

第1章 绪论

1.1 引言

超快电子源作为新一代国防、民用和科研装备中的关键部件,是影响系统工作频率和响应速度的核心因素,在高数据率毫米波通讯、亚 10nm 平行电子束光刻、超快光电子芯片、自由电子激光器、超快电子显微镜等应用中扮演着发动机的角色^[1-6]。因此,发展下一代超快电子源是需要集中攻关的核心技术,并已经成为近年来发达国家竞相布局抢占的战略领域。例如,美国能源部与 2016 年发布白皮书《电子源的未来》,明确指出要重点支持用于超快电镜和 X 射线自由电子激光器的时空相干电子源技术,以保持美国在超快光源和电子源领域的领先性。同时,美国国防部高级研究计划局(DARPA)发布“真空电子科技创新”(INVEST, 2016)和“具有压倒性能力的真空电子高功率放大器”(HAVOC, 2016)重点支持基于新材料体系的超快电子源的研发,及其在大功率微波器件方面的应用。

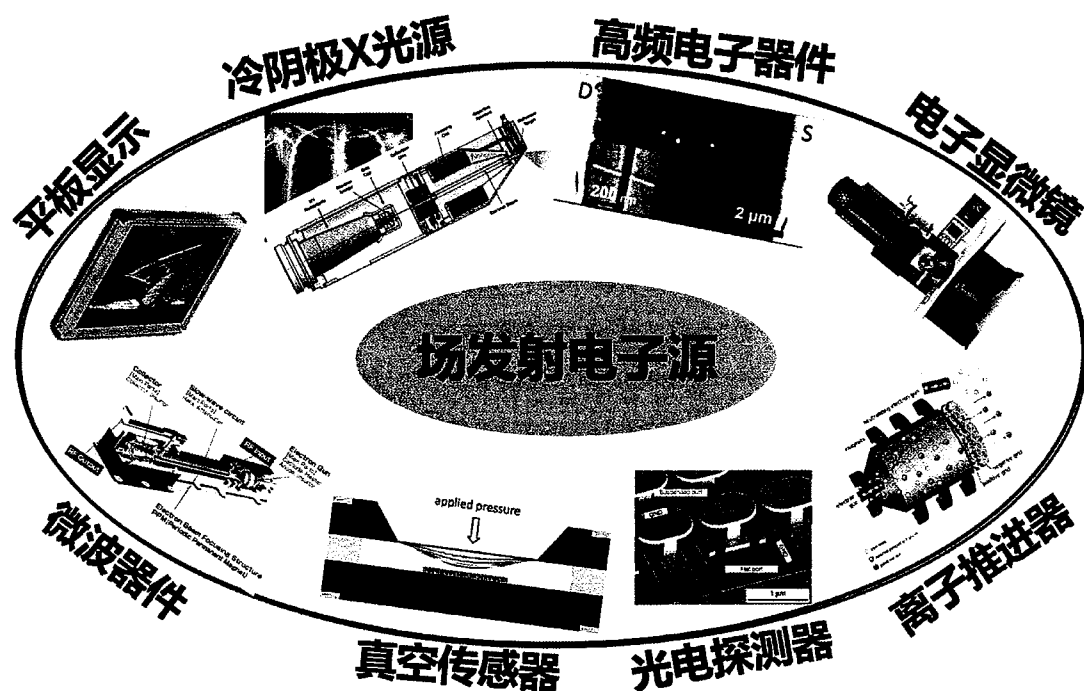


图 1.1 场发射电子源的广泛应用。

Figure 1.1 Application of field emission electron sources.

场致电子发射是指在高电场的作用下,材料表面电子的量子隧穿发射,理论上其具有阿秒量级的响应时间和极高的相干性以及亮度^[7-15],因此是超快相干电子源的重要技术路线。随着新材料的不断涌现,在过去的几十年中,电子源的发展重心已经转向场发射电子源,每年都有大量的研究报道新材料的发射性能及其在真空电子器件中的应用。目前,场发射电子源已经在各种真空电子器件中展示出巨大的应用前景(如图 1.1 所示),例如平板显示器,微波放大器,电子显微镜和 X 射线源。然而,传统场发射电子源主要采用电子电路来驱动,响应时间最快只能达到纳秒量级^[7-13],因此其高时间分辨和高空间分辨的优势并未同时实现^[14,15]。采用强激光的光场来驱动电子的光场致电子发射有望将电子脉冲的时间分辨率推进到飞秒量级^[16-20]。

超快电子源要求电子束要同时具有窄脉宽、高空间相干和高时间相干三个特征。窄脉宽要求电子束发射持续时间短,高空间相干要求电子束具有较小的发散角度,高时间相干要求电子束具有较低的能量散度(单色性)。虽然可以在电子束后期传输过程中来调控电子束的这三个特性,然而如果能在电子束产生的初期阶段就获得高品质脉冲,将大幅降低后期调控难度或提升电子束的最终品质。

1.2 碳纳米管简介

发展下一代超快电子源必须寻求新的发射材料。碳纳米管自 1991 年被 Iijima 发现以来^[21-23],因为其具有优异的物理化学性能以及独特的能带能级结构而在全世界范围内掀起了研究热潮,尤其在材料、能源、信息等领域具有巨大的应用潜力。

在场发射领域,碳纳米管由于具有无可比拟的机械强度、长径比、导电性能性能而被认为是最具潜力的场发射材料。同时,理论预测碳管具有最高可达光频的电子发射速度;其特殊的电子能带结构和原子手性排列,在与光场驱动下展示出独特的超快光电发射机制和丰富的调控维度,是实现超快电子源的极具潜力的材料体系。

1.2.1 碳纳米管的结构

如果忽略碳纳米管两端的管帽,碳纳米管可以看成是由石墨烯层沿一定方向卷曲而成^[24,25],每个碳原子以 sp^2 杂化的方式与相邻三个碳原子构成共价键,形

成蜂窝状结构。根据卷曲的石墨烯层数不同,可分为单壁碳纳米管和多壁碳纳米管。由于单壁碳纳米管的结构与石墨烯密切相关,因此其结构可以根据石墨烯层的晶格矢量标记。如图 1.2 所示^[26],碳纳米管的手性矢量 $\mathbf{C}_h$ 可以定义为:

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad (1.1)$$

其中 n, m 为整数 ($0 \leq |m| \leq n$), $\mathbf{a}_1$ 和 $\mathbf{a}_2$ 分别为单位矢量,碳纳米管轴的方向垂直与手性矢量 $\mathbf{C}_h$ 垂直。

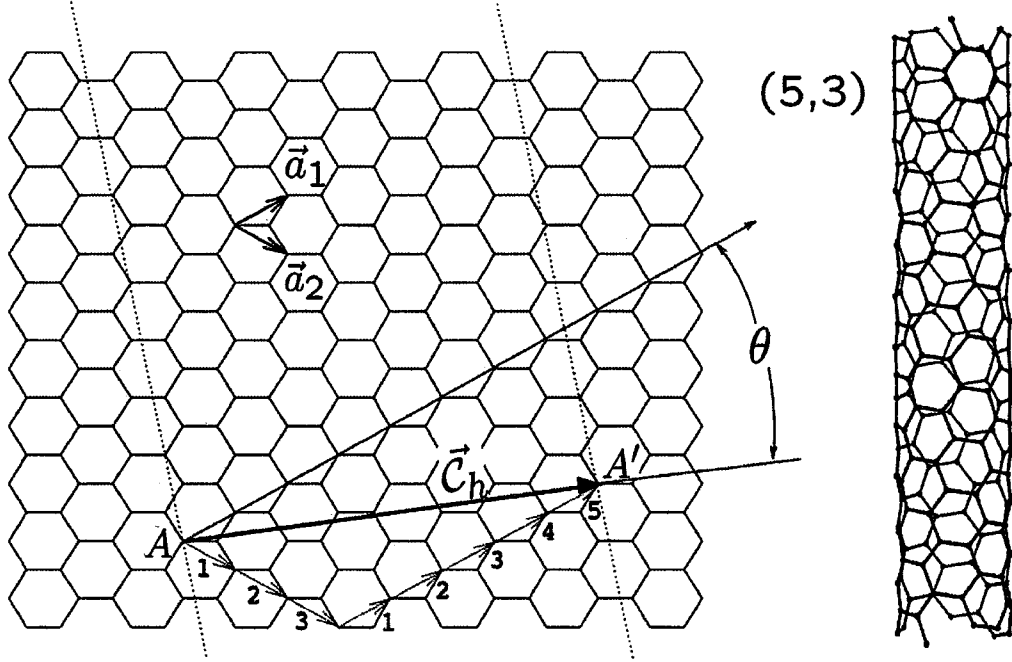


图 1.2 晶格矢量为 $\mathbf{a}_1$ 和 $\mathbf{a}_2$ 的石墨烯蜂窝状晶格。手性向量 $\mathbf{C}_h = 5\mathbf{a}_1 + 3\mathbf{a}_2$ 表示可能将二维石墨烯片包裹成管状,管轴垂直于 $\mathbf{C}_h$ ^[26]。

Figure 1.2 Graphene honeycomb network with lattice vectors $\mathbf{a}_1$ and $\mathbf{a}_2$. The chiral vector $\mathbf{C}_h = 5\mathbf{a}_1 + 3\mathbf{a}_2$ represents a possible wrapping of the two-dimensional graphene sheet into a tubular form. The direction perpendicular to $\mathbf{C}_h$ is the tube axis^[26].

手性矢量 $\mathbf{C}_h$ 的长度是碳纳米管的周长,其对应的直径 d 可表示为:

$$d = \frac{|\mathbf{C}_h|}{\pi} = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (1.2)$$

其中 a 为石墨烯网络的晶格常数:

$$a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = \sqrt{3}a_{cc} \quad (1.3)$$

其中 $a_{cc} = 0.1421 \text{ nm}$ ^[27], 是石墨烯网络的碳碳键长。手性角 θ 是手性矢量 $\mathbf{C}_h$ 和锯齿轴 $\mathbf{a}_1$ 的夹角,可由下面公式计算得到:

$$\cos \theta = \frac{\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{a}_1}{|\mathbf{C}_h| |\mathbf{a}_1|} = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+nm+m^2}} \quad (1.4)$$

由于石墨烯晶格为六边形对称，所以碳纳米管的手性角 $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ 。如图 1.3 所示^[26]，根据碳纳米管的手性指数 (n, m) 可以将碳纳米管分为螺旋型、锯齿形和扶手椅型：当 $m \neq n \neq 0$ 时， $0^\circ < \theta < 30^\circ$ ，碳纳米管为螺旋型（chiral）碳纳米管；当 $m=0$ 时， $\theta=0^\circ$ ，碳纳米管为锯齿形碳纳米管（Zigzag）；当 $m=n$ 时， $\theta=30^\circ$ ，碳纳米管为扶手椅形碳纳米管（Armchair）。

同时根据碳纳米管的导线性可以分为半导体性碳纳米管和金属性碳纳米管。当 $n-m=3N \pm 1$ （ N 为整数）时，碳纳米管为半导体性碳纳米管；当 $n-m=3N$ （ N 为整数）时，碳纳米管为金属性碳纳米管。

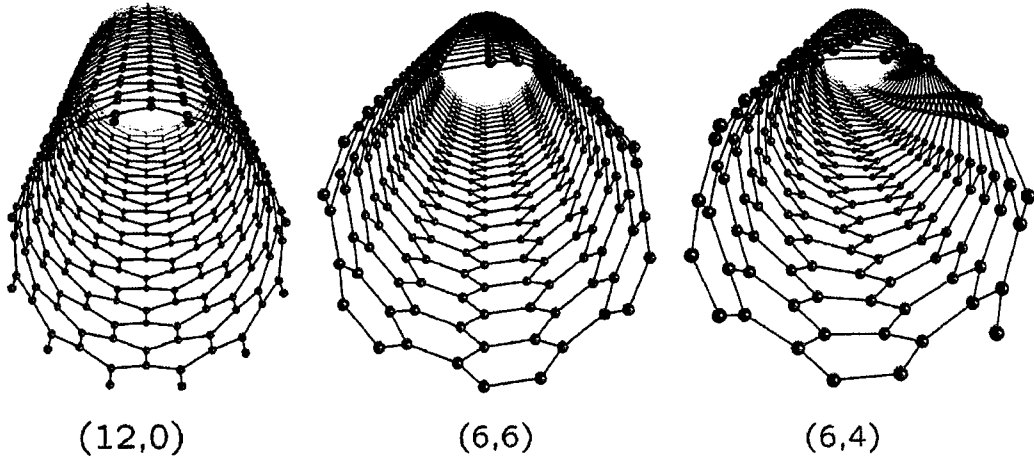


图 1.3 碳纳米管的原子结构：(12,0) 锯齿形，(6,6) 扶手椅型和 (6,4) 螺旋型^[26]。

Figure 1.3 Atomic structures of (12,0) zigzag, (6,6) armchair, and (6,4) chiral nanotubes^[26].

石墨烯晶格的几何形状和手性矢量不仅决定了碳纳米管的直径，还决定了单位原胞及其碳原子数量。与 $\mathbf{C}_h$ 垂直的最小的石墨烯晶格矢量 $\mathbf{T}$ 确定了碳纳米管轴的平移周期 t ， $\mathbf{T}$ 可以表示为 $\mathbf{T}=t_1\mathbf{a}_1+t_2\mathbf{a}_2$ ，通过 $\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{T}=0$ 得到：

$$t_1 = \frac{2m+n}{N_R} \quad (1.5)$$

$$t_2 = \frac{2n+m}{N_R} \quad (1.6)$$

其中 N_R 是 $(2m+n)$ 和 $(2n+m)$ 的最大公约数。得到平移周期 t 为：

$$t = |\mathbf{T}| = \sqrt{3}a\sqrt{n^2+nm+m^2}/N_R \quad (1.7)$$

由于碳纳米管是石墨烯层卷曲而成, 所以其电子的能带结构可以通过区域折叠近似 (Zone-folding approximation) 从石墨烯能带结构中得到。区域折叠近似是指特定碳纳米管的电子带结构是由石墨烯电子能带沿着对应的允许 $\mathbf{k}$ 线叠加给出的。由于沿碳纳米管周长方向具有周期性边界条件, 根据布洛赫定理得到波函数:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{C}_h) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{C}_h} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.8)$$

根据区域折叠法可以计算不同手性碳纳米管的能带结构和电子态密度 (density of states, DOS)。如图 1.4 为区域折叠模型计算的 (5, 5) 扶手椅型碳纳米管的能带结构和电子态密度。电子态密度 ($\Delta N / \Delta E$) 代表对于给定能量区间 ΔE 可能存在的态的数量 ΔN 。态密度可以在某些近似下通过实验测量。众所周知, 态密度的形状极大地依赖于维数。对于一维的碳纳米管来说, 其态密度在接近能带极值时发散为能量的平方根的倒数 ($1/\sqrt{E}$)。这种态密度上的峰值称为范霍夫奇异性 (Van Hove singularities, VHSs), 同时在管轴方向具有约束性。如图 1.4 所示, 碳纳米管 (5, 5) 在靠近能带边缘的位置, 其相应的态密度都出现这种尖锐的峰值。这些范霍夫奇点的位置可以从色散关系解析地导出。

图 1.5 为区域折叠模型计算的锯齿形碳纳米管 (10, 0) 的能带结构和态密度。与 (5, 5) 碳纳米管类似, 在靠近能带边缘的位置, (10, 0) 碳纳米管其相应的态密度也出现这种尖锐的峰值 (范霍夫奇点)。由于 (10, 0) 是半导体性碳纳米管, 其在 Γ 位置具有一个带隙。对于半导体性纳米管, 相应的态密度在费米能量处为零值, 而对于金属性碳纳米管则为小的非零值。

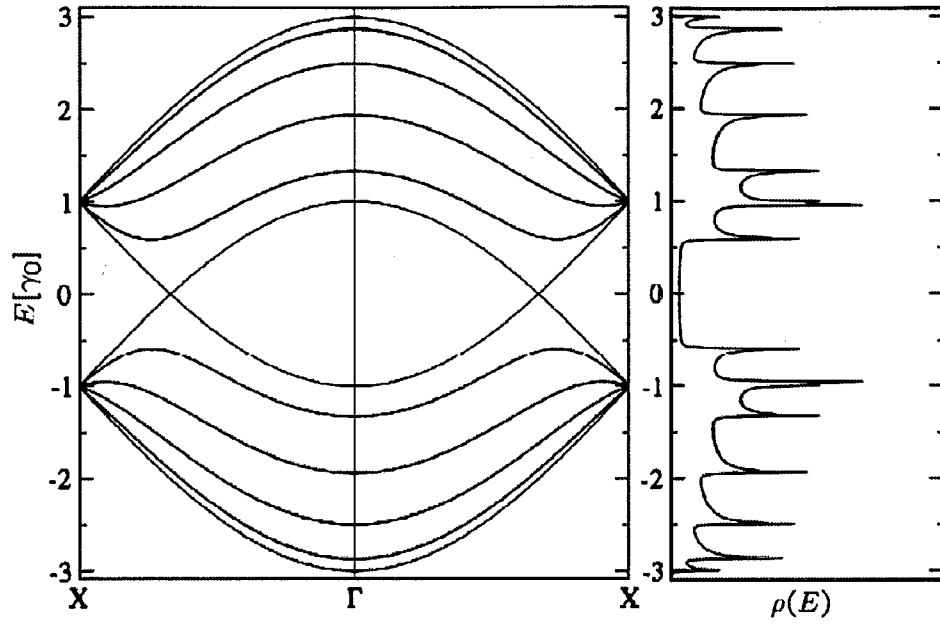


图 1.4 区域折叠模型计算的扶手椅型碳纳米管 (5, 5) 的能带结构和态密度。费米能级位于 0 能量处^[26]。

Figure 1.4 Band structure and density of states for a (5, 5) armchair nanotube within the zone-folding model. The Fermi level is located at zero energy^[26].

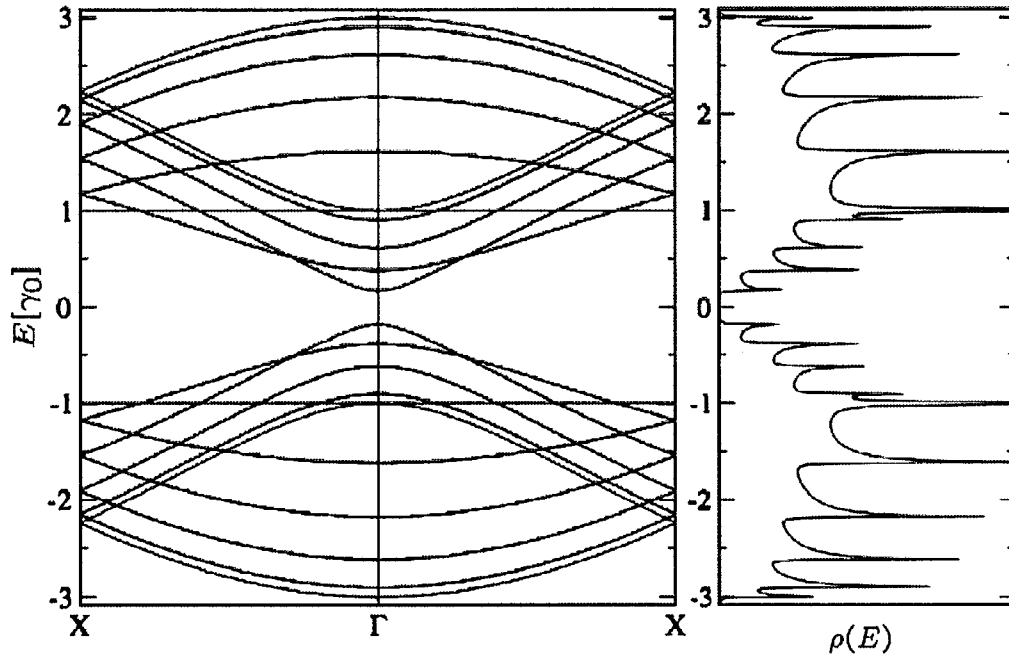


图 1.5 区域折叠模型计算的锯齿形碳纳米管 (10, 0) 的能带结构和态密度。费米能级在 0 能量处^[26]。

Figure 1.5 Band structure and density of states for a (10, 0) zigzag nanotube within the zone-folding model. The Fermi level is located at zero energy^[26].

由于碳纳米管具有范霍夫奇异性，两个范霍夫奇点之间形成子带隙，使得电子可以吸收光子在两个范霍夫奇点之间发生跃迁。1999年，Kataura等人基于碳纳米管能带的紧束缚近似绘制了范霍夫奇点之间的能量差 $E_{ii}(d_t)$ 与碳纳米管直径 d_t 的关系图^[28]，其中 $E_{ii}(d_t)$ 为从费米能级开始计算的，导带与价带的第 i 个范霍夫奇点之间的能量差，包含直径在 0.7-1.8nm 之间所有碳纳米管，计算采用的相互作用能 $\gamma_0=2.75\text{eV}$ 。之后 R. Saito 等人^[29]在 Kataura 绘制的曲线图的基础上重新绘制了直径在 0.7-3.0nm 之间所有可能手性碳纳米管的 $E_{ii}(d_t)$ 与碳纳米管直径的关系图，计算采用 $\gamma_0=2.9\text{eV}$ ，使得更加接近共振拉曼的测试结果。其结果已经被广泛用于讨论各种对 $E_{ii}(d_t)$ 敏感的实验结果。

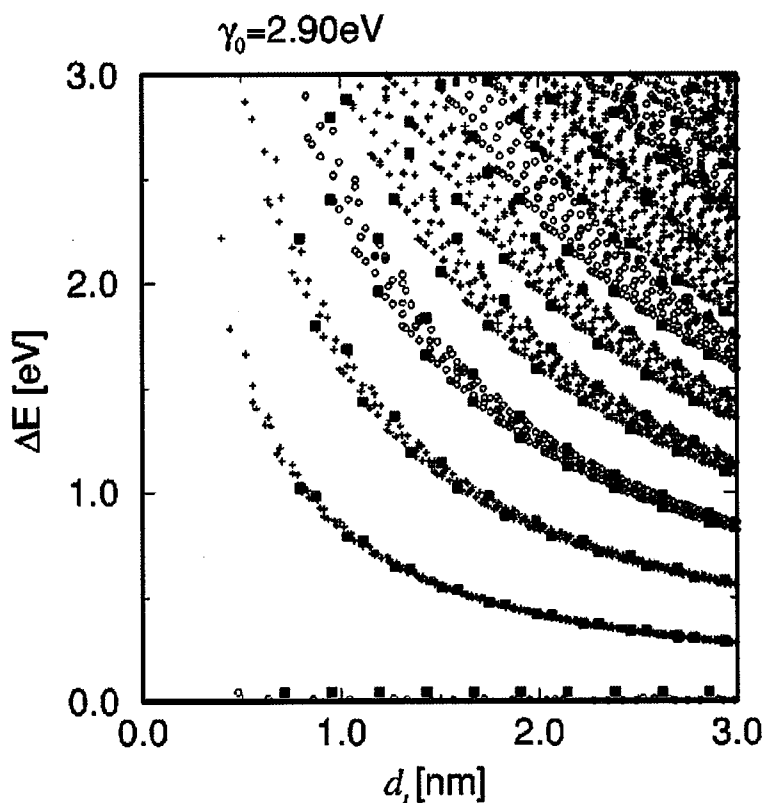


图 1.6 计算得到能量间隔 $E_{ii}(d_t)$ 与所有手性碳纳米管直径 d_t 的关系曲线，其中 $0.7 \leq d_t \leq 3.0$ nm。十字和空心圆分别代表半导体性碳纳米管和金属性碳纳米管。实心代表扶手椅型碳纳米管^[29]。

Figure 1.6 Calculation of energy separation $E_{ii}(d_t)$ for all (n, m) values as a function of CNT diameter d_t , with $0.7 \leq d_t \leq 3.0$ nm. Crosses and open circles denote the peaks of semiconducting and metallic tubes, respectively. Solid squares denote $E_{ii}(d_t)$ values for zigzag tubes^[29].

1.2.2 碳纳米管的制备

(1) 电弧放电法

电弧放电法是在惰性气氛（通常为 He 或 Ar）保护下的两个石墨电极之间发生电弧放电，从而在阴极产生碳纳米管^[30]。这种方法可以制备多壁碳纳米管^[21,31]，也可以制备单壁碳纳米管^[23,32]。1991 年日本科学家 Iijima 就是在用电弧放电法制备碳纤维的过程中发现的多壁碳纳米管^[21]。之后 1993 年，Iijima 等人^[23]和 Bethune 等人^[32]几乎同时用电弧放电法制备出单壁碳纳米管，这种方法需要在阴极的石墨上加上金属催化剂。利用电弧放电法制备的碳纳米管有许多优点，如碳纳米管质量好，缺陷少，生长速度快且制备工艺简单。但是电弧放电法制备碳纳米管的温度高，达到 2000-3000°C；同时生长过程不易控制，在制备碳纳米管的同时会产生富勒烯、石墨颗粒、非晶碳等杂质，高温环境会使碳纳米管和这些杂质混合在一起，难以分离提纯。这使得电弧放电法不利于大规模工业化生产碳纳米管。

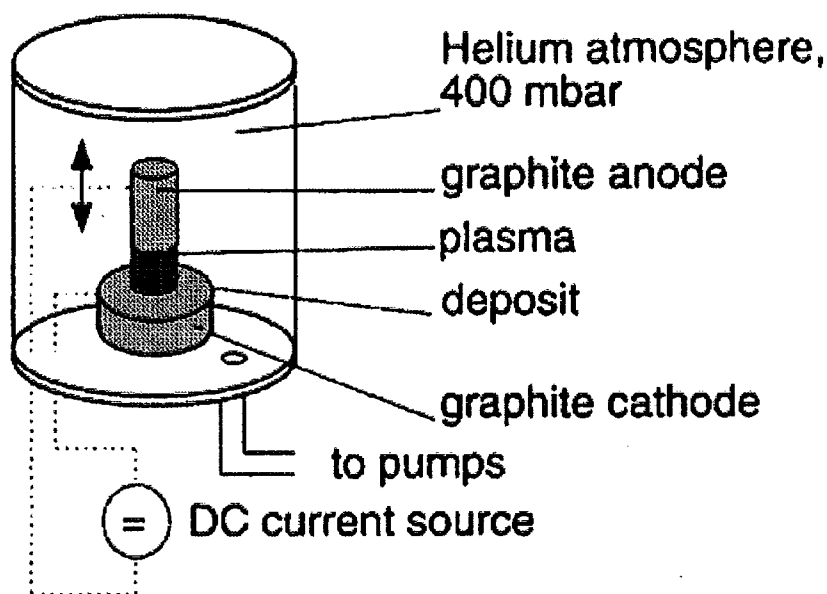


图 1.7 电弧放电法制备碳纳米管装置示意图^[33]

Figure 1.7 Schematics of arc discharge^[33]

(2) 激光烧蚀法

1996 年，Thess 等人^[34]用脉冲激光烧蚀含有金属催化剂的石墨靶材成功制备碳纳米管，激光烧蚀法是在电弧放电法的基础上发展起来的。如图 1.8 所示，流通管通过管式炉加热到 1100°C，激光脉冲辐照由石墨和金属催化剂（如 Co 或 Ni）

的混合物组成的靶。单壁碳纳米管从激光蒸发的靶材羽流中凝结并沉积在炉区外的收集器上^[35]。通过激光烧蚀法制备的碳纳米管质量好，缺陷少，但是这种方法需要高温（3000℃）将石墨电极气化，且生长的碳纳米管难以分离提纯，因此不利于大规模工业生产。

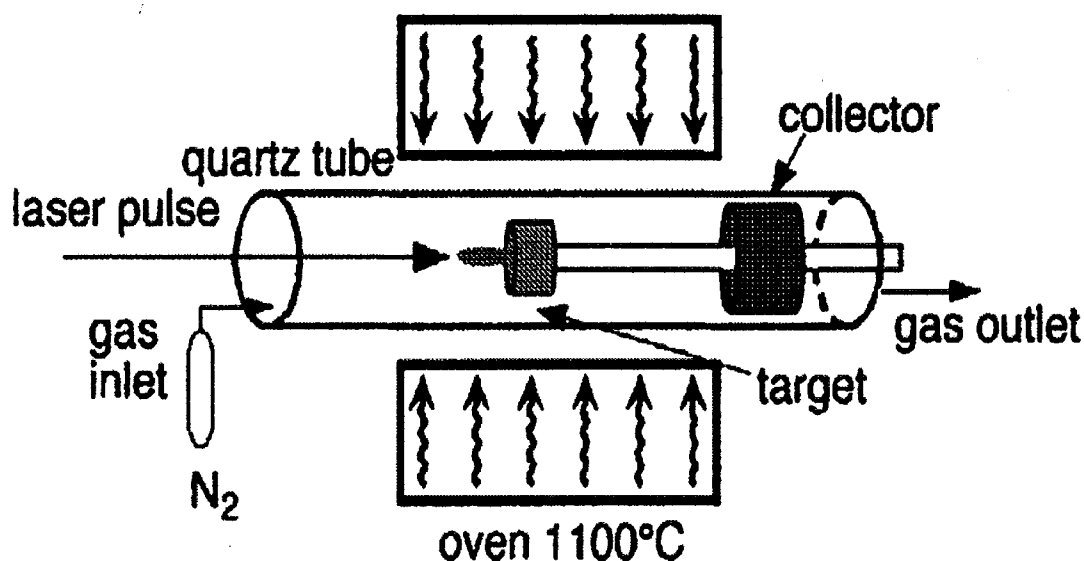


图 1.8 激光烧蚀法制备碳纳米管装置示意图^[33]

Figure 1.8 Schematics of laser ablation^[33]

（3）化学气相沉积法

化学气相沉积法（Chemical vapor deposition, CVD）是目前应用最广泛的制备碳纳米管的方法。该方法是用碳氢化合物在高温条件下分解成碳原子，然后以催化剂颗粒作为成核位点生长碳纳米管。1993 年，J.G. Santiesteban 等人以乙炔作为碳源，铁颗粒作为催化剂，第一次实现多壁碳纳米管的生长^[36]。1998 年，戴宏杰等人^[37]以 Fe_2O_3 为催化剂，甲烷作为碳源，在 1000℃ 高温下制备了高质量的单壁碳纳米管。

近些年来，随着对碳纳米管研究的深入，通过对催化剂颗粒尺寸、种类的选择以及气流方向、电场调控等生长工艺的优化，现在已经能够对碳纳米管的种类、手性、纯度、生长方向等进行一定程度上的调控^[38-40]。2001 年，戴宏杰等人^[41]研究发现通过电场诱导可以实现碳纳米管定向生长。这是由于单壁碳纳米管的高极化率引起场取向效应，较大的诱导偶极矩导致碳纳米管产生较大的对准扭矩和力，防止热波动和气流对碳纳米管取向的随机化。之后 2011 年，张锦等人^[42]利用这

种电场辅助的化学气相沉积法将生长的水平排列的超长碳纳米管阵列中金属性碳纳米管的比例提高到 80%。2018 年,姜开利等人^[43,44]通过电再核化的方法,在碳纳米管生长的过程中改变外加电场方向,实现纯度高达 99.9%的半导体性碳纳米管水平阵列的生长。2014 年,李彦等人^[45]以钨基双金属纳米晶体作为催化剂,制备了纯度高达 92%的单一手性的碳纳米管 (12, 6)。这种催化剂具有高熔点,使其在化学气相沉积过程中能保持其晶体结构,而其独特的原子结构与碳纳米管原子结构的高度匹配造成碳纳米管的高度选择性生长。2017 年,张锦等人^[46]通过控制催化剂表面的对称性,实现碳纳米管手性结构的调节,生长手性指数为 (2m, m) 的碳纳米管,同时可以通过提高碳浓度来最大限度地提高动力学生长速率,从而提高碳纳米管的产量。

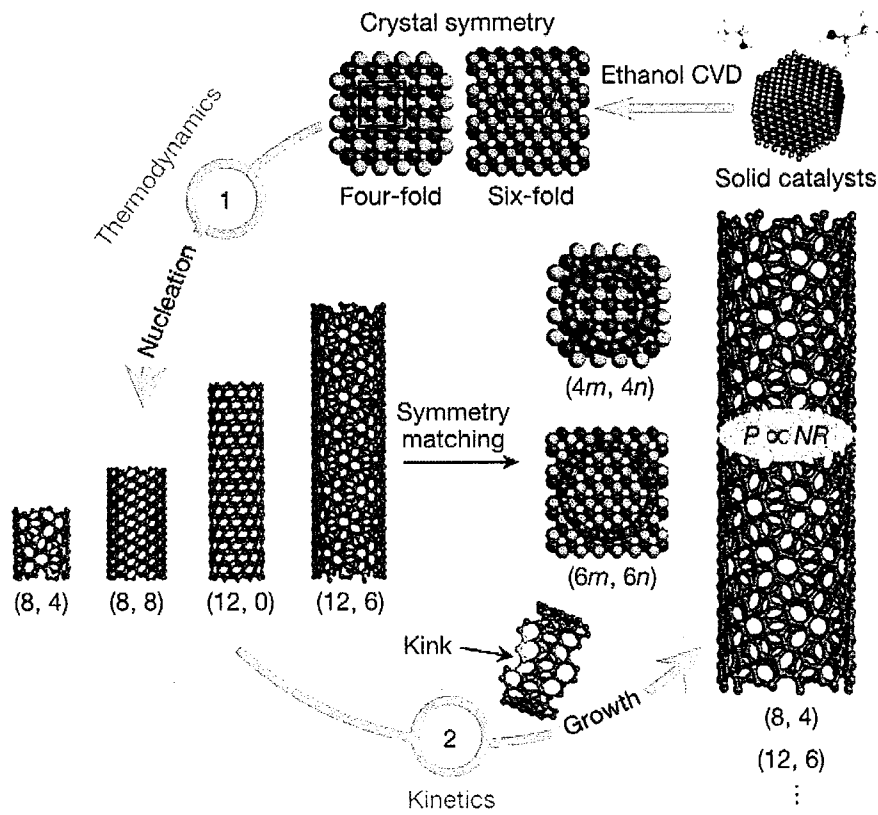


图 1.9 两步法控制单壁碳纳米管手性生长

Figure 1.9 Two-step control of the chirality of SWNTs in ethanol chemical vapor deposition (CVD)

在过去的 20 年中,利用化学气象沉积法可控制备碳纳米管取得了显著的成果。到目前为止,水平排列生长已经实现了超长长度 (大于 550mm)、超大密度 (150 根/ μm)、单一手性 (大于 90%) 等^[38,46,47]碳纳米管的生长,但生长的碳纳

米管尚无法同时具备上述优点,在追求某一特征的同时往往会牺牲其他方面的性能。如生长超长单壁碳纳米管,只能使用气流诱导定向,造成水平排列较差;而生长高密度的单壁碳纳米管会产生离散的手性分布;用固体催化剂生长的单一手性的碳纳米管也不具有高密度等特性。

1.2.3 碳纳米管的性质与应用

碳纳米管作为一种中空的一维纳米材料,其独特的电子结构使其具有优异的力学、热学、光学、电学等性质^[28,45,48-52]。

在力学性质方面,碳纳米管中的碳原子以 sp^2 杂化形式分别与三个相邻的碳原子形成共价键,使得碳纳米管具有优异的力学性质,是目前已知的强度最高,结构最稳定的材料之一。早在 1996 年, Treacy 等人^[53]率先利用 TEM 测量碳纳米管的固有振动幅度,研究了单个多壁碳纳米管的线弹性行为,对 11 个不同的多壁碳纳米管样品进行测量,得到平均杨氏模量为 1.8TPa。之后 Krishnan 等人^[54]用相同的方法测得单壁碳纳米管的平均杨氏模量为 1.25TPa。除了杨氏模量,碳纳米管同样具有优异的拉伸强度, Rodney S. Ruoff 等人^[55]在扫描电镜中用纳米应力台测试了单个多壁碳纳米管的拉伸强度,在测试 19 个样品后发现多壁碳纳米管总是在最外层先发生断裂,该层的断裂拉伸强度在 11-63GPa 范围内;随后他们用相同的方法分别测试了 15 个单壁碳纳米管的拉伸强度^[56],这 15 个样品的拉伸强度在 13-52GPa 范围(平均为 30GPa)内。这些研究表明碳纳米管具有远优于钢的力学性质,而其重量却只有钢的 1/6,同时碳纳米管又具有超高的长径比,使其能用于制备高强度的终极纤维材料以及增强复合材料^[52,57-59]。目前通过凝胶纺丝等方法将碳纳米管组装成纤维时,其强度会因为缺陷、杂质、碳纳米管不连续以及取向不同等原因而受损。2017 年,清华大学魏飞组^[57]利用超长无缺陷的碳纳米管制造出厘米长、抗拉强度超过 80GPa 的碳纳米管束(相当于 43GPa 的工程抗拉强度)。他们用原位气流聚焦的方法,将平行排列生长、无缺陷结构的超长碳纳米管组装成束;同时提出一种同步收紧和放松的方法,通过多次小心收紧和放松一个碳纳米管束释放非均匀的初始应变,使得不同碳纳米管束之间的初始应力达到一致,从而提高碳纳米管束的抗拉强度。

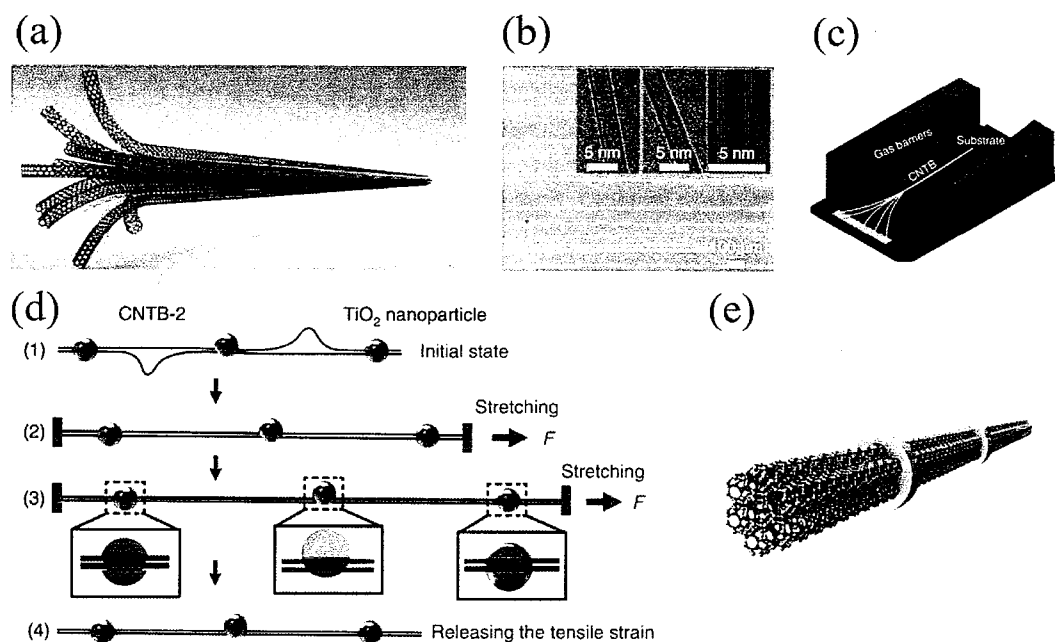


图 1.10 超长碳纳米管束的制备与表征。(a) 由连续的碳纳米管组成的超长碳纳米管示意图。(b) 平排列超长碳纳米管阵列的 SEM 图像。插图:生长的单壁、双壁和三壁超长 CNTs 的高分辨率 TEM 图像。(c) 用 GFF 法原位制造碳纳米管的示意图。(d) 同步收紧和放松处理碳纳米管束的示意图。(e) TiO₂ 纳米颗粒作为鞘层来加强 CNTB 内部的管间连接的示意图^[57]。

Figure 1.10 Fabrication and structural characterization of ultralong CNTBs. (a) Schematic illustration of ultralong CNTBs composed of continuous CNTs. (b) SEM image of horizontally aligned ultralong CNT arrays. Inset: high-resolution TEM images of the as-grown ultralong CNTs with single, double and triple walls. (c) Schematic illustration of the in situ fabrication of CNTBs by the GFF method. (d) Illustration of synchronous tightening and relaxing treatment of CNTBs. (e) A schematic illustration showing that the TiO₂ nanoparticles work as a sheath to enhance the intertube connection inside a CNTB^[57].

在热学性质方面，碳纳米管的导热系数主要是由声子决定的。Berber 等人^[60]利用平衡和非平衡的分子动力学模拟了 (10, 10) 碳纳米管在室温下沿轴向的导热系数可以高达 6600W/mK，与石墨的导热系数相当。之后 P.L. McEuen 等人^[61]通过构筑基于多壁碳纳米管的悬空器件，测试了多壁碳纳米管无衬底接触下的导热系数，观察到其导热系数在室温下超过 3000W/ mK。由于碳纳米管是管状结构，声子只能沿着轴向传输，使得碳纳米管的导热具有方向性，基本只能沿着轴向传热，相邻碳纳米管很难通过径向导热。由于碳纳米管具有超高的导热系数，使得其可用于合成复合材料，提高复合材料的导热性。

在光学性质方面，碳纳米管由于其独特的一维中空原子结构，其电子态密度中存在范霍夫奇异性，导带与价带之间不同范霍夫奇点之间可以发生跃迁。当激发光子能量与范霍夫奇点之间的能量差 E_{ii} 发生共振时，碳纳米管会产生强烈的光吸收，产生激子，所以碳纳米管吸收光谱中的吸收峰主要是由于范霍夫奇点之间的跃迁造成的。同时碳纳米管的光吸收具有强烈的偏振依赖特性，垂直碳纳米管轴向偏振的光吸收会被强烈的抑制，而平行碳纳米管轴向偏振的光吸收则非常强烈^[62]。2005年，Maruyama 等人^[63]在垂直排列的单壁碳纳米管薄膜上测定了单壁碳纳米管的各向异性的光吸收特性。在 4.5eV 和 5.25eV 处的吸收峰表现出明显的偏振依赖特性。同时，碳纳米管还具有优异的光致发光和电致发光特性^[64-69]，但由于电-声子耦合，导致碳纳米管的发光光谱会展宽^[70]。韦进泉等人^[71]还将单壁碳纳米管和双壁碳纳米管制作成白炽灯，发现其比钨灯丝的发光阈值低。

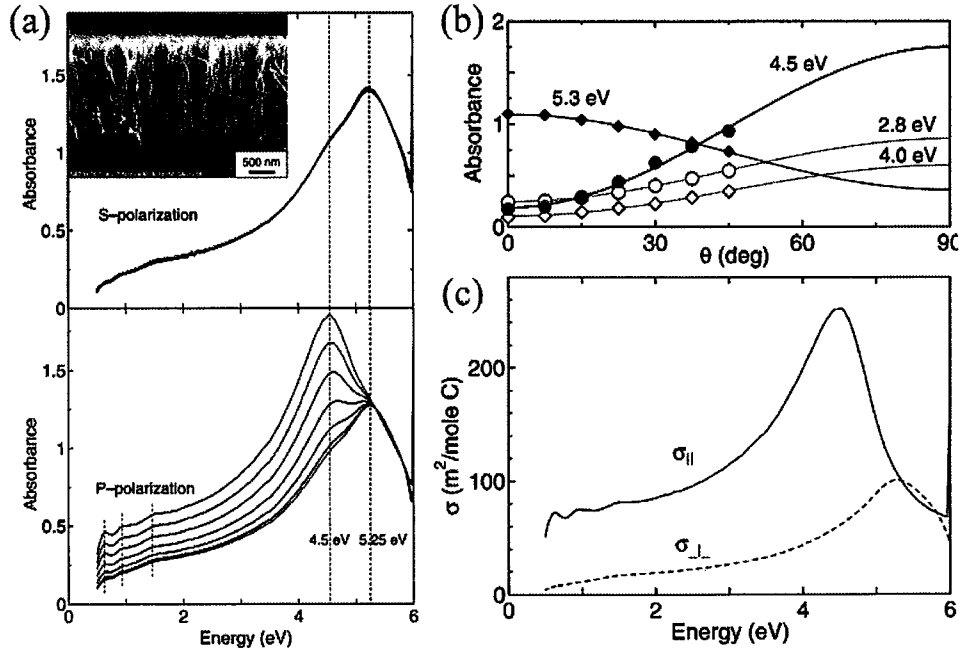


图 1.11 单壁碳纳米管光吸收的偏振依赖特性。(a) 垂直排列的单壁碳纳米管薄膜的吸收光谱。入射角从 0° (底部) 到 45° (顶部) 变化。(b) 洛伦兹振幅对 θ 的依赖，用 $\sin^2 \theta$ 和 $\cos^2 \theta$ 拟合的曲线。(c) 计算得到平行和垂直于 SWNT 轴向的光学截面^[63]。

Figure 1.11 Polarization Dependence of the Optical Absorption of Single-Walled Carbon Nanotubes. (a) Absorption spectra measured from a vertically aligned SWNT film. The incident angle was varied from 0° (bottom spectrum) to 45° (topmost spectrum). (b) Dependence of each Lorentzian amplitude on θ . Curves fitted by $\sin^2 \theta$ and $\cos^2 \theta$ are also shown. (c) Calculated bare optical cross sections parallel and perpendicular to the SWNT axis^[63].

在电学性质方面，由于碳纳米管是近乎完美的一维纳米材料，其在低温下能观察到各种有趣的现象，如单电子充电、通过离散能级产生的共振隧穿等现象。McEuen 等人^[72]通用四探针法测试了一束单壁碳纳米管的电学传输特性，从 I-V 特性中发现当温度小于 10K 时，其电导在接近 0V 时被强烈抑制，如图 1.12 所示。在低温条件下，由于库伦阻塞效应的影响，电导 G 与栅压 V_g 的关系曲线有线性变成一系列分离的峰。而对于半导体性碳纳米管的输运性能具有场效应晶体管的特性，通过外加栅压可以在常温下实现碳纳米管从导电到绝缘态的开关控制，如图 1.13 所示是一个典型的碳纳米管场效应晶体管的 I-V 特性曲线^[73]。

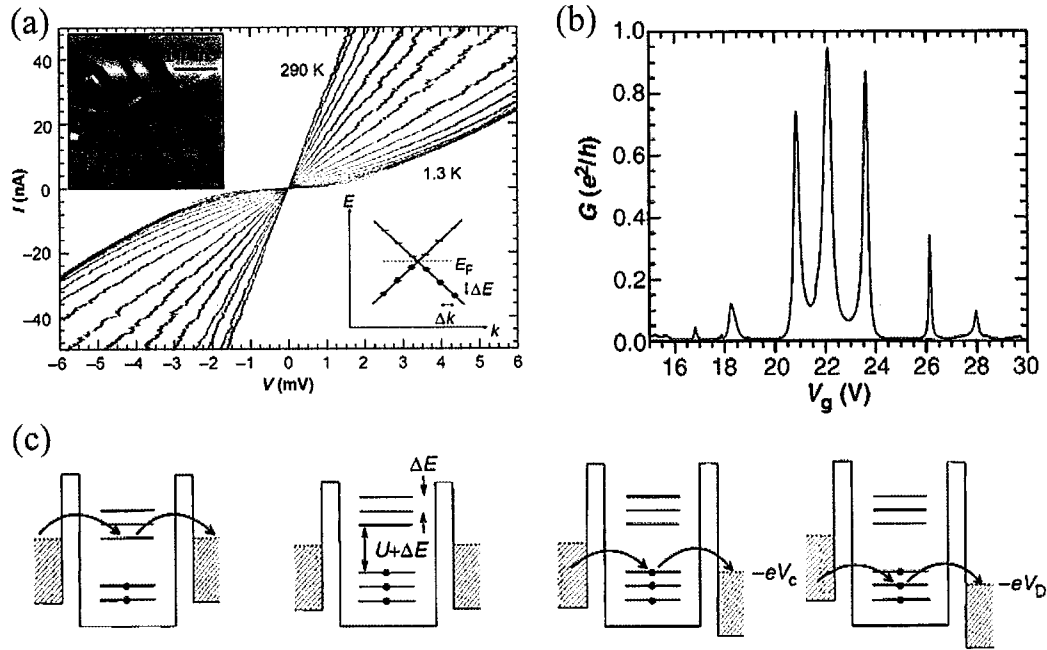


图 1.12 碳纳米管的单电子传输。(a) 用四探针方法测量直径 12nm 约 60 个单壁碳纳米管束的 I-V 特性曲线。右图显示的是费米能级上靠近能带交叉点的金属管的能带结构。(b)

$T=1.3$ K 时，电导 G vs 栅电压 V_g 。(c) 单电子发射能带示意图^[72]。

Figure 1.12 Single-Electron Transport in Ropes of Carbon Nanotubes (a) The I-V characteristics of a 12 nm-diameter bundle of about 60 SWNTs is measured using a four-probe method. The right inset shows the band structure of a metallic tube near the band crossing point at the Fermi level. (b) Conductance G vs. gate voltage V_g at $T=1.3$ K. (c) Schematic energy-level diagrams^[72].

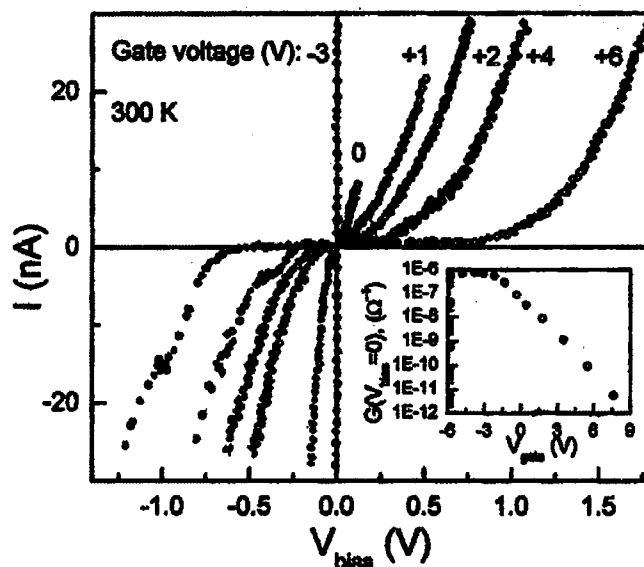


图 1.13 不同栅压下碳纳米管场效应晶体管的 I-V 特性曲线。负栅压下导致欧姆行为，而正栅压下对电流产生强烈的抑制^[73]。

Figure 1.13 The I V characteristics of a nanotube FET for various values of the gate voltage. A negative V_g leads to ohmic behavior while a positive V_g results in a strong suppression of the current at low bias voltage V and nonlinear I-V curves at higher bias^[73].

碳纳米管的这些性质，使得其在各个领域都有着广泛的应用。如碳纳米管具有优异的场致发射性能，由于碳纳米管具有导电性好而且结构强度大，所以其能承受很高的场发射电流；同时由于碳纳米管长径比大，场增强因子大，使其开启电压低，发射电流密度大，可应用于场发射电子源。碳纳米管优异的力学性质、电学性质和热学性质使其同样适合用于构筑各种复合材料，从而提高复合材料的机械强度、导电性能和导热性能。此外，碳纳米管比表面积大，还具有优异的吸附性能，使其可用于如储氢、储锂等储能领域。

1.3 电子发射简介

近年来，随着真空电子学的不断发展，人们对电子源的研究也不断深入。电子源的本质是通过外加条件促使材料发射电子。目前广泛应用的电子源主要有两种：热电子发射电子源和场致电子发射电子源。

1.3.1 热电子发射

热电子发射是指通过对发射体（阴极）进行加热，使得发射体的电子获得足以克服材料表面势垒的能量而逸出，是目前最简单也是最常见的一种发射方式。

其发射的电流密度与发射体的功函数以及温度密切相关。常用的热电子发射材料有各种金属（如 W、Mo、Nb）以及六硼化镧等，其可以在低真空条件下工作。在 1901 年，Richardson 以经验模拟得到热电子发射公式：

$$J = A_G T^2 \exp\left(\frac{-\Phi}{kT}\right) \quad (1.9)$$

其中，J 是电流密度，T 是温度，k 是玻尔兹曼常数， Φ 是材料的功函数， A_G 是 Richardson 常数：

$$A_G = \frac{4\pi m k^2 e}{h^3} \approx 1.2 A m^{-2} K^{-2} \quad (1.10)$$

由于金属的功函数较高，往往需要加热至 1000K 以上的温度，才能产生较强的热电子发射。同时热电子发射还存在激发效率低、能耗大、响应速度慢等缺点。

1.3.2 场致电子发射

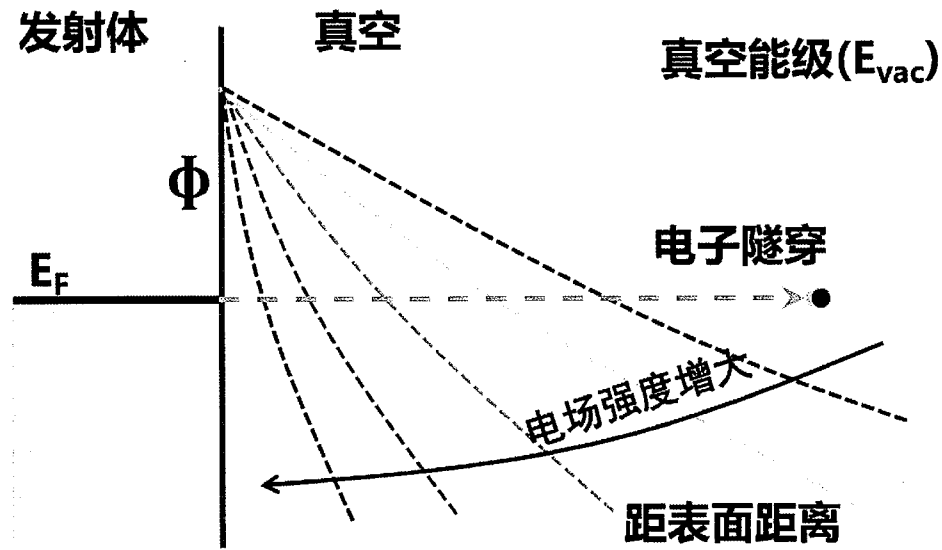


图 1.14 场致电子发射机制的示意图

Figure 1.14 Schematics of field-electron emission mechanism

场致电子发射（场发射）是在材料施加强电场，压缩材料表面的真空势垒，当势垒宽度足够窄时，电子可以通过隧道效应穿过表面势垒到达真空。

1928 年，Fowler 和 Nordheim 提出了 F-N 理论^[74,75]。该理论以自由电子理论和量子理论为基础，假设电子从光滑的金属表面发射，同时电子分布符合费米-狄拉克分布，从而得到如下的 F-N 公式：

$$J = \frac{GF^2}{\Phi} \exp\left(\frac{-H\Phi^{3/2}}{F}\right) \quad (1.21)$$

其中 $G = \frac{e^3}{8\pi h}$, $H = \frac{8\pi\sqrt{2m}}{3he}$, e 是电子电荷量, h 是普朗克常数, m 是电子质量,

F 是外加电场, Φ 是材料的功函数。

而对于碳纳米管、ZnO 等纳米线或者 Spindt 阴极^[76]的场发射性能的研究表明, 尖锐的发射尖端具有强烈的场增强效应。所以考虑到发射体尖端的几何结构的场增强效应, 引入场增强因子 β , 得到 F-N 公式为:

$$J = \frac{GF^2}{\Phi} \exp\left(\frac{-H\Phi^{3/2}}{\beta F}\right) \quad (1.22)$$

由于场致电子发射是隧穿发射, 发射电流只与材料的功函数、场增强因子以及电场强度有关, 无需预热, 具有瞬时响应、发射效率高等优势。

1.3.3 肖特基发射

肖特基电子发射是热电子发射和场致电子发射的结合。这种发射方式是指通过加热使发射体获得足够能量, 同时通过外加强电场降低热电子发射过程中的表面势垒。肖特基电子发射可以用 Richardson 方程进行模拟:

$$J = A_G T^2 \exp\left(\frac{-(\Phi - E_{Schottky})}{kT}\right) \quad (1.23)$$

1.3.4 光致电子发射

光致电子发射是以光或电磁辐射的形式诱导材料发射电子, 主要包括光电子发射、多光子发射、光场发射。这里简单介绍光电子发射, 多光子发射和光场发射将在第 1.4.1 节中详细介绍。

光电子发射是电子吸收一个光子获得足够克服材料功函数而逸出, 也称为光电发射。这种发射机制最简单的模型是:

$$I = \frac{e}{h\nu} Q_E P_{laser} \quad (1.24)$$

其中 I 是发射电流, Q_E 是量子效率 (发射的电子数量除以入射到材料上的光子数量), P_{laser} 是激光功率, ν 是激光频率。

根据光电效应, 单个光子能量必须大于材料表面的功函数, 才能产生使得电

子从材料表面逸出，所以光电子发射对于光源的波长有较大的要求。

1.4 超快电子发射的研究现状

自从 1960 年世界上第一台红宝石固体激光器诞生以来，激光由于具有高相干性、高准直性、高单色性以及高亮度等优点而被广泛应用于物理、化学、生物、材料等自然科学领域的研究。而随着调 Q 技术、锁模技术以及啁啾脉冲放大技术 (chirped pulse amplification, CPA) 等激光技术的出现，激光的峰值功率可以达到太瓦 (10^{12}W) 甚至帕瓦 (10^{15}W) 量级，激光的脉冲宽度也从纳秒缩短到飞秒 (10^{-15}s) 甚至阿秒 (10^{-18}s) 量级，这也使得人们对光和物质相互作用的研究从最初的光电效应进入到非线性光学阶段。随着多光子电离 (multiple photon ionization, MPI)、高次谐波产生 (high-order harmonic generation, HHG)、强场光电子发射等一系列新奇的物理现象被发现，利用超短超强脉冲激光研究光与物质相互作用已经成为研究强场物理的关键手段，也奠定了当代阿秒科学的基础。

1.4.1 工作机制

当激光的光场强度和原子内部的束缚电子的库伦场强度相当甚至超越时，光和物质的相互作用就已经进入了非微扰机制。在这种强场体系中，光与物质的相互作用取决于场的振幅和相位，而不是像在传统的非线性光学中只取决于强度，人们可以利用光场控制物质中电子的运动^[77-79]。目前强场物理研究较多的是超快激光与原子分子的相互作用，随着多光子电离、阈上电离、隧穿电离、高次谐波产生等现象的发现，人们已经建立了相对完善的基于原子分子体系的超快电子发射理论。

近年来，已经有不少强场物理的研究从原子分子体系转向固体，尤其是纳米材料。这主要是纳米材料具有局域场增强和光场空间限制的特点。局域场增强可以降低材料的发射电子的阈值光场，更容易实现强场机制；光场空间局域可以研究纳米材料的超快动力学现象。然而，现阶段对于纳米材料超快电子发射机制的理解还并不是特别清晰，有待进一步深入研究。结合原子分子的理论模型 (Keldysh 理论)，人们初步建立了纳米材料超快光电子发射的理论框架。Keldysh 理论^[80]最初是用来描述单个原子的电离现象，然后被 Bunkin 和 Fedorov 拓展到金属表面的超快光电子发射^[81]。Keldysh 理论通过引入特征参数 γ 来区分两种不

同的发射机制：多光子发射机制（Multiphoton photoemission, MPP）（ $\gamma \gg 1$ ）和光场发射机制（Optical field emission, OFE）（ $\gamma \ll 1$ ）。Keldysh 参数 γ 可表示为：

$$\gamma = \sqrt{\frac{\Phi}{2U_p}} \quad (1.25)$$

其中， Φ 是材料的功函数， U_p 是有质动力势，是自由电子在光场中振荡的平均动能。

$$U_p = \frac{e^2 F_0^2}{4m\omega^2} \quad (1.26)$$

其中 m 和 e 分别是电子质量和电子电量， ω 是激光频率， $F_0 = \beta F$ ， β 是发射尖端的场增强因子， F 是光场强度。所以 Keldysh 参数 γ 也可表示为：

$$\gamma = \frac{\omega \sqrt{2m\Phi}}{e\beta F} \quad (1.27)$$

多光子发射^[82]是指用强激光辐照后，材料表面的电子吸收多个光子获得足够能量克服功函数而逸出。在多光子发射机制中（图 1.15(a)），克服功函数所需的最小的光子数量为 N ，激光功率为 P ，光电流遵循 P^N 的幂定律。而阈上发射^[83]是指多光子发射中吸收的光子超过了最低要求的光子数（图 1.15(b)），多光子发射的时间尺度与激光脉宽相当。光场发射^[84-88]是一种强场光发射机制，其中入射光场可以引起材料表面真空势垒的周期性变化（图 1.15(c)）。通过光场发射可以实现更快的电子发射。在强光场下，电子可以在负半个光学周期的持续时间内从费米能级附近的狭窄势垒隧穿出去。因此，光场发射可以产生持续时间达到亚光学周期尺度的电子脉冲。

高时空相干电子源要同时具有低能量散度（ $< 0.7 \text{ eV}$ ），高准直度（发散角 $< 5^\circ$ ），以及超短的脉冲宽度（飞秒，甚至阿秒量级）。光场发射电子脉冲发生在亚光学周期内^[46-48]，且与激光相位同步。如果采用近红外或可见光超快光激发，其发射电子脉冲的持续时间可以达到阿秒量级。同时，光场发射电子具有受光场调制，且仅在尖端发射的优势。因此，近年来光场发射电子源成为相干电子源领域的研究重点。

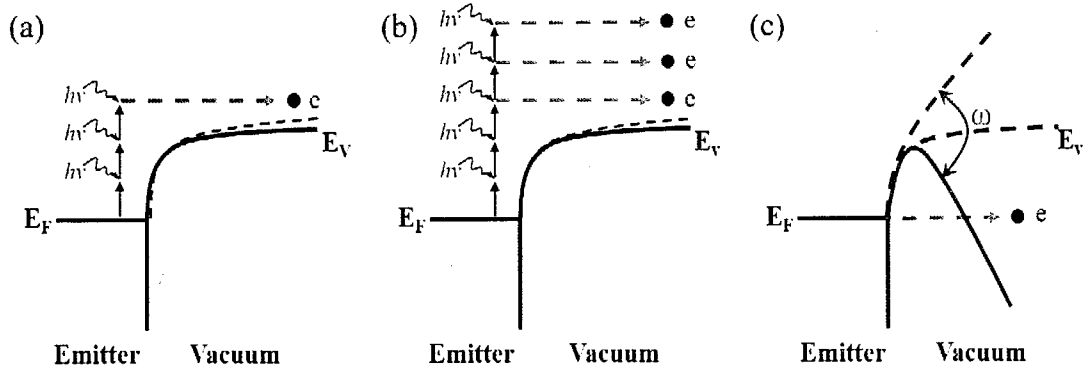


图 1.15 超快光电子发射机制。(a) 多光子发射(Multiphoton photoemission, MPP), 电子吸收多个光子获得足够能量克服功函数而逸出; (b) 阈上发射(Above-threshold photoemission, ATP), 在多光子发射中吸收的光子数超过了最低要求的光子数; (c) 光场发射(Optical field emission, OFE), 强光场可以引起材料表面真空势垒周期性变化, 在强光场下, 电子可以在负半个光学周期的持续时间内从费米能级附近的狭窄势垒隧穿出去。

Figure 1.15 Mechanisms of ultrafast photoemission. (a) Multiphoton photoemission (MPP). An electron absorbs the energy of a number of photons to overcome the vacuum barrier for photoemission. (b) Above-threshold photoemission (ATP). In a multiphoton regime, more than the minimum required number of photons can be absorbed for photoemission. (c) Optical-field emission (OFE). A strong optical-field induces a periodically varying vacuum level with an optical frequency (ω). When the optical-field is strong enough to create a penetrable tunneling barrier, electrons tunnel from the Fermi level in a fraction of a negative half optical-cycle.

1.4.2 金属纳米针尖的超快电子发射

由于具有金属纳米结构具有相对简单的电子结构和显著的等离激元场增强效应, 其率先成为光场发射的研究热点, 例如纳米尖端^[89], 纳米线^[90], 纳米球^[91], 纳米棒^[92], 以及领结型和纳米棒复合天线^[2,93,94]等。金属纳米结构的这种局域光场增强效应, 可以将光场限制在几纳米区域范围内, 从而使得局域光场有数量级的提升。这不仅极大地降低了其产生强场动力学的阈值光场, 也导致了非线性效应的增强与光电子产率的大幅提升。通过研究金属纳米结构的强场光电子发射行为, 发现了许多新型的超快电子动力学现象, 同时也建立了超快电子发射的基本物理图像。

2007 年, C. Ropers 和 C. Lienau 等人^[95]利用短飞秒激光(波长 800nm, 脉宽 7fs, 重复频率 80MHz)辐照金纳米尖端, 发现了尖端区域有强烈的多光子发射。同时其通过实验发现了随金纳米尖端所施加偏压的改变, 尖端电子发射的机制从

0V 偏压时的 4 光子发射向 880V 偏压时的单光子辅助隧穿发射转变。这种电子发射的强非线性度使得我们能够在一种新型的尖端增强电子发射显微镜中以几十纳米的空间分辨率观察金属纳米结构附近的局域光场。

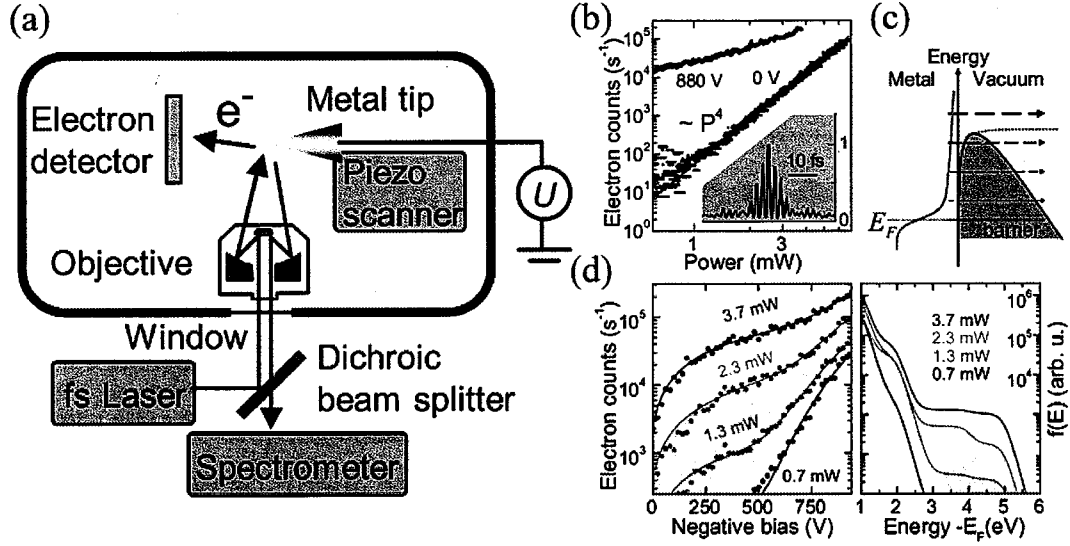


图 1.16 飞秒激光诱导金属纳米针尖的多光子发射。(a) 多光子光发射的实验装置。(b) 偏置电压为 0 和 880V 时，电子数的功率依赖性。插图：通过电子信号检测的激光脉冲的干涉自相关。(c) 隧穿模型示意图。(d) 四个不同入射功率的电子发射的电压依赖性，以及从推断的非平衡载流子分布中预测的电流^[95]。

Figure 1.16 Localized multiphoton emission of femtosecond electron pulses from metal nanotips. (a) Experimental setup of multiphoton photoemission. (b) Power dependence of the electron signal for bias voltages of 0 and 880 V. Inset: Interferometric autocorrelation of the laser pulses detected via the electron signal. (c) Illustration of the tunneling model. (d) Voltage dependence of the electron emission for four different incident powers and predicted currents from the inferred nonequilibrium carrier distributions^[95].

之后，C. Ropers 等人在 2010 年利用超短脉冲激光（波长 830nm，脉宽 30fs，重复频率 1kHz）研究单个金纳米尖端的强场光电子发射的实验中（如图 1.17 所示），发现了多光子发射机制向光场发射机制的转变的现象^[96]。当光强较低的时，发射电子数与光强的依赖关系遵循五阶幂指关系（ $\propto I^5$ ），属于多光子发射机制；随着光强增强，曲线开始向下弯曲，过渡到较低的幂指关系（接近一阶），表明发射机制进入到光场发射阶段。这个实验结果与其用强场近似的量子力学模型模拟的结果一致。

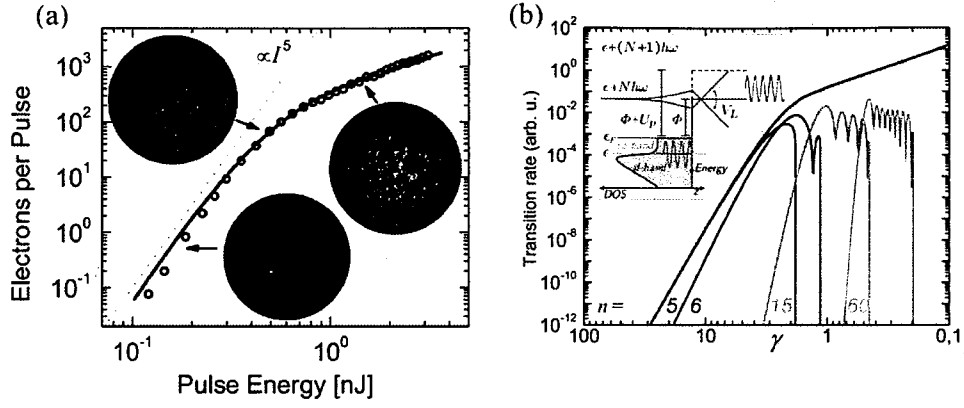


图 1.17 尖端增强的强场光发射。(a) 金纳米尖端发射的电子数与脉冲能量（圆圈）的 I-P 曲线，在 0.4nJ 的脉冲能量时发生弯曲；(b) 理论计算单通道和总的发射速率和 γ 的函数关系，结果表明弯曲是光强增强(γ 减小)，通道关闭造成的^[96]。

Figure 1.17 Tip-enhanced strong-field photoemission . (a) Measured number of emitted electrons as a function of pulse energy (circles) , referred to as the I-P curve, from an Au nanotip. A kink is observed at a pulse energy of 0.4nJ. (b) Theoretically calculated transition rate of a single channel and total sum as a function of γ . The calculation reveals that the kinks are a result of the channel-closing effect when the laser intensity increases (γ decreases) ^[96].

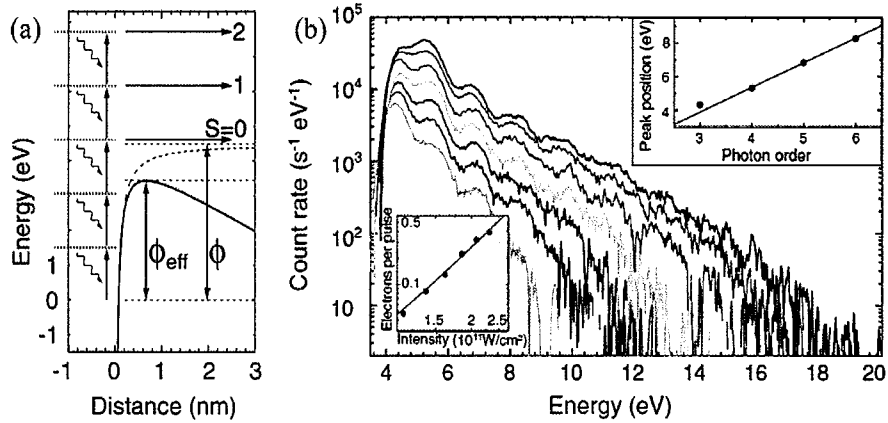


图 1.18 金属针尖的强场阈上发射。(a) 0.8 GV/m 直流电压下，金属-真空界面相对于费米能级的示意图。(b) 电子计数与电子能量的函数。上插图： $1.2 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ 光强下，能谱曲线的峰值位置。下插图：总尖端电流 vs 强度在双对数曲线^[97]。

Figure 1.18 Strong-field above-threshold photoemission from sharp metal tips. (a) Energy diagram of the metal-vacuum interface with respect to the Fermi energy with an applied dc field of 0.8 GV/m. (b) Electron count rate as a function of the electron energy. Upper inset: Positions of the peaks of the curve at $1.2 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$. The peak positions are extracted from a fit to the data with multiple Gaussians. Lower inset: Total tip current vs intensity in a double-logarithmic plot^[97].

2010 年, Peter Hommelhoff 等人^[97]在用短飞秒激光(波长 800nm, 脉宽约 5.5fs, 重复频率 80MHz)研究钨针尖强场电子发射的实验中发现了钨针尖的阈上发射现象。从图 1.18 中钨针尖的电子发射能谱中可以看到最高 9 阶的高能峰。而随着光强增强, 光场发射逐渐占主导地位, 从而导致多光子发射的通道关闭。

2015 年, Benjamin Schröder 等人^[98]发现了由纳米聚焦表面等离激元共振激发的金纳米针尖的多光子发射。同时他们将针尖组装到电子枪中, 通过多级电压控制电子的空间发射位点, 避免了尖端处纳米光栅的直接发射。这种纳米级金属针尖电子源有望实现高相干电子脉冲, 用于超快电子成像。

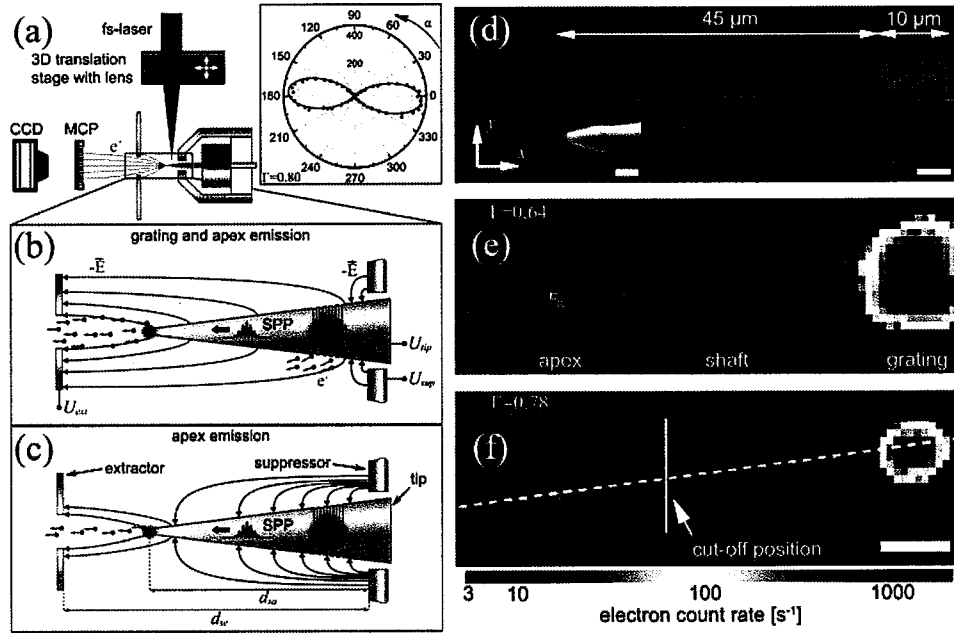


图 1.19 光栅耦合表面等离激元激发的超快纳米针尖电子枪。(a) 实验装置示意图。(b) 导致电子从整个尖端抽离的电压设置的电场线分布示意图(蓝线)。(c) 更强的抑制电压防止从光栅和轴发射(红线)。(d) 尖端的 SEM 图像, 包括纳米光栅(12 个凹槽, 200 nm 宽, 500 nm 深)。(e) 和(f) 通过透镜扫描得到的电子计数率(对数)与 xy-平面位置的函数关系^[98]。

Figure 1.19 An ultrafast nanotip electron gun triggered by grating-coupled surface plasmons. (a) Schematic of the experimental setup. (b) Schematic field line distribution for a voltage setting resulting in electron extraction from the entire tip (blue lines). (c) A more negative suppression voltage prevents emission (red lines) from the grating and shaft. (d) Scanning electron micrograph of the tip including the nanofabricated grating (12 grooves, 200 nm width, and 500 nm depth). (e) and (f) Color-coded maps of the detected electron count rate (logarithmic scale) as a function of the focal position in the xy-plane, obtained by raster scanning the lens^[98].

对于超短脉冲激光 ($<7\text{fs}$) 来说, 除了激光波长和激光强度外, 激光脉冲的载波包络相位 (Carrier Envelope Phase, CEP) 也是一个非常重要的激光参数。前期理论预测金属纳米尖端的光场发射行为将会受到超短脉冲 CEP 的有效调控。如图 1.20 所示, 通过调控脉冲 CEP, 电子在光场中获得的加速能量不同, 使发射电子的最大动能随 CEP 的变化呈周期性变化^[99]。这种调控方式具有阿秒级时间精度, 是实现阿秒精度相干电子源的重要技术手段。

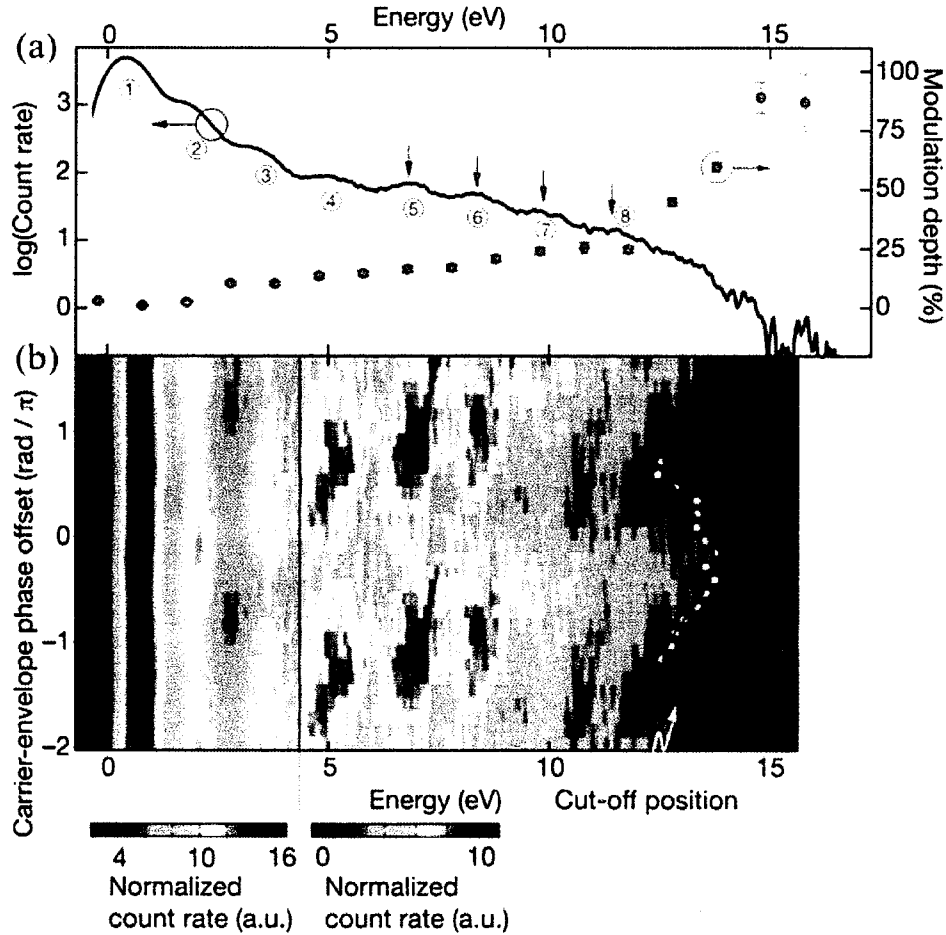


图 1.20 光电子能谱的 CEP 调制效应。(a) CEP 平均的发射电子数与电子能谱的关系(蓝色实线)。绿点表示改变 CEP 时发射电子数的调制深度; (b) 电子数随 CEP 偏移和电子能量变化的等值线图。黄点表示截止能量的位置随 CEP 的变化(红色曲线, 正弦拟合)^[99]。

Figure 1.20 Carrier-envelope phase modulation in photoelectron spectra. (a) Carrier-envelope phase-averaged electron count rate as function of energy (blue solid curve). The green points depict the modulation depth of the count rate when varying the carrier-envelope phase. (b) Contour plot of the electron count rate as function of carrier-envelope phase offset and energy. Yellow circles show the position of the cut-off for a given carrier-envelope phase offset (red curve, sinusoidal fit)^[99].

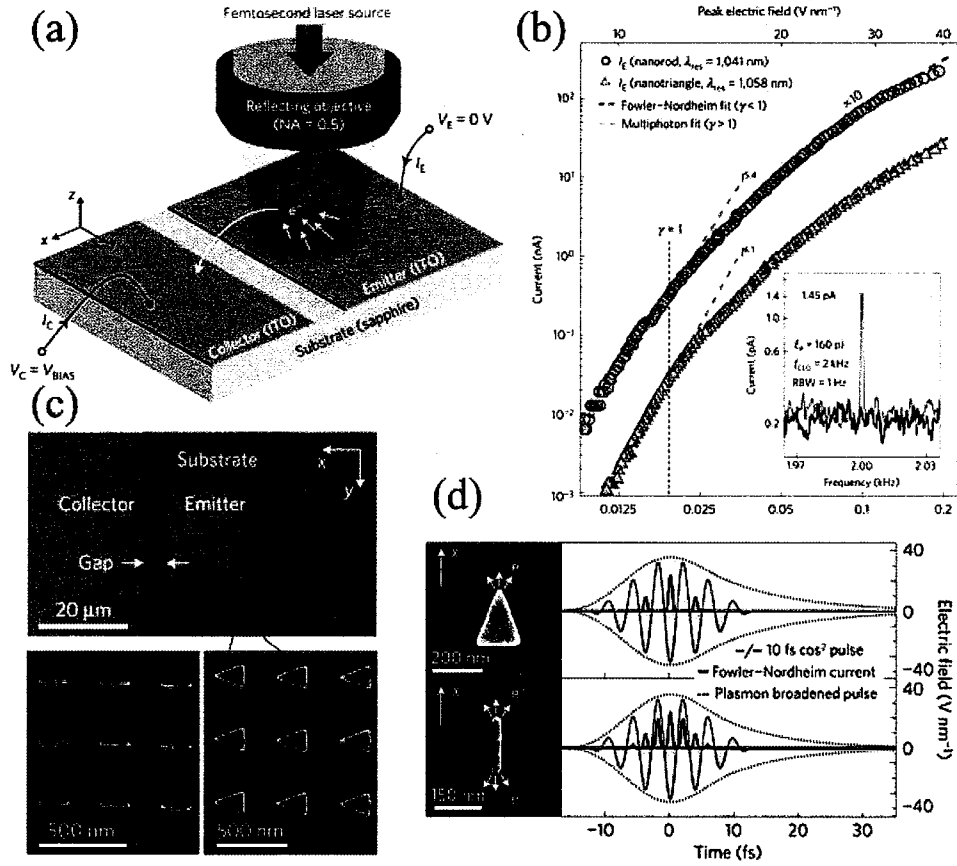


图 1.21 强场 CEP 敏感的光电发射电流。(a) 实验装置示意图。(b) 纳米棒和纳米三角形阵列的发射电流与脉冲能量的关系曲线。(c) (顶部)发射阵列的光学显微镜图像。(下)纳米三角形和纳米棒阵列的 SEM 图像。(d) 场方向敏感发射：纳米三角形仅在顶点处有显著增强；纳米棒有红色和蓝色的半周期^[93]。

Figure 1.21 Strong-field, CEP-sensitive photoemission currents. (a) Sketch of example device and experimental arrangement. (b) Emitter current versus pulse energy for the nanorod and nanotriangle arrays. (c) (Top) Optical microscope image of an emitter array. (Bottom) Scanning electron micrographs of example nanotriangle and nanorod arrays. (d) Field-direction-sensitive emission: the nanotriangles have significant enhancement only at their apex; the nanorods emit from both red and blue half-cycles^[93].

此外，对纳米材料结构的设计同样会影响其强场光电子发射行为。2017 年，William P. Putnam 等人^[93]报导了金属纳米结构阵列的载波包络相位敏感的强场光发射。他们将金属纳米结构阵列集成到微光电子器件上，在大气环境下测到高达约 30nA 的光发射电流以及约 1.5pA 的 CEP 调制电流。在如图 1.21(b)所示的发射电流随光强变化的关系曲线中，可以看到随光强增强，曲线向下弯曲，幂指数降低，表明电子发射机制从多光子发射向光场发射过渡。而通过对纳米三角形以

及纳米棒两种纳米结构光发射的 CEP 敏感性研究发现，由于强场条件下，纳米结构只有在光场场强指向金表面时候（势垒向下弯曲）才会发射，所以纳米三角形只在图 1.21(d)所示的红色半周期内能发射，而纳米棒则在红色和蓝色两个半周期内均能发射。

此外，C. Ropers 等人^[100]还通过金纳米针尖的双频激发实现太赫兹控制的电子动力学。如图 1.22 所示，其通过近红外光（800nm，50fs）诱导尖端产生非线性光电子发射，同时通过调节单周期太赫兹脉冲与近红外脉冲之间的时间延迟，实现光电流的增强或抑制，控制光电流和光电子能谱，将针尖当作一个超快整流二极管，具有极高的开关比。这种方法可以实现对超快电子脉冲的有效调控，在时空间上对超快电子脉冲进行优化，实现高亮度的超快电子源。

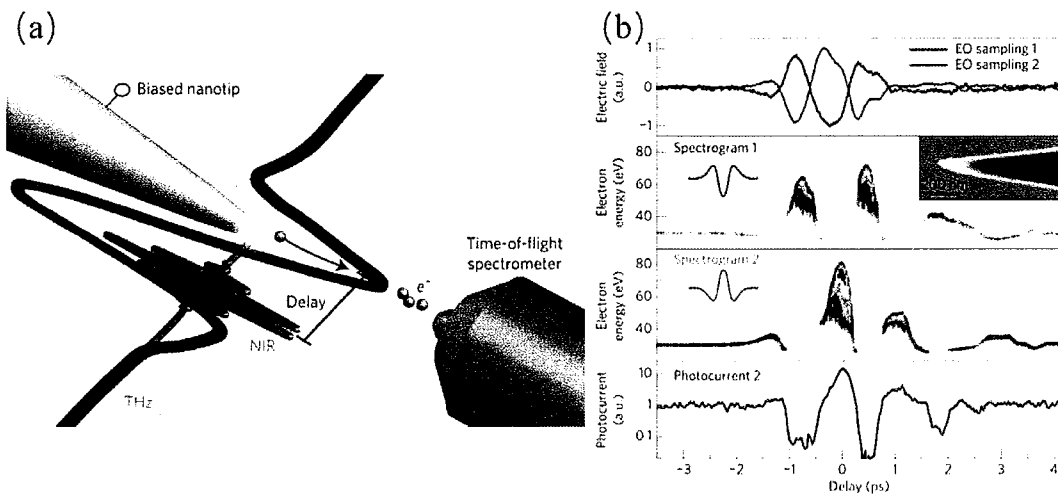


图 1.22 太赫兹控制纳米针尖光发射。(a) 太赫兹脉冲对纳米尖端光电发射的控制。(b) 的纳米针尖光发射的太赫兹条纹光谱和光谱图 2 所示的光电流调制^[100]。

Figure 1.22 Terahertz control of nanotip photoemission. (a) Control of nanotip photoemission with terahertz pulses. (b) Terahertz-streaking spectroscopy of nanotip photoemission and photocurrent modulation from spectrogram 2^[100].

1.4.3 碳纳米管超快电子发射

基于对金属纳米结构的超快电子发射现象的理解，目前的研究工作已经拓展到了其他的纳米材料，以便充分发挥其他纳米材料的优势。其中有一类有前景的纳米材料就是碳纳米管。与金属针尖相比，碳纳米管具有更大的长径比，更小的尖端曲率半径，更大的场增强因子（比金属大 1-2 个数量级）。最近，我们课题组在研究碳纳米管的光场发射性能的实验中，用 410nm 波长的飞秒激光激发了

碳纳米管的光场电子发射^[101], 这是以前在金属纳米尖端上从未实现过的。同时, 发射电子具有很好的单色性, 能量散度低至 0.25eV。由于碳纳米管具有亚纳米的尖端曲率半径 ($\sim 1\text{nm}$), 使得尖端的光场衰减长度 ($< 0.4\text{nm}$) 非常小, 导致发射电子更容易在光场发射机制中进入直线运动模式^[102]。

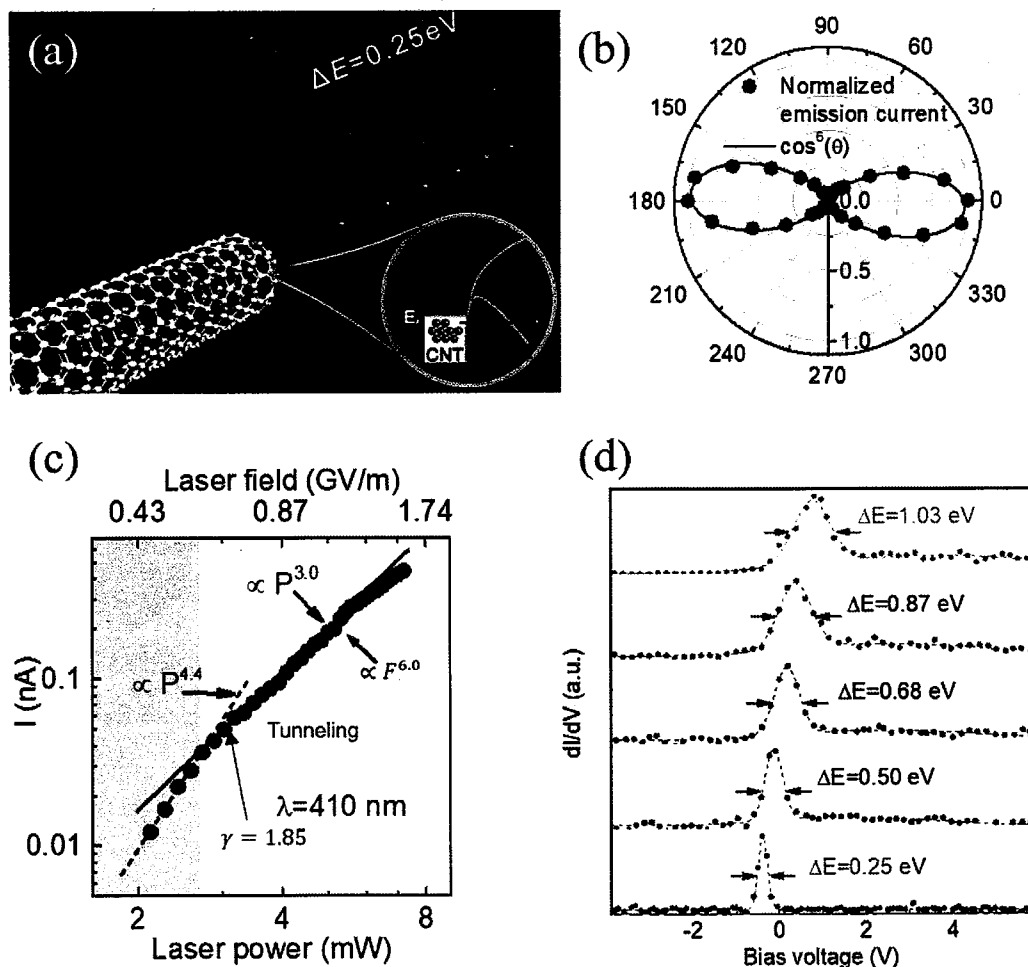


图 1.23 碳纳米管超快电子发射。(a) 碳纳米管的超快发射动力学; (b) 归一化的发射电流 (I) 和入射光偏振角(θ) 的关系; (c) 50V 偏压下, 发射电流随激光功率(P) 和光强(F_0) 的变化关系, 观察到从多光子机制向光场发射机制过渡; (d) 对应的 dI/dV 曲线, 半峰宽 (FWHM) 表示电子的能量散度^[101]。

Figure 1.23 CNT-based ultrafast optical field emission. (a) Emission dynamics. (b) Normalized emission current (I) as a function of the angle of polarization (θ) of the input optical source. (c) Emission current as a function of laser power (P) (bottom abscissa) and laser field (F_0) (top abscissa) at a bias voltage (V_b) of 50 V. In the low-power range, a multiphoton regime is noted, while access to the OFE regime is noted in the higher power range. (d) Corresponding dI/dV curves. The width of the peaks (FWHM) indicates the energy spreads (ΔE)^[101].

1.5 超快电子发射的应用

在过去的十年里，对于强场电子发射（尤其是光场发射）的研究已经在全世界引起了研究热潮，并取得了重大的进展。在光场发射机制中，电子是在半个光学周期内被发射出去的。因此，通过采用近红外或者可见波段的脉冲激光可以产生与入射光波形高度同步的具有阿秒时间尺度的电子脉冲，因此基于超快电子发射的超快电子源有望成为新一代国防、民用和科研装备的核心部件，如超快电镜、原子操控、自由电子激光器、亚毫米波器件、高分辨雷达、深空通讯等。

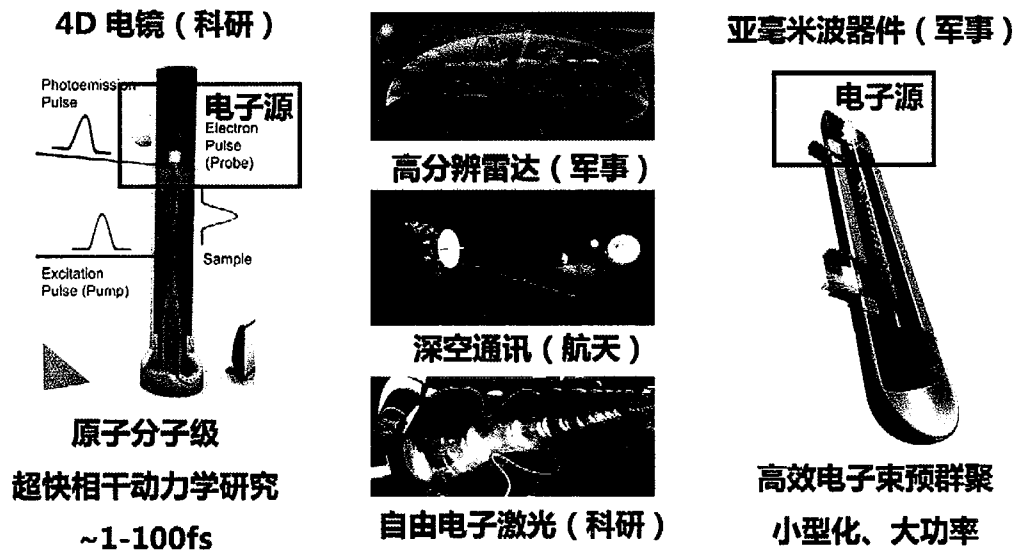


图 1.24 超快电子源的应用

Figure 1.24 Application of ultrafast electron source

表征工具的时空分辨率决定了人类探索世界的能力和边界。物质材料在原子层面的本质是一系列超快的原子和电子的动力学过程，如化学键断裂，电荷转移，电磁振荡，电子运动等，通常在飞秒甚至阿秒时间尺度（如图 1.25 所示）。要对这些原子级的超快动力学过程在时空维度上进行精确的表征，就必须发展基于时空相干电子源的超快电子显微镜，实现高空间分辨成像的同时实现高时间分辨。佐治亚理工大学的 Ahmed Zewail 教授因发明超快电子显微镜而获得诺贝尔化学奖。此后，德国哥廷根大学 Clause Ropers 课题组，慕尼黑大学的 Peter Baum 课题组，法国图卢兹大学，以及中科院物理所李建奇课题组等研究单位都构建了性能优良的超快电子显微镜。然而，受电子源性能的限制，现有超快电子显微镜的时间分辨能力仅能达到皮秒量级，无法满足原子尺度的超快过程表征的需求。因此，目前超快电镜亟待进一步提高超快电子源的时空相干性，以实现原子尺度飞

秒超快动力学（如电子运动等）的直接观测。而基于纳米材料光场发射的超快电子源有望同时实现阿秒时间分辨和亚纳米空间分辨，是进一步发展时间分辨电子显微镜的有效途径。

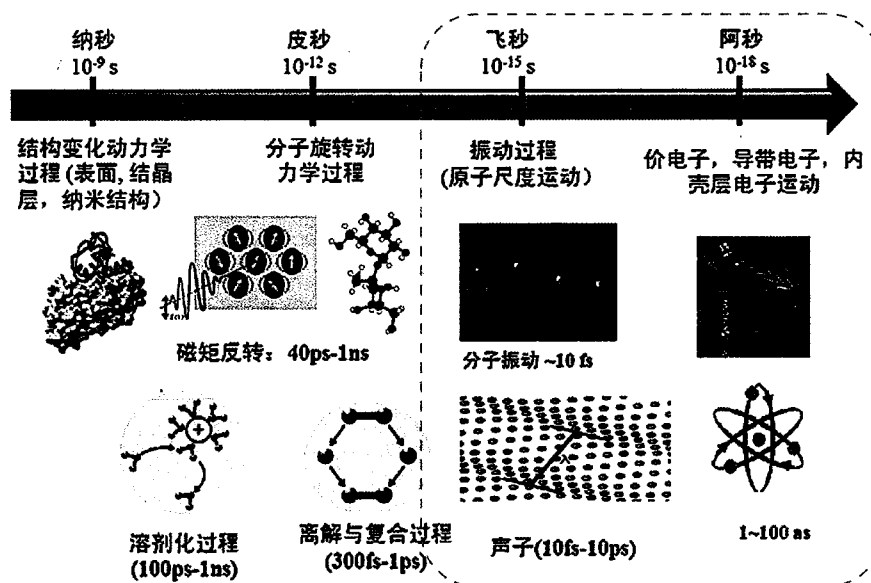


图 1.25 超快动力学的时间尺度

Figure 1.25 Time scale of ultrafast dynamics

除了在原子级时空分辨表征技术中的应用之外，时空相干电子源还在原子操控领域有着巨大应用前景。“原子制造”有望突破摩尔定律的瓶颈，将引发电子产业革命，是我国正在布局的重大研究领域。“原子制造”的终极目标是在原子层次上实现对材料的精确制造和性能调控，开发具备颠覆性性能的新材料，这对制造方法的空间和时间分辨率提出了更高的要求（分别达到埃米和阿秒量级）^[1,4,5]。近年来有报道利用扫描透射电镜中的空间相干电子源实现精确的单个原子操控^[4]（如图 1.26 所示）。但要在原子运动的时间尺度（飞秒甚至阿秒量级）实现对一到上百个原子的位置、电荷态和自旋态等进行精确控制，就需要进一步提高电子束的时间分辨能力，也就是其时间相干性。时间相干和空间相干均要求电子脉冲同时具有极低能量散度，此外，前者还同时要求电子脉冲具有激光相位同步性，而后者还同时要求电子束具有高准直度。因此，基于光场发射原理的时空相干电子源是实现超快单原子操控的潜在技术手段之一。

同时，时空相干电子源在下一代高速信息处理器中也具有重要的应用前景。随着电子器件的发展，其尺寸难以再大幅降低，提高器件的工作频率成为进一步

提高信息处理能力的重要途径之一。目前器件的工作频率可以达到 100GHz，但受制于传统电子电路固有频率的制约，很难再有质的提升。相比之下，强光场驱动的时空相干电子输运过程，例如电子隧穿，包括相邻纳米结构之间的隧穿、材料内部的带间隧穿等，可以提供具有亚光学周期的时间尺度。因此，发展光场驱动的电子器件，可以将电子器件的工作频率推进到太赫兹^[19,20]，甚至皮赫兹^[2,3,103]，是下一代大容量信息器件的重要途径。

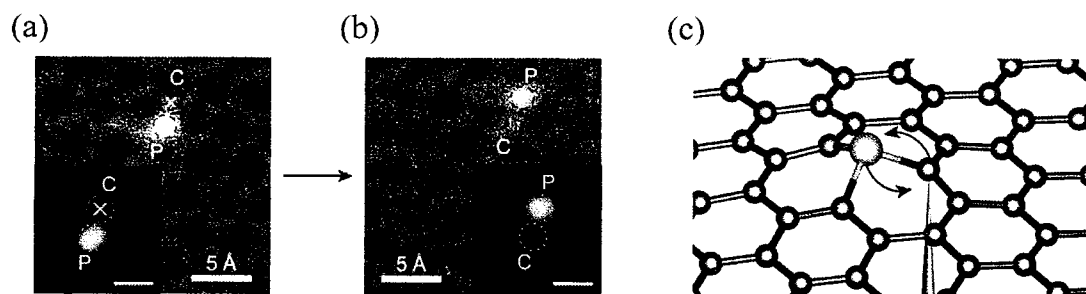


图 1.26 电子辐照单原子动力学。(a, b) 控制 P 原子的直接交换。黄色十字的位置表示电子束停放 10s，将 P 原子移动一个晶格位。插图：高斯滤波后的交换区域；(c) 控制过程的示意图，其中电子束由聚焦在相邻 C 原子上的绿色圆锥体表示^[4]。

Figure 1.26 Engineering single-atom dynamics with electron irradiation. (a, b) Intentional control over the P direct exchange. The yellow crosses indicate the location where the electron beam was parked for 10 s to purposefully move the P atom by one lattice site. Insets: The region of interest after applying a Gaussian filter. (c) A schematic plot of the control process, where the electron beam is represented by a green cone focused on the neighbor C atom^[4].

此外，时空相干电子源在深空通讯技术中也具有潜在应用。由于 X 射线具有真空传播衰减小，传输带宽大等优势，所以基于 X 射线的通信技术有望解决深空通信中超远通信距离信号衰减严重以及数据传输效率极低的问题。此外 X 射线穿透能力强，可以用在一些微波、激光无法穿透的特殊场合，如电磁屏蔽地方通信和地球等离子层内的飞行器通信。目前该领域的关键问题是大功率、宽频带 X 射线脉冲调制发射技术。这需要进一步提高产生 X 射线的电子源的性能，以突破高功率 X 射线发射理论和技术瓶颈。如图 1.27 所示，利用飞秒激光激发纳米尖端产生超快电子脉冲，再经过放大、加速后轰击靶材，可以产生超快 X 射线。因此利用超快电子源发射电流密度大，时空相干性高，光学相位灵敏度高等优势，有望突破目前上述关键问题，实现大功率、宽频带的 X 射线脉冲，可用于

新一代的 X 射线深空无线通信技术，推动空间光通信、空间探测等领域的快速发展。

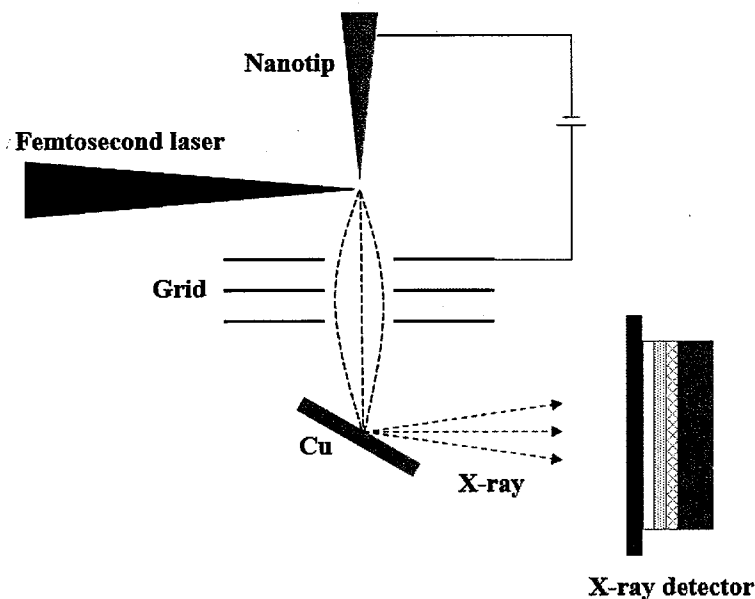


图 1.27 超快 X 射线产生和探测示意图

Figure 1.27 Diagram of ultrafast X-ray generation and detection

1.6 本论文主要研究内容

超快电子源在超快电子显微镜、自由电子激光器、超快光电子芯片等新一代的国防、民用和科研装备中扮演着发动机的角色，其要求电子束要同时具有窄脉宽、高空间相干和高时间相干三个特征。光场发射是利用超快激光的强激光场驱动材料发射电子，产生与入射激光相位同步的阿秒宽度的电子脉冲，是获得超快相干电子源的一个重要途径。但目前光场发射的主要研究目标还是金属纳米针尖，由于金属针尖的尖端曲率半径大，电子隧穿后会在尖端，附近的局域光场中振荡，造成能量散度增大，无法实现高时间相干；同时进入光场发射机制后，由于多光子发射的通道被抑制，导致金属针尖发射的非线性度下降，造成其 CEP 调制灵敏度下降。如何进一步发展高时空相干性的超快电子源成为亟待解决的关键科学问题。

本论文通过发射材料的设计，实现对电子发射和尾场加速过程的精细控制，在保证光场发射电子束窄脉宽的同时，降低其能量散度，提高时间相干性。本论文主要利用碳纳米管量子化的电子结构，实现对超快电子发射过程的精细控制，为上述关键科学问题提供解决方案。主要研究内容如下：

第一章 绪论：本章主要介绍碳纳米管的原子结构、制备方法和性质应用、电子发射的简介、超快电子发射的研究现状、超快电子发射的潜在应用以及论文的主要研究内容。

第二章 碳纳米管的制备与表征：本章主要利用化学气相沉积法生长碳纳米管阵列，用于后续测试碳纳米管的超快发射电流；同时利用环境扫描电子显微镜操纵金属纳米针尖直接从垂直生长的碳纳米管样品中提取单根碳纳米管，用于后续电子能量散度测试。

第三章 碳纳米管的极端非线性光发射：进入光场发射机制后，金属针尖由于多光子发射的通道被抑制，导致非线性度下降，进而造成 CEP 调制灵敏度降低。利用半导体性碳纳米管具有离散的能带能级结构，在强光场下可以实现价带光场发射，提高碳纳米管光场发射的非线性度和 CEP 调制灵敏度。本章主要通过碳纳米管超快发射电流的光强依赖关系以及 CEP 依赖关系研究，深入探索碳纳米管超快电子发射的机制，建立碳纳米管价带光场发射的物理模型；同时通过 TDDFT 计算碳纳米管超快发射的电子动力学来验证这一物理模型。

第四章 碳纳米管共振隧穿增强的超快电子发射：共振隧穿增强可以大幅提高电子的单色性和激发效率，碳纳米管管体和管帽之间存在天然的势垒，使其与真空势垒形成双势垒结构，产生共振隧穿电子发射。本章主要通过碳纳米管超快发射电流的变温实验研究碳纳米管共振隧穿增强的超快电子发射机制；同时通过理论计算来验证碳纳米管共振隧穿增强的超快电子发射的物理模型。

第五章 碳纳米管超快电子发射的相干性：在光场机制下，由于金属针尖的尖端曲率半径较大，电子隧穿后会在尖端附近的局域光场中振荡，造成能量散度增大，无法实现高时间相干。碳纳米管具有极小的尖端曲率半径 ($\sim 1\text{nm}$)，可以在光场发射的半个光学周期内从尖端的局域光场逃离，避免的尾场加速效应。本章主要通过飞行时间能谱仪直接表征碳纳米管的超快电子能谱，研究碳纳米管超快发射电子束的能量散度；同时通过不同收集偏压下的电子能谱，定性上表征电子束的发散角；此外，还通过电子能谱的 CEP 依赖关系研究碳纳米管超快电子发射的机制。

第六章 总结与展望：对本论文的研究内容进行总结，同时对下一步的可能进行的研究工作以及未来可能的应用方向进行展望。

第2章 碳纳米管的制备与表征

2.1 碳纳米管阵列的制备与表征

为了研究碳纳米管的超快电子发射性能,结合课题组内特色的生长工艺,我们通过化学气相沉积法制备垂直于硅基底的碳纳米管阵列。研究表明,采用化学气相沉积法制备碳纳米管,其结构、直径受催化剂的种类和尺寸影响。在前期课题组原有的碳纳米管生长工艺的基础上,结合我们后续测试碳纳米管超快电子发射性能的需求,我们对碳纳米管的生长工艺、催化剂种类以及尺寸的选择和、催化剂的图形结构进行优化。本实验采用 10nm Al/2nm Fe 作为碳纳米管生长的催化剂。

2.1.1 催化剂阵列的制备

本实验最终采用 10nm Al/2nm Fe 薄膜作为碳纳米管生长的催化剂,Al 的作用是促使 Fe 薄膜在高温条件下团聚成纳米颗粒;而 Fe 是实际催化碳纳米管生长的催化剂,其厚度影响最终生长碳纳米管的直径,Fe 薄膜越薄,其团聚的颗粒尺寸越小,使得生长的碳纳米管直径越小。同时我们设计并制备了不同尺寸的催化剂图案的样品,主要图案包括:直径 5 μm 圆形/周期 50 μm ,直径 10 μm 圆形/周期 50 μm ,直径 5 μm 圆形/周期 200 μm ,直径 10 μm 圆形/周期 200 μm 。

首先我们通过紫外光刻(也可用电子束曝光,但对于微米级尺寸的图案,用紫外光刻曝光速度快,利于大面积曝光)的方法在预先准备好的 Si 基底上曝光出上述设计好的催化剂阵列图案;然后用电子束蒸镀法在曝光好图案的基底上沉积 10nmAl/2nm Fe 薄膜作为碳纳米管生长的催化剂;最后将沉积上催化剂的样品浸泡在 60 $^{\circ}\text{C}$ 水浴的热丙酮中约 10-20 分钟,同时将滴管插入丙酮中吹气,除去基底上残留的光刻胶以及沉积在光刻胶上的催化剂,完成催化剂的制备。

2.1.2 化学气相沉积法生长碳纳米管

在制备好催化剂后,我们用组里的一台等离子体化学气相沉积(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD)设备生长碳纳米管。先将设备清洗一遍,再将蒸镀上催化剂的样品放在 PECVD 腔室内的加热片上,将真空度抽到 10 $^{-2}$ mbar 一下。通入 200sccm 流量的 H₂,并在 H₂ 氛围下以 200 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度迅

速升温至 640°C。然后在 640°C 恒温条件下，再通入 C₂H₂ 作为碳源，H₂:C₂H₂ 的比例为 700 sccm:40sccm。保持在恒温条件下生长一段时间（根据所需碳纳米管的高度设定生长时间，一般生长时间控制在 30s-90s 范围内）后，停止通入 C₂H₂。最后在 200sccm 流量的 H₂ 氛围下冷却至室温，破真空取出样品，完成碳纳米管的制备。

2.1.3 碳纳米管阵列的表征

对上述生长的碳纳米管阵列，我们分别用 SEM、TEM、拉曼光谱进行表征测试，测试结果如图 2.1 所示。图 2.1(a)所示碳纳米管样品是周期为 50μm 的 21*21 阵列，单簇碳纳米管的直径为 5μm，高度约 50μm。从图 2.1(a)的插图中可以看到碳纳米管尖端有单根碳纳米管生长出来，形成一个单根的碳纳米管尖端，这种碳纳米管簇尖端冒出来的少量的单根碳纳米管尖端，在碳纳米管超快电子发射过程中，是主要的发射位点。从图 2.1(b)的 TEM 图中可以清晰地看到我们制备的碳纳米管为单壁碳纳米管，直径约为 2nm。图 2.1(c)为碳纳米管的拉曼光谱，通过碳纳米管低阶拉曼峰所示的径向呼吸模可以计算出碳纳米管的直径约为 0.75-2.6nm。通过图 2.1(b)和(c)两图所示的 TEM 和拉曼光谱的表征结果都表明我们所制备的单壁碳纳米管直径非常小，且直径分布范围很小，表明我们所生长的碳纳米管手性相对较均一。

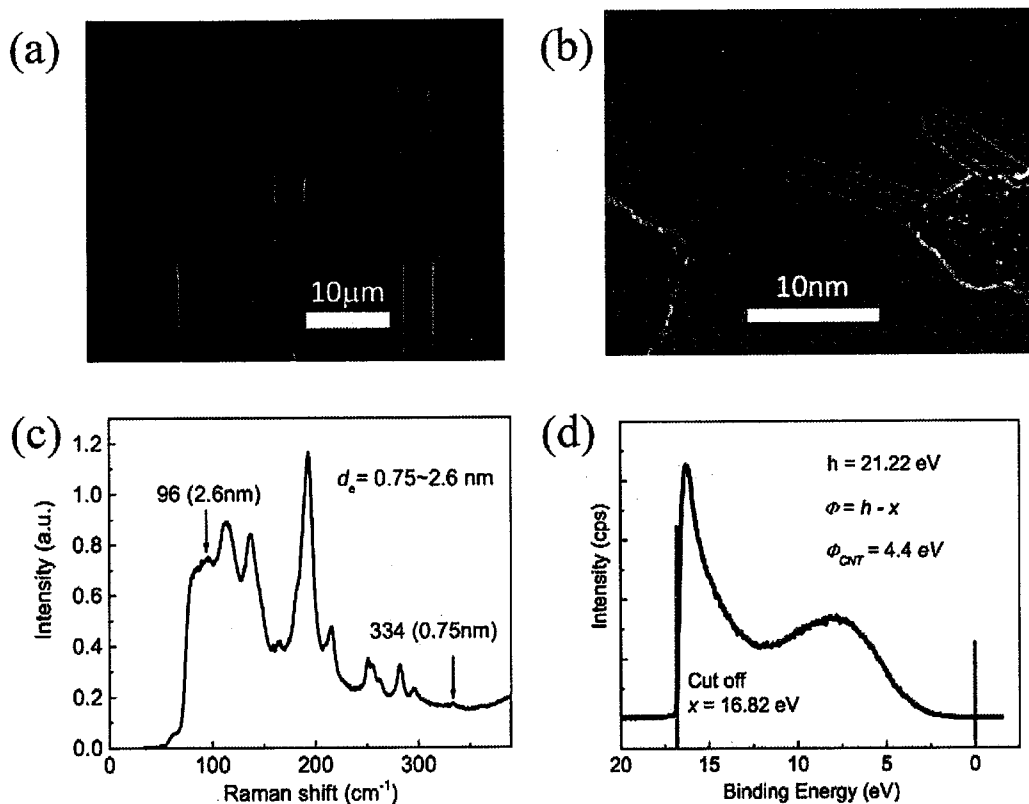


图 2.1 碳纳米管阵列的表征。(a) 碳纳米管阵列的 SEM 图像 (21*21 周期阵列)。(b) 单根单壁碳纳米管的 HR-TEM 图像。(c) 碳纳米管的拉曼光谱, 得到碳纳米管的直径为 0.75-2.6 nm。(d) UPS 测得碳纳米管的功函数为 4.4eV。

Figure 2.1 Characterization of CNTs. (a) Scanning electron microscopy image of the as-grown CNT cluster array. (b) High resolution transmission electron microscopy image of an individual single-walled carbon nanotube. (c) Raman spectrum of the CNT cluster, indicating diameters ranging from 0.75 to 2.6 nm. (d) The work function of carbon nanotubes measured by UPS is 4.4eV.

2.2 单根碳纳米管针尖的制备与表征

为了研究单个单壁碳纳米管的超快电子发射性能, 必须将纳米直径的碳纳米管组装到金属纳米针尖上, 这种单根碳纳米管与针尖的组装问题也是纳米科技领域的一个重要研究课题。早在 1996 年, 戴宏杰等人^[104]就已经在光学显微镜观察下, 直接用丙烯酸粘合剂将单根的多壁碳纳米管粘在硅针尖上用于 AFM 探测。但由于单壁碳纳米管无法再光学显微镜下直接观察, 这种方法不适用于组装单壁碳纳米管和针尖。随着研究不断深入, 之后出现了焊接法^[105,106]、电泳法^[107]、直接提取法^[108]等各种组装单根碳纳米管的方法。本实验采用的是直接提取法组装

单根单壁碳纳米管，该方法可以在 SEM 下原位观察组装单根单壁碳纳米管的整个过程。

2.2.1 电化学腐蚀金属针尖

1. 先将电压控制器、U 型槽、支架、烧杯以及导线等按照图 2.2 所示安装，配置 NaOH 腐蚀液（浓度约 4mol/L），搅拌溶解均匀后倒入 U 型槽内；

2. 剪一段约 7-10cm 长的钨丝（直径 500 μ m），用砂纸打磨去除表面的氧化层，然后插入 U 形槽宽口液面中（约 1-2cm 长浸没在液面下），并用金属夹子固定（金属夹子与钨丝之间用塑料绝缘）；

3. 连接好电压控制器的线路，红色接口（阳极）接在钨丝上，黑色接口（阴极）接在铜丝上，并置于 U 型槽窄口中；

4. 打开电压控制器的开关后设置控制参数：将控制杆调到下档位，调整右边黑色旋钮至显示屏读数在 0.8-1.0 之间，将控制杆调到上档位，调整左边黑色旋钮至显示屏读数在 6.5-7.0 之间；

5. 按下启动按钮，观察 U 型槽内钨丝的腐蚀状况，当电压控制器的读数降为 0 后，观察钨丝没入液面下的部分是否脱落或者完全溶解。若已经完全溶解，则用钳子将腐蚀好的钨针尖裁剪下来，倒插于泡沫储存盒中，长度约 5-7mm；若液面下的钨丝还没有完全溶解或脱落，则再次按下启动按钮，调整左边黑色旋钮，直至液面以下钨丝完全溶解或脱落。

6. 在 SEM 下观察腐蚀好的钨针尖，如图 2.3 所示，图(b)和(d)分别为图(a)和(c)所示钨纳米针尖的尖端局部放大，其尖端曲率半径约 10-20nm。

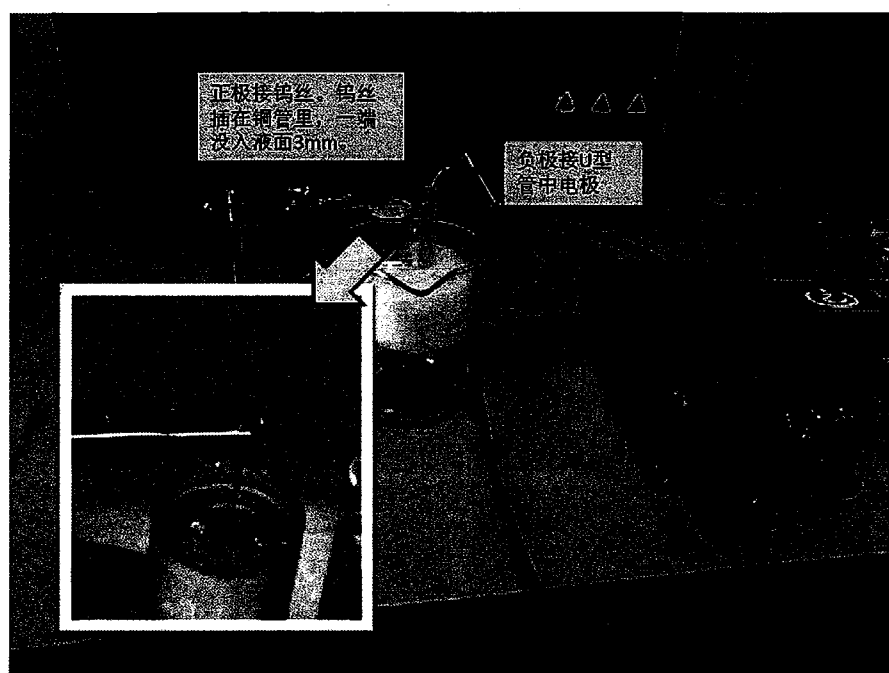


图 2.2 电化学腐蚀装置

Figure 2.2 Electrochemical etching device

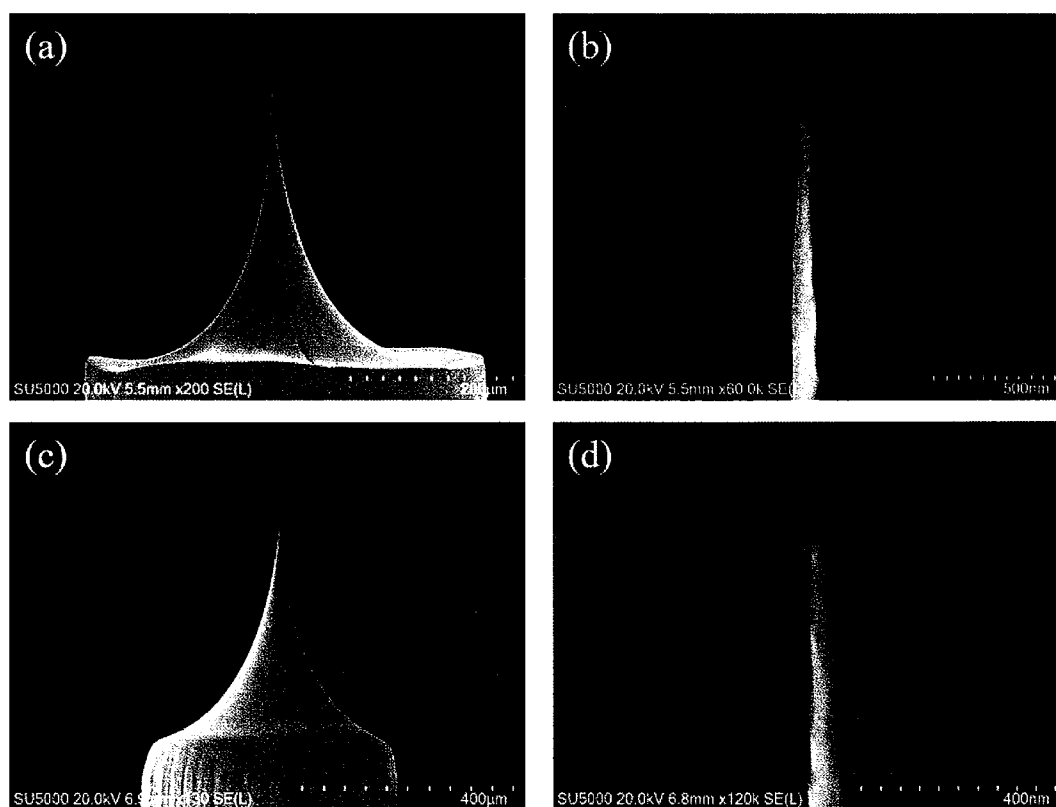


图 2.3 电化学腐蚀钨针尖的 SEM 图像

Figure 2.3 SEM image of tungsten nanotips by electrochemical etching

2.2.2 直接提取法组装单根单壁碳纳米管针尖

直接提取法是 2001 年 Charles M. Lieber 等人^[108]提出来的, 用来将单根单壁碳纳米管组装到 AFM 针尖上。他用 AFM 扫描具有垂直排列单壁碳纳米管的衬底, 在成像过程中, 利用硅针尖从衬底拾取单个碳纳米管。我们组采用类似的方法, 在环境扫描电镜 (Environmental Scanning Electron Microscope, ESEM) 直接观察下, 利用微位移台操纵金属针尖, 直接从垂直生长的碳纳米管样品中提取单根单壁碳纳米管。我们选择用化学气相沉积法生长的碳纳米管薄膜样品和上述电化学腐蚀制备的钨针尖进行组装单根单壁碳纳米管。

首先, 我们将碳纳米管样品和钨针尖分别装到环境扫描电镜腔室内的底座和机械手上, 将碳纳米管与钨针尖移到 ESEM 的窗口视野范围内; 再固定碳纳米管不动, 通过微位移台调节针尖位置, 对准碳纳米管的边缘; 然后用源表在针尖加 10V-20V 的电压, 不断调节针尖与碳纳米管的间距, 直至有碳纳米管被吸附到针尖上; 最后将吸附上碳纳米管的针尖移出, 关断电压, 在 SEM 中观察样品。

如图 2.4 所示为上述直接提取法组装的单壁碳纳米管的 SEM 图像: 图 2.4(a) 为环境扫描电子显微镜下操纵钨纳米针尖直接提取碳纳米管过程, 图 2.4(b) 为用直接提取法在钨纳米针尖组装的单根单壁碳纳米管, 但碳纳米管较短, 距离钨针尖约 300nm; 图 2.4(c) 为直接提取法在钨纳米针尖组装的少根单壁碳纳米管, 这种碳纳米管尖端距离钨针尖可达到几十甚至几百微米; 图 2.4(d) 为图 2.4(c) 碳纳米管样品尖端的放大图, 可以看到尖端处碳纳米管的数量很少, 这种样品既能保证碳纳米管超快电子发射测试过程中光斑只聚焦在碳纳米管上, 排除钨针尖的干扰, 同时也能保证发射的稳定性和寿命。

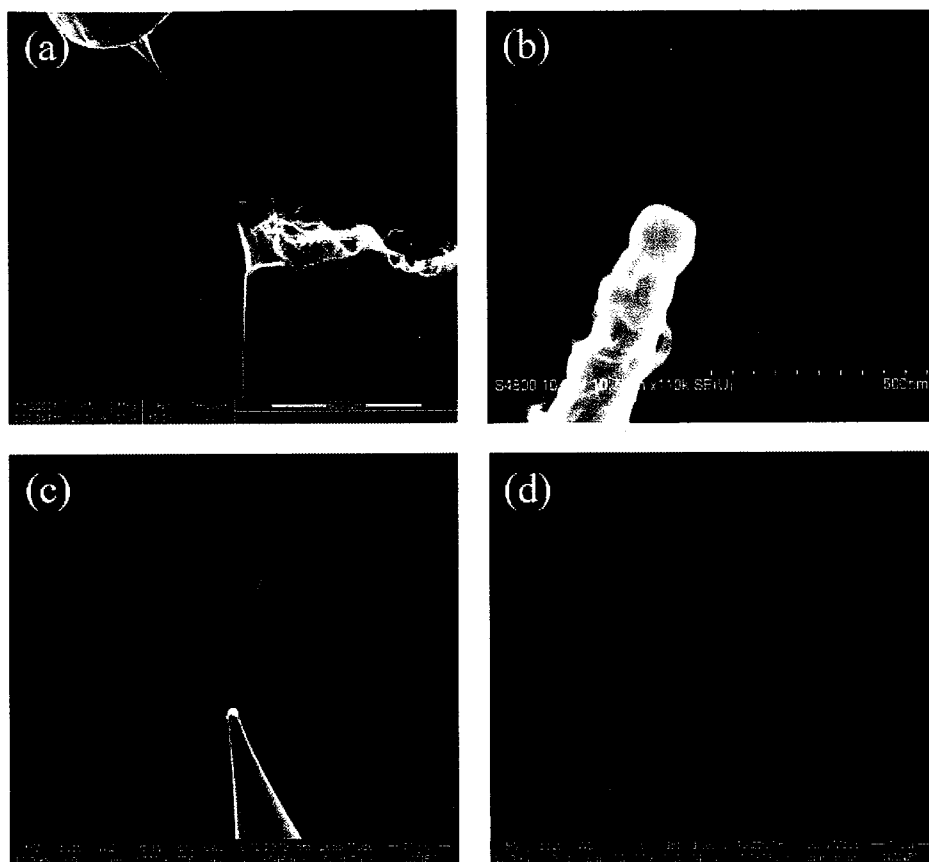


图 2.4 直接提取法组装单壁碳纳米管针尖。(a) 直接提取法组装单壁碳纳米管。(b) 单根单壁碳纳米管针尖。(c) 少根单壁碳纳米管针尖。(d) 图(c)中少根碳纳米管尖端的局部放大。

Figure 2.4 Pick-up method for assembly of single-walled carbon nanotube tips. (a) Pick-up method for assembly of single-walled carbon nanotube tips. (b) A single single-walled carbon nanotube tip. (c) Fewer single-walled carbon nanotube tips. (d) Local magnification of the tips of a few carbon nanotubes in Fig (c).

2.3 本章小结

本章主要介绍本实验中所用碳纳米管样品的制备与表征。先是通过优化碳纳米管生长工艺以及催化剂图案化设计等方法,用化学气相沉积法制备适合测试碳纳米管超快发射电流的光强依赖特性、CEP 依赖特性以及温度依赖特性的碳纳米管阵列样品;同时也介绍了利用环境扫描电子显微镜操纵钨针尖直接提取单根或者少根碳纳米管,将单壁碳纳米管组装到钨针尖上。

第3章 碳纳米管的极端非线性光发射

3.1 研究背景

光场发射是指当光场强到可以改变材料表面的真空势垒时,电子会在光场的驱动下发射出去,这种强场光电子发射的过程无法用简单的微扰理论描述。^[89,109,110]在这种光场发射机制下,电子发射不再受脉冲包络的强度控制,而是由激光脉冲的载波波形(振幅和相位)控制,使电子在半个光学周期中被发射出去^[86,87,111]。光场发射机制可以产生与激光脉冲载波波形高度同步的具有阿秒时间分辨的电子脉冲^[88,99,112-116]。这不仅将时间分辨的电子表征推进到了阿秒时域,而且还提供了阿秒控制和测量方法^[78,117]。因此,光场发射已经成为各种现代阿秒技术的核心,如超快电子显微镜^[118]、皮赫兹电子设备^[2,3]、阿秒光源^[119,120]和光学相位探测器^[121]等。通过对气体物质的研究,已经建立了强场光发射的物理图像,并实现了阿秒光脉冲和电子脉冲^[114,116]。近年来,纳米材料及纳米结构的强场相互作用逐渐兴起并成为研究的热点领域。随着各种具有独特电子结构的纳米材料及纳米结构的出现,将阿秒过程和纳米尺度相结合^[17,122],不仅可以产生各种独特和意想不到的超快动力学现象,也有希望实现高度集成的阿秒器件和设备。同时纳米材料及纳米结构具有局域光场增强效应,可以将光限制在几纳米区域范围内,从而使得局域光场有数量级的提升。这不仅极大地降低了纳米材料和纳米结构产生强场动力学的阈值光场,也导致了非线性效应的限制增强与光电子产率的大幅提升。

在过去的十年中,在各种特殊设计的纳米结构中已经实现光场发射,同时激发光波长也逐渐缩短到可见光。在光场发射机制下,光发射电流近似遵循由光场瞬时值驱动的静态场发射概率^[93]。静态场发射电流由Fowler-Nordheim公式决定:

$$I \propto F_{dc}^2 \exp\left(4\sqrt{2m\Phi^3}/3\hbar eF_{dc}\right) \quad (3.1)$$

其中 F_{dc} 是静电场。这使得 I-F 关系的非线性度(即 I-F 双对数曲线的斜率 K)随着光强增大而减小。因此,当完全进入光场发射机制后,我们将观察到发射曲线向下弯曲,偏离多光子发射形式^[93,96,123-126]。C. Ropers 等人^[96]在用超短脉冲激光(波长 830nm,脉宽 30fs,重复频率 1kHz)研究单个金纳米针尖的强场

光电子发射的实验中,观察到随光强增强,发射曲线向下弯曲这一多光子发射机制向光场发射机制的转变的现象,如图 1.17 所示。他们通过强场近似(SFA)计算发现随光场增强,真空势垒随光场开始做周期性(频率为光频率)变化,低阶的多光子发射通道被抑制甚至关闭,从而导致发射的非线性度降低。但这种非线性度降低会导致其 CEP (Carrier-envelope phase) 调制灵敏度降低,进而造成阿秒控制和测量的时间精度下降。因此,人们一直致力于利用各种方法实现对电子信号的高灵敏度 CEP 调制,如提取电子能谱中的高阶部分^[127,128]。

与金属纳米针尖相比,碳纳米管具有更大的长径比,更小的尖端曲率半径,更大的场增强因子(比金属大 1-2 个数量级),这使得碳纳米管比金属尖端更容易进入光场发射机制。同时其量子化的电子结构有助于实现对超快电子发射的精细调控。因此基于碳纳米管的超快电子发射有望实现超快电子源相干性的大幅提升。前期我们已经在研究中发现了碳纳米管在光场驱动下可以产生低能量散度的超快电子脉冲(如图 1.23 所示)。本章主要内容是进一步研究碳纳米管的超快电子发射性能,通过研究碳纳米管超快发射电流的光强依赖特性与 CEP 依赖特性,深入探索碳纳米管超快电子发射的机制;再结合理论计算碳纳米管超快电子发射的电子动力学过程,初步建立碳纳米管超快电子发射的物理模型。

3.2 碳纳米管的超快电子发射性能

3.2.1 实验设计

由于碳纳米管电子结构复杂多变,不同的手性结构、开口闭口等都对碳纳米管的光场发射性能有着巨大的影响。为了进一步探索碳纳米管超快电子发射的机制,建立和完善碳纳米管超快电子发射的理论模型和物理图像,我们在课题组前期研究的基础上与北京大学的刘开辉老师组继续展开合作,设计了图 3.1 所示的实验装置,对碳纳米管的超快电子发射性能进行深入研究。

如图 3.1 所示,本实验主要是测试碳纳米管的超快发射电流。其中激发光源为一个 Ti:Sapphire 超快激光器(Spectra-Physics, Mai Tai-Series, SHG),产生脉冲激光的中心波长为 820nm,重复频率为 80MHz,脉冲宽度为 100fs。激光在通过分束镜、半波片以及偏振片后,由 50×物镜聚焦到碳纳米管簇的尖端。用连续可调衰减片和标准的 Si 光电二极管功率传感器(Thorlabs S130C)调节并测量激光功率。采用白光和电荷耦合器件(CCD)观察样品位置和激光光斑形状。通过调

节半波片和偏振片来控制激光的偏振角。为了确保碳纳米管聚焦在光斑中心，我们通过显微镜观察，将碳纳米管尖端移动到光斑中心。激光通过透镜聚焦到碳纳米管尖端，光斑直径约为 $2.5\mu\text{m}$ ，激光与硅基底的夹角约为 60° 。然后我们通过三维纳米位移台（10nm 分辨率）移动样品直到源表（Keithley6430）测量的发射电流最大，说明碳纳米管尖端正好处在聚焦的光斑中心。尽管一簇包含了很多碳纳米管，但是在生长过程中，一些单个的碳纳米管从尖端长出，在碳纳米管簇的尖端形成少量单根碳纳米管尖端，我们认为这是主要的发射位点，具有极高的场增强效应。这个测试处在一个高真空腔室（ 10^{-7}Torr ），阳极和阴极样品用厚的云母片隔离，确保绝缘。阳极材料为平整的铜片，碳纳米管与铜片的间距约为 1mm，源表在阳极加 50V 的收集偏压，同时测量发射电流，如此小的静态电压对电子发射的影响可以忽略不计，每个电流数据都 100 次重复测量的算术平均值。

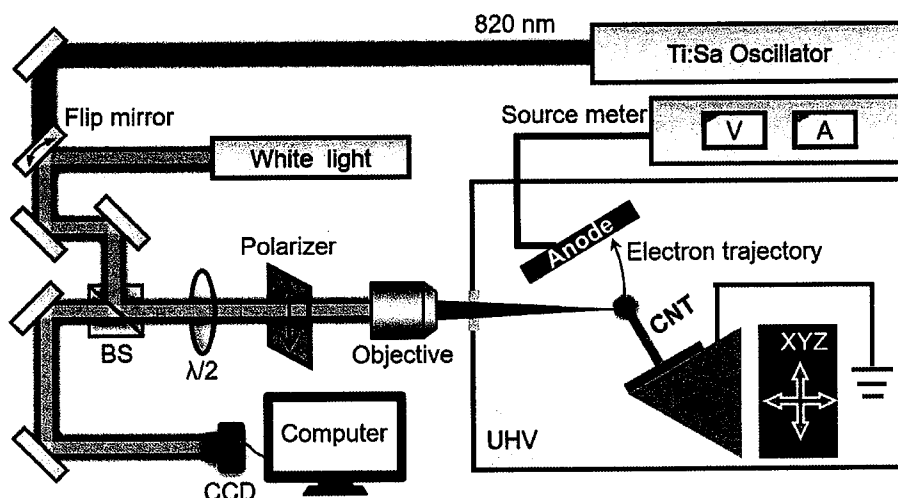


图 3.1 碳纳米管超快电子发射测试装置的示意图。（CCD，电荷耦合器件；BS，分束镜；HV，高真空）。

Figure 3.1 Experimental setup (CCD, charge-coupled device. BS, beam splitter. HV, high vacuum).

3.2.2 数据采集与分析

在实验过程中，我们先在光学显微镜下将测试的碳纳米管簇移动到超快激光的光斑中心，测试老化前（金属性）碳纳米管发射电流（ I ）随激光强度（ F ）的变化曲线，如图 3.2(a)所示；然后用 1.4V/nm 的强激光场辐照测试的碳纳米管簇的尖端一段时间（一般至少为半小时），用于老化碳纳米管，烧蚀掉尖端的金属

性碳纳米管，留下半导体性碳纳米管。然后我们测试了老化后（半导体性）碳纳米管发射电流（ I ）随激光强度（ F ）的变化曲线，如图 3.2(b)所示。

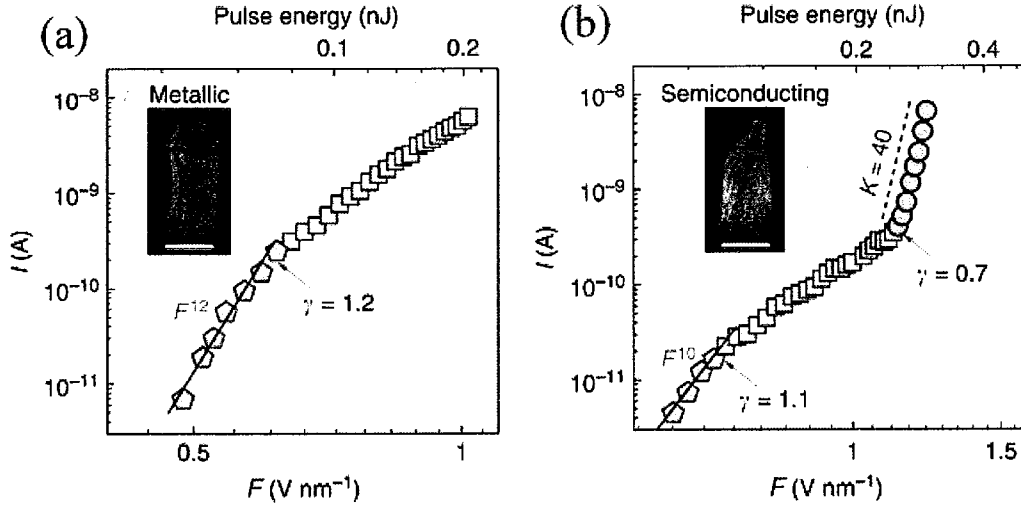


图 3.2 碳纳米管的极端非线性光发射。(a) 碳管老化前（金属性碳纳米管），脉冲激光（中心波长 820nm，脉宽 100fs）激发碳管电子发射的 I - F 曲线，观测到两段线性行为：多光子发射机制（MPP）（灰色五边形点）和光场发射机制（OFE）（绿色方形点）；(b) 碳管老化后（半导体性碳纳米管）的 I - F 曲线，观测到三段线性行为：光子发射机制（灰色五边形点）；导带光场发射机制（CB-OFE）（绿色方形点）；价带光场发射机制（VB-OFE）（紫色圆点）。

Figure 3.2 Extreme nonlinear OFE of CNT. (a) Experimentally obtained log-log plot of optical-field (F) dependent total photoemission current (I) for a CNT cluster before aging, driven by 100-fs laser pulses with a central wavelength of 820 nm. Two linear behaviors are observed, as shown by different colors: multiphoton photoemission (MPP) (gray pentagonal dots); OFE (green square dots). (b) I - F curve of aged CNT cluster in which the metallic tubes have been removed. Three linear behaviors are observed: MPP (gray pentagonal dots); CB-OFE (green square dots); VB-OFE (purple circular dots).

在碳纳米管老化前，发射电子主要来自金属性碳纳米管，测得其超快发射电流 I 随光场强度 F 变化的双对数曲线如图 3.2(a)所示，其中插图为老化前碳纳米管簇的 SEM 图像。从金属性碳纳米管超快发射电流的 I - F 曲线中，我们观测到两段线性行为：多光子发射机制（灰色五边形点）和光场发射机制（绿色方形点）。当光场强度较低的情况下， I - F 曲线可以拟合多光子发射形式 $I \propto F^{2N}$ ；当 $F=0.65\text{V/nm}$ 时， $\gamma=1.2$ ，之后随着光场强度 F 增强， I - F 曲线开始向下弯曲，偏离

多光子发射形式,碳纳米管的超快电子发射机制从多光子发射机制向光场发射机制转变。这种现象与传统的金属纳米针尖的超快电子发射行为类似。

而在碳纳米管老化后,由于尖端处的金属性碳纳米管已被烧蚀掉,发射电子主要来自半导体性碳纳米管,其超快电子发射特性与金属性碳纳米管大不相同。图 3.2(b)为测到的半导体性碳纳米管超快发射电流 I 随光场强度 F 变化的双对数曲线,其中插图为老化后碳纳米管簇的 SEM 图像,激光烧蚀掉尖端的金属性碳纳米管后使碳纳米管簇的尖端明显收缩。相比金属性碳纳米管,半导体性碳纳米管在费米能级附近的电子态密度大大降低,使得相同光场强度下超快发射电流也大大降低。从半导体性碳纳米管超快发射电流的 I - F 曲线中观测到三段线性行为:多光子发射机制(灰色五边形点)、导带电子光场发射机制(绿色方形点)、价带电子光场发射机制(紫色圆点)。在光场强度 $F < 1.1 \text{ V/nm}$ 情况下,其 I - F 曲线与金属性碳纳米管强场光发射行为类似,当 $F = 0.7 \text{ V/nm}$ 时, $\gamma = 1.1$, I - F 开始向下弯曲,碳纳米管的超快电子发射机制从多光子发射机制向光场发射机制转变;而当光场强度 $F > 1.1 \text{ V/nm}$ ($\gamma = 0.7$) 后, I - F 进入一个独特的区域,曲线开始偏离传统光场发射机制并向上急剧弯曲,具有极高的非线性度 ($K \approx 40$)。

对于半导体性碳纳米管的这种极端非线性光发射行为,我们认为当光场强度较小的情况下,由于导带电子的隧穿势垒小于价带电子,所以导带电子先开始隧穿发射(如图 3.3(c)所示)。虽然导带电子的隧穿几率高,但导带电子极低的电子态密度导致隧穿发射的电子数很少。而价带顶的电子虽然隧穿几率远小于导带电子,但其电子态密度非常高,所以随着光场强度增大,价带顶电子的隧穿几率不断增大,使得从价带发射的电子数能迅速地超过导带发射的电子数(如图 3.3(d)所示)。所以随着光场强度增大,半导体性碳纳米管的超快电子发射从导带发射向价带发射转变,出现如图 3.2(b)中 I - F 曲线向上迅速弯曲的现象,具有极高的非线性度 ($K \approx 40$)。这种 I - F 曲线的非线性度应该与碳纳米管的带隙相关。在半导体性碳纳米管的静态场发射中已经观察到这种现象。

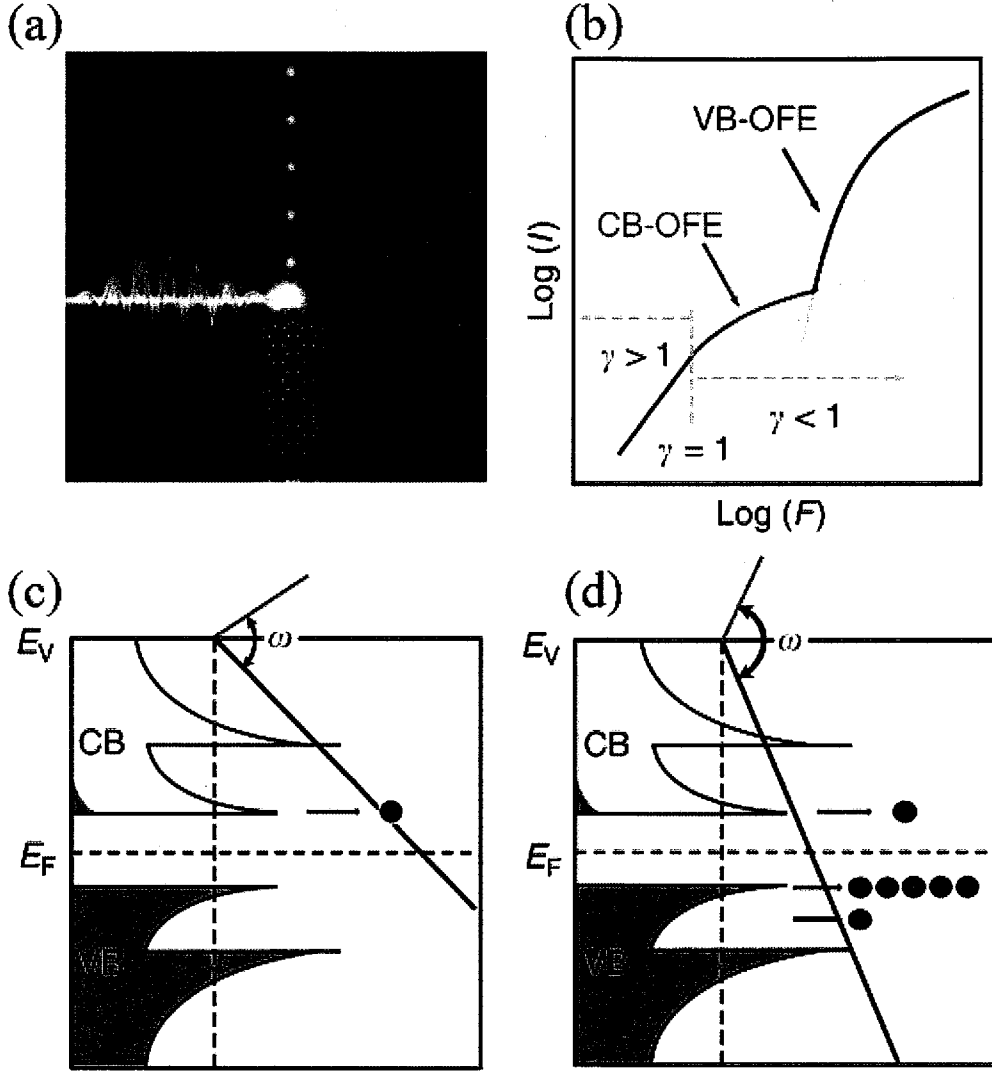


图 3.3 碳纳米管极端非线性光发射工作机制。(a) 碳纳米管光场发射示意图。(b) 非线性光发射 I-F 曲线的双对数曲线示意图，曲线向上弯曲是由于从导带光场发射向价带光场发射转变。(c) 光强较低时，出现以导带为主的光场发射的示意图。(d) 光强较强时，出现以价带为主的光场发射的示意图。

Figure 3.3 Operation principle of extreme nonlinear OFE. (a) Diagram of OFE from CNT. (b) Illustration of the nonlinear photoemission I-F curve in log-log plot. The upward bending of the curve is a result of transition from CB-OFE (green line) to VB-OFE (red line). (c) Diagram of CB-dominated OFE (CB-OFE) that occurs at a relatively low optical-field strength. (d) Diagram of transition into VB-dominated OFE (VB-OFE) that occurs when the optical-field strength is increasing.

3.3 碳纳米管超快发射电流的 CEP 依赖特性

3.3.1 实验设计

在观测到这种极端强场光电子发射现象后,我们首先考虑调控脉冲激光的载波包络相位(Carrier-Envelope Phase, CEP)来研究碳纳米管超快电子发射性能的 CEP 依赖特性,从而进一步证明碳纳米管的超快电子发射已经进入光场发射机制。基于此,我们与国防科技大学的戴佳钰老师和王小伟老师合作,借助他们 CEP 稳定的短飞秒脉冲激光,设计了如图 3.4 所示的实验装置来研究碳纳米管超快发射电流的 CEP 依赖特性。所用激光光源是振荡级(Femtolasers CEP4),中心波长为 800nm,重复频率为 75MHz,脉冲宽度~7fs。激光脉冲的光谱色散由啁啾镜和光束在路径中通过的玻璃的厚度来控制,脉冲通过凹面镜聚焦到碳纳米管尖端,光斑直径约为 10 μ m,入射激光与硅基底的夹角约为 45°。由于碳纳米管簇的周期为 50 μ m,单簇碳纳米管的直径为 5 μ m,所以光斑仅能完全覆盖一簇碳纳米管尖端。用三维位移台调节样品位置,根据发射电流的大小来确保光斑中心聚焦到碳纳米管尖端。用 f-2f 干涉仪稳定激光脉冲的载波包络偏移频率 f_{CEO} , CEP 中的长期漂移通过外环 f-2f 干涉仪来校正。通过调节一对熔石英光楔插入光路中的厚度来控制激光脉冲的 CEP。用源表(Keithley6430)测量碳纳米管的光场发射电流。每个电流数据都是源表采集 100 个重复测试 的算术平均。

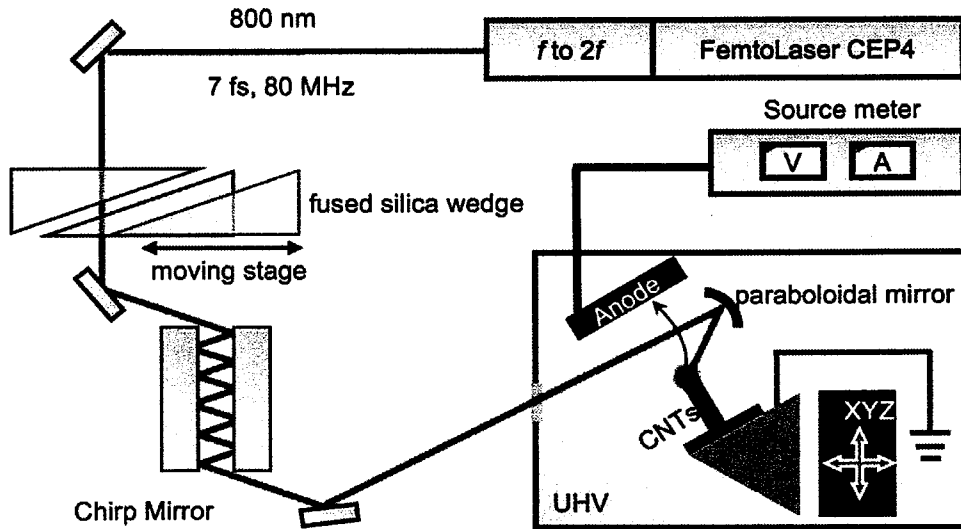


图 3.4 碳纳米管超快发射电流 CEP 依赖关系测试装置示意图

Figure 3.4 Equipment diagram for CEP dependence of carbon nanotube ultrafast photoemission current

3.3.2 数据采集与分析

首先,在调整好样品位置后,我们用上一节描述的方法,先处理碳纳米管样品,利用强激光场辐照老化碳纳米管一段时间(半小时到1小时左右),烧蚀掉碳纳米管簇尖端的金属性碳纳米管;然后我们在 CEP 稳定的条件下,测试了这种 7fs 脉冲激光激发碳纳米管的超快发射电流 I 随光场强度 F 变化的曲线关系;最后通过在固定光场强度 ($F \approx 1.3 \text{ V/nm}$) 下,通过移动一对融石英光楔插入光路的厚度,调节激光脉冲的 CEP, 测试碳纳米管超快发射电流的 CEP 依赖特性。测到 CEP 稳定的 I-F 曲线如图 3.5(a)所示,在这个实验过程中,由于脉冲宽度大大减小,总发射电流也大大减小(相比与 100fs 辐照下测到图 3.2(b)的 I-F 曲线)。因此,在 I-F 曲线中只观测到碳纳米管超快电子发射的第三个阶段--强场阶段的价带光场发射机制(VB-OFE regime),在这个区域具有类似的极高的非线性度($K \approx 40$)。

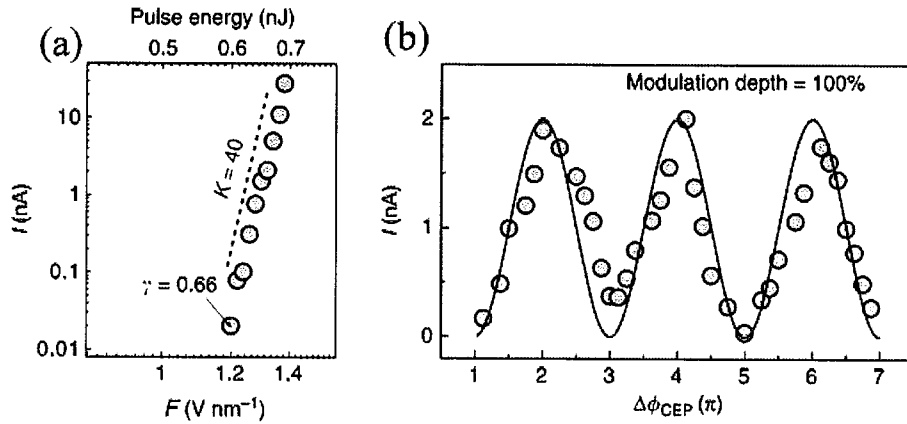


图 3.5 碳纳米管超快发射电流 CEP 依赖特性。(a) 利用中心波长为 800 nm 的 7fs、CEP 稳定的短脉冲激光辐照,测试碳纳米管簇的 I-F 曲线,同样测得斜率 $K = 40$ 。(b) 在固定的激光峰值强度 $F = 1.3 \text{ V/nm}$ 下,测试碳纳米管超快发射电流的 CEP 依赖特性。

Figure 3.5 CEP dependence of carbon nanotube ultrafast photoemission current. (a) CEP-stabilized measurement of the I-F curve of the same emitter, by using 7-fs few-cycle laser pulses centered around 800 nm. A slope of $K = 40$ is obtained as well. (b) The CEP-dependent photoemission current at a fixed laser intensity with a peak $F = 1.3 \text{ V/nm}$ with a cosine fit (solid line).

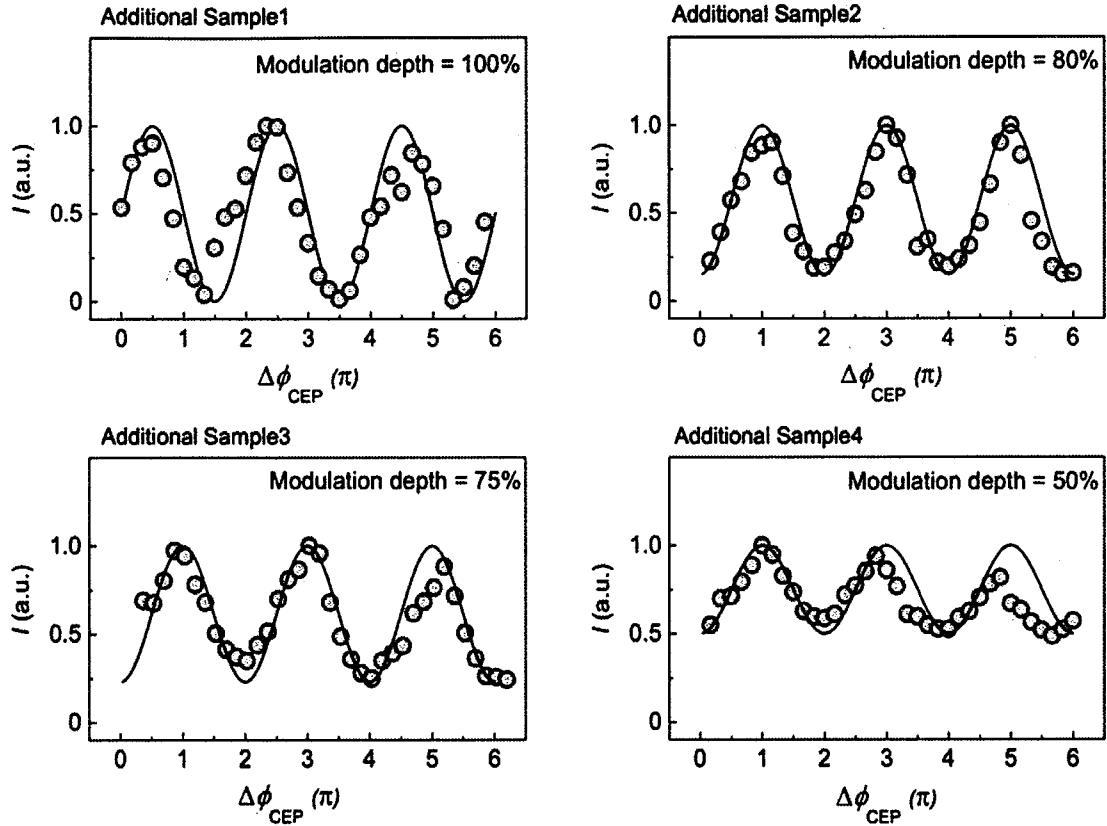


图 3.6 对其他四个碳纳米管簇的 CEP 依赖关系测试。所有曲线随 CEP 周期变化都显示出较高的调制深度（从 50%-100%），黑线是余弦拟合。

Figure 3.6 CEP dependence tests for the other four carbon nanotube clusters. All curves show a higher modulation depth (from 50% to 100%), and the black line is the cosine fit.

在固定激发光场强度 ($F \approx 1.3 \text{ V/nm}$) 条件下, 测得发射电流与激光脉冲 CEP 的依赖关系如图 3.5(b) 所示。在极端非线性的价带光场发射机制下, 通过调节 CEP 可以对发射电流进行有效调制。从图中可以清晰地看出调节 CEP 改变 6π , 测量的数据点可以很好的拟合余弦函数, 这是光场发射的有力证明。其调制深度接近 100%, 大约是先前报道金属尖端所获得的 2 倍; 调制总电流高达 2nA, 超过目前最先进技术 (约 3pA)。同时, 我们对另外四个样品进行 CEP 响应测试, 所有曲线随 CEP 周期变化都显示出高的调制深度 (从 50%-100%), 黑线是余弦拟合, 如图 3.6 所示。这一结果清楚地表明, 充分利用价带光场发射机制可以为 CEP 的光电发射过程提供更灵敏的控制, 这表明使用源表就可以获得灵敏的 CEP 探测器, 并进一步提高阿秒测量和控制的时间精度。

3.4 理论计算与分析

目前,超快光电子发射领域的计算方法主要有含时薛定谔方程和量子化的福勒-诺德海姆(FN)模型。其中前者对于电子发射效率的处理方法,主要基于传统准静态量子隧穿模型,在做量子化处理之后可以计算电子发射出来之后的传输过程,因此这种方法对于电流曲线的计算并不能统一多光子过程和光场发射过程。而后者主要基于量子化处理的微扰理论,在做强场近似处理之后,可以计算多光子发射和非平衡态的光场发射,但是并不能拟合基态的光场发射。因此,这两种方法都有自己的使用范围和局限性。

为此,我们课题组与物理所孟胜老师组展开合作,利用含时第一性原理进行计算。第一性原理是指不使用经验参数,不做任何近似,只用电子质量,光速,质子中子质量等少数实验数据去做量子计算,可以从最大程度上还原实际物理过程。利用这种方法,可以不受任何限制的模拟多光子过程和基态的光场发射,而且可以计算电子的激发态分布,便于深入理解电子的激发过程。

3.4.1 TDDFT 计算电子动力学

在证明极端非线性强场光发射后,我们理论预测了金属性碳纳米管和半导体性碳纳米管光发射性能的不同。利用含时密度泛函理论(Time-dependent density functional theory, TDDFT)计算包含多光子发射阶段(弱)和光场发射阶段(强)的发射过程^[129,130]。计算了两个单壁碳纳米管的模型:金属性碳纳米管(6,6)和半导体性碳纳米管(10,0)。两种碳纳米管的直径都小于1nm,在实验中所用碳管直径范围内,如图2.1(c)所示。计算所用入射光为高斯脉冲,中心波长800nm,脉宽7fs。

TDDFT 模拟主要有两步过程:首先,基于密度泛函理论(Density functional theory, DFT)计算得到碳纳米管模型的基态信息,包括优化的原子结构和相应的电子结构。然后,采用实时的 TDDFT 方法精确模拟光场和碳纳米管模型之间的相互作用,得到 I-F 曲线和潜在电子激发动力学。

如图3.7所示,我们基于DFT计算了碳纳米管模型的结构和基态特性,金属性碳纳米管(6,6)和半导体性碳纳米管(10,0)一端均有封闭的管帽。由于分子计算中缺少周期性边界条件,另一端用氢原子使碳悬挂键饱和,从而得到C₂₀₀H₁₀管。碳纳米管的原子结构位于立方超晶格中,三个方向的真空区域均为

$\sim 15\text{\AA}$, 每个原子之间的作用力 $< 0.01 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$ 。DOS 计算结果表明碳纳米管为带隙 $\sim 0.65\text{eV}$ 的半导体。对于一维周期性 $(10, 0)$ 的碳纳米管, k 点位于沿管轴的均匀网格上 ($N_k=150$)。我们采用超晶格几何结构, 使管子排列成立方阵列, 相邻管子之间的最近距离为 $15\text{\AA}$ 。这种分离使管与管之间的相互作用非常小, 因此可以将他们视为独立实体。其他参数与上述相同。

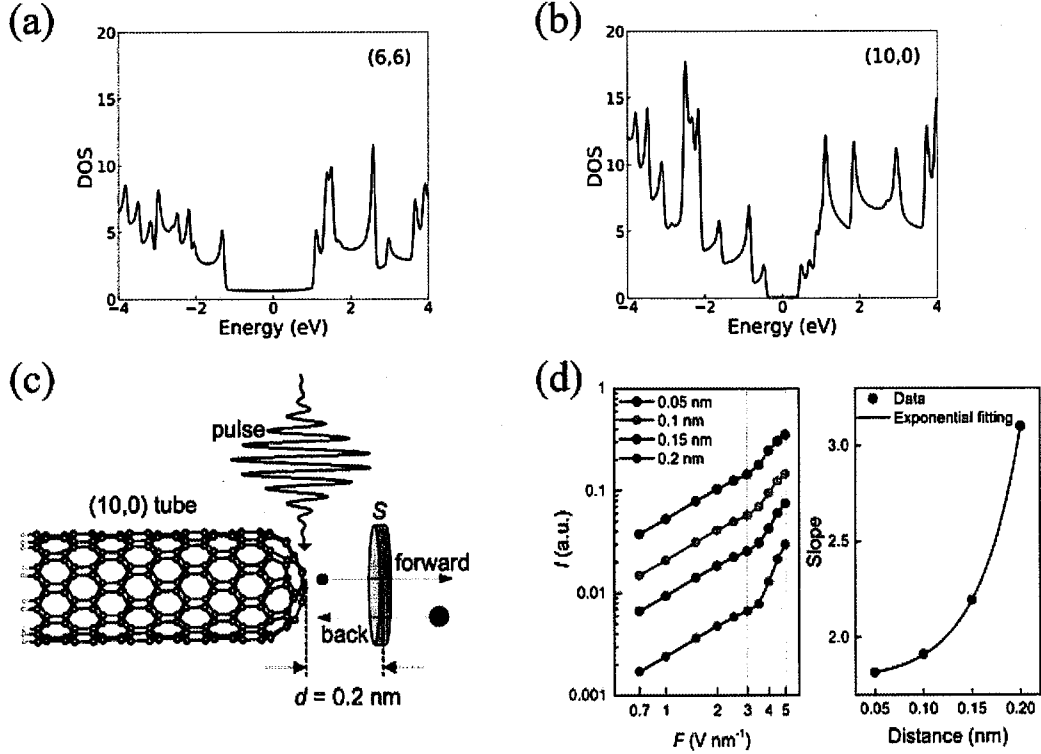


图 3.7 TDDFT 模拟。(a) 金属性碳纳米管 $(6, 6)$ 模型的态密度。(b) 半导体性碳纳米管 $(10, 0)$ 模型的态密度。(c) 仿真模拟。电子检测平面位于管帽前距离 0.2nm 处, 该距离可以计算在两个垂直方向上穿过该平面的电子数, 并检测其动能。(d) 左图: 计算不同平面距离下的 I-F 曲线。右图: 左图中高场区域 (灰色区域) 处曲线的斜率显示随着 d 呈指数增加。

Figure 3.7 TDDFT simulation. (a), (b) Density of states (DOS) of the two simulated models. (c) Simulation model. The polarization of incident light field is consistent with the tube axial.

An electron detection plane is set in front of the capped end with a distance $d = 0.2 \text{ nm}$, which can count the electron number crossed the plane in both vertical directions, and detect their kinetic energy. (d) Left panel, calculated I-F curves at different plane (S) distance (d). The slope of the curves at high field region (grey region) display a exponentially increasing with d , as shown in the right panel.

随后我们用实时 TDDFT 计算了光场和碳纳米管之间的相互作用。实时 TDDFT 表示 DFT 对含时系统的广义化^[131-133]。TDDFT 法可以直接提供电子波函数的时域演化以及离子运动,实现在扰动和非扰动状态下实时跟踪超快动力学现象,可用于探索线性响应理论以外的强场物理学,例如高次谐波产生和超快光电子发射。目前,已经报道了许多 TDDFT 应用于分子和固态系统例子。本论文通过含时 Kohn-Sham (TDKS) 方程描述了激光-物质相互作用:

$$i\frac{\partial}{\partial t}\varphi_i(r,t)=\left[-\frac{1}{2}\nabla^2+v_{\text{ext}}(r,t)+v_{\text{Hartree}}[n](r,t)+v_{\text{xc}}[n](r,t)\right]\varphi_i(r,t) \quad (3.2)$$

$$n(r,t)=\sum_i^{\text{occ}}|\varphi_i(r,t)|^2 \quad (3.3)$$

其中, $\varphi_i(r,t)$ 是单粒子 KS 态 (也叫 KS 轨道), $v_{\text{ext}}(r,t)$ 是光场产生的时间相关的外部电势, $v_{\text{Hartree}}[n](r,t)$ 是描述电子分布的经典平均场相互作用的 Hartree 势, $v_{\text{xc}}[n](r,t)$ 是交换相关势, 它包括所有非平凡的多体贡献, 而 $n(r,t)$ 是多体电子密度。注意到当外场 $v_{\text{ext}}(r,t)$ 为 0 时, TDKS 方程简化成基态 KS 方程。我们使用长度规来描述光场和一维单壁碳纳米管之间的相互作用, 其中场 $E(t)$ 的矢量和标量势分别为 $\mathbf{A}(t)=0$ 和 $v_{\text{ext}}=-E(t)z$ 。所施加的外场为偏振方向沿单壁碳纳米管轴向的高斯脉冲:

$$E(t)=F\cos(\omega t)\exp\left[-\frac{(t-t_0)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (3.4)$$

宽度 σ 为 3.5fs, $\omega=1.55\text{eV}(\lambda=800\text{nm})$, 激光到达最大强度 F 的时间为 $t_0=15\text{fs}$ 。

随后我们计算了隧穿电流。OCTOPUS 使用实空间网格离散化来代表 Kohn-Sham 态和电子密度。每个函数均由其在实空间中分布的点阵列上的值表示。微分算子通过高阶有限差分法近似, 而积分是网格点系数的简单求和。实空间网格法的主要优点之一是 Kohn-Sham 态的离散化 $\varphi_i(r, t)$ 比其他任何基础 (如平面波或原子轨道基础组) 更加直观。离散化的质量可以通过减少间距和增加模拟框的大小来提高, 但代价为增加计算成本。我们通过在每个原子周围分配一个半径为 6Å, 间距为 0.2Å 的球形区域定义为仿真网格。所选的模拟参数可以很好地平衡计算精度和成本。同时, 绝热局域近似 (ALDA) 用于交换相关函数, 用 Troullier-Martins 赝势表示价电子和原子核之间的相互作用。在我们的模型中, 光发射是通过电子波包 $\varphi_i(r, t)$ 在激发下传播 28000 步 (时间步长为 0.002fs) 来描述。在模

拟中, 边界处加入 $\sin^2$ 的虚数电势避免形成驻波, 以此提高光谱质量。因此, 时空变化的微观电流密度为通过垂直于 z 方向的选定平面上的积分, 该平面与纳米管帽直接距离为 $2\text{\AA}$ 。

$$j(z, t) = -\frac{i\hbar}{2} \sum_k [\varphi_i^*(z, t) \nabla \varphi_i(z, t) - \varphi_i(z, t) \nabla \varphi_i^*(z, t)] \quad (3.5)$$

$$I(t) = \int_S j(z, t) \cdot dS \quad (3.6)$$

通过傅里叶变换得到横跨该平面的频率变化相关的电流 $I(\omega) = \int dt I(t) e^{i\omega t}$ 。

随着场强 F 增大最大密度 $I(\omega)$ 被记录下来。

随后我们使用 SIESTA 中的 TDAP (time-dependent ab initio package) 计算 KS 占据态的时间旋转变化。通过跟踪不同能级下电子数量的变化来表征总的激发动力学。与实空间网格相比, 采用及其高效的原子轨道基础组体积小且性能快, 使得能够模拟具有大真空环境下有限大小的系统且无需大量的计算成本, 同时保持了相对较高的精度。

为了解释各种场强下不同的电子行为, 我们将含时的 Kohn-Sham 态 $\varphi_n(t)$ 投影到基态 ($t=0$) Kohn-Sham 态, $\phi_m = 0$, 其中 n 和 m 是由增加轨道能量标记的状态指数。

$$P_{nm} = \left| \langle \phi_m | S | \varphi_n \rangle \right|^2 \quad (3.7)$$

S 为用数值原子中心轨道表示的重叠矩阵。在这种情况下, 通过多电子密度的自洽传播获得实时激发态轨迹, 从而提供有关光激发时电子超快动力学的直接微观图像。激光波形的设置与前面相同, 但设置更大的时间步长 (0.05fs) 加快计算过程。

基于上述计算方法, 我们计算了碳纳米管尖端的光发射电流, 两个模型计算的 I-F 曲线如图 3.8(a) 和 (b) 所示。计算结果与我们实验中观察到的金属性碳纳米管和半导体性碳纳米管的光发射行为一致。如图 3.8(a) 所示, 低光强下, 该曲线可拟合成幂指数关系, 表明为多光子发射机制; 在高光强下曲线向下弯曲, 表明超快电子发射进入光场发射机制。在金属性碳纳米管模型中没有观察到曲线向上弯曲的现象, 这与本文及文献中所有的发现是一致的。如图 3.8(b) 所示, 在高光强下, 半导体性碳纳米管模型的 I-F 曲线中有明显的上翘弯曲, 不同于传统的光场发射的行为, 这与图 3.2(b) 中实验观察到的现象一致。

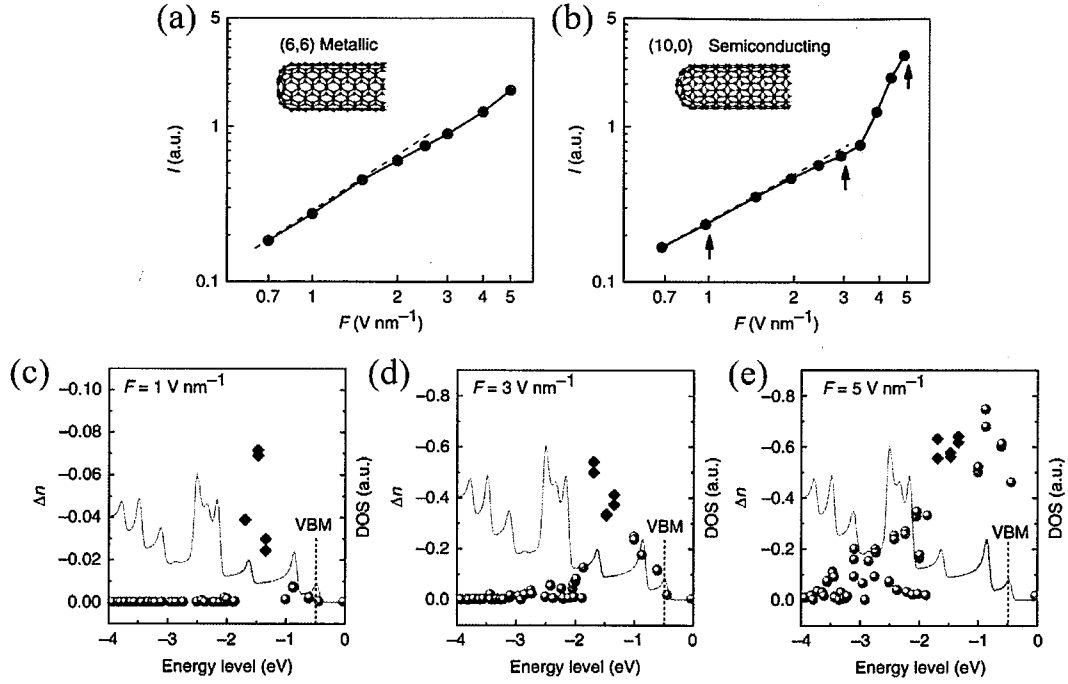


图 3.8 TDDFT 计算光场发射行为。(a), (b) 通过 TDDFT 分别计算(a)金属性碳纳米管 (6, 6) 和(b)半导体性碳纳米管 (10, 0) 的 I-F 曲线。虚线表示多光子发射机制, 灰色区域表示 I-F 曲线向上弯曲。(c-e) 分别是图(b)中标记的半导体性碳纳米管 (10, 0) 的三个点的激发态。

Figure 3.8 OFE behavior revealed by TDDFT calculation. (a) The calculated I-F curve of (6, 6) metallic CNT model. (b) The calculated I-F curve of (10, 0) semiconducting CNT model. The simulated laser pulse is centered around 800 nm ($\hbar\nu = 1.55 \text{ eV}$) with a pulse width of 7 fs. MPP regime is indicated by a dashed line. Gray area indicates the curve bending up. (c-e) Excitation states of the semiconducting model (10,0) tube at three points marked by arrows in (b). (c) At $F = 1 \text{ V} \cdot \text{nm}^{-1}$, the number (Δn) of excited electrons clearly show a peak at 1.5 eV (in gray area). Photon-driven electrons are represented by blue square dots, while field-driven electrons are represented by yellow circular dots. (d) At $F = 3 \text{ V} \cdot \text{nm}^{-1}$, the peak is unchanged, which also indicates a photon-driven dominated regime. (e) At $F = 5 \text{ V} \cdot \text{nm}^{-1}$, the peak moves to 0.9 eV, and the excitation number decreases rapidly as the energy level goes deeper, which demonstrates field-driven tunneling behavior. The DOS data are plotted as a gray solid line in (c-e). VBM is marked by the dashed line

与实验结果相比, 曲线第二阶段(导带光场发射阶段)不那么明显, 光发射从光子驱动发射直接进入价带光场发射阶段。目前的模型无法重复导带光场发射的曲线主要是因为低温下导带几乎是空的。实验中由于常温下电子的热涨落以及超快激光加热引起的热效应。此外, 值得注意的是计算的曲线斜率明显比实验结果低, 这是因为本模型中电流收集平面的距离很小 (0.2nm)。TDDFT 中固有考

虑的电荷相互作用可能会影响计算的光发射电流。由于近场中的强电荷相互作用，低动能电子的传播被大大抑制。因此，在远场中计算的结果应该接近实验。为了证实上述原因，我们在不同的平面距离处计算了电流 (3.7(d))，表明曲线的斜率随平面距离的增加呈指数增加。进一步增加距离，斜率将会饱和为一个常数，与实验结果接近。然而，这将会花费很多的计算资源，基于目前的计算能力是不切实际的。另外，实际中的微米长的碳管比模型中的包含更多电子，由于“避雷针效应”，电子在尖端区域积累了更多的电子，这导致了更高的场增强因子，因此也对实验中观察到的极大的斜率有贡献。

如上所述，曲线上翘弯曲是由于价带中的电子隧穿。为了检验这种推测，我们通过跟踪图 3.8(b)中箭头所示的三个不同区域中，在不同的场强下，不同能级电子激发的变化来计算激发行为。光场强度较小时 ($F=1 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1}$ ，图 3.8(c))，电子主要从远离价带顶 (-0.5eV) 的 -1.5eV 附近的能级发射。结果表明电子激发处于光子驱动阶段^[134,135]。随着光场强度增加 ($F=3 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1}$ ，图 3.8(d))，光子驱动的电子数量大大增加（几乎达到八倍），峰位不变 (-1.5eV)。这表明电子激发仍然是光子驱动占主导，但同时可以看出激发电子的能量散度有所增大，表明强场效应开始影响电子激发。随着更高的光场强度 ($F=5 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1}$ ，图 3.8(e))，激发状态完全不同。光子驱动增加的电子被大大抑制，激发峰移动到价带顶 (VBM) 附近能级 (-0.9eV)，能级越深，激发电子数目越少。这清楚的表明激发是由光场驱动隧穿控制的。在光场驱动电子隧穿发射区域，电子的隧穿几率几乎不依赖于光子能量，而是主要依赖于内在能级和它的态密度 (DOS)，能级越高，隧穿势垒越窄，隧穿几率越大。这也是峰位移动到价带顶的原因。然而，隧穿几率也受 DOS 限制，所以激发峰不完全位于价带顶。这些结果证明碳纳米管超快发射电流测试中观察到的 I-F 曲线上翘弯曲是强光场驱动半导体性碳纳米管价带中电子隧穿发射的结果。

3.4.2 电子结构相关的光发射计算

通过研究数十个碳纳米管簇发射体证明强光场发射是可重复的，如图 3.9 所示。但是，我们发现不同样品超快电子发射第三段 (VB-OFE) 的斜率是不同的 ($24 < K \leq 42$)。我们推测，曲线弯曲的斜率 (K) 与带隙成正比。所以，我们认为斜率 K 的变化可能是因为老化过程后整个碳纳米管簇带隙的不同导致的。

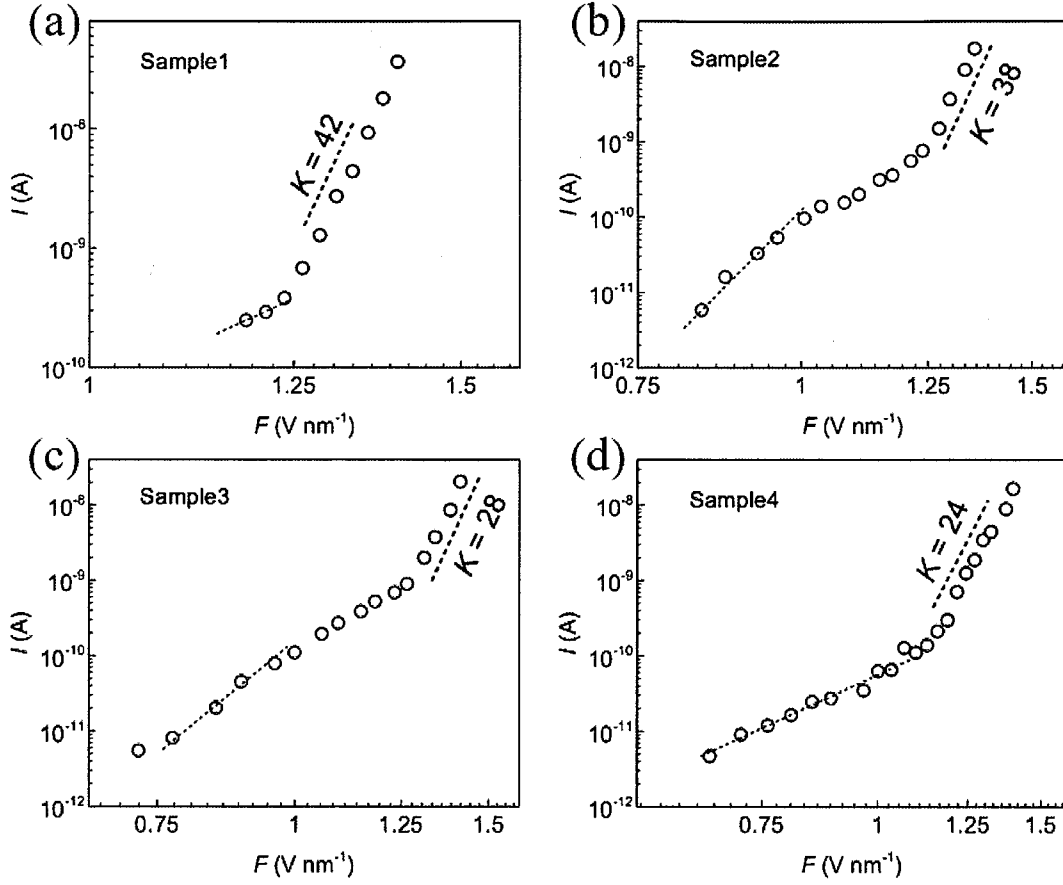


图 3.9 其他不同碳纳米管簇的 I-F 曲线。这四条曲线在高场区均呈向上弯曲，曲线（灰色区域）的斜率（K）从 24 到 42 不等。

Figure 3.9 I-F curves of other four different CNTs cluster emitters. All of four curves show bending up at high field region. The slope (K) of the curves (grey region) varies from 24 to 42.

为了解释这种变化，我们通过使用拓展的两步式模型^[79](Simple man model)来模拟电流密度和电子动能，模型示意图如图 3.10(a)所示。

第一步：电子隧穿，该计算基于瞬时 Fowler-Nordeim(FN)隧穿电流的积分，并且考虑了费米能级附近占据态所有可能的发射。在准静态近似下，t 时刻的发射概率可以写成^[136,137]：

$$P_{\text{em}}(t) = \int P(E, t) dE \quad (3.8)$$

$$P(E, t) = \text{DOS}(E) f(E) T(E, F_{Z=0}(t)) \quad (3.9)$$

其中 $\text{DOS}(E)$ 是模型的能量态密度， $f(E) = \frac{1}{1 + \exp[E/(k_B T)]}$ 是 T 温度下的

费米-狄拉克分布函数, (k_B 是玻尔兹曼常数), $F_{z=0}(t)$ 是尖端振荡的电场力, $T(E, F)$ 是隧穿概率。同时假设费米能量为 0, 得到发射电流等价于公式中 $P_{em}(t)$ 。

根据 Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) 近似计算得到隧穿概率^[75]:

$$T(E, F) = \Theta(F) \exp\left(-\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} \int_0^{z_E} \sqrt{V(z, F) + \Phi - E} dz\right) \quad (3.10)$$

其中, $\Theta(x)$ 是海维赛德阶跃函数 (Heaviside step function), m 是真空中电子质量, $\hbar$ 是约化普朗克常数, $\Phi=4.4\text{eV}$ 是碳纳米管的功函数 (实验中用 UPS 测得碳纳米管的功函数为 4.4eV)。只有当尖端的电场力指向表面外时才能产生电子发射。能量为 E 的隧穿电子的出射位置 z_E 由 $V(z_E, F) + \Phi = E$ 确定。

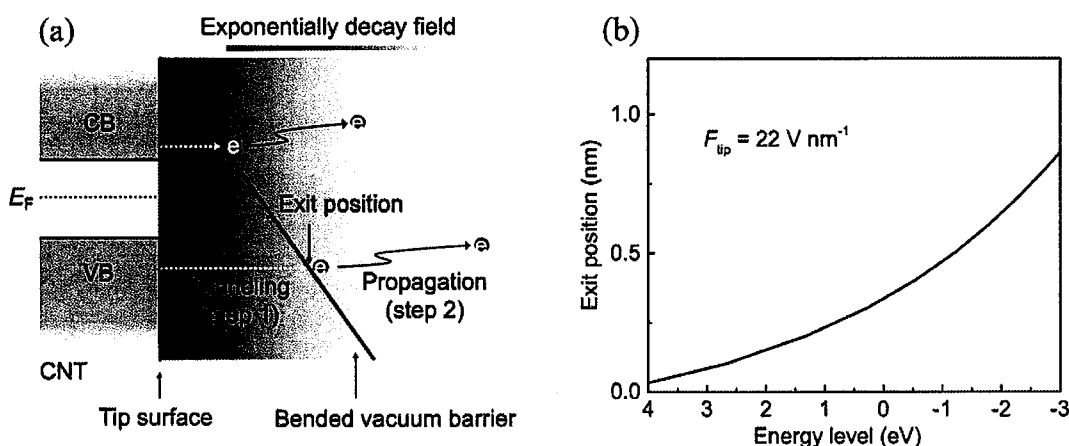


图 3.10 两步模型计算隧穿过程。(a) 两步 Simpleman 模型示意图。蓝色阴影表示场衰减。(b) 计算了在尖端 22 V/nm 光场下, 隧道出口位置 (到尖端表面的距离) 与能级的关系。我们注意到, 高于 -3 eV 能级的隧道出口的典型值小于 1 nm , 与电子波长 (1 eV 时为 1.2 nm) 相当。

Figure 3.10 Simpleman model. (a) Diagram of the employed two-step Simpleman model. Blue shading indicates field decay. (b) Calculated dependency of tunnel exit position (distance to the tip surface) on energy level, at an enhanced optical-field of 22 V nm^{-1} at the tip. It is noticed that the typical values of tunnel exit for energy level higher than -3 eV are smaller than 1 nm , which is comparable to the electron wavelength (1.2 nm at 1 eV).

入射光脉冲的时间依赖关系如下:

$$\varepsilon_{z=0}(t) = \frac{F_{z=0}(t)}{-e\beta} = -\varepsilon_0 \cos(\omega t + \phi) \exp\left(-2 \ln 2 \times t^2 / \tau^2\right) \quad (3.11)$$

其中 ε_0 , ω , ϕ , τ 分别为激光峰值强度, 圆频率, 载波包络相位和入射光场的脉冲持续时间。对于任何时刻 $F_{z=0}(t) > 0$, 我们可以计算出点子的初射位置 z_E 和

任何可能的初始能量 E 对应的隧穿概率。当场发射的势垒可以近似为一个三角形势垒^[137] ($V(z,F)=-Fz$) 时:

$$z_E = \frac{\Phi - E}{F} \quad (3.12)$$

$$T(E, F) = \Theta(F) \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m}}{3\hbar F}(\Phi - E)^{\frac{3}{2}}\right) \quad (3.13)$$

第二步: 电子加速, 发射电子在总电场 $\varepsilon_{\text{tot}}(z, t)$ 作用下的有质动力加速。

光电子于在隧穿出口位置以零速度开始加速(光场强度从尖端呈指数衰减)。越深能级的电子隧穿距离越长, 获得的动能越小。对于 t_B 时刻初始能量为 E 的电子, 其运动方程 $\dot{z}(t) = -e\varepsilon_{\text{tot}}(z, t)/m$ 是通过初始位置 $z(t_B) = z_E$ 和速度 $\dot{z}(t_B) = 0$ 四阶的 Runge-Kutta 方法数值积分得到, 图 3.10 (b) 为典型的出射位置。电子在尖端的重散射认为是反射概率为 1 的完美弹性碰撞。从单个电子的运动轨迹中, 我们得到与电子发射时间 t_B 和载波包络相位 ϕ 相关的最终速度 $v(t_B, \phi)$ 和动能

$$\varepsilon_K(t_B, \phi) = \frac{m}{2} [v(t_B, \phi)]^2$$

目前的模型中, 我们设置了一个能量阈值 ($E_{\text{th}}=1.5\text{eV}$), 使动能小于 E_{th} 的发射电子无法被收集。电流密度 j 由瞬时发射的概率, 最终动能和能量阈值决定:

$$j \propto \int dt_B \int dEP(E, t_B) \Theta[\varepsilon_K(t_B, \phi) - E_{\text{th}}] \Theta[v(t_B, \phi)] \quad (3.14)$$

得到最终的电子能谱 $F(\varepsilon)$:

$$F(\varepsilon) \propto \int dt_B \int dEP(E, t_B) \Theta[\varepsilon_K(t_B, \phi) - E_{\text{th}}] \Theta[v(t_B, \phi)] \frac{\frac{\Gamma}{\pi}}{[\varepsilon - \varepsilon_K(t_B, \phi)]^2 + \Gamma^2} \quad (3.15)$$

其中, Γ 为能量分辨率。

我们通过测试碳纳米管超快发射电流的 I-V 曲线和电子能谱进行验证, 结果如图 3.11 所示。从图 3.11(a) 的 I-V 曲线中可以看出, 偏压从 25V 增加到 90V 时光发射电流会急剧增加。由于电荷相互作用对电子动力学有强烈的影响, 会导致低动能电子的截止和能谱的展宽。如图 3.11(b) 所示是利用飞行时间能谱仪 (time-of-flight spectrometer, TOF) 直接测试电子能谱, 具体测试细节详见第五章, 结果表明低偏压下部分最低动能的发射电子无法被收集而截止, 但能谱的展宽并不是很明显。目前, 我们推测可能是由于电子动能主要在接近尖端表面 (几纳米)

的局域区域以及非常短的时间（几飞秒）内就截止了，在这种时空极限内，由于相互作用时间短，电子动能的展宽相当小；而当电子运动一段距离后，由于电子之间经过相对较长时间的相互作用，导致能谱的展宽变大。

通过电子动能谱可以估算能量阈值 E_{th} ：在电子能谱中，动能低于 E_{th} 的电子数量应该被大大抑制。如图 3.11(b)所示，低能端的截止能量大概在 1.5eV，表明 $E_{th} \approx 1.5\text{eV}$ 。

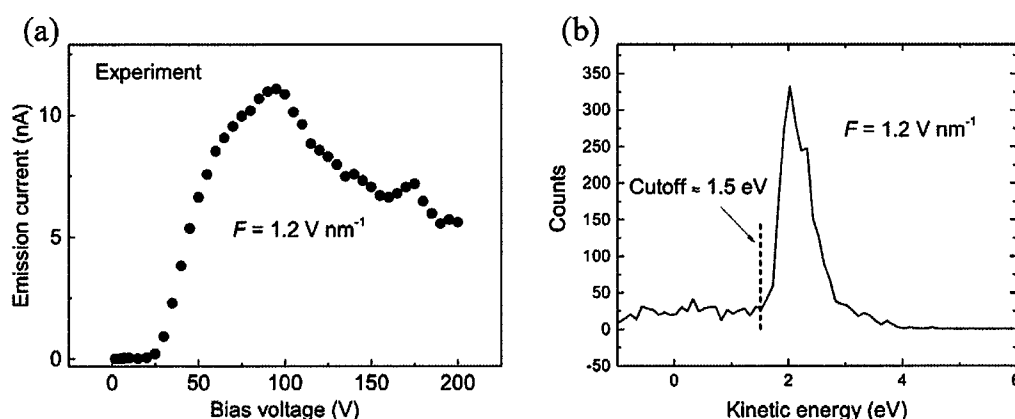


图 3.11 碳纳米管发射电流的 I-V 曲线与光电子能谱。(a) 在 $F=1.2\text{V/nm}$ 激发光强下，超快发射电流与偏压的依赖关系；(b) 在 $F=1.2\text{V/nm}$ 激发光强下，实验测到的碳纳米管的超快电子能谱。

Figure 3.11 I-V curve and photoelectron spectrum of carbon nanotubes. (a) dependency of photoemission current on bias voltage at fixed laser field ($F=1.2\text{V/nm}$). (b) experimentally measured electron energy spectrum at incidence fields $F=1.2\text{V/nm}$.

基于上述模型，碳纳米管的超快电子发射可以分为三个阶段（图 3.12(a)为不同能级的光场场强依赖电子数目的等高线图，其中黄实线为 I-F 曲线）：（1）低驱动光场条件下，随着场强增加，从导带中越来越深能级发射的电子被收集，这导致 I-F 曲线具有较高的斜率。（2）中等驱动光场条件下，因为带隙中没有电子态，曲线斜率下降。（3）高驱动光场条件下，价带电子获得足够的动能（ $>1.5\text{eV}$ ）开始发射，因此可以被收集到，导致斜率再次急剧增加。显然，I-F 曲线的上翘弯曲发生在过渡到价带电子发射状态阶段，这与上述推测一致。

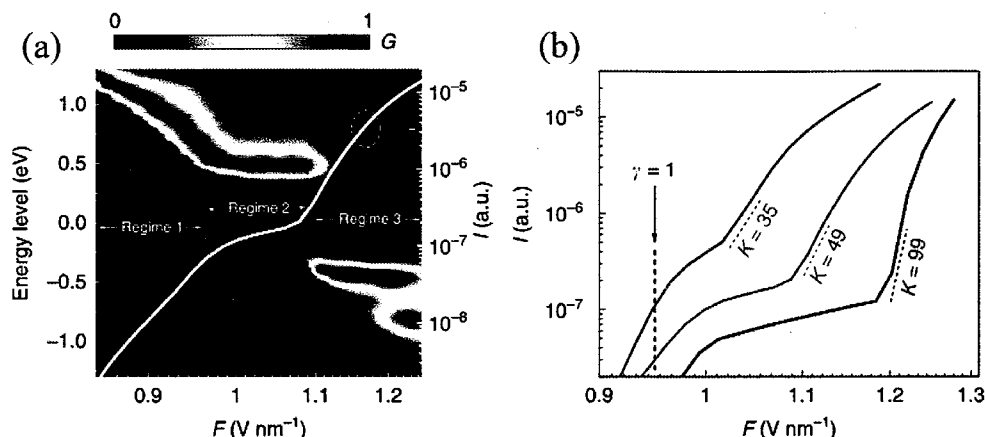


图 3.12 Simpleman 模型计算。(a) 通过 SMM 计算从带隙约为 1.0eV 的碳纳米管的不同能级发射电子数和场强 F 的依赖关系，黄线为对应的 I-F 曲线。在 $F=1.1 \text{ V nm}^{-1}$ 时，I-F 曲线向上弯曲，电子发射从导带发射 (CB-OFE) 向价带 (VB-OFE) 发射过渡。(b) 具有不同带隙的三个 CNT 模型的 I-F 曲线：左 (青色) 0.5 eV，中 (灰色) 1.0 eV 和右 (紫色) 1.5 eV。带隙越大，非线性度越大。

Figure 3.12 Illustration of bandgap dependency by Simpleman model calculation. (a) Contour plot of the F -dependent number (G , normalized at each F point) of emitted electrons from different energy levels, for a CNT model with a bandgap of $\sim 1.0 \text{ eV}$. I-F curve (solid yellow line) is plotted. Transition points between different regimes are marked by red points. A transition point at $F 1.1 \text{ V nm}^{-1}$ is noted, before which the electrons mainly emit from CB states (above zero energy level), after which the electrons mainly emit from VB states (below zero energy level). At the same point, an upward bending of the I F curve occurs. (b) I-F curves of three CNT models with different bandgaps: left (cyan) 0.5 eV, middle (gray) 1.0 eV, and right (purple) 1.5 eV. Higher bandgap is associated with greater nonlinearity. Note that the FN model-based simulation is only valid when $\gamma < 1$, which is the OFE regime. Here, we plot a longer F range to clearly show the transition from CB-OFE to VB-OFE. The multiphoton photoemission is not considered in low driving field limit ($\gamma > 1$) in the present calculations

此外，我们还计算了不同带隙 (0.5,1.0,1.5eV) 碳纳米管模型的 I-F 曲线，如图 3.12 (b) 所示。正如我们所推测的，I-F 曲线 VB-OFE 阶段的斜率随带隙的增加而增加，而电流 I 会降低。虽然电流可以通过增加场强来补偿，但它仍然受限于碳纳米管有限的机械强度。因此，为了发展基于碳纳米管的超快电子源，必须将其光发射的非线性度与光发射电流进行平衡。

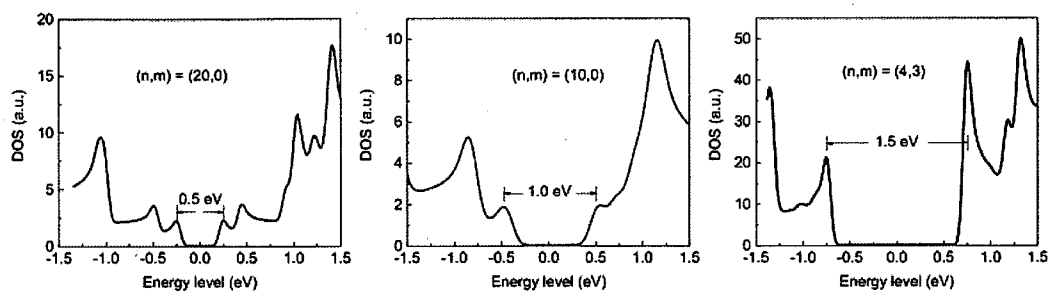


图 3.13 三种不同带隙 (0.5 eV, 1.0 eV, 1.5 eV) 的碳纳米管模型的 DOS

Figure 3.13 DOS of three CNT models with different bandgaps (0.5 eV, 1.0 eV, 1.5 eV)

3.5 本章小结

当金属针尖进入光场发射机制后,随着光场增强,材料表面势垒开始随光场做周期性变化,低阶的多光子通道发射被抑制,导致金属针尖光场发射的非线性度降低。这种低非线性度会导致光学相位调制灵敏度低,降低阿秒调控与测量的精度。本章主要是利用一维半导体碳纳米管离散能带结构的特性,首次实现了40阶极端非线性光场发射和灵敏的光学相位调制效应,碳纳米管超快发射电流的调制深度近乎达到100%,调制电流达到2nA。同时通过TDDFT计算结果表明碳纳米管的极端非线性光发射是光场驱动电子从半导体性碳纳米管价带直接隧穿发射造成的。此外,我们通过计算也发现通过设计碳纳米管的能带结构可以有效地调制这种非线性度,如控制碳纳米管的手性、直径以及掺杂等方式。

第4章 碳纳米管共振隧穿增强的超快电子发射

4.1 研究背景

量子隧穿是指电子等微观粒子在没有获得足够超过势垒能量的情况下依然能够穿过势垒的量子效应，其隧穿概率与势垒形状有关。不同于一般的单势垒隧穿，共振隧穿（Resonant Tunneling, RT）是基于势垒-势阱-势垒这种双势垒量子阱结构而产生的隧穿行为。其隧穿概率不仅与势垒高度和宽度有关，还与势阱中能级有关。1969年，Tsu和Esaki首先提出共振隧穿与共振隧穿器件的概念，并从理论上预测在半导体异质结构中会产生共振隧穿现象。之后IBM在分子束外延生长的GaAs/AlGaAs双势垒结构中首次观察到电子的共振隧穿现象（即负微分电阻现象）。

对于典型的双势垒量子阱结构，电子发生共振隧穿的原理图如图4.1所示。由于势阱中的能量量子化，产生分立能级 E_0 。发射体中能量为 E （处于 E_f 与 E_c 之间）的电子需要与势阱中的能级 E_0 对准才能隧穿到势阱中。当外电场为0时，势阱中的 E_0 能级在发射体的 E_f 之上，电子无法隧穿到 E_0 ，如图4.1(a)所示。随着外电场增大，势垒开始向下弯曲，势阱中的能级 E_0 也开始下降。当外电场达到一定程度时，势阱中的能级 E_0 与发射体中的 E_f 对准，开始发生共振隧穿。随着外电场继续增大，当势阱中的能级 E_0 与 E_f 和 E_c 之间某个电子态密度最大的能级对准，隧穿概率达到峰值，如图4.1(b)所示。之后随外电场增加，隧穿概率开始一下降， E_0 下降到 E_c 时，共振隧穿的条件不再满足，隧穿概率降至谷底，如图4.1(c)所示。

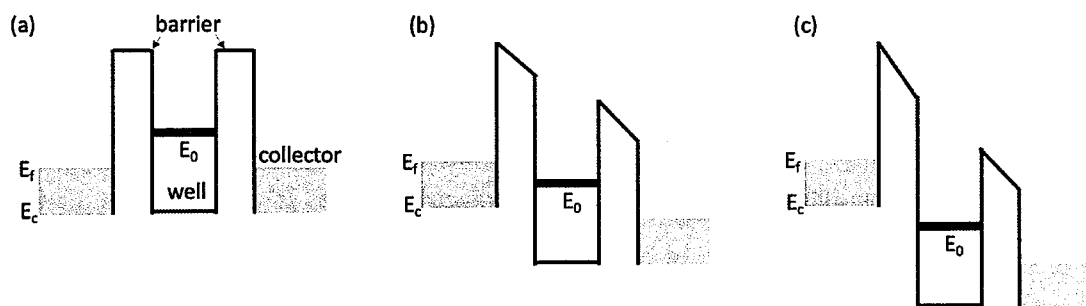


图 4.1 共振隧穿能带示意图

Figure 4.1 Band diagram of resonant tunneling

2020 年, Victor I. Kleshch 等人^[138]将碳纳米线组装到金刚石纳米针尖上, 构筑了一种具有双势垒结构的碳纳米线异质结场发射尖端, 通过实验和理论模拟观察到碳纳米线中费米能级的库伦振荡和阶梯状的 I-V 特性曲线, 证明了单电子充电效应。之后, 他们分别将纳米线、量子点、小尺寸纳米线组装到金刚石针尖上, 通过对三种异质结构的场发射性能研究, 发现由于量子限域效应的共同作用, 使得势阱中产生分立电子态, 而相应能级由于库伦阻塞效应造成库伦振荡, 出现阶梯状的 I-V 特性曲线^[139]。

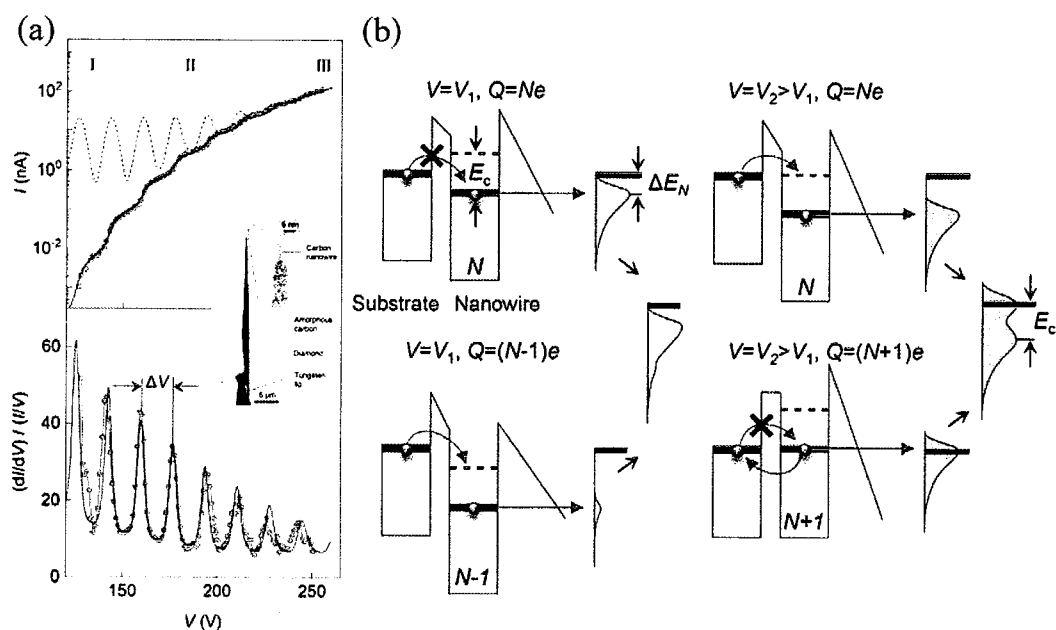


图 4.2 库伦阻塞效应控制的碳单电子源。(a) 实验 (灰色点) 和模拟 (红色实线) 得到的阶梯状 I-V 特性曲线 (上图), 以及相应的归一化差分电导率 $(dI/dV)/(I/V)$ (下图) 的振荡, 周期为 ΔV 。插图为一个由碳纳米管和由无定型碳层覆盖的金刚石针尖组合的异质结构的碳纳米线场发射针尖。(b) 双势垒系统的能量图^[138]。

Figure 4.2 Carbon single-electron point source controlled by Coulomb blockade. (a) Experimental and simulated staircase-like current-voltage characteristics, $I(V)$, in semilogarithmic (upper panel) coordinates, and the corresponding oscillations of the normalized differential conductivity (lower panel), $(dI/dV)/(I/V)$, with a period of ΔV . The inset shows a field emitter consisting of a carbon nanowire attached to a diamond needle-like crystal covered by an a-C layer. (b) Energy diagrams of the double-barrier system^[138].

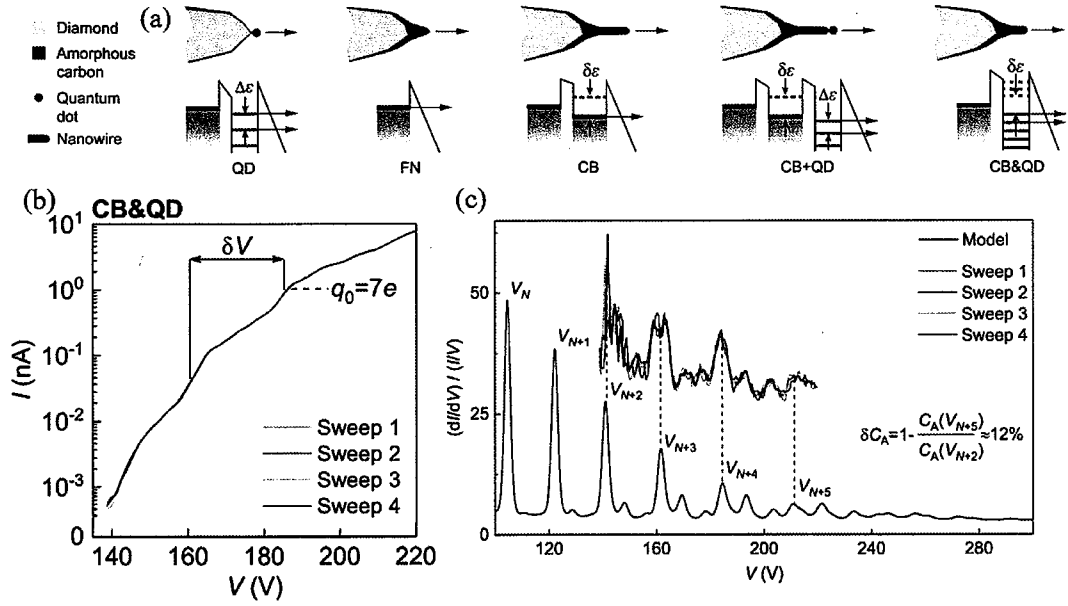


图 4.3 异质结构纳米针尖场发射中的库仑阻塞效应和量子限域效应。(a) 不同异质结构的场发射能带结构示意图。(b) 小尺寸纳米线的实验 I-V 特性曲线。(c) 归一化差分电导的模拟^[139]。

Figure 4.3 Coulomb blockade and quantum confinement in field electron emission from heterostructured nanotips. (a) Schematic illustration of the emitter and corresponding energy diagrams at different stages of the FE-induced structure modification. (b) Experimental I(V) characteristics a small nanowire. (c) Simulation of normalized differential conductance^[139].

2021 年, Anthoy Ayari 等人^[140]在钨针尖上原位构筑量子点, 形成双势垒能级结构; 而量子点由于通过隧道势垒与尖端电子弱耦合, 产生离散能级, 在短飞秒激光的激发下实现多光子辅助的共振隧穿电子发射 (如图 4.4 所示)。同时, 他们通过对比有无量子点针尖发射的电子能谱的不同, 证明在存在量子点的情况时电子是通过量子点发射。这种利用量子点与金属尖端之间的弱耦合, 增强量子效应, 提供了一种电子操控的新方法, 也为研究具有离散能级结构的量子点等纳米材料提供了一种新的方法。

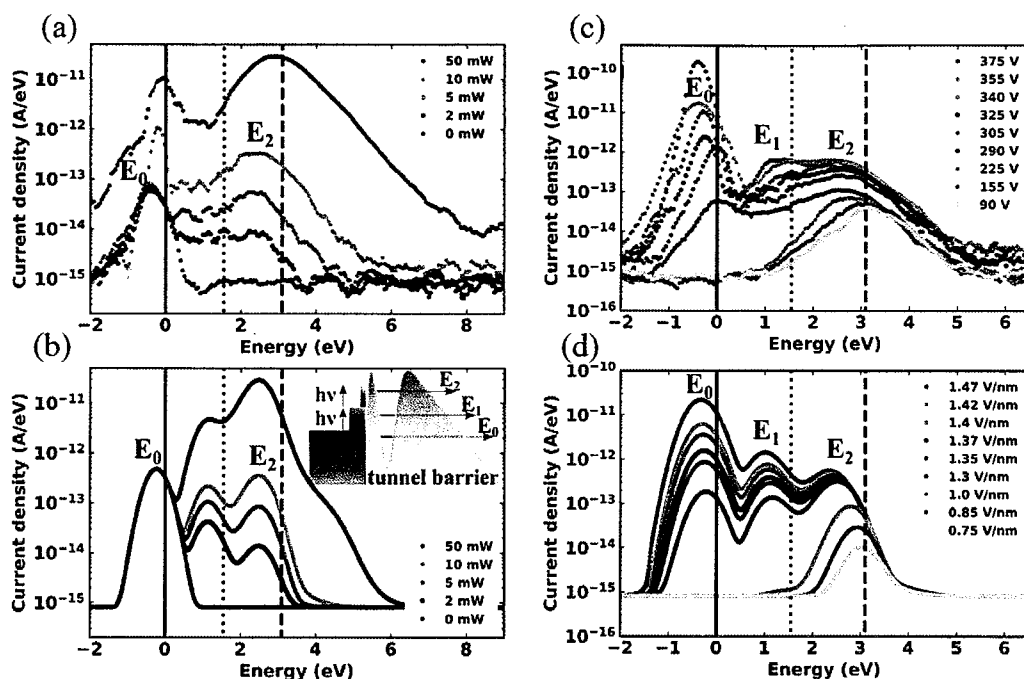


图 4.4 飞秒激光诱导针尖量子点的共振隧穿。(a) 实验测得不同激光强度下量子点发射电子的能谱，偏压恒定为 290V。(b) 模拟得到不同激光功率下量子点发射电子的能谱。插图：量子点多光子辅助共振隧穿的能带示意图。(c) 实验测得激光功率为 10 mW 时，不同电压下量子点发射电子的能谱。(d) 模拟得到不同电场下量子点发射电子的能谱^[140]。

Figure 4.4 Femtosecond laser induced resonant tunneling in an individual quantum dot attached to a nanotip. (a) Experimental energy spectrum of the emitted electrons from a quantum dot for different femtosecond laser intensities and a fixed applied voltage of 290 V. (b) Simulated energy spectrum of the emitted electrons from a quantum dot for different femtosecond laser powers. Inset: energy band diagram of the tunneling barrier for field emission with a quantum dot. (c) Experimental energy spectrum of the emitted electrons from a quantum dot for different voltages at a fixed laser power of 10 mW. (d) Simulated energy spectrum of the emitted electrons from a quantum dot for different fields^[140].

研究发现，共振隧穿发射是低维纳米材料所特有的发射行为。在众多低维电子发射材料中，碳纳米管具有优异的机械强度、独特的电子结构等性能而受到青睐。碳纳米管管体是由石墨烯层卷曲而成的中空管状结构，电子被限制在石墨烯层内，存在量子限域效应，其独特的原子结构产生了一维且分立的能带能级，态密度上存在一系列范霍夫奇点，奇点处的一个峰代表一个量子化的子带。研究表明，碳纳米管的发射主要来自于发射尖端的局域电子态（包括管帽、缺陷、悬挂键等）。我们课题组与中科院物理所计算孟胜老师合作，计算（6,6）碳纳米管的局域电势分布（如图 4.5(b)所示），可以看出管帽尖端局域电子态处存在势阱，在

尖端处形成双势垒结构。而由于量子限域效应，管帽处的局域电子态形成均匀间隔的离散能级，能级间隔为 ΔE 。这就在外场作用下，当势阱中的离散能级与管体中的范霍夫奇点对准，形成共振隧穿发射如图 4.5(a)所示。在共振隧穿模式下，碳纳米管发射的电子被极大地限制在单一能级，这一方面能增强电子的隧穿概率，另一方面可以保证电子束的单色性。同时碳纳米管一维的电子结构将电子传输路径限制在轴向上，因此可以极大的抑制电子的发散角度，获得高空间相干的电子束。

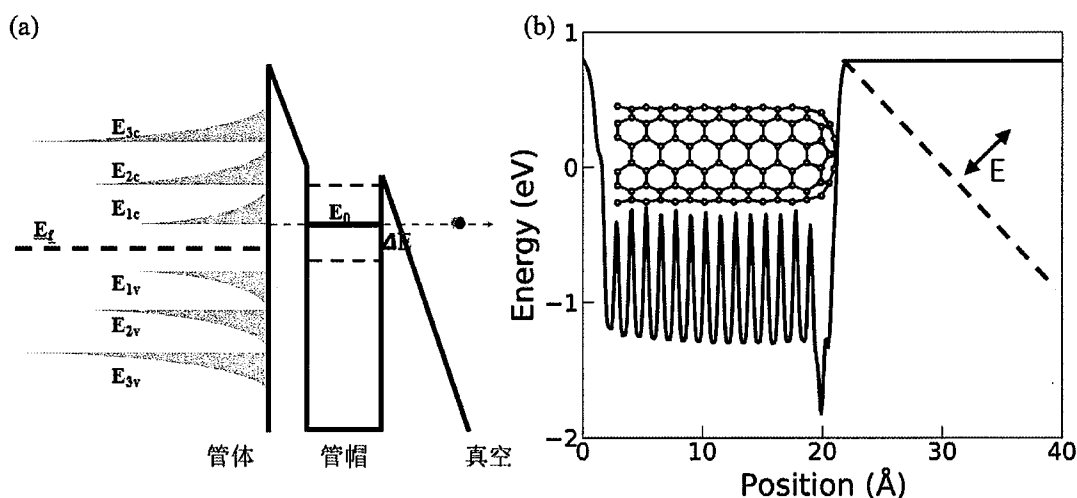


图 4.5 碳纳米管共振隧穿示意图

Figure 4.5 Diagram of resonant tunneling of carbon nanotubes

4.2 碳纳米管超快电子发射的温度依赖特性

4.2.1 实验设计

在前期我们课题组已经对碳纳米管的超快电子发射性能进行了初步研究，利用 410nm 的飞秒激光首次实现了碳纳米管的光场电子发射，同时发射电子的能量散度低至 0.25eV。而由于碳纳米管电子结构复杂多变，不同的手性结构、开口闭口等都对碳纳米管的光场发射性能有着巨大的影响。为了进一步探索碳纳米管超快电子发射的机制，建立和完善碳纳米管超快电子发射的理论模型和物理图像，我们在课题组前期研究的基础上继续与北京大学刘开辉老师组合作，设计了图 4.6 所示的实验装置，通过调控激光波长以及温度，研究其碳纳米管超快发射电流的影响。

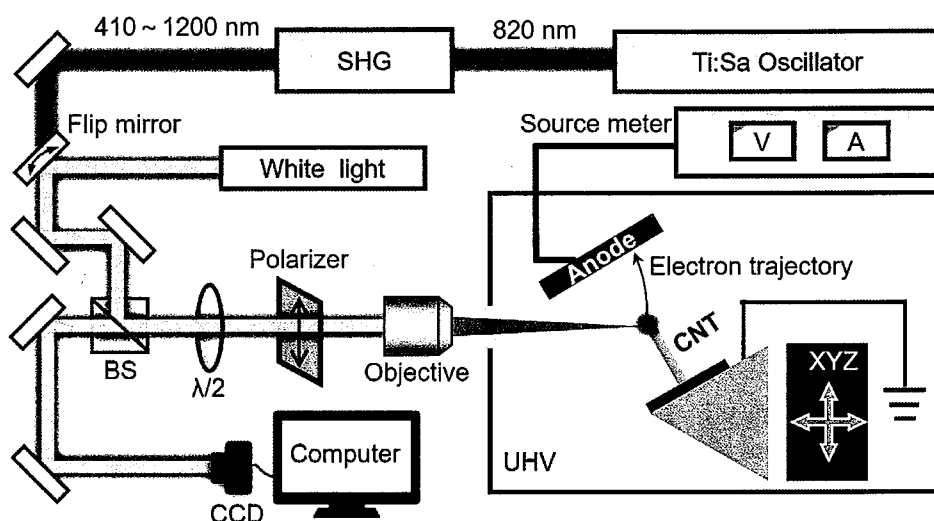


图 4.6 碳纳米管超快发射电流温度依赖特性测试装置示意图 Figure 4.6 Equipment diagram for the temperature-dependent of ultrafast photoemission current of carbon nanotubes

如图 4.6 所示，本实验主要测试碳纳米管超快发射电流温度依赖特性。其中激发光源为一个 Ti:Sapphire 超快激光器 (Spectra-Physics, Mai Tai-Series, SHG)，产生脉冲激光的中心波长为 820nm，重复频率为 80MHz，脉冲宽度为 100fs。820nm 激光通过倍频可获得 410nm 激光。激光在通过分束镜、半波片以及偏振片后，由 50×物镜聚焦到碳纳米管簇的尖端。用连续可调衰减片和标准的 Si 光电二极管功率传感器 (Thorlabs S130C) 调节并测量激光功率。采用白光和电荷耦合器件 (CCD) 观察样品位置和激光光斑形状。通过调节半波片和偏振片来控制激光的偏振角。为了确保碳纳米管聚焦在光斑中心，我们通过显微镜观察，将碳纳米管尖端移动到光斑中心。激光通过透镜聚焦到碳纳米管尖端，光斑直径约为 2.5μm，激光与硅基底的夹角约为 60°。然后通过三维纳米位移台 (10nm 分辨率) 移动样品直到源表 (Keithley6430) 测量的发射电流最大，说明碳纳米管尖端正好处在聚焦的光斑中心。尽管一簇包含了很多碳纳米管，但是在生长过程中，一些单个的碳纳米管从尖端长出，形成一个单根的纳米尖端，我们认为这是主要的发射位点，具有极高的场增强效应。整个测试处在一个高真空腔室 (10^{-7} Torr) 中，样品温度通过液氮冷却，可从常温降到最低 10K (碳管温度约为 13.6K)，阳极和阴极样品用厚的云母片隔离，确保绝缘。阳极材料为平整的铜片，碳纳米管与铜片的间距约为 1mm。用源表 (Keithley6430) 在阳极加 50V 的收集偏压，同

时测量发射电流，每个电流数据都是 100 次重复测量的算术平均值。

4.2.2 数据采集与分析

在实验过程中，我们用 1.4V/nm 的强激光场辐照碳纳米管的尖端一段时间（一般至少为半小时），用于老化碳纳米管，烧蚀掉尖端的金属性碳纳米管，留下半导体性碳纳米管。之后我们分别用 820nm 激光与 410nm 激光测试了碳纳米管在不同温度下的超快发射电流 I 随激光功率 P 的变化关系，测试结果如图 4.7(a),(b)所示。从两个图中都可以看出，随温度降低，原本常温下半导体性碳管的 I-F 曲线中出现的三段线性行为变成两段线性行为，其中第二段区域的导带电子光场发射（CB-OFE）逐渐消失，这是由于随温度降低，原本处在导带的电子回到费米能级附近，导致导带电子发射逐渐消失，使得 I-P 曲线直接从多光子发射机制向价带电子发射过渡。

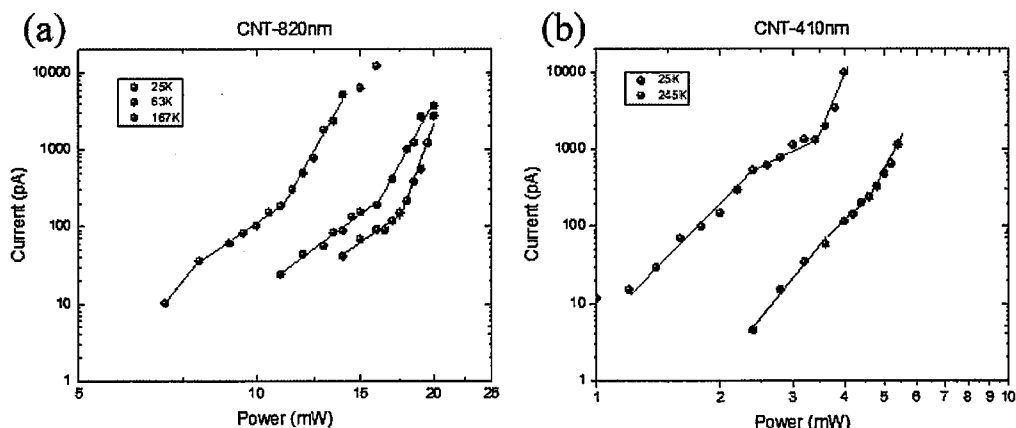


图 4.7 不同温度下，碳纳米管在发射电流随激光功率的变化关系。(a) 820nm 激发光下，碳纳米管在不同温度下的 I-P 曲线。(b) 410nm 激发光下，碳纳米管在不同温度下的 I-P 曲线。

Figure 4.7 Power dependence of emission current of carbon nanotubes at different temperatures. (a) I-P curves of carbon nanotubes at different temperatures driven by 100-fs laser pulses with a central wavelength of 820 nm . (b) The I-P curves of carbon nanotubes at different temperatures driven by 100-fs laser pulses with a central wavelength of 410 nm .

在观察到低温条件下碳纳米管超快电子发射的 I-P 曲线中第二段（导带电子隧穿发射）逐渐消失后，我们在 13.6K 温度下测试了碳纳米管超快发射电流的 I-V 特性。而在碳纳米管超快发射电流的 I-V 曲线中，我们观察到了负微分电阻现象（如图 4.8 所示）。基于碳纳米管尖端存在的天然的双势垒结构，我们认为这是

随偏压变化碳纳米管尖端局域电子态的能级发生移动，当尖端局域电子态的能级与管体的费米能级拉平时会产生共振隧穿；随着偏压继续增大，共振能级越过所对应的范霍夫奇点，发射减弱，产生负微分电阻效应。

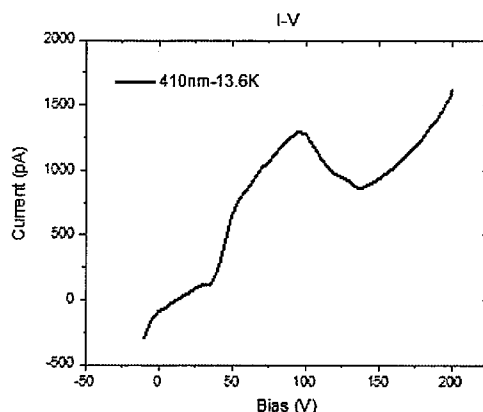


图 4.8 碳管超快发射电流的负阻效应。低温条件下，410nm 飞秒激光激发碳纳米管的超快发射电流的 I-V 特性曲线，发现了负微分电阻现象。

Figure 4.8 The negative differential resistance phenomenon. The I-V characteristic curve of the ultrafast photoemission current of carbon nanotubes excited by 410nm femtosecond laser at low temperature, and the negative differential resistance phenomenon is found.

为了深入理解碳纳米管的超快电子发射的机制，我们与中科院物理所孟胜老师合作，计算了不同外加电场条件下，碳纳米管不同位置的局域电子态密度，计算结果如图 4.9 所示。对于管体位置（如 body1、body2、body3），其局域电子态密度均不随外加电场的变化而变化。而对于管帽位置，碳纳米管尖端由于是管体和管帽的结合，天然具有双势垒结构，因此出现了图 4.9 中管帽（势阱）处的局域电子态密度在外电场的作用下发生了明显的移动，表明在碳纳米管尖端的双势垒结构中确实发生了共振隧穿，使得 I-V 曲线中出现负微分电阻现象。同时，从计算结果可以看到由于管帽电子态随偏压发生移动的能级位于费米能级之上，则管帽中的共振能级对应的管体的范霍夫奇点位于费米能级之上，表明产生共振隧穿发射的电子来源于导带。

基于前期我们对于碳纳米管常温下价带电子发射的研究以及图 4.6(a), (b)所示随温度降低，I-P 曲线中的第二段导带电子发射逐渐消失，我们初步建立了一个共振隧穿增强的碳纳米管超快电子发射的物理模型，原理如图 4.10 所示。在低温条件下，碳纳米管的超快电子发射可以为三段：（1）如图 4.10(a)所示，当光

强较弱时,碳纳米管的多光子发射机制占主导,电子吸收多个光子的能量获得足够越过势垒的能量而发射。(2)如图4.10(b)所示,随着光强增强,势垒下弯曲,碳纳米管导带中的电子开始隧穿发射,开始过渡到光场发射机制阶段。而势阱(管帽)中的分立能级在光场和偏压的作用下向下移动,当分立能级与管体中的范霍夫奇点对准时,产生共振隧穿,电子的激发效率增大;而随着偏压继续增大,分立能级偏离范霍夫奇点所对应的位置,共振隧穿效应消失,电子的激发效率降低,产生图4.10(c)所示的负微分电阻现象。(3)随着光强继续增强,出现光子辅助的共振隧穿发射,价带中范霍夫奇点处的电子吸收特定能量的光子从而跃迁到与导带中与之对应的高能级;然后通过外加静电场,势阱中的共振能级与跃迁能级对准,进而形成光子辅助的共振隧穿发射。由于价带中有大量的电子,所以当价带电子开始参与发射后,发射电子数急剧增加,I-P曲线的第三段开始上翘。

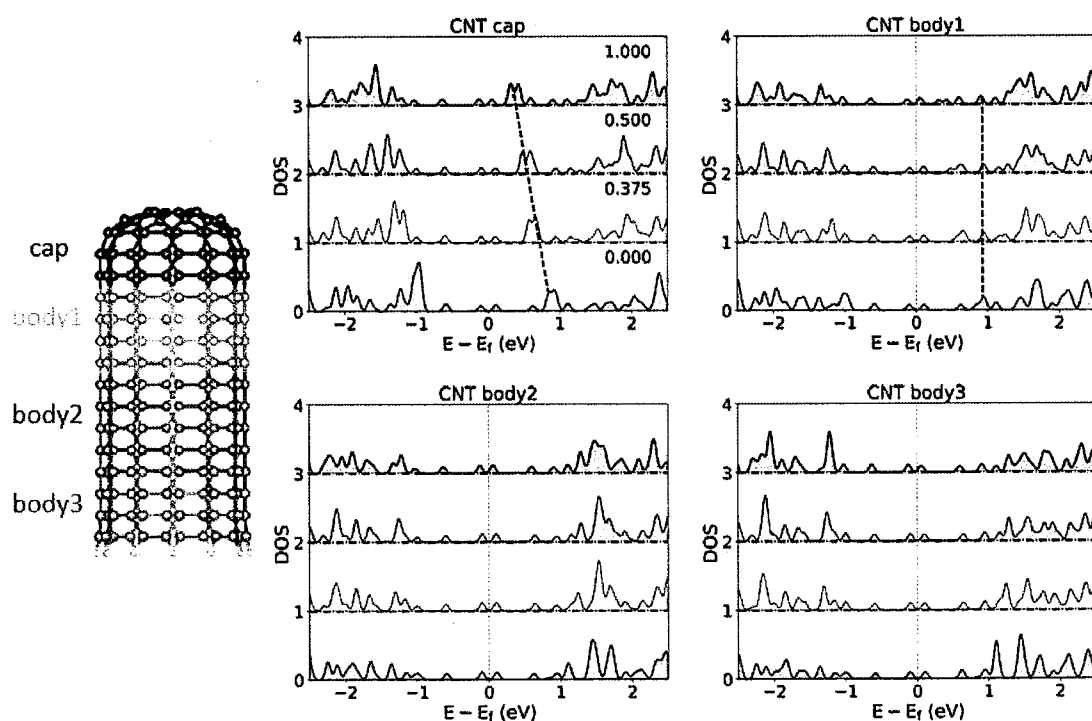


图 4.9 碳纳米管不同位置的局域电子态随外加电场的变化关系。

Figure 4.9 The relationship between the local electronic states of carbon nanotubes and the applied electric field with different position.

在常温条件下,由于碳纳米管尖端局域电子态以及管体离散能级的展宽导致共振隧穿效应的减弱;同时常温下存在的声子辅助的直接隧穿发射,这使得常温条件下我们能观测到碳纳米管超快电子发射的三段式过程(详见第三

章), 但无法观察到 I-V 曲线中的负微分电阻现象。随着温度降低, 碳纳米管尖端局域电子态与管体的离散能级的能级展宽减小, 同时声子辅助的直接隧穿发射被抑制, 使得我们能够观测到负微分电阻现象。但随着温度降低, 碳纳米管的导带电子数量减少, 直至近乎消失, 所以 I-P 曲线中第二段导带电子的共振隧穿发射逐渐减弱甚至消失, 从而出现碳纳米管在 25K 温度下的超快电子发射从多光子发射机制过渡到多光子辅助的共振隧穿发射机制。

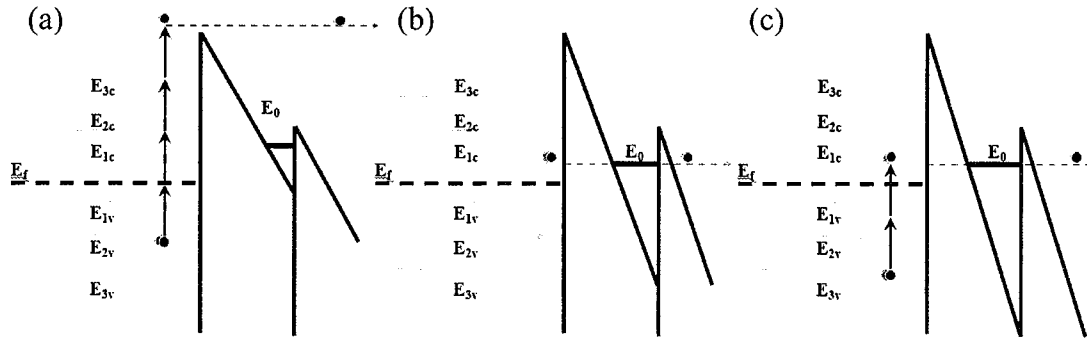


图 4.10 基于碳纳米管的共振隧穿电子发射示意图

Figure 4.10 Schematic diagram of resonance tunneling electron emission based on carbon nanotubes

在发现碳纳米管超快电子发射的这种光子辅助的共振隧穿发射机制后, 我们继续研究碳纳米管超快发射电流 I-V 特性曲线随温度变化的行为, 以确认在碳纳米管的这种双势垒结构是否存在库伦阻塞效应。如图 4.11(a)是我们用 410nm 飞秒光激发的不同温度下碳纳米管超快发射电流的 I-V 曲线; 而图 4.11(b)则是在 50V 收集偏压下, 不同激光功率辐照下, 碳纳米管超快发射电流随温度的变化曲线。从图 4.11(a)中可以看出, 在较低温度下, 在 0-200V 的偏压范围内的 I-V 曲线中只观察到一个峰; 而在较高温度下, 可以看到两个峰。同时随着温度升高, 两个峰之间的间距不断减小, 这说明库伦岛的电容随温度升高而增大, 与碳纳米管管体和管帽之间存在的半导体电容一致, 可以证明碳纳米管的超快电子发射存在库伦阻塞效应。

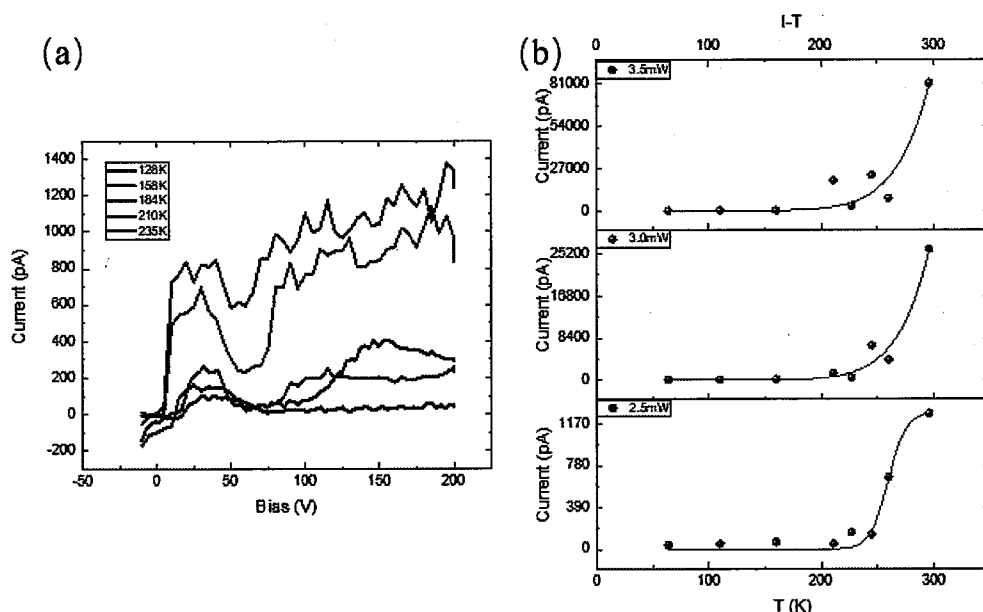


图 4.11 碳纳米管的共振隧穿电子发射。(a) 不同温度下碳纳米管超快发射电流的 I-V 曲线, 激光波长为 410nm; (b) 在 50V 收集偏压下, 不同激光功率辐照下, 碳纳米管超快发射电流随温度的变化曲线, 激光波长为 410nm。

Figure 4.11 Resonance tunneling electron emission based on carbon nanotubes. (a) I-V curves of carbon nanotubes at different temperatures driven by 100-fs laser pulses with a central wavelength of 410 nm. (b) Ultrafast emission current of carbon nanotubes as a function of temperature under different laser power with 50V collection bias.

4.3 金纳米针尖超快电子发射的温度依赖特性

同时, 为了验证碳纳米管的共振隧穿发射是由于其独特的电子结构引起的, 我们测试了金纳米针尖在不同温度条件下的超快电子发射性能。金纳米针尖由于具有连续的电子结构以及单一的真空隧穿势垒, 理论上金针尖的超快电子发射行为中不存在共振隧穿以及库伦阻塞效应。

首先, 我们采用第 2.2.1 节中所述的电化学腐蚀法腐蚀金纳米针尖, 具体的腐蚀过程不再赘述, 腐蚀完成后针尖的形貌如图 4.12 所示, 金丝直径为 500 μm , 腐蚀后尖端的曲率半径约为 30nm, 相较钨针尖表面不是很光滑。金纳米针尖的超快电子发射测试装置与碳纳米管温度依赖特性测试装置相同, 只需要跟换一个定制的专门测试针尖样品的样品台。装好金针尖后放入低温真空腔室中, 激光波长为 820nm, 脉宽 100fs, 激光的垂直针尖聚焦到金针尖, 激光的偏振方向与针尖平行, 通过 CCD 成像将光斑聚焦在尖端位置。

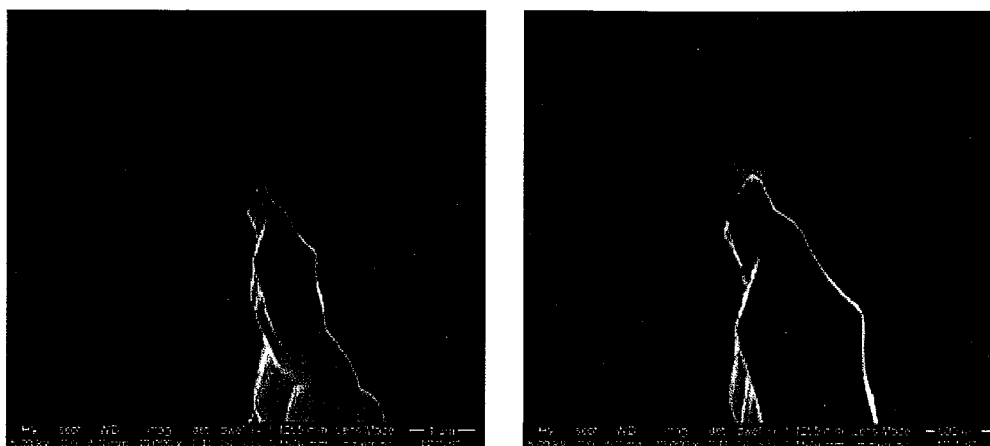


图 4.12 电化学腐蚀制备的金纳米针尖的 SEM 形貌

Figure 4.12 SEM image of gold nanotip prepared by electrochemical etching

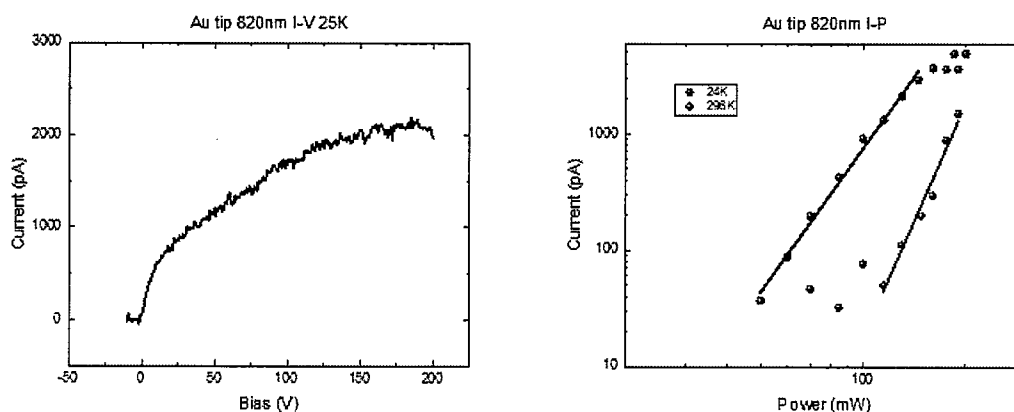


图 4.13 低温下 Au 纳米针尖的超快电子发射。(a) 低温条件下 Au 纳米针尖的超快发射电流的 I-V 特性。(b) 常温和低温 (25K) 条件下金纳米针尖的超快发射电流随光强的变化的曲线。

Figure 4.13 Ultrafast photoemission from Au nanotip at low temperature. (a) I-V characteristics of ultrafast photoemission current of Au nanotip at low temperature(25K). (b) Intensity dependence of ultrafast photoemission current of gold nanotip at room temperature and low temperature (25K).

如图 4.13 所示，我们测试了低温条件下 Au 纳米针尖的超快发射电流的 I-V 特性以及常温和低温 (25K) 条件下金纳米针尖的超快发射电流随光强的变化的曲线。正如我们所推测的，在低温条件下测到金纳米针尖的 I-V 曲线 (图 4.13(a)) 中并没有观察到负微分电阻现象，表明金纳米针尖由于连续的电子分布以及单势垒结构，所以其超快电子发射过程中不存在共振隧穿机制。同时，从图 4.12(b) 中金纳米针

尖的超快发射电流随温度降低反而增大，这与碳纳米管的现象刚好相反（图4.11(b)）。我们推测这是由于温度降低，金内部离子振动减弱，对金内部自由电子的散射几率降低，电子的平均自由程增大，导致低温条件下金针尖内的电子更容易实现超快电子发射。

4.4 本章小结

共振隧穿能有效提高电子的激发效率，同时单一能级的发射可以提高电子束的单色性。碳纳米管由于管帽处存在势阱，使其尖端与真空势垒形成双势垒结构，利用共振隧穿增强可以有效提高碳纳米管超快电子发射的单色性和激发效率。本章主要研究了碳纳米管超快电子发射机制的共振隧穿发射机制。通过碳纳米管超快发射电流的变温测试，发现了低温条件下碳纳米管超快电子发射 I-V 特性曲线中的负微分电阻现象，通过理论计算碳纳米管不同位置的局域电子态随外加电场的变化，阐明了碳纳米管共振隧穿增强的超快电子发射机制；同时通过与金纳米针尖超快发射电流的温度依赖特性进行对比，初步建立了低温下碳纳米管共振隧穿增强的超快电子发射的物理模型。借助碳纳米管的共振隧穿电子发射，有助于提高发射电子束的相干性并提高激发效率，有望实现基于碳纳米管的超快电子源。

第5章 碳纳米管超快发射电子束的相干性

5.1 研究背景

电子显微镜是我们直接观察并研究微观世界的重要手段之一。然后，由于传统的电子显微镜是基于连续的电子源，使其虽然能够实现原子级的空间分辨，但无法从原子层面直接观察基本的超快动力学过程，如电荷振荡，化学键断裂，电荷转移，电子运动等。近年来发展起来的超快电子显微镜有望实现从时空维度上精确表征这些超快动力学过程。佐治亚理工大学的 Ahmed Zewail 教授因使用飞秒光谱学研究化学反应中的超快过程而获得诺贝尔化学奖^[141]。此后，德国哥廷根大学 Clause Ropers 课题组，慕尼黑大学的 Peter Baum 课题组，法国图卢兹大学，以及中科院物理所李建奇课题组等研究单位都构建了性能优良的超快电子显微镜^[141-149]。

这种超快电子显微镜是将泵浦-探测 (pump-probe) 技术与电子显微镜相结合。其中第一个激光脉冲辐照在样品上，用于激发样品动力学；同时第二个激光脉冲辐照电子源，产生与驱动光脉冲的持续时间相同的电子脉冲，产生的电子脉冲打到被第一个激光脉冲激发的样品上，并探测样品上一定时间内样品上的动力学。通过调节两个激光脉冲之间的不同延迟，可以得到激发样品动力学的动态过程。

Clause Ropers 等人^[150]已经利用超快透射电镜中的超快低能电子衍射研究聚合物/石墨烯双层体系被激发到非平衡态下的结构驰豫，如图 5.1(a)所示。2020 年，他们用双脉冲将准一维的固态表面系统从绝缘态激发到亚稳金属态，同时通过超快低能电子衍射监控相应的金属-绝缘体结构相转变，如图 5.1(b)所示^[151]。

然而受于电子源性能的限制，目前超快电子显微镜的时间分辨能力仅能达到皮秒量级，无法满足原子级超快动力学的表征需求。多光子发射是目前超快电镜电子源常用的激发机制，对于连续结构发射材料来说，决定能量散度的因素主要是激光光子能量和材料功函数的匹配度。对于单色激光来说，很容易通过调整光子能量与材料功函数相匹配来提高单色性。然而单色激光的脉宽通常在 100fs 以上，进一步缩短激光脉宽，光子能量将发生严重色散。比如，实验中我们所用的 7fs 的脉冲激光光谱范围为 680-850nm，具有约 0.36eV 的光子能量散度（如图 5.2 所示），导致电子的能量散度在多光子吸收中进一步放大。所以，在光子驱动机

制下，窄脉宽和低能散是两个相互制约的电子脉冲参数。

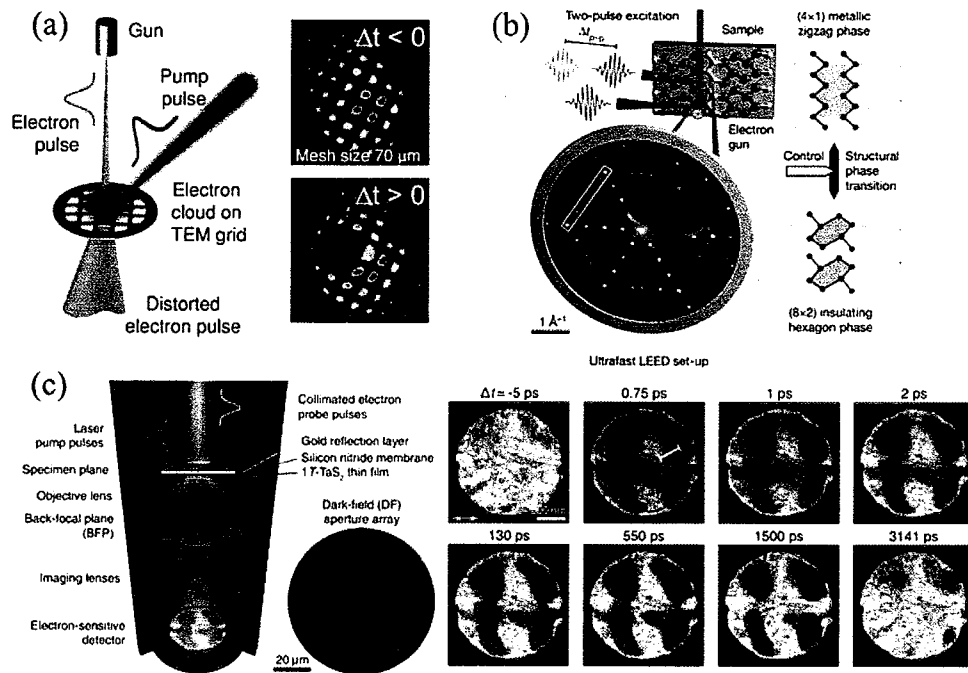


图 5.1 超快电子显微镜表征材料超快动力学过程。(a) 超快透射电镜中的超快低能电子衍射揭示了聚合物/石墨烯的超晶格结构动力学。(b) 表面结构相变的相干控制。(c) 结构相变中有序参数的超快纳米成像^[150,152]。

Figure 5.1 Ultrafast dynamics of materials was characterized by ultrafast electron microscopy. (a) Ultrafast low-energy electron diffraction in transmission resolves polymer/graphene superstructure dynamics. (b) Coherent control of a surface structural phase transition. (c) Ultrafast nanoimaging of the order parameter in a structural phase transition^[150,152].

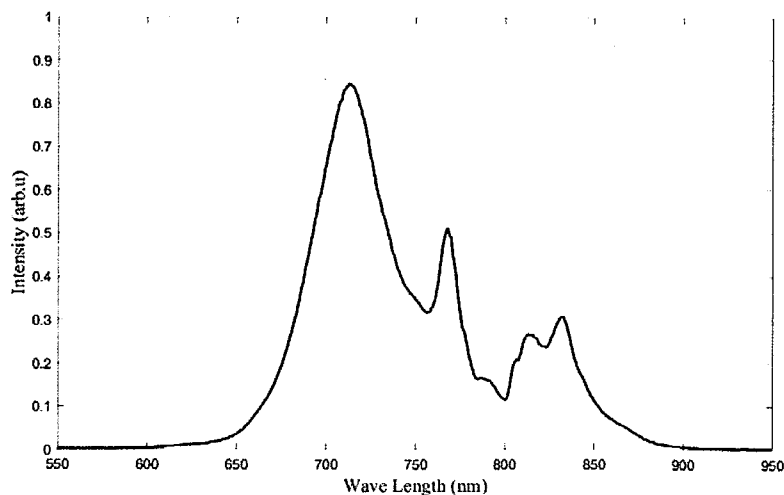


图 5.2 7fs 激光脉冲的光谱

Figure 5.2 Spectra of laser pulse with 7fs

光场发射机制是指利用强光场充分压缩材料表面的真空势垒,进而实现的电子隧穿发射,产生与激光脉冲相位同步的阿秒时间分辨的电子脉冲,且电子发射方向受光场偏振准直,近年来成为实现超快相干电子源的另一重要路径。现有的SMM(Simpleman model)理论^[79,153]认为,光场电子发射过程一般可以分为两步:第一步是电子的绝热隧穿过程,根据Keldysh理论可知,需要足够大的激光波长,超快电子发射才能在材料可承受的激光阈值内进入光场驱动机制;第二步是发射的自由电子在强光场中受电场力作用而做受迫运动的过程。对于传统的原子分子体系,电子在电离出来后处在一个空间分布均匀的强光场中,因此电子必定要做周期性的往复颤动过程(即颤动机制),直到光脉冲结束。而对于纳米材料来说,由于发射尖端的局域光场增强效应改变了空间光场的分布,尖端处的光场强度远大于其他区域的光场强度,光场随距离尖端表面间距的增加而呈指数衰减,使得隧穿后电子的运动轨迹呈现一些与原子分子体系不同的现象。2012年,C.Ropers等人^[89]用不同波长的脉冲激光辐照尖端曲率半径小于10nm的金纳米针尖,研究金属纳米尖端在宽光谱范围内的强场光电子发射和加速运动,发现了一种全新的直线运动(也叫亚周期运动),而不做颤动运动,如图5.3所示。研究发现在尖端场增强的区域,尤其是在长波长激光辐照条件下,发射电子在光场中的颤动幅度很容易超过尖端区纳米级的场衰减长度,使电子在半个周期的光场加速过程中直接逃离场增强区域,停止颤动运动。在这个局域场中,电子运动过程可以通用引入一个绝热参数 δ ,将光场的衰减长度 l_F 和电子的颤动幅度 l_q 联系起来:

$$\delta = \frac{l_F}{l_q} \quad (5.1)$$

其中电子的颤动幅度 l_q 与有质动力势有关,

$$l_q = \frac{eF}{m\omega^2} = 2\sqrt{m}U_p \quad (5.2)$$

而光场的衰减长度 l_F 由尖端的形状、尺寸以及材料决定,尖端的尺寸越小, l_F 也越小。当 $\delta > 1$ 时, $l_F > l_q$,电子无法再半个光学周期内逃离尖端的场增强区域,会在多个周期内做颤动运动;而当 $\delta < 1$ 时, $l_F < l_q$,电子可以在半个光学周期内直接逃离尖端的场增强区域,做直线运动。

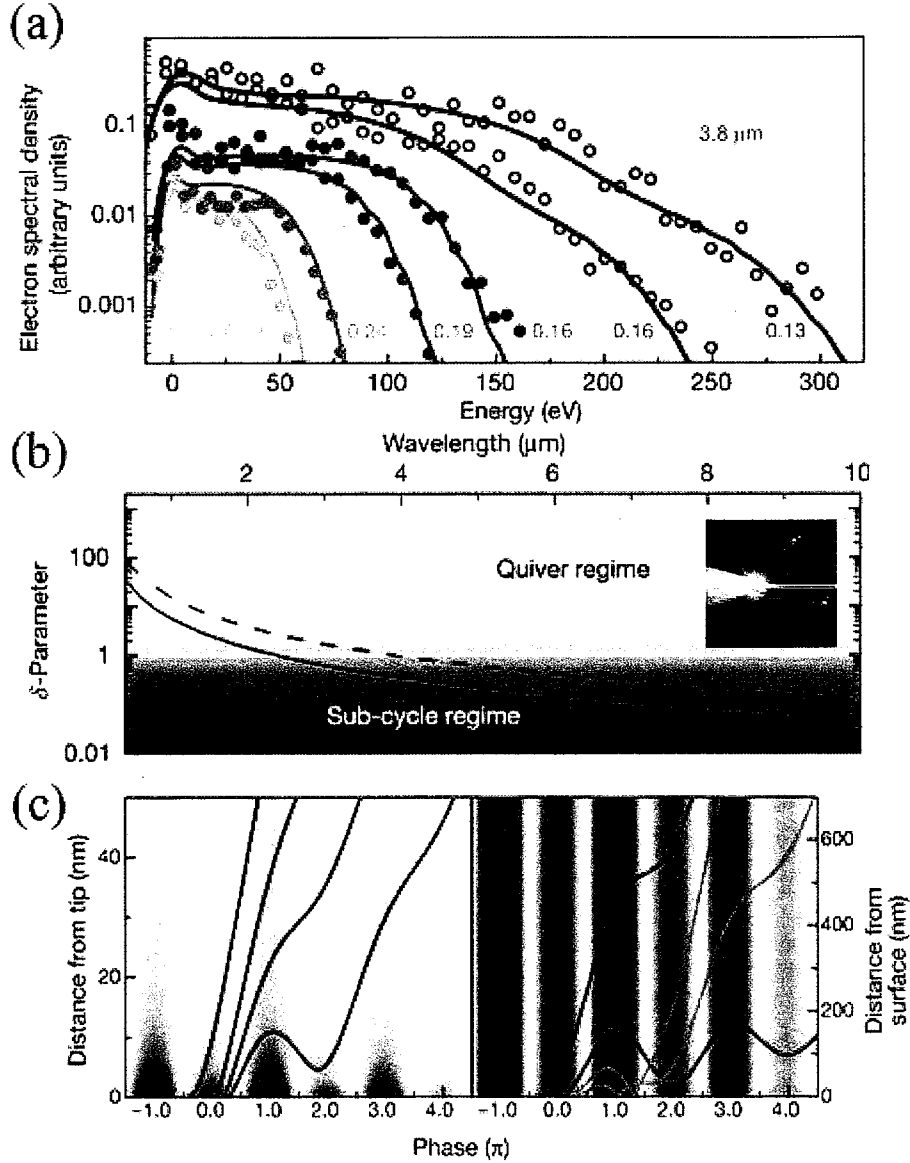


图 5.3 纳米结构光场发射颤动运动的淬灭。(a) 光场驱动电子发射的能量散度。(b) 由强光场产生的光电子的运动轨迹很大程度上取决于颤动幅度小于（顶部，短波激发）或大于（底部，长波激发）光学近场的特征衰减长度。(c) 模拟电子发射后的运动轨迹^[89]。

Figure 5.3 Field-driven photoemission from nanostructures quenches the quiver motion.

(a) Experimental (circles) and simulated (solid lines) kinetic energy distributions of photoelectrons for increasing intensities at wavelength 3.8 nm. Tip radii are 12 nm (solid circles) and 22 nm (open circles) ; intensity enhancements are 52 and 34, respectively. (b) Trajectories of photoelectrons generated by intense optical fields depend strongly on whether the quiver amplitude is smaller (top, short-wavelength excitation) or larger (bottom, long-wavelength excitation) than the characteristic decay length of the optical near-field (bright white region). (c) Simulated electron trajectories^[89].

目前基于金属纳米针尖的光场发射, 由于受尖端曲率半径等因素的影响, 其在光场驱动机制下, 电子在隧穿后将会在多个周期内做颤动运动, 经历强烈的尾场加速效应, 最终导致超大的能量散度, 因此难以实现时间相干。相比金属纳米针尖, 碳纳米管由于尖端曲率半径小 ($\sim 1\text{nm}$) 和场增强因子大, 所以发射电子的颤动幅度远小于光场的衰减长度, 使得电子在光场发射机制下隧穿发射后做直线运动, 避免了尾场加速造成能量散度的增大。本章主要通过测试碳纳米管超快电子发射能谱, 研究发射电子束的能量散度, 并与不同金属纳米针尖进行对比, 通过发射材料的电子结构设计, 实现对电子电离和尾场加速过程进行精细控制, 进而降低电子脉冲的能量散度。

5.2 碳纳米管的超快电子发射能谱

5.2.1 实验设计

我们课题组在前期的对碳纳米管的超快电子发射的研究中, 已经用自行搭建的简易的减速场装置测试了碳纳米管的超快电子能谱。为了进一步精确表征碳纳米管超快电子源发射电子束的相干性, 我们继续与国防科技大学的戴佳钰老师和王小伟老师合作, 借助于他们的飞行时间能谱仪与 CEP 稳定的短飞秒脉冲激光, 设计了如图 5.4 所示的实验装置用于研究碳纳米管发射电子束的能量散度。所用激光的种子光源为振荡级 (Femtolaser CEP4), 中心波长为 800nm , 重复频率为 75MHz , 脉冲宽度 $\sim 7\text{fs}$ 。经过放大级 (CPA) 后, 激光重复频率变为 1kHz , 中心波长仍为 800nm , 脉冲宽度 $\sim 7\text{fs}$, 激光重复频率降为 1kHz 后可以极大地降低热效应的作用, 排除热效应对碳纳米管超快电子发射性能的影响。激光脉冲的光谱色散由啁啾镜和光束在路径中通过的玻璃的厚度来控制, 利用半波片和偏振片控制激光的偏振角。然后用分光棱镜将一部分光引入探测器作为触发信号进入示波器, 另一部分激光通过球面镜聚焦到碳纳米管尖端。入射激光与碳纳米管管径垂直, 激光的偏振方向沿着管径方向, 聚焦光斑直径约 $100\mu\text{m}$, 然后用透射光和电荷耦合器件 (CCD) 观察样品位置和激光光斑形状。通过三维位移台调节样品位置直到示波器显示信号最强时, 确定光斑聚焦中心打到碳纳米管尖端上。用 $f\text{-}2\text{f}$ 干涉仪稳定激光脉冲的载波包络偏移频率 f_{CEO} , CEP 中的长期漂移通过外环 $f\text{-}2\text{f}$ 干涉仪来校正。通过调节 CPA 内置的干涉仪控制激光脉冲的 CEP。

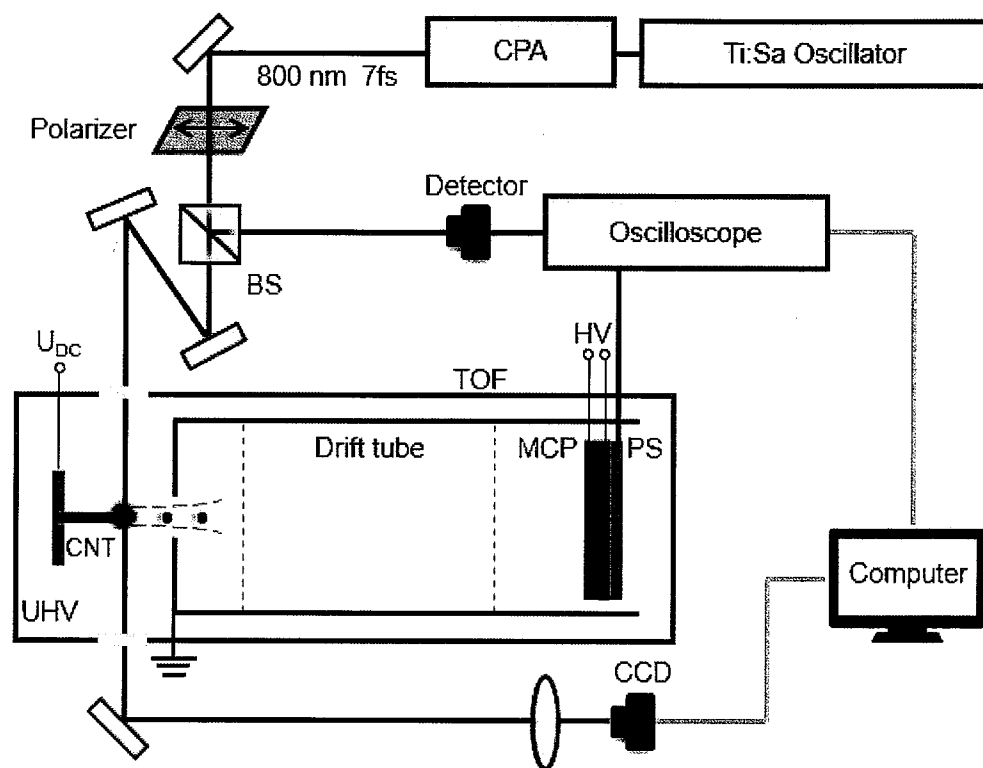


图 5.4 碳纳米管超快发射电子能谱测试装置示意图

Figure 5.4 Schematic diagram of setup for testing carbon nanotubes ultrafast photoemission electron spectroscopy

5.2.2 数据采集与分析

在实验过程中，碳纳米管尖端正对飞行时间能谱仪入口。由于能谱仪腔室入口接地，所以用源表（Keithley6430）在阴极加上-20V 偏压（ U_{DC} ），使发射电子能顺利进入能谱仪。电子进入能谱仪后，先在漂移管中做自由飞行；在飞出漂移管后在 MCP 板的高压作用下加速撞到 MCP 板上，然后通过示波器收集在荧光屏上显示信号，得到发射的电子数随飞行时间的曲线关系，最后在标定后得到电子的能谱。电子的飞行时间由激光脉冲被探测器探测到后作为示波器的触发信号开始计时，到电子到达 MCP 板被示波器检测到信号计时结束。

首先，我们用电化学腐蚀的制备钨纳米针尖，然后在环境扫描电镜中操作钨针尖接触垂直生长的碳纳米管样品，直接将碳纳米管样品组装在钨针尖上（详细制备过程见第二章）。如图 5.5 为我们制备的用于测试碳纳米管超快电子发射能谱的碳纳米管针尖样品，从图 5.5(a)可以看出，由于组装的过程中，钨针尖会直接接触碰到碳纳米管上，会导致纳米级的钨针尖尖端曲率半径变大甚至直接弯曲。

从图 5.5(b)可以看出我们所制备的单壁碳纳米管样品的针尖距离钨针尖约 $80\mu\text{m}$ ，而激光光斑的直径只有 $100\mu\text{m}$ ，所以可以保证光斑只聚焦在碳纳米管上；同时由于组装过程使得钨针尖的尖端曲率半径变大，使得钨针尖也不容易激发超快电子发射。从图 5.5(c)和(d)可以看到碳纳米管尖端处确实只包含少量的碳纳米管，这既避免了只有单根单壁碳纳米管时，样品容易被强激光烧毁；也避免了碳纳米管数量太多导致发射的电子数非常多而非被示波器完全收集。在实验的过程中，我们尽可能的保证测试的电子数小于 1 电子/脉冲，从而保证实验的精确度和数据的可靠性。此外，由于钨针尖上这些碳纳米管之间存在范德华相互作用，同时碳纳米管具有优异的力学性质，使得测试过程中碳纳米管不易受到收集电场以及强激光的影响而晃动。

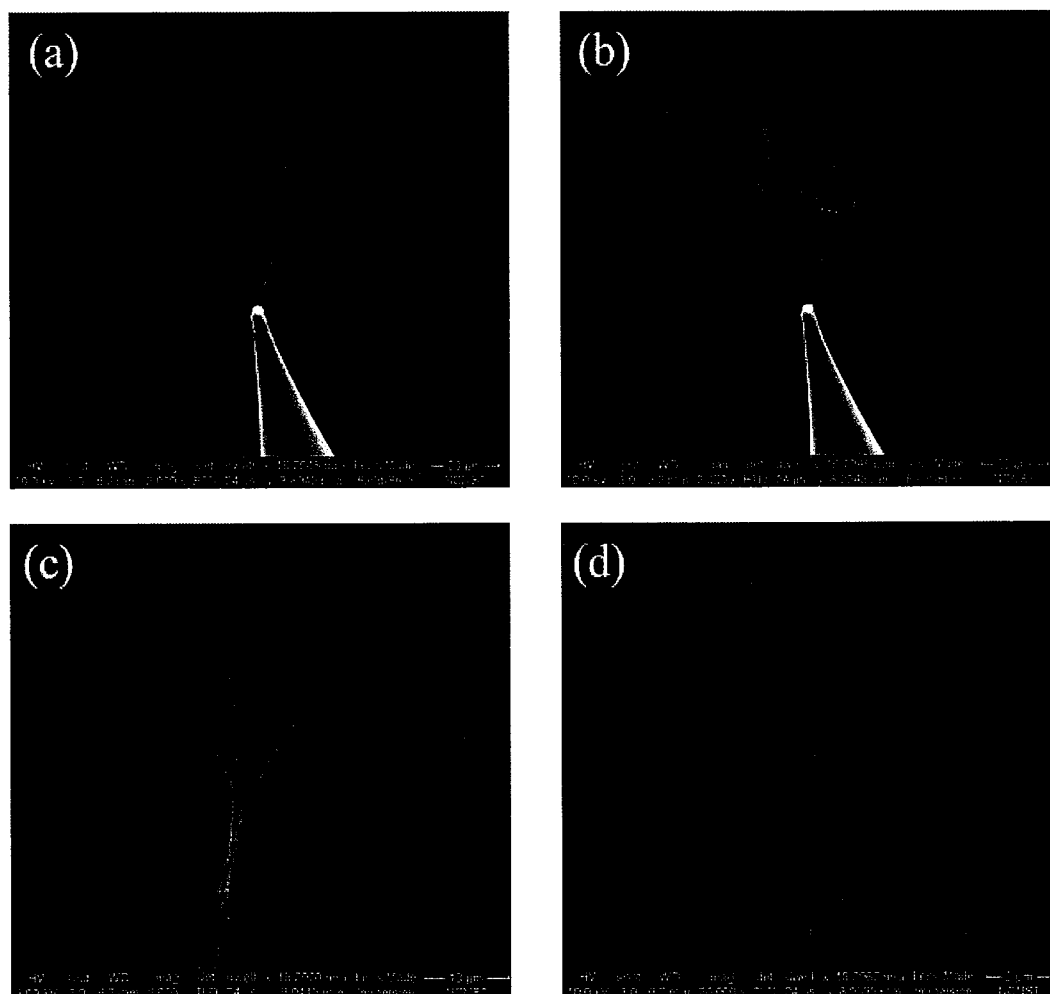


图 5.5 碳纳米管针尖样品 SEM 形貌。

Figure 5.5 SEM image of carbon nanotube tips.

如图 5.6(a)所示为在 CCD 成像中找到针尖,并将其移动到光斑中心。图示为 CCD 成像看到的钨针尖,而碳纳米管尖端小于微米级,无法再 CCD 成像中直接观察,只能先将钨尖端处移到光斑中心,在通过微位移台微调样品位置,使得示波器收集到的电子信号最强,确定光斑中心聚焦到碳纳米管上。在测试过程中,我们需要先对能谱仪的测试参数进行标定:我们首先锁定激光的 CEP,在激光激发功率相同的条件下,调节源表的收集电压,分别在 $U_{DC}=-20V, -30V, -40V$ 下测试碳纳米管的电子能谱,得到 $U_{DC}=-20V, -30V, -40V$ 时,发射电子数与飞行时间的关系,如图 5.6(b)所示。我们假设从电子发射开始到最终撞到 MCP 板上的整个飞行过程均为自由飞行过程,则可得到到达 MCP 板的电子能量与飞行时间的关系为:

$$E = \frac{1}{2} m_e \left(\frac{L}{t - t_0} \right)^2 \quad (5.3)$$

其中 E 为电子初始能量 E_0 和收集偏压 U_{DC} 之和, m_e 为电子质量, L 为等效的自由飞行距离, t 为示波器实际测到的飞行时间, t_0 为等效自由飞行的时间修正。化简后得到:

$$t = L \sqrt{\frac{2.53125}{E}} + t_0 \quad (5.4)$$

根据三个不同 U_{DC} 下测到电子能量峰值对应的飞行时间,对其拟合得到 L 、 t_0 、 E_0 的参数,然后得到电子数与电子能量的关系,如图 5.6(c)所示。图 5.6(d)则为图 5.6(c)对应的单对数曲线。

在标定完能谱仪参数后,我们开始测试碳纳米管的能谱。我们先固定源表的收集偏压 U_{DC} 为 $-20V$,在 $400\mu W$ 的激光功率下,对同一样品进行 5 次重复测试,测试结果如图 5.7(a)所示。图中 5 条曲线近乎重合,说明碳纳米管超快电子发射具有良好的稳定性。同时看到碳纳米管能谱只有一个主峰,主峰位置为 $2eV$,截止能量平均约为 $4.3eV$,峰宽(能量散度)为 $0.2-0.3eV$ (TEM 的参数要求电子能量散度 $<0.5eV$),具有非常高的单色性。之后,我们在固定收集偏压 U_{DC} 为 $-20V$ 的情况下,调节激光强度,测量电子能谱随光强变化的关系测试结果如图 5.7(b)所示。发现随光强增大,碳纳米管能谱强度增强,但主峰位置不变。同时不同光强下电子能谱的主峰能量散度均在 $0.3-0.4eV$ 范围内,表明随光强增强,碳纳米管的超快电子发射仍然保持良好的单色性。

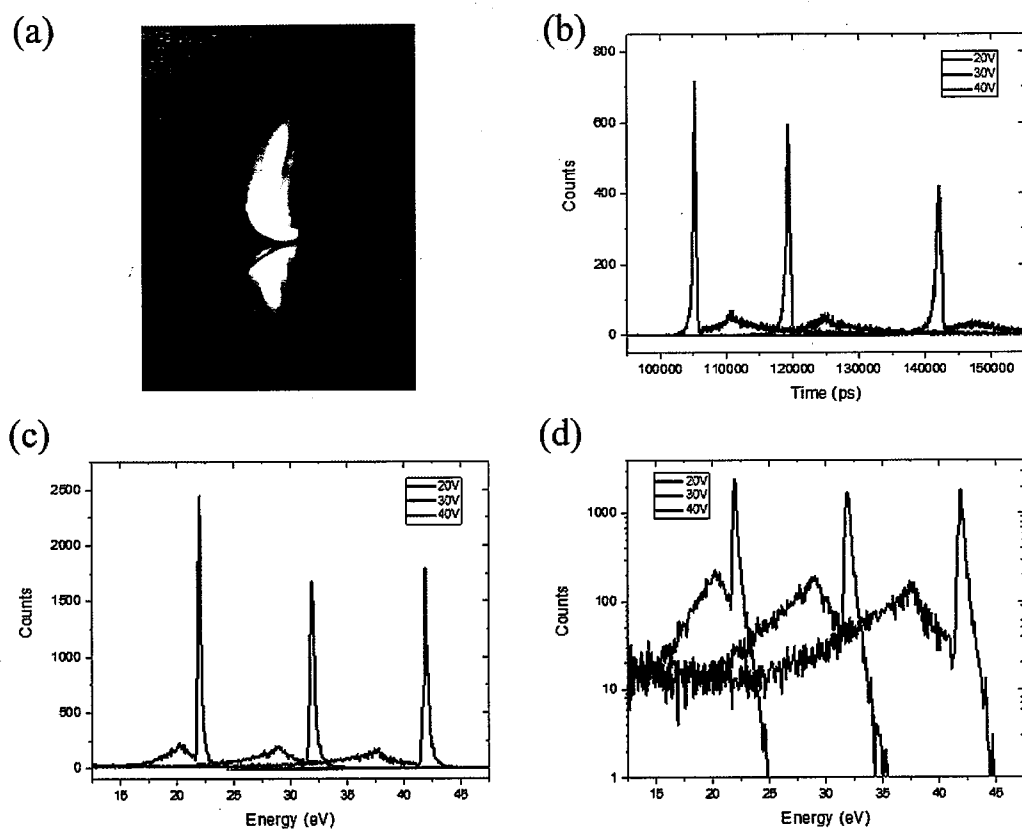


图 5.6 飞行时间能谱仪参数的标定。(a) CCD 成像。(b) 不同 UDC 下飞行时间能谱仪测到的电子数与飞行时间的曲线关系。(c) 通过图(b) 数据标定后转化的不同 UDC 下的电子能谱。(d) 图(c) 碳纳米管电子能谱对应的单对数曲线。

Figure 5.6 Parameters calibrate of time-of-flight spectrometer. (a) CCD imaging. (b) The relationship between the number of electrons and the time of flight under different UDC. (c) Electron energy spectra under different UDCs in Fig (b). (d) The log curve corresponding to the electron energy spectrum of carbon nanotubes in Fig (c).

虽然飞行时间能谱仪无法直接测量碳纳米管电子发射的发散角,但 MCP 板只能收集到发散角度小于 5° 的电子,所以我们通过改变不同的收集偏压,使得更大发散角的能被 MCP 板收集到。如图 5.8 为我们固定激光功率,调节不同的收集偏压 ($U_{DC}=-20V, -30V, -40V, -50V$),测到的电子能谱。我们发现不同偏压下,碳纳米管电子能谱的主峰强度差不多,表明碳纳米管发射的电子具有良好的准直性,发散角度小,空间相干性好。

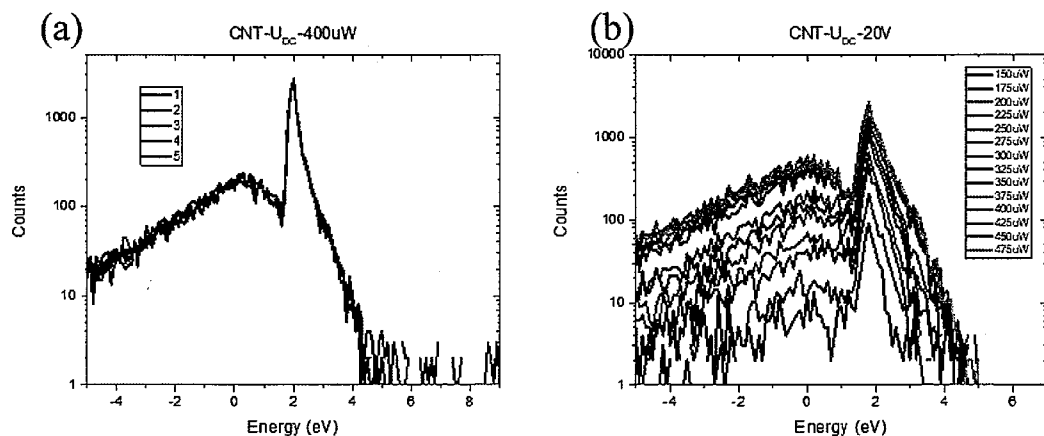


图 5.7 碳纳米管的光电子能谱。(a) 在 $400\mu\text{W}$ 激光强度和 UDC 为 -20V 条件下对一个样品进行 5 次重复测试的电子能谱的单对数曲线；(b) 在固定 UDC 为 -20V 条件下，不同激光强度下碳纳米管超快电子发射的电子能谱的单对数曲线。

Figure 5.7 Photoelectron spectra of carbon nanotubes. (a) The log curve of the electron energy spectrum of a sample tested for five repeats at a laser intensity of $400\mu\text{W}$ and a UDC of -20V . (b) Log curve of electron energy spectrum of ultrafast photoemission of carbon nanotubes under different laser intensities at fixed UDC of -20V .

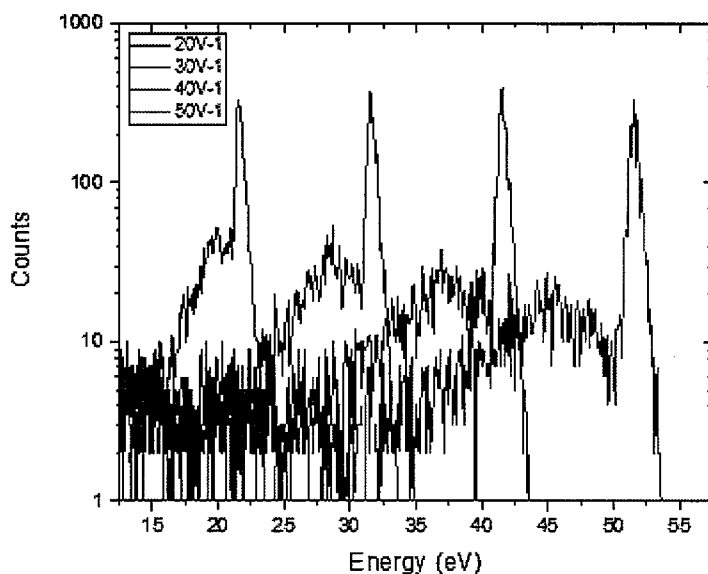


图 5.8 碳纳米管发射电子束的发散角。不同收集偏压下测到碳纳米管发射电子能谱的主峰强度基本一致。

Figure 5.8 The divergence angle of the electron beam of carbon nanotubes. The main peak intensity of electron energy spectra of carbon nanotubes is basically the same under different collection bias.

为了证明碳纳米管的超快电子发射已经进入光场发射阶段,我们在固定激光功率下,测试了碳纳米管发射电子能谱对激光脉冲 CEP 的依赖关系。我们通过 CPA 内置的干涉仪调节脉冲的 CEP,对多个样品进行测试,结果如图 5.9 所示。由于电子能谱的 CEP 依赖关系测试时间较长,所以在测试过程中锁定的 CEP 可能会不稳定,所以导致有些 CEP 依赖关系测试只改变了一个周期。从碳纳米管超快电子发射能谱随 CEP 变化的图像中,我们能清晰的看到能谱具有灵敏的 CEP 依赖特性,主峰强度的调制深度达到 50%,这表明碳纳米管超快电子发射已经进入光场发射机制。

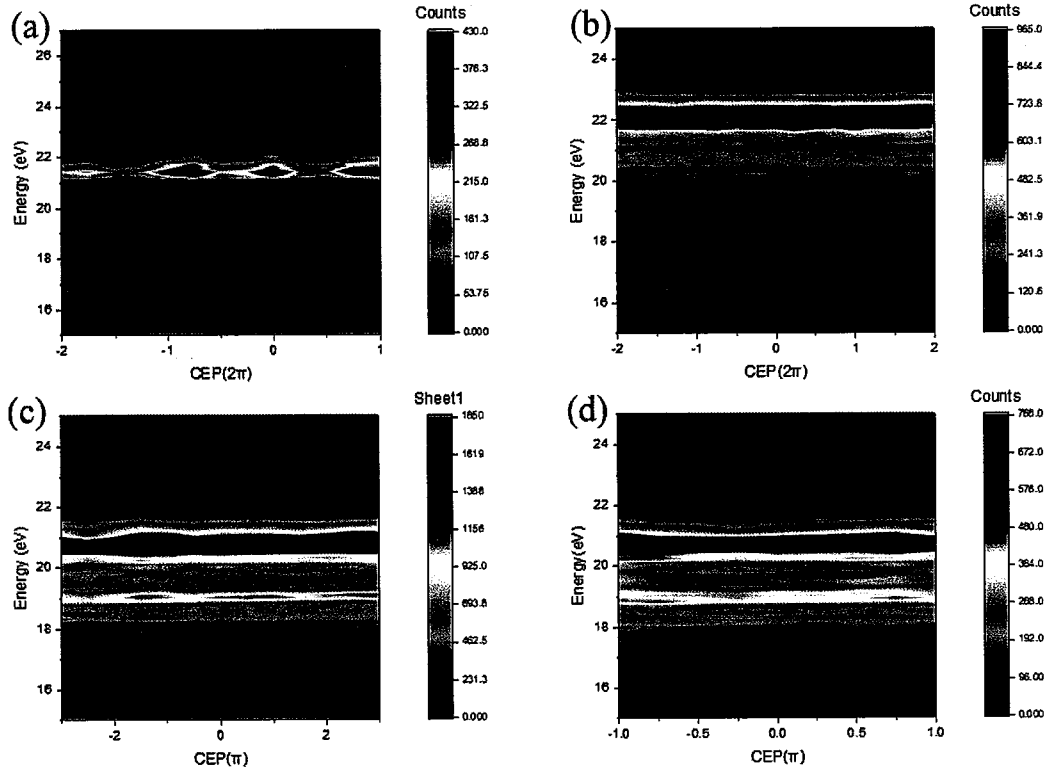


图 5.9 不同碳纳米管针尖样品的光场发射电子能谱的 CEP 依赖特性。

Figure 5.9 CEP dependent properties of electron energy spectra of different carbon nanotube tip in optical field emission.

此外,我们对某些样品进行测试的时候发现在碳纳米管电子能谱主峰的左侧出现一个或多个小峰,如图 5.10 所示。在第四章中,我们发现了碳纳米管尖端处具有天然的双势垒结构,管体的电子态密度存在多个范霍夫奇点,同时管帽(势阱)由于量子限域效应而产生等能量间距的分立能级。而由于我们所用的激光为 7fs 的超短脉冲激光,具有较宽的光谱范围(680-850nm),所以光子能量范围为

1.46-1.82eV, 有 0.36eV 的能量宽度。所以目前我们推测碳纳米管电子能谱中的低能峰可能是由于不同深能级电子的发生光子辅助的共振隧穿发射, 但具体的发射机制还需要进一步的实验和理论计算去验证。

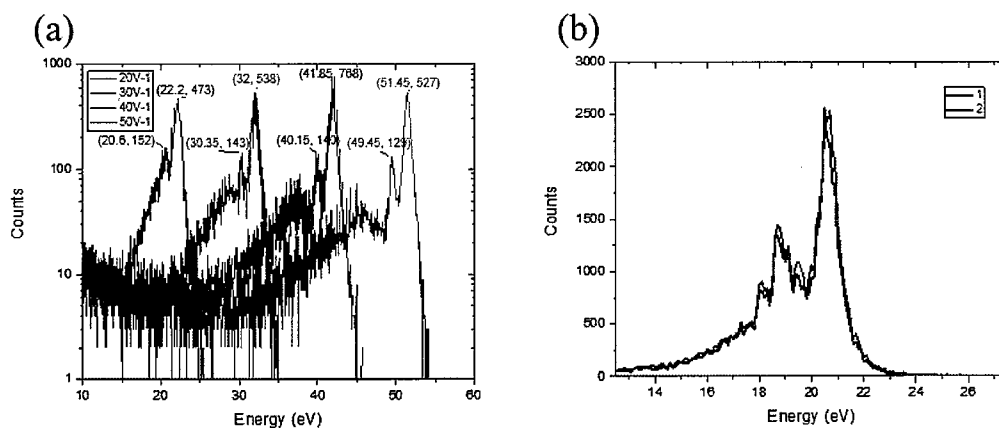


图 5.10 光子辅助的共振隧穿发射

Figure 5.10 Photon-assisted resonant tunneling emission

5.3 其他纳米材料的超快电子发射能谱

同时, 为了验证碳纳米管光场发射的电子束具有低能量散度是由于其独特的电子结构以及极小的尖端曲率半径, 我们也用飞行时间能谱测试了其他不同的纳米材料的超快电子能谱, 并进行对比分析。

首先, 我们测试了金纳米针尖的超快电子发射能谱。测试的金针尖由本文第 2.2.1 节所述的电化学腐蚀方法制备, 测试装置与碳纳米管的测试装置相同, 如图 5.4 所示。如图 5.11(a)为所测试的金针尖的 SEM 图像, 可以看到金针尖的尖端曲率半径约为 100nm, 尖端表面不是很光滑。通过 CCD 成像将尖端移动到正对能谱仪入口的光斑中心位置, 设置收集偏压 U_{DC} 为 -20V, 激光功率 1mW, 对同一金针尖进行多次重复测试, 测得能谱如图 5.11(b)所示, 可以看到能谱有清晰的平台效应, 峰值能量位置为 2eV 左右, 发射电子的截止能量高达 16eV, 远高于碳纳米管发射电子的截止能量。

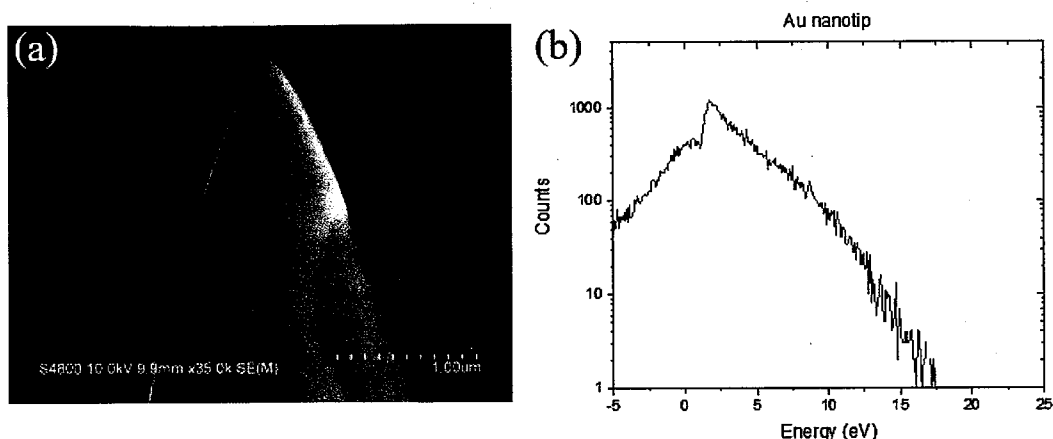


图 5.11 金纳米针尖的光电子能谱。(a) 金纳米针尖的 SEM 形貌。(b) 金纳米针尖的超快发射电子能谱。

Figure 5.11 Photoelectron spectra of Au nanotip. (a) SEM image of Au nanotip. (b) Ultrafast photoemission of Au nanotip.

接着，我们用相同的方法测试了钨纳米针尖的超快电子发射能谱，测试的钨针尖也由电化学腐蚀方法制备。如图 5.12(a)所示为测试的钨针尖的 SEM 图像，钨针尖的尖端曲率半径约为 10nm。在相同条件下测得钨针尖的能谱如图 5.12(b)所示，同样能看到能谱图中有平台效应，峰值能量位置为 2eV 左右，且发射的截止能量高达 18eV，远高于碳纳米管发射电子的截止能量。

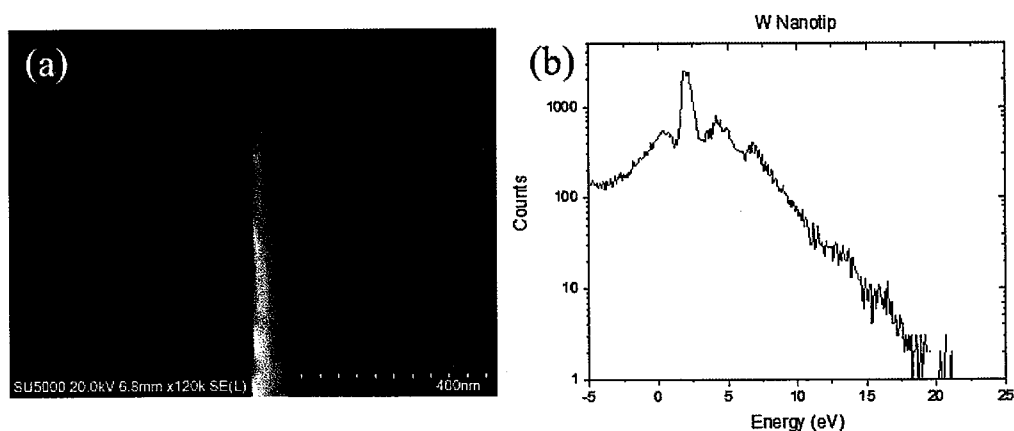


图 5.12 钨纳米针尖的光电子能谱。(a) 钨纳米针尖的 SEM 形貌；(b) 钨纳米针尖的超快发射电子能谱。

Figure 5.12 Photoelectron spectra of W nanotip, (a) SEM image of W nanotip. (b) Ultrafast photoemission of W nanotip.

此外，我们同样对六硼化镧（LaB₆）纳米线进行测试，LaB₆纳米线由中山大学刘飞老师提供，生长在多壁碳纳米管（多壁碳纳米管为我们用等离子体化学气相沉积法制备）上，纳米线的直径在 40nm-200nm 之间，如图 5.13(a)所示。激光入射方向与基底平行，光斑聚焦在基底上，基底正对着能谱仪入口。辐照的激光功率为 500μW，测得 LaB₆ 纳米线的超快电子能谱如图 5.13(b)所示。由于 LaB₆ 纳米线具有金属性，且功函数约为 2.6eV，比金和钨小，所以其所需的开启光强较小。但由于纳米线的尖端曲率半径大，所以其发射电子经过尾场加速后，电子能量散度增大，截止能量达到 16eV。

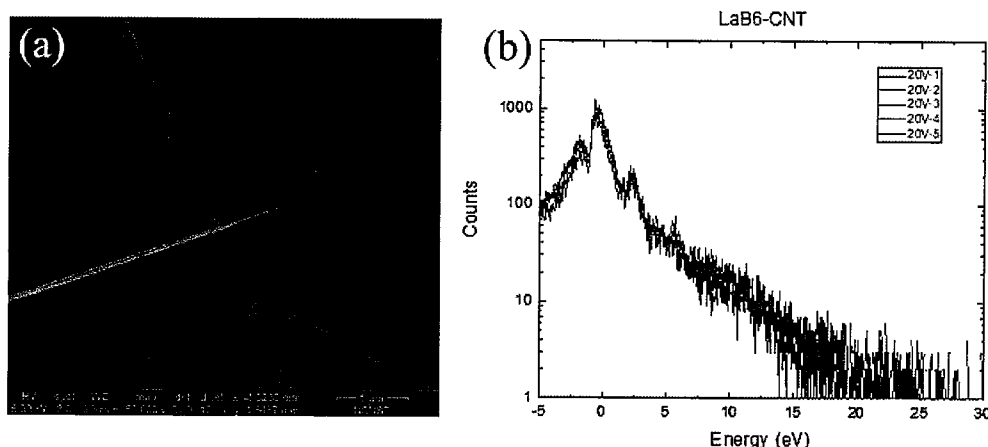


图 5.13 LaB₆ 纳米线的光电子能谱。(a) LaB₆ 纳米线的 SEM 形貌；(b) LaB₆ 纳米针尖的超快发射电子能谱。

Figure 5.13 Photoelectron spectra of LaB₆ nanowires. (a) SEM image of LaB₆ nanowires. (b) Ultrafast photoemission of LaB₆ nanowires.

通过对比碳纳米管与其他金属纳米材料的发射电子能谱，发现碳纳米管由于极小的尖端曲率半径和极大的场增强因子，使得发射电子束的单色性远高于金属纳米材料；同时一维的原子结构使得碳纳米管只能沿着轴向发射电子，极大地抑制了电子束的发散角，实现高空间相干。因此基于碳纳米管的超快电子发射有望实现高时空相干性。

5.4 本章小结

电子束的单色性作为电子源的一个重要技术参数，是实现高时空相干电子源的关键技术指标之一。目前超快电子源尚无法同时实现高时间相干和高空间相干。本章主要研究了碳纳米管超快发射电子束的相干性。首先，我们利用飞行时间能

谱仪直接表征了碳纳米管的超快电子能谱, 由于碳纳米管极小的尖端曲率半径 ($\sim 1\text{nm}$) 和极大的场增强因子, 其发射电子束的能量散度低至 0.3eV , 远超金属针尖的单色性, 具有高时间相干性。同时通过不同收集偏压下的电子能谱, 从定性上表征碳纳米管超快发射电子束发散角小, 准直性好, 具有极好的空间相干性。此外还通过碳纳米管超快发射电子能谱的 CEP 依赖关系直接证明了碳纳米管超快电子发射已经进入光场发射机制, 表明电子脉冲具有飞秒甚至阿秒级的电子脉宽。因此基于碳纳米管的超快电子发射有望实现高时空相干性, 碳纳米管是一种极具潜力的超快电子源材料。

第6章 总结与展望

在过去的十年中,对于超快激光与纳米结构的强场相互作用的研究已经成为一个新兴的热点领域。由于纳米结构(主要是金属)的局域场增强效应,显著地提高了其与超快激光相互作用的非线性效应,发现了阈上发射、CEP 相位调制效应、近场光学加速等新的超快动力学现象,初步建立了基于金属纳米结构超快电子发射的物理图像。而随着具有独特电子结构和性能的新型纳米材料的出现,一些新型的超快动力学现象和物理机制被发现。碳纳米管作为一种近乎完美的一维纳米材料,独特的原子结构、优异的物理化学性质、极大的场增强因子、极小的尖端曲率半径使其具有优异的超快电子发射性能。本论文通过理论与实验相结合,深入探索了碳纳米管的超快电子发射机制,主要内容总结如下:

(一) 碳纳米管的极端非线性光发射:当金属针尖进入光场发射机制后,随着光场增强,材料表面势垒开始随光场做周期性变化,低阶的多光子通道发射被抑制,导致金属针尖光场发射的非线性度降低。这种低非线性度会导致光学相位调制灵敏度低,降低阿秒调控与测量的精度。本章主要是利用一维半导体碳纳米管离散能带结构的特性,首次实现了 40 阶极端非线性光场发射和灵敏的光学相位调制效应,碳纳米管超快发射电流的调制深度近乎达到 100%,调制电流达到 2nA。同时通过 TDDFT 计算结果表明碳纳米管的极端非线性光发射是光场驱动电子从半导体性碳纳米管价带直接隧穿发射造成的。此外,我们通过计算也发现通过设计碳纳米管的能带结构可以有效地调制这种非线性度,如控制碳纳米管的手性、直径以及掺杂等方式。这种调控方式也可能适用于其他具有可调谐能带结构的纳米材料,拓展了超快动力学的调控手段。

(二) 碳纳米管共振隧穿增强的超快电子发射:共振隧穿能有效提高电子的激发效率,同时单一能级的发射可以提高电子束的单色性。碳纳米管由于管帽处存在势阱,使其尖端与真空势垒形成双势垒结构,利用共振隧穿增强可以有效提高碳纳米管超快电子发射的单色性和激发效率。本章主要研究了碳纳米管超快电子发射机制的共振隧穿发射机制。通过碳纳米管超快发射电流的变温测试,发现了低温条件下碳纳米管超快电子发射 I-V 特性曲线中的负微分电阻现象,通过理论计算碳纳米管不同位置的局域电子态随外加电场的变化,阐明了碳纳米管共振隧穿增强的超快电子发射机制;同时通过与金纳米针尖超快发射电流的温度依赖

特性进行对比,初步建立了低温下碳纳米管共振隧穿增强的超快电子发射的物理模型。借助碳纳米管的共振隧穿电子发射,有助于提高发射电子束的单色性并提高激发效率,有望实现基于碳纳米管的超快电子源。

(三) 碳纳米管超快发射电子束的相干性: 电子束的相干性作为电子源的一个重要技术参数,是实现高时空相干电子源的关键技术指标之一。目前超快电子源尚无法同时实现高时间相干和高空间相干。本章主要研究了碳纳米管超快发射电子束的相干性。首先,我们利用飞行时间能谱仪直接表征了碳纳米管超快发射电子束的能谱,由于碳纳米管极小的尖端曲率半径和极大地场增强因子,其发射电子束的能量散度低至 0.3eV,具有远超金属针尖的单色性,具有高时间相干性。同时通过不同收集偏压下的电子能谱,从定性上表征碳纳米管超快发射电子束发散角小,准直性好,具有高空间相干性。此外还通过碳纳米管超快发射电子能谱的 CEP 依赖关系直接证明了碳纳米管超快电子发射已经进入光场发射机制,表明电子脉冲具有飞秒甚至阿秒级的电子脉宽。

在未来的研究中,基于碳纳米管光场电子发射的超快电子脉冲有望同时高时间相干性和高空间相干性,满足未来超快电子显微镜原子级时空分辨峰要求,是一种极具潜力的超快电子源材料。此外,我们将会通过构筑单根碳纳米管的纳米隧穿(gap<10nm)器件,研究不同手性结构及能带关系的碳纳米管的强场光电子发射性能,探索碳纳米管超快电子发射与电子结构的依赖关系。我们预测这种高灵敏度相位调制的纳米器件将会为超快光电子芯片提供更多的解决方案。到目前为止,基于碳纳米管的超快电子发射还处在基础研究和物理机制探索阶段,但未来随着我们对微观物理图像理解的不断深入,其将会有更加广泛的应用前景。

参考文献

- [1] Ishikawa R, Mishra R, Lupini A R, et al. Direct Observation of Dopant Atom Diffusion in a Bulk Semiconductor Crystal Enhanced by a Large Size Mismatch[J]. Physical Review Letters, 2014, 113(15).
- [2] Rybka T, Ludwig M, Schmalz M F, et al. Sub-cycle optical phase control of nanotunnelling in the single-electron regime[J]. Nature Photonics, 2016, 10(10): 667-670.
- [3] Karnetzky C, Zimmermann P, Trummer C, et al. Towards femtosecond on-chip electronics based on plasmonic hot electron nano-emitters[J]. Nature Communications, 2018, 9.
- [4] Su C, Tripathi M, Yan Q B, et al. Engineering single-atom dynamics with electron irradiation[J]. Science Advances, 2019, 5(5).
- [5] Kotakoski J, Mangler C, Meyer J C. Imaging atomic-level random walk of a point defect in graphene[J]. Nature Communications, 2014, 5.
- [6] Kealhofer C, Foreman S M, Gerlich S, et al. Ultrafast laser-triggered emission from hafnium carbide tips[J]. Physical Review B, 2012, 86(3).
- [7] Milne W I, Teo K B K, Minoux E, et al. Aligned carbon nanotubes/fibers for applications in vacuum microwave amplifiers[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B, 2006, 24(1): 345-348.
- [8] Whaley D R, Gannon B M, Smith C R, et al. Application of field emitter arrays to microwave power amplifiers[J]. Ieee Transactions on Plasma Science, 2000, 28(3): 727-747.
- [9] Liu Z J, Yang G, Lee Y Z, et al. Carbon nanotube based microfocus field emission x-ray source for microcomputed tomography[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(10).
- [10] Deheer W A, Chatelain A, Ugarte D. A CARBON NANOTUBE FIELD-EMISSION ELECTRON SOURCE[J]. Science, 1995, 270(5239): 1179-1180.
- [11] Cao G, Lee Y Z, Peng R, et al. A dynamic micro-CT scanner based on a carbon nanotube field emission x-ray source[J]. Physics in Medicine and Biology, 2009, 54(8): 2323-2340.
- [12] Choi W B, Chung D S, Kang J H, et al. Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube field-emission display[J]. Applied Physics Letters, 1999, 75(20): 3129-3131.
- [13] Wang Q H, Setlur A A, Lauerhaas J M, et al. A nanotube-based field-emission flat panel display[J]. Applied Physics Letters, 1998, 72(22): 2912-2913.
- [14] Zhai T Y, Li L, Ma Y, et al. One-dimensional inorganic nanostructures: synthesis, field-emission and photodetection[J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40(5): 2986-3004.
- [15] Rinzler A G, Hafner J H, Nikolaev P, et al. UNRAVELING NANOTUBES - FIELD-EMISSION FROM AN ATOMIC WIRE[J]. Science, 1995, 269(5230): 1550-1553.
- [16] Niikura H, Corkum P B: Attosecond and Angstrom science, Berman P R, Lin C C, Arimondo E, editor, Advances in Atomic Molecular and Optical Physics, Vol 54, 2007: 511-548.
- [17] Ciappina M F, Perez-Hernandez J A, Landsman A S, et al. Attosecond physics at the

- nanoscale[J]. Reports on Progress in Physics, 2017, 80(5).
- [18] Barwick B, Park H S, Kwon O H, et al. 4D Imaging of Transient Structures and Morphologies in Ultrafast Electron Microscopy[J]. Science, 2008, 322(5905): 1227-1231.
- [19] Ryabov A, Baum P. Electron microscopy of electromagnetic waveforms[J]. Science, 2016, 353(6297): 374-377.
- [20] Feist A, Echtenkamp K E, Schauss J, et al. Quantum coherent optical phase modulation in an ultrafast transmission electron microscope[J]. Nature, 2015, 521(7551): 200-+.
- [21] Iijima S. HELICAL MICROTUBULES OF GRAPHITIC CARBON[J]. Nature, 1991, 354(6348): 56-58.
- [22] Iijima S, Ajayan P M, Ichihashi T. GROWTH-MODEL FOR CARBON NANOTUBES[J]. Physical Review Letters, 1992, 69(21): 3100-3103.
- [23] Iijima S, Ichihashi T. SINGLE-SHELL CARBON NANOTUBES OF 1-NM DIAMETER[J]. Nature, 1993, 363(6430): 603-605.
- [24] Thostenson E T, Ren Z F, Chou T W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review[J]. Composites Science and Technology, 2001, 61(13): 1899-1912.
- [25] Baughman R H, Zakhidov A A, De Heer W A. Carbon nanotubes - the route toward applications[J]. Science, 2002, 297(5582): 787-792.
- [26] Charlier J C, Blase X, Roche S. Electronic and transport properties of nanotubes[J]. Reviews of Modern Physics, 2007, 79(2): 677-732.
- [27] Wildoer J W G, Venema L C, Rinzler A G, et al. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes[J]. Nature, 1998, 391(6662): 59-62.
- [28] Kataura H, Kumazawa Y, Maniwa Y, et al. Optical properties of single-wall carbon nanotubes[J]. Synthetic Metals, 1999, 103(1-3): 2555-2558.
- [29] Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus M S. Trigonal warping effect of carbon nanotubes[J]. Physical Review B, 2000, 61(4): 2981-2990.
- [30] Ebbesen T W, Ajayan P M. LARGE-SCALE SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES[J]. Nature, 1992, 358(6383): 220-222.
- [31] Journet C, Maser W K, Bernier P, et al. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique[J]. Nature, 1997, 388(6644): 756-758.
- [32] Bethune D S, Kiang C H, Devries M S, et al. COBALT-CATALYZED GROWTH OF CARBON NANOTUBES WITH SINGLE-ATOMIC-LAYERWALLS[J]. Nature, 1993, 363(6430): 605-607.
- [33] Bonard J M, Kind H, Stockli T, et al. Field emission from carbon nanotubes: the first five years[J]. Solid-State Electronics, 2001, 45(6): 893-914.
- [34] Thess A, Lee R, Nikolaev P, et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes[J]. Science, 1996, 273(5274): 483-487.
- [35] Rinzler A G, Liu J, Dai H, et al. Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes:

- process, product, and characterization[J]. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 1998, 67(1): 29-37.
- [36] Joseyacamán M, Mikiyoshida M, Rendon L, et al. CATALYTIC GROWTH OF CARBON MICROTUBULES WITH FULLERENE STRUCTURE[J]. Applied Physics Letters, 1993, 62(2): 202-204.
- [37] Kong J, Cassell A M, Dai H J. Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes[J]. Chemical Physics Letters, 1998, 292(4-6): 567-574.
- [38] Zhang R F, Zhang Y Y, Zhang Q, et al. Growth of Half-Meter Long Carbon Nanotubes Based on Schulz-Flory Distribution[J]. Acs Nano, 2013, 7(7): 6156-6161.
- [39] Trung P T, Joucken F, Campos-Delgado J, et al. Direct growth of graphitic carbon on Si(111) [J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(1).
- [40] He M S, Zhang S C, Zhang J. Horizontal Single-Walled Carbon Nanotube Arrays: Controlled Synthesis, Characterizations, and Applications[J]. Chemical Reviews, 2020, 120(22): 12592-12684.
- [41] Zhang Y G, Chang A L, Cao J, et al. Electric-field-directed growth of aligned single-walled carbon nanotubes[J]. Applied Physics Letters, 2001, 79(19): 3155-3157.
- [42] Peng B H, Jiang S, Zhang Y Y, et al. Enrichment of metallic carbon nanotubes by electric field-assisted chemical vapor deposition[J]. Carbon, 2011, 49(7): 2555-2560.
- [43] Wang J T, Liu P, Xia B Y, et al. Observation of Charge Generation and Transfer during CVD Growth of Carbon Nanotubes[J]. Nano Letters, 2016, 16(7): 4102-4109.
- [44] Wang J T, Jin X, Liu Z B, et al. Growing highly pure semiconducting carbon nanotubes by electrotwisting the helicity[J]. Nature Catalysis, 2018, 1(5): 326-331.
- [45] Yang F, Wang X, Zhang D Q, et al. Chirality-specific growth of single-walled carbon nanotubes on solid alloy catalysts[J]. Nature, 2014, 510(7506): 522-+.
- [46] Zhang S C, Kang L X, Wang X, et al. Arrays of horizontal carbon nanotubes of controlled chirality grown using designed catalysts[J]. Nature, 2017, 543(7644): 234-+.
- [47] Hu Y, Kang L X, Zhao Q C, et al. Growth of high-density horizontally aligned SWNT arrays using Trojan catalysts[J]. Nature Communications, 2015, 6.
- [48] Odom T W, Huang J L, Kim P, et al. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes[J]. Nature, 1998, 391(6662): 62-64.
- [49] Colombier L, Selles J, Rousseau E, et al. Detection of a Biexciton in Semiconducting Carbon Nanotubes Using Nonlinear Optical Spectroscopy[J]. Physical Review Letters, 2012, 109(19).
- [50] Saito R, Fujita M, Dresselhaus G, et al. ELECTRONIC-STRUCTURE OF CHIRAL GRAPHENE TUBULES[J]. Applied Physics Letters, 1992, 60(18): 2204-2206.
- [51] Ma X D, Hartmann N F, Baldwin J K S, et al. Room-temperature single-photon generation from solitary dopants of carbon nanotubes[J]. Nature Nanotechnology, 2015, 10(8): 671-675.
- [52] Behabtu N, Young C C, Tsentelovich D E, et al. Strong, Light, Multifunctional Fibers of Carbon Nanotubes with Ultrahigh Conductivity[J]. Science, 2013, 339(6116): 182-186.

- [53] Treacy M M J, Ebbesen T W, Gibson J M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes[J]. *Nature*, 1996, 381(6584): 678-680.
- [54] Krishnan A, Dujardin E, Ebbesen T W, et al. Young's modulus of single-walled nanotubes[J]. *Physical Review B*, 1998, 58(20): 14013-14019.
- [55] Yu M F, Lourie O, Dyer M J, et al. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load[J]. *Science*, 2000, 287(5453): 637-640.
- [56] Yu M F, Files B S, Arepalli S, et al. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties[J]. *Physical Review Letters*, 2000, 84(24): 5552-5555.
- [57] Bai Y X, Zhang R F, Ye X, et al. Carbon nanotube bundles with tensile strength over 80 GPa[J]. *Nature Nanotechnology*, 2018, 13(7): 589-+.
- [58] Boskovic B O, Stolojan V, Khan R U A, et al. Large-area synthesis of carbon nanofibres at room temperature[J]. *Nature Materials*, 2002, 1(3): 165-168.
- [59] Filleter T, Bernal R, Li S, et al. Ultrahigh Strength and Stiffness in Cross-Linked Hierarchical Carbon Nanotube Bundles[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(25): 2855-+.
- [60] Berber S, Kwon Y K, Tomanek D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes[J]. *Physical Review Letters*, 2000, 84(20): 4613-4616.
- [61] Kim P, Shi L, Majumdar A, et al. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes[J]. *Physical Review Letters*, 2001, 87(21).
- [62] Ichida M, Mizuno S, Kataura H, et al. Anisotropic optical properties of mechanically aligned single-walled carbon nanotubes in polymer[J]. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 2004, 78(8): 1117-1120.
- [63] Murakami Y, Einarsson E, Edamura T, et al. Polarization dependence of the optical absorption of single-walled carbon nanotubes[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 94(8).
- [64] Lefebvre J, Fraser J M, Finnie P, et al. Photoluminescence from an individual single-walled carbon nanotube[J]. *Physical Review B*, 2004, 69(7).
- [65] Bachilo S M, Strano M S, Kittrell C, et al. Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes[J]. *Science*, 2002, 298(5602): 2361-2366.
- [66] Spataru C D, Ismail-Beigi S, Benedict L X, et al. Excitonic effects and optical spectra of single-walled carbon nanotubes[J]. *Physical Review Letters*, 2004, 92(7).
- [67] 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.
- [68] Chen J, Perebeinos V, Freitag M, et al. Bright infrared emission from electrically induced excitons in carbon nanotubes[J]. *Science*, 2005, 310(5751): 1171-1174.
- [69] Mann D, Kato Y K, Kinkhabwala A, et al. Electrically driven thermal light emission from individual single-walled carbon nanotubes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2007, 2(1): 33-38.
- [70] Galland C, Hoge A, Tureci H E, et al. Non-Markovian decoherence of localized nanotube excitons by acoustic phonons[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101(6).
- [71] Wei J Q, Zhu H W, Wu D H, et al. Carbon nanotube filaments in household light bulbs[J].

- Applied Physics Letters, 2004, 84(24): 4869-4871.
- [72] Bockrath M, Cobden D H, McEuen P L, et al. Single-electron transport in ropes of carbon nanotubes[J]. Science, 1997, 275(5308): 1922-1925.
- [73] Tans S J, Verschueren A R M, Dekker C. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube[J]. Nature, 1998, 393(6680): 49-52.
- [74] Fowler R H, Nordheim L. Electron emission in intense electric fields[J]. Proceedings of the Royal Society of London Series a-Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 1928, 119(781): 173-181.
- [75] Murphy E L, Good R H. THERMIONIC EMISSION, FIELD EMISSION, AND THE TRANSITION REGION[J]. Physical Review, 1956, 102(6): 1464-1473.
- [76] Spindt C A, Holland C E, Rosengreen A, et al. FIELD-EMITTER ARRAYS FOR VACUUM MICROELECTRONICS[J]. Ieee Transactions on Electron Devices, 1991, 38(10): 2355-2363.
- [77] Krausz F, Ivanov M. Attosecond physics[J]. Reviews of Modern Physics, 2009, 81(1): 163-234.
- [78] Corkum P B, Krausz F. Attosecond science[J]. Nature Physics, 2007, 3(6): 381-387.
- [79] Corkum P B. PLASMA PERSPECTIVE ON STRONG-FIELD MULTIPHOTON IONIZATION[J]. Physical Review Letters, 1993, 71(13): 1994-1997.
- [80] Keldysh L V. IONIZATION IN FIELD OF A STRONG ELECTROMAGNETIC WAVE[J]. Soviet Physics JETP-USSR, 1965, 20(5): 1307-&.
- [81] Bunkin F V, Fedorov M V. COLD EMISSION OF ELECTRONS FROM SURFACE OF A METAL IN A STRONG RADIATION FIELD[J]. Soviet Physics JETP-USSR, 1965, 21(5): 896-&.
- [82] Musumeci P, Cultrera L, Ferrario M, et al. Multiphoton Photoemission from a Copper Cathode Illuminated by Ultrashort Laser Pulses in an rf Photoinjector[J]. Physical Review Letters, 2010, 104(8).
- [83] Seiffert L, Paschen T, Hommelhoff P, et al. High-order above-threshold photoemission from nanotips controlled with two-color laser fields[J]. Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics, 2018, 51(13).
- [84] Yanagisawa H, Hafner C, Dona P, et al. Optical Control of Field-Emission Sites by Femtosecond Laser Pulses[J]. Physical Review Letters, 2009, 103(25).
- [85] Hommelhoff P, Sortais Y, Aghajani-Talesh A, et al. Field emission tip as a nanometer source of free electron femtosecond pulses[J]. Physical Review Letters, 2006, 96(7).
- [86] Shafir D, Soifer H, Bruner B D, et al. Resolving the time when an electron exits a tunnelling barrier[J]. Nature, 2012, 485(7398): 343-346.
- [87] Torlina L, Morales F, Kaushal J, et al. Interpreting attoclock measurements of tunnelling times[J]. Nature Physics, 2015, 11(6): 503-U86.
- [88] Hassan M T, Luu T T, Moulet A, et al. Optical attosecond pulses and tracking the nonlinear response of bound electrons[J]. Nature, 2016, 530(7588): 66-+.
- [89] Herink G, Solli D R, Gulde M, et al. Field-driven photoemission from nanostructures quenches

- p>the quiver motion[J].
- Nature*
- , 2012, 483(7388): 190-193.
- [90] Ahn B, Schotz J, Kang M, et al. Attosecond-controlled photoemission from metal nanowire tips in the few-electron regime[J]. *Apl Photonics*, 2017, 2(3).
- [91] Schertz F, Schmelzeisen M, Kreiter M, et al. Field Emission of Electrons Generated by the Near Field of Strongly Coupled Plasmons[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108(23).
- [92] Lehr M, Foerster B, Schmitt M, et al. Momentum Distribution of Electrons Emitted from Resonantly Excited Individual Gold Nanorods[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(11): 6606-6612.
- [93] Putnam W P, Hobbs R G, Keathley P D, et al. Optical-field-controlled photoemission from plasmonic nanoparticles[J]. *Nature Physics*, 2017, 13(4): 335-339.
- [94] Dombi P, Horl A, Racz P, et al. Ultrafast Strong-Field Photoemission from Plasmonic Nanoparticles[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(2): 674-678.
- [95] Ropers C, Solli D R, Schulz C P, et al. Localized multiphoton emission of femtosecond electron pulses from metal nanotips[J]. *Phys Rev Lett*, 2007, 98(4): 043907.
- [96] Bormann R, Gulde M, Weismann A, et al. Tip-enhanced strong-field photoemission[J]. *Phys Rev Lett*, 2010, 105(14): 147601.
- [97] Echternkamp K E, Herink G, Yalunin S V, et al. Strong-field photoemission in nanotip near-fields: from quiver to sub-cycle electron dynamics[J]. *Applied Physics B-Lasers and Optics*, 2016, 122(4).
- [98] Schroder B, Sivilis M, Bormann R, et al. An ultrafast nanotip electron gun triggered by grating-coupled surface plasmons[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(23).
- [99] Krueger M, Schenk M, Hommelhoff P. Attosecond control of electrons emitted from a nanoscale metal tip[J]. *Nature*, 2011, 475(7354): 78-81.
- [100] Wimmer L, Herink G, Solli D R, et al. Terahertz control of nanotip photoemission[J]. *Nature Physics*, 2014, 10(6): 432-436.
- [101] Li C, Zhou X, Zhai F, et al. Carbon Nanotubes as an Ultrafast Emitter with a Narrow Energy Spread at Optical Frequency[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(30).
- [102] Li C, Zhou X, Zhai F, et al. Quiver-quenched optical-field-emission from carbon nanotubes[J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 111(13).
- [103] Higuchi T, Heide C, Ullmann K, et al. Light-field-driven currents in graphene[J]. *Nature*, 2017, 550(7675): 224-+.
- [104] Dai H J, Hafner J H, Rinzler A G, et al. Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy[J]. *Nature*, 1996, 384(6605): 147-150.
- [105] Fang F Z, Xu Z W, Dong S, et al. High aspect ratio nanometrology using carbon nanotube probes in atomic force microscopy[J]. *Cirp Annals-Manufacturing Technology*, 2007, 56(1): 533-536.
- [106] Stevens R M D, Frederick N A, Smith B L, et al. Carbon nanotubes as probes for atomic force microscopy[J]. *Nanotechnology*, 2000, 11(1): 1-5.
- [107] Tang J, Yang G, Zhang Q, et al. Rapid and reproducible fabrication of carbon nanotube AFM

- probes by dielectrophoresis[J]. Nano Letters, 2005, 5(1): 11-14.
- [108] Hafner J H, Cheung C L, Oosterkamp T H, et al. High-yield assembly of individual single-walled carbon nanotube tips for scanning probe microscopies[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105(4): 743-746.
- [109] Boge R, Cirelli C, Landsman A S, et al. Probing Nonadiabatic Effects in Strong-Field Tunnel Ionization[J]. Physical Review Letters, 2013, 111(10).
- [110] Kruger M, Schenk M, Forster M, et al. Attosecond physics in photoemission from a metal nanotip[J]. Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics, 2012, 45(7).
- [111] Landsman A S, Keller U. Attosecond science and the tunnelling time problem[J]. Physics Reports-Review Section of Physics Letters, 2015, 547: 1-24.
- [112] Passig J, Zhrebtsov S, Irsig R, et al. Nanoplasmonic electron acceleration by attosecond-controlled forward rescattering in silver clusters[J]. Nature Communications, 2017, 8.
- [113] Hoff D, Kruger M, Maisenbacher L, et al. Tracing the phase of focused broadband laser pulses[J]. Nature Physics, 2017, 13(10): 947-+.
- [114] Antoine P, Lhuillier A, Lewenstein M. Attosecond pulse trains using high-order harmonics[J]. Physical Review Letters, 1996, 77(7): 1234-1237.
- [115] Baltuska A, Udem T, Uiberacker M, et al. Attosecond control of electronic processes by intense light fields[J]. Nature, 2003, 421(6923): 611-615.
- [116] Mairesse Y, De Bohan A, Frasinski L J, et al. Attosecond synchronization of high-harmonic soft x-rays[J]. Science, 2003, 302(5650): 1540-1543.
- [117] Krausz F, Stockman M I. Attosecond metrology: from electron capture to future signal processing[J]. Nature Photonics, 2014, 8(3): 205-213.
- [118] Hassan M T, Baskin J S, Liao B, et al. High-temporal-resolution electron microscopy for imaging ultrafast electron dynamics[J]. Nature Photonics, 2017, 11(7): 425-+.
- [119] Cox J D, Marini A, De Abajo F J G. Plasmon-assisted high-harmonic generation in graphene[J]. Nature Communications, 2017, 8.
- [120] Han S, Kim H, Kim Y W, et al. High-harmonic generation by field enhanced femtosecond pulses in metal-sapphire nanostructure[J]. Nature Communications, 2016, 7.
- [121] Salieres P. ATTOSECOND METROLOGY Optical waveform reconstruction[J]. Nature Photonics, 2017, 11(6): 333-335.
- [122] Kruger M, Lemell C, Wachter G, et al. Attosecond physics phenomena at nanometric tips[J]. Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics, 2018, 51(17).
- [123] Piglosiewicz B, Schmidt S, Park D J, et al. Carrier-envelope phase effects on the strong-field photoemission of electrons from metallic nanostructures[J]. Nature Photonics, 2014, 8(1): 38-43.
- [124] Zhrebtsov S, Fennel T, Plenge J, et al. Controlled near-field enhanced electron acceleration from dielectric nanospheres with intense few-cycle laser fields[J]. Nature Physics, 2011, 7(8): 656-662.

- [125] Hobbs R G, Yang Y, Fallahi A, et al. High-Yield, Ultrafast, Surface Plasmon-Enhanced, Au Nanorod Optical Field Electron Emitter Arrays[J]. *Acs Nano*, 2014, 8(11): 11474-11482.
- [126] Swanwick M E, Keathley P D, Fallahi A, et al. Nanostructured Ultrafast Silicon-Tip Optical Field-Emitter Arrays[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(9): 5035-5043.
- [127] Lemell C, Tong X M, Krausz F, et al. Electron emission from metal surfaces by ultrashort pulses: Determination of the carrier-envelope phase[J]. *Physical Review Letters*, 2003, 90(7).
- [128] Stockman M I, Hewageegana P. Absolute phase effect in ultrafast optical responses of metal nanostructures[J]. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 2007, 89(2): 247-250.
- [129] Wopperer P, De Giovannini U, Rubio A. Efficient and accurate modeling of electron photoemission in nanostructures with TDDFT[J]. *European Physical Journal B*, 2017, 90(3).
- [130] Gao C Z, Dinh P M, Klupfel P, et al. Strong-field effects in the photoemission spectrum of the C-60 fullerene[J]. *Physical Review A*, 2016, 93(2).
- [131] Runge E, Gross E K U. DENSITY-FUNCTIONAL THEORY FOR TIME-DEPENDENT SYSTEMS[J]. *Physical Review Letters*, 1984, 52(12): 997-1000.
- [132] Takimoto Y, Vila F D, Rehr J J. Real-time time-dependent density functional theory approach for frequency-dependent nonlinear optical response in photonic molecules[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2007, 127(15).
- [133] Castro A, Werschnik J, Gross E K U. Controlling the Dynamics of Many-Electron Systems from First Principles: A Combination of Optimal Control and Time-Dependent Density-Functional Theory[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 109(15).
- [134] Yanagisawa H, Hengsberger M, Leuenberger D, et al. Energy Distribution Curves of Ultrafast Laser-Induced Field Emission and Their Implications for Electron Dynamics[J]. *Physical Review Letters*, 2011, 107(8).
- [135] Li D, Jing P T, Sun L H, et al. Near-Infrared Excitation/Emission and Multiphoton-Induced Fluorescence of Carbon Dots[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(13).
- [136] Filip V, Nicolaescu D, Okuyama F. Modeling of the electron field emission from carbon nanotubes[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2001, 19(3): 1016-1022.
- [137] Liang S D, Chen L. Generalized Fowler-Nordheim theory of field emission of carbon nanotubes[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101(2).
- [138] Kleshch V I, Porshyn V, Orekhov A S, et al. Carbon single-electron point source controlled by Coulomb blockade[J]. *Carbon*, 2021, 171: 154-160.
- [139] Kleshch V I, Porshyn V, Lutzenkirchen-Hecht D, et al. Coulomb blockade and quantum confinement in field electron emission from heterostructured nanotips[J]. *Physical Review B*, 2020, 102(23).
- [140] Duchet M, Perisanu S, Purcell S T, et al. Femtosecond Laser Induced Resonant Tunneling in an Individual Quantum Dot Attached to a Nanotip[J]. *Acs Photonics*, 2021, 8(2): 505-511.
- [141] Zewail A H. Four-Dimensional Electron Microscopy[J]. *Science*, 2010, 328(5975): 187-193.
- [142] Vanacore G M, Fitzpatrick A W P, Zewail A H. Four-dimensional electron microscopy:

- Ultrafast imaging, diffraction and spectroscopy in materials science and biology[J]. *Nano Today*, 2016, 11(2): 228-249.
- [143] Ophus C. Four-Dimensional Scanning Transmission Electron Microscopy (4D-STEM): From Scanning Nanodiffraction to Ptychography and Beyond[J]. *Microscopy and Microanalysis*, 2019, 25(3): 563-582.
- [144] Lobastov V A, Srinivasan R, Zewail A H. Four-dimensional ultrafast electron microscopy[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2005, 102(20): 7069-7073.
- [145] Grinolds M S, Lobastov V A, Weissenrieder J, et al. Four-dimensional ultrafast electron microscopy of phase transitions[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006, 103(49): 18427-18431.
- [146] Adhikari A, Eliason J K, Sun J, et al. Four-Dimensional Ultrafast Electron Microscopy: Insights into an Emerging Technique[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(1): 3-16.
- [147] Van Der Veen R M, Kwon O H, Tissot A, et al. Single-nanoparticle phase transitions visualized by four-dimensional electron microscopy[J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5(5): 395-402.
- [148] Van Der Veen R M, Penfold T J, Zewail A H. Ultrafast core-loss spectroscopy in four-dimensional electron microscopy[J]. *Structural Dynamics-U.S.*, 2015, 2(2).
- [149] Lobastov V A, Weissenrieder J, Tang J, et al. Ultrafast electron microscopy (UEM): Four-dimensional imaging and diffraction of nanostructures during phase transitions[J]. *Nano Letters*, 2007, 7(9): 2552-2558.
- [150] Gulde M, Schweda S, Storeck G, et al. Ultrafast low-energy electron diffraction in transmission resolves polymer/graphene superstructure dynamics[J]. *Science*, 2014, 345(6193): 200-204.
- [151] Horstmann J G, Bockmann H, Wit B, et al. Coherent control of a surface structural phase transition[J]. *Nature*, 2020, 583(7815): 232-+.
- [152] Danz T, Domrose T, Ropers C. Ultrafast nanoimaging of the order parameter in a structural phase transition[J]. *Science*, 2021, 371(6527): 371-+.
- [153] Paulus G G, Becker W, Walther H. CLASSICAL RESCATTERING EFFECTS IN 2-COLOR ABOVE-THRESHOLD IONIZATION[J]. *Physical Review A*, 1995, 52(5): 4043-4053.

致 谢

三年硕士生涯加三年博士生涯，我在纳米中心度过了我人生中最重要的六年。在这期间，有遗憾也有收获，有实验不顺时的彷徨，也有文章接收时的喜悦。这六年的研究生涯让我学会了坚持不懈，学会了脚踏实地，也学会了独立思考，也将成为我未来人生道路上披荆斩棘的一把利剑。

首先，我要感谢我的导师戴庆研究员。戴老师深厚的学术造诣、严谨的治学态度、忘我的工作态度、积极的人生态度深深地折服了我。在科研上，他高屋建瓴、精益求精，把握着课题的主要研究方向，每当我实验上遇到困难时，他总能站在更高的科研视角上一针见血得指出关键科学问题，使我茅塞顿开，迅速找到解决方案。在生活中，他丰富的经历、待人处事的方法、平易近人的态度也成为我人生道路上的明灯。同时，戴老师在课题组营造的良好的科研氛围让我在专注科研的同时也不会感到压抑乏味。

再者，我要感谢课题组的李驰老师。从课题设计到实验方案，从开题报告到毕业设计，李老师渊博的学识、认真的态度、细心的指导、清晰的思路让我受益匪浅。回想起来，李老师总有源源不断的科研想法等待着我去验证，每一次激烈的讨论也仿佛就发生在昨日。

感谢课题组的杨晓霞老师、胡德波老师、李振军老师、秦亚灵师姐和窦倩师姐、胡海师兄、杨贝师姐、王爱伟师兄、郭相东同学、廖宝鑫师弟、周圣涵师弟、吴晨晨师妹、刘新川师弟、刘冠江师弟、吕蔚师弟、陈娜师妹、赵九州师弟、肖剑锋师弟、章子峰师兄和汪诗文师弟在科研和生活上给我的帮助，让我的博士生涯变得更精彩。他们在科研生涯中的认真拼搏精神值得我好好学习，希望在未来还能一起奋斗。

感谢中心微纳加工平台的陈佩佩老师、董凤良老师、闫兰琴老师、宋志伟老师、徐丽华老师、赵乐老师以及纳米技术发展部的彭开武老师在实验上给我提供的帮助。感谢研究生部的潘海莲老师、娄晓军老师、陈翔老师、尤嘉老师为我解决了很多科研中和生活上的困扰，中心丰富的活动也让我的科研生活不再单调。

感谢北京大学的刘开辉老师、周旭师兄、马赫同学，物理所的孟胜老师、关梦雪同学和国防科技大学的戴佳钰老师、王小伟老师、赵晶老师、王力同学、肖

凡同学在实验上和理论上的给予的大力支持。

感谢我的室友李鑫以及陈一伟、邹宜旻、邵裕东、李轩宇、江文字等同学在科研和生活上提供的帮助。

最后，我要衷心感谢我的父母、女朋友袁天霞以及其他家人对我的理解和支持。正是有你们的默默支持，才能让我在北京的十年求学生涯能圆满结束，你们永远是我前进道路上最坚实的后盾。这十年中，短暂的陪伴让我深感愧疚，希望未来我能有更多的时间来陪伴你们，弥补我的这份愧疚！

2021 年 6 月

作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果

作者简历:

2011 年 9 月——2015 年 6 月, 在北京科技大学材料科学与工程学院获得学士学位。

2015 年 9 月——2018 年 6 月, 在国家纳米科学中心获得硕士学位。

2018 年 6 月——2021 年 6 月, 在国家纳米科学中心攻读博士学位。

已发表(或正式接受)的学术论文:

1. Li, C. #, **Chen, K.** #, Guan, M. #, Wang, X., Zhou, X., Zhai, F., ... & Dai, Q. (2019). Extreme nonlinear strong-field photoemission from carbon nanotubes. *Nature communications*, 10(1), 1-9. (共同第一作者)

2. Zhou, S. #, **Chen, K.** #, Cole, M. T., Li, Z., Chen, J., Li, C., & Dai, Q. (2019). Ultrafast Field - Emission Electron Sources Based on Nanomaterials. *Advanced Materials*, 31(45), 1805845. (共同第一作者)

3. Hu, D., **Chen, K.**, Chen, X., Guo, X., Liu, M., & Dai, Q. (2019). Tunable Modal Birefringence in a Low - Loss Van Der Waals Waveguide. *Advanced Materials*, 31(27), 1807788. (第二作者)

4. Zhou, S., **Chen, K.**, Guo, X., Cole, M. T., Wu, Y., Li, Z., ... & Dai, Q. (2020). Antenna-coupled vacuum channel nano-diode with high quantum efficiency. *Nanoscale*, 12(3), 1495-1499. (第二作者)

5. Zhou, S., **Chen, K.**, Cole, M. T., Li, Z., ... & Dai, Q. (2021). Ultrafast Electron Tunneling Devices—from Electric-field driven to Optical-field driven. *Advanced Materials*. (accepted) (第二作者)