

文章编号: 0253-2239(2010)05-1522-05

二氧化钒薄膜的变温红外光学特性研究

王海方¹ 李毅^{1,2} 俞晓静¹ 朱慧群^{1,3} 黄毅泽¹ 张虎¹ 张伟¹ 周晟¹

(¹ 上海理工大学光电信息与计算机工程学院, 上海 200093
² 上海市现代光学系统重点实验室, 上海 200093; ³ 五邑大学薄膜与纳米材料研究所, 广东 江门 529020)

摘要 基于二氧化钒在约 68 °C 出现的半导体到金属的可逆相变, 伴随着电学和光学特性的改变。因为相变机制的复杂性, 很难从理论上推导出相变前后光学常数随波长和温度变化的解析表达式。研究了二氧化钒薄膜的折射率和消光系数的色散规律, 借助于 Sellmeier 色散模型通过数值拟合, 得出了二氧化钒变温的光学常数色散表达式。通过薄膜矩阵理论计算, 获得了在不同温度和波长条件下的薄膜光学透射率和反射率。采用磁控溅射方法分别在玻璃、蓝宝石和二氧化硅衬底上制备了不同厚度的二氧化钒薄膜, 测量了这些薄膜的光学透射率和反射率, 结果表明, 实验曲线与计算模拟曲线符合得很好。

关键词 薄膜光学; 二氧化钒; 光学常数; 红外特性; 数值拟合

中图分类号 TB43; TN215 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20103005.1522

Study on Temperature Dependence of Infrared Optical Properties of Vanadium Dioxide Thin Film

Wang Haifang¹ Li Yi^{1,2} Yu Xiaojing¹ Zhu Huiqun^{1,3} Huang Yize¹
Zhang Hu¹ Zhang Wei¹ Zhou Sheng¹

¹ College of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China

² Shanghai Key Laboratory of Modern Optical System, Shanghai 200093, China

³ Institute of Thin Films and Nanomaterials, Wuyi University, Jiangmen, Guangdong 529020, China

Abstract Vanadium dioxide undergoes a reversible phase transition at approximately 68 °C, and it is accompanied with drastic changes in its electrical and optical properties. It is difficult to get the accurate analytic expression dependent on temperature and wavelength through theoretical derivation, because phase transition mechanism is complex. Dispersion theory for refractive index and extinction coefficient of the vanadium dioxide thin film is studied, and its temperature-dependence dispersion formula of optical constants is presented by numerical fitting with Sellmeier dispersion model. By film matrix theory, the optical transmittance and reflectivity at different temperatures and wavelengths are calculated. In the use of magnetron sputtering, vanadium dioxide thin films of different thicknesses are deposited on glass, sapphire and silicon dioxide substrates. The optical transmittance and reflectivity of the films are measured, and the experimental curve agrees well with that of simulation.

Key words thin film optics; vanadium dioxide; optical constants; infrared properties; numerical fitting

1 引 言

自 1958 年 Morin 发现氧化钒薄膜具有温度相

变特性以来, 世界各国的研究者进行了广泛的研究^[1]。二氧化钒(VO₂)薄膜相变温度为 68 °C, 并且

收稿日期: 2009-05-11; 收到修改稿日期: 2009-07-04

基金项目: 国家 863 计划(2006AA03Z348)、教育部科学技术研究重点项目(207033)、上海市科学技术委员会科技攻关计划项目(06DZ11415)和上海市教委重点项目(10ZZ94)资助课题。

作者简介: 王海方(1983—), 男, 硕士研究生, 主要从事光电材料和光电器件方面的研究。E-mail: jiangbaitian@163.com

导师简介: 李毅(1964—), 男, 博士, 教授, 主要从事光电材料、光电器件和微光机电系统等方面的研究。

E-mail: optolyelp@263.net

相变前后同时伴随着薄膜光学特性和电学特性的突变,同时上述两种状态是可逆转变的,且转变速度快,可达到纳秒量级^[2]。基于二氧化钒薄膜独特的电学和光学特性,二氧化钒薄膜应用广泛,包括红外测辐射热仪、光存储器件、光开关、可调反射镜和智能窗等^[3~5]。由于二氧化钒材料具有热致相变特性,它的光学常数随温度和波长的变化远远复杂于普通材料^[6],因此一直是人们研究的重点,其中光学常数随温度和波长变化的定量研究少有报导。

本文通过建立二氧化钒薄膜变温光学模型,对其光学常数进行数值模拟,给出了数值计算的表达式。采用磁控溅射方法在不同衬底材料上制备了不同厚度的二氧化钒薄膜,对这些薄膜的透射光谱和反射光谱进行了变温测量,并与计算模拟的数据进行比较,以验证理论计算与实验结果的一致性。

2 二氧化钒薄膜红外光学特性理论分析

2.1 薄膜光学常数的拟合

二氧化钒薄膜相变时的光学对比度主要来自材料光学常数的变化^[7]。因为相变的复杂性,很难理论推导出二氧化钒材料的折射率 n 和消光系数 k 随温度和波长的准确表达式。对于无定形介质和半导体薄膜都可采用 Sellmeier 色散模型来表征薄膜的物理特性^[8]。但无法从普通材料的色散曲线得到二氧化钒材料的色散曲线,为此针对它的热光效应可以通过修正 Sellmeier 方程来表征。在实验中,采用磁控溅射方法制备二氧化钒薄膜^[9],并在 700~

1700 nm 范围内通过椭圆偏振仪测定了二氧化钒在给定温度和波长下的折射率和消光系数。把实验测量的值与修正 Sellmeier 方程进行数值拟合^[10],以它的相关度为依据,得到了适用于二氧化钒材料的修正的 Sellmeier 方程表达式为

$$n(t, \lambda) = a_1 + a_2 \lambda + a_3 / \lambda + a_4 / \lambda^2 + a_5 (t - 20) + a_6 (t - 20)^2 + a_7 (t - 20)^3 + [a_8 (t - 20) + a_9 (t - 20)^2] / \lambda^2, \quad (1)$$

$$k(t, \lambda) = b_1 + b_2 / \lambda + b_3 / \lambda^2 + b_4 (t - 20)^2 + b_5 (t - 20)^3 + [b_6 (t - 20) + b_7 (t - 20)^2 + b_8 (t - 20)^3] / (\lambda - b_9)^2, \quad (2)$$

式中 n 和 k 分别为折射率和消光系数, λ 为波长, t 为温度, a_i 和 b_i 分别是拟合参数。经过数值拟合,得到的拟合参数如表 1 所示。并在 40 °C, 60 °C, 80 °C, 100 °C 和 120 °C 下绘制出折射率 n 和消光系数 k 的数值模拟和实测的曲线,如图 1 所示。

表 1 拟合参数

Table 1 Parameters of fitting

Parameters	Values	Parameters	Values
a_1	3.7792	b_1	-1.1721
a_2	4.7000×10^{-4}	b_2	3.1006×10^3
a_3	-2.8395×10^3	b_3	-1.3565×10^6
a_4	1.4403×10^6	b_4	9.5900×10^{-3}
a_5	2.0780×10^{-2}	b_5	-7.0000×10^{-5}
a_6	-6.5000×10^{-4}	b_6	-2.5960×10^6
a_7	3.2602×10^{-6}	b_7	-2.9428×10^6
a_8	-9.3733×10^3	b_8	2.0215×10^4
a_9	1.1154×10^2	b_9	-1.7108×10^5

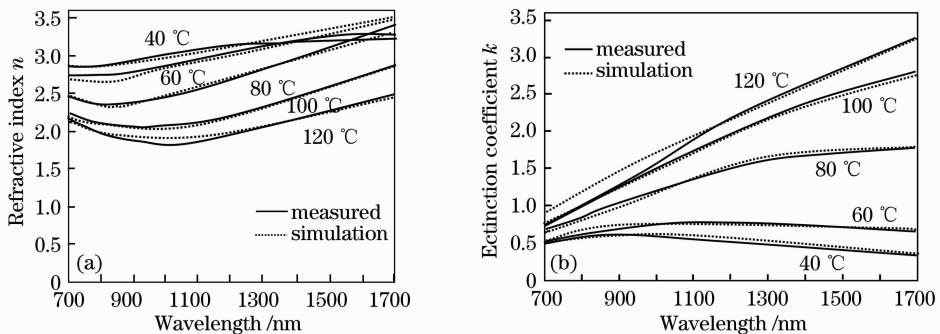


图 1 不同温度下(a)折射率和(b)消光系数的实测值和拟合值

Fig. 1 Measured curve and simulation curve of (a) refractive index and (b) extinction coefficient at different temperatures

采用 Origin 软件对上述数值进行拟合, n 值和 k 值的拟合度分别达到了 0.97 和 0.98(最高为 1)。但在图 1 中可以看出,在某些区域,光学常数的拟合值与实测值有偏差。这主要是因为在实际测量时,很难精确保证薄膜实际温度与控制温度完全一致,造成部分光学常数实测值的偏差;而且数据拟合本

身就有一定的误差,只有拟合项越多,拟合值才越接近实测值,但考虑到公式的复杂性,只选用了 9 个拟合参数。在更高精度的要求下,可以适当改变拟合参数的个数来提高精度。但由图中可以看出,拟合曲线已能很好地反映出光学常数随波长和温度的变化规律,具有一定的实用性和普适性。

2.2 薄膜光学透射率和反射率分析

使用薄膜特征矩阵理论研究二氧化钒薄膜的光

学透射和反射特性^[11,12]。可得二氧化钒膜层的透射率和反射率分别为

$$T_q = 4n_s \left/ \left[\left(\cos \delta_1 + n_s \cos \delta_1 + k \sin \delta_1 - \frac{n_s k \sin \delta_1}{n^2 + k^2} \right)^2 + \left(n \sin \delta_1 + \frac{n_s n \sin \delta_1}{n^2 + k^2} \right)^2 \right] \right., \quad (3)$$

$$R_q = \left[\left(\cos \delta_1 - n_s \cos \delta_1 + k \sin \delta_1 - \frac{n_s k \sin \delta_1}{n^2 + k^2} \right)^2 + \left(\frac{n_s n \sin \delta_1}{n^2 + k^2} - n \sin \delta_1 \right)^2 \right] \left/ \left[\left(\cos \delta_1 + n_s \cos \delta_1 + k \sin \delta_1 - \frac{n_s k \sin \delta_1}{n^2 + k^2} \right)^2 + \left(n \sin \delta_1 + \frac{n_s n \sin \delta_1}{n^2 + k^2} \right)^2 \right] \right., \quad (4)$$

把折射率 n 和消光系数 k 的(1)式和(2)式代入(3)式和(4)式中, d 为厚度, n_s 为衬底折射率通过计算可以得到不同温度和波长下的薄膜光学透射率和反射率。

3 实验制备

制备二氧化钒薄膜的方法很多,如溶胶-凝胶法,脉冲激光沉积,化学气相沉积,磁控溅射法等,各种不同方法和工艺所制备的薄膜性能存在一定差异^[13,14]。由于采用磁控溅射方法制备的二氧化钒薄膜比较致密,而且与衬底的附着力较好,工艺成本低^[15],为此选用 JC500-3/D 型镀膜机溅射制备钒金属薄膜,然后在 $350\text{ }^\circ\text{C} \sim 390\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下氧化合成二氧化钒薄膜。制备选用溅射的靶材是纯度为 99.99% 的金属钒,溅射前真空度小于 3.8×10^{-3} Pa,溅射时工作压强为 0.4 Pa,镀膜时衬底温度 $230\text{ }^\circ\text{C}$,偏压 400 V,偏流 0.85 A。氧化在通氧的退火炉中完成,热电偶和精密温度控制器用来监控氧化的温度,并保证其温度变化控制在 $\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内。实验中发现,当钒金属膜厚大于 50 nm,氧化过程中可观察到一系列膜层颜色的变化。当样品放置到退火炉热平板时,钒膜由银白色变成浅黄色,时间超过 1 min,颜色变成褐色。随后颜色分别为紫色、暗蓝色、蓝色、绿色和黄色。氧化时间达 20 min 时,膜层颜色又变成紫色。不同的氧化时间获得不同颜色的二氧化钒薄膜,200 nm 厚的钒金属膜氧化 45 min 后,从一些角度可看见膜层是透明的。经进一步氧化后,膜层变成褐色且不在变化。

采用上述工艺,在普通玻璃、蓝宝石和二氧化硅衬底上制备不同厚度的二氧化钒薄膜样品。为了验证该样品的成分,对样品进行 X 射线衍射分析(XRD)分析^[16],XRD 谱线结果如图 2 所示。从样品的 XRD 谱可以看出,它是由二氧化钒构成的多晶薄膜。同时对样品进行 X 射线光电子能谱(XPS)分析,结果如图 3 所示。也验证了所制备的薄膜为二氧化钒薄膜。

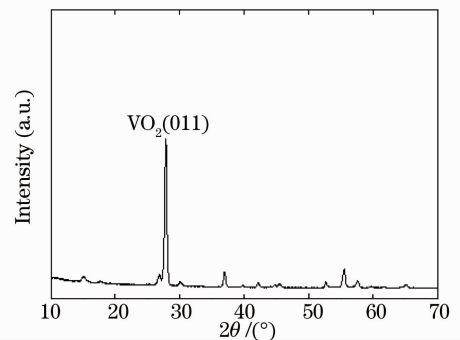


图 2 磁控溅射制备的氧化钒薄膜样品 XRD 谱
Fig. 2 XRD spectra of the VO_2 film fabricated by magnetron sputtering

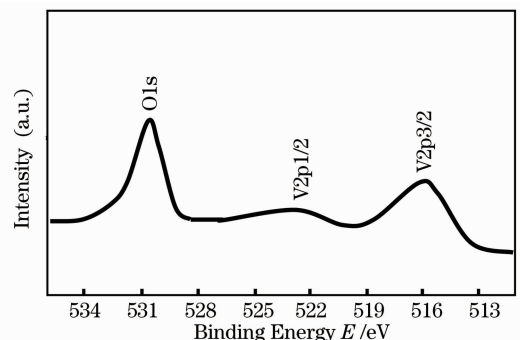


图 3 磁控溅射制备的二氧化钒薄膜样品 XPS 谱
Fig. 3 XPS spectra of the VO_2 film fabricated by magnetron sputtering

采用分光光度计(JASCO, Lamda-9)测量了样品在 $700 \sim 1700\text{ nm}$ 波长范围内,不同温度下($20\text{ }^\circ\text{C} \sim 120\text{ }^\circ\text{C}$)的透射率和反射率^[17]。通过准确控制磁控溅射的工艺参数和退火温度等条件,所制备的二氧化钒薄膜经过 XRD 和 XPS 测量,确认是纯净的二氧化钒薄膜。在多次反复的变温光学测量中,在 $20\text{ }^\circ\text{C} \sim 120\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内,未发现有其他价态的钒氧化物存在。

4 二氧化钒薄膜变温光学特性计算

基于上述光学特性理论模型,采用(1)式和(2)

式给出的二氧化钒薄膜的折射率和消光系数, 分别计算模拟出在波长范围为 700~1700 nm 内, 以玻璃作为衬底, 膜层厚度为 200 nm 的二氧化钒薄膜的透射率, 并与实验结果进行了对比。在 30 °C 和 90 °C 情况下, 图 4 中的虚线 1 给出了利用光学常数的拟合值所进行的薄膜透射率计算模拟结果, 图 3 中的虚线 2 是在椭偏仪测得光学常数的基础上计算模拟的透射率, 与图 4 中的实线给出的实验测量结果作了比较, 表明模拟结果与测量结果较为吻合。

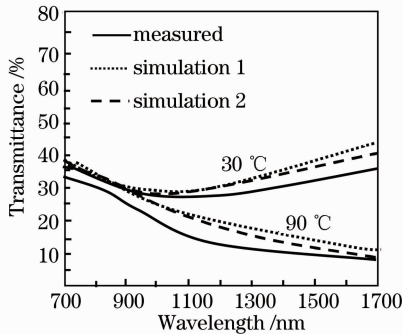


图 4 玻璃衬底上二氧化钒薄膜分别在 30 °C 和 90 °C 的透射率光谱

Fig. 4 Optical transmittance spectra of VO₂ film on glass substrate at 30 °C and 90 °C respectively

在低温(30 °C)和高温(90 °C)下, 图 5 和图 6 分别给出了以二氧化硅、蓝宝石作为衬底材料, 薄膜厚度分别为 50 nm 和 200 nm 的二氧化钒薄膜的反射率和透射率的计算模拟和实验结果。虚线 1 为利用光学常数的拟合值所进行的薄膜反射率和透射率计算模拟结果, 虚线 2 是在椭偏仪测得光学常数的基础上计算模拟的反射率和透射率结果, 实线为实验测量结果。

由图 5 和图 6 可以看出, 透射率和反射率三条曲线之间存在一定的差异。不难发现, 在椭偏仪测

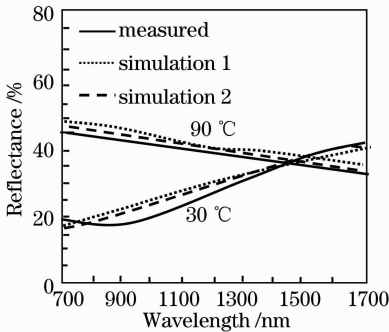


图 5 二氧化硅衬底上二氧化钒薄膜分别在 30 °C 和 90 °C 时的反射率曲线

Fig. 5 Optical reflectance spectra of VO₂ film on SiO₂ substrate at 30 °C and 90 °C respectively

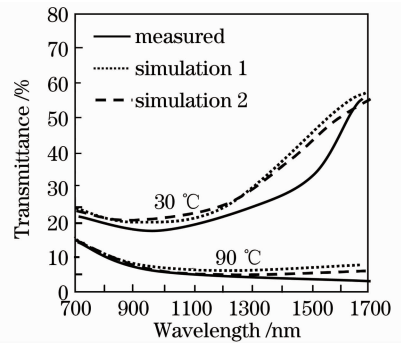


图 6 蓝宝石衬底上二氧化钒薄膜透射率曲线

Fig. 6 Optical transmittance spectra of VO₂ film on sapphire substrate respectively

得光学常数的基础上, 计算的模拟结果与实际测量结果较为接近, 利用光学常数的拟合值计算模拟的曲线与实际测量曲线, 两者相差稍大, 这主要来自光学常数拟合值和实测值的差异。

5 结 论

文献所报导的二氧化钒薄膜光学特性具有一定的差异, 这主要归纳为: 二氧化钒的热光效应与波长有关, 在可见光和近红外范围内, 这种效应不太明显, 但在红外区域则非常明显; 二氧化钒光学特性对二氧化钒薄膜的化学配比和表面微结构较敏感, 不同方法或不同工艺参数制备的薄膜, 将会导致光学特性存在差异。为了研究二氧化钒薄膜的变温红外光学特性, 利用修正的 Sellmeier 色散模型, 获得了二氧化钒薄膜折射率和消光系数随温度和波长变化的数值表达式。基于多层薄膜特征矩阵理论, 计算了不同温度和波长情况下二氧化钒薄膜的透射率和反射率。在不同衬底上制备了二氧化钒薄膜, 并测量了不同温度和波长的透射率和反射率。实验结果与模拟结果的对比表明, 两者较为一致, 说明了修正的 Sellmeier 色散模型和计算模拟的有效性, 验证了变温红外光学模型对不同衬底材料的二氧化钒薄膜也同样适用。

参 考 文 献

- 1 F. J. Morin. Oxide which show a metal-to-insulator at the neel temperature[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1959, **3**(1): 34~36
- 2 Caihua Huang, Yiyu Xue, Zhilin Xia *et al.*. Damage induced by femtosecond laser in optical dielectric films[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2009, **7**(1): 49~51
- 3 Zha Zizong, Wang Qi, Li Xuechun *et al.*. Experimental study of response properties of VO₂ films to TEA CO₂ laser[J]. *Acta Optica Sinica*, 1996, **16**(8): 1173~1176
- 查子忠, 王 骥, 李学春 等. VO₂ 薄膜对 TEACO₂ 激光响应特性的实验研究[J]. *光学学报*, 1996, **16**(8): 1173~1176
- 4 J. Nag, R. F. Jr. Haglund. Synthesis of vanadium dioxide thin

- films and nanoparticles[J]. *J. Phys. Condens. Matter*, 2008, **20**: 1~16
- 5 J. Y. Suh, E. U. Donev, Z. Lopez *et al.*. Modulated optical transmission of subwavelength hole arrays in metal-VO₂ films[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(13): 133115~133117
- 6 N. Mlyuka, R. Kivaisi. Correlation between optical, electrical and structural properties of vanadium dioxide thin films[J]. *J. Materials Science*, 2006, **41**(17): 5619~5624
- 7 J. Y. Suh, R. Lopez, L. C. Feldman *et al.*. Semiconductor to metal phase transition in the nucleation and growth of VO₂ nanoparticles and thin films[J]. *Appl. Phys.*, 2004, **96**(2): 1209~1213
- 8 M. Daimon, A. Masumura. High-accuracy measurements of the refractive index and its temperature coefficient of calcium fluoride in a wide wavelength range from 138 to 2326 nm[J]. *Appl. Opt.*, 2002, **41**(25): 5275~5281
- 9 Yi Li, Xinjian Yi, Tianxu Zhang. Nanostructure and thermal-optical properties of vanadium dioxide thin films [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2005, **3**(12): 719~721
- 10 Wang Yanzhi, Zhang Weili, Fan Zhengxiu *et al.*. Analysis for accurately fitting the refractive index of SiO₂ thin film[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(5): 760~763
王胭脂, 张伟丽, 范正修等. SiO₂ 薄膜折射率的准确拟合分析[J]. *中国激光*, 2008, **35**(5): 760~763
- 11 Wang Mingli, Fang Zhengxiu, Gong Hui. Phase variation and characterization of the optical coatings[J]. *Acta Optica Sinica*, 1997, **17**(11): 1559~1562
王明利, 范正修, 龚 辉. 光学薄膜的相位变化与特点[J]. *光学学报*, 1997, **17**(11): 1559~1562
- 12 Wang Wenliang, Xiong Shengming. Multiobjective optimization approach of optical thin film design[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(10): 2026~2030
王文梁, 熊胜明. 光学薄膜自动设计的多目标优化方法[J]. *光学学报*, 2008, **28**(10): 2026~2030
- 13 M. H. Lee, J. S. Cho. Better thermochromic glazing of windows with anti-reflection coating[J]. *Thin Solid Films*, 2004, **365**(1): 5~6
- 14 Liu Zhonghua, He Jie, Meng Qingkai *et al.*. Effect of vacuum on preparation and optical and electrical properties of VO₂ (B) film [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(9): 1370~1374
刘中华, 何 捷, 孟庆凯等. 真空度对 VO₂(B)型薄膜制备及光电特性的影响[J]. *中国激光*, 2008, **35**(9): 1370~1374
- 15 P. Jin, M. Tazawa, K. Yoshimura *et al.*. Epitaxial growth of W-doped VO₂/V₂O₃ multilayer on α -Al₂O₃ (110) by reactive magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2000, **375**(2): 128~131
- 16 Shen Nan, Li Yi, Yi Xinjian. Preparation of VO₂ films with nanostructure and improvement on its visible transmittance[J]. *J. Infrared Millim. Waves*, 2006, **25**(3): 199~202
沈 楠, 李 毅, 易新建. 纳米 VO₂ 薄膜的制备及其可见光透射率的改善[J]. *红外与毫米波学报*, 2006, **25**(3): 199~202
- 17 Chen Xiaojing, Wu Di, Yu Jiajia *et al.*. A new choice method of characteristic wavelength of visible/near infrared spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(11): 2153~2158
陈孝敬, 吴 迪, 虞佳佳等. 一种用于可见近红外光谱特征波长选择的新方法[J]. *光学学报*, 2008, **28**(11): 2153~2158