

VO₂ 薄膜对 TEACO₂ 激光响应特性的实验研究*

查子忠 王 骥 李学春 王 军

(哈尔滨工业大学光电子技术研究所, 哈尔滨 150001)

摘 要 报道了 VO₂ 薄膜在 TEA CO₂ 激光照射下的相变特性的实验研究。结果表明:对于本文镀制的 VO₂ 薄膜,在偏置温度为 52°C 条件下,TEA CO₂ 激光入射能量密度为 150 mJ/cm² 时,可使 VO₂ 薄膜发生相变。响应时间 < 50 ns, 恢复时间 ≈ 200 μs。

关键词 VO₂ 薄膜, 相变。

由于用作激光武器的激光谱线日益增多以及可调谐激光的应用与发展,基于线性光学原理的激光防护已不能满足需要^[1],探索新的激光防护原理、方法和材料的研究已成为目前的一个研究热点。本文报道最近研究的另一种新型激光防护—基于相变原理的激光防护。由于 VO₂ 薄膜的相变温度最接近室温,是相变材料中最有希望用于红外探测器的激光防护材料。对于波长 $\lambda < 1.8 \mu\text{m}$ (VO₂ 截止波长)激光的响应特性已有研究报告^[2,3]。本文报道 VO₂ 薄膜对 $\lambda > 1.8 \mu\text{m}$ 的 TEACO₂ 激光的响应特性。

1 VO₂ 薄膜的基本特性

VO₂ 薄膜是一种热致相变材料,在室温附近,具有单斜结构,呈半导体态,禁带宽度为 0.7 eV,对应的截止波长 $\lambda \approx 1.8 \mu\text{m}$ 。当温度上升到 68°C 时,转变为正交结构,呈金属态。随着相变发生,其电学特性和光学特性发生突变。如图 1 所示。跃变幅值与膜系结构和镀膜工艺有关。表 1 列出了不同制备工艺得到的电学与光学常数值。表中 ρ_s, ρ_m 为半导体态与金属态的电阻率, n_s, n_m, K_s, K_m 为半导体态与金属态的折射率与消光系数 ($\lambda = 3.4 \mu\text{m}$)。利用其电学和光学特性的突变性质可构成电开关和光开关器件。作为功能材料,它在温度传感、光存贮,可变反射率镜和激光防护等领域有广泛应用前景。^[4~6]。

Table 1. Parameters of VO₂ film^[4,7,8]

technology	ρ_s/ρ_m	n_s	K_s	n_m	K_m
reaction evaporation deposition	2.93×10^4	3.19	0.073	3.23	5.90
ion-assisted deposition	1.91×10^4	3.19	0.036	3.17	5.21
magnetic sputtering deposition	3.2×10^4	2.90	0.02	3.0	5.82

* 本工作得到哈尔滨工业大学可调谐(气体)激光技术国防科技重点实验室资助。

收稿日期:1996年3月11日;收到修改稿日期:1996年5月10日

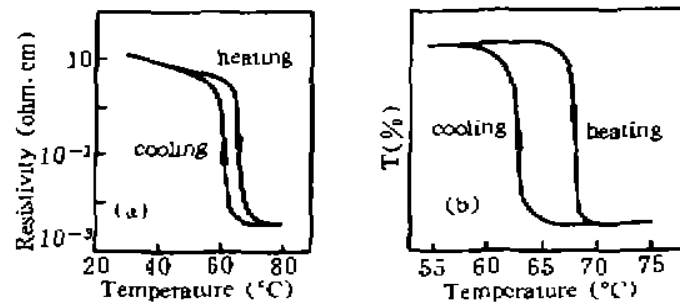


Fig. 1 (a) Resistivity vs temperature curve of VO_2 film; (b) Transmittance vs temperature curve of VO_2 film

2 VO_2 薄膜的实验研究

2.1 VO_2 薄膜镀制

VO_2 是钒元素的不饱和价态氧化物, 只能采用反应氧化方法镀制。本文采用反应蒸发沉积方法镀制 VO_2 薄膜, 然后进行退火处理, 以改进膜层钒和氧的化合比和减少膜层应力。主要工艺参数为: 金属钒纯度: 99.9%, 基片材料: 单晶硅, 厚度 $d = 2 \text{ mm}$, 基片加热温度: 500°C , VO_2 膜层厚度: $0.2 \mu\text{m}$ (未镀增透膜), 预真空度: $1.333 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 退火条件: 在 NO_2 , O_2 混合气体中, 退火温度为 350°C , 退火时间 3 hr。

2.2 薄膜的 VO_2 成份确定

用经过改装的具有样品加热装置的 IFS-66 V 型红外分光光度计测试薄膜在 25°C 和 90°C 两种温度下的透射谱, 光谱范围为 $2.5 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$, 样品控温精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$, 测试结果如图 2 所示。

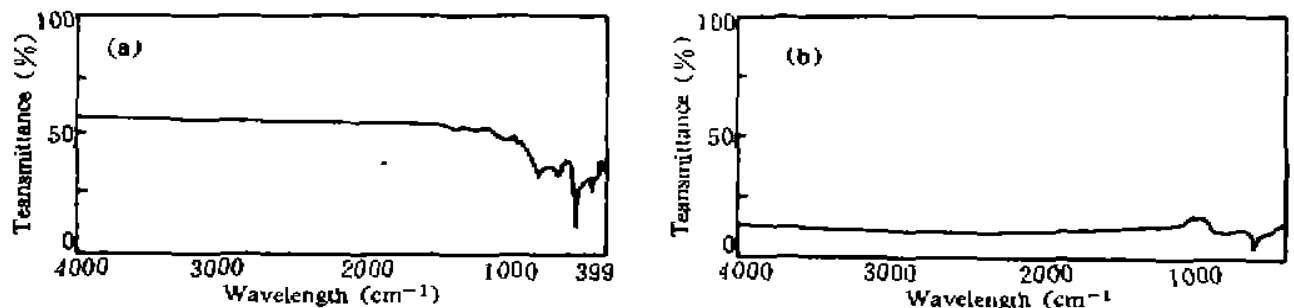


Fig. 2 (a) Transmittance of thin film versus wavelength at 25°C ; (b) transmittance of thin film versus wavelength at 90°C

由图 2(a), 图 2(b) 看到, 在两种不同温度下, 在 $2.5 \sim 12 \mu\text{m}$ 光谱范围内, 透射率变化大约 50%。作者认为, 这是薄膜中含 VO_2 所致。理由如下:

1) 从镀制过程看, 膜层内只应含有钒的氧化物。

2) 已知钒的其他氧化物相变温度不在测量温度范围内, 只有 VO_2 的相变温度位于测量温度范围内。如表 2 所示。

Table 2 Phase transition temperature of vanadium oxide

vanadium oxide	VO	V_2O_3	VO_2	V_2O_5
phase transition temperature (K)	110	134	341	531

3) 已知基片——单晶硅, 在测量温度范围内无热致相变特性。

上述确定薄膜中是否有 VO_2 成份的方法, 经济简单, 结果可靠, 缺点是不能确定薄膜中 VO_2 含量和不能确定是否存在钒的其他氧化物。

此外,从图 2(a),图 2(b)看到,VO₂ 薄膜两态透射率的对比度不高,这是因为薄膜没有镀增透膜和进行最佳化膜系结构设计,好的膜系设计和镀制工艺,两态透射率可分别达到 85% 和 1%^[4]。因此,VO₂ 薄膜可以用于 3~5 μm 和 8~12 μm 探测器的激光防护。

2.3 薄膜相变温度确定

实验装置如图 3 所示。通过测量 He-Ne 激光反射光强随薄膜偏置温度变化确定薄膜相变温度。图中加热装置的控温精度为 ±0.1°C, He-Ne 激光光斑位置温度比测温元件所在位置温度低 5°C, He-Ne 激光输出功率约 1 mW, 输出稳定。因输出功率小,照射时间短,不会对相变温度有明显贡献。PIN 探测器接收 He-Ne 激光反射光强,由 TEK-466 型示波器输出电压随薄膜偏置温度变化可确定薄膜相变温度。

测试结果如图 4 所示。由图 4 可知当测温元件指示温度为 73°C 时,输出电压达到稳定值,和 43°C 时的电压稳定值相比,幅值变化大约 50%。此时,对应于 He-Ne 激光光斑位置温度为 73°C - 5°C = 68°C,故确定本文镀制的 VO₂ 薄膜相变温度为 68°C。

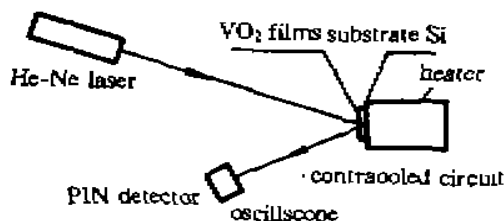


Fig. 3 Experimental setup for measuring phase transition temperature of VO₂ films

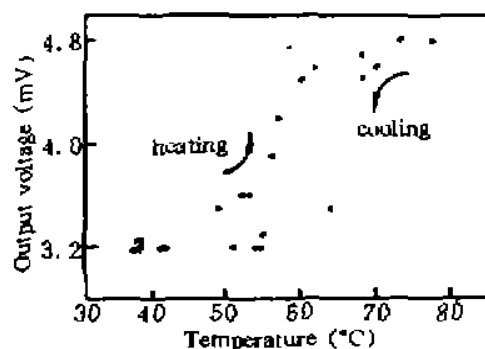


Fig. 4 Output voltage of oscilloscope versus biasing temperature of VO₂ films

2.4 薄膜对 TEA CO₂ 激光响应特性实验

VO₂ 薄膜在多大的入射激光能量下才能发生从半导体态至金属态的相变,从而实现激光的防护,它的响应时间和恢复时间能否满足要求。这些是激光防护中的关键因素。

VO₂ 薄膜在强激光照射下,由环境温度上升到相变温度需要一定时间,该时间称为 VO₂ 薄膜对激光的响应时间。恢复时间是指 VO₂ 薄膜由金属态恢复到半导体态需要的时间。在该时间内,VO₂ 薄膜对信号呈低透射,探测器不能有效接收信号。

实验装置如图 5 所示。E 为激光能量计,光源为 TEA CO₂ 激光,脉宽 50 ns,非基模,入射到薄膜表面的能量密度为 150 mJ/cm²,其他同前。TEK-466 型示波器显示 He-Ne 激光反射光强度变化波形。实验结果如图 6~图 7 所示。

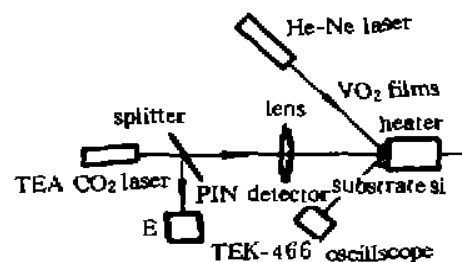


Fig. 5 Experiment setup for measuring response properties of VO₂ films to TEA CO₂ laser

2.5 实验结果

1) 当薄膜偏置温度增加到 52°C,只有 He-Ne 激光入射时,示波器波形未发生变化,说明 VO₂ 薄膜未发生相变如图 6 所示。

2) 当薄膜的偏置温度为 52°C,TEA CO₂ 激光入射能量密度为 150 mJ/cm² 时,VO₂ 薄膜发生相变。激光能量对相变温度贡献为 68°C - 52°C = 16°C。如图 7 所示。

3) 由图 7 可得 VO_2 薄膜的响应时间和恢复时间。由基线上升到波形峰值对应的时间为 VO_2 薄膜对 TEA CO_2 激光的响应时间。由于迹线较粗, 不能准确读出, 但可确定该时间 < 50 ns。否则, 薄膜对脉宽 50 ns 的 TEA CO_2 激光不会作出响应。由波形峰值下降到基线对应的时间为恢复时间, 从示波器上读出大约 200 μs 。



Fig. 6 Biasing temperature = 52°C only He-Ne Laser incident upon VO_2 film

Fig. 7 Biasing temperature = 52°C He-Ne laser and TEA CO_2 laser simultaneously incident upon VO_2 film

4) 当 VO_2 薄膜偏置温度为 72°C 时, VO_2 薄膜已处于金属态, 故 TEA CO_2 激光的入射不会产生波形变化。

结 论 实验上, 采用反应蒸发沉积方法镀制了 VO_2 薄膜, 测试了 VO_2 薄膜对 TEA CO_2 激光的响应特性, 在偏置温度为 52°C 条件下, $150 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 的能量密度入射到薄膜表面时, 可使 VO_2 薄膜发生由半导体态至金属态的相变, 响应时间 < 50 ns, 恢复时间 $\approx 200 \mu\text{s}$ 。

参 考 文 献

- [1] 查子忠, 胡 易, 用非线性光学原理实现激光防护. *激光技术*, 1994, 18(2): 69~73
- [2] W. K. Roach, J. Balber, Optical induction and detection of fast phase transition in VO_2 . *Solid State Commun.*, 1971, 10: 551~555
- [3] R. S. Rana, D. D. Nolte, Optical bistability from a thermodynamic phase transition in vanadium dioxide. *Opt. Lett.*, 1992, 17(19): 1385~1387
- [4] C. C. H. Hale, J. S. Orr, H. Gordon *et al.*, Deposition and characterisation of sputtered vanadium dioxide films. *Proc. SPIE*, 1990, 1270: 222~234
- [5] D. D. Eden, Some application involving the semiconductor to-metal phase transition in VO_2 . *Proc. SPIE*, 1979, 185: 97~102
- [6] I. Balber, S. trokman, High-contrast optical storage in VO_2 films. *J. Appl. Phys.*, 1975, 48(5): 2111~2118
- [7] F. C. Case, Influence of ion beam parameters on the electrical and optical properties of ion-assisted reactively evaporated vanadium dioxide thin films. *J. Vac. Sci. & Technol.*, 1987, A5(4): 1762~1766
- [8] Francine, C. Case, Improved VO_2 thin films for infrared switching. *Appl. Opt.*, 1991, 30(28): 4119~4122

Experimental Study of Response Properties of VO_2 Films to TEA CO_2 Laser

Zha Zizong Wang Qi Li Xuechun Wang Jun

(Research Institute of Opto-Electronics of HIT, Harbin 150001)

(Received 11 March 1996; revised 10 May 1995)

Abstract This paper reports the experimental study of phase transition properties of VO_2 films in irradiation of TEA CO_2 laser. The experimental results show that at biasing temperature 52°C , incident fluence of $150 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ for TEA CO_2 laser phase transition can be occurred from semiconductor state to metal state for our VO_2 films. Response time < 50 ns, restoration time $\approx 200 \mu\text{s}$.

Key words VO_2 film, phase transition.