

利用径向呼吸模及其倍频模的共振特性 精确测定单壁碳纳米管的电子跃迁能量*

张 俊 谭平恒[†] 赵伟杰

(半导体超晶格国家重点实验室, 中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

(2010 年 2 月 5 日收到; 2010 年 3 月 16 日收到修改稿)

提出一个根据拉曼基频模及其倍频模的斯托克斯和反斯托克斯拉曼成分的不同共振行为来探测样品与激光共振的系统能级的方法. 此方法被应用到不均匀单壁碳纳米管束样品中某一径向呼吸模频率为 219 波数的金属型碳纳米管. 通过分析呼吸模及其倍频模和切向模的共振行为, 获得了该碳纳米管的电子跃迁能量, 并获得纳米管 C-C 最近邻重叠积分因子为 2.80 eV. 此数值可以很好的解释单壁碳纳米管径向呼吸模的共振行为.

关键词: 单壁碳纳米管, 呼吸模, 共振拉曼散射, 电子跃迁能

PACC: 6148, 7830

1. 引 言

由于在纳米电子学器件的应用和一维有序系统的基础研究方面有着重要的地位, 单壁碳纳米管的电学性质成为近年来研究的热点^[1]. 根据碳纳米管的直径和手性的不同, 碳纳米管的导电类型可以表现为金属型或者半导体型^[2]. 尽管最近实验证实碳纳米管的光学性质主要由激子来确定^[3, 4], 但是, 纳米管共振拉曼光谱仍然可以基于单粒子模型给予很好的解释. 根据理论计算, 碳纳米管的电子态密度具有一维系统所特有的范·霍夫奇点的尖峰结构^[2, 5], 而且范·霍夫奇点的能量依赖于碳纳米管的导电类型、直径和最近邻重叠积分因子 γ_0 ^[6, 7]. 与范·霍夫奇点相关的电子跃迁能量和 γ_0 因子对于决定碳纳米管的许多固体性质有着非常重要的作用. 但是目前关于碳纳米管, 特别是成束或不均匀的纳米管, 对范·霍夫奇点的跃迁能量以及重叠积分因子还没有得到很好的结果, 已报道的 γ_0 值范围从 *ab initio* 计算得到 2.4 eV 到从三维石墨材料得到的 3.14 eV 不等^[1, 2, 6-9].

已有许多试验技术被用来测量金属型或者半导体型纳米管价带 (*v*) 到导带 (*c*) 跃迁 $v_i \rightarrow c_i$ 的能量

差 E_{ii} (对应于一维系统电子态密度的第 *i* 个范·霍夫奇点), 进而得到纳米管的 γ_0 值^[10-13]. 据报道, 两个实验组^[10, 11] 使用扫描隧穿谱和扫描隧穿显微镜在低温下测得了半导体纳米管的能级差 (E_{11}), 并且得到了两个不同的 γ_0 值: $\gamma_0 = 2.7 \pm 0.1$ eV 和 2.45 eV. 利用透射光谱技术, Kataura 等^[14] 在 NiY 催化剂制备的碳纳米管中观察到分别位于 0.68, 1.2 和 1.7 eV 三个大的吸收峰, 据此他们得到的最近邻积分因子为 $\gamma_0 = 3.0 \pm 0.2$ eV. 碳纳米管的声子谱的强度和峰位提供了有关碳纳米管的许多物理信息^[5, 12-22]. 共振拉曼散射^[5, 12-14, 17-21] 已被成功的用来研究碳纳米管的振动谱和电子跃迁能. Pimenta 等^[12] 报告了在 1.7 到 2.2 eV 的激光能量范围内, 某些切向拉曼模被金属型纳米管的 E_{11} 电子跃迁显著的增强, 据此他们得到最近邻积分因子为 $\gamma_0 = 2.95 \pm 0.05$ eV. 利用切向模和径向呼吸模的共振线形^[13, 17], 也有人报道了 γ_0 的值从 2.6 到 3.05 eV 不等. 这样一个悬而未决的 γ_0 给碳纳米管的光学和电学性质的分析带来了许多困难.

在共振实验中, 由于聚焦激光斑点的直径至少为 1 μm , 因此许多具有不同 (*n*, *m*) 值的碳纳米管可以被同时激发. 如果样品是非均匀的或者具有较宽的直径分布, 就难以确定切向模是入射共振还是

* 国家自然科学基金(批准号:10404029)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: phtan@semi.ac.cn

出射共振. 对样品均匀性的要求和从多重劈裂的切向模中决定每一个切向模的强度分布的难度使得对于切向模共振过程的研究变得十分困难, 这样的研究目前还很少^[12, 13]. 然而, 同时研究斯托克斯 (Stokes) 分量和反斯托克斯 (anti-Stokes) 分量能够给出碳纳米管电子跃迁的信息. 已有证据表明呼吸模的频率与碳纳米管的直径成反比, 与其手征性 (或对称性) 并没有显著的影响^[22, 23]. 因此, 径向呼吸模可以被直接用来研究具体直径和具体导电类型的碳纳米管的共振行为, 而碳纳米管的直径和导电类型可以通过切向模的共振行为获得. 目前大多数实验^[24–26] 是通过连续改变激发光能量来扫描电子的跃迁能级, 然后从径向呼吸模的共振情况来得到电子的跃迁能, 这种方法对激发光源的要求很高, 不太容易推广. Tan 等首先利用单一激发光去确定电子的跃迁能级的方法^[21], 随后被广泛地运用于确定小直径或应力状态下的碳纳米管的电子跃迁能量^[27]. 但是对于单个呼吸模的 Stokes 和 anti-Stokes 谱, 利用其强度比会得到两个电子跃迁能量, 但如何取舍这两个数值来得到碳纳米管精确的电子跃迁能量, 还有一些值得考虑的地方^[21]. 总的来说, 目前还缺少一个很好的方法来方便地精确确定碳纳米管的电子跃迁能级, 进而确定其最近邻积分因子. 我们发现, 由于 Stokes 和 anti-Stokes 拉曼峰的相对强度只和同一拉曼模式的 Stokes 的 anti-Stokes 的出射共振有关, 这样只要用一固定能量的激光去激发样品, 即使样品是不均匀的也可以通过 Stokes 和 anti-Stokes 谱来得到碳纳米管的共振行为. 在本文中, 我们研究了径向呼吸模频率为 219 cm^{-1} 的金属型碳纳米管的径向呼吸模的共振行为和它的二倍频的 Stokes 和 anti-Stokes 拉曼谱, 得到了金属型纳米管的电子跃迁能 E_{11} 和最近邻积分因子 $\gamma_0 = 2.80 \text{ eV}$. 根据这个值, 几个碳纳米管的共振拉曼实验得到很好的解释.

2. 实验方法

本实验所用的碳纳米管是几个不同直径碳纳米管商用产品 (HiPCO, CoMoCAT 和 TimeNANO) 的混合物, 经过处理在玻璃衬底上形成一些离散的非均匀的并可能具有各种直径分布的碳纳米管样品. 本文所有的 Raman 光谱是在带有液氮冷却的电荷耦合器的 Dilor SuperLabram 显微拉曼光谱仪上测量

的. 实验配置为背散射, 聚焦物镜为 100 倍, 聚焦光斑约 $1 \mu\text{m}$. 激发光采用 He-Ne 激光器 (1.96 eV), 到达样品的功率为 $40 \mu\text{W}$, 这样的功率可以避免激光加热效应, 使得样品的温度稳定在室温.

3. 结果与讨论

在讨论碳纳米管的 Stokes 和 anti-Stokes 谱之前, 先来简单的探讨一下一般系统在共振和非共振情况下 Stokes 与 anti-Stokes 信号的强度比.

在非共振情况下, Stokes 信号要比 anti-Stokes 信号强, 其强度比为 $(I_s/I_{as})_{\text{nonres}} = (E_{\text{las}} - E_{\text{ph}})^4 / (E_{\text{las}} + E_{\text{ph}})^4 \times \exp(E_{\text{ph}}/k_B T)$ 这里 k_B 为 Boltzmann 常数, T 为样品的温度, E_{las} 和 E_{ph} 分别表示激光能量和声子能量. 因此, 在非共振条件下, 当用 $(I_s/I_{as})_{\text{nonres}}$ 因子对 anti-Stokes 线进行校正后, Stokes 线和 anti-Stokes 线的强度应该相等.

在共振条件下, 由于声子能量 E_{ph} 相对于激光能量 E_{las} 非常小, 因此无论是入射光子还是散射光子都会和系统的电子跃迁能量发生共振, 对应的拉曼模都会发生增强, 共振拉曼散射截面 $I(E_{\text{las}})$ 的表达式为^[12, 21]

$$I(E_{\text{las}}) = A \times [E_{\text{las}} \mp E_{\text{ph}}]^4 / [(E_{\text{sys}} - E_{\text{las}})^2 + \gamma_e^2/4] \times [(E_{\text{sys}} - E_{\text{las}} \pm E_{\text{ph}})^2 + \gamma_e^2/4]^{-1}, \quad (1)$$

这里 $\mp (\pm)$ 号表示 Stokes (anti-Stokes) 过程, E_{sys} 表示系统的电子跃迁能量; γ_e 表示阻尼因子, 它的引入避免了共振情况下分母为零的发散; A 表示归一化因子. 方程 (1) 采用 E^4 的权重因子与 Pimenta 等^[12] 使用的权重因子稍有不同. 散射能量的四次方依赖关系对应于 Rayleigh 定律的 λ^{-4} 关系. 因此在共振情况下, Stokes 和 anti-Stokes 信号的相对强度可以表示为

$$(I_s/I_{as})_{\text{res}} = (I_s/I_{as})_{\text{nonres}} / [(E_{\text{sys}} - E_{\text{las}} + E_{\text{ph}})^2 + \gamma_e^2/4] \times [(E_{\text{sys}} - E_{\text{las}} - E_{\text{ph}})^2 + \gamma_e^2/4] = (I_s/I_{as})_{\text{nonres}} \times \xi_{\text{res}}, \quad (2)$$

这里

$$\xi_{\text{res}} \equiv [(E_{\text{sys}} - E_{\text{las}} - E_{\text{ph}})^2 + \gamma_e^2/4] / [(E_{\text{sys}} - E_{\text{las}} + E_{\text{ph}})^2 + \gamma_e^2/4],$$

表示系统在共振条件下 Stokes 与 anti-Stokes 强度的共振增强因子的比值, 可定义为系统的共振修正因子. 根据 (2) 式, 要从实验上测得共振修正因子 ξ_{res} , 可以由 Stokes 与 anti-Stokes 强度的实验比值 $(I_s/I_{as})_{\text{exp}}$ 除以 $(I_s/I_{as})_{\text{nonres}}$ 得到, 即

$$\xi_{\text{res}} \equiv (I_s/I_{\text{as}})_{\text{exp}} / (I_s/I_{\text{as}})_{\text{nonres}}$$

$$= (I_s)_{\text{exp}} / [(I_{\text{as}})_{\text{exp}} \times (I_s/I_{\text{as}})_{\text{nonres}}], \quad (3)$$

其中 $(I_{\text{as}})_{\text{exp}} \times (I_s/I_{\text{as}})_{\text{nonres}}$ 可以看作是 anti-Stokes 拉曼谱经 $(I_s/I_{\text{as}})_{\text{nonres}}$ 修正后的结果. 与非共振情况不同, 在共振 (或近共振) 情况下经 $(I_s/I_{\text{as}})_{\text{nonres}}$ 修正后的 anti-Stokes 拉曼谱的强度不等于 Stokes 线的强度. 这样我们通过考察共振修正因子 ξ_{res} 就可以知道系统是不是发生了共振, 并进一步确定发生共振的系统能级.

作为一个演示实例, 图 1(a) 给出了当激光能量 $E_{\text{las}} = 1.96 \text{ eV}$ 时, 一系统的拉曼基频模 (219 cm^{-1}) 及其倍频模 (438 cm^{-1}) 和另一基频模 (1530 cm^{-1}) 的 Stokes 和 anti-Stokes 线强度随系统电子跃迁能量变化的理论曲线. 从图 1(a) 可知, 对于每一个拉曼模的 Stokes 或 anti-Stokes 线, 都存在两个共振增强峰, 分别对应于拉曼信号的入射共振和出射共振情

况. 在这两种共振条件下, 拉曼信号的强度都得到了很大的增强. 对于某一特定的拉曼模, 实验测得的 Stokes 线和修正后的 anti-Stokes 线强度的比值, 即共振修正因子, 是和系统电子跃迁能量相关的. 在 Stokes 线的出射共振条件下, 该比值达到最大值, 而在 anti-Stokes 线的出射共振条件下, 该比值最小. 图 1(b) 给出了激光能量为 1.96 eV 时共振修正因子 ξ_{res} 与系统能量的依赖关系. 显然, 实验测定的每一个共振修正因子 ξ_{res} , 都有两个系统能量与之相对应. 原则的说来, 单凭一条拉曼线测得的共振修正因子 ξ_{res} , 很难准确地确定出系统的共振能量. 如果系统存在两个拉曼模式, 例如系统的基频模及其倍频模, 那么在单一的激发光下, 由两拉曼模式所确定的系统能量最相近数值的平均值, 就可以确定为与激光共振的系统能量, 而不需要可调谐激光器通过共振拉曼线型来确定该能级数值.

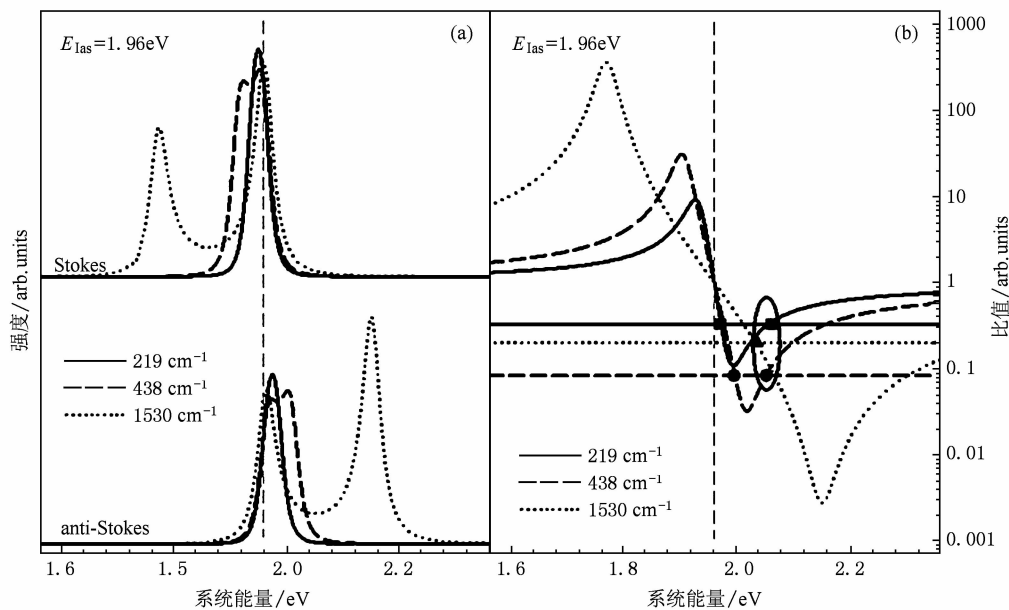


图 1 (a) 频率分别为 219 cm^{-1} (基频模), 438 cm^{-1} (倍频模) 和 1530 cm^{-1} 的三个拉曼模式的斯托克斯分量和反斯托克斯分量的强度对系统能量的依赖关系; (b) 三个拉曼模式的共振修正因子 ξ_{res} 与系统能量的依赖关系 (在计算中 $E_{\text{las}} = 1.96 \text{ eV}$ (如竖直线所示), $\gamma_e = 40 \text{ meV}$. 横线表示了实验可能的共振修正因子数值, 与相应各曲线的交点即为相应拉曼模对应的系统能量)

由于单壁碳纳米管含有很多拉曼模, 这就为利用两拉曼谱线来研究纳米管的电子跃迁能量提供了有利条件. 图 2(a) 和 (b) 显示了在不同样品区域得到的 Stokes 和利用 $(I_s/I_{\text{as}})_{\text{nonres}}$ 修正后的 anti-Stokes 拉曼谱, 比较这两拉曼谱中相应拉曼峰的强度, 就可以知道各拉曼峰的共振增强情况. 为了便于比较, Stokes 和 anti-Stokes 谱的 x 坐标采用相同的

尺度. 在呼吸模频率范围内, 与图 2(b) 中显示的径向呼吸模的很宽范围的频率色散相比, 图 2(a) 中的拉曼谱只在 219 cm^{-1} 处有一个强的径向呼吸模峰. 它的半高全宽 (FWHM) 为 4.2 cm^{-1} , 远小于具体指数 (n, m) 的碳纳米管的径向呼吸模的分析结果^[17, 28]. 这表明只有少数指数为 (n, m) 的纳米管对 219 cm^{-1} 的径向呼吸模有贡献. 基于局域密度泛

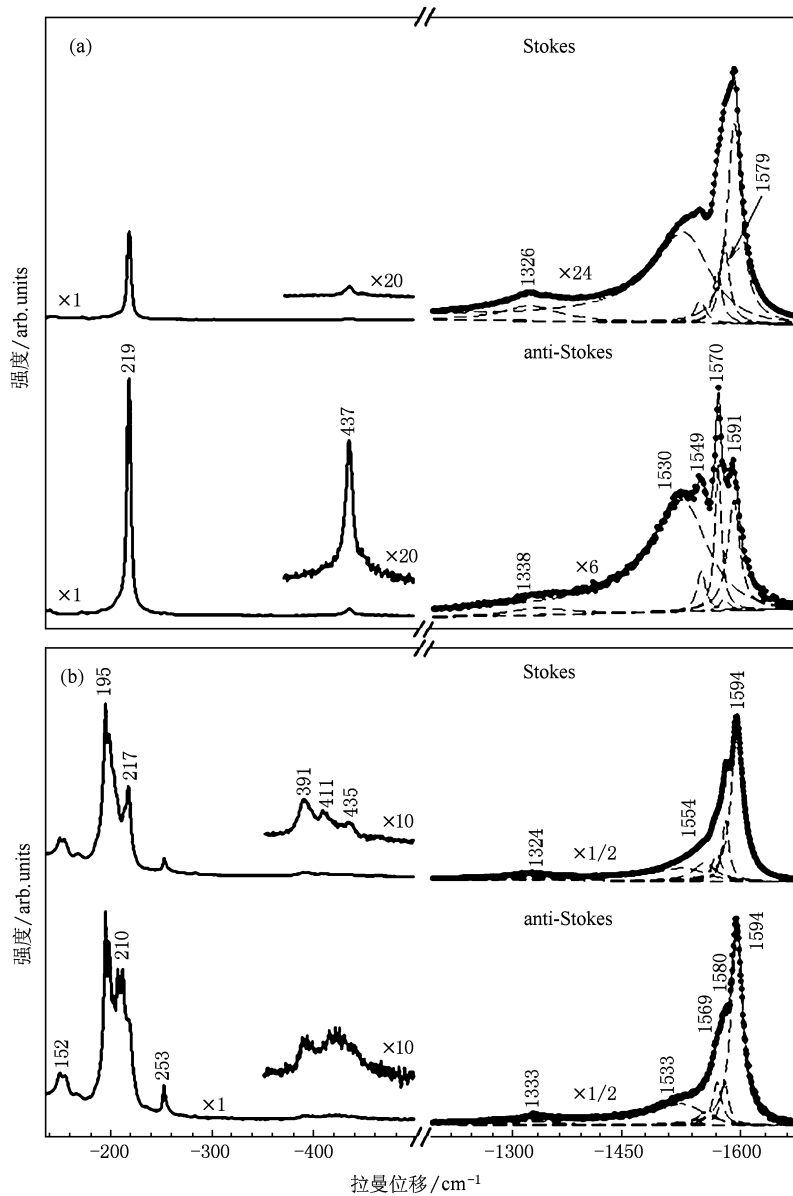


图2 碳纳米管样品不同位置(a)和位置(b)处的径向呼吸模,无序诱导模(D模)和切向模的 Stokes 和利用 $(I_s/I_{as})_{nonres}$ 修正后的 anti-Stokes 拉曼谱(在 D 模和切向模频率范围,实线对应实验数据(实心圆圈)的拟合结果,虚线对应于拟合分峰)

函数近似, Kürti 等^[22] 计算了孤立纳米管的径向呼吸模频率和直径的依赖关系: $\omega(\text{cm}^{-1}) = 234/d(\text{nm})$. 虽然这个关系式得到的声子频率的误差小于 1%, 但是绝大多数纳米管是自组装成为纳米管束, 并且它的径向模对纳米管束的捆绑方式非常敏感^[29]. 计算表明^[23], 由于成束的碳纳米管之间的 van der Waals 相互作用, 成束碳纳米管的径向呼吸模频率比孤立纳米管的要增加约 10%. 因此, 对于成束碳纳米管而言, 上述表达式应该调整为 $\omega(\text{cm}^{-1}) = 257/d(\text{nm})$. 利用这个表达式, 得到位于 219 cm^{-1} 的

径向呼吸模的直径为 $1.18 \pm 0.01 \text{ nm}$.

图 2(a) 和 (b) 中位于 1350 cm^{-1} 处的模式为碳纳米管的 D 模, 其 anti-Stoke 端和 Stoke 端的频率存在约 9—11 cm^{-1} 的差异. 此差异来源于碳纳米管 D 模的双共振拉曼散射效应^[30-34].

和报道的半导体型碳纳米管切向模相比^[18, 35], 图 2(a) 的切向模在低频段 ($\sim 1530 \text{ cm}^{-1}$) 表现出一个强峰, 其 anti-Stoke 端强度与 1591 cm^{-1} 的切向模强度相当. 切向模的这一显著的低频带尾远远超出了无序诱导的 D 模的频率范围. 有研究者^[14, 18] 认为

金属型碳纳米管的切向模具有一个宽的反对称线型,可以用 Breit-Wigner-Fano(BWF)线型拟合. 根据切向模的形状结构,用 BWF 线型来拟合切向模的低频带尾,用 Lorentzian 线型来拟合切向模的高频段和 D 模,拟合结果如图 2(a) 所示. 这些拟合分量之和给出了对实验数据的一个完美拟合. 由于在 1530 cm^{-1} 段没有显著的拉曼散射发生,因此这个峰位是由于样品中含有的金属型纳米管和入射光子或出射光子发生共振的结果.

由于样品的不均匀性,在两个位置观测到的拉曼谱具有很大的差异,特别是它们的 Stokes 和修正 anti-Stokes 拉曼信号差异更大. 在图 2(b) 中,除了 210 cm^{-1} 附近的拉曼峰外,其他位于 195 和 217 cm^{-1} 的模式和它们的二倍频(391 和 435 cm^{-1})的 Stokes 和修正 anti-Stokes 分量具有相同的强度. 图 2(b) 中的切向模的 Stokes 和 anti-Stokes 分量也具有几乎相同的强度和对称线型. 然而,对于图 2(a) 中的拉曼模,位于 219 cm^{-1} 的径向呼吸模和位于 437 cm^{-1} 二倍频模的 anti-Stokes 分量分别是 Stokes 分量的 3 倍和 12 倍,同时位于 $\sim 1530\text{ cm}^{-1}$ 的切向模的 anti-Stokes 分量大约是 Stokes 分量的 5 倍多. 文献 [5] 报道了位于 180 cm^{-1} 的径向呼吸模的强度相当于 1591 cm^{-1} 的切向模强度的 $1/2$,但是位于 219 cm^{-1} 的径向呼吸模的 Stokes 和 anti-Stokes 分别是 1591 cm^{-1} 的切向模强度的 10 倍和 13 倍. 所有这些光谱特征无可争议的表明观测的碳纳米管和入射光子或者出射光子能量发生了共振增强. 当把 γ_0 的值从 2.75 变到 2.95 eV 时,计算得到的具有 219 cm^{-1} 的径向呼吸模的金属型纳米管的 E_{11} 比半导体型纳米管的 E_{11} 和 E_{12} 更接近激光能量 E_{las} ,因此位于 219 cm^{-1} 的径向呼吸模的贡献来自于直径为 1.18 nm 的某些金属型纳米管.

位于 219 cm^{-1} 的径向呼吸模的共振拉曼行为可以用来决定与共振过程相关的电子跃迁能量. 图 1 事实上就给出了此纳米管各拉曼模的共振行为. 图 1(b) 可以看作是纳米管的 219 cm^{-1} 的径向呼吸模和它的二倍频模,以及位于 1530 cm^{-1} 的切向模的 Stokes 与修正的 anti-Stokes 分量强度之比作为电子跃迁能量函数($\xi_{\text{res}}(E_{\text{sys}})$)的变化曲线. 对于给定的一个实验值 ξ_{res} ,有两个跃迁能量值 E_{sys} 相对应,如图中的水平线所示. 对于 219 cm^{-1} 的径向呼吸模,两个值为 1.970 和 2.062 eV;对径向呼吸模的二倍频,跃迁能量为 1.995 和 2.052 eV. 2.062 eV

和 2.052 eV 分别是与 219 cm^{-1} 和它的倍频对应的共振跃迁能量,因为这两个能量更为接近,它们应该属于同一能级. 从位于 1530 cm^{-1} 带的 Stokes 和 anti-Stokes 分量的强度比,有两个可能的跃迁能量值 2.450 和 2.035 eV 与其共振过程相关. 但是我们并没有观察与跃迁能量 2.450 eV 对应于 265 cm^{-1} 的径向呼吸模,2.035 eV 应该是 1530 cm^{-1} 模的系统能量. 我们得到的位于 219 cm^{-1} 的径向呼吸模和它的倍频模,以及 1530 cm^{-1} 处的切向模的系统能量非常接近,这表明 219 cm^{-1} 的径向呼吸模来自于具有 1530 cm^{-1} 模的金属型纳米管. 具有 219 cm^{-1} 的径向呼吸模的金属型纳米管的系统跃迁能量可视为用 219 cm^{-1} 的径向呼吸模和它的倍频对应的电子跃迁能量的平均值 2.055 eV. 由于呼吸模的能量非常小,只有约 25 meV 左右,因此利用呼吸模及其倍频模的 Stokes 和 anti-Stokes 拉曼谱来确定纳米管的共振能级就具有较高的精确度. 考虑到根据 219 cm^{-1} 和 1530 cm^{-1} 得到的系统能量的差值,把这个差值 0.020 认为是直径为 1.18 nm 的纳米管的电子跃迁能量的误差值.

理论计算^[6,7]表明,金属型碳纳米管的能量差 E_{11} 对纳米管直径的依赖关系为 $6\gamma_0 a_{\text{C-C}}/d$, 这里 $a_{\text{C-C}}$ 为纳米管的碳碳键(C—C)长(0.144 nm)^[36]. 根据我们得到的 219 cm^{-1} 的径向呼吸模的纳米管的电子跃迁能量 $E_{11}^{\text{M}} = 2.055 \pm 0.02\text{ eV}$,推出最近邻重叠积分值为 $\gamma_0 = 2.79 \pm 0.04\text{ eV}$.

因为径向呼吸模的入射光子和出射光子能量差(通常小于 0.04 eV)远小于切向模的能量差(0.2 eV),所以对于激发光的能量而言,径向呼吸模的共振过程比切向模共振过程更加敏感. 因此,在以前的一些结果中^[5],径向呼吸模的线型和峰位强烈依赖于激发光能量. 当激发光从 647 nm 变化到 780 nm ,位于 192 cm^{-1} 的径向呼吸模的主峰从 157 cm^{-1} 移动到了 169 cm^{-1} . 为了解释这个现象,得到的最近邻重叠积分值 $\gamma_0 = 2.79 \pm 0.04\text{ eV}$ 计算金属型和半导体型纳米管中观测到的每一个径向呼吸模对应的电子跃迁能量 E_{11} ,其结果如表 1 所示. 在表 1 中,半导体型纳米管的跃迁能量(E_{11}^{S})计算公式为^[6,7] $E_{11}^{\text{S}} = 4\gamma_0 a_{\text{C-C}}/d$,其中 $d = \sqrt{3} a_{\text{C-C}} \sqrt{n^2 + m^2 + nm}/\pi$ 用来计算指数为 (n, m) 的纳米管的直径. 由于观测到的纳米管捆绑成纳米管束^[29],我们用 $\omega(\text{cm}^{-1}) = 257/d(\text{nm})$ 来计算碳纳米管的直径. 表 1 同时给出了对于不同激发能

量的共振选择的纳米管的可能的指数值 (n, m) . 计算得到的金属型纳米管或者半导体型纳米管的电子跃迁能量与激发光能量十分符合, 这一结果

有力的证明了具体导电类型的纳米管和入射光子或者出射光子发生了共振并且被共振选择性的观测到.

表 1 理论计算的碳纳米管电子跃迁能 ($E_{\text{Theo}}: E_{11}^{\text{M}}$ 或 E_{11}^{S}) 与激发激光能量值的比较

| 跃迁能/激发激光能 | 对应值 | | | |
|--------------------------------------|---------|---------|----------------|---------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| $\omega_{\text{RBM}}/\text{cm}^{-1}$ | 157 | 169 | 180 | 192 |
| d_{RBM}/nm | 1.64 | 1.52 | 1.43 | 1.34 |
| $E_{11}^{\text{M}}/\text{eV}$ | 1.50 | 1.62 | 1.72 | 1.84 |
| $E_{11}^{\text{S}}/\text{eV}$ | 1.00 | 1.08 | 1.15 | 1.23 |
| $E_{\text{laser}}/\text{eV}$ | 1.58 | 1.58 | 1.17 | 1.92 |
| 可能的 (n, m) 指认 | (12,12) | (11,11) | (11,10);(13,8) | (14,5);(15,3) |

注: 表中 d_{RBM} 为相应测得的径向呼吸模的碳纳米管的直径, 同时给出对径向呼吸模有贡献的纳米管的可能指数值 (n, m) .

需要说明的是, 在计算过程中我们已经忽略了 E_{11}^{M} 对碳纳米管卷曲角的依赖. 计算表明^[37], 由于接近费米能附近能量色散关系的三角形弯曲效应, 金属型纳米管的电子态密度对之字形结构的纳米管而言会有一个大的劈裂, 而扶手椅行结构或者半导体型的纳米管的电子态密度没有劈裂. 根据纳米管指数 (n, m) 与直径的关系, $(15, 0)$, $(14, 2)$ 和 $(10, 7)$ 的纳米管可以归结为观测得到直径为 1.18 nm 的金属型纳米管的指数. 我们的计算表明, $(15, 0)$, $(14, 2)$ 和 $(10, 7)$ 的纳米管的 E_{cl} (或者 E_{cl}) 的劈裂值分别为 0.123, 0.056 和 0.018 eV. 对 $(14, 2)$ 和 $(10, 7)$ 的纳米管来说, 态密度的劈裂在共振过程中可以被忽略不计, 因为它们对应的劈裂能量远小于在扫描隧穿谱和扫描隧穿显微镜测量到的能量增宽.

由于利用呼吸模及其倍频模的 Stokes 和 anti-Stokes 拉曼谱的共振特性确定碳纳米管的共振能级对所有处于近共振状态的单壁碳纳米管具有普适性, 因此该确定系统能级的方法不仅可以如上所述那样用来研究不均匀的成束的纳米管样品, 也可以用于孤立的单根碳纳米管样品. 对于直径较大的碳纳米管而言, 呼吸模频率相差很近的两碳纳米管的直径也相差较小, 由于实验误差的存在, 根据纳米

管呼吸模的频率来指认纳米管的 (n, m) 指数就有一定的不确定性. 但是, 相近直径纳米管的电子跃迁能量可能相差较大. 因此, 结合纳米管呼吸模的频率以及实验所测得的电子跃迁能量, 就有可能更精确地确定所观察碳纳米管的 (n, m) 指数. 对于碳纳米管束而言, 考虑到其呼吸模频率比相应离散的单根纳米管要大^[22, 23, 29], 而电子跃迁能量却会变小^[4], 那么结合纳米管的呼吸模频率和所测得的电子跃迁能量, 比单独用呼吸模频率更有可能获得碳纳米管 (n, m) 指数的指认.

4. 结 论

我们研究了非均匀的碳纳米管束样品中某金属型碳纳米管径向呼吸模 (频率为 219 波数) 及其倍频模 Stokes 和 anti-Stokes 拉曼谱的共振行为. 通过计算结果和实验数据的比较, 给出了如何利用单一激光线确定纳米管电子跃迁能量的方法, 同时得到了纳米管的的激子跃迁能 E_{11} 和最近邻积分因子 $\gamma_0 = 2.80$ eV. 由于该方法具有普适性, 可以期待将该方法应用到单根离散的碳纳米管. 本文结果对于研究碳纳米管的光电性质和碳纳米管在纳米器件中的应用具有一定意义.

- [1] Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Eklund P C, 1996 *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (San Diego; Academic)
- [2] Saito R, Fujita M, Dresselhaus G, Dresselhaus M S 1992 *Appl. Phys. Lett.* **60** 2204

- [3] Wang F, Dukovic G, Brus L E, Heinz T F 2005 *Science* **308** 838
- [4] Tan P H, Rozhin A G, Hasan T, Hu P, Scardaci V, Milne W I, Ferrari A C 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 137402
- [5] Rao A M, Richter E, Bandow S J, Chase B, Eklund P C,

- Williams K A, Fang S, Subbaswamy K R, Menon M, Thess A, Smalley R E, Dresselhaus G, Dresselhaus M S 1997 *Science* **275** 187
- [6] Charlier J C, Lambin P 1998 *Phys. Rev. B* **57** R15037
- [7] White C T, Mintmire J W 1998 *Nature* **394** 29
- [8] Mintmire J W, White C T 1995 *Carbon* **33** 893
- [9] Jishi R A, Inomata D, Nakao K, Dresselhaus M S, Dresselhaus G 1994 *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** 2252
- [10] Wilder J W G, Venema L C, Rinzler A G, Smalley R E, Dekker C 1998 *Nature* **391** 59
- [11] Odom T W, Huang J L, Kim P, Leiber C M 1998 *Nature* **391** 62
- [12] Pimenta M A, Marucci A, Empedocles S A, Bawendi M G, Hanlon E B, Rao A M, Eklund P C, Smalley R E, Dresselhaus G, Dresselhaus M S 1998 *Phys. Rev. B* **58** R16016
- [13] Rafailov P M, Jantoljak H, Thomsen C 2000 *Phys. Rev. B* **61** 16719
- [14] Kataura K, Kumazawa Y, Maniwa Y, Umezu I, Suzuki S, Ohtsuka Y, Achiba Y 1999 *Synth. Met.* **103** 2555
- [15] Xiao Y, Yan X H, Cao J X, Ding J W 2003 *Acta. Phys. Sin.* **52** 1720 (in Chinese)[肖 杨、颜晓红、曹觉先、丁建文 2003 物理学报 **52** 1720]
- [16] Wu Y Z, Yu P, Wang Y F, Jing Q H, Ding D T, Lan G X 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54** 5262 (in Chinese)[吴延昭、于 平、王玉芳、金庆华、丁大同、蓝国祥 2005 物理学报 **54** 5262]
- [17] Kuzmany H, Burger B, Hulman M, Kurti J 1998 *Europhys. Lett.* **44** 518
- [18] Brown S D M, Corio P, Marucci A, Dresselhaus M S, Pimenta M A, Kneipp K 2000 *Phys. Rev. B* **61** R5137
- [19] Kneipp K, Kneipp H, Corio P, Brown S D M, Shafer K, Motz J, Perelman L T, Hanlon E B, Marucci A, Dresselhaus G, Dresselhaus M S 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 3470
- [20] Milner M, Kürti J, Hulman M, Kuzmany H 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 1324
- [21] Tan P H, Tang Y, Hu C Y, Li F, Wei Y L, Cheng H M 2000 *Phys. Rev. B* **62** 5186
- [22] Kürti J, Kresse G, Kuzmany H 1998 *Phys. Rev. B* **58** R8869
- [23] Henrard L, Hernandez E, Bernier P, Rubio A 1999 *Phys. Rev. B* **60** R8521
- [24] Maultzsch J, Telg H, Reich S, Thomsen C 2005 *Phys. Rev. B* **72** 205438
- [25] Son H, Reina A, Samsonidze G G, Saito R, Jorio A, Dresselhaus M S, Kong J 2006 *Phys. Rev. B* **74** 073406
- [26] Telg H, Maultzsch J, Reich S, Thomsen C 2006 *Phys. Rev. B* **74** 115415
- [27] Filho A G S, Chou S G, Samsonidze G G, Dresselhaus G, Dresselhaus M S, Lei A, Liu J, Swan A K, Unlu M S, Goldberg B B, Jorio A, Gruneis A, Saito R 2004 *Phys. Rev. B* **69** 115428
- [28] Duesberg G S, Blau W J, Byrne H J, Blau W J, Byrne H J, Muster J, Burghard M, Roth S 1999 *Chem. Phys. Lett.* **310** 8
- [29] Thess A, Lee A, Nikolaev P, Dai H J, Petit P, Robert J, Xu C H, Lee Y H, Kim S G, Rinzler A G, Colbert D T, Scuseria G E, Tomanek D, Fischer J E, Smalley R E 1996 *Science* **273** 483
- [30] Tan P H, Deng Y M, Zhao Q 1998 *Phys. Rev. B* **58** 5435
- [31] Thomsen C, Reich S 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 5214
- [32] Tan P H, Hu C Y, Dong J, Shen W C, Zhang B F 2001 *Phys. Rev. B* **64** 214301
- [33] Zhang S L, Hu X H, Li H D, Shi Z J, Yue K T, Zi J, Gu Z N, Wu X H, Lian Z L, Zhan Y, Huang F M, Zhou L X, Zhang Y G, Iijima S 2002 *Phys. Rev. B* **66** 035413
- [34] Saito R, Jorio A, Filho A G S, Dresselhaus G, Dresselhaus M S, Pimenta M A 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 027401
- [35] Jorio A, Dresselhaus G, Dresselhaus M S, Souza M, Dantas M S, Pimenta M A, Rao A M, Saito R, Liu C, Cheng H M 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 2617
- [36] Saito R, Dresselhaus M S, Dresselhaus G 1998 *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (London: Imperial College Press)
- [37] Reich R, Thomsen C 2000 *Phys. Rev. B* **62** 4273

Accurate determination of electronic transition energy of carbon nanotubes from the resonant behavior of radial breathing modes and their overtones^{*}

Zhang Jun Tan Ping-Heng[†] Zhao Wei-Jie

(State Key Laboratory of Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductor, Chinese Academy of Science, Beijing 100083, China)

(Received 5 February 2010; revised manuscript received 16 March 2010)

Abstract

The resonant Raman behavior of the radial breathing modes are very useful to analyze the electronic property of carbon nanotubes. We investigated the resonant behaviors of Stokes and anti-Stokes radial breathing mode and its overtone of a metallic nanotube, and show how to accurately determine the electronic transition energy of carbon nanotubes from radial breathing modes and their overtones. Based on the present results, the previously reported resonant Raman behavior of the radial breathing modes of SWNT bundles can be interpreted very well.

Keywords: single walled carbon nanotubes, radial breathing modes, resonant Raman scattering, electronic transition energy

PACC: 6148, 7830

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10404029).

[†] Corresponding author. E-mail: phtan@semi.ac.cn