

文章编号: 1001-3806(2005)02-0196-03

半导体单壁碳纳米管光电特性研究新进展

严 钢¹, 刘之景^{1*}, 王克逸², 刘磁辉³

(1. 中国科学技术大学 近代物理系, 合肥 230026; 2 中国科学技术大学 精密机械与精密仪器系 合肥 230026; 3 中国科学技术大学 物理系 合肥 230026)

摘要: 介绍了半导体和金属型两类单壁碳纳米管的快速分类法, 概述了它们的发光机理及其最新应用, 所做的数值计算与已有的实验结果相一致。

关键词: 半导体单壁碳纳米管; 光电特性; 理论计算; 金属型单壁碳纳米管

中图分类号: O646 **文献标识码:** A

Recent research progress of photoelectric characteristic of semiconducting single-walled carbon nanotubes

YAN Gang¹, LIU Zhi-jing¹, WANG Ke-yi², LIU Ci-hui³

(1. Department of Modern Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 2 Department for Precision Mechanic and Precision Instruments, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 3 Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Methods used to distinguish quickly between semiconducting and metallic single-walled carbon nanotubes (SWNTs) are introduced, whose luminescence mechanism and new applications are summarized. Our numerical calculation results are consistent with those of the previous experiments.

Key words: semi-SWNTs; optoelectronic property; theoretical calculation; metallic SWNTs

引 言

自从 1993 年单壁碳纳米管 (SWNTs) 被发现以来, 它的特殊的结构和性质引起了全世界研究者的浓厚兴趣。特别是自 O'CONNELL 等人发现了单独的单壁碳纳米管的光致带隙荧光发射^[1]之后, 有关它的光电特性的报道日益增多。作者将介绍这方面最新的研究进展及应用, 并进行理论分析与计算。

1 半导体单壁碳纳米管的光电特性

1.1 光谱法确定其结构和类型

众所周知, 用一组整数 (n, m) 可以表征碳纳米管, 其中 n 代表管的截面周长 (πd_t) , m 代表手性角 α ; 即在纳米管展开图内, n, m 分别表示卷向量的长度和极角。纳米管的结构决定其性质, 当 $n - m$ 为 3 的整数倍时, 纳米管为金属性, 其余为半导体。在各种方法制得的单壁碳纳米管中, 它的直径、手性角度、聚集度的

多样性是研究和应用的一个重要障碍。尤其是聚集, 在强极化时表面光滑的纳米管会聚集结成管束, 形成管与管之间每微米约 500eV 的范德瓦尔斯束缚能, 这将使纳米管的电子结构混乱。所以, 需要一种物理过程来从纳米管束中分离出单独的纳米管, 并应用一种涂层阻止再集聚, 然后清除剩余的管束。研究者利用一种基于声波波强处理后再进行离心的方法, 最先在胶粒悬浮液中得到了单个的碳纳米管^[1]。这些纳米管有很好的、确定的吸收光谱。更为重要的是, 观察到这些样品中一维直接带隙半导体纳米管发射 800nm ~ 1600nm 的近红外光, 而且发光强度随着单个纳米管的集聚而减弱。由此推测管束中金属性纳米管的存在会减弱与之相邻的半导体纳米管的电激发。SAITO 等^[2]称, 纳米管的吸收光谱由一系列带间跃迁 (也称为 von Hove 跃迁, 能量记为 E_{11}, E_{22} 等) 决定。实验显示 E_{22} / E_{11} 的比值平均为 1.75, 这与紧束缚理论预测的 2.0 不一致。

此后不久, 在一篇对单壁碳纳米管的荧光光谱测定的研究文章中^[3], 测量了 33 种不同的纳米管的第 1 和第 2 von Hove 跃迁发光, 由此将纳米管分成不同的结构类。此做法是: 第 1 步, 将观察到的光谱中各个极点处的激发光与发射光能量之比与激发光波长描绘成

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (60377004)

作者简介: 严 钢 (1983-), 男, 大学本科, 主要从事纳米材料光电子技术研究。

*通讯联系人。E-mail: zjliu@ustc.edu.cn

收稿日期: 2004-03-15; 收到修改稿日期: 2004-04-19

二维图像 (见图 1)。将相同的 $n - m$ 差值的点连成直线, 这些 $n - m$ 差值相同的集合称为纳米管类 (见图 1 中的实线)。第 2 步, 在同一个类中相邻的两点, 波长较长的 (n, m) 值比波长较短的 (n, m) 值大 1。第 3 步, 随着 $n - m$ 的差值增大, 跃迁能量之比偏离中心值不规则的增长。偏离的趋势取决于 $n - m$ 值除以 3 余数是 1 还是 2。最后一步, 确定类与类之间相邻点的关系 (见图 1 中的虚线)。

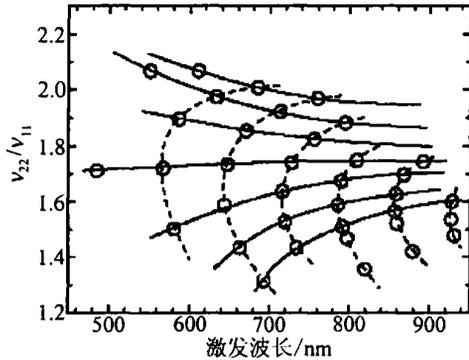


图 1 各极点点 v_{22}/v_{11} 值与激发波长的关系^[3]

通过观察纳米管的光谱并按以上 4 步就可确定其结构。但仍有一些易混淆的点, 这需要测量共振喇曼谱。众所周知, 辐射模式 (RBM) 的频率 $\bar{\nu}_{\text{RBM}}$ 与单壁碳纳米管的直径 d_t 有着单调的依赖关系:

$$\bar{\nu}_{\text{RBM}} = \frac{A}{d_t} + B \quad (1)$$

用纳米管直径来分析喇曼频率由上式得出: $A = 223.5 \text{ cm}^{-1}$, $B = 12.5 \text{ cm}^{-1}$, 这时误差最小, 且与以前的报道相符。最简单的理论认为, 半导体纳米管的光跃迁能量与纳米管的直径线性相关。但通过测出不同直径的管子的跃迁波长 λ_{11} 和 λ_{22} (分别为第 1 和第 2 von Hove 跃迁的波长), 波长和直径间并不是简单的线性关系, 而与手性角也有关系, 并得出以下公式:

$$\bar{\nu}_{11} = \frac{1 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}}{157.5 + 1066.9 d_t} + \frac{A_1 \cos(3\alpha)}{d_t^2} \quad (2)$$

$$\bar{\nu}_{22} = \frac{1 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}}{145.6 + 575.7 d_t} + \frac{A_2 \cos(3\alpha)}{d_t^2} \quad (3)$$

式中, 当 $(n - m)$ 除以 3 余数为 1 时, $A_1 = -710 \text{ cm}^{-1}$, $A_2 = 1375 \text{ cm}^{-1}$; 当 $(n - m)$ 除以 3 余数为 2 时, $A_1 = 369 \text{ cm}^{-1}$, $A_2 = -1475 \text{ cm}^{-1}$ 。

由此, 提供了一种简单而有效的光谱学方法来确定纳米管束的详细结构。这种方法可以用来快速的分析从而引导纳米管生长或分选过程。

1.2 带隙发光的机理和应用

上面提到的 E_{22}/E_{11} 的比值约为 1.75, 这与以前的单电子理论不符的问题称为比值问题, 研究^[4]证明比值问题归结于光激发态时电子-空穴之间的相互作用,

并发现其中包含一些由单壁纳米管的一维管状几何特性导致的独特的内能弛豫机理。如假设包围单个纳米管的电介质常数为 k , 无量纲耦合常数 $\tilde{\alpha} = e^2 / (2khV_F)$, 其中, e 为电子电荷, h 为 plank 常量, V_F 为费米能, 则得到比值与 $\tilde{\alpha}$ 之间的关系见图 2。 $\tilde{\alpha} \approx 0.20$ 时, 与前面实验数据相符。

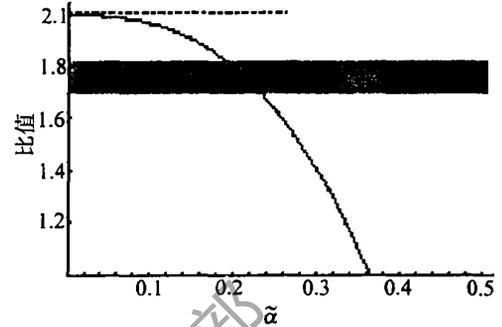


图 2 比值随 $\tilde{\alpha}$ 变化的关系

不久, 从双极型碳纳米管场效应管 (NT-FET) 发射的偏振红外光也被研究者观察到^[5]。电学测量显示, 这些发射光是由同时注入纯净的纳米管中的电子、空穴重新结合辐射所引起的。观察结果与在源极和漏极连接处产生肖特基电阻的纳米管场效应管模型相一致。这无疑提供了一种全新的、电子和空穴注入近似自由场区域的光学复合辐射源。与之相反, 用单个的碳纳米管作为 NT-FET 的沟道, 可将光转化成电^[6]。从光的波长和偏振关系, 可以确定其产生的机理为半导体纳米管第 2 激发态的共振激发, 然后衰减产生电子-空穴对。这相当于一个效率为 10% 的单分子光学探测器。

用抽运探测法 (pump-probe), 可从隔离在悬乳液中的半导体纳米管观察到带隙光漂白现象 (photo-bleaching)^[7], 它的强度比从集聚的半导体纳米管发出的带隙光漂白高 2 个数量级, 而且当作为抽运作用和探测作用的激光分别与第 1、第 2 von Hove 跃迁相一致时, 光漂白强度达到最大。若抽运光的强度大于 1 kW/cm^2 , 探测光强度大于 500 W/cm^2 , 则光漂白强度达到饱和。这些结果限制了潜在的单壁碳纳米管光学器件的设计。例如, 探测光的饱和限制了纳米管光学放大器的性能。同时, 漂白光的偏振关系显示, 对光学材料中碳纳米管的排列控制是加强红外纳米管器件性能和开发一维碳纳米管的重要因素。经过分析, 漂白光的产生是由于受激的电子-空穴对的弛豫, 这导致隔离的 SWNTs 光吸收的减少和受激发射的增强。

1.3 理论分析与计算

下面对上述半导体单壁碳纳米管的光电性质作理论上的分析。从一般形式的约束方程, 并假设在碳纳米管展开图中碳原子是等价的, 可以解得电子特征值

为:

$$E(k)^\pm = \frac{-(-2E_0 + E_1) \pm \sqrt{(-2E_0 + E_1)^2 - 4E_2E_3}}{2E_3} \quad (4)$$

REINH等人运用近3层紧束缚理论^[8],得到(4)式中的各个物理量的值分别为: $E_1 = 2s_0\gamma_0f(k) + (s_0\gamma_2 + s_2\gamma_0)g(k) + 2s_2\gamma_2f(k)$, $E_2 = [\varepsilon_{2p} + \gamma_1u(k)]^2 - \gamma_0^2f(k) - \gamma_0\gamma_2g(k) - \gamma_2^2f(2k)$, $E_3 = [1 + s_1u(k)]^2 - s_0^2f(k) - s_0s_2g(k) - s_2^2f(2k)$ 。式中, s_0, s_1, s_2 分别表示与第1,第2,第3层的重叠关系, $\gamma_0, \gamma_1, \gamma_2$ 则分别表示与第1,第2,第3层的相关能, $f(k), g(k)$ 分别表示函数: $f(k) = 3 + u(k) = 3 + 2\cos 2\pi ak_1 + 2\cos 2\pi ak_2 + 2\cos 2\pi a(k_1 - k_2)$; $g(k) = 2u(k) + u(2k_1 - k_2, k_1 - 2k_2)$ 。 k_1 和 k_2 是波矢 k 的两个分量, a 为纳米管展开图的格子参数。由此可以得到近3层近似下的紧束缚电子频散。

考虑到半导体型纳米管跃迁光波长 λ_{11} 和 λ_{22} 是在 $n=m$ 特殊情况的基础上,由于三角弯曲效应引起的正的或负的偏离部分组成,可以得到一种很自然的表达式^[9]:

$$\frac{1}{\lambda_{ii}^\pm} = \frac{1}{\lambda_{ii}^a} + \frac{2\beta_i}{hc} \left[\pm \frac{3}{2} \left(\frac{a_{c-c}}{d_t} \right)^2 + 3\delta_i \left(\frac{a_{c-c}}{d_t} \right)^3 \right] \times \cos(3\alpha) \quad i = 1, 2 \quad (5)$$

其中, λ_{11}^a 和 λ_{22}^a 是 $n=m$ 特殊情况下的发光波长,与碳纳米管直径的关系为: $\lambda_{11}^a = \frac{hc}{A} \left(\frac{d_t}{2a_{c-c}} + \frac{a_{c-c}B}{4d_t} \right)$, $\lambda_{22}^a = \frac{hc}{A} \left(\frac{d_t}{4a_{c-c}} + \frac{a_{c-c}B}{4d_t} \right)$ 。式中, a_{c-c} 是碳纳米管的碳碳键的长度,利用上述近3层紧束缚理论,可以确定各参数如下: $A = 3.73\text{eV}, B = 1.63, \beta = 1.07\text{eV}, \delta = -1.62$ ($V_1 \rightarrow C_1$ 跃迁); $A = 3.33\text{eV}, B = 3.28, \beta = 2.77\text{eV}, \delta = -0.52$ ($V_2 \rightarrow C_2$ 跃迁)。

相同的方法对金属型纳米管也有效:

$$\frac{1}{\lambda_{11}^+} = \frac{1}{\lambda_{11}^a} + \frac{2\beta}{hc} \left[-\frac{3}{2} \left(\frac{a_{c-c}}{d_t} \right)^2 + 3\delta \left(\frac{a_{c-c}}{d_t} \right)^3 \right] \cos(3\alpha) \quad (6)$$

$$\frac{1}{\lambda_{11}^-} = \frac{1}{\lambda_{11}^a} + \frac{2\beta}{hc} \left[\frac{3}{2} \left(\frac{a_{c-c}}{d_t} \right)^2 + 3\delta \left(\frac{a_{c-c}}{d_t} \right)^3 \right] [\cos(3\alpha)]^2 \quad (7)$$

式中, $\lambda_{11}^a = \frac{hc}{A} \left(\frac{d_t}{6a_{c-c}} + \frac{a_{c-c}B}{4d_t} \right)$ 。

同样可得: $A = 2.5\text{eV}, B = 2.85, \beta = 4.43\text{eV}, \delta = 1.59$ 。用 Rice 组实验中的一组数据来验证这种方法的准确性。考虑序数 (6, 4) 的半导体纳米管, $d_t =$

0.6921nm, $\alpha = 1.3$, 用(2)式计算得到 $\lambda_{11} = 873\text{nm}$ 。用(5)式计算得: $\lambda_{11}^+ = 978.2\text{nm}, \lambda_{11}^- = 802.8\text{nm}, \lambda_{11} \approx (\lambda_{11}^+ + \lambda_{11}^-) / 2 = 890.0\text{nm}$, 与 873nm 相差 1.9%, 符合得很好。再考虑序数 (11, 2) 的金属性纳米管, $d_t = 0.9626\text{nm}, \alpha = 0.6$, 用(6)式、(7)式计算得 $\lambda_{11}^+ = 571.7\text{nm}, \lambda_{11}^- = 509.9\text{nm}, \lambda_{11} \approx (\lambda_{11}^+ + \lambda_{11}^-) / 2 = 540.5\text{nm}$, 与实验观察到的 569nm 相差 5%, 也符合得很好。

2 结论

金属型纳米管虽然不发射荧光,但仍会吸收与带间电子跃迁能量一致的探测光。于是通过观察激发能量附近的喇曼光谱的强度分布就可以确定 (n, m) 的数值, Rice 组为此提出了一种由管状几何结构导致波矢量的空间量子化诱导模型,这种模型可以外推到其它的纳米管类型,从而可以对金属型纳米管进行类分配^[9]。

总之,通过对纳米管光电特性的研究可以断定其为一种潜在的光学复合辐射源、单分子光学探测器、光学放大器件和红外器件等,但应用上存在的一些设计难题还有待解决。可以预见,纳米管将推动易集成的微小尺寸光学器件和光电器件的发展。

参考文献

- [1] O'CONNELL M J, BACH LO S M, HUFFMAN C B *et al* Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes [J]. *Science*, 2002, 297 (5581): 593~596.
- [2] SAITO R, DRESSLHAUS G, DRESSLHAUS M S. Trigonal warping effect of carbon nanotubes [J]. *Phys Rev*, 2000, B61 (4): 2981~2986.
- [3] BACH LO S M, STRANO M S, KITIRELL C *et al* Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes [J]. *Science*, 2002, 298 (5602): 2361~2365.
- [4] KANE C L, MELE E J. Ratio problem in single carbon nanotube fluorescence spectroscopy [J]. *Phys Rev Lett*, 2003, 90 (20): 207401-1~207401-4.
- [5] MISEWICH J A, MARTEL R, AVOURIS P *et al* Electrically induced optical emission from a carbon nanotube FET [J]. *Science*, 2003, 300 (5620): 783~786.
- [6] FREEMAN M, MARTIN Y, MISEWICH J A *et al* Photoconductivity of single carbon nanotubes [J]. *NanoLetters*, 2003, 3 (8): 1067~1071.
- [7] ARNOLD M S, SHARPING J E, STUPP S I *et al* Band gap photobleaching in isolated single-walled carbon nanotubes [J]. *NanoLetters*, 2003, 3 (11): 1549~1554.
- [8] REICH S, MAULTZSCH J, THOMSEN C *et al* Tight-binding description of graphene [J]. *Phys Rev*, 2002, B66 (3): 035412-1~035412-5.
- [9] STRANO M S, DOORN S K, HAROZ E H *et al* Assignment of (n, m) Raman and optical features of metallic single-walled carbon nanotubes [J]. *NanoLetters*, 2003, 3 (8): 1091~1096.