

单层纳米碳管振动模的拉曼光谱研究*

李宏年 徐亚伯 李海洋 何丕模 鲍世宁

(浙江大学物理系, 杭州 310027)

(1998 年 6 月 1 日收到; 1998 年 6 月 19 日收到修改稿)

测量了单层纳米碳管的一级、二级拉曼光谱. 在 $40-3300\text{ cm}^{-1}$ 范围内观测到 18 条一级拉曼谱线和 7 条二级拉曼谱线, 理论所预言的谱线几乎全被观测到, 谱峰位置和理论值符合得很好. 通过和理论值的对照, 对这些谱线作了初步标定. 所观测到的单层纳米碳管的拉曼激活振动模数目及二级拉曼谱线条数都是迄今最多的.

PACC: 6320D; 6146

1 引 言

自从 Iijima^[1]首次制备出纳米碳管以来, 它便因为其重要的基础研究意义及在分子器件和复合材料等领域的潜在应用价值成为物理、材料、化学界的研究热点. 理论工作^[2,3]和实验工作^[4,5]都表明, 随半径和螺旋度不同, 纳米碳管可以是金属, 半导体或绝缘体. 利用原子力显微镜(AFM)对纳米碳管力学性质的研究^[6]表明, 它的强度很高(比 SiC 纳米线高两倍以上), 并且具有较高的弹性模量.

纳米碳管的进一步研究受到了样品制备的限制. 由于通常制备出的样品一般为多层管或多层管和单层管的混合物, 包含了较大范围半径分布的碳管, 所以各种物性研究的结果只是在很大范围内平均的结果, 许多纳米规模的现象不能被观测到. 以振动模的研究为例, Chandrabhas^[7], Kastner^[8], Bacsá^[9]等只观测到 2 条一级拉曼谱线. Holden 等^[10]报道了单层管的拉曼光谱, 但由于样品中包含了管径相差较大的多种单层管, 也只观测到 2 条一级拉曼谱线和 2 条二级拉曼谱线. 这些工作都未能观测到理论所预言^[11]的十多条拉曼谱线.

Thess 等^[12]通过激光蒸发方法制备出单层纳米碳管是该领域一个较大的突破. 经过提纯, 他们获得了接近 100% 的单层管^[13]. 更为重要的是, X 射线衍射谱(XDS)表明样品中只包含 $n=8-11$ 的四种 (n, n) 型纳米碳管^[12]. 在这件工作的基础上, Collins 等^[13]在单根 $(10, 10)$ 碳管上观测到整流效应, 引起了科学界的轰动^[14]. 至于振动特性的研究, Rao 等测量了这种样品的一级拉曼光谱^[15], 观察到了较多的谱线, 并作了理论计算, 两者基本符合.

Liu, Smalley 等^[16]进一步改进了样品的纯化工艺, 并且经纯化后得到的样品为平薄

* 国家自然科学基金(批准号:19674047)资助的课题.

片状,这种形状使得在作拉曼光谱测量时不需 KBr 压片(文献[15]用 KBr 压片,纳米碳管的浓度为 80%),避免了 KBr 的存在可能带来的影响(例如,样品的一些很弱的谱线经 KBr 衰减后就可能在实验中不能分辨).测量这种样品的拉曼光谱可能会观测到更多的振动模(在文献[15]中,理论所预言的振动模还有许多未被观测到).此外,文献[15]未测量样品的二级拉曼光谱.基于以上两个原因,本文对薄片状单层纳米碳管样品进行了一级和二级拉曼光谱测量,确实如预料的那样观测到了几乎所有理论预言的振动模,并首次获得了单层纳米碳管的多至 7 条的二级拉曼谱线数据.

2 实 验

本文样品由美国 Rice 大学 Smalley 研究组的刘杰提供.样品的主要成分为直径约 1.4 nm 的(10,10)单层纳米碳管(约占 40%),其余为 $n=8,9,11$ 的(n,n)型单层纳米碳管[12,16].

拉曼光谱测量是室温下在 SPEX-1403 型激光拉曼光谱仪上进行的,实验中采用背散射模式,激发线为 Ar 离子激光器的 514.5 nm 激光线.

实验中扫描区间为 $40\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$,观测到了 18 条一级拉曼谱线和 7 条二级拉曼谱线.测量得到的全谱图见图 1 和图 2.图 1 为 $100\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ 区间的谱图.测量 100 cm^{-1}

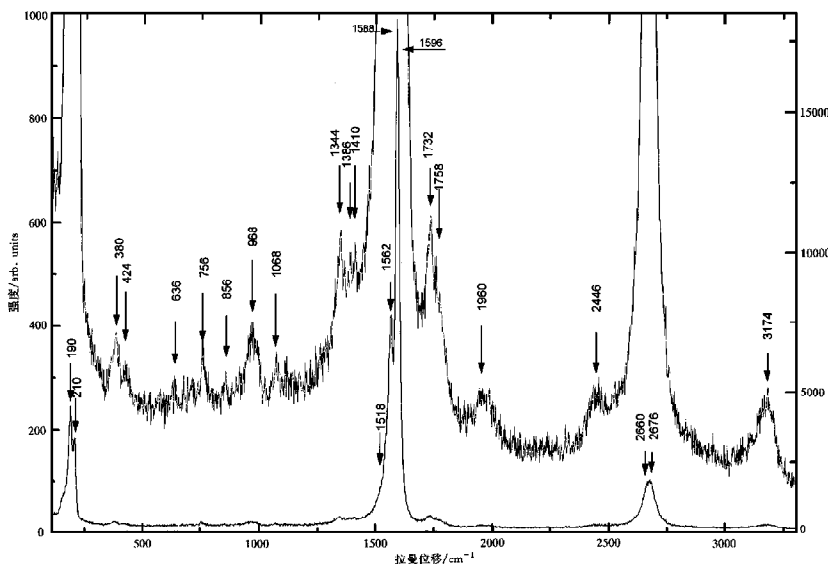


图 1 (n,n)型单层纳米碳管($n=8\text{--}11$)的激光拉曼光谱(图中横坐标的起点为 100 cm^{-1})

以下的谱线时,为减少瑞利线的影响,我们对谱仪光路作了一定的调整,图 2 为所得的结果(小于 40 cm^{-1} 时,只能观测到弹性散射的瑞利(Rayleigh)线.图 1 中右边的标度为最强的一根谱线(1588 cm^{-1})的强度,左边的标度为 1×10^3 计数,这样可较清楚地观察一些较弱的谱峰.图 1 和图 2 中还标出了每一条拉曼谱线的峰位.从图中看出, 1700 cm^{-1} 以下的

一级拉曼谱线^[11,15]可分辨的有 18 条, 1700 cm^{-1} 以上的二级拉曼谱线有 7 条。

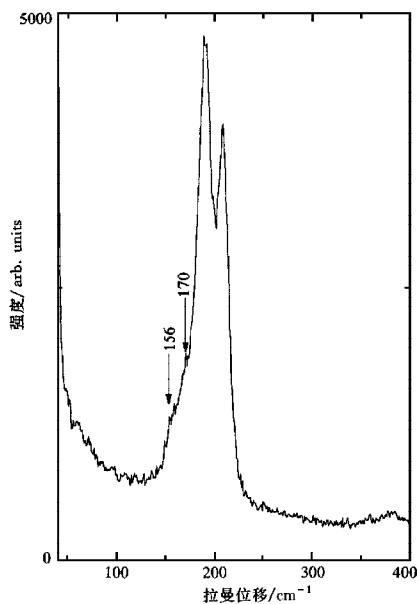


图 2 (n, n) 型单层纳米碳管($n=8-11$)的激光拉曼光谱(图中横坐标的起点为 40 cm^{-1})

3 结果分析

不同纳米碳管由其半径和螺旋度表征,并可进一步用两个整数 (n, m) 表示^[17]. $n=m$ 的纳米碳管通常称为椅状管(armchair管),研究的样品即为椅状管, $n=8-11$,其中 $n=10$ 的椅状管约占 40%.

n 为偶数时,椅状管的对称性为 D_{nh} 点群对称,拉曼激活的振动模为 $4A_{1g} + 4E_{1g} + 8E_{2g}$,共 16 个^[11]. n 为奇数时,椅状管的对称性为 D_{nd} 点群对称,拉曼激活的振动模为 $3A_{1g} + 6E_{1g} + 6E_{2g}$,共 15 个^[11].

纳米碳管可视为由石墨原子层卷绕而成,利用石墨的力常数数据,采用布里渊区重叠模型可计算出纳米碳管振动模的频率和态密度^[11,15]. 计算结果表明,绝大部分低频拉曼激活振动模对应的态密度较小,只有在半径小于约 2.0 nm 的单层纳米碳管中才可能被观测到.

本文所用样品为 $n=8-11$ 的单层纳米碳管,半径介于约 1.1 nm 与 1.6 nm 之间. 图 1, 图 2 表明,许多低频弱峰被观测到. 表 1 列出了图中 18 条一级拉曼谱线和 7 条二级拉曼谱线的位置和强度. 为标定这些谱线,表中还列出了 (n, n) 型纳米碳管($n=8-11$)拉曼振动模的理论值(取自文献[15]).

从图 1 和图 2 中看出,除几个较强的峰外,其余的拉曼谱线不仅半高峰较宽,峰形也不是 Gauss 型或 Lorentz 型. 这是因为样品中包含了几种半径很接近但有一定差异的纳米碳管,它们的拉曼峰相互重叠. 这给峰位的确定带来一定的困难. 表 1 中有些峰位可能并

不是某种纳米碳管拉曼光谱的特征峰位,而是几种纳米碳管拉曼谱线叠加后的平均位置.

表 1 单层纳米碳管一级和二级激光拉曼光谱的谱线位置(表中第一列)及理论值(取自文献[15]) 单位: cm^{-1}

ω^{EXP}	I	Sym	$\omega(8,8)$	$\omega(9,9)$	$\omega(10,10)$	$\omega(11,11)$
* 156	w	E_{1g}	146	130	117	106
* 170	w	A_{1g}	206	183	165	150
190	s					
* 210	s					
380	m	E_{2g}	333		368	
* 424	w	E_{2g}	458	408	371	335
		E_{1g}		420		431
636	w	A_{1g}	671		670	
756	m	E_{1g}		690		683
		E_{2g}		732		746
		E_{2g}	742		722	
		E_{1g}	762		766	
856	w	E_{2g}	866	866	866	866
* 968	m	E_{2g}	1106		1152	
* 1068	w	E_{1g}		1216		1229
		A_{1g}	1247		1252	
* 1344	m	A_{1g}		1369		1369
* 1386	w	E_{1g}	1377		1374	
* 1410	w					
1518	w	E_{1g}		1513		1510
1562	s	E_{2g}	1547		1543	
1588	s	A_{1g}	1583	1584	1585	1586
1596	s	E_{1g}	1581	1582	1584	1585
		E_{2g}	1589	1589	1590	1590
* 1732	s			1344 + 380		
* 1758	w			1562 + 190		
* 1960	w			1588 + 380		
2446	w			1588 + 856		
* 2660	s			1588 + 1068		
2676	s			1596 + 1068		
3174	m			2×1588		

注:“s”,“m”,“w”分别代表谱线的强度为强,中,弱.加有“*”的谱线为首次发现.

有些峰较强,峰形也较好(如 190 cm^{-1} , 210 cm^{-1} , 1562 cm^{-1} , 1588 cm^{-1} , 1596 cm^{-1} 这几条谱线),峰位可以较准确地标出,但要标定其对称性或认定其为哪一种碳管的拉曼峰,还是困难的.这有实验和理论两方面的原因.在实验上确定样品拉曼谱线的对称性必须对准确定向的样品进行,而目前还不能制备这样的单层纳米碳管.表 1 中的理论结果也不能准确到足以通过理论值和实验值的对比来确定两条相距较近的实验谱线究竟属于半径只有微小差异的几种纳米碳管中的哪一种(理论计算中未考虑石墨层弯曲所带来的效应).

尽管如此,借助于理论结果我们还是能将实验谱线确定为几种可能的振动模之一(见

表 1). 如 1518 cm^{-1} 这条谱线可能是 (9, 9) 管或 (11, 11) 管的 E_{1g} 振动模, $156\text{—}210\text{ cm}^{-1}$ 区间的 4 条谱线可能是样品中几种碳管的 E_{1g} 或 A_{1g} 振动模等等. 对照表中实验值和理论值, 理论所预言的谱线几乎全被观测到.

和文献[15]相比, 我们新发现了许多振动模, 这是由于所用样品不同, 并且我们在实验中没有用 KBr 压片.

文献[15]中有两个极弱的谱峰(位置分别为 116 cm^{-1} 和 1550 cm^{-1}) 我们未观测到, 这可能由两种样品中不同纳米碳管相对浓度不同所致. 116 cm^{-1} 这个峰也可能未必是纳米碳管的拉曼谱峰, 因为从文献[15]的图 1 可知, 这个峰实在太弱. 文献[15]中其余的谱线我们都观测到, 并且观测到 8 条新的一级拉曼谱线(表 1 中 1700 cm^{-1} 以下注有“*”的谱线), 其中大多数具有中等强度, 另外几条较弱, 但可准确分辨.

我们进一步测量了样品的二级拉曼光谱, 即图 1 中 1700 cm^{-1} 以上的部分. 有 7 条二级拉曼谱线被观测到. 其中较强的 2660 cm^{-1} , 2676 cm^{-1} , 3174 cm^{-1} 这三条谱线和位于 2446 cm^{-1} 的一条较弱的谱线在多层管^[7-9]及单层管^[10](包含半径相差较大的单层纳米管)中也曾被观测到, 这说明这几条谱线及构成它们的一级拉曼谱线与纳米碳管半径的关系不大. 构成这几条二级拉曼谱线的一级拉曼谱线为 1588 cm^{-1} , 1596 cm^{-1} , 1068 cm^{-1} , 856 cm^{-1} 这 4 条(见表 1), 理论工作^[11, 15]确实表明 1588 cm^{-1} , 1596 cm^{-1} 这两个振动模与纳米碳管半径关系极小. 此外, 此前的工作未能分辨开 2660 cm^{-1} , 2676 cm^{-1} 这两条谱线, 只能观测到一条谱线.

图 1 中 1732 cm^{-1} , 1758 cm^{-1} , 1960 cm^{-1} 这 3 条二级拉曼谱线为首次观测到, 这说明这几条谱线及构成它们的一级拉曼谱线与纳米碳管半径的关系较大, 只有在本文所用的只包含半径相差很小的几种纳米碳管的拉曼光谱中才能被观测到.

表 1 中对几个二级拉曼谱线的构成所作的解释是根据二级拉曼光谱必须满足能量守恒($\hbar\omega = \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2$)作出的. 由于二级拉曼峰位并不一定严格等于两个一级拉曼峰位之和, 并且图 1 中一级拉曼谱线也有一定宽度, 所以表 1 中对几个二级拉曼谱线的构成所作的解释可能会存在一定的不确定性. 期待更多的实验工作来证实.

- [1] S. Iijima, *Nature*(London), **354**(1991), 56.
- [2] J. W. Mintmire, B. I. Dunlap and C. T. White, *Phys. Rev. Lett.*, **68**(1992), 631.
- [3] R. Saito, G. Dresselhouse and M. S. Dresselhaus, *J. Appl. Phys.* **73**(1993), 494.
- [4] L. Langer, L. Stockman, J. P. Heremans, V. Bayot, C. H. Olk, C. Van Haesendonck, Y. Bruynseraede and J. P. Issi, *J. Mater. Res.*, **9**(1994), 927.
- [5] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi and T. Thio, *Nature*, **382**(1996), 54.
- [6] E. W. Wong, P. E. Sheehan, C. M. Lieber, *Science*, **277**(1997), 1971.
- [7] N. Chandrabhas, *J. Physics*, **42**(1994), 375.
- [8] J. Kastner, *Chem. Phys. Lett.*, **221**(1994), 53.
- [9] W. S. Bacsa, D. U. A., Chatelain and W. A. de Heer, *Phys. Rev.*, **B50**(1994), 15473.
- [10] J. M. Holden, *Chem. Phys. Lett.*, **220**(1994), 186.
- [11] R. A. Jishi, L Venkataraman, M. S. Dresselhouse and G. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.*, **209**(1993), 77.
- [12] A. Thess, *Science*, **273**(1996), 483.
- [13] P. G. Collins, A. Zettl, H. Bando, A. Thess, R. E. Smalley, *Science*, **278**(1997), 100.

- [14] S. Saito, *Science*, **278**(1997), 77.
[15] A. M. Rao, *Science*, **275**(1997), 187.
[16] J. Liu, A. G. Pinzter, H. Dai *et al.*, *Science*, **280**(1998), 1253.
[17] M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus and R. Saito, *Carbon*, **33**(1995), 883.
[18] M. Bockrath, D. H. Cobden, R. E. Smalley, *Science*, **275**(1997), 1922.

RAMAN SPECTRUM STUDY OF PHONON MODES FOR SINGLE-WALL CARBON NANOTUBES *

LI HONG-NIAN XU YA-BO LI HAI-YANG HE PEI-MO BAO SHI-NING

(*Physics Department, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

(Received 1 June 1998; revised manuscript received 19 June 1998)

ABSTRACT

The first and second-order Raman spectra were measured for single-wall carbon nanotubes (SWNTs). Eighteen first-order Raman spectral lines and seven second-order Raman spectral lines were observed. Spectral lines predicted by theory were almost fully detected. Positions of the spectral lines observed are well coincident with theoretical values. The number of Raman active phonon modes and the second-order Raman spectral lines for high-purity SWNTs observed is the biggest up to date.

PACC: 6320D; 6146

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19674047).