 1107~1110
- 9 Chen Changhong, Yi Xinjian, Cheng Zuhai *et al.*. Fabrication of 8-element linear VO_x uncooled microbolometer IR detector array [J]. *Chinese J. Lasers*, 2001, **A28**(12): 1082~1084
陈长虹,易新建,程祖海等. 基于 VO_x 薄膜 8 元线列非致冷微测辐射热红外探测器的制备 [J]. *中国激光*, 2001, **A28**(12): 1082~1084
- 10 M. Ghanashyam Krishna, Y. Debaugue, A. K. Bhattacharya. X-ray photoelectron spectroscopy and spectral transmittance study of stoichiometry in sputtered vanadium oxide films [J]. *Thin Solid Films*, 1998, **312**(1~2): 116~122