

激光与光电子学进展

基于激光诱导石墨烯的太赫兹超材料滤波器

张绪¹, 宋瑞琦¹, 宗顾卫¹, 吴双悦¹, 王磊^{1,2,3*}¹南京邮电大学电子与光学工程学院, 柔性电子(未来技术)学院, 江苏 南京 210023;²东南大学毫米波国家重点实验室, 江苏 南京 210096;³南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 江苏 南京 210093

摘要 设计并制备了一种基于激光诱导石墨烯(LIG)的太赫兹超材料滤波器。首先,研究了不同激光加工参数下生成LIG的电学特性,然后通过太赫兹时域光谱仪测得滤波器的透射性能。当结构单元周期为500 μm时,滤波器在0.55 THz处的透射率为74.2%。通过改变滤波器的结构周期,中心频率可增至0.65 THz。该滤波器同时具有振幅偏振相关特性,随着入射太赫兹波偏振方向与x轴夹角 θ 的增加,其透射率逐渐降低。LIG法制备简单、成本低廉,有望用于制备各种太赫兹超材料器件,在太赫兹传感、探测和通信等领域有着一定的应用前景。

关键词 太赫兹; 超材料; 滤波器; 激光诱导石墨烯

中图分类号 O433.4

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP223227

Terahertz Metamaterial Filter Based on Laser-Induced Graphene

Zhang Xu¹, Song Ruiqi¹, Zong Guwei¹, Wu Shuangyue¹, Wang Lei^{1,2,3*}¹College of Electronic and Optical Engineering & College of Flexible Electronics (Future Technology), Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, Jiangsu, China;²State Key Laboratory of Millimeter Waves, Southeast University, Nanjing 210096, Jiangsu, China;³National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, Jiangsu, China

Abstract In this study, a terahertz metamaterial filter based on laser-induced graphene (LIG) is proposed. The electrical properties of the LIG under different laser parameters are investigated, and the transmission performance of the filter is measured using terahertz time-domain spectroscopy. The transmittance of the filter is 74.2% at 0.55 THz when the period of the filter unit is 500 μm. By changing the period of the filter, the center frequency can be increased to 0.65 THz. Furthermore, the characteristic of the filter amplitude is polarization-dependent. As the angle θ between the polarization direction of the incident terahertz waves and the x -axis increases, the transmittance of the filter decreases gradually. This simple and low-cost LIG method is expected to be used to prepare various terahertz metamaterial devices, which can be applied in many fields such as terahertz sensing, detection, and communication.

Key words terahertz; metamaterial; filter; laser-induced graphene

1 引言

太赫兹波是指频率在0.1~10 THz之间的电磁波,由于其具有通信容量大、光子能量低和穿透性好等特性,近些年来被广泛应用于高速通信、生物传感、无损探测等领域^[1-4]。但目前尚无特别有效的材料来操控太赫兹波,一定程度上制约了太赫兹技术的发展。超材料^[5-7]是一种新型人工复合材料,通过设计亚波长

微结构,理论上可以任意设计电磁参数,从而有效调控电磁波。近年来,基于太赫兹超材料的滤波器^[8-10]、吸收器^[11-12]以及透镜^[13]等器件被纷纷提出,其中滤波器被广泛应用于成像^[14-15]、传感^[16-17]等领域而引起了众多学者的关注。2014年, Yang等^[18]提出了基于石墨烯的可调太赫兹超材料滤波器,通过调节石墨烯的电导率实现滤波器的调频。2016年, Shin等^[19]提出了基于VO₂薄膜的电控太赫兹超材料滤波器,该滤波器通过

收稿日期: 2022-12-01; 修回日期: 2022-12-07; 录用日期: 2022-12-19; 网络首发日期: 2023-01-05

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK20211277)、固体微结构物理国家重点实验室开放课题(M35039)、毫米波国家重点实验室开放课题(K202226)

通信作者: *wangl@njupt.edu.cn

控制电压来调节滤波器的透射率。太赫兹超材料滤波器在高速无线通信、传感领域有着一定的应用前景。但目前大部分太赫兹超材料滤波器方案^[10,18-19]存在着制作成本高、加工工艺繁琐等缺陷。

2014年,激光诱导石墨烯(LIG)技术^[20]被首次报道,该方案通过激光直接烧蚀聚酰亚胺(PI)薄膜,可在其表面直接生成三维多孔石墨烯。相比于传统的化学气相沉积法和机械剥离法^[21-22]制备石墨烯,这是一种环境友好、成本低廉、可大面积生产图案化石墨烯的方法。通过计算机软件,控制激光生成图案化的石墨烯而无需掩模板,近年来,LIG法被广泛应用于超级电容^[23-24]、传感^[25-26]以及柔性电子^[27-28]等多种领域。2020年,Wang等^[29]第一次将LIG技术应用于太赫兹领域,使用波长为450 nm的紫外激光器,制作了太赫兹光栅和菲涅耳波带片。Zhang等^[30]使用波长为10.6 μm 的CO₂激光器,基于LIG制作了一种超薄柔性太赫兹带阻滤波器,该方案中滤波器透射率不随器件弯折角度改变,具有良好的稳定性。Lan等^[31]也基于LIG技术制造了一种太赫兹宽带吸收器,该方案中对PI重复3次激光诱导,生成了质量较好的石墨烯,实现了良好的太赫兹宽带吸收特性。综上,LIG技术在太赫兹超材料加工领域有着良好的应用前景。目前,基于LIG技术制作的太赫兹超材料带通滤波器还未见报道。

本文基于LIG技术,设计并制备了一种太赫兹超

材料滤波器。首先,研究了不同的激光参数下,生成LIG电导率的变化规律。其次,通过改变滤波器的周期尺寸 U 来调节滤波器的中心频率。当中心频率为0.55 THz和0.65 THz时,滤波器的透射率分别为74.2%和62.1%。最后,该滤波器具有振幅偏振相关性,改变入射太赫兹线偏振方向与 x 轴夹角 θ 可以调控太赫兹波的透射率。

2 样品制备

太赫兹超材料滤波器的制作过程如图1(a)所示,所用激光器是波长为10.6 μm 的CO₂激光器,其在焦点处的激光光斑直径约为50 μm 。该激光器的功率从0.01~30 W内连续可调,扫描速度在1~1000 mm/s内可调,实验使用的PI薄膜厚度为50 μm 。用计算机软件控制激光器可在PI表面加工出任意形状图案,采用先横向烧蚀再纵向烧蚀的方法加工如图1(a)所示,其中横向和纵向的周期均为 U ,网格栅条宽度 w 和厚度 h 与激光参数有关。制作超材料滤波器的激光器功率和扫描速度分别设置为2.1 W和40 mm/s,LIG的拉曼光谱如图1(b)所示,LIG材料有3个特征峰分别为1350 cm^{-1} (D),1580 cm^{-1} (G)、2700 cm^{-1} (2D)。一般来说,D峰是石墨烯的无序振动峰,表征石墨烯的结构缺陷;G峰是石墨烯的特征峰,由sp²碳原子面内振动引起。用 I_D/I_G 来表征碳基材料的石墨化程度,比值越低

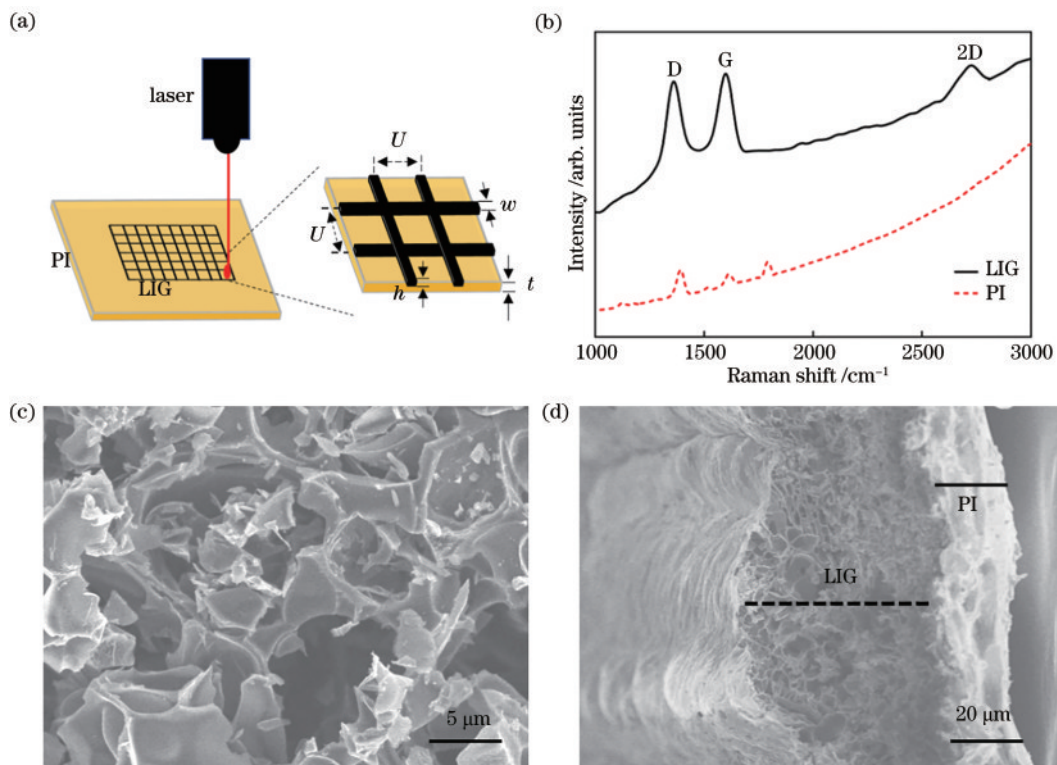


图1 LIG制备与表征。(a) LIG加工示意图;(b) LIG与PI的拉曼光谱图;(c) LIG表面扫描电子显微镜图;
(d) LIG截面扫描电子显微镜图

Fig. 1 Fabrication and characterization of LIG. (a) Schematic of LIG fabrication; (b) Raman spectrograms of LIG and PI; (c) SEM image of the fabricated LIG; (d) cross-sectional SEM image of the fabricated LIG

结晶度越大,石墨化越大,用 I_G/I_{2D} 来判断石墨烯层数。LIG 表面扫描电子显微镜,如图 1(c)所示,由图 1(c)可知,LIG 内部呈多孔结构,这是激光的高温高压使 PI 内部的非碳原子如 H、N 等从 PI 膜内部以 N_2 和 H_2 等气体形式溢出形成的。通过对比 PI 的拉曼光谱以及扫描电子显微镜图证实使用 LIG 技术生成了三维多孔石墨烯^[20]。LIG 的截面扫描电子显微镜如图 1(d)所示,大部分的 PI 膜被诱导形成了 LIG,其中生成的 LIG 最大厚度约为 $60\ \mu\text{m}$,剩余 PI 的厚度约为 $20\ \mu\text{m}$,同时激光扫描中心位置的 LIG 厚度最大。

3 结果与讨论

3.1 激光参数对 LIG 电导率的影响

LIG 的电导率会影响太赫兹波的传输,首先研究了不同的激光功率以及扫描速度下生成 LIG 的电导率,采用四探针法进行测量。如图 2(a)所示,当扫描速度为 30、40 mm/s 时,电导率随着激光功率的增大,先增大后减小。表明随着功率的增加,聚焦在 PI 上的能量在不断增大,使 PI 的碳化程度不断加强,从而 LIG 电导率随之增加;当能量进一步增加时,会破坏生成的 LIG,反而使电导率逐渐降低。当扫描速度为 50、60、70 mm/s 时,电导率随着激光功率的增大而单调递增。当激光功率低于 1.2 W 时,电导率为 0 S/m,这是

激光能量太低,PI 未碳化导致的。当激光功率超过 3 W 时,当扫描速度为 30~70 mm/s 时,激光功率都过高,会导致器件表面破坏严重而不能使用。如图 2(b)所示,当功率低于 1.8 W 时,电导率随着扫描速度的增加而降低。激光扫描速度增加,单位时间内作用于 PI 同一位置的激光脉冲次数减少,聚焦在 PI 上的激光能量较低,从而引起 LIG 碳化不完全。当功率高于 2.1 W 时,电导率随着扫描速度的增加,先增大后减小。其中,当扫描速度从 30 mm/s 增加到 40 mm/s 时,作用在 PI 表面的激光能量逐渐降低,LIG 内部结构被破坏程度减少。而当扫描速度为 40~70 mm/s 时,作用在 PI 表面激光能量进一步降低,导致 PI 碳化程度减弱,因此 LIG 电导率先增大后减小。综上,可采用激光能量密度 Φ 来衡量作用在 PI 表面的激光能量^[29]:

$$\Phi = \frac{P}{V \times d}, \quad (1)$$

式中: P 为激光功率; V 为激光扫描速度; d 为激光光斑直径。随着激光能量密度的增加,LIG 电导率随 PI 碳化程度逐渐加强;当超过某一阈值时,随着激光能量密度增加 LIG 内部被破坏程度增强,导致 LIG 电导率逐渐降低。与激光器高功率、高扫描速度生成的 LIG 相比,低功率、低扫描速度的加工过程更加稳定。由上述实验可得,当功率为 2.1 W、扫描速度为 40 mm/s 时,生成的 LIG 电导率特性较为优异。

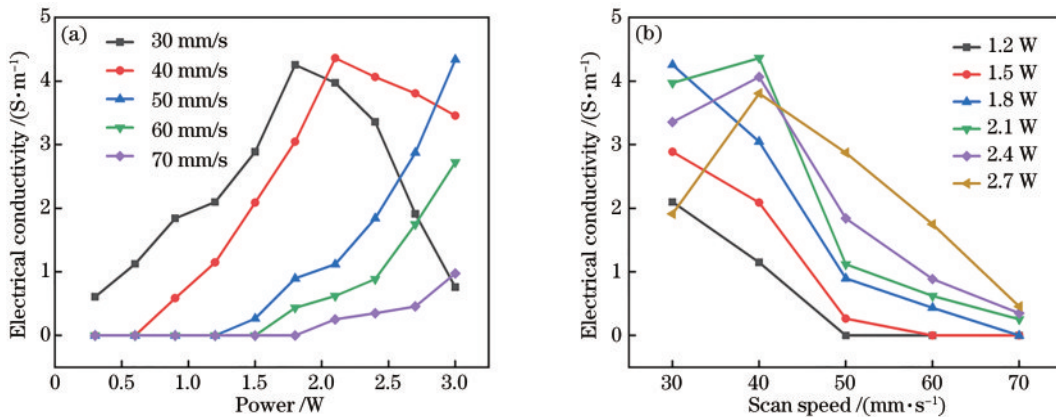


图2 激光加工参数与LIG电导率的关系。(a)激光功率对LIG电导率的影响;(b)扫描速度对LIG电导率的影响

Fig. 2 Relationship between laser processing parameters and LIG conductivity. (a) Laser-power-dependent electrical conductivity of the LIG at different laser scanning speeds; (b) laser-scanning-speed-dependent electrical conductivity of the LIG at different laser powers

3.2 周期 U 对太赫兹 LIG 超材料滤波器的影响

使用太赫兹时域光谱系统 (THz-TDS, TAS7400 SP; Advantest Corporation) 测量太赫兹 LIG 超材料滤波器的透射性能,器件结构示意图如图 3(a)所示,其中,太赫兹波的线偏振方向沿 x 轴方向,传播方向沿 z 轴方向。使用厚度为 $50\ \mu\text{m}$ 的 PI 作为基底,激光器的功率和扫描速度分别设置为 2.1 W 和 40 mm/s。通过仿真和实验研究了周期 U 对滤波器性能的影响,分别研究了 $U=300$ 、 400 、 $500\ \mu\text{m}$ 3 种情况。采用商用电磁

仿真软件 CST Microwave Studio 2019 进行模拟,其中 PI 膜为损耗介质,介电常数 $\epsilon = 3.23$,损耗角正切值 $\tan \delta = 0.0334$ 。LIG 是一种低损耗金属材料,电导率为 5 S/m,厚度 h 为 $60\ \mu\text{m}$ (可由上述扫描电子显微镜截面图得到)。滤波器的太赫兹透射性能如图 3(b)所示,当周期 $U=300\ \mu\text{m}$ 时,滤波器的透射率较低,这是结构尺寸较小导致大部分的太赫兹入射到 LIG 表面被吸收或反射。当 $U=400\ \mu\text{m}$ 时,滤波器的中心频率为 0.65 THz,其透射率为 62.1%。当 $U=500\ \mu\text{m}$ 时,滤

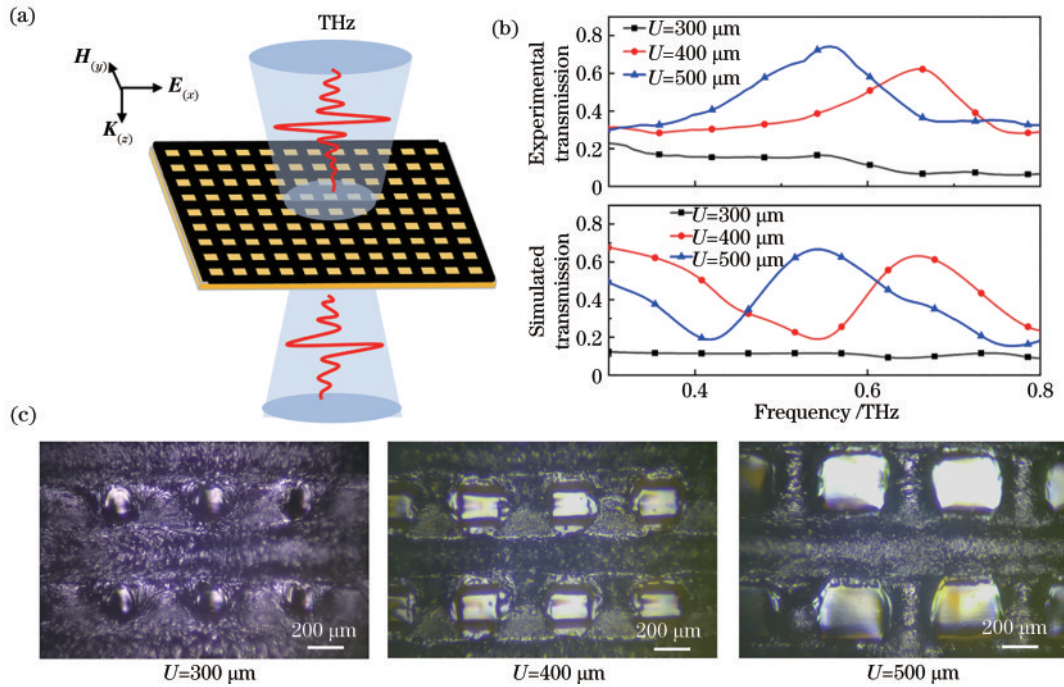


图3 太赫兹 LIG 超材料滤波器。(a)太赫兹 LIG 超材料滤波器结构示意图;(b)实验和仿真的太赫兹透射率($U=300, 400, 500 \mu\text{m}$); (c)对应的光学显微图

Fig. 3 Terahertz LIG metamaterial filter. (a) Schematic diagram of terahertz LIG metamaterial filter structure; (b) experimental and simulated terahertz transmission spectra at $U=300, 400$ and $500 \mu\text{m}$; (c) corresponding optical micrographs

波器的中心频率为 0.55 THz , 其透射率为 74.2% 。实验和仿真的太赫兹透射率基本吻合, 但存在着一定的误差。激光波长较长以及加工过程热扩散效应导致制作的器件分辨率较低。设计的尺寸与实际加工的滤波器有一定的区别, 如图 3(c) 所示, 在仿真过程中滤波器的尺寸均由实际测量得到。当 $U=400 \mu\text{m}$ 时, 滤波器的横向周期和纵向周期分别为 $480 \mu\text{m}$ 和 $560 \mu\text{m}$, 横向栅条的宽度和纵向栅条的宽度分别为 $260 \mu\text{m}$ 和 $120 \mu\text{m}$ 。LIG 法制作超材料器件简单方便, 仅通过改变周期尺寸即可调节太赫兹 LIG 超材料滤波器的中心频率。

3.3 太赫兹 LIG 超材料滤波器的偏振特性

上述基于 LIG 技术制备的太赫兹超材料滤波器, 其横向栅条的宽度比纵向的宽度大, 具有一定的不对称性。其中, 当超材料周期为 $500 \mu\text{m}$ 时, 滤波器的透射率最大, 选择该尺寸的超材料滤波器进一步研究其偏振特性。首先, 定义入射太赫兹线偏振方向与 x 轴的夹角为 θ , 传播方向沿 z 轴。随后研究了不同 θ 时滤波器的透射性能, 如图 4(a)、图 4(b) 所示, 实验和仿真研究表明, 在 0.55 THz 处滤波器有着良好的滤波特性, 且滤波器透射率随着 θ 从 $0^\circ \sim 90^\circ$ 逐渐增加而单调递减, 滤波器的中心频率并未改变。在 0.55 THz 处滤波器透射率与 θ 的关系如图 4(c) 所示, 通过调节 θ 来控制滤波器的透射率。为进一步研究滤波器振幅偏振相关, 用仿真软件研究超材料滤波器在 0.55 THz 处的表

面电场分布情况。当 θ 不同时, 超材料滤波器表面的电场分布不同, 电场分布强度较高的区域随着 θ 逐渐变化, 太赫兹透射率的差异主要是滤波器结构引起的, 如图 4(d) 所示。在加工过程中, 激光先沿 x 轴加工, 再沿 y 轴加工, 由于激光的热扩散效应, 引起沿 x 轴方向栅条宽度变大, 使中间未加工的 PI 呈不规则的长方形。当 θ 逐渐增加时, 入射太赫兹波线偏振方向相应的滤波器栅条宽度逐渐增大。当 $\theta=90^\circ$ 时, 入射的太赫兹波大部分被吸收, 滤波器横向栅条表面电场最大; 当 $\theta=0^\circ$ 时, 滤波器的滤波特性主要是谐振引起的。而 θ 在 $0^\circ \sim 90^\circ$ 范围内, 滤波器对入射太赫兹波存在着部分吸收, 可以控制 θ 来调节太赫兹波的透射率, 即通过旋转样品来调整滤波器的透射率。

前期基于 LIG 技术分别制备了太赫兹超材料带阻滤波器和太赫兹超材料吸收器, 与之前的方案相比, 本文采用低扫描速度和低激光加工功率相结合的方法, 生成的 LIG 有着不同的材料特性。同时, 该带通滤波器通过控制超材料的单元周期尺寸, 调节滤波器的中心频率。该滤波器具有振幅偏振相关特性, 通过控制入射太赫兹波的线偏振方向与 x 轴的夹角 θ 调节滤波器的透射率。目前, CO_2 激光器的波长较长, 以及加工过程热效应难以控制等原因, 导致加工分辨率较低, 生成 LIG 的导电性不够高。未来可通过更换激光光源以及对生成的 LIG 进行金属纳米粒子修饰等手段^[32], 进一步提高 LIG 样品精度和电导率等性能。

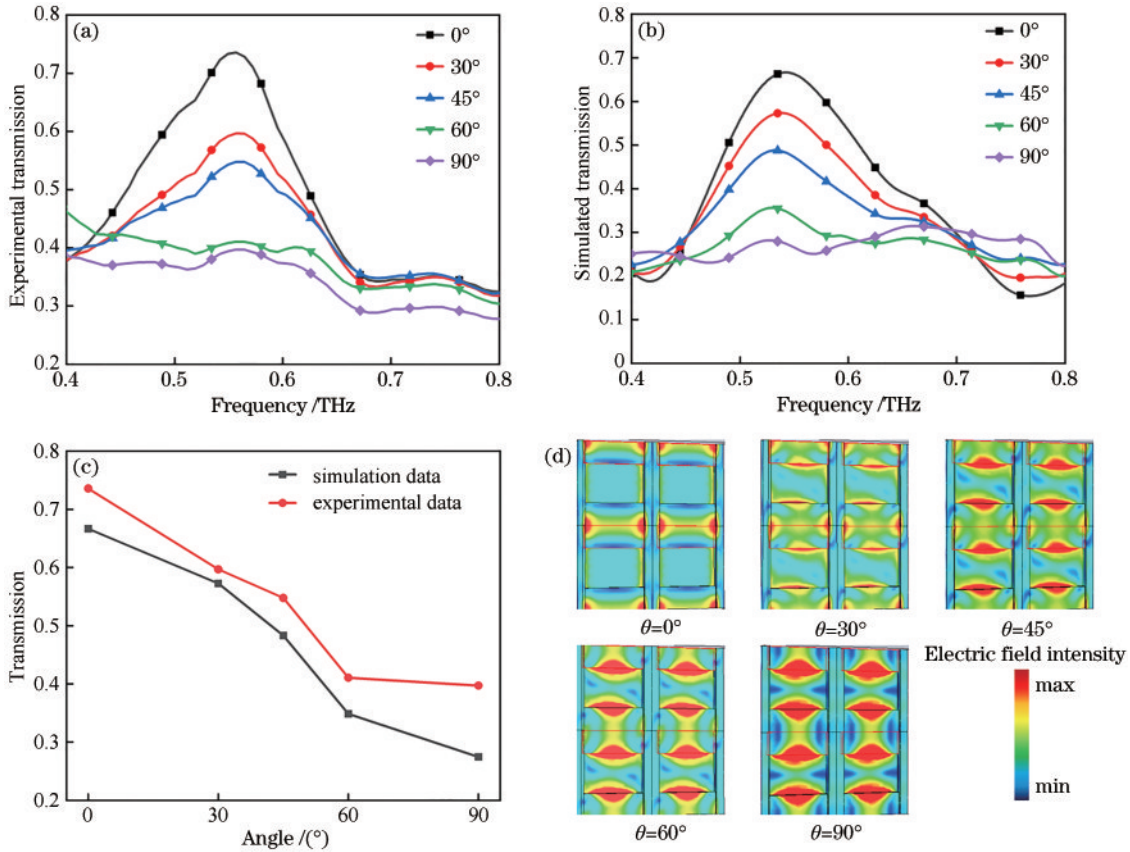


图 4 太赫兹 LIG 超材料滤波器的偏振特性。(a) 实验测试结果; (b) 仿真结果; (c) 在 0.55 THz 处、不同 θ 下滤波器的透射率; (d) 相应超材料滤波器表面的电场分布

Fig. 4 Polarization characteristics of terahertz LIG metamaterial filter. (a) Experimental results; (b) simulation results; (c) filter transmission spectra under different θ at 0.55 THz; (d) distribution of electric field on the surface of corresponding metamaterial filter

4 总 结

基于 LIG 技术,设计并制作了一种太赫兹超材料滤波器。首先,研究了不同激光功率和扫描速度下生成 LIG 的电导率特性。随后,研究了太赫兹超材料滤波器的透射特性,该滤波器在 0.55 THz 和 0.65 THz 的透射率分别为 74.2% 和 62.1%。最后,研究了中心频率为 0.55 THz 超材料滤波器的偏振特性, θ 从 0° 逐渐增加到 90° ,滤波器的透射率逐渐降低,实验和仿真吻合良好。基于 LIG 技术制作太赫兹超材料器件,是一种无掩模、低成本、高效率的方法。使用计算机软件控制可以生成具有任意图案化的 LIG,同时改变激光参数,也可以生成具有不同材料特性的 LIG。未来各种基于 LIG 技术的太赫兹超材料器件有望应用于太赫兹探测、传感以及通信等众多领域。

参 考 文 献

- [1] Tonouchi M. Cutting-edge terahertz technology[J]. Nature Photonics, 2007, 1(2): 97-105.
- [2] Federici J, Moeller L. Review of terahertz and subterahertz wireless communications[J]. Journal of Applied Physics, 2010, 107(11): 111101.
- [3] Akyildiz I F, Jornet J M, Han C. Terahertz band: next frontier for wireless communications[J]. Physical Communication, 2014, 12: 16-32.
- [4] Fan K, Suen J Y, Liu X, et al. All-dielectric metasurface absorbers for uncooled terahertz imaging[J]. Optica, 2017, 4(6): 601-604.
- [5] Castaldi G, Pacheco-Peña V, Moccia M, et al. Exploiting space-time duality in the synthesis of impedance transformers via temporal metamaterials[J]. Nanophotonics, 2021, 10(14): 3687-3699.
- [6] Wang X C, Asadchy V S, Fan S H, et al. Space-time metasurfaces for power combining of waves[J]. ACS Photonics, 2021, 8(10): 3034-3041.
- [7] Zhang J, Wei X Z, Rukhlenko I D, et al. Electrically tunable metasurface with independent frequency and amplitude modulations[J]. ACS Photonics, 2020, 7(1): 265-271.
- [8] Li X J, Yin J, Liu J J, et al. Resonant transparency of a planar anapole metamaterial at terahertz frequencies[J]. Photonics Research, 2021, 9(2): 125-130.
- [9] Liu J J, Hong Z. Mechanically tunable dual frequency THz metamaterial filter[J]. Optics Communications, 2018, 426: 598-601.
- [10] Pitchappa P, Kumar A, Singh R, et al. Electromechanically tunable frequency-agile metamaterial bandpass filters for terahertz waves[J]. Advanced Optical Materials, 2022, 10(2): 2101544.

- [11] Zheng C L, Li J, Liu L H, et al. Optically tunable terahertz metasurface absorber[J]. *Annalen Der Physik*, 2022, 534(5): 2200007.
- [12] Hu F R, Wang L, Quan B G, et al. Design of a polarization insensitive multiband terahertz metamaterial absorber[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2013, 46(19): 195103.
- [13] Yao W, Tang L L, Wang J, et al. Spectrally and spatially tunable terahertz metasurface lens based on graphene surface plasmons[J]. *IEEE Photonics Journal*, 2018, 10(4): 4800909.
- [14] Xu T, Wu Y K, Luo X G, et al. Plasmonic nanoresonators for high-resolution colour filtering and spectral imaging[J]. *Nature Communications*, 2010, 1: 59.
- [15] Stantchev R I, Sun B Q, Hornett S M, et al. Noninvasive, near-field terahertz imaging of hidden objects using a single-pixel detector[J]. *Science Advances*, 2016, 2(6): 1600190.
- [16] Wang Y, Cui Z J, Zhang X J, et al. Excitation of surface plasmon resonance on multiwalled carbon nanotube metasurfaces for pesticide sensors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(46): 52082-52088.
- [17] Lin S J, Xu X L, Hu F R, et al. Using antibody modified terahertz metamaterial biosensor to detect concentration of carcinoembryonic antigen[J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2021, 27(4): 1-7.
- [18] Yang K, Liu S C, Arezoomandan S, et al. Graphene-based tunable metamaterial terahertz filters[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(9): 093105.
- [19] Shin J H, Park K H, Ryu H C. Electrically controllable terahertz square-loop metamaterial based on VO₂ thin film [J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(19): 195202.
- [20] Lin J, Peng Z W, Liu Y Y, et al. Laser-induced porous graphene films from commercial polymers[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 5714.
- [21] Reina A, Jia X T, Ho J, et al. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(1): 30-35.
- [22] 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.
- [23] Peng Z W, Lin J, Ye R Q, et al. Flexible and stackable laser-induced graphene supercapacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(5): 3414-3419.
- [24] Song W X, Zhu J X, Gan B H, et al. Flexible, stretchable, and transparent planar microsupercapacitors based on 3D porous laser-induced graphene[J]. *Small*, 2018, 14(1): 1702249.
- [25] Barber R, Cameron S, Devine A, et al. Laser induced graphene sensors for assessing pH: application to wound management[J]. *Electrochemistry Communications*, 2021, 123: 106914.
- [26] Wang W T, Lu L S, Li Z H, et al. Fingerprint-inspired strain sensor with balanced sensitivity and strain range using laser-induced graphene[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(1): 1315-1325.
- [27] Tao L Q, Tian H, Liu Y, et al. An intelligent artificial throat with sound-sensing ability based on laser induced graphene[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 14579.
- [28] Huang L B, Xu S Y, Wang Z Y, et al. Self-reporting and photothermally enhanced rapid bacterial killing on a laser-induced graphene mask[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(9): 12045-12053.
- [29] Wang Z Y, Wang G C, Liu W G, et al. Patterned laser induced graphene for terahertz wave modulation[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2019, 37(2): 546-551.
- [30] Zhang R X, Zong G W, Wu S Y, et al. Ultrathin flexible terahertz metamaterial bandstop filter based on laser-induced graphene[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2022, 39(4): 1229-1232.
- [31] Lan J X, Zhang R X, Bai H, et al. Tunable broadband terahertz absorber based on laser-induced graphene[J]. *Chinese Optics Letters*, 2022, 20(7): 073701.
- [32] Luo Y, He H, Li P, et al. Graphene-controlled FeSe nanoparticles embedded in carbon nanofibers for high-performance potassium-ion batteries[J]. *Science China Materials*, 2022, 65(7): 1751-1760.