

文章编号: 1001-3806(2005)03-0332-02

## 二氧化钒薄膜的退火组分变化及光学特性研究

田雪松, 刘金成, 掌蕴东, 鲁建业, 王 骐\*

(哈尔滨工业大学 光电子技术研究所, 哈尔滨 150001)

摘要: 为得到高纯度的  $\text{VO}_2$  薄膜, 对其制备参数进行了探索。 $\text{VO}_2$  薄膜用磁控溅射法制备。对不同条件下制备的  $\text{VO}_2$  薄膜用 X 射线电子能谱仪 (XPS) 测试, 并通过拟合来得到 3 4 5 价钒在薄膜中所占的比例。为提高 4 价钒的含量对薄膜进行了退火处理, 分析了退火对氧化钒薄膜中 4 价钒含量的影响。结果表明,  $\text{VO}_2$  薄膜对 10  $\mu\text{m}$  激光的透过率从 60℃ 时的 74% 变到 78℃ 时的 11.93%, 发生了相变。

关键词: 激光防护; 相变; 磁控溅射; 二氧化钒

中图分类号: TN 305.8 文献标识码: A

### Appealing component changes and optical properties of $\text{VO}_2$ thin films

TIAN Xue-song, LIU Jin-cheng, ZHANG Yun-dong, LU Jian-ye, WANG Qi

(Institute of Opto-electronics Harbin Institute of Technology Harbin 150001, China)

**Abstract** Preparation parameters are studied to get highly pure vanadium dioxide thin films.  $\text{VO}_2$  thin films are deposited by magnetron sputtering methods.  $\text{VO}_2$  thin films prepared in different conditions are studied by means of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), constituents of the  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{V}^{4+}$  and  $\text{V}^{5+}$  in the film are gotten by fitting the XPS peaks with 100% Gaussian like curves. Then the thin films are annealed to increase the percentages of the  $\text{V}^{4+}$ , the effect of annealing is analyzed. The transmittance at 10  $\mu\text{m}$  changed from 74% at 60°C to 11.93% at 78°C, semiconductor to metal phase transition occurs.

**Key words** laser protection; phase transition; magnetron sputtering; vanadium dioxide

### 引 言

在室温附近, 二氧化钒 ( $\text{VO}_2$ ) 处于半导体态, 此时对红外光透过率比较高; 当温度上升到 68℃ 时, 它转变为金属态。随着相变发生,  $\text{VO}_2$  的电学和光学特性发生突变, 电阻率可改变  $10^3$  倍 ~  $10^4$  倍<sup>[1]</sup>, 光学吸收和折射率也发生大幅度变化。 $\text{VO}_2$  是很有发展前途的激光防护材料<sup>[2,3]</sup>, 将  $\text{VO}_2$  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。

由于金属钒的氧化物种类很多且生成条件相似, 使得制备高纯度  $\text{VO}_2$  较为困难。目前的制备方法很多, 为提高  $\text{VO}_2$  纯度所采取的制备条件也不尽相同。而制备时所采用的参数对于薄膜相变前后性质变化的影响又很大, 因此, 现在大部分工作都是在探索不同制备方式下的最佳制备条件。

作者简介: 田雪松 (1977-), 男, 博士研究生, 主要从事激光防护方面研究。

\* 通讯联系人。E-mail: qivang@hope.hit.edu.cn

收稿日期: 2004-03-30; 收到修改稿日期: 2004-06-04

### 1 实 验

实验所镀  $\text{VO}_2$  膜是在型号为 DV-602RS 磁控溅射镀膜机上完成的<sup>[4]</sup>。溅射功率 250W。衬底温度 280℃, 衬底片采用锆精平片, 溅射前经过严格的化学清洗。溅射真空  $5 \times 10^{-4}$  Pa, 薄膜厚度由晶振测出, 误差在 1% 以内。衬台转动速度可调, 薄膜均匀性控制在 2% 以内。氧气分压与薄膜厚度如表 1 所示。

Table 1 Oxygen partial pressure and thickness of  $\text{VO}_2$  films

label	oxygen partial pressure / Pa	thickness / nm
a <sup>#</sup>	0.016	150
b <sup>#</sup>	0.008	250
c <sup>#</sup>	0.017	150
d <sup>#</sup>	0.012	250
e <sup>#</sup>	0.016	250

并对制备好的  $\text{VO}_2$  薄膜在管式退火炉内进行了退火处理。退火炉内的温度控制在 450℃, 控温精度  $\pm 1^\circ\text{C}$ , 真空度在  $5 \times 10^{-3}$  Pa 左右, 退火时间 4h。为了解退火对  $\text{VO}_2$  薄膜的作用, 在退火处理完成后又对氧化钒薄膜进行了 XPS 测试。

通过拟合来分析薄膜内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<sup>[5]</sup>。一般情况下,制备的氧化钒薄膜中主要含有  $V_2O_5$ ,  $V_2O_3$  和  $VO_2$ 。钒的其它价态氧化物所占比例可以忽略。所以在拟合中只考虑  $V_2O_5$ ,  $V_2O_3$ ,  $VO_2$ , 既把氧化钒薄膜看成只含有 3 4 5 价钒的氧化物。图 1 为 1 号片和 5 号片的拟合结果。

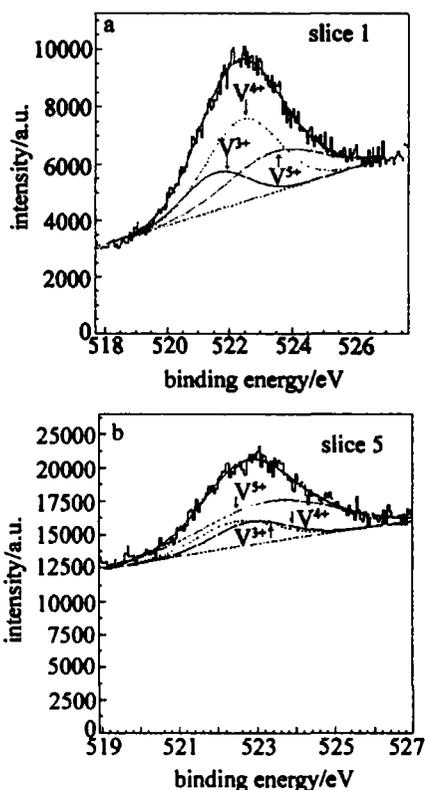


Fig 1 Slice 1 and slice 5  $VO_2$  thin films chart fitted before annealing

从 1 号片的拟合图 (见图 1a) 中可以看出 3 4 5 价钒的峰位按照结合能从低到高的顺序排列, 分别为 521.57eV, 522.41eV, 523.45eV; 峰强度分别为 1345.5, 2918.9, 1441.2; 半高宽分别为 1.0109eV, 1.1698eV, 1.4861eV。在氧化钒薄膜中所占含量分别为 19.67%, 49.37%, 30.97%。在 5 号片的拟合图 (见图 1b) 中, 3, 4, 5 价的钒的峰位分别为 522.32eV, 522.83eV, 523.44eV; 峰强度分别为 1914.4, 1887.4, 3084.4; 半高宽分别为 0.89748eV, 1.0236eV, 1.5874eV; 含量分别为 22.61%, 20.10%, 57.29%。可以看出 4 价钒所占比例并不高, 尤其是 5 号片, 可以说  $VO_2$  在薄膜中所占比例较低。为了提高 4 价钒在薄膜中所占比例, 对制备好的氧化钒薄膜进行了退火处理。退火过程中有时需要向退火炉内充入气体, 如氧气和氩气, 氧气是作为反应气体, 氩气作为保护气体; 有时不需要向退火炉内充入气体。这要根据制备出的  $VO_2$  薄膜中钒和氧含量的比率来做选择, 当钒和氧的含量比小于 0.5 即钒的总体价态大于 4 这时就不需要充入氧气; 当钒和氧的含量比大于 0.5 也就是说钒的总体价态小于 4 这时就需要充入氧气。目的是使钒和氧的含量比接近 0.5, 钒的价态接近 4, 提高

$VO_2$  在薄膜中所占的比例。5 号片里 5 价钒比例较高, 退火时不需要向退火炉内充入气体。退火后又做了拟合, 图 2 为 5 号片退火后的拟合结果。

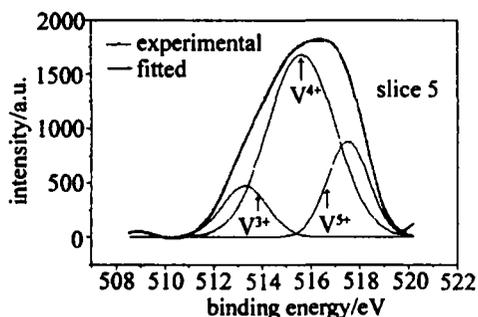


Fig 2 Chart of slice 5 fitted after annealing

退火后 3 4 5 价钒的峰位变为 513.27eV, 515.61eV, 517.53eV; 峰强度变为 476.4, 1682.4, 885.59; 半高宽变为 1.8939eV, 2.7835eV, 1.7039eV。把 5 号片退火后的拟合结果与它退火前的拟合结果做一下比较, 就可以看出, 钒的整个峰位向较低结合能 ( $V^{4+}$ ) 的方向有了移动, 薄膜中  $V^{4+}$  增多。这是由于退火时, 薄膜吸收温度后温度升高, 温度升高到一定程度后薄膜中  $V_2O_5$  里一些较弱的 V-O 键断开, 部分 O 离开了薄膜表面, 产生了  $V^{4+}$ , O, V 的比例降低了, V 的价态也随之降低。4 价钒在整个薄膜中所占比例从 20.10% 变化到了 66.01%, 在薄膜中的含量增加很多, 而 5 价钒从 57.29% 降低到了 21.29%, 3 价钒从 22.61% 降低到了 12.70%。这说明退火工艺对提高 4 价钒在氧化钒薄膜中所占比例起到了很大的作用。

对  $VO_2$  薄膜相变前后的光学性质做了测试, 实验用光源是脉冲的可调谐 TEA  $CO_2$  激光器 (10.6 $\mu$ m), 脉冲宽度 50ns, 输出的脉冲能量在 0mJ~150mJ 范围内可调。实验装置图如图 3 所示。

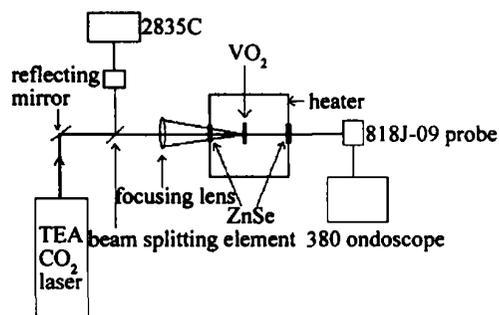


Fig 3 Experiment setup

首先测试了  $VO_2$  薄膜在室温下对 10.6 $\mu$ m  $CO_2$  激光的透过率, 即为  $VO_2$  薄膜的冷态, 半导体态的透过率。然后开始加热, 测量不同温度点  $VO_2$  薄膜的透过率, 发现  $VO_2$  薄膜的透过率从 60 $^{\circ}C$  时的 29.60% 变到 78 $^{\circ}C$  时的 4.77%。透过率变化较大, 确实发生了从低温半导体态到高温金属态的相变。透过率随温度变化关系如图 4 所示。

(下转第 336 页)

Table 2 Checking computations by means of the software ZEMAX

incidence mode	the compare of the result	lens types				
		$R_1 = \infty$ $R_2 < 0$	$R_1 > 0$ $R_2 = \infty$	$R_1 = -R_2 > 0$	lens with minimum spherical aberration	
					incidence in sequence	incidence contradictorily
parallel incidence	according to formula	0.1667	0.5	0.25	0.3889	0.1842
	checking computations	0.1648	0.4983	0.2472	0.3825	0.183
incidence of light from the focus	according to formula	0.2	1	0.3333	0.6364	0.2258
	checking computations	0.1994	1	0.3322	0.6360	0.2273

### 3 总 结

推导得到了除弯月透镜外其它所有形状的正透镜的一阶鬼点与其焦距的一般关系式,对弯月透镜也给出了能够避免鬼点损害的曲率半径范围,能够在透镜的焦距确定后比较容易地确定一阶鬼点的位置,为高功率激光装置中透镜的设计提供了一定的参考,减少了光学设计人员的工作量。

#### 参 考 文 献

[1] HENDR K J L, SCHWEYEN J ROWE J *et al*. Ghost analysis visu ar

lization techniques for complex systems examples from the NIF final optics assembly [J]. Proc SPIE, 1998, 3492: 306.

[2] 谭吉春, 景 峰, 朱启华 *et al*. 多通放大器腔内的杂散光 [J]. 强激光与粒子束, 2000, 12(2): 159~163  
 [3] 马再如, 刘文兵, 冯国英 *et al*. 高功率激光系统的低阶鬼点位置公式 [J]. 激光杂志, 2003, 24(2): 55~58.  
 [4] 李晓彤. 几何光学和光学设计 [M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1997: 9~17.  
 [5] 朱启华, 张小民, 景 峰 *et al*. 多程放大系统总体光路的稳定性研究 [J]. 强激光与粒子束, 1999, 11(6): 635~656

(上接第 333页)

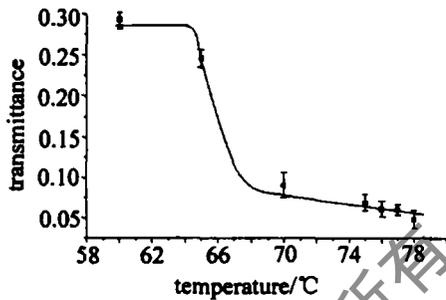


Fig 4 Transmittance of slice 2 at 10.6μm

从图 4中可以看出, 2号片在低温半导体态对红外波段激光的透过率较小,这是由于VO<sub>2</sub>薄膜制备在锗基片上,锗对10.6μm的CO<sub>2</sub>激光透过率只有40%,所以刨除锗基片对透过率的影响,VO<sub>2</sub>薄膜透过率是从60°C时的74%变到78°C时的11.93%。

### 2 结 论

采用不同参数,用磁控溅射法制备了VO<sub>2</sub>薄膜,对薄膜进行了X射线电子能谱仪(XPS)测试,得到了

薄膜内部组成成分的信息,并通过拟合来得到3,4,5价钒在薄膜中所占的比例。对薄膜进行退火处理提高了4价钒在薄膜中含量,分析了退火对氧化钒薄膜中4价钒含量的影响。对VO<sub>2</sub>薄膜的相变前后光学特性变化进行了研究,得到了一定温度范围内VO<sub>2</sub>薄膜对10.6μm激光的透过率变化曲线。

#### 参 考 文 献

[1] YIN D C, XU N K, ZHANG J Y *et al*. Vanadium dioxide films with good electrical switching property [J]. J Phys 1996 D29(4): 1051~1057.  
 [2] 王 骐, 范金荣. 红外制导武器抗激光致盲技术纵横谈 [J]. 现代防御技术, 2001, 29(6): 47~50.  
 [3] 查子忠, 王 骐, 李学春 *et al*. VO<sub>2</sub>薄膜对TEA CO<sub>2</sub>激光响应特性的实验研究 [J]. 光学学报, 1996, 16(8): 1173~1176  
 [4] 刘金城, 鲁建业, 田雪松 *et al*. 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.  
 [5] KRISHNA M G, DEBAUGE Y, BHATTACHARYA A K. X-ray photoelectron spectroscopy and spectral transmittance study of stoichiometry in sputtered vanadium oxide films [J]. Thin Solid Films 1998, 312: 116~122