

文章编号 1004-924X(2015)09-2438-08

磁控溅射法制备的五氧化二钒薄膜光电特性

张圣斌*, 左敦稳, 卢文壮, 左杨平

(南京航空航天大学 机电工程学院, 江苏 南京 210016)

摘要:利用射频磁控溅射方法,选取溅射时间为 15,25,30 和 45 min,在蓝宝石衬底上沉积了 V_2O_5 薄膜。研究了其他实验参量不变,溅射时间不同对薄膜结构、薄膜厚度、表面形貌、电学及光学性能的影响。实验结果表明,制备出的薄膜为单一组分的 V_2O_5 薄膜,其在(001)面有明显的择优取向。随着溅射时间的增加,结晶性能逐渐变强,晶粒尺寸也逐渐变大,而表面粗糙度值会逐渐降低;在晶体结构完整的基础上,随着溅射时间的增加,相变温度和经历的温度范围会逐渐增加,电学突变性能会降低。测试了薄膜在中红外波段的高低透射率,结果显示:当膜厚为 350 nm,波长为 5 μm 时,薄膜的透射率从 25 $^{\circ}\text{C}$ 时的 81%变为 300 $^{\circ}\text{C}$ 的 7%,变化幅度可达 74%;所有薄膜相变前后透射率的比值均为 9~13,表现出了非常突出的光学开关特性。

关键词: V_2O_5 薄膜;磁控溅射;溅射时间;薄膜厚度;电学性能;红外透射率

中图分类号: O484.4 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20152309.2438

Optical and electrical properties of vanadium pentoxide films prepared by RF reactive magnetron sputtering

ZHANG Sheng-bin*, ZUO Dun-wen, LU Wen-zhuang, ZUO Yang-ping

(*Department of Mechanical and Electrical Engineering,
Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China*)

* *Corresponding author, E-mail: sweethenry@163.com*

Abstract: Vanadium oxide (V_2O_5) films were deposited on sapphire substrates by Radio Frequency (RF) reactive magnetron sputtering at sputtering time of 15 min, 25 min, 30 min and 45 min. The film structures, film thicknesses, surface morphology, electrical and optical properties were studied at different sputtering time and other experimental parameters unchanged. The results indicate that the deposited films are polycrystalline V_2O_5 films on (001) preferred orientation. With the increase of sputtering time, crystallization behaviors become stronger, the grain sizes are larger, and the surface roughness values are reduced gradually. Moreover, phase-transition temperatures and temperature ranges are increased while the electrical mutation properties are reduced. The transmittances of the films (thickness of 350 nm) in a middle-infrared band were detected at high and low temperatures. The results show that the rangeability of transmittances (wavelength of 5 μm) is as high as 74% which ranges from 81% at 25 $^{\circ}\text{C}$ to 7% at 300 $^{\circ}\text{C}$. All the transmittance ratios before and after phase

收稿日期: 2015-03-12; **修订日期:** 2015-04-03.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 51275230); 航空科学基金(No. 20140152001); 江苏省研究生科研创新基金资助项目(No. KYLX_0226); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(No. 3082013NP2013505)

transitions are between 9—13, showing a very prominent optical-switching property.

Key words: V_2O_5 film; magnetron sputtering; sputtering time; thin film thickness; electrical performance; infrared transmittance

1 引言

临近空间一般是指距地面 20~100 km 的空域,其处于现有飞机的最高飞行高度和卫星的最低轨道高度之间。作为一种新的作战空间,它在未来的国际军事对抗中将发挥巨大的潜力^[1-2]。临近空间飞行器是指工作于临近空间并利用临近空间独有资源和特点来执行一定任务的一类飞行器,由于其自身的显著特点及潜在的军、民两用价值而成为各国近期研究的热点^[3]。近年来,红外激光武器迅速崛起并投入实战,对临近空间飞行器形成了致命的威胁,因此激光防护对临近空间飞行器来说十分重要。 V_2O_5 是一种具有半导体-金属态相变的热致相变材料,相变温度为 257 °C,在中红外波段可由低温透过率很高的半导体态转变为高温透过率很低的金属态^[4-6],因此 V_2O_5 可以用来研制基于相变特性的薄膜,是激光致盲防护领域中的一种重要的材料。

V_2O_5 薄膜的制备方法主要有磁控溅射法、脉冲激光沉积、溶胶-凝胶法、真空蒸发、化学气相沉积等^[7-9]。不同的制备方法所制备的薄膜的组分和光学特性不同。磁控溅射法具有溅射速率快、与基底附着力强、薄膜厚度均匀、可在低温下制备更加致密的膜层等优势,因而受到了广大研究者和薄膜制造厂家的青睐^[10-11]。

磁控溅射法制备薄膜过程中的一个重要参数是溅射时间,它与薄膜厚度有着直接的关系,而且直接影响着薄膜的表面形貌和光电特性。陈涛等人^[12]研究了不同溅射时间对氧化钒薄膜电学特性的影响,发现随着溅射时间的延长,薄膜的阻值会有所降低,TCR 值也会变小,致使电学性能变差。王尧等人^[13]对不同溅射时间下 VO_2 薄膜的光学特性进行了表征,得出随着溅射时间的增长,常温下薄膜的红外透过率会逐渐下降,相变温度也会随之减小,但并未分析其原因。Wu 等人^[14]利用真空蒸发法在石英上镀制了 V_2O_5 薄膜,并分析了其表面形貌和电学特性,发现随着膜厚的增加,薄膜的表面粗糙度、晶粒尺寸和相变温度都会逐渐减小,并认为不同的结晶度和晶粒尺寸是

导致薄膜相变温度变化的主要因素。Y. K. Ho 等人^[15]利用溶胶-凝胶法镀制了不同膜厚的 V_2O_5 薄膜,然后将它暴露在 H_2 环境中,研究了薄膜在不同厚度下的气致相变特性,结果发现:薄膜在变色前后 X 射线衍射仪(X-Ray Diffraction, XRD)的衍射角会有微小的增加,光学特性会随着膜厚的增加而变好,且当膜厚为 625 nm 时,透过率的变化幅度最高可达 40%,分析认为这是由于变色前后 V 离子的价态和八面体 VO_6 的晶格畸变引起的。虽然国内外的研究学者对于氧化钒的制备及相变特性进行了大量的实验研究,但实验对象大多是多组分的多晶氧化钒薄膜,其材料性能难以精确控制,而关于制备单一组分的氧化钒薄膜及其光电相变特性的研究则鲜有报道。

在磁控溅射过程中,溅射功率、衬底温度、工作压力、氧氩流量比等也会影响薄膜的组织结构和光电特性^[6,8,13]。本文主要研究了其它实验参量不变的情况下,溅射时间对 V_2O_5 薄膜结构形貌和光电特性的影响。

2 氧化钒薄膜的制备

首先对蓝宝石衬底(规格为 $\Phi 30 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$)进行严格清洗,清洗过程如下:用棉花蘸上清洁剂轻轻擦洗衬底表面的灰尘和颗粒,然后将擦洗好的玻璃基片在丙酮和酒精中分别超声清洗 20 min,接着将蓝宝石衬底在去离子水中超声清洗 20 min,最后把洗好的蓝宝石衬底烘干放置于真空腔的旋转平台夹具上,距离靶材约 50 mm。当真空室的真空度用机械泵和分子泵抽至 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 时,把纯度为 99.99% 的氩气通入真空腔中,为了除去钒靶(纯度为 99.99%)表面的氧化物和其他杂质,将它在氩气中预溅射 10 min,接着在真空腔中通入纯度为 99.99% 的氧气,用两个流量控制计精确控制氧气和氩气的流量。为了得到较纯的 V_2O_5 薄膜,本课题组在工艺参数选择方面进行了大量的实验研究。左杨平等人^[9]利用本实验室的磁控溅射设备,通过正交试验的方法制备了氧化钒薄膜,试验发现,当氧氩流量比为 0.11(1.8/11.3 mL/min),基底温度为 400 °C,溅

射电压为 315 V,工作压强为 1 Pa 时可制备单一价态的 V_2O_5 薄膜。所以本文也采用了上述实验参数,制备时只改变溅射时间来获得不同厚度的氧化钒薄膜,详细参数如表 1 所示。

利用 XRD 测量了薄膜的结构特性;利用 Tektak150 台阶仪对薄膜进行了厚度测试;利用 NANOMAP500LS 测试了薄膜的表面形貌和表面粗糙度;利用四探针法测试了薄膜的方块电阻,并绘制了温阻特性曲线;利用 670IR+610-IR 傅里叶变换红外光谱仪测试了薄膜在中红外波段内高低温的透过率。

表 1 实验参数

Tab. 1 Key parameters of V_2O_5 film preparation

Sample	Sputtering time/min	Ar/O ₂ ratio	Temperature/°C	Sputtering pressure/Pa	Sputtering voltage/V
S1	15	0.11	400	1	315
S2	25	0.11	400	1	315
S3	35	0.11	400	1	315
S4	45	0.11	400	1	315

3 结果与分析

3.1 薄膜的结构分析

实验制备出的氧化钒薄膜为橙黄色,这与 M. Ghanashyam Krishna 等人的制备结果一致。为了清楚地了解所制备薄膜的化学信息,本文对不同溅射时间下 4 组薄膜样品进行了 XRD 测试。从图 1 的衍射图谱中可以看出, V_2O_5 薄膜样品有 (001) 和 (102) 两个较为明显的衍射峰,所以样品均为组分很纯的多晶薄膜,不同于文献[12-15]中得到的多组分氧化钒薄膜。其中 V_2O_5 (001) 峰比较尖锐,说明薄膜在 (001) 方向上具有明显的择优取向,即沿 a, b 轴平行于衬底的取向生长。这是由于 V_2O_5 的晶体结构和不同位置 V-O 键的结合能造成的, V_2O_5 的 (001) 面上形成之字弯曲的桥氧键 V-O-V 链,而间距约为 0.44 nm 的各层间只有微弱的范德瓦尔斯键连接,很容易沿 (001) 面分离^[17]。在图中还可以看出,随着溅射时间的延长,(001) 的峰值强度逐渐变大,半峰全宽 (Full Width at Half Maximum, FWHM) 逐渐变窄,由 Scherrer 公式^[17]可以推知,薄膜结晶度变得越强,晶粒尺寸也越来越大。此外,图中 4 条衍射曲线的衍射峰均为 V_2O_5 相,没有其它相存在,由

此可知溅射时间不会对薄膜的结晶取向和组分造成影响,但对结晶性能和晶粒尺寸起着重要作用。

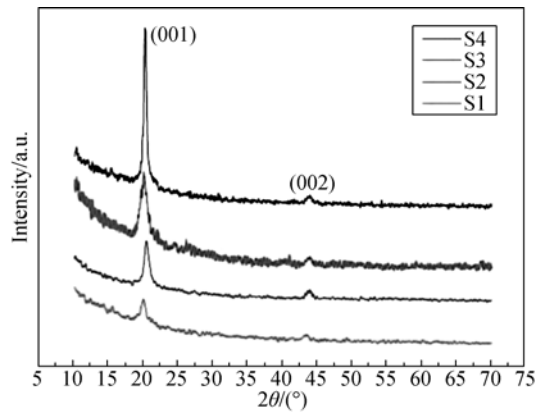
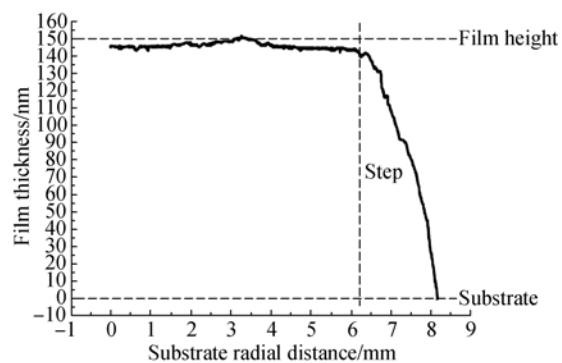


图 1 氧化钒薄膜的 XRD 图

Fig. 1 XRD diagram of vanadium oxide films

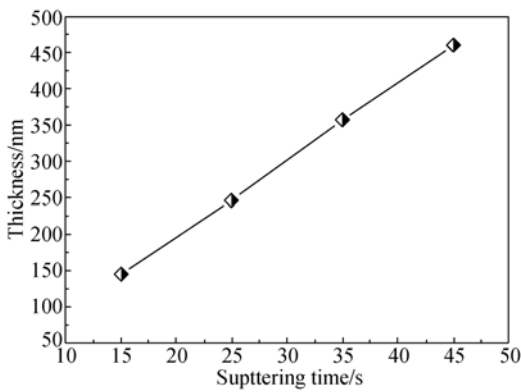
3.2 薄膜的厚度测试

因为溅射时间的长短决定着薄膜的厚度,本文对 4 组薄膜样品进行了厚度测试。图 2(a) 为溅射时间为 15 min 时的厚度测试曲线,从图中可以看出薄膜的分布为:中间范围内的膜厚很均匀,约为 146 nm,均匀度可达 95.16%;而在样品的边缘区域,厚度逐渐变薄至 0 nm。这一现象的产生主要与设备的自身构造有关,为了提高钒靶的利用率,钒靶采用了倾斜放置,与水平方向的夹角为 45° ,从而样品构成了一定的角度。此外,夹具挡片的遮挡和衬底的装夹误差也会对所制备薄膜的均匀性产生影响。图 2(b) 为膜厚随时间的变化曲线,薄膜在溅射时间为 15, 25, 35 和 45 min 时的厚度分别为 146, 247, 358 和 461 nm。从图中可以看出膜厚跟溅射时间大体呈线性关系,由此可推算出溅射速率约为 1.667×10^{-10} /s。



(a) 薄膜轮廓

(a) Film outline



(b) 时间-厚度关系曲线
(b) Time-thickness curve

图 2 薄膜厚度测试
Fig. 2 Thickness test

3.3 薄膜的表面形貌

溅射时间会影响薄膜的表面质量,而表面质量尤其是表面粗糙度直接影响着薄膜的力学性质和光电特性,进而影响它对激光的破坏阈值,因此薄膜表面形貌的研究显得尤为重要。

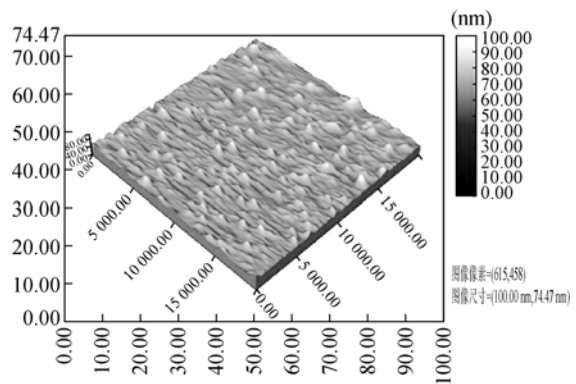
对 4 组样品中心 6 mm 范围内的 5 个点进行了表面形貌测试,取平均后得到 4 组样品表面的均方根粗糙度 S_a 分别为 2.35, 1.58, 1.34 和 1.30 nm。图 3 为不同溅射时间下最具代表性区域的三维形貌,图 3(a)~3(d)分别对应的溅射时间为 15, 25, 30 和 45 min。由图可知,当溅射时间为 15 min 时,薄膜的表面形貌略粗糙,有很多的突起,测得的表面粗糙度值也略高;而当溅射时间延长至 35 min 或 45 min 时,薄膜表面都变得比较光滑,表面粗糙度值也均保持在较低的水平。

薄膜的形成机制因制备方法而异,形成过程直接影响其结构和性能。但是无论采用什么方法,制备的薄膜都要经过一个形核+长大的过程。氧化钒薄膜的形核是钒原子和氧原子在衬底的表面聚集过程,其中包含了吸附和凝结,这是一个动态平衡过程,只有满足了一定的热力学条件才能形成稳定的固相薄膜。氧化钒薄膜的形核速率为^[18]:

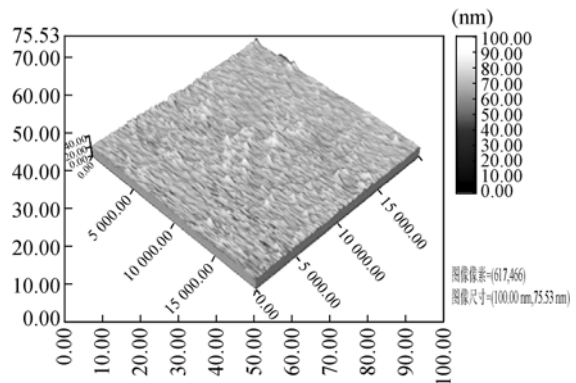
$$I = R \frac{\sigma_n}{\alpha} \left(\frac{R\alpha^2}{v} \right)^n \exp \left[(NQ_{cd} + Q_{cd} + E_n^* - Q_d) \frac{1}{kT} \right], \quad (1)$$

式中: R 为原子从气相的入射速率; α 为吸附点之间的距离; n 为原子团中的原子数; σ_n 为捕获宽度; v 为撞击速率; Q_{cd} 为三维形核的附加能量; E_n^* 为原子的键能; Q_d 为表面扩散的激活能; k 为玻尔兹曼常数; T 为基板温度。在进行溅射时,随着

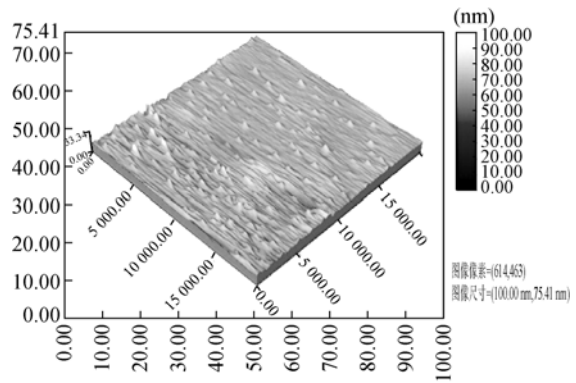
溅射时间的延长,吸附凝结在薄膜上的原子越来越多,这就导致了吸附点之间的距离 α 和撞击速率 v 的降低,从而使得形核速率 I 逐渐增加。也就是说,当溅射时间增加时,衬底上形成的稳定核加速增长,薄膜就会越来越致密,缺陷也就越来越少,从而形成的表面形貌就会更光滑,粗糙度也就更低(见图 3(c)和图 3(d))。此外,薄膜的生长存在一个局部平衡的过程,当溅射时间较短时,沉积在基片上的原子团不能积累充足的能量,在沉积点附近就不能够进行很好的扩散,这会严重影响薄膜的形核生长乃至微结构,最终就形成了较为粗糙的表面形貌(见图 3(a)和图 3(b))。



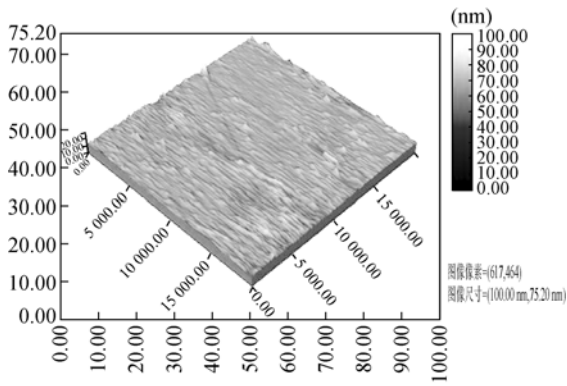
(a) 15 min



(b) 25 min



(c) 35 min



(d) 45 min

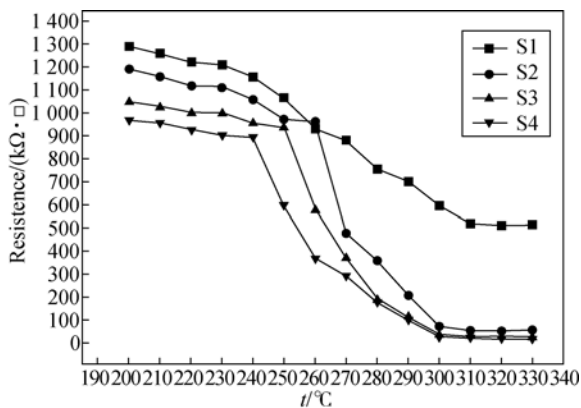
图 3 不同溅射时间下氧化钒薄膜的三维形貌

Fig. 3 Three-dimensional morphologies of vanadium oxide films at different sputtering time

3.4 薄膜的电学性能

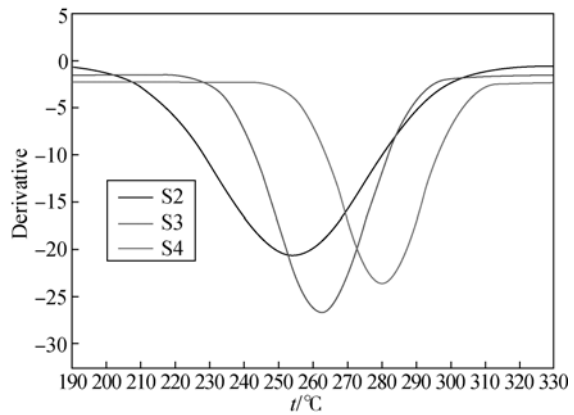
用四探针法对薄膜的方块电阻进行了测试, 因为单晶 V_2O_5 的相变温度为 $257\text{ }^\circ\text{C}$, 本实验从 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 开始选点测试, 得到了 4 种不同时间下的温阻特性曲线, 如图 4 所示。

由图 4(a) 可以看出, 在温度为 $200\sim 330\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 所有样品的电阻值均随温度升高而下降, 电阻温度系数为负, V_2O_5 薄膜完成了由半导体相向金属相的转变。随着膜厚的增加, 样品的方块电阻随时间表现出不同的变化特性。为了得到氧化钒薄膜的相变温度, 这里对 2, 3, 4 号样品的温阻曲线进行了求导, 经高斯拟合后的曲线如图 4(b) 所示, 从图中可以得出溅射时间为 25, 35 和 45 min 时的相变温度。薄膜厚度对其相变温度 (T_c)、相变持续温度范围 (ΔT) 以及相变前后电阻的变化率 ($\lg\Delta R(200\text{ }^\circ\text{C}/300\text{ }^\circ\text{C})$) 有着很大的影响。表 2 列出了相变温度, 相变持续温度范围和相变前后电阻变化率随时间的变化情况。



(a) 温度-电阻曲线

(a) T-R curve



(b) 一阶导数拟合曲线

(b) First order Gauss-fitting curves

图 4 温阻特性曲线

Fig. 4 Temperature-resistance characteristic curves

表 2 不同溅射时间下薄膜的电学性能

Tab. 2 Electrical properties of films at different sputtering time

Sample	Surface roughness/nm	Supttering time/min	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta T(\text{transition width})/^\circ\text{C}$	$\lg\Delta R(200\text{ }^\circ\text{C}/320\text{ }^\circ\text{C})$
S1	2.35	15	—	—	—
S2	1.58	25	259	40	3.15
S3	1.34	35	266	50	3.01
S4	1.30	45	282	60	2.77

从图 4(a) 中可以看出, 1 号样品在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时有着很高的电阻值; 而且随着温度的升高, 电阻近乎呈匀速下降, 突变性很差, 所以无法找到其相变温度点。而 2 号、3 号和 4 号样品的电阻都在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 发生突变, 从一阶导数图中可以看出相变温度分别为 $259, 266$ 和 $282\text{ }^\circ\text{C}$, 即相变温度会随着溅射时间的增加而升高, 这与文献[13]所得结果恰好相反。分析认为: 当薄膜厚度较小时, 薄膜的表面形貌较为粗糙, 薄膜有着很高的阻值并且突变更差; 随着时间的延长, 薄膜的厚度增加, 薄膜的表面形貌越来越好, 突变更逐渐显现, 与此同时, V_2O_5 半导体相的稳定性也会随之提高, 相变温度升高。

相变温度 T_c 是一阶导数绝对值最大的点所对应的温度。在这个温度点上薄膜材料只是发生了部分相变, 而要完成所有相变需要经历一个温

度范围(突变开始到突变结束,本文用 ΔT 表示),这个范围直接决定着相变速度。相变经历的温度范围 ΔT 越小,说明激发转变过程越同步,薄膜的相变速度也就越快。Wu 等人^[14]曾在石英上镀制了厚度分别为 200,300 和 400 nm 的含有少量 VO_2 的 V_2O_5 薄膜,然后测试了其电学性能,发现随着膜厚的增加, ΔT 从 200 nm 的 80 °C 提高到 400 nm 的 100 °C, ΔT 随着膜厚的减小而变小。本文得到了同样的规律,其中膜厚为 250 nm 的 ΔT 最短,约为 40 °C;而膜厚为 450 nm 的电阻变化最为平缓, ΔT 约为 60 °C(见表 2),但都大大低于 Wu 所得的数据。因为所得的 V_2O_5 薄膜为层状生长结构,层与层之间由氧原子连接(称其为第 6 个氧原子)。当薄膜厚度增加时,氧化钒薄膜中会存在更多的钒与第 6 个氧原子形成层间 V-O 键,由于其结合力较弱,在加热过程中很容易断开,从而使薄膜中产生更多的氧缺位,薄膜的电学突变性能变差, ΔT 随之增加。此外,薄膜的组分也会对薄膜的电学性能产生影响,一般情况下,薄膜的组分越单一, ΔT 越小。

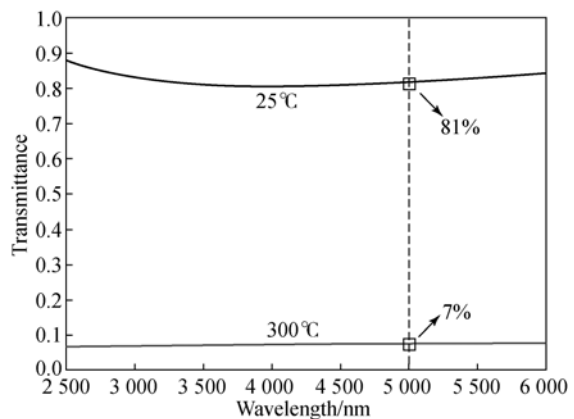
第 1 组样品的电学突变性能较差,无法找到突变起始点,从图 4(a)中可以看出,样品只完成了部分相变,且需要经历更长的温度范围。由于第一组样品的薄膜厚度过小,晶体结构不完整,其中存在着大量的晶界和缺陷(见图 3),这就导致晶相转变在晶格中的传播不连续,薄膜需要吸收更多的潜热才能使相变越过晶界,相变过程也就需要更宽的温度范围。总而言之,在晶体结构完整的基础上,薄膜厚度越小, ΔT 就会越窄,也就能在相变速度上占有一定的优势。

从表 2 中还可以看出,随着溅射时间的增加,相变前后的电阻变化率逐渐地降低, $\lg\Delta R$ (200 °C/320 °C)由 25 min 时的 3.15 变为 45 min 时的 2.77。当薄膜厚度增加时,氧缺位的数目会越来越多,由氧缺位引起的载流子增多会影响氧化钒的阻温特性^[12],导致电学突变性能变差,曲线越来越趋于平缓。

3.5 薄膜的光学性能

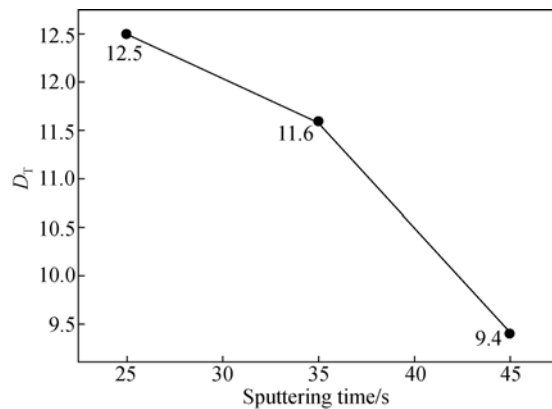
在低温条件下, V_2O_5 薄膜在红外波段有着很高的透过率;而在高温条件下, V_2O_5 会由半导

体态转变为金属态,透过率会大幅度降低。本文测试了溅射时间为 35 min、高低温下薄膜的红外波段透过率,透过光谱如图 5 所示。从图 5 中可以看出,在低温状态下(25 °C),薄膜的透过率很高(可达 87%);但在高温状态下(300 °C),透过率显著降低,在波长 5 μm 处,薄膜的透过率由低温时的 81%降低到高温时的 7%,变化幅度高达 74%,均高于文献[4]和[13]中所得的 52%和 58%,表现出十分优异的光学性能。这与所得薄膜的组分较纯和结晶度较高密不可分。



(a) 溅射时间为 35 min 时薄膜的透过光谱

(a) Infrared transmission spectra of film prepared for 35 min



(b) 不同溅射时间下的 D_T

(b) Time- D_T curve

图 5 薄膜光学特性

Fig. 5 Optical properties of film

薄膜在相变前后的透过率或者反射率的比值 ($D_T = T_{\max}/T_{\min}$ 和 $D_R = R_{\max}/R_{\min}$)是衡量其光学开关特性的重要指标^[20]。中红外是激光武器和

飞行器接收信号所利用的重要波段,因此氧化钒薄膜在此波段下的 D_T 值直接决定了其在临近空间飞行器上的应用价值。目前,国内外报道的氧化钒薄膜在中红外波段的 D_T 值一般为 1~5,除了 J. Laooalinen 等人测试得到的 130。不过, T. Ben-Messaoud 等人^[20]通过自制的光学测试设备测量得到氧化钒薄膜的 D_T 值超过了 1 000,但他们所测试的波长都在可见光和近红外波段,而中红外波段的 D_T 值均在 10 以下。本文测试了 2 号、3 号和 4 号样品在波长 5 μm 处的 D_T 值, D_T 与膜厚之间的关系曲线如图 5(b) 所示,可见 D_T 值在 9~13,并且随着膜厚的增加而减小,表现出非常突出的光学开关特性。

当 V_2O_5 薄膜从低温到高温转变时,晶体发生了能带交叠型的相变, V 的 d 电子占据了在低温状态下为空带的导带,由此变成了可以在晶格间传导的自由电子,从而使氧化钒薄膜由半导体态变为金属态,最终导致透过率大幅度降低。

参考文献:

- [1] 尹志忠,李强. 临近空间飞行器及其军事应用分析[J]. 装备指挥技术学院学报,2006, 17(5):64-68.
YIN ZH ZH, LI Q. Analysis of near space vehicle and its military application [J]. *Journal of the Academy of Equipment Command & Technology*, 2006, 17(5):64-68. (in Chinese)
- [2] 李怡勇,李智,沈怀荣. 临近空间飞行器发展与应用分析[J]. 装备指挥技术学院学报,2008, 19(2): 61-65.
LI Y Y, LI ZH, CHEN H R. Analysis on development and application of near space vehicle [J]. *Journal of the Academy of Equipment Command & Technology*, 2008, 19(2):61-65. (in Chinese)
- [3] *Office of the Secretary of Defense Unmanned Aircraft Systems Roadmap 2005-2030*[M]. USA:Office of the Secretary of Defense, 2005:32-36.
- [4] 许旻,贺德衍. 脉冲溅射 V_2O_5 薄膜结构和性能研究[J]. 光学学报,2004, 24(6):743-746.
XU M, HE D Y. Microstructural features, electrical and optical properties of pulsed-sputter deposited V_2O_5 thin films [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, 24(6):743-746. (in Chinese)
- [5] 张立超,高劲松. 长春光机所深紫外光学薄膜技术

4 结 论

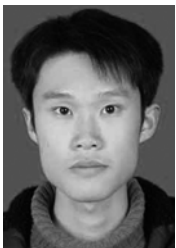
本文利用射频反应磁控溅射在蓝宝石衬底上沉积了 V_2O_5 薄膜,溅射时间选取 15, 25, 30 和 45 min。制备出的薄膜为多晶 V_2O_5 薄膜,在 (001) 面有明显的择优取向。实验显示,随着溅射时间的增长,结晶性能逐渐变强,晶粒尺寸也逐渐变大,薄膜的厚度逐渐增加,推知溅射速率为 $1.667 \times 10^{-10}/\text{s}$ 。厚度的增加使得结晶趋于完整,表面粗糙度降低。在晶体结构完整的基础上,随着溅射时间的增加,相变温度和相变经历温度范围会逐渐增加,电学突变性能会降低。

最后测试了薄膜在中红外波段高低温的透过率,结果显示透过率发生了显著降低;当溅射时间为 35 min,波长为 5 μm 时,薄膜的透过率从 25 $^{\circ}\text{C}$ 时的 81% 变为 300 $^{\circ}\text{C}$ 的 7%,变化幅度高达 74%;所有薄膜相变前后透过率的比值均在 9~13,表现出了非常突出的光学开关特性。

- 研究进展[J]. 光学 精密工程. 2012, 20(11):2395-2401.
- ZHANG L CH, GAO J S. Developments of DUV coating technologies in CIOMP [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2012, 20(11):2395-2401. (in Chinese)
- [6] 童茂松,戴国瑞,高鼎三,等. V_2O_5 薄膜的电学性质及其应用[J]. 材料导报,2000,14(10):36-38.
TONG M S, DAI G R, GAO D S, *et al.*. Electronic properties and uses of V_2O_5 thin films [J]. *Material Review*, 2000, 14(10):36-38. (in Chinese)
 - [7] BENMOUSSA M, IBNOUELGHAZI E, BENNOUNA A, *et al.*. Electrochromism in sputtered V_2O_5 thin films: structural and optical studies [J]. *Thin Solid Films*, 2002, 405(1-2):11-16.
 - [8] 吴广明,吴永刚,倪星元,等. 锂离子注入对 V_2O_5 薄膜光吸收的影响[J]. 光学学报,1999, 19(5): 640-646.
WU G M, WU Y G, NIE X Y, *et al.*. Effect of lithium intercalation on optical absorption of vanadium pentoxide thin films [J]. *Acta Optica Sinica*, 1999, 19(5):640-646. (in Chinese)
 - [9] 左杨平,卢文壮,张圣斌,等. 面向激光防护应用的金刚石/ V_2O_5 膜系设计与制备[J]. 红外与激光工程,2014, 30(5):1522-1526.
ZUO Y P, LU W ZH, ZHANG SH B, *et al.*. Design

- and fabrication of diamond/ V_2O_5 films in continuous laser protection [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2014, 30(5):1522-1526. (in Chinese)
- [10] 刘成有, 宁丹, B. P. Zhang, 等. ZnO 薄膜非线性光学特性的实验研究[J]. *光学精密工程*, 2005, 13(3):265-271
LIU CH Y, NING D, ZHANG B P, *et al.*. Study on nonlinear-optical properties of ZnO thin films [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2005, 13(3):265-271. (in Chinese)
- [11] de CASTRO S B, FERREIRA C L, de AVILLES R. Vanadium oxide thin films produced by magnetron sputtering from a V_2O_5 target at room temperature [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2013, 60:103-107.
- [12] 陈涛. 具有相变特性的氧化钒薄膜制备与光学特性研究[D]. 天津:天津大学, 2011:41-44.
CHEN T. *Study on Fabrication and Optical Property of VO_x Thin Films with Phase Transition Characteristic* [D]. Tianjin:Tianjin University, 2011:41-44. (in Chinese)
- [13] 王尧, 吴志明, 罗振飞, 等. 溅射时间对氧化钒薄膜光学特性的影响[J]. *电子器件*, 2011, 34(6):629-632.
WANG Y, WU ZH M, LUO ZH F, *et al.*. Effects of sputtering time on the optical properties of vanadium oxide thin films[J]. *Chinese Journal of Electron Devices*, 2011, 34(6):629-632. (in Chinese)
- [14] WU X CH, LAI F CH, LIN L M, *et al.*. Influence of thermal cycling on structural, optical and electrical properties of vanadium oxide thin films[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 255:2840-2844.
- [15] HO Y K, CHANG C C, WEI D H, *et al.*. Characterization of gasochromic vanadium oxides films by X-ray absorption spectroscopy [J]. *Thin Solid Films*, 2013, 544:461-465.
- [16] GHANASHYAM K M, BHATTACHARYA A K. Effect of thickness on the optical absorption edge of sputtered vanadium oxide films [J]. *Material Science & Engineering*, 1997, B49:166-171.
- [17] 刘凤举, 余志明, 陈爽, 等. 反应磁控溅射法制备氧化钒薄膜[J]. *稀有金属材料与工程*, 2008, 37(12):2221-2225.
LIU F J, YU ZH M, CHEN SH, *et al.*. Vanadium oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2008, 37(12):2221-2225. (in Chinese)
- [18] 李志林. 材料物理[M]. 北京:化学工业出版社, 2013:51-54.
LI ZH L. *Material Physics*[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2013:51-54. (in Chinese)
- [19] 张来明, 徐东东, 元凤杰, 等. CO_2 激光辐照氧化钒热像仪的实验[J]. *光学精密工程*, 2011, 19(2):348-353.
ZHANG L M, XU D D, QI F J, *et al.*. Experimental research on VO_2 thermal imager irradiated by CO_2 laser [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2011, 19(2):348-353. (in Chinese)
- [20] BEN-MESSAOUD T, LANDY G, GAIEPY J P, *et al.*. High contrast optical switching in vanadium dioxide thin films [J]. *Optics Communications*, 2008, 281:6024-6027.

作者简介:



张圣斌(1988—),男,山东莱芜人,博士研究生,2010年于南京航空航天大学获得硕士学位,主要从事连接技术、光学薄膜等方面的研究。E-mail: sweethenry@163.com



左敦稳(1962—),男,安徽庐江人,教授,博士生导师,主要从事切削加工、材料加工、超硬涂层与刀具等方面的研究。E-mail:imit505@nuaa.edu.cn

(版权所有 未经许可 不得转载)