

基于纳米复合材料的太赫兹滤波器研究

展 鹏¹, 蔡 斌¹, 唐 军²

(1. 上海理工大学 光电信息和计算机工程学院, 上海 200093; 2. 四川大学 物理科学与技术学院, 成都 610065)

摘要: 为了克服高阻硅片过低的太赫兹透过率和激光阈值,通过放电等离子体烧结(SPS)工艺制备了一种新型纳米复合材料,可以作为透过太赫兹波、隔离飞秒激光的高效太赫兹滤波器件. 器件整体设计原理主要基于瑞利散射,粒径 100 nm 左右的纳米颗粒可以选择性地使太赫兹波高效透过,透过率最可达 90%,远超高阻硅片 50% 的透过率,并且可以散射掉大部分波长为 800 nm 的高能激光. 器件由太赫兹频段吸收率很低的金刚石纳米颗粒和真空球磨得到的高阻硅颗粒组成,金刚石的高熔点提高了激光阈值,疏松多孔的结构进一步减少了太赫兹波段菲涅尔反射损失,器件整体性能优异.

关键词: 金刚石纳米颗粒; 太赫兹滤波器; 瑞利散射; 放电等离子体烧结

中图分类号: TN 213 **文献标志码:** A

Terahertz Filter Based on Nanocomposites

ZHAN Peng¹, CAI Bin¹, TANG Jun²

(1. School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. College of Physical Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: In order to overcome the low terahertz transmittance and laser threshold of the high resistance silicon, a new type of nanocomposite material was designed and fabricated through the spark plasma sintering (SPS) technology, which can be used as an efficient terahertz filter device for terahertz waves and isolated femtosecond lasers. The overall design principle of the device is mainly based on the Rayleigh scattering. Nanoparticles with a particle size of about 100 nm can selectively pass the terahertz wave efficiently and scatter most of the 800 nm high-energy laser. The device consists of diamond nanoparticles and high-resistance silicon particles obtained by the vacuum ball milling. The high melting point of the diamond increases the laser threshold and the porous structure can further reduce the Fresnel reflection loss and enhance the terahertz transmittance by up to 90%.

Keywords: diamond nanoparticle; terahertz filter; Rayleigh scattering; spark plasma sintering

收稿日期: 2017-02-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61377111)

第一作者: 展鹏(1991-),男,硕士研究生.研究方向: 光学工程. E-mail: zhanp911@163.com

通信作者: 蔡斌(1973-),男,教授.研究方向: 有机光电子材料. E-mail: bullcai@foxmail.com

太赫兹(THz)位于微波和中红外频率范围之间($1 \text{ THz} = 10^{12} \text{ Hz}$),太赫兹辐射的独特性质使其在生物医学成像、包装货物检查、遥感和未来通信系统等^[1-4]方面具有广阔的应用前景,目前得到了日新月异的发展.太赫兹信号主要由固定波长的高能激光脉冲激发太赫兹源产生,所以太赫兹信号中总会夹杂激光能量,对样品的信号探测产生不利的影响.高阻硅材料在太赫兹波段中有良好的透过率,且对激光有比较好的隔离效果,所以目前大多数太赫兹时域检测系统采用高阻硅片作为选择性分离激光脉冲与太赫兹信号^[5-6].但是高阻硅材料高达3.42的相对折射率会使太赫兹辐射在硅材料表面发生强烈的菲涅尔反射,从而大大影响太赫兹辐射的利用效率以及太赫兹系统的整体性能.另外,由于近红外区域中的高吸收率,高阻硅可以很容易地被高强度泵浦激光脉冲损坏.对于波长800 nm的脉冲持续时间130 fs的激光器,其阈值大约为 $0.09 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$.对于太赫兹的产生,较短的泵浦脉冲持续时间通常对应于较宽的太赫兹辐射,但也意味着较高的峰值能量.因此,高阻硅的低激光损伤阈值不是用于超带宽太赫兹辐射生成系统的良好材料.

为了解决上述问题,本研究从瑞利散射理论开始,设计并制造了一种全新的太赫兹滤波器件,可以隔离大功率泵浦激光,使太赫兹高效透过.

1 原理

根据瑞利散射原理,对于一个纳米颗粒均匀分布的复合材料体系,不考虑材料本身的吸收,其透射率可以表示为

$$I = I_0 \exp \left[-32\pi^4 \left(\frac{d}{2} \right)^3 \cdot \varphi \left(\frac{n_0}{\lambda} \right)^4 \left(\frac{n_p^2 - n_0^2}{n_p^2 + 2n_0^2} \right)^2 l \right] \quad (1)$$

式中: I_0 是入射光强度; l 是散射粒子的整体厚度; λ 是入射光的波长; n_0 是基底材料的折射率; n_p 是散射粒子的折射率; φ 是散射粒子的体积分数; d 是散射粒子的直径^[7-8].由式(1)可知,瑞利散射的强度与波长的4次方成反比,而与体积分数成正比.由于近红外泵浦激光器的波长比太赫兹辐射的波长小2~3个数量级,所以太赫兹波段的散射系数将比激光的散射系数小 $10^8 \sim 10^{12}$.

当材料整体厚度 l 为500 μm ,纳米颗粒体积分数 φ 为80%,基底空气折射率 n_0 为1,纳米颗粒的

折射率 n_p 为2.375(金刚石纳米颗粒)时,令金刚石纳米颗粒的粒径 d 为0.1~1 μm ,入射波长 λ 在0.8~300 μm 变化,由式(1)计算的材料^[9]透过率如图1所示.由图1可以看出,器件在800 nm波长处由于瑞利散射作用激光透过率基本为0,而在太赫兹波段处几乎可以全部透过.

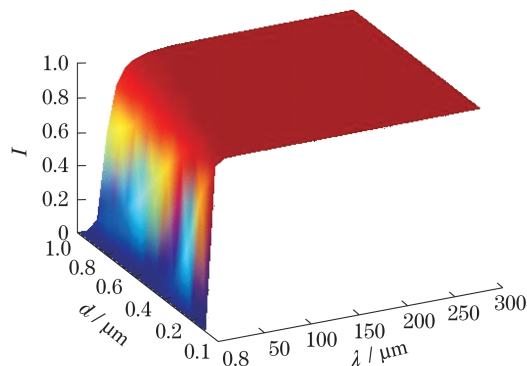


图1 不同粒径和波长的瑞利散射透过图

Fig.1 Rayleigh scattering through different particle diameters and wavelengths

2 飞秒激光/太赫兹滤波器件制备

高阻硅($>20\,000 \Omega$)^[10-11]和金刚石晶体^[12-13]从近红外(1.2 μm)至微波波段(1 000 μm)的吸收率很低,适用于太赫兹波段的应用.高阻硅的折射率为3.42,菲涅尔反射率约为49%,硅的密度为2.329 g/cm^3 ,熔点为1 414 $^\circ\text{C}$.金刚石在太赫兹波段折射率为2.375,菲涅尔反射率约为20%,密度为3.51 g/cm^3 ,熔点为3 550 $^\circ\text{C}$.因为金刚石的熔点非常高,无法进行常规烧结成型,所以选取高阻硅微米颗粒作为粘结剂,在其中起到桥梁的作用,将金刚石纳米颗粒粘结起来制备成疏松多孔的新型复合材料^[14].在远低于金刚石熔点的条件下运用放电等离子体烧结(spark plasma sintering, SPS)工艺,保证太赫兹透过的同时,一方面通过金刚石纳米颗粒散射高能激光,另一方面又利用高阻硅微米颗粒对高能激光进行吸收,器件设计如图2所示(见下页).

制备硅纳米颗粒的方法通常包括球磨法^[15]、激光烧蚀沉积法^[16]和激光诱导化学气相沉积法^[17]等.目前商业化生产的硅纳米颗粒在太赫兹波段的吸收特性无法保证,所以本研究采用物理球磨法自制高阻硅颗粒.

首先选取阻值20 000 Ω 的高阻硅片置于惰性气体环境下的手套箱里,在研钵中捣碎,然后在氧化锆

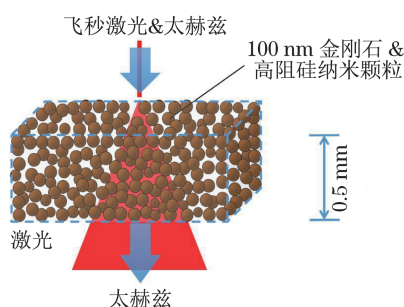


图2 器件散射示意图

Fig.2 Schematic diagram of the device scattering

球磨罐中以质量比 1 : 1 : 3 的比例加入半径分别为 10, 6, 2 mm 的 3 种不同尺寸氧化锆研磨球, 将初步捣碎的高阻硅倒入球磨罐中, 抽真空, 以 300 ~ 600 r/min 变换不同的速度和球磨方向 5 h. 静置一段时间后, 在球磨罐中倒入丙酮, 经过过滤筛网筛掉研磨球后, 在大烧杯中进行浓缩蒸发烘干, 最终获得微米量级粒径的高阻硅颗粒(见图 3). 由图 3 和图 4 可以看出, 金刚石纳米颗粒大部分粒径在 100 nm 左右, 高阻硅颗粒因为球磨工艺所限, 粒径大小不均, 大部分保持在微米量级.

SPS 工艺烧结原理是高频脉冲 DC 电流通过粉末颗粒, 在高达 1 000 A 的电流下, 颗粒表面产生放电等离子体, 使其活化放热, 使纳米颗粒之间可以相

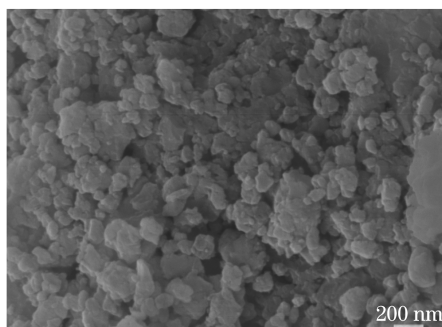


图3 高阻硅微米颗粒

Fig.3 High-resistance silicon micron particles

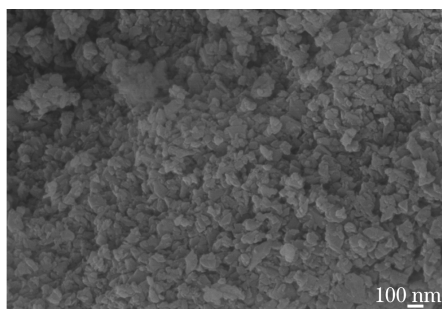


图4 金刚石纳米颗粒

Fig.4 Diamond nanoparticles

互连接起来. 相比传统高温马弗炉烧结方式, SPS 工艺利用的是物质内部产生的焦耳热和电场扩散作用, 具有热量分布更均匀, 烧结温度更低, 烧结效率更高等优点, 对于制备金刚石和高阻硅复合多孔隙材料是一种非常理想的烧结工艺.

首先称取 0.5 g 纳米金刚石颗粒和 0.05 g 左右球磨得到的高阻硅微粉置于玛瑙研钵中, 在充满惰性气体手套箱中研磨混合均匀, 倒入直径为 15 mm 的已经包裹碳纸的压制模具中, 模具接触面之间涂上氮化硼以方便脱模. 调整模具压棒位置, 使压棒两端水平, 放入 SPS 系统, 使模具位于烧结面中心位置. 烧结完成待冷却后取出样品, 进行打磨, 除去表面粘附的石墨, 将样品打磨至 500 μm 左右, 烧结成型, 如图 5 所示(温度 1 200 $^{\circ}\text{C}$, 压强 20 MPa, 升温速率 200 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 保温时间 2 min, 自然冷却), 烧结样品的表面/界面的扫描电子显微镜的观测结果如图 6 和图 7 所示.

通过图 6 和图 7 可以看出, 样品表面和横截面有孔隙, 样品致密度不高. 针对每个样品通过排水法

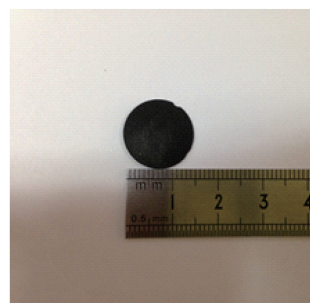


图5 烧结样品成型图

Fig.5 Sintered sample formation

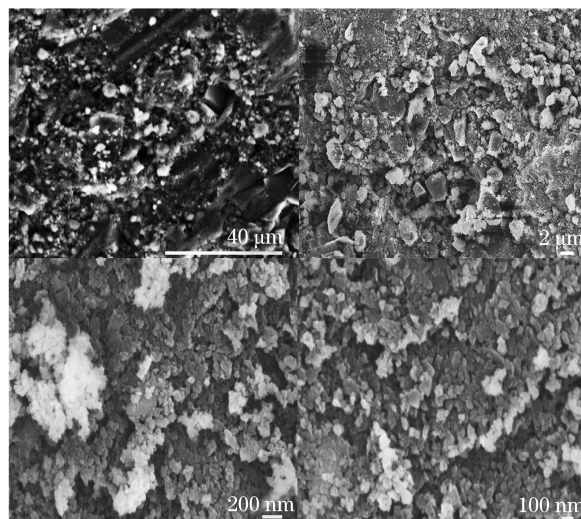


图6 样品表面

Fig.6 Sample surface

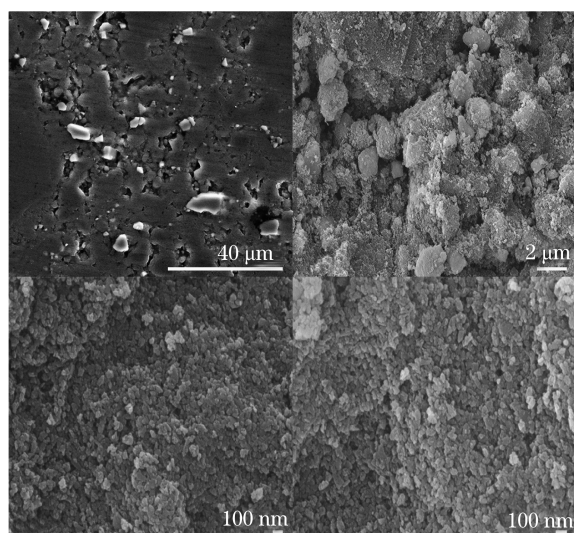


图7 样品横截面

Fig.7 Cross sections of the sample

测定真实密度,与理论密度进行比对,得出烧结样品的致密度在 73.2% 左右.此外,烧结的样品中依然残留部分大粒径颗粒,这些大颗粒可能对太赫兹波的透过产生不利的影响.

3 飞秒激光/太赫兹滤波器件测试

对于样品在 800 nm 波长激光的透过率,实验所使用的钛宝石激光器(Mirra 900 @ Conherent Inc.)中心波长为 800 nm,测试使用激光功率 710 mW,脉宽 130 fs,重复频率 76 MHz,激光功率探测器(PM100A and S132C, @ Thorlabs, Inc.)用来测量激光在通过样品之前与之后的光能量^[18].测试系统如图 8 所示,样品摆放位置距离激光功率探测器最短为 2 cm,最长为 10.5 cm.首先测量飞秒激光出射功率,然后将样品放置于导轨上的样品架中,缓慢滑动导轨,使得样品与激光探测器的距离缓慢增加,每隔 2 cm 记录这几个特征点的光功率,重复 3 次取平均值.

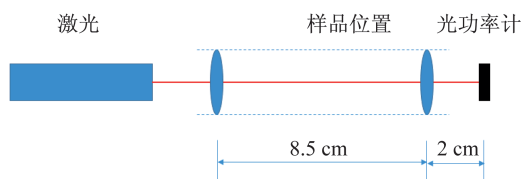


图8 激光透过率测试示意图

Fig.8 Laser transmittance test diagram

经过实际测量,当样品距离光功率计 10 cm 时,激光的透过率在 0.1% 左右.

对于激光阈值的测量,实验使用的钛宝石激光器及放大器中心波长为 800 nm,测试使用最大光功率 8 W,脉宽 130 fs,重复频率 1 kHz.激光能量需要先经过聚焦后再打在样品上进行测试,光斑经过激光光斑测试 CCD 可以看出(见图 9),其直径约为 718 μm,调节不同光强照射样品上不同位置 1 min,在显微镜下面观察样品损伤情况.

飞秒激光功率探测器所测试得到的是激光的平均功率,而峰值功率需要通过激光器相关参数通过以下公式进行转化:

$$P_p = \frac{P}{stf} \quad (2)$$

式中: P_p 为峰值功率; P 为平均功率; f 为重复频率; s 为光斑面积; t 为脉冲宽度.由此可以算出该样品的平均能量密度以及峰值功率.

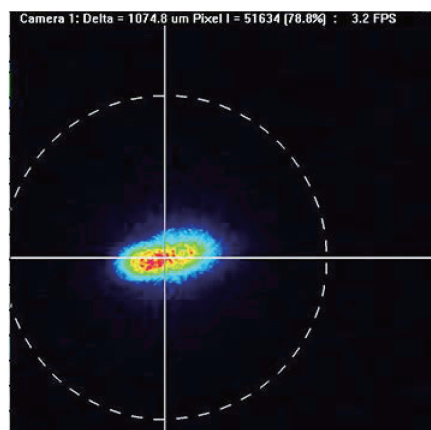


图9 激光光斑测试图

Fig.9 Laser spot test chart

经计算,样品的激光损伤阈值为 3.535 J/cm^2 ,峰值功率 $4.395 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$,远远超过高阻硅激光损伤阈值.

太赫兹透过率测试结果如图 10 和图 11 所示(见下页).由图 10 和图 11 可以发现,所设计制备的太赫兹滤波器件在 0.1~1 THz 的透过率高于高阻硅 55% 的平均透过率.但是,随着太赫兹频率的升高,滤波器的透过率下降较快.透过率下降的原因可以考虑来自以下几个方面:a.由图 6 所示,器件中还残留部分较大粒径颗粒,使得器件在太赫兹的高频波段产生较大的散射;b.在高阻硅的粉碎过程中,随着粒径的变小,硅粉的比表面积也将随之增大,硅粉的表面受空气氧化形成氧化硅,会影响其在高频的透过率;c.由于其多孔的结构,很容易吸收空气中的水分,水分的吸收会影响太赫兹高频区域的透过率;d.高阻硅的吸收系数随着频率的升高而增大^[19],这

也影响到太赫兹滤波器在高频区的透过特性.

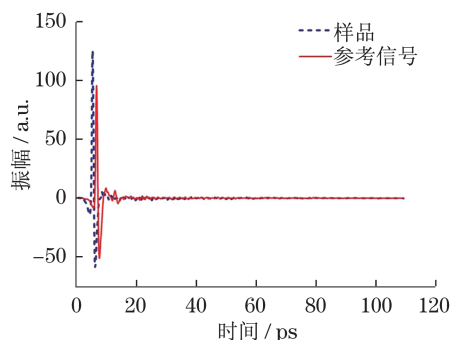


图 10 太赫兹透过率时域测试结果

Fig. 10 Time domain test results of the terahertz transmittance

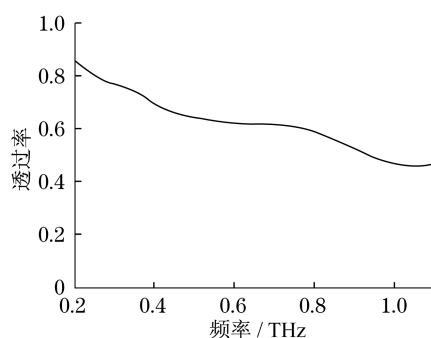


图 11 太赫兹滤波器的太赫兹透过率

Fig. 11 Transmittance of the THz filter

4 结 论

本文所设计制备的太赫兹滤波器件在 0.1~1 THz 的透过率高于高阻硅, 800 nm 激光的透过率仅有 0.1%, 并且得益于金刚石的激光隔离作用, 激光损伤阈值远远超过高阻硅. 整体上制备的滤波器性能优异, 有望替代高阻硅做太赫兹滤波器件使用^[20]. 但由于空气体积分数过低, 两侧表面菲涅尔反射损失约为 20%, 器件内部颗粒不均匀性和少数球磨硅颗粒过大等原因, 致使整体透过率在太赫兹频段逐渐下降^[21]. 可以选取性能更加优异的球磨机 and 研磨工艺, 将高阻硅颗粒研磨至更小尺寸, SPS 烧结时进一步加快升温速率可以使器件孔隙更多, 进一步降低反射损失, 提高透过率.

参考文献:

- [1] HU B B, NUSS M C. Imaging with terahertz waves [J]. *Optics Letters*, 1995, 20(16): 1716 – 1718.
- [2] FISCHER B M, HOFFMANN M, HELM H, et al. Terahertz time-domain spectroscopy and imaging of artificial RNA [J]. *Optics Express*, 2005, 13 (14): 5205 – 5215.
- [3] TONOUCHI M. Cutting-edge terahertz technology [J]. *Nature Photonics*, 2007, 1(2): 97 – 105.
- [4] KAKIMI R, FUJITA M, NAGAI M, et al. Capture of a terahertz wave in a photonic-crystal slab [J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(8): 657 – 663.
- [5] KIM K Y, TAYLOR A J, GLOWNIA J H, et al. Coherent control of terahertz supercontinuum generation in ultrafast laser-gas interactions [J]. *Nature Photonics*, 2008, 2(10): 605 – 609.
- [6] KARPOWICZ N, DAI J M, LU X F, et al. Coherent heterodyne time-domain spectrometry covering the entire “terahertz gap” [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(1): 011131.
- [7] CASERI W R. Nanocomposites of polymers and inorganic particles: preparation, structure and properties [J]. *Materials Science and Technology*, 2006, 22(7): 807 – 817.
- [8] KAUSHIK M, NG B W H, FISCHER B M, et al. Terahertz scattering by two phased media with optically soft scatterers [J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 112(11): 113112.
- [9] SATO S, KATAGIRI T, MATSUURA Y. Fabrication method of small-diameter hollow waveguides for terahertz waves [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2012, 29(11): 3006 – 3009.
- [10] LOEWENSTEIN E V, SMITH D R, MORGAN R L. Optical constants of far infrared materials. 2: crystalline solids [J]. *Applied Optics*, 1973, 12 (2): 398 – 406.
- [11] GRISCHKOWSKY D, KEIDING S, VAN EXTER M, et al. Far-infrared time-domain spectroscopy with terahertz beams of dielectrics and semiconductors [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 1990, 7 (10): 2006 – 2015.
- [12] DAYTON J A, KORY C L, MEARINI G T, et al. Applying microfabrication to helical vacuum electron devices for THz applications [C]// *Proceedings of 2009 IEEE International Vacuum Electronics Conference*. Rome: IEEE, 2009: 41 – 44.
- [13] WANG C Z, CHAN C T, HO K M. Tight-binding molecular-dynamics study of phonon Anharmonic effects in silicon and diamond [J]. *Physical Review B*, 1990, 42(17): 11276 – 11283.

(下转第 164 页)