

碳纳米管阵列拉曼光谱的对比研究

郑瑞廷^{1,2}, 程国安^{1,2}, 赵勇¹, 刘华平¹

1. 北京师范大学射线束技术与材料改性教育部重点实验室, 低能核物理研究所, 北京 100875
2. 北京市辐射中心, 北京 100875

摘要 利用热化学气相沉积技术制备碳纳米管阵列, 并对不同工艺下获得的一系列定向碳纳米管阵列进行了拉曼光谱的对比研究。研究发现: 碳纳米管阵列一阶拉曼光谱的 G 峰中心和 D 峰中心都会向低波数方向发生红移。并且阵列中碳管的一致性、准直性越好, 红移的波数就越多。除了谱峰以外, D 线和 G 线的积分强度比 I_D/I_G 也能够反映所研究的碳材料的有序度和完整性。 I_D/I_G 越低, 说明该碳纳米管阵列的石墨化越好, 无定形碳杂质越少。

主题词 碳纳米管; 阵列; 化学气相沉积; 拉曼光谱

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)06-1071-05

引言

自1991年, 日本 NEC 公司电镜专家饭岛 (Iijima)^[1] 首先在高分辨电子显微镜下发现了碳纳米管以来, 碳纳米管以其良好的性能, 吸引了物理、化学、材料、电子等领域专家的极大关注, 在全世界掀起了碳纳米管研究热潮。目前关于碳纳米管的特性和制备方法的研究, 已经取得了很大的进展, 研究重点正转向大规模生产和应用领域^[2]。研究^[3]表明, 碳纳米管阵列具有较低的发射阈值电压和较高的发射电流, 是一种优良的场发射阴极材料, 有望用于制造冷阴极平板显示器或纳米电子学前沿领域。

拉曼光谱是进行碳材料表面研究的有力手段, 对于了解碳材料的结构及其物理内涵具有重要作用。结晶石墨属于 D_{4h} ($P6_3/mmc$) 空间群, 在 $k=0$ 有 12 个振动模式, 其布里渊区中心光学模的不可约表示为^[4]: $\Gamma_{2g} = 2E_{2g} + E_{1u} + A_{2u} + 2B_{2g}$ 其中 A_{2u} 和 E_{1u} 模式是红外活性的, 分别可以在 867 和 1588 cm^{-1} 观察到。 B_{2g} 模式不具备光学活性, 为寂静模。但是通过中子散射可以分别在 127 和 867 cm^{-1} 观察到其峰值。 A 和 B 的对称模式体现了平面外的对称位移, 而 E 对称模式则是平面内的原子位移。 E_{2g} 模式是二重简并的 Raman 活性模式, 其一 E_{2g1} 模式为相邻网面相互错动而形成的振动, 由于石墨层间作用弱, 频率在 42 cm^{-1} ; 其二 E_{2g2} 模式为面内键的伸缩振动, 该振动频率在 1582 cm^{-1} 处, 常被称为 G 模。另外, 对于多晶石墨还有一振动模位于 1350 cm^{-1} , 它

是由无序诱发的六边形布里渊区的边界模, 常被称为 D 模。到目前为止, 对碳纳米管的拉曼散射已经有大量的研究^[5]。相对于单壁碳纳米管的拉曼光谱^[6,7], 多壁碳纳米管拉曼光谱比较简单^[8,9]。多壁碳纳米管存在两个主要的峰: 既位于 1580 cm^{-1} 附近的 G 峰和位于 1350 cm^{-1} 附近的 D 峰。碳纳米管一级拉曼光谱中的 D 模本来是禁戒的, 由于各种无序结构而被部分激活, 因此 D 模与 G 模的强度比常用来描述石墨结构中点缺陷的密集度^[4]。同高取向热解石墨 (HOPG) 相比, 多壁碳纳米管的 G 峰加宽而且稍微下移。普遍认为^[8]: 这是由于碳纳米管是由石墨片弯曲而成的管状封闭结构, 而且存在一定的晶体缺陷制造成的。

同样, 拉曼光谱这种无损检测方式可以快速提供碳纳米管阵列的结构信息。但是到目前为止, 还没有见到对于碳纳米管阵列拉曼光谱的系统研究报道。本文对 CVD 法制备的定向碳纳米管阵列的拉曼光谱进行了系统的研究, 结合碳纳米管阵列的二次电子像, 对于不同工艺下获得的碳纳米管阵列的拉曼光谱进行了比较和讨论。

1 实验

采用 n 型硅 111 晶向抛光片 (电阻率为 $4\sim 4.8\ \Omega\cdot\text{cm}$) 为基底, 利用磁过滤 MEVVA 源弧离子镀设备在硅片表面沉积铁作为碳纳米管生长的催化剂, 利用热化学气相沉积技术制备碳纳米管阵列^[10]。对不同工艺下获得的一系列定向碳纳米管阵列进行了拉曼光谱的对比研究。所有样品的拉曼

收稿日期: 2005-01-28, 修订日期: 2005-06-15

基金项目: 国家自然科学基金 (10275005), 北京市优秀人才培养计划和北京市科技院萌芽计划资助

作者简介: 郑瑞廷, 1973 年生, 北京师范大学材料科学与工程系副研究员, 博士

光谱都在室温下用 Jobin Yvon-spex T6400 显微拉曼光谱仪测量, 激发光源为 532 nm 的 He-Ne 激光线, 激光器输出功率约为 70 mW, 扫描时间为 160 s。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, 由于本文所采用样品的二级以上拉曼散射模不显著, 所以本文在 $1\ 000 \sim 2\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 加长积分时间, 仔细扫描观察碳纳米管阵列的特征谱线。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。采用 S-3500N 扫描电子显微镜 (SEM) 表征碳纳米管阵列的形貌。采用 XL30S-FEG 场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 对碳纳米管阵列中的细微结构进行观察。

2 结果与讨论

2.1 制备温度的影响

首先来考察在不同温度下制备的碳纳米管的拉曼光谱。在这个系列中, 采用的催化剂厚度为 10 nm, 乙炔浓度 (体积百分比) 为 15.8%, 碳纳米管的生长时间为 60 min。所获得的三种碳纳米管阵列及其对应的拉曼光谱如图 1 所示, 拉曼光谱中的 D 峰和 G 峰的位置积分强度以及比值 I_D/I_G 都列在表 1 中。

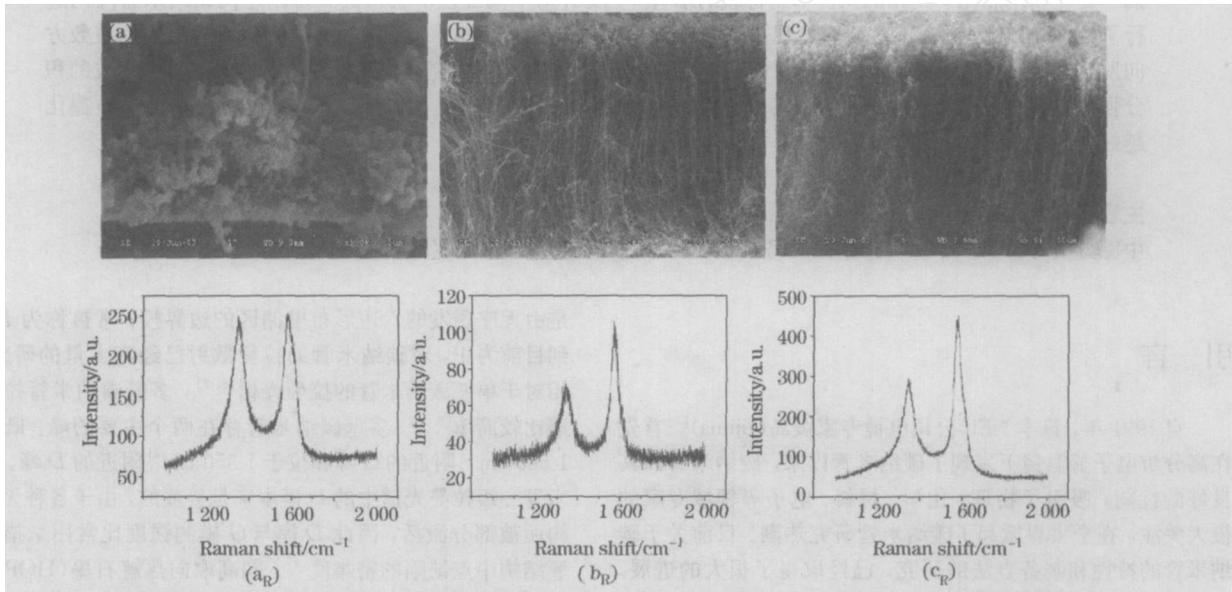


Fig 1 SEM images of carbon nanotubes arrays prepared at (a) 700 °C, (b) 750 °C and (c) 800 °C, and their corresponding Raman spectra (a_R), (b_R) and (c_R)

Table 1 Spectral data by Raman measurements for carbon nanotubes arrays prepared at different temperatures

试样编号	温度/°C	D 峰中心位置/ cm^{-1}	G 峰中心位置/ cm^{-1}	D 峰积分强度 I_D/count	G 峰积分强度 I_G/count	I_D/I_G
1	700	1 346	1 582	22 302	18 558	1.2
2	750	1 342	1 572	4 268.7	4 707.3	0.91
3	800	1 344	1 578	31 366	29 452	1.06

从图 1 中可以看出: 三个试样的拉曼光谱都存在与单晶石墨的一级拉曼光谱相同的 $1\ 580\ \text{cm}^{-1}$ 附近的 G 谱峰和位于 $1\ 350\ \text{cm}^{-1}$ 附近的 D 谱峰。与 HOPG 相比, 1 号试样的 G 峰中心没有什么变化, 而其他两个试样的 G 峰都发生了红移。这种 E_{2g} 模的软化据认为是由石墨层弯曲造成的, 是碳纳米管的特征。所以从拉曼光谱中峰线的位置就可以看出 1 号样中碳纳米管的含量很低。对比图 1(a_R), 我们可以看出: 试样 1 并没有长出定向的碳纳米管, 而且在弯曲的碳纳米管和基底表面上沉积了大量的无定形碳 [图 1(a)]。而试样 2 [见图 1(b)] 和试样 3 [见图 1(c)] 则长出了定向的碳纳米管。位于 $1\ 350\ \text{cm}^{-1}$ 附近的 D 谱峰是由无序诱发的六边形布里渊区的边界模, D 峰随材料无序程度的增强而增强。这与我们的实验结果是一致的: 1 号试样 [见图 1(a_R)] 的 D 峰与 G

峰的高度差远小于 2 号 [见图 1(b_R)] 和 3 号试样 [见图 1(c_R)] 的。这也可以说明 1 号试样的无定形碳含量很高。三个试样的 D 峰位置在 $1\ 345\ \text{cm}^{-1}$ 附近, 与电弧放电制得的碳纳米管的 D 峰相比, 向低波数移动了 4 到 8 个波数。关于这个现象目前还没有明确的解释。

除了谱峰以外, D 线和 G 线的积分强度比 I_D/I_G 也能够反映所研究的碳材料的有序度和完整性。从表 1 中可以看出: 1 号试样的 I_D/I_G 最高, 达到 1.2, 说明该试样的石墨化程度最低。与 2 号样相比, 3 号试样的 I_D/I_G 高一些达到 1.06。而根据已有的研究, 在较高的制备温度下, 碳源气的利用比较充分, 材料中无定形碳的含量应该降低。通过对比图 1(b) 和图 1(c) 可以看出: 3 号样中碳纳米管的排列明显不如 2 号样有序, 单根碳管也不如 2 号样准直。碳管的弯曲,

一定会引入层错以及五边形和七边形缺陷,破坏碳原子组成的六角网格的完整性,产生 $1\ 354\ \text{cm}^{-1}$ 附近较强的谱峰。这说明拉曼光谱除了能够反映碳纳米管的含量以外,还能够反映碳纳米管的质量。

2.2 铁膜厚度的影响

接下来我们考察在铁膜厚度不同的条件下制备的碳纳米

管的拉曼散射光谱。在这个系列中,采用的制备温度为 $750\ ^\circ\text{C}$,乙炔浓度(体积百分比)为 15.8% ,碳纳米管的生长时间为 $60\ \text{min}$ 。所获得的三种碳纳米管阵列及其对应的拉曼光谱如图 2 所示,拉曼光谱中的 D 峰和 G 峰的位置积分强度以及比值 I_D/I_G 都列在表 2 中。

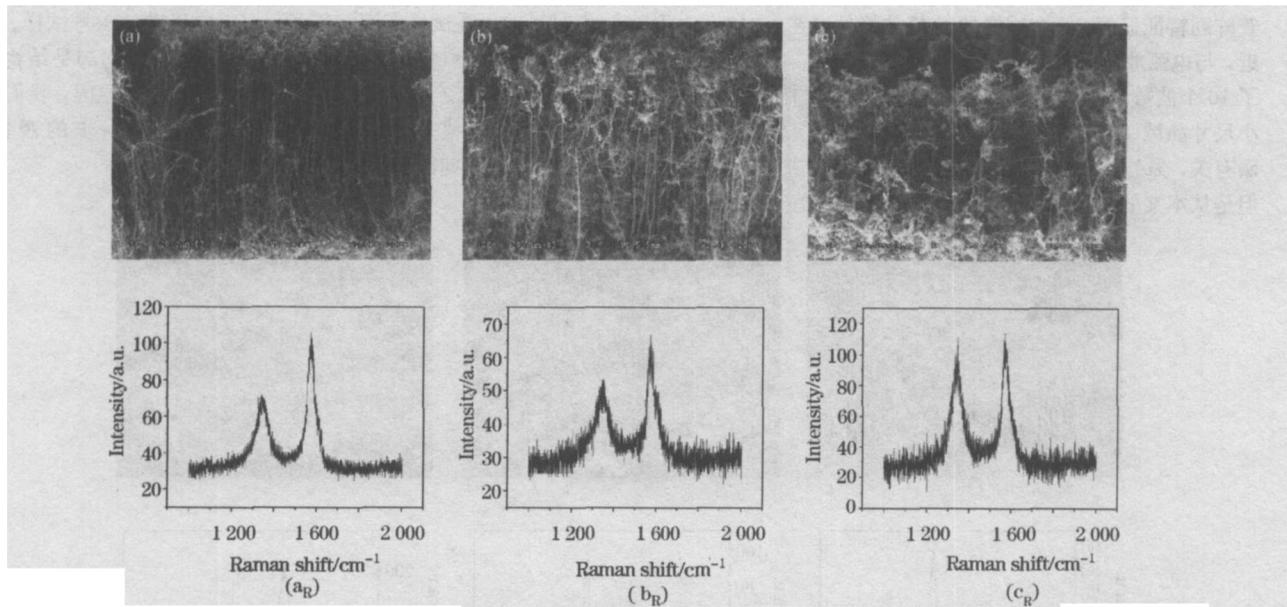


Fig 2 SEM images of carbon nanotubes arrays prepared in the conditions of(a) 10 nm, (b) 20 nm, (c) 40 nm of initial Fe film thickness, and their corresponding Raman spectra (a_R), (b_R) and (c_R)

Table 2 Spectral data by Raman measurements for carbon nanotubes arrays prepared in the conditions of different initial Fe film thickness

试样编号	催化剂厚度/nm	D 峰中心位置/ cm^{-1}	G 峰中心位置/ cm^{-1}	D 峰积分强度 I_D/count	G 峰积分强度 I_G/count	I_D/I_G
2	10	1 342	1 572	4 268.7	4 707.3	0.91
4	20	1 342	1 573	2 608.7	2 488.8	1.05
5	40	1 340	1 576	6 292.7	5 271.6	1.19

从图 2 中可以看出:三个试样 G 峰都红移了 $4\sim 8$ 个波数,所以从拉曼光谱中 G 峰线的位置就可以看出在三个试样中都合成了碳纳米管。与电弧放电制得的碳纳米管的 D 峰相比,三个试样的 D 谱峰向低波数移动了 8 到 10 个波数。从图 2 中可以看出:从图 2(a_R)到图 2(c_R), G 峰和 D 峰的高差在逐渐减小。这种差异从表 2 中也反映了出来:这三个试样的 I_D/I_G 依次递增。从 0.91 到 1.19 。说明这三个试样中的纳米颗粒或结构缺陷依次递增。从图 2(a), (b) 和 (c) 中的扫描电镜照片我们发现:从 2 号 4 号到 5 号试样,碳纳米管的排列有序性,单根碳管的准直性依次递减,而碳管表面沉积

的无定形碳却在逐渐增加。这进一步证实了拉曼光谱对定向碳纳米管质量检测的有效性。

2.3 碳源气浓度的影响

最后我们考察在碳源气浓度不同的条件下制备的碳纳米管的拉曼吸收光谱。在这个系列中,采用的制备温度为 $750\ ^\circ\text{C}$,铁膜厚度为 $10\ \text{nm}$,碳纳米管的生长时间为 $60\ \text{min}$ 。所获得的三种碳纳米管阵列及其对应的拉曼光谱如图 3 所示,拉曼光谱中的 D 峰和 G 峰的位置积分强度以及比值 I_D/I_G 都列在表 3 中。

Table 3 Spectral data by Raman measurements for carbon nanotubes arrays prepared in the conditions of different C_2H_2 concentration

试样编号	碳源气浓度/%	D 峰中心位置/ cm^{-1}	G 峰中心位置/ cm^{-1}	D 峰积分强度 I_D/count	G 峰积分强度 I_G/count	I_D/I_G
6	11.1	1 340	1 569	2 716.5	3 861.7	0.7
7	20	1 340	1 569	3 748.6	4 716.6	0.79
8	30	1 340	1 572	20 217	15 478	1.30

从图 3 中的扫描电镜照片可以看出：三个试样的管型都非常好，管型准直，排列紧密。与此对应，拉曼光谱中的 1580 cm^{-1} 附近的 G 谱峰和位于 1350 cm^{-1} 附近的 D 谱峰都发生了一定程度的红移。与高取向热解石墨 (HOPG) 相比，三个试样的 G 峰中心向低波数方向移动了 8 到 11 个波数。这种明显的 E_{2g} 模的软化充分体现了这组试样中碳纳米管阵列特征显著。三个试样的 D 峰波峰位置在 1340 cm^{-1} 附近，与电弧放电制得的碳纳米管的 D 峰相比，向低波数移动了 10 个波数。有的研究者认为 D 峰的红移与碳管样品中的小尺寸晶域、局部的湍层结构，以及最外层覆盖的无定形碳有关，另外还和化学气相沉积法的较低反应温度有关^[11]。但是从本文的结果来看，碳管阵列的形态越好， D 峰和 G 峰

的红移就越显著。所以我们有理由认为 D 峰的红移与碳管的密度和排列状态有着更密切的关系。

从表 3 中可以看出： D 线和 G 线的积分强度比 I_D/I_G 反映出的趋势与扫描电镜的观察结果有所不同。6 号和 7 号试样的 I_D/I_G 较低，在 $0.7\sim 0.8$ ，说明这两个试样的石墨化程度较好。与 6, 7 号样相比，8 号试样的 I_D/I_G 高达 1.3，甚至高过了前面在试样表面沉积了一层无定形碳的 1 号试样。但是从扫描电镜观察，8 号样品中的碳纳米管阵列却是结构准直、排列紧密。为了更清楚地分析这种现象的原因，我们采用场发射扫描电镜对 8 号试样进行了进一步的观察，FESEM 图片如图 4 所示。

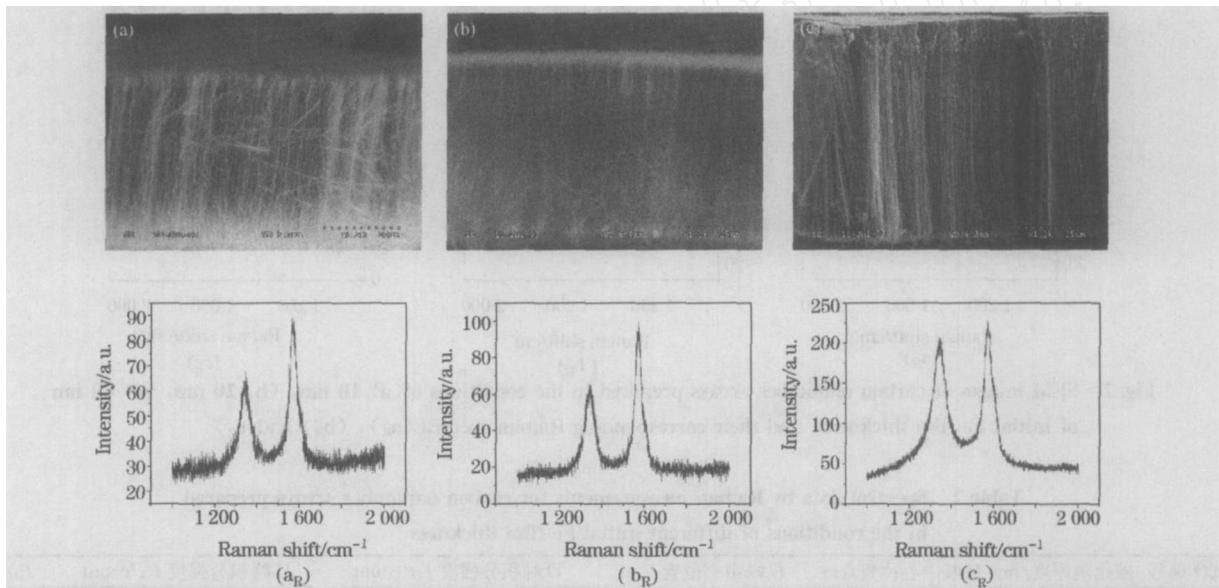


Fig 3 SEM images of carbon nanotubes arrays prepared at about (a) 11.1%, (b) 20% and (c) 30% of C_2H_2 concentration and their corresponding Raman spectra (a_R), (b_R) and (c_R)

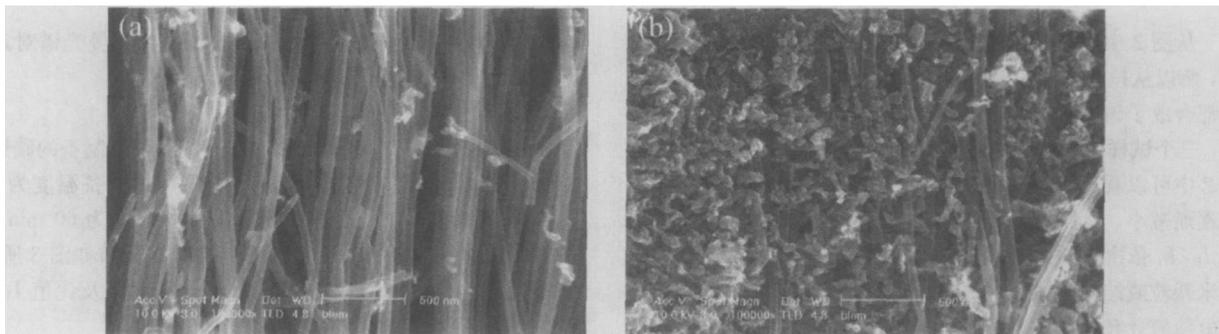


Fig 4 The high resolution SEM images of sample 8 (a) in the middle of arrays (b) at the top of arrays

通过图 4(a)和图 4(b)我们找出了答案。8 号样中碳纳米管的排列有序，碳管准直。按理在 1340 cm^{-1} 附近不应该产生较强的谱峰。但是由于碳源气的浓度较高，所以在碳纳米管阵列生长过程中，在碳管表面沉积了一些无定形碳，而在碳纳米管阵列生长的后期，其顶部则沉积了大量的无定形

碳。正是这些无定形碳导致了该试样出现了一个很强的 D 峰。这也说明拉曼光谱所反映的碳纳米管阵列结构的准确性。

本文的工作很有实际意义，并且有一定的创新，文献 [12]也曾报道过类似的工作。

3 结 论

(1) 与其他多晶石墨材料一样, 碳纳米管阵列的拉曼光谱都存在一级拉曼光谱的 $1\ 580\ \text{cm}^{-1}$ 附近的 G 谱峰和位于 $1\ 350\ \text{cm}^{-1}$ 附近的 D 谱峰。 G 峰与 D 峰的高差越大, 碳管越纯净, 无定形碳杂质越少。

(2) 与高取向热解石墨 (HOPG) 以及与电弧放电制得的碳纳米管相比, 碳纳米管阵列的 G 峰中心和 D 峰中心都会向低波数方向发生红移。并且阵列中碳管的一致性、准直性越好, 红移的波数就越多。

(3) 除了谱峰以外, D 线和 G 线的积分强度比 I_D/I_G 也能够反映所研究的碳材料的有序度和完整性。 I_D/I_G 越低, 说明该碳纳米管阵列的石墨化越好, 无定形碳杂质越少。

参 考 文 献

- [1] Iijima S. Nature, 1991, 354: 56.
- [2] Ebbesen T W, Ajayan P M. Nature, 1992, 358: 220.
- [3] Collins P G, Zettl A. Appl. Phys. Lett., 1996, 69: 1969.
- [4] Tuinstra F, König J L. J. Chem. Phys., 1970, 53: 1126.
- [5] WANG Yu-fang, CAO Xue-wei, LAN Guo-xiang (王玉芳, 曹学伟, 蓝国祥). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2000, 20(2): 180.
- [6] Holden J M, Ping Zhou, Xiangxin Bi, et al. Chem. Phys. Lett., 1994, 220: 186.
- [7] Lamy M, De La Chapelli, Lefrant S, et al. Carbon, 1998, 36(5~6): 705.
- [8] Hiura H, Ebbesen T W, Tanigaki K, et al. Chem. Phys. Lett., 1993, 202: 509.
- [9] Kastner J, Pichler T, Kuzmany H, et al. Chem. Phys. Lett., 1994, 221: 53.
- [10] ZHENG Rui-ting, CHENG Guo-an, PENG Yi-bin, et al (郑瑞廷, 程国安, 彭宜斌, 等). Science in China E (中国科学 E), 2004, 47(5): 616.
- [11] LIANG Qi (梁 奇). Doctor Thesis of Chengdu Organic Chemical Institute, Chinese Academy of Sciences (中国科学院成都有机化学研究所博士学位论文). 2001. 72.
- [12] ZHANG Hong-rui, DING Pei, GUO Xin-yong, et al (张红瑞, 丁 佩, 郭新勇, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2004, 24(5): 569.

A Comparative Raman Study of Carbon Nanotubes Allays

ZHENG Rui-ting^{1,2}, CHENG Guo-an^{1,2}, ZHAO Yong¹, LIU Hua-ping¹

1. Key Laboratory of Radiation Beam Technology and Materials Modification of Ministry of Education, Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

2. Beijing Radiation Center, Beijing 100875, China

Abstract A series of comparative Raman study of carbon nanotubes arrays prepared by thermal chemical vapor deposition are reported. The results suggest that the G mode and D mode of carbon nanotubes (CNTs) arrays are all downshifted as compared to that of polycrystalline graphite, and the shifted number in well-aligned CNTs arrays is more than that in misaligned CNTs arrays. Moreover, the intensity ratio I_D/I_G indicates the ordering in CNTs arrays. A lower I_D/I_G means a higher graphitization and less amorphous carbon in CNTs arrays.

Keywords Carbon nanotubes; Arrays; Chemical vapor deposition; Raman spectrum

(Received Jan. 28, 2005; accepted Jun. 15, 2005)