



利用连续激光抽运-太赫兹探测技术研究单晶和多晶二氧化钒纳米薄膜的相变

杨培棣 欧阳琛 洪天舒 张伟豪 苗俊刚 吴晓君

Study of phase transition of single crystal and polycrystalline vanadium dioxide nanofilms by using continuous laser pump-terahertz probe technique

Yang Pei-Di Ouyang Chen Hong Tian-Shu Zhang Wei-Hao Miao Jun-Gang Wu Xiao-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 204205 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201188

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201188>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

缺陷组合嵌入VO₂薄膜结构的可调太赫兹吸收器

Tunable terahertz absorber with multi-defect combination embedded VO₂ thin film structure

物理学报. 2020, 69(2): 027801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191511>

电触发二氧化钒纳米线发生金属-绝缘体转变的机理

Mechanism of electrically driven metal-insulator phase transition in vanadium dioxide nanowires

物理学报. 2018, 67(17): 177201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180835>

电场诱导二氧化钒绝缘-金属相变的研究进展

Research progress of metal-insulator phase transition in VO₂ induced by electric field

物理学报. 2019, 68(10): 107201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190136>

氧空穴导致二氧化钒低温相带隙变窄

Oxygen vacancy induced band gap narrowing of the low-temperature vanadium dioxide phase

物理学报. 2017, 66(16): 163102 <https://doi.org/10.7498/aps.66.163102>

时空非均匀等离子体鞘套中太赫兹波的传播特性

Propagation characteristics of terahertz waves in temporally and spatially inhomogeneous plasma sheath

物理学报. 2017, 66(8): 084102 <https://doi.org/10.7498/aps.66.084102>

基于多重查找表的太赫兹波段卷云微物理参数的反演方法

Retrieval method of cirrus microphysical parameters at terahertz wave based on multiple lookup tables

物理学报. 2017, 66(5): 054102 <https://doi.org/10.7498/aps.66.054102>

专题：太赫兹自旋光电子

利用连续激光抽运-太赫兹探测技术研究单晶和多晶二氧化钒纳米薄膜的相变*

杨培棣¹⁾ 欧阳琛²⁾ 洪天舒¹⁾ 张伟豪¹⁾ 苗俊刚¹⁾ 吴晓君^{1)†}¹⁾ (北京航空航天大学电子信息工程学院, 北京 100191)²⁾ (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

(2020 年 7 月 24 日收到; 2020 年 9 月 8 日收到修改稿)

作为典型的相变材料, 二氧化钒因为其接近室温的相变温度一直在金属-绝缘体的转变行为研究中备受关注. 各种不同种类的调制实验研究结果对二氧化钒相变机理的研究都提供了重要的线索. 这些实验不仅能够加深对各种过渡金属氧化物中的不同自旋的电子之间强关联作用的理解, 同时也为潜在应用拓展新的机会. 尽管二氧化钒的相变机制仍存在争议, 但在过去的几十年中, 人们为理解金属-绝缘相变机制付出了巨大的努力, 这都来源于各类二氧化钒调制实验的激励. 本工作在单晶和多晶二氧化钒中, 利用连续激光抽运-太赫兹探测技术对它们的调制机理进行了研究, 发现其在相同抽运通量下对太赫兹脉冲的吸收行为有明显的不同. 在系统地探讨了极具代表性的相变机理之后, 将单晶二氧化钒的相变机理归结为以电子结构为主导的 Mott 型相变, 将多晶二氧化钒的相变机理归结为以晶格畸变为主导的 Peierls 型相变. 以往的光学调制大多都是在飞秒激光抽运条件下进行的, 作为一种新的光学调制手段, 该工作是对以往全光调制实验的补充, 相信对二氧化钒相变机理的理解有新的帮助.

关键词: 太赫兹波, 光学调制, 二氧化钒, 相变**PACS:** 42.55.-f, 42.62.-b, 74.78.-w, 78.66.-w, 78.66.Li**DOI:** 10.7498/aps.69.20201188

1 引言

在过去的几十年中, 阐明强关联系统的物理性质一直是凝聚态物理中最具挑战性的主题之一, 高温超导体^[1,2]、多激子^[3,4]、Mott 绝缘体^[5]等众多新奇的物态极大的丰富了凝聚态物理的体系, 其中金属绝缘相变一直是研究的热门话题, 并且持续引起有争议理论和实验问题^[6]. V-O 系统可能是最具吸引力的材料之一, 它有很多种化合物 (例如 VO, V₂O₃, V₃O₅, V₄O₇, V₅O₉, V₆O₁₁, V₇O₁₃, V₈O₁₅, VO₂, V₂O₅ 等)^[7]. 它们中的许多都表现出典型的金

属到绝缘体的相变行为, 并且在光学、电学、热学和磁学性质方面都有急剧的变化^[8-10]. 二氧化钒在该体系中是最有趣材料之一, 因为它具有接近室温的相变临界点. 尽管相关机理还具有争议^[11-15], 但是近年来强关联体系的理论研究也取得了巨大的进展^[6].

自从 1959 年二氧化钒的相变开关特性被发现以来^[16], 其一直作为典型的金属-绝缘体转变系统, 被人们广泛而深入的研究. 其优异的相变特性和相变机理研究也一直是经久不衰的研究课题. 近年来, 利用超材料的场增强, 可以实现二氧化钒的超快相变进而实现皮秒量级的光学超快开关^[17]. 通

* 国家自然科学基金 (批准号: 61905007, 11827807)、北京市自然科学基金 (批准号: 4194083) 和国家重点研发计划 (批准号: 2019YFB2203102) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xiaojunwu@buaa.edu.cn

过掺杂的方式来优化二氧化钒在太赫兹频段的相变调制特性^[18], 甚至可以精确控制晶格形变将二氧化钒的相变温度调至室温^[19]. 共同发生的电子关联作用和晶体畸变使得相应的机理研究变得异常困难, 在一定的应力和温度条件下还会出现许多其他绝缘相^[20]. 基于这些现象和观察, 结构驱动的 Peierls 机制^[21] 或自旋极化相关的 Mott 电子关联机制^[22] 可能是带隙变窄和晶格对称性破缺的原因. 为了弄清楚这两个模型中的哪一个可以正确地描述二氧化钒, 已经进行了许多理论和实验研究^[11–15]. 在强关联领域, 对电子、轨道和晶格结构之间相互作用的研究一直是二氧化钒相变研究的焦点, 这也可以为相变特性的调控提供建设性指导. 为了调制二氧化钒中的相变, 传统方法包括掺杂^[23,24] 或使用外部激励 (电流, 应变等)^[25–27], 这可以归因于内部因素的调节. 事实证明, 这些基于交互的调制是有效且可操作的. 但是, 人们仍然面临一系列问题, 例如不可逆性、不连续性、热触发等. 新的调制方式有望实现对相变的动态控制, 与之前的被动控制方式不同. 例如, 过去基于焦耳加热的电流调制很难操作, 但是现在, 基于控制内部缺陷的静电门控可以很好地控制相变, 甚至可以稳定金属相^[28]. 如果能人为地控制这种相互作用, 甚至是可逆的连续控制相变特性, 那将大大提高二氧化钒的价值, 也有助于理解其他过渡金属氧化物的相变行为.

本文对比研究了单晶二氧化钒和多晶二氧化钒在连续激光作用下对太赫兹波的调控现象及机理. 发现单晶二氧化钒纳米薄膜在连续激光作用下, 能实现对太赫兹波的透射和反射信号的调制, 保持其吸收不变. 而多晶二氧化钒在连续激光作用下的透射信号减少, 吸收增加, 反射信号没有变化,

呈现出典型的光学吸收非线性, 并且观察到很明显的秒到分钟量级的相变潜热过程. 本文对实验现象可能的机理进行了讨论, 总结出单晶二氧化钒在连续激光作用下的机理为电子结构主导的 Mott 型相变, 而多晶二氧化钒主要为晶格畸变主导的 Peierls 相变. 除此以外, 该工作中的单晶二氧化钒纳米薄膜可以实现小于秒级别的连续可逆相变操控, 并且连续激光的全光调制也可降低调制器件的成本, 相信在充分理解了其调制机理的基础上, 作为未来的太赫兹调制器件有很大的应用潜力.

2 材料及实验装置

本文中单晶二氧化钒纳米薄膜的薄膜尺寸为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$, 厚度为 200 nm , 晶向为 $\langle 001 \rangle$. 样品的衬底是单晶二氧化钛, 尺寸为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$, 双面抛光, 晶向也为 $\langle 001 \rangle$. 多晶二氧化钒薄膜尺寸为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$, 厚度为 200 nm , 衬底是双面抛光蓝宝石衬底, 衬底尺寸为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$.

光学调制太赫兹波的实验采用一套自行搭建的角分辨太赫兹时域光谱仪来实现. 一台 60 fs 的光纤飞秒激光器 (型号: FemtoFERb FD 6.5, 功率为 80 mW , 波长为 1550 nm , Toptica 公司) 抽运一个低温生长砷化镓光导天线产生水平偏振的太赫兹脉冲, 先经过透镜 1 (焦距 $f_1 = 50\text{ mm}$) 后变为准直光, 再经过透镜 2 (焦距 $f_2 = 100\text{ mm}$) 聚焦到样品上. 在对二氧化钒单晶薄膜进行全光抽运的研究过程中, 本文经过样品之后的太赫兹脉冲, 再通过透镜 3 (焦距 $f_3 = 100\text{ mm}$) 变成平行光后经由透镜 4 (焦距 $f_4 = 50\text{ mm}$) 准直到接收天线上. 接

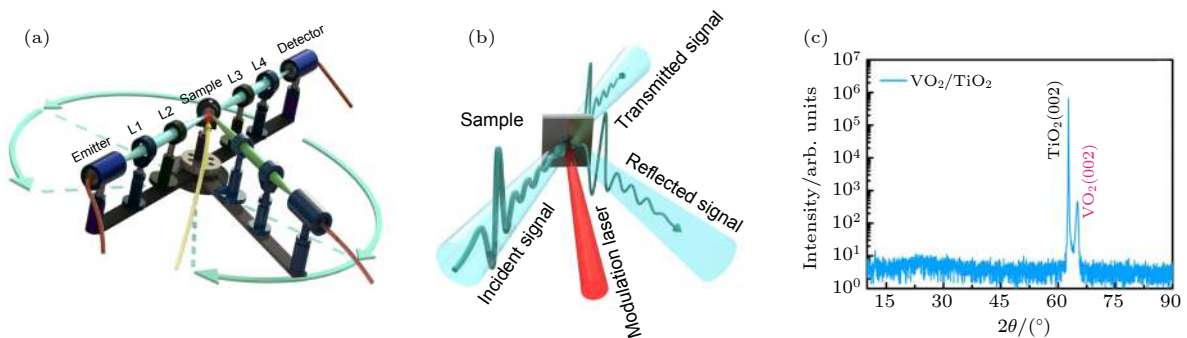


图 1 (a) 光调制角分辨太赫兹时域光谱系统装置图; (b) 原理示意图; (c) X 射线衍射光谱

Fig. 1. (a) Experimental setup of optical modulation angle resolved terahertz time-domain spectroscopy; (b) schematic diagram; (c) X-ray diffraction spectrum of single crystal VO_2 .

收天线将太赫兹脉冲信号转换为电流信号, 通过扫描延迟线, 利用锁相放大技术, 实现对太赫兹电场矢量的探测.

用于本实验的调制激光来源于一台半导体激光器, 工作波长为 780 nm, 最大输出功率 10 W, 通过一个光纤头将其直接照射到样品上. 调制光斑直径约为 5 mm, 通过控制激光器的电流来调节激光的功率. 本实验过程中, 太赫兹光路并未抽真空或充入氮气, 相关数据是在有水蒸汽的情况下测量得到. 单晶二氧化钒的 X 射线衍射表征如图 1(c) 所示.

3 实验结果与讨论

3.1 单晶二氧化钒透射和反射调制

首先, 本文将连续激光照射到单晶二氧化钒样品上, 为了避免样品架对太赫兹信号的影响, 太赫兹波的入射角选为 30° , 调制光垂直照射到样品表面. 当调制光功率从 0 W 增大到 5.4 W, 间隔约 0.5 W 的过程中, 图 2(a) 给出了不同抽运通量下的太赫兹时域透射信号, 为了更明显地显示信号的变化趋

势, 图 2(b) 展示了时域波形峰值的局部放大图. 可以清晰地看到随着调制激光功率的增大, 太赫兹透射信号单调减小. 当调制通量为 0 W/cm^2 时, 太赫兹透射信号峰值为 1.53 nA. 当调制光通量增加到 7 W/cm^2 时, 太赫兹透射信号减小到 1.19 nA. 本文定义一个调制深度的参数来表征对太赫兹波的调制能力, 调制深度定义为

$$M = \Delta T / T_0 = (T_0 - T_1) / T_0, \quad (1)$$

其中, T_0 为没有外加调制光的太赫兹时域波形的峰值信号大小, T_1 为加调制光的峰值信号大小. 图 2(c) 给出了不同抽运通量下的调制深度, 在太赫兹波 30° 斜入射情况下, 透射的最大调制深度为 21.9%. 为了进一步增大调制深度, 本文继续增大连续激光功率, 样品出现了被局部打穿的现象.

本文同时也测量了太赫兹波入射角为 30° 时的反射信号随调制光强度的变化关系. 太赫兹时域信号整体波形如图 2(d) 所示, 与图 2(b) 相对应的反射时域信号峰值局部放大图如图 2(e) 所示. 随着调制光通量的逐渐增大, 反射信号的强度单调递增, 反射信号的峰值从 4.19 nA 逐渐增大到了 4.54 nA. 本文定义反射信号的调制深度为 M_R ,

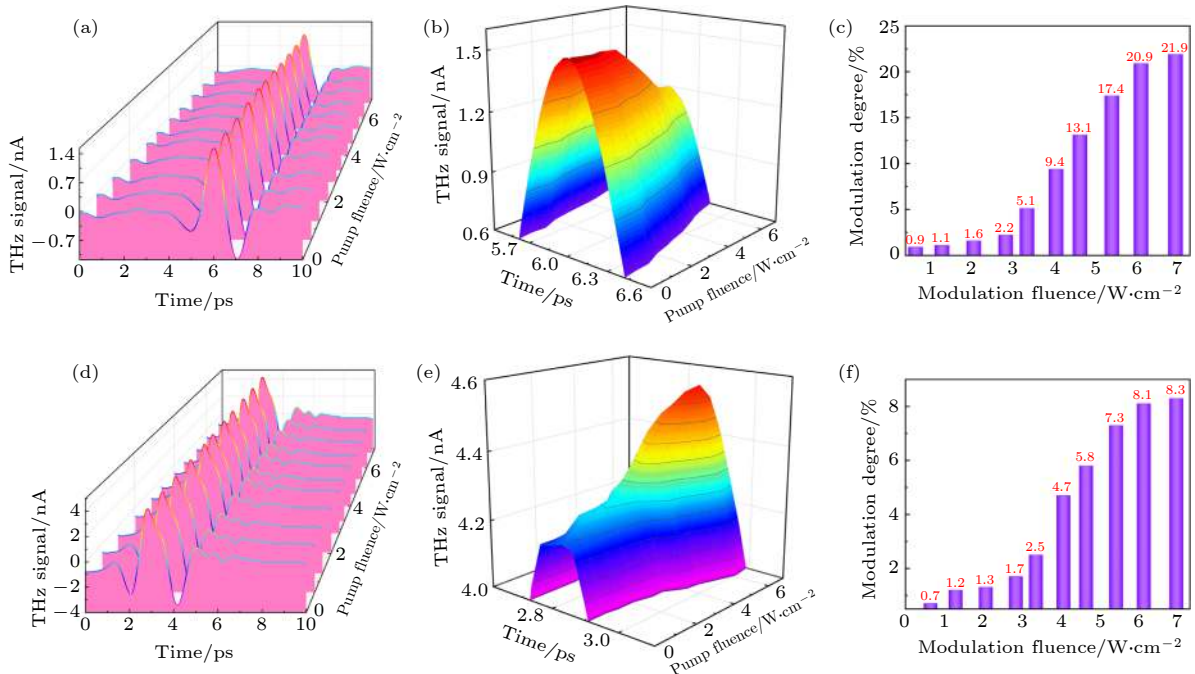


图 2 太赫兹波入射角为 30° (a) 透射时域波形信号; (b) 局部放大的透射峰值时域信号; (c) 不同调制激光通量下的调制深度; (d)—(f) 与透射光谱相对应的反射光谱信号

Fig. 2. When the incidence angle of the terahertz pulses was fixed at 30° , the variations for (a) the transmitted terahertz temporal waveforms; (b) the zoomed in temporal transmission waveforms; (c) modulation depth under different optical modulation fluences; (d)—(f) the corresponding reflection spectra.

由如下公式计算得到:

$$M_R = \Delta R/R_0 = (R_0 - R_1)/R_0, \quad (2)$$

式中, R_0 为未加调制光的反射信号, R_1 为加上调制光后的反射信号. 在不损坏样品的情况下, 得到的最大反射调制深度为 8.3%, 不同抽运通量下的反射调制深度如图 2(f) 所示.

3.2 单晶二氧化钒实验数据分析

综合图 2(a)–(f) 的实验现象可以发现, 在外加调制光作用的情况下, 太赫兹波透过单晶二氧化钒样品的透射信号随着调制光功率的增大单调递减, 而反射信号则随调制光功率的增大单调递增. 将透射和反射的两组实验数据进行综合分析, 发现随着调制光功率的逐渐增大, 反射信号和透射信号的总和基本不变. 在忽略散射的情况下, 被单晶二氧化钒样品吸收的太赫兹信号 (即入射信号减去反

射信号和透射信号的总和) 也基本保持不变, 如图 3(b) 所示. 随后根据垂直入射的太赫兹透射谱提取了在不同抽运通量下的折射率和消光系数 (图 3(d),(e)), 并基于它们计算了单晶二氧化钒在太赫兹频段电导率的虚部 (图 3(f)). 沿着图 3(f) 两条虚线截取两个频率点 (0.79 和 1.09 THz), 观测其电导率随抽运功率的变化, 发现了其线性增长的趋势, 如图 3(c) 所示. 根据金属型光发电导率的计算公式 $\sigma_i = \sigma_0 \omega \tau / [1 + (\omega \tau)^2]$, $\sigma_0 \propto N$, 其中 ω 是圆频率, τ 是光生载流子的弛豫时间, N 是光生载流子的浓度 [29]. 可看出, 抽运通量的增大只是单纯地改变了单晶二氧化钒中光生载流子的浓度, 并且直到击穿为止, 在所加抽运功率的范围内, 并没有出现电导率和材料介电性质的突变. 因为晶格的畸变对于材料的介电性质会有非常大的影响, 所以这对于排除晶体畸变的 Peierls 型相变是强有力的证据.

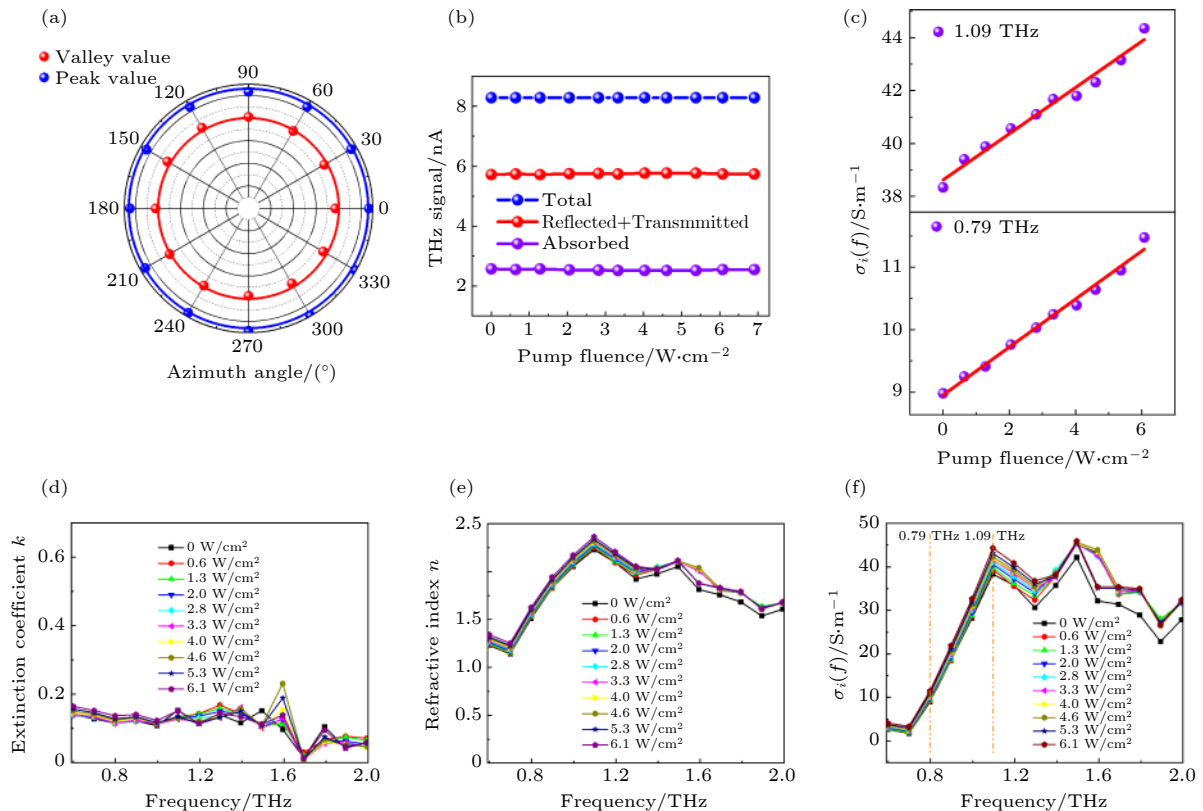


图 3 (a) 旋转样品方位角对透射信号的影响; (b) 随着调制通量的增大, 反射信号、透射信号和样品吸收的太赫兹信号的峰值变化; (c) 0.79 和 1.09 THz 频率时, 随抽运通量线性增长的材料电导率; (d) 不同调制通量作用下, 单晶二氧化钒在太赫兹频段的消光系数; (e) 折射率; (f) 电导率

Fig. 3. (a) The effect of the rotating sample azimuth on the transmission signal; (b) with the increase of the fluence, the variation of peak value of the reflected signal, the transmitted signal, and the terahertz absorbed by the sample; (c) the linear increasing conductivity with respect to the pump fluence under two exemplified frequencies 0.79 and 1.09 THz; (d) the wide-spectrum extinction coefficient, (e) refractive index, (f) conductivity of single crystal vanadium dioxide in terahertz region under the different pump fluences.

下面为进一步探索单晶二氧化钒机理进行了持续抽运实验. 在本文的实验过程中, 调制激光的通量比较高, 在持续维持连续激光抽运功率的情况下, 样品温度的升高有可能引起热致相变. 为此, 本文进行了如下两个实验: 1) 将调制激光功率控制在 3 W, 连续地测量太赫兹波的透射信号, 观察激光加热过程引起的太赫兹波信号的变化; 2) 被 3 W 激光照射 15 min 后, 立刻关闭激光, 再持续测量太赫兹波的透射信号在样品冷却过程中的变化情况. 该实验是在太赫兹波垂直入射到样品表面进行的. 当外加 3 W 调制激光的时候, 单晶样品的太赫兹透射峰值信号从 4.55 nA 迅速降低到 4.05 nA (<1 s). 保持调制激光持续加热 15 min, 但太赫兹透射信号并未发生明显变化, 说明没有产生相变潜热. 对于样品冷却的过程, 当调制激光关闭之后, 太赫兹透射信号从 4.05 nA 迅速上升 (<1 s) 并回到 4.55 nA. 再持续冷却样品, 并未观察到太赫兹信号的进一步提升. 从该实验结果可以看出, 单晶二氧化钒的在连续激光抽运下的电导率变化过程是一种快速调制的过程.

下面本文还排除了二氧化钛衬底对光调太赫兹信号的影响. 在太赫兹波入射角为 30° 的情况下, 对只有单晶二氧化钛衬底材料的太赫兹波透射和反射信号随调制激光功率变化进行了系统的测量. 太赫兹透射信号和反射信号随着抽运光功率的变化皆无明显变化, 由此表明光调制太赫兹现象完全来源于单晶二氧化钒纳米薄膜. 本文还通过旋转二氧化钒样品的方位角来排除光学调控太赫兹波对样品方位角的依赖关系. 证实了光调太赫兹波信号与样品方位角无关, 如图 3(a) 所示.

3.3 多晶二氧化钒调制对比

以往的超快光致相变均是在多晶二氧化钒样品中观察到. 本文在相同实验条件下, 也测量得到了多晶二氧化钒的实验结果, 如图 4 所示. 当逐渐增大调制激光的功率到 4.6 W/cm^2 的时候, 观察到了多晶二氧化钒对透射太赫兹波的调制现象. 在将连续抽运激光通量从 0 W/cm^2 逐渐增大到 4.0 W/cm^2 时, 没有明显的单调变化规律, 说明还未达到调制阈值.

在调制实验过程中, 将信号固定在太赫兹时域波形的峰值处. 进一步提高调制通量, 增大到 4.6 W/cm^2 的时候, 调制现象开始出现. 进一步增加抽运通量可以看到, 在不同通量的调制光作用于样品时, 多晶二氧化钒对太赫兹波的调制速率、调制深度和回复速率均不相同. 如图 4(a) 所示, 图中黄线为加热时间和冷却时间的分界线, 在黄线左侧加热过程中, 随着调制光通量的增大, 太赫兹波的透射信号减小, 调制速率、调制深度逐渐增大. 在黄线右侧冷却过程中, 回复速率随通量增大逐渐减小. 随着调制通量的进一步增大, 太赫兹波的调制速率和调制深度趋于饱和. 在调制通量为 6.7 W/cm^2 时达到 86% 的最大调制深度, 但是反射并未观察到明显的调制现象.

3.4 机理讨论

综上所述, 单晶二氧化钒在上述所做的降温和升温实验时间精度内没有发生明显的相变潜热过程, 所以不能简单归属为热致相变. 到目前为止, 二氧化钒的相变类型可分为 Mott 型、Peierls 型和 Mott-Peierls 混合型. 其不同相的晶体结构如

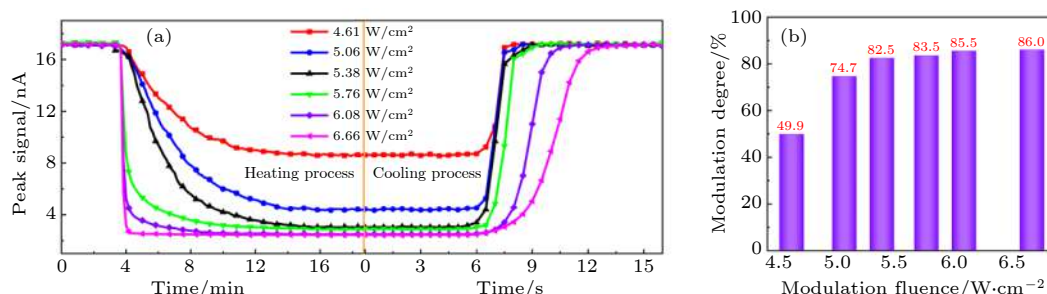


图 4 连续激光照射多晶二氧化钒对太赫兹波的调制实验结果 (a) 不同调制光通量下, 太赫兹透射信号峰值随外加调制激光照射时间和撤去激光的变化过程; (b) 透射调制深度随着调制光通量的变化关系

Fig. 4. Experimental results for terahertz modulation in polycrystalline vanadium dioxide illuminated by various modulation fluences: (a) The transmitted THz signal peak values as a function of the illumination time and crystal cooling time under various modulation fluences, respectively; (b) modulation fluence dependent on THz modulation depth.

图 5 所示^[6], 首先就二氧化钒本身而言, 在晶体场中 $3d$ 轨道会形成 $3d_{||}$ 和 $3d_{\pi}$ 两条子带 (如图 5 中 R 相的能带图所示), 元胞中钒离子的 $3d$ 轨道形成能带时只有 $3d^1$ 一个电子填充, 属于未填满的状态. 由于过度金属氧化物中的 d, f 轨道填充时自旋向上和自旋向下的电子需要考虑 Hubbard 关联作用^[30] 和泡利原理, 新填充的电子自旋必须和原本填充的电子自旋相反并且呈现出排斥作用, 最终呈现出单个能带的自旋极化, 所以 $3d_{||}$ 又进一步劈裂成上下两条子带, 在 $3d_{||}$ 和 $3d_{||}^*$ 之间打开约 0.7 eV 的带隙, 如图 5 中 M 相能带所示. 本身依靠无相互作用的能带理论应该在低温条件下判定它为金属态. 但是有了电子关联作用, 在低温情况下仍然为绝缘体.

热诱导的相变过程中只涉及电子的热激发 (25 meV), 主要是由热激发的声学支声子超过其相变的临界密度所致. 当声子在晶体局部超过其临界密度时, 会出现成核现象, 即局域的声子会形成“转变声子触发机制”^[32]. 由于二氧化钒的结构相变属于一级相变, 只要外界一直提供相变潜热, 该触发机制就能一直以成核点为中心, 向四周扩散声子, 从而完成从绝缘的单斜晶系到金属的金红石晶系的结构相变, 如图 6(b) 所示. 图中已成核的金红石 R 相继续向四周扩散声子破坏原有的 M 相结构. 将该类相变称之为 Peierls 型, 见图 6 所示.

可以很明显地觉察到, 上述 Peierls 型相变并没有直接破坏电子之间的强关联作用, 而是直接以声子模式作为触发源的. 但是很多研究二氧化钒相

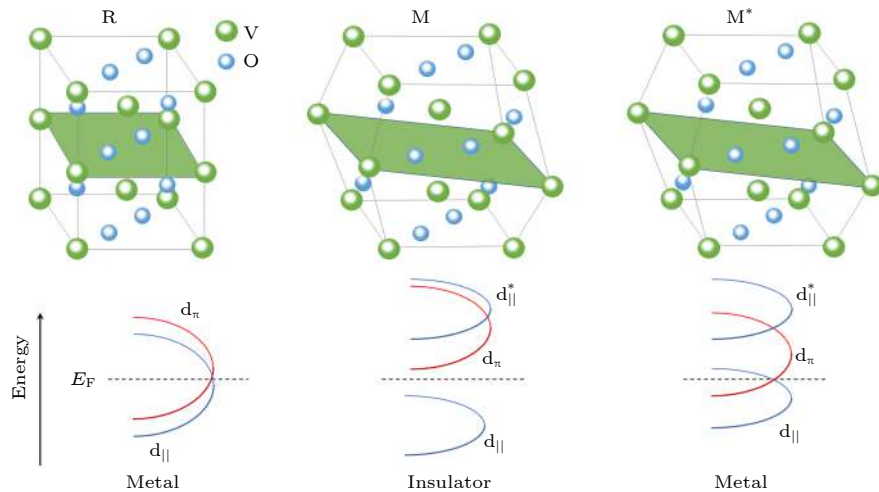


图 5 二氧化钒不同相的晶体结构和其对应的能带结构

Fig. 5. The crystal structures of different phases of vanadium dioxide and the corresponding band structures.

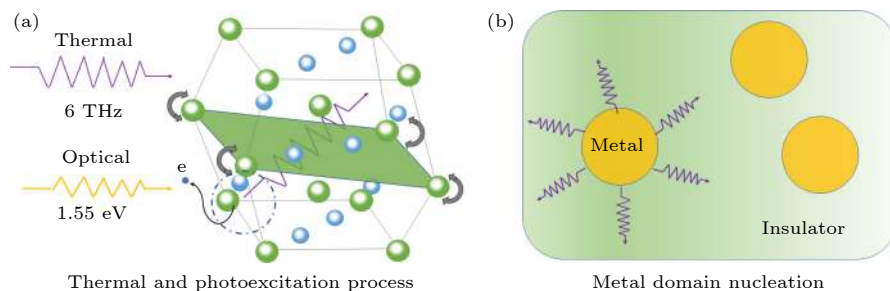


图 6 Peierls 型相变原理示意图 (a) 热激发直接导致声子的激发或 800 nm (1.55 eV) 抽运脉冲的光激发导致自由电子的激发, 并间接导致声子的激发, 这都将导致绝缘晶格到金属晶格的转变; (b) 如果外界一直提供相变潜热, 则激发的声子从成核中心向四周扩散, 直到周围超过临界密度破坏单斜结构完成绝缘金属转变, 实现金属区域的扩大

Fig. 6. Schematic diagram of Peierls-type phase transition. (a) Thermal excitation directly leads to the excitation of phonons or photoexcitation with 800 nm (1.55 eV) pump pulse results in the excitation of free electrons and indirectly results in excitation of phonons, which map the insulating lattice onto the metallic lattice. (b) If the external environment always provided the latent heat, the phonons would diffuse from the nucleation center to the surroundings until the phonon density exceeded the critical density and destroyed the monoclinic structure to complete the insulating metal transition and realized the expansion of the metal domain.

变超快动力学的实验组发现, 在超快激光抽运太赫兹探测, 环境温度较低的情况下 ($<200\text{ K}$), 考虑全部吸收的光能转换成样品中的热能进而激发声子模式的情况, 发现和 Peierls 型预言的相图相去甚远^[31]. 因此, 除了属于 Peierls 型的热致相变外, 必然有新的机理主导着二氧化钒的相变过程, 并将其称为 Mott 型相变, 示意图见图 6 中 M^* 相. 其中被激发的自由电子和空穴的屏蔽作用会破坏 Hubbard 关联能, 进而破坏电子的能带结构, 使得带隙关闭, 成为金属相, 但仍然保持单斜晶系^[6]. 如果外界除了能使电子达到电子临界密度外, 不能进一步提供相变潜热来激发声子振动模式达到其临界密度, 则系统为纯粹的 Mott 型相变.

对比单晶和多晶二氧化钒的实验结果的不同, 可以明确多晶二氧化钒在连续激光作用下的相变有很明显的随着时间变化的太赫兹吸收非线性变化过程^[4], 如果考虑这是在吸热过程中 (相变潜热过程) 发生了声子成核扩散现象, 即持续的结构相变, 必然会改变材料的介电环境进而影响材料的吸收特性, 因此把该现象归属于 Peierls 型相变. 而在单晶二氧化钒的结果中, 增大抽运通量并没有改变太赫兹的吸收, 只是单纯地增大光生载流子的浓度. 不过该图像对应了两种情况, 第一种是光的抽运功率还不足以触发 Peierls 相变, 从加上抽运光到局部击穿为止, 由于激发了 $3d_{||}$ 能带中的电子, 使得 Hubbard 关联作用消失, 从而关闭了带隙, 使系统处于 M^* 金属相, 则二氧化钒经过的是 Mott 型主导的相变. 第二种情况是在刚加上低通量抽运光时就已经在所测的时间尺度内完成 Peierls 型的相变过程, 而之后的每一个通量下都是 R 相的金属态激发的带内自由载流子的屏蔽行为. 但是和多晶二氧化钒的相变阈值相比, 不应该在 0.6 W/cm^2 的抽运功率下就已经达到了相变阈值, 所以单晶二氧化钒的相变应归属于第一种 Mott 型主导的吸收率不变的过程.

4 总 结

本文系统研究了连续激光作用于单晶二氧化钒和多晶二氧化钒纳米薄膜对太赫兹波透射和反射信号的调制现象. 实验发现对于单晶二氧化钒, 在垂直和斜入射的情况下, 随着调制激光功率的增大, 太赫兹波的透射信号减小而反射信号增大, 吸

收保持不变. 通过排除样品衬底和方位角的依赖关系, 以及激光加热和样品冷却实验, 对可能的机理进行了讨论. 从太赫兹电导率在整个光抽运通量范围内线性变化, 而没有发生突变的实验数据来看, 应当将单晶二氧化钒的相变归结于 Mott 型电子结构主导的相变. 多晶二氧化钒在连续激光作用下的透射信号随着激光功率的升高减小, 吸收增大, 出现了明显的分钟量级的相变潜热过程, 对应的相变机理归结为 Peierls 型相变. 该工作中的单晶二氧化钒纳米薄膜可以实现小于秒级别的连续可逆相变操控, 并且利用连续激光的全光调制也可大大降低调制器件的成本, 相信在深刻地理解了其调制机理的基础上, 作为未来的太赫兹功能器件有很大的应用潜力.

参考文献

- [1] Hahn S Y, Kim K L, Kim K M, et al. 2019 *Nature* **570** 496
- [2] Chen C, Jiang K, Zhang Y, Liu C F, Wang Z Q, Wang J 2020 *Nat. Phys.* **16** 536
- [3] Gogoi P K, Hu Z L, Wang Q X, et al. 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 077402
- [4] Li Z P, Wang T M, Lu Z G, et al. 2018 *Nat. Commun.* **9** 1
- [5] Chen G, Jiang L L, Wu S, et al. 2019 *Nat. Phys.* **15** 237
- [6] Shao Z W, Cao X, Luo H J, Jin P 2018 *NPG Asia Mater.* **10** 581
- [7] Inada, Masatoshi, Fujimori, Atsushi, Tokura, Yoshinori 1998 *Rev. Mod. Phys.* **70** 1039
- [8] Schwingschlogl U, Eyert V 2004 *Ann. Phys. Berlin.* **13** 475
- [9] Kasirga T S, Sun D, Park J, Coy J, Fei Z Y, Xu X D, Cobden D 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 723
- [10] Liu K, Cheng C, Cheng Z T, Wang K, Ramesh R, Wu J Q 2012 *Nano Lett.* **12** 6302
- [11] Laad M S, Craco L, Muller-Hartmann E 2006 *Phys. Rev. B.* **73** 195120
- [12] Vikhniin V S, Lysenko S, Rua A, Fernandez F, Liu H 2006 *Solid State Commun.* **137** 615
- [13] Woodley M S 2008 *Chem. Phys. Lett.* **453** 167
- [14] Lazarovits B, Kim K, Haule K, Kotliar G 2010 *Phys. Rev. B* **81** 115117
- [15] Eyert V 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 016401
- [16] Morin F J 1959 *Phys. Rev. Lett.* **3** 34
- [17] Mengkun L, Harold Y H, Hu T, et al. 2012 *Nature* **487** 345
- [18] Ji C H, Wu Z M, Wu X F, et al. 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 1722
- [19] Tiegui L, Langping W, Xiaofeng W, Yufen Z, Yonghao Y 2016 *Appl. Surf. Sci.* **379** 179
- [20] Tselev S, Luk'yanchuk I A, Lvanov I N, et al. 2010 *Nano Lett.* **10** 4409
- [21] Peierls R E 1991 *More Surprises in Theoretical Physics* (Princeton: Princeton University Press) Vol.19
- [22] Mott N F 1949 *Proc. Phys. Soc.* **62** 416
- [23] Tan X G, Yao T, Long R, et al. 2012 *Sci. Rep.* **2** 1
- [24] Li X Y, Gloter A, Zobelli A, Gu H, Cao X, Jin P, Colliex C 2014 *Acta Mater.* **80** 16
- [25] Becker M F, Buckman A B, Walser R M, Lepine T, Georges

- P, Brun A 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 1507
 [26] He X F, Xu J, Xu X F, et al. 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 093106
 [27] Hyun-Tak K, Byung-Gyu C, Doo-Hyeon Y, et al. 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 242101
 [28] Nakano M, Shibuya K, Okuyama D, Hatano T, Ono S, Kawasaki M, Iwasa Y, Tokura Y 2012 *Nature*. **487** 459
 [29] Jeon T, Grischkowsky D 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 3032
 [30] Hubbard J 1964 *Proc. Roy. Soc (London)* **276** 238
 [31] Cocker T L, Titova L V, Fourmaux S, et al. 2012 *Phys. Rev. B* **85** 155120

SPECIAL TOPIC—Terahertz spintronic optoelectronics

Study of phase transition of single crystal and polycrystalline vanadium dioxide nanofilms by using continuous laser pump-terahertz probe technique*

Yang Pei-Di¹⁾ Ouyang Chen²⁾ Hong Tian-Shu¹⁾ Zhang Wei-Hao¹⁾

Miao Jun-Gang¹⁾ Wu Xiao-Jun^{1)†}

¹⁾ (School of Electronic and Information Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

²⁾ (Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 24 July 2020; revised manuscript received 8 September 2020)

Abstract

As a typical phase transition material, vanadium dioxide has attracted much attention in the study of metal-insulator transition behavior since its phase transition temperature is close to room temperature. The experimental results of various modulation provide important clues to studying the vanadium dioxide phase transition mechanism. These experiments not only deepen the understanding of the strong correlation between electrons with different spins in various transition metal oxides, but also make an opportunity for exploring their potential practical applications. Although the phase transition mechanism of vanadium dioxide is still controversial, one has already made tremendous efforts to understand the mechanism of metal-insulation phase transition in the past few decades, which is stimulated from various experiments on vanadium dioxide modulation. Here in this work, the single crystal and polycrystalline vanadium dioxide are investigated. Their modulation mechanisms are studied by using the continuous laser pumping-terahertz probe technique, and it is found that the absorption behaviors of terahertz pulses at the same pump fluence are obviously different. After systematically discussing the representative phase transition mechanism, it is found that the phase transition of single crystal vanadium dioxide is attributed to the Mott-type phase transition dominated by the electronic structure, and that the polycrystalline vanadium dioxide originates from the Peierls-type phase transition occurring during the lattice distortion. In the past, most of the optical modulation was implemented under the condition of femtosecond laser pumping. The new optical modulation method given in this work, is a supplement to previous all-optical modulation experiment and more likely to be conducive to a more in-depth understanding of the modulation mechanism of vanadium dioxides.

Keywords: terahertz wave, optical modulation, vanadium dioxide, phase transition

PACS: 42.55.-f, 42.62.-b, 74.78.-w, 78.66.-w, 78.66.Li

DOI: 10.7498/aps.69.20201188

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grants Nos. 61905007, 11827807), the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. 4194083), and the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2019YFB2203102).

† Corresponding author. E-mail: xiaojunwu@buaa.edu.cn