

VO₂ 薄膜 Vis-NIR 及 NIR-MIR 椭圆偏振光谱分析

王盼盼 章俞之 彭明栋 张云龙 吴岭南 曹韞真 宋力昕

Spectroscopic ellipsometry analysis of vanadium oxide film in Vis-NIR and NIR-MIR

Wang Pan-Pan Zhang Yu-Zhi Peng Ming-Dong Zhang Yun-Long Wu Ling-Nan Cao Yun-Zhen
Song Li-Xin

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 65, 127201 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.127201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.127201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I12>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

聚酰亚胺柔性基底上磁控溅射金属铜膜的电学性能研究

[Study on electrical performance of metal copper films deposited by magnetron sputtering on polyimide flexible substrates](#)

物理学报.2014, 63(13): 138101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.138101>

外加磁场对射频磁控溅射制备铝掺杂氧化锌薄膜影响的研究

[Influence of external magnetic field on properties of aluminum-doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering](#)

物理学报.2014, 63(9): 098103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.098103>

沉积温度对钛硅共掺杂类金刚石薄膜生长、结构和力学性能的影响

[Effect of deposition temperature on growth, structure and mechanical properties of diamond-like carbon films co-doped by titanium and silicon](#)

物理学报.2014, 63(2): 028104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.028104>

外加磁场对磁控溅射制备氮化硅陷光薄膜的影响

[Influence of applied magnetic field on properties of silicon nitride thin film with light trapping structure prepared by R.F. magnetron sputtering](#)

物理学报.2013, 62(11): 118103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.118103>

In 掺杂氮化亚铜薄膜的电学、光学和结构特性研究

[Electrical, optical properties and structure characterization of In-doped copper nitride thin film](#)

物理学报.2013, 62(11): 118104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.118104>

VO₂薄膜 Vis-NIR 及 NIR-MIR 椭圆偏振光谱分析*

王盼盼 章俞之[†] 彭明栋 张云龙 吴岭南 曹韞真 宋力昕

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 中国科学院特种无机涂层重点实验室, 上海 200050)

(2016年2月4日收到; 2016年4月7日收到修改稿)

采用射频磁控溅射在石英玻璃基底上反应溅射制备单斜相(M相) VO₂ 薄膜. 利用 V-VASE 和 IR-VASE 椭圆偏振仪及变温附件分别在 0.5—3.5 eV (350—2500 nm) 和 0.083—0.87 eV (1400—15000 nm) 入射光能量范围内对相变前后的 VO₂ 薄膜进行光谱测试, 运用逐点拟合的方式, 并通过薄膜的吸收峰的特征, 在 0.5—3.5 eV 范围内添加 3 个 Lorentz 谐振子色散模型和 0.083—0.87 eV 范围内添加 4 个 Gaussian 谐振子模型对低温态半导体态的薄膜椭圆偏参数进行拟合, 再对高温金属态的薄膜添加 7 个 Lorentz 谐振子色散模型对进行椭圆参数的拟合, 得到了较为理想的拟合结果. 结果发现: 半导体态的 VO₂ 薄膜的折射率在近红外-中红外基本保持在最大值 3.27 不变, 且消光系数 k 在此波段接近于零, 这是由于半导体态薄膜在可见光-近红外光范围内的吸收主要是自由载流子吸收, 而半导体态薄膜的 $d_{//}$ 轨道内的电子态密度较小. 高温金属态的 VO₂ 薄膜的折射率 n 在近红外-中红外波段具有明显的增大趋势, 且在入射光能量为 0.45 eV 时大于半导体态的折射率; 消光系数 k 在近红外波段迅速增大, 原因是在 0.5—1.62 eV 范围内, 能带内的自由载流子浓度增加及电子在 V_{3d} 能带内发生带内的跃迁吸收, 使 k 值迅速增加; 当能量小于 0.5 eV 时 k 值变化平缓, 是由于薄膜内自由载流子浓度和电子跃迁率趋于稳定所致.

关键词: 氧化钒薄膜, 相变, 椭圆偏振光谱, 光学常数

PACS: 72.20.-i, 68.60.-p, 07.60.Rd

DOI: 10.7498/aps.65.127201

1 引言

VO₂ 是一种热致相变材料, 在 T_c (相变温度)=68 °C 时发生单斜相(M相)向四方相(R相)的可逆相转变, 因其相变温度接近室温成为近些年相变材料的研究热点. 研究表明: VO₂ 薄膜的相变伴随着光学性能、电学性能以及磁学性能的突变, 使其广泛应用于智能窗^[1]、激光防护^[2]、电致变色^[3]、光电开关^[4]、光催化^[5]、光伏^[6]、太阳电池^[7]、太赫兹、红外调控^[8]及航天器^[9]等领域.

VO₂(薄膜及块体)的光学转变性能及光学领域应用已受到很多研究者的关注. Verleur 等^[10]用光学反射率和透过率的方法研究了 VO₂ 块体及薄膜的介电效应. Okazaki 等^[11]研究了不同温

度下的 VO₂ 薄膜的光学电导率变化. Kakiuchida 等^[12]探究了不同温度下 250—2500 nm 波长范围内的 VO₂ 薄膜光学常数与薄膜的能带变化的关系. Paone 等^[13]利用椭圆偏振仪探究了以单晶硅为基底的 VO₂ 薄膜及 W 掺杂 VO₂ 薄膜在可见光-近红外光(NIR-MIR)范围内的光学常数及 W 掺入对 VO₂ 薄膜的影响机理, 虽然此研究涉及相变前 VO₂ 薄膜的布里渊区的电子结构的部分情况, 但是对于低温半导体态和高温金属态 VO₂ 薄膜的电子结构与具体的吸收振子的添加情况并未做详细描述. 而薄膜的光学常数与材料内部的电子结构息息相关, 且光学常数 n 和 k 决定了薄膜的反射、透过和吸收等光学特性, 因此从 VO₂ 薄膜的电子结构出发准确地获得 VO₂ 薄膜的光学常数, 对于其在多层膜系设计及光电领域的应用, 尤其对于在中、远红外范围的应用

* 国家重大科学基金项目(批准号: 2009CB939904)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: yzzhang@mail.sic.ac.cn

具有重要的意义。

椭圆偏振光谱是研究薄膜光学性质的重要手段,特别是对于具有半导体态金属态相转变性质的强电子相互作用系统的定量分析提供了有效的测试方法^[14]。相对其他测试方法,椭圆偏振光谱测试具有以下优点: 1) 测量的对象是一个比例,这使得椭圆偏法对于光束绝对强度的改变不敏感; 2) 相位信息(Δ)大大提高了对超薄薄膜的敏感度,可以达到亚纳米级的水平; 3) 椭圆偏法在每个波长上测量两个参量(ψ 和 Δ),所以包含的信息是反射及透射强度法的两倍^[15,16]。

本文采用MSP-3200三靶共溅射镀膜机在石英基底上反应溅射制备单斜相(M相)VO₂薄膜^[17]。利用椭圆偏仪对制备的VO₂薄膜在波长350—2500 nm及1400—15000 nm范围内进行光学特性表征,通过逐点拟合(point-by-point)的方式拟合实验数据,并根据薄膜的吸收峰特点,添加相应的吸收振子,拟合获得薄膜的光学常数。

2 实 验

2.1 薄膜的制备

镀膜设备为北京创世威纳科技有限公司研制的MSP-3200三靶共溅射镀膜机,实验以石英玻璃为基底,靶材为金属钒(纯度为99.99%),氧气(99.99%)为反应气体,由等离子体发射光谱监测系统(PEM)反馈控制,氩气为工作气体(99.99%)。本底真空度值 $< 10^{-5}$ Pa,射频功率为300 W,工作压强为0.5 Pa,石英基底(厚度0.5 mm)加热到460 °C。

2.2 薄膜的性能表征

采用德国Bruker公司D2 X射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD, Cu靶)对样品进行晶相表征;薄膜的光学透过性能和相变温度点分别采用美国Varian公司的Cary500 UV-Vis-NIR分光光度计和德国Bruker公司的EQUINOX55傅里叶红外分光光度计及配套专用的加热/致冷装置进行测试。

2.3 薄膜的椭圆偏振光谱分析与测试

椭圆偏光法用偏振光为工具探测薄膜或基材的特性。椭圆偏法测量经过材料(样品)表面反射的

光的偏振态改变(如图1所示),推导出薄膜的厚度(t)及光学常数(n, k)。我们采用美国J.A. Woollam公司的V-VASE和IR-VASE椭圆偏仪进行测试。在椭圆偏振光谱测试中使用了专用附件,入射角限定在70°。采用型号为V-VASE的椭圆偏仪对薄膜在波长350—2500 nm范围内进行测试;采用型号为IR-VASE的椭圆偏仪对薄膜在波长1400—15000 nm范围内进行测试。由于制备的VO₂薄膜的相变变温度在60 °C附近,为了保证薄膜处于稳定状态,我们选择研究低温相薄膜所处温度为20 °C,高温相薄膜所处温度为80 °C。

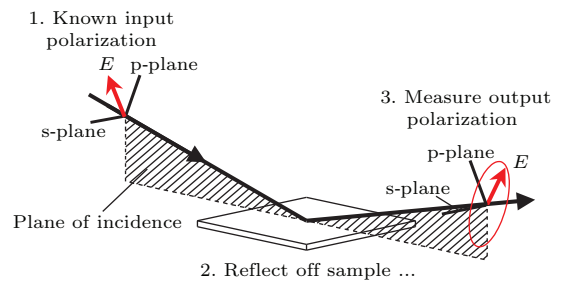


图1 椭圆偏仪测试原理图

Fig. 1. The test schematic diagram of spectroscopy ellipsometry.

椭圆偏法测量数据处理模型的建立非常重要,正确的模型可以简化计算过程,并得到与真实数据接近的拟合结果。在建模拟合的过程中,模型确定后(厚度已用透明区域确定),采用逐点拟合的方式将数据分析可以扩展到吸收区域的各个独立波长上去确定光学常数(n 和 k),这种方式确定的薄膜厚度误差较小,但是这种方法的缺点就是有时会不符合Kramers-Krnig关系(简称K-K关系),所以,根据材料吸收特征峰添加吸收振子模型,使分析结果满足K-K关系具有物理意义。在测试温度为20 °C时对薄膜在0.5—4.13 eV入射光能量范围内的建模分析,我们选用的是添加3个Lorentz吸收振子。Lorentz振子模型是一种经典模型,基于阻尼谐振子近似理论^[18],几乎是所有其他振子的原型,其公式如下:

$$\tilde{E} = \frac{A}{E_0^2 - E^2 - i\gamma E}, \quad (1)$$

式中, E_0 为中心能量, A 为振子振幅, γ 为展宽, E 入射光束能量。K-K关系是将介电常数的虚部与实部连接起来的公式,同时也可以计算出薄膜的光学常数 n 和 k ,其公式如下:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (2)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -2\omega/\pi P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (3)$$

其中, P 是积分主值. 薄膜在低温时的另一段波长范围, 即 0.083—0.73 eV 采用的振子模型为 3 个 Gaussian 振子模型, 振子的曲线特征为介电常数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 的特征曲线, 在通过 K-K 关系的一致性计算出介电常数实部 $\varepsilon_1(\omega)$, 其公式如下所示:

$$\varepsilon_2(\omega) = A_n e^{-\frac{E-E_n}{B\tau n}} + A_n e^{-\frac{E+E_n}{B\tau n}}, \quad (4)$$

$$\varepsilon_1(\omega) = \frac{2}{\pi} P \int_{R_g}^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - E^2} d\omega', \quad (5)$$

其中, A_n 为振子振幅, E_n 为振子中心能量, E 为入射光束能量.

2.4 VO₂ 的能带结构

材料的光学常数/介电常数会随入射光子能量发生变化, 即色散现象. 材料温度的变化引起电子能级及态密度的变化, 从而导致反应光与物质相互作用的光学常数发生变化^[19], 所以, 了解能带结构的特点对于探究光与物质的相互作用特点以及椭圆数据的拟合分析具有重要意义. Goodenough 等^[20–22] 对 VO₂ 材料的电子结构进行了探究, 图 2(a) 和图 2(b) 分别是高温金属相和低温半导体相的电子结构图. 从图 2 中可以看出, 相对于高温金属相, 低温半导体相的 VO₂ 的 V_{3d} 轨道分裂为高能量的 d_{//}^{*} (即 π^{*}) 和低能量的 d_{//}, 且分裂后的 π^{*} 比金属相 π^{*} 能量高出约 0.5 eV^[22].

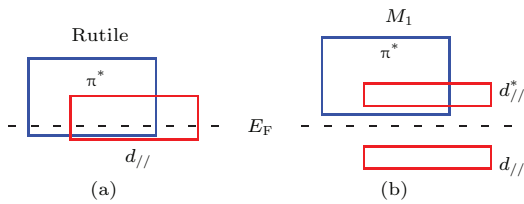


图 2 氧化钒薄膜的电子结构图 (a) 金属相; (b) 半导体相

Fig. 2. The electronic structure of VO₂ films: (a) Metallic phase; (b) semiconductor phase.

在晶体中, 由于电子共有化使原先每个原子中具有相同能级的电子能级因各原子间的相互影响而分裂成一系列和原来能级很接近的新能级, 形成能带. 布里渊区中可以存在若干支导带和价带, 从化学键的角度看, 它们是由晶体组成原子的不同轨道量子数和不同角动量量子轨道组合演变而成的^[23]. 图 3(a) 和图 3(b) 分别为 VO₂ 的高温金属相和低温半导体相的能带图^[25].

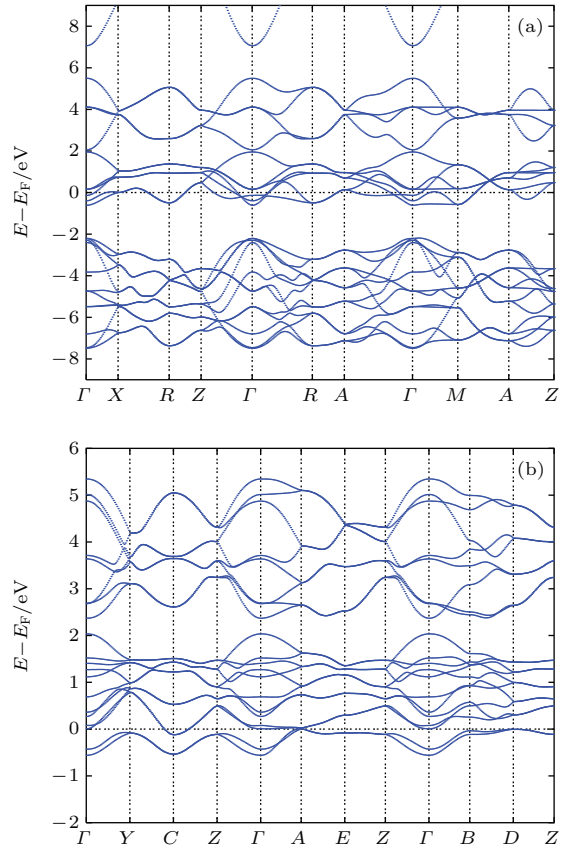


图 3 氧化钒薄膜能带图 (a) 金属相; (b) 半导体相
Fig. 3. The energy band diagram of VO₂ films: (a) Metallic phase; (b) semiconductor phase.

3 结果与分析

3.1 物相与成分分析

图 4 是 VO₂ 薄膜的 XRD 谱图. 除了石英基底的衍射峰包 ($2\theta = 22.0^\circ$) 外, 在 $2\theta = 27.8^\circ$ 处有一个强度明显的衍射峰, 这个峰对应于单斜相 VO₂(M) 中 (011) 的晶面衍射 (JCPDF card 72-0514). 除此之外, 没有出现对应于其他晶面的衍射

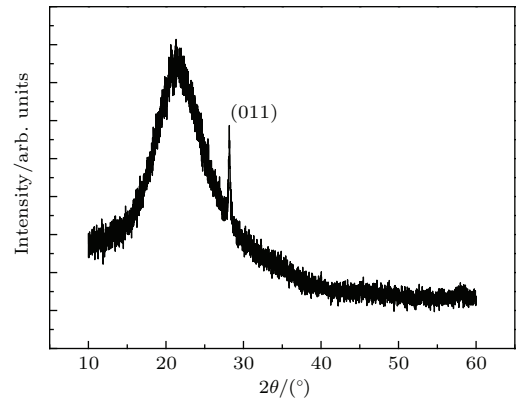


图 4 VO₂ 薄膜的 XRD 谱图
Fig. 4. XRD pattern of VO₂ films.

峰, 这表明制备的VO₂薄膜具有明显的(011)晶面取向.

3.2 薄膜的光学性能分析

图5(a)为VO₂薄膜在可见近红外光区的透过率曲线. 在相变前后, 薄膜在近红外光区的透过率发生明显的变化. 在低温半导体态时光透过率较大,

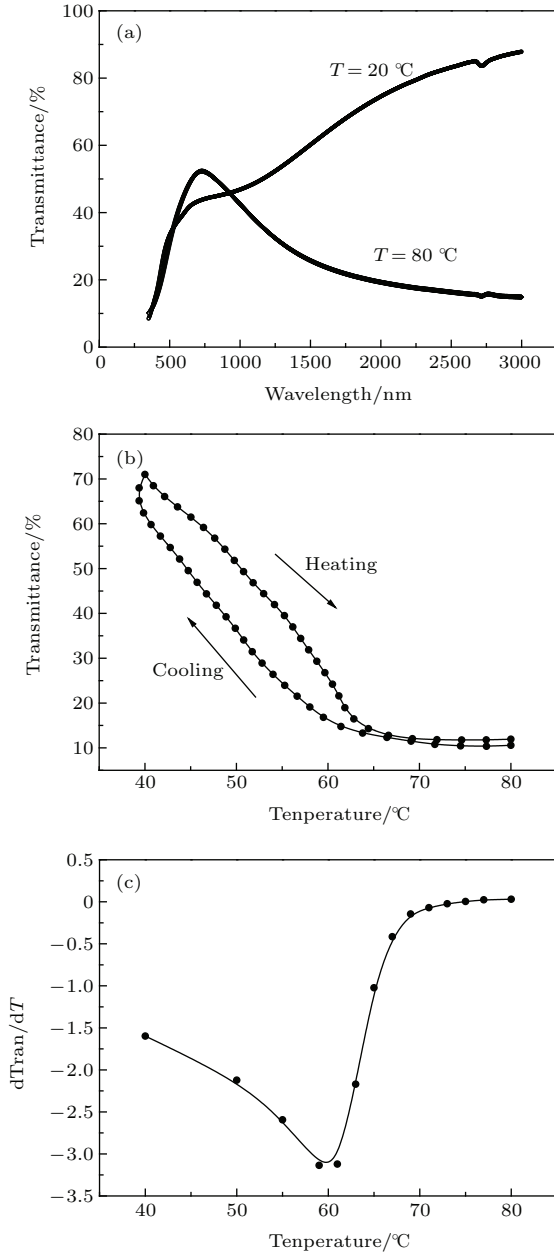


图5 VO₂薄膜相变前后光学特性曲线 (a)在可见近红外光区的透过率曲线; (b)薄膜在2.0 μm处的透过率随温度变化曲线; (c)热滞回线加热部分的微分曲线

Fig. 5. (a) Optical transmittance spectra of VO₂ films in Vis-NIR region before and after phase transition; (b) temperature dependence of transmittance at 2.0 μm for VO₂ films; (c) derivative (dTTran/dT) curve of the heating cycle.

而高温金属态的透过率明显降低. 为进一步描述薄膜的相变性能, 在透过率变化较明显的2.0 μm处, 做变温透过率测试, 曲线如图5(b)所示. 其中, 透过率的变化值ΔT为透过率最大值与最小值的差, 图5(b)中的透过率随温度的升高由84%下降至14%, ΔT为70%. 相变温度T_c定义为薄膜加热曲线部分透过率与温度的微分(dTran/dT)曲线的最小值点, 它表示相变最迅速的温度值. 图5(c)为微分曲线与其高斯拟合, 从图5(c)中可以确定T_c为60 °C. 由于薄膜为多晶薄膜, 相变温度较单晶(68 °C)稍低.

3.3 椭圆光谱测试分析

3.3.1 ψ和Δ拟合结果

测试温度为20 °C时, 在入射光能量0.5—3.50 eV (350—2500 nm)范围内的拟合过程中添加的3个Lorentz振子的中心能量分别为1.26, 2.32和3.91 eV, 其能带的作用范围在第一布里渊区的Y点和C点的能量范围内^[25]. 椭圆参数在T = 20 °C的拟合结果如图6所示. 在入射光能量为0.083—0.87 eV (1400—15000 nm)范围的拟合过程添加的是3个Gaussian振子, 振子的中心能量为0.003, 0.012和0.025 eV, 其能带在第一布里渊区的作用范围Y点能量范围内, 主要有O_{2p}能带组间的相互作用^[25], 椭圆参数在T = 20 °C的拟合结果如图7所示.

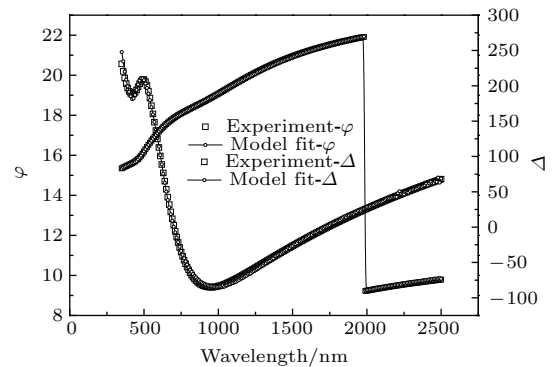


图6 VO₂薄膜低温相(20 °C)时可见-近红外波段的椭圆偏参数拟合结果

Fig. 6. Ellipsometry parameters fitting results of low temperature phase (20 °C) of VO₂ films in range of Vis-NIR.

测试温度为80 °C时, 在入射光能量0.5—3.50 eV (350—2500 nm)范围内的拟合过程中添加的3个Lorentz振子的中心能量分别为0.21, 2.45和3.44 eV, 其能带的作用范围分布在第一布里

渊区的两个不同的能带组, 其振子的中心能量作用位置主要来源于 V_{3d} 能带的相互作用及 p-d 轨道杂交引起的部分 O_{2p} 能带作用 [25]. 椭偏参数在

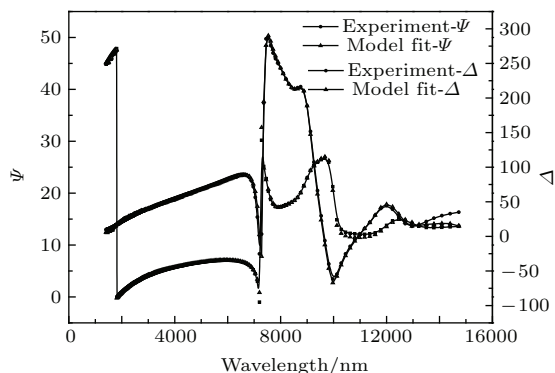


图7 VO_2 薄膜低温相 ($20\text{ }^\circ\text{C}$) 时近红外-中红外波段的椭偏参数拟合结果

Fig. 7. Ellipsometry parameters fitting results of low temperature phase ($20\text{ }^\circ\text{C}$) of VO_2 films in range of NIR-MIR.

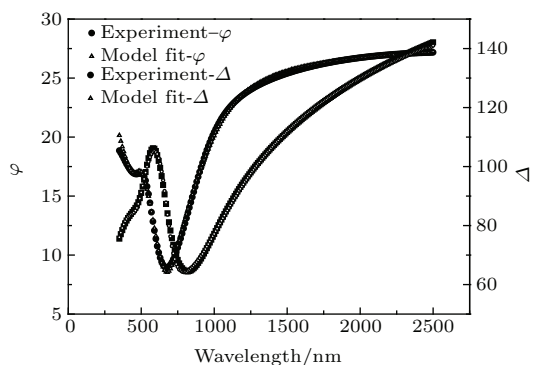


图8 VO_2 薄膜高温相 ($80\text{ }^\circ\text{C}$) 时可见-近红外波段的椭偏参数拟合结果

Fig. 8. Ellipsometry parameters fitting results of high temperature phase ($80\text{ }^\circ\text{C}$) of VO_2 films in range of Vis-NIR.

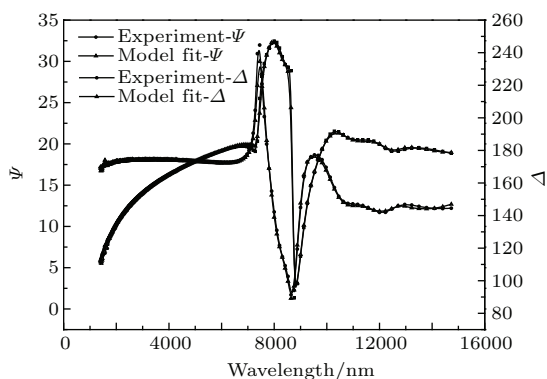


图9 VO_2 薄膜高温相 ($80\text{ }^\circ\text{C}$) 时近红外-中红外波段的椭偏参数拟合结果

Fig. 9. Ellipsometry parameters fitting results of low temperature phase ($80\text{ }^\circ\text{C}$) of VO_2 films in range of NIR-MIR.

$T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ 的拟合结果如图8所示. 在入射光能量为 $0.083\text{--}0.87\text{ eV}$ ($1400\text{--}15000\text{ nm}$) 范围的拟合过程添加的是4个 Lorentz 振子, 振子的中心能量为 $0.494, 0.181, 0.041$ 和 1.112 eV , 其能带在第一布里渊区的作用主要来源于单原子轨道 O_{2p} 的聚合和 V_{3d} 状态的作用 [25], 椭偏参数偏参数在 $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ 的拟合结果如图9所示.

3.3.2 光学常数分析

图10是全波段范围的 VO_2 薄膜分别在 20 和 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时的折射率 n 的变化曲线. 图10(a)所示是在 $0.5\text{--}3.5\text{ eV}$ 范围内的折射率 n 分别在 $T = 20$ 和 $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ 时的变化曲线, 当入射光能量大于 2.4 eV 时, 高温金属相的折射率略低于低温半导体态薄膜的折射率; 当入射光能量在 $0.5\text{--}2.4\text{ eV}$ 范围时, 半导体态 VO_2 薄膜的折射率 n 基本保持在最大

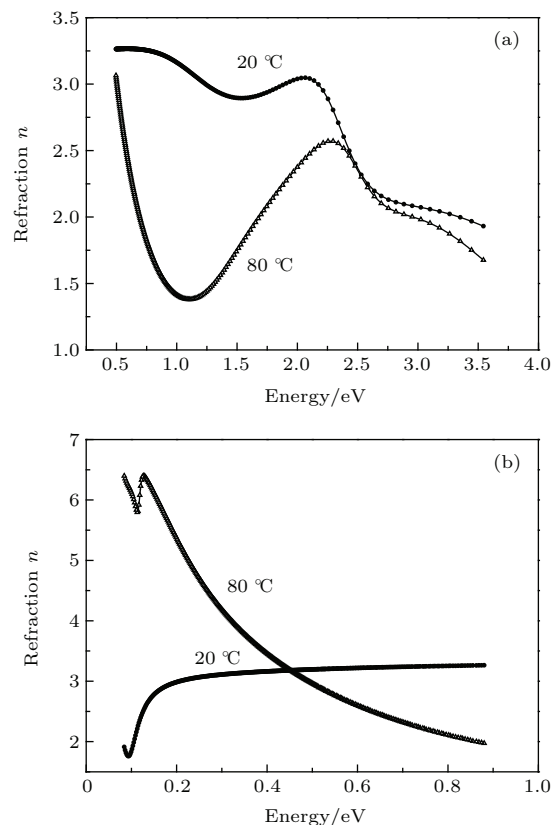


图10 (a) VO_2 薄膜在 $T = 20$ 和 $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ 时折射率 n 在 $0.5\text{--}3.5\text{ eV}$ 范围的变化曲线; (b) VO_2 薄膜在 $T = 20$ 和 $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ 时折射率 n 在 $0.083\text{--}0.87\text{ eV}$ 范围的变化曲线

Fig. 10. (a) The refractive index n of VO_2 films in incident energy range of $0.5\text{--}3.5\text{ eV}$ at $T = 20$ and $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$, respectively; (b) the refractive index n of VO_2 films in incident energy range of $0.083\text{--}0.87\text{ eV}$ at $T = 20$ and $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$, respectively.

值3.27不变. 而当 $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 薄膜是金属态, 折射率 n 小于 $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ 时的折射率, 但是有明显的增大趋势, 且在此入射光能量范围内折射率的最大变化值是1.71 ($E = 1.09\text{ eV}$). 由图10(b)可知, 当入射光能量在0.083—0.87 eV范围内时, 半导体态薄膜的折射率 n 变化较小, 且在中红外波段有略微减小的趋势; 然而, 金属态的薄膜在此范围继续保持其迅速增大的趋势, 且在入射光能量大于0.45 eV时大于半导体态薄膜的折射率.

图11是全波段范围的 VO_2 薄膜分别在 $T = 20$ 和 $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ 时的消光系数 k 的变化曲线. 由图11(a)和图11(b)可以看出, 当 $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ 时薄膜的消光系数 k 的值很小, 在0.10—1.24 eV范围的 k 值接近于零且基本保持不变; 当入射光能量大

于0.10 eV时, k 值略有增加. 这是因为半导体态薄膜在0.10—1.24 eV的吸收来源主要是自由载流子吸收, 且半导体态薄膜的 $d_{//}$ 轨道内的电子态密度较小^[24]; 当能量低于0.10 eV时, 薄膜的主要吸收来自于声子振动, 所以会有略微增加的趋势, 半导体态 VO_2 薄膜的 k 值的变化趋势与薄膜的吸收类型和能带结构的变化一致. 当 $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 薄膜的消光系数 k 在入射光能量0.5—1.62 eV范围内迅速增大; 当能量小于0.50 eV时, 薄膜的消光系数 k 的变化趋势平缓, 这是由于金属相的 V_{3d} 能带的宽度是1.5 eV^[23,27-30], 所以, 在能量范围为0.5—1.62 eV时, 薄膜的吸收不仅来源于能带内的自由载流子的吸收, 其中还有部分电子会在 V_{3d} 能带内发生带内的跃迁吸收, 因此能量范围的 k 值变化迅速; 而当能量小于0.5 eV时, 薄膜内自由载流子浓度和电子跃迁率趋于稳定, 所以变化平缓.

4 结 论

采用逐点拟合的方法并通过添加吸收振子模型拟合VIS-NIR和NIR-MIR范围内的椭圆数据. 测试温度为 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 通过在0.5—3.5 eV范围内添加3个Lorentz振子, 在0.083—0.87 eV范围内添加3个Gaussian振子, 准确地获得半导体态 VO_2 薄膜的光学常数变化, VO_2 薄膜的折射率在近红外-中红外基本保持在最大值3.27不变. 由于半导体态薄膜在VIS-NIR范围内的吸收主要是自由载流子吸收, 而半导体态薄膜的 $d_{//}$ 轨道内的电子态密度较小, 所以消光系数 k 在此波段接近于零, 吸收很小. 测试温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时, VO_2 薄膜已完全相变, 这时的薄膜是金属态, 在建模拟合时, 在0.5—3.5 eV范围内添加4个Lorentz振子, 在0.083—0.87 eV范围内添加3个Lorentz振子, 获得相变后的光学常数变化, 折射率 n 在近红外-中红外波段具有明显的增大趋势, 且在入射光能量为0.45 eV时大于半导体态的折射率; 消光系数 k 在近红外波段迅速增大, 而在0.5—1.62 eV范围内由于能带内的自由载流子浓度增加及电子在 V_{3d} 能带内发生带内的跃迁吸收使 k 值迅速增加; 当能量小于0.5 eV时薄膜内自由载流子浓度和电子跃迁率趋于稳定, 因此, 此范围内的 k 值变化平缓. VO_2 薄膜光学常数的准确获得对于其在光电应用领域和在中远红外的多层膜系设计的应用及探究 VO_2 薄膜相变机理等方面具有重要的指导意义.

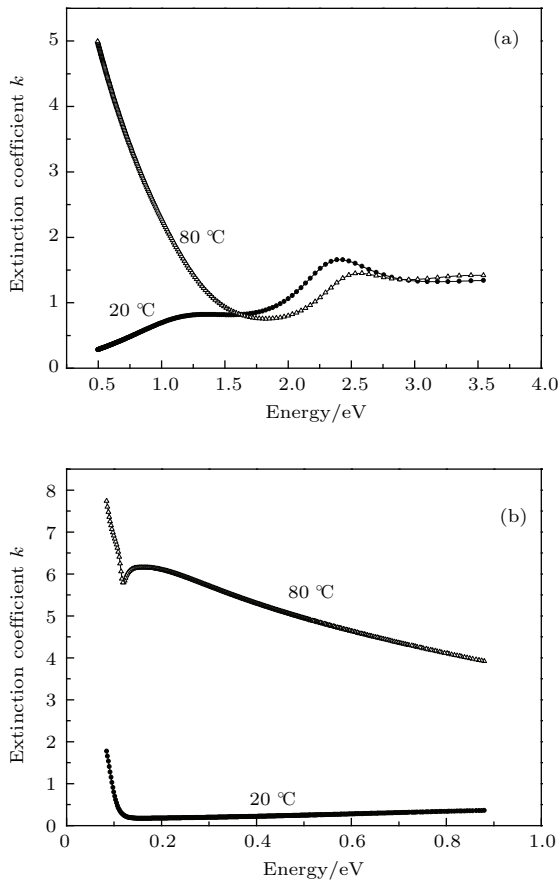


图11 (a) VO_2 薄膜在 $T = 20$ 和 $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ 时消光系数 k 在0.5—3.5 eV范围的变化曲线图; (b) VO_2 薄膜在 $T = 20$ 和 $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ 时消光系数 k 在0.083—0.87 eV范围的变化曲线

Fig. 11. (a) The extinction coefficient k of VO_2 films in incident energy range of 0.5–3.5 eV at $T = 20$ and $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$, respectively; (b) the extinction coefficient k of VO_2 films in incident energy range of 0.083–0.87 eV at $T = 20$ and $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$, respectively.

参考文献

- [1] Gao Y F, Luo H J, Zhang Z T 2012 *Nano Energy* **1** 221
- [2] Bugayev A A, Gupta M C 2003 *Opt. Lett.* **28** 1463
- [3] Sen Y L, Wei T S 2008 *Surf. Coat. Tech.* **202** 5641
- [4] Erominek H, Vincent D, Picard F 1993 *Opt. Eng.* **32** 2092
- [5] Shen T F R, Lai M H, Yang T C K 2012 *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **43** 95
- [6] Dvorak O, Diers J 1992 *Chem. Mater.* **4** 1074
- [7] Zilberberg K, Trost S, Meyer J 2011 *Adv. Funct. Mater.* **21** 4776
- [8] Zhao Y, Chen C H, Pan X, Zhu Y H, Holtz M, Bernussi A, Fan Z Y 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 113509
- [9] Soltani M, Chaker M, Haddad E, Kruzelesky R 2006 *Meas. Sci. Technol.* **17** 1052
- [10] Verleur H W, Barker A S, Berglund C N 1968 *Phys. Rev.* **172** 788
- [11] Okazaki K, Sugai S, Muraoka Y, Hiroi Z 2006 *Phys. Rev. B* **73** 165116
- [12] Kakiuchida H, Jin P, Nakao S, Tazawa M 2007 *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** L113
- [13] Paone A, Sanjines R, Jeanneret P, Schüler As 2015 *Sol. Energy* **118** 107
- [14] Chen L Y, Qian Y H 1995 *Physics* **24** 75 (in Chinese) [陈良尧, 钱佑华 1995 物理 **24** 75]
- [15] Liao N M, Li W, Jiang Y D 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1542 (in Chinese) [廖乃钺, 李伟, 蒋亚东 2008 物理学报 **57** 1542]
- [16] Wang X D, Shen J, Wang S Z 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8027 (in Chinese) [王晓栋, 沈军, 王生钊 2009 物理学报 **58** 8027]
- [17] Wang X, Cao Y Z, Zhang Y Z, Yan L, Li Y 2015 *Appl. Surf. Sci.* **344** 230
- [18] Zheng Y X, Chen L Y 2011 *Modern Optics* (Beijing: Electronic Industry Press) (in Chinese) [郑玉祥, 陈良尧 2011 近代光学 (北京: 电子工业出版社)]
- [19] Li W 2013 *M. S. Dissertation* (Shanghai: Fudan University) (in Chinese) [李崑 2013 硕士论文 (上海: 复旦大学)]
- [20] Goodenough J B 1960 *Phys. Rev.* **117** 1442
- [21] Goodenough J B 1971 *J. Solid State Chem.* **3** 490
- [22] Goodenough J B 1971 *Metallic Oxides, in: Progress in Solid State Chemistry* (edited by Reiss H) (Oxford: Pergamon Press) pp145-399
- [23] Shin S, Suga S, Taniguchi M, Fujisawa M, Kanzaki H, Fujimori A, Daimon H, Ueda Y, Kosuge K, Kachi S 1990 *Phys. Rev. B* **41** 4993
- [24] Shen X C 2002 *Spectroscopy and Optical Properties of Semiconductor* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [沈学础 2002 半导体光谱和光学性质 (北京: 科学出版社) 第20页]
- [25] Volker E 2002 *Ann. Phys. (Leipzig)* **11** 9
- [26] Blaauw C, Leenhouts F, Woude van der F, Sawatzky G A 1975 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **8** 459
- [27] Bermudez V M, Williams R T, Long J P, Reed R K, Klein P H 1992 *Phys. Rev. B* **45** 9266
- [28] Goering E 1996 *Ph. D. Dissertation* (Augsburg: University of Augsburg)
- [29] Goering E, Schramme M, Muller O, Paulin H, Lemm M K, denBoer M L, Horn S 1997 *Physica B* **230** 996
- [30] Goering E, Schramme M, Muller O, Barth R, Paulin H, Klemm M, denBoer M L, Horn S 1997 *Phys. Rev. B* **55** 4225

Spectroscopic ellipsometry analysis of vanadium oxide film in Vis-NIR and NIR-MIR*

Wang Pan-Pan Zhang Yu-Zhi[†] Peng Ming-Dong Zhang Yun-Long Wu Ling-Nan
Cao Yun-Zhen Song Li-Xin

(Key Laboratory of Inorganic Coating Materials CAS, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

(Received 4 February 2016; revised manuscript received 7 April 2016)

Abstract

The monoclinic phase (M phase) VO₂ film is prepared on quartz glass substrate by a model MSP-3200 three-target co-sputter coater with RF magnetron reactive sputtering. The optical properties in incident energy ranges of 0.5–3.5 eV (350–2500 nm) and 0.083–0.87 eV (1400–15000 nm) of VO₂ film are investigated by spectroscopic ellipsometry with variable temperature attachment. The good results are determined point by point with the three Lorentz harmonic oscillator dispersion models in the range of 0.5–3.5 eV and four Gaussian harmonic oscillator dispersion models in the range of 0.083–0.87 eV in the state of semiconductor below the transition temperature, while adding seven Lorentz harmonic oscillator dispersion models in the high temperature metallic state film results in the characteristic absorption peaks. The results show that the refractive index of the semiconductor state of VO₂ film is maintained at maximum 3.27 and extinction coefficient k is close to zero in the near infrared-mid infrared, which is due to the fact that the absorption of semiconductor thin film in the VIS-NIR range is derived from the free carrier absorption and $d_{//}$ orbital of the semiconductor film has less electron density. The refractive index n of high temperature metallic state VO₂ film has an obviously increasing trend in the near infrared-the mid infrared which is larger than the refractive index of the semiconductor state when the incident light energy is 0.45 eV. Extinction coefficient k increases rapidly in the near infrared, which is because the density of free carrier increases in the range of 0.5–1.62 eV and electron transition absorption augments within the V_{3d} band. When the incident energy less than 0.5 eV, k value changes gently in the film because free carrier concentration and flow rates are stable.

Keywords: vanadium oxide films, phase transition, spectroscopy ellipsometry, optical constants

PACS: 72.20.-i, 68.60.-p, 07.60.Rd

DOI: 10.7498/aps.65.127201

* Project supported by the National Important Scientific Research Projects of China (Grant No. 2009CB939904).

[†] Corresponding author. E-mail: yzzhang@mail.sic.ac.cn