

文章编号: 1005-5630(2020)04-0056-05

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5630.2020.04.009

管状波导-单壁碳纳米管太赫兹透射光谱研究

仲路铭^{1,2}, 寇天一^{1,2}, 袁 帅^{1,2}, 彭滢¹, 冯吉军^{1,2}

(1. 上海理工大学上海市现代光学系统重点实验室, 上海 200093;
2. 上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

摘要: 单壁碳纳米管是新一代透明导电材料, 具有许多特殊的光学、电学和机械特性, 在多种领域应用广泛。为此通过电弧法制备了单壁碳纳米管并进一步与有机玻璃(PMMA)管状波导集成, 经实验和模拟研究了基于管状波导的单壁碳纳米管太赫兹透射光谱特性。研究结果表明, 单壁碳纳米管可以使管状波导的太赫兹共振增强, 可有效提高共振消光比, 而石墨烯和炭黑对管状波导的太赫兹透射光谱几乎没有影响。

关键词: 太赫兹光谱; 单壁碳纳米管; 管状波导
中图分类号: TN 29 **文献标志码:** A

Study on terahertz spectral characteristics of single-walled carbon nanotubes based on tubular waveguide

ZHONG Luming^{1,2}, KOU Tianyi^{1,2}, YUAN Shuai^{1,2}, PENG Yan¹, FENG Jijun^{1,2}

(1. Shanghai Key Laboratory of Modern Optical System, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;
2. School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Single-walled carbon nanotubes are a new generation of transparent conductive materials. They have many special optical, electrical, and mechanical properties and can be widely used in many fields. In this paper, single-walled carbon nanotubes were prepared by arc method and further integrated with polymethyl methacrylate (PMMA) tubular waveguides. The terahertz transmission spectral characteristics of single-walled carbon nanotubes based on tubular waveguides were experimentally and simulated. The results show that single-walled carbon nanotubes can enhance the terahertz resonance of a tubular waveguide and increase the resonance extinction ratio effectively. Graphene and carbon black have little effect on the terahertz transmission spectrum of the tubular waveguide. Single-wall carbon nanotube-assisted integrated devices can be widely used in future terahertz science and technology.

收稿日期: 2020-03-08

基金项目: 国家自然科学基金(61705130、11774235、11727812); 上海市自然科学基金(17ZR1443400); 上海市青年科技启明星(19QA1406100); 上海高等学校特别聘任教授计划(东方学者)

作者简介: 仲路铭(1994—), 男, 硕士研究生, 研究方向为集成光电子器件。E-mail: 173740604@st.usst.edu.cn

通信作者: 冯吉军(1984—), 男, 教授, 研究方向为集成光电子器件。E-mail: fjijun@usst.edu.cn

Keywords: THz spectroscopy; single-walled carbon nanotubes; tube waveguide

引言

单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotube, SWCNT)是一种特殊的碳材料,它具有优异的机械、电、热和光学性能^[1],在电子学、光学、材料科学等领域发挥着巨大的作用。太赫兹波是一种电磁波,其频率在0.1~10 THz之间。由于其波带连接着毫米波和红外波,所以兼有两者的某些特性,已被应用于生物检测^[2-3]、化学分析^[4-5]、太赫兹通信^[6-7]、安全检查^[8]等领域。目前,碳纳米管被广泛应用于太赫兹领域,并且相关成果层出不穷。2008年,Fu等^[9]通过光刻技术制作了单壁碳纳米管薄膜天线,并将天线与硅透镜组合用于0.69~2.54 THz波段的灵敏探测。2011年,Hong等^[10]提出了一种厚单壁碳纳米管的制造方法,并且用此方法制造出基于碳纳米管的太赫兹波屏蔽器件。2012年,Nikolaenko等^[11]首次用碳纳米管制作了太赫兹波段的光开关,该器件仅需 $10 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 的能量激发就可以在近500 s响应时间内,实现10%的调制深度。2015年,Kyoung等^[12]研究发现碳纳米薄膜在0.1~2 THz之间表现出很强的偏振相关性,以此薄膜制作的太赫兹偏振器件的消光比达到了37 dB。但是上述器件的太赫兹传输性能受到光波入射角度和方向的严重影响,增加了应用的复杂性。

外部环境(例如水蒸气等)对太赫兹波有吸收,会引起较大的传输损耗^[13]。密封的管状聚合物波导具有成本低,易于弯曲等优点,并且太赫兹波被限制在管中传播,也可以避免外部环境吸收引起的损耗^[14-15]。太赫兹波在聚合物管状波导中传输时,由于存在反谐振反射机制,使太赫兹波在特定频率下发生一系列的共振,而共振可以实现某些频率点选择性滤波、传感和调制功能^[16-18]。

目前还未见有关单壁碳纳米管的太赫兹波导传输特性研究的报道。为此本文将单壁碳纳米管和有机玻璃(polymethyl methacrylate, PMMA)管状波导集成,研究基于管状波导的单壁碳纳米管在太赫兹波段的透射光谱特性。同时也研究了石墨烯和炭黑集成的管状波导透射光谱,发现

仅SWCNT集成的PMMA管状波导可以实现更高的共振消光比和品质因子。

1 器件制作

PMMA管状波导的结构如图1所示,其空芯层直径 $D=6 \text{ mm}$,管壁厚度 $t=2 \text{ mm}$,总管长度 $L=70 \text{ mm}$ 。在1.5 THz以下,PMMA材料的吸收系数低于 0.2 cm^{-1} ,在太赫兹波段它的折射率约为1.6^[19]。

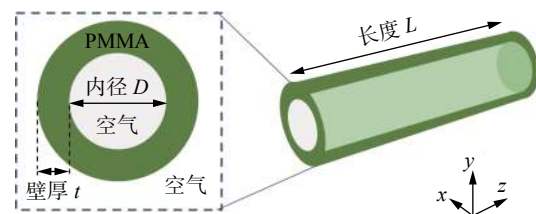


图1 管状波导示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the tube waveguide

单壁碳纳米管通过电弧放电的方法制备^[20]。该方法是在真空中,利用纯碳棒和混合有Ni/Y催化剂的碳棒分别用作阴极和阳极,然后在80 000 Pa的压力下引入He气,并在80 A的电流下产生直流电弧放电。为了将单壁碳纳米管与管状波导集成,制备了单壁碳纳米管/丙烯酸树脂复合溶液。制备步骤如下:

(1)将50 mg单壁碳纳米管,1 g分散剂和少量去离子水分别倒入烧杯中充分搅拌直至均匀混合;(2)将混合物用去离子水稀释至50 mL,并在室温下超声波震荡30 min;(3)制作完成的单壁碳纳米管分散体与丙烯酸树脂以1:1的体积比例混合,制作用于与管状波导集成的单壁碳纳米管/丙烯酸树脂复合溶液;(4)以相同的方式制备石墨烯和炭黑分散体。

图2显示了制备的三种碳材料的拉曼光谱。石墨烯具有三个突出的峰,其中G峰和G'峰的位置分别位于 1580 cm^{-1} 和 2700 cm^{-1} 附近,石墨烯的边缘或缺陷会导致在 1350 cm^{-1} 附近出现D峰,这与其他石墨烯的拉曼光谱研究一致^[21]。单壁碳纳米管的G和D特征峰与石墨烯类似,

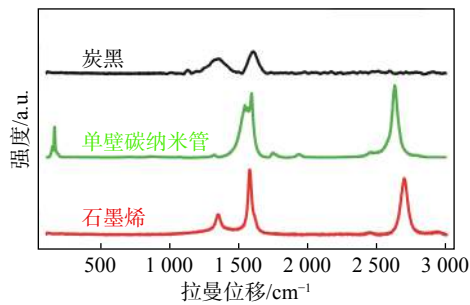


图 2 实验制备的炭黑，单壁碳纳米管和石墨烯的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectroscopy of experimentally prepared carbon black, SWCNTs and graphene

但是位于 160 cm^{-1} 的低频区域附近的径向呼吸模式是 SWCNT 的独特特征振动模式^[20]，因此根据该散射峰确认了样品中 SWCNT 的存在。炭黑因其不完整的石墨结构使拉曼光谱中出现了 G 和 D 峰，并且 G 峰会比其他两个样品弱^[22]。拉曼光谱表明，我们已经成功制备了三种碳材料溶液，之后将它们均匀地涂覆在管状波导的表面上。

2 实验结果和分析

本文利用太赫兹时域光谱系统对 PMMA 管状波导的太赫兹传输特性进行了测量，如图 3 所示。激发源是钛蓝宝石飞秒激光器，其中心波长为 800 nm ，脉冲宽度为 35 fs ，重复频率为 1 kHz 。通过 $50\text{ }\mu\text{m}$ 缝隙的单晶 InAs(001)偶极光电导天线发射出 THz 波，使用低温生长的 GaAs 偶极

光电导天线作为 THz 探测器。硅透镜安装在光电导天线的背面，可更有效地准直和聚焦 THz 辐射。太赫兹时域光谱系统的有效工作频率范围为 $0.2\sim 2.8\text{ THz}$ ，扫描时间步长为 0.02 ps 。通过抛物线反射镜 M4、M5、M6 和 M7 将 THz 辐射聚焦到样品上，反射镜 M4 和 M5 的焦距为 1 inch ($1\text{ inch}=2.54\text{ cm}$)，并且反射镜 M6 和 M7 的焦距为 3 inch 。通过两个光阑将样品放置在发射器和探测器之间，并且确保管状波导的输入和输出端口在系统的两个焦点上。为了减少水汽对太赫兹波的吸收和获得较高的信噪比，在室温(约 292 K)且相对湿度 $<5.0\%$ 的条件下进行测量。

空管状波导和单壁碳纳米管集成的 PMMA 管状波导的时域传输特性如图 4 所示，其中空气的太赫兹光谱为参考信号。从图 4 可以看出，无论有无 SWCNT 集成，太赫兹波传输的差异都很小，其幅度要比参考信号小得多，并且第一个脉冲周期没有延迟或分散，峰值之间的时间间隔由于调制而变短。

通过对时域信号进行傅里叶变换，可以得到 PMMA 管的太赫兹波频域传输光谱，本文将获得的频谱与空气参考信号对比，如图 5 所示。空管状波导在 0.229 THz 、 0.284 THz 和 0.339 THz 处出现共振峰，而单壁碳纳米管集成的管状波导分别在 0.219 THz 、 0.275 THz 和 0.329 THz 处出现共振峰。与单壁碳纳米管集成后，第一个共振峰(在 0.229 THz 处)的消光比约为 37 dB ，与空管的 23 dB 相比增加了 14 dB 。

与传统的波导结构不同，管状波导的光波传

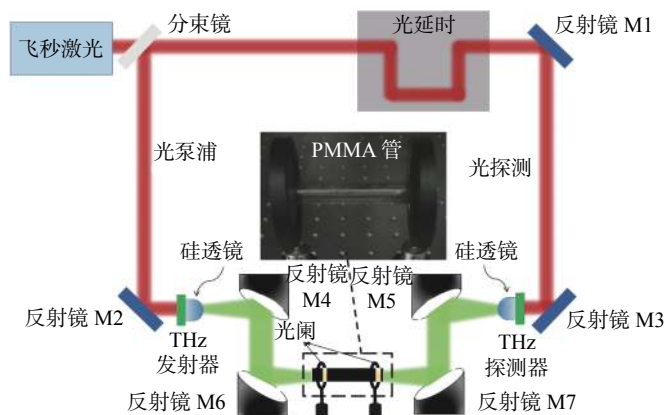


图 3 太赫兹时域光谱系统示意图

Fig. 3 Schematic diagram of a THz-TDS system

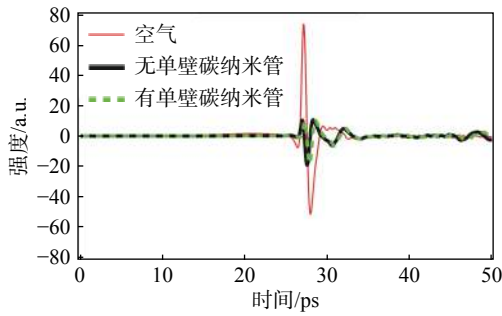


图 4 单壁碳纳米管集成的管状波导和空管状波导的太赫兹时域信号

Fig. 4 Measured time-domain signals for tube with SWCNTs and without SWCNTs

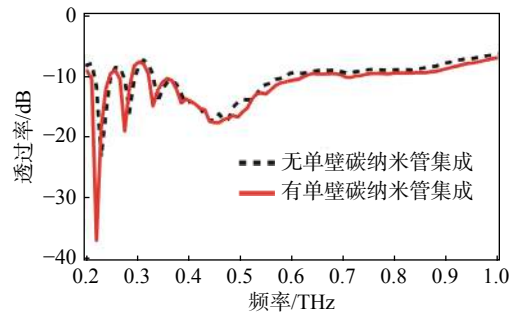


图 5 单壁碳纳米管集成的管状波导和空管状波导的太赫兹频域信号

Fig. 5 Measured frequency domain signal for tube with SWCNTs and without SWCNTs

输机制可以通过反共振反射来解释。为了进一步分析基于管状波导的单壁碳纳米管太赫兹透射光谱特性, 使用了商用 FDTD 软件, 对有无单壁碳纳米管集成的 PMMA 管的透射光谱和场分布进行了模拟。模拟的透射光谱如图 6 所示, 与图 5 的实验结果基本吻合。数值模拟和实际测量之间的细微差异可能是 PMMA 管的密度不均和测量误差所致。

图 7 为空管状波导及单壁碳纳米管集成管状波导的模拟截面电场分布图。图 7(a)~(c)分别显示了空管状波导在 0.229 THz、0.284 THz 和 0.311

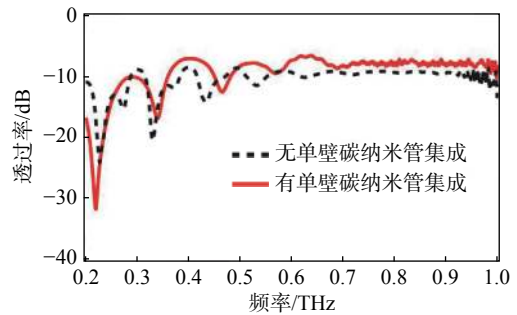


图 6 模拟仿真的单壁碳纳米管集成的管状波导和空管状波导的太赫兹频域信号

Fig. 6 Simulated transmission spectra of tube with SWCNTs and without SWCNTs

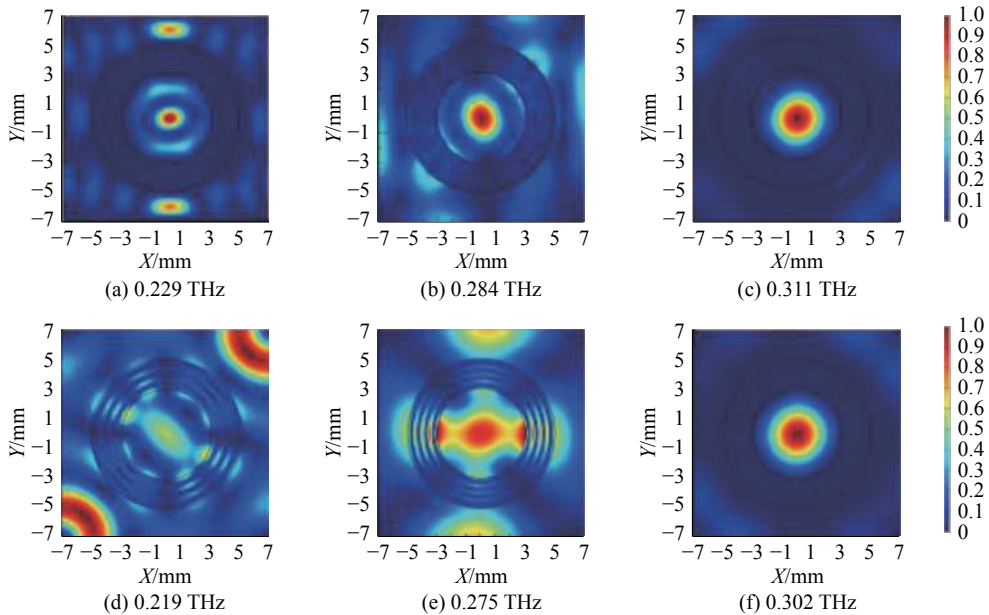


图 7 空管状波导及单壁碳纳米管集成的管状波导的模拟截面电场分布

Fig. 7 Simulated cross-sectional electric field distributions of the SWCNTs coated tube and the bare tube

THz 处的模拟截面的场分布。对于谐振频率为 0.229 THz 和 0.284 THz 的空管状波导, 太赫兹辐射不会被紧密地限制在管中。在波峰位置(如 0.311 THz), 光可以被严格限制在管区域传播, 这与实验结果是一致的。

图 7(d)~(f) 分别显示了单壁碳纳米管集成的管状波导在 0.219 THz、0.275 THz 和 0.302 THz 处的模拟截面的场分布。图 7(d)、图 7(e) 与图 7(a)、(b) 相比, 在 0.219 THz 和 0.275 THz 位置处波导对太赫兹波的限制能力弱得多, 导致更大的泄漏损耗, 并且相对于图 5 具有更高的消光比。在 0.302 THz 处, 太赫兹波被很好地限制在管中, 与频谱的波峰对应。模拟的场分布与图 5 中测得的透射光谱非常吻合。

为了进行比较, 我们还通过 THz-TDS 系统测量了石墨烯和炭黑集成的 PMMA 管透射光谱, 如图 8 所示。图中纯 PMMA 管的透射光谱被作为参考, 集成石墨烯或炭黑的 PMMA 管与参考信号相比没有显著差异, 并且石墨烯或炭黑集成的波导甚至可以降低消光比。这表明炭黑或石墨烯的平面结构对在 PMMA 管中传播的太赫兹波调制作用微弱。尽管固有的物理机制需要进一步研究, 但可以证实 SWCNT 可以有效提高共振峰消光比和改善 THz 滤波性能。

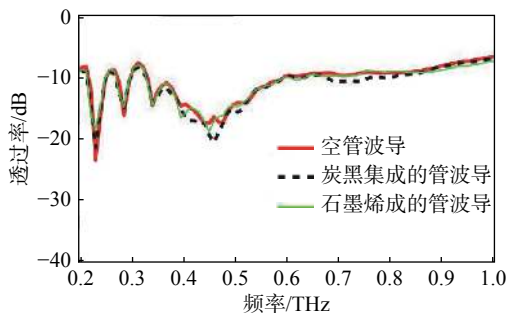


图 8 炭黑集成的管状波导和石墨烯集成的管状波导的太赫兹频域信号以及空管的太赫兹频域信号

Fig. 8 Measured frequency domain signal for a pure tube and tube with graphene or carbon black

3 结 论

本文基于管状波导结构详细研究了单壁碳纳米管的太赫兹透射光谱特性, 并与常见的炭黑及

石墨烯材料进行了比较。研究表明, 单壁碳纳米管可以使管状波导的太赫兹共振增强, 有效提高共振消光比, 而石墨烯和炭黑对管状波导的太赫兹透射光谱几乎没有影响。单壁碳纳米管辅助的集成器件可在未来的太赫兹科学技术中得到广泛的应用。

参考文献:

- [1] IJIMA S, ICHIHASHI T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter[J]. *Nature*, 1993, 363(6430): 603 – 605.
- [2] PENG Y, YUAN X R, ZOU X, et al. Terahertz identification and quantification of neurotransmitter and neurotrophin mixture[J]. *Biomedical Optics Express*, 2016, 7(11): 4472 – 4479.
- [3] WU X J, E Y W, XU X L, et al. Label-free monitoring of interaction between DNA and oxaliplatin in aqueous solution by terahertz spectroscopy[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(3): 033704.
- [4] FUKASAWA R. Terahertz imaging: widespread industrial application in non-destructive inspection and chemical analysis[J]. *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*, 2015, 5(6): 1121 – 1127.
- [5] ZHONG H, REDO-SANCHEZ A, ZHANG X C. Identification and classification of chemicals using terahertz reflective spectroscopic focal-plane imaging system[J]. *Optics Express*, 2006, 14(20): 9130 – 9141.
- [6] NAGATSUMA T, DUCOURNAU G, RENAUD C C. Advances in terahertz communications accelerated by photonics[J]. *Nature Photonics*, 2016, 10(6): 371 – 379.
- [7] KLEINE-OSTMANN T, NAGATSUMA T. A review on terahertz communications research[J]. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 2011, 32(2): 143 – 171.
- [8] GAO J K, CUI Z M, CHENG B B, et al. Fast three-dimensional image reconstruction of a standoff screening system in the terahertz regime[J]. *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*, 2018, 8(1): 38 – 51.
- [9] FU K, ZANNONI R, CHAN C, et al. Terahertz detection in single wall carbon nanotubes[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(3): 033105.

(下转第 74 页)