

# 高调制度光致相变特性氧化钒薄膜太赫兹 时域频谱研究

董杰 栗岩锋 束李 李江 柴路 王清月

(天津大学精密仪器与光电子工程学院超快激光研究室 透射光电信息技术教育部重点实验室, 天津 300072)

**摘要** 基于太赫兹 (THz) 时域频谱技术研究了飞秒激光激发下氧化钒纳米薄膜的光致绝缘体-金属相变特性。利用直流磁控溅射法在不同条件下制备了一系列蓝宝石基底上的氧化钒薄膜, 通过测量薄膜发生光致相变后太赫兹波的透射率来评估成膜质量, 得出在溅射时间 60 min 不变的情况下, 退火时间和退火温度分别为 60 s 和 560 °C 时可以得到性能非常良好的氧化钒薄膜。在上述最佳条件下制备的氧化钒薄膜的相变深度可达 80%。利用薄膜近似计算了太赫兹波段氧化钒薄膜在光致相变过程中电导率的变化, 计算结果表明电导率实部在  $10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  量级, 并基于 Drude 模型得到了金属态氧化钒薄膜的复介电常数以及复折射率。在绝缘衬底上制备的具有明显阈值激发功率且相变深度大的氧化钒薄膜将在太赫兹调制器件中有重要应用。

**关键词** 薄膜; 氧化钒薄膜; 太赫兹时域频谱技术; 绝缘体-金属相变; 飞秒激光

中图分类号 O433; O484 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201441.0111001

## Study of Photo-Induced Phase Transition of VO<sub>2</sub> Films with High Modulation by Time-Domain Spectroscopy

Dong Jie Li Yanfeng Shu Li Li Jiang Chai Lu Wang Qingyue

(Key Laboratory of Optoelectronic Information Technology of Ministry of Education, Ultrafast Laser Laboratory, College of Precision Instrument and Optoelectronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract** The photo-induced insulator-metal phase transition of VO<sub>2</sub> nanofilms under femtosecond pulse excitation is investigated using terahertz (THz) time-domain spectroscopy. A number of VO<sub>2</sub> films are fabricated on sapphire substrates by direct current (DC) magnetron sputtering under different conditions. The film quality is evaluated by measuring the THz transmissions of the films in which photo-induced phase transition has occurred and the results show that for a fixed sputtering time of 60 min VO<sub>2</sub> films of high quality can be prepared when the annealing time and temperature are 60 s and 560 °C, respectively. The degree of phase transition of the film fabricated under those best conditions can be as high as 80%. The conductivity of the film in the process of photo-induced phase transition in the THz range is determined based on thin film approximation, and calculations show that the real part of the conductivity is on the order of  $10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . The complex dielectric constant and complex refractive index of the metallic-state thin film are further calculated based on the Drude model. The VO<sub>2</sub> films fabricated on insulator substrates have an obvious threshold for the excitation pulse power and show a high degree of phase transition, which will play an important role in THz modulation devices.

**Key words** thin films; vanadium dioxide film; terahertz time-domain spectroscopy; insulator-metal phase transition; femtosecond laser

**OCIS codes** 300.6495; 310.6860; 320.7130

收稿日期: 2013-07-12; 收到修改稿日期: 2013-08-23

基金项目: 国家 973 计划(2010CB327604, 2011CB808101), 国家自然科学基金(61077083, 61027013, 60978022, 60838004, 61211120193), 高等学校博士学科点专项科研基金(20090032110050)

作者简介: 董杰(1988—), 男, 硕士研究生, 主要从事太赫兹波技术方面的研究。E-mail: dongjie-tju@foxmail.com

导师简介: 栗岩锋(1977—), 男, 副教授, 硕士生导师, 主要从事太赫兹波技术与光子晶体光纤等方面的研究。E-mail: yanfengli@tju.edu.cn(通信联系人)

## 1 引言

太赫兹 (THz) 波是指频率为 0.1~10 THz 的电磁波,在电磁波谱中处在微波和可见光之间。由于 THz 波所具有的特殊光谱特性,使得它在众多领域都具有潜在应用<sup>[1-2]</sup>,比如生物医学诊断<sup>[3]</sup>,材料特性研究<sup>[4-5]</sup>,毒品危险品监测<sup>[6-7]</sup>,天文研究及高速短距离通信<sup>[8-9]</sup>等。随着高功率 THz 源<sup>[10-11]</sup>和高灵敏度 THz 探测手段<sup>[12]</sup>的不断发展,THz 波的应用越来越广泛。在这些应用中必不可少的就是发展对 THz 波的操控手段。近几年对 THz 调制技术的研究取得了不少研究成果,比如 2004 年, Kleine-Ostmann 等<sup>[13]</sup>就利用在量子阱结构中控制电子气浓度实现了室温下对 THz 的调制,但调制度仅仅为 3%;同年, Němec 等<sup>[14]</sup>利用带缺陷的一维光子晶体结构实现了在其缺陷频率处的调制,虽说这种结构可以实现单色 THz 波的调制,但是由于这种结构一般比较厚,所以对 THz 波的损耗本身就比较大;2008 年, Chen 等<sup>[15]</sup>报道利用人工超材料结构来对 THz 波进行调制。目前人们在大力探索基于人工超材料<sup>[16-17]</sup>、表面等离子激元<sup>[18]</sup>、液晶<sup>[19]</sup>、石墨烯<sup>[20]</sup>等不同材料来实现对 THz 波的操控。因此,寻找探索合适的材料无论对 THz 波的操控技术还是研究材料本身的特性都具有重要的意义。

氧化钒 (VO<sub>2</sub>) 是一种过渡金属氧化物,其最大特性就是在外部刺激下可以由单斜结构的绝缘态相变为四方结构的金属态。由于在相变的过程中伴随着电导率、光透射率和反射率等的急剧变化,VO<sub>2</sub> 在微电子和光电子领域具有众多的应用,被称为“智能窗口”材料而备受关注<sup>[21-23]</sup>。在光照激发<sup>[24-25]</sup>的情况下,这种绝缘体-金属相变发生的时间仅仅为皮秒量级<sup>[26]</sup>。VO<sub>2</sub> 的这一光致快速相变的特性完全可以用在 THz 波调制方面制成 THz 光开关,并且由于在相变的过程中电导率急剧变化,可以以此为依据制作成 THz 波段的表面等离子激元器件或人工超材料,进一步实现对 THz 波的复杂操控功能。因此,制作出功能优异、具有高调制度的 VO<sub>2</sub> 薄膜,并且得到其材料信息(复电导率、介电常数和复折射率等)就显得尤为重要。

本文利用典型的 THz 时域频谱系统研究了采用直流磁控溅射法在蓝宝石基底上制备的 VO<sub>2</sub> 薄膜的光致相变特性。基于透射薄膜的 THz 波的振幅衰减程度得出了最佳的薄膜生长条件,并研究了最佳条件下制备的 VO<sub>2</sub> 薄膜的相变幅度随激发飞秒光功率的变化,得到的最大相变深度可达 80%。利用薄膜近

似和 Drude 模型计算了光致相变过程后薄膜的复电导率、复介电常数以及复折射率等参数。

## 2 VO<sub>2</sub> 薄膜制备和实验系统

VO<sub>2</sub> 薄膜的制备方法主要有磁控溅射法,有机溶剂凝胶法,激光沉积法等,用不同方法制得的薄膜成分和性能也不尽相同,而且在同一种制作工艺中,不同制作参数下获得的 VO<sub>2</sub> 薄膜的相变特性也会有很大的差别。实验中 VO<sub>2</sub> 薄膜的制备方法为直流磁控溅射法<sup>[27]</sup>,这种方法的优点是生成的薄膜比较均匀,而且附着力强,溅射效率高。主要分为两个过程:金属钒膜的溅射形成和快速退火过程。在晶向为 (1102) 的蓝宝石基底上镀一层金属钒膜,这个过程是在超真空对靶磁控溅射镀膜机里面完成的。控制条件在氩气的环境中溅射 1 h,靶材选用纯度为 99.96% 的金属钒靶。将制备好的金属钒膜在纯氧气的环境中进行快速退火处理,这个过程涉及到两个条件,即退火时间和退火温度,经过不同退火时间和退火温度条件下热处理生成的 VO<sub>2</sub> 薄膜在成分和结构上也会有很大的差别。特别需要指出的是,这里选用绝缘体蓝宝石而不是以前报道中<sup>[25]</sup>及文献中常用的半导体硅作为基底是为了避免因为硅的纯度问题而自身会在光激发的情况下带来的透射 THz 波的幅度衰减,同时蓝宝石在 THz 波段具有很好的透射性质和很低的损耗<sup>[28]</sup>。

实验中用一套典型的 8-f THz 时域频谱系统<sup>[25,29]</sup>对 VO<sub>2</sub> 薄膜的光致相变特性进行频谱研究,薄膜的激发光来自于一台光纤激光器输出的飞秒脉冲,实验光路如图 1 所示。THz 时域频谱系统中的钛宝石飞秒激光器的中心波长为 800 nm,脉冲宽度为 50 fs,重复频率为 100 MHz,平均输出功率为 420 mW。钛宝石飞秒激光器输出的飞秒激光被分成两束,一束聚焦会聚在 THz 发射晶体 ZnTe 上,

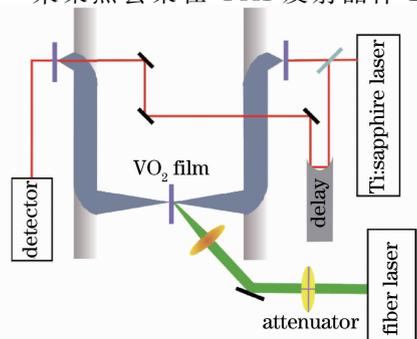


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of the experimental setup

之后产生的 THz 波经由两个抛物镜聚焦在 VO<sub>2</sub> 薄膜上,聚焦点面积为 0.02 cm<sup>2</sup>。另外一束飞秒激光经由一个机械平台延迟线系统与 THz 波共同聚焦在探测晶体 ZnTe 上,以此来实现对 THz 波的电光采样检测。这套 THz 时域频谱系统的有效频谱范围为 0.5~2.5 THz。

实验中还利用一个光纤飞秒激光器来激发 VO<sub>2</sub> 薄膜发生相变,其中心波长为 1040 nm,脉冲宽度为 70 fs,重复频率为 51 MHz。在激发光路里添加一个旋转式衰减片,使得聚焦在 VO<sub>2</sub> 薄膜上的飞秒激光功率在 0~1 W 连续可调。之后通过改变聚焦透镜的位置可以实现对聚焦点位置以及聚焦光斑大小的控制,通过合理的调整,使得激发光束的焦点与 THz 波焦点重合,并用刀口法测得激发光束在薄膜上的光斑面积为 0.05 cm<sup>2</sup>,这样就可以实现对整个 THz 波有效覆盖面积区域内薄膜的激发。整个实验装置处在干燥空气的环境中,以排除空气中水蒸气对 THz 波的吸收,避免其带来不必要的实验误差。

### 3 VO<sub>2</sub> 薄膜光致相变特性的研究

如前所述,选用蓝宝石作为基底是为了排除基底在光照下可能带来的影响。为了证实这一点,实验中先在空白蓝宝石基底上进行光照处理,测量不加光和加 1 W 激发光时的 THz 透射信号,比较的结果如图 2。从图中可以看出,在加光与不加光的情况下,透射基底的太赫兹信号几乎没有衰减,说明蓝宝石基底对光照不存在响应,由此可以排除基底对于实验结果的影响。

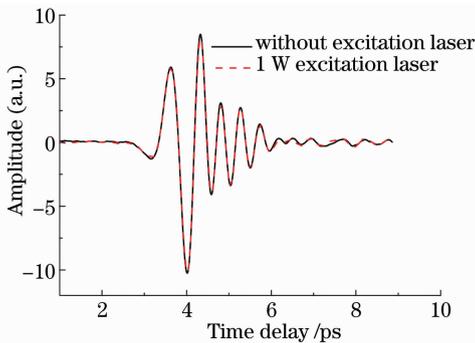


图 2 蓝宝石基底在无光照和 1 W 激发光照下透射的 THz 时域波形比较

Fig. 2 Comparison of THz time-domain waveforms for the sapphire substrate when no illumination and 1 W excitation femtosecond laser are used

在镀 VO<sub>2</sub> 薄膜的过程中主要有三个可控的条件:一个是在磁控溅射金属钒膜的过程中对溅射时

间的控制,另外两个是在金属钒膜进行快速退火过程中对退火温度和退火时间的控制。溅射时间会影响到镀膜厚度,但是当薄膜足够厚时对于最后形成的氧化钒薄膜的结构和性能影响甚微,所以这里对于溅射时间不再研究。按照经验,选择溅射时间为 60 min,这样形成的金属钒膜厚度为 270 nm。快速退火过程是影响形成的 VO<sub>2</sub> 薄膜的结构和性能的最主要因素,里面涉及到两个可控条件:退火温度和退火时间,通过改变这两个条件可以改变形成的薄膜中钒的价态(V<sup>3+</sup>, V<sup>4+</sup>, V<sup>5+</sup>)。实验中需要的是具有良好相变特性的二氧化钒薄膜,所以对退火时间和退火温度的研究是必不可少的。

固定退火温度为 560 °C,制备出在不同退火时间下的 VO<sub>2</sub> 薄膜,并在不同功率的飞秒激光照射下,用 THz 时域频谱系统测量每个薄膜的相变特性,实验结果如图 3。在图 3(a)中,退火时间为 30 s 和 45 s 的两个薄膜起始透射 THz 波振幅就非常小,仅仅为退火时间 60 s 的薄膜的透射信号大小的一半左右,这说明退火时间为 30 s 和 45 s 的两个薄膜本身在不加外界激发光的情况下就对 THz 波存在很强的吸收,由此可以判断这时薄膜中有很大一部分金属态的钒还没有被氧化。这一点很容易理解,退火时间不够导致钒膜氧化不完全,所以才残留有一部分金属态的钒。当退火时间超过 60 s 时,在无光激发的情况下,透射 VO<sub>2</sub> 薄膜的 THz 波振幅大小到达最大值且趋于稳定,这说明薄膜中已经不存在金属态的钒。图 3(b)对图 3(a)透射振幅进行了归一化处理,从中可以非常容易地比较出不同退火时间的 VO<sub>2</sub> 薄膜随光照变化的相变深度。由于退火 30 s 和 45 s 的薄膜存在大量的金属态钒,对其研究相变深度意义不大,所以只比较退火时间为 60、75、90 s 的三个薄膜。从图 3 中明显可以看出退火 60 s 的 VO<sub>2</sub> 薄膜相变深度最大,可以达到 80%,而退火时间进一步增加后相变幅度反而减弱。认为这是由于随着退火时间的增加,越来越多的金属态钒被氧化成二氧化钒,但是超过最佳退火时间后继续增加退火时间会导致一部分二氧化钒被进一步氧化成更高价态的氧化钒,而更高价态的钒因为不具备相变特性从而使得整个薄膜的相变深度降低。

除了相变深度,同时发现不同退火条件下 VO<sub>2</sub> 薄膜的相变阈值和相变点宽度(开始发生相变到相变完全所需要的激发光功率范围)也不尽相同。一般 VO<sub>2</sub> 薄膜的相变点宽度越窄,表明其越趋近于二氧化钒单晶态,相变阈值越低,表示促使薄膜发生相

变所需要的外界条件越低,越利于薄膜的实际应用。从图 3 中可以明显看出退火 60 s 的薄膜相变阈值

最低,大约为 250 mW,相变点宽度也是最窄的,大约为 100 mW。

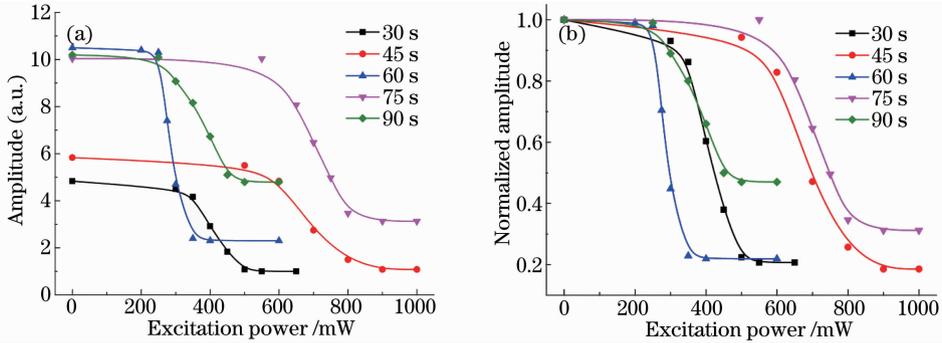


图 3 不同退火时间下制备的 VO<sub>2</sub> 薄膜的相变特性。(a) 透射 THz 波信号大小随激发光功率的变化; (b) 归一化结果

Fig. 3 Phase transition properties of VO<sub>2</sub> films fabricated with different annealing times. (a) Amplitude of transmitted THz pulses as a function of excitation pulse power; (b) normalized results

固定退火时间为 60 s,制备了经过不同退火温度处理的 VO<sub>2</sub> 薄膜,继续用 THz 时域频谱系统研究这些薄膜在不同飞秒激光照射下的相变特性,实验结果如图 4。退火温度选择 510 °C、530 °C、560 °C、580 °C 以及 610 °C。与图 3 的结果类似,发现经由 510 °C 和 530 °C 退火处理的 VO<sub>2</sub> 薄膜在不加光照的情况下已经对 THz 波存在很强的吸收,说

明在这两个温度下的退火不够充分,薄膜中依然存在大量的金属态钒。从图 4(b)中的归一化结果可以看出经由 580 °C 和 610 °C 退火处理的薄膜,在相变深度上不及经由 560 °C 退火处理的氧化钒薄膜,而且在相变阈值以及相变点宽度上,560 °C 也表现出最好的特性。同样,认为退火温度过高会导致高阶态钒的出现,导致相变效果较差。

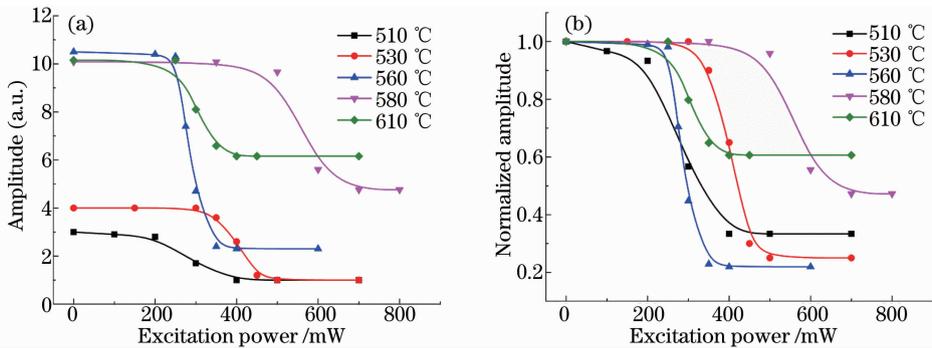


图 4 不同退火温度下制备的 VO<sub>2</sub> 薄膜的相变特性。(a) 透射 THz 波信号大小随激发光功率的变化; (b) 归一化结果

Fig. 4 Phase transition properties of VO<sub>2</sub> films fabricated at different annealing temperatures. (a) Amplitude of transmitted THz pulses as a function of excitation pulse power; (b) normalized results

经过以上的比较研究,找到了制备二氧化钒薄膜的最优条件,即在溅射 60 min(270 nm 金属钒膜)的情况下,退火温度和退火时间分别为 560 °C 和 60 s 时,形成的 VO<sub>2</sub> 薄膜对 THz 波的调制性能最好。图 5 是在不同飞秒激光功率照射下透射的 THz 波信号,图 5(a)为时域波形,图 5(b)为相对应的频谱,图 5(c)为相对无光照时的归一化的频谱透

射率。从图 5(b)、(c)可以看出随着激发光功率的增加,THz 透射谱在整个 THz 波有效范围内衰减;当激发光功率超过相变阈值功率从而使薄膜处于相变临界状态时,THz 波的透射率急剧下降;当相变较完全,激发光功率再增大,THz 波的透射率不会再有明显下降。

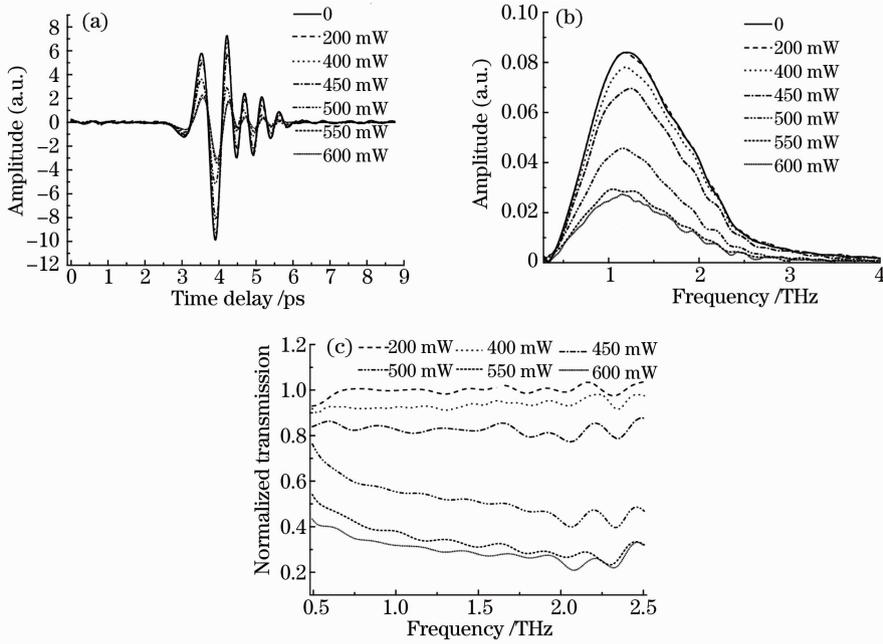


图5 VO<sub>2</sub> 薄膜在不同光功率激发下透射 THz 波的(a)时域信号,(b)频谱振幅和(c)相对无光照时的归一化的频谱透射率  
Fig. 5 (a) Time-domain waveforms, (b) spectral amplitudes and (c) normalized spectral transmissions with respect to no light excitation for THz pulses transmitted from VO<sub>2</sub> film with different excitations powers

#### 4 数据分析与讨论

在光照下透射 VO<sub>2</sub> 薄膜的 THz 波的衰减主要是由于薄膜电导率的变化所致。因为 VO<sub>2</sub> 薄膜厚度在百纳米量级,远远小于 THz 波波长(百微米),所以可以用薄膜近似来计算其电导率。在薄膜近似的条件下,THz 透射谱与 VO<sub>2</sub> 薄膜电导率之间的关系为<sup>[30]</sup>:

$$\frac{\tilde{E}_{t+s}(\omega)}{\tilde{E}_s(\omega)} = \frac{1 + n_s}{1 + n_s + Z_0 \sigma(\omega) t_f}, \quad (1)$$

式中  $\tilde{E}_{t+s}(\omega)$  是透射 VO<sub>2</sub> 薄膜加基底的 THz 谱,  $\tilde{E}_s(\omega)$  是只透射基底的参考 THz 谱,  $n_s$  是基底的折射率,  $Z_0 = 377 \Omega$  是自由空间阻抗,  $\sigma(\omega)$  是 VO<sub>2</sub> 薄膜的复电导率,  $t_f$  是氧化钒薄膜厚度。

由以上参数可以看出,如果想获得 VO<sub>2</sub> 薄膜的电导率  $\sigma(\omega)$ ,需要首先知道蓝宝石基底在 THz 波段的折射率,它与 THz 透射谱的关系如下<sup>[30-31]</sup>:

$$\frac{\tilde{E}_{\text{sample}}(\omega)}{\tilde{E}_{\text{reference}}(\omega)} = \frac{\tilde{n}_s(\omega)(\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2)(\tilde{n}_2 + \tilde{n}_3)}{\tilde{n}_2[\tilde{n}_1 + \tilde{n}_s(\omega)][\tilde{n}_s(\omega) + n_3]} \times \exp\{-i[\tilde{n}_s(\omega) - \tilde{n}_2]\omega L/c\} = \rho(\omega)\exp[-i\varphi(\omega)], \quad (2)$$

式中  $\rho(\omega) = \left| \frac{\tilde{E}_{\text{sample}}(\omega)}{\tilde{E}_{\text{reference}}(\omega)} \right|$ ,  $\varphi(\omega) = \arg\left[ \frac{\tilde{E}_{\text{sample}}(\omega)}{\tilde{E}_{\text{reference}}(\omega)} \right]$ ,  $\tilde{E}_{\text{sample}}$  是放置样品后的 THz 透射谱,  $\tilde{E}_{\text{reference}}$  为参考信号谱,  $\tilde{n}_1$ ,  $\tilde{n}_2$  和  $\tilde{n}_3$  分别为基底前侧、所在位置以及后侧介质的折射率,  $L = 450 \mu\text{m}$  是基底的厚度,  $c$  为光速。

在(2)式中,假定待测样品足够厚,THz 信号在其内的往返可以分辨,从而在时域内适当截断不予考虑。因为蓝宝石基底是放在空气中进行测量,所以  $\tilde{n}_1 = \tilde{n}_2 = \tilde{n}_3 = 1$ ,且蓝宝石损耗极低,由此可得其复折射率的实部为<sup>[30-31]</sup>

$$n_s(\omega) = 1 + \frac{c\varphi(\omega)}{\omega L}. \quad (3)$$

图 6 为实验测量得到的蓝宝石基底在 THz 波段的折射率,在有效的范围内非常平坦,且数值与文

献[28, 31]中的数据相一致(文献[31]中报道的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 即为蓝宝石的主要成分)。所以选取中心频率 1.0 THz 处的值 3.2 代入(1)式即可求得 VO<sub>2</sub> 薄膜的电导率。

一般在低于材料等离子体振荡频率的情况下,Drude 模型可以很好地描述金属的电学和光学性质<sup>[32]</sup>。在 Drude 模型下,材料的复电导率与等离子体振荡频率  $\omega_p$  以及阻尼系数  $\Gamma$  的关系为

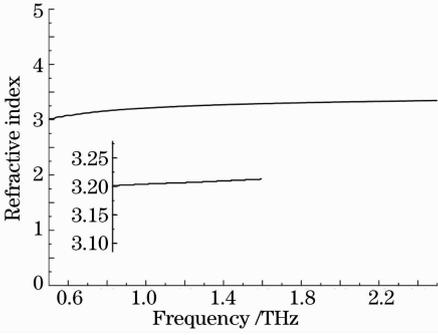


图 6 测量得到的蓝宝石基底在 THz 波段复折射率的实部(插图为 y 轴局部放大)

Fig. 6 Real part of the measured refractive index of sapphire substrate in the THz range (inset is a local magnified view of the y axis)

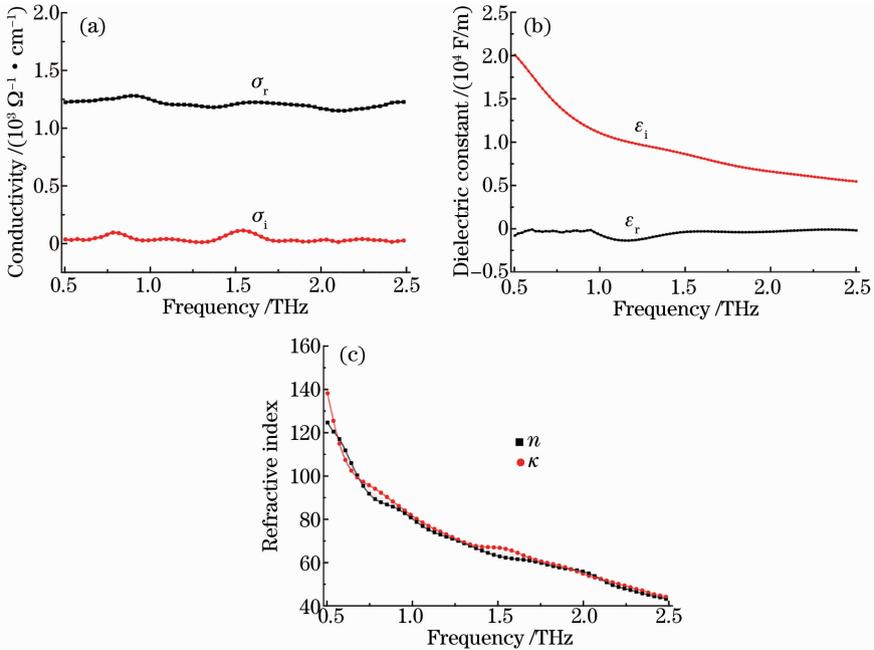


图 7 金属态 VO<sub>2</sub> 薄膜的材料参数。(a) 复电导率;(b) 复介电常数;(c)复折射率

Fig. 7 Material parameters of metallic-state VO<sub>2</sub> film. (a) Complex conductivity; (b) complex dielectric constant; (c) complex refractive index

按照 Drude 模型可以对 VO<sub>2</sub> 薄膜的电导率进行拟合,由此确定其等离子体振荡频率  $\omega_p$  和阻尼系数  $\Gamma$  分别为  $1.02 \times 10^{15}$  rad/s 和  $5.25 \times 10^{13}$  s<sup>-1</sup>。

图 8 是在 Drude 模型下 VO<sub>2</sub> 薄膜电导率的实部随激发飞秒光功率的变化,从图中可以看出电导率随激发光功率存在一个明显的阈值增加过程。当激发光小于阈值功率(约 250 mW)时,VO<sub>2</sub> 薄膜的电导率非常小且几乎不随泵浦功率增加而变化,但激发光功率达到阈值后,电导率急剧增加,最终趋于饱和,与图 5 的结论一致。

$$\sigma = \frac{i\epsilon_0 \omega_p^2}{\omega + i\Gamma}, \quad (4)$$

式中  $\epsilon_0$  是真空电容率。

在 Drude 模型下,金属态 VO<sub>2</sub> 薄膜的复电导率与复介电常数  $\tilde{\epsilon}(\omega)$  以及复折射率  $\tilde{n}(\omega)$  存在如下关系:

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = [\tilde{n}(\omega)]^2 = [n(\omega) + i\kappa(\omega)]^2 = 1 + i \frac{\tilde{\sigma}(\omega)}{\omega\epsilon_0}, \quad (5)$$

式中  $n(\omega)$  代表着材料的折射率系数, $\kappa(\omega)$  代表着材料的吸收系数。

图 7 给出了在 560 °C 条件下退火 60 s 的 VO<sub>2</sub> 薄膜在激发光 600 mW 的照射下,即 VO<sub>2</sub> 薄膜已经相变成金属态的情况下的复电导率、复介电常数以及复折射率。

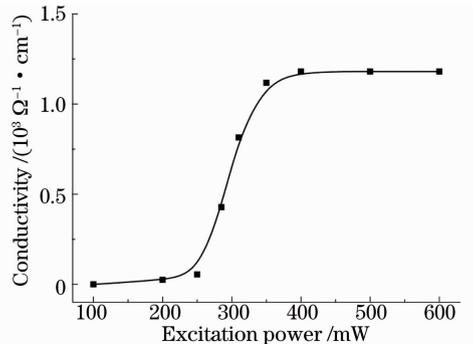


图 8 VO<sub>2</sub> 薄膜电导率实部随激发光功率的变化

Fig. 8 Real part of the conductivity of VO<sub>2</sub> film as a function of exciation pulse power

本课题组以前报道的结果<sup>[25]</sup>为在最大激发光功率 420 mW(532 nm 的连续光)时,VO<sub>2</sub> 薄膜的等效电导率为 $10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 量级,对 THz 波的调制度仅为 60%。通过系统研究不同退火温度和退火时间下制备的薄膜特性,得到了最佳的制备条件,在此基础上实现了对 THz 波 80%的调制深度。对比图 8 可以发现,这里报道 VO<sub>2</sub> 薄膜的电导率为 $10^5 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 量级,这也解释了为什么会实现对 THz 波更高的调制度。同样,拟合得到的等离子体频率和阻尼系数也要比文献<sup>[25]</sup>中的高一个量级,这与电导率的结果是一致的。将在最佳条件下延长退火时间或者提高退火温度导致的相变深度变差解释为高价态钒的形成,这一点需要通过利用 X 射线衍射图谱数据和原子力显微镜形貌分析等辅助手段<sup>[23]</sup>以及在更大参数范围内制备薄膜来进一步验证和研究。

## 5 结 论

基于 THz 时域频谱技术系统研究了蓝宝石基底上 VO<sub>2</sub> 薄膜在飞秒激光激发下的绝缘体-金属相变特性,通过比较 THz 透射谱的不同来对比退火温度以及退火时间对制备 VO<sub>2</sub> 薄膜的影响。通过比较得到了的 VO<sub>2</sub> 薄膜相变性能最好的制备条件,此时相变深度即对 THz 波的调制度可达到 80%。根据薄膜近似和 Drude 模型进一步分析计算了 VO<sub>2</sub> 的材料参数。在绝缘体基底上制备的具有明显阈值且相变深度很大的 VO<sub>2</sub> 薄膜对于实现对 THz 波的调制或 THz 光开关等操控功能都是具有极高应用价值的。

**致谢** 衷心感谢天津大学电子信息工程学院胡明教授课题组提供实验所用 VO<sub>2</sub> 薄膜样品。

## 参 考 文 献

- 1 B Ferguson, X C Zhang. Materials for terahertz science and technology[J]. *Nature Materials*, 2002, 1(1): 26–33.
- 2 Zhang Cunlin, Mu Kaijun. Terahertz spectroscopy and imaging [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2010, 47(2): 023001. 张存林, 牧凯军. 太赫兹波谱与成像[J]. *激光与光电子学进展*, 2010, 47(2): 023001.
- 3 S M Kim, W Baughman, D S Wilbert, *et al.*. High sensitivity and high selectivity terahertz biomedical imaging[J]. *Chin Opt Lett*, 2011, 9(11): 110009.
- 4 Y M Zhu, S L Zhuang. Terahertz electromagnetic waves emitted from semiconductor investigated using terahertz time domain spectroscopy (Invited Paper)[J]. *Chin Opt Lett*, 2011, 9(11): 110007.
- 5 Jin Bin, Li Tong, Zhou Qingli, *et al.*. Investigation of n-Si and

- p-Si semiconductors by terahertz time-domain spectroscopy[J]. *Chinese J Lasers*, 2009, 36(s1): 337–340.
- 金 彬, 李 彤, 周庆莉, 等. n 型和 p 型硅半导体材料的太赫兹时域光谱研究[J]. *中国激光*, 2009, 36(s1): 337–340.
- 6 Feng Ruishu, Li Weiwei, Zhou Qingli, *et al.*. Terahertz spectroscopic investigations of explosives and the related compounds[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, 29(s1): 262–265. 冯瑞姝, 李微微, 周庆莉, 等. RDX 及其混合炸药的太赫兹光谱的研究[J]. *光学学报*, 2009, 29(s1): 262–265.
- 7 Wang Gao, Zhou Hanchang, Yao Baodai, *et al.*. Progress of terahertz spectroscopy detection technique of explosives [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2011, 48(1): 013001. 王 高, 周汉昌, 姚宝岱, 等. 爆炸物太赫兹光谱探测技术研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2011, 48(1): 013001.
- 8 J Federici, L Moeller. Review of terahertz and subterahertz wireless communications[J]. *J Appl Phys*, 2010, 107(11): 111101.
- 9 Yao Jianquan, Chi Nan, Yang Pengfei, *et al.*. Study and outlook of terahertz communication technology[J]. *Chinese J Lasers*, 2009, 36(9): 2213–2233. 姚建铨, 迟 楠, 杨鹏飞, 等. 太赫兹通信技术与展望 [J]. *中国激光*, 2009, 36(9): 2213–2233.
- 10 F Liu, X K Hu, J Li, *et al.*. Compact and high-power broadband terahertz source based on femtosecond photonic crystal fiber amplifier[J]. *Chin Opt Lett*, 2011, 9(11): 110005.
- 11 W M Wang, Z M Sheng, Y T Li, *et al.*. Studies on the mechanisms of powerful terahertz radiations from laser plasmas [J]. *Chin Opt Lett*, 2011, 9(11): 110002.
- 12 Su Bo, Duan Guoteng, Zhang Cunlin. Research of terahertz wave detection system based on bi-material micro-cantilever arrays[J]. *Chinese J Lasers*, 2011, 38(s1): s111002. 苏 波, 段国腾, 张存林. 基于双材料微悬臂梁阵列的太赫兹波探测系统的研究[J]. *中国激光*, 2011, 38(s1): s111002.
- 13 T Kleine-Ostmann, P Dawson, K Pierz, *et al.*. Room-temperature operation of an electrically driven terahertz modulator[J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 84(18): 3555–3557.
- 14 H Němec, P Kužel, F Garet, *et al.*. Time-domain terahertz study of defect formation in one-dimensional photonic crystals[J]. *Appl Opt*, 2004, 43(9): 1965–1970.
- 15 H T Chen, J F O' Hara, A K Azad, *et al.*. Experimental demonstration of frequency-agile terahertz metamaterials [J]. *Nature Photonics*, 2009, 2(5): 295–298.
- 16 J Wang, S Wang, R Singh, *et al.*. Metamaterial inspired terahertz devices: from ultra-sensitive sensing to near field manipulation[J]. *Chin Opt Lett*, 2013, 11(1): 011602.
- 17 Fang Anle, Dai Xiaoyu, Ling Xiaohui, *et al.*. Metamaterials at terahertz and their applications[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2010, 47(5): 051601. 方安乐, 戴小玉, 凌晓辉, 等. 太赫兹超常材料及应用[J]. *激光与光电子学进展*, 2010, 47(5): 051601.
- 18 Wang Wentao, Liu Jianjun, Hong Zhi. Terahertz multiband terahertz filter based on three nested closed rings[J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(3): 0323001. 王文涛, 刘建军, 洪 治. 基于三个方形封闭谐振环的多频带太赫兹滤波器[J]. *光学学报*, 2013, 33(3): 0323001.
- 19 C L Pan, C F Hsieh, R P Pan, *et al.*. Control of enhanced THz transmission through metallic hole arrays using nematic liquid crystal[J]. *Opt Express*, 2005, 13(11): 3921–3930.
- 20 B Sensale-Rodriguez, R Yan, S Rafique, *et al.*. Extraordinary control of terahertz beam reflectance in graphene electro-absorption modulators[J]. *Nano Lett*, 2012, 12(9): 4518–4522.
- 21 Jiang Qunjie, Li Yi, Hu Shuangshuang, *et al.*. Thin film materials of intelligent window based on thermo-optic effect[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2007, 44(12): 45–51.

- 蒋群杰, 李 毅, 胡双双, 等. 基于热光效应的智能窗薄膜材料[J]. 激光与光电子学进展, 2007, 44(12): 45-51.
- 22 Wang Hongchen, Yi Xinjian, Chen Sihai, *et al.*. Preparation of VO<sub>2</sub> thin film and study on its optical and electrical properties[J]. Chinese J Lasers, 2003, 30(12): 1107-1110.  
王宏臣, 易新建, 陈四海, 等. 氧化钒薄膜的制备及其光电特性研究[J]. 中国激光, 2003, 30(12): 1107-1110.
- 23 Hou Shunbao, Hu Ming, Lü Zhijun, *et al.*. Influence of rapid thermal process conditions on electrical and optical properties of VO<sub>2</sub> thin film[J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(1): 0107002.  
后顺保, 胡 明, 吕志军, 等. 快速热处理对磁控溅射 VO<sub>2</sub> 薄膜光电特性的影响[J]. 中国激光, 2012, 39(1): 0107002.
- 24 M Nakajima, N Takubo, Z Hiroi, *et al.*. Photoinduced metallic state in VO<sub>2</sub> proved by the terahertz pump-probe spectroscopy [J]. Appl Phys Lett, 2008, 92(1): 011907.
- 25 Wang Changlei, Tian Zhen, Xing Qirong, *et al.*. Photo-induced insulator-metal transition of silicon-based VO<sub>2</sub> nanofilm by THz time domain spectroscopy [J]. Acta Phys Sin, 2010, 59(11): 7857-7862.  
王昌雷, 田 震, 邢岐荣, 等. 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[J]. 物理学报, 2010, 59(11): 7857-7862.
- 26 H W Liu, L M Wong, S J Wang, *et al.*. Ultrafast insulator-metal phase transition in vanadium dioxide studied using optical pump-terahertz probe spectroscopy[J]. J Phys: Condens Matter, 2012, 24(41): 415604.
- 27 X Yang, C Cai, S Zhou, *et al.*. VO<sub>x</sub> films prepared by DC magnetron sputtering[J]. Chin Opt Lett, 2010, 8(s1): 137-139.
- 28 D Grischkowsky, S Keiding, M Van Exter, *et al.*. Far-infrared time-domain spectroscopy with terahertz beams of dielectrics and semiconductors[J]. J Opt Soc Am B, 1990, 7(10): 2006-2015.
- 29 L Y Lang, Q R Xing, S X Li, *et al.*. Experimental study on terahertz radiation[J]. Chin Opt Lett, 2004, 2(11): 677-679.
- 30 J Lloyd-Hughes, T I Jeon. A review of the terahertz conductivity of bulk and nano-materials[J]. Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, 2012, 33(9): 871-925.
- 31 Y Kim, M Yi, B G Kim, *et al.*. Investigation of THz birefringence measurement and calculation in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and LiNbO<sub>3</sub> [J]. Appl Opt, 2011, 50(18): 2906-2910.
- 32 T I Jeon. New Applications of THz Time-Domain Spectroscopy [D]. Oklahoma: Oklahoma State University, 1997. 63-65.  
栏目编辑: 韩 峰