

# 硅基 VO<sub>2</sub> 纳米薄膜光致绝缘体—金属相变的 THz 时域频谱研究\*

王昌雷<sup>1)2)</sup> 田 震<sup>1)2)</sup> 邢岐荣<sup>1)2)†</sup> 谷建强<sup>1)2)</sup> 刘 丰<sup>1)2)</sup>  
胡明列<sup>1)†</sup> 柴 路<sup>1)</sup> 王清月<sup>1)</sup>

1)(天津大学精密仪器与光电子工程学院,超快激光研究室,天津 300072)

2)(天津大学精密仪器与光电子工程学院,THz 中心,天津 300072)

(2010 年 1 月 7 日收到;2010 年 1 月 25 日收到修改稿)

利用 THz 时域频谱技术(THz-TDS)研究了硅基二氧化钒(VO<sub>2</sub>)纳米薄膜的光致绝缘体—金属相变特性.在连续光激发下前后,观察到了非常明显的 THz 透过率变化,并通过薄膜近似计算出了 THz 波段金属态 VO<sub>2</sub> 薄膜的电导率.根据实验结果建立了金属态 VO<sub>2</sub> 薄膜的等效 Drude 模型,得到了复电导率,复电容率以及复折射率等相关的基本参数,并通过基于时域有限积分法模拟了 THz 波穿透硅基金属态 VO<sub>2</sub> 薄膜的过程,验证了所建立的模型的正确性,为研究 VO<sub>2</sub> 薄膜的相变特性以及 VO<sub>2</sub> 薄膜在 THz 波段的应用提供了参考.

**关键词:** 二氧化钒, 光致相变, Drude 模型, THz 时域频谱技术

**PACC:** 4225B, 7130, 7330

## 1. 引 言

相变是凝聚态物理中一个非常重要的现象,利用相变做成的各种器件在通信,信息存储,传感等领域有着广泛的应用.二氧化钒(VO<sub>2</sub>)作为一种过渡金属氧化物很早就被发现,在 340 K 左右会出现绝缘体态向金属态的热致相变<sup>[1,2]</sup>.后来的研究发现,VO<sub>2</sub> 的这种相变不仅可以通过加温来实现,通过其他诸如光照,加电场等方式都有可能引发<sup>[3-5]</sup>.

在光照下,VO<sub>2</sub> 会由单斜结构的绝缘体态相变为立方结构的金属态,在很短的时间内,自由电子的浓度会迅速升高,这个过程要比加热导致的相变快 10 个数量级,可达飞秒量级<sup>[6]</sup>.由于光致相变具有超快响应特性,VO<sub>2</sub> 的光致相变研究引起了人们的大量关注.与 VO<sub>2</sub> 晶体材料类似,VO<sub>2</sub> 纳米薄膜也具有光致相变和热致相变特性,这在智能窗,光存储,激光防护和超快光开关等方面具有潜在应用价值<sup>[7-9]</sup>,因而 VO<sub>2</sub> 薄膜被形象的称为“智能薄

膜”<sup>[10]</sup>.近年来,关于各种性能 VO<sub>2</sub> 薄膜的制备方法以及相变特性及其应用等方面的研究迅速升温<sup>[11-13]</sup>.由于 VO<sub>2</sub> 薄膜绝缘体—金属相变后,电导率会发生急剧变化,变化幅度可达 4 个数量级<sup>[14]</sup>,这会极大的影响薄膜的光学与电学特性.以往 VO<sub>2</sub> 相变后的金属特性测量多集中在中红外和可见光波段<sup>[15,16]</sup>,这种测量方式会引入额外的误差.因为表征金属态的 VO<sub>2</sub> 最直接的方法就是测出金属中自由电子吸收导致的 Drude 衰减量,而采用中红外或可见光进行测量都可能会带来其他的衰减,比如电子带间跃迁吸收以及中间能态的吸收,很难从中分离 Drude 衰减的分量<sup>[17]</sup>;另外,由于 VO<sub>2</sub> 薄膜的厚度跟中红外或者可见光的波长相当,因此菲涅耳反射损耗的变化影响非常大,这也对 Drude 衰减的测量精度产生重要影响.而在 THz 波段进行测量就可以避免这个误差. THz 波的频率远低于一般的材料的等离子体振荡频率,其光子能量在 0.1—40 meV,因此透射 THz 波的衰减仅仅来自于两方面:菲涅耳反射衰减和 Drude 衰减,不会受带间吸收等过

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号:2007CB310408),天津市科技支撑项目专项基金(批准号:8ZCKFZC28000),高等学校博士学科点专项科研基金(批准号:200800560026),天津大学“985”工程和应用基础及前沿技术研究计划(批准号:08JCZDJC17500)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: xingqr@yahoo.com

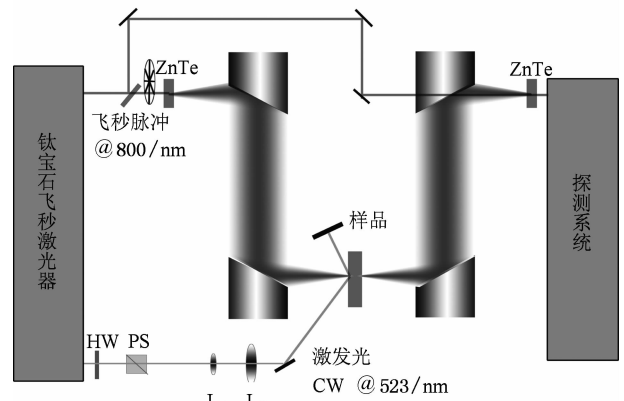
程的影响. 其中的 Drude 衰减量可以通过 Kramos-Kronig 关系等手段从总衰减中分离出来. Nakajima 等人利用激光抽运-THz 探测技术对  $\text{VO}_2$  薄膜光致相变的时间特性进行了测量, 在他们的实验条件下, 观察到了亚皮秒的 Drude 衰减过程, 但没有注意到 Drude 衰减对频率的依赖关系<sup>[17]</sup>. 精确测量 Drude 衰减的频率特性, 对于研究  $\text{VO}_2$  的相变机理以及对相变质量的表征都有重要的意义.

为了测量金属态  $\text{VO}_2$  在 THz 波段的相关参数, 也为了检验  $\text{VO}_2$  薄膜在调制 THz 波方面的性能, 本文利用 THz 时域频谱技术研究了硅基  $\text{VO}_2$  薄膜相变前后的 THz 透射信号变化, 并分析了金属态  $\text{VO}_2$  薄膜的相关参数, 根据实验结果建立了等效的 Drude 模型, 并且通过数值模拟技术, 复现了实验的结果, 验证了模型的正确性. 这里之所以选用硅作为基底, 一方面是因为硅在 THz 波段的吸收非常小而且几乎没有色散, 是制作 THz 波段相关器件非常理想的基底材料; 另一方面, 也是因为硅基的半导体电子工艺非常成熟, 很容易与现有的电子技术集成, 是很有前景的集成化 THz 器件候选材料.

## 2. 实 验

$\text{VO}_2$  薄膜的制备方法有溅射法, 溶胶凝胶法, 蒸发法以及激光沉积等多种方法<sup>[18-23]</sup>, 不同方法制备出来的薄膜成分和结构性质差别较大, 而且  $\text{VO}_2$  薄膜的性质对基底材料的种类、晶格结构等也非常敏感, 因此很难获得纯的  $\text{VO}_2$  薄膜, 如何获得高纯度的  $\text{VO}_2$  薄膜是当下技术的难点也是当今研究的热点. 本文采用的  $\text{VO}_2$  薄膜样品为直流磁控溅射方法制备, 这种方法制备出来的  $\text{VO}_2$  薄膜厚度容易控制, 成分分布也相对均匀, 膜层与基底的黏附力较强. 样品的基底为单面抛光(100)方向的本征硅, 厚度为 0.64 mm;  $\text{VO}_2$  薄膜在氩氧比  $\text{Ar}:\text{O}_2 = 48:0.8$  (sccm)、压强 2 Pa、室温条件下溅射 2 h 而成, 厚度为 620 nm.

测量实验在标准的 8-fTHz 时域频谱系统 (THz-TDS) 上进行, 如图 1 所示. 该系统以钛宝石飞秒激光器为抽运源, 工作中心波长 800 nm, 重复频率为 100 MHz, 脉宽 50 fs, 平均功率 520 mW. THz 的产生和探测方法分别为光学整流和电光采样, 非线性晶体均采用由碲化锌 (ZnTe). 系统的有效频谱范围为 0.3—2.5 THz. 8-fTHz 系统的优点在于 THz 传输路



说明: HW:半波片 PS:偏振分束器 L<sub>1</sub>,L<sub>2</sub>:透镜 ZnTe:碲化锌

图 1 实验原理示意图

径上具有一个与频率无关的束腰焦点(直径约 1.5 mm), 可以进行小尺寸样品的测量. 这里硅基  $\text{VO}_2$  薄膜样品置于 THz 波焦点位置, 另外一束激光照射样品使之发生相变.

实验中用于激发  $\text{VO}_2$  相变的光源为连续激光, 来自于产生飞秒激光脉冲的剩余抽运绿光, 波长为 532 nm, 照射在样品表面的最大功率为 420 mW. 半波片和偏振分束器联合组成一个功率调节器, 用于调节照射在  $\text{VO}_2$  表面的激光功率; 望远镜系统(由透镜  $L_1, L_2$  组成)用来调节照射  $\text{VO}_2$  表面的光斑大小, 以满足在完全覆盖 THz 光斑的条件下, 得到最大的 THz 波调制效率. 实验中照射在  $\text{VO}_2$  表面的光斑面积均控制在大约  $0.05 \text{ cm}^2$  (刀口法测得). 整个实验装置置于高纯氮气环境中, 以排除空气中水蒸气的影响, 避免其对测试带来的不稳定因素.

实验中我们通过旋转半波片改变照射在  $\text{VO}_2$  表面的激光功率, 测量了硅基  $\text{VO}_2$  薄膜的 THz 透射特性, 观察到了十分明显的相变特性. 为确定  $\text{VO}_2$  相变前后的复电导率、复电容率以及复折射率的变化, 实验中还测量了光照下没有镀膜的空白硅基片的透射信号作为参考基准.

## 3. 实验结果与理论分析

图 2(a) 为空白硅以及不同功率照射下的透射 THz 波形. 由图中可以发现, 在没有光照的情况下,  $\text{VO}_2$  薄膜对 THz 的透射特性影响很小, 测得的时域信号与空白硅的透射信号基本重合; 而当照射激光的功率逐渐增大时, 透射信号的电场强度渐渐减

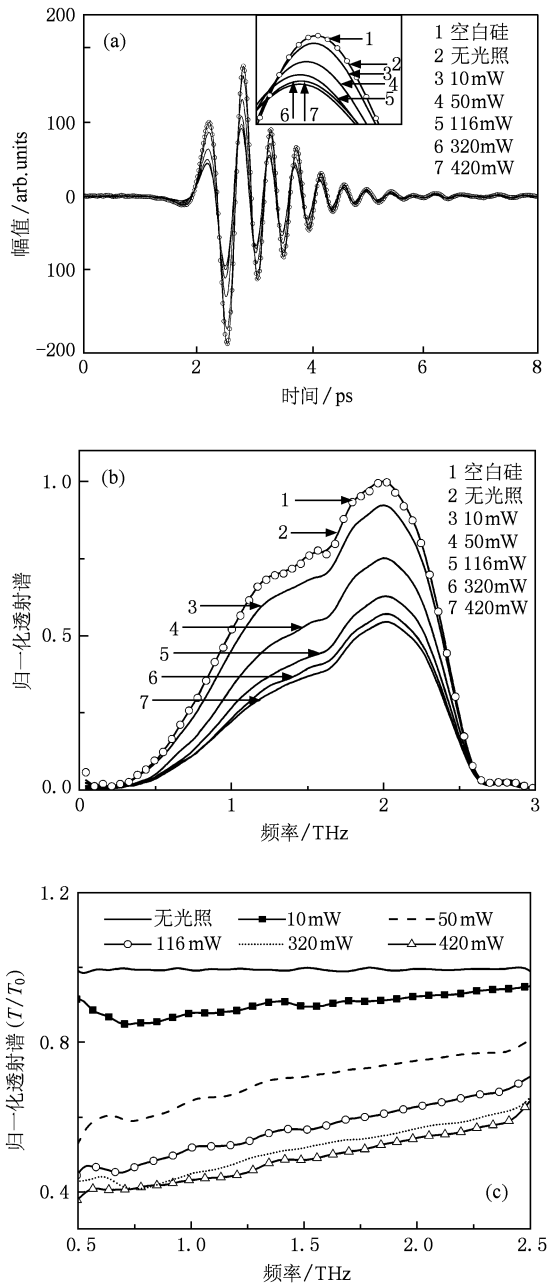


图2 实验测得的硅基底以及不同功率照射下样品的透射 THz 时域波形及其归一化频谱 (a)时域波形;(b)归一化频谱;(c)归一化透射率

弱,这反映随着光子密度的增加,由绝缘体相向金属相转变的 VO<sub>2</sub> 晶格数目渐渐增多,薄膜内的电子浓度逐渐升高,导致电导率变大,对 THz 的衰减越来越强.需要说明的是,实验中测量了光照前后空白硅基底的透射信号,并没有发现任何变化,这是因为本征硅的光注入载流子过程极其微弱,不会对 THz 波的透射特性产生影响.因此图中并没有画出不同功率光照下空白硅基底的透射波形,而仅用一

条曲线代替.

图 2(b) 和 (c) 分别为相应的归一化 THz 透射频谱和归一化 THz 透射率  $T/T_0$ , 对应的归一化因子分别为空白硅的透射频谱的峰值  $\max(T_0)$  和空白硅的透射频谱  $T_0$ . 显然,不同频率对应的 THz 波的透射率是不同的,这说明金属态 VO<sub>2</sub> 薄膜的 Drude 衰减在 THz 波段具有明显的频率响应. 由图 2(c) 可以看出高频成分要比低频成分更容易穿透样品.

如前所述,透射信号的衰减包含两部分: Drude 衰减和菲涅尔反射衰减. Drude 衰减过程可以用电导率大小来表征, VO<sub>2</sub> 薄膜相变后的电导率可以由归一化透射率  $T/T_0$  求出. 在本文实验所涉及的样品中, VO<sub>2</sub> 薄膜的厚度约为 620 nm, 其尺寸远远小于 THz 的波长(百  $\mu\text{m}$  量级), 在这样的情况下, 可以采用薄膜近似条件来计算 VO<sub>2</sub> 薄膜电导<sup>[24]</sup>, 避免了较为复杂的 Kramos-Kronig 关系. 在薄膜近似条件下, 相对透射率可以表示为

$$\frac{T(\omega)}{T_0(\omega)} = \left| \frac{T(\omega)}{T_0(\omega)} \right| e^{i\varphi(\omega)} = \frac{1 + n_s}{1 + n_s + Z_0 \tilde{\sigma}(\omega) d}, \quad (1)$$

从而复电导率可以表示为

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \frac{1 + n_s}{Z_0 d} \left( \frac{\cos\varphi(\omega)}{|T(\omega)/T_0(\omega)|} - 1 - i \frac{\sin\varphi(\omega)}{|T(\omega)/T_0(\omega)|} \right), \quad (2)$$

其中  $\varphi(\omega)$  为硅基 VO<sub>2</sub> 薄膜样品与空白硅基底的透射率相位差,  $n_s, d$  分别为基底的折射率和厚度,  $Z_0$  是真空波阻抗. 图 3 是根据实验结果在薄膜近似条件下计算的电导率的实部和虚部.

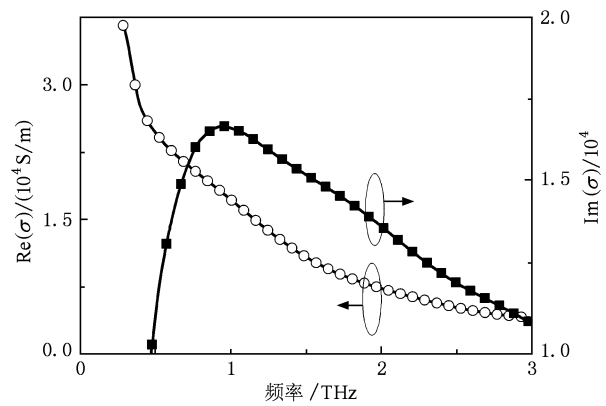


图3 薄膜近似下的金属态 VO<sub>2</sub> 薄膜的电导率

一般来说,在低于等离子体振荡频率的区域,

Drude 模型可以非常有效的描述对金属的电学与光学性质,根据薄膜近似条件下计算的电导率曲线,拟合得到了金属态 VO<sub>2</sub> 的 Drude 模型参数. 电导率  $\sigma(\omega)$  和电容率  $\varepsilon(\omega)$  的 Drude 模型为

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau}, \quad (3)$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{i\sigma(\omega)}{\varepsilon_0\omega} = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}, \quad (4)$$

其中,  $\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m}$ ,  $\omega_p = \left(\frac{ne^2}{m\varepsilon_0}\right)^{1/2}$ ,  $\sigma_0$  为直流电导率

$\omega_p$  为等离子振荡频率,  $\gamma$  为电子碰撞频率,  $\tau = \frac{1}{\gamma}$ ,

$e$  是电子电量,  $m$  为电子质量,  $\varepsilon_\infty$  是无限频率处的介电常数.

按照 Drude 模型对由(2)式计算的电导率进行拟合可以确定各个 Drude 参数. 420 mW 激光照射下的金属相 VO<sub>2</sub> 的 Drude 参数分别为,  $\sigma_0 = 3.7152 \times 10^4$  S/m,  $\omega_p = 1.6303 \times 10^{14}$  rad/s,  $\gamma = 6.3333 \times 10^{12}$  rad/s. 需要指出的是,这里给出的各个参数均为等效值. 之所以称为等效值,有两方面原因:一是因为当前的制备工艺很难保证均一的成分和晶体结构,制备出来的薄膜多为多种价态(V<sup>3+</sup>, V<sup>4+</sup>, V<sup>5+</sup>)的氧化物以及多种晶体结构的混合;二是因为入射的光子密度不足以使所有 VO<sub>2</sub> 晶格全部发生相变,因而相变带来的 THz 透射量的减小是个平均结果. 因此用等效的介电参数和电导率来描述整个薄膜的状态. Drude 模型的复电导率,复电容率以及对应复折射率随频率的变化示于图 4(a), (b), (c). 由图中可以看出 VO<sub>2</sub> 薄膜相变后的等效电导率在 10<sup>4</sup> 数量级,考虑到薄膜的成分的多样性以及晶格的光子吸收率因素,实际的电导率应该超过金属的特征电导率(>10<sup>6</sup>).

为了检验上面所得的各个拟合参数的准确性,我们利用时域有限积分法模拟了 THz 脉冲穿透硅基 VO<sub>2</sub> 薄膜的过程. 金属态 VO<sub>2</sub> 薄膜在建模时采用的就是电容率的 Drude 模型,参数拟合得到的  $\omega_p$  和  $\gamma$ ;为了便于比较,模拟过程中,入射的 THz 脉冲源采用的是实验测得的未经任何样品的时域信号数据. 分别模拟了空白硅基底和带有金属态 VO<sub>2</sub> 薄膜的 THz 传输过程,图 5(a), (b) 分别为实验和模拟得到的时域信号以及对应频谱. 可以发现采用上述 Drude 模型,得到的透射信号(频谱)与实验测到的结果非常符合,这说明建立的模型与可以很好的描述相变后的 VO<sub>2</sub> 薄膜.

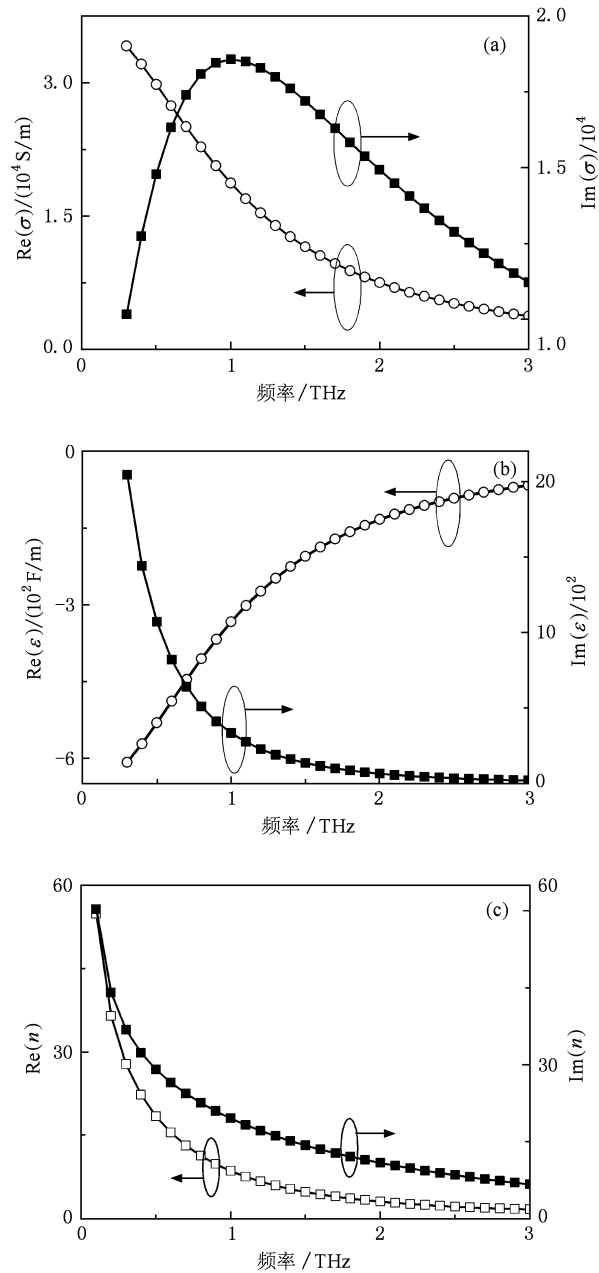


图4 按 Drude 模型计算的金属态 VO<sub>2</sub> 的等效薄膜电导率,等效薄膜电容率以及等效折射率 (a) 等效电导率  $\sigma$  的实部与虚部;(b) 等效电容率  $\varepsilon$  的实部与虚部;(c) 等效折射率  $n$  的实部与虚部

## 4. 结 论

本文利用 THz-TDS 研究了硅基 VO<sub>2</sub> 结构的光致绝缘体—金属相变性质,在 10—420 mW 的连续光激发下均观察到了非常显著的透射率变化. 根据实验结果,用 Drude 模型拟合了相变后的 VO<sub>2</sub> 薄膜的等效的电导率和电容率等参数,并且利用数值模

拟

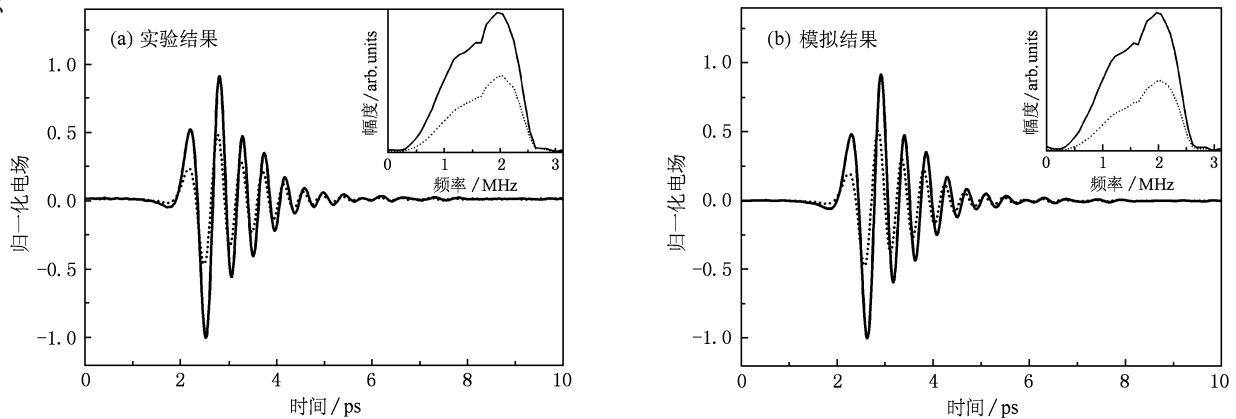


图5 实验与模拟分别得到的时域波形及其对应频谱(实线对应空白硅基片,虚线对应变相后的硅基 VO<sub>2</sub> 薄膜) (a)实验测得的结果;(b)代入等效 Drude 模型的模拟结果

技术对所拟合的 Drude 模型进行了检验. 利用所建立的 Drude 模型, 模拟结果几乎“复制”了实验中的测量结果, 说明了该模型的正确性. 实验发现, 仅在 420 mW 的光激发下, THz 波峰值振幅透过率改变可达 60%, 显示出硅基 VO<sub>2</sub> 纳米薄膜的光致相变性质对 THz 波具有明显的振幅调制特性. VO<sub>2</sub> 纳米薄膜的这种光控特性在 THz 光电子技术领域具有广泛的应用前景, 比如快速的调制器和 THz 开关等. 另外, 因为光源的限制, 激发光的功率仅加到 420

mW, 而对应的等效电导率也仅仅在 10<sup>4</sup> 量级, 距离一般金属的电导率 (> 10<sup>6</sup>) 还有一定差距. 通过提高激发光的强度和增强 VO<sub>2</sub> 的纯度和均一性, 硅基 VO<sub>2</sub> 薄膜对透射 THz 波的调制性能还有进一步提升的空间.

实验所用样品均为天津大学电子信息学院敏感材料与器件实验室提供, 在此衷心感谢该实验室胡明教授和陈涛博士的大力协助.

- [1] Morin F 1959 *Phys. Rev. Lett.* **3** 34
- [2] Zylbersztein A, Mott N F 1975 *Phys. Rev. B* **11** 4383
- [3] Muraoka Y, Yamauchi T, Ueda Y, Hiroi Z 2002 *J. Phys. : Condens. Matter* **14** 757
- [4] Arcangeletti E, Baldassarre L, Castro D D, Lupi S, Malavasi L, Marini C, Perucchi A, Postorino P 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 196406
- [5] Stefanovich G, Pergament A, Stefanovich D 2000 *J. Phys. : Condens. Matter* **12** 8837
- [6] Ben-Messaoud T, Landry G, Gariépy J P, Ramamoorthy B, Ashrit P V, Haché A 2008 *Opt. Commun.* **281** 6024
- [7] Manning T, Parkin I, Clark R, Sheel D, Pemble M, Vernadou D 2002 *J. Mater. Chem.* **12** 2936
- [8] Bugayev A A, Gupta M C 2003 *Opt. Lett.* **28** 1463
- [9] Rini M, Hao Z, Schoenlein R W, Giannetti C, Parmigiani F, Fourmaux S, Kieffer J C, Fujimori A, Onoda M, Wall S, Cavalleri A 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 181904
- [10] Chen S H, Ma H, Yi X J, Xiong T, Wang H C, Ke C J 2004 *Sens. Actuators, A: Phys* **115** 28
- [11] Wang L X, Li J P, He X L, Gao X G 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2851 (in Chinese) [王利霞、李建平、何秀丽、高晓光 2006 物理学报 **55** 2851]
- [12] Zhang H, Liu Y S, Liu W H, Wang B Y, Wei L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 7255 (in Chinese) [张辉、刘应书、刘文海、王宝义、魏龙 2007 物理学报 **56** 7255]
- [13] Nihei Y, Sasakawa Y, Okimura K 2008 *Thin Solid Films* **516** 3572
- [14] Kim H K, You H, Chiarello R P, Chang H L M, Zhang T J, Lam D J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 12900
- [15] Lysenko S, Rua A J, Vikhnin V, Jimenez J, Fernandez F, Liu H 2006 *Appl. Surf. Sci.* **252** 5512
- [16] Saitzek S, Guinneton F, Guirleau G, Sauques L, Aguir K, Gavarrí J 2008 *Thin Solid Films* **516** 891
- [17] Nakajima M, Takubo N, Hiroi Z, Ueda Y, Suemoto T 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 011907
- [18] Borek M, Qian F, Nagabushnam V, Singh R K 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 3288
- [19] Kim D H, Kwok H S 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 3188
- [20] Wang H C, Yi X J, Li Y 2005 *Opt. Commun.* **256** 305
- [21] Yang Y F, Long H, Yang G, Zheng Q G, Li Y H, Lu P X 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2785 (in Chinese) [杨义发、龙华、杨光、郑启光、李玉华、陆培祥 2009 物理学报 **58** 2785]
- [22] Deng J X, Zhang X K, Yao Q, Wang X Y, Chen G H, He D Y 2009 *Chin. Phys. B* **18** 4013

[23] Yan J F, Wang T, Wang J W, Zhang Z Y, Zhao W 2009 *Chin. Phys. B* **18** 320

[24] Nuss M C, Goossen K W, Gordon J, Mankiewich P M, O'Malley M L, Bhushan M 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 2238

## Photo-induced insulator-metal transition of silicon-based VO<sub>2</sub> nanofilm by THz time domain spectroscopy<sup>\*</sup>

Wang Chang-Lei<sup>1)2)</sup> Tian Zhen<sup>1)2)</sup> Xing Qi-Rong<sup>1)2)†</sup> Gu Jian-Qiang<sup>1)2)</sup> Liu Feng<sup>1)2)</sup>  
Hu Ming-Lie<sup>1)†</sup> Chai Lu<sup>1)</sup> Wang Qing-Yue<sup>1)</sup>

1) (Ultrafast Laser Laboratory, College of Precision Instrument and Optoelectronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

2) (Center for Terahertz Waves, College of Precision Instrument and Optoelectronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

(Received 7 January 2010; revised manuscript received 25 January 2010)

### Abstract

The photo-induced insulator-metal transition for silicon-based VO<sub>2</sub> nanofilm is studied by THz time-domain spectroscopy (THz-TDS). Obvious variations of THz ray transmittance are observed before and after the CW laser beam exciting, and the conductivity of metallic-phased VO<sub>2</sub> film in the THz region is calculated in the thin film approximation. According to the measured results, the metallic-phased VO<sub>2</sub> film is characterized equivalently with Drude's model, and complex conductivity, dielectric function and refractive index are acquired by the model. As an examination on the equivalent Drude model, numerical simulation based on the finite integral method in time domain is carried out. The results show that they are in good agreement with the experimental results. This work provides a reference for the study on phase transition of VO<sub>2</sub> nanofilm and its application in the THz region.

**Keywords:** Vanadium dioxide, photo-induced phase transition, Drude model, THz-TDS

**PACC:** 4225B, 7130, 7330

<sup>\*</sup> Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2007CB310408), the Major Project of Tianjin Sci-Tech Support Program (Grant No. 8ZCKFZC28000), the Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (Grant No. 200800560026), "985" program of Tianjin University Tianjin Research Program of Application Foundation and Advanced Technology (Grant No. 08JCZDJC17500).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: xingqr@yahoo.com