

石墨烯太赫兹波段性质及石墨烯基太赫兹器件

周译玄, 黄媛媛, 靳延平, 姚泽瀚, 何川, 徐新龙*

西北大学物理学院光子学与光子技术研究所, 陕西省石墨烯联合实验室, 陕西 西安 710069

摘要 石墨烯在太赫兹波段的优异性质,使其在太赫兹源、太赫兹探测和太赫兹调控三个方面都具备广阔的应用前景。主要对石墨烯在太赫兹波段的性质及石墨烯基太赫兹器件的相关研究进行了综述,并对石墨烯在太赫兹波段的应用前景进行了展望。在石墨烯太赫兹波段性质方面,主要介绍了石墨烯的电导模型、静态和超快光谱响应特性,以及表面太赫兹波辐射特性。在石墨烯基太赫兹器件方面,主要综述了基于光、电、磁调控的太赫兹主动器件,石墨烯基超材料的太赫兹调制器,基于阻抗匹配的减反射调控器件,以及可调太赫兹源器件的最新研究进展。

关键词 太赫兹技术; 石墨烯; 调制器; 太赫兹源; 阻抗匹配; 超材料

中图分类号 O436

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.0614011

Terahertz Properties of Graphene and Graphene-Based Terahertz Devices

Zhou Yixuan, Huang Yuanyuan, Jin Yanping, Yao Zehan, He Chuan, Xu Xinlong*

*Shaanxi Joint Lab of Graphene, Institute of Photonics & Photon-Technology, School of Physics,
Northwest University, Xi'an, Shaanxi 710069, China*

Abstract Owing to its unique terahertz properties, graphene has potential applications in terahertz sources, terahertz detection, and terahertz control. In this paper, the terahertz properties of graphene and graphene-based terahertz devices are reviewed; further, the potential applications of graphene in the aforementioned fields are prospected. As for the terahertz properties of graphene, this paper mainly introduces the conductivity model, the characteristics of equilibrium and ultrafast spectral response, and the properties of surface terahertz wave emission. As for the graphene-based terahertz devices, this paper mainly reviews the recent developments in the research on the active terahertz devices based on optical, electrical, and magnetic control, the terahertz modulators with graphene-based metamaterial, the antireflection devices based on impedance matching, and the tunable terahertz sources.

Key words terahertz technology; graphene; modulator; terahertz source; impedance matching; metamaterial

OCIS codes 300.6495; 310.6845; 240.6380; 310.1210

1 引言

太赫兹波介于微波和远红外(IR)波段之间,长期以来被作为电磁波谱中的一个研究“空隙”。20世纪80年代后期至今,超快光电技术的成熟推动了太赫兹技术的发展,一些里程碑式的器件与技术(超快光开关、光整流、光电导天线、自由空间电光取样等)进一步推动了太赫兹时域光谱与太赫兹成像系统的研究,使太赫兹技术在生产过程与质量控制、医疗诊断、生化分析、安检成像、物质特性检测、雷达与短距离保密通信等多个领域展现出了良好的应用潜

力^[1-2]。从科学研究角度来讲,目前太赫兹时域光谱及成像系统、光抽运-太赫兹探测超快系统以及太赫兹表面发射光谱系统等正在普及化,为研究材料的静态及超快载流子动力学、瞬态光电流等特性提供了稳定、可靠的全新手段。然而,从应用角度来看,室温可用的小型、稳定、高效、廉价太赫兹源,探测与调控器件仍然亟待研究,以满足性能优良、成本低、稳定性高、操作简便等的实际应用需求。

2004年,Novoselov等^[3]在室温下获得了稳定的石墨烯,推翻了人们以前普遍接受的“严格二维晶体无法单独稳定存在”的传统凝聚态物理理论

收稿日期: 2019-02-14; 修回日期: 2019-03-15; 录用日期: 2019-04-15

基金项目: 国家自然科学基金(11774288,61605160)、陕西省自然科学基金(2017KCT-01,2019JC-25,2019JM-236)

* E-mail: xlxuphy@nwu.edu.cn

预言,对整个物理学的发展产生了重大的影响。Andre Geim 和 Konstantin Novoselov 以其二维石墨烯材料的开创性实验,共同获得了 2010 年诺贝尔物理学奖。作为一种零带隙的半金属材料,石墨烯具有独特的 Dirac 锥形能带结构与线性色散,优良的力、热、光、电学性能,极高的载流子迁移率,以及独特的输运性质^[4-6]。近年来,石墨烯在场效应晶体管、液晶显示、纳米复合材料、光电探测器、发光设备、微波晶体管、超快激光器、光伏电池、传感及储能材料等很多领域展现出良好的应用潜力^[5,7]。

单层石墨烯在可见-近红外波段的常数吸收系数(2.3%)是由载流子带间跃迁决定的^[7-8]。而在太赫兹波段,石墨烯的电导变为由载流子带内跃迁主导,吸收得到极大提高^[9-10]。由于太赫兹波频率较低,石墨烯的太赫兹电导在很宽的波段内都近似等于石墨烯的直流电导,表现出宽波段应用前景^[11-12]。基于石墨烯的双极电场效应,电子和空穴可以在栅压作用下被连续调节,因此可以实现对太赫兹波的主动调控,从而可与现行大多数光电技术实现良好匹配^[5,11]。光照、磁场、层数堆叠、化学掺杂、退火等方法也被证明可以调控石墨烯的太赫兹电导,为石墨烯基太赫兹调控器件的设计提供了基础^[10,13-15]。此外,结构化的石墨烯还具有卓越的等离子体效应,石墨烯与金属超材料结合以及基于石墨烯自身结构化制作超材料的方法,都可以成为新型太赫兹器件的构建基础^[16-17]。最近,石墨烯还被证明可以在超快激光激发下辐射太赫兹波,通过石墨烯与半导体界面异质结的设计还可以进一步实现太赫兹辐射的主动可调^[18-19]。本文从石墨烯的太赫兹波段性质出发,首先介绍石墨烯的光电导模型、静态与超快响应特性,以及表面太赫兹波辐射特性,再从石墨烯基器件方面综述基于光、电、磁调控的太赫兹主动器件,石墨烯基超材料的太赫兹调制器,基于阻抗匹配的减反射调控器件,以及可调太赫兹源器件的国内外最新研究进展,并对石墨烯在太赫兹波段的应用前景进行了展望。

2 石墨烯太赫兹波段性质

从理论上给出石墨烯的光电导 Kubo 模型与在太赫兹波段的简化 Drude 模型,从实验上介绍基于太赫兹时域光谱、光抽运-太赫兹探测超快光谱与太赫兹表面发射谱研究的石墨烯静态光谱响应特性、超快载流子响应特性与表面太赫兹波辐射特性。

2.1 石墨烯太赫兹电导理论

石墨烯是只有单原子层厚度的准二维材料,对石墨烯电导的研究,一般指的是对薄层电导(定义为电导率与厚度的乘积)的研究。本文提到的石墨烯光电导与太赫兹电导,全部都是薄层电导。根据 Kubo 模型,石墨烯的光电导可以表示为^[20-22]

$$\sigma(\omega, \mu_c, \Gamma, T) = \frac{ie^2(\omega + i2\Gamma)}{\pi\hbar^2} \times \left\{ \frac{1}{(\omega + i2\Gamma)^2} \int_0^\infty \epsilon \left[\frac{\partial f_d(\epsilon)}{\partial \epsilon} - \frac{\partial f_d(-\epsilon)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon - \int_0^\infty \epsilon \left[\frac{f_d(-\epsilon) - f_d(\epsilon)}{(\omega + i2\Gamma)^2 - 4(\epsilon/\hbar)^2} \right] d\epsilon \right\}, \quad (1)$$

式中: ω 为光频率; μ_c 为化学势(费米能级 E_F); Γ 为载流子散射率(载流子寿命 τ 的倒数); T 为温度; e 为电子电量; \hbar 为归一化普朗克常数; $f_d(\epsilon) = \{\exp[(\epsilon - \mu_c)/k_B T] + 1\}^{-1}$ 为费米-狄拉克分布; ϵ 为电子能量; k_B 为玻尔兹曼常数。在没有外加磁场的情况下,该电导是各向同性的。

如图 1(a)所示,石墨烯的费米能级可以随掺杂的变化而变化。费米能级位于 Dirac 点时为非掺杂,位于价带时为空穴掺杂,位于导带时为电子掺杂。光照可以引起石墨烯中载流子的带内跃迁和带间跃迁。(1)式中,第一项是由带内跃迁决定的,第二项是由带间跃迁决定的。

首先,假设 $|\mu_c| \gg k_B T$,对(1)式中的第二项(带间跃迁项)进行数学求解,可以得到带间电导为

$$\sigma_{\text{inter}}(\omega, \mu_c, \Gamma, 0) \approx -\frac{ie^2}{4\pi\hbar} \ln \left[\frac{2\mu_c - (\omega + i2\Gamma)\hbar}{2\mu_c + (\omega + i2\Gamma)\hbar} \right]. \quad (2)$$

当入射光子能量 $\hbar\omega \gg 2|\mu_c|$ 时,(2)式可以近似为一个常数 $\pi e^2/2\hbar$ [图 1(b)]。因此,单层石墨烯在可见、近红外光学波段表现出约为 2.3% 的恒定吸收系数。

对(1)式的第一项(带内跃迁项)进行数学求解,可以得到带内电导为

$$\sigma_{\text{intra}}(\omega, \mu_c, \Gamma, T) = -\frac{ie^2 k_B T}{\pi\hbar^2(\omega + i2\Gamma)} \left\{ \frac{\mu_c}{k_B T} + 2\ln \left[1 + \exp \left(-\frac{\mu_c}{k_B T} \right) \right] \right\}. \quad (3)$$

在太赫兹波段,带间跃迁因入射光子能量不足而被禁止,带内跃迁占主导作用。室温条件下,(3)式可以进一步简化为 Drude 电导形式^[23]:

$$\sigma_{\text{intra}}(\omega, \mu_c, \Gamma) = \frac{ie^2 |\mu_c|}{\pi\hbar^2(\omega + i\Gamma)}. \quad (4)$$

(4)式中费米能级与载流子浓度的关系为

$\mu_c = \pm \hbar v_F (\pi |N|)^{1/2}$ ^[4], 正号代表费米能级上移(电子掺杂), 负号代表费米能级下移(空穴掺杂), v_F 为费米速度, N 为载流子浓度。当载流子浓度较高 ($|\mu_c| \gg k_B T$) 时, 太赫兹电导为(4)式的实部形式, 可以写为^[24]

$$\sigma_{\text{intra}}(\omega, \mu_c, \Gamma) \approx \frac{e^2 |\mu_c|}{\pi \hbar^2 (\omega^2 / \Gamma + \Gamma)} \quad (5)$$

另外, 石墨烯的直流电导可以表示为 $\sigma_{\text{DC}}(\mu_c, \Gamma) = e^2 |\mu_c| / \hbar^2$ 。与红外和可见光波段相比, 在低

频太赫兹波段 ($\omega / \Gamma \ll 1$), 石墨烯的太赫兹电导随频率的变化很小[图 1(b)], 数值上与直流电导近似^[10-11]。与直流电导一样, 石墨烯的太赫兹电导随费米能级和载流子散射率的变化而变化。室温下, 载流子散射率主要取决于材料的质量, 而费米能级则可以通过电场^[11,24]、光照^[15,25]、磁场^[14,26]、化学掺杂^[13,27]、热退火^[28]等手段实现调谐。因此, 石墨烯的太赫兹电导具有可调节性, 这为其在太赫兹波段的调控应用提供了基础。

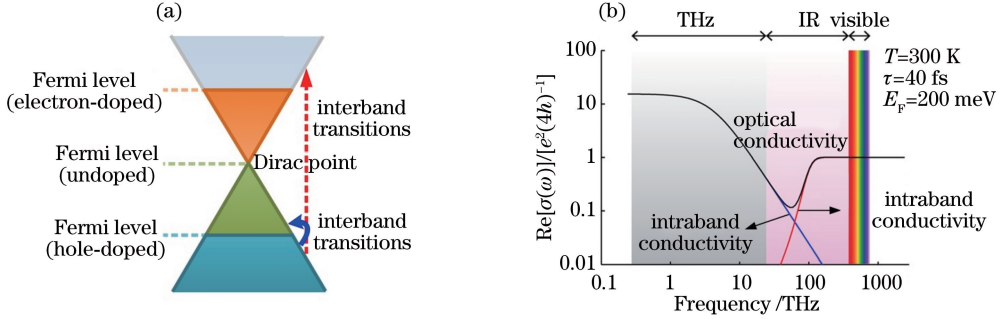


图 1 石墨烯的光电导。(a)不同掺杂程度石墨烯的能带与载流子跃迁

(带内跃迁以空穴掺杂情况为例)示意图;(b)单层石墨烯在频谱段的光电导实部^[29]

Fig. 1 Photoconductivity of graphene. (a) Illustration of graphene energy bands under different doping levels and carrier transitions with intraband transitions for hole-doped graphene as an example; (b) real part of frequency-dependent photoconductivity of single-layer graphene^[29]

2.2 石墨烯太赫兹静态光谱特性

在太赫兹光谱测试中, 石墨烯的单原子层厚度远小于太赫兹波趋肤深度, 可以被看作一层零厚度的导电膜。对于太赫兹波正入射到介质 i -石墨烯-介质 j 界面的模型, 基于 Fresnel 定律, 可将透、反射系数表示为^[10,14,30]

$$t_{\text{gra-}ij} = \frac{2n_i}{n_i + n_j + Z_0 \sigma(\omega)}, \quad (6)$$

$$r_{\text{gra-}ij} = \frac{n_i - n_j - Z_0 \sigma(\omega)}{n_i + n_j + Z_0 \sigma(\omega)}, \quad (7)$$

式中: $Z_0 = 377 \Omega$ 为真空阻抗; n_i 和 n_j 分别为入射和透射介质的折射率; $\sigma(\omega)$ 为石墨烯的太赫兹薄层电导。实际测量中, 因为石墨烯无法实现自支撑, 需要将其转移到太赫兹波段透明基底上。此时介质 i 为空气, 介质 j 为基底材料。为了消除基底内部反射的影响, 通常使用固定时域探测窗口对第一个透射脉冲与参考基底做比较计算。此时, 石墨烯的相对振幅透射系数可以表示为

$$t_{\text{grap/sub}} = \frac{n_{\text{air}} + n_{\text{sub}}}{n_{\text{air}} + n_{\text{sub}} + Z_0 \sigma(\omega)}, \quad (8)$$

式中: n_{air} 和 n_{sub} 分别为空气和基底的折射率。由

(8)式可见, 材料的太赫兹电导越大, 其太赫兹波相对透射率越低。

在实验中, 为了研究石墨烯的太赫兹光谱特性, 需要大于光斑面积的高质量样品^[10]。目前制备石墨烯的方法有多种, 例如: 机械剥离法、化学气相沉积法(CVD)、还原氧化法和液相剥离法等^[3,5]。其中, 机械剥离的石墨烯具有最佳的光电质量, 但是因为其尺寸远小于太赫兹光斑, 很难在太赫兹光谱测试领域得到应用。CVD法制备的石墨烯面积大、质量高^[31-32], 在太赫兹波段研究中应用最广泛。多个研究组利用太赫兹时域光谱及成像系统对 CVD 石墨烯进行了测试, 取得了宽太赫兹波段 (0.1 ~ 2.5 THz) 范围内很平、无特征吸收的透射响应结果^[12,24,30,33]。四探针测试的石墨烯直流电导与太赫兹电导可以较好地吻合, 证实石墨烯的太赫兹电导符合带内跃迁决定的 Drude 模型, 具有宽波段应用前景。2012 年, Maeng 等^[24] 利用类场效应管结构给 CVD 石墨烯加栅压, 并进行了时域光谱研究, 进一步证明了石墨烯中的电子和空穴浓度在双极电场效应作用下可以连续变化, 费米能级调控下的太赫兹响应服从 Drude 模型。

2013年,本课题组利用太赫兹时域光谱研究了常压CVD石墨烯中的氢气动力学、生长温度、化学掺杂等条件对材料太赫兹电导的影响^[27,34-35]。如图2(a)所示,通过改变生长温度,石墨烯在太赫兹波段的相对透射率发生变化。Raman光谱和透射电镜(TEM)结果表明,在850~1000℃区间,随着生长温度的提高,石墨烯结晶质量提高。然而,在温度为1030℃时,样品质量反而下降。高质量样品中载流子的散射率更低,升高太赫兹电导,则对应的透射率降低。图2(b)是对上述样品进行硝酸浸泡化学掺杂后的结果。石墨烯吸附了硝酸根后,其电子转移到了硝酸根上而变为空穴掺杂,费米面下降,对应载流子浓度上升^[36]。因此,经化学掺杂后,相同生长温度石墨烯的太赫兹电导升高,透射率降低。这些

结果证明了石墨烯质量、掺杂对太赫兹电导的重要影响。

2014年,本课题组通过多次转移的方法获得了不同层数随机堆叠的CVD石墨烯,并研究了其太赫兹光谱特性^[10,13,37]。如图2(c)所示,随着石墨烯堆叠层数的增加,其透射率下降,对应太赫兹电导升高。通过建立多层介质传输物理模型进行了理论计算,并与实验结果进行对比,证明随机堆叠的多层石墨烯中层与层间的电子耦合对太赫兹电导的影响可以忽略。该特性在太赫兹波段应用中很有意义,因为单层石墨烯的响应往往不足,随机堆叠可以在保留单层石墨烯电导特性的基础上拓宽材料总太赫兹电导的调谐范围。

另外,2013年,本课题组还研究了原位氮掺杂

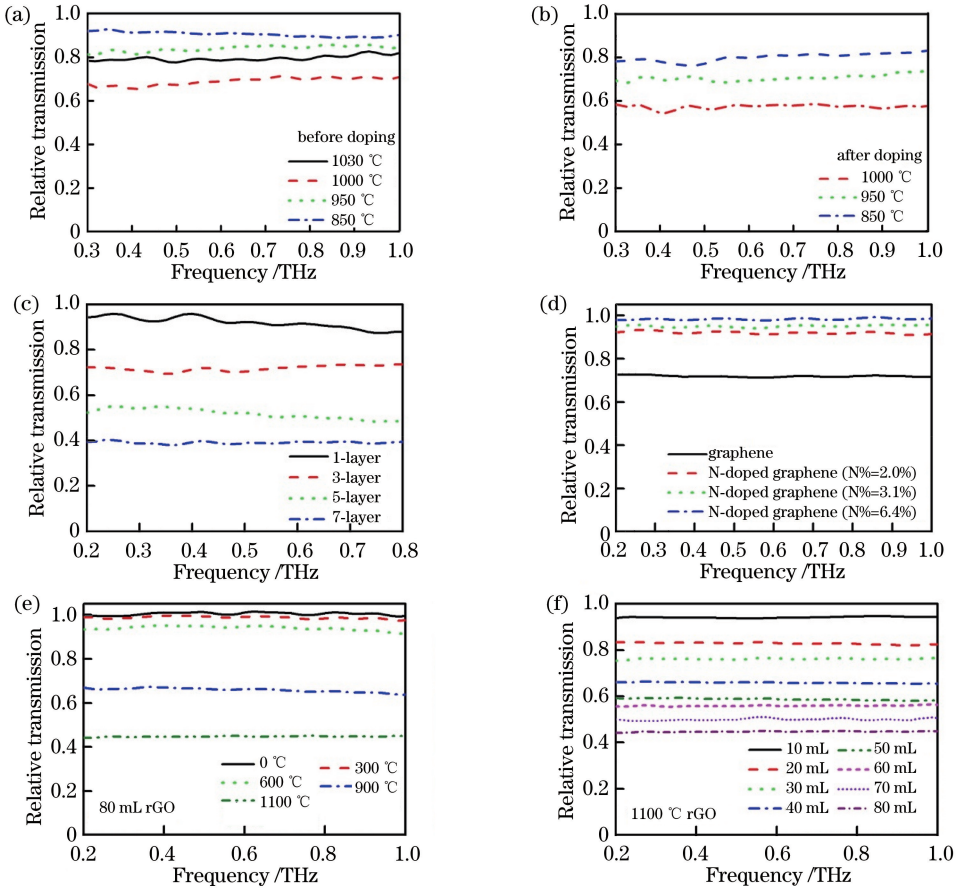


图2 实验中不同情况下石墨烯的太赫兹相对透射率。(a)不同生长温度未掺杂石墨烯^[27];(b)不同生长温度化学掺杂石墨烯^[27];(c)具有不同堆叠层数的石墨烯^[13];(d)原位氮掺杂不同浓度石墨烯^[38];(e)不同还原温度的氧化石墨烯膜^[40];(f)不同抽滤体积(厚度)的还原氧化石墨烯膜^[40]

Fig. 2 Terahertz relative transmittance of graphene under different conditions in experiment. (a) Undoped graphene under different growth temperatures; (b) chemical doped graphene under different growth temperatures^[27]; (c) graphene with different stacking layers^[13]; (d) nitrogen doped (N-doped) graphene under different doping concentrations^[38]; (e) graphene oxide films under different reduction temperatures; (f) reduced graphene oxide (rGO) under different filtration volumes (film thickness)^[40]

石墨烯的太赫兹光谱响应特性^[38]。零带隙特性是限制石墨烯在电子领域应用的一个因素,原位掺杂作为半导体行业中广泛应用的手段,也被用于一些意图打开石墨烯带隙的研究中^[39]。通过常压 CVD 方法,本课题组制备了不同掺杂程度的吡咯型氮掺杂石墨烯,并使用太赫兹时域光谱进行了测试。如图 2(d)所示,三个掺杂后样品的太赫兹透射率远大于非掺杂的石墨烯,并且透射率随掺杂程度的增大而升高。该结果表明五元环的氮掺杂键破坏了石墨烯的共轭 π 电子云,从而导致太赫兹电导大幅下降,不利于石墨烯在太赫兹波段的应用。

除了上述 CVD 石墨烯,2015 年,本课题组研究了重要的石墨烯衍生材料——还原氧化石墨烯在太赫兹波段的性质^[40]。氧化法制备石墨烯具有产量大、成本低的优点,在石墨烯的能源、力学与导热等应用中使用广泛^[7,41]。通过溶液途径制备了氧化石墨烯分散液,采用抽滤法制备了大面积膜,并在氢-氩混合气氛中进行了高温退火还原。如图 2(e)所示,随着还原温度的升高,太赫兹透射率由接近于 1 降低到约 0.45。结合光电子能谱对样品含氧量的表征结果证明,对于未还原的氧化石墨烯膜,含氧基团的引入使其太赫兹电导极大地降低,因此氧化石墨烯膜在太赫兹波段接近透明。而对于热还原后的样品,随着还原温度的提高,含氧量大大降低,从而显著提高了太赫兹电导。如图 2(f)所示,样品的抽滤体积(厚度)越大,太赫兹透射率越低,对应的太赫兹电导越高。溶液途径制备方法可以实现大面积不规则表面的廉价涂覆,在太赫兹反雷达涂层等潜在应用中具有 CVD 石墨烯不具备的优势。

2.3 石墨烯太赫兹超快响应特性

利用光学抽运-太赫兹探测超快光谱,研究石墨烯中的光激发载流子动力学特性。石墨烯中载流子超快弛豫动力学机理的研究对基于石墨烯的光电器件设计具有重要意义。实验中,首先得到无激发光时经过石墨烯的太赫兹透射时域信号,如图 3(a)所示。太赫兹信号的峰值位置对太赫兹振幅的变化敏感,太赫兹信号的零值位置则对太赫兹波形的相位移动敏感。因此,将太赫兹信号分别固定在峰值和零值位置,进行扫描时所得的超快信号分别对应于光电导的实部和虚部,即石墨烯中自由载流子的吸收特性和束缚载流子的动力学过程。如图 3(b)所示,纵轴 ΔE 表示太赫兹电场的瞬时变化,其对应于光电导实虚部的两条曲线在 0.67 ps 内分别达到了正负方向的峰值位置,弛豫过程的时间常数不同。

根据双指数拟合结果,光电导实部曲线对应两个弛豫过程的时间常数分别为 $\tau_1 = 1.19$ ps 和 $\tau_2 = 4.55$ ps;光电导虚部曲线对应的两个时间常数分别为 $\tau_1 = 0.09$ ps 和 $\tau_2 = 4.15$ ps。根据石墨烯中载流子在太赫兹波段的特性,可得光电导实部曲线中初始快速的弛豫过程是由于光激发后产生热载流子分布的冷却过程,随后的慢过程是由电子-空穴复合引起的。从光电导实部曲线可以看出太赫兹透射率在抽运光激发石墨烯后增大,这对应于太赫兹光电导的减小。石墨烯中光生太赫兹电导的减小和负光电导现象已被多个研究组观察到^[42-45],这是由于在光电导实部中散射率 Γ 的贡献远大于由费米能级决定的 Drude 权重 ($D = e^2 |\mu_c| / h^2$),负光电导常出现在高掺杂的石墨烯样品中。Frenzel 等^[44]观察到当用外加栅压调控载流子浓度时,石墨烯在电荷中性点和高载流子浓度处分别出现太赫兹光电导正值和负值。此外,载流子倍增和瞬态光学增益等多种动力学现象也都在实验中被观察到^[46-48]。在石墨烯的载流子超快过程中,费米能级重整化^[42,49]、热载流子非 Drude 响应^[42,49-50]以及材料的非线性太赫兹电导^[51-52]等都会对光生太赫兹电导产生影响。

基于以上研究,可将石墨烯太赫兹超快响应的载流子动力学过程简要描述为^[45]: 1) 线性偏振超快光脉冲照射在石墨烯上,激发载流子在高能级的各向异性分布^[53]; 2) 石墨烯中的载流子-载流子和载流子-声子相互作用,使热载流子快速弛豫到一个各向同性的热分布状态(约 150 fs)^[46,53]; 3) 能量被传递到了晶格中,载流子逐渐冷却^[54]。冷却过程中,热化的载流子首先发射高能量光学声子(约 100 meV),时间在几百个飞秒以内。当载流子温度低于光学声子能量时,冷却将通过发射低能量声学声子(约 4 meV)继续进行,时间在几十个皮秒范畴^[49,55]。有的研究认为缺陷引起的非弹性声学声子也会影响该过程,时间在几个皮秒范畴^[56]。

值得注意的是,石墨烯的超快响应现象会受到样品质量、层数、掺杂、栅压以及外部条件等多重因素的影响^[45,50,57-58]。这是由于石墨烯中的载流子-载流子散射、载流子-声子散射等主要的动力学过程与载流子浓度、费米能级、缺陷浓度等直接相关,而这些参数可以通过掺杂、栅压、气体吸附等方法被有效调控。当费米能级接近电中性点时,抽运光激发可以引起导带载流子密度的增大和带间散射,此时石墨烯对太赫兹波的吸收增强,透射率减小。这种情况多出现在外延生长的石墨烯中,其载流子动力

学过程与半导体材料类似^[44]。在高费米能级的石墨烯中,抽运光激发的载流子加热只会影响费米能级附近的载流子分布,而不改变整个体系的载流子密度,此时发生载流子的带内散射,且载流子散射率的增大会引起负太赫兹电导效应。这种情况多出现在 CVD 法生长的高掺杂石墨烯中,其载流子动力学过程与金属材料类似^[44]。低掺杂石墨烯中热载流子的冷却由电子-声子散射主导,因此载流子-声学声子散射直接依赖于石墨烯的质量和有序程度。以 CVD 法生长石墨烯为例,其支撑基底、电荷杂质、样品褶皱与破裂等因素可增大石墨烯的无

序程度,从而为载流子冷却提供更多的弛豫通道^[45]。石墨烯的层数增加会引起超快特性的变化,例如:在双层石墨烯中,需要考虑结构缺陷、位错线、吸附原子等中性杂质引起的光生载流子的短程散射,该散射率在单层石墨烯中几乎为零^[59]。抽运光频率和功率等外界条件也对石墨烯的超快特性有重要影响,例如:当抽运光子能量小于石墨烯的光学声子能量时,声学声子会参与到热化载流子的冷却过程,导致载流子弛豫速度显著降低^[60]。因此,不同制备方法所得到的石墨烯或石墨烯基器件,在不同实验条件下极易出现载流子超快过程的响应差异。

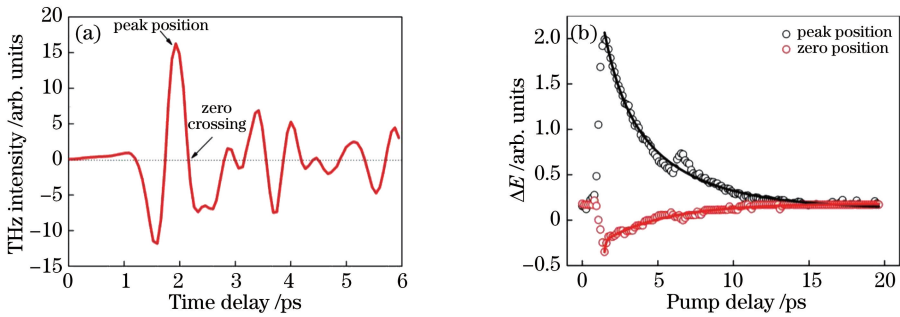


图3 石墨烯的光学抽运-太赫兹探测光谱。(a)无抽运光时,石墨烯的太赫兹透射时域信号;
(b)太赫兹时域信号的抽运扫描结果,实线为弛豫过程的双指数拟合结果

Fig. 3 Optical pump-THz probe spectroscopy of graphene. (a) THz time-domain transmission signal of graphene without pump pulse; (b) pump scanning results of terahertz time-domain signal (solid lines indicate bi-exponential fitting results of relaxation processes)

2.4 石墨烯太赫兹波辐射特性

石墨烯在较高的光抽运能量下,当载流子带内跃迁时间远小于带间跃迁时间,可以实现粒子数反转,从而作为激光增益介质受激辐射太赫兹波。早期研究主要基于这种理论进行结构和设计上的优化,以降低抽运能量并提高增益效率^[61-63]。然而,由于载流子带内和带间动力学过程对实验条件的依赖性很强,该方法的实现比较困难,且受限于可见-近红外波段带间跃迁决定的 2.3% 的吸收系数,增益很低。相关研究^[18,64]表明:石墨烯可以在飞秒激光的激发下直接产生太赫兹辐射。该方法的实验条件简单、可重复性高,因此具有良好的发展潜力。超快激光激发石墨烯产生太赫兹波的物理过程为:飞秒脉冲斜入射在石墨烯面上,引起带间跃迁,产生了非对称的瞬态电子和空穴分布,如图 4(a)所示。图中 h 为普朗克常数, ν 为光子频率, q_{\parallel} 为面内光子的动量, k_x 和 k_y 分别为石墨烯面内正交的 x 和 y 方向上的波矢大小。接着,石墨烯面上会产生一个皮秒或亚皮秒量级的瞬态光电流,该瞬态光电流向外辐射出太赫兹波。由于石墨烯具有强的电声耦合和快的

动量弛豫,该瞬态光电流的产生被归结为光牵引效应主导。Maysonnave 等^[18]基于微扰方程求解了上述过程中载流子的密度演化,模拟了太赫兹波的产生过程。如图 4(b)所示,上图中曲线表示实验测得的时域与频域光谱,下图中曲线表示理论推算出的时域与频域光谱,可见理论与实验结果吻合良好。此外,该课题组预测石墨烯的太赫兹辐射谱在 15 fs 激光激发下可以拓展到 60 THz。Obraztsov 等^[64]证实上述太赫兹波产生机理主要基于光牵引过程,并得到太赫兹辐射强度随石墨烯层数增多而下降的结论。

由于石墨烯只有单原子层厚度,光与物质的相互作用弱,上述方法产生太赫兹波的强度仍然比较弱。为了提高信号强度,2017 年,本课题组采用表面具有微结构的直立生长石墨烯(VGG)进行了测试,其扫描电子显微(SEM)形貌如图 4(c)所示^[65]。太赫兹表面发射光谱结果表明:相同激光激发条件下(激发光功率 $P = 50$ mW),VGG 的太赫兹波辐射强度比单层石墨烯提升了近 10 倍[图 4(d)]。其原因可以归结为材料内部多次反射引起的光与石墨烯的相互作用增强。

本课题组还研究了还原氧化石墨烯膜的太赫兹波发射特性^[66]。如图 4(e)所示,随着石墨烯还原温度的升高,辐射太赫兹波信号加强,这起因于材料中 sp^2 碳原子区域增加。如图 4(f)所示,随着石墨烯膜

厚度的增加,产生太赫兹波的信号减弱,这起因于光诱导横向瞬态电流被抑制。此外,本课题组还证明还原氧化石墨烯辐射太赫兹波的机理同样是由光牵引效应主导的。

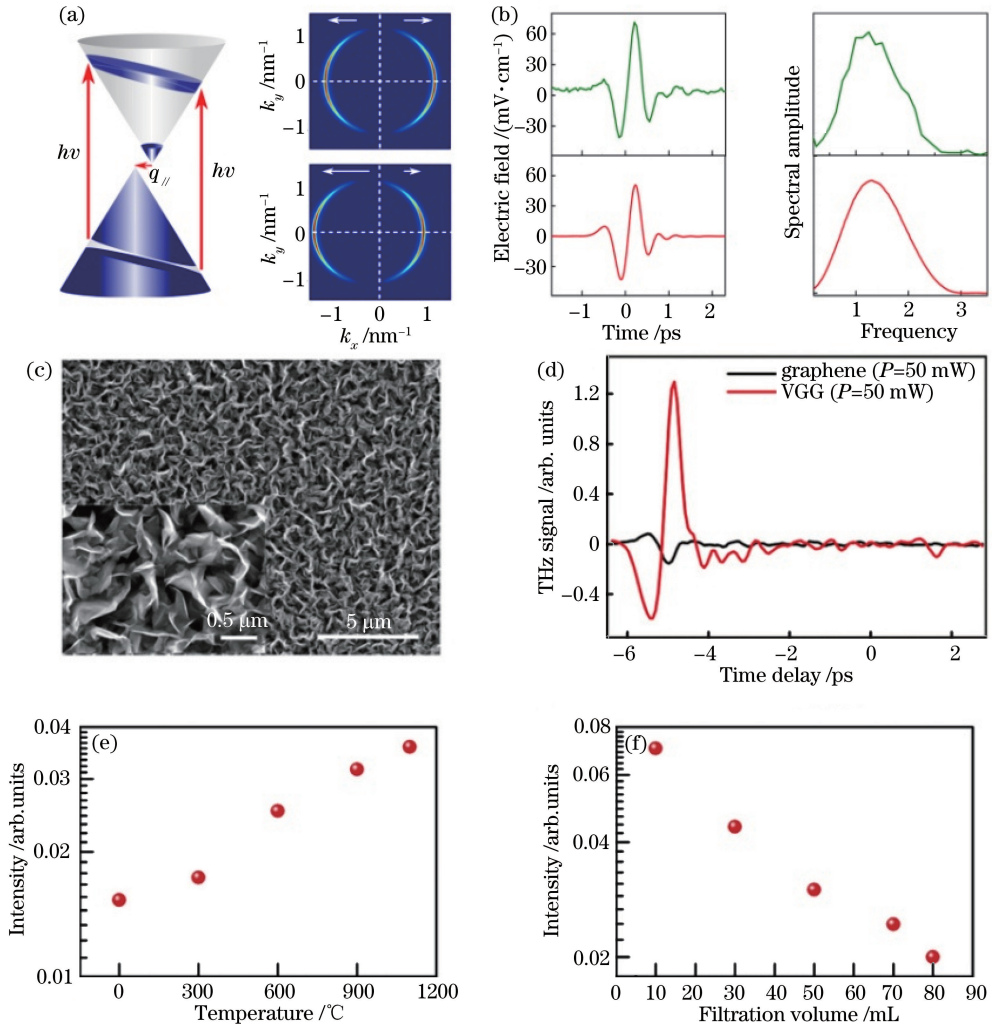


图 4 石墨烯的太赫兹辐射特性。(a)左图:斜入射下,石墨烯产生的瞬态光生电子和空穴分布示意图;右上图:没有激发光时,石墨烯中非平衡电子布居分布;右下图:斜入射激发下,石墨烯非平衡电子布居分布;(b)石墨烯产生的在时域、频域内的太赫兹电场强度^[18];(c) VGG 表面的 SEM 图;(d)石墨烯和 VGG 的太赫兹辐射光谱^[65];(e)还原氧化石墨烯太赫兹信号频域积分强度随还原温度的变化;(f)还原氧化石墨烯太赫兹信号频域积分强度随抽滤体积(厚度)的变化^[66]

Fig. 4 Terahertz emission properties of graphene. (a) Left: transient photo-induced electron and hole distributions at oblique incidence; top right: nonequilibrium population distribution of electrons in graphene without pump; bottom right: nonequilibrium electron population distribution at oblique incidence; (b) THz electric field emitted by graphene at time and frequency domains^[18]; (c) SEM of vertically grown graphene (VGG) surface; (d) THz emission spectra of graphene and VGG^[65]; (e) integral intensities of THz frequency amplitudes from reduced graphene oxide vary with different reduction temperatures; (f) integral intensities of THz frequency amplitudes from reduced graphene oxide vary with different filtration volumes (film thickness)^[66]

3 石墨烯基太赫兹器件

太赫兹技术的实用化进程,亟待新型器件的助

力。石墨烯在太赫兹波段的优异性质带来了良好的器件应用潜力,涵盖太赫兹源、太赫兹探测和太赫兹调控三个方面。

3.1 基于电、光、磁调控的太赫兹主动器件

太赫兹调制器件指的是能够控制太赫兹波振幅、相位和偏振等特性的功能结构或器件,是太赫兹通信、成像、传感等系统的核心^[67]。在前述多种改变石墨烯太赫兹电导的手段中,电压、光照、磁场具有对材料费米能级的调控性,因此具有广泛、灵活的主动器件应用前景。

电控调制器件与现有太赫兹系统匹配良好,容易实现。基于传统半导体二维电子气(如 GaAs/AlGaAs 异质结)的太赫兹器件并通过加栅压的手段可改变载流子浓度,从而实现对宽波段太赫兹波的调制,但是这样实现的调制深度不足。利用类似的设计,2012年,Sensale-Rodriguez等^[11]制作并测试了石墨烯/SiO₂/p-Si 场效应管结构太赫兹透射调制器,在室温下实现的调制深度为 15%,频率大于 600 GHz。同年,该课题组设计的反射调制器采用金属电极作为基底反射层,调制深度可达 64%,损耗小于 2 dB^[68]。2013年,他们还将这种石墨烯电控调制器制作成阵列并应用在太赫兹相机中,证明其在太赫兹成像领域的广阔应用前景^[69]。2014年,Mao等^[70]将石墨烯场效应管结构透射调制器中的 SiO₂ 介质层替换为 Al₂O₃,得到的调制深度为 22%,调制速度为 170 kHz。为了进一步提升石墨烯基器件的调制深度,一种常见的方法是将石墨烯与金属超材料(或超表面)进行耦合,利用谐振或局域电场增强效应,大幅提高器件在部分频段的调制能力。作为本领域的一个研究热点,石墨烯基于超材料的太赫兹应用将在 3.2 节中单独详述。此外,2015年,Wu等^[71]提出一种上、下两层石墨烯之间添加离子胶构成的“超级电容器”结构调制器,在 0.1~2.5 THz 宽波段实现了 83%的调制深度,其缺点是器件的充电时间较长,限制了调制速度;Kakenov等^[72]也验证了基于 5×5 阵列的同类电容器结构石墨烯太赫兹调制器,证明其可以在较低电压下获得很大的调制深度,Shi等^[73]还提出一种将石墨烯置于两层介质之间的器件设计方案,通过选择合适的介质厚度和材料,可以实现 76%的调制深度。

光驱动的硅调制器能够在宽太赫兹波段工作,2012年,Weis等^[15]通过在其上表面覆盖石墨烯,制作了一种石墨烯/硅光驱动调制器,在功率为 40 mW、波长为 750 nm 抽运光照射下实现了 68%的调制深度,该调制深度比硅调制器的高 18%。在 500 mW 光照射下,调制深度可进一步达到 99%。

该调制器的机理被归结为:硅中大量光生载流子向石墨烯中扩散,促使石墨烯太赫兹电导提高,增加了器件的整体调制深度^[25]。2014年,Wen等^[74]研究了石墨烯/锗调制器在 1550 nm 光抽运下的性能,得到了 83%的宽波段调制深度和 200 kHz 的调制速度。2019年,本课题组利用制作的石墨烯/硅器件在 532 nm 光抽运下实现了 93%的调制深度,该结果远超过纯硅在该波长下 16%的调制深度^[75],其原理被归结为石墨烯/硅界面的强异质结效应。2017年,本课题组还研究了一种还原氧化石墨烯/明胶复合膜的光控太赫兹波响应^[76],800 nm 的光激发下材料在 1.9 THz 处的最大调制深度为 33.5%,并且调控引起了长达数秒的响应时间,该现象起因于石墨烯与明胶界面的载流子分离与复合慢过程。

电、光调制手段的联合应用被证明可以实现更优的调制效果。2015年,Li等^[77]制作了一种光电混合的太赫兹波透射调制器,其结构如图 5(a)所示。在 532 nm 的光激发下,基底中产生了大量光生载流子,电子向石墨烯中扩散直至达到平衡,形成类“PN 结”结构。从图 5(b)中可见:正向偏压(V_g 表示偏压大小)下,由于载流子在石墨烯中无法积累,太赫兹波透射受光抽运影响很小;反向偏压下,耗尽层的厚度增加使得石墨烯中电子积累效果增强,器件的最大调制深度随光抽运提高至 83%。

当偏振太赫兹波透射(或反射于)一个磁场中的石墨烯时,时间反演对称性的破缺,会引起磁光 Faraday(或 Kerr)效应,这不仅会引起太赫兹波的强度变化,还会引起偏振旋转。2011年,Crassee等^[78]证明单层石墨烯可以引起高达 6.3°的 Faraday 旋角,这源于载流子的回旋共振效应。2012年,他们又证明了一个可以强烈影响石墨烯磁光响应与 Faraday 旋转的太赫兹等离子体峰^[79]。2013年,本课题组依据石墨烯中的磁光等离子体现象,设计了一种电、磁联合调控的石墨烯/SiO₂/Si 结构太赫兹波调制器与隔离器,实现了对透射与反射太赫兹波的振幅和偏振旋角的调控^[14,26]。如图 5(c)、(d)所示,该器件在 1 THz 下实现的电调制深度为 15.7%,磁调制深度为 8.8%(图中 T 和 T' 分别表示太赫兹波穿过石墨烯器件的透射率和参考基底的透射率, B 表示外加磁场强度, V_{CNP} 是石墨烯电中性点的电压),法拉第旋角(θ_F)为 3.8°。2017年,Poumirol等^[80]利用类似结构的器件研究了电控下石墨烯中的磁光现象。然而,由于磁场条件较高,石墨烯磁光调制的应用尚未实现。

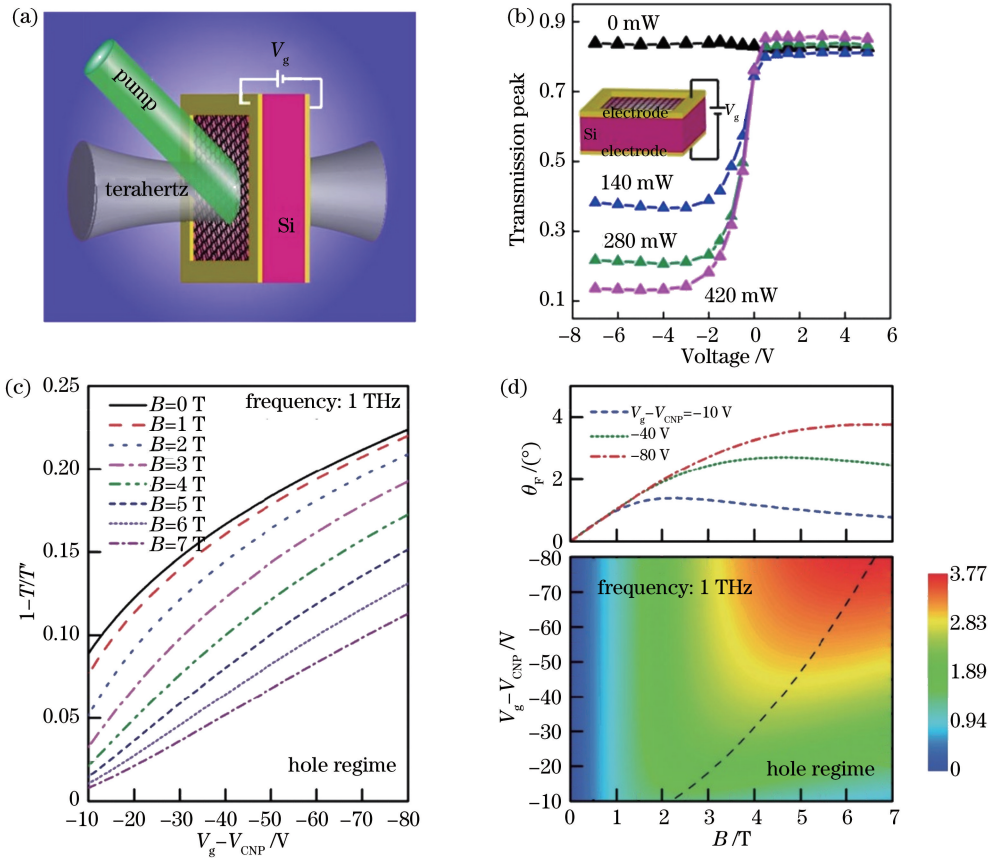


图 5 基于石墨烯的太赫兹主动器件。(a) 石墨烯/Si 调制器结构示意图；(b) 栅压和光照联合调控下的器件时域透射率^[77]；(c) 栅压和磁场联合调控下，石墨烯/SiO₂/Si 器件的消光率；(d) 栅压和磁场联合调控下，石墨烯/SiO₂/Si 器件的 Faraday 旋角^[14]

Fig. 5 Active terahertz devices based on graphene. (a) Structural diagram of graphene/Si modulator; (b) time-domain transmission of device under combined regulation of gate voltage and illumination^[77]; (c) extinction ratio of graphene/SiO₂/Si device under combined regulation of gate voltage and magnetic field; (d) Faraday rotation angle of graphene/SiO₂/Si device under combined regulation of gate voltage and magnetic field^[14]

3.2 石墨烯基于超材料的太赫兹调制器件

石墨烯基于超材料的太赫兹器件包括两类：石墨烯结合金属超材料器件和石墨烯自身结构化超材料器件。石墨烯结合金属超材料(或超表面)，与其产生的谐振或局域电场增强效应^[81]发生强耦合，从而提升对太赫兹波的调控能力。2012年，Yan等^[82]提出一种石墨烯与金属频率选择表面结构相结合的调制器，在特定频段得到了接近100%的调制深度，同时衰减小于15%。同年，Lee等^[83]通过将石墨烯铺在六边形金属环共振结构上，制作了太赫兹波电控调制器，在400V的高栅压下实现了47%的振幅调制和32°的相位调制。2013年，Lee等^[84]进一步研究了这种器件的超快折射率调控特性。同年，Valmorra等^[85]提出了一种石墨烯在开口环谐振结构金属超材料上的太赫兹电控调制器，在10.6V的

栅压下实现的调制深度为11.5%。2014年，Gao等^[86]将圆形金属环结构直接制作在石墨烯上，在20V栅压下实现了0.4THz处的50%调制深度；Degl’Innocenti等^[87]设计了一种基于金属开口环谐振结构和石墨烯的反射栅控调制器，在很小的栅压下(0.5V)即可获得18%的调制深度。2015年，Shi等^[88]将石墨烯与金属线栅结构超表面相结合，在2V的栅压变化范围内，实现了由83%到43%的透射率调控；Liang等^[89]将石墨烯与金属同心环线栅结构相结合，并基于量子级联激光器太赫兹源实现了接近100%的调制深度以及大于100MHz的调制速度；Park等^[90]通过将石墨烯和2nm的金属光阑相结合，实现了完美消光；Miao等^[91]将石墨烯与方形金属周期阵列超表面相结合，在离子胶提供的栅压下实现了大幅度的相位调制。2018年，石墨烯

被用于金属超材料类电磁诱导透明的主动调控设计,此时石墨烯需要覆盖在金属结构的特定谐振位置而不是整个样品,以实现电磁诱导透明窗口的大幅度调控^[92]。同年,Kindness等^[93]通过实验证明这种调控可以实现。因此,通过设计金属结构,可以提升石墨烯器件在特定方面(振幅、相位等)的调控能力。然而,这种方法也会引起器件另一些特性的下降(如有限的工作波段、响应速度、偏振等),因此需要根据应用需求权衡设计。

石墨烯不仅可以与金属超材料结合,还可以通过自身微结构化,实现对太赫兹波的直接调控。石墨烯中的等离子体在太赫兹波段具有更强的光场束缚与较低的损耗,且可通过改变载流子浓度对其进行调控。2011年,Ju等^[16]利用离子胶给石墨烯周期微条带超材料结构加栅压,证明石墨烯中的等离子体频率可以达到太赫兹波段,并随载流子浓度 $N^{1/4}$ 和微条带宽度 $W^{1/2}$ 的变化而变化。2012年,Yan等^[94]采用堆叠的石墨烯/绝缘层微盘结构研究了光-等离子体相互作用,证明等离子体频率随载流子浓度、介质的介电常数、石墨烯/绝缘层层数、微盘尺寸的变化而变化。2014年,Shen等^[95]对比了石墨烯和金制作超材料的性能差别,提出一种多层的结构化石墨烯太赫兹调制器,并通过计算得到75%的调制深度。2015年,Su等^[96]提出一种基于多层石墨烯/MgF₂的超材料结构,该结构可作为双频段的太赫兹吸收体。同年,Fan等^[97]提出一种基于石墨烯短条带阵列结构的太赫兹超表面,通过几何结构的优化可以加强太赫兹吸收。2018年,Cao等^[98]设计了一种栅压调控的堆叠石墨烯/绝缘层微条带结构,证明其具有偏振调控的应用潜力。此外,基于石墨烯结构化超材料的模拟工作还有很多,但是由于实验中存在如材料质量不高、制作工艺差等问题,以及受石墨烯本身响应度和等离子体效应的局限^[99],该类设计在实验上尚需更多验证。值得注意的是,2015年,Liu等^[100]将石墨烯微结构与金属超材料相结合,设计并通过实验实现了一种石墨烯等离子体与金属谐振联合调控的调制器件,拓宽了该类器件的研究思路。

在石墨烯结合金属超材料的研究领域,2014年,本课题组研究了石墨烯和氮掺杂石墨烯对金属开口谐振环(SRR)结构的响应调控^[17]。如图6(a)所示,石墨烯被铺在SRR的表面。从图6(b)的频域透射谱来看,SRR在0.4 THz和1.2 THz附近分别表现出低频和高频两个振荡模式。在覆盖石墨烯

后,吸收峰趋于平缓,峰位发生红移。特别是在非谐振区域(0.6~0.9 THz),氮掺杂石墨烯引起了11.2%的吸收增强,而石墨烯引起了29.0%的吸收增强。通过建立一个引入石墨烯阻尼的经典振子模型,对上述现象的机理进行了解释。

在石墨烯自身结构化超材料的研究领域,2016年,本课题组还研究了一种石墨烯SRR对的等离子体响应^[101]。如图6(c)所示,两个石墨烯SRR之间有一定可调间距 g (L 和 h 为两个方向上的周期, a 为单个SRR的边长, w 为臂的宽度),在较小的特定间隙下,光谱中出现了三个共振模式(分别为F1、F2和F3)。第二个共振模式是由石墨烯结构间的磁诱导耦合引起的。从图6(d)可以看出,该模式受石墨烯费米能级的调控,这表明暗模式也可以在石墨烯超材料中被主动激发。2016年,本课题组还研究了具有互补SRR结构的石墨烯超材料等离子体响应,证明其表面等离子体基元谐振模式可以被堆叠层数和费米能级调控^[102]。2017年,本课题组设计了基于石墨烯的平面手性超材料[图6(e)]及其互补型结构^[103]。如图6(f)所示, T_{+-} 和 T_{-+} 分别代表手性超材料结构的左旋圆偏振光和右旋圆偏振光透射率转换项,F1~F4代表4个不同的共振模式,可见该结构具有较好的圆偏振转换特性及较高的非对称透射率。其中,圆偏振转换效率达到 $37.33/\lambda$,这个值可与金属设计的三维手性结构相比拟^[104]。根据石墨烯的可调谐特性,通过改变费米能级可将互补性手性超材料的透射率不对称性从0.049%调谐到3.504%。

3.3 基于阻抗匹配的太赫兹波减反射调控器件

在可见、近红外波段,具有波长 $1/4$ 光学厚度的介质膜具有非常广泛的减反射应用背景。然而,由于太赫兹波具有亚毫米波长和宽带特性,该方法不宜使用。与此同时,随着太赫兹技术的迅速发展,实际应用中减反射的需求正与日俱增^[1-2]。特别是在军事领域,宽带太赫兹雷达因其转载信息能力强、抗干扰能力强、探测精度高、角度分辨率高的优点,在战场侦察、目标识别与跟踪等方面展现出重要的应用前景。然而,目前武器装备广泛采用的隐身技术只是针对已有的微波雷达探测技术,难以防御宽带太赫兹雷达的探测。太赫兹减反射器件可以用于太赫兹隐身技术中,以对抗宽带太赫兹雷达,因此具有重要的研究价值^[1]。另外,太赫兹减反射器件还可以应用到太赫兹传输系统中,用于消除各组件(如太赫兹源、探测器、调制器、分束器、色散光学元件和

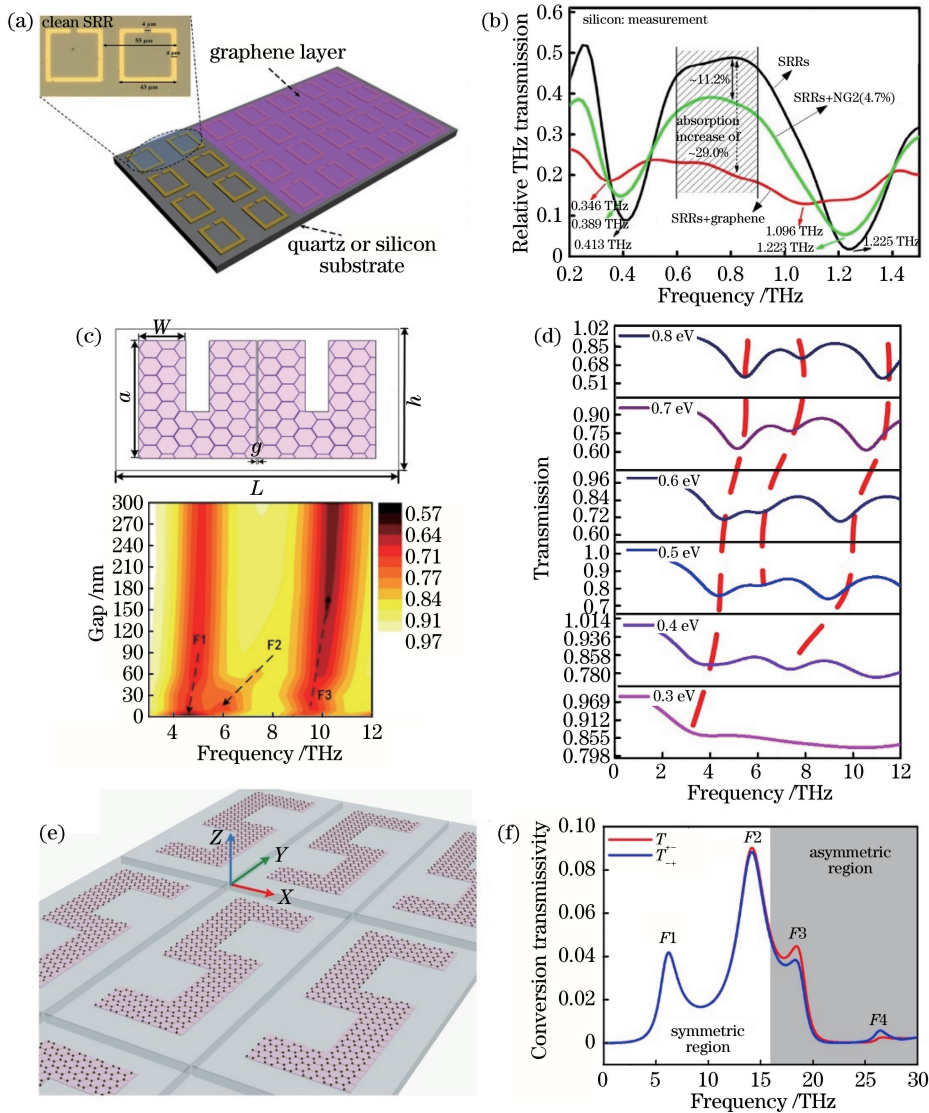


图 6 石墨烯基于超材料的太赫兹调制器件。(a)石墨烯/金属 SRR 示意图^[17]；(b)石墨烯/SRR 和氮掺杂石墨烯/SRR 的太赫兹相对透射率；(c)上图：石墨烯 SRR 对的结构，下图：透射率随太赫兹频率以及结构间隙的变化；(d)透射率以及三个谐振模式随费米能级变化情况^[101]；(e)手性石墨烯超材料的结构示意图；(f)左旋与右旋圆偏振太赫兹波的透射率转换项^[102]

Fig. 6 Graphene-based metamaterials for terahertz modulators. (a) Schematic of graphene/metal SRR; (b) relative THz transmissivity of graphene/SRR and N-doped graphene/SRR ^[17]; (c) top: schematic of graphene SRR dimer, bottom: transmissivity versus terahertz frequency and structural clearance; (d) transmissivity and three resonance modes vary with different Fermi energies^[101]; (e) schematic of chiral graphene-metamaterial; (f) conversion transmissivity for left and right circular polarized THz waves^[102]

宽带透射窗口等)界面的反射波,并优化系统在太赫兹通信、物质无损检测、成像等领域中的光谱分辨率等参数^[105]。

本课题组在基于太赫兹波在石墨烯界面传输的阻抗匹配原理设计减反射调控器件方面取得了一系列进展^[13,28,40,75]。如(7)式所示,假设太赫兹波从光密介质向光疏介质方向传播($n_i > n_j$),当石墨烯的面电导满足 $\sigma_{\text{intra}} = (n_i - n_j) / Z_0$ 时,满足阻抗匹配,

界面反射可被消除。根据石墨烯性质,其 Drude 电导决定了宽波段的阻抗匹配效果,多种电导调控手段使得阻抗匹配有望实现。如图 7(a)所示,石墨烯位于基底上,入射太赫兹波在基底内产生多次反射。其中,太赫兹波在石墨烯界面的透反射系数分别为 t_{gra} 和 r_{gra} ,在基底和空气界面的透反射系数分别为 t_s 和 r_s 。由于光程的增加,这些反射波可以从时域光谱中区分。当基底/石墨烯/空气界面阻抗匹配

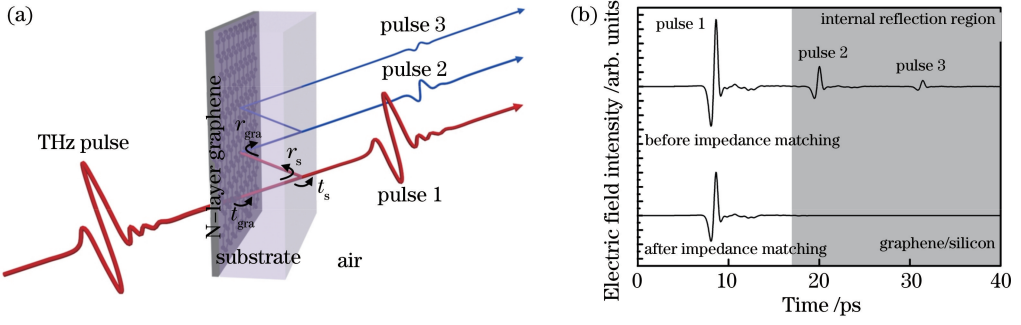


图 7 太赫兹波在石墨烯/基底界面的阻抗匹配原理。(a)太赫兹波透射石墨烯/基底的传输示意图^[13]；
(b)太赫兹时域光谱中,阻抗匹配后样品内部反射波的抑制表现

Fig. 7 Impedance matching principle of terahertz wave at graphene/substrate interface. (a) Schematic of THz pulse propagating through graphene/substrate^[13]; (b) reflection suppression within samples for THz time-domain spectra after impedance matching

($r_{\text{gra}}=0$)时,以时域第二、三个透射脉冲为代表的内部反射都将被抑制[图 7(b)],因此频域的干涉也会被消除。

2014 年,本课题组使用太赫兹时域光谱验证了石墨烯的阻抗匹配现象^[13]。采用多层随机堆叠和化学掺杂手段改变石墨烯电导,采用与图 7(a)类似的正透射测试。图 8(a)和(b)分别是以石英和硅为基底时,时域前两个透射脉冲的相对透射率随石墨烯层数增长的变化情况。第二个脉冲透射率随石墨烯层数的增长表现为先下降后上升的过程,最小值处表示阻抗匹配,上升过程表示内部反射发生 π 相位反转。在石英上,3 层石墨烯基本实现阻抗匹配。在高阻硅上,由于基底折射率较高,对石墨烯进行化学掺杂以提高载流子浓度和太赫兹电导,这时 5 层样品实现了阻抗匹配。理论模拟与实验结果吻合良好,通过计算得到石墨烯费米能级 E_F 由掺杂前的 -0.11 eV 变为掺杂后的 -0.25 eV。

2016 年,本课题组利用具有角分辨功能的反射太赫兹时域光谱系统研究了上述堆叠多层石墨烯在不同入射角度时的阻抗匹配变化规律^[28]。经过热退火处理,可消除石墨烯掺杂影响,将石墨烯放置于石英基底上,背对太赫兹波入射方向测试反射时的时域前两个脉冲。当入射角和反射角分别为 θ_i 和 θ_j 时,计算得到石墨烯界面的透反射系数分别为

$$t_{\text{gra-ij}} = \frac{2\cos\theta_i n_i}{\cos\theta_j n_i + \cos\theta_i n_j + \cos\theta_i \cos\theta_j Z_0 \sigma}, \quad (9)$$

$$r_{\text{gra-ij}} = \frac{\cos\theta_j n_i - \cos\theta_i n_j - \cos\theta_i \cos\theta_j Z_0 \sigma}{\cos\theta_j n_i + \cos\theta_i n_j + \cos\theta_i \cos\theta_j Z_0 \sigma} \quad (10)$$

如图 8(c) 所示,第二个反射脉冲的相对反射率(相对于基底石英)随石墨烯的层数与入射角的变化而变化,理论结果与实验结果吻合良好。据此推算出的石墨烯阻抗匹配点随入射角度的变化情况如图 8(d)中虚线所示(石墨烯界面反射系数 r_{gra} 为 0 的位置),在 0° 到石英的布儒斯特角 63° 之间,满足 $\sigma = (n_i / \cos\theta_j - \cos\theta_i / n_j) / Z_0$ 。

以上工作中,通过堆叠层数、化学掺杂、热退火等方法实现了石墨烯的阻抗匹配,然而这些方法不具备主动调控性。2017 年,Pham 等^[106]提出栅压可调的石墨烯太赫兹波阻抗匹配主动实现方法,该方法具有更广泛、灵活的应用前景。2019 年,本课题组引入另一种主动调谐手段,利用光驱动实现了石墨烯对太赫兹波的阻抗匹配^[75]。在 532 nm 的光照激发下,石墨烯/硅界面的异质结效应促进了光生载流子的分离,使得石墨烯中的电子和硅中的空穴数量提升。石墨烯费米能级的提高促进了阻抗匹配的实现,硅中载流子的扩散引入了更大的基底内耗散,二者的共同作用使得仅利用单层石墨烯就基本实现了对高折射率材料硅的内部反射抑制[图 8(e)]。

此外,本课题组还在 2015 年研究了还原氧化石墨烯(rGO)的太赫兹阻抗匹配现象^[40]。氧化石墨烯采用溶液途径制备,抽滤成膜后对其进行热退火还原。图 8(f)是样品第二个透射脉冲相对于参考基底第一个脉冲的透射率随样品薄层电导(σd , 由于还原氧化石墨烯的厚度不能忽略,用 σ 表示其电导率, d 表示其厚度)变化的情况。结果证明:充分还原的石墨烯膜可以在抽滤体积为 50~60 mL(厚度为 30~35 nm)之间实现对石英基底的阻抗匹配。基于采用溶液途径制备的样品可以进行大面积不规

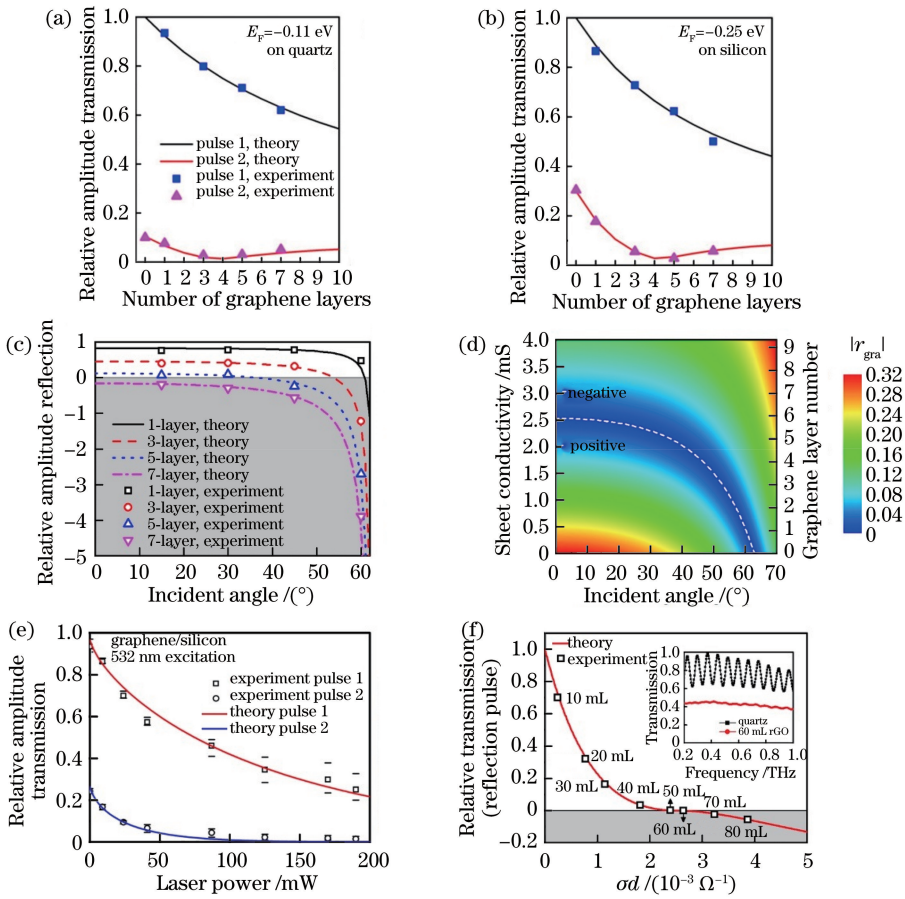


图 8 石墨烯基材料的阻抗匹配特性。(a) 石墨烯(未掺杂)/石英前两个透射脉冲的相对振幅透射率随层数的变化; (b) 石墨烯(化学掺杂)/硅前两个透射脉冲的相对振幅透射率随层数的变化^[13]; (c) 石英/石墨烯界面反射脉冲的相对振幅透射率随入射角和层数的变化; (d) 石英/石墨烯的界面反射系数随入射角和层数的变化^[28]; (e) 532 nm 光激发下, 石墨烯/硅前两个透射脉冲的相对振幅透射率随光强的变化^[75]; (f) 还原氧化石墨烯/石英的相对透射率随抽滤体积的变化(插图是有/无石墨烯的频谱)^[40]

Fig. 8 Impedance matching properties of graphene-based materials. (a) Relative amplitude transmissivity of first two transmission pulses of graphene (undoped)/quartz versus number of layers; (b) relative amplitude transmissivity of first two transmission pulses of graphene (chemically doped)/silicon versus number of layers^[13]; (c) relative amplitude transmissivity of reflected pulse at quartz/graphene interface versus incident angle and number of layers; (d) interface reflection coefficient of quartz/graphene versus incident angle and number of layers^[28]; (e) relative amplitude transmissivity of first two transmission pulses of graphene/silicon versus light intensity under 532 nm laser excitation^[75]; (f) relative transmissivity of reduced graphene oxide/quartz (inset: frequency spectra with/without graphene) versus filtration volume^[40]

则表面的涂覆, 该方法有望应用到太赫兹隐身涂层的设计中。

3.4 太赫兹波辐射源器件

石墨烯的太赫兹超快响应特性表明: 在一定条件下(激发光频率和功率、材料质量和掺杂等), 可以实现石墨烯的负动态电导以及粒子数反转, 使其产生太赫兹波成为可能。基于该原理, 日本东北大学和会津大学的研究团队在 2009 年后的几年时间里报道了多篇基于石墨烯的太赫兹波辐射源设计与理论研究工作的成果论文^[61-62, 107-108]。然而, 鉴于实验

上得到的太赫兹波增益很低^[108], 该团队也在器件结构设计等方面提供了一些如 p-i-n 结构^[109]、波导腔体^[110]、栅压调控双层石墨烯^[63, 111]的方案以提高太赫兹波增益。2012 年, Popov 等^[112]还提出利用太赫兹波与石墨烯等离子体的共振增强, 设计基于石墨烯微、纳米谐振腔阵列的太赫兹波辐射源。2013 年, Watanabe 等^[113]的实验结果表明: 基于等离子体效应的石墨烯/SiO₂/Si 结构的太赫兹波增益远高于基于石墨烯载流子复合的结构。然而, 由于石墨烯的超快响应特性受实验条件与样品状况的

影响较大,上述石墨烯产生太赫兹波的方法在实验上普遍较难实现。另一方面,2014年,Maysonave等^[18,64]对石墨烯直接进行光激发并利用非线性效应产生太赫兹波,该方法以其辐射信号明显、实验方法简单、可重复性高等优点,近年来正逐渐成为石墨烯太赫兹波辐射研究的主要方向。

石墨烯在飞秒激光激发下直接产生太赫兹波的原理在前面已经介绍。然而,受限于单层材料的响应能力较低,其太赫兹波辐射强度仍然不足以实现源的应用。为了推进器件的研究,2014年,Bahk等^[114]将石墨烯转移到表面粗糙的金膜上,由于表面等离子体增强光整流效应的作用,石墨烯辐射太赫兹波的强度被提高了2个数量级。然而,这种处理仍然是被动的,为了实现更灵活的太赫兹应用,研究能够调谐太赫兹辐射强度的主动源器件具有重要意义。

2018年,本课题组利用石墨烯/SiO₂/Si结构实现了太赫兹波的电控发射^[19]。由图9(a)可见,在改变栅压的情况下,石墨烯器件的太赫兹波辐射强度

明显被调制。图9(b)给出了时域信号峰谷差随电压的变化,这里的A、B、C分别代表在不同方位角时引起p偏振太赫兹波辐射振幅最弱、平均和最强的情况。石墨烯/SiO₂/Si界面的太赫兹辐射是由表面耗尽电场中的瞬态光电流引起的。图9(c)、(d)是引起太赫兹辐射的原理示意图,其中 e 为电子电量, E_F 为石墨烯费米能级, E_i 为禁带中心能级, φ_d 为耗尽层内建电势, φ_{dm} 为强反型状态下耗尽层电势, φ_b 为费米能级到禁带中心能级的势垒。当界面处于耗尽状态时[图9(c)],增大外加栅压会导致表面耗尽电场增大,使得太赫兹辐射强度增强。随着外加栅压的继续增大,硅的表面会出现载流子弱反型状态[图9(d)],部分外加电压会作用在反型层中,使耗尽电场的增大变得缓慢,太赫兹辐射强度趋于饱和。当栅压增大到硅表面出现强反型状态时[图9(e)],电压会完全作用在反型层中,使耗尽层电场不再增大,此时太赫兹辐射强度不再增强。此外,通过设计与优化器件结构,可进一步提升石墨烯电控太赫兹辐射源的最大发射强度。

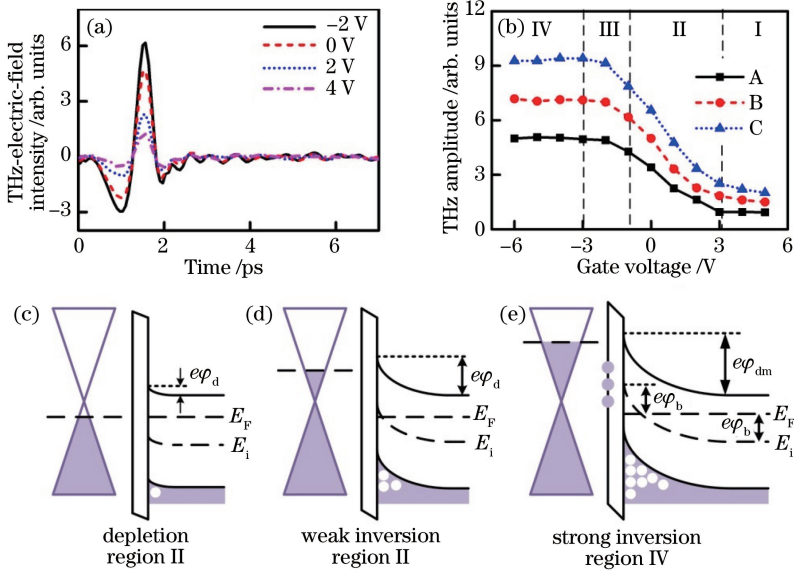


图9 石墨烯/SiO₂/Si在栅压调控下的太赫兹辐射光谱与物理机理。(a)太赫兹辐射信号随外加栅压的变化;(b)在三个不同方位角处的太赫兹辐射强度随外加栅压的变化;(c)石墨烯/SiO₂/Si界面的耗尽状态;(d)石墨烯/SiO₂/Si界面的弱反型状态;(e)石墨烯/SiO₂/Si界面的强反型状态^[19]

Fig. 9 Spectra and physical mechanism of terahertz radiation for gated graphene/SiO₂/Si. (a) Terahertz radiation signal versus applied gate voltage; (b) terahertz radiation intensities at three different azimuthal angles versus applied gate voltage; (c) graphene/SiO₂/Si interface in depletion case; (d) graphene/SiO₂/Si interface in weak inversion case; (e) graphene/SiO₂/Si interface in strong inversion case^[19]

4 结束语

石墨烯以其在太赫兹波段的静态光谱响应特

性、超快载流子动力学特性以及瞬态电流引起的太赫兹波辐射特性,在太赫兹波调控与太赫兹源器件中展示出巨大的应用潜力。已经报道的各种新型先

进概念器件的发展为未来石墨烯在太赫兹领域的应用打下了良好的基础,然而目前还有许多需要探索与解决的问题:

1) 单层石墨烯在太赫兹波段的性质已经基本清晰,然而,多层石墨烯、堆叠多层石墨烯、掺杂石墨烯及石墨烯衍生材料等的太赫兹波段特性,特别是超快载流子动力学与太赫兹辐射特性,仍然有许多尚未明确的地方。通过研究这些石墨烯拓展材料,有望改善单层石墨烯响应不足的问题,为石墨烯基器件的设计提供更多选择。

2) 在石墨烯基太赫兹调制器的设计中,为了提高调制度,现有的与金属超材料结合的方法损失了宽频带特性,电调中离子胶的使用降低了调制速度。设计工作波段宽、调制深度大、响应速度快的主动调制器仍然是一个重要课题。异质结效应、等离子体效应的运用,光、电、磁主动调控方法的相互结合为这类器件的设计提供了新的思路。

3) 因为石墨烯具有连续可调的费米能级,其自身结构化的超材料器件往往可以完成很多金属难以完成的新调控设计。然而,该类设计在实验上的报道很少,主要是因为石墨烯自身作为结构单元或电极时需要保证大面积的连续性与高质量,并且尚需找到合适的实验途径实现理论模拟时假设的高费米能级调制度。以上工艺难题是制约该类器件发展的因素。

4) CVD 石墨烯在大面积、不规则表面(如飞机、坦克等军事目标)的应用中面临转移技术的困难。溶液途径制备的石墨烯适用于制作涂层,然而氧化还原法制备样品的光电质量仍然受到限制,一些新的制备手段(如更优异光电质量石墨烯涂层的制备以及无催化剂基底上直接获得石墨烯的方法)及其样品的太赫兹波段特性,特别是阻抗匹配特性的研究,也是未来关注的重要研究内容。

5) 可调石墨烯基太赫兹源的研究刚刚起步,进一步提高器件太赫兹辐射最大强度使其满足应用需求是未来研究的重要方向。

参 考 文 献

- [1] Tonouchi M. Cutting-edge terahertz technology[J]. *Nature Photonics*, 2007, 1(2): 97-105.
- [2] Williams G P. Filling the THz gap: high power sources and applications[J]. *Reports on Progress in Physics*, 2006, 69(2): 301-326.
- [3] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [4] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene[J]. *Nature*, 2005, 438(7065): 197-200.
- [5] Novoselov K S, Fal'ko V I, Colombo L, *et al.* A roadmap for graphene [J]. *Nature*, 2012, 490(7419): 192-200.
- [6] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene [J]. *Nature Materials*, 2007, 6(3): 183-191.
- [7] Bonaccorso F, Sun Z, Hasan T, *et al.* Graphene photonics and optoelectronics [J]. *Nature Photonics*, 2010, 4(9): 611-622.
- [8] Geim A K. Graphene: status and prospects [J]. *Science*, 2009, 324(5934): 1530-1534.
- [9] Docherty C J, Johnston M B. Terahertz properties of graphene [J]. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 2012, 33(8): 797-815.
- [10] Zhou Y X, Xu X L, Fan H M, *et al.* Graphene: manipulate terahertz waves [M] // Yusoff R B M. *Graphene Optoelectronics*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014: 209-234.
- [11] Sensale-Rodriguez B, Yan R S, Kelly M M, *et al.* Broadband graphene terahertz modulators enabled by intraband transitions [J]. *Nature Communications*, 2012, 3: 780.
- [12] Buron J D, Petersen D H, Bøggild P, *et al.* Graphene conductance uniformity mapping [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(10): 5074-5081.
- [13] Zhou Y X, Xu X L, Hu F R, *et al.* Graphene as broadband terahertz antireflection coating [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(5): 051106.
- [14] Zhou Y X, Xu X L, Fan H M, *et al.* Tunable magnetoplasmons for efficient terahertz modulator and isolator by gated monolayer graphene [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(14): 5084-5090.
- [15] Weis P, Garcia-Pomar J L, Höh M, *et al.* Spectrally wide-band terahertz wave modulator based on optically tuned graphene [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(10): 9118-9124.
- [16] Ju L, Geng B S, Horng J, *et al.* Graphene plasmonics for tunable terahertz metamaterials [J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(10): 630-634.
- [17] Li J Y, Zhou Y X, Quan B G, *et al.* Graphene-metamaterial hybridization for enhanced terahertz response [J]. *Carbon*, 2014, 78: 102-112.
- [18] Maysonnave J, Huppert S, Wang F, *et al.* Terahertz generation by dynamical photon drag effect in graphene excited by femtosecond optical pulses [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(10): 5797-

- 5802.
- [19] Yao Z H, Zhu L P, Huang Y Y, *et al.* Interface properties probed by active THz surface emission in graphene/SiO₂/Si heterostructures [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(41): 35599-35606.
- [20] Gusynin P, Sharapov G, Carbotte P. Magneto-optical conductivity in graphene [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2007, 19(2): 026222.
- [21] Falkovsky A. Optical properties of graphene [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2008, 129: 012004.
- [22] Hanson G W. Dyadic Green's functions and guided surface waves for a surface conductivity model of graphene [J]. Journal of Applied Physics, 2008, 103(6): 064302.
- [23] Horng J, Chen C F, Geng B S, *et al.* Drude conductivity of Dirac fermions in graphene [J]. Physical Review B, 2011, 83(16): 165113.
- [24] Maeng I, Lim S, Chae S J, *et al.* Gate-controlled nonlinear conductivity of Dirac fermion in graphene field-effect transistors measured by terahertz time-domain spectroscopy [J]. Nano Letters, 2012, 12(2): 551-555.
- [25] Fu M X, Wang X K, Wang S, *et al.* Efficient terahertz modulator based on photoexcited graphene [J]. Optical Materials, 2017, 66: 381-385.
- [26] Zhou Y X, Xu X L, Fan H M, *et al.* Tunable magneto-optical Kerr effect in gated monolayer graphene in terahertz region [J]. Journal of the Physical Society of Japan, 2013, 82(7): 074717.
- [27] Qi M, Zhou Y X, Hu F R, *et al.* Improving terahertz sheet conductivity of graphene films synthesized by atmospheric pressure chemical vapor deposition with acetylene [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(27): 15054-15060.
- [28] Zhou Y X, E Y W, Zhu L P, *et al.* Terahertz wave reflection impedance matching properties of graphene layers at oblique incidence [J]. Carbon, 2016, 96: 1129-1137.
- [29] Sensale-Rodriguez B, Yan R S, Zhu M D, *et al.* Efficient terahertz electro-absorption modulation employing graphene plasmonic structures [J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(26): 261115.
- [30] Tomaino J L, Jameson A D, Kevek J W, *et al.* Terahertz imaging and spectroscopy of large-area single-layer graphene [J]. Optics Express, 2011, 19(1): 141-146.
- [31] Li X, Cai W, An J, *et al.* Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils [J]. Science, 2009, 324(5932): 1312-1314.
- [32] Sukang B E, Kim H, Lee Y, *et al.* Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes [J]. Nature Nanotechnology, 2010, 5(8): 574-578.
- [33] Paul M J, Tomaino J L, Kevek J W, *et al.* Terahertz imaging of inhomogeneous electrostatics in single-layer graphene embedded in dielectrics [J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(9): 091109.
- [34] Qi M, Ren Z Y, Jiao Y, *et al.* Hydrogen kinetics on scalable graphene growth by atmospheric pressure chemical vapor deposition with acetylene [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(27): 14348-14353.
- [35] Wang H, Zhou Y X, Qi M, *et al.* Direct growth of graphene on fused quartz by atmospheric pressure chemical vapor deposition with acetylene [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(4): 2370-2377.
- [36] Kasry A, Kuroda M A, Martyna G J, *et al.* Chemical doping of large-area stacked graphene films for use as transparent, conducting electrodes [J]. ACS Nano, 2010, 4(7): 3839-3844.
- [37] Zhou Y X, Zheng X L, Xu X L, *et al.* Study on the terahertz conductivity of stacked multilayer graphene [J]. China Sciencepaper, 2014, 9(6): 673-676. 周译玄, 郑新亮, 徐新龙, 等. 堆叠多层石墨烯的太赫兹电导研究 [J]. 中国科技论文, 2014, 9(6): 673-676.
- [38] Li J Y, Ren Z Y, Zhou Y X, *et al.* Scalable synthesis of pyrrolic N-doped graphene by atmospheric pressure chemical vapor deposition and its terahertz response [J]. Carbon, 2013, 62: 330-336.
- [39] Wang H B, Maiyalagan T, Wang X. Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: synthesis, characterization, and its potential applications [J]. ACS Catalysis, 2012, 2(5): 781-794.
- [40] Zhou Y X, E Y W, Ren Z Y, *et al.* Solution-processable reduced graphene oxide films as broadband terahertz wave impedance matching layers [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3(11): 2548-2556.
- [41] Wei Z, Wang D, Kim S, *et al.* Nanoscale tunable reduction of graphene oxide for graphene electronics [J]. Science, 2010, 328(5984): 1373-1376.
- [42] Jnawali G, Rao Y, Yan H G, *et al.* Observation of a transient decrease in terahertz conductivity of single-layer graphene induced by ultrafast optical

- excitation[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(2): 524-530.
- [43] Tielrooij K J, Song J C W, Jensen S A, *et al.* Photoexcitation cascade and multiple hot-carrier generation in graphene[J]. *Nature Physics*, 2013, 9(4): 248-252.
- [44] Frenzel A, Lui C, Shin Y, *et al.* Semiconducting-to-metallic photoconductivity crossover and temperature-dependent Drude weight in graphene[J]. *Physical Review Letters*, 2014, 113(5): 056602.
- [45] Mihnev M T, Kadi F, Divin C J, *et al.* Microscopic origins of the terahertz carrier relaxation and cooling dynamics in graphene[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 11617.
- [46] Brida D, Tomadin A, Manzoni C, *et al.* Ultrafast collinear scattering and carrier multiplication in graphene[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1987.
- [47] Li T, Luo L, Hupalo M, *et al.* Femtosecond population inversion and stimulated emission of dense Dirac fermions in graphene[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108(16): 167401.
- [48] Plötzing T, Winzer T, Malic E, *et al.* Experimental verification of carrier multiplication in graphene[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(9): 5371-5375.
- [49] Kar S, Mohapatra D R, Freysz E, *et al.* Tuning photoinduced terahertz conductivity in monolayer graphene: optical-pump terahertz-probe spectroscopy[J]. *Physical Review B*, 2014, 90(16): 165420.
- [50] Docherty C J, Lin C T, Joyce H J, *et al.* Extreme sensitivity of graphene photoconductivity to environmental gases[J]. *Nature Communications*, 2012, 3: 1228.
- [51] Hafez H A, Al-Naib I, Dignam M M, *et al.* Nonlinear terahertz field-induced carrier dynamics in photoexcited epitaxial monolayer graphene[J]. *Physical Review B*, 2015, 91(3): 035422.
- [52] Mics Z, Tielrooij K J, Parvez K, *et al.* Thermodynamic picture of ultrafast charge transport in graphene[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7655.
- [53] Mittendorff M, Winzer T, Malic E, *et al.* Anisotropy of excitation and relaxation of photogenerated charge carriers in graphene[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(3): 1504-1507.
- [54] Breusing M, Kuehn S, Winzer T, *et al.* Ultrafast nonequilibrium carrier dynamics in a single graphene layer[J]. *Physical Review B*, 2011, 83(15): 153410.
- [55] Graham M W, Shi S F, Wang Z H, *et al.* Transient absorption and photocurrent microscopy show that hot electron supercollisions describe the rate-limiting relaxation step in graphene[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(11): 5497-5502.
- [56] Song J C W, Reizer M Y, Levitov L S. Disorder-assisted electron-phonon scattering and cooling pathways in graphene[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 109(10): 106602.
- [57] Tomadin A, Hornett S M, Wang H I, *et al.* The ultrafast dynamics and conductivity of photoexcited graphene at different Fermi energies[J]. *Science Advances*, 2018, 4(5): eaar5313.
- [58] Zhang Y P, Zhang X, Liu L Y, *et al.* Theoretical research of terahertz negative dynamic conductivity in optically pumped graphene[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2012, 39(1): 0111002.
张玉萍, 张晓, 刘陵玉, 等. 光抽运石墨烯太赫兹负动态电导率的理论研究[J]. *中国激光*, 2012, 39(1): 0111002.
- [59] Kar S, Nguyen V L, Mohapatra D R, *et al.* Ultrafast spectral photoresponse of bilayer graphene: optical pump-terahertz probe spectroscopy[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(2): 1785-1792.
- [60] Winnerl S, Orlita M, Plochocka P, *et al.* Carrier relaxation in epitaxial graphene photoexcited near the Dirac point[J]. *Physical Review Letters*, 2011, 107(23): 237401.
- [61] Ryzhii V, Ryzhii M, Satou A, *et al.* Feasibility of terahertz lasing in optically pumped epitaxial multiple graphene layer structures[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106(8): 084507.
- [62] Boubanga-Tombet S, Chan S, Watanabe T, *et al.* Ultrafast carrier dynamics and terahertz emission in optically pumped graphene at room temperature[J]. *Physical Review B*, 2012, 85(3): 035443.
- [63] Ryzhii V, Dubinov A A, Otsuji T, *et al.* Double-graphene-layer terahertz laser: concept, characteristics, and comparison[J]. *Optics Express*, 2013, 21(25): 31567-31577.
- [64] Obraztsov P A, Kanda N, Konishi K, *et al.* Photon-drag-induced terahertz emission from graphene[J]. *Physical Review B*, 2014, 90(24): 241416.
- [65] Zhu L, Huang Y, Yao Z, *et al.* Enhanced polarization-sensitive terahertz emission from vertically grown graphene by a dynamical photon drag effect[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(29): 10301-10311.

- [66] Wang H, Zhou Y X, Yao Z H, *et al.* Terahertz generation from reduced graphene oxide [J]. *Carbon*, 2018, 134: 439-447.
- [67] Chen X Y, Tian Z. Recent progress in terahertz dynamic modulation based on graphene[J]. *Chinese Optics*, 2017, 10(1): 86-97.
陈颢宇, 田震. 石墨烯太赫兹波动态调制的研究进展[J]. *中国光学*, 2017, 10(1): 86-97.
- [68] Sensale-Rodriguez B, Yan R S, Rafique S, *et al.* Extraordinary control of terahertz beam reflectance in graphene electro-absorption modulators[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(9): 4518-4522.
- [69] Sensale-Rodriguez B, Rafique S, Yan R S, *et al.* Terahertz imaging employing graphene modulator arrays[J]. *Optics Express*, 2013, 21(2): 2324-2330.
- [70] Mao Q, Wen Q Y, Tian W, *et al.* High-speed and broadband terahertz wave modulators based on large-area graphene field-effect transistors [J]. *Optics Letters*, 2014, 39(19): 5649-5652.
- [71] Wu Y, La-O-vorakiat C, Qiu X P, *et al.* Graphene terahertz modulators by ionic liquid gating [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(11): 1874-1879.
- [72] Kakenov N, Takan T, Ozkan V A, *et al.* Graphene-enabled electrically controlled terahertz spatial light modulators[J]. *Optics Letters*, 2015, 40(9): 1984-1987.
- [73] Shi F H, Chen Y H, Han P, *et al.* Broadband, spectrally flat, graphene-based terahertz modulators [J]. *Small*, 2015, 11(45): 6044-6050.
- [74] Wen Q Y, Tian W, Mao Q, *et al.* Graphene based all-optical spatial terahertz modulator[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 7409.
- [75] Du W Y, Zhou Y X, Yao Z H, *et al.* Active broadband terahertz wave impedance matching based on optically doped graphene-silicon heterojunction [J]. *Nanotechnology*, 2019, 30(19): 195705.
- [76] Qi M, Zhou Y X, Huang Y Y, *et al.* Interface-induced terahertz persistent photoconductance in rGO-gelatin flexible films[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(2): 637-646.
- [77] Li Q, Tian Z, Zhang X Q, *et al.* Active graphene-silicon hybrid diode for terahertz waves[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7082.
- [78] Crassee I, Levallois J, Walter A L, *et al.* Giant Faraday rotation in single- and multilayer graphene [J]. *Nature Physics*, 2011, 7(1): 48-51.
- [79] Crassee I, Orlita M, Potemski M, *et al.* Intrinsic terahertz plasmons and magnetoplasmons in large scale monolayer graphene[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(5): 2470-2474.
- [80] Poumirol J M, Liu P Q, Slipchenko T M, *et al.* Electrically controlled terahertz magneto-optical phenomena in continuous and patterned graphene [J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 14626.
- [81] Pan X C, Yao Z H, Xu X L, *et al.* Fabrication, design and application of THz metamaterials [J]. *Chinese Optics*, 2013, 6(3): 283-296.
潘学聪, 姚泽瀚, 徐新龙, 等. 太赫兹波段超材料的制作、设计及应用[J]. *中国光学*, 2013, 6(3): 283-296.
- [82] Yan R S, Sensale-Rodriguez B, Liu L, *et al.* A new class of electrically tunable metamaterial terahertz modulators [J]. *Optics Express*, 2012, 20(27): 28664-28671.
- [83] Lee S H, Choi M, Kim T T, *et al.* Switching terahertz waves with gate-controlled active graphene metamaterials[J]. *Nature Materials*, 2012, 11(11): 936-941.
- [84] Lee S H, Choi J, Kim H D, *et al.* Ultrafast refractive index control of a terahertz graphene metamaterial [J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 2135.
- [85] Valmorra F, Scalari G, Maissen C, *et al.* Low-bias active control of terahertz waves by coupling large-area CVD graphene to a terahertz metamaterial[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(7): 3193-3198.
- [86] Gao W L, Shu J, Reichel K, *et al.* High-contrast terahertz wave modulation by gated graphene enhanced by extraordinary transmission through ring apertures[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(3): 1242-1248.
- [87] Degl'Innocenti R, Jessop D S, Shah Y D, *et al.* Low-bias terahertz amplitude modulator based on split-ring resonators and graphene[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(3): 2548-2554.
- [88] Shi S F, Zeng B, Han H L, *et al.* Optimizing broadband terahertz modulation with hybrid graphene/metasurface structures[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(1): 372-377.
- [89] Liang G Z, Hu X N, Yu X C, *et al.* Integrated terahertz graphene modulator with 100% modulation depth [J]. *ACS Photonics*, 2015, 2(11): 1559-1566.
- [90] Park H R, Namgung S, Chen X S, *et al.* Perfect extinction of terahertz waves in monolayer graphene over 2-nm-wide metallic apertures [J]. *Advanced Optical Materials*, 2015, 3(5): 667-673.
- [91] Miao Z Q, Wu Q, Li X, *et al.* Widely tunable terahertz phase modulation with gate-controlled graphene metasurfaces [J]. *Physical Review X*, 2015, 5(4): 041027.

- [92] Xiao S Y, Wang T, Liu T T, *et al.* Active modulation of electromagnetically induced transparency analogue in terahertz hybrid metal-graphene metamaterials [J]. *Carbon*, 2018, 126: 271-278.
- [93] Kindness S J, Almond N W, Wei B B, *et al.* Active control of electromagnetically induced transparency in a terahertz metamaterial array with graphene for continuous resonance frequency tuning [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6 (21): 1800570.
- [94] Yan H G, Li X S, Chandra B, *et al.* Tunable infrared plasmonic devices using graphene/insulator stacks [J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7 (5): 330-334.
- [95] Shen N H, Tassin P, Koschny T, *et al.* Comparison of gold- and graphene-based resonant nanostructures for terahertz metamaterials and an ultrathin graphene-based modulator [J]. *Physical Review B*, 2014, 90(11): 115437.
- [96] Su Z X, Yin J B, Zhao X P. Terahertz dual-band metamaterial absorber based on graphene/MgF₂ multilayer structures [J]. *Optics Express*, 2015, 23 (2): 1679-1690.
- [97] Fan Y C, Shen N H, Koschny T, *et al.* Tunable terahertz meta-surface with graphene cut-wires [J]. *ACS Photonics*, 2015, 2(1): 151-156.
- [98] Cao J G, Zhou Y X. Polarization modulation of terahertz wave by graphene metamaterial with grating structure [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(9): 092501.
曹建国, 周译玄. 栅状结构石墨烯超材料的大赫兹波偏振调制 [J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55 (9): 092501.
- [99] Tassin P, Koschny T, Kafesaki M, *et al.* A comparison of graphene, superconductors and metals as conductors for metamaterials and plasmonics [J]. *Nature Photonics*, 2012, 6(4): 259-264.
- [100] Liu P Q, Luxmoore I J, Mikhailov S A, *et al.* Highly tunable hybrid metamaterials employing split-ring resonators strongly coupled to graphene surface plasmons [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8969.
- [101] Huang Y Y, Yao Z H, Hu F R, *et al.* Manipulating magnetoinductive coupling with graphene-based plasmonic metamaterials in THz region [J]. *Plasmonics*, 2016, 11(4): 963-970.
- [102] Yao Z H, Huang Y Y, Wang Q, *et al.* Tunable surface-plasmon-polariton-like modes based on graphene metamaterials in terahertz region [J]. *Computational Materials Science*, 2016, 117: 544-548.
- [103] Huang Y Y, Yao Z H, Hu F R, *et al.* Tunable circular polarization conversion and asymmetric transmission of planar chiral graphene-metamaterial in terahertz region [J]. *Carbon*, 2017, 119: 305-313.
- [104] Xu X L, Huang Y Y, Yao Z H, *et al.* The design, electromagnetic properties and applications of chiral metamaterials [J]. *Journal of Northwest University (Natural Science Edition)*, 2016, 46(1): 1-12.
徐新龙, 黄媛媛, 姚泽瀚, 等. 手性超材料的设计、电磁特性及应用 [J]. *西北大学学报(自然科学版)*, 2016, 46(1): 1-12.
- [105] Thoman A, Kern A, Helm H, *et al.* Nanostructured gold films as broadband terahertz antireflection coatings [J]. *Physical Review B*, 2008, 77(19): 195405.
- [106] Pham P H Q, Zhang W D, Quach N V, *et al.* Broadband impedance match to two-dimensional materials in the terahertz domain [J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 2233.
- [107] Otsuji T, Tombet S B, Satou A, *et al.* Terahertz-wave generation using graphene: toward new types of terahertz lasers [J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2013, 19 (1): 8400209.
- [108] Karasawa H, Komori T, Watanabe T, *et al.* Observation of amplified stimulated terahertz emission from optically pumped heteroepitaxial graphene-on-silicon materials [J]. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 2011, 32(5): 655-665.
- [109] Ryzhii V, Ryzhii M, Mitin V, *et al.* Toward the creation of terahertz graphene injection laser [J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 110(9): 094503.
- [110] Ryzhii V, Dubinov A A, Otsuji T, *et al.* Terahertz lasers based on optically pumped multiple graphene structures with slot-line and dielectric waveguides [J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 107(5): 054505.
- [111] Ryzhii V, Dubinov A A, Aleshkin V Y, *et al.* Injection terahertz laser using the resonant inter-layer radiative transitions in double-graphene-layer structure [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103 (16): 163507.
- [112] Popov V V, Polischuk O V, Davoyan A R, *et al.* Plasmonic terahertz lasing in an array of graphene nanocavities [J]. *Physical Review B*, 2012, 86(19): 195437.
- [113] Watanabe T, Fukushima T, Yabe Y, *et al.* The

gain enhancement effect of surface plasmon polaritons on terahertz stimulated emission in optically pumped monolayer graphene [J]. *New Journal of Physics*, 2013, 15(7): 075003.

[114] Bahk Y M, Ramakrishnan G, Choi J, *et al.* Plasmon enhanced terahertz emission from single layer graphene [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(9): 9089-9096.