

用于红外激光防护的高开关率 VO₂ 薄膜

王雅琴 姚刚 黄子健 黄鹰

Infrared laser protection of multi-wavelength with high optical switching efficiency VO₂ film

Wang Ya-Qin Yao Gang Huang Zi-Jian Huang Ying

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 65, 057102 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.057102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.057102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I5>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[铁基超导体多轨道模型中的电子关联与轨道选择](#)

[Electron correlations and orbital selectivities in multiorbital models for iron-based superconductors](#)

[物理学报](#).2015, 64(21): 217102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.217102>

[一维扩展离子 Hubbard 模型的相图研究](#)

[Phase diagram of the one-dimensional extended ionic Hubbard model](#)

[物理学报](#).2015, 64(10): 107101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.107101>

[硅基二氧化钒相变薄膜电学特性研究](#)

[Researches on the electrical properties of vanadium oxide thin films on Si substrates](#)

[物理学报](#).2015, 64(1): 017102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.017102>

[在半导体-金属相变温度附近氧化钒薄膜光学性质的异常变动](#)

[Abnormal variation of optical properties of vanadium oxide thin film at semiconductor-metal transition](#)

[物理学报](#).2014, 63(10): 107104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.107104>

[两种扩展 Harper 模型的波包动力学](#)

[Wave packet dynamics of two extended Harper models](#)

[物理学报](#).2011, 60(9): 097104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.097104>

用于红外激光防护的高开关率 VO_2 薄膜*

王雅琴 姚刚 黄子健 黄鹰†

(华中科技大学, 武汉光电国家实验室, 武汉 430074)

(2015年11月12日收到; 2015年12月15日收到修改稿)

采用反应离子束溅射和后退火处理技术在石英玻璃基底上制备了具有纳米粒子的二氧化钒(VO_2)薄膜。该薄膜具有半导体-金属相变特性, 在 $3\ \mu\text{m}$ 处的开关率达到76.6%。热致相变实验结果给出了准确的最佳退火温度为 $465\ ^\circ\text{C}$ 。仿真、热致相变和光致相变实验都显示 VO_2 薄膜在红外波段具有很高的光学开关特性。光电池防护实验结果显示 VO_2 薄膜将硅光电池的抗干扰能力提升了2.6倍, 证明了 VO_2 在激光防护中的适用性。采用连续可调节系统研究得到 VO_2 在室温条件下的相变阈值功率密度为 $4.35\ \text{W}/\text{cm}^2$, 损伤阈值功率密度为 $404\ \text{W}/\text{cm}^2$ 。低相变阈值和高损伤阈值都进一步证明 VO_2 薄膜适用于激光防护系统。本实验制备的 VO_2 薄膜在光开关、光电存储器、智能窗等方面也具有广泛的应用价值。

关键词: VO_2 , 光开关率, 激光防护, 相变

PACS: 71.30.+h, 72.80.Ga, 07.57.-c

DOI: [10.7498/aps.65.057102](https://doi.org/10.7498/aps.65.057102)

1 引言

二氧化钒(VO_2)是一种热敏材料, 在 $68\ ^\circ\text{C}$ (T_C)时会发生一阶相变, 从单斜的绝缘体态变为金红石结构的金属态, 并且这种相变可逆^[1]。相变会改变 VO_2 的电学特性, 使电阻率发生3—5个数量级的变化^[2-4], 这使得 VO_2 可用在传感器等方面^[5-7]。相变同样会改变 VO_2 的光学特性, 特别是在红外和近红外波段, 低温($< T_C$)时 VO_2 薄膜对红外光呈高透型, 而高温($> T_C$)时则对红外光的透过率很低等^[8-10]。Zhao等^[11], Huang等^[12]利用这一特性将 VO_2 用于薄膜智能窗上, 也有人将其应用在光开关上^[13]。不仅升高温度会使 VO_2 薄膜发生相变, 采用激光激励也会使 VO_2 发生相变^[14], 即 VO_2 既具有热致相变特性, 又具有光致相变特性^[15]。目前光致相变机理已成为物理材料界的一个研究热门课题。有研究者发现光致相变包含两个极短的过程^[16]; 也有研究者发现在光致相变过程中存在一个中间态, 即类-金属态, 该类-金属态

具有半导体态的周期晶格扭曲也具有金属态对红外光作用的光学特性^[17]。

目前, 激光技术迅速发展, 而与之对抗的激光防护技术却处于滞后状态, 因此, 各国均投入大量人力、物力研究激光防护技术^[18]。传统的防护系统, 如基于线性光学的防护系统, 只对波长敏感, 即会吸收相应波长的信号光^[19]。 VO_2 的光致相变效应使得 VO_2 成为激光防护技术的一个重要研究方向^[20]。当强激光入射在薄膜表面时, VO_2 迅速发生反应变为金属态, 使透过的红外光变得很少, 不会损伤元器件^[13]。研究发现 VO_2 发生反应只需要约80 fs^[21]。当只有较弱的信号光时, VO_2 薄膜呈现高透过率, 不会影响元器件的正常工作。基于这些特点, VO_2 薄膜将在激光防护技术上广泛应用。

要实现 VO_2 薄膜在防护系统中的实用性, 制备高质量的 VO_2 薄膜显得十分关键。为了不影响防护光电器件的正常工作, 一般采用石英玻璃作为基底材料。而由于石英玻璃的非晶性和与 VO_2 薄膜的晶格不匹配性, 并且钒的价态结构复杂, 氧化物有十多种, 这使得在石英玻璃上制备具有高开关

* 国家自然科学基金(批准号: 61474051)资助的课题。

† 通信作者。E-mail: hying@hust.edu.cn

率的晶体 VO_2 薄膜具有很大的挑战性 [22]. 本文采用先进的离子束沉积技术和最优的退火工艺条件, 制备了高质量的 VO_2 薄膜. 制备的薄膜具有高开关率、明显的取向和致密性, 实验结果证明 VO_2 薄膜适用于激光防护系统. 高质量的 VO_2 薄膜在智能窗、光电器件方面具有广泛的应用.

2 实验

分两步制备了高质量的 VO_2 薄膜: 反应离子束薄膜沉积和后退火处理. 采用离子束不仅提高了薄膜的致密性和稳定性, 而且还能提高薄膜的折射率, 并在适当的情况下会提高薄膜的破坏阈值. 后退火能消除材料中的结构缺陷和残余应力, 进一步提高薄膜的损伤阈值, 并使薄膜中的 VO_x 变为 VO_2 . 采用石英玻璃作基底制备了 VO_2 薄膜, VO_2 薄膜的厚度约为 100 nm.

采用 X-ray 衍射 (XRD) 分析了薄膜的晶向, 所用设备为 x'Pert PRO X-ray diffractometer (PANalytical BV), Cu K α 辐射电压电流分别为 40 kV, 40 mA. 使用原子力 XE-100E 显微镜 (AFM) 在接触式模式下观察分析了薄膜的表面形貌, 用 TFCale 软件分析了膜层的透过率在高低温下的变化.

另外, 为了验证 VO_2 薄膜适用于激光防护, 在多个波长下进行了相变实验, 包括红外和近红外 (800 nm, 1.08 μm , 3 μm), 连续激光和飞秒激光. 实验也包含了热致相变和光致相变两方面, 全面地分析验证了 VO_2 薄膜在激光防护方面的适用性. 热致相变采用 3 μm 连续激光照射, 激光器功率 P_0 为 10 mW. 通过控温系统使样品温度从 20 $^{\circ}\text{C}$ 升至 80 $^{\circ}\text{C}$, 记录透过激光功率的变化. 使用波长为 1.08 μm 光纤激光照射样品, 通过调节激光器抽运电流来改变激光器输出功率. 连续记录透过样品后的功率, 得到相变的阈值条件. 图 1 给出了在硅光电池上进行的激光防护实验简图. 在没有 VO_2 薄膜防护的情况下, 经聚焦的激光直接打在硅光电池上, 在逐渐增大激光抽运功率中光电池电压出现下降时, 在光电池前面插入 VO_2 防护膜. 继续增大激光抽运功率直到光电池电压再次出现下降. 使用的 Spitfire Pro 激光器输出波长 $\lambda = 800 \text{ nm}$, 重复频率 $f = 1 \text{ kHz}$, 脉宽为 60 fs, 通过可连续调节的衰减片改变入射在样品表面的激光能量大小, 分别得到高低能量密度下的透过率变化.

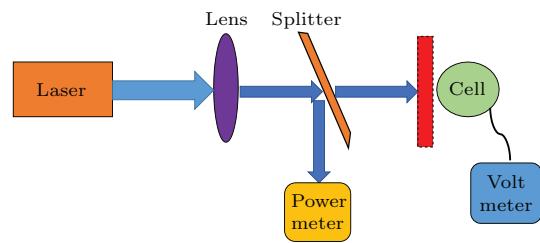


图 1 光电池上激光防护实验简图

Fig. 1. Schematic diagram of the laser protection experiment on photocell.

3 仿 真

在实验前先通过仿真证明了 VO_2 薄膜在激光防护中的适用性. 先分别采用 Drude 色散模型和 Drude-Lorentz 色散模型分析了 VO_2 的介电常数, 再根据公式 (1a) 和 (1b) 得到 VO_2 的复折射系数, 式中 ε_1 , ε_2 分别为复介电常数的实部和虚部, n 和 k 分别为复折射率的实部和虚部 [8,23,24]. 本次仿真中所采用的数据均源于参考文献 [23]. 利用 TFCale 软件计算 VO_2 薄膜在高温 (High- T) 和低温 (Low- T) 下的透过率. 从图 2 中可以看出在红外波段, 高温相对低温的透过率变化很大, 这也说明膜层能很好地起到防护的作用. 如在 3 μm 处膜层的透过率由低温的 76.8% 降到高温时的 11%, 开关率 η 为 85.7% ($\eta = (T_1 - T_2)/T_1 \times 100\%$, 其中 T_1 为低温时的透过率, T_2 为高温透过率).

$$n = \left[\frac{1}{2}(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} + \frac{1}{2}\varepsilon_1 \right]^{1/2}, \quad (1a)$$

$$k = \frac{\varepsilon_2}{2n} = \left[\frac{1}{2}(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} - \varepsilon_1 \right]^{1/2}. \quad (1b)$$

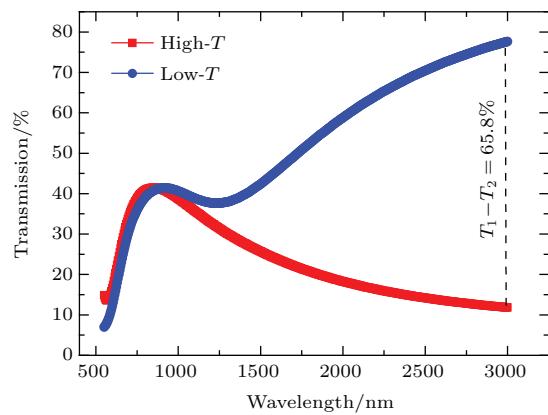


图 2 高低温下 VO_2 薄膜的透过率仿真结果

Fig. 2. Simulated transmission of VO_2 film at low- T and high- T .

4 结 果

后退火工艺是制备 VO_2 薄膜的关键因素之一^[25]. 图 3(a) 给出了不同退火温度下 VO_2 薄膜在 $3 \mu\text{m}$ 处的透过率曲线. 所有的样品均在相应的退火温度下氮气氛围中保温 55 min. 只有退火温度为 465°C 时, 相变温度约为 68°C , 薄膜的相变性最好, 此时为纯的 VO_2 , 而另外两个退火温度下的样品都混有其他价态的钒. 图 3(b) 给出了在 465°C 下退火后的 VO_2 薄膜的 XRD 模式, 可以看出在 $27.9^\circ, 37.1^\circ, 39.7^\circ, 42.4^\circ, 55.6^\circ, 57.7^\circ$ 和 70.5° 有峰值, 分别对应于 VO_2 的晶相 $(011), (101), (200), (111), (211), (220)$ 和 (301) , 没有 V_2O_5 的峰值. 退火温度为 465°C 样片, 在低温时透过率为 77%, 高温时为 18%, 高低温的透过率差为 59%, 与图 2 中的仿真结果十分相近. 计算得到开关率 η 达到 76.6%, 仅仅略低于仿真中的开关率 85.7%, 但远高于之前研究报道中的 52%^[12]. 基于纳米组合薄膜的 VO_2 开关效率被限制在 65% 以下^[26,27]. 实验和仿真都证明单层或多层抗反膜仅仅能将开关率提高到 65%^[28].

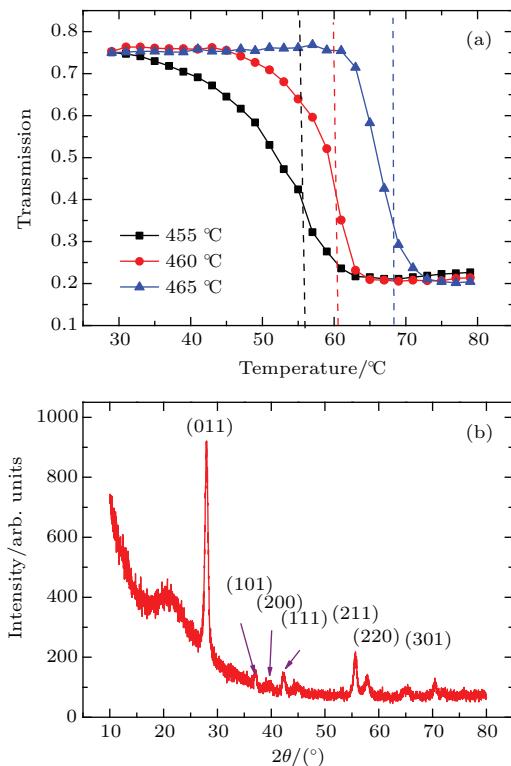


图 3 不同退火温度下 VO_2 薄膜在 $3 \mu\text{m}$ 处的透过率随温度的变化曲线 (a), VO_2 的 XRD 模式图 (b)

Fig. 3. Transmission (a) of VO_2 annealed at different temperature at wavelength of $3 \mu\text{m}$, (b) XRD pattern of VO_2 .

图 4 给出了在 $1.08 \mu\text{m}$ 处透过率随入射激光功率的变化曲线, 激光光斑直径为 4.3 mm . 插图给出的 $d(\text{Tran.})/d(P)-P$ 曲线证明相变在激光功率为 632 mW 发生. 因此, 可以计算得到相变阈值功率密度为 4.35 W/cm^2 . $d(\text{Tran.})/d(P)-P$ 曲线通过高斯拟合得到. 如图 5 所示, 硅电池电压先随着抽运电流的增大而增大, 当抽运电流达到 0.75 A 时 (激光功率 = 555 mW), 电压由 436 mV 突降为 120 mV , 说明此时硅电池受到干扰, 不能正常工作. 在硅电池前放置 VO_2 防护膜后, 电池电压增加到 300 mV , 并且电压仍会随着抽运电流的增大而继续增大. 但当抽运电流达到 0.84 A 时 (激光功率 = 1.435 mW), 电池电压再次突降. 这说明 VO_2 薄膜对激光进行了有效的防护, 硅电池系统的抗干扰能力提高了 2.6 倍.

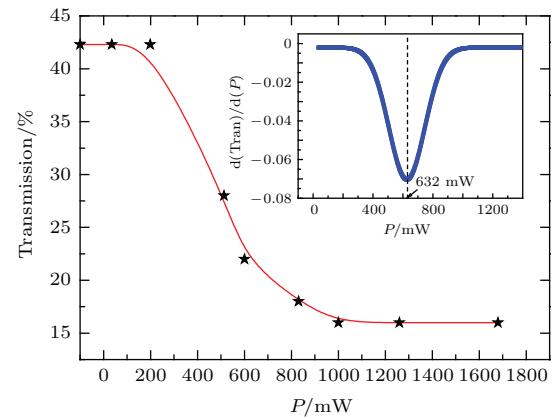


图 4 $1.08 \mu\text{m}$ 处透过率和其差分值随波长变化曲线
Fig. 4. Transmission and the difference curves depend on power of at $1.08 \mu\text{m}$.

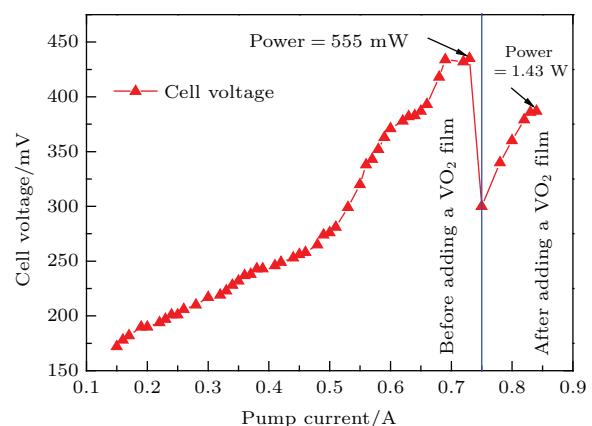


图 5 硅电池上电压随抽运波长的变化

Fig. 5. Silicon photocell voltage as a function of the laser pump current.

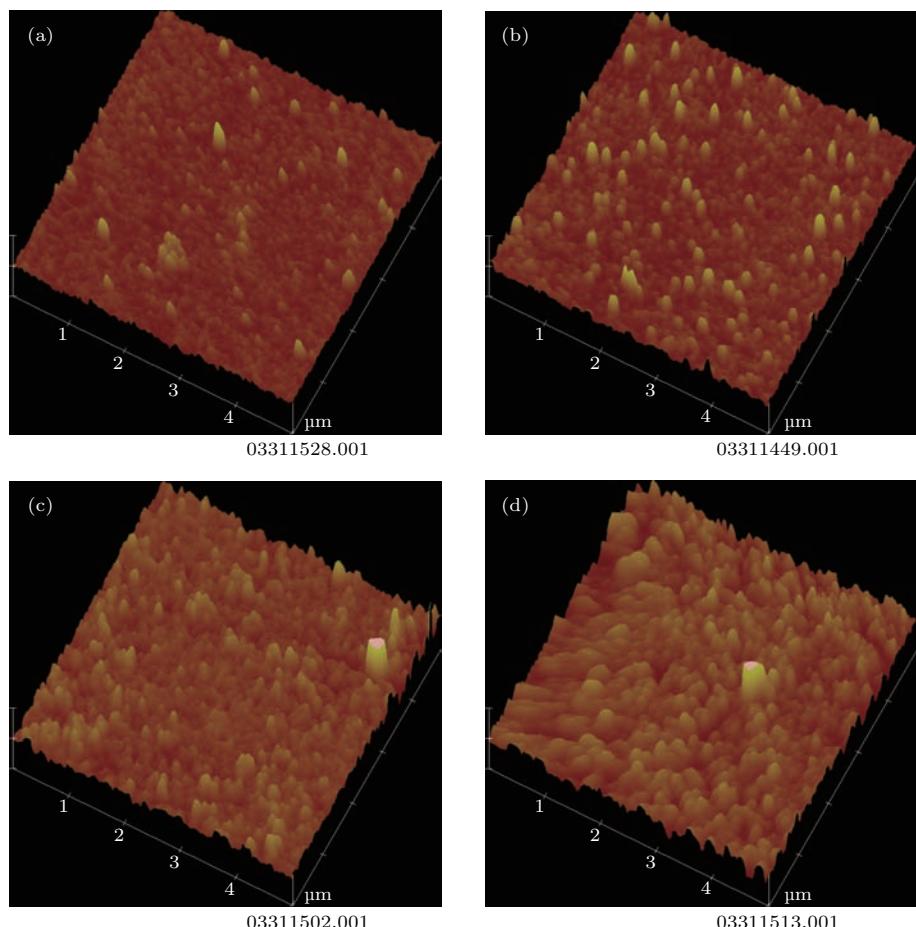


图 6 (网刊彩色) 激光辐照前(a)后(b), 短时间(c)和长时间(d)辐照后的AFM图

Fig. 6. (color online) AFM pattern of VO_2 film before (a) and after (b) laser irradiation, exposure to destructive laser for shorter(c) and longer (d) time.

图 6(a)给出了在激光照射前薄膜表面的AFM图。采用高功率激光(约 350 W/cm^2)照射样品此时样品还没出现损伤迹象, 其AFM图见图 6(b)。图 6(a)和图 6(b)都显示薄膜粒子尺寸约为70 nm, 且没有发现明显变化, 说明薄膜还没有受到损伤。继续增大抽运电流, 当样品刚出现损伤迹象时, 激光器功率为7.24 W. 迅速($< 5 \text{ s}$)撤离激光器, 使用AFM观察样品表面, 如图 6(c)所示AFM颜色变浅, 且表面粗糙度分析显示其 $R_{\text{rms}}(Rq) = 8.026$, 远大于激光辐照前的3.856, 证明此时薄膜在一定程度上受到损坏。当样品较长时间(约30 s)暴露在高于损伤阈值功率密度激光照射下, 表面出现肉眼可分辨的损坏痕迹, 在AFM下的模式图见图 6(d)。损坏区域变大, 且表面粗糙度分析显示 $R_{\text{rms}}(Rq)$ 增大为9.613。AFM图颜色变浅且边缘明显低于中间部分, 说明薄膜已经受到不可逆的损坏。且在薄膜表面出现肉眼可见的白斑。测量激光光斑直径 $D = 1.51 \text{ mm}$, 计算得到 VO_2 薄膜的损伤

阈值功率密度为 404 W/cm^2 . 采用波长为800 nm脉冲激光照射时, 激光能量密度为 0.4 mJ/cm^2 时透过率为30.4%。提高激励光功率当入射激励为 3.26 mJ/cm^2 时透过率为22.6%。此前有研究者证明 VO_2 相变的时间约为80 fs, 大于我们采用的激光脉宽60 fs. 即光致相变不完全, 所以脉冲激光的光致相变开关率低于连续激光. 这也证明了 VO_2 对脉冲激光也具有激光防护作用。

5 总 结

本文采用反应离子束沉积和后退火两步法制备出了具有纳米粒子的 VO_2 薄膜。 $3 \mu\text{m}$ 处的透过率曲线证明该薄膜具有很高的开关率; 热致相变和光致相变实验都证明 VO_2 薄膜适用于多波长的激光防护。另外验证了 VO_2 薄膜可以对无论是连续激光还是脉冲激光均具有防护作用, 并且适用带宽很宽。硅电池实验进一步证明 VO_2 薄膜在作为激

光防护系统关键因素的适用性; VO₂高的损伤阈值使其更适合作为激光武器的防护材料.

参考文献

- [1] Morin F J 1959 *Phys. Rev. Lett.* **3** 34
- [2] Xiong Y, Wen Q Y, Tian W, Mao Q, Chen Z, Yang Q H, Jing Y L 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 017102 (in Chinese)
[熊瑛, 文歧业, 田伟, 毛淇, 陈智, 杨青慧, 荆玉兰 2015 物理学报 **64** 017102]
- [3] Mai L Q, Hu B, Hu T, Chen W, Gu E D 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 19083
- [4] Liang J R, Wu M J, Hu M, Liu J, Zhu N W, Xia X X, Chen H D 2014 *Chin. Phys. B* **23** 076801
- [5] Strelcov E, Lilach Y, Kolmakov A 2009 *Nano Lett.* **9** 2322
- [6] Chen C, Yi X, Zhao X, Xiong B 2001 *Sens. Act. A: Phys.* **90** 212
- [7] de Almeida L A L, Deep G S, Lima A M N, Neff H 2002 *Opt. Eng.* **41** 2582
- [8] Verleur H, Barker A, Berglund C 1968 *Phys. Rev.* **172** 788
- [9] Xu G, Jing P, Tazawa M, Yoshimura K 2004 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **83** 29
- [10] Wang H C, Yi X J, Li Y 2005 *Opt. Commun.* **256** 305
- [11] Zhao Y, Xu R, Zhang X R, Hu X, Knize R J, Lu Y L 2013 *Energy Build.* **66** 545
- [12] Huang Z, Chen S, Lü C, Huang Y, Lai J 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 191905
- [13] Ben-Messaoud T, Landry G, Gariepy J P, Ramamoorthy B, Ashrit P V, Hache A 2008 *Opt. Commun.* **281** 6024
- [14] Becker M F, Buckman A B, Walser R M, Lépine T, Georges P, Brun A 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 1507
- [15] Rini M, Cavalleri A, Schoenlein R W, Lopez R, Feldman L C, Haglund R F, Boatner L A, Haynes T E 2005 *Opt. Lett.* **30** 558
- [16] Xue X, Jiang M, Li G F, Lin X, Ma G H, Jin P 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 193506
- [17] Morrison V R, Chatelain R P, Tiwari K L, Hendaoui A, Bruhacs A, Chaker M, Siwick B J 2014 *Science* **346** 445
- [18] Bai T, Li C Q, Sun J, Song Y, Wang J, Blau W J, Zhang B, Chen Y 2015 *Chem.-Eur. J.* **21** 4622
- [19] Du Y Q 2010 *Photonics and Optoelectronic (SOPO)* Wuhan China, May 16–18, 2010 p1
- [20] Danilov O B, Zhevlavkov A P, Sidorov A I, Tul'skii S A, Yachnev I L, Titterton D 2000 *J. Opt. Technol.* **67** 526
- [21] Cavalleri A, Dekorsy T, Chong H H W, Kieffer J C, Schoenlein R W 2004 *Phys. Rev. B* **70** 161102
- [22] Luo Z F, Wu Z M, Xu X D, Wang T, Jiang Y D 2010 *Chin. Phys. B* **19** 106103
- [23] Giannetti C 2004 *Ph. D. Dissertation* (Brescia: Università Cattolica del Sacro Cuore)
- [24] Coath J A, Richardson M A 1999 *Conference on Advances in Optical Interference Coatings* Berlin, Germany, May 25–27, 1999 p555
- [25] Kang L, Gao Y, Zhang Z, Du J, Cao C, Chen Z, Luo H 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 1901
- [26] Zhou Y, Cai Y F, Hu X, Long Y 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 1121
- [27] Zhao L L, Miao L, Liu C Y, Li C, Asaka T, Kang Y P, Iwamoto Y, Tanemura S, Gu H, Su H R 2014 *Sci. Rept.* **4** 11
- [28] Chen Z, Gao Y, Kang L, Du J, Zhang Z, Luo H, Miao H, Tan G 2011 *Sol. Energy Mater. and Sol. Cells* **95** 2677

Infrared laser protection of multi-wavelength with high optical switching efficiency VO₂ film*

Wang Ya-Qin Yao Gang Huang Zi-Jian Huang Ying[†]

(Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

(Received 12 November 2015; revised manuscript received 15 December 2015)

Abstract

Vanadium dioxide (VO₂) film with nanoparticles is fabricated by reactive ion beam deposition (RIBD) technology and post-annealing method on a quartz glass substrate. RIBD can enhance the damage threshold of VO₂ film and reduce its scattering at insulator-state. And post-annealing can eliminate the structure defects and residual stress. VO₂ film exhibits first-order and reversible metal-to-insulator (MIT) phase transition at a temperature of 68 °C. It also exhibits photo-induced MIT, in which process a metal-like phase of monoclinic VO₂ appears. With many surprising features in heat-induced and photo-induced MIT processes, VO₂ film turn to satisfy all the characteristics needed for a laser protection system. The thickness of VO₂ film used in these experiments and simulations is about 100 nm. The double-frequency He-Ne laser at a wavelength of 3 μm is used to perform the experiment of heat-induced MIT, with a temperature controlling system. The exact optimal annealing temperature is demonstrated to be 465 °C, as the sample annealing at this temperature shows the sharpest transition properties and unmixed VO₂ phase peaks in X-ray diffraction pattern. Drude and Drude-Lorentz dispersion models are taken to analyze the dielectric constant of VO₂. Then, the complex refractive index is calculated for simulation. Simulations with the TFCale software show that the transmissions at high temperature and low temperature have high contrasts in the infrared range. MIT experiments at multi-wavelength, which cover heat-induced and photo-induced MIT phase transition, are performed to investigate the applicability of VO₂ film in multi-wavelength laser protection for both continuous wave and pulsed lasers. Thus the excellent performance of VO₂ film for laser protection is roundly verified. The laser protection experiments on silicon photocell exhibit that the VO₂ film enhances the anti-jamming capability of photocell system by about 2.6 times, demonstrating the applicability of VO₂ film to laser protection system. The power density of MIT transition threshold of VO₂ film with a thickness of 100 nm is 4.35 W/cm² at room temperature, which is investigated with a continuous wave laser at a wavelength of 1.08 μm with a continuous tunable system. In addition, atomic force microscope is used to observe the film surfaces, which are irradiated by lasers with different power densities for different times. The experimental results demonstrate that the power density damage threshold of VO₂ film becomes very high (404 W/cm²). The low MIT transition threshold and high damage threshold of VO₂ film further demonstrate its applicability as a key role for a laser protection system. With the high switching efficiency ratio and high damage threshold, VO₂ thin film can be used in optical switch, smart windows and photovoltaic device.

Keywords: VO₂ film, optical switching efficiency, laser protection, metal-to-insulator transition

PACS: 71.30.+h, 72.80.Ga, 07.57.-c

DOI: 10.7498/aps.65.057102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61474051).

† Corresponding author. E-mail: hying@hust.edu.cn