

# 二氧化钒薄膜用于激光防护时膜层厚度的计算

田雪松 刘金成 李连江 刘金波 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** VO<sub>2</sub> 膜作为相变温度最接近室温的热致相变材料, 相变前透过率高, 探测器可正常工作, 吸收来袭激光能量相变后透过率低, 起到保护探测器作用, 可用在激光防护领域。膜层厚度对透过率有很大影响, 采用吸收膜的特征矩阵方法加以分析, 通过 VO<sub>2</sub> 膜的折射率及消光系数等光学参数, 计算出薄膜相变前后透过率。按照符合透过率相变前 75%, 相变后 5% 的薄膜, 计算出厚度, 结合对溅射产额和溅射速率的计算, 可得到制备时间。在硒化锌基片上制备了 VO<sub>2</sub> 膜, 用红外分光光度计测量出相变前后透过率为 79.2% 和 12.3%。样品经轮廓仪测量得到的厚度与计算得到的厚度基本相符。

**关键词** 薄膜; 二氧化钒薄膜; 温度相变特性; 激光防护; 膜层厚度

中图分类号 TN305 文献标识码 A

## Thin Films Thickness Calculation of Vanadium Dioxide Using as Laser Protection Material

Tian Xuesong Liu Jincheng Li Lianjiang Liu Jinbo Wang Qi

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

**Abstract** Vanadium dioxide thin films can be used in laser protection for it has the closest phase transition temperature to the room temperature. Before phase transition, its transmittance is high, and the detector can work. Phase transition occurs when the attack laser's energy is absorbed, then transmittance decrease, and the detector can be protected. The film thickness has large influence on transmittance. Its influence can be analyzed by eigenmatrix method of absorbing thin film, calculating the transmittance before and after phase transition using refract index  $n$  and extinction index  $k$ . For the transmittance 75% before and 5% after phase transition by calculating the thickness, combining with the calculation of sputtering yield and sputtering rate, preparing time can be gotten. VO<sub>2</sub> thin films were prepared on zinc selenide, the transmittance was measured by IR spectrophotometer, 79.2% before and 12.3% after phase transition. The thickness was measured by profile meter, and the result fits the calculation well. The calculation about thickness is doable.

**Key words** thin films; vanadium dioxide thin films; temperature transition character; laser protection; thin films thickness

## 1 引 言

钒作为过渡金属元素, 与氧结合后以 V<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 状态存在多种氧化物, 其中 VO<sub>2</sub> 的相变温度点 (68 °C) 最接近室温, 是相变材料中最有希望应用于红外探测器的激光防护材料<sup>[1]</sup>。在室温附近, VO<sub>2</sub> 处于半导体态, 对红外光透过率比较高; 当温度上升到 68 °C 时, 它转变为金属态。随着相变发生, VO<sub>2</sub> 的

电学和光学特性发生突变, 电阻率可改变 10<sup>3</sup> ~ 10<sup>4</sup> 倍, 光学吸收和折射率也发生大幅度变化。将 VO<sub>2</sub> 用于激光防护有防护波段宽以及对波长相同、强度不同光辐射具有区别对待的功能, 能兼顾接收信号和抗激光致盲。作为功能材料, VO<sub>2</sub> 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<sup>[2~8]</sup>。

**基金项目:** 国防科技预研跨行业综合技术项目(413010201-5)资助课题。

**作者简介:** 田雪松(1977-), 男, 河北人, 博士研究生, 主要从事激光防护方面的研究。E-mail: cedar@hit.edu.cn

**导师简介:** 王 骥(1942-), 男, 山东人, 教授, 博士生导师, 主要从事 X 光激光、激光成像雷达技术等方面的研究。

E-mail: qiawang@hope.hit.edu.cn

膜层厚度对 VO<sub>2</sub> 薄膜相变前后透过率有着很大的影响,膜层过厚,则相变前透过率过低,响应探测器接收信号光;膜层过薄,则相变后透过率过高,容易使探测器致盲,起不到激光防护的作用。

## 2 实 验

VO<sub>2</sub> 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,基片温度 450 °C。

氧氟流量比为 1.8sccm/16.3sccm=0.11,溅射时气压 2.2 Pa,溅射电流 0.5 A,电压 330 V,功率 165 W,溅射时间 180 s。薄膜厚度用 PGI1240 型表面轮廓仪测量,以裸露基片和薄膜交界的台阶高度作为膜厚,如图 1 所示。横坐标为测量时轮廓仪上探针在薄膜和基片表面前进的位移量,纵坐标为薄膜和基片的相对高度,所取两点分别代表薄膜和基片位置,差值为测得的薄膜厚度 125 nm。

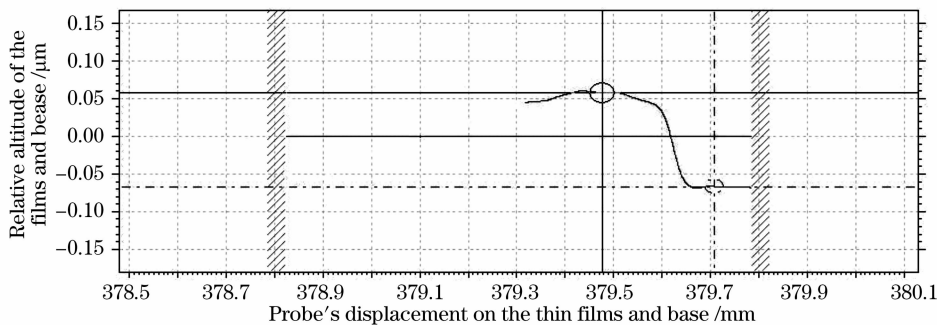


图 1 VO<sub>2</sub> 薄膜厚度

Fig. 1 VO<sub>2</sub> thin films thickness

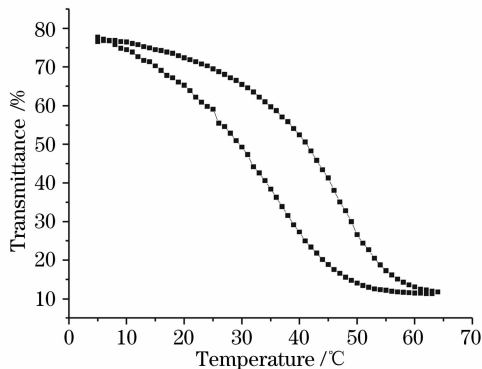


图 2 VO<sub>2</sub> 薄膜在波长 10.6 μm 透过率

Fig. 2 Transmittance of VO<sub>2</sub> at 10.6 μm

VO<sub>2</sub> 薄膜在波长 10.6 μm 的透过率用 nicolet8700 型红外分光光度计测量,从 5 °C 开始升温到 65 °C,再降回 5 °C,做出热滞回线。薄膜相变前透过率为 79.2%,相变后透过率为 12.3%。透过率变化曲线如图 2 所示,图中上面为升温曲线,下面为降温曲线。

## 3 计 算

VO<sub>2</sub> 膜是吸收膜,因此可以采用吸收膜的特征矩阵方法加以分析,用文献[9]中提到的标准反应蒸发法制备的二氧化钒薄膜的光学参数为例作一个大致分析。吸收膜的特征矩阵  $M_s$  的形式为

$$M_s = \begin{bmatrix} c_1 + ic_2 & \frac{s_1 v - s_2 u}{u^2 + v^2} + i \frac{s_1 u + s_2 v}{u^2 + v^2} \\ -(s_1 v + s_2 u) + i(s_1 u + s_2 v) & c_1 + ic_2 \end{bmatrix}, \quad (1)$$

该矩阵式的推导和矩阵中  $c_1, c_2, s_1, s_2, u, v$  分别确定如下。

文献[10]中给出,单层膜的特征矩阵  $M$  为:

$$M = \begin{bmatrix} \cos \delta & \frac{i}{\eta} \sin \delta \\ i\eta \cos \delta & \cos \delta \end{bmatrix}, \quad (2)$$

式中  $\delta$  为相位厚度, $\eta$  为膜层导纳,表示的是光在透

过薄膜前后的电矢量和磁矢量的关系

$$\begin{bmatrix} E_0 \\ H_0 \end{bmatrix} = M \begin{bmatrix} E_2 \\ H_2 \end{bmatrix}, \quad (3)$$

式中  $E_0, H_0, E_2, H_2$  分别是入射到薄膜时和透过薄膜时在界面的  $E, H$  值的切向分量,因为  $E, H$  的切向分量在界面两侧是连续的,因此有  $H_0 = Y \times E_0, H_2 = \eta_2 \times E_2$ ,于是,(3)式又可写成

$$E_0 \begin{bmatrix} 1 \\ Y \end{bmatrix} = \mathbf{M} \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_2 \end{bmatrix} E_2, \quad (4)$$

式中 $Y$ 为膜层和基片的组合导纳, $\eta_2$ 为基片的导纳。

将基片和膜层的折射率用复数形式表示(对于吸收薄膜 $k \neq 0$ )。相位厚度为

$$\delta = \frac{2\Pi}{\lambda}(n - ik)d \cos \theta = \frac{2\Pi}{\lambda}(u + iv)d, \quad (5)$$

又由已知电磁学结论

$$\begin{aligned} (n - ik) \cos \theta &= u + iv = \\ (n^2 - k^2 - n_0^2 \sin^2 \theta_0 - 2ink)^{1/2}, \end{aligned} \quad (6)$$

$$\text{令} \begin{cases} \delta_1 = \frac{2\Pi}{\lambda}ud \\ \delta_2 = -\frac{2\Pi}{\lambda}vd \end{cases}, \delta_1, \delta_2 \text{ 都是正实数, 所以 } \delta =$$

$\delta_1 - i\delta_2$ , 于是

$$\begin{aligned} \cos \delta &= \cos \delta_1 \operatorname{ch} \delta_2 + i \sin \delta_1 \operatorname{sh} \delta_2, \\ \sin \delta &= \sin \delta_1 \operatorname{ch} \delta_2 - i \cos \delta_1 \operatorname{sh} \delta_2, \end{aligned}$$

令

$$\begin{aligned} c_1 &= \cos \delta_1 \operatorname{ch} \delta_2, & c_2 &= \sin \delta_1 \operatorname{sh} \delta_2, \\ s_1 &= \sin \delta_1 \operatorname{ch} \delta_2, & s_2 &= \cos \delta_1 \operatorname{sh} \delta_2, \end{aligned}$$

由上面的假定和薄膜的 $n, k$ 值就可以得到吸收膜的特征矩阵的具体数值形式,进而可求得吸收膜与基片的组合特征矩阵

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \mathbf{M}_s \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_2 \end{bmatrix}, \quad (7)$$

此时就可利用吸收膜的透过率公式

$$T = \frac{4\eta_0 \eta_2}{(\eta_0 B + C)(\eta_0 B + C)^*}, \quad (8)$$

求得光在镀制了 $\text{VO}_2$ 的膜片传输时衰减的百分比与薄膜厚度的关系。式中 $\eta_0$ 为空气的导纳。

由于膜的透过率与光的传播方向无关,因此只需计算正入射的情况即可,此时 $u = n, v = -k$ ,这种情况下便于运算。但计算过程仍很复杂,需要借助计算机来完成。经过编写程序计算得到,对于波长 $3.4 \mu\text{m}$ ,相变前透过率 $82\%$ ,相变后透过率 $5\%$ 的 $\text{VO}_2$ 膜厚度应为 $103 \text{ nm}$ 。

计算得到的膜层厚度( $103 \text{ nm}$ )与实际测量值( $125 \text{ nm}$ )基本相等,所计算的透过率与测量值也基本相等。在对制备薄膜溅射速率和溅射产额的计算中得到溅射速率为 $0.828586 \text{ nm/s}$ ,溅射 $180 \text{ s}$ 得到的膜厚为 $149.1 \text{ nm}$ ,也基本与计算和测量的膜厚相等。

## 4 结 论

在 $\text{ZnSe}$ 基片上制备了 $\text{VO}_2$ 薄膜,用轮廓仪测得薄膜厚度为 $125 \text{ nm}$ ,用红外分光光度计对薄膜相变前后透过率变化进行了测量。用吸收膜特征矩阵方法对符合相变前透过率 $75\%$ ,相变后透过率 $5\%$ 的薄膜厚度进行了计算,计算结果与实际测量值基本相等,说明对于薄膜,计算出的薄膜厚度是基本合理的。在一定参数要求下薄膜厚度的计算,对薄膜制备研究有着重要的意义。

## 参 考 文 献

- 1 Zha Zizong, Wang Qi, Li Xuechun *et al.*. Experimental study of response properties of  $\text{VO}_2$  films to TEA  $\text{CO}_2$  laser[J]. *Acta Optica Sinica*, 1996, **16**(8): 1173~1176  
查子忠,王 骐,李学春等.  $\text{VO}_2$ 薄膜对 TEA  $\text{CO}_2$ 激光响应特性的实验研究[J]. 光学学报, 1996, **16**(8): 1173~1176
- 2 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
- 3 Liu Jincheng, Lu Jianye, Tian Xuesong *et al.*. The study of optimizing parameters in preparing  $\text{VO}_2$  files by magnetron sputtered method[J]. *Acta Photonic 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
- 4 Tian Xuesong, Liu Jincheng, Zhang Yundong *et al.*. Appealing component changes and optical properties study of  $\text{VO}_2$  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
- 5 Wang Hongchen, Yi Xinjian, Chen Sihai *et al.*. Preparation of  $\text{VO}_2$  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
- 6 Chen Changhong, Yi Xinjian, Cheng Zuhai *et al.*. Fabrication of 8-element linear  $\text{VO}_x$  uncooled microbolometer[J]. *Chinese J. Lasers*, 2001, **28**(12): 1082~1084  
陈长虹,易新建,程祖海等. 基于 $\text{VO}_x$ 薄膜8元线性非致冷微测辐射热红外探测器的制备[J]. 中国激光, 2001, **28**(12): 1082~1084
- 7 Tian Xuesong, Liu Jincheng, Li Lianjiang *et al.*. Vanadium dioxide thin films depositing on  $\text{ZnSe}$  substrate and thermo nonlinear absorption character research[J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(suppl.): 327~329  
田雪松,刘金城,李连江等.  $\text{ZnSe}$ 基片上的氧化钒薄膜的制备及热非线性吸收特性的研究[J]. 中国激光, 2006, **33**(增刊): 327~329
- 8 Yi Li, Xinjian Yi, Tianxu Zhang. Nanostructure and thermal-optical properties of vanadium dioxide thin films[J]. *Chinese Opt. Lett.*, 2005, **3**(12): 719~721
- 9 Francine C Case. Improved  $\text{VO}_2$  thin films for infrared switching[J]. *Appl. Opt.*, 1991, **30**(28): 4119~4123
- 10 Tang Jinfa, Gu Peifu. Thin Film Optical and Technology[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1989. 18~22  
唐晋发,顾培夫. 薄膜光学与技术[M]. 北京:机械工业出版社, 1989. 18~22