

光诱导氧化钒薄膜原位太赫兹波调制特性研究

韦晓莹¹, 李心元², 吴环宝¹, 王天鹤¹, 贾晓东¹

(1. 天津航技术物理研究所, 天津 300308; 2. 航天动力技术研究院, 陕西 西安 710025)

摘要: 采用磁控溅射及快速热氧化法在 c-Al₂O₃ 基底制备出高质量的氧化钒薄膜。首先, 分析结果表明所制备的氧化钒薄膜表面颗粒大小均匀, 表面均方根粗糙度约为 16.75 nm, 主要成分为 VO₂ 和 V₂O₅, V⁴⁺ 离子的含量为 78.59%, 所制备的氧化钒薄膜具有稳定的热致相变特性; 其次, 光诱导下薄膜的 THz 波调制特性研究结果显示, 随着激励光功率增大, 薄膜的 THz 透过率逐渐减小; 最后, 经过多次原位反复测试结果表明所制备的氧化钒薄膜具有稳定可逆的 THz 波调制特性, 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: 氧化钒薄膜; 太赫兹波; 调制; 光诱导

中图分类号: TN213 文献标志码: A DOI: 10.3788/IRLA201948.1017005

Research of photo-excited in-situ terahertz wave modification properties of vanadium oxide thin films

Wei Xiaoying¹, Li Xinyuan², Wu Huanbao¹, Wang Tianhe¹, Jia Xiaodong¹

(1. Tianjin Jinhang Institute of Technical Physics, Tianjin 300308, China;

2. Academy of Aerospace Solid Propulsion Technology, Xi'an 710025, China)

Abstract: The vanadium oxide thin film with high quality was prepared on c-Al₂O₃ substrate for the first time by magnetron sputtering with rapid thermal process (RTP). Firstly, the surface particle size of the film was uniform, the surface root mean square roughness was about 16.75 nm, the major components of the film were VO₂ and V₂O₅, V⁴⁺ content was about 78.59%. The prepared vanadium oxide thin films had the stable property of thermal-excited phase transition; Secondly, the terahertz transmission modulation was characterized by terahertz time-domain spectroscopy system (THz-TDS). The result indicated that the transmission ratios of the film increased with increasing optical excitation power; Finally, the amplitudes of the THz waves for vanadium oxide without any obvious fluctuation after the optimized process conditions of preparation and transmission ratios were nearly stable within repeated testing by in-site test, could be widely used for THz devices such as modulators and switches.

Key words: vanadium oxide thin film; terahertz; modulation; photo-excited

收稿日期: 2019-05-05; 修订日期: 2019-06-15

作者简介: 韦晓莹(1984-), 女, 工程师, 博士, 主要从事半导体材料器件方面的研究。Email: weixiaoying0413@163.com

0 引言

太赫兹(THz)波是指频率在 0.1~10 THz 范围内的电磁波,属于微观电子学和宏观电子学的过渡范围。它在物理、化学、电子信息、生命科学、材料科学、天文学、大气与环境监测、通讯雷达、国家安全与反恐等多个重要领域具有独特的优越性和巨大的应用前景^[1-5]。推动 THz 技术的进一步发展不仅需要解决可靠稳定的 THz 源、THz 探测器,同时还需要高性能、高集成度、低成本的太赫兹功能器件,如 THz 调制、开关、滤波、偏振等新型功能器件。然而太赫兹材料和器件的缺乏严重制约了太赫兹技术实用化发展,成为太赫兹领域亟待解决的关键问题之一。

目前,多种材料已被研究应用于 THz 调制器、太赫兹开关等领域^[6-7]。氧化钒薄膜不论是在热激励、光激励、电激励的情况下,都具有金属-绝缘体转变(MIT)特性。由于其独特的相变特性,引起了人们对它在太赫兹波调制应用的研究兴趣^[8-10]。之前,人们的研究热点主要是热激励下氧化钒薄膜的太赫兹波调制及开关特性^[11-13]。Qiwu Shi 等人^[14]研究发现 SiO₂ 和蓝宝石基底上的氧化钒薄膜随着温度的升高太赫兹波的透过率降低了 46%,而 Si 基底上氧化钒薄膜随着温度的升高太赫兹波的透过率则降低了 35%。美国 Mandal P 等人^[15]研究了蓝宝石基底上 VO₂ 的太赫兹光谱特性。随着温度的变化当薄膜转变为金属态时,光的透过率下降了薄膜的微结构及成分影响其太赫兹波透过率。相关人员研究了施加偏压时氧化钒薄膜的太赫兹波调制特性^[16-18]。如韩国的 Young-Gyun Jeong 等人^[19]研究了 100 nm 的氧化钒薄膜在 333 K 时施加 500 V 电压,其太赫兹波透过率的变化幅度为 98%,撤去电压后,其太赫兹透过率可以回到初始值,而当温度升高到 335 K 时施加 500 V 电压时太赫兹波透过率迅速下降,但是撤去电压后,太赫兹波透过率依然很小,不能回到初始状态,出现了不可逆的开关特性,分析认为其区别是由焦耳热所导致的。近年来,采用外加光激励的方式下氧化钒薄膜太赫兹波调制特性引起了人们极大地关注^[20-21]。M.Nakajima 等人^[22]研究了光诱导下单晶 VO₂ 及 VO₂ 薄膜的超快太赫兹响应,通过 0.7 ps 的光激发能使太赫兹波透过率发生巨大的变化,且太赫兹波透过率的减小呈阶梯式变化,与其电导率的变化是相符合的,这说明其变化并非是由热效应引起的。电子科技大学陈智等人^[23]研究了沉积在 BK7 上的氧化钒

薄膜在光激励下的太赫兹波调制特性,光功率密度为 143 μJ/cm² 的激光在 8 ps 内可以使氧化钒薄膜的太赫兹波调制幅度变化率达到 80%。

目前,氧化钒太赫兹波调制器应用于光通信领域是研究人员关注的一大热点。如何通过控制氧化钒薄膜的微结构、选择匹配的基底及优化器件结构进而实现氧化钒对太赫兹波的调制作用,优化其性能参数,如:调制幅度、响应速度、调制带宽等,实现光控低功耗、小体积光调制器件,是目前要研究的主要问题。

采用快速热氧化法制备氧化钒薄膜,通过对其微观形貌、结晶取向及表面化学成分的分析,确定所制备氧化钒薄膜的价态组分,并研究了光诱导下氧化钒薄膜的太赫兹波调制特性,进一步探讨了光诱导下氧化钒薄膜的相变机理。采用 c-Al₂O₃ 作为基底,避免光学测试时由基底所引起的双折射效应。

1 实验

采用 DPS-III 型超高真空磁控溅射镀膜机制备金属钒膜,再通过 AG-610 型快速热处理系统对上述溅射沉积的金属钒薄膜进行氧化处理,从而形成氧化钒薄膜。制备工艺条件分别如表 1 和表 2 所示。

表 1 金属钒膜制备工艺条件

Tab.1 Process parameters of vanadium thin film

Deposition conditions	Parameters
Ar/sccm	48
Local vacuum/Pa	2.0×10 ⁻⁴
Power/W	135
Pressure/Pa	2
Temperature	RT
Deposition time/min	10

表 2 c-Al₂O₃ 基底金属钒热氧化法制备氧化钒薄膜的工艺参数

Tab.2 Process parameters of vanadium oxide thin films prepared through thermal oxidation method on c-Al₂O₃ substrate

Thermal conditions	Parameters
Ar/slpn	3
Heating rate/°C·s ⁻¹	50
Holding time/s	60
Holding temperature/°C	500
V film thickness/nm	100

采用海兹丝(Nanosurf easyScan 2)原子力显微镜 (AFM) 观察薄膜的表面微观结构,并通过 Philips X'Pert MPD 型(CuK) X 射线衍射仪(XRD)和 PHI-5300/ESCA 型 X 射线光电子能谱分析仪(XPS) 分析薄膜的结晶取向和成分。电学性能表征采用四探针测试仪。采用标准的 8-F 太赫兹时域频谱系统(THz time-domain spectroscopy system, THz-TDS) 对氧化钒薄膜的太赫兹波调制特性进行测试。该系统是以钛宝石飞秒激光器为抽运源,中心工作波长为 800 nm,重复频率和脉冲宽度分别为 100 MHz 和 50 fs,平均功率为 520 mW。THz 的产生和探测方法分别为光学整流和电光采样,非线性晶体均采用碲化锌。系统有效频谱范围为 0.3~2.5 THz。激发氧化钒薄膜的光是由掺 Yb 的光子晶体光纤激光器产生,波长为 1 040 nm,脉宽为 70 fs,重复频率为 70 MHz。整个测试过程中样品置于 N₂ 环境中。

2 实验结果与讨论

2.1 氧化钒薄膜表面微观结构分析

图 1(a)和(b)分别为沉积在 c-Al₂O₃ 基底上金属

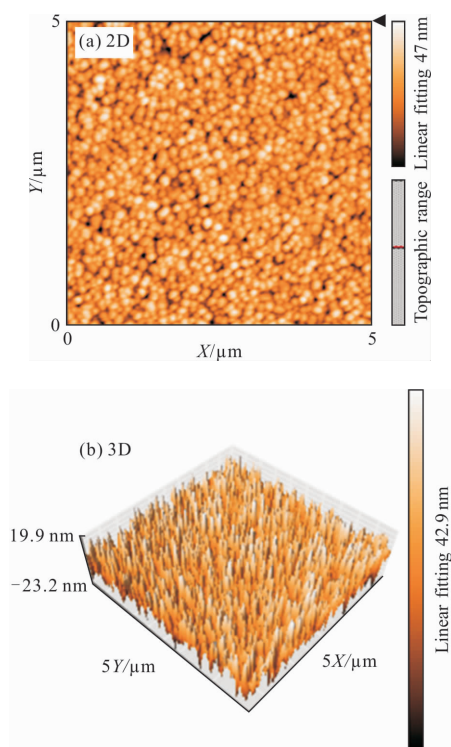


图 1 c-Al₂O₃ 基底金属钒膜 AFM 图
Fig.1 AFM images of vanadium thin films based on c-Al₂O₃ substrate

钒膜的 AFM-2D 和 3D 图。图 1 中薄膜表面颗粒均匀,直径约为 160 nm,表面均方根粗糙度(Sq)为 9.27 nm。图 2(a)和(b)分别为热氧化后所制备的氧化钒薄膜 AFM-2D 和 3D 图,测试范围为 5 μm x 5 μm。图 2(a)中,基于 c-Al₂O₃ 基底所制备的氧化钒薄膜表面较为平整,颗粒边界清晰,其表面均方根粗糙度为 16.75 nm。图 3 为所制备薄膜的 XRD 图谱。图 3 中 XRD 衍射峰所示为所制备的薄膜为混合相薄膜,包含 VO₂、V₂O₅、V₃O₅ 相。VO₂ 峰值最强的衍射峰是处于 2θ ≈ 27.996° 的 (011) 衍射峰,峰值较弱的还有 VO₂(010)、VO₂(102)、VO₂(111)、VO₂(220) 等。V₂O₅ 的衍射峰为 V₂O₅(010)和 V₂O₅(110)。V₃O₅ 的衍射峰为 V₃O₅(-112)。

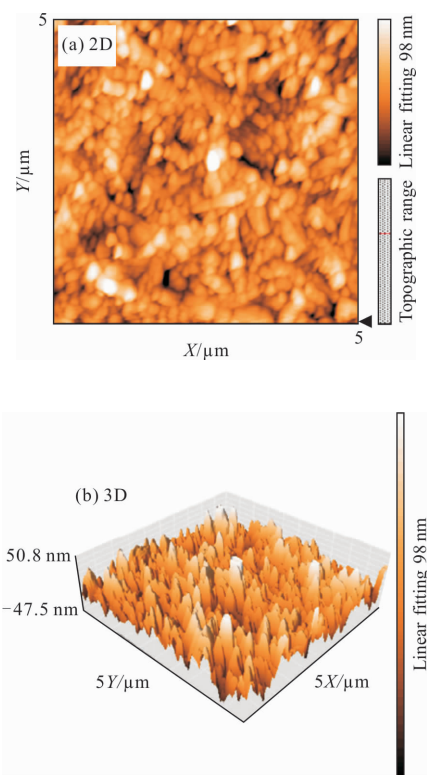


图 2 热氧化后所制备的氧化钒薄膜 AFM 图
Fig.2 AFM images of vanadium oxide thin film after rapid thermal process

由图 3 氧化钒薄膜的 XRD 图谱可知,所制备的薄膜主要成分为 VO₂ 和 V₂O₅。图 4 为其所对应的 XPS 拟合图谱,图中电子结合能为 516.77 eV 和 517.08 eV 的拟合谱线分别对应 V⁴⁺和 V⁵⁺离子。可以看出所制备的薄膜为 VO₂ 和 V₂O₅ 的混合相薄膜,其中 V⁵⁺ 离子的含量为 21.41%,V⁴⁺ 离子的含量为 78.59%,主要成分为 VO₂。

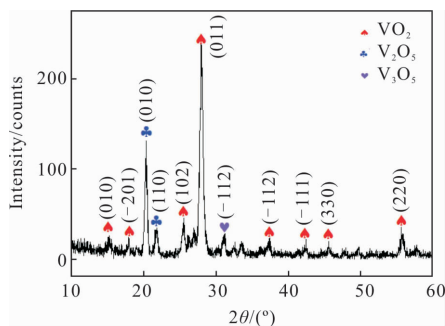


图 3 氧化钒薄膜的 XRD 图谱
Fig.3 XRD spectra of vanadium oxide thin films

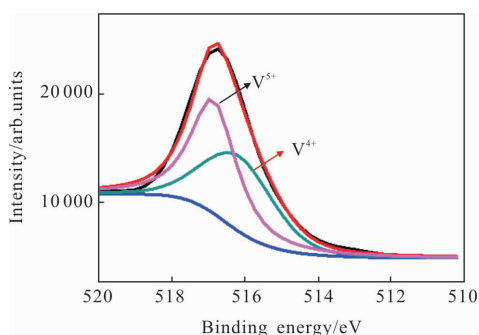


图 4 氧化钒薄膜 XPS 拟合图谱
Fig.4 DXPS of vanadium oxide thin film

2.2 氧化钒薄膜热致相变性能分析

氧化钒薄膜的热致相变特性可以直接用方块电阻-温度变化的电学特性表征。图 5 为氧化钒薄膜的电阻-温度曲线图。由图 5(a)可以看出,在测试

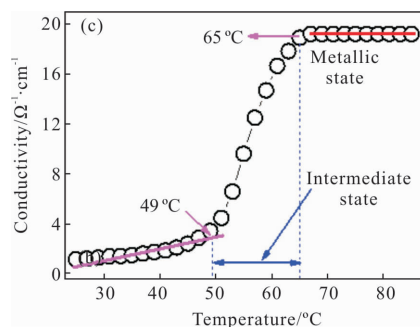
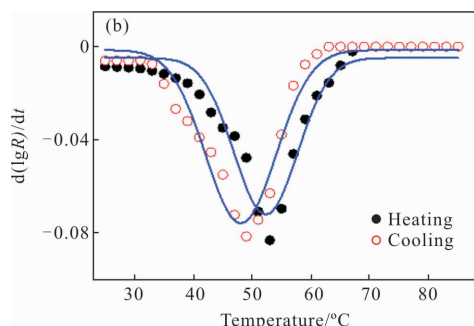
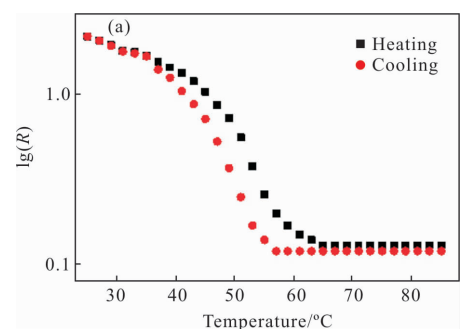
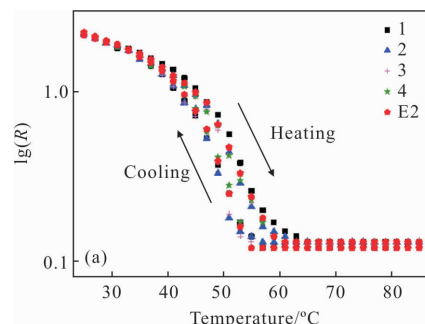


图 5 氧化钒薄膜。(a)电阻-温度曲线图,(b)高斯拟合曲线,
(c)温度-电导率曲线图

Fig.5 Vanadium oxide thin film. (a) Resistance-temperature curves, (b) Gaussian fitting curves, (c) temperature-conductivity curves

温度为 25~85 °C 之间,薄膜发生了明显的相变,方块电阻从低温时的 2.2 kΩ/□(25 °C)降低到高温时的 0.12 kΩ/□(53 °C)。采用与 D.Brassard 等人^[24]相似的方法,对其方块电阻求导,所得曲线如图 5(b)所示。图 5(b)中升温 and 降温过程中 d(lg(R))/dT 最小点为电阻突变点,也就是发生相变的温度点。100 nm 金属钒膜经过热氧化,形成的氧化钒薄膜升温过程的相变温度为 49 °C,降温过程的相变温度为 53 °C,相变宽度即热滞回线宽度为 4 °C。经过计算得到薄膜的温度-电导率关系如图 5(c)所示。温度低于 49 °C 时,薄膜呈半导体态,在 49~65 °C 薄膜电导率发生突变,呈金属态,当温度大于 65 °C 后,电导率趋于平缓,保持金属特性。

为了验证氧化法制备的薄膜均匀性是否良好,对薄膜的电阻-温度进行了多次原位测试,结果如图 6(a)所示。经过 5 次循环测试,薄膜同一位置的电阻随温度变化曲线趋势一样,几乎没有差异。对同一样品的多个位置也进行了测试,其电阻-温度变化曲线如图 6(b)所示,由图 6(b)曲线可以看出,同一样品的不同位置电阻-温度变化曲线的趋势差异很小,热



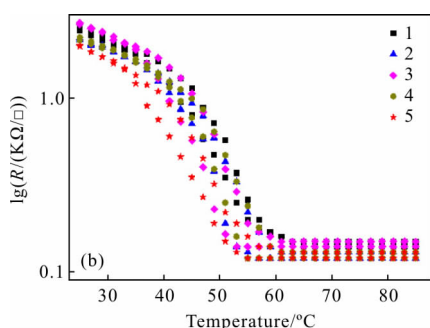


图 6 氧化钒薄膜。(a)原位测试电阻-温度曲线图,(b)不同位置测试的电阻-温度曲线图

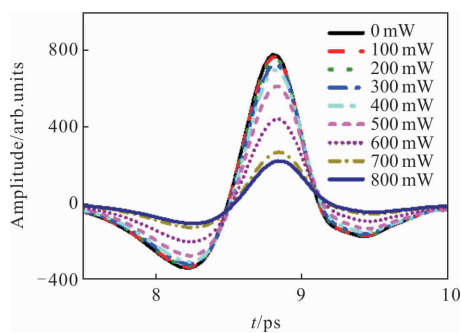
Fig.6 Vanadium oxide thin films. (a) Resistance-temperature curves of in-situ, (b) resistance-temperature curves of different location

滞回线宽度也基本相同。从图 6 测试曲线可以看出,氧化钒薄膜热致相变性能稳定,所制备的薄膜均匀性良好。

2.3 氧化钒薄膜太赫兹波调制特性分析

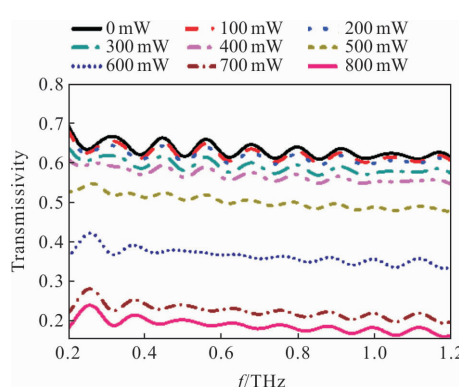
图 7 为氧化钒薄膜在不同激光功率下太赫兹波调制特性的测试曲线,其中图 7(a)和(b)分别为时域和频域频谱曲线。从时域和频域曲线中,可以看出随着激光功率的增大薄膜太赫兹波调制幅值减小。未加激励光时,薄膜的透过率为 0.616,当激励光功率为 100 mW 时,薄膜的透过率为 0.606,几乎没有变化。当功率为 200、300、400 mW 时,其透过率分别为 0.59、0.57、0.55,变化也非常小。当功率为 500 mW 时,透过率为 0.48,变化率为 22%。当功率增加到 800 mW 时,透过率急剧减小为 0.18,相比未加激励光时的变化率为 70.7%。在光激励下,薄膜具有较好的太赫兹波调制特性。

图 8 是氧化钒薄膜在没加激光和施加 700 mW 激励光时经过 10 次原位反复测试的太赫兹时域频



(a) 时域谱

(a) Time-domain



(b) 频域谱

(b) Frequency-domain

图 7 氧化钒薄膜在不同激光功率下太赫兹波调制特性的测试曲线

Fig.7 Measurement curves of THz modulation characteristics of vanadium oxide thin film under different laser powers

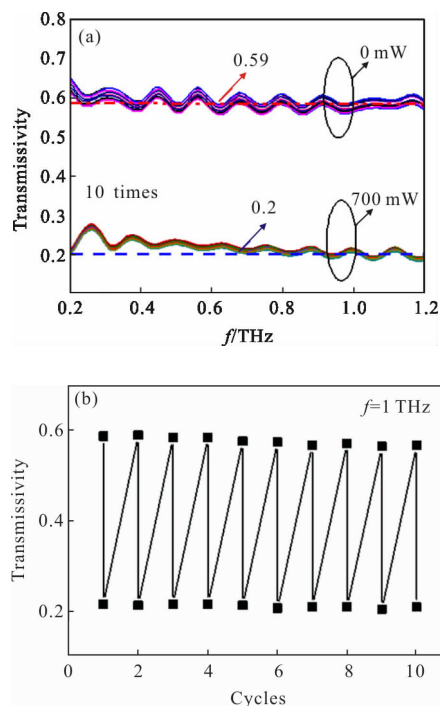


图 8 氧化钒薄膜太赫兹调制特性,(a) 耐性测试曲线,

(b) 1 THz 频率下测试曲线

Fig.8 THz modification properties of vanadium oxide thin films, (a) the endurance performance of time-dependent transmissivity amplitude, (b) distribution of the frequency-dependent transmissivity at 1 THz

谱曲线图。在测试过程中所加激励光的方式为 0-700-0-700 mW,也就是固定好样品后,在没有加激

励光时测试薄膜的太赫兹透过率,得到测试曲线,再施加 700 mW 激励光,再次得到测试曲线,接着撤去激励光,再次测试,如此循环往复。从图 8(a)的测试曲线可以看出,经过 10 次的反复测量,光激励下薄膜的太赫兹波调制特性是循环可逆的。且经过 10 次测量,其曲线几乎是重合的。在没加激光时,薄膜的太赫兹波透过率约为 0.59,经过 700 mW 的激励光激发后,其透过率下降到 0.2 左右。图 8(b)是所制备氧化钒薄膜在 10 次测试中太赫兹频率为 1 THz 时薄膜的透过率。可以看出,每次测试最低透过率和最高透过率没有出现较大的差异,调制幅度的变化率均为 66%左右,其太赫兹波透过率在未加激光和施加激励光时都很稳定。通过对薄膜稳定性的测试,认为在 c-Al₂O₃ 基底上制备的氧化钒,经过工艺条件优化后,可以制备出太赫兹波调制幅度大、稳定性好的氧化钒薄膜。

2.4 氧化钒光致相变机理分析

关于光诱导氧化钒薄膜相变机理,一种分析就是认为其与热致相变的机理相同,光所产生的热导致薄膜能带结构发生变化,产生相变;另一种是因为光波光子的作用,当激励光照射在氧化钒表面时,在其表面注入光子,导致薄膜中电子跃迁,电导率增大,表面自由电子增多,产生相变。该试验中所制备的氧化钒薄膜中 V⁴⁺和 V⁵⁺离子的比例分别为 78.59% 和 24.41%。采用波长为 1 024 nm,频率为 70 MHz 的激光照射氧化钒薄膜时,根据质能方程计算其光子能量为 1.32 eV,而半导体态 VO₂ 薄膜的禁带宽度为 0.67 eV,激励光的光子能量大于 VO₂ 的禁带宽度。因此当 VO₂ 受到光激发时,能够发生带间跃迁,转变为金属相,导带上自由电子增多,太赫兹波透过率降低。因此分析认为光照射氧化钒薄膜表面时诱导其发生相变是主要是电子型 Mott-Hubbard 相变。

3 结 论

采用金属快速热氧化法在 c-Al₂O₃ 基底上成功制备了具有相变特性的氧化钒薄膜。所制备的薄膜表面较为平整,颗粒边界清晰。THz-TDS 研究结果表明随着激励光功率的增大,氧化钒薄膜的太赫兹波调制幅度变化率具有明显的变化。光诱导氧化钒薄膜相变的机理是内部载流子的变化引起的。光诱

导氧化钒薄膜发生相变引起的太赫兹波调制特性具有高调制率、良好的稳定性和重复性,有望成为 THz 开关或调制器最有利的竞争者之一。

参 考 文 献:

- [1] Federici J, Moeller L. Eview of terahertz and subterahertz wireless communications [J]. *Appl Phys*, 2010, 107 (11): 111101.
- [2] Siegel P H. Terahertz technology [J]. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 2002, 50(3): 910-928.
- [3] Liu Zhaoyang, Liu Liyuan, Wu Nanjian. Imaging system based on CMOS terahertz detector [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2017, 46(1): 01250001.(in Chinese)
- [4] Luo Muchang, Sun Jiandong, Zhang Zhipeng, et al. Terahertz focal plane imaging array sensor based on AlGaIn/GaN field effect transistors [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2018, 47(3): 0320001. (in Chinese)
- [5] Kosugi T, Shibata T, Enoki T, et al. A 120 GHz millimeter wave MMIC chipset for future broad band wireless application[J]. *IEEE MTT-S Int. Microw Symp Dig*, 2003, 2(1): 129-132.
- [6] Singh R, Chowdhury D R, Xiong J, et al. Influence of film thickness in THz active metamaterial devices: A comparison between superconductor and metal split-ring resonators [J]. *Appl Phys Lett*, 2013, 103(6): 061117.
- [7] Padilla W J, Taylor A J, Highstrete C, et al. Dynamical electric and magnetic metamaterial response at terahertz frequencies[J]. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 107401.
- [8] Chae B G, Kim H T, Youn D H. Abrupt metal-insulator transition observed in VO₂ thin films induced by a switching voltage pulse [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2005, 369 (1-4): 76-80.
- [9] Dejene F B, Ocaya R O. Electrical, optical and structural properties of pure and gold-coated VO₂ thin films on quartz substrate[J]. *Current Applied Physics*, 2010, 10(2): 508-512.
- [10] Rini M, Cavalleri A, Schoenlein R W. Photoinduced phase transition in VO₂ nanocrystals: ultrafast control of surface-plasmon resonance[J]. *Optics Letters*, 2005, 30(5): 558-560.
- [11] Wen Q Y, Zhang H W, Yang Q H, et al. Terahertz metamaterials with VO₂ cut-wires for thermal tenability [J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 97(2): 021111.
- [12] Zhao Y, Lee J H, Zhu Y H, et al. Structural, electrical, and terahertz transmission properties of VO₂ thin films grown on c-, r-, and m-plane sapphire substrates [J]. *J Appl Phys*,

- 2012, 111(5): 053533.
- [13] Pashkin A, Kubler C, Ehrke H, et al. Ultrafast insulator-metal phase transition in VO₂ studied by multiterahertz spectroscopy[J]. *Phys Rev B*, 2011, 83(19): 195120.
- [14] Shi Q W, W X Huang, J Wu, et al. Terahertz transmission characteristics across the phase transition in VO₂ films deposited on Si, sapphire, and SiO₂ substrates [J]. *J Appl Phys*, 2012, 112(3): 033523.
- [15] Mandal P, Speck A, Ko C, et al. Terahertz spectroscopy studies on epitaxial vanadium dioxide thin films across the metal-insulator transition[J]. *Opt Lett*, 2011, 36(10): 1927–1929.
- [16] Chen H T, Padilla W J, Ozide J M, et al. Active terahertz metamaterial devices[J]. *Nature*, 2006, 444(7119): 597–600.
- [17] Chen H T, Padilla W J, Cich M J, et al. A metamaterial solid-state terahertz phase modulator [J]. *Nat Photonics*, 2009, 3(3): 148–151.
- [18] Chan W L, Chen H, Taylor A J, et al. A spatial light modulator for terahertz beams [J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 94(21): 213511.
- [19] Jeong Y G, Bernien H, Kyoung J S. Electrical control of terahertz nano antennas on VO₂ thin film [J]. *Opt Express*, 2011, 19(22): 21211–21215.
- [20] Rini M, Tobey R, Dean N, et al. Control of the electronic phase of a manganite by mode-selective vibrational excitation [J]. *Nature (London)*, 2007, 444: 72–74.
- [21] Kübler C, Ehrke H, Huber R, et al. Coherent structural dynamics and electronic correlations during an ultrafast insulator-to-metal phase transition in VO₂[J]. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 116401.
- [22] Nakajima M, akubo N T, Hiroi Z, et al. Study of photo-induced phenomena in VO₂ by terahertz pump-probe spectroscopy [J]. *Journal of Luminescence*, 2009, 129(12): 1802–1805.
- [23] Chen Z, Wen Q Y, Dong K, et al. Ultrafast and broadband terahertz switching based on photo-induced phase transition in vanadium dioxide films[J]. *Chin Phys Lett*, 2013, 30(1): 017101.