

W 掺杂 VO₂ 薄膜的椭圆偏振光谱表征

王盼盼, 张云龙, 吴岭南, 曹韞真, 宋力昕, 章俞之

(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 201800)

摘 要: 利用 MSP-3200 三靶共溅射镀膜机, 射频磁控溅射在石英基底上反应溅射制备单斜相(M相)VO₂ 薄膜及 W 掺杂单斜相(M相)VO₂ 薄膜。利用 WVASE32 椭圆偏振仪及变温附件在 350~2 500 nm 波长范围内对相变前后的 VO₂ 薄膜及 W 掺杂 VO₂ 薄膜进行光谱测试, 运用 Lorentz 谐振子色散模型结合有效介质近似模型对椭圆偏参数进行拟合。结果表明: W 掺杂的 VO₂ 薄膜与纯相的 VO₂ 薄膜相比, 光学常数 n 、 k 随波长的变化趋势相同, 但 W 掺杂后的 VO₂ 薄膜的折射率 n 小于纯相 VO₂ 薄膜的折射率, 而消光系数 k 值大于纯相 VO₂ 薄膜的 k 值。W 的掺入, 增加了薄膜的致密度, 同时增加了薄膜内部自由载流子的浓度。

关键词: 氧化钒薄膜; 相变; 椭圆偏振光谱; 光学常数

中图分类号: TB43 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)03-0464-05

网络出版时间: 网络出版地址:

Spectroscopic Ellipsometry Characterization of Tungsten-doped Vanadium Oxide Films

WANG Panpan, ZHANG Yunlong, WU Lingnan, CAO Yunzhen, SONG Lixin, ZHANG Yuzhi
(Shanghai Institute of Ceramics Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: The monoclinic phase (M phase) VO₂ film and W-doped M phase VO₂ film were prepared on quartz substrate by a model MSP-3200 three targets co-sputter coater with RF magnetron reactive sputtering. The optical properties in the wavelength range of 350–2500 nm of VO₂ film and W-doped VO₂ film were investigated by spectroscopic ellipsometry with variable temperature attachment. The ellipsometric parameters ϕ and Δ were fitted by the Lorentz harmonic oscillator dispersion model combining with effective medium approximation model. The results show that the optical constants n , k of W-doped VO₂ film vary with wavelength, compared to pure phase VO₂ film, and the refractive index n of the W-doped VO₂ film is less than that of the pure phase VO₂ film. However, the extinction coefficient k of W-doped VO₂ film is greater than that of pure phase VO₂ film. The doping of W increases both the packing density and concentration of free carriers in VO₂ film.

Keywords: vanadium oxide film; phase transition; spectroscopic ellipsometry; optical constants

VO₂ 薄膜是一种热致相变材料, 在相变温度 $T_c=68\text{ }^\circ\text{C}$ 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, 因此成为相变材料的研究热点。VO₂ 薄膜的相变伴随着光学性能、电学性能、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]、及太赫兹与红外调控^[8]等光电器件中。降低 VO₂ 薄膜转变温度 T_c 使其接近室温, 对于 VO₂ 在不同领域的应用至关重要。W 掺杂因其可以有效降低相变温度, 而被广泛关注。

Liu 等^[9]研究了 W⁶⁺掺杂对 VO₂ 薄膜的红外透过热滞回线宽度和微观形貌的影响。Jamie^[10]等和 Wu 等^[11]

Received date: 2015-09-19. **Revised date:** 2015-11-26.

First author: WANG Panpan (1990-), female, Master candidate.

E-mail: wangpanpan@student.sic.ac.cn

Corresponding author: ZHANG Yuzhi (1972-), female, Ph.D., Researcher.

E-mail: yzzhang@mail.sic.ac.cn.

收稿日期: 2015-09-19。 修订日期: 2015-11-26。

基金项目: 国家重大科学研究项目(2009CB939904)资助。

第一作者: 王盼盼(1990-), 女, 硕士研究生。

通信作者: 章俞之(1972-), 女, 博士, 研究员。

利用 X 射线精细结构分析(XAFS)和 扩展 X 射线精

细结构分析(XAFS),研究 W⁶⁺ 掺杂对 VO₂ 薄膜晶体结构的影响。但关于 VO₂ 薄膜和 W 掺杂 VO₂ 薄膜的折射率 n 和消光系数 k 等光学参数还缺乏研究。 n 和 k 决定了薄膜的反射、透过和吸收等光学特性。对于应用于光电器件的材料, n 和 k 的精确测定便于器件的设计。

利用 MSP-3200 三靶共溅射镀膜机, 射频磁控溅射在石英基底上, 反应溅射制备单斜相(M 相)VO₂ 薄膜及 W 掺杂单斜相(M 相)VO₂ 薄膜。利用椭偏仪研究 VO₂ 薄膜及 W 掺杂 VO₂ 薄膜的 n 、 k 等光学特性及 W 的掺入对 VO₂ 薄膜的 n 、 k 等光学特性的影响。

1 实验

1.1 样品制备

镀膜设备为 MSP-3200 三靶共溅射镀膜机, 以石英玻璃为基底, 金属钒为靶材[纯度为 99.99%(摩尔分数)], 1%W 掺杂的合金靶, 纯度为 99.99%的氧气(质量分数)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(纯度为 99.99%), 本底真空度值 <10⁻⁵ Pa, 射频功率为 300 W, 工作压强 0.5 Pa, 石英基底加热到 460 °C。

1.2 样品表征

椭圆偏振光谱是研究薄膜光学性质的重要手段。椭圆偏振光经薄膜反射后, 其偏振状态会随薄膜的厚度和光学性质而改变^[12], 根据偏振状态的变化, 来测量薄膜的光学常量(折射率和消光系数等)和薄膜厚度。具有灵敏度高、对样品具有非破坏性、对被测对象和测量环境要求不高等优点^[13-14]。

当光线以一定角度入射到薄膜样品上时, 光线会在空气/薄膜界面和薄膜衬底界面发生多次反射, 分别用 R_p 和 R_s 表示 p 偏振光和 s 偏振光复反射系数。反射系数比^[14]。

$$\rho = R_p / R_s = \tan \varphi e^{i\Delta} \quad (1)$$

式中: Δ 为椭偏法的相位参量, 反射引起的 p 波和 s 波相位之差; φ 为椭偏法的振幅参量, 反映反射引起的 p 波和 s 波相对振幅衰减。 φ 和 Δ 可以由椭偏仪测试得到。

$$\varphi = \arctan |R_p / R_s| \quad (2)$$

$$\Delta = \delta_p - \delta_s \quad (3)$$

通过测量不同波长下的 φ 和 Δ , 通过计算, 便

可得到该波段被测样品的光学常数谱。

在椭偏光谱测试中, 入射光以 70° 的入射角进入样品, 选取的测试波长是 350~2500 nm。如图 1 所示。由透过率与温度的微分计算, 得到 VO₂ 薄膜和 1.6%(摩尔分数)W 掺杂 VO₂ 薄膜的相变温度分别为 63 和 38 °C, 因此选择 VO₂ 薄膜的椭偏测试温度分别是 20 和 75 °C, 1.6% W 掺杂 VO₂ 薄膜的椭偏测试温度分别是 20 和 60 °C。

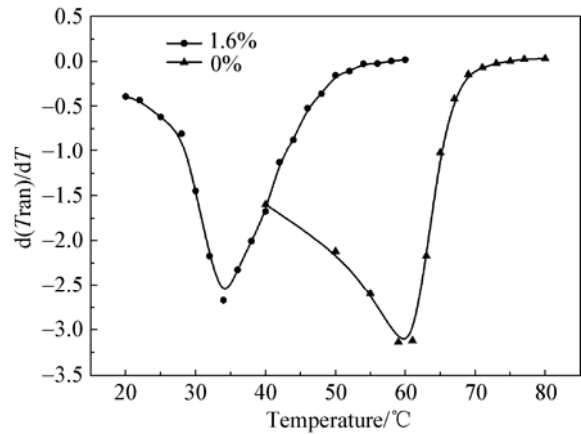


图 1 VO₂ 薄膜和 1.6% W 掺杂的 VO₂ 薄膜的透过率加热微分曲线(d(Tran)/dT- λ)
Fig. 1 Heating differential transmittance curve (d(Tran)/dT- λ) of VO₂ film and 1.6% w doped VO₂ film

椭偏法测量数据处理模型建立非常重要, 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。图 2 为建模示意图。对 VO₂ 薄膜和 W 掺杂 VO₂ 薄膜测得椭偏光谱, 拟合时采用 Lorentz 振子模型, 该模型基于经典的介质相互作用理论, 假定电场(光束)激发的电子响应。其公式如下:

$$\hat{\epsilon}'_e = \frac{A}{E_0^2 - E^2 - i\gamma E} \quad (4)$$

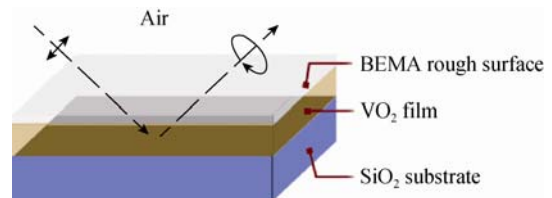


图 2 建模示意图
Fig. 2 Figure of base model

式中: A 为振幅; E_0 为振子的中心能量; γ 为阻尼系数; E 为光波的能量; Lorentz 振子拟合时主要拟合中心能量、阻尼系数和振幅, 以获得光学参数。而粗糙层 EMA(effective medium approximation)模

型的引入,主要考虑真实情况薄膜表面的不平整性,同时简化拟合的计算量。拟合过程采用 Levenberg-Marquadt 算法的非线性回归计算方法,其拟合效果由最小均方差 MSE 表示:

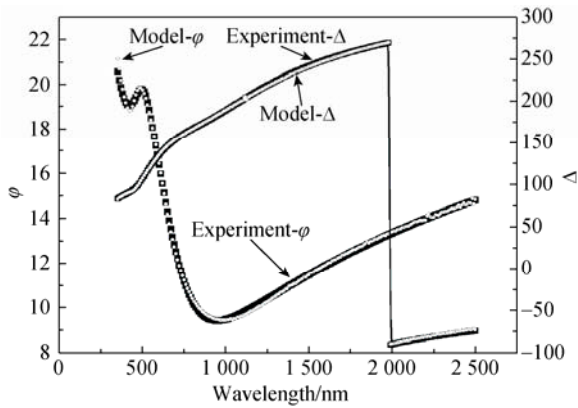
$$MSE = \frac{1}{2N - M} \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\varphi_i^{\text{mod}} - \varphi_i^{\text{exp}}}{\delta_{\varphi,i}^{\text{exp}}} \right)^2 - \left(\frac{\Delta_i^{\text{mod}} - \Delta_i^{\text{exp}}}{\Delta_{\Delta,i}} \right)^2 \right] \quad (4)$$

式中: δ 为实验数据的标准差; N 为测量点数; M 为拟合参数的个数。

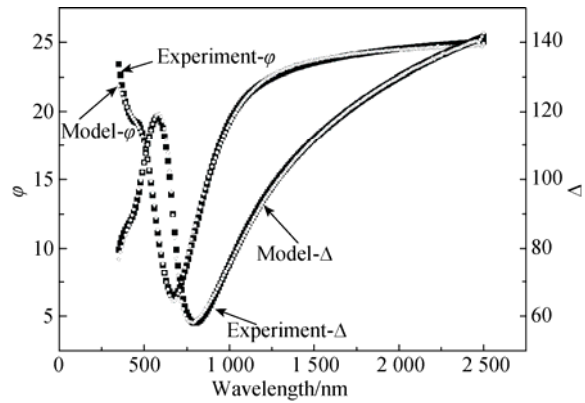
2 结果与讨论

2.1 φ 和 Δ 拟合结果

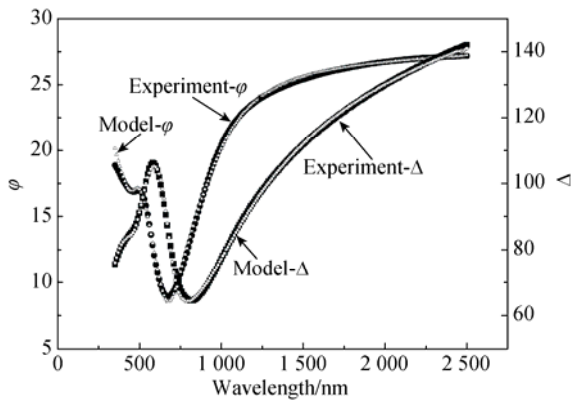
对 VO₂ 薄膜及 W 掺杂 VO₂ 薄膜均采用 Gen-osc 层拟合实验数据,并在拟合过程中添加了 3 个 Lorentz 色散振子模型。拟合结果如图 3 所示,从图 3 可以看出,所有的拟合数据均能很好符合实验数据,拟合计算的均方差(MSE)值均优于 4.29(理论上认为 MSE 小于 10 椭偏的计算结果都是合理的),说明通过椭偏模型,能够得到较为理想的拟合结果,根据拟合结果,准确计算出所需薄膜的光学常数。



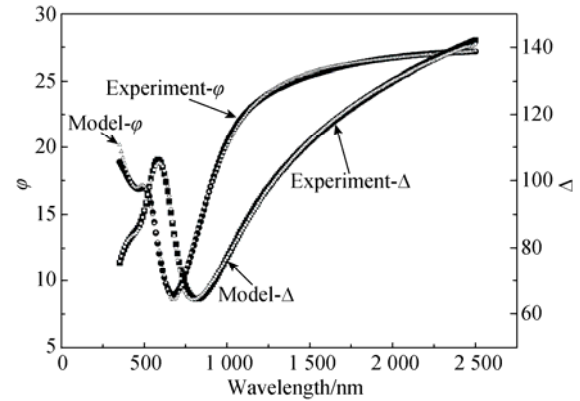
(a) Ellipsometry parameters fitting results of VO₂ film at 20 °C



(b) Ellipsometry parameters fitting results of VO₂ film at 75 °C



(c) Ellipsometry parameters fitting results of 1.6% W doping VO₂ films at 20 °C



(d) Ellipsometry parameters fitting results of 1.6% W doping VO₂ films at 60 °C

图 3 VO₂ 薄膜和 1.6% W 掺杂 VO₂ 薄膜的椭偏参数(φ, Δ)的拟合结果.

Fig. 3 Ellipsometry parameters (φ, Δ)fitting results of VO₂ film and 1.6% W doping VO₂ films

2.2 光学常数

图 4 为纯相 VO₂ 薄膜及 1.6% W 掺杂 VO₂ 薄膜在相变前后的 n 和 k 。图 4a 和图 4b 为 $T < T_c$ 时的纯相 VO₂ 薄膜及 1.6% W 掺杂 VO₂ 的 n 和 k 变化曲线。可将 n 和 k 按波长分为 2 个区域,在 390 和 810 nm 的短波长中,薄膜的 n 出现极大值和极小值,在极大值和极小值出现的波长范围内, k 表现为大幅下降,该现象被认为与薄膜中的带间吸收有关^[15-19]。

在 810~2 500 nm 波长范围内, n 的变化幅度较小,同时 k 减小的幅度也变小,这可能是因为在近红外波段,吸收类型从短波段的本征吸收和带间吸收变为自由载流子吸收,并且有小部分的晶格震动吸收。从图中可以看出,1.6% W 掺杂的 VO₂ 薄膜与 VO₂ 薄膜的 n 和 k 变化趋势相同,但是 W 元素的引入,使折射率 n 在 350~1 700 nm 波长范围内,小于纯相 VO₂ 薄膜,且 k 在短波段的极小值出现红移现象,

可能是因为 W 原子的引入, 使 VO₂ 薄膜的带隙宽度变窄引起的。波长大于 560 nm 时, 大于纯相 VO₂

薄膜的 k , 这是由于 W 元素的引入, 自由载流子的含量增加。

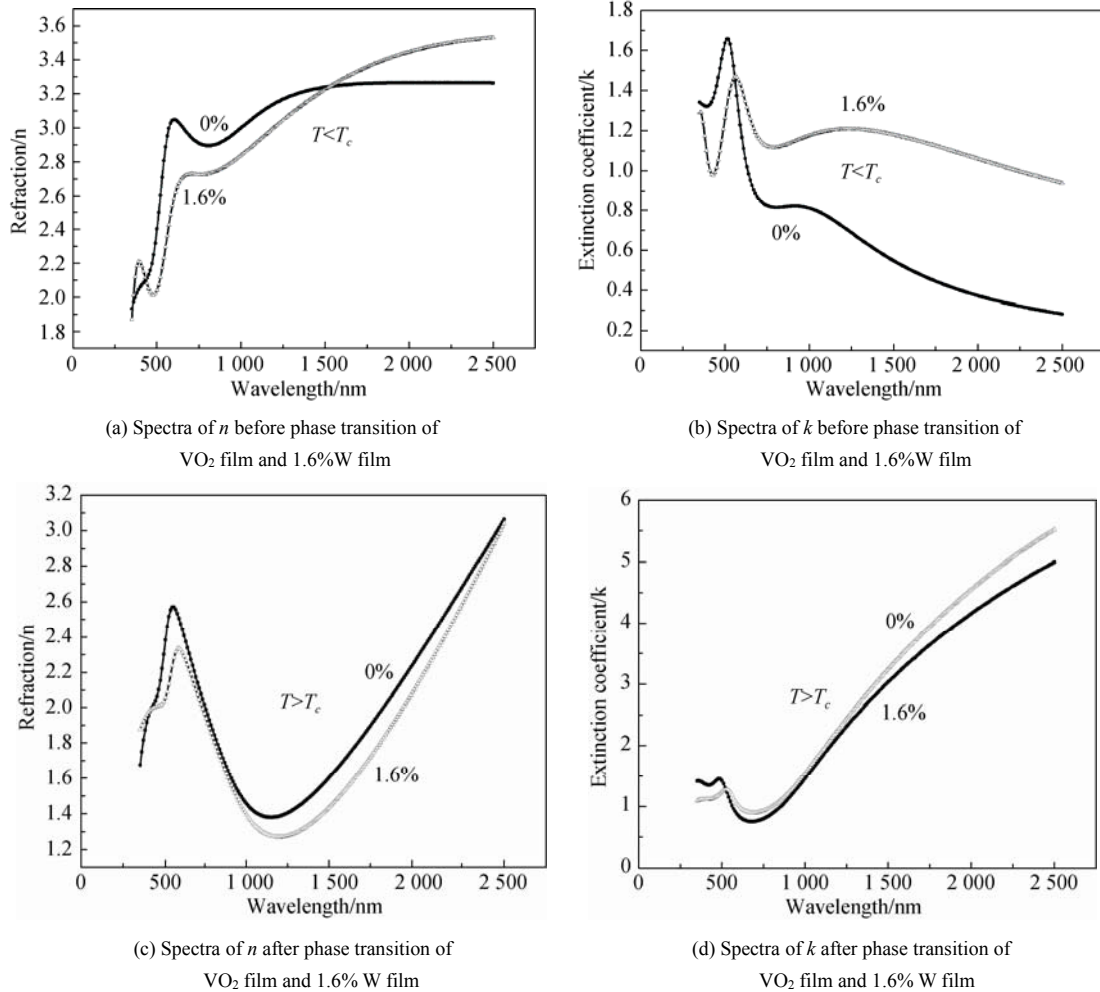


图 4 相变前后 VO₂ 薄膜和 1.6%W 掺杂 VO₂ 薄膜的折射率 n 和消光系数 k

Fig. 4 Refractive index n and extinction coefficient k , before and after phase transition of VO₂ film and 1.6%W film

图 4c 和图 4d 为 $T > T_c$ 时纯相 VO₂ 薄膜及 1.6% W 掺杂 VO₂ 的 n 和 k 。从图 4c 和图 4d 可以看出, 纯相 VO₂ 薄膜及 1.6% W 掺杂 VO₂ 均表现出明显的金属态特征, W 元素的引入, 使得 VO₂ 薄膜的 n 减小且 k 增大, 但影响幅度较小, 说明 W 元素的引入, 主要对半导体态的 VO₂ 薄膜有影响。

根据 VO₂ 薄膜及 1.6%W 掺杂 VO₂ 薄膜的 k , 由公式

$$\alpha = \frac{4\pi k(\lambda)}{\lambda} \quad (5)$$

计算出薄膜及 1.6% W 掺杂 VO₂ 薄膜的吸收系数 α , 结果如图 5a 所示。根据 Tauc 公式:

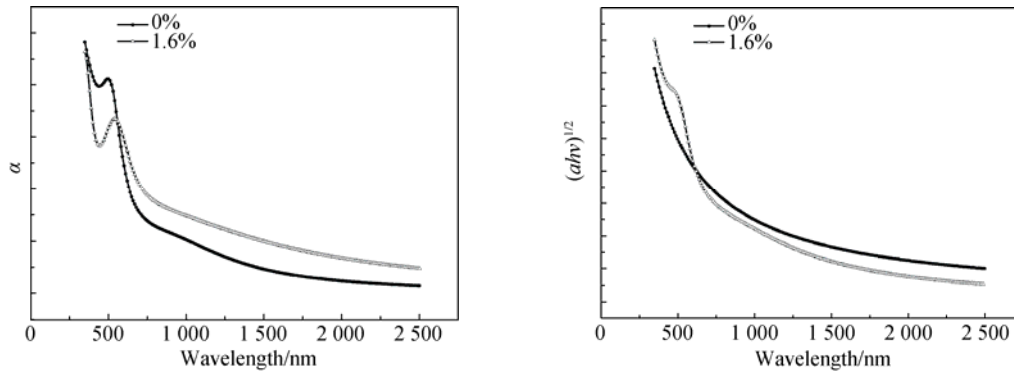
$$(\alpha h\nu)^m = A(h\nu - E_g) \quad (6)$$

其中: $h\nu$ 为光子能量; E_g 为光学间隙; A 为常数, 指数 $m=1/2$ 是间接带隙跃迁, $m=1/3$ 是直接带隙跃迁。由图 5a 可见, W 元素的引入, 使 VO₂ 薄膜相

变前的吸收增强。根据图 5b 变化趋势可以看出, W 元素的引入, 使 VO₂ 薄膜的吸收带隙变窄, W 的引入是电子作用机制。

3 结论

采用 Lorenz 色散振子模型结合有效介质近似模型能够很好的对所测的样品的椭圆偏数据进行拟合, 由椭圆拟合结果得到薄膜的复折射率和 k 。VO₂ 薄膜的 n 在 390~810 nm 波长范围内变化较多, 出现 1 个极大值和 1 个极小值, 且在此范围内, k 大幅度减小, 该现象被认为与薄膜中的带间吸收有关, 在近红外范围, n 和 k 的变化幅度都较小。金属元素 W 的引入, 使半导体态 VO₂ 薄膜的 n 减小和 k 增大, 这是因为 W 的引入, 使 VO₂ 薄膜的能带间隙减小和自由载流子的浓度增大; 且 W 元素的引入, 对金属态的 VO₂ 薄膜的 n 和 k 等光学性能影响较小。



(a) Spectra of absorbing of VO₂ film and 1.6%W doping VO₂ film (b) Spectra of $(ah\nu)^{1/2}-\lambda$ of VO₂ film and 1.6%W doping VO₂ film

图5 VO₂薄膜和1.6%W掺杂的VO₂薄膜的吸收曲线及 $(ah\nu)^{1/2}-\lambda$ 曲线
Fig. 5 Spectra of absorbing α and $(ah\nu)^{1/2}-\lambda$ of VO₂ film and 1.6%W doping film

参考文献:

- [1] GAO Yanfeng, LUO Hongjie, ZHANG Zongtao, et al. Nanoceramic VO₂ thermochromic smart glass: A review on progress in solutions processing[J]. Nano Energy, 2012, 1(2): 221–246.
- [2] BUGAYEV A A, GUPTA M C. Femtosecond holographic interferometry for studies of semiconductor ablation using vanadium dioxide film[J]. Opt Lett, 2003, 28: 14–63.
- [3] SEN Yli, WEI Tsai, Reactive sputtering deposition of V₂O₅-zon flexible PET/ITO substrates for electrochromic devices[J] Surf Coatings Technol, 2008, 202(22–23): 5641–5645.
- [4] EROMINEK H, VINCENT D, PICARD F. Vanadium oxide films for optical switching and detection [J]. Opt Engin, 1993, 32(9): 2092–2099.
- [5] SHEN T F R, LAI M H, YANG T C K, et al. Photocatalytic production of hydrogen by vanadium oxides under visible light irradiation[J]. J Taiwan Inst Chem Eng, 2012, 43(1): 95–101.
- [6] DVORAK O, DIERS J. Photovoltaic effect on vanadium pentoxide gels prepared by the sol-gel method [J]. Chem Mater, 1992 4(5): 1074–1077.
- [7] ZILBERBERG K, TROST S, MEYER J, et al. Invented organic solar cells with sol-gel processed high work-function vanadium oxide hole-extraction layer [J]. Adv Funct Mater, 2011, 21(24): 4776–4783.
- [8] ZHAO Yong, CHEN Changhong, PAN Xuan, et al. Tuning the properties of VO₂ thin films through growth temperature for infrared and terahertz modulation application[J]. J Appl Phys, 2013, 114(11): 1135091–1135095.
- [9] LIU Yuankai, TAO Haizheng Effects of addition of tungsten chloride on optical properties of VO₂-based thermochromic films prepared by sol-gel method[J]. J Non-Cryst Solids, 2014, 383: 116–120.
- [10] JAMIE M B, PHILIP S, et al. Anisotropic structure deformation in the VO₂ metal-insulator transition[J]. Am Phys Soc, 2009, 103: 0864021–0864024.
- [11] WU Yanfei, FAN Lele, HUANG Weifeng, et al. Depressed transition temperature of W_xV_{1-x}O₂ mechanistic insights from the X-ray absorption fine structure(XAFS) spectroscopy[J]. Phys Chem C hem Phys, 2014, 16: 17705–17714.
- [12] 陈良尧, 钱佑华. 现代椭圆偏振光谱学研究和进展[J]. 物理学报, 1995, 24(2): 75–80.
CHEN Liangyao, QIAN Youhua. Acta Phys Sin(in Chinese), 1995, 24(2): 75–80.
- [13] 廖乃钺, 李伟, 蒋亚东, 等. 椭圆透射法测量氧化非晶硅薄膜厚度和光学参数[J]. 物理学报, 2008, 57(3): 1542–1547.
LIAO Naiman, LI Wei, JIANG Yadong, et al. Acta Phys Sin(in Chinese), 2008, 57(3): 1542–1547.
- [14] 王晓栋, 沈军, 王生钊, 等. 椭圆法研究溶胶-凝胶 TiO₂薄膜的光学常数[J]. 物理学报, 2009, 58(11): 8027–8032.
WANG Xiaodong, SHEN Jun, WANG Shengzhao, et al. Acta Phys Sin(in Chinese), 2009, 58(11): 8027–8032.
- [15] YU G, WANG G, ISHIKAWA H, et al. Optical properties of wurtzite structure GaN on sapphire around fundamental absorption edge(0.78–4.77 eV) by spectroscopic ellipsometry and the optical transmission method [J]. Appl Phys Lett, 1997, 70(24): 3209–3211.
- [16] YANG Shenhong, MO Dang, TANG Xinggui. Spectroscopic ellipsometry studies of amorphous PZT thin films with various Zr/Ti stoichiometries[J]. J Mater Sci, 2002, 37(18): 3841–3845.
- [17] WANG Zhongchun, HELMERSSON U, KALL P O. Optical properties of anatase TiO₂ thin films prepared by aqueous sol-gel process at low temperature[J]. Thin Solid Films, 2002, 405(1–2): 50–54.
- [18] HU Z G, LI Y W, ZHU M, et al. Microstructural and optical investigations of sol-gel derived ferroelectric BaTiO₃ nanocrystalline films determined by spectroscopic ellipsometry [J]. Phys Lett A, 2008, 372(24): 4521–4526.
- [19] LOSURDO M, BARRECA D, et al. Spectroscopic ellipsometry investigation of V₂O₅ nano-crystalline thin films[J]. Thin Solid Film, 2001, 384(1): 58–64.