

碳纳米管和高取向热解石墨的拉曼光谱对比研究*

谭平恒 余国滔 黄福敏 张树霖**
(北京大学物理系 北京 100871)

施祖进 周锡煌 顾镇南
(北京大学化学系 北京 100871)

摘 要 同时测量了碳纳米管 (D-CNT) 和高取向热解石墨 (HOPG) 的拉曼光谱, 第一次分别在 HOPG 和 D-CNT 中观察到了位于 4265cm^{-1} 和 4248cm^{-1} 的 ($G^+ D^*$) 三级模的拉曼散射; 拉曼谱的研究显示, D-CNT 的结构比 HOPG 的无序, 同时也进一步表明此无序程度主要来源于结构的缺陷, 而非石墨层卷曲成筒状之故。

关键词 碳纳米管 电弧法 HOPG 拉曼光谱

A Comparative Raman Study of Carbon Nanotubes and the Highly Oriented Pyrolytic Graphite

Tan Pingheng, Kwok To Yue, Huang Fumin, Zhang Shu-Lin*
(Department of Physics, Peking University, Beijing 100871)

Shi Zujing, Zhou Xihuang, Gu Zhennan
(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Abstract The Raman spectra of carbon nanotube prepared by the d. c. arc-discharge (D-CNT) method and the highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) are reported. A previously un-noticed third order Raman peak at ca. 4265cm^{-1} and ca. 4248cm^{-1} was observed in the Raman spectrum of D-CNT and HOPG respectively. Other Raman features suggest that the structure of D-CNT is more disordered than that of HOPG. The main reason for the increase in disorder is probably due to structural defects and not to the curved nature of the graphite sheet in rolling the sheet into a hollow tube to form nanotubes.

收稿日期 1996 年 7 月 9 日 修改稿收到日期 1996 年 9 月 16 日

* 攀登计划和国家自然科学基金资助项目

** 通信联系人

Key Words carbon nanotube, d. c. arc-discharge method, HOPG, Raman spectrum

引 言

碳纳米管是作为生产 Fullerene的副产品由 Iijima最早发现的^[1],理想的碳纳米管的管壁是由单层至多层石墨层卷曲而成的单层至多层圆筒状套管结构,并由六边形和五边形(或七边形)碳环共同组成封闭的管端。目前,碳纳米管的合成方法主要是直流电弧法,所得到的大多数为两端封闭的直型多层空心管,管与管之间排列也比较整齐。由于纳米管本身就是一种典型的一维纳米材料,其结构又具多样性,使得它具有许多的应用前景,特别是当纳米管填充其它物质时,可望作为特殊用途的纳米材料,如最近研究还表明,纳米管是一种高效的电子发射源^[2],可由此引发一系列新的应用^[3,4]。对碳纳米管进行拉曼光谱的测量和分析,是研究纳米管的有力方法。至今已有 Hiura H^[5], Holden J M^[6], Chandrabhas N^[7], Kastner J^[8]和 Bacsa W S^[9]等人作了这方面的研究,其中, Kastner J等人详细研究了纳米管的共振效应,即纳米管位于 1350cm^{-1} 左右的 D线和其二级模的 D^* 线随不同波长激发光的频移问题,发现随着激发光子能量的增加,纳米管 D线和 D^* 线的拉曼频移分别以斜率 $43\text{cm}^{-1}/\text{eV}$ 和 $89\text{cm}^{-1}/\text{eV}$ 线性增加,而纳米管位于 1582cm^{-1} 左右 G线的拉曼频移基本上不变。我们在本通讯中,将首次报道在光谱范围宽至 4500cm^{-1} 时,用电弧方法生产的碳纳米管的拉曼光谱,并将它们与高取向热解石墨(HOPG)的拉曼谱进行比较和讨论。

实 验

纳米管(D-CNT)样品是用电弧法制备的,制备时,用掺杂有 10% Y_2O_3 的碳复合棒($\Phi 6\text{mm}$,用粘结剂粘接,在 1100°C 加热 24小时成型)作阳极,以相同直径的石墨棒为阴极。在 $\sim 500\text{torr}$ He气中,以 100A直流电弧反应后,得到几乎是实心的阴极沉积物。该沉积物由 $\Phi 200\sim 400\text{nm}$ 相互平行的中空针状物组成,通过透射电子显微镜(TEM)观察(相片见图 1. a),这些针状物中含有 60%以上的纳米管,同时也附有一些纳米颗粒和少量的无定形碳等。纳米管的高分辨透射电镜(HRTEM)相片如图 1. b所示。HOPG则是 Advanced Ceramics Co. -U. S. A的 VYH Grade的商品。

所有样品的拉曼光谱都是在室温下用 Renishaw System 1000显微拉曼光谱仪测量的,此系统带有电荷耦合探测器 CCD 全息凹型滤波片(holographic notch filter)和显微光路,光谱的分辨率为 1.0cm^{-1} ,激发光源为 632.8nm 的 He-Ne激光线,激光器输出射激光功率约为 34.5mW ,不加物镜时到达样品的激光功率约为 4.0mW ,在不加检偏器的情况下沿背散射方向收集散射光。实验时,先扫描各样品的全谱,然后按需要分区加长积分时间,扫描一些比较弱的谱线。所有拉曼谱线的光谱参数都是用洛伦兹线型以最小二乘法拟合得到的。

实验结果与分析

已有的研究表明^[10,11],三维单晶石墨属于 D_{6h}^4 空间对称点群,在 $k=0$ 有十二个振动模式,其布里渊区中心光学模的不可约表示为:

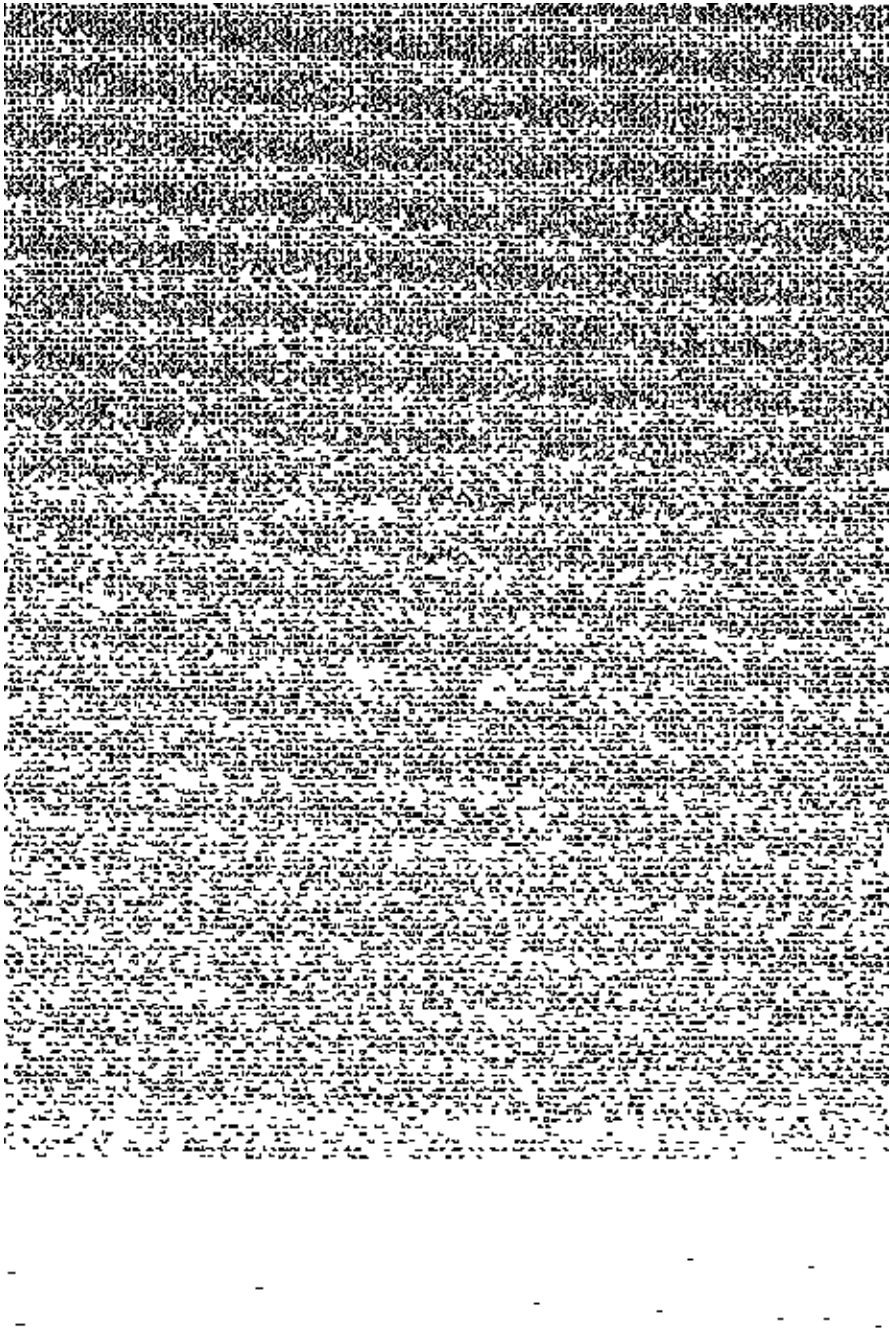


Fig. 1 a) Transmission electron microscope image of nanotubes prepared by the d. c. arc-discharge method (D-CNT);
b) the high resolution transmission electron microscope image of D-CNT.

$$\Gamma_{opt} = 2E_{2g} + E_{1u} + 2B_{2g} + A_{2u}$$

其中,二重简并模 E_{2g} 是拉曼活性的,一个是位于 42cm^{-1} 的层间刚性横切模,另一个是位于 1582cm^{-1} 的通常被称为 G模的层内伸缩模,位于 868cm^{-1} 的平面外 A_{2u} 和位于 1588cm^{-1} 的平面内 E_{1u} 模则是红外活性的,而二重简并模 B_{2g} (127cm^{-1} , 870cm^{-1})为寂静模,即既非拉曼活性,也非红外活性 另外,对于多晶石墨还有一振动模位于 1350cm^{-1} ,它是由无序诱发的来源于六边形布里渊区的 M和 K点声学模,常被称为 D模。在单晶石墨的一级谱中, D模应观察不到,但是选择定则 $k=0$ 不能应用到二级拉曼散射,因此,被称为 \bar{D} 模的 D模的二级谱可以而且已经观察到^[12]。由于 D模是由无序诱发的声学模,而 G模则表征了碳材料的对称性和有序度,是对称性和有序度都很高的单晶石墨的特征峰,因此, D模和 G模的就会依赖于所研究的碳材料的有序度和完整性。实验证明, D线和 G线的积分强度比 (I_D/I_G)就反映了所研究的碳材料的有序度和完整性^[8]。

HOPG是平面二维结构的石墨,由于三维单晶石墨各二维结构间的耦合较弱, HOPG的晶格动力学性质与三维单晶的无本质区别,它的拉曼谱可参照前面的单晶石墨拉曼谱分析,而纳米管已被证明是由单层或多层二维石墨层卷曲成的空心柱状结构^[1],因此可以用 HOPG来鉴别纳米管的结构及其有序程度。由于纳米管各石墨层间的耦合依然较弱,理想纳米管的拉曼谱应比较接近 HOPG的拉曼谱。当然,由于纳米管的石墨层的卷曲和它的空间取向与 HOPG不同,其拉曼光谱特征仍然会与 HOPG有所不同。

图 2给出了本实验中所用的 D-CNT和 HOPG样品的拉曼光谱,表 1列出了它们拉曼光谱的频率 ω ,线宽 (FWHM)和相对积分峰强 I值,其中各样品的 I值分别对 G峰 I值归一。

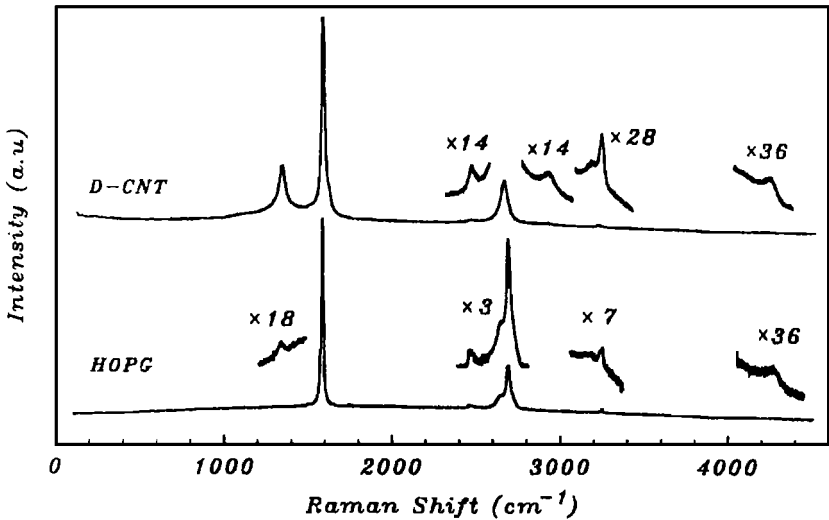


Fig. 2 Unpolarized Raman spectra of nanotube prepared by the d. c. arc-discharge method (D-CNT) and highly oriented pyrolytic graphite (HOPG), as excited with 632.8nm

图 2 和表 1 表明,我们观测到的 HOPG 和 D-CNT 的拉曼线数都与文 [12] 和文 [8] 的实验结果基本吻合。其中偏离较大的 D 模和 D^* 模,考虑了共振效应后^[8],谱线的数据值也十分接近。例如,对于 HOPG,我们观测到的 1332cm^{-1} 线,经 D 线共振效应修正,为 1353cm^{-1} ,与文 [12] 的 1350cm^{-1} 的 D 线很接近,因此,有关谱线的指认,除了 2457cm^{-1} 和 2474cm^{-1} 的双峰,因为与 $(G^+ A_{2u})$ 频率相近而指认为 $(G^+ A_{2u})$ 模外,其余的指认便参照文 [7] 和 [11] 标在表 1 中。又如,对于 D-CNT, G 线的波数与文 [8] 的 1582cm^{-1} 的 G 线也很接近,对 D^* 线进行共振效应修正,其数值 2736cm^{-1} 也与文 [8] 的 2734cm^{-1} 很接近。此外,十分重要的是,对于 HOPG,我们在 4265cm^{-1} 处观察到了未见报道的一条新拉曼线,因为它的波数十分接近 $\omega(G^+ D^*) = 4272\text{cm}^{-1}$,我们就指认它为三阶 $(G^+ D^*)$ 组合模,同时,也观测到了 D-CNT 的位于 4248cm^{-1} 处的三阶 $(G^+ D^*)$ 组合模。因此,结果表明,我们的实验除了观察到了前人已观察到的 HOPG 和 D-CNT 的本征拉曼谱外,还第一次观察到了 HOPG 和 D-CNT 的三阶 $(G^+ D^*)$ 组合模。

Table 1 Table of frequencies, ω , full widths at half maximum, FWHM, and relative integrated intensities, I, of the Raman peaks of highly oriented pyrolytic graphite (HOPG), nanotubes prepared by d. c. arc discharge method (D-CNT)

| Mode assignment | | $D(\perp), D$ | $E_{2g}^2(\perp), G$ | $E'_{2g}(\perp)$ | $G^+ A_{2u}$ | | $2\times D, D'$ | | $D^+ G$ | $2\times G$ | $2\times E'_{2g}$ | $G^+ D^*$ |
|-----------------|---------------------------|---------------|----------------------|------------------|--------------|-------|-----------------|-------|---------|-------------|-------------------|-----------|
| HOPG | ω / cm^{-1} | 1332 | 1583 | | 2457 | 2474 | 2640 | 2689 | | 3175 | 3243 | 4265 |
| | FWHM / cm^{-1} | 34 | 14 | | 12 | 32 | 33 | 24 | | 108 | 42 | 92 |
| | I/a. u | 0.051 | 1.000 | | 0.010 | 0.025 | 0.288 | 0.312 | | 0.069 | 0.051 | 0.013 |
| D-CNT | ω / cm^{-1} | 1336 | 1584 | 1619 | 2468 | | 2669 | | 2931 | 3186 | 3242 | 4248 |
| | FWHM / cm^{-1} | 42 | 22 | 22 | 40 | | 48 | | 92 | 80 | 32 | 98 |
| | I/a. u | 0.430 | 1.000 | 0.070 | 0.016 | | 0.489 | | 0.025 | 0.011 | 0.015 | 0.013 |

从图 2 和表 1 中也可看出, D-CNT 的光谱特性十分类似于 HOPG,但细致地比较,两者还有一些不同:

首先,在 D-CNT 和 HOPG 的两个样品的三级组合模中出现了 17cm^{-1} 的差别。考虑到两者有确定指认的 G 模波数之间差 1cm^{-1} 和 D^* 模波数之间差 20cm^{-1} ,两者三级模 $(G^+ D^*)$ 波数之间差 17cm^{-1} 是十分合理的,也进一步证明了我们三级模指认。

其次,在光谱的无序特征方面,比较二者反映无序性的线宽, D-CNT 的 D 和 G 线分别比 HOPG 增宽约 25% 和 60%,但另一反映无序性的 I_D/I_G 值,则前者比后者大了 8 倍以上,说明 D-CNT 无序性明显增加了。考虑到另一显著不同情况,即在 HOPG 中不存在但在掺硼以增加结构缺陷的 BHOPG 中出现的 $E'_{2g}(R, \perp)$ 和 $(D^+ G)$ 模^[7],在图 2 中 D-CNT 的拉曼谱中被观察到了,说明 D-CNT 无序程度的增加可能主要来自结构的缺陷。这一点与文献 [9] 的看法吻合。文献 [9] 的作者认为,理想的多层纳米管的石墨层排列必定产生螺旋,使相邻石墨层的堆积偏离石墨的六方堆积,为了减少偏离石墨六方堆积的趋势和减少体系能量的增大,就可能通过缺陷来调整纳米管结构和消除石墨层间的应力,因而碳纳米管应普遍存在缺陷。

再次,我们注意到 D-CNT 的 G 模的频率比 HOPG 的增加了 1cm^{-1} ,这证实了 Bacsá

等人^[9]关于石墨卷曲成筒状的纳米管不引起模的软化,相反会导致频率稍微上升的观点

综上所述,我们第一次在 HOPG 和 D-CNT 中同时观察到了三级模的拉曼散射;拉曼谱的研究一方面显示,D-CNT 的结构比 HOPG 的无序,另一方面也表明此无序程度主要来源于结构的缺陷,而非石墨层卷曲成筒状之故。

参考文献

- 1 Iijima S. *Nature*, 1991, 354: 56
- 2 Chris Chinnock. *Laser focus World*, 1996, FEB 22
- 3 de Heer W A, Chatelain A, Ugarte D. *Science*, 1995, 270: 1179
- 4 Service R F. *Science*, 1995, 270: 1119
- 5 Hiura H, Ebbesen T W, Tanigaki K. *et al. Chem. Phys. Lett.*, 1993, 202: 509
- 6 Holden J M, Zhou P, Bi X. *et al. Chem. Phys. Lett.*, 1994, 220: 186
- 7 Chandrabhas N *et al. PRAMA-J. Physics*, 1994, 42: 375
- 8 Kastner J, Pichler T, Kuzmany H *et al. Chem. Phys. Lett.*, 1994, 221: 53
- 9 Bacsá W S, Ugarte D, Chatelain A *et al. Phys. Rev. B*, 1994, 50: 15473
- 10 Cardona M, Guntherodt G. *Light Scattering in Solids III*. Berlin Springer-Verlag, 1982: 8
- 11 Eklund P C, Holden J M, Iishi R A. *Carbon*, 1995, 33: 7
- 12 Brillson L J, Burnstein E, Maradudin A A *et al.* In Carter D L, Bate R T eds. *Proceedings of the International Conference on Semimetals and Narrow Gap Semiconductors*, New York: Pergamon press, 1971