

二氧化钒在太赫兹超材料中的研究进展

高 敏, 罗毅恒, 路 畅, 林 媛

(电子科技大学材料与能源学院, 成都 610054)

摘 要: 超材料具有在亚波长尺度下操控电磁波的能力, 近年来, 通过对光场、电场、机械或温度场动态调控可以改变其光学特性的主动式超材料受到了广泛的研究。二氧化钒具有在 68 °C 的临界温度下从低温绝缘相转变为高温金属相的特性, 其电导率能够实现 4~5 个数量级的变化, 将二氧化钒与超材料相结合, 能够满足可调谐性、高调制深度、多种调谐手段等优点。本文从二氧化钒的相变特性出发, 归纳总结了二氧化钒在太赫兹超材料中的不同应用方向, 主要包括可调谐太赫兹超材料吸波器、太赫兹调制器、太赫兹波前调控器以及可编程超材料, 最后讨论了二氧化钒在太赫兹超材料应用中所面临的挑战和未来的发展方向。

关键词: 超材料; 二氧化钒; 相变材料; 可调谐

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)07-2371-10

网络出版时间: 2024-06-04



电磁超材料, 即人工设计的可操纵电磁波的亚波长结构, 通常是由平面金属或介质材料组成的阵列结构。随着超材料的应用场景不断扩展, 人们通过超材料操纵电磁波的相位、幅度、极化、传播方式等特性, 可以实现如负折射率^[1-2]、零折射率^[3]等自然界中不存在的物理现象, 并且由于其加工简单、调控能力强, 在体积和便携性等方面明显优于传统材料, 如今已逐渐发展出完美透镜^[4-6]、隐形斗篷^[7-13]等器件方面的应用。太赫兹波通常指的是频率在 0.1 THz 到 10.0 THz 频率范围内的电磁波, 其波长范围介于毫米波和红外线之间。太赫兹的频率范围使得它在探测、成像以及通信领域具有广泛的应用, 尤其是太赫兹通信技术在大容量无线通信中的应用前景使得基于超材料的太赫兹调制器件这些年来受到了更多的关注。

近年来, 动态可重构、可编程的主动式超材料被人们广泛研究, 相较于具有固定光学性能的被动式超材料, 人们可以通过对光场、电场、机械^[14-17]或温度场的动态调控改变可重构超材料的光学参数, 使其适应不同的应用场景。对于主动式超材料

的动态调控, 可以通过改变结构, 包括通过外部刺激调整周期结构、谐振腔结构和空间排列来实现, 这种变化可以应用于整个光谱区域, 但通常具有较长的响应时间^[18]。另一种方法是将超材料结构单元与功能材料相结合, 包括液晶^[19-22]、石墨烯^[23-25]、Dirac 半金属^[26]、相变材料^[27-29]等, 作为周围介质或组成材料。其中常见的相变材料包括二氧化钒、碲化锗(GeTe)^[28]、Ge₂Sb₂Te₅^[30]等。而二氧化钒相变前后在红外到太赫兹频率的电磁波透射率拥有 85% 以上的调制深度, 使得二氧化钒在主动式太赫兹超材料中具有潜在的应用前景。相较于 GeTe 和 Ge₂Sb₂Te₅ 相变功能材料, 二氧化钒相变温度较低, 另外可以通过调制光^[31-32]、电^[33]、热^[34]来控制二氧化钒单元从金属到绝缘相转变(MIT), 因此二氧化钒可以作为一种更低功耗和多功能的相变材料来实现不同场景下太赫兹超材料的可重构和调谐性, 近些年, 二氧化钒也成为了太赫兹技术中被广泛研究的材料之一。

在本文中, 首先介绍了二氧化钒的相变特性, 随后回顾了基于二氧化钒的可重构太赫兹超材料的

收稿日期: 2023-11-16。 修订日期: 2023-12-11。

基金项目: 国家自然科学基金(52272138, 61825102, 52021001); 四川省科技计划(2022ZHC0041)。

第一作者: 高 敏(1983—), 女, 博士, 教授。

通信作者: 高 敏(1983—), 女, 博士, 教授;

林 媛(1973—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2023-11-16. Revised date: 2023-12-11.

First author: GAO Min (1983—), female, Professor.

E-mail: mingao@uestc.edu.cn

Correspondent author: GAO Min (1983—), female, Professor;

LIN Yuan (1973—), female, Professor.

E-mail: mingao@uestc.edu.cn; linyuan@uestc.edu.cn

设计原理及发展应用趋势,其中包括了宽带/多频段吸波器、基于电磁诱导透明效应(EIT)的太赫兹调制器以及太赫兹波前调控器,最后对结合可编程门阵列(FPGA)的电磁超材料的设计和应用进行了阐述,并讨论了未来基于二氧化钒的可调谐超材料在太赫兹调制器件中的发展趋势。

1 二氧化钒的相变特性及太赫兹调制能力

二氧化钒具有在 68 °C 的临界温度下从低温单斜相(M)转变为高温金红石相(R)的特征,相变前后,除了电导率发生 4~5 个数量级的变化,也伴随着红外和太赫兹波段下光学性能的突变,由于这种从金属到绝缘相转变的相变是可逆的^[35-36],因此二氧化钒可以作为一种可重构材料应用于太赫兹超材料的设计中^[37]。

如图 1a 所示,二氧化钒的低温绝缘相具有单斜结构(M, 空间群 $P2_1/c$, $a_M=5.75$ Å, $b_M=4.52$ Å, $c_M=5.38$ Å, $\beta=122.6^\circ$),相邻的 V—V 键距离分别为 3.19 Å 和 2.60 Å。当温度升高至 68 °C,二氧化钒由绝缘相转变为金属相,单斜结构转变为四方结构(R, 空间群 $P4_2/nm$, $a_R=b_R=4.55$ Å, $c_R=2.86$ Å),其中,钒原子占据体心立方结构的晶格点,与周围 6 个 O 原子形成 VO_6 八面体,相邻的 V—V 距离为 2.85 Å。

在 $VO_2(R)$ 到 $VO_2(M)$ 的相变过程中,钒原子沿 V—V 方向移动,导致 VO_6 八面体在这个方向上的配对和倾斜,晶体结构也从四方结构畸变为单斜晶体,其中,1 个 $VO_2(M)$ 晶胞中的原子数为 12 个,比 $VO_2(R)$ 晶胞中的 6 个原子多了 1 倍。

二氧化钒在相变过程中由于其能带结构的重组会导致自由电荷载流子的释放,所以对太赫兹波段的透射率拥有较高的调制深度,如图 1b 所示^[38],对二氧化钒薄膜进行了太赫兹时域频谱(THz TDS)的测量,当薄膜被加热到金属态时,在太赫兹系统的频率范围内,薄膜透射率发生显著降低,其原因是相变过程中薄膜复电导率发生变化,由 Tinkham 方程可知^[39-40]:

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

其中: Z_0 为自由空间的阻抗; d_f 为薄膜的厚度; $\tilde{E}_{f+s}(\omega)$ 为通过薄膜加上基底的透射幅值; $\tilde{E}_s(\omega)$ 为通过基底(无薄膜)的透射幅值; n_s 为基底的折射率。对于恒定的厚度的二氧化钒薄膜,假设基底的折射率在研究的频率范围内没有显著变化, $|\tilde{E}_{f+s}(\omega)/\tilde{E}_s(\omega)|$ 会随着薄膜电导率的增加而减小,所以可以通过控制二氧化钒相变来调节太赫兹振幅的调制深度。

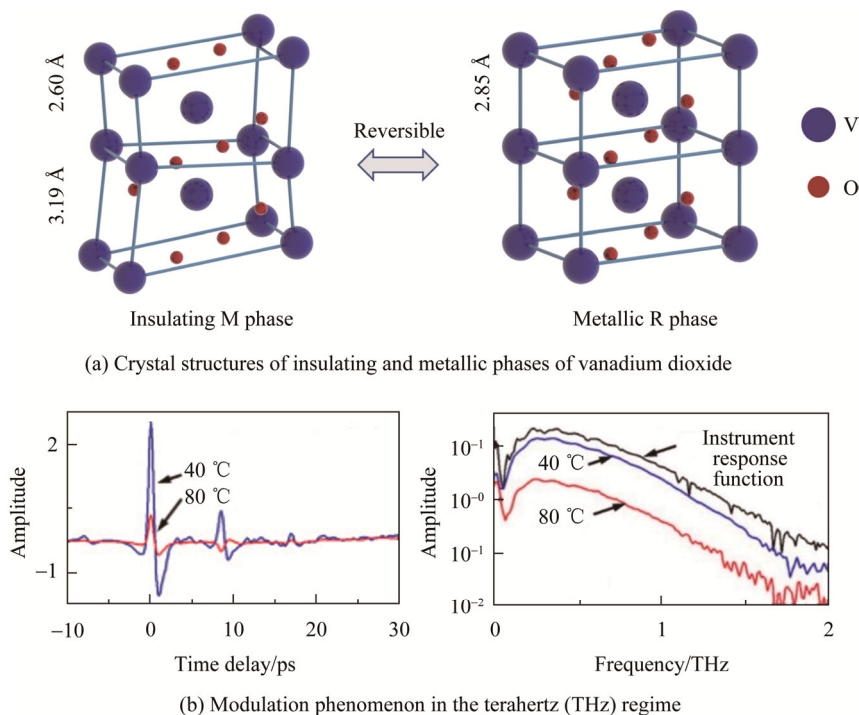


图 1 二氧化钒的晶体结构及太赫兹调制能力^[38]

Fig. 1 Crystal structures and terahertz modulation capacity of vanadium dioxide^[38]

2 可调谐超材料

2.1 可调谐太赫兹超材料吸波器

可调谐太赫兹超材料吸波器通常由独特的超材料结构设计来实现近乎完美的特定频段电磁波吸收, 与传统的吸波器相比, 可调谐超材料吸波器拥有轻便、宽频带、可调频率等优势, 更重要的是它能克服功能电磁器件所引起的如干扰和电磁污染等问题^[41-44]。可调谐超材料吸波器的设计主要基于阻抗匹配原理、等效电路模型和抗干扰原理, 常规的可调谐太赫兹吸波器主要有 3 层结构, 分别为上层的周期性金属图案、中间的介电层和底部金属反射层^[45]。由于底部存在的连续金属, 通常将超材料吸波器的透射率忽略不计, 只关注其反射率, 超表面的吸波特性的计算可以通过等效电路模型, 而其中周期性金属图案可以等效为 1 个电阻电感电容(RLC)回路, 其等效阻抗(Z_u)可以由式(2)表示^[46]:

$$Z_u = R + j\omega L + \frac{1}{j\omega C} \quad (2)$$

其中: R 、 C 和 L 分别为周期性金属图案的等效电阻、电容和电感。对于带地平面的介电层, 等效阻抗(Z_t)表示为:

$$Z_t = jZ_0 \sqrt{\mu_r / \epsilon_r} \tan(\alpha t \sqrt{\mu_0 \epsilon_0 \mu_r \epsilon_r}) \quad (3)$$

其中: Z_0 为自由空间的阻抗, 为 377Ω ; μ_r 、 ϵ_r 、 μ_0 和 ϵ_0 分别为介电层和真空的磁导率和介电常数; ω 为入射波的角频率; t 为介电层的厚度。因此吸波器的输入阻抗(Z_{in})可以表示为:

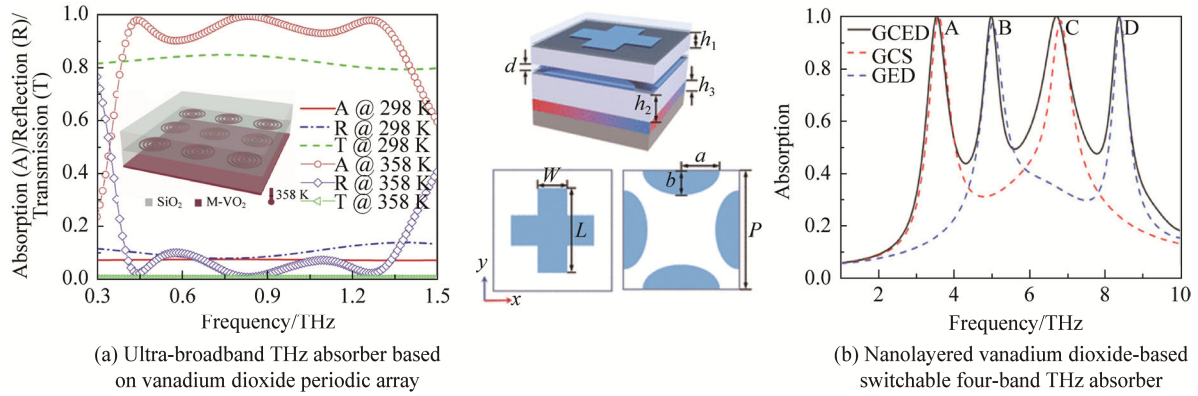
$$\frac{1}{Z_{in}} = \frac{1}{Z_u} + \frac{1}{Z_t} \quad (4)$$

因此, 通过调制表面周期性金属图案的等效电阻、电容和电感及介电层的厚度、磁导率和介电常数可以与自由空间阻抗匹配, 实现设定频率下的最大吸收率, 同时通过这些参数的调制也可以实现设定频率下吸收率的调制。

近年来, 与二氧化钒集成设计的超材料吸波器主要利用具有图案化的二氧化钒来替代常规超材料吸波器的表面金属图案, 实现了太赫兹吸波器的可调谐吸收。主要通过控制二氧化钒的相变来改变其等效电阻、电容和电感, 进而实现吸收率可调, 同时利用设计不同图案化的二氧化钒结

构, 实现太赫兹吸波率和波段可调、吸波带宽可调的功能, 从而满足不同应用场景^[47-48]。Mou 等^[49]提出了一种在太赫兹低频段(0.398~1.356 THz)范围内实现吸收率达 90%以上的宽带吸波器, 该宽带吸波器结构如图 2a 中插图所示, 通过环形二氧化钒图案之间的耦合叠加形成宽带吸收和可调谐功能。Lin 等^[48]通过在顶层设计了 4 个相同的二氧化钒图案组成谐振器并放置在由连续金属基板支撑的介电层上实现了可调谐的超宽带吸波器, 由于二氧化钒的电导率相变前后变化倍率大, 该结构在 3.89~8.99 THz 范围内实现了吸收率超过 90%的共振吸收率。

除了宽带吸波器外, 基于二氧化钒的太赫兹超材料还可以实现多频段吸波功能, 其主要有 2 种设计思路: 1) 在 1 个超表面上设计多个形状或尺寸不同的谐振器图案, 每个谐振器产生 1 个吸收峰, 因此多个谐振子产生的吸收峰相互叠加就可以实现多频段吸收, 例如 Lv 等^[50]通过在不同金属开口谐振环图案中嵌入二氧化钒设计出了一种可调谐双频段和带宽的太赫兹超材料吸波器, 在 220 GHz 带宽范围内拥有 33%的调制深度; 2) 设计多层的超表面相互叠加, 每层结构产生不同的吸收峰相互耦合实现多频吸收。多层结构通常与不同的功能材料混合设计, 例如 Liu 等^[47]提出了一种基于二氧化钒-石墨烯混合结构的双模态可调谐超材料吸收调制器。通过调节二氧化钒的金属-绝缘态, 该材料能够从窄带吸收调节到宽带吸收, 另外一方面还可以改变石墨烯的 Fermi 能级使其吸收率在 0.4 THz 时从 45.3%动态调节到 94.5%。Ge 等^[51]同样提出了混合石墨烯-二氧化钒的可以实现切换四频完美吸收体和太赫兹减反涂层的超材料结构, 如图 2b 所示, 当二氧化钒为金属态时, 器件可以作为四频完美吸收器, 在 2~10 THz 内的 4 个吸收峰可以通过改变顶部或底部纳米结构石墨烯层的 Fermi 能级来有效调节, 当二氧化钒为绝缘态, 该结构可以切换成太赫兹减反射涂层, 在 0.31 THz 处观察到接近零的反射(98.2%)和显著增强的透射率(96.2%)。近年来, 多功能集成器件是一个潜在的应用发展方向, 通过在超材料中集成二氧化钒等功能材料, 能够将太赫兹吸波器件转换为滤波、偏振转换等功能可切换的太赫兹超材料, 使其能够适用于多种应用场景, 从而推动超材料功能器件向多样化、高度集成化方向发展。



W is the width of graphene pattern; L is the length of graphene pattern; P is the period of the metasurface; a is the major semiaxis of the graphene oval pattern; b is the minor semiaxis of the graphene oval pattern; h_1 and h_2 is the thickness of silicon dioxide layer; h_3 is the thickness of vanadium dioxide layer; GCED is the entire metasurface structure including the cross-shaped resonator array (top graphene layer) and elliptical nanodisk array (bottom graphene layer); GCS is the cross-shaped resonator array; GED is the elliptical nanodisk array.

图2 可调谐太赫兹超材料吸波器结构及吸收谱^[49, 51]

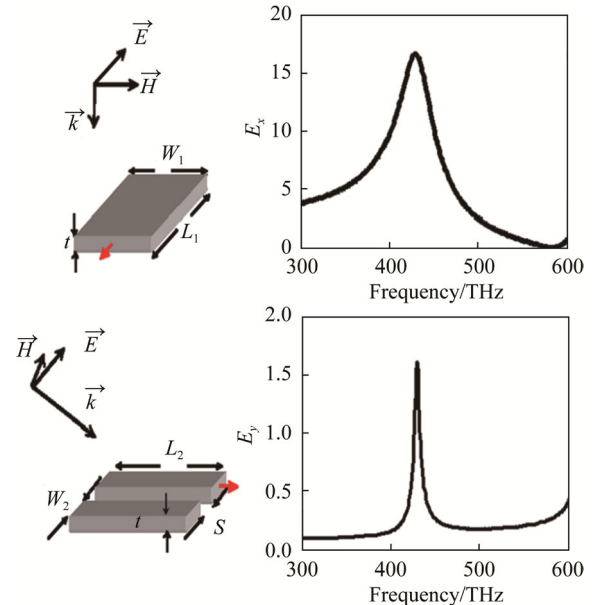
Fig. 2 Structure and absorption spectra of tunable THz metamaterial absorber^[49, 51]

2.2 基于电磁诱导透明(EIT)效应的太赫兹调制器

EIT 是一种量子现象,它描述了在相干驱动的二能级原子系统中消除窄光谱上的光吸收,在量子系统中想要实现这种现象需要比较苛刻的条件,而在超表面中类比实现等离激元诱导的 EIT 效应不会受到条件的限制,同样,由于路径相干,也可以在谐振频率处产生增强的吸收峰,而不是明显的透明窗口,产生电磁诱导吸收(EIA)。近年来通过激发 EIT/EIA 效应设计的超表面调制器受到广泛的研究。具体的原理如图 3 所示^[52],其中图 3 中上方的“明模”结构可以通过外场直接激发产生透射谷,下方的“暗模”不能被外场激发,而通过“明模”谐振产生的近场间接激发,两者在外场中产生耦合,“暗模”对“明模”起抑制作用从而产生电磁诱导透明窗口。但是,传统材料激发 EIT 效应通常受到调制深度低或 2 种状态之间的转换不稳定等因素影响,而二氧化钒的相变前后 85% 以上的调制深度特性使得其在基于 EIT 效应的太赫兹调制器中有更好的应用前景。

Wang 等^[53]提出了一种基于 EIT 效应的可切换多功能太赫兹超表面,当 VO_2 处于绝缘阶段,可以观察到带宽为 0.27 THz 的宽带 EIT 窗口(最大透射率达到 30%),当 VO_2 相变为金属相,EIT 功能将被关闭,随后转换为 0.5~1.0 THz 范围内吸波率超过 90% 的宽带吸波器。Zhang 等^[54]也提出了通过二氧化钒来主动调控超表面的 EIT 效应,并且模拟多个元谐振器的耦合效应来研究双峰 EIT 和二氧化钒的独立可调谐性。Hu 等^[55]提出了通过光和电分别激发锗膜和二氧化钒贴片,在时空范围内实现双稳态可重构超表面,通过电调节 EIT 明亮模式的阻尼因子,

从而在单个谐振器和强耦合系统之间产生正向和反向转换的热滞行为实现电控光子存储。在该课题组的另一项工作中^[56],同样利用了锗膜和二氧化钒的光电双重调控,在 EIT 效应的基础上设计了一种支持连续体束缚态(BIC)和 EIT 共振并发的新型光子腔,通过在电磁诱导透明窗口中嵌入了二氧化钒,利用二氧化钒的相变诱导空间对称性破缺,从而形成准 BIC 与 EIT 相互耦合的状态,这种三模耦合腔为太赫兹光的调制提供了更多的维度。Zhu 等^[57]基于 EIT 效应提出了一种集成二氧化钒的可控光学加密超材料,当温度较低时特定编码后的超材料全息图为没有任何信息的光斑,当二氧化钒相变后,全



E is the electric field; H is the magnetic field; k is the wave vector.

图3 激发 EIT 效应的“明模”和“暗模”结构^[52]

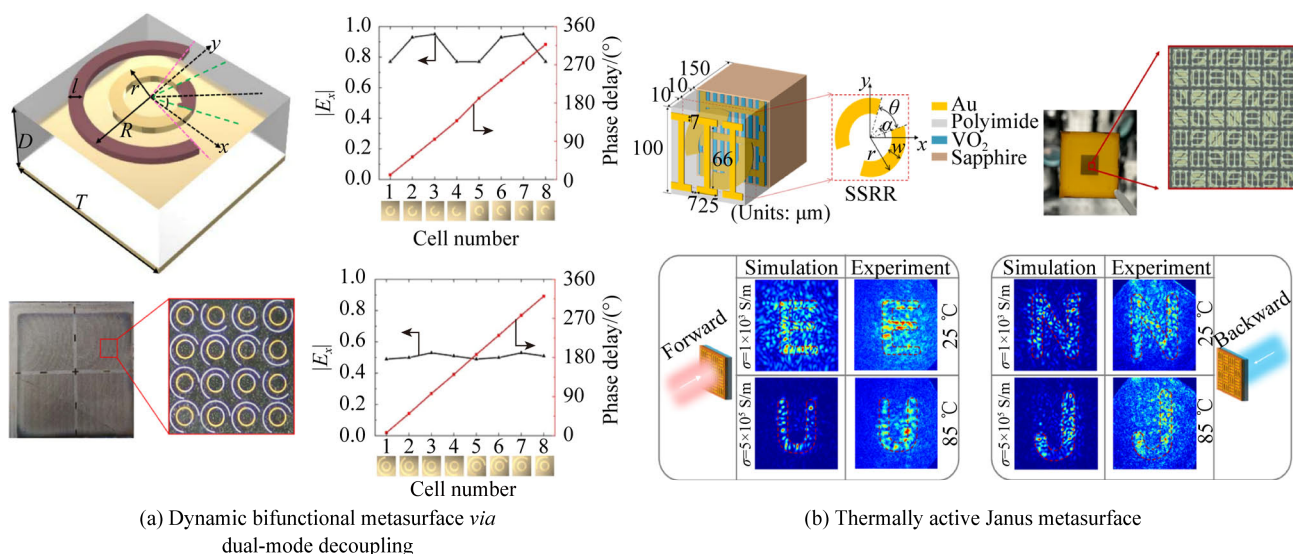
Fig. 3 Bright mode and dark mode structures that stimulate the EIT effect^[52]

息图像重构并显示特定阵列排列后的字母“X”，该方法为信息加密/解密传输提供了可行的方案。将传统的 EIT 效应与二氧化钒的可逆相变结合拓展了二氧化钒在太赫兹超材料中的应用，但是该类器件的应用还需要进一步提高器件的存储密度和响应时间，而将目前采用的热调控方式优化为激光脉冲调控将是提高响应时间的有效方法之一。

2.3 波前调控太赫兹超表面

波前调控超表面最早由哈佛大学 Capasso 教授等在 2011 年提出^[58]，他们假设在一个无限薄的平面上，光通过该平面后每一点处的相位都会发生改变，当该平面的异常折射可以成阵列有规律的排列时，就可以实现平面透镜^[59-60]、Bessel 光束^[61-62]、涡旋光束^[59-60]等现象。他们依据理论设计了 8 个具有各向异性的微结构用于调控正交偏振光的出射相位，当该结构按线性排列后出射光相位呈线性梯度分布。近年来，人们在相位调控的基础上加入振幅调控实现了更多的调制功能，Liu 等^[63]在 C 型开口谐振环上集成了二氧化钒贴片，通过控制二氧化钒温度改变超结构单元的透射幅值，并设计出 4 种大小及开口方向不同的开口环谐振环用于控制 $0\sim 2\pi$ 的相移，最后通过特定的超单元阵列排列，实现了对全息图像的动态操控。Cong 等^[64]提出了一种相位调制和偏振转化一体的太赫兹离轴抛物面镜，如图 4a 所示，通过改变二氧化钒的金属-绝缘态，可独立调制垂直入射的 y (或 x) 偏振波的反射相位，并设计了 8 种开口环的方向实现 2π 的相

位覆盖，排列设计了焦距可调的离轴抛物镜。如图 4b 所示，Chen 等^[65]提出了一种集成二氧化钒的热控 Janus 超表面，可以分别对正向和反向入射的电磁波的透射幅值产生不同的响应，实现了全息图案的可重构性，并且设计了能覆盖 2π 相移的超单元，制备了焦距可调的平面透镜，为通信加密提供了一种可行的方案。除了通过设计不同的开口环方向及大小来调控透射太赫兹波的相位之外，Jiang 等^[66]设计并加工了一种电诱导二氧化钒相变的可重构超材料，可以实现在 $0.60\sim 0.70$ THz 的频率范围内相移大于 90° ，同时，透射调幅深度在 0.79 THz 时达到 71%。此外，与二氧化钒有关的手性调控超材料也受到了广泛的研究，Liu 等^[67]提出了 3 种可切换手性的反射式太赫兹超材料，利用二氧化钒的相变改变圆偏振光的各向异性，破坏超结构的对称结构，实现对超材料手性的操控。2021 年，该组再次提出了一种在正反各 4 个开口谐振环(SRRs)中嵌入二氧化钒的超表面，通过热诱导改变二氧化钒的电导率来破坏 4 个 SRRs 单元的手性结构，导致超材料在低温下磁偶极子引发的手性响应消失转变为电偶极子模式，实现了圆双折射、圆二色性、线性偏振转换和折射率的热控制^[68]。在计算全息领域，传统的空间光调制器只能调制入射波的振幅或相位，而与二氧化钒等功能材料相结合的波前调控超表面能够实现对于太赫兹波的振幅和相位的同时调控，这样极大地提高了全息成像的质量，并且超表面具有小型化、集成化、无高阶衍射级次等优



D is the thickness of substrate; T is the period of metasurface; SSRR is the dual-gap symmetric split-ring resonators; σ is the conductivity of vanadium dioxide.

图 4 波前调控太赫兹超表面结构示意图及反射谱^[64-65]

Fig. 4 Structure diagram and reflection spectra of wavefront controlled terahertz metasurface^[64-65]

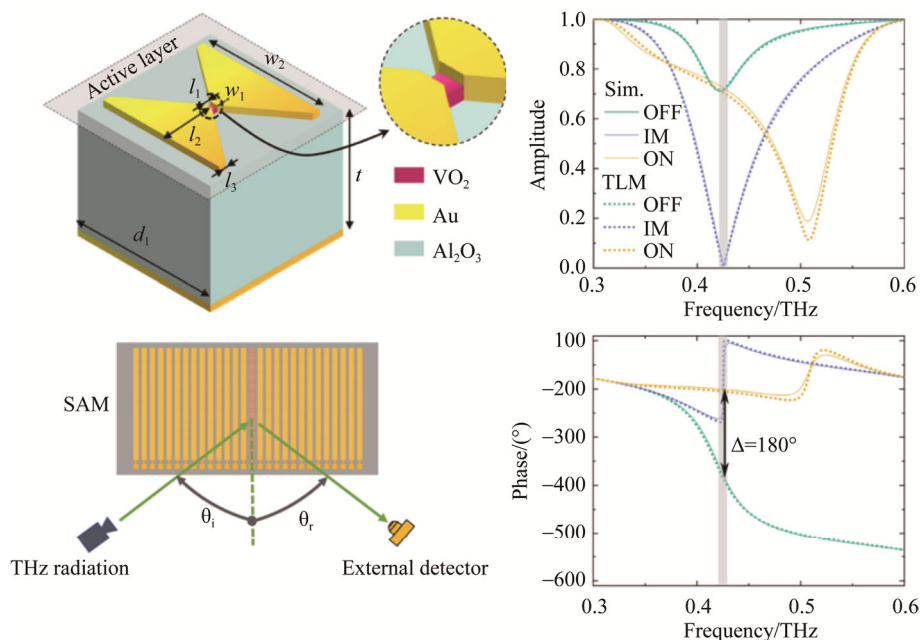
点, 将超表面与全息技术相结合, 能够为太赫兹成像、光学加密/解密、光学通信等方面提供一种新方案。虽然理论上二氧化钒的相变性能可以连续可调, 但是热调控方式容易受到相邻单元的热扩散的影响, 造成热串扰, 因此如何在单元结构之间集成低热导率材料是将来提高单位密度并提高全息成像质量的关键。

3 可编程超表面

数字编码与可编程超表面主要由崔铁军院士在 2014 年提出^[69], 崔铁军团队抛弃了传统的等效相位提出了采用数字编码“0”“1”来表征超表面的每个单元, 在集成了 FPGA 和超表面后, 可以实时控制超表面中每个单元的数字序列, 从而对电磁波进行调控, 实现可编程功能。可编程超表面的提出, 为超材料的设计提供了新的设计理念和发展方向, 近年来, 在可编程超表面的基础上, 崔铁军团队又相继提出了智能超表面^[70], 即在超表面中加入传感器, 使超表面能够实时感知外部环境后做出相应的决策, 推动了超表面与传感器、人工智能、脑机接口等领域的融合, 使超表面向实用化发展。

二氧化钒的相变具有热滞效应^[71–73], 即升温

和降温过程中同一温度点具有不同的电导率, 利用这一效应能够保留转变状态的“记忆”实现存储功能。Chen 等^[74]提出了一种具有非易失性存储功能的可编程超材料, 通过 FPGA 调控单个像素的电流, 实现单个像素的“读”、“写”和“擦除”功能, 展示了多个太赫兹全息图案, 为电磁信息处理提供了一种方案。Liang 等^[75]同样利用了二氧化钒的热滞效应提出了一种太赫兹二进制编码存储器, 讨论了器件参数对透射幅值的影响, 定义透射率高于或低于 0.3 时输出数字信号为“1”或“0”, 通过控制器件的电流, 实现了 8 个二进制编码标记。Chen 等^[76]设计了一种具有太赫兹波检测和调制功能的可重构智能超表面, 如图 5 所示, 通过 FPGA 调控每列单元的偏置电压实现 0 或 2π 相位的动态调控, 并分别定义为编码的“0”和“1”, 为了实现对太赫兹波的智能调制功能, 该组在阵列中选择一个感应子阵列接收并发送信号到主机, 当感应阵列监测到电磁波, 开启偏置电压控制太赫兹波向特定角度偏转, 如未感应到电磁波, 则所有偏置电压被移除进入省电模式, 利用这种能自适应调控太赫兹波的超表面可以为太赫兹范围内的智能电磁信息处理提供一个新方案。



SAM is the self-adaptive metasurface; IM is the intermediate represents the intermediate state of vanadium dioxide; TLM is the curve fitting with transmission line theory; Δ is the change of phase angle; θ_i is the angle of incidence; θ_r is the angle of reflection.

图 5 基于二氧化钒的可重构智能超表面结构及模拟反射谱^[76]

Fig. 5 Structure diagram and simulated reflection spectrum of reconfigurable intelligent metasurface^[76]

4 结论与展望

综上所述,与二氧化钒相关的超材料由于其可调节性、轻量化、制备方便等原因,近年来得到了广泛的研究,拥有广阔的应用前景。本文从二氧化钒的相变理论、可调谐超表面、可编程超表面 3 个主要方面总结了二氧化钒在太赫兹超材料调制器中的设计原理、设计结构及器件性能。

尽管目前已经开发出基于不同原理的可调谐太赫兹超表面设计结构,但是由于目前对二氧化钒材料的图案化刻蚀加工难度较大,精度有限,而且由于二氧化钒不是钒氧化物的最稳定相,在干法刻蚀中氧气以及杂质都会对二氧化钒的相变性质产生极大的影响,从而影响其器件性能,因此基于二氧化钒的太赫兹超材料器件的性能还有很大的提升空间。另外一方面,在将来的器件应用中,还需要考虑器件的功率及响应时间,因此可以考虑通过掺杂二氧化钒^[77-78]或利用基底应力来降低相变温度,实现更低的器件功耗和更快速的热响应,虽然这同时也会引入相变后电导率变化数量级降低,调制深度降低等问题,另外采用脉冲强激光的方式激发材料的相变也会极大地提高器件响应时间。此外,单元结构的设计还可以结合机器学习等方法实现进一步结构优化^[79]。可编程超表面通过加入 FPGA 来动态操控电磁波,并通过改变输入编码序列在各种功能之间实时切换,极大地拓宽了超表面的应用领域,在未来可以添加传感器来检测温度、湿度、照明光等,增强超表面的适用性和功能性,为智能可调谐电磁超表面提供更多的方案。

参考文献:

- [1] SHELBY R A, SMITH D R, SCHULTZ S. Experimental verification of a negative index of refraction[J]. *Science*, 2001, 292(5514): 77–79.
- [2] VESELAGO V G. The electrodynamics of substances with simultaneously negative values of ϵ and μ [J]. *Sov Phys Usp*, 1968, 10(4): 509–514.
- [3] ENOCH S, TAYEB G, SABOUROUX P, et al. A metamaterial for directive emission[J]. *Phys Rev Lett*, 2002, 89(21): 213902.
- [4] PENDRY J B. Negative refraction makes a perfect lens[J]. *Phys Rev Lett*, 2000, 85(18): 3966–3969.
- [5] FANG N, LEE H, SUN C, et al. Sub-diffraction-limited optical imaging with a silver superlens[J]. *Science*, 2005, 308(5721): 534–537.
- [6] LIU Z W, LEE H, XIONG Y, et al. Far-field optical hyperlens magnifying sub-diffraction-limited objects[J]. *Science*, 2007, 315(5819): 1686.
- [7] SCHURIG D, MOCK J J, JUSTICE B J, et al. Metamaterial electromagnetic cloak at microwave frequencies[J]. *Science*, 2006, 314(5801): 977–980.
- [8] PENDRY J B, SCHURIG D, SMITH D R. Controlling electromagnetic fields[J]. *Science*, 2006, 312(5781): 1780–1782.
- [9] LEONHARDT U. Optical conformal mapping[J]. *Science*, 2006, 312(5781): 1777–1780.
- [10] LI J, PENDRY J B. Hiding under the carpet: A new strategy for cloaking[J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 101(20): 203901.
- [11] LIU R, JI C, MOCK J J, et al. Broadband ground-plane cloak[J]. *Science*, 2009, 323(5912): 366–369.
- [12] ERGIN T, STENGER N, BRENNER P, et al. Three-dimensional invisibility cloak at optical wavelengths[J]. *Science*, 2010, 328(5976): 337–339.
- [13] MA H F, CUI T J. Three-dimensional broadband ground-plane cloak made of metamaterials[J]. *Nat Commun*, 2010, 1(3): 21.
- [14] GAO F, LI D, PENG R W, et al. Tunable interference of light behind subwavelength apertures[J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 95(1): 011104.
- [15] FAN R H, ZHOU Y, REN X P, et al. Freely tunable broadband polarization rotator for terahertz waves[J]. *Adv Mater*, 2015, 27(7): 1201–1206.
- [16] ZHELUDEV N I, PLUM E. Reconfigurable nanomechanical photonic metamaterials[J]. *Nature Nanotech*, 2016, 11(1): 16–22.
- [17] WANG Z J, JING L Q, YAO K, et al. Origami-based reconfigurable metamaterials for tunable chirality[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(27): 1700412.
- [18] LAPINE M, SHADRIVOV I V, POWELL D A, et al. Magnetoelastic metamaterials[J]. *Nat Mater*, 2011, 11(1): 30–33.
- [19] MA Z T, GENG Z X, FAN Z Y, et al. Modulators for terahertz communication: The Current state of the art[J]. *Research*, 2019, 2019: 6482975.
- [20] KIM I, KIM W S, KIM K, et al. Holographic metasurface gas sensors for instantaneous visual alarms[J]. *Sci Adv*, 2021, 7(15): eabe9943.
- [21] KIM I, ANSARI M A, MEHMOOD M Q, et al. Stimuli-responsive dynamic metaholographic displays with designer liquid crystal modulators[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(50): e2004664.
- [22] WAN C W, LI Z, WAN S, et al. Electric-driven meta-optic dynamics for simultaneous near-/ far-field multiplexing display[J]. *Adv Funct Materials*, 2022, 32(10): 2110592.
- [23] CHENG J R, FAN F, CHANG S J. Recent progress on graphene-functionalized metasurfaces for tunable phase and polarization control[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(3): 398.
- [24] LIU P Q, VALMORRA F, MAISSEN C, et al. Electrically tunable graphene anti-dot array terahertz plasmonic crystals exhibiting multi-band resonances[J]. *Optica*, 2015, 2(2): 135.
- [25] JU L, GENG B S, HORNG J, et al. Graphene plasmonics for tunable terahertz metamaterials[J]. *Nat Nanotechnol*, 2011, 6(10): 630–634.
- [26] HE X Y, LIU F, LIN F T, et al. Tunable terahertz Dirac semimetal metamaterials[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2021, 54(23): 235103.
- [27] BAN S H, MENG H Y, ZHAI X, et al. Tunable triple-band and broad-band convertible metamaterial absorber with bulk Dirac semimetal and vanadium dioxide[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2021, 54(17): 174001.
- [28] JEONG Y G, BAHK Y M, KIM D S. Dynamic terahertz plasmonics enabled by phase-change materials[J]. *Adv Opt Mater*, 2020, 8(3): 1900548.
- [29] GHOLIPOUR B, ZHANG J F, MACDONALD K F, et al. An all-optical, non-volatile, bidirectional, phase-change meta-switch[J]. *Adv Mater*, 2013, 25(22): 3050–3054.
- [30] BEHERA J K, LIU K, LIAN M, et al. A reconfigurable hyperbolic

- metamaterial perfect absorber[J]. *Nanoscale Adv*, 2021, 3(6): 1758–1766.
- [31] HILTON D J, PRASANKUMAR R P, FOURMAUX S, et al. Enhanced photosusceptibility near T_c for the light-induced insulator-to-metal phase transition in vanadium dioxide[J]. *Phys Rev Lett*, 2007, 99(22): 226401.
- [32] NAKAJIMA M, TAKUBO N, HIROI Z, et al. Photoinduced metallic state in VO_2 proved by the terahertz pump-probe spectroscopy[J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 92(1): 011907.
- [33] ZHAN H, ASTLEY V, HVASTA M, et al. The metal-insulator transition in VO_2 studied using terahertz apertureless near-field microscopy[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 91(16): 162110.
- [34] JEPSEN P U, FISCHER B M, THOMAN A, et al. Metal-insulator phase transition in a VO_2 thin film observed with terahertz spectroscopy[J]. *Phys Rev B*, 2006, 74(20): 205103.
- [35] MORIN F J. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature[J]. *Phys Rev Lett*, 1959, 3(1): 34–36.
- [36] GAO Y F, LUO H J, ZHANG Z T, et al. Nanoceramic VO_2 thermochromic smart glass: A review on progress in solution processing[J]. *Nano Energy*, 2012, 1(2): 221–246.
- [37] KE Y J, WANG S C, LIU G W, et al. Vanadium dioxide: The multistimuli responsive material and its applications[J]. *Small*, 2018, 14(39): e1802025.
- [38] ZHU Y H, ZHAO Y, HOLTZ M, et al. Effect of substrate orientation on terahertz optical transmission through VO_2 thin films and application to functional antireflection coatings[J]. *J Opt Soc Am B*, 2012, 29(9): 2373–2378.
- [39] ZHOU D X, PARROTT E P J, PAUL D J, et al. Determination of complex refractive index of thin metal films from terahertz time-domain spectroscopy[J]. *J Appl Phys*, 2008, 104(5): 53110–53110–9.
- [40] WALTHER M, COOKE D G, SHERSTAN C, et al. Terahertz conductivity of thin gold films at the metal-insulator percolation transition[J]. *Phys Rev B*, 2007, 76(12): 125408.
- [41] FU X J, SHI L, YANG J, et al. Flexible terahertz beam manipulations based on liquid-crystal-integrated programmable metasurfaces[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(19): 22287–22294.
- [42] BAI X D, ZHANG F L, SUN L, et al. Time-modulated transmissive programmable metasurface for low sidelobe beam scanning[J]. *Research*, 2022, 2022: 9825903.
- [43] KATS M A, CAPASSO F. Optical absorbers based on strong interference in ultra-thin films[J]. *Laser Photonics Rev*, 2016, 10(5): 699.
- [44] XU X Q, RAN F T, FAN Z M, et al. Microstructural engineering of flexible and broadband microwave absorption films with hierarchical superstructures derived from bimetallic metal-organic framework[J]. *Carbon*, 2021, 178: 320–331.
- [45] HUANG J, LI J N, YANG Y, et al. Broadband terahertz absorber with a flexible, reconfigurable performance based on hybrid-patterned vanadium dioxide metasurfaces[J]. *Opt Express*, 2020, 28(12): 17832–17840.
- [46] LI W W, XU M Z, XU H X, et al. Metamaterial absorbers: From tunable surface to structural transformation[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(38): e2202509.
- [47] LIU W W, SONG Z Y. Terahertz absorption modulator with largely tunable bandwidth and intensity[J]. *Carbon*, 2021, 174: 617–624.
- [48] LIN H Y, ZOU Y K, WU Y K, et al. Broadband terahertz metamaterial absorber with a tunable performance based on vanadium dioxide[J]. *Appl Phys A*, 2023, 129(8): 565.
- [49] MOU N L, TANG B, LI J Z, et al. Switchable ultra-broadband terahertz wave absorption with VO_2 -based metasurface[J]. *Sci Rep*, 2022, 12(1): 2501.
- [50] LV T T, DONG G H, QIN C H, et al. Switchable dual-band to broadband terahertz metamaterial absorber incorporating a VO_2 phase transition[J]. *Opt Express*, 2021, 29(4): 5437–5447.
- [51] GE J H, ZHANG Y Q, DONG H X, et al. Nanolayered VO_2 -based switchable terahertz metasurfaces as near-perfect absorbers and antireflection coatings[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2022, 5(4): 5569–5577.
- [52] ZHANG S, GENOV D A, WANG Y, et al. Plasmon-induced transparency in metamaterials[J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 101(4): 047401.
- [53] WANG D C, SUN S, FENG Z, et al. Enabling switchable and multifunctional terahertz metasurfaces with phase-change material[J]. *Opt Mater Express*, 2020, 10(9): 2054.
- [54] ZHANG Z J, YANG J B, HAN Y X, et al. Actively tunable terahertz electromagnetically induced transparency analogue based on vanadium-oxide-assisted metamaterials[J]. *Appl Phys A*, 2020, 126(3): 199.
- [55] HU Y Z, TONG M Y, XU Z J, et al. Spatiotemporal terahertz metasurfaces for ultrafast all-optical switching with electric-triggered bistability[J]. *Laser Photonics Rev*, 2021, 15(3): 2000456.
- [56] HU Y Z, TONG M Y, HU S Y, et al. Spatiotemporal lineshape tailoring in BIC-mediated reconfigurable metamaterials[J]. *Adv Funct Materials*, 2022, 32(34): 2203680.
- [57] ZHU S Q, DONG B W, GUO G X, et al. Terahertz metasurfaces for thermally controlled optical encryption[J]. *Laser Photonics Rev*, 2023, 17(10): 2300233.
- [58] YU N F, GENEVE P, KATS M A, et al. Light propagation with phase discontinuities: Generalized laws of reflection and refraction[J]. *Science*, 2011, 334(6054): 333–337.
- [59] ZHANG S J, CHEN X Y, LIU K, et al. Nonvolatile reconfigurable terahertz wave modulator[J]. *PhotonX*, 2022, 3: 7.
- [60] ZHANG H F, ZHANG X Q, XU Q, et al. High-efficiency dielectric metasurfaces for polarization-dependent terahertz wavefront manipulation[J]. *Adv Opt Mater*, 2018, 6(1): 1700773.
- [61] QI M Q, TANG W X, CUI T J. A broadband Bessel beam launcher using metamaterial lens[J]. *Sci Rep*, 2015, 5: 11732.
- [62] CHEN W T, KHORASANINEJAD M, ZHU A Y, et al. Generation of wavelength-independent subwavelength Bessel beams using metasurfaces[J]. *Light Sci Appl*, 2017, 6(5): e16259.
- [63] LIU X B, WANG Q, ZHANG X Q, et al. Thermally dependent dynamic meta-holography using a vanadium dioxide integrated metasurface[J]. *Adv Opt Mater*, 2019, 7(12): 1900175.
- [64] CONG X, ZENG H X, WANG S Q, et al. Dynamic bifunctional THz metasurface via dual-mode decoupling[J]. *Photon Res*, 2022, 10(9): 2008.
- [65] CHEN B W, YANG S X, CHEN J, et al. Directional terahertz holography with thermally active Janus metasurface[J]. *Light Sci Appl*, 2023, 12(1): 136.
- [66] JIANG M Z, HU F R, ZHANG L H, et al. Electrically triggered VO_2 reconfigurable metasurface for amplitude and phase modulation of terahertz wave[J]. *J Light Technol*, 2021, 39(11): 3488–3494.
- [67] LIU M, PLUM E, LI H, et al. Switchable chiral mirrors[J]. *Adv Opt*

- Mater, 2020, 8(15): 2000247.
- [68] LIU M, PLUM E, LI H, et al. Temperature-controlled optical activity and negative refractive index[J]. Adv Funct Materials, 2021, 31(14): 2010249.
- [69] CUI T J, QI M Q, WAN X, et al. Coding metamaterials, digital metamaterials and programmable metamaterials[J]. Light Sci Appl, 2014, 3(10): e218.
- [70] MA Q, BAI G D, JING H B, et al. Smart metasurface with self-adaptively reprogrammable functions[J]. Light Sci Appl, 2019, 8: 98.
- [71] ZHANG H F, WU Z M, HE Q, et al. Preparation and investigation of sputtered vanadium dioxide films with large phase-transition hysteresis loops[J]. Appl Surf Sci, 2013, 277: 218–222.
- [72] JO G B, LEE Y R, CHOI J H, et al. Itinerant ferromagnetism in a Fermi gas of ultracold atoms[J]. Science, 2009, 325(5947): 1521–1524.
- [73] CUI Y Y, KE Y J, LIU C, et al. Thermochromic VO₂ for energy-efficient smart windows[J]. Joule, 2018, 2(9): 1707–1746.
- [74] CHEN B W, WU J B, LI W L, et al. Programmable terahertz metamaterials with non-volatile memory[J]. Laser Photonics Rev, 2022, 16(4): 2100472.
- [75] LIANG W L, LI G, ZHOU Q L, et al. Resonance dependence of electrically reconfigurable VO₂[−] based THz metadvice for memory information processing[J]. Appl Phys Lett, 2023, 122(7): 071702.
- [76] CHEN B W, WANG X R, LI W L, et al. Electrically addressable integrated intelligent terahertz metasurface[J]. Sci Adv, 2022, 8(41): eadd1296.
- [77] GU D E, ZHENG H H, MA Y H, et al. A highly-efficient approach for reducing phase transition temperature of VO₂ polycrystalline thin films through Ru⁴⁺-doping[J]. J Alloys Compd, 2019, 790: 602–609.
- [78] CHENG Y L, ZHANG X Q, FANG C Q, et al. Synthesis, structure and properties of printable W-doped thermochromic VO₂ with a low phase transition temperature[J]. Ceram Int, 2018, 44(16): 20084–20092.
- [79] MA W, CHENG F, LIU Y M. Deep-learning-enabled on-demand design of chiral metamaterials[J]. ACS Nano, 2018, 12(6): 6326–6334.

Research Progress on Vanadium Dioxide in Terahertz Metamaterials

GAO Min, LUO Yiheng, LU Chang, LIN Yuan

(School of Materials and Energy, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Extended Abstract

There are many applications for terahertz (THz) waves at different frequencies from 0.1 THz to 10 THz and different wavelengths between millimeter waves and infrared light. THz waves have attracted recent attention due to their extensive applications in detection, imaging, and communication. In terms of the properties of natural materials to THz waves, THz modulation devices have some limitations due to the natural material properties. THz metamaterials, which use periodic structures to modify the phase, amplitude, polarization, and propagation mode of THz waves, can overcome the limitations of natural materials. Compared to passive metamaterials with fixed optical properties, active metamaterials are more capable of reconfiguring and programmability. An active metamaterial can be achieved *via* combining metamaterial structural units with tunable functional materials. Vanadium dioxide (VO₂), undergoing a metal-insulator phase transition, exhibits modulation depths exceeding 85% in electromagnetic wave transmittance from infrared to THz frequencies. Compared with other phase transition materials (*i.e.*, GeTe), the phase transition temperature is closer to room temperature. VO₂ has a promising application in active THz metamaterials due to its characteristics. This review represented the design principles and development of reconfigurable THz metamaterials based on VO₂, emphasizing the structural design and performance of devices for tunable THz modulation. The structure and performance of VO₂-based THz metamaterials were described.

In the first part of this review, the application of VO₂ in tunable THz metamaterial absorbers is represented. The phase transition of VO₂ alters the equivalent resistance, capacitance and inductance of the periodic pattern *via* replacing the conventional surface metal patterns of absorbers with patterned VO₂, resulting in tunable resonance absorption frequencies and absorption rates. Moreover, combining VO₂ with different resonance patterns or other functional materials can further enhance the modulation depth and modulation frequency of THz absorbers.

In the second part of this review, we discuss the application of VO₂ in THz modulator devices based on the electromagnetically induced transparency (EIT) effect. The EIT effect in metamaterials is achieved *via* coupling "bright modes" and "dark modes" in an external field to generate a transparent window. Integrating VO₂ into such terahertz metamaterials can improve the instability issue of traditional materials in exciting the EIT effect and further enhance the tunability of metamaterials. This approach also provides a feasible solution for information encryption. In addition, compared to conventional metamaterials for wavefront manipulation, the combination of VO₂ and metamaterials allows a simultaneous manipulation of the amplitude and phase of THz waves, which significantly improves a holographic imaging quality and offers a design approach for THz imaging, optical encryption, optical communication, and other applications. Note that although the phase transition performance of vanadium dioxide can be adjusted theoretically, the thermal control method is susceptible to the influence of thermal diffusion from neighboring units, resulting in a thermal crosstalk. It is thus essential for future efforts increasing unit density and improving the quality of holographic imaging to

integrate low thermal conductivity materials between unit structures.

In the final part of this review, we introduce the use of VO₂ in THz programmable metamaterials. Programmable metamaterials provide some design concepts and directions for metamaterials development. Combining VO₂ with metamaterials and the hysteresis effect of first-order phase transition, VO₂ demonstrates as a nonvolatile storage component in programmable metamaterials. In this approach, transition states are stored as "memory", allowing for intelligent THz electromagnetic information processing, and this memory functionality can be also used for adaptive control.

Summary and prospects Despite the development of tunable THz metamaterials based on different principles, there are some challenges associated with the difficult etching of VO₂ as well as the limited precision of the process. In addition, VO₂ is not the most stable phase of vanadium oxide, which is greatly affected by oxygen during etching, affecting the performance of THz metamaterial devices. For future applications, power consumption and response time must be considered. It is therefore possible to achieve lower power consumption and faster thermal response time *via* doping vanadium dioxide or tuning the stain by the substrate to lower the phase transition temperature, although this may introduce some challenges such as a decrease in the magnitude of the conductivity change after the phase transition and a reduction in modulation depth. By contrast, it is possible to significantly improve the response time of devices by using pulsed intense laser excitation. Furthermore, machine learning and other methods can be integrated to achieve additional structural optimization. Field-programmable gate array (FPGA) controlled programmable metamaterials, which can switch different functions *via* changing input encoding sequences in real time, and greatly extend the application of metamaterials by dynamically manipulating electromagnetic waves. Metamaterials application and functionality will be enhanced by adding sensors to detect temperature, humidity, illumination, *etc.*, facilitating the development of intelligent electromagnetic metamaterials with tunable properties in the future.

Keywords metamaterial; vanadium dioxide; phase change materials; tunable