文章编号 2095-1531(2017)01-0086-12

石墨烯太赫兹波动态调制的研究进展

陈勰宇[1,2],田 震[1,2*]
(1. 天津大学 精密仪器与光电子工程学院 光电信息技术科学教育部重点实验室,天津 300072;
2. 天津大学太赫兹波研究中心,天津 300072)

摘要:石墨烯是一种有着独特电学和光学性质的二维材料,近年来在太赫兹波动态调制的研究中有着广泛的应用。本文主要对基于石墨烯的太赫兹波动态调制器件进行了综述,分析了电调制、光调制和光电混合调制 3 种调制方法的原理和优缺点,介绍了近几年来将石墨烯应用于太赫兹波动态调制所取得的一系列科研成果,着重对不同器件的调制性能进行了对比,分析了优势和不足。石墨烯可调超材料为实现更快速、高效的太赫兹调制器件提供了新的思路。

关 键 词:太赫兹波;石墨烯;调制
中图分类号:O439 **文献标识码**:A doi:10.3788/CO.20171001.0086

Recent progress in terahertz dynamic modulation based on graphene

CHEN Xie-yu[1,2], TIAN Zhen[1,2*]
(1. *Key Laboratory of Optoelectronics Information and Technology, Ministry of Education, School of Precision Instrument and Optoelectronics Engineering, Tianjin University, Tianjin* 300072, *China*;
2. *Center for Terahertz Waves, Tianjin University, Tianjin* 300072, *China*)
* *Corresponding author, E-mail: tianzhen@tju.edu.cn*

Abstract: Graphene is a two-dimensional material and has unique electrical and optical properties, which has been widely used in the research of terahertz wave dynamic modulation in recent years. In this paper, we reviews the terahertz wave dynamic modulation device based on graphene, analyze the principle and advantages and disadvantages of three kind of modulation methods such as electrical modulation, optical modulation and photoelectric hybrid modulation. We introduce a series of research achievements on the application of graphene in THz wave dynamic modulation in recent years, compare and analyze the advantages and disadvantages of the modulation performance of different devices. Graphene tunable metamaterial provides a new way to achieve more rapid and efficient terahertz modulator.

Key words: terahertz; graphene; modulation

收稿日期:2016-09-13;**修订日期**:2016-10-20
基金项目:国家重点基础研究发展计划(973 计划)资助项目(No. 2014CB339800);国家自然科学基金资助项目(No. 61427814, No. 61138001, No. 61422509)
Supported by National Program on Key Basic Research Projects of China(No. 2014CB339800); National Natural Science Foundation of China(No. 61427814, No. 61138001, No. 61422509)

1　引　言

太赫兹波(THz)是频率在 0.1 THz 到 10 THz 的电磁波,在电磁波谱上介于微波和红外波段之间,处于电子学向光子学的过渡领域。近年来,由于太赫兹波所具有的独特的性质,如宽带性、低能量性、相干性等,太赫兹波受到了人们越来越多的关注,因而在前沿科学研究与新技术应用等诸多领域中扮演着引人注目的角色[1-4],例如生物、医学、药物检测、半导体材料特性表征、国土安全检查、太赫兹通讯和太赫兹雷达等[5]。

但是在太赫兹波发展的初期,由于太赫兹源、功能器件、探测器件的短缺,这一波段曾被人们称为“太赫兹空隙”。近年来,随着太赫兹技术水平的不断进步,人们已经从光学和电子学角度分别获得了较成熟的太赫兹源和太赫兹探测器,如基于光学方法的相干太赫兹源包括气体激光器、自由电子激光器、量子级联激光器、光电导天线、光学整流、半导体表面电场发射以及光致丹倍效应发射[6]等,其中太赫兹时域光谱技术已经逐步从实验室走向实际应用,如飞机和汽车的喷漆测量、半导体无损探伤等;另外,从电子学方面向太赫兹波段的发展来自于微波技术向短波方向的发展。包括返波管、耿氏振荡器、雪崩传输时间二极管、半导体异质结高迁移率电子晶体管、非线性传输线[6]等,上述基于电子学的太赫兹技术大多和微电子技术兼容,近年来也已经发展的比较成熟,如人体安检、毫米波雷达等。由此,太赫兹功能器件是继太赫兹源和探测技术之后最亟待解决的关键技术之一,是构建太赫兹应用系统的核心。低损耗、高效传输调制和快速响应太赫兹功能器件的匮乏已成为太赫兹技术走向实际应用的瓶颈问题。其中,太赫兹调制器是多种应用系统的核心器件,如太赫兹通信系统,太赫兹传感系统等。目前,在太赫兹的调制器件上,仍有着比较大的缺口,并且随着应用范围的不断拓展,对调制器件也提出了进一步的要求。

所谓调制器件,就是指能够控制振幅、相位和偏振态等特性的功能结构或器件。合理运用调制器件,可以有效地降低太赫兹系统的复杂度、成本、几何尺寸等。这些器件的种类繁多,近些年来,有文献报道了多种基于不同材料和结构的太赫兹调制器,如量子阱、半导体超晶格、光子晶体和超材料的太赫兹调制器等。无论采用什么方式,我们都希望器件能够拥有较大的调制深度,非常快的调制速度以及较宽的调制带宽,但是在实际情况中,这些往往是不能够同时实现的。因此,人们也在不断探索能够应用于太赫兹波调制的新型材料。超材料、石墨烯等材料逐渐体现出了在太赫兹调制领域所具有的巨大潜力,成为人们研究的热点。

利用超材料所制作的调制器件,拥有许多自然界材料所不具有的调制特性,因此是未来发展的重要方向。然而,许多这类结构[7-9]却有着明显的局限性,很多结构都无法实现太赫兹波的动态调制,只能通过结构几何参数的变化来改变对于太赫兹波的调制,这在很大程度上限制了其实际应用。为了实现太赫兹波的动态调制,科学家们也开始着眼于可调超材料的研究,并取得了一定的成果。在原理上可以将太赫兹波段的可调超材料分为两大类[10-11]:一类是主动控制超材料结构的可重构超材料,最典型的就是基于微机电系统(MEMS)的可重构超材料[12],但是这一方法受到加工工艺水平的限制,在材料稳定性等方面还有很大提高空间;第二类是基于活性媒质的混合超材料,利用活性媒质的光电性质会随着外加光、电、热等刺激而变化的特性,实现可调的太赫兹超材料[13-14],典型的活性媒质有半导体、相变材料、液晶等。然而,由于这些材料本身有着容易受温度变化影响或性质变化范围较小的局限性,并不能完全达到人们对主动调制范围、稳定性和速度等要素的要求,因此探索实现可调超材料的新方法、新材料仍然是一个具有挑战性的课题。与之前的可调超材料相比,石墨烯超材料具有调制方便、调制范围较大等优势。因此,利用石墨烯和超材料的混合结构来实现太赫兹波的动态调制成为优先发展方向,并且已经取得了许多令人瞩目的成果[15-17]。

2 石墨烯的特性及调制

石墨烯是一种由碳原子构成的二维结构，每一个碳原子都为 SP^2 杂化，并且均提供一个 p 轨道上的电子形成一个大 π 键，由于 π 键中的电子是可以自由移动的，因此石墨烯具有良好的导电性。自 2004 年被发现以来，石墨烯作为一种新型的二维材料，吸引了物理学家，工程师和材料学家的广泛关注，这是因为石墨烯具有独特的机械、热学、电磁学性质，其在电磁学上的特性也为我们利用石墨来烯调制太赫兹波提供了可能。石墨烯的碳原子排列方式，决定了其具有独特的圆锥状的能带结构，如图 1 所示。

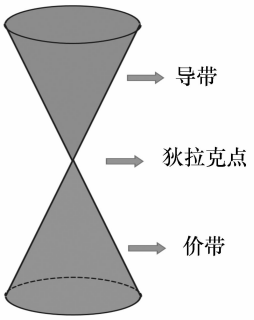


图 1 石墨烯的能带结构

Fig. 1 Band structure of graphene

这一能带结构使得石墨烯具有许多其他材料所不具有的性质，包括常温下的量子霍尔效应[18]、可调节的薄层电导率[19]、很小的载流子等效质量、非常大的平均自由程等[20]，因此无论是空穴还是自由电子，在石墨烯中均具有非常大的载流子迁移率，其数值远远超过半导体，甚至大部分的金属。因此石墨烯在高速电子器件中有着非常大的发展潜力。

在光电器件中，石墨烯的薄层电导率是一个非常重要的参数，一般来说石墨烯的电导率由电子的带内跃迁和带间跃迁两部分贡献。在可见光和近红外波段，光子能量较高，超出电子带间跃迁的阈值，此时的电导率由带内跃迁和带间跃迁共同决定；在太赫兹和远红外等低频段，光子能量较小，即费米能级 $|E_F| \gg \hbar\omega$ 时，电子的带内跃迁起到决定性因素，因此我们可以忽略带间跃迁的影响，将石墨烯的薄层电导率表示为[21]：

$$\sigma = \sigma_{\text{intra}}(\omega) \approx \frac{\mathrm{i}e^2 K_B T}{\pi\hbar^2(\omega + \mathrm{i}\Gamma)}\left[\frac{E_F}{K_B T} + 2\ln(1 + e^{-E_F/K_B T})\right], \quad (1)$$

式中，K_B 为玻尔兹曼常数，e 为电子电量，T 为开尔文温度，Γ 为载流子散射率。可以看出，对于费米能级不是很小，即满足 $|E_F| \gg K_B T$ 的石墨烯，上式可以进一步简化为 Drude 模型的形式[21]：

$$\sigma(\omega) = = \frac{\mathrm{i}D}{\pi(\omega + \mathrm{i}\Gamma)}, \quad (2)$$

式中，D 称为 Drude 质量，可以由下式表示：

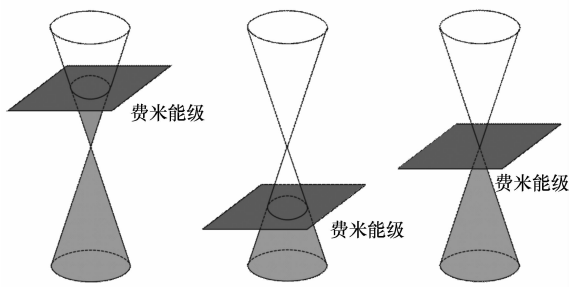
$$D = \frac{V_F e^2}{\hbar} \times \sqrt{\pi |n|}, \quad (3)$$

式中，V_F 为费米速度，一般取值为 $V_F = 1 \times 10^6$ m/s，n 表示载流子浓度。同时，石墨烯的费米能级可以表示为：

$$E_F = \hbar V_F \times \sqrt{\pi |n|}, \quad (4)$$

其中各个符号的意义与前一表达式相同。由这 3 个表达式可以看出，石墨烯的薄层电导率与其费米能级 E_F 紧密相关，利用这一点我们就可以实现对于石墨烯薄层电导率的动态调制。

一般来说，通过改变石墨烯的费米能级位置，可以对载流子的浓度和种类进行动态调制，如图 2所示。



(a) 费米能级在导带中 (a) Fermi level is in conduction band

(b) 费米能级在价带中 (b) Fermi level is in valence band

(c) 费米能级在狄拉克点 (c) Ferimi level is at Dirac point

图 2 石墨烯不同费米能级示意图

Fig. 2 Schematic diagram of graphene Fermi energy level

当费米能级位于导带中时，主要载流子为自由电子；当费米能级处于价带中时，主要载流子为空穴；而当费米能级恰好位于狄拉克点时，此时的

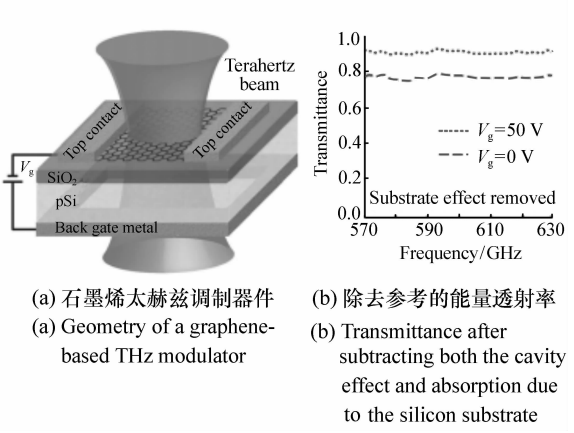
载流子浓度达到最低,石墨烯的导电率也变得非常低,也正是因为如此,石墨烯器件具有很小的插入损耗,十分适合用于制作太赫兹波的调制器件。利用石墨烯的电导率可以大范围动态调制的特性,可以实现对于太赫兹波的动态调制,这是其他的材料所不具有的特性。在实际使用中,通过改变石墨烯的费米能级,可以改变其载流子的浓度,进一步会引起薄层电导率的改变,从而改变太赫兹波的透射或反射特性。常用的方法主要有外加电场、磁场、光泵等等,下面我们主要综述外加偏压、光学泵浦或二者相互结合的方法。

3　电调制石墨烯器件

电调制就是利用外加电压的方式,调制石墨烯中载流子的浓度,从而对石墨烯的电导率进行调制。受到二维电子气调制结构的启发, 2011 年,Sensale-Rodriguez 等人考虑用单层的石墨烯来代替结构中的金属电极和电子气层[15],这样不仅可以减小由于金属电极的引入而带来的较大插入损耗,而且可以大幅度提高器件的调制幅度。他们从理论上证明这种基于石墨烯的器件可以在 5% ~90% 范围内对太赫兹波的透射进行调试,远远优于以前所提出的各种结构。然而,这只是在理论上证明了用石墨烯调制太赫兹波的可行性,仍然缺少实验的有力支持。

2012 年,Sensale-Rodriguez 等利用石墨烯与半导体混合结构[22],制作了一种反射式的太赫兹波幅度调制器件,并且通过电调制在 0.62 THz 处获得了最大 64% 的调制,同时结构的实际插入损耗被控制在 2 dB 以下。同年,他们又提出了另一种透射式的调制结构[23],其结构及测量结果如图 3所示。

通过调整上下两个极板间所加的偏压,可以实现石墨烯费米能级的调制,从而改变其薄层电导率的数值,进而调制太赫兹波的透射幅度。这也是一种最经典的石墨烯电调制方式,后续的许多研究都是基于此结构发展而来的。在太赫兹波调制上,尽管其调制幅度有了一定的下降,最大只达到了 15%,但是却拓展了调制的带宽,在 0.57 ~0.63 THz 范围内都有着近乎相同的调制



(a) 石墨烯太赫兹调制器件
(a) Geometry of a graphene-based THz modulator

(b) 除去参考的能量透射率
(b) Transmittance after subtracting both the cavity effect and absorption due to the silicon substrate

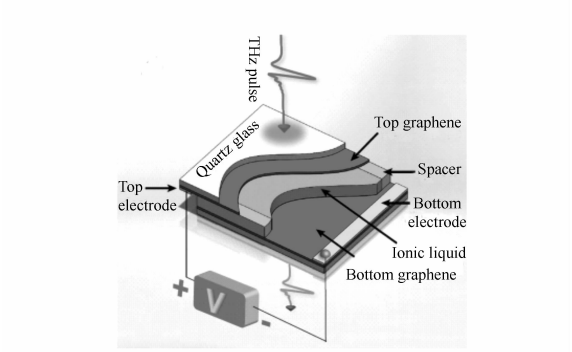
图 3　Sensale-Rodriguez 制备的石墨烯太赫兹电调制器件

Fig. 3　Graphene terahertz electrical modulator fabricated by Sensale-Rodriguez

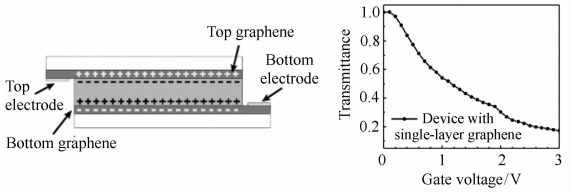
幅度。上述的实验结果有效地填补了基于石墨烯的太赫兹调制器件的空白,但是考虑到调制带宽和调制幅度等因素,其调制结果并不能完全令人满意,基于石墨烯的性质,其调制幅度和带宽仍有着很大的提升空间。

在上述研究基础上,研究人员继续提出新的方法以提高石墨烯电调制器件的性能。总结起来,可以概述为以下几种方法:(a)利用两层石墨烯极板之间构成的“超级电容器”结构,大幅度增加整个结构的电容,使得石墨烯层在很小的电压下就有着非常大的电荷积累,可以增加对于透射太赫兹波的调制幅度;(b)将石墨烯与谐振结构相互结合,利用两者之间的有效耦合,实现高性能的调制作用;(c)利用特定结构实现电场的异常增强,再将石墨烯铺在结构上,在电场增强处就会出现非常强烈的吸收,从而大幅调制透射的太赫兹波;(d)还可以通过合理地选取基底、绝缘层等材料,实现对于调制器件性能的进一步优化。采用上述这些方法,研究人员已经制作出了一系列性能很好的太赫兹波调制器件。

2015 年,Yang Wu 等人利用两片石墨烯制作出一种“超级电容器”结构[24]。具体结构如图 4(a)所示。上下两层均为单层的石墨烯电极,中间层为离子凝胶材料,当加上偏压后,由于离子液体和石墨烯中的载流子均聚集在距离交界面几个纳米的范围内,形成了典型的双电层结构,如



(a) 石墨烯太赫兹调制器示意图
(a) Geometry of a graphene-based THz modulator



(b) 调制器加电压时电荷的分布
(b) Charge distribution when voltages are applied shown in (a)

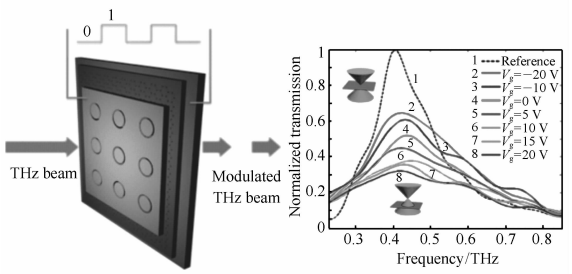
(c) 在 0.1~2.5 THz 范围内的平均能量透射率
(c) THz transmittance by averaging the normalized power intensity from 0.1 to 2.5 THz

图 4 基于离子凝胶电调制的石墨烯太赫兹调制器

Fig. 4 Graphene terahertz modulators by ionic liquid gating

图 4(b),从而使得石墨烯中的电场强度大幅增强,因此外加偏压对于其费米能级的调制作用也获得了很大增强。调制机理归根结底还是对于上下两层石墨烯极板中载流子浓度的调制,最初,上下两层石墨烯均为 p 型,费米能级在狄拉克点附近,位于价带之中,当外加电压较大,费米能级跨过狄拉克点时,对于底层的石墨烯,费米能级位于导带之中,并随着电压增大而升高,对于顶层的石墨烯,费米能级位于价带之中,并随着电压增大而不断下降,这样,上下两层石墨烯的态密度均随着偏压增大而增大,可用于带内跃迁的电子增多,对于太赫兹波的吸收增强,因此太赫兹波的透射率不断减小,实现了对于太赫兹波幅度的有效调制。当上下极板均为单层石墨烯时,在 3 V 的外加偏压下,不考虑器件多次反射的情况下,对于0.1 ~ 2.5 THz 范围内的太赫兹波平均透射强度实现了 83% 左右的调制,如图 4(c)所示。这一数值明显大于最初的石墨烯调制器件,说明在实现调制的过程中,离子凝胶的存在起到了非常重要的作用。但是这种结构也有着一定的局限性,首先受到离子凝胶电化学窗口范围的限制,外加电压不能无限制的增大,一般不能超过 3 V,并且由于整个结构的电容很大,时间常数非常大,因此器件的充电时间就会比较长,对其调制速度会有比较大的限制。类似的结构还有 N. Kakenov 等人于 2015 年所制作的结构[25]。

采用石墨烯与谐振结构相结合的方法也能有效提高器件的调制性能,尤其是在谐振峰的位置[26-28]。在谐振频率处,影响太赫兹波透射幅度的主要因素是结构的谐振情况,当将一层石墨烯结构转移到谐振结构上,并对其费米能级进行电调制时,随着其电导率的不断增大,石墨烯的性质由最初的半导体性向金属性转变,从而形成了一个新的载流子传输通道,对谐振结构有一个非常强的“短路”作用,并进一步影响谐振频率处的太赫兹波透射幅度。2012 年,Seung Hoon Lee 等人利用石墨烯与六边形金属共振结构相结合,制作出太赫兹波幅度调制器件[29]。该器件虽然在 1 THz附近的谐振频率处获得了最大 50% 的调制幅度,但是所加的调制电压却达到了 400 V,不利于实际的使用。在此基础上,2014 年,Weilu Gao 等人利用将金属圆环结构直接制作于石墨烯表面[30],并对石墨烯进行偏压调制,在0.4 THz处,获得了 50% 的调制幅度,所加的调制电压与之前相比有了大幅降低,仅为 20 V,其结果如图 5 所示。尽管有着不错的调制幅度,但是我们可以明显地看出,受到谐振结构特性的影响,器件的调制



(a) 石墨烯太赫兹调制器示意图
(a) Geometry of a graphene-based THz modulator

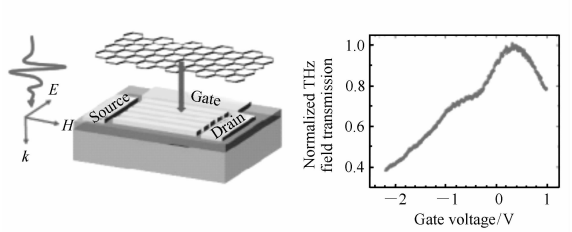
(b) 不同偏压下结构的透射系数谱
(b) Transmission spectra for the graphene-based THz modulator under different gate voltages

图 5 Weilu Gao 等人制备的石墨烯太赫兹调制器

Fig. 5 Graphene terahertz electrical modulator fabricated by Weilu Gao

带宽都是非常有限,甚至只能在特定频率处实现明显的调制,这一点在某些要求带宽的场合具有一定局限。

如果可以在增强近场电场强度的同时,还能保证远场处与频率无关的均匀透射,也就是利用非谐振结构,那么就可以在保证较大调制幅度的同时,有效地增大器件的调制带宽,金属线栅结构正好具有上述的透射特性。2015 年,S. F. Shi 等人将石墨烯与金属线栅结构相结合[31],实现了对太赫兹波透射的动态调制。其结构如图 6(a)所示,其中金属线栅的周期为 20 μm,线栅的缝宽为 2 μm,在这样的结构参数下,通过实验测定发现,对于 0 ~ 2 THz 范围内的太赫兹波,透射率几乎为均匀的 100%。这一高透射率来源于线栅结构的特性,在线栅缝隙中的近场电场非常强,其在远场相互干涉的结果就是在这一频率范围内实现了完全的透射。接着,将单层石墨烯转移到结构表面,并通过场效应管与离子凝胶相结合的方式[32-33]对石墨烯的费米能级进行电调制,从而实现了对太赫兹波透射的调制。通过实验测定,在 0.33 V 处,石墨烯处于电荷中性点,此时的石墨烯电导率最低,电场的平均透射幅度最大达到了 84%,而当外加偏压为 -1.75 V 时,电场的平均透射幅度减小到了 43%,如图 6(b)所示,有了一个较大幅度的调制,远远大于单独单层石墨烯的调制幅度,这一增强来源于电场与石墨烯之间更强的相互作用,并且随着反向偏压的进一步增大,调制幅度还将进一步增大。利用这种方法,在不牺牲调制速度的情况下,同时获得了较大的调制幅度,并且具有较大的带宽,在 0 ~ 2 THz 内均有着相近的调制幅度,美中不足的是,这种器件对入射太赫兹波的偏振有着严格的要求。类似地,Guozhen Liang 等人利用石墨烯直接与量子级联激光器太赫兹源相结合[34],大幅度增强了与石墨烯层相互作用的电场强度,在几十伏的外加电压下,获得了近乎 100% 的调制幅度。



(a) 石墨烯太赫兹调制器示意图
(a) Geometry of a graphene-based THz modulator

(b) 以中性石墨烯为参考的太赫兹透射系数谱
(b) Measured THz transmission of this device(normalized to the transmission when graphene is at CNP)

图 6　S. F. Shi 等制备的石墨烯太赫兹调制器

Fig. 6　Graphene terahertz electrical modulator fabricated by S. F. Shi

一般说来电调制器件都是由多种不同的材料构成,包括石墨烯、半导体、绝缘体等等,通过材料的合理选择及对其厚度等参数的准确设置,可以进一步对调制器件的幅度、速度、带宽等性能进行优化。从以前的研究成果中可以看出,由于一定厚度介质层的存在,其中的谐振腔效应会在一定程度上影响器件的调制带宽,将调制器件的工作频率限制在一个很小的范围内[23],甚至某一频率处[22]。为了对调制带宽进行优化,2015 年,Fenghua Shi 等人提出了一种互补理论[35],将石墨烯层置于两层介质层的中间,通过合理选择介质的厚度和光学参数,实现了较宽带的调制。在最初的电调制器件中,通常选择材料二氧化硅作为绝缘层[21],受到绝缘层性质的影响,器件的调制幅度和速度十分有限。2014 年,Qi Mao 等人利用三氧化二铝代替二氧化硅作为绝缘层[36],并进行了实验测定和对比,在 0.4 ~ 1.5 THz 范围内获得了 22% 的调制深度和 170 kHz 的调制速度,相比于原结构均有了一定的提升。这也从侧面说明,绝缘层介质的性质,会对石墨烯的性质有着一定的影响,合理地选择绝缘层材料,可以有效提升调制器件的性能。

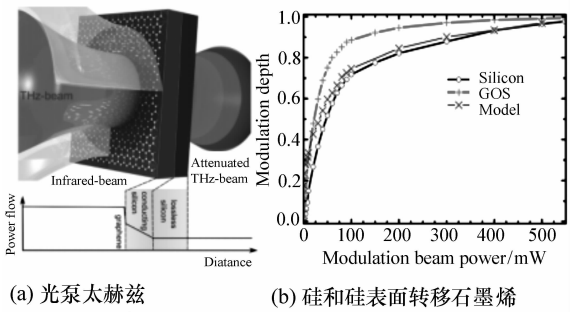
由此可见,电调制石墨烯是一种常见而有效的调制方法,可以很方便地动态调制石墨烯的费米能级,从而实现对于太赫兹波的空间调制。但是,对于石墨烯材料而言,这并不是唯一的调制方法,还可以通过光泵或光泵与偏压相结合的方法实现对石墨烯的调制。

4　光调制石墨烯器件

这里所说的光调制,其基本结构是将石墨烯

直接转移到半导体的表面上,利用激光照射结构表面,在光泵下,基底中会产生大量的光生载流子,由于基底中的光生载流子的浓度远远大于石墨烯薄层中的浓度,因此在浓度差的驱使下,光生载流子不断向石墨烯层扩散,使得石墨烯层的电导率升高,对于太赫兹波的吸收能力增强,有效地减小太赫兹波的透射幅度。

在光调制下,我们也可以获得较大的调制幅度和较快的调制速度,但是相比于电调制结构,光调制器件的研究还比较少。2012 年,Peter Weis 等人从实验上证实了光调制石墨烯器件的可行性,及其具有的可观的调制深度[37],其基本结构如图 7(a)。通过与纯硅结构的调制深度相对照,我们可以明显地看出,基于石墨烯的结构明显有着更大的调制深度。这是因为石墨烯有着远远大于硅的载流子迁移速率,因此同样数量的载流子,对石墨烯电导率的影响要大得多,太赫兹波的吸收和反射效果也要强得多。在波长为750 nm,功率为 40 mW 的泵浦激光的作用下,石墨烯-硅混合结构的调制幅度能够达到 68% 左右,超出纯硅结构 18%。随着光泵能量的继续增大,调制幅度也不断增大,当光泵能量达到500 mW时,透射太赫兹波几乎完全消失,获得了近似 99% 的调制,如图 7(b)。美中不足的是,该文章并没有对器件的调制速度进行分析。



(a) 光泵太赫兹调制器示意图
(a) Geometry of a graphene-based THz modulator under the photoexcitation

(b) 硅和硅表面转移石墨烯(GOS)处于不同光泵下在 0.2~1 THz 的平均调制深度
(b) THz amplitude modulation depth averaged from o.2 to 1 THz with dependence on the modulation power measured for the bare silicon and the graphene top on the silicon(GOS)

图 7 Peter Weis 等制备的石墨烯太赫兹调制器

Fig. 7 Graphene terahertz optical modulator fabricated by Peter Weis

2014 年,Qi-Ye Wen 等人对于光调制石墨烯器件进行了进一步的分析[38],通过将半导体基底替换为 Ge 材料,降低了对激光光子能量的要求,使用 1 550 nm 波长的激光就可以进行有效泵浦。同样的,当激光功率为 400 mW 时,在 0.25 ~ 1 THz的范围内器件获得了平均 83% 的调制幅度。与前者不同的是,文章中加入了对于光调制器件调制速度的分析,通过对于器件调制速度的测量,发现其调制速度可以达到 200 kHz,由于这一调制速度主要受到 Ge 中载流子寿命的限制,如果能够继续降低 Ge 中载流子寿命,可以进一步提高调制速度。

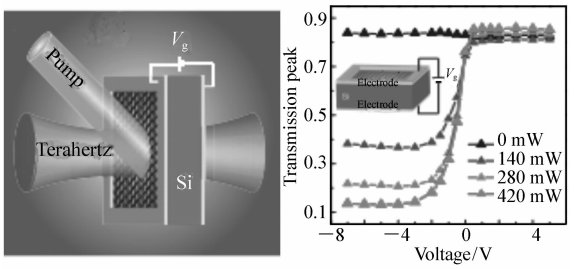
在太赫兹波段,对于光调制石墨烯器件的研究要明显少于电调制结构,但是从上述总结中可以看出,光调制有着不输于电调制的调制深度,并且也有较快的调制速度,具有一定的发展潜力。尽管如此,光调制结构在实际应用中局限性仍然较大,激光泵浦远没有加偏压调制的方法简单易行,这些有待进一步研究和改进。

5 光电混合调制石墨烯器件

上述调制方法都是用单一的电或光对石墨烯进行调制,如果能将二者结合起来,那么也许就能获得更好的调制效果,实现更加灵活的调制。光电混合调制的方法就是综合电、光调制的一种方法,其基本原理是利用泵浦光将基底半导体中的载流子激发出来,再通过外加的偏压调制载流子的运动方向,从而调制石墨烯的载流子浓度。这种调制方法更加灵活,对于正反偏压可以有着完全不同的响应方式,并且已经取得一些阶段性的成果[39]。

2015 年,Quan Li 等人利用光电混合调制的方法,实现了石墨烯器件对于太赫兹波透射幅度的有效调制,其结构如图 8(a)所示[40]。在实验中,利用 532 nm 的连续激光对硅基底进行泵浦,产生大量的电子-空穴对,在浓度差的驱使下,硅中的光生电子向石墨烯中扩散,直到达到平衡状态,此时,在两种材料之间形成了一个类似 PN 结的结构。当加上正向偏压时“PN 结”处于导通状

态,载流子无法在石墨烯层中积累,因此太赫兹波的透射幅度不受光泵功率或偏压的影响。当加上反向的偏压时,“PN 结”中的耗尽层增厚,整个结构相当于一个电容器结构,因此随着反向偏压增大,石墨烯层中的电子浓度不断增大,太赫兹波的透射幅度不断减小,并且随着光泵功率的提高,减小的幅度也不断增大。在 140 mW 的光泵功率下,当偏压从 0 V 变化到 -3 V 时,对于时域信号峰的峰值调制达到了 51%,而在 420 mW 的光泵功率下,当偏压从 0 V 变化到 -4 V 时,调制幅度达到了 83%,如图 8(b)所示。在很小的电压下就实现了较大幅度的调制,获得了比较理想的调制效果。



(a) 电光混和调制石墨烯太赫兹调制器示意图
(a) Geometry of a graphene terahertz modulator under both voltage bias and photoexcitation

(b) 不同光泵电压下调制器件的时域峰峰值透射系数
(b) Gate voltage-dependent, normalized time-domain transmission peaks of the double-layer graphene on silicon

图 8　Quan Li 等人制备的石墨烯太赫兹调制器

Fig. 8　Graphene terahertz optical modulator fabricated by Quan Li *et al*.

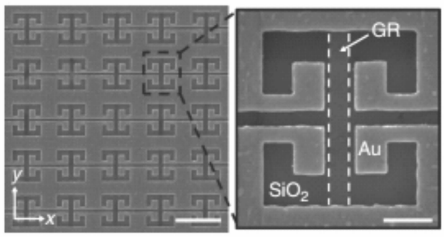
在此结构基础上,2015 年,Ran Jiang 等人利用在石墨烯和硅基底中间加入的 Si∶HfO_2 材料[41],实现了在正反两个方向偏压下均具有调制效应的器件。当加上正向偏压时,尽管光生载流子无法直接扩散进入石墨烯层中,但却可以通过电子隧穿的方式穿过 Si∶HfO_2 层,在石墨烯层中积累,使得透射太赫兹波幅度明显地减小,随着光泵能量的增强,这一效应也不断增强。当加上反向偏压后,整个结构变成了一个电容器,从而实现对透射太赫兹波幅度的调制。当电压从 0 V 变化到 -3 V 时,获得了 74% 的峰值调制幅度;当电压从 0 V 增大到 14 V 时,在 400 mW 的光泵下,调制幅度达到 37%,说明电子隧穿效应对石墨烯层中电子的浓度有着非常明显的影响。

从上述成果中我们可以看出,相比于单独的电、光调制,尽管混合调制的方法实现起来更加困难,但是这种调制方法却更加灵活,可以通过器件的设计来实现不同的调制功能,也较容易获得大幅度的调制。因此,这也是未来石墨烯调制器件的一个发展方向。

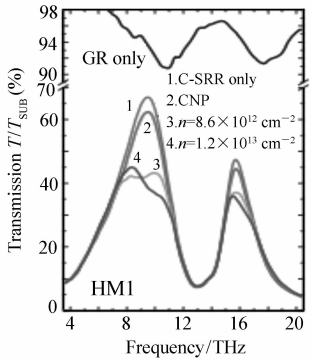
6　石墨烯表面等离激元

石墨烯还具有一个非常引人瞩目的特性,就是石墨烯可以支持太赫兹波到红外波段的表面等离激元。表面等离激元学是光子学的一个重要分支,近些年来受到了越来越多的关注,这是因为其在超材料、生物传感、光电池器件等领域都有着非常重要的应用。传统的用于支持表面等离激元的材料一般为贵金属材料,如金、银等,但是随着频率的降低,特别是在红外和太赫兹波段,金属表面等离激元的束缚会变得越来越弱,损耗也会越来越大,而在这一波段,石墨烯表面等离激元具有光场束缚更强和损耗较小的优势,并且石墨烯本身还可以通过电压和光泵等方式进行调制,这也为实现可调表面等离激元器件奠定了基础,因此研究太赫兹波段的石墨烯表面等离激元是非常有意义的[42]。

通过将石墨烯制成不同的结构,可以更加容易地实现表面等离激元的激发,最典型的如线栅型结构和圆盘状结构等。利用这种方法,科学家们成功地实现了从红外[43-44]到太赫兹波段[45]的石墨烯表面等离激元器件,这些研究使利用石墨烯表面等离激元器件来制作太赫兹波段的调制器件成为可能。2015 年,Peter Q. Liu 等人将石墨烯带结构与金属谐振结构相结合,利用金属谐振模式与石墨烯表面等离激元模式的耦合,实现了对于太赫兹波的动态调制,如图 9 所示[46]。在实验中,受到石墨烯质量的限制,器件在调制幅度上仍然比较有限,因此还有这较大的提升空间,这一成果也为利用石墨烯表面等离激元制作太赫兹调制器件提供了新的思路。石墨烯表面等离激元有望在太赫兹幅度调制器件、太赫兹吸收器件、太赫兹



(a) 扫描电子显微镜下的器件示意图
(a) SEM image of the terahertz modulator



(b) 归一化的太赫兹透射系数谱
(b) Transmission spectra(normalized to the substrate transmission) of the terahertz modulator

图9 基于石墨烯表面等离激元的太赫兹调制器件

Fig. 9 Graphene surface plasmons based terahertz modulator

偏振器件等方向发挥更大的作用。

7 结束语

综上所述,本文主要介绍了在太赫兹波动态调制器件中石墨烯材料的应用及调制机理,分析了不同动态调制石墨烯的方法,包括电调制、光调制、光电混合调制,及近年来利用不同调制方法,所实现的太赫兹波动态调制器件的优势与不足。当然,石墨烯的应用不仅仅局限在对太赫兹波的幅度调制上,利用其优良的光电特性,石墨烯也可以应用于其他的调制器件,包括太赫兹波可调制吸收体[47-48]、动态偏振调制器件[49]、可调制滤波器[50]等等。

尽管石墨烯在太赫兹波动态调制器件上有着非常广阔的应用前景,但是仍存在许多没有解决的问题,例如:(1)受到石墨烯制作工艺的限制,石墨烯结构中会具有一定缺陷,达不到理论上的的电光性能,这在一定程度上限制了石墨烯太赫兹调制器件的发展;(2)由于石墨烯本身电导率与频率有关,在调制的过程中,对不同频率的电磁波,电导率的变化情况并不完全相同,调制的幅度也就会存在一定的差别,这也在一定程度上限制了调制带宽;(3)对于调制器件,人们往往期望其具有较大的调制幅度、很快的响应速度以及足够的调制带宽,然而从过去的研究中我们看到,这些往往是不能同时实现的。可见,要想将石墨烯调制器件应用在实际中,还有很长的一段路要走,为了实现这一目标,有必要在这一新兴的领域中开展更加广泛和深入的研究。

参考文献:

[1] FERGUSON B,ZHANG X C. Materials for terahertz science and technology[J]. *Nature Mater*,2002,1:26-33.

[2] SCHEMUTTENMAER C A. Exploring dynamics in the far-infrared with terahertz spectroscopy[J]. *Chem. Rev.*,2004,104:1759-1779.

[3] HANGYO M,*et al.*. Terahertz time-domain spectroscopy of solids:a review[J]. *International J. infrared and Millimeter Waves*,2006,12:1661-1690.

[4] TONOUCHI M. Cutting-edge terahertz technology[J]. *Nature Photo.*,2007,1:97-105.

[5] 蔡禾,郭雪娇,和挺,等. 太赫兹技术及其应用研究进展[J]. 中国光学与应用光学,2010,3(3):209-222.
CAI H,GUO X J,HE T,*et al.*. Terahertz wave and its new applications[J]. *Chinese J. Optics and Applied Optics*,2010,3(3):209-222. (in chinese)

[6] 许景周,张希成. 太赫兹科学技术和应用[M]. 北京:北京大学出版社,2007.

XU J ZH,ZHANG X CH. *Terahertz Science Technology and Applications*[M]. Beijing:Peking University Press,2007.

[7] LI Q,ZHANG X,CAO W,*et al*.. An approach for mechanically tunable, dynamic terahertz bandstop filters[J]. *Applied Physics A*,2012,107(2):285-291.

[8] CHIANG Y J,YEN T J. A composite-metamaterial-based terahertz-wave polarization rotator with an ultrathin thickness, an excellent conversion ratio, and enhanced transmission[J]. *Applied Physics Letters*,2013,102(1):011129.

[9] WEN X,ZHENG J. Broadband THz reflective polarization rotator by multiple plasmon resonances[J]. *Optics Express*, 2014,22(23):28292-28300.

[10] 张检发,袁晓东,秦石乔.可调太赫兹与光学超材料[J].中国光学,2014,7(3):349-364.
ZHANG J F,YUAN X D,QIN SH Q. Tunable terahertz and optical metamaterials[J]. *Chinese Optics*,2014,7(3):349-364.(in chinese)

[11] ZHELUDEV NI,KIVSHAR Y S. From metamaterials to metadevices[J]. *Nature Materials*,2012,11(11):917-924.

[12] FU Y H,LIU A Q,ZHU W M,*et al*.. A Micromachined reconfigurable metamaterial via reconfiguration of asymmetric split-ring resonators[J]. *Advanced Functional Materials*,2011,21(18):3589-3594.

[13] SU X,OUYANG C,XU N,*et al*.. Active metasurface terahertz deflector with phase discontinuities[J]. *Optics Express*, 2015,23(21):27152-27158.

[14] SU X,OUYANG C,XU N,*et al*.. Broadband terahertz transparency in a switchable metasurface[J]. *IEEE Photonics J.*, 2015,7(1):1-8.

[15] SENSALE-RODRIGUEZ B,FANG T,YAN R,*et al*.. Unique prospects for graphene-based terahertz modulators[J]. *Applied Physics Letters*,2011,99(11):113104.

[16] ZHANG Y,FENG Y,ZHU B,*et al*.. Graphene based tunable metamaterial absorber and polarization modulation in terahertz frequency[J]. *Optics Express*,2014,22(19):22743-22752.

[17] ANDRYIEUSKI A,LAVRINENKO A V. Graphene metamaterials based tunable terahertz absorber:effective surface conductivity approach[J]. *Optics Express*,2013,21(7):9144-9155.

[18] ZHANG Y,TAN Y W,STORMER H L,*et al*.. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene[J]. *Nature*,2005,438(7065):201-204.

[19] MAK K F,SFEIR M Y,WU Y,*et al*.. Measurement of the optical conductivity of graphene[J]. *Physical Review Letters*, 2008,101(19):196405.

[20] GEIM A K. Graphene:status and prospects[J]. *Science*,2009,324(5934):1530-1534.

[21] CHEN P Y,AL A. Terahertz metamaterial devices based on graphene nanostructures[J]. *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*,2013,3(6):748-756.

[22] SENSALE-RODRIGUEZ B,YAN R,RAFIQUE S,*et al*.. Extraordinary control of terahertz beam reflectance in graphene electro-absorption modulators[J]. *Nano Letters*,2012,12(9):4518-4522.

[23] SENSALE-RODRIGUEZ B,YAN R,KELLY M M,*et al*.. Broadband graphene terahertz modulators enabled by intraband transitions[J]. *Nature Communications*,2012,3:780.

[24] WU Y,LAOVORAKIAT C,QIU X,*et al*.. Graphene Terahertz modulators by ionic liquid gating[J]. *Advanced Materials*,2015,27(11):1874-1879.

[25] 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.

[26] DEGL1NNOCENTI 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.

[27] 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.

[28] HE X,LI T,WANG L,*et al*.. Electrically tunable terahertz wave modulator based on complementary metamaterial and graphene[J]. *J. Applied Physics*,2014,115(17):17B903.

[29] 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.

[30] GAO W, 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.

[31] HI S F, ZENG B, HAN H L, *et al.*. Optimizing broadband terahertz modulation with hybrid graphene/metasurface structures[J]. *Nano Letters*, 2014, 15(1): 372-377.

[32] CHEN C F, PARK C H, BOUDOURIS B W, *et al.*. Controlling inelastic light scattering quantum pathways in graphene [J]. *Nature*, 2011, 471(7340): 617-620.

[33] SHI S F, TANG T T, ZENG B, *et al.*. Controlling graphene ultrafast hot carrier response from metal-like to semiconductor-like by electrostatic gating[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(3): 1578-1582.

[34] LIANG G, HU X, YU X, *et al.*. Integrated Terahertz graphene modulator with 100% modulation depth[J]. *ACS Photonics*, 2015, 2(11): 1559-1566.

[35] SHI F, CHEN Y, HAN P, *et al.*. Broadband, spectrally flat, graphene-based terahertz modulators[J]. *Small*, 2015, 11 (45): 6044-6050.

[36] 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.

[37] WEIS P, GARCIA-POMAR J L, HO H M, *et al.*. Spectrally wide-band terahertz wave modulator based on optically tuned graphene[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(10): 9118-9124.

[38] WEN Q Y, TIAN W, MAO Q, *et al.*. Graphene based all-optical spatial terahertz modulator[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4.

[39] LI Q, TIAN Z, ZHANG X, *et al.*. Dual control of active graphene silicon hybrid metamaterial devices[J]. *Carbon*, 2015, 90: 146-153.

[40] LI Q, TIAN Z, ZHANG X, *et al.*. Active graphene-silicon hybrid diode for terahertz waves[J]. *Nature Communications*, 2015, 6.

[41] JIANG R, HAN Z, SUN W, *et al.*. Ferroelectric modulation of terahertz waves with graphene/ultrathin-Si:HfO_2/Si structures[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(15): 151105.

[42] LOW T, AVOURIS P. Graphene plasmonics for terahertz to mid-infrared applications[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(2): 1086-1101.

[43] YAN H, LOW T, ZHU W, *et al.*. Damping pathways of mid-infrared plasmons in graphene nanostructures[J]. *Nature Photonics*, 2013, 7(5): 394-399.

[44] YAN H, LI X, CHANDRA B, *et al.*. Tunable infrared plasmonic devices using graphene/insulator stacks[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(5): 330-334.

[45] JU L, GENG B, HORNG J, *et al.*. Graphene plasmonics for tunable terahertz metamaterials[J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(10): 630-634.

[46] 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.

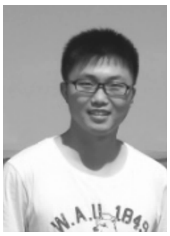
[47] HU X, WANG J. High-speed gate-tunable terahertz coherent perfect absorption using a split-ring graphene[J]. *Optics Letters*, 2015, 40(23): 5538-5541.

[48] FARAJI M, MORAVVEJ-FARSHI M K, YOUSEFI L. Tunable THz perfect absorber using graphene-based metamaterials [J]. *Optics Communications*, 2015, 355: 352-355.

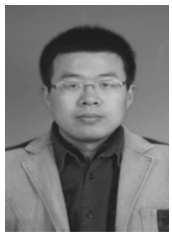
[49] ZHU L, FAN Y, WU S, *et al.*. Electrical control of terahertz polarization by graphene microstructure[J]. *Optics Communications*, 2015, 346: 120-123.

[50] YANG K, LIU S, AREZOOMANDAN S, *et al.*. Graphene-based tunable metamaterial terahertz filters[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(9): 093105.

作者简介:



陈勰宇(1993—),男,辽宁阜新人,硕士研究生,主要从事石墨烯与太赫兹波相互作用的研究。E-mail:chenxieyu@tju.edu.cn



田　震(1981—),男,河北沧州人,博士,副教授,硕士生导师,主要从事太赫兹科学与技术、光与物质相互作用和人工电磁微结构方面的研究,E-mail:tianzhen@tju.edu.cn