

碳纳米管辐射太赫兹波的理论分析与数值验证*

王 玥¹⁾²⁾⁴⁾ 吴 群^{1)4)†} 吴昱明³⁾ 傅佳辉¹⁾⁴⁾ 王东兴²⁾ 王 岩²⁾ 李乐伟³⁾

1) (哈尔滨工业大学电子与信息工程学院, 哈尔滨 150001)

2) (哈尔滨理工大学电子科学与技术系, 工程电介质及其应用技术教育部重点实验室, 哈尔滨 150080)

3) (新加坡国立大学电子与计算机工程系, 新加坡 119260)

4) (毫米波国家重点实验室, 南京 210096)

(2010年6月2日收到; 2010年9月10日收到修改稿)

基于简单紧束缚方法理论, 利用一维碳纳米管的量子化周期边界条件得到了碳纳米管的电子能级结构关系. 并结合已报道的碳纳米管中电子与声子相互作用的实验结果, 得到了碳纳米管能够辐射太赫兹波的结论. 通过数值结果验证了碳纳米管在外场作用下能够产生太赫兹波, 并对数值计算结果中太赫兹波的振荡现象给予合理的解释. 其结果为进行碳纳米管产生太赫兹辐射的实验研究提供深入的理论基础.

关键词: 太赫兹波, 碳纳米管

PACS: 78.67.Ch, 78.30.Na

1. 引言

由于太赫兹 (Terahertz, THz) 电磁波具有低能性、穿透性、相干性、低散性、宽带性等众多优点, 所以在成像、安检、通信、医疗等领域有广泛的应用^[1-3]. 然而, THz 波源是 THz 技术能否付诸这些实际应用领域的关键器件^[4]. 到目前为止, 能够在室温下工作的廉价、便携的高效、大功率连续波 THz 源是不存在的. 而这样的辐射源和相应的探测器能够提高 THz 技术在遥感、短距离高带宽通信、高分辨率成像以及非接触无损检测等领域的技术进步. 由于 THz 光子能量比典型的半导体带隙小, 且接近于室温下热电子能量, 再加之许多光源和探测器体积庞大, 价格昂贵, 这样将光学技术延伸到 THz 带隙受到极大限制. 虽然量子级联激光器是很有前景的 THz 源, 但在室温条件下工作很困难^[5]. 而要将射频电子技术嫁接到 THz 频段, 也因晶体管的截止频率在几百 GHz 范围而受到限制. 尽管 Hafez 等人^[6]通过先进加工工艺降低寄生效应, 制备出小型化、高迁移率的晶体管, 并将最大截止频率提高到 0.6 THz. 但是必须注意到另一个

困难, 就是通过电子学和光学方法产生的 THz 波在该频段的输出功率很低. 综上所述, 开发 THz 带隙需要更多的技术进步, 而且开发新型材料势在必行.

碳纳米管 (carbon nanotube, CNT) 的许多特性恰好满足高频振荡需求. 实验上已经证实悬挂的金属碳纳米管显示出负微分迁移率. 此外, 玻尔兹曼传输理论已经预测到在金属和半导体性单壁碳纳米管中存在负微分迁移率现象. 而这样的结果恰好是高频振荡器件所需要的特性. 由于碳纳米管具有高的载流子迁移率, 在很大程度上缩短了载流子的渡越时间, 加之在光学支和声学支区域声子散射出现时, 碳纳米管的载流子弛豫时间能达到 10 fs, 这些特性在高频应用领域是非常重要的^[7,8].

由于碳纳米管具有独特的结构以及优良的电学特性, 近年来, 许多国内外学者开展 CNT 天线在可见光、红外以及 THz 波段的特性研究^[9-12]. 但是, 对于 CNT 产生 THz 辐射的理论研究非常匮乏. 本文基于紧束缚近似方法从理论上分析 CNT 产生 THz 辐射的可行性, 并通过数值计算验证 CNT 产生 THz 波的特性. 其结果可为 CNT 产生 THz 波的实验研究提供理论基础.

* 国家自然科学基金 (批准号: 60971064), 毫米波国家重点实验室项目 (批准号: K201006), 黑龙江省教育厅科学技术项目 (批准号: 11531055), 哈尔滨理工大学青年科学基金 (批准号: 2009YF025).

† 通讯联系人. E-mail: qwu@hit.edu.cn

2. CNT 产生 THz 辐射的理论分析

2.1. CNT 的电子能级结构

通常认为单壁碳纳米管(SWNT)是由石墨层卷曲而成的无缝圆柱管状结构. 根据卷曲方向螺旋角(θ)的不同以及管半径(R)的不同,CNT 电学性能可以表现为导体性和半导体性,从而决定了 CNT 的电子能带结构是比较特殊的^[13]. 利用高分辨透射电子显微镜和扫描隧道显微镜可以确定碳纳米管的结构,而其电子能带结构可以通过紧束缚方法得到^[14].

单壁碳纳米管的结构由手性矢量 C_h 和平移矢量 T 决定:

$$C_h = na_1 + ma_2 \quad (n, m \text{ 为整数}), \quad (1)$$

$$T = pa_1 + qa_2 \quad (p, q \text{ 为整数}). \quad (2)$$

在图 1 所示的石墨平面中,由矢量 C_h 与 T 所确定的矩形区域代表一维周期性碳纳米管的晶胞. 晶胞中包含 N 个六边形碳环,每个环中有两个等效的非平衡碳原子 A 和 B (图 1 中虚线框内),其中, C_h 表示碳纳米管圆周卷曲矢量,其大小表示纳米管的周长; T 表示碳纳米管晶胞的轴向单元矢量,且与 C_h 垂直. a_1, a_2 为石墨层中六方格子的单位矢量,其长度 $a = |a_1| = |a_2| = \sqrt{3}a_{C-C}$. $a_{C-C} = 0.142 \text{ nm}$ 为相邻碳原子间的距离. 图中影印区表示石墨的倒格空间的简约布里渊区, b_1 和 b_2 为倒格空间的单位矢量.

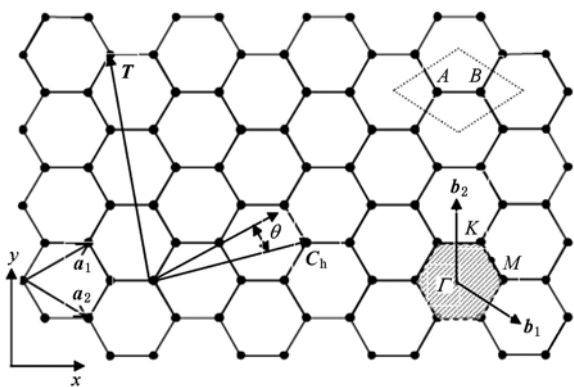


图 1 二维石墨层及其晶胞与简约布里渊区

由于单壁碳纳米管仅由一层石墨按照一定螺旋角卷曲而成,而且石墨层中每个碳原子有一个未成对电子处于垂直于片层的 π 轨道上,这决定了纳米管和石墨一样具有良好的导电性能. 因此,一维碳纳米管的电子能级结构主要由二维石墨层能级结构决定,考虑到石墨价带 π^* 能带和导带 π 能带,其二维能量色散关系 $E_g^\pm(k)$ 可通过求解哈密顿函数 $\left(H = \begin{pmatrix} e_{2p} & -\gamma_0 h_0(k) \\ -\gamma_0 h_0(k)' & e_{2p} \end{pmatrix} \right)$ 与重叠矩阵 $\left(S = \begin{pmatrix} 1 & sh_0(k) \\ sh_0(k)' & 1 \end{pmatrix} \right)$ 的本征问题 $|H - E_g^\pm(k)S| = 0$ 得到. 这里

$$h_0(k) = e^{ik_x a/\sqrt{3}} + 2e^{-ik_x a/2\sqrt{3}} \cos \frac{k_y a}{2},$$

$$E_g^\pm(k) = \frac{\epsilon_{2p} \pm \gamma_0 e(k)}{1 \mp se(k)}, \quad (3a)$$

$$e(k) = \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right)\cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}, \quad (3b)$$

式中,正、负号分别对应石墨的导带和价带能级结构, e_{2p} 是 2p 原子轨道的位能, s 表示邻近位能电子波函数的重叠,在布里渊区, γ_0 约为 3.0 eV.

在卷曲的 CNT 中,电子的波矢量 k 受到周期性边界条件 $k \cdot C_h = 2\pi p$ (p 为整数)约束,从而一维碳纳米管的电子能级结构可表示为

$$E_{CNT}^\pm(kl) = E_g^\pm\left(k \frac{T}{T^2} + 2\pi l \frac{C_h}{C_h^2}\right), \quad (4a)$$

$$C_h = |C_h| = a \sqrt{n^2 + nm + m^2},$$

$$T = |T| = \frac{\sqrt{3}C_h}{d_m}, \quad (4b)$$

这里, k 为一维波矢 ($-\pi < k < \pi$), $l = 0, 1, 2, \dots, N-1, N$ 为碳纳米管晶胞中所包含的碳原子对数, d_m 是 $2n + m$ 与 $n + 2m$ 的最大公约数. 在石墨的布里渊区 K (如图 1 所示)点附近,导带与价带关于 K 点对称,而且与 s 无关,在 $e_{2p} = 0, s = 0$ 的条件下, (3a) 式可简写为 $E_g^\pm = \pm \gamma_0 e(k)$. 将 (4b) 式代入 (4a) 式可得到

$$E_{CNT}^\pm(kl) = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{a}{2}k_{k,l}\right)\cos\left(\frac{(2n+m)a}{2m}k_{k,l} - \frac{2\pi l}{m}\right) + 4\cos^2\left(\frac{a}{2}k_{k,l}\right)}, \quad (5a)$$

$$k_{k,l} = k \frac{\sqrt{3}am}{2C_h} + l \frac{\pi a(2n+m)}{C_h^2}. \quad (5b)$$

由此可见,碳纳米管的电子能级结构主要由 k 和 l 两个量子数决定.

周期性边界条件可以表示为: $k_x C_{hx} + k_y C_{hy} = 2\pi p$, 从而由 k_x, k_y 确定了 (k_x, k_y) 平面中一组直线, 这样特定的 C_{hx}, C_{hy} 和 p 值决定固定直线穿过二维石墨能带的某一位置. 更为重要的是, 根据直线是否穿过石墨层费米点位置可以判断碳纳米管的导电性能.

将周期性边界条件代入(4a)式, 可以得到 CNT 电子能级结构的另外一种表示形式

$$E_{\text{CNT}}^{\pm}(k) = \pm \gamma_0 \left(1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}C_{hx}ka}{2C_h} - \frac{\sqrt{3}\pi paC_{hy}}{C_h^2}\right) \times \cos\left(\frac{C_{hy}ka}{2C_h} + \frac{\pi paC_{hx}}{C_h^2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{C_{hy}ka}{2C_h} + \frac{\pi paC_{hx}}{C_h^2}\right) \right)^{1/2}, \quad (6)$$

$$E_{\text{CNT}}^{\pm}(kl) = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{a}{4}k + \frac{\pi}{2n}l\right)\cos\left(\frac{3a}{4}k - \frac{\pi}{2n}l\right) + 4\cos^2\left(\frac{a}{4}k + \frac{\pi}{2n}l\right)}, \quad (7a)$$

$$k_{k,l} = \frac{1}{2}k + \frac{\pi}{an}l, \quad l = 0, 1, 2, \dots, 2n - 1. \quad (7b)$$

由(6)式可知, 对于某一波矢 k , 由于量子数 l 的不同会导致碳纳米管电子能级结构的分裂, 从而分布在不同 l 能级的电子在发生跃迁时伴随有电磁辐射现象. 图 2(a) 中是 (10, 10) 扶手椅金属性碳纳米管在量子数 $l = 0, 5, 10$ 时的电子能谱结构. 从图中可

其中, $C_{hx} = [n + (1/2)m]a, C_{hy} = (\sqrt{3}/2)ma$. 根据前面讨论可知, 从能带角度来看, CNT 为金属性时, 由周期性边界条件决定的直线 $k_y = (2\pi p - k_x C_{hx})/C_{hy}$ 通过石墨费米点. 由此计算得到 n, m 必须满足 $|n - m| = 3q$ (q 为整数) 条件. 而这个条件恰好是所有锯齿型 (Zig-Zag) 和扶手椅型 (Armchair) 碳纳米管 (A-CNT) 为金属性的条件, 不满足这个条件的 (n, m) 碳纳米管表现为半导体性.

2.2. A-CNT ($n = m$) 辐射 THz 波分析

对于手性矢量(1)式, 如果取 $n = m \neq 0$, 此时的碳纳米管称为扶手椅型 (Armchair) 纳米管, 实验上证实这种纳米管表现出良好的金属导电性, 其螺旋角 $\theta = \arctan[\sqrt{3}n / (n + 2m)] = \pi/6$. 从而由(5)式得到扶手椅型 ($n = m = 10$) 金属性纳米管的电子能级结构为

以看出, 在 $l = 0, 10$ 时, 纳米管的导带底和价带顶相互接触并对应同一波矢, 而且能量为 0. 这一点正好符合碳纳米管具有金属性的条件: 导带和价带在费米能 $E_F = 0$ 处接触.

碳纳米管在沿轴向外电场的作用下, 部分电子

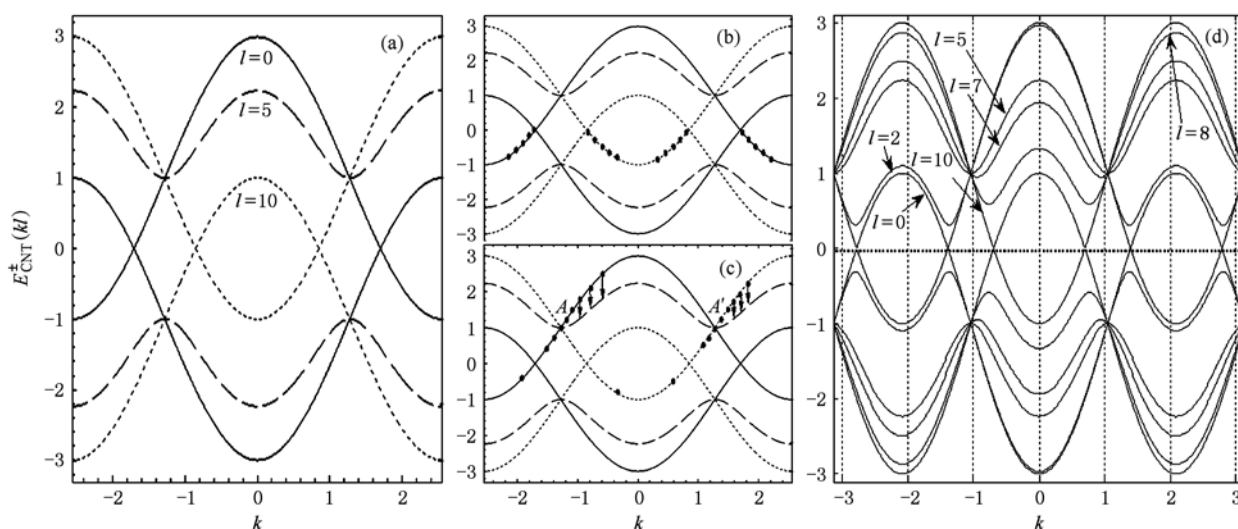


图 2 (a) 碳纳米管的电子能级结构; (b) 无外电场时电子的分布; (c) 加有外电场时电子的分布; (d) 精细的电子能级结构

的分布状态可由图 2(b) 过渡到图 2(c) 的状态, 即处于费米能级以下的以及处于图 2(c) 中 A 点与 A' 点以下的电子在瞬间电场的作用下向高能级移动, 由于电场作用于纳米管的横向, 所以电子在移动过程中并不改变 l 值. 从图 2(d) 中可以看出, 由于碳纳米管的周期性结构导致电子的能级具有周期性, 不同的能级经过固定周期后汇聚一点. 这样, 电子在经过图 2(c) 中 A 点 (或者 A' 点) 后, 在 $l=n$ 与 $l=n-1$ 能级之间实现了粒子数反转, 从而导致由选择定则 ($\Delta l = \pm 1$) 决定的电子跃迁过程中伴随有电磁波的辐射.

在低维系统中, 电子-声子间的相互作用会引起二者能级结构的微小变化^[15]. 因此, 这里必须考虑金属性碳纳米管中的电子-声子散射作用对辐射波谱的影响. 在外电场作用下, 纳米管中存在两种散射过程: 一种是声学支声子的后向散射; 另一种是光学支声子和区域边界声子发射的后向散射, 而声子的吸收不予考虑, 因为在室温下有声子能量远大于热电子能量, 即 $\hbar\omega > k_B T$. 在室温下, 金属性碳纳米管的电子弹性散射的平均自由程可达到微米量级, 这也决定了碳纳米管更容易产生热电子.

实验中已证实^[16], 在横向低压条件下, 碳纳米管中电子-声子的主要散射过程为声学支声子的散射; 在横向高偏压条件下, 光学支声子的散射与区

域边界声子散射占主导地位, 而且电子在高压作用下加速运动达到一定能量时辐射出的光学支声子最大能量 $\hbar\omega = 0.2$ eV, 辐射出的区域边界的声子最大能量为 $\hbar\omega = 0.16$ eV, 从而决定了上述过程辐射出的电磁波的最大频率上限范围约在 40—50 THz. 同时, 在碳纳米管中, 由弹性散射过程中产生的热电子能量低于辐射最大声子阈值能量时, 会产生自发辐射的 THz 波, 而且其频率不能超过由高能声子能量决定的最大频率范围. 这就说明电子从初态 (高能级 $E_{初}$) 到终态 (低能级 $E_{末}$) 的跃迁过程将伴随有宽带 THz 波的辐射, 即 $E_{初} = E_{末} - \hbar\omega$ (负号表示发射声子).

3. CNT 产生 THz 辐射的数值验证

图 3(a) 和 (b) 分别是沿 x 轴方向位于不同位置的瞬态太赫兹时域和频域波形. 从图 3(a) 可以看出, 随着离开碳纳米管距离的增加, 太赫兹波强度明显下降, 而且辐射的太赫兹波到达相应位置处的时间延迟增加. 此外, 太赫兹波出现周期性的振荡现象, 平均振荡周期为 200 fs. $x = 5 \mu\text{m}$ 处, 最大峰值的谱线宽度为 70 fs. 在图 3(b) 中, 不同位置处太赫兹波的峰值频率分别为 $f = 4.5$ THz, 4.7 THz, 4.9 THz.

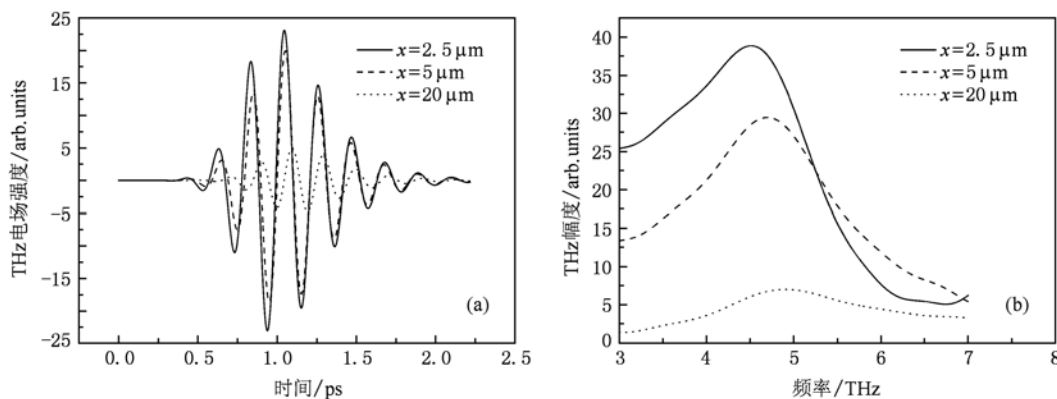


图 3 (a) x 方向太赫兹时域波形; (b) x 方向太赫兹频域波形

图 4(a), (b) 分别是沿 z 轴方向位于不同位置的瞬态太赫兹时域和频域波形. 从图 4(a) 图中可以看出, 随着离开碳纳米管距离的增加, 太赫兹波强度下降的幅度没有图 (a) 中明显, 而且没有出现时间延迟现象. 太赫兹波平均振荡周期为 191 fs, 在 $x = 5 \mu\text{m}$ 处的最高峰值谱线宽度为 63 fs. 图 4(b) 中

是沿 z 轴方向不同位置的太赫兹辐射场强的频域分布, 其峰值在 $f = 5.0$ THz.

图 3 和图 4 中出现明显的振荡现象, 其主要原因是由于电子和声子的共振引起了电流、速率和电子浓度的振荡, 从而导致其辐射的电场也出现振荡的现象. 太赫兹电流的振荡与带内、带间电子

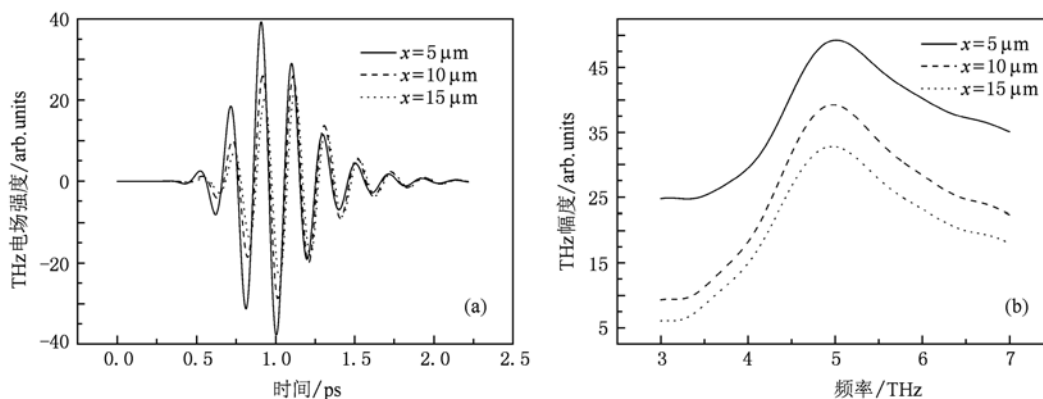


图4 (a) z方向太赫兹时域波形;(b) z方向太赫兹频域波形

声子共振散射以及与碳纳米管的电子能级散射曲线的影响有关,特别地,光学支子带内声子的发射是很高的,由于子带能级最小处的电子态密度是逐渐增加的,同时发射的声子可以使电子转移到子带能级最小值.在子带能级最小处,电子的速率很低,这将引起电子在局部的聚集,从而引起子带内声子的发射.进一步,对于成功获得能量的电子来说,由于子带间电子声子的散射,同样存在另外一部分高散射率的能带.当上面情况出现时,电子将会从第一子带散射到低能级的第二子带.这将会产生额外的电子聚集.总的来说,由于在纳米管中,高低电子浓度的分布引起了不同速率散射现象,从而形成了电荷偶极子.在外加电场的作用下,引起电子速率、浓度振荡,从而导致了场的振荡.

图5是 $f = 4.8$ THz 时碳纳米管辐射 THz 波的二维增益,由计算得到的总的辐射效率为 96.28%.从图中可以看到,在以 $\theta = 90^\circ$ 为对称轴向两边增益逐渐递减,辐射的 THz 波增益最大为 $G_{\max} = 2.16$ dB,而增益 $G > 0$ dB 的范围为 $60^\circ \leq \theta \leq 120^\circ$.

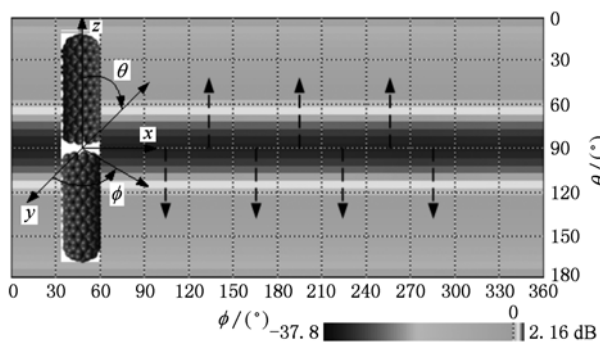


图5 碳纳米管辐射 THz 波的增益

4. 结 论

理论分析了碳纳米管能够产生太赫兹波辐射,并通过数值计算得以验证.计算结果表明碳纳米管产生太赫兹波辐射出现明显的振荡特性,这是由于纳米管中不同位置电子的积聚和空缺,引起纳米管中的电子运动速率的变化以及电子浓度分布的不均匀性,这导致了纳米管中电流在时间和空间的振荡分布,从而决定了碳纳米管辐射的太赫兹波产生周期性振荡.

[1] Zhang R, Li H, Cao J C, Fen S L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4618 (in Chinese)[张 戎、黎 华、曹俊诚、封松林 2009 物理学报 **58** 4618]
 [2] Zhang Y P, Zhang H Y, Geng Y F, Tan X L, Yan J Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7073 (in Chinese)[张玉萍、张会云、耿优福、谭晓玲、姚建铨 2009 物理学报 **58** 7073]
 [3] Shi W, Hou L, Liu Z, Tongue T 2009 *J. Opt. Soc. Am. B* **26** A107

[4] Shi W, Qu G H, Xu M, Xue H, Ji W L, Zhang L, Tian L Q 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 072110
 [5] Li H, Han Y J, Tan Z Y, Zhang R, Cao J C 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2169 (in Chinese)[黎 华、韩英军、谭智勇、张戎、曹俊诚 2010 物理学报 **59** 2169]
 [6] Hafez W, Feng M 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 152101
 [7] Pennington G, Wickenden A E 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 094316

- [8] Akturk A, Pennington G, Goldsman N, Wickenden A 2007 *IEEE Trans. Nanotechnol.* **6** 469
- [9] Shuba M V, Maksimenko S A, Lakhtakia A 2009 *Phys. Rev. B* **79** 155403
- [10] Wu Q, Wang Y, Wu Y M, Zhuang L L, Li L W, Gui T L 2010 *Chin. Phys. B* **19** 067801
- [11] Wang C, Cao J C 2009 *Chaos* **19** 033136
- [12] Huang Y, Yin W Y 2008 *IEEE Trans. Nanotechnol.* **7** 331
- [13] Hu C Z, Hu Y, Liu H J, Miao L, Shi J, Zhou X 2010 *Chin. Phys. B* **19** 016301
- [14] Loiseau A, Launois P, Petit P, Roche S, Salvétat J P 2006 *Understanding Carbon Nanotubes* (Berlin: Springer)
- [15] Odom T W, Huang J, Kim L P, Lieber C M 1998 *Nature* **391** 62
- [16] Park J Y, Rosenblatt S, Yaish Y, Sazonova V, Üstünel H, Braig S, Arias T A, Brouwer P W, McEuen P L 2004 *Nano Lett.* **4** 517

Theoretical study and numerical verification of terahertz radiation emitted by carbon nanotubes *

Wang Yue¹⁾²⁾⁴⁾ Wu Qun^{1)4)†} Wu Yu-Ming³⁾ Fu Jia-Hui¹⁾⁴⁾ Wang Dong-Xing²⁾
Wang Yan²⁾ Le Li-Wei³⁾

1) (School of Electronics and Information Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

2) (Department of Electrical Science and Technology, Key Laboratory of Engineering Dielectrics and Its Application, Ministry of Education, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

3) (Department of Electrical and Computer Engineering, National University of Singapore 119260, Singapore)

4) (State Key Laboratory of Millimeter Wave, Nanjing 210096, China)

(Received 2 June 2010; revised manuscript received 10 September 2010)

Abstract

Based on the theory of simple tight-binding, the electronic energy structure of carbon nanotubes has been obtained under the quantitative periodic boundary condition of the carbon nanotubes. Terahertz radiation emitted by carbon nanotubes was demonstrated theoretically by adopting the reported experimental results of the interaction between electron and phonon. The numerical results verify that the carbon nanotubes can generate terahertz radiation and the reason of the terahertz oscillation was analyzed. All results provide a sound theoretical basis for using carbon nanotubes to generate terahertz wave in the experiments.

Keywords: terahertz, carbon nanotubes

PACS: 78.67.Ch, 78.30.Na

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60971064), the Open Project Program of State Key Laboratory of Millimeter Wave of China (Grant No. K201006), the Science and Technology Research Foundation of Heilongjiang Education Bureau of China (Grant No. 11531055), the Youth Foundation of Harbin University of Science and Technology (Grant No. 2009YF025).

† Corresponding author. E-mail: qwu@hit.edu.cn