

二氧化钒薄膜低温制备及其太赫兹调制特性研究*

孙丹丹¹⁾ 陈智²⁾ 文岐业^{1)†} 邱东鸿¹⁾ 赖伟恩¹⁾ 董凯¹⁾
赵碧辉¹⁾ 张怀武¹⁾

1) (电子科技大学, 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054)

2) (电子科技大学, 通信抗干扰技术国家重点实验室, 成都 610054)

(2012年6月20日收到; 2012年7月24日收到修改稿)

针对二氧化钒(VO_2)薄膜在可调谐太赫兹功能器件中的应用, 利用低温磁控溅射技术, 在太赫兹和光学频段透明的BK7玻璃上制备出高质量的 VO_2 薄膜。晶体结构和微观形貌分析显示薄膜为单相 VO_2 单斜金红石结构, 具有明显的(011)晶面择优取向, 结构致密, 表面平整。利用四探针技术和太赫兹时域光谱系统分析了薄膜的绝缘体-金属相变特性, 发现相变过程中薄膜电阻率变化达到4个数量级, 同时对太赫兹透射强度具有强烈的调制作用, 调制深度高达89%。通过电学相变和太赫兹光学相变特性的对比研究, 证实薄膜的电阻率突变主要与逾渗通路的形成有关, 而太赫兹幅度的调制则来源于薄膜中载流子浓度的变化。该薄膜制备简单, 成膜质量高, 太赫兹调制性能优异, 可应用于太赫兹开关和调制器等集成式太赫兹功能器件。

关键词: 二氧化钒薄膜, 太赫兹波, 绝缘体-金属相变, 调制

PACS: 72.80.Ga, 71.30.+h, 07.57.Pt

DOI: 10.7498/aps.62.017202

1 引言

太赫兹波介于微波与红外波之间, 被称为“太赫兹空隙”, 在短距离无线通信、生物传感、医疗诊断、材料特性光谱检测以及非破坏式探测等方面均具有潜在的应用, 其独特的优越性已普遍被认识^[1-3]。推动太赫兹(THz)技术进一步的发展和实际应用, 不仅需要很好地解决可靠稳定的THz源、高灵敏高信噪比的THz探测器, 同时还需要提供高性能、高集成度、廉价的太赫兹功能器件, 如THz调制、开关、滤波、分束、偏振等新型功能器件。然而, 与微波和光波段不同, 绝大多数自然物质对太赫兹波缺乏有效响应, 已有电子器件和光学器件也很难直接对太赫兹传输进行控制。太赫兹材料和器件的缺乏, 严重制约了太赫兹技术向实用化方向发展, 成为太赫兹领域亟待解决的关键问题之一。

二氧化钒(VO_2)薄膜是一种具有皮秒级绝缘体-金属相变特性的金属氧化物, 在热、光或者应力的作用下可由单斜结构的绝缘体态转变为四方结构的金属态^[4-6]。伴随着相的转变, VO_2 薄膜的光、电、磁等物理性质会发生可逆性突变^[7-9]。薄膜的热激发相变温度约为68°C, 接近室温; 在光激发方式下, 相变速度可达飞秒量级^[10]。 VO_2 材料已经被广泛应用在智能窗、微测辐射热计、光调制器件、光开关等多种器件上^[11-15]。最近, VO_2 在太赫兹功能器件方面的应用引起了大家的关注, 尤其是通过 VO_2 薄膜与电磁超材料的集成, 已经研制出太赫兹开关和调制器^[15-18]。例如, 我们前期的研究中利用 VO_2 薄膜光刻成电磁超材料的单元结构, 通过热触发薄膜相变获得高达65%的太赫兹透射调制^[15]。Choi等^[14]通过在 VO_2 薄膜上制备纳米尺度的金属槽, 获得了皮秒级高速全光开关, 开关幅度达到30%。

* 国家自然科学基金重点项目(批准号: 61131005, 61021061)、教育部科学技术研究重大项目(批准号: 313013)、教育部新世纪优秀人才资助计划(批准号: NCET-11-0068)、四川省杰出青年学术技术带头人计划(批准号: 2011JQ0001)、四川省国际科技合作项目(批准号: 2010HH0026)和中央高校基本科研业务费(批准号: ZYGX2010J034)资助的课题。

† 通讯作者。E-mail: qywen@uestc.edu.cn

对于太赫兹小型化、集成化功能器件的应用,要求高质量和巨电阻变化率的 VO_2 薄膜。目前, VO_2 薄膜制备方法包括磁控溅射法^[18]、脉冲激光沉积技术^[19] 和 Sol-Gel 法^[20], 常用的基底有蓝宝石^[21]、单晶硅^[22] 和普通硅酸盐玻璃基片^[23,24] 等。其中蓝宝石和单晶硅基片通常需要严格控制制备工艺以获得良好的外延关系, 尤其是单晶 Si 基片甚至需要引入缓冲层^[25]。而普通玻璃基片则存在非常强的太赫兹吸收和色散, 影响了在太赫兹波段的应用^[24]。此外, Sol-Gel 法尽管制备工艺简单, 但是需要气氛退火处理, 而且薄膜致密性和表面平整度相对较差, 不利于太赫兹功能器件的集成。因此, 本文提出在太赫兹波透明的 BK7 玻璃基片上, 采用低温射频磁控溅射技术沉积高品质 VO_2 薄膜。BK7 玻璃具有优良的机械、化学和光学性能, 已经广泛应用于光电子、微波技术、衍射光学元件上。此外, BK7 玻璃对太赫兹波透明, 色散小, 价格低廉, 并且在光学频段透明, 这为利用微细加工技术研制集成式器件也提供了便利。实验表明, 我们制备的薄膜具有很好的择优取向、极小的表面粗糙度和高达 4 个数量级的相变电阻变化率。利用太赫兹时域光谱技术(THz-TDS) 分析了薄膜的太赫兹透射调制性能, 薄膜相变前后对太赫兹波的调制幅度高达 89%, 因而在太赫兹开关和调制器等集成式功能器件上具有重要的应用价值。

2 实验过程

实验采用射频反应磁控溅射法制备 VO_2 薄膜。溅射靶材采用纯度为 99.9% 的金属钒靶, 溅射气体为高纯度(99.99%)氩气, 反应气体为高纯度(99.99%)氧气, 气体流量用流量计监测, 背底真空小于 9×10^{-4} Pa。溅射时, 先通入氩气 15 min 进行预溅射, 以清洁靶材表面, 再通入氧气和氩气进行反应溅射, 同时让基片架自转以得到均匀薄膜。溅射过程中溅射温度 550 °C, 溅射总压强为 1 Pa, 溅射功率为 200 W。基底采用 10 mm × 20 mm、厚 170 μm BK7 玻璃基片(上海大恒光学精密机械有限公司)。本实验太赫兹透射率的测试是采用透射式 THz-TDS。该 THz-TDS 系统采用锁模钛宝石飞秒激光器为泵浦源, 工作的中心波长为 800 nm, 脉冲宽度 100 fs, 重复频率为 80 MHz, 平均功率 1.5 W, 发射和接收都采用光电导天线。我们利用该设备测试了 BK7 玻璃的太赫兹透射性能, 显示其在

0.2—1.5 THz 波段的透过率大于 80%, 吸收系数小于 8.5 cm^{-1} , 这远小于普通玻璃基片的吸收, 而且基本没有色散。这些特性使 BK7 非常适合于太赫兹功能器件的应用。

VO_2 薄膜的晶体结构表征采用英国 Bede 公司的 Bede D1 多功能 X 射线衍射仪(XRD); 微观形貌表征采用日本 Seiko Instruments 公司的扫描探针显微镜 SPA-300HV; 电学性能表征采用 SZ-82 数字式四探针测试仪。对样品的加热和冷却则是采用半导体制冷(加热)片, 其温度精度为 0.5 °C。

3 实验结果和讨论

图 1 所示为 BK7 玻璃上 VO_2 薄膜的典型 XRD 图谱。仅在 $2\theta = 27.8^\circ$ 处存在一个强衍射峰, 为单斜金红石相 VO_2 的 (011) 晶向。图谱中没有观察到其他晶相的衍射峰, 其中较大的背底噪声来自于 BK7 玻璃的非晶结构。这表明我们所制备的薄膜为具有良好择优取向的单一 VO_2 相, 并且不需要沉积后热处理就形成了良好的结晶。图 2 是 VO_2 薄膜表面的原子力显微镜(AFM)图像, 可以观察到在 BK7 基片上溅射的 VO_2 薄膜的结构紧密, 纳米颗粒均匀致密, 表面起伏很小, 表面粗糙度 $r_{\text{ms}} \approx 8.47 \text{ nm}$, 这要明显优于利用 Sol-Gel 方法制备的 VO_2 薄膜^[20]。

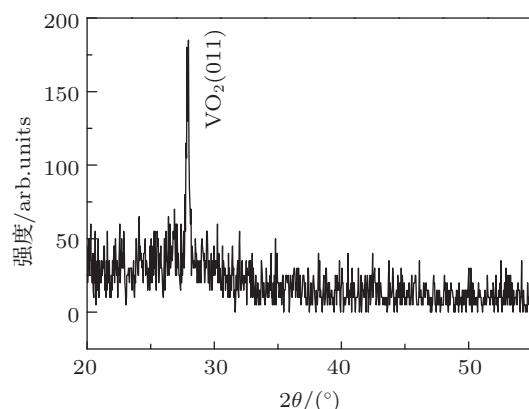


图 1 BK7 玻璃上低温沉积 VO_2 薄膜的 XRD 图谱

采用透射式 THz-TDS 系统对 VO_2 薄膜的光学性能进行表征。图 3(a) 为 VO_2 薄膜在不同温度条件下的 THz 透射时域谱, 图 3(b) 是对太赫兹时域光谱曲线进行傅里叶转换后得到的频域曲线。可以看到在常温下(实验室温度为 25 °C) 样品具有较高的太赫兹波透射率, 尤其在 1.14 THz 透射率达到 90.3%。随着温度逐步升高到 46 °C 以上时, 太赫兹透射强

度明显下降。温度升高到 80 °C 时太赫兹透射强度已经降低到 10% 左右。此后进一步提高薄膜温度, 透射强度不再明显下降, 表明 VO₂ 的相变过程已经接近全部完成。从测试结果看出, 我们所制备的 VO₂ 薄膜对太赫兹的调制幅度 $\Delta T = (T - T_0)/T_0$ 达到 80% 以上, 其中 T 和 T_0 分别是高温下和室温下样品(包括 BK7 基片)的太赫兹透射率。我们注意到在 1.14 THz 太赫兹调制幅度甚至高达 89%, 这比 VO₂ 薄膜和电磁超材料的集成结构所获得的调制深度还要大。从频率谱中还可以看到在 0.5—2.0 THz 这样一个很宽的频段内 VO₂ 薄膜具有相对稳定的太赫兹透射率, 这表明 VO₂ 薄膜对太赫兹波的透射调制特性具有宽频特性, 因而非常适合于宽频的太赫兹功能器件应用。

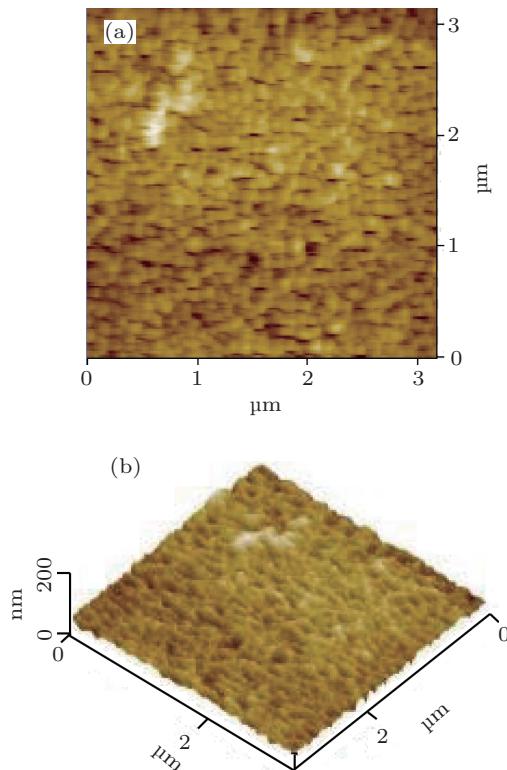


图 2 VO₂ 薄膜表面的 AFM 图像 (a) 俯视图; (b) 三维图

VO₂ 薄膜的相变特性可直接用电阻率 - 温度变化的电学特性表征。我们利用四探针法测试了薄膜的电阻 - 温度特性, 如图 4 所示。在加热过程中, 样品的电阻率从室温下的 25.2 kΩ·cm 大幅度降低到 80 °C 的 1.75 Ω·cm, 相变前后薄膜的电阻变化率高达 4 个数量级, 达到了已有文献报道的最高水平。薄膜电阻的转变温度通过高斯拟合电阻 - 温度曲线 $d(\log R)/dt$ 来获得^[26], 其中 R 表示电阻率, t 为温度。图 4 中的插图显示了升温和降温

过程中的高斯拟合曲线, 升温过程中的相变温度为 64.4 °C, 而降温过程的相变温度为 60.5 °C。两者相差仅 3.9 °C, 这与蓝宝石基片上的 VO₂ 外延薄膜相当^[21], 说明我们制备的薄膜具有非常优越的绝缘体 - 金属相变特性。

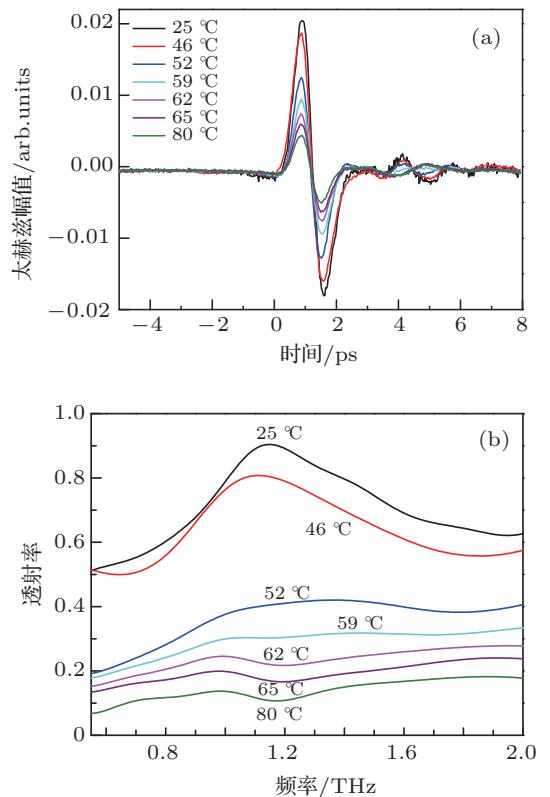


图 3 不同测试温度下 VO₂ 薄膜的太赫兹透射 (a) 时域谱和 (b) 频域谱

为了说明太赫兹波调制幅度与薄膜电阻率之间的关系, 图 5 对比了不同温度下样品的太赫兹透射率和薄膜电阻率, 图中的太赫兹透射率为样品在 1.14 THz 的值。其中太赫兹透射 - 温度曲线是采用 logistic 函数 $y = A_2 + (A_1 - A_2)/(1 + X/X_0)^P$ 拟合得到的结果, 拟合参数为 $A_1 = 0.889$, $A_2 = 0.103$, $X_0 = 52.323$, $P = 11.694$ 。从图中可以看到, 在室温时, VO₂ 薄膜处于绝缘态, 薄膜电阻率较大, 约为 25.2 kΩ·cm, 此时薄膜的自由载流子浓度很低, 相应的 THz 透射率达到 90%。VO₂ 薄膜的绝缘态持续到 46 °C 时, 太赫兹透射率和薄膜电阻率均没有显著地下降。然而当样品温度提高到 52 °C 时, THz 波的透射率急剧下降到 40%, 其电阻率也下降到 11.6 kΩ·cm, 与常温相比变化幅度约 54%, 但是没有出现数量级的变化。这是由于在 52 °C 时, VO₂ 薄膜内部已经开始生长出部分金属相颗粒^[27], 这些金属颗粒的载流子对太赫兹波产生吸收和反射, 导致太赫

兹透射率急剧衰减。然而，薄膜中绝大多数的金属相颗粒由于绝缘相的隔离而呈孤立状，所以测试得到的电阻率没有呈现数量级的下降。当温度进一步提高到 64°C 以上，薄膜内金属相颗粒的尺寸和数量均进一步增加，金属颗粒之间互相连接，导致载流子浓度急剧提升^[28,29]，THz 波的透射率和薄膜电阻率都急剧下降。到 72°C 时， VO_2 薄膜的晶粒基本都转变为金属态，金属颗粒最后连接成片，薄膜完成相变过程，自由载流子数量不再增加。此时，电阻率实现四个数量级的下降，达到 $1.75 \Omega\cdot\text{cm}$ ，太赫兹透射率下降到 10% 后也不再变小。以上实验表明：我们在 BK7 玻璃上所制备 VO_2 薄膜具有卓越的热致相变特性和优良的太赫兹调制特性，其中电学突变主要与薄膜中逾渗通路的形成有关，而 THz 波的透射率则由 VO_2 薄膜载流子浓度的高低直接决定。

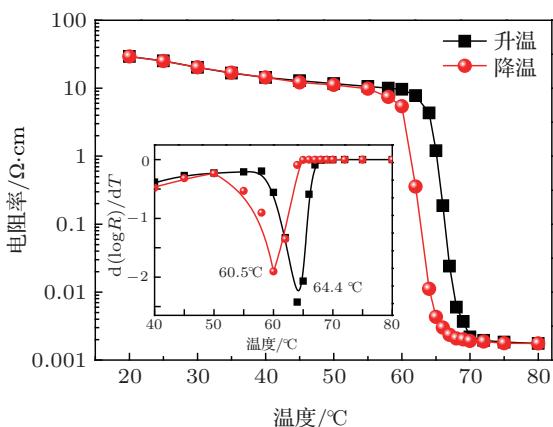


图 4 VO_2 样品升降温过程中的电阻率变化曲线，插图为电阻率 - 温度关系的高斯拟合曲线

为了进一步说明 VO_2 薄膜相变过程中的电学性能与太赫兹光学性能的差异，我们对电阻率 - 温度曲线 ($R-t$) 和透射率 - 温度曲线 ($T-t$) 对温度 (t) 取一阶微分，得到电阻率/透射率的温度突变曲线如图 5 中的插图所示。在电学特性测试中，相变温度为 64.4°C ，相变持续的温度宽度为 3°C ，而太赫兹透射特性测试相变温度为 59.1°C ，温度宽度为 4°C 。这表明薄膜的太赫兹透射率发生突变的温度更低，而且持续的温度区间更大。这是因为 VO_2 薄膜的绝缘体 - 金属相变过程是一个金属相颗粒形成和长大的过程：在温度驱动力下，绝缘体内部形

成细小的金属颗粒，这些颗粒为绝缘相分隔呈孤岛状，而随着这些金属相颗粒逐渐长大并增多，它们开始互相连接并最后成片，完成相变过程。对于电学特性而言，只有金属相颗粒长大，相互连接达到逾渗阈值才发生电阻率的急剧下降。而对于 THz 波段的光学相变而言，金属相的出现，就已经开始对太赫兹波产生反射，而随着金属相的逐步增多，对太赫兹波的反射也逐步增强，因此太赫兹光学相变出现的温度较低并且温度区间较大。

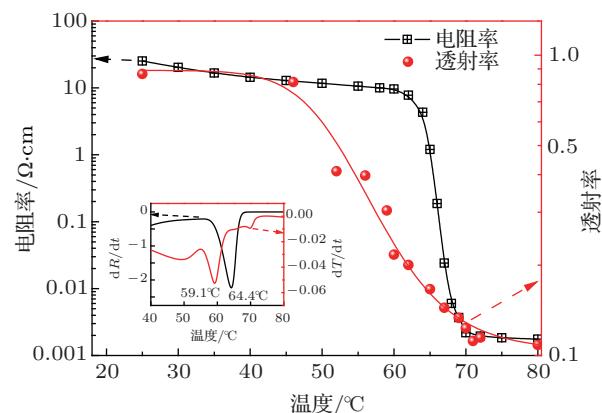


图 5 VO_2 薄膜的电阻率/透射率 - 温度曲线，插图为电阻率/透射率突变温度曲线

4 结 论

本文利用低温磁控溅射技术在太赫兹和光学波段透明的 BK7 玻璃基片上成功制备了 VO_2 薄膜。XRD, AFM 表征表明薄膜为单相 VO_2 ，晶粒均匀致密，表面平整，具有良好的 (011) 择优取向。电学性能测试表明薄膜在 64°C 左右发生了绝缘相 - 金属相变，电阻率变化达到 4 个数量级。利用 THz-TDS 系统研究了 VO_2 薄膜绝缘体 - 金属相变特性对太赫兹透射的调制特性，发现薄膜相变前后太赫兹透射率下降 80% 以上，相对调制深度接近 89%，并具有宽频调制特性。太赫兹测试实验也证实了 VO_2 薄膜的相变过程是金属相从绝缘相中逐步产生并扩展的过程。我们所制备的薄膜具有制备工艺简单、成本低廉、质量优越、相变显著的特征，在太赫兹频段，甚至红外和可见光频段均存在巨大的应用价值。

- [1] Agrawal A, Nahata A 2007 *Opt. Express* **15** 9022
- [2] Kleine-Ostmann T, Pierz K, Hein G, Dawson P, Koch M 2007 *IEEE Antennas Propag.* **49** 24
- [3] O'Hara J F, Taylor A J, Averitt R D, Zide J M, Gossard A C 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 251119
- [4] Morin F J 1959 *Phys. Rev. Lett.* **3** 34
- [5] Zylbersztejn A, Mott N F 1975 *Phys. Rev. B* **11** 4383
- [6] Chain E E 1991 *Appl. Opt.* **30** 2782
- [7] Lopez R, Boatner L A, Haynes T E, Haglund Jr R F, Feldman L C 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 1410
- [8] Kim H T, Lee Y W, Kim B J, Chae B G, Yun S J, Kang K Y, Han K J, Yee K J, Lim Y S 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 266401
- [9] Cui J Z, Da D A, Jiang W S 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 454 (in Chinese)
[崔敬忠, 达道安, 姜万顺 1998 物理学报 **47** 454]
- [10] Ben-Messaoud T, Landry G, Gariépy J P, Ramamoorthy B, Ashrit P V, Haché A 2008 *Opt. Commun.* **281** 6024
- [11] Seo M, Kyoung J, Park H, Koo S, Kim H S, Bernien H, Kim B J, Choe J H, Ahn Y H, Kim H T, Park N, Park Q H, Ahn K, Kim D S 2010 *Nano Lett.* **10** 2064
- [12] Kyoung J, Seo M, Park H, Koo S, Kim H S, Park Y, Kim B J, Ahn K, Park N, Kim H T, Kim D S 2010 *Opt. Express* **18** 16452
- [13] Wen Q Y, Zhang H W, Yang Q H, Xie Y S, Chen K, Liu Y L 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 021111
- [14] Choi S B, Kyoung J S, Kim H S, Park H R, Park D J, Kim B J, Ahn Y H, Rotermund F, Kim H T, Ahn K J, Kim D S 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 071105
- [15] Wen Q Y, Zhang H W, Yang Q H, Chen Z, Long Y, Jing Y L, Lin Y, Zhang P X 2012 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45** 235106
- [16] Driscoll T, Kim H T, Chae B G, Kim B J, Lee Y W, Jokerst N M, Palit S, Smith D R, Ventra M D, Basov D N 2009 *Science* **325** 1518
- [17] Goldflam M D, Driscoll T, Chapler B, Khatib O, Marie Jokerst N, Palit S, Smith D R, Kim B J, Seo G, Kim H T, Ventra M D, Basov D N 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 044103
- [18] Luo Z F, Wu Z M, Xu X D, Wang T, Jiang Y D 2010 *Chin. Phys. B* **19** 106103
- [19] Nakajima M, Takubo N, Hiroi Z, Ueda Y, Suemoto T 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 011907
- [20] Shi Q W, Huang W X, Zhang Y X, Yan J Z, Zhang Y B, Mao M, Zhang Y, Tu M J 2011 *Acs. Appl. Mater.* **3** 3523
- [21] Zhao Y, Lee J H, Zhu Y H, Nazari M, Chen C H, Wang H Y, Bernussi A, Holtz M, Fan Z Y 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 053533
- [22] Wang C L, Tian Z, Xing Q R, Gu J Q, Liu F, Hu M L, Chai L, Wang Q Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7857 (in Chinese) [王昌雷, 田震, 邢岐荣, 谷建强, 刘丰, 胡明列, 柴路, 王清月 2010 物理学报 **59** 7857]
- [23] Li J, Dho J 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 231909
- [24] Gupta A, Aggarwal R, Gupta P, Dutta T, Narayan R J, Narayan J 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 111915
- [25] Brassard D, Fourmaux S, Jean-Jacques M, Kieffer J C, El Khakani M A 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 051910
- [26] Jiang L J, Carr W N 2004 *J. Micromech. Microeng.* **14** 833
- [27] Rozen J, Lopez R, Haglund R F, Feldman L C 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 081902
- [28] Qazilbash M M, Brehm M, Chae B G, Ho P C, Andreev G O, Kim B J, Yun S J, Balatsky A V, Maple M B, Keilmann F, Kim H T, Basov D N 2007 *Science* **318** 1750
- [29] Jepsen P U, Fischer Bernd M, Thoman A, Helm H, Suh J Y, Lopez R, Haglund R F 2006 *Phys. Rev. B* **74** 205103

VO₂ low temperature deposition and terahertz transmission modulation*

Sun Dan-Dan¹⁾ Chen Zhi²⁾ Wen Qi-Ye^{1)†} Qiu Dong-Hong¹⁾ Lai Wei-En¹⁾
Dong Kai¹⁾ Zhao Bi-Hui¹⁾ Zhang Huai-Wu¹⁾

1) (State Key Laboratory of Electronic Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

2) (National Key Laboratory of Science and Technology on Communication, University of Electronic Science and Technology of China,

Chengdu 610054, China)

(Received 20 June 2012; revised manuscript received 24 July 2012)

Abstract

Recently, the applications of vanadium dioxide film (VO₂) in terahertz functional devices have attracted much attention because VO₂ has a remarkable response to THz wave. In this work BK7 glass a material highly transparent to both THz and optical band is adopted as a substrate. High-quality VO₂ film is deposited on a BK7 substrate using low temperature magnetron sputtering technology. The crystallinity and microstructure of the thin film are investigated by X-ray diffraction and atomic force microscopy. The results indicate that the as-deposited film crystallizes directly into single-phase VO₂ with (011) preferred orientation and compact nanostructure. Under a heating-cooling cycle, the film undergoes a metal-insulator transition with an abrupt resistivity change reaching more than 4 orders of magnitude. Terahertz transmission modulation is characterized by terahertz time domain spectrum, and a giant modulation depth of 89% is obtained. Due to the high transparency and the huge modulation effect, the VO₂/BK7 can be widely used for THz devices such as modulators and switches.

Keywords: vanadium dioxide film, terahertz, phase transition, modulation

PACS: 72.80.Ga, 71.30.+h, 07.57.Pt

DOI: 10.7498/aps.62.017202

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61131005, 61021061), the Key Grant Project of Chinese Ministry of Education (Grant No. 313013), the “New Century Excellent Talent Foundation”, China (Grant No. NCET-11-0068), Sichuan Youth S & T Foundation, China (Grant No. 2011JQ0001), Sichuan International S & T Cooperation Program, China (Grant No. 2010HH0026), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. ZYGX2010J034).

† Corresponding author. E-mail: qywen@uestc.edu.cn