

多壁碳纳米管薄膜在 THz 波段的传输与偏振特性

刘鑫¹, 王玥^{1,2}, 张丽颖¹, 张颖², 王暄²

- (1. 哈尔滨理工大学 电子科学与技术系, 黑龙江 哈尔滨 150080;
2. 哈尔滨理工大学 工程电介质及其应用教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150080)

摘要: 利用化学气相沉积法制备了三种类型多个超有序排列的多壁碳纳米管薄膜样品, 通过太赫兹时域光谱技术, 获取相位和振幅信息, 详细研究了薄膜在太赫兹波段的传输特性。结果表明: 超有序多壁碳纳米管薄膜在纳米管轴向方向与垂直于轴向方向表现出明显的光、电各向异性特性; 测试的介电常数实部为负, 虚部为正, 证实了制备的薄膜具有金属性; 薄膜具有的各向异性为研究其偏振特性提供了直接证据, 随着薄膜厚度的增加, 偏振度和消光比增加, 其 9 μm 厚的自由薄膜度可以获得 99% 的偏振度。研究结果对开展超有序多壁碳纳米管薄膜在太赫兹偏振器、调制器与光开关等领域的研究有重要指导意义。

关键词: 多壁碳纳米管薄膜; 太赫兹; 各向异性; 偏振

中图分类号: TN215 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201746.1221001

Transmission and polarization properties of multi-walled carbon nanotubes film in terahertz waveband

Liu Xin¹, Wang Yue^{1,2}, Zhang Liying¹, Zhang Ying², Wang Xuan²

- (1. Department of Electric Science and Technology, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China;
2. Key Laboratory of Engineering Dielectrics and Its Application, Ministry of Education, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

Abstract: Carbon nanotubes film has attracted significant attention and has the potential application in photo-electrical devices because of its outstanding electrical, optical and mechanical properties in the wide frequency range from microwave to visible light. The active and passive terahertz devices are progressing at a rapid rate. The highly quality carbon nanotubes film offers an alternative to generation, detection, and polarization of terahertz wave. The vertically aligned multi-walled carbon nanotubes film was grown by low pressure chemical vapor deposition. The drawing method was employed to fabricate the super-aligned carbon nanotubes film. The transmission and polarization properties of the carbon nanotubes film (three kinds of film: one is carbon nanotubes film with gratings on Si substrate; another is carbon nanotubes film without gratings on Si substrate, and last is a freestanding carbon nanotubes film) had been investigated by terahertz time-domain spectroscopy. The results show that the anisotropic

收稿日期: 2017-04-10; 修订日期: 2017-05-20

基金项目: 国家自然科学基金(61201075); 黑龙江省自然科学基金(F2015039); 中国博士后面上项目(2012M511507); 黑龙江省高校青年学术骨干基金(1254G021); 哈尔滨理工大学青年拔尖创新人才培养计划(201302)

作者简介: 刘鑫(1993-), 女, 硕士生, 主要从事人工介质材料在太赫兹波段电磁特性方面的研究。Email: chuchenlx@163.com

导师简介: 王玥(1979-), 男, 教授, 博士, 主要从事太赫兹波段光电子技术方面的研究。Email: wangyue@hrbust.edu.cn

properties of the complex refraction index and permittivity of carbon nanotubes film were observed. The transmittance in the case of the terahertz polarization perpendicular to the axis of carbon nanotubes is more than that of the terahertz polarization parallel to the axis of carbon nanotubes. The degree of polarization and extinction ratio of film increases with increasing film thickness. The degree of polarization is up to 99% and keeps constant for 9 μm -thick multi-walled carbon nanotubes film. This research provides basic knowledge useful for emerging applications of multi-walled carbon nanotubes in optoelectronics and plasmonics in the technologically important terahertz frequency range.

Key words: multi-walled carbon nanotubes film; terahertz; anisotropy; polarization

0 引言

由于具有理想的一维圆柱结构与大的表比面积,碳纳米管(Carbon Nanotubes, CNTs)表现出良好的光、电、热、化学与机械特性,在场发射阴极、晶体管、互连线、显微镜探针、纳米天线、生物/化学传感、复合材料等领域有广泛的应用^[1-3],引起材料科学、物理学与工程界科研人员的高度重视。多壁碳纳米管(Multi-walled Carbon Nanotubes, MWNTs)更多表现为金属性而且拥有更高的机械强度、较高的寿命、更容易制备以及高击穿电压等优点,被认为在红外、太赫兹波(THz)领域有广泛的应用前景^[4]。

过去几年中,继单壁与多壁纳米管之后,碳纳米管薄膜材料由于具有可调导电性、耐腐蚀性、透明性以及柔韧性而在透明导电柔性薄膜、显示器、超级电容器以及应力传感器等方面获得广泛关注^[5]。单壁碳纳米管(Single-walled Carbon Nanotubes, SWNTs)薄膜从微波到可见光宽光谱范围内表现出优良的电磁波吸收(通过带间自由载流子吸收与带内激子吸收)特性^[6]。值得注意的是,SWNTs及其复合薄膜在THz波段具有良好的电磁屏蔽效应,其较高的等效介电常数接近了普通金属在该波段的特性^[7-8]。除此之外,SWNTs薄膜在THz波产生、检测以及THz波偏振器等方面显示了优异的性能^[9-10]。这些卓有成效的研究工作充分证明了碳基纳米材料在弥补“THz空隙”的关键器件进展中发挥重要作用^[11]。

然而,相对于SWNTs薄膜,MWNTs薄膜在红外与THz波段的电磁特性研究的相对较少。利用THz时域光谱技术可以获取材料的等效介电参数^[12],Wu等报导了通过旋涂法制备MWNTs薄膜在THz

波段的介电特性。但是,上述报道的薄膜中MWNTs是无序的杂乱分布,表现出各向同性特性,无法实现THz波段的各向异性特性。文中利用化学气相沉积法制备了纳米管轴向垂直于 SiO_2/Si 衬底的有序排列MWNTs阵列,而后通过拉伸方法制备出纳米管轴向平行于衬底表面的超有序排列MWNTs薄膜。利用THz-TDS测试了薄膜的时域特性,证实了MWNTs的各向异性传输特点,并研究了不同薄膜在THz波段的偏振特性。研究结果为利用MWNTs薄膜开展THz波调制器、偏振器以及THz光开关等器件的应用研究奠定了基础。

1 实验方法

利用低压化学气相沉积方法(Low Pressure Chemical Vapor Deposition, LPCVD),在4 in(1 in=2.54 cm) SiO_2/Si 衬底上生长出超顺排列的纳米管阵列。其主要过程为:(1)利用电子束蒸镀法在抛光的 SiO_2/Si 衬底表面上淀积一层Fe薄膜作为催化剂;(2)将衬底放入CVD炉内半开放的石英舟中后加热,同时导入Ar气并控制炉内气压为2 T,在温度升到680~720 $^{\circ}\text{C}$ 时维持15 min;(3)在上述温度范围内,通入流速为500 sccm的 C_2H_2 气和50 sccm的 H_2 气后,轴向垂直于衬底表面的MWCNTs开始生长。在成功制备MWNTs阵列后,通过拉伸和旋转方法(由马达控制拉伸速率和方向),直接从纳米管阵列侧面拉伸纳米管轴向平行硅片表面的超有序排列MWNTs薄膜。与其他方法相比,该方法具有薄膜厚度均匀可控,成本低、无污染,可制备在任何衬底材料上等优点。为了对比研究不同薄膜的特性,文中制备了三种类型MWNTs薄膜:自由MWNTs薄膜,硅衬底上

MWNTs 薄膜以及硅衬底上刻有周期栅格结构 MWNTs 薄膜。其中,周期栅结构利用激光雕刻完成。

文中制备了六个自由薄膜样品,其厚度分别为 0.5、1、3、5、7、9 μm 。图 1(a)显示了 MWNTs 薄膜表面扫描电镜(SEM)图。从 SEM 图像可以看出,制备的 MWNTs 薄膜中纳米管有序排列,证实这种简单的拉伸方法可以获得质量较好的薄膜,而且可以任意控制薄膜的厚度。图 1(b)为在厚度为 750 μm 硅(电阻率在 1~100 $\Omega\cdot\text{cm}$) 衬底上纳米管薄膜的栅结构 SEM 图,其中,纳米管薄膜样品厚度分别为 1 μm 和 3 μm ,栅周期为 150 μm 。

利用 THz-TDS 系统测试了样品的太赫兹时域谱。在该系统中,利用锁模 Ti 宝石激光器产生 50 fs 光脉冲(在波长为 800 nm 时输出功率为 500 mW) 激发低温生长的 GaAs 晶体,产生的单个 THz 脉冲频率为 0.1~3 THz。将大小为 10 mm \times 10 mm 的样品置于通过离轴抛物镜聚焦的 THz 束腰处,然后利用 ZnTe 晶体通过光电采用原理探测 THz 脉冲。整个装置置于干燥氮气气氛中以减小水蒸气对 THz 波的吸收。

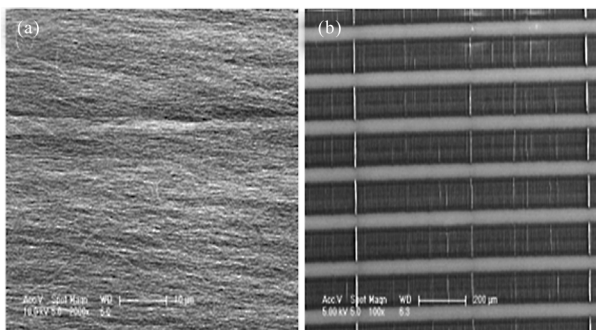


图 1 (a) 多壁碳纳米管薄膜表面扫描电子显微图像;
(b) 多壁碳纳米管薄膜的栅结构
Fig.1 (a) SEM image of MWNTs film; (b) Grating structure of MWNTs film

2 结果与分析

2.1 MWNTs 薄膜的 THz 传输特性

图 2(a)显示了 THz 波分别通过硅衬底与硅衬底上碳纳米管薄膜栅结构样品(薄膜厚度为 1 μm) 在不同极化角条件下的时域波形,0°表示 THz 波极化方向与薄膜中碳纳米管轴向平行,90°表示二者互相垂直。图 2(b)显示了相应的傅里叶变换幅度谱(为

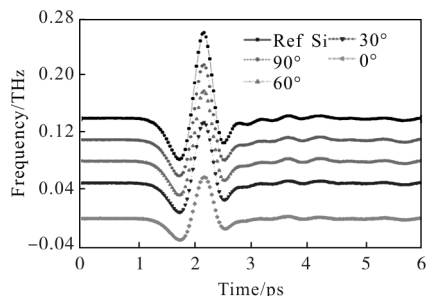
方便观察,在每两组数据间增加一定间隔,并不影响后续研究结果)。图 2(c)为硅衬底上无栅格碳纳米管薄膜的 THz 时域波形。从上面结果可以发现,制备的有序 MWNTs 薄膜显示出明显的各向异性特点,其传输幅度随着极化角的增加而增大。MWNTs 薄膜中纳米管排列有序度可以通过 Herman's 取向函数描述,其表达式为:

$$P = \frac{3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2} \quad (1)$$

其中, $\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I_\theta \cos^2 \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} I_\theta \sin \theta d\theta}$ 为入射 THz 波极

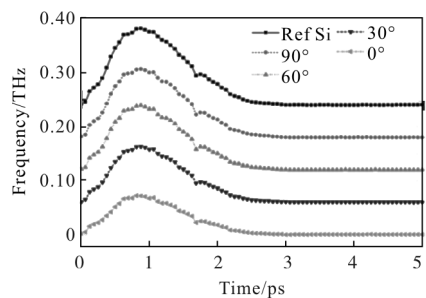
化方向与纳米管轴向夹角; I_θ 为不同极化角的强度。

由不同极化角条件下 THz 波通过薄膜的传输强度,可以计算得到有序参数 $P=0.875$ 。证明了通过拉伸方法制备的图 1 中所示的 MWNTs 薄膜具有良好的有序性,因此称之为超有序排列纳米管薄膜。



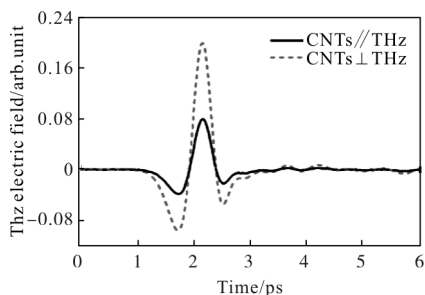
(a) 参考硅衬底和有栅格薄膜样品在不同极化角条件下的 THz 时域波形

(a) THz time-domain wave for the reference silicon substrate and film sample with grating in the case of the different angle of polarization



(b) 相应的傅里叶频域幅度谱

(b) Corresponding Fourier frequency-domain spectra



(c) 硅衬底上无栅格薄膜的 THz 时域波形

(c) THz time-domain for the film without gratings

图 2 THz 时域波形与频域幅度谱

Fig.2 THz time-domain wave and frequency-domain spectra

由 $A = -\log(E_s/E_r)^2$ (E_s 和 E_r 分别为频域谱中 THz 信号幅度) 可以得到薄膜在不同极化角条件下的吸收特性,如图 3 所示,薄膜对 THz 波的吸收随着极化角的增大呈线性减小,当入射 THz 波电场极化方向与 CNTs 轴向平行时,表现出强烈的吸收性并且有明显的吸收峰存在;而当二者相互垂直时,吸收最小,没有明显的吸收峰。出现吸收峰的主要原因是入射 THz 波电场沿着纳米管轴向时激发表面电子产生了表面等离子波,从而产生宽带吸收现象;此外,由于纳米管的卷曲效应而诱导的带隙导致带内跃迁也会出现吸收现象^[13]。而在极化方向垂直于纳米管轴向时,由于电子的轴向限制效应不会出现等离子共振现象。

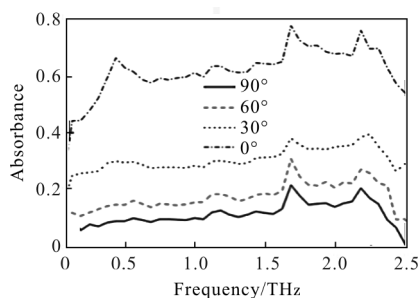


图 3 不同极化角时的吸收率

Fig.3 Absorbance with different angles of polarization

2.2 MWNTs 薄膜在 THz 波段的介电特性

THz 时域信号中包含复电场的振幅和相位信息,快速傅里叶变换可以直接提供 THz 电磁波在不同频谱中的振幅和相位信息,因此,可以方便地获取薄膜的折射率与介电常数。THz 波通过薄膜的传输系数 T 为:

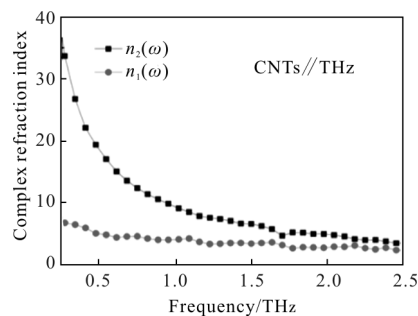
$$T = \frac{E_s}{E_r} = A(\omega) \exp[i\phi(\omega)] \quad (2)$$

式中: $A(\omega)$ 为角频率为 ω 时的振幅; $\phi(\omega)$ 为相应的相位。对于光学薄膜材料,其传输系数也可表示为:

$$T = \frac{\frac{4n(\omega)}{[n(\omega)+1]^2} \exp\left\{i\frac{\omega d}{c}[n(\omega)-1]\right\}}{1 - \frac{[n(\omega)-1]^2}{[n(\omega)+1]^2} \exp\left[i\frac{2\omega dn(\omega)}{c}\right]} \quad (3)$$

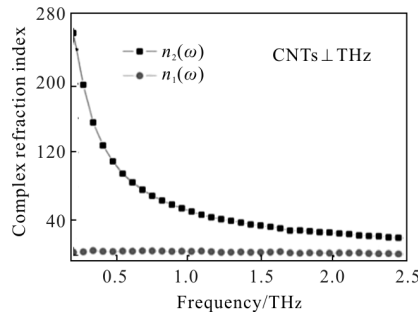
式中: d 为薄膜厚度; c 为光速; $n(\omega) = n_1(\omega) + in_2(\omega)$ 为薄膜的复折射率。由复折射率 $n(\omega)$ 与复介电常数 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ 的关系 $n(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)}$ 可以提取 MWNTs 薄膜的等效介电常数。

利用图 1(c) 中变换的频域实验数据,通过公式(2)与(3),得到的 MWNTs 薄膜的复折射率与复介电常数如图 4 所示。图 4(a)与(c)分别为 THz 波偏振方向与纳米管轴向平行时的复折射率和复介电常数,图 4(b)与(d)分别为 THz 波偏振方向与纳米管轴向垂直时的复折射率和复介电常数。可以发现,超有序 MWNTs 薄膜在 THz 波段表现出如下特性:(1) 薄膜在纳米管轴向和垂直轴向方向的折射率与介电常数具有明显的各向异性;(2) 有序排列纳米管薄膜具有明显的金属性(介电常数实部为负值,虚部为正值),这可以从图 4(c)与(d)介电常数的结果中得到证实。



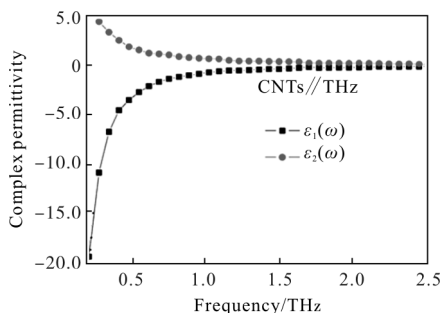
(a) 平行时复折射率

(a) Complex refractive index in parallel case



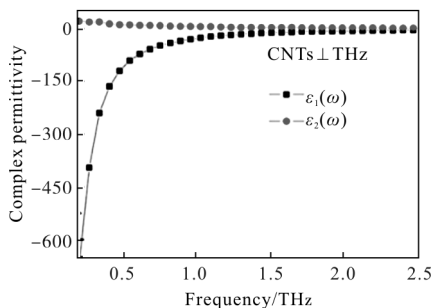
(b) 垂直时复折射率

(b) Complex refractive index in perpendicular case



(c) 平行时复介电常数

(c) Complex permittivity in parallel case



(d) 垂直时复介电常数

(d) Complex permittivity in perpendicular case

图 4 厚度为 1 μm 薄膜的复折射率与复介电常数

Fig.4 Complex refractive index and permittivity

with film of 1 μm thickness

2.3 MWNTs 薄膜在 THz 波段的偏振特性

上述传输与光电特性研究结果充分证明了 MWNTs 薄膜具有明显的各向异性。为了对比分析不同情况下 THz 波通过 MWNTs 薄膜的偏振特性,研究了三种样品的偏振特性:第一种是硅衬底上制备厚度为 3 μm 的薄膜;第二种是硅衬底上刻有周期为 150 μm 的栅格薄膜(膜厚为 3 μm);第三种是没有衬底的自由薄膜,厚度分别为 0.5、1、3、5、7 和 9 μm。首先对比分析三种样品中厚度为 3 μm 薄膜的偏振特性。图 5(a)显示了三个样品的 THz 时域波形,可以看出,没有衬底时的 THz 波幅度最大。为了获得偏振特性,这里分析了三个样品的偏振度(Degree of Polarization, DOP),定义为:

$$DOP = \frac{T_{\perp} - T_{\parallel}}{T_{\perp} + T_{\parallel}} \quad (4)$$

式中: T_{\perp} 、 T_{\parallel} 分别为 THz 波极化方向垂直和平行纳米管轴向时的透射强度。图 5(b)中显示了三种样品的偏振度。从图 5(b)结果中可以发现,在 0.2~2.4 THz 范围内,无栅薄膜的偏振度几乎没有发生变化,也证

明了制备薄膜的均匀性较好,而有栅格存在时,偏振度下降(DOP 约为 70%)并且由于栅格的存在导致微弱的表面等离子波共振出现。可见,无栅 MWNTs 薄膜可以应用于超宽带偏振器中,而 3 μm 厚自由薄膜的偏振度为 94%,消光比为 17 dB,其结果比利用多孔硅材料以及镍纳米材料实现的 THz 偏振器性能更好^[14-15]。

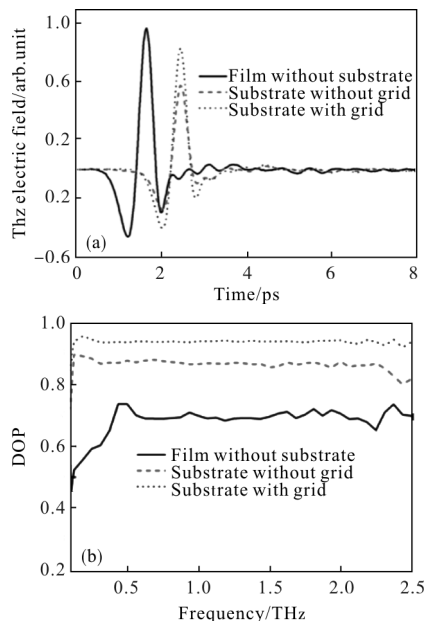


图 5 (a) THz 时域波形;(b)三种不同样品的偏振度,碳纳米管薄膜厚度都为 3 μm

Fig.5 (a) THz time-domain wave; (b) DOP for three different films whose thickness of carbon nanotubes films are all 3 μm

由上面分析可知,相同薄膜厚度条件下,自由薄膜的偏振度最大,为此,这里详细分析了各种不同厚度自由薄膜在 THz 波段的偏振特性。图 6(a)为不同厚度自由薄膜在 1 THz 时的透射强度(方块为 THz 波极化方向垂直于纳米管轴向结果,圆点为二者平行结果),离散的数据点为实验测试结果,连续曲线是指数拟合结果,二者吻合地较好。可以发现,随着薄膜厚度的增加,其透射强度按照指数规律衰减。图 6(b)中显示了不同薄膜的 DOP 与消光比(Excitation Ratio, ER)。结果显示随着薄膜厚度的增加,DOP 和 ER 增大且趋于饱和;当薄膜厚度为 9 μm 时,DOP 大于 99%,ER 为 25 dB,虽然 DOP 与 ER 达到目前商业产品的需求值,但是薄膜的透过

率较低, 这将需要进一步研究提高纳米管的有序排列以增加薄膜的透射率。

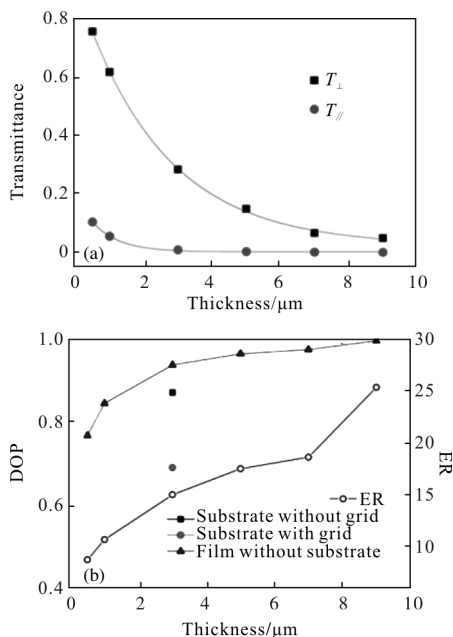


图 6 (a) 透射率; (b) 偏振度与消光比, 薄膜厚度为 0.5、1、3、5、7、9 μm

Fig.6 (a) Transmittance; (b) DOP and ER for different films with 0.5, 1, 3, 5, 7, and 9 μm thickness

3 结论

文中利用化学气相沉积法制备了纳米管轴向垂直衬底排列的 MWNTs 阵列而后经过拉伸方法获得均匀性良好的超序排列 MWNTs 薄膜。通过 THz 时域光谱测试发现 MWNTs 薄膜具有明显的光、电各向异性特性, 且表现出金属性。实验结果表明: THz 波极化方向与纳米管轴向平行时表现出强的吸收性; 在栅格存在时, 由于周期性的栅格引起表面等离子波激发而导致共振吸收现象; 独立 MWNTs 薄膜显示出在超宽带范围内 DOP 保持一致性, 而且随着薄膜厚度的增加, DOP 接近于 1, 证明了 MWNTs 薄膜可以应用于宽带 THz 偏振器中。此外, 在薄膜厚度为 0.5、1 μm 时, THz 波通过薄膜的透过率在垂直和平行两种极化条件下相差超过 60%, 因而 MWNTs 薄膜在 THz 光开关领域有潜在的应用价值。进一步的工作: (1) 有待继续提高薄膜的有序性以增加 DOP 和 ER; (2) 改变薄膜栅格周期研究其透射特性以提高偏振性能; (3) 对于有周期栅格存在时表面等离子波的激发以及共振峰的细节结果需要进

一步深入研究。

致谢

清华大学纳米科技研究中心姜开利教授和潜力博士以及大恒光电张毅博士的讨论和帮助。

参考文献:

- [1] Cao Q, Han S J, Tersoff J, et al. End-bonded contacts for carbon nanotube transistors with low, size-independent resistance[J]. *Science*, 2015, 350(6256): 68-72.
- [2] Ye Quanyi, Yang Chun. Recent progress in THz source based on photonics methods[J]. *Chinese Optics*, 2012, 5(1): 1-11. (in Chinese)
叶全意, 杨春. 光子学太赫兹源研究进展 [J]. 中国光学, 2012, 5(1): 1-11.
- [3] Cole M T, Doherty M, Parmee R, et al. Ultra-broadband polarisers based on metastable free-standing aligned carbon nanotube membranes [J]. *Adv Optical Mater*, 2014, 2(10): 929-937.
- [4] Morimoto T, Okazaki T. Optical resonance in far-infrared spectra of multi-walled carbon nanotubes [J]. *Appl Phys Express*, 2015, 8(5): 055101.
- [5] Feng C, Liu K, Wu J S, et al. Flexible, stretchable, transparent conducting films made from superaligned carbon nanotubes[J]. *Adv Func Mater*, 2010, 20(6): 885-891.
- [6] Xie Qi, Yang Hongru, Li Hongguang, et al. Explosive identification based on terahertz time-domain spectral system [J]. *Optics Precision Engineering*, 2016, 34(10): 2392-2399. (in Chinese)
解琪, 杨鸿儒, 李宏光, 等. 基于太赫兹时域光谱系统的爆炸物识别[J]. 光学精密工程, 2016, 34(10): 2392-2399.
- [7] Guo Lantao, Mu Kaijun, Deng Chao, et al. Terahertz spectroscopy and imaging [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2013, 42(1): 51-56. (in Chinese)
郭澜涛, 牧凯军, 邓朝, 等. 太赫兹波谱与成像技术[J]. 红外与激光工程, 2013, 42(1): 51-56.
- [8] Morimoto T, Okazaki T. Optical resonance in far-infrared spectra of multi-walled carbon nanotubes [J]. *Appl Phys Express*, 2015, 8(5): 055101.
- [9] Zhang Dongzhi. Structure characterization and electric properties of electrostatic-induced self-assembly carbon nanotube films [J]. *Optics Precision Engineering*, 2014, 22(6): 1562-1570. (in Chinese)
张冬至. 静电诱导自组装碳纳米管薄膜的结构表征与电学

- 性能[J]. 光学 精密工程, 2014, 22(6): 1562-1570.
- [10] Li Chenyu, Yang Zhou, Zhou Qingli, et al. Influence of structures on optical modulation in teraherzs metamaterials[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2016, 45 (7): 0703002. (in Chinese)
李晨毓, 杨舟, 周庆莉, 等. 结构对太赫兹超材料光调控特性的影响[J]. 红外与激光工程, 2016, 45(7): 0703002.
- [11] Cai Dan, Liu Lie, Ju Jinchuan, et al. Comparative study on intense emission of velvet and carbon nanotube cathode[J]. *Acta Phys Sin*, 2016, 65(4): 045202. (in Chinese)
蔡丹, 刘列, 巨金川, 等. 碳纳米管和天鹅绒阴极强流发射特性的对比研究[J]. 物理学报, 2016, 65(4): 045202.
- [12] Zhang Xutao, Sun Jinhai, Cai He, et al. Quiet zone measurements and data processing of THz-TDS experiment system [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2016, 45(11): 1125003. (in Chinese)
张旭涛, 孙金海, 蔡禾, 等. 太赫兹时域光谱系统静区测试及数据处理[J]. 红外与激光工程, 2016, 45(11): 1125003.
- [13] Cai He, Guo Xuejiao, He Ting, et al. Terahertz wave and its new applications [J]. *Chinese Optics*, 2010, 3(3): 209-222.(in Chinese)
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, 2010, 3(3): 209-222.
- [14] Zhang X, Song L, Cai L, et al. Optical visualization and polarized light absorption of the single-wall carbon nanotube to verify intrinsic thermal applications [J]. *Light Sci Appl*, 2015, 4(8):1-8.
- [15] Imakita K, Kamada T, Fujii M, et al. Terahertz wire grid polarizer fabricated by imprinting porous silicon [J]. *Opt Lett*, 2013, 38(23): 5067-5070.