

文章编号: 1005-5630(2024)01-0063-07

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5630.202303080044

基于氧化石墨烯薄膜的菲涅耳透镜设计

郁子恩^{1,2}, 蔚浩义¹, 张启明¹

(1. 上海理工大学光子芯片研究院, 上海 200093;
2. 上海理工大学光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

摘要: 二维材料具有高折射率和高透光率等优异光学特性, 利用激光加工氧化石墨烯材料, 会发生还原反应并生成具有类石墨烯材料特性的还原氧化石墨烯, 这使得基于氧化石墨烯材料设计菲涅耳透镜成为可能。相较于传统的光学透镜及微型光学透镜, 这一设计将透镜的尺寸从厘米级缩减到纳米级。针对工作波长 532 nm 设计了基于氧化石墨烯薄膜的菲涅耳透镜, 通过瑞利-索末菲衍射理论及电磁场数值仿真测试了菲涅耳透镜的聚焦效果, 并且通过滴铸法制备了氧化石墨烯薄膜(约 500 nm), 在薄膜上用激光加工菲涅耳透镜, 最终得到透镜聚焦光斑直径 2.14 μm , 聚焦效率 41.2%。相比旋涂法制备氧化石墨烯薄膜, 滴铸法制备氧化石墨烯具有效率高、价格低廉的优点。该设计为纳米级的基于氧化石墨烯的光学系统的集成化和大规模生产提供了可能。

关键词: 氧化石墨烯; 菲涅耳透镜; 激光加工; 还原氧化石墨烯
中图分类号: O 436.1 **文献标志码:** A

Design of Fresnel lens based on graphene oxide film

YU Zien^{1,2}, YU Haoyi¹, ZHANG Qiming¹

(1. Institute of Photonic Chips, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;
2. School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Two-dimensional materials have excellent optical properties such as high refractive index and high transmittance. At the same time, when graphene oxide materials are processed by laser, reduction reaction occurs and reduced graphene oxide with graphene-like characteristics is generated, which makes it possible to design Fresnel lenses based on graphene oxide materials. Compared with the traditional optical lens and micro optical lens, this design reduces the lens size from centimeter to nanometer level. In this paper, a Fresnel lens based on graphene oxide film is designed for the working wavelength of 532 nm. The focusing effect of the Fresnel lens is tested by Rayleigh-Sommerfeld diffraction theory and numerical simulation of electromagnetic field. The graphene oxide film is prepared by the drop-casting method with the thickness of about 500 nm,

收稿日期: 2023-03-08

第一作者: 郁子恩(1998—), 男, 硕士研究生, 研究方向为超表面。E-mail: 203590635@st.usst.edu.cn

通信作者: 张启明(1983—), 男, 教授, 研究方向为纳米光子学器件、光存储。

E-mail: qimingzhang@usst.edu.cn

and the Fresnel lens is processed by laser on the film. Finally, the diameter of the focus spot is 2.14 μm , and the focusing efficiency is 41.2%. Compared with the spraying method for preparing graphene oxide films, the drop-casting method for preparing graphene oxide has the advantages of high efficiency and low cost. This design provides the possibility for the integration and large-scale production of nanometer scale graphene oxide based optical systems.

Keywords: graphene oxide; Fresnel lens; laser processing; reduced graphene oxide

引 言

光学透镜在我们的世界中起到十分重要的作用,不仅存在于日常生活中,其发展还直接影响许多行业的进步。从生活中常见的眼镜、车灯、照相机、显微镜,到医学成像、航空航天领域、纳米芯片等等,光学成像透镜元件随处可见。然而,这些传统的光学透镜元件的成像依赖于传播累积的相位,由改变厚度和折射率调控相位差实现成像效果,受限于传统光学透镜用到的天然树脂材料的折射率,传统光学透镜往往十分厚重。为了满足成像要求,一般会通过光学设计将多个光学透镜元件组成光学系统,这进一步加大了系统的体积和复杂程度,无法满足在微纳尺寸光学系统中集成的需求。因此,寻找新的光学透镜材料具有十分重要的意义。

随着二维材料的发展,石墨烯材料受到了极大的关注^[1]。石墨烯是一种以蜂窝状排列的二维晶格材料,具有高折射率、强光学非线性响应以及良好的光学透过率和导电性等优异光电性质^[2-6]。用石墨烯制成的其衍生材料氧化石墨烯的表面具有丰富的含氧官能团^[7],使得氧化石墨烯具有与石墨烯完全不同的特性^[8-9],比如变为绝缘体,获得二维表面活性等。再通过各种方法从氧化石墨烯表面去除含氧官能团后获得的还原氧化石墨烯,具有类似石墨烯材料的结构和性质^[10],比如具有良好的导电性^[11]、力学性能和光电性能。虽然相较于石墨烯,还原氧化石墨烯特性效果稍差,但是利用激光加工氧化石墨烯材料能够轻松得到还原氧化石墨烯材料^[12],使得通过氧化石墨烯与还原氧化石墨烯的组合能够实现各种应用^[13],比如 Chen 等^[14]利用石墨烯材料的强光学非线性响应实现了用于储存计算数字识

别的超低功耗光学忆阻器,利用激光直写激光加工技术,提出了一种以还原氧化石墨烯和铂为电极、氧化石墨烯为功能材料的横向忆阻器。

因此,本文设计了一种基于氧化石墨烯薄膜的非涅耳透镜。利用激光加工^[15-17]能够轻松将氧化石墨烯还原得到还原氧化石墨烯的性质^[18-20],在氧化石墨烯薄膜上使用激光加工非涅耳透镜的环带,利用石墨烯材料具有高折射率的性质,以及氧化石墨烯材料与还原氧化石墨烯材料之间折射率差导致的相位差,能够通过纳米级厚度的薄膜实现聚焦的功能。为了证明设计透镜的聚焦效果,使用瑞利-索末菲衍射理论和时域有限差分法(FDTD)进行计算^[21],并且实验制备氧化石墨烯薄膜及非涅耳透镜结构,进行光学表征。

1 菲涅耳透镜的设计

对氧化石墨烯薄膜进行激光加工会使氧化石墨烯转变为还原氧化石墨烯,两种材料之间存在一定的折射率差和消光系数差。因此,与传统的光学透镜不同,基于氧化石墨烯薄膜的非涅耳透镜是通过氧化石墨烯与还原氧化石墨烯之间干涉产生的相位差而实现聚焦功能。

图 1 所示为二维平面的氧化石墨烯薄膜上非涅耳透镜的原理图,浅色部分为氧化石墨烯薄膜区域,深色部分为通过激光加工,由氧化石墨烯转变的还原氧化石墨烯区域。考虑最中心的氧化石墨烯区域以及第一级还原氧化石墨烯区域,两个区域之间产生的相位调制可以由公式表达为

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda}(R_1 - R_0) + \Delta\phi \quad (1)$$

式中: R_1 为第一级还原氧化石墨烯环区域的中

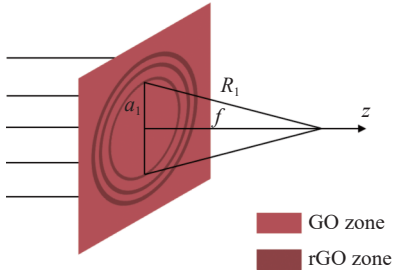


图 1 氧化石墨烯薄膜上的菲涅耳透镜原理图

Fig. 1 Schematic diagram of Fresnel lens on graphene oxide film

心与焦点的距离; R_0 为第一级氧化石墨烯环区域的中心与焦点的距离, 即 $R_0 = f$ 。由于第一级还原氧化石墨烯区域离中间较近, 区域内的相位调制相对外几环较弱, 因此引入了一个相位调制的常数 $\Delta\varphi$ 。为了保证菲涅耳透镜能够实现聚焦的功能, 即为了保证每级还原氧化石墨烯环区域与相邻氧化石墨烯区域产生干涉, 每两个还原氧

化石墨烯区域之间产生的相位调制差必须设定为 $\Delta\varphi = 2\pi$, 则可以得到

$$R_m - f = m\lambda - \lambda \frac{\Delta\varphi}{2\pi} \quad (2)$$

式中: f 为设定的菲涅耳透镜的焦距。式 (2) 也可以理解为第 m 个还原氧化石墨烯区域相对焦距需要完成的相位调制。由图 1 可以很明显地发现 R_m 、第 m 级还原氧化石墨烯区域中心与透镜中心距离 a_m 、 f 之间存在关系 $R_m^2 = a_m^2 + f^2$, 则由式 (2) 可以得到

$$a_m = \sqrt{\lambda f \left(2m - \frac{\Delta\varphi}{\pi} \right)} \quad (3)$$

设定补充相位调制 $\Delta\varphi = 0.6$, 焦距 $f = 170 \mu\text{m}$, 环数 $N = 6$, 则可以得到菲涅耳透镜的基本结构参数, 每级还原氧化石墨烯中心点与透镜中心点距离如表 1 所示。

表 1 实现绿光聚焦效果的菲涅耳透镜结构参数

Tab. 1 Structural parameters of Fresnel lens for focusing green light

λ/nm	$a_1/\mu\text{m}$	$a_2/\mu\text{m}$	$a_3/\mu\text{m}$	$a_4/\mu\text{m}$	$a_5/\mu\text{m}$	$a_6/\mu\text{m}$
532	12.7909	18.5604	22.9209	26.5753	29.7847	32.6804

基于瑞利-索末菲衍射理论^[22-23]设计菲涅耳透镜在焦点平面处的光场分布。首先, 利用激光加工氧化石墨烯薄膜, 刻制出的还原氧化石墨烯凹槽呈高斯状分布, 因此在仿真中设定还原氧化石墨烯区凹槽为高斯分布为

$$M(r_1) = C \sum_{m=1}^N e^{-\frac{(r_1 - a_m)^2}{2w^2}} \quad (4)$$

式中: r_1 为菲涅耳透镜平面上某点与中心点的距离; $w = 0.08$ 是控制半峰全宽的常数; $C = 1.0476$ 是一个取决于飞秒激光功率的常数。设定: 氧化石墨烯区域折射率 $n_{\text{GO}} = 2.2$, 消光系数 $K_{\text{GO}} = 0.07$, 区域厚度 $t_{\text{GO}} = 500 \text{ nm}$; 还原氧化石墨烯区域折射率 $n_{\text{rGO}} = 3$, 消光系数 $K_{\text{rGO}} = 0.57$, 区域厚度 $t_{\text{rGO}} = 100 \text{ nm}$, 环宽 $w_{\text{rGO}} = 820 \text{ nm}$, 还原氧化石墨烯的环数 $N = 6$ 。在这里设定的环宽、氧化石墨烯区域和还原氧化石墨烯区域厚度是根据实际实验确定的, 在第 2 节实验部分会详细介绍。则菲涅耳透镜上的折射率分

布、消光系数分布、厚度分布表示为

$$\begin{cases} n(r_1) = n_{\text{GO}} + \Delta n \cdot M(r_1) \\ t(r_1) = t_{\text{GO}} + \Delta t \cdot M(r_1) \\ K(r_1) = K_{\text{GO}} + \Delta K \cdot M(r_1) \end{cases} \quad (5)$$

由消光系数分布可以得到菲涅耳透镜上的吸收系数分布为

$$\alpha(r_1) = 4\pi \frac{K(r_1)}{\lambda} \quad (6)$$

通过比尔-朗伯方程(Beer-Lambert equation), 可将传输分布表达为

$$T(r_1) = e^{-\alpha(r_1)t(r_1)} \quad (7)$$

考虑入射光为均匀平面光, 即 $E_1(r_1) = 1$, 则菲涅耳透镜后的光场分布可以表示为

$$E'_1(r_1) = E_1(r_1) \sqrt{T(r_1)} e^{-ik(\varphi_{\text{film}} + \varphi_{\text{air}})} \quad (8)$$

式中 $\varphi_{\text{film}} = n(r_1)t(r_1)$ 和 $\varphi_{\text{air}} = n_{\text{air}}[t_{\text{GO}} - t(r_1)]$ 分别为薄膜和空气提供的相位调制。最后基于圆对称

菲涅耳近似，利用瑞利-索末菲衍射理论可以得到焦平面的电场强度为

$$|E_2(r_2, z)| = \frac{i2\pi}{\lambda z} \exp(-i|k|z) \exp\left(-\frac{i|k| \cdot r_2^2}{2z}\right) \times \int_0^{+\infty} |E'_1(r_1)| \exp\left(-\frac{i|k| \cdot r_1^2}{2z}\right) \times J_0\left(\frac{|k| \cdot |r_1| \cdot |r_2|}{z}\right) |r_1| dr_1 \quad (9)$$

式中： r_2 为聚焦平面上某点与中心点的距离； z 为与透镜的距离，在这里只考虑在聚焦平面的电场分布，因此设定 $z = f$ 。由式 (9) 可以通过理论计算得出聚焦平面处的电场分布如图 2 所示，聚焦光斑的半峰全宽为 $1.5578 \mu\text{m}$ 。

使用时域有限差分法 (FDTD) 对设计的菲涅耳透镜进行电磁场数值仿真，可以得到传播平面上以及聚焦位置处的电场分布，如图 3 所示。

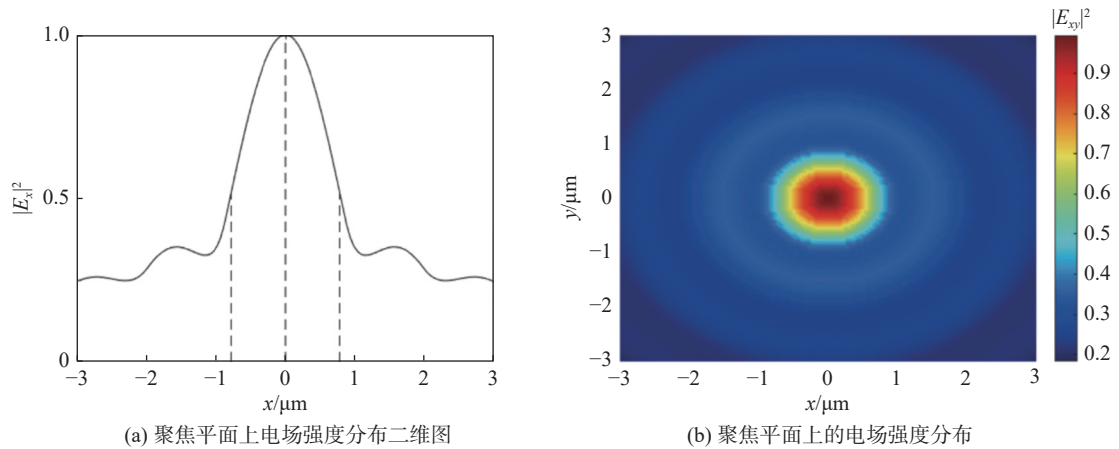


图 2 基于瑞利-索末菲衍射理论得到的聚焦处电场分布

Fig. 2 Electric field distribution on the focusing plane based on Rayleigh-Sommerfeld diffraction theory

图 3(a)、(b) 所示为传播平面上的电场分布，可以发现聚焦位置在 $f = 167 \mu\text{m}$ ，与设计中的 $f = 170 \mu\text{m}$ 出入不大。图 3(c)、(d) 所示为聚焦平面上的电场分布，即在 $f = 167 \mu\text{m}$ 处的电场分布，焦点的半峰全宽为 $1.54 \mu\text{m}$ ，聚焦效率为 45.6%。聚焦效率是通过测量聚焦光斑半峰全宽三倍区域内的光功率与入射光的光功率之比得到的。如图 4 所示，将通过 FDTD 得到的电场分布与通过瑞利-索末菲衍射理论得到的电场分布做对比，结果匹配，可以证明设计的菲涅耳透镜能够实现设计的聚焦功能。

2 实验及表征

在氧化石墨烯薄膜的制备中，使用 $22 \text{ mm} \times 22 \text{ mm} \times 0.17 \text{ mm}$ 方形盖玻片， 4 mg/mL 氧化石墨烯溶液 (Sigma-Aldrich, 产品编号 777676)，通过滴铸法制备氧化石墨烯薄膜。

由于购置的 4 mg/mL 氧化石墨烯溶液浓度太大，使用滴铸法时溶液不能铺满整块玻片，因

此需要将溶液配制为 1 mg/mL 浓度。使用移液枪取 10 mL 的 4 mg/mL 氧化石墨烯溶液置于烧杯内，取 30 mL 去离子水置于同一烧杯内。将烧杯置于超声波清洗机内超声处理 20 min ，确保氧化石墨烯溶液充分稀释。后将烧杯移于通风橱内静置，这一步需要提前几天完成。

为了使玻片表面干净无杂质，取玻片置于烧杯内，倒入丙酮，将烧杯置于超声波清洗机内超声处理 15 min 。后续依次用乙醇、去离子水、异丙醇超声处理各 15 min 。为了使玻片具有亲水性，取出玻片，待玻片上异丙醇完全挥发后，将玻片置于紫外光清洗机内光照处理 30 min 。

使用移液枪取 $400 \mu\text{L}$ 提前配制的 1 mg/mL 氧化石墨烯溶液，滴于玻片上。由于对玻片做了亲水处理，氧化石墨烯溶液会平铺满整个玻片。于通风橱内静置一天，待溶剂全部挥发，得到氧化石墨烯薄膜如图 5(a) 所示。对氧化石墨烯薄膜做拉曼光谱测试，得到结果如图 5(b) 所示，证明制成的氧化石墨烯薄膜化学性质并未发生改变。通过滴铸法得到的氧化石墨烯薄膜整体平整

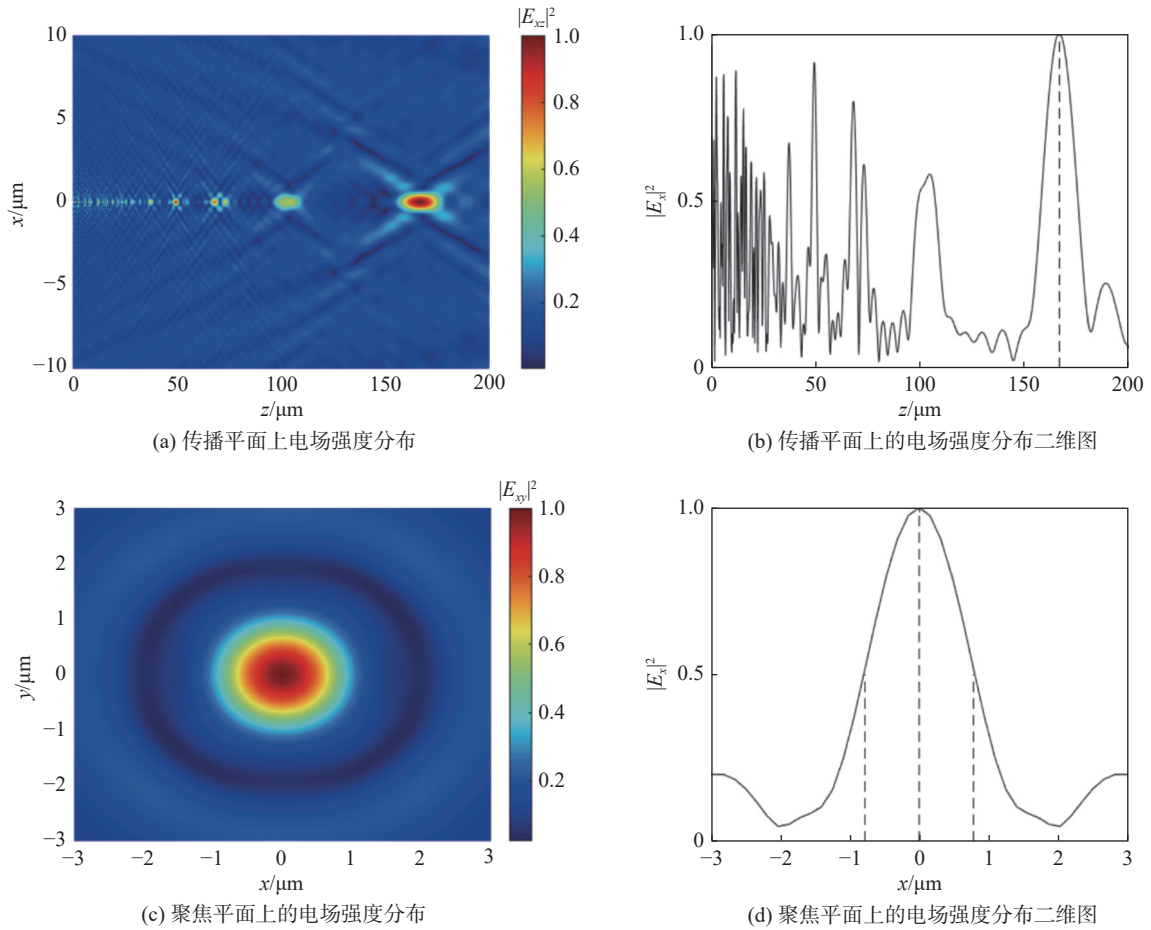


图 3 传播平面上的电场分布以及聚焦平面上的电场分布

Fig. 3 Electric field distribution on the propagation plane and the focusing plane based on FDTD

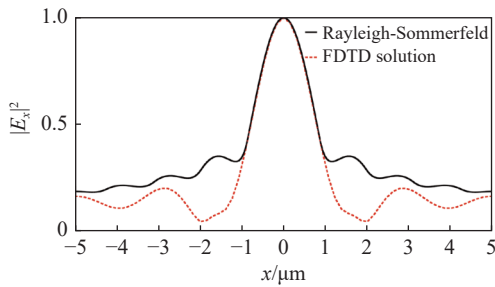


图 4 通过 FDTD 得到的电场分布与通过瑞利-索末菲衍射理论得到的电场分布对比

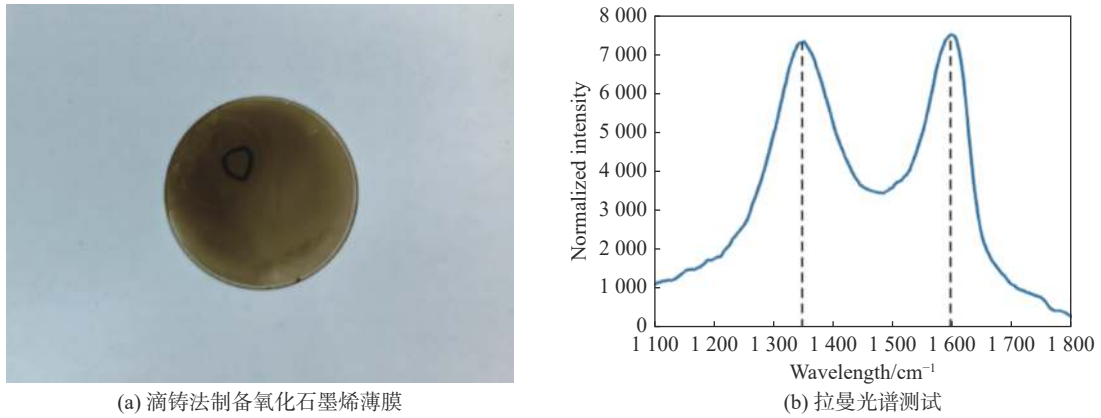
Fig. 4 Comparison between electric field distribution based on FDTD and based on Rayleigh-Sommerfeld diffraction theory

度很差, 但由于菲涅耳透镜尺寸很小, 对应需要激光加工的区域很小, 因此制备的薄膜平整度不会对实验结果产生明显影响。

由于对氧化石墨烯薄膜进行激光加工时, 会发生热扩散效应, 最终实现的还原氧化石墨烯区域宽度会受到加工时的激光功率与加工线速度的

影响。为了提高设计的菲涅耳透镜的聚焦效率, 要求在对氧化石墨烯薄膜进行激光加工时实现还原氧化石墨烯区域最小线宽。通过激光还原氧化石墨烯, 在薄膜上制备平行线图案, 由于还原氧化石墨烯具有更高的吸收, 在 CCD 上看起来比氧化石墨烯更暗。如图 6 所示, 通过调整激光加工时的条件, 可以发现还原氧化石墨烯区域的线宽与加工线速呈线性关系, 最终能实现的最小线宽约为 820 nm, 在前期设计中将使用这一数据。

最后, 氧化石墨烯薄膜上制备得到的菲涅耳透镜如图 7(a)所示, 浅色区域为氧化石墨烯薄膜, 深色区域为加工后得到的还原氧化石墨烯区域。通过原子力显微镜(AFM)测量, 氧化石墨烯薄膜厚度为 500 nm 左右, 还原氧化石墨烯区域厚度约为 100 nm 左右, 激光加工凹槽为高斯状分布。加工得到的菲涅耳透镜结构与设计的结

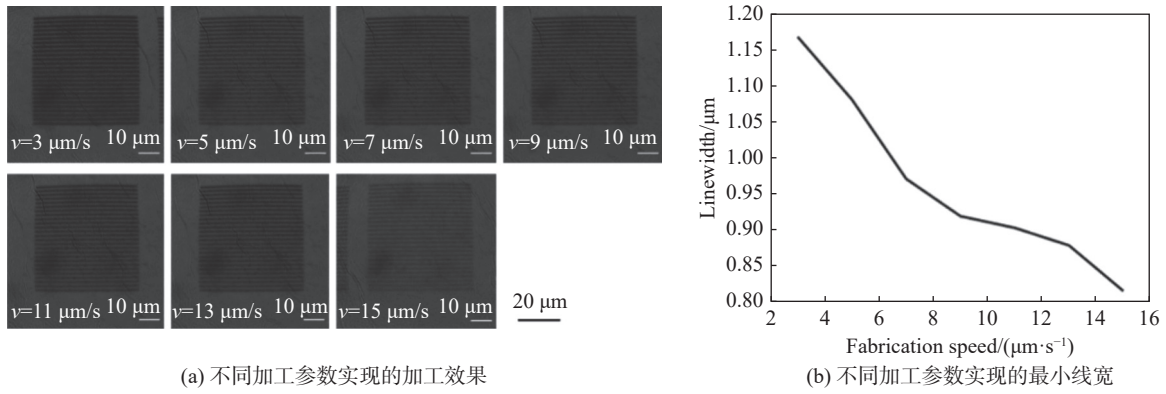


(a) 滴铸法制备氧化石墨烯薄膜

(b) 拉曼光谱测试

图 5 滴铸法制备氧化石墨烯薄膜

Fig. 5 Preparation of graphene oxide film by drop-casting method

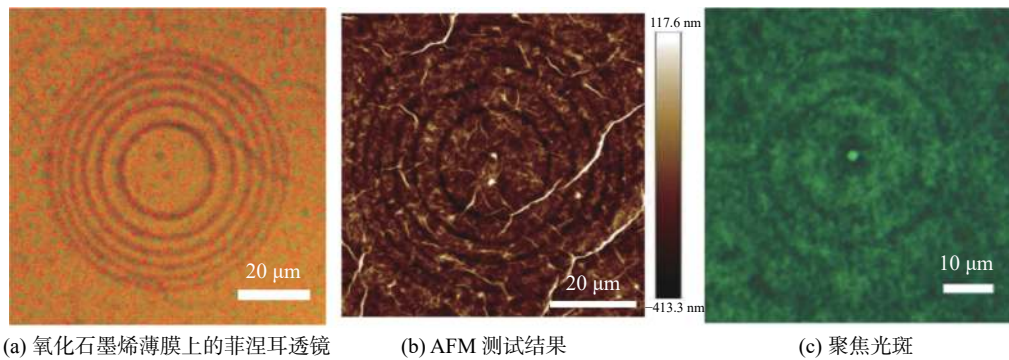


(a) 不同加工参数实现的加工效果

(b) 不同加工参数实现的最小线宽

图 6 不同加工参数实现的加工效果与对应最小线宽

Fig. 6 Processing effect and corresponding minimum linewidth achieved by different processing parameters



(a) 氧化石墨烯薄膜上的菲涅耳透镜

(b) AFM 测试结果

(c) 聚焦光斑

图 7 实验加工结果与表征结果

Fig. 7 Experimental processing results and characterization results

构参数匹配。使用波长为 532 nm 的激光光源照射菲涅耳透镜，能够得到聚焦光斑，如图 7(b) 所示。实验得到的光斑尺寸与通过 FDTD 得到的光斑尺寸以及通过瑞利-索末菲衍射理论得到的光斑尺寸匹配，尺寸直径为 2.14 μm，聚焦效率为 41.2%。

3 结论

本文设计了一种基于氧化石墨烯薄膜的菲涅耳透镜结构。先通过理论公式设计了菲涅耳透镜的结构参数，通过瑞利-索末菲衍射理论计算

和时域有限差分算法仿真证明了菲涅耳透镜的聚焦效果。后续通过滴铸法实验制备了厚度约为 500 nm 的氧化石墨烯薄膜, 通过激光加工制备了菲涅耳透镜, 光路表征实验验证了聚焦效果与仿真结果一致。在提升加工系统精度的前提下, 减小还原氧化石墨烯区域的最小线宽, 可以进一步提升透镜聚焦效果。相较于传统的光学透镜系统, 石墨烯高材料折射率的性质, 能够通过纳米级厚度的薄膜实现聚焦的功能, 易于与其他光学器件集成, 为多功能化的平面光学器件提供了更多可能。

参考文献:

- [1] GEIM A K, GRIGORIEVA I V. Van der Waals heterostructures[J]. *Nature*, 2013, 499(7459): 419 – 425.
- [2] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(3): 183 – 191.
- [3] BOLOTIN K I, SIKES K J, JIANG Z, et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene[J]. *Solid State Communications*, 2008, 146(9/10): 351 – 355.
- [4] MOROZOV S V, NOVOSELOV K S, KATSNELSON M I, et al. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100(1): 016602.
- [5] LEE C, WEI X D, KY SAR J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385 – 388.
- [6] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W Z, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(3): 902 – 907.
- [7] KRISHNAN D, KIM F, LUO J Y, et al. Energetic graphene oxide: challenges and opportunities[J]. *Nano Today*, 2012, 7(2): 137 – 152.
- [8] KIM J, COTE L J, HUANG J X. Two dimensional soft material: new faces of graphene oxide[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2012, 45(8): 1356 – 1364.
- [9] MA X F, ZACHARIAH M R, ZANGMEISTER C D. Reduction of suspended graphene oxide single sheet nanopaper: the effect of crumpling[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(6): 3185 – 3191.
- [10] SOBON G, SOTOR J, JAGIELLO J, et al. Graphene oxide vs. reduced graphene oxide as saturable absorbers for Er-doped passively mode-locked fiber laser[J]. *Optics Express*, 2012, 20(17): 19463 – 19473.
- [11] DREYER D R, PARK S, BIELAWSKI C W, et al. The chemistry of graphene oxide[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(1): 228 – 240.
- [12] LI X P, REN H R, CHEN X, et al. Athermally photoreduced graphene oxides for three-dimensional holographic images[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 6984.
- [13] DAN Y P, LU Y, KYBERT N J, et al. Intrinsic response of graphene vapor sensors[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(4): 1472 – 1475.
- [14] CHEN M, WAN Z F, DONG H, et al. Direct laser writing of graphene oxide for ultra-low power consumption memristors in reservoir computing for digital recognition[J]. *National Science Open*, 2022, 1(3): 20220020.
- [15] YU H Y, ZHANG Q M, CUMMING B P, et al. Neuron-inspired Steiner tree networks for 3D low-density metastructures[J]. *Advanced Science*, 2021, 8(19): 2100141.
- [16] YU H Y, ZHANG Q M, CHEN X, et al. Three-dimensional direct laser writing of biomimetic neuron interfaces in the era of artificial intelligence: principles, materials, and applications[J]. *Advanced Photonics*, 2022, 4(3): 034002.
- [17] CHEN X, GU M. Two-beam ultrafast laser scribing of graphene patterns with 90-nm subdiffraction feature size[J]. *Ultrafast Science*, 2022, 2022: 0001.
- [18] TIAN H, CHEN H Y, REN T L, et al. Cost-effective, transfer-free, flexible resistive random access memory using laser-scribed reduced graphene oxide patterning technology[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(6): 3214 – 3219.
- [19] ZHAO F, CHENG H H, HU Y, et al. Functionalized graphitic carbon nitride for metal-free, flexible and rewritable nonvolatile memory device via direct laser-writing[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 5882.
- [20] ROMERO F J, TORAL-LOPEZ A, OHATA A, et al. Laser-fabricated reduced graphene oxide memristors[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(6): 897.
- [21] YEE K. Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotropic media[J]. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 1966, 14(3): 302 – 307.
- [22] ZHENG X R, JIA B H, LIN H, et al. Highly efficient and ultra-broadband graphene oxide ultrathin lenses with three-dimensional subwavelength focusing[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8433.
- [23] GU M. *Advanced optical imaging theory*[M]. Berlin: Springer, 2000: 15 – 19.

(编辑: 张 磊)