

文章编号: 2095-4980(2020)01-0001-05

基于三维石墨烯的可拉伸太赫兹吸波材料

汪 璐, 张 豪, 梁 博, 杨青慧, 张怀武, 文岐业

(电子科技大学 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 四川 成都 611731)

摘 要: 通过将三维石墨烯材料与聚二甲基硅氧烷薄膜相结合, 设计并研制了一种宽带可拉伸的太赫兹波吸收材料, 设计结构可以使三维石墨烯在聚二甲基硅氧烷层的保护下实现大幅度拉伸。实验结果表明, 该吸波材料在 0.2~1.1 THz 的测试范围内有最高 90% 的吸收率, 同时在 20% 的拉伸量下复合结构对太赫兹波吸收率基本保持不变, 并且在去掉外力时材料样品的结构和性能均可恢复至原始状态。可拉伸太赫兹吸波材料具有带宽大、吸收率高、加工简单以及可大面积制备等优点, 在太赫兹吸收器等领域中具有潜在的应用价值。

关键词: 太赫兹; 三维石墨烯; 吸收特性; 可拉伸性

中图分类号: TN213

文献标识码: A

doi: 10.11805/TKYDA2019049

Stretchable terahertz absorbing properties based on three-dimensional graphene

WANG Lu, ZHANG Hao, LIANG Bo, YANG Qinghui, ZHANG Huaiwu, WEN Qiye

(State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu Sichuan 611731, China)

Abstract: Based on the three-dimensional graphene material, a broadband stretchable terahertz absorbing material was developed by combining 3D graphene materials with Polydimethylsiloxane(PDMS) film. The designed structure allows the three-dimensional graphene to achieve substantial stretching under the protection of the polydimethylsiloxane layers. The experimental results show that the composite structural material has a maximum absorption rate of 90% in the test range of 0.2–1.1 THz, and the terahertz wave absorption rate of the composite structure remains substantially unchanged under a tensile force of 20%. In addition, the structure and properties of the material sample can be restored to the original state when the external force is removed. Stretchable terahertz absorbing materials have the advantages of high bandwidth, high absorption rate, simple processing and large-area preparation, which has a great potential applications in field such as terahertz absorbers.

Keywords: terahertz; three-dimensional graphene; absorbing materials; stretchability

太赫兹波指频率范围在 0.1~10 THz, 介于微波和红外光之间的电磁波^[1-2]。由于其特殊的频率范围, 太赫兹波具备很多不同于其他电磁波的性质, 如频谱范围宽、光子能量低、对大多数非极化材料具有较强的穿透性、对生物大分子具有特征“指纹”特性等, 这些独特的特性使得太赫兹波拥有巨大的应用前景, 目前在诸如无线通信^[3-4]、安全检查^[5-6]、生物医疗^[7-8]、军事航天^[9]、电磁屏蔽^[10]等多个领域受到了非常广泛的关注。太赫兹应用系统的实用化和商品化, 除了太赫兹源和太赫兹探测器件外, 还需要各种各样的低成本、高品质和多功能的太赫兹功能材料和器件, 如太赫兹吸波材料、传感材料、调制器件、开关、波导等。然而, 这些功能材料和器件的研究至今尚不成熟, 很多还无法满足实际应用的需求。

太赫兹频段的吸收材料可以应用于太赫兹探测技术、太赫兹波屏蔽或隐身技术, 可以用于减少系统中的太赫兹杂波从而提高系统稳定性。目前主流的太赫兹波吸收材料是通过人工电磁超材料来实现的^[11]。超材料吸收

收稿日期: 2018-09-10; 修回日期: 2018-11-19

基金项目: 科学挑战计划基金资助项目(TZ2018003); 国家自然科学基金资助项目(51572042, 61831012); 科技部国际科技合作基金资助项目(2015DFR50870)

作者简介: 汪 璐(1993-), 男, 在读硕士研究生, 主要研究方向为太赫兹科学与技术。email:uestc_luwan@163.com

器通常是一种“超材料层—介质层—金属层”的 3 层结构,通过设计和优化超材料单元的尺寸、结构和排列方式,使其阻抗在特定频率下与自由空间相匹配,这样入射到超材料表面的太赫兹波具有极低的反射;同时使用连续金属作为吸收器的底层,因为太赫兹波难以透过金属层,从而使得透射几乎为零。这样太赫兹波基本被限制在吸收器内部,直到被金属层或者介质层完全损耗至零,对外即表现为极高的吸收性。然而基于超材料的太赫兹吸收器具有以下不足: a) 满足阻抗匹配条件主要是利用超材料单元的谐振特性,因此从本质上说吸收器通常只能实现窄带吸收,虽然可以通过设计多频^[12-13]和宽频吸收器件^[14-15]在一定程度上提高器件的工作带宽,但是满足实际应用的超宽带超材料吸收材料依然相对缺乏; b) 超材料吸收器是由金属结构实现的,一般不具有形变特征。目前尚没有可拉伸太赫兹吸收器件的报道,现有的太赫兹吸收器很难应用于可穿戴设备等应用领域; c) 采用人工超材料和多层结构的超材料吸收器,制备工艺相对较为复杂,大面积制备更是难以实现。另外,为了提高器件带宽等目的而采取的额外努力,则会进一步增加设计和加工器件的复杂性。超材料太赫兹吸收器件的这些不足,极大限制了吸波材料在太赫兹系统中的实际应用。

近年来,利用二维材料和微纳米结构来实现太赫兹调制、开关等器件的研究受到了广泛关注^[16-19]。2017 年,南开大学的黄毅教授团队发现三维石墨烯材料对太赫兹波有很强的吸收性^[20]。三维石墨烯有着吸收效率高(高达 28.6 dB 的太赫兹吸收率)、吸收带宽大(>1 THz)等突出性质,并且具有制备简单、成本较低等技术特点。更重要的是,三维石墨烯因其疏松多孔结构而呈现出的一定的柔性特性,具备发生拉伸形变能力的潜力。然而,实际上由于材料内部本身并没有很强的化学键连结,也没有物理弹性,轻微的拉伸就会出现不可恢复的破裂。因此,就材料本身而言并不具有可拉伸性。

本文结合三维石墨烯的高度多孔特性,设计并研制了一种可拉伸的宽带太赫兹吸收材料,该材料是由 2 层聚二甲基硅氧烷(PDMS)层与单层三维石墨烯复合而成的“三明治”结构。PDMS 是一种高分子有机硅化合物^[21],具有不同聚合度链状结构,有着非常高的弹性系数且对太赫兹波透过率高达 90%以上,同时其物化性能稳定,制作工艺简便,生产成本低。本文所研制的可拉伸太赫兹吸波材料,充分利用了 PDMS 的可拉伸性与三维石墨烯在太赫兹波段的强吸收性,在整个测试频段(0.2~1.1 THz)均保持了 85%以上的高吸收率,并且结构材料在拉伸量 20%时能够保持吸收率几乎不变。这是第一个具有可拉伸特性的太赫兹吸波材料,和传统的吸波装置相比,无需额外的金属层和介质层,同时通过采用可拉伸且对太赫兹波具有高透射性的 PDMS 材料的结构克服了常规太赫兹波吸收器无法拉伸及变形的缺陷,可应用于不规则形状或/和表面不平整的物体表层,或需要一定拉伸形变的物体表层实现吸收太赫兹波的功能,同时区别于柔性器件可弯曲而不可拉伸性,可拉伸吸波材料实现了 20%拉伸量下对太赫兹波的吸收稳定性,能满足诸如智能可穿戴设备中人体关节活动的基本形变量。

1 可拉伸材料的制备与结构表征

大规模制备三维石墨烯的方法主要有自组合法和模板导向法。本文使用的是模板导向法中的化学气相沉积(Cheical Vapor Deposition, CVD)法^[22]制备得到三维石墨烯。首先在 100 mm 口径的石英管式炉中使用泡沫镍作为沉积基底,以甲烷作为生长碳源。将泡沫镍放入在管式炉中,通入 100 sccm 氩气和 10 sccm 氢气作为清洗气体,同时将管式炉温度逐渐升高至 1 000 ℃。然后通入 10 sccm 甲烷作为生长气体,生长时间为 30 min,之后关闭甲烷气体,自然降温至室温,生长完成后再用 2 mol/L 的 FeCl₃ 溶液刻蚀基底模板即可获得三维石墨烯。如图 1 所示,制备的三维石墨烯质量非常轻且具有高度疏松多孔结构,在图 1(b)的高倍光学显微镜下看到明显的六边形网状,具有高度多孔结构,多层交错且不完全重叠。这些独特的结构能够使入射到三维石墨烯表面上的太赫兹波几乎没有反射地进入材料内部并损耗。

三维石墨烯的疏松结构导致材料易碎,在实际应用中存在很大困难,更无法实现有效的拉伸形变。为了解决这一问题,采用具有高弹性的 PDMS 薄膜增加三维石墨烯的韧性和可拉伸性。实验所用的 PDMS 为 SYLAGARD 184 型硅橡胶,由美国 Dow Corning Crop 生产,其中包括预凝物和固化剂 2 种液体,2 种液体混合固化后可吸收波长小于 300 nm 的光,表面自由能约为 20 erg/cm,导热率为 0.18 W/(m·K),粘性是 3 900 mPa·s,比重为 1.08,玻璃化温度为 150 K。可以通过改变预凝物和固化剂的比例来调节 PDMS 的密度和杨氏模量等,实验时用针筒分别吸取 0.6 mL 的固化剂和 6 mL 的预凝物,用玻璃棒搅拌使两者充分混合,然后将配好的液体

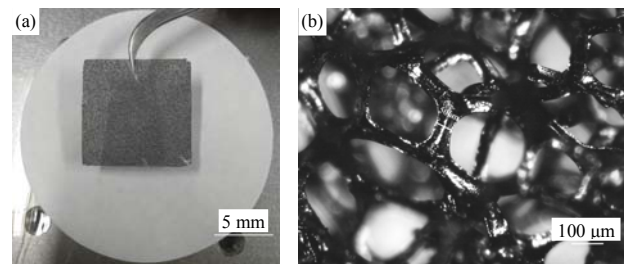


Fig.1 (a) photograph of a 10 mm×10 mm three-dimensional graphene;
(b) picture under optical microscope of three-dimensional graphene
图 1 (a) 三维石墨烯实物图; (b) 光学显微镜下三维石墨烯的照片

倒入塑料模具中，再将模具放入真空干燥箱中，保持抽真空状态直到液体中不再产生气泡为止。将抽完真空的 PDMS 放入烘箱中，在 100 °C 下加热固化 1 h，再进行自然冷却即可得固化的 PDMS 薄膜。所设计的太赫兹吸波材料的结构如图 2 所示，即利用两层 PDMS 的自粘性将一层三维石墨烯夹在中间构成一个“三明治”结构，这一结构赋予了三维石墨烯更好的弹性，能够在 PDMS 的保护下进行更大程度的拉伸。结构的尺寸参数为：三维石墨烯的大小为 5 mm×5 mm，厚度为 200 μm；每层的 PDMS 薄膜大小为 12 mm×12 mm，厚度为 500 μm。

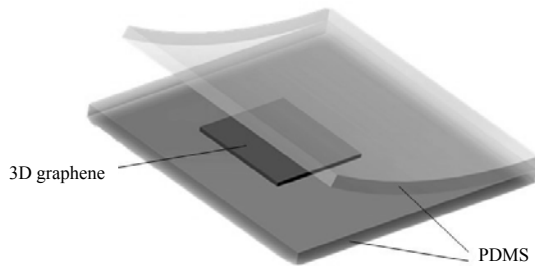


Fig.2 Schematic diagram of stretchable absorbing material
图 2 可拉伸吸波材料的三维结构示意图

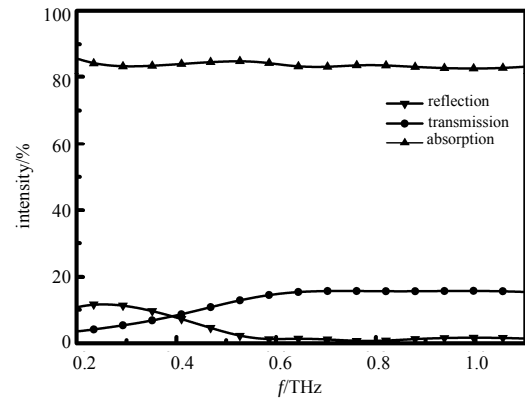


Fig.3 Test result of three-dimensional graphene
图 3 三维石墨烯的测试曲线

2 实验结果与分析

在本文中，材料的太赫兹吸收特性测试主要采用 Fico 太赫兹时域光谱系统 (THz Time-Domain Spectroscopy, THz-TDS)，设备是由美国 Zomega Terahertz 公司生产，该 THz-TDS 系统将飞秒脉冲光电导天线与延时系统等部分集成起来，采用最新的光电采样技术，灵敏度极高，采样速率可达 500 帧/s，可调太赫兹范围在 0.8~2.5 THz，分别利用反射式和透射式两种测试模式测量材料透射率和反射率。在测试中，太赫兹波入射到待测样品，其透射信号和反射信号分别被检测装置接收。此时系统捕获到太赫兹波脉冲的电场时域 $E(t)$ 函数，通过傅里叶变换即可获得测试样品的频域谱，再对频谱数据进行分析即可得到样品的透射率 T 和反射率 R 。据此可以获得材料的吸收率为 $A=1-R-T$ 。

首先利用 THz-TDS 系统，得到 PDMS 薄膜在 0.2~1.1 THz 频率范围内太赫兹波的透射率在 90% 左右，插入损耗在 2 dB 以下，满足后续实验的要求。将 PDMS 进行一定的拉伸时，可以发现 PDMS 的反射率保持不变，而透射率由于材料变薄而有所上升。接下来研究三维石墨烯在太赫兹波段的吸收特性。以空气作为基准，实验测得的透射曲线和反射曲线如图 3 所示。从图中可以看出，三维石墨烯在不同的太赫兹频率下反射率和透射率稍有变化，当频率从 0.2 THz 增大到 1.1 THz 时，三维石墨烯的反射率从 12% 下降到 2% 左右，而透射率由 3% 增加到 12% 左右，但是通过计算得到的吸收率在整个测试频段基本保持不变，维持在 85% 左右。三维石墨烯有着对太赫兹高吸收率的主要原因有以下 2 个：a) 三维石墨烯是多孔结构，表面多孔的结构是减少反射的关键，三维石墨烯的有效介电常数与空气的介电常数很好地匹配，材料折射率很低，这导致很低的太赫兹波反射率；b) 由于石墨烯的半金属特性和三维多重网格结构，当太赫兹波穿过三维石墨烯时在内部多次反射从而大量被损耗，透射率也显著降低，这就类似于光学陷波效应，导致三维石墨烯对太赫兹波极高的吸收率。

再对制作好的三维石墨烯与 PDMS 复合形成的“三明治”结构进行不同程度的拉伸，研究该“三明治”复合结构对太赫兹波的吸收性与拉伸强度的影响关系。这里以拉伸长度作为控制变量，拉伸量为拉伸后长度与初始状态的增加比率，材料结构的拉伸图如图 4 所示。这里以原始状态作为未拉伸状态，拉伸量分别为 5%、10%、15% 等，观察不同拉伸量下复合结构材料(包含 PDMS)在 THz-TDS 系统下的吸收率的变化情况。首先通过简单的尝试性拉伸试验发现，三维石墨烯在 PDMS 的保护下可以实现更大程度的拉伸量，当材料结构的拉伸量达到 20% 时，三维石墨烯开始出现肉眼可见的裂缝，继续加大拉伸量时，三维石墨烯则会发生明显的撕裂。

分别对不同拉伸强度下的“三明治”结构材料进行 THz-TDS 测试，结构材料的变化规律如图 5 所示。从图 5(a)中可以看到，对于空气的频域谱曲线(图中的 AIR 曲线)，“三明治”结构的透射率由于三维石墨烯的存在而显著下降，但是不同拉伸强度下的材料结构的变化极小。在图 5(b)吸收谱中可以看到，在未拉伸状态及 5%、10%、15% 的拉伸量下，整个结构对太赫兹波的吸收率保持不变，维持在 80%~90% 之间；而当材料的拉伸量

达到 20%时, 结构的吸收率在高频范围开始有轻微的下降, 主要是此时三维石墨烯已经产生了裂纹, 有极小部分的太赫兹波直接从三维石墨烯的裂纹中穿过, 所以吸收率下降。当继续增大拉伸强度时, 可以看到拉伸量达到 40%时, “三明治”结构的吸收率出现了比较明显的下降, 说明“三明治”结构的可拉伸极限在 20%左右。

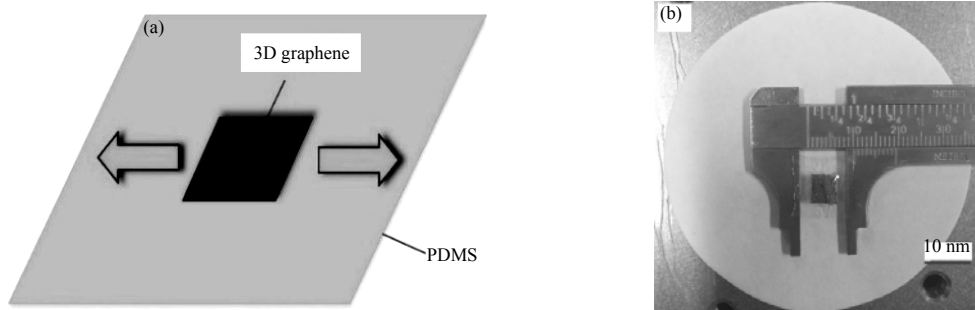


Fig.4 (a) stretching diagram of the “sandwich” structure; (b) photograph of the “sandwich” structure
图 4 (a) “三明治”结构拉伸示意图; (b) 拉伸实物图

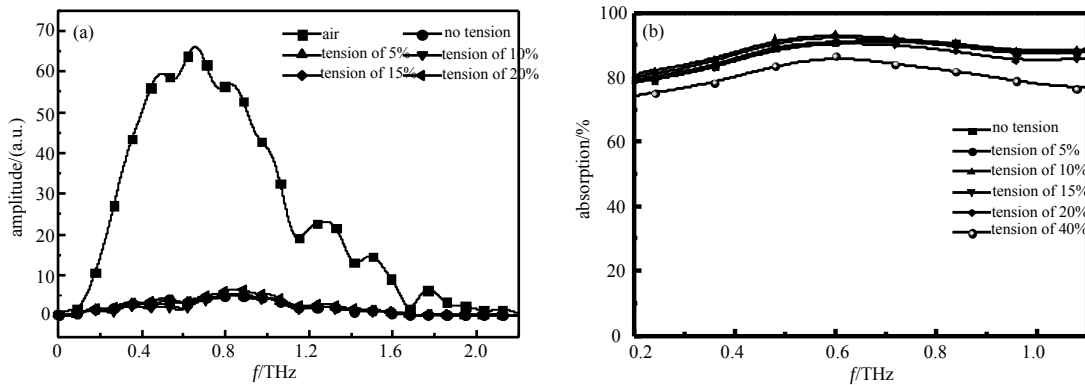


Fig.5 (a) frequency domain spectrum and (b) absorption spectrum of the composite under different tensile strengths
图 5 (a) 不同拉伸强度下结构的频域谱; (b) 不同拉伸强度下结构的吸收谱

最后研究复合结构材料对拉伸是否具有可恢复性。因为在对结构材料进行拉伸变化时, 拉伸前后结构的反射率维持不变, 所以这里只需考虑拉伸前后结构材料的透射率变化情况。测试结果如图 6 所示, 从图中可以看到, 在 20%的拉伸强度下, 结构的透射率有所上升, 特别是在高频段, 正如前面所分析的, 这主要是由于石墨烯中产生了轻微的裂纹, 增加了太赫兹波的透射。这正是图 5 中所观察到的太赫兹波吸收略有降低的原因。但是当去掉外部拉力后, 太赫兹透射率又下降至初始状态, 这表明即使在 20%的拉伸下材料出现轻微撕裂, 也可以完全恢复至初始状态, 显示了非常好的可拉伸性。对于 5%, 10%, 15%的拉伸量, 也观察到同样的可恢复性。由此说明所制备的太赫兹吸波材料在 20%的拉伸量下可以多次反复使用。

3 结论

随着太赫兹安检成像、无线通信系统逐步进入实际应用, 需要更多更灵活的吸波材料来满足太赫兹波探测、能量转化以及电磁波屏蔽等各种复杂应用。本文利用三维石墨烯对太赫兹波的高吸收性和 PDMS 的柔性可拉伸性, 设计并制作了一种“三明治”结构的可拉伸太赫兹吸波结构材料。该材料不仅可以实现在 0.2~1.1 THz 频段内最高 90%的太赫兹波吸收率, 同时, 在 20%的一维拉伸量下吸收率可以维持 85~90%, 且拉伸完成可恢复其结构和吸收性能。这种新型可拉伸和可弯曲的宽带太赫兹波吸收材料在太赫兹非平面应用表面及可穿戴领域有着重要的意义, 同时也为研制可拉伸太赫兹器件提供了新思路。

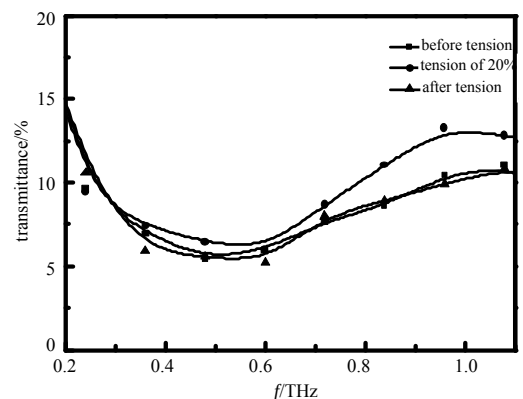


Fig.6 Transmittance curves of “sandwich” structure before and after stretching
图 6 “三明治”结构在拉伸前后的透射率变化曲线

参考文献：

- [1] HE Jingwen, WANG Sen, ZHANG Yan. Terahertz beam shaping with metasurface[J]. *Infrared, Millimeter-Wave, and Terahertz Technologies IV*, 2016(10030):1003019-1–1003019-6.
- [2] 张希成. 太赫兹科学与技术研究回顾[J]. *物理*, 2003(5):286–293. (ZHANG Xicheng. Materials for terahertz science and technology[J]. *Physics*, 2003(5):286–293.)
- [3] 梁达川, 魏明贵, 谷建强, 等. 缩比模型的宽频时域太赫兹雷达散射截面(RCS)研究[J]. *物理学报*, 2014, 63(21):85–94. (LIANG Dachuan, WEI Minggui, GU Jianqiang, et al. Broad-band time domain terahertz radar cross-section research in scale models[J]. *Acta Physica Sinica*, 2014, 63(21):85–94.)
- [4] NEZIH Tolga Yardimci, HONG Lu, MONA Jarrahi. High power telecommunication-compatible photoconductive terahertz emitters based on plasmonic nano-antenna arrays[J]. *Applied Physics Letters*, 2016(109):191103-1–191103-4.
- [5] RICHARD Knipper, ANIKA Brahm, ERIC Heinz, et al. THz absorption in fabric and its impact on body scanning for security application[J]. *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*, 2015, 5(6):999–1004.
- [6] ZHENG Xing, WU Zhiming, GOU Jun, et al. Enhancement of real-time THz imaging system based on 320×240 uncooled microbolometer detector[J]. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 2016(37):965–976.
- [7] SIEGEL P H. Terahertz technology[J]. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 2002, 50(3):910–928.
- [8] 齐娜, 张卓勇, 相玉红. 太赫兹技术在医学检测和诊断中的应用研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(8):2064–2070. (QI Na, ZHANG Zhuoyong, XIANG Yuhong. Application of terahertz technology in medical testing and diagnosis[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(8):2064–2070.)
- [9] 闵碧波, 曾嫦娥, 印欣, 等. 太赫兹技术在军事和航天领域的应用[J]. *太赫兹科学与电子信息学报*, 2014, 12(3):351–354. (MIN Bibo, ZENG Chang'e, YIN Xin, et al. Application of terahertz techniques in military and space[J]. *Journal of Terahertz Science and Electronic Information Technology*, 2014, 12(3):351–354.)
- [10] NAGEL M, HARING P, BOLIVER M B, et al. Integrated THz technology for label-free benitic diagnostics[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80(1):154–156.
- [11] LANDY N I, SAJUYIGBE S, MOCK J, et al. Perfect metamaterial absorber[J]. *Physica Review Letters*, 2008, 100(20):7402–7406.
- [12] WEN Qiye, ZHANG Huaiwu, XIE Yunsong, et al. Dual band terahertz metamaterial absorber: design, fabrication and characterization[J]. *Applied Physics Letters*, 2009(95):241111-1–241111-3.
- [13] GU Chao, QU Shaobo, PEI Zhibin, et al. Multiband terahertz metamaterial absorber[J]. *Chinese Physics B*, 2011, 20(1):017801-1–017801-6.
- [14] 莫漫漫, 文岐业, 陈智, 等. 基于圆台结构的超宽带极化不敏感太赫兹吸收器[J]. *物理学报*, 2013, 62(23):237801-1–237801-7. (MO Manman, WEN Qiye, CHEN Zhi, et al. A polarization-independent and ultra-broadband terahertz metamaterial absorber studied based on circular-truncated cone structure[J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(23):237801-1–237801-7.)
- [15] CUI Yanxia, FUNG Kinhung, XU Jun, et al. Ultrabroadband light absorption by a sawtooth anisotropic metamaterial slab[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(3):1443–1447.
- [16] WEN Qiye, TIAN Wei, MAO Qi, et al. Graphene based all-optical spatial terahertz modulator[J]. *Scientific Reports*, 2014(4):7409.
- [17] CHEN Sai, FAN Fei, MIAO Yinping, et al. Ultrasensitive terahertz modulation by silicon-grown MoS_2 nanosheets[J]. *Nanoscale*, 2016(8):4713–4719.
- [18] WEN Tianlong, ZHANG Dainan, WEN Qiye, et al. Enhanced optical modulation depth of terahertz waves by self-assembled monolayer of plasmonic gold nanoparticles[J]. *Advanced Optical Materials*, 2016, 4(12):1974–1980.
- [19] SHI Zhongwei, CAO Xingxing, WEN Qiye, et al. Terahertz modulators based on silicon nanotip array[J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(2):1700620-1–1700620-8.
- [20] HUANG Zhiyu, CHEN Honghui, HUANG Yi, et al. Ultra-broadband wide-angle terahertz absorption properties of 3D graphene foam[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 28(2):1704363-1–1704363-8.
- [21] KHANG D Y, JIANG H Q, HUANG Y, et al. A stretchable form of single-crystal silicon for high-performance electronics on rubber substrates[J]. *Science*, 2006(311):208–212.
- [22] CHEN Wufeng, YAN Lifeng. In situ self-assembly of mild chemical reduction graphene for three-dimensional architectures[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(8):3132–3137.