

基于三维多孔石墨烯和胆甾相液晶胶囊的高效可视化太赫兹探测器

肖芮文¹, 肖俊羽¹, 金萍¹, 张荣轩¹, 王磊^{1,2,3*}

¹南京邮电大学电子与光学工程学院 微电子学院, 江苏 南京 210023;

²南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 江苏 南京 210093;

³南京大学智能光传感与调控技术教育部重点实验室, 江苏 南京 210093

摘要 设计一种三维多孔石墨烯(3DPG)辅助胆甾相液晶胶囊(CLCM)的新型功率探测器,用于测量高强度 THz 波。3DPG 在频率为 0.5~1.5 THz 时具有超过 97% 的高吸收率。利用温度超灵敏 CLCM 的热色特性,对稳态下的 THz 功率进行可视化定量研究,THz 功率密度高达 2.77×10^2 mW/cm²,最低探测功率仅为 0.009 mW。进一步研究发现,3DPG 上溅射少量金纳米颗粒后,THz 功率与 CLCM 的 Hue 值呈线性关系。该可视化探测器结构简单、便携、成本低廉、高效实用,可应用于 THz 系统的对准、THz 波的光束分析及 THz 成像和传感中。

关键词 探测器;胆甾相液晶胶囊;三维多孔石墨烯;太赫兹探测器;可视化探测

中图分类号 TN215; O753+.2

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202040.1704002

High-Efficiency Visual Terahertz Detector Based on Three-Dimensional Porous Graphene and Cholesteric Liquid Crystal Microcapsule

Xiao Ruiwen¹, Xiao Junyu¹, Jin Ping¹, Zhang Rongxuan¹, Wang Lei^{1,2,3*}

¹ College of Electronic and Optical Engineering & College of Microelectronics, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing, Jiangsu 210023, China;

² National Key Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210093, China;

³ Key Laboratory of Intelligent Optical Sensing and Manipulation, Ministry of Education, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210093, China

Abstract This study design a novel power detector based on three-dimensional porous graphene (3DPG) and cholesteric liquid crystal microcapsule (CLCM) to measure high-intensity THz waves. The 3DPG is characterized by its high absorptivity, which is more than 97% at the frequency of 0.5-1.5 THz. The thermochromic properties of temperature-supersensitive CLCM are used for visual quantitative study of the THz power under steady state condition. The THz power intensity is as high as 2.77×10^2 mW/cm², where the minimal detectable THz power is only 0.009 mW. Further analysis reveals that there is a linear relationship between the THz power and the Hue value of the CLCM after the 3DPG is sputtered with a small amount of gold nanoparticles. The visual detector is simple, portable, inexpensive, efficient, and practically applicable. Further, it can be used in THz system alignment and beam analysis as well as THz imaging and sensing.

Key words detectors; cholesteric liquid crystal microcapsule; three-dimensional porous graphene; terahertz detector; visual detection

OCIS codes 040.2235; 230.3720; 160.4670; 120.1880

1 引 言

太赫兹(THz)波通常是指频率为 0.1~10 THz

的电磁波,介于微波和红外之间。由于 THz 波独特的性质,THz 技术在物体成像、环境监测、生物医学、高速空间通信及国家安全等领域具有重大的科

收稿日期: 2020-04-15; 修回日期: 2020-05-04; 录用日期: 2020-05-29

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(61605088)、中国博士后科学基金(2019M651768)、中央高校基本科研业务费专项(021314380095)

* E-mail: wangl@njupt.edu.cn

学价值和广阔的应用前景^[1-5]。传统 THz 探测器大多是通过电学信号来测量 THz 辐射的,设备制作复杂、体积庞大且成本高昂^[6-8]。Golay 型探测器虽然可以通过光学方法探测 THz 辐射,但是探测效率较低,THz 最大探测功率仅为 $10 \mu\text{W}$ ^[9],THz 探测器仍面临着高效探测和低成本的实用性挑战。

基于胆甾相液晶(CLC)热致变色特性的可视化 THz 探测器应运而生^[10-11]。THz 辐射导致 CLC 温度升高,温度的变化会使 CLC 颜色发生变化,CCD 通过识别 CLC 颜色来检测 THz 波。利用 CLC 的热色特性把 THz 波转换成可见光,通过眼睛直接观察 THz 波的强度,方便实用、无需电光转换、成本低廉,近几年引起人们广泛的关注。2015 年, Tadokoro 等^[12]实现了一种基于 CLC 的 THz 波束测量卡,但由于测量卡对 THz 波只有 30%吸收率,要求 THz 功率密度必须在 $4.3 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 以上,此时探测灵敏度较低。2018 年,Wang 等^[13]利用 CLC 薄膜虽然实现了 THz 功率密度高达 $4.0 \times 10^3 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 的定量可视化,但频率为 $0.5 \sim 1.5 \text{ THz}$ 时,CLC 薄膜对 THz 辐射的最大吸收率仍然只有 60%且可检测的 THz 功率灵敏度为 0.07 mW 。Kang 等^[14]采用一种超材料与 CLC 结合的设计方法,虽然该方法的吸收率在一定程度有所提高,但可检测的 THz 功率值却高达 0.25 mW ,灵敏度低,而且结构复杂。上述基于 CLC 的 THz 探测器件都未能实现对 THz 辐射的强吸收,无法有效加热 CLC 实现高效可视化探测。因此,为了获得高效实用的 THz 探测器,需要寻找新的材料来提高 THz 吸收率。

方波等^[15]对碳化硅颗粒与 3M 黑漆的混合涂层材料在 THz 波段的表面特性进行了相关研究,得到了材料表面的粗糙度与反射率近似呈反比的结论。Huang 等^[16]展示了一种具有超低密度和可调节光学特性的三维石墨烯泡沫,其具有微弱的表面反射和巨大的内部吸收,在 $0.1 \sim 1.2 \text{ THz}$ 频率范围内有优异的 THz 吸收性能,反射损耗只有 19 dB。更重要的是,石墨烯很高的电荷载流子迁移率和良好的导热特性使得三维多孔石墨烯(3DPG)有望成为在 THz 频段构建新型高效探测器件的优良材料^[17]。

THz 功率的可视化结果强烈依赖于 CLC 的性能,但是 CLC 在使用过程中由于本身的敏感性和混合液晶的析晶性,易受外界因素的干扰,使得性能大大降低。而将胆甾相液晶微胶囊化(CLCM)既可以

保护好芯材液晶,拓宽液晶材料的使用范围,又可以使液晶材料的性能充分发挥^[18-19]。将 CLCM 与 3DPG 相结合,具有超高孔隙率和凹凸表面特性的 3DPG 作为 THz 完美吸收器,掺入的 CLCM 作为微型 THz 可视化探测器,3DPG 吸收 THz 辐射产生的热高效传递给 CLCM,通过光学显微系统分析 CLCM 的颜色变化,从而得到 THz 波辐射功率与 CLCM 颜色变化的量化关系。进一步将表面喷金后的 3DPG 与 CLCM 结合并进行初步实验,发现 CLCM 的 Hue 值与 THz 功率呈线性关系。

2 探测材料和装置

嵌有 CLCM 的 3DPG 形貌如图 1(a)所示,石墨烯呈黑色网络结构,其中孔的平均尺寸为 $200 \mu\text{m}$,绿色球状物为 CLCM,直径约 $20 \mu\text{m}$ 。CLCM 首先分散在有机溶剂中,然后旋涂到 3DPG 上。为了更清楚地展示 3DPG 的内部多孔结构和全连通网络,利用扫描电子显微镜(SEM)扫描了 3DPG,结果如图 1(a)插图所示。图 1(b)为样品在室温下的拉曼光谱,具有石墨烯三个典型的特征峰,即 D 峰、G 峰及 2D 峰。D 峰($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$)代表缺陷峰,反映 3DPG 的结构缺陷或边缘。G 峰($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$)反映 3DPG 的对称性和结晶程度。2D 峰($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$)是 3DPG 的二阶 D 峰,用于表征石墨烯样品中碳原子的层间堆垛方式,其形状和移动与石墨烯的层数密切相关。通常用 D 峰与 G 峰的强度比(I_D/I_G)来表征石墨烯的缺陷密度,3DPG 较小的 I_D/I_G 表明测试点处缺陷较少。优良的 THz 吸收性能是 3DPG 实现导热的重要保证和前提,通过实验对 3DPG 的 THz 吸收性能进行了测量。

图 2 显示了频率为 $0.3 \sim 2 \text{ THz}$ 时,作为探测器基底材料的 3DPG 和嵌有 CLCM 的 3DPG 在 THz 波正入射时的吸收率(A)、反射率(R)及透射率(T), $A = 1 - T - R$ 。可以看出,3DPG 和嵌有 CLCM 的 3DPG 在频率为 $0.5 \sim 1.5 \text{ THz}$ 时几乎没有透射或反射,从而对 THz 波的吸收率高达 97%,嵌有 CLCM 的 3DPG 在 $0.65 \sim 1.56 \text{ THz}$ 连续频段范围内对 THz 波的吸收率甚至超过了 99%。实验结果证实了 3DPG 和 CLCM 结合来探测 THz 波的有效性和可行性,非常适用于 THz 辐射的功率检测。当具有不同功率的 THz 波辐射到 3DPG 上时,由于 3DPG 的超高孔隙率($\sim 99.7\%$)和表面凹凸不平的结构特征,确保了绝大部分的 THz 辐射光被吸收进入 3DPG 内部,表面几乎没有反射和散射,且高

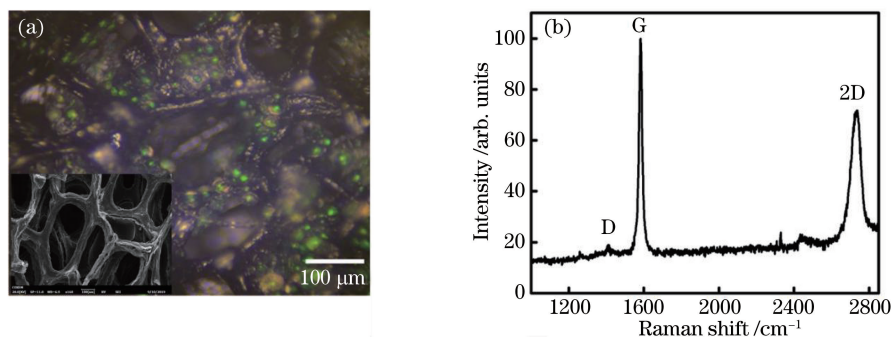


图 1 3DPG 的特征测量。(a) 嵌有 CLCM 的 3DPG 的显微照片；(b) 3DPG 的拉曼光谱
Fig. 1 Characteristic measurements of 3DPG. (a) Micrograph of 3DPG embedded with CLCM;
(b) Raman spectrum of 3DPG

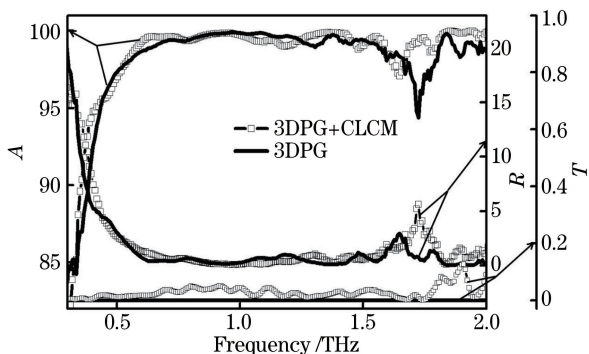


图 2 3DPG 和嵌有 CLCM 的 3DPG 对 THz 波的吸收率、反射率及透射率

Fig. 2 Absorptivity, reflectivity, and transmissivity of 3DPG, and 3DPG embedded with CLCM for THz wave

孔结构使得有效介电常数和表面有效固体含量降低,增加了辐射接触表面积,进一步增大了吸收。由于 3DPG 长距离的三维全连通网络和超高的导热率,进入内部的 THz 辐射光会最大限度地衰减并转

换为热能,从而对 CLCM 高效加热。

3DPG 辅助 CLCM 测量高功率 THz 辐射的装置如图 3(a) 所示,其中 α 为倾斜脉冲前沿的倾斜角。利用倾斜泵浦脉冲前沿法^[20-21],再生放大的钛蓝宝石激光器泵浦 LiNbO₃ 晶体,光栅用于波前倾斜脉冲激光,以实现一级衍射光在非线性晶体 LiNbO₃ 中的非共线相位匹配,从而产生强的 THz 辐射。光整流效应产生的单周期 THz 脉冲如图 3(b) 所示,相应的 THz 频谱范围为 0 ~ 1.5 THz。由于水汽吸收影响,THz 频谱图不完全平滑,其光谱特征如图 3(c) 所示,其中插图展示的是空间轮廓椭圆状 THz 聚焦光斑。产生的 THz 光束经 3 个离轴抛物面反射镜 (PM) 聚焦后,用 THz 相机 (IRV-T0831C, Nippon Electronic Company) 采集聚焦光斑,其沿水平方向的边缘尺寸 $a = 940 \mu\text{m}$,沿垂直方向的边缘尺寸 $b = 587.5 \mu\text{m}$ 。将嵌有 CLCM 的 3DPG 样品置于 THz 辐射的焦点处,

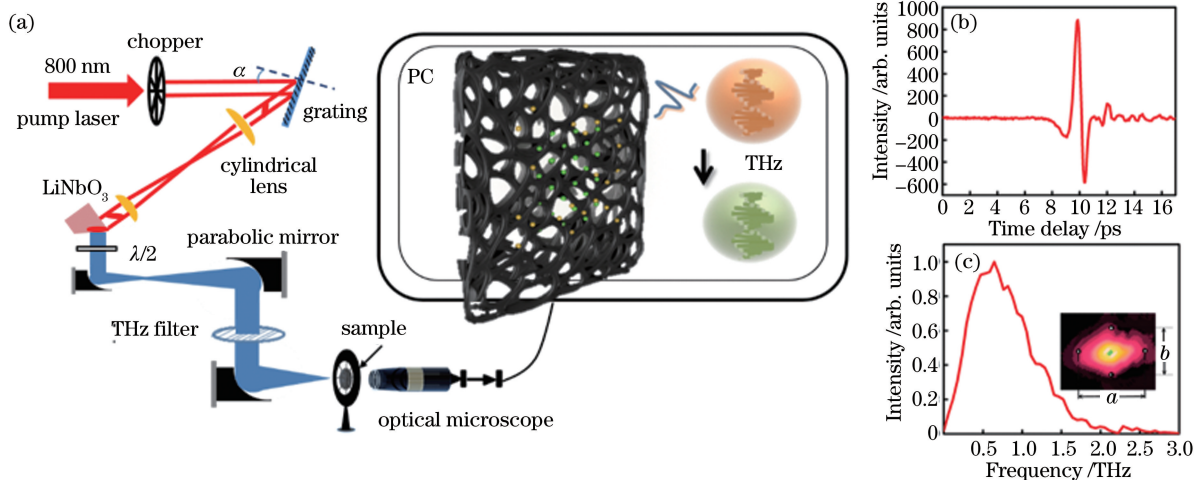


图 3 实验图。(a) 3DPG 辅助 CLCM 测量强 THz 功率的装置示意图；(b) THz 瞬态波形；(c) THz 瞬态波形的傅里叶分量

Fig. 3 Experimental diagrams. (a) Schematic of device of 3DPG assisted CLCM for high THz power measurement;
(b) THz temporal waveform; (c) Fourier components of THz temporal wave

其中 3DPG 的厚度为 0.5 mm。采用带有显示和存储器件的显微设备观察并记录图像,这不仅方便而且能确保检测位置固定。使用工业热释电探测器 (THz-5B-MT, Gentec Electro-Optics) 对经斩波器调制后的 THz 辐射功率进行校准和测量。在所提系统中,最大 THz 平均功率(P_{\max})为 1.2 mW,利用功率与椭圆光斑面积之比计算得到 THz 波的功率密度高达 $2.77 \times 10^2 \text{ mW/cm}^2$ 。由于聚焦后 THz 光束的尺寸非常小,从而具有高功率密度,这样的强 THz 光束辐射到具有优异 THz 吸收率和高导热性的 3DPG 上,使得 3DPG 快速升温,并把热量高效传递给 CLCM,探测灵敏度有望提升。THz 辐射功率的大小对应 CLCM 颜色的变化。通过旋转 THz 偏振器调节 THz 辐射强度,观测 CLCM 颜色的变化,基于对 Hue 值的量化分析,可以得到其与 THz 辐射功率的对应关系^[13]。

3 实验结果

为了研究不同 THz 功率与 CLCM 颜色变化的关系,本实验利用 THz 偏振片(图中未显示)的旋转来控制 THz 波辐射强度。作为 THz 功率探测器的 CLCM 具有很好的温度灵敏性,约为 $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$,热变色时间为毫秒级^[17]。为了确保 3DPG 和 CLCM 达到稳定的热平衡状态,以 10 s 的时间间隔旋转 THz 偏振片。当偏振片初始角度为 $\theta = 0^\circ$ 时,偏振片偏振方向与 THz 波偏振方向垂直,此时没有 THz 透射,10 s 后以 10° 为采样间隔旋转偏振片并保存此时的 CLCM 图像数据。此后依次按规定的采样间隔和采样间隔继续旋转偏振片至 $\theta = 90^\circ$,此时 THz 波完全透过,最大平均功率为 1.2 mW。图 4(a)是在实验室温度为 $21 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,用显微镜观察并拍摄的一颗 CLCM 的图像,显示了热平衡下基于 3DPG 的 CLCM 在不同 THz 功率下的颜色变化。THz 辐射强度增大时,CLCM 温度升高,其反射波从长波向短波长方向移动,颜色从橘红色变为绿色,可以实现以 CLCM 颜色的变化来表征 THz 波强度的目的。本实验由于采用了具有优良吸波和热传导作用的 3DPG,在偏振片旋转 5° ,即 THz 平均功率仅为 0.009 mW 时,CLCM 的颜色就已经有明显可见的变化,3DPG 的应用使得 THz 吸收率和探测灵敏度较前期工作显著提高^[13]。

数据处理对图像分析十分重要,为了准确量化 THz 功率与颜色的关系,利用 Photoshop 图像处理软件对 CLCM 图像进行分析,定量可视化研究 THz

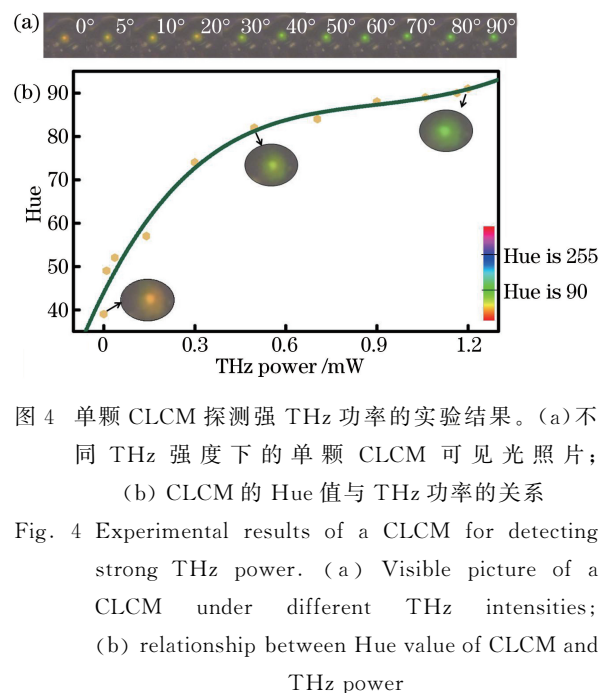


图 4 单颗 CLCM 探测强 THz 功率的实验结果。(a)不同 THz 强度下的单颗 CLCM 可见光照片;(b) CLCM 的 Hue 值与 THz 功率的关系

Fig. 4 Experimental results of a CLCM for detecting strong THz power. (a) Visible picture of a CLCM under different THz intensities; (b) relationship between Hue value of CLCM and THz power

功率。通常,RGB 模型被用于计算机图形学,然而其并不是基于感知信息的,在图像处理尤其是颜色图像信息需要被扩展的应用中并不适用^[22],所以用 Hue 值对 CLCM 的颜色变化图像进行处理。Hue 空间是 RGB 空间经一个非线性变换得到的,表示了颜色在色环上的角度,即单独的 Hue 就可以用来代表颜色,红色为 0° ,绿色位于 120° ,蓝色位于 240° ,当颜色从红色变成蓝色时,Hue 从 0° 增加到 240° 。Hue 的单调增加便于量化颜色的变化,所以广泛用于颜色指示器^[22-24]中。通过取 CLCM 中心点向外 5×5 的像素平均值来获得相关参数。图 4(b)显示了对所得数据进行四阶多项式拟合后的 Hue 值曲线随 THz 功率的变化趋势,可以看到,Hue 值随 THz 功率的升高单调增加,当偏振片旋转至 90° 即最大 THz 平均功率为 1.2 mW 时,Hue 值趋于饱和。上述 3DPG 辅助单颗 CLCM 探测强 THz 功率的 Hue 值与 THz 功率的关系呈非线性特性。

对于 3DPG 吸波材料来说,除了让更多的 THz 波进入材料内部之外,还要能够更有效地将 THz 波转换成热能并传递给 CLCM。进一步研究,将少量金纳米颗粒溅射到 3DPG 后重复上述实验,发现,在同一实验条件下,加入了金纳米颗粒的 3DPG 内的 CLCM 的 Hue 值比未加金纳米颗粒时变化更明显,入射 THz 功率与 CLCM 的 Hue 值呈更稳定的线性关系,如图 5 所示。这可能是因为金纳米颗粒的光热转换效应^[25]使得 CLCM 温度响应更显著,该结果展现的优势值得进一步深入研究。

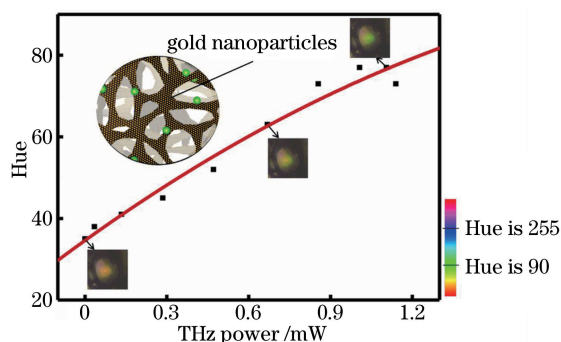


图 5 含有金纳米颗粒的 3DPG 中 CLCM 的 Hue 值与 THz 功率的关系

Fig. 5 Relationship between Hue value of a CLCM embedded in 3DPG with gold nanoparticles and THz power

4 结 论

基于 CLCM 的热致变色效应和 3DPG 对 THz 波的强吸收特性,提出了一种新型的 THz 高效可视化功率探测器 3DPG 材料,该材料实现了对 THz 波的高效吸收和热量转换,将 THz 强度表现为可见的颜色变化,并通过简单的图像分析进行量化,即可得到 CLCM 的 Hue 值与 THz 功率的对应关系。初步研究发现,喷金 3DPG 的 CLCM 图像的 Hue 值与 THz 辐射功率呈近似线性关系,这更有利于对 THz 功率进行探测。这种 THz 可视化功率计无需额外的电子设备,既实现了高效探测的目的,又满足在室温下低成本、便携、操作简便的实际应用需求,在未来 THz 系统发展与应用中具有一定潜力。

参 考 文 献

- [1] Ferguson B, Zhang X C. Materials for terahertz science and technology[J]. Nature Materials, 2002, 1(1): 26-33.
- [2] Tonouchi M. Cutting-edge terahertz technology[J]. Nature Photonics, 2007, 1(2): 97-105.
- [3] Hangyo M. Development and future prospects of terahertz technology[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2015, 54(12): 120101.
- [4] Wang Y, Shen X L, Zhu Q F, et al. Optical planar and ridge waveguides in terbium gallium garnet produced by ion implantation and precise diamond blade dicing[J]. Optical Materials Express, 2018, 8(11): 3288-3294.
- [5] Liang M Y, Ren Z Y, Zhang C L. Progress of terahertz space exploration technology [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(18): 180004. 梁美彦, 任竹云, 张存林. 太赫兹空间探测技术研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(18): 180004.
- [6] NEC. THz imager [EB/OL]. [2020-04-14]. <http://www.nec.com/en/global/prod/terahertz/>.
- [7] INO. MICROXCAM-384i-THz terahertz camera [EB/OL]. [2020-07-10]. <https://www.ino.ca/en/solutions/thz/microxcam-384i-thz/>.
- [8] Ophir Photonics. Pyrocam IIIHR beam profiling camera [EB/OL]. [2020-04-14]. <http://www.ophiropt.com/laser--measurement/beam-profilers/products/Beam-Profiling/Camera-Profiling-with-BeamGage/Pyrocam-IIIHR>.
- [9] TYDEX. Golay detectors [EB/OL]. [2020-04-14]. http://www.tydexoptics.com/products/thz_devices/golay_cell.
- [10] Keilmann F, Renk K F. Visual observation of submillimeter wave laser beams[J]. Applied Physics Letters, 1971, 18(10): 452-454.
- [11] Chen I A, Park S W, Chen G, et al. Ultra-broadband wavelength conversion sensor using thermochromic liquid crystals [J]. Proceedings of SPIE, 2013, 8624: 862415.
- [12] Tadokoro Y, Nishikawa T, Kang B, et al. Measurement of beam profiles by terahertz sensor card with cholesteric liquid crystals [J]. Optics Letters, 2015, 40(19): 4456.
- [13] Wang L, Qiu H S, Phan T N K, et al. Visible measurement of terahertz power based on capsulized cholesteric liquid crystal film [J]. Applied Science, 2018, 8(12): 2580.
- [14] Kang B, Takano K, Nakajima M, et al. Portable THz imager based on a metamaterial- cholesteric liquid crystal hybrid structure [C] // 2017 42nd International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz), August 27-September 1, 2017, Cancun, Mexico. New York: IEEE, 2017.
- [15] Fang B, Qi C K, Deng Y Q, et al. Characteristics of highly absorptive coatings used in terahertz radiometry[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(6): 0614020. 方波, 戚岑科, 邓玉强, 等. 宽频段太赫兹辐射计高吸收率涂层的特性[J]. 中国激光, 2019, 46(6): 0614020.
- [16] Huang Z Y, Chen H H, Huang Y, et al. Ultra-broadband wide-angle terahertz absorption properties of 3D graphene foam [J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(2): 1704363.
- [17] Shahil K M F, Balandin A A. Thermal properties of graphene and multilayer graphene: applications in thermal interface materials [J]. Solid State

- Communications, 2012, 152(15): 1331-1340.
- [18] Schwartz M, Lenzini G, Geng Y, et al. Liquid crystals: cholesteric liquid crystal shells as enabling material for information-rich design and architecture [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(30): 1870221.
- [19] Jiang H Y, Tang Y Y, Zeng X H, et al. Visual measurement of the microscopic temperature of porous graphene based on cholesteric liquid crystal microcapsules[J]. *Chinese Optics Letters*, 2020, 18(3): 031201.
- [20] Hebling J, Yeh K L, Hoffmann M C, et al. Generation of high-power terahertz pulses by tilted-pulse-front excitation and their application possibilities [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2008, 25(7): B6-B19.
- [21] Hirori H, Doi A, Blanchard F, et al. Single-cycle terahertz pulses with amplitudes exceeding 1 MV/cm generated by optical rectification in LiNbO_3 [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(9): 091106.
- [22] Stasiek J, Stasiek A, Jewartowski M, et al. Liquid crystal thermography and true-colour digital image processing [J]. *Optics & Laser Technology*, 2006, 38(4/5/6): 243-256.
- [23] Hay J L, Hollingsworth D K. A comparison of trichromic systems for use in the calibration of polymer-dispersed thermochromic liquid crystals [J]. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 1996, 12(1): 1-12.
- [24] Baughn J W, Anderson M R, Mayhew J E, et al. Hysteresis of thermochromic liquid crystal temperature measurement based on hue [J]. *Journal of Heat Transfer*, 1999, 121(4): 1067-1072.
- [25] Yan J, Huang Y, Chen C, et al. The 3D CoNi alloy particles embedded in N-doped porous carbon foams for high-performance microwave absorber [J]. *Carbon*, 2019, 152(2019): 545-555.