

碳纳米管的拉曼光谱及其温度效应^{*}

黄福敏 余国滔 谭平恒 张树霖

(北京大学物理系 北京 100871)

施祖进 周锡煌 顾镇南

(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

摘 要 在室温下首次观察到碳纳米管的四级拉曼光谱,并且发现碳纳米管的 D峰和 D^{*}峰的斯托克斯线和反斯托克斯线频率不一致。此外,还发现碳纳米管的拉曼特征峰频率严重依赖样品的温度,随着温度增加,碳纳米管拉曼特征峰频率下移,频移与温度变化成线性关系。

关键词 碳纳米管 反常拉曼现象 温度效应

中国法分类号 O 697. 38

Raman Spectra of Carbon Nanotubes and Their Temperature Effect

Huang Fumin¹, Yue Kwok To², Tan Pingheng¹, Zhang Shulin¹

(¹Department of Physics and ²College of Life Sciences,

Peking University, Beijing 100871)

Shi Zujin, Zhou Xihuang, Gu Zhennan

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Abstract We present the first report of fourth order Raman peaks of carbon nanotubes at room temperature. An unusual discrepancy between the frequency of the Stokes and anti-Stokes peaks of the D and D^{*} mode is found. Furthermore, we observe a temperature dependence of the frequency of all the major peaks in the Raman spectra of carbon nanotubes and active carbon, using different excitation laser powers at the sample. The frequency decreases linearly with increasing temperature for all peaks, but by different amounts. The origin of this temperature dependence is not clear but may be due to the nanoscale features of carbon nanotubes and active carbon.

Key Words carbon nanotubes, abnormal Raman phenomenon, temperature effect

? 收稿日期 1997年6月19日

* 第九届全国光散射学术会议青年优秀论文;国家科委和国家自然科学基金资助项目。

自从 Iijima 发现碳纳米管以来^[1],作为一种典型的一维纳米系统以及广阔的应用前景,碳纳米管在全世界受到广泛的重视和大量的研究。拉曼散射是研究碳纳米管的有力手段之一,自从碳纳米管发现以来,有关碳纳米管的拉曼散射方面的研究工作已进行了很多,对了解碳纳米管的结构及其物理内涵作出了重大贡献。

最近,我们在直流电弧法生长的碳纳米管样品中首次观察到四级拉曼谱,并且发现碳纳米管 D 峰和 D^{*} 峰的斯托克斯和反斯托克斯线频率不一致。此外,还发现碳纳米管的拉曼特征峰频率严重依赖样品的温度,随着样品温度升高,碳纳米管拉曼峰频率下移,频移与温度变化成线性关系。

碳纳米管的拉曼光谱

1. 四级拉曼光谱

关于碳纳米管拉曼光谱的研究已进行了很多,但据我们所知,目前关于碳纳米管拉曼模的报导最多达到二级拉曼谱^[2-5]。不久前,我们在直流电弧法生长的样品中首次观察到三级拉曼谱^[6]。最近,我们在室温下观察到了碳纳米管的四级拉曼谱。

碳纳米管样品(样品号 DCN# 2)由直流电弧法生长,在空气中经过 800°C 高温氧化后处理。实验在室温下进行,激发波长为氩离子激光器的 514.5nm 激发线,谱仪为英国 Renishaw 公司的 MKI2000 系统。各光谱参数均由实验结果经过洛仑兹线型拟合后得到。

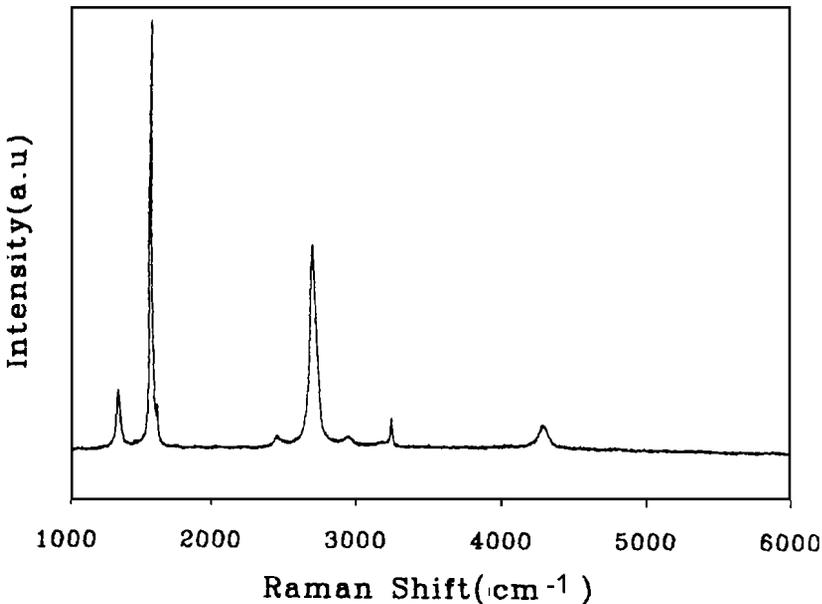


图 1(a) 碳纳米管(样品 DCN# 2)的四级拉曼光谱

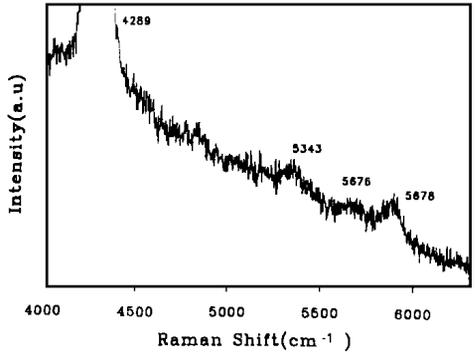
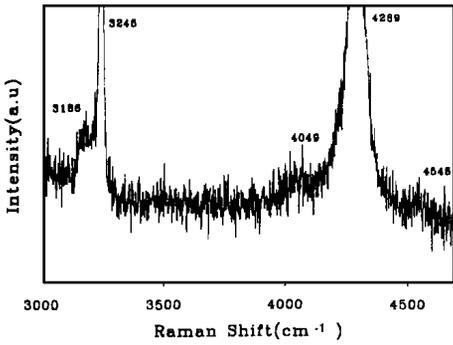


图 1(b) 图 1(a)局部放大图一

图 1(c) 图 1(a)局部放大图二

图 1(a)是 DCNT#2 样品 1000~ 6000 cm^{-1} 范围内的拉曼谱 (200 cm^{-1} ~ 1000 cm^{-1} 之间没有拉曼峰,因此没显示)。在图 1(a)中我们直接看到一些比较明显的拉曼峰,如 1356 cm^{-1} , 1582 cm^{-1} , 1623 cm^{-1} , 2456 cm^{-1} , 2708 cm^{-1} , 2949 cm^{-1} , 3245 cm^{-1} , 4289 cm^{-1} 等,这些拉曼峰在此之前已被观察到并作了指认^[6]。但把图 1(a)局部放大之后,如图 1(b),图 1(c)所示,我们发现在 4049 cm^{-1} , 4548 cm^{-1} , 5343 cm^{-1} , 5676 cm^{-1} , 5878 cm^{-1} 等处出现一些小峰,这些峰以前则从未有人报导过。

根据新峰的频率与一阶拉曼模 (D, G, E_{2g}) 频率之间的组合关系,我们把 DCNT#2 样品中新出现的拉曼峰 4049 cm^{-1} 指认为三阶拉曼模 3D (4068),把 4548 cm^{-1} 峰指认为三阶组合模 $D+2G$ (4520),把 5676 cm^{-1} 峰指认为四阶组合模 $3D+G$ (5650), 5878 cm^{-1} 指认为四阶组合模 $2D+2G$ (5876)。5343 cm^{-1} 拉曼峰与所有可能的一阶模组合频率都有较大的差距,这里暂时把它指认为频率最接近的四阶拉曼模 4D (5424)。拉曼模标记后面括号内的数字是根据实验测量所得的一阶拉曼模 D 模和 G 模的频率计算而得到的高阶拉曼模的频率值。

表 1 列出了在 DCNT#2 样品中观察到的所有拉曼峰的频率值以及根据一阶模频率计算所得的高阶拉曼模的频率值。除新出现的拉曼峰之外,其余拉曼峰的指认依据已有的文献报导^[2,6]。

表 1 直流电弧法碳纳米管 (DCNT#2) 的拉曼模频率,激发波长 514.5nm

拉曼模	D	G	E_{2g}	$G+ A_{2u}$	D^*	$D^+ G$	2G	$2E_{2g}$	3D	$2D^+ G$	$D^+ 2G$	4D	$3D^+ G$	$2D^+ 2G$
频率 (cm^{-1})	1356	1582	1623	2456	2708	2949	3186	3245	4049	4289	4548	5343	5676	5878
计算值 (cm^{-1})					2712	2938	3164	3246	4068	4294	4520	5424	5650	5876

从上述分析看到,对新出现的高阶拉曼峰的指认,实验观测到的频率值与根据一阶模频率计算所得的频率值之间的误差并不大,除了 5343 cm^{-1} 谱线外,其余三阶拉曼模和四阶拉曼模实验值与计算值之间最多相差 28 cm^{-1} ,考虑到高阶拉曼模普遍比较弱,而且线宽较大,对峰位的确定误差较大,表 1 对新峰的指认应该是合理的。

2. D峰和 D^* 峰的反常拉曼现象

碳纳米管的 D峰和 D^* 峰是很“怪”的拉曼峰 除了频率随激发光子能量不同而改

变^[3]这一不寻常行为之外,我们在实验中还发现另一个令人惊讶的反常现象:斯托克斯线和反斯托克斯线频率不一致,反斯托克斯线频率的绝对值比斯托克斯线频率高

图 2显示了一个直流电弧法生长的样品 (DCN T# 4)在 632.8nm 激发下的 D^{*} 模的斯托克斯和反斯托克斯拉曼谱.从图中可以看到, D^{*} 模的斯托克斯和反斯托克斯线频率明显不一致,反斯托克斯线频率绝对值约大于斯托克斯线频率 27cm⁻¹.

为了精确起见,我们在同样实验条件下同时测量了 Ne 灯的拉曼光谱,相同波段范围的光谱也显示在图 2中.图 2测到的 Ne 灯谱线比标准值约大 2cm⁻¹,表明这段频率范围内谱仪的标度误差约为 - 2cm⁻¹(实际值比观测值小 2cm⁻¹).图 2中观测到的碳纳米管的 D^{*} 模斯托克斯线频率在 2647cm⁻¹,考虑谱仪标度误差后,实际值约为 2645cm⁻¹.图 2中在 - 2600cm⁻¹附近测到的 Ne 灯谱线比标准值约大 1~ 2cm⁻¹,表明这段范围内的谱仪标度误差为 - 1~ - 2cm⁻¹.图 2中观测到 D^{*} 模反斯托克斯线频率为 - 2675cm⁻¹,因此 D^{*} 反斯托克斯线实际的峰位频率约为 - 2677cm⁻¹.比较可得, D^{*} 模的反斯托克斯线峰位频率比斯托克斯线峰位频率约大 32cm⁻¹.实验的测量误差在 1cm⁻¹左右.

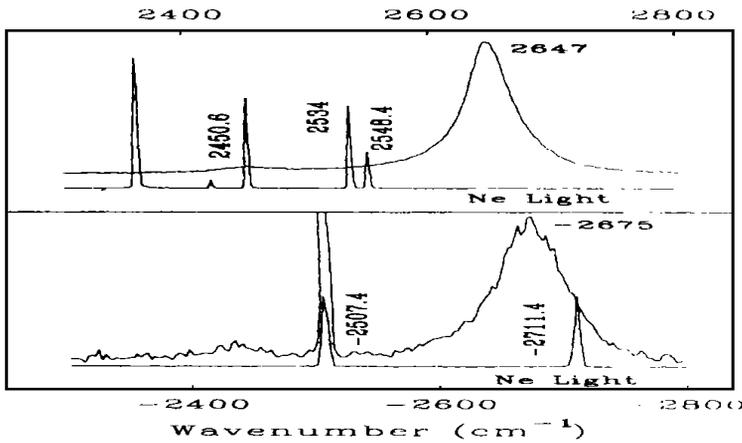


图 2 碳纳米管 D^{*} 峰的斯托克斯与反斯托克斯拉曼谱

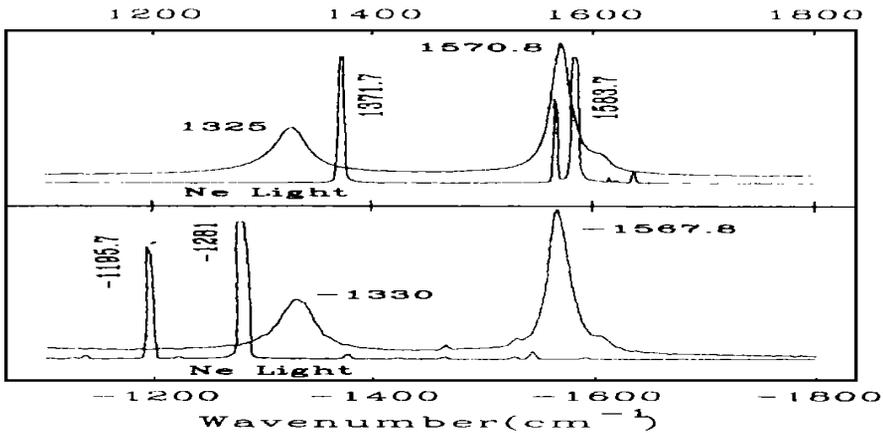


图 3 碳纳米管 D 峰和 G 峰的斯托克斯和反斯托克斯拉曼光谱

实验还发现,碳纳米管的 D峰斯托克斯与反斯托克斯线峰位频率也不一致。图 3 显示碳纳米管(DCNT# 4)和 Ne灯在 $\pm 1000\text{cm}^{-1} \sim \pm 1800\text{cm}^{-1}$ 之间的拉曼谱。经过 Ne灯标准激发线校正,谱仪的标度误差在 $1000\text{cm}^{-1} \sim 1800\text{cm}^{-1}$ 范围内基本为 $0 (< 0.5\text{cm}^{-1})$,在 -1300cm^{-1} 左右为 -3cm^{-1} ,在 -1500cm^{-1} 附近为 -2.4cm^{-1} 。经过谱仪标度误差修正之后,发现碳纳米管的 G峰斯托克斯和反斯托克斯线峰位频率在实验误差范围内基本一致($1570.8\text{cm}^{-1}, -1570.2\text{cm}^{-1}$),而 D峰斯托克斯和反斯托克斯线峰位频率约有 7cm^{-1} 差异($1325\text{cm}^{-1}, -1332\text{cm}^{-1}$)。

对不同的波长,拉曼光谱仪的透过率有不同的响应,经过拉曼光谱仪响应曲线校正之后,拉曼峰频率可能会有一点变化。为了进一步确证碳纳米管 D峰和 D*峰的反常频移,我们对图 2,图 3的碳纳米管拉曼谱进行了谱仪的响应曲线校正,校正结果表明,校正前后的拉曼峰频率基本没有改变。经过 Ne灯和谱仪响应曲线校正之后,碳纳米管的斯托克斯和反斯托克斯线频率如表 2所列。

表 2 碳纳米管斯托克斯和反斯托克斯线频率

	D	G	D*
斯托克斯	1325	1571	2645
反斯托克斯	- 1332	- 1570	- 2677

根据正常拉曼散射理论,斯托克斯线应该与反斯托克斯线严格对称。我们的实验表明,碳纳米管的 D峰及其二阶模 D*峰出现了反常现象。在此之前,我们还未见有关斯托克斯和反斯托克斯线峰位频率不一致的报导,对此现象目前还不能给出满意的解释。

碳纳米管拉曼光谱的温度效应

我们测量了碳纳米管在同一波长,不同功率激光激发下的拉曼光谱,发现随着入射激光功率增加,拉曼峰的频率下移。根据拉曼光谱方法测到的样品点的温度,发现频移与温度变化成线性关系。在直流电弧法生长的样品(样品号 DCNT),催化法生长的样品(样品号 CCNT)和活性炭(A-C)中都观察到这种现象。

实验样品 DCNT, CCNT, A-C同文献^[6]。实验在 Renishaw 100显微拉曼光谱仪上进行,采用背散射配置。激发波长为 632.8nm ,样品上的功率密度在 $32\text{W}/\text{cm}^2 \sim 640\text{W}/\text{cm}^2$ 之间。通过改变样品点上的入射激光功率来改变样品点上的温度,除了入射激光功率不同之外,所有其它实验条件都保持一样。样品的温度采用斯托克斯和反斯托克斯线的强度比来计算,斯托克斯和反斯托克斯峰积分强度经过谱仪响应曲线校正。

图 4显示了 DCNT样品不同温度下的拉曼光谱,从上到下,温度递增。从图 4我们可以清楚地看到,随着温度增加,DCNT# 2样品的 D模, G模, E_{2g}和 D*模频率都向小的方向移动。在 CCNT样品, A-C样品中观察到同样现象。

在 DCNT样品中,可以观察到 D模, G模, E_{2g}模和 D*模这四条谱线比较强的斯托克斯和反斯托克斯峰,从每一个模的斯托克斯和反斯托克斯峰强度比都可以计算出一个温

度值, DCNT样品的每一个温度值都是四种模计算温度的平均值, 各条模计算出来的温度值相差最大为 50K, 在实验允许误差范围内. CCNT样品和 A-C样品的拉曼谱中未能观察到 E_{2g} 模, 而 D^* 模的反斯托克斯线很弱, 无法积累到足够强度来计算温度值, 这两个样品的温度值只是 D模和 G模计算温度的平均值, 其误差也在实验允许范围内. 各样品拉曼峰频率与温度的关系如图 5所示.

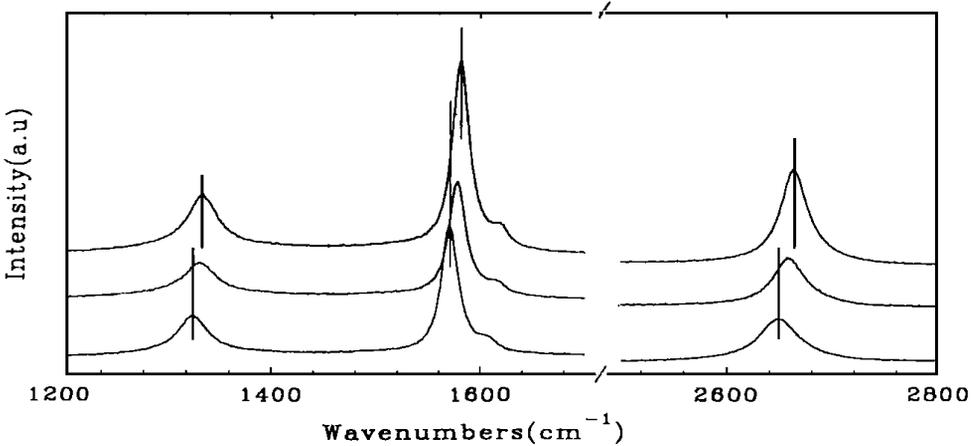


图 4 不同温度下的碳纳米管拉曼光谱

从图 5可以看到, 所有样品的拉曼模, 其频移均与温度成线性关系. 经过最小二乘法拟合, 线性关系的斜率和截距值列在表 3中. 从表 3可以看到, 斜率大小主要取决于拉曼模式, 而跟样品关系不大. 对于同一种拉曼模, 比如 D模, 即使属于不同样品, 其斜率也基本相同. 而对于不同的拉曼模, 即使属于同一个样品, 其斜率也有较大差异. 就斜率绝对值而言, G模斜率比 D模大. 就 DCNT样品来看, G模斜率与 E_{2g} 模斜率差不多相等. 另外, D^* 模的斜率基本上是 D模的两倍, 与 D^* 模是 D模的二级模的性质相一致.

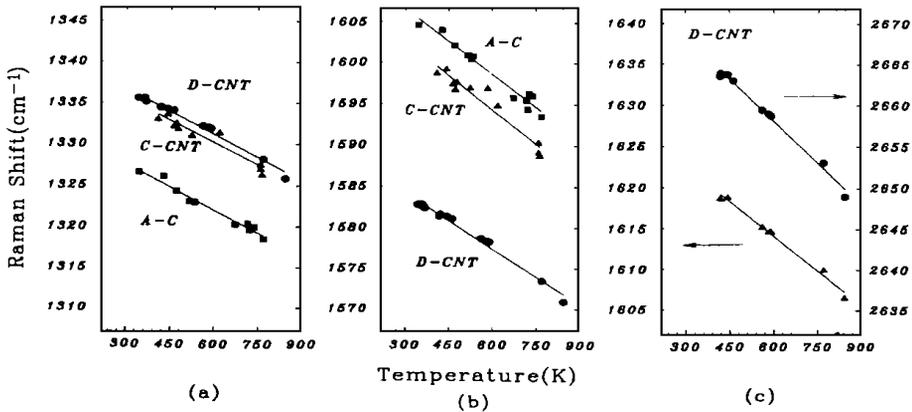


图 5 碳纳米管和活性炭拉曼峰频率与温度关系图

文献上关于碳纳米管的特征拉曼峰频率的报导经常有出入^[2], 我们的研究表明, 温度

效应可能是一个主要原因,因为在不同的实验条件下,由入射激光引起的样品上的温度很可能不一样。另外,已有的关于碳纳米管拉曼特征峰频率移动的研究,也必须在充分考虑了温度效应之后,才是比较完整的。如最近 MIT 的 Dresselhaus 研究小组在 Science 上发表文章^[5],报导了碳纳米管拉曼峰频率与直径之间的依赖关系,我们注意到在该论文中进行对比的样品所受到的激发光波长和功率均不同,因而样品温度必然有差别,但在他们的分析中,没有考虑到这一点,其分析是不完整的。此外,象 J. Kastner 等^[3]报导的碳纳米管 D 峰和 D' 峰频率随激发波长不同而改变的现象,也必须在考虑了不同能量激发光子可能在样品上产生不同温度而引起不同的频率移动这一效应之后,其结果才是比较可靠的。

表 3 图 线性拟合所得数据

样品		D	G	E_{2g}	D'
D-CNT	斜率 (cm^{-1}/K)	- 0.019	- 0.023	- 0.029	- 0.034
	截距 (cm^{-1})	1342	1591	1631	2678
G-CNT	斜率 (cm^{-1}/K)	- 0.018	- 0.028		
	截距 (cm^{-1})	1341	1611		
A-C	斜率 (cm^{-1}/K)	- 0.019	- 0.027		
	截距 (cm^{-1})	1333	1615		

参考文献

- 1 Iijima S. Nature, 1991, 354 56
- 2 Eklund P C, Holden J M, Jishi R A. Carbon, 1995, 33 959
- 3 Kastner J, Pichler T, Knzmany Het al. Chem. Phys. Lett., 1994, 221 53
- 4 Holden J M, Zhou Ping, Bi Xiangxin et al. Chem. Phys. Lett., 1994, 220 186
- 5 Rao A M, Richter E, Bandow Set al. Science, 1997, 275 187
- 6 Tan Pingheng, Zhang Shulin, Yue Kwok To et al. Journal of Raman Spectroscopy, 1997, 28 369