

多壁碳纳米管太赫兹图谱研究

苏同福¹, 于 斌², 韩鹏昱³, 李永良⁴, 李 伟¹, 赵国忠², 官长荣^{5*}

1. 河南农业大学化学系, 河南 郑州 450002
2. 首都师范大学物理系, 北京 100037
3. 伦斯里大学太赫兹研究中心, 纽约 特洛伊 12180
4. 北京师范大学分析测试中心, 北京 100875
5. 河南农业大学烟草学院, 河南 郑州 450002

摘 要 近年来碳纳米管是一个重要的研究领域, 但研究重点主要是其电子、光学和机械等特性。尽管有关单壁碳纳米管的在远红外光谱已有诸多报道, 但多壁碳纳米管这方面的研究却较少。试验采用太赫兹时域光谱系统对多壁碳纳米管进行表征, 同时也用扫描电镜对其进行形貌检测和微区成分分析, 以深入了解其特性。检测结果显示, 在 0.2~2.0 THz 内, 样品折射率随着频率的增加而减小, 吸收系数却随着频率的增加而增加, 并可以拟合斜率为 1.92 的直线; 样品的内径为 5~15 nm、外径为 15~25 nm, 且长度达到了微米级, 样品含 C 量大约为 94%, 其他为 O 和 Cl 杂质元素。根据泰勒扩展式和麦克斯韦方程, 得到了样品在该太赫兹频域内吸收的数学模型, 该数学模型基本上与检测结果一致。该样品的太赫兹吸收特性主要取决于其化学组成和分子的大小, 含 C 量不同的碳纳米管预示着具有不同的太赫兹图谱和独特的功能。

关键词 太赫兹光谱; 多壁碳纳米管; 扫描电镜; X 射线微区分析

中图分类号: O433 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)11-3154-04

引 言

由于碳纳米管具有独特的结构、性能, 自 1991 被 Iijima^[1]发现以来, 引起了人们广泛的关注。有关碳纳米管的研究已有诸多报道^[2-5], 然而这些研究主要集中于碳纳米管的半导体特性、电子特性和光学特性^[6]以及机械特性等。尽管对单壁碳纳米管在远红外的光学特性已有研究^[7,8], 但对多壁碳纳米管在远红外区的振动信息了解较少。近年来, 随着超快激光技术的迅猛发展, 为太赫兹脉冲的产生提供了稳定、可靠的激发光源。太赫兹射线通常指的是频率在 0.1~10 THz(3.33~333 cm⁻¹)之间的电磁波。由于太赫兹射线具有宽带性、相干性、低能性、瞬时性、亚皮秒分辨率以及高信噪比(>10 000)等独特的优势, 其吸收图谱可以提供分子振动的相位和振幅等丰富信息, 因此太赫兹射线技术应用于诸多领域诸如氨基酸^[9]、成像^[10]、医药^[11]、皮肤癌诊断^[12]、香烟主流烟气测定^[13]等, 最为重要的是用于生物分子的研究, 如淀粉^[14]、蛋白质^[15]、烟梗纤维^[16,17]素等。在太赫兹

波段吸收图谱称之为指纹图谱, 因为许多物质分子的振动和转动均发生在这个区域。太赫兹射线技术, 为研究多壁碳纳米管在太赫兹区域的特性提供了一个强有力的工具。本试验使用太赫兹 TDS 测定多壁碳纳米管在 0.2~2.0 THz 区间内的吸收, 以了解多壁碳纳米管在该频率区间内的分子振动信息。

1 实验部分

1.1 样品的制备与提纯

本实验用的多壁碳纳米管的制备采用催化化学气相沉积法(catalytic chemical vapor deposition, CCVD), 具体采用 Li 等方法^[18]。纯化方法使用两步纯化法: 首先, 520 °C 焙烧 2 h, 然后室温条件下, 用 37% 的浓 HCl 浸泡 12 h, 得到纯品的多壁碳纳米管样品。

1.2 多壁碳纳米管的形貌特征与元素组成

使用扫描电镜(scanning electron microscopy, SEM, Hitachi S-4800)对样品进行测定, 得到其形貌特征如图 1 所示。

收稿日期: 2008-11-02, 修订日期: 2009-02-06

基金项目: 国家基础研究重大项目("973"计划)(2007CB310408), 国家自然科学基金项目(10474067)资助

作者简介: 苏同福, 1970 年生, 河南农业大学化学系副教授 e-mail: sutongfusua@yahoo.com.cn

* 通讯联系人 e-mail: gongchangrong@henau.edu.cn

样品经过测定含有 C, O 和 Cl 元素(S-4800, 检测不出 H 元素), 其含量分别为: 93.88%, 5.97%和 0.15%。

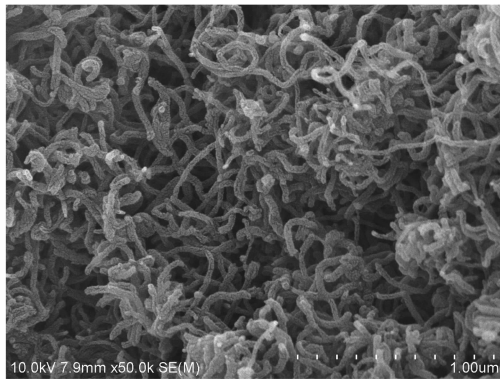


Fig. 1 Surface appearance of MWCNTs

1.3 太赫兹检测装置

太赫兹图谱测定装置如图 2 所示。其主要设备包括飞秒激光器、THz 探测器、THz 发射器、斩波器、锁相放大器以及计算机数据采集装置等部件。本实验使用 Spectra-Physics 公司生产的锁模钛宝石脉冲激光器, 平均输出功率为 1.509 W, 输出脉冲波长为 800 nm, 脉冲宽度小于 100 fs。

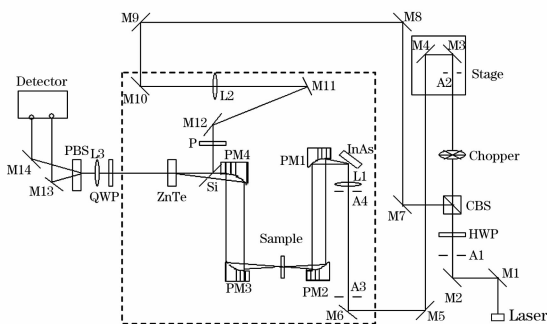


Fig. 2 Schematic illustration of experimental setup for terahertz TDS

M1~M14: 反射镜; CBS: 分光镜; PM1~PM4: 抛物面镜; PBS 渥拉斯棱镜; HWP: 半波片; QWP: 1/4 波片; L: 透镜; Si: 硅片; Stage: 步进机; P: 偏振片; Chopper: 斩波器; Detector: 差分探测器

1.4 样品的准备

将多壁碳纳米管 100 mg 与适量的聚乙烯粉末混合均匀, 在 18 MPa 条件下压制成直径为 13.0 mm、厚度为 0.69 mm 的薄片, 在 N₂ 的保护下, 温度为 20.4 °C, 湿度为 3.9%, 测定功率为 1.509 W, 测定范围 0.2~2.0 THz。

2 结果与讨论

从样品的 SEM 图 1 可以看出, 所得样品多壁碳纳米管呈纤维状, 管的内径在 5~15 nm, 外径在 15~25 nm 之间, 其长度由于碳纳米管在样品中经过多次缠绕, 使得它的长度达到了微米级。同时, 还可以看出: 图片中有一些发白、发亮的区域, 是由于少量杂质的存在。因此经过纯化后的碳纳

米管中只含有少量的杂质, 而且多聚集在管口处。根据 Li^[18] 的研究, 多壁碳纳米管中含有一OH, C=C 和 C=O 等基团。

2.1 多壁碳纳米管的时域谱和频域谱

经过 TDS 测定, 所得到的多壁碳纳米管时域谱和频域谱如图 3 所示。

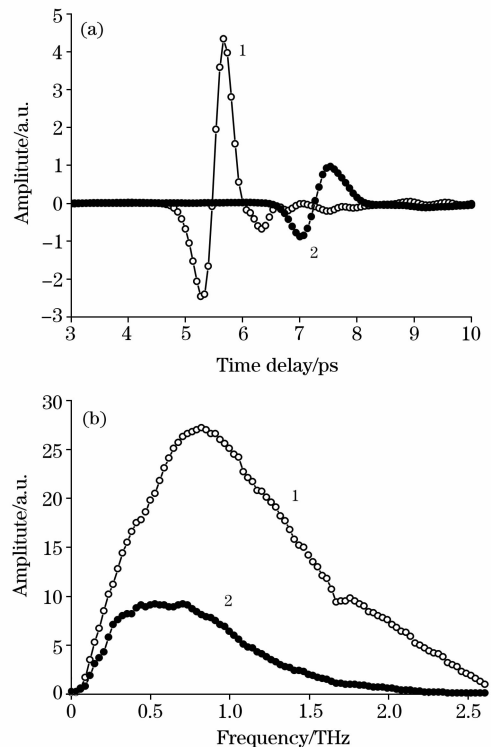


Fig. 3 (a) Time-domain waveform of reference pulse and after transmission of MWCNTs; (b) frequency spectrum of the pulses

1: Reference; 2: Sample

图 3(a)是多壁碳纳米管和参考信号的时域波形。从图 3(a)的结果表明: 多壁碳纳米管样品信号相对于参考信号来说, 大约延迟了 1.8 ps, 而且振幅衰减较大。将该样品的信号与参考信号的时域谱进行快速傅里叶变换(fast Fourier transform, FFT)就可以得到其频域谱, 频域谱如图 3(b)所示。通过对参考信号和样品信号的相位和振幅进行换算, 根据方程式(1)和方程式(2)可以计算样品的折射率和吸收系数, 就可以得到样品的折射率和吸收图谱, 样品的折射率和吸收图谱列于图 4。

$$n(\omega) = \frac{c\Phi(\omega)}{\omega d} + 1 \quad (1)$$

式中 c 为真空中的光速, $\Phi(\omega)$ 为样品信号与参考信号的相位差, ω 为信号的角频率, d 为样品的厚度。

$$a(\omega) = \frac{2}{d} \ln \left\{ \frac{4n(\omega)}{\rho(\omega)[n(\omega) + 1]^2} \right\} \quad (2)$$

式中 $n(\omega)$ 为样品的折射率, $\rho(\omega)$ 为样品的透射系数。

多壁碳纳米管在 THz 频段的折射率和吸收系数图谱, 分别如图 4 中的 a 和 b 。

从图 4 的 *a* 可以看出, 碳纳米管的折射率变化趋势是非常明显的, 在 0.2~2.0 THz 波段, 基本上可以拟合为斜率为负值的一条直线。在该频率区间内, 碳纳米管的平均折射率为 1.46。从 *b* 可以看出, 碳纳米管的吸收系数随着频率的增加而增加, 在该频率波段没有明显的吸收峰, 其吸收系数曲线可以拟合成一条斜率为 1.92 的直线。

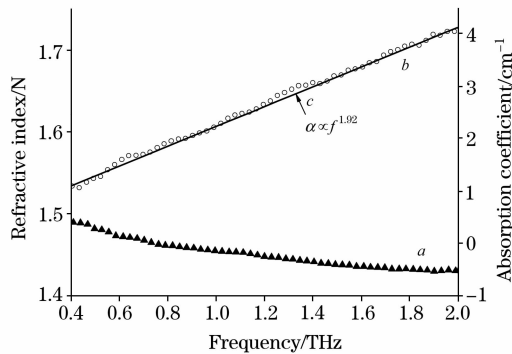


Fig. 4 The terahertz spectra of MWCNT

a: Refractive indexes spectrum(left axis);
b: Absorption coefficient spectrum(right axis);
c: Fitted line

2.2 讨论

根据 Chan^[14]等的研究, 在低频区域内, 一些物质的太赫兹吸收可以拟合为一条直线, 且直线的斜率与吸收系数之间的关系也非常密切的。由朗伯特-比尔定律(Lambert-Beer law), $T=e^{-\alpha}$, 这里 α 是吸收系数, 于是有 $\alpha \propto f^n$ 。根据麦克斯韦方程(Maxwell's equations), 对于一个平面的电场来说, 衰减系数可以表示为

$$\alpha = \omega \left\{ \frac{\mu \epsilon'}{2} \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\epsilon''}{\epsilon'} \right)^2} - 1 \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

这里 ω 是角频率, μ 是磁导率, $\epsilon = \epsilon' + \epsilon''$ 为复介电函数, 对于低耗介电体, $\epsilon' \ll \epsilon''$, 根据泰勒展开式(Taylor expansion)可以得到下式

$$\alpha \approx \frac{\omega \epsilon''}{2} \sqrt{\mu/\epsilon'} \quad (4)$$

根据洛伦兹模型, 其谐振子可以代替每一个旋光性活跃原子跃迁, 其介电函数模型为

$$\epsilon = \epsilon_{LF} + \sum_i \frac{\omega_{p,i}^2}{\omega_i^2 - \omega^2 - j\omega\gamma_i} \quad (5)$$

ϵ_{LF} 为低频介电常数, $\omega_{p,i}$ 为第 i 个谐振子的等离子体频率, ω_i 和 γ_i 分别是第 i 个自然谐振子频率和弛豫频率。在 0.2~2.0 THz, 对于所有谐振子, 假定 $\omega \ll \omega_i^2$, 于是有

$$\epsilon \approx \epsilon_0 + \sum_i \frac{\omega_{p,i}^2}{\omega_i^2 - j\omega\gamma_i} = \epsilon_0 + \sum_i \frac{\omega_{p,i}^2}{\omega_i^2} + j \sum_i \frac{\omega_{p,i}^2 \omega \gamma_i}{\omega_i^4} \quad (6)$$

当 $\omega\gamma_i \ll \omega_i^2$ 时, 将方程式(6)代入方程式(4), 可以得到方程式(7)

$$\alpha \approx \frac{\omega^2}{\sqrt{2}c} \cdot \frac{\sum_i \frac{\omega_{p,i}^2 \gamma_i}{\omega_i^4}}{\sqrt{\epsilon_0 + \sum_i \frac{\omega_{p,i}^2}{\omega_i^2}}} \quad (7)$$

根据方程式(7), 其右边第二项里不含与频率有关的参量, 因此吸收系数与 ω^2 成正比。也就是说, 这种在太赫兹频段内的平方吸收关系是很多洛伦兹尾项叠加的结果, 而每个洛伦兹尾项在远小于谐振频率的情况下与频率的平方成正比。本试验数据说明, 多壁碳纳米管吸收系数曲线所在的斜率为 1.92, 接近 2.0。鉴于此, 初步表明方程式(7)为该样品在 0.2~2.0 THz 范围内的太赫兹吸收的数学模型, 但两者之间的关系仍需要进一步的研究和探讨。

在 0.2~2.0 THz 内, 多壁碳纳米管太赫兹吸收并没有显示有独特的吸收峰, 其原因是多方面的, 但主要由两方面的因素: 一是样品的化学组成, 其组成除了含有 C 外, 还有少量 O 和 Cl 两种杂质元素; 二是由于多壁碳纳米管样品中, 管的长度大小不一, 管径大小多种多样, 管壁厚薄千变万化, 因此, 多壁碳纳米管各个分子的振动频率并不一致。即使从表观上来说, 其吸收曲线表现各个分子的吸收振动的组频和/或倍频, 只是随着频率的增加而增加, 得到了一条斜率接近 2 的直线。

3 结论

本实验将太赫兹射线应用于多壁碳纳米管在低频区域分子振动的检测, 获得其太赫兹吸收图谱, 不同的碳纳米管有不同的吸收曲线, 预示着不同的性能, 因此太赫兹技术为研究碳纳米管的性能, 提供了一个新的技术手段。

参 考 文 献

- [1] Iijima S. Nature, 1991, 354(6348): 56.
- [2] Jeon T I, Kim K J, Kang C, et al. Appl. Phys. Lett., 2002, 80(18): 3403.
- [3] Yoon J, Ru C Q, Mioduchowski A. J. Appl. Phys., 2003, 93(8): 4801.
- [4] Jeon T I, Kim K J, Kang C, et al. J. Appl. Phys., 2004, 95(10): 5736.
- [5] Rodriguez-Morales F, Zannoni R, Nicholson J, et al. Appl. Phys. Lett., 2006, 89: 0835021.
- [6] Thess A, Lee R, Nikolaev P, et al. Science, 1996, 273(5274): 483.
- [7] Hisaaki N, Nobutsugu M, Ryo S. Appl. Phys. Lett., 2007, 91: 0111081.
- [8] Darmo J, Kroll J, Unterrainer K, et al. Spectroscopy and Material Properties, 2004, 55: 409.
- [9] ZHANG Tong-jun, CAI Jin-hui, ZHOU Ze-kui(张同军, 蔡晋辉, 周泽魁). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(4): 721.

- [10] Mittleman D M, Gupta M, Neelamani R, et al. *Appl. Phys. B: Lasers and Optics*, 1999, 68: 1085.
- [11] Taday P F, Bradley I V, Arnone D D, et al. *J. Pharm. Sci.*, 2003, 92(4): 831.
- [12] Woodward R M, Wallace V P, Arnone D D, et al. *J. Biological Physics*, 2003, 29(2/3): 257.
- [13] Damien B, Arnaud C, Francis H, et al. *Opt. Lett.*, 2006, 31(15): 2356.
- [14] Chan T L J, Bjarnason J E, Lee A W M, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85: 2523.
- [15] Joseph R K, Chen J Y, Ye S J, et al. 2006 Joint 31st International Conference on Infrared and Millimeter Wave and 14th International Conference on Terahertz Electronics, Shanghai, 18-22, September, 2006. 183.
- [16] SU Tong-fu, JIA Xin-feng, ZHAO Guo-zhong, et al(苏同福, 贾新峰, 赵国忠, 等). *Journal of Instrumental Analysis(分析测试学报)*, 2008, 27(5): 458.
- [17] Su T F, Jia X F, Zhao G Z, et al. *Materials Letters*, 2008, 62: 2779.
- [18] Li W, Bai Y, Zhang Y K, et al. *Synthetic Metals*, 2005, 155: 509.

Study on Terahertz Spectra of Multi-Walled Carbon Nanotubes

SU Tong-fu¹, YU Bin², HAN Peng-yu³, LI Yong-liang⁴, LI Wei¹, ZHAO Guo-zhong², GONG Chang-rong^{5*}

1. Department of Chemistry, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China

2. Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100037, China

3. Center for THz Research, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy 12180, USA

4. Analytical and Testing Center, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

5. College of Tobacco, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China

Abstract In the present paper, the authors report the characterization of multiwalled carbon nanotube at terahertz (THz) frequency range using terahertz time-domain spectroscopy. The surface appearances and microanalysis of multiwalled carbon nanotubes were measured by scanning electron microscope in order to fully understand the unique features and applications of multiwalled carbon nanotube. The results show that the refractive indexes of the sample decrease with increasing frequency in the frequency range of 0.2 to 2 THz, while the absorption coefficients of the sample increase with increasing frequency. In addition, the curve of terahertz absorption coefficients can be fitted by a straight line with a slope of 1.92. From the results of scanning electron microscope, the ranges of inner diameter and outer diameters of the sample were from 5 to 15 nm and from 15 to 25 nm, respectively, and its length was in the order of micrometer. The results of microanalysis of its elemental composition showed that the content of element C was about 94% and the rest were O and Cl elements, which were impurity elements. Mathematical modes of terahertz absorption and refractive indexes in the frequency range of 0.2 to 2.0 THz were established after taking into account Taylor expansion and Maxwell's equations, and the calculation was in relatively good agreement with the observed values of the sample in general. The terahertz refractive indexes and absorption properties of multiwalled carbon nanotube were mainly attributed to the chemical compositions and molecular weight, and carbon nanotubes with different content of carbon could show different terahertz absorption spectra and disclose different unique functions.

Keywords Terahertz spectra; Multi-walled carbon nanotubes; Scanning electron microscope (SEM); X-ray microanalysis

(Received Nov. 2, 2008; accepted Feb. 6, 2009)

* Corresponding author