

文章编号:1004-4213(2010)06-1120-5

二氧化钒纳米点阵红外光学特性研究*

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

(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:针对二氧化钒纳米点阵从半导体到金属的可逆相变, 考虑到点阵中各个点之间散射光的交互作用, 基于 VO₂ 在不同温度和波长下的折射率和消光系数, 以及小颗粒的吸收和散射特性, 建立了 VO₂ 纳米颗粒的数学模型, 研究了 VO₂ 纳米颗粒的相变光学特性. 结果表明, 随着波长变化, 吸收截面相对散射截面占主导, 金属相在 980 nm 附近出现吸收峰值; 随着温度变化, 可见光区域的消光系数变化较小, 而红外区域较大, 其中在近红外区域的消光系数变化最大. 在纳米点阵中, 消光截面随着颗粒间距变化, 当颗粒间距增大时, 消光峰值出现红移, 且峰值大小也会随之增大; 当间距超过一定数值后, 峰值反而会逐渐减小. 采用多孔氧化铝掩模的方法, 通过磁控反应溅射制备 VO₂ 纳米点阵, 测试结果表明其透过率比薄膜的透过率高.

关键词:二氧化钒; 纳米颗粒; 纳米点阵; 散射截面; 吸收截面

中图分类号: TN43; TN213

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20103906.1120

0 引言

本世纪新经济的主要推动力是卓越的技术, 其中之一就是纳米技术^[1]. 纳米材料^[2-3]作为纳米技术发展的基础, 正受到越来越多研究者的关注. 纳米材料以其奇异的光电、热学、化学活性等特性, 在各个领域都成为具有发展前途的材料. VO₂ 在 68℃ 时发生半导体到金属的可逆相变, 其结构由低温时的单斜晶系结构转变到高温时的四方晶系结构. 伴随着结构的变化, 材料的电阻率、磁化率、光透过率和反射率等发生突变, 因此在光电器件和智能窗领域有广泛的应用前景. 随着制备工艺^[4]的改进, VO₂ 颗粒的大小可以达到纳米数量级, 其相变温度、材料表面致密性等得到显著的改善, 相关材料的光电特性和制备方法正日益受到人们的重视^[5].

把金属或半导体纳米结构用于周期阵列的材料, 具有潜在的应用价值. 该纳米结构周期阵列, 结合了纳米材料特性和阵列周期性的特点, 其中包括光学共振的尺寸效应和形状效应偏移, 以及二维金属纳米颗粒阵列的近场和远场耦合等特性^[6]. VO₂

纳米颗粒因其几何排列而产生光交互作用. 纳米颗粒的光交互作用决定了几何排列的整体散射特性和这种材料在金属和半导体状态的不同光学特性. 当 VO₂ 纳米点阵处于金属状态时, 其表面会出现等离子体共振现象^[7]. 表面等离子体共振是一种物理光学现象, 是相关自由电子的集体振荡, 形成沿着介质表面的电荷密度波^[8]. 该波在一定条件下与入射光波发生耦合, 即产生共振.

本文考虑了纳米点阵各个点之间的散射光的交互作用, 当其点阵周期满足一定条件时将产生散射相干, 最终导致光学特性的改变. 基于二氧化钒在不同温度和波长下的折射率和消光系数, 建立了 VO₂ 纳米颗粒的数学模型, 并且通过离散偶极子近似, 着重研究了 VO₂ 纳米点阵的光学特性. 利用多孔氧化铝模板和磁控反应溅射制备 VO₂ 纳米点阵, 给出了 VO₂ 纳米点阵和相同厚度的 VO₂ 薄膜在半导体和金属相时的透过率随波长的变化曲线.

1 理论模型与分析

薄膜材料的光学性质用复折射率 $N(N = n + ik)$ 和复介电函数 $\epsilon_1(\epsilon_1 = \epsilon' + i\epsilon'')$ 表示, N 和 ϵ_1 的关系满足 $N = \epsilon_1^{1/2}$. 复折射率的实部通常与色散有关, 而虚部是使电磁波衰减的部分. VO₂ 介电函数和折射率的实部与虚部可以通过下列方程相联系

$$\epsilon' = n^2 - k^2, \epsilon'' = 2nk \quad (1)$$

考虑一个放在任意媒介中的均匀、各向同性的

* 国家高技术研究发展计划专题课题(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)和上海市教委科学技术研究重点项目(06ZZ32)资助

Tel: 021-55271067 Email: yuxiaojing52@hotmail.com

收稿日期: 2009-07-11

修回日期: 2009-09-02

球形颗粒^[9],其半径为 a ,颗粒和周围媒介的介电常量分别为 ϵ_1 和 ϵ_m ,媒介中有一均匀的静电场, $\mathbf{E}_0 = E_0 \mathbf{e}_z$ (\mathbf{e}_z 为单位向量),如图 1. 如果球体和媒介的介电常量不同,则在球体表面会产生电荷,最初的匀强电场将被引入的球体所干扰. 而在离球体很远的地方,电场是未受扰乱的外加电场区域.

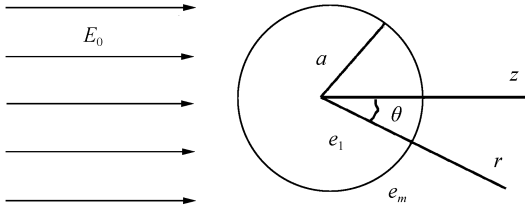


图 1 位于均匀静电场中的球体

Fig. 1 Sphere in a uniform static electric field

球体内外的电场分别为 \mathbf{E}_1 和 \mathbf{E}_2 ,则不难得到相应的电势

$$\varphi_1 = -\frac{3\epsilon_m}{\epsilon_1 + 2\epsilon_m} E_0 r \cos \theta \quad (2)$$

$$\varphi_2 = -E_0 r \cos \theta + a^3 E_0 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_m}{\epsilon_1 + 2\epsilon_m} \frac{\cos \theta}{r^2} \quad (3)$$

对于两个点电荷 q 和 $-q$,它们分隔距离为 d ,电荷的这种结构称为一偶极距为 $\mathbf{p} = p\mathbf{e}_z$ 的偶极子,其中 $p = qd$. 如果将电荷置于一介电常量为 ϵ_m 的均匀介质中,偶极子在任何一点 P 的电势 φ 为

$$\varphi = \frac{q}{4\pi\epsilon_m} \left(\frac{1}{r_+} - \frac{1}{r_-} \right) \quad (4)$$

$$r_+ = r \left(1 - \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{e}_z}{r} d + \frac{d^2}{4r^2} \right)^{1/2} \quad (5)$$

$$r_- = r \left(1 + \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{e}_z}{r} d + \frac{d^2}{4r^2} \right)^{1/2}$$

如果让 d 接近为零,则 qd 乘积为常量,我们得到一理想偶极子的电压为

$$\varphi = \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{4\pi\epsilon_m r^3} = \frac{p \cos \theta}{4\pi\epsilon_m r^2} \quad (6)$$

从式(2)、式(3)和式(6)不难得出球体外的电场与外加电场重合,且在原点理想偶极子的场具有偶极距为

$$\mathbf{p} = 4\pi\epsilon_m a^3 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_m}{\epsilon_1 + 2\epsilon_m} \mathbf{E}_0 \quad (7)$$

因此,外加电场引起偶极距正比于场强,球体的极化可以用下式定义的极化率来表示

$$\mathbf{p} = \epsilon_m \alpha \mathbf{E}_0 \quad (8)$$

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_m}{\epsilon_1 + 2\epsilon_m} \quad (9)$$

上述分析受到球体对外加均匀静电场响应的限制,但所研究的对象是平面波的散射问题. 球体在静电场相当于一个理想偶极子,用偶极距为 $\epsilon_m \alpha \mathbf{E}_0$ 的理想偶极子来替代球体,以实现相关特性的计算.

M 为媒介的折射率,若所用媒介的介电函数为实数,即 $M = \sqrt{\epsilon_m}$,尺寸参量 $x = ka = \frac{2\pi Ma}{\lambda} =$

$\frac{2\pi \sqrt{\epsilon_m} a}{\lambda}$,则可得到散射和吸收截面为

$$C_{\text{sca}} = \frac{128\pi^5 a^6 \epsilon_m^2}{3\lambda^4} \left| \frac{\epsilon_1 - \epsilon_m}{\epsilon_1 + 2\epsilon_m} \right|^2 \quad (10)$$

$$C_{\text{abs}} = \frac{8\pi^2 a^3 \sqrt{\epsilon_m}}{\lambda} \text{Im} \left\{ \frac{\epsilon_1 - \epsilon_m}{\epsilon_1 + 2\epsilon_m} \right\} \quad (11)$$

当 VO_2 纳米颗粒在基底上排列成阵列时,其光照后的极化率会受周围极化颗粒的影响. 在纳米点阵中,每个颗粒上的局部场 $\mathbf{E}_{\text{loc}}(\mathbf{r}_i)$ (\mathbf{r}_i 是第 i 颗粒的位置向量)是入射场 $\mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r}_i)$ 的总和,而且由剩余颗粒引起的场可以写为^[10]

$$\mathbf{E}_{\text{loc}}(\mathbf{r}_i) = \mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i \neq j} \frac{e^{ikr_{ij}}}{r_{ij}^3} [k^2 \mathbf{r}_{ij} \times (\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{P}_j) + \frac{1 - ikr_{ij}}{r_{ij}^2} \times \{r_{ij}^2 \mathbf{P}_j - 3\mathbf{r}_{ij} (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{P}_j)\}] \quad (12)$$

式中 \mathbf{r}_{ij} 是第 i 和第 j 颗粒间的不同位置向量,即 $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$. 假设每个颗粒的局部场相同,则点阵常量为 L (两颗粒间距)、颗粒半径为 a 的阵列,受入射光照射时,其有效极化率为

$$\alpha_{\text{eff}} = \frac{\epsilon_m \alpha}{1 - \epsilon_m \alpha U} \quad (13)$$

$$U = \sum_{i \neq j} \left[\frac{k^2 \sin^2 \theta_{ij}}{r_{ij}} - \frac{ik(3\cos^2 \theta_{ij} - 1)}{r_{ij}^2} + \frac{(3\cos^2 \theta_{ij} - 1)}{r_{ij}^3} \right] e^{ikr_{ij}} \quad (14)$$

式中 θ_{ij} 是 \mathbf{r}_{ij} 与入射光间的夹角. 用有效极化率替代颗粒的极化率则能够计算纳米点阵的散射和吸收截面,最终获得消光系数等光学特性.

2 结果与讨论

为了研究 VO_2 纳米颗粒的相变光学特性,在实验中采用磁控反应溅射方法制备二氧化钒薄膜,并在 $400 \sim 1700 \text{ nm}$ 范围内通过椭偏仪测定了 VO_2 在给定波长和温度下的折射率和消光系数. 图 2 和图 3 分别给出了实验测得的消光系数 k 和折射率 n 随温度和波长变化的关系曲线. 可以看出,在红外光谱范围,消光系数 k 随温度的变化较大,折射率 n 则随温度的变化相对较小.

在相变的过程中,随着温度和入射光波长的不同, VO_2 纳米颗粒的折射率也会有相应的变化. 为此,在本文的计算中考虑了折射率随温度和波长的变化特性. 图 4 为吸收和散射截面随波长变化的关系曲线. 从图中可以看出,随着波长的变化,散射截面变化不大,而吸收截面占主导地位. 对于颗粒半径

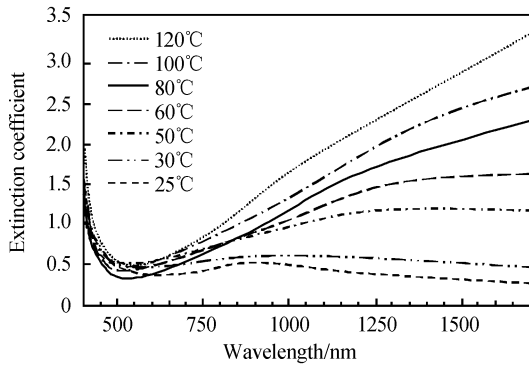


图2 在 25°C 到 120°C 不同温度下消光系数随波长的变化
Fig. 2 Extinction coefficient changes with wavelength at various temperatures between 25°C and 120°C

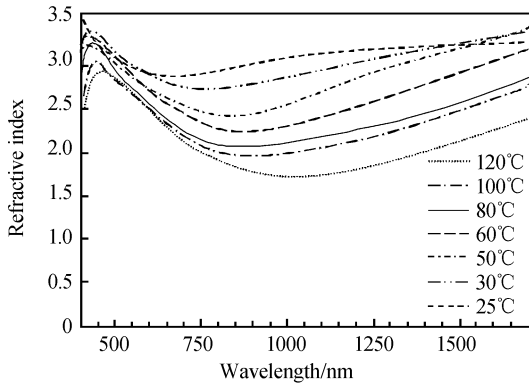


图3 在 25°C 到 120°C 不同温度下折射率随波长的变化
Fig. 3 Refractive index changes with wavelength at various temperatures between 25°C and 120°C

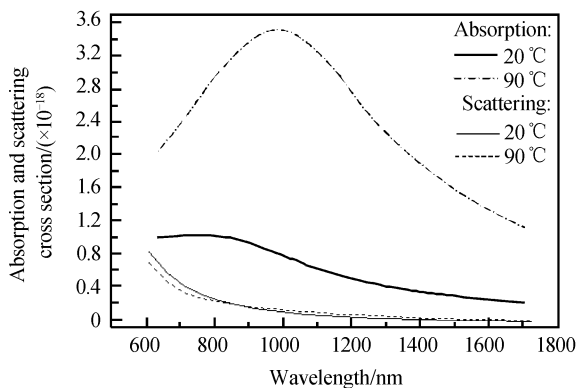


图4 计算的 VO₂ 纳米颗粒吸收和散射截面光谱曲线
Fig. 4 Calculated spectral dependences of the absorption cross section and scattering cross section of VO₂ nanoparticles

相对波长很小的情况下,吸收系数与波长倒数成正比,散射系数与波长倒数的四次方成正比^[9],因此纳米颗粒的散射截面相对于吸收截面小,且半导体相和金属相的散射截面之比接近 1. 吸收截面在高温时明显比在低温时的大,并且由于局域表面等离子体共振,金属-半导体相变过程中,纳米颗粒吸收截面的调制在波长 700~1200nm 显著增加. 等离子体共振的最大值出现在 $\lambda \approx 980$ nm, 这个特征源于表面等离子体的共振条件: $(\epsilon' + 2\epsilon_m)^2 + (\epsilon'')^2 = \epsilon_{\min}^{[11]}$. 因此,在波长范围 700~1200 nm 内,对入射

光波的响应主要来自纳米颗粒在半导体-金属相变中吸收的变化^[12].

在温度变化时,不同波长的消光系数有很大的差别,如图 5 所示的在升温过程中消光系数随温度变化的曲线. 在可见光区域,消光系数随温度的变化不大;而在近红外区域,消光系数随温度的变化非常显著. 从图 4 中可以看出,从低温到高温的变温过程中,波长在 980 nm 处的吸收和散射截面之和变化最大. 因此,图 5 给出的消光系数在 980 nm 时随温度的变化最为明显. 研究表明,在颗粒半径增大的过程中,VO₂ 纳米颗粒的散射截面逐渐增大,而且金属相的变化比半导体相的变化小,如图 6. 等离子体共振波长随着颗粒半径增大发生蓝移,但是这种现象在颗粒半径很小时不存在. 这是由于当颗粒的半径较大时 ($a \geq 50$ nm), 散射占主导;而颗粒半径很小时 ($a < 10$ nm) 吸收占主导^[13].

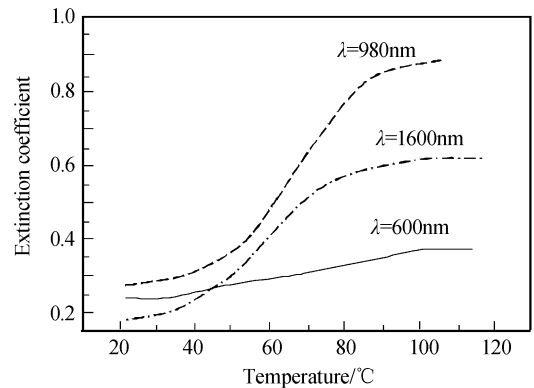


图5 升温过程中消光系数随温度变化
Fig. 5 Extinction coefficient changes with temperature during heating

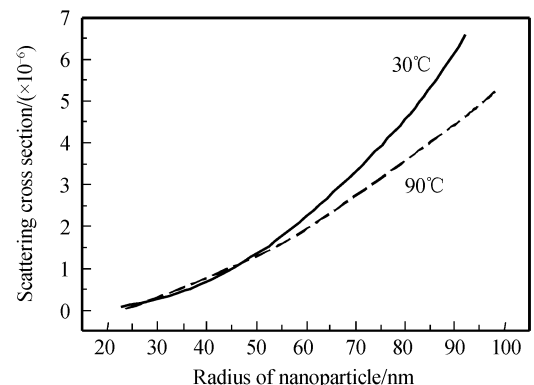


图6 散射截面随纳米颗粒半径的变化
Fig. 6 Scattering cross section changes with the radius of nanoparticle

在纳米点阵中,除了考虑纳米颗粒在光照下的极化外,偶极子间的耦合影响不能忽视. 研究中发现,纳米点阵的形状和颗粒间距^[14]对其光学特性具有明显依赖关系. 对于一定形状的纳米点阵,随着点阵常量的增加,其消光截面的峰值位置产生红移现象,而峰值大小存在增大的趋势(如图 7). 但是,当

点阵常量的增加超过一定数值时,其消光截面的峰值大小反而呈现减小的趋势,这可归结为散射相干以及纳米颗粒的尺寸效应,因为相邻两颗粒的散射光在满足相干条件的情况下,其产生散射相干,即消光截面出现最大值.而随着颗粒间距大于相干条件,其相邻颗粒间散射光的影响逐渐减小,则消光截面也就会出现减小的趋势.

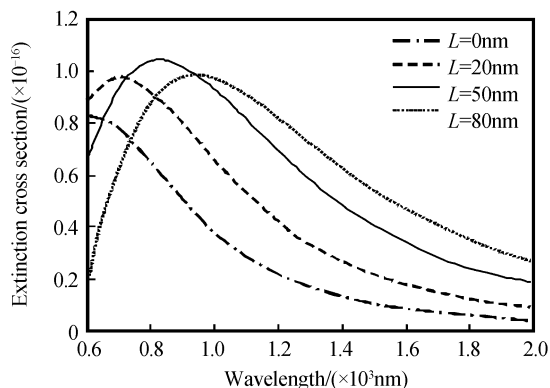


图7 计算的VO₂纳米点阵在常温下消光截面随波长的变化情况,颗粒半径为50 nm

Fig. 7 Calculated extinction cross section depends on the wavelength of VO₂ nano-array at room temperature. The radius of the particle is 50 nm

VO₂薄膜和纳米颗粒都遵循相似的结晶过程,但是自由纳米颗粒具有明显的尺寸效应.VO₂的相变温度和颗粒尺寸间有如下显著的关系:随着颗粒尺寸的减小,在加热时有较高的转变温度,而在冷却时却有较低转变温度,这导致当颗粒变得很小时,热滞宽度将增加.已有分析指出,对于任何给定温度,小的VO₂颗粒具有转换相的可能性,且依赖于缺陷的有效性.假设这些缺陷随机分布在那些自由能足够低的地方,则能在相应的相内结晶成新的相^[15].

目前,关于VO₂纳米材料的制备工艺有很多,比如溶胶-凝胶法、脉冲激光沉积法、溅射法等,我们采用多孔氧化铝作为模板,通过磁控反应溅射法制备具有独特、规则有序的VO₂纳米点阵列.多孔氧化铝模板通过电化学腐蚀高纯铝片制得,该模板的制备方法相对简单,成本低廉.此外,通过改变电化学氧化腐蚀的反应条件,可以控制纳米孔的间距和孔大小,即得到不同大小和间距的点阵.实验制备了大小为100 nm、间距为100 nm的纳米点阵,测试了其透过率随波长的变化,并且与具有相同厚度的VO₂薄膜的透过率做了比较(见图8).可以看出与VO₂薄膜的透过率相比,纳米点阵的透过率有提高,这是因为在点阵中有散射光及其相互作用的影响,但相同体积的点阵中VO₂所占比例小,对光的吸收也减少.从图4中可以得知,VO₂颗粒对光的

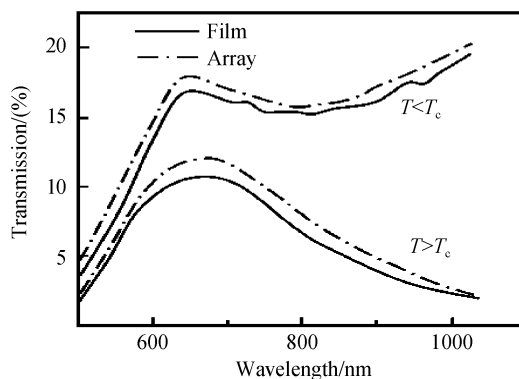


图8 VO₂纳米点阵和相同厚度的VO₂薄膜在半导体和金属相时的透过率随波长的变化曲线

Fig. 8 Experimental spectra of transmission through VO₂ nano-array and plain VO₂ film under semiconductor and metal phase, respectively

吸收比散射大,且在金属相时吸收占绝对主导.

3 结论

基于小颗粒的吸收和散射特性所建立的数学模型,结合VO₂复折射率随温度和波长变化的色散特性,分析计算了VO₂纳米点阵的光学特性.结果表明,在不同的波长处,VO₂纳米点阵的吸收截面相对散射截面大,并且VO₂的金属相在波长980 nm附近出现吸收峰值,这可归结于VO₂纳米颗粒在金属相时的等离子体共振.在不同的温度下,可见光区域的消光系数相对较小,而在红外区域消光系数相对较大,并且在近红外区域的消光系数变化最大,这与VO₂的半导体-金属相变时的近红外透过率突变相对应.而纳米点阵的研究发现,点阵中不同的颗粒形状和间距明显影响消光截面的峰值位置 and 大小.通过磁控反应溅射结合多孔氧化铝模板制备的VO₂纳米点阵,其透过率与薄膜相比有提高.

参考文献

- [1] ZHOU Guo-rui, FENG Guo-ying, YANG Hao, *et al.* The coupling efficiency between two bending nanofibers[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, **38**(7):1767-1770.
周国瑞,冯国英,杨浩,等.弯曲纳米光纤的耦合问题研究[J]. *光子学报*, 2009, **38**(7):1767-1770.
- [2] SI Min-zhen, FANG Yan, DONG Gang, *et al.* Research on Nano-silver colloids prepared by microwave synthesis method and its SERS activity[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(5): 1034-1037.
司民真,方炎,董刚,等.微波加热法快速制备纳米银及其SERS活性研究[J]. *光子学报*, 2008, **37**(5):1034-1037.
- [3] FU Yao, CAO Wang-he. Study on UV photoelectric properties of nanocrystalline TiO₂: Zn film electrodes [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(8):1187-1190.
付姚,曹望和.纳米TiO₂: Zn薄膜电极紫外光电特性研究[J]. *光子学报*, 2006, **35**(8):1187-1190.
- [4] LIU Jin-cheng, LU Jian-ye, TIAN Xue-song, *et al.* The study of optimizing parameters in preparing VO₂ films by magnetron sputtered method[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(1):65-67.

- 刘金城,鲁建业,田雪松,等.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] LI Yi, YI Xin-jian, ZHANG Tian-xu. Nanostructure and thermal-optical properties of vanadium dioxide thin films[J]. *Chinese Optics Letters*, 2005, **3**(12):719-721.
- [6] LOPEZ R, FELDMAN L C, HAGLUND R F. Size-dependent optical properties of VO₂ nanoparticle arrays[J]. *Phys Rev Lett*, 2004, **93**(17):177403-1-4.
- [7] LOPEZ R, SUH J Y, FELDMAN L C, *et al.* Ion beam lithographic fabrication of ordered VO₂ nanoparticle arrays[J]. *Materials Research Society*, 2004, **820**:R1. 5. 1-1. 5. 6.
- [8] HONG X, KAO F. Microsurface plasmon resonance biosensing based on gold-nanoparticle film[J]. *Appl Opt*, 2004, **43**(14):2868-2873.
- [9] BOHREN C F, HUFFMAN D E. Absorption and scattering of light by small particles [M]. New York:Wiley, 1983.
- [10] JACKSON J D. Classical electrodynamics[M]. 3rd ed. New York:Wiley, 1999.
- [11] LOPEZ R, HAYNES T E, BOATNER L A, *et al.* Temperature-controlled surface plasmon resonance in VO₂ nanorods[J]. *Opt Lett*, 2002, **27**(15):1327-1329.
- [12] SIDOROV A I, VINOGRADOVA O P, KHRUSHCHEVA T A, *et al.* Optical properties of vanadium dioxide nanoparticles in nanoporous glasses[J]. *Optical Society of America*, 2008, **75**(1):33-37.
- [13] BISWAS A, AKTAS O C, KANZOW J, *et al.* Polymer-metal optical nanocomposites with tunable particle plasmon resonance prepared by vapor phase co-deposition[J]. *Mater Lett*, 2004, **58**(9):1530-1534.
- [14] ZHAO L, KELLY K L, SCHATZ G C. The extinction spectra of silver nanoparticle arrays; influence of array structure on plasmon resonance wavelength and width[J]. *J Phys Chem B*, 2003, **107**(30):7343-7350.
- [15] LOPEZ R, HAYNES T E, BOATNER L A, *et al.* Size effects in the structural phase transition of VO₂ nanoparticles[J]. *Phys Rev B*, 2002, **65**(22):4113-4117.

Infrared Optical Properties of VO₂ Nano-array

YU Xiao-jing¹, LI Yi^{1,2}, WANG Hai-fang¹, HUANG Yi-ze¹, ZHANG Hu¹, ZHANG Wei¹, ZHU Hui-qun^{1,3}

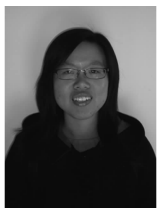
(1 School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

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

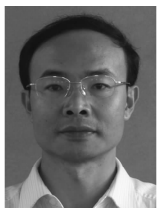
(3 Wuyi University, Institute of Thin Films and Nonamaterials, Jiangmen Guangdong 529020, China)

Abstract: The interaction of scattering light between nanoparticles in nano-array is considered in its phase transition from semiconductor to metal. The mathematical model of vanadium dioxide nanoparticle is established based on the absorption and scattering properties of small particles, and the property of complex refractive changing with the various different temperature and wavelength. The results show that the main contribution to the optical response with wavelength is absorption cross section in the infrared, and the absorption peak of metal phase is near 980 nm. The change of extinction coefficient is larger in the infrared region than in the visible region. The study indicated that the extinction cross section of nano-array is depended on the distance between particles. When the distance between particles increases, the peak position of extinction cross section appears red-shift and the peak value of extinction cross section increases. However, when the distance is more than a certain value, the peak will decrease. The vanadium dioxide nano-array is prepared by magnetic reactive sputtering with the mask of porous alumina. The measurement results show that the transmittance of nano-array is higher than the transmittance of vanadium dioxide film.

Key words: Vanadium dioxide; Nanoparticle; Nano-array; Scattering cross section; Absorption cross section



YU Xiao-jing was born in 1985. Now she is studying for the M. S. degree, and her research interests focus on the optoelectronic components, optoelectronic materials and optical communication devices.



LI Yi was born in 1964. He received the Ph. D. degree from Huazhong University of Science and Technology. Now he is a professor and Doctoral Supervisor, and his research interests focus on optoelectronic materials, optoelectronic devices, optoelectronic modules and systems.