

## 二氧化钒薄膜在激光防护上的应用研究

宁永刚, 孙晓泉

(解放军电子工程学院 503 教研室, 安徽 合肥 230037)

**摘要:**战场上激光武器的不断发展对激光防护提出了更高的要求。由于 VO<sub>2</sub> 薄膜的相变温度接近室温, 具有良好的光电性能, 成为相变材料中最有希望用于红外探测器的激光防护材料。介绍了 VO<sub>2</sub> 薄膜的光电特性, 并探讨了其在激光防护应用方面的相关问题以及发展前景。

**关键词:** VO<sub>2</sub> 薄膜; 金属-半导体相变; 激光防护; 制备工艺

**中图分类号:** TN97 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2276(2005)05-0530-05

## Applications of VO<sub>2</sub> thin films on laser protection

NING Yong-gang, SUN Xiao-quan

(503 Staff Room, Electronic Engineering Institute of PLA, Hefei 230037, China)

**Abstract:** In the war field, the laser weapon has a higher request to laser protection with its constant development. A new kind of laser protection material—the VO<sub>2</sub> thin films is introduced, which based on nonlinear optical phase transition principle. Because the phase transition temperature of VO<sub>2</sub> thin films is near to the room temperature and its optical and electrical properties are very good, VO<sub>2</sub> thin films have become the most hopeful laser protection materials for infrared detectors in phase transition materials. In this paper, optical and electrical properties of VO<sub>2</sub> thin films are introduced. Associated problems and developing trend of laser protection with VO<sub>2</sub> thin films are also described.

**Key words:** VO<sub>2</sub> thin films; Metal-semiconductor phase transition; Laser protection; Making technology

### 0 引言

随着激光技术的迅猛发展和应用范围不断扩大, 现代战场空间处处充斥着激光威胁。战场上激光致盲武器已经成为干扰和破坏敌方红外系统的重要手段。仅以攻击光电传感器为目的的低能激光武器, 美国有 AN / PLQ-5、AN / VLQ-5、AN / VLQ-8A 型, 俄罗斯有 TshU-1、TshU-17 型已经正式装备, 德国、法国、

英国、以色列等国也有十几种型号。经过多年的研究发展, 各类激光武器经历了由单波长到多波长、由少数几个固定波长到宽波段可调谐的发展过程<sup>[1]</sup>。但是与其对抗的激光防护措施却一直滞后, 因此世界各国不断投入大量的人力、物力和财力去研究激光的对抗手段和防护措施。

利用传统的线性光学原理实现激光防护, 只对入射光波的波长敏感, 平等地吸收或反射同一波长的强

收稿日期: 2005-01-20; 修订日期: 2005-03-11

作者简介: 宁永刚(1975-), 男, 陕西华阴人, 硕士, 研究方向为光电子与光电对抗。

光和弱光,在阻止某一波长强激光破坏的同时,也阻止了该波长弱光的接收。然而,激光测距、激光制导和激光雷达等系统中保护光电传感器的激光防护镜,都要求在阻止敌方激光致盲武器破坏的同时,保证接收到自身发出的与敌方致盲激光波长相同的激光信号(弱激光)<sup>[2]</sup>。另外随着激光谱线的增多和宽波段连续可调谐激光的出现,战场上要预知敌方致盲武器使用何种激光光源,存在着极大的难度。显然,基于线性光学原理的激光防护已不能满足需要。

一些过渡金属的氧化物具有非线性相变特性,当其温度超过一定的临界值就会经历从半导体态到金属态的相变过程,伴随着相变其光电特性会发生显著的变化。 $\text{VO}_2$ 作为一种热致相变化合物,单晶状态在 $68\text{ }^\circ\text{C}$ 附近会呈现出明显的金属-半导体相变特点。它从低温半导体态相变到高温金属态的过程中,伴有明显的光学和电学性能的变化。许多物理性质如折射率、反射率以及电阻率等均发生突变,其中电阻率的变化幅值更是可以高达 $10^4$ 量级;而且其相变高速、可逆;相变温度 $T_c=68\text{ }^\circ\text{C}$ ,离室温较近。 $\text{VO}_2$ 单晶在经历几次可逆相变后常常会破碎成粉状物,而它的薄膜形态可经受反复的相变过程而不致损坏,所以与 $\text{VO}_2$ 相变特性有关的各种应用都用 $\text{VO}_2$ 薄膜来研究。其响应时间为 $10^{-11}\text{ s}$ ,迟滞为 $1.3\times 10^{-9}\text{ s}$ ,由于这些特点,使 $\text{VO}_2$ 薄膜在激光防护领域具有广泛的应用前景。

## 1 二氧化钒薄膜的光电特性

1958年,科学家F.J.Morin在贝尔实验室发现钒和钛的氧化物具有金属-半导体相变特性,从而也为激光防护开辟了一片新领域。钒作为一种过渡金属元素,具有过渡金属离子的多价特征。 $\text{V-O}$ 系是一个有多种化学计量配比化合物的系统,由于V的价态结构非常复杂,可以和氧结合形成以 $\text{V}_x\text{O}_y$ 状态存在的多种氧化物以及它们的混合相,包括 $\text{VO}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_3\text{O}_5$ 、 $\text{VO}_2$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{V}_4\text{O}_9$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_3\text{O}_7$ 等。其中, $\text{VO}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_3$ 、 $\text{VO}_2$ 、 $\text{V}_3\text{O}_5$ 和 $\text{V}_2\text{O}_5$ 都为热致变色材料,相变温度分别为 $110$ 、 $155$ 、 $340$ 、 $420$ 和 $531\text{ K}$ 。由于 $\text{VO}_2$ 的相变温度 $T_c=68\text{ }^\circ\text{C}$ ,离室温较近,具有巨大的应用潜力,从而成为研究最广泛的热致相变材料。

常温下, $\text{VO}_2$ 具有单斜结构,呈半导体态,禁带宽

度为 $0.7\text{ eV}$ ,相对应的截止波长 $\lambda\approx 1.8\text{ }\mu\text{m}$ ,对光波具有较高的透射能力。当薄膜在外界条件促使(如吸收辐射光能量)下温度不断升高,达到相变温度 $68\text{ }^\circ\text{C}$ 时,在 $\text{ns}$ 级时间范围内发生突变,从低温的半导体、反铁磁、类似 $\text{MoO}_2$ 构型的畸变金红石型结构单斜相迅速转变为高温状态的金属、顺磁、金红石型结构四方相<sup>[3]</sup>。内部 $\text{V-V}$ 共价键变为金属键,呈现金属态,自由电子的导电作用急剧增强,光学特性发生明显的变化。自由电子对光的吸收引起光透过率,特别是红外波段的光透过率降低。薄膜透过率和反射率发生巨大变化,光谱特性由高透陡变为高反,对光波产生较强的反射。图1给出了 $\text{VO}_2$ 薄膜的高、低温透射光谱曲线<sup>[4]</sup>。

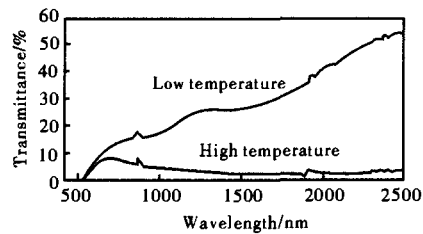


图1  $\text{VO}_2$ 薄膜高、低温透射光谱曲线

Fig.1 Transmission spectrum of  $\text{VO}_2$  film in high and low temperature

同时,在相变过程中发生电阻率、磁化率的突变,其单晶和多晶体电阻率 $\rho$ 可分别跳变高达 $10^6$ 和 $10^4$ 之多。为了说明 $\text{VO}_2$ 热致变色薄膜的电学特性,以磁控溅射方法制备的 $\text{VO}_2$ 薄膜为例作以阐明。图2所示为 $\text{VO}_2$ 薄膜电阻随温度变化的关系图<sup>[5]</sup>。随着温度的升高,薄膜电阻逐渐缓慢地减小。当温度升到 $63\text{ }^\circ\text{C}$ 时,电阻随温度的升高迅速减小。而当温度升到 $76\text{ }^\circ\text{C}$ 以后,电阻下降的速度又开始减慢。降温过程电阻变化与升温过程的变化趋势相似。降温时,随着温度的降低,电阻逐渐增大。当温度小于 $72\text{ }^\circ\text{C}$ 后,电阻随温度下降而迅速上升,当温度小于 $56\text{ }^\circ\text{C}$ 以后,速度又开始下降。随着温度的进一步降低,电阻恢复到原来低温状态时的值。由此可见, $\text{VO}_2$ 薄膜的热致变色特性是个可逆相变过程。相变过程中升温 and 降温曲线不重合,有一个弛豫过程,这种现象称为热滞现象,图中曲线称为热滞回线。升温 and 降温所对应的相变温度不同,相差为 $\Delta T_c=7\text{ }^\circ\text{C}$ 。它们的中心所对应的温度为

$T_c=68\text{ }^\circ\text{C}$ ,与 $\text{VO}_2$ 体材料的相变温度符合。研究发现,所沉积薄膜由于沉积条件不同,相变温度也有变化。

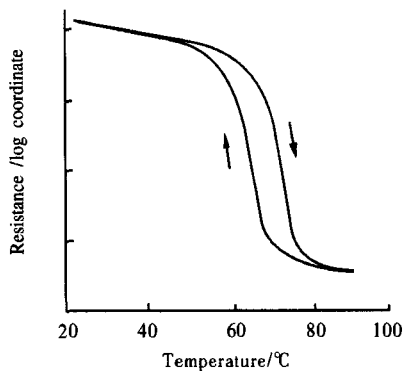


图2  $\text{VO}_2$ 薄膜电阻随温度的变化关系(500 nm×500 nm)

Fig.2 Resistance of  $\text{VO}_2$  film as a function of temperature

相变过程中光电参数的跃变幅值与 $\text{VO}_2$ 薄膜的膜系结构和制备工艺有密切关系。表1列出了不同制备工艺 $\text{VO}_2$ 薄膜得到的电学与光学性能参数值<sup>[6]</sup>。表中 $\rho_s$ 、 $\rho_m$ 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。

表1 不同制备工艺下 $\text{VO}_2$ 薄膜的光电性能参数  
( $\lambda=3.4\text{ }\mu\text{m}$ )

Tab.1 Parameters of  $\text{VO}_2$  film in different making technology ( $\lambda=3.4\text{ }\mu\text{m}$ )

Parameters	Reaction evaporation deposition	Ion-assisted deposition	Magnetic sputtering deposition
$\rho_s/\rho_m$	$2.93\times 10^4$	$1.91\times 10^4$	$3.2\times 10^4$
$n_s$	3.19	3.19	2.90
$n_m$	0.073	0.036	0.02
$K_s$	3.23	3.17	3.0
$K_m$	5.90	5.21	5.82

下面再从能量角度作以分析。当 $\text{VO}_2$ 薄膜发生相变时,需要吸收的激光能量 $E_{ab}$ 可用公式(1)表达<sup>[7]</sup>:

$$E_{ab}=C(T_p-T_a) \quad (1)$$

式中 $C$ 为 $\text{VO}_2$ 薄膜的热容量,与制备工艺有关; $T_p$ 为 $\text{VO}_2$ 薄膜的相变温度; $T_a$ 为 $\text{VO}_2$ 薄膜的环境温度。

显然,对同一块 $\text{VO}_2$ 薄膜,环境温度不同, $E_{ab}$ 值不同,从环境温度升至相变温度所需的时间不同,因

此响应也不同。温差( $T_p-T_a$ )越小, $E_{ab}$ 值也越小,响应就越快。薄膜开始相变所需的输入能量-输入门限 $E_{th}$ 可表达为:

$$E_{th}=E_{ab}/A(\lambda)[1-R(\lambda)] \quad (2)$$

式中 $A(\lambda)$ 为薄膜对辐射激光的吸收率; $R(\lambda)$ 为薄膜反射率,与膜系结构和制备工艺有关。

由上式可看出,薄膜对不同波长的激光吸收率不同,对同样的 $E_{ab}$ 值,相同的膜系结构和制备工艺,薄膜的输入门限是不同的,响应时间也不同。

$\text{VO}_2$ 薄膜对于 $\lambda<1.8\text{ }\mu\text{m}$ 的入射激光吸收率很高,使得输入门限 $E_{th}$ 降低,响应速度变快,很容易满足激光防护的要求。如果输入门限 $E_{th}$ 太高,响应时间太长,在相变发生之前,输入的激光能量已超过光探测器的破坏门限, $\text{VO}_2$ 薄膜就不能起到防护作用。因此,对红外探测器的激光防护的难度主要在于 $\lambda>1.8\text{ }\mu\text{m}$ 的波段范围,而解决这个问题的最好方法是减小 $\text{VO}_2$ 薄膜的相变温度。

## 2 二氧化钒薄膜在激光防护上的应用前景

由以上的分析可知,伴随着 $\text{VO}_2$ 薄膜的金属-半导体相变过程,其电学与光学性质,尤其是对红外波段的光学参数发生突变。因此,可以利用其红外波段光学特性的突变性质作为3~5  $\mu\text{m}$ 和8~12  $\mu\text{m}$ 波段红外探测器的激光防护材料。

将 $\text{VO}_2$ 薄膜涂制在红外光电传感器及光电探测装置的窗口上,用于阻止大功率激光损害光学系统和光学元件。常温下(即冷态), $\text{VO}_2$ 薄膜处于半导体态,对波长在3~5  $\mu\text{m}$ 和8~12  $\mu\text{m}$ 范围的弱激光具有很高的透过率,窗口有良好的光透射,光路畅通,红外探测器可以顺利接收信号。当 $\lambda>1.8\text{ }\mu\text{m}$ 的强激光入射到窗口上时,转换薄膜吸收光能量,使得 $\text{VO}_2$ 薄膜温度上升到相变温度点,膜结构迅速向金属性(热态)转变,光谱特性由较高的透射突变为较高的反射,从而迅速降低了进入光学系统的光能量,使得光学系统不至于饱和或烧毁,达到防护作用。

从上面分析还可看出, $\text{VO}_2$ 薄膜作为激光防护材料的突出优点:(1)在激光波长与光电传感器工作波长相同时,实现同一波长处允许弱光透过,同时阻止

强光的破坏,能够使信号接收与对抗激光致盲两种功能得到统一和兼顾;(2)在低温、高温两种状态下,对 $\lambda < 1.8 \mu\text{m}$ 的激光薄膜均呈低透射;在发生相变后处于金属态时,对 $\lambda > 1.8 \mu\text{m}$ 激光也呈低透射。其防护波段可以从UV覆盖到中红外,具有较宽的防护带宽。而且具有最佳化膜系结构设计和良好制备工艺的VO<sub>2</sub>薄膜,两态透射率可分别达到85%和1%,对强激光的衰减可达到100倍以上。

利用光电开关型VO<sub>2</sub>薄膜对抗激光致盲的威胁,是光学系统激光防护领域发展的新途径。它直接对人射激光强度产生响应,克服了与激光波长相关的不利因素,在不影响光学系统工作波段光透射要求的前提下,可以对人射激光进行有效地防御。随着对VO<sub>2</sub>薄膜的进一步研究,其应用前景必将越来越广。

### 3 存在的问题和解决方法

对 $\lambda > 1.8 \mu\text{m}$ 激光的防护,如果输入门限 $E_{th}$ 太高,响应时间太长,在相变发生之前,输入的激光能量超过光探测器的破坏门限,就会使其烧毁或饱和,起不到防护作用。最好的解决方法是减小VO<sub>2</sub>薄膜的相变温度<sup>[7]</sup>。

在实际应用中,通常采用掺杂方法来降低VO<sub>2</sub>薄膜的金属-半导体相变温度,使其更接近室温。目前掺杂的主要办法有两个:一是在制备VO<sub>2</sub>膜的同时进行掺杂,另一个是采用高能杂质离子轰击已制备好的VO<sub>2</sub>薄膜<sup>[8]</sup>。通常,掺杂W<sup>6+</sup>、Mo<sup>6+</sup>、Nd<sup>5+</sup>、Ta<sup>5+</sup>等金属离子和F<sup>-</sup>、P<sup>3-</sup>等非金属离子可使相变温度有明显的降低,掺杂Cr<sup>3+</sup>和Al<sup>3+</sup>等离子可使相变温度升高<sup>[9]</sup>。在VO<sub>2</sub>晶体中,每掺入量分数为1%的Mo或W,相变温度 $T_c$ 可分别下降11℃或26℃<sup>[3]</sup>。

但掺杂VO<sub>2</sub>薄膜随着相变温度的降低,使得金属-绝缘体相变前后的透过率也相应降低,红外光透过率突变和电阻率突变的幅度也明显减小,因而并不是最好的方法。所以,在掺杂的过程中就要针对具体需要选择适当的杂质,以保证在有效降低相变温度的情况下,不使VO<sub>2</sub>薄膜的相变跃迁幅度太小。

VO<sub>2</sub>薄膜在激光照射下,由环境温度上升到相变温度需要一定时间,称为VO<sub>2</sub>薄膜对激光的响应时间。而由金属态恢复到半导体态需要的时间称为VO<sub>2</sub>

薄膜的恢复时间。在恢复时间内,VO<sub>2</sub>薄膜对信号呈低透射状态,探测器不能有效接收信号,也不能跟踪信号。恢复时间的长短依赖于膜层结构和制备工艺,对很好的膜系,恢复时间可减小到微米、毫米级。实验中,采用反应蒸发沉积方法制备的VO<sub>2</sub>薄膜样品<sup>[6]</sup>,测试了其对应TEACO<sub>2</sub>激光的响应特性,在环境温度为52℃条件下,150 mJ/cm<sup>2</sup>的能量密度入射到薄膜表面时,使VO<sub>2</sub>薄膜发生半导体态至金属态的相变,其响应时间小于50 ns,恢复时间大约为200 μs。对 $\lambda = 0.6943 \mu\text{m}$ 的红宝石激光,在环境温度为20℃条件下,90 mJ/cm<sup>2</sup>的激光入射到薄膜表面时,响应时间为20 ns。

由于元素钒的价态结构非常复杂,其氧化物多于13种相,而这些相的稳定条件又比较接近,VO<sub>2</sub>是钒元素的不饱和价态氧化物,并非其中最稳定的化合物,在大气环境下V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>是该系列中最稳定的相,其他氧化往往都是混合相。而高价氧化物脱氧还原后的膜不均匀且多孔,降低了相变特性<sup>[10]</sup>。要得到性能较好的热致变色薄膜,就应使所沉积的薄膜中VO<sub>2</sub>含量最高。另外,薄膜的相变特性不仅取决于样品结构和样品成分,同时还取决于样品的制备<sup>[10]</sup>。总之,VO<sub>2</sub>薄膜相变特性的优劣取决于薄膜的质量。所以薄膜制备技术就成为VO<sub>2</sub>薄膜广泛应用的关键。

目前研究较多、使用较广泛的制备技术主要有四种:溶胶-凝胶技术、反应蒸镀技术、反应溅射技术和金属有机化合物化学气相沉淀技术。制备技术是个复杂而庞大的项目,此处就不作详细论述。而各种制备技术的工艺难度不同,薄膜的光电参数也不同,表1给出了三种不同制备工艺下VO<sub>2</sub>薄膜的光电性能参数。同时有国外文献中指出利用反应电子束蒸发技术制备的薄膜具有最高的光学质量和化学计量<sup>[11]</sup>。兰州物理研究所研究发现用磁控溅射法制备VO<sub>2</sub>热致变色薄膜时<sup>[5]</sup>,在调节O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>)流量比为7.8%时,最有利于生成VO<sub>2</sub>相,低温半导体态电阻率与高温金属态电阻率之比 $\rho_s/\rho_m$ 为极大值 $5.5 \times 10^3$ 。偏离这一最佳值,光电性能都会降低,说明相应膜中VO<sub>2</sub>相组分含量在降低。

此外膜系结构设计对薄膜的光学特性也有很大贡献,在单层膜基础上设计减反膜系,将会提高薄膜

的透射比。单层  $\text{VO}_2$  薄膜的透射率最高能达到 70% 左右, 通过恰当的膜系设计,  $\text{VO}_2$  薄膜的两态透射率分别可达到 85% 和 1%, 低温透过率甚至可以超过 90%。然而, 膜层层数越多, 薄膜的热传导性能就越差, 转换速度就会越慢, 这不符合实际应用要求。因此, 要得到良好的  $\text{VO}_2$  薄膜就应该在转换速度与转换性能之间进行协调。

#### 4 结束语

总之, 利用非线性光学元件- $\text{VO}_2$  光电开关薄膜进行红外波段的激光防护是激光防护领域中新的发展途径。其基于非线性光学原理克服了防护材料与激光波长相关的不利因素, 尤其对 3~5  $\mu\text{m}$  和 8~12  $\mu\text{m}$  红外探测器, 在不影响光学系统工作波段光透射要求的前提下, 可对来袭的强激光进行有效地防御。而限制  $\text{VO}_2$  薄膜在实际中广泛应用的关键在于薄膜制备技术, 随着研究和开发的不断深入,  $\text{VO}_2$  薄膜在现代激光防护上的应用前景必将十分广阔。

#### 参考文献:

- [1] SUN Xiao-quan, LV Yue-guang. Theory and Technology of Laser Countermeasures [M]. Beijing: PLA Publishing Company (孙晓泉, 吕跃广. 激光对抗原理与技术. 北京: 解放军出版社), 2000. 166-178.
- [2] ZHA Zi-zhong, HU Yi. Laser protection based on non-linear optics theory [J]. Laser Technology (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.
- [3] LEI De-ming, HE Shan. Preparation and characterization of  $\text{VO}_2$  nanopowder and nanocrystalline ceramics [J]. Journal of Harbin University of Science and Technology (雷德铭, 何山.  $\text{VO}_2$  纳米粉体与纳米晶功能陶瓷的制备与特性. 哈尔滨理工大学学报), 2002, 7(6): 72-74.
- [4] XU Min, QIU Jia-wen. Structure and preparation and application for vanadium dioxide thin films [J]. Vacuum and Cryogenics (许旻, 邱家稳. 二氧化钒薄膜的结构、制备与应用. 真空与低温), 2001, 7(3): 136-138.
- [5] CUI Jing-zhong, Da Dao-an. Study of structural, electrical and optical properties of  $\text{VO}_2$  thermochromic thin films [J]. Acta Physica Sinica (崔敬忠, 达道安.  $\text{VO}_2$  热致变色薄膜的结构与光电性能研究. 物理学报), 1998, 47(3): 454-460.
- [6] ZHA Zi-zong, WANG Qi. Experimental study of response properties of  $\text{VO}_2$  films to TEACO<sub>2</sub> laser [J]. Acta Optica Sinica (查子忠, 王琪.  $\text{VO}_2$  薄膜对 TEACO<sub>2</sub> 激光响应特性的实验研究. 光学学报), 1996, 16(8): 1173-1176.
- [7] ZHA Zi-zhong, ZHANG Yun-dong. Laser protection with  $\text{VO}_2$  film [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 1997, 4(4): 86-89.
- [8] LIU Jin-cheng, LU Jian-ye. Recent progress in research on  $\text{VO}_2$  thin film [J]. Journal of Harbin Institute of Technology (刘金城, 鲁建业. 二氧化钒薄膜研究的最近进展. 哈尔滨工业大学学报), 2002, 34(4): 570-572.
- [9] PAN Mei, LU Wei. Review of VO films as thermochromic materials [J]. Laser and Infrared (潘梅, 陆卫. 氧化钒热致变色薄膜的研究进展. 激光与红外), 2002, 32(6): 374-377.
- [10] SHAN Fan, HUANG Xiang-cheng. The optical propertion and application perspectives of  $\text{VO}_2$  film [J]. Applied Optics (单凡, 黄祥成. 二氧化钒薄膜的光学特性及应用前景. 应用光学), 1996, 17(2): 39-42.
- [11] Thomas M S, DeNatale J F, Hood P J. High-temperature optical properties of thin-film Vanadium Oxides- $\text{VO}_2$  and  $\text{V}_2\text{O}_3$  [J]. Mat Res Soc Symp Proc, 1997, 479: 161-166.

#### 书 讯

### 《熵与信息光学》简介

《熵与信息光学》由美籍华人杨振寰教授著, 哈尔滨工业大学陈历学教授、宋瑛林教授等人翻译, 《红外与激光工程》编辑部编辑, 天津科学技术出版社出版。内容包括: 信息传输导论; 衍射与信号分析; 光学空间信道与编码原理; 熵与信息; 伏魔师与熵耗费; 观测和信息; 像恢复与信息; 信息传播的量子效应; 光学相干理论; 光学小波变换; 光学模式识别; 光学计算和纤维光学通信。

全书共计 20 余万字, 314 页, 定价 46 元。有需求者请与《红外与激光工程》编辑部联系, 电话: (022) 23009840。